

50 376
1969
74

N° d'ordre 154

50.376
1969
74

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

par

Francette MORIAMEZ

Licenciée es-Sciences



**Activité catalytique d'oxydes mixtes
spinelles de cobalt, zinc et aluminium**

soutenue le 29 Octobre 1969, devant la Commission d'examen

M M. J.P. BEAUFILS

Président

M. DEVRAINNE

D. THOMAS

} Examineurs

MM. DESCOMBES	Mathématiques
DURCHON	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET	Physique des Solides Rayons X
GABILLARD	Géopropagation et Résonances Magnétiques
GLACET	Chimie Organique I
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Ecologie des Vertébrés
HOCQUETTE	Botanique
LEBRUN	Spectrométrie des Liquides et
	Mesures Automatiques
Mlle LENOBLE	Optique Atmosphérique
MM. LINDER	Cytogénétique
LUCQUIN	Chimie de la Combustion
MARION	Chimie (Amiens)
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MONTARIOL	Métallurgie
MONTREUIL	Physico-Chimie Biologique
MORIAMEZ	Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET	Calcul Numérique
PROUVOST	Minéralogie
SAVARD	Catalyse
SCHILTZ	Spectroscopie Générale
SCHALLER	Entomologie
Mme SCHWARTZ	Mathématiques
MM. TILLIEU	Physique Théorique
TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIDAL	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
VIVIER	Prostitologie et Microscopie Electronique
WATERLOT	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER	Spectroscopie hertzienne et Electronique
	Quantique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. AUBIN	Mathématiques Pures
BEGHIN	Mécaniques des Fluides
BELLET	Spectroscopie hertzienne et Electronique
	quantique
BENABOU	Mathématiques
BILLARD	Stases Anisotropes
BOILLET	Spectroscopie Infra-rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON	Biologie Animale
CARREZ	Calcul Numérique
CORTOIS	Physique
DEVRAINNE	Chimie Minérale II (Calais)
Mme DRAN	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND	Photochimie
GUILBAULT	Physiologie Comparée
GUILLAUME	Microbiologie
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
JOLY	Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
LABLACHE COMBIER	Chimie Organique Physique
LACOSTE	Cryptogamie
LAMBERT	Physique (Saint-Quentin)
LANDAIS	Chimie Organique III
LAURENT	Mathématiques

MM. LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
PONSOLLE	Chimie (Valenciennes)
RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les Cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

CHATELAIN

A mes Parents.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de CATALYSE de
de la FACULTE des SCIENCES de LILLE.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS qui a
inspiré et guidé ce travail.

Je remercie également Messieurs M. DEVRAINNE et D.THOMAS
qui ont accepté d'examiner cette thèse.

J'adresse des remerciements particuliers à Madame
C. GUELTON qui a effectué les mesures gravimétriques, à Mademoiselle
N. PHILIPPO qui a participé à la réalisation de ce mémoire et à Messieurs
M. CLEMENT mécanicien et J.C. MARCHAL électronicien dont j'ai pu apprécier la compétence.

Je suis profondément reconnaissante à tous mes camarades de laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée ; qu'ils trouvent ici un témoignage de sympathie et d'amitié.

I N T R O D U C T I O N

-- oo O oo --

Des travaux antérieurs effectués dans ce laboratoire, ont permis l'étude détaillée des propriétés catalytiques d'oxydes de cobalt tels que Co_3O_4 et $\text{Zn}_z\text{Co}_{3-z}\text{O}_4$ (1,2,3,4,5,6).

Les résultats obtenus au cours des travaux relatifs aux oxydes mixtes de cobalt et de zinc, ont montré l'intérêt que présentait l'étude d'une série d'oxydes de cobalt résultant de la substitution des ions Co^{2+} en position tétraédrique dans la structure spinelle par des ions Zn^{2+} (4,5,6).

Nous avons donc été amenés à poursuivre cette étude en tenant compte des observations faites par A. D'HUYSSER sur l'action des impuretés vis à vis des oxydes mixtes de cobalt et de zinc et en examinant les propriétés catalytiques :

- des oxydes mixtes de cobalt et d'aluminium résultant de la substitution des ions Co^{3+} en position octaédrique par des ions Al^{3+} .
- des oxydes mixtes de cobalt, zinc et aluminium résultant de la substitution des ions Co^{2+} et Co^{3+} par des ions Zn^{2+} et Al^{3+} .
- des dépôts d'oxyde de cobalt sur un oxyde mixte d'aluminium et de zinc.

Ces catalyseurs ont été préparés au laboratoire suivant une méthode mise au point par M. GUILBERT (7) , et l'étude de leurs propriétés catalytiques s'est effectuée à l'aide de la réaction modèle d'oxydation du méthane $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, par la méthode du micro-réacteur différentiel.

CHAPITRE I

LES CATALYSEURS

-- oo 0 oo --

I - PREPARATION - MORPHOLOGIE ET STRUCTURE
DES CATALYSEURS -1-1 - PREPARATION

Les catalyseurs de formule $Zn_z Co_{3-z} O_4$ et $Al_y Co_{3-y} O_4$, ont été préparés par la méthode suivante, mise au point par J. HARDY et M. GUILBERT (7). La première étape de cette préparation consiste en une coprécipitation des carbonates mixtes de cobalt et de zinc (ou de cobalt et d'aluminium) à partir d'une solution des nitrates de cobalt et de zinc (ou de cobalt et d'aluminium), et du carbonate d'aluminium. Les produits obtenus par coprécipitation sont ensuite décomposés à 250 °C pendant 6H sous oxygène, puis recuits à 400 °C, 450 °C ou 500 °C pendant 4H sous oxygène,

La préparation des oxydes mixtes de cobalt, zinc et aluminium notés $Co_x Al_y Zn_x O_4$ est analogue dans son principe et dans sa méthode à celle des oxydes monosubstitués et elle a été réalisée au laboratoire par J. GRIMBLLOT.

Quant aux oxydes de cobalt déposés sur le spinelle mixte de cobalt et de zinc : $Co_3 O_4 / Zn Al_2 O_4$; ils ont été préparés par T. DUBUS de la façon suivante : le premier temps de la préparation a consisté en une formation du spinelle $Zn Al_2 O_4$, à partir des solutions de chlorures de zinc et d'aluminium en présence d'ammoniaque ; les précipités obtenus sont lavés à l'alcool et séchés à l'étuve. Ils sont ensuite décomposés sous oxygène puis recuits à 800 °C pendant 5H sous oxygène. Le dépôt de cobalt sur une prise d'essai de $Zn Al_2 O_4$ s'effectue alors par une méthode d'imprégnation (8). Les produits obtenus sont remis à l'étuve et décomposés sous oxygène pendant 4H à 300 °C et 5H à 450 °C.

1-2 - MORPHOLOGIE

Les oxydes mixtes de cobalt et de zinc, se présentent sous la forme de poudres fines, dont la couleur varie du noir pour l'oxyde Co_3O_4 pur au brun sombre au fur et à mesure que la concentration en zinc augmente. Les clichés de microscopie électronique réalisés sur un microscope JEM 7 montrent l'existence d'agrégats de grain de forme plutôt sphérique ; chaque grain a un diamètre voisin de 0,05 micron. La forme et les dimensions des cristaux semblent indépendants de leur teneur en zinc.

L'examen des oxydes mixtes de cobalt et d'aluminium au microscope électronique, montre que les grains sont de forme parallélépipédique ; leur grandeur est d'environ 0,1 micron.

Quant aux oxydes disubstitués, ce sont des poudres fines de couleur brun sombre ; au microscope électronique, ils apparaissent sous la forme d'agrégats de grains sphériques dont le diamètre est voisin de 0,05 micron.

Les dépôts d'oxyde de cobalt sur $\text{Zn Al}_2\text{O}_4$ prennent l'aspect d'une poudre très fine de couleur gris-bleuté.

Pour tous ces catalyseurs, la détermination de l'aire spécifique se fait sur une balance UGINE-EYRAUD, à partir d'isothermes d'adsorption d'argon obtenues gravimétriquement suivant la méthode mise au point par BRUNAUER-EMMET-TELLER (9). La précision est de 5 %. Les aires spécifiques des oxydes mixtes de cobalt et de zinc s'étalent de 25 à 45 m^2/g , celles des oxydes mixtes de cobalt et d'aluminium de 25 à 60 m^2/g et celles des oxydes disubstitués de 15 à 50 m^2/g .

1-3 - STRUCTURE

L'analyse cristallographique réalisée sur les oxydes mixtes de cobalt et de zinc fait apparaître le spectre de raies caractéristiques du spinelle substitué $\text{Zn Co}_2\text{O}_4$, mais étant donné la similitude des diagrammes de diffraction de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 pur et de $\text{Zn Co}_2\text{O}_4$, on ne peut pas affirmer la présence de la seule phase $\text{Zn Co}_2\text{O}_4$. Il faut quand même noter que sur aucun des diagrammes, on n'a pu observer le spectre caractéristique du ZnO qui cristallise dans le système hexagonal.

Pour toute la série notée $Al_y Co_{3-y} O_4$, on observe les raies du spinelle tel que $Co_3 O_4$ ou $Co Al_2 O_4$; il n'est pas possible de savoir s'il y a de l'alumine dans le réseau, car à la température de formation du catalyseur, elle est amorphe.

Quant aux oxydes du type $Co_x Al_y Zn_z O_4$, leurs spectres de rayons X, présentent les raies caractéristiques soit du spinelle $Co_3 O_4$, $Zn Co_2 O_4$ ou $Co Al_2 O_4$.

Dans tous les cas, l'hétérogénéité du catalyseur n'a pu être prouvée.

II - DETERMINATION DES TENEURS EN COBALT, ZINC, ET ALUMINIUM -

Les teneurs en cobalt, zinc et aluminium des catalyseurs sont déterminées par les dosages suivants après mise en solution dans l'acide sulfurique ; le détail des manipulations est relaté par M. GUILBERT (7). Rappelons simplement, que le dosage du cobalt se fait par spectrophotométrie après complexation des ions Co^{2+} par le thiocyanate d'ammonium en présence d'acétone (10). Le dosage de zinc s'effectue par titrimétrie au moyen de l'E.D.T.A. (11) ; le dosage de l'aluminium se fait par absorption atomique, il a lieu sur la raie $3093 \text{ \AA}$ en utilisant la flamme protoxyde d'azote - acétylène.

Les teneurs en cobalt et zinc peuvent être aussi déterminées par absorption atomique, en utilisant pour le cobalt la longueur d'onde $= 2470 \text{ \AA}$ et la flamme air-acétylène et pour le zinc la raie $2138,6 \text{ \AA}$ et la flamme air-acétylène.

La précision sur ces dosages est de 2 %

CHAPITRE II

MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

-- oo O oo --

I - DEFINITION DE L'ACTIVITE

L'étude de l'oxydation catalytique du méthane, se fait à l'aide d'un microréacteur différentiel du type SCHAWB analogue dans son principe à celui décrit par B. GRAS (12), dans la réaction de deshydrogénation de l'isopropanol.

Un tel réacteur est conçu de façon à ce que la composition des gaz entrant et sortant, varie peu ; ceci est réalisé lorsque les réactifs passent sur une faible masse de catalyseur, à une vitesse telle que les produits de réaction sont instantanément entraînés hors du réacteur, leurs pressions partielles restant négligeables et leurs effets cinétiques nuls.

En opérant ainsi, on élimine au maximum les phénomènes de diffusion dans la masse catalytique et à la surface du catalyseur (transports de matière et de chaleur négligeables). La vitesse devient alors indépendante du débit des réactifs. Dans ces conditions, l'activité catalytique est rapportée à l'unité de surface du catalyseur ; elle est appelée activité intrinsèque que l'on notera a_i et elle est exprimée en moles par heure et par m^2 .

$$a_i = \frac{v}{A \times m}$$

v : vitesse de réaction en moles par heure

A : aire spécifique du catalyseur en m^2/g

m : masse du catalyseur en g

II - APPAREILLAGE -

Le montage expérimental (figure I) et le mode opératoire utilisés pour la mesure de l'activité catalytique des oxydes de cobalt purs Co_3O_4 et des oxydes de cobalt mixtes $Zn_zCo_{3-z}O_4$ ont été antérieurement réalisés et décrits par J.F. BAILLY-LACRESSE (4).

L'appareillage employé dans notre cas, est sensiblement le même ; seul le train de purification relatif au circuit d'oxygène a été modifié : il comprend un piège à charbon actif supplémentaire ; ce piège retient les traces d'hydrocarbures contenus dans l'air qui est employé pour faire les mesures d'ordre cinétique par rapport à l'oxygène.

III - CONDUITE DES MESURES -

Le catalyseur est déposé en couche mince sur la sonde du réacteur. On l'amène ensuite à sa température de travail par chauffage pendant 3H sous oxygène ; le méthane est injecté à la teneur de 4 % dans l'oxygène et on laisse le catalyseur se stabiliser pendant une dizaine d'heures environ. On procède alors aux différentes mesures nécessaires : mesure des énergies d'activation et d'ordre par rapport au méthane et à l'oxygène.

La masse du dépôt catalytique est déterminée après chaque manipulation par une méthode colorimétrique identique à celle employée pour les dépôts d'oxyde de cobalt pur Co_3O_4 (4) ; la présence des ions Zn^{2+} et Al^{3+} n'affectent en rien le dosage.

-- oo 0 oo --

CHAPITRE III

ACTIVITES INTRINSEQUES DES OXYDES MIXTES DE COBALT

Ces résultats regroupent les mesures d'activité intrinsèque des spinelles mixtes de cobalt-zinc $Zn_z Co_{3-z} O_4$, de cobalt-aluminium $Al_y Co_{3-y} O_4$, de cobalt-aluminium-zinc $Co_x Al_y Zn_z O_4$ ainsi que celles des dépôts d'oxyde de cobalt $Co_3 O_4$ sur un support tel que le spinelle mixte de zinc-aluminium $Zn Al_2 O_4$.

Ces activités sont déterminées à la température $T = 441,5^\circ C$; cette température de comparaison des activités intrinsèques a été choisie par J.F. BAILLY-LACRESSE (4), en fonction de la loi de compensation ; ce dernier a vérifié que pour cette température, la dispersion sur les mesures est la plus faible et ne dépasse pas 4 %.

Les activités intrinsèques sont de plus déterminées pour des pressions partielles d'oxygène $P_{O_2} = 0,96 \text{ Atm}$ et de méthane $P_{CH_4} = 0,04 \text{ Atm}$.

I - ACTIVITES INTRINSEQUES DES SPINELLES MIXTES DE COBALT - ZINC -

Nous avons retrouvé les résultats obtenus par J.F. BAILLY-LACRESSE (4) et A. D'HUYSSER (5). Les expériences ont porté sur 8 oxydes mixtes $Zn_z Co_{3-z} O_4$ avec $0 < z < 1$ et variant de 0,215 à 0,96.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (A) et nous pouvons remarquer sur la figure II) que l'activité intrinsèque en moles de CO_2 par heure et par m^2 passe bien par un maximum pour les catalyseurs dont z est voisin de 0,37.

Quant à l'énergie d'activation, celle-ci varie peu et prend une valeur voisine de 20 kcal par mole quelles que soient la pression partielle d'oxygène et la teneur z en zinc des oxydes mixtes.

Pour chacun des catalyseurs étudiés, l'erreur relative sur la détermination de l'activité intrinsèque d'une part, ne dépasse pas 8 % et celle commise d'autre part sur l'énergie d'activation ne dépasse pas 5 %.

CATALYSEURS $Zn_z CO_{3-z} O_4$	z	A m^2/g	E kcal/mole	$\frac{DE}{E}$	ACTIVITE INTRINSEQUE $10^2 \text{ moles } CO_2 / h \times m^2$ $\frac{Dai}{at}$	
230	0	43	19,6	2%	1,15	
287	0,215	38,8	18,25	15%	1,17	3%
303	0,30	28,5	19,65	3%	1,41	4,5%
330	0,36	24,7	21,35	3%	1,70	5,5%
324	0,37	39	18,5	4%	1,72	5,5%
306	0,46	45	20,4	2%	1,2	4,5%
283	0,795	33,5	18,45	2%	1,08	3,5%
293	0,96	28,1	21,9	5%	1,11	3%

ACTIVITES INTRINSEQUES DES CATALYSEURS $Zn_z CO_{3-z} O_4$

pour $T = 441,52^\circ C$

$P_{O_2} = 0,96 \text{ Atm}$

$P_{CH_4} = 0,04 \text{ Atm}$

Tableau A



II - ACTIVITES INTRINSEQUES DES SPINELLES MIXTES DE COBALT - ALUMINIUM -

Les expériences ont porté cette fois encore sur 8 oxydes mixtes $Al_y Co_{3-y} O_4$, y variant de 0,05 à 1,79, ce qui couvre à peu près tout le domaine d'existence du spinelle ; il est apparu au cours de ces expériences que pour les catalyseurs ayant des y supérieurs à 0,31, aucune activité n'était décelable ; c'est pourquoi, seuls les oxydes mixtes ayant une faible teneur en aluminium ont pu être étudiés.

Au cours de la préparation de ces catalyseurs, M. GUILBERT a aussi remarqué que la teneur en cobalt théorique et la teneur en cobalt expérimentale n'étaient jamais identiques, ce qui impliquerait une précipitation limitée du cobalt qui est facilement complexé et une redissolution partielle du cobalt au cours du lavage ; c'est pourquoi des catalyseurs du type $Al_y Co_{3-y} O_4$, y variant entre 0,35 et 0,10 ont été préparés sans subir de lavage et étudiés du point de vue de l'activité.

Le tableau (B) résume les valeurs trouvées dans les mêmes conditions que pour les oxydes mixtes de cobalt-zinc, c'est-à-dire à $T = 441,5^\circ C$ et pour $P_{O_2} = 0,96 \text{ Atm}$ et $P_{CH_4} = 0,04 \text{ Atm}$.

La figure II permet de remarquer que l'activité des oxydes $Al_y Co_{3-y} O_4$ lavés ou non lavés chute brusquement dès que la teneur en aluminium augmente.

En ce qui concerne l'énergie d'activation, on peut faire les mêmes constatations que dans le paragraphe I, c'est à dire qu'elle prend une valeur constante et voisine de 20 kcal par mole quels que soient y et P_{O_2} .

III - ACTIVITES INTRINSEQUES DES SPINELLES MIXTES DE COBALT - ALUMINIUM - ZINC -

Nous avons étudié 6 oxydes mixtes notés $Co_x Al_y Zn_z O_4$.

Ces oxydes sont préparés de telle façon que la teneur en aluminium reste constante et ait une valeur théorique y égale à 0,17 ; seule la teneur en zinc varie et prend des valeurs comprises entre 0 et 1.

Le tableau (C) résume les résultats concernant l'activité intrinsèque de ces spinelles.

CATALYSEURS LAVES $Al_y CO_{3-y} O_4$	γ	$A \text{ m}^2/g$	$E \text{ kcal/mole}$ $\frac{DE}{E} \rightarrow$	ACTIVITE INTRINSEQUE $10^2 \text{ moles (CO}_2\text{)} / \text{h x m}^2$
522	0,31	29,4	19,75 6%	0,279
552	0,25	56,5	19,8 3%	0,399
545	0,17	55,7	19,2	0,455
558	0,08	37	20,25 1%	0,665
563	0,05	31	20,6 3%	0,870
CATALYSEURS NON LAVES $Al_y CO_{3-y} O_4$				
570	0,35	25,5	19,8	0,116
573	0,325	33,6	20,95 3%	0,321
576	0,210	20,4	20,25	0,305
579	0,10	20,1	21,3 1%	0,795

ACTIVITES INTRINSEQUES DES CATALYSEURS $Al_y CO_{3-y} O_4$ à $T = 441,5^\circ \text{C}$

pour $P_{O_2} = 0,96 \text{ Atm}$

$P_{CH_4} = 0,04 \text{ Atm}$

Tableau B

CATALYSEURS $\text{CO}_x \text{Al}_y \text{Zn}_z \text{O}_4$	x	y	z	A m^2/g	E kcal/mole	$\frac{\text{DE}}{\text{E}}$	ACTIVITE INTRINSEQUE 10^2 moles CO_2/hxm^2 $\frac{\text{Dai}}{\text{ai}}$	
K ₁ 601	2,61	0,36	0,27	34,4	22,7	23%	0,535	99%
K ₂ 604	2	0,28	0,37	46,7	21,2	<1%	1,43	
K ₃ 607	2,12	0,29	0,43	24,2	21,0	<1%	1,44	
K ₄ 610	1,91	0,29	0,76	13,1 (?)	24,2		1,12 (?)	
K ₆ 616	1,64	0,22	1,0	48,6	26,0	<1%	0,34	

ACTIVITES INTRINSEQUES DES CATALYSEURS $\text{CO}_x \text{Al}_y \text{Zn}_z \text{O}_4$

pour $T = 441,5^\circ \text{C}$

$P_{\text{O}_2} = 0,96 \text{ Atm}$

$P_{\text{CH}_4} = 0,04 \text{ Atm}$



Tableau C

VARIATIONS DE L'ACTIVITE
INTRINSEQUE DES OXYDES DE
COBALT SUBSTITUES EN FONCTION
DES TENEURS EN COBALT, ZINC,
ALUMINIUM

$T = 441,59^{\circ}C$
 $P_{O_2} = 0,96 \text{ Atm}$
 $P_{CH_4} = 0,04 \text{ Atm}$

● = catalyseurs lavés
+ = catalyseurs non lavés

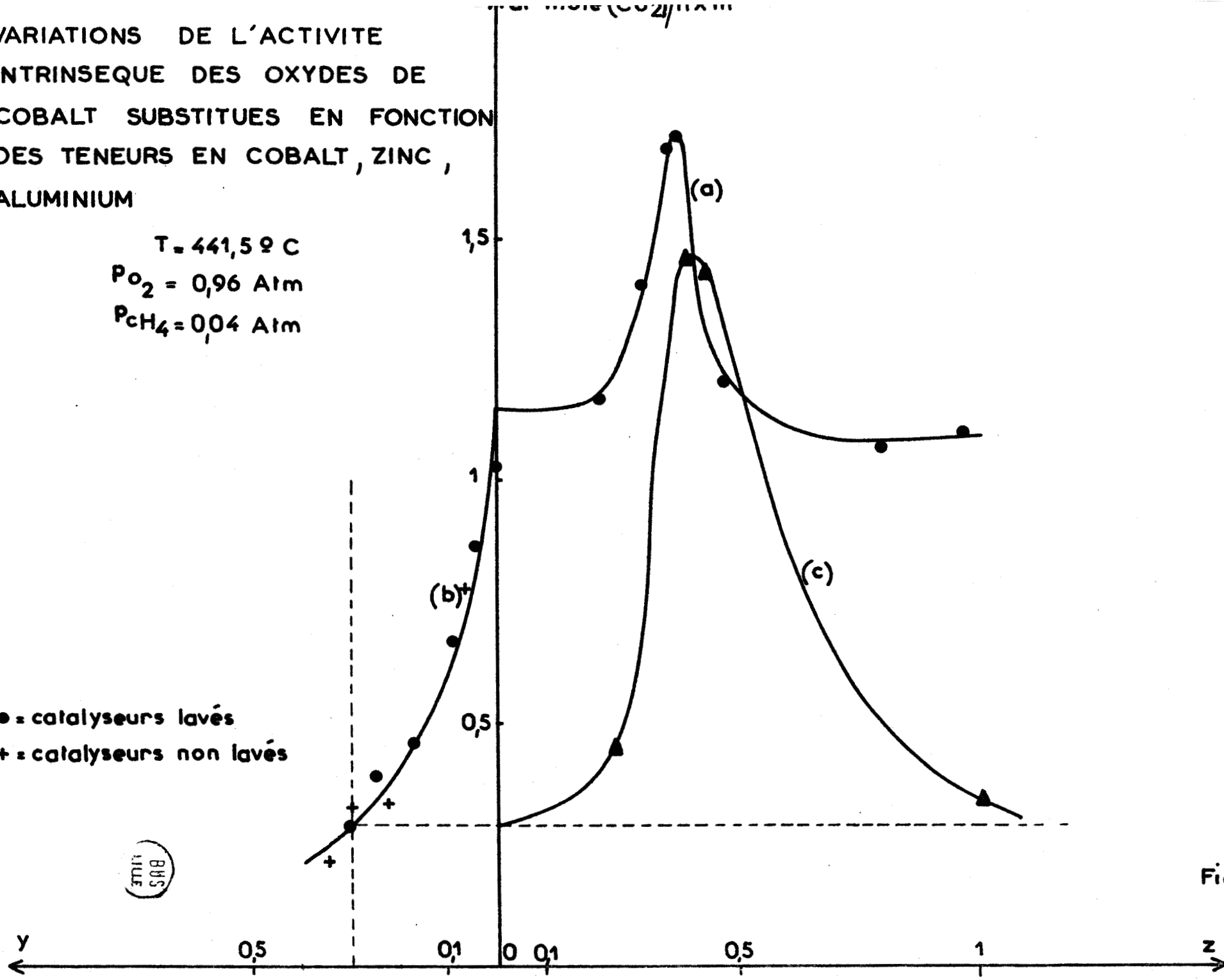


Fig II

La figure II permet de constater que l'activité intrinsèque, bien qu'ayant des valeurs inférieures à celles trouvées lors de l'étude des oxydes mixtes de cobalt-zinc, continue de passer par un maximum pour des teneurs en zinc voisines de 0,40.

On notera dans ce cas, une légère augmentation de l'énergie d'activation pour les catalyseurs ayant une forte teneur en zinc, ceci est dû néanmoins à une moins grande stabilité de ces catalyseurs.

IV - ACTIVITE INTRINSEQUE DES OXYDES DE COBALT DEPOSES SUR LE SPINELLE MIXTE ZINC - ALUMINIUM -

4 dépôts D IV, D V, D VI, D VIII, du type $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ et ayant des teneurs différentes en Co_3O_4 , ont été étudiés dans les mêmes conditions que précédemment, mais aucune activité n'a pu être décelée.

V - CONCLUSION -

L'examen des variations de l'activité intrinsèque en fonction de la teneur en zinc et en aluminium représentées par la figure II, montre que dans les conditions de température et de pressions partielles pour lesquelles les courbes sont déterminées :

- l'introduction de zinc dans le réseau de l'oxyde pur Co_3O_4 fait apparaître un maximum d'activité dans une zone étroite centrée sur une teneur en zinc voisine de 0,37.

Dans le cas des oxydes mixtes de cobalt-zinc-aluminium pour lesquels la teneur en aluminium reste constante, l'introduction du zinc permet d'observer une modification analogue occupant une zone plus large et décalée vers les teneurs en zinc plus élevées.

- par contre la présence d'Aluminium dans le réseau de l'oxyde fait chuter rapidement l'activité.

ENERGIE D'ACTIVATION POUR LES CATALYSEURS

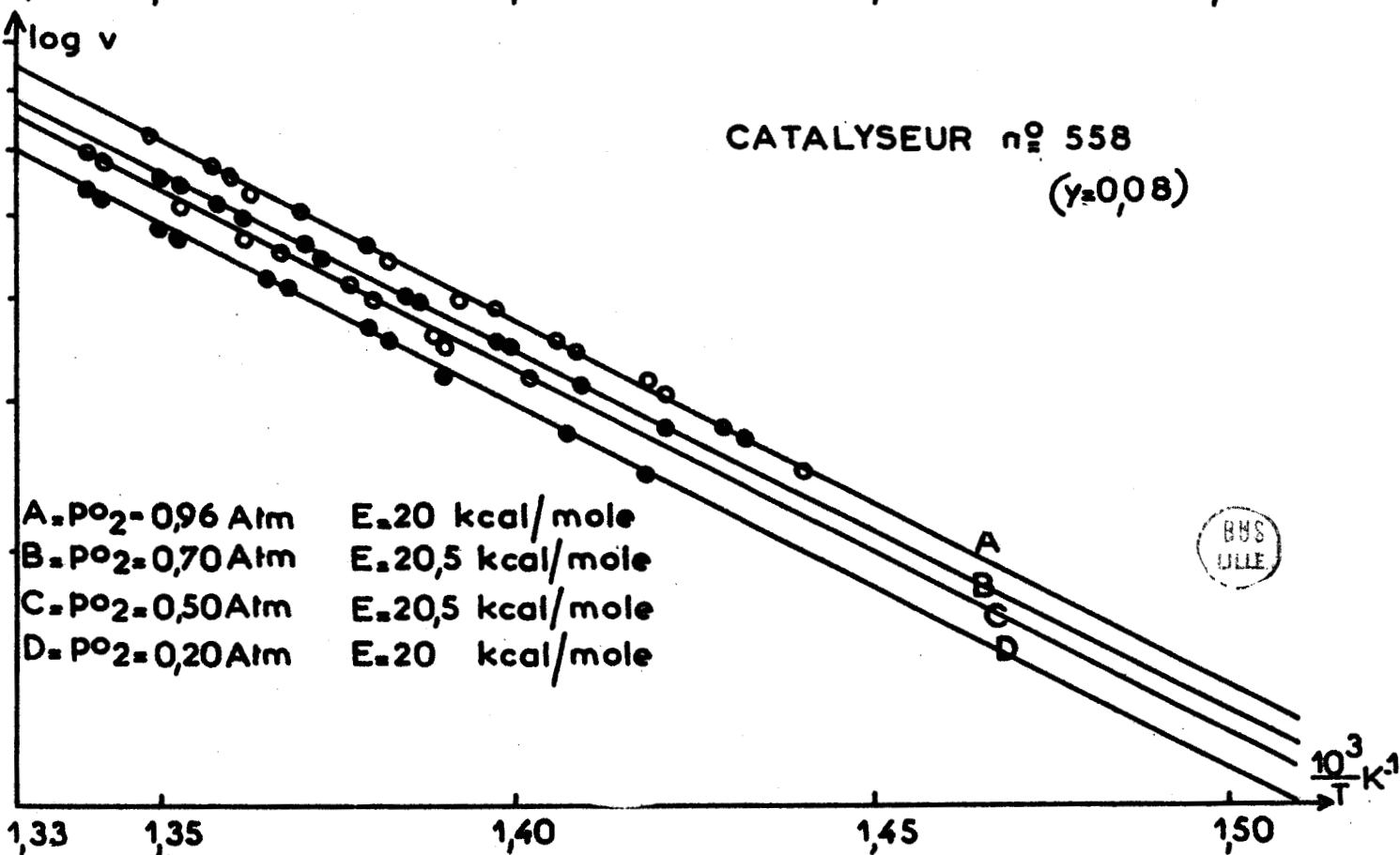
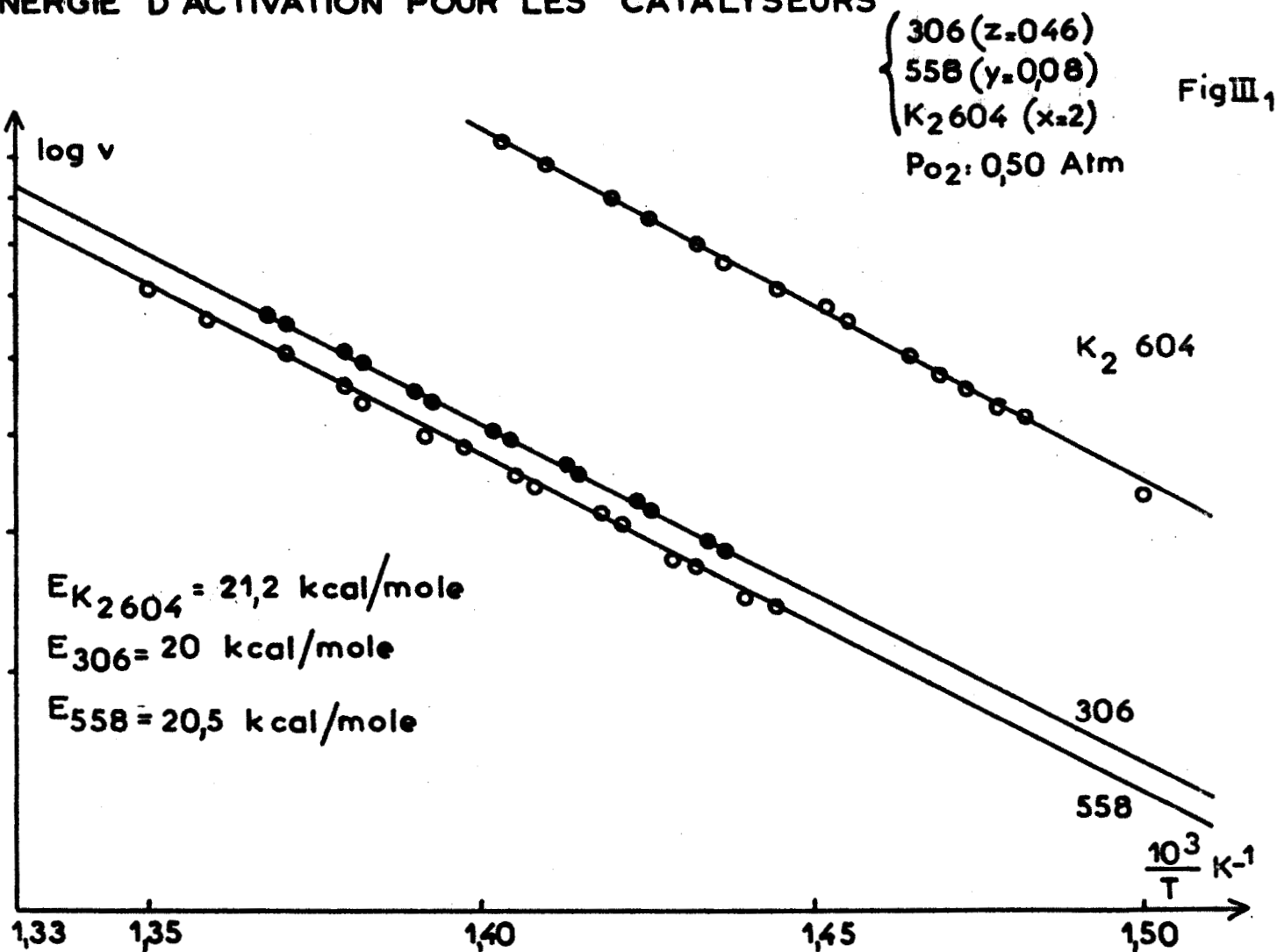


Fig III₂

On peut noter toutefois, que compte tenue de la teneur en aluminium des catalyseurs notés $\text{Co}_x \text{Al}_y \text{Zn}_z \text{O}_4$, la valeur de l'activité intrinsèque de ces oxydes est au "maximum" 5 fois plus élevée que celle des spinelles mixtes de cobalt d'aluminium alors que la valeur maximale de l'activité des oxydes mixtes de cobalt-zinc est à peine deux fois plus élevée que l'activité intrinsèque de $\text{Co}_3 \text{O}_4$ pur.

D'autre part, la décroissance rapide de l'activité en fonction de y tenterait à prouver que l'activité n'est pas directement proportionnelle à la teneur en Co^{3+} .

Quant à l'énergie d'activation, elle reste indépendante d'une part des teneurs en zinc, cobalt et aluminium et d'autre part de la pression partielle d'oxygène ; ceci pour les 3 catégories d'oxydes mixtes étudiées, comme le montre la figure III.

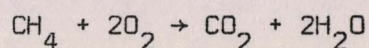
-- oo 0 oo --

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE PAR RAPPORT AUX REACTIFS

-- oo O oo --

Notre étude a permis de mesurer l'ordre de réaction par rapport au méthane ainsi que l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène dans la réaction d'oxydation du méthane :



Ceci pour les 3 catégories de spinelles citées précédemment.

I - ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT AU METHANE -

La pression totale reste toujours égale à 1 atm et on réalise à température constante, des mélanges $\text{O}_2 - \text{CH}_4$ contenant 2 à 5 % de méthane ; on considère que la pression partielle d'oxygène varie peu par rapport aux variations de la pression de méthane.

Le tableau (D) résume les valeurs trouvées en portant le logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la pression partielle de méthane.

Il semble bien que l'ordre par rapport au méthane garde une valeur constante et voisine de 1, quels que soient le catalyseur et la température de l'expérience.

II - ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L' OXYGENE -

La pression partielle du méthane est maintenue constante et égale à 0,04 Atm et on fait varier la pression d'oxygène de 0,96 Atm à 0,05 Atm.

ORDRE DE REACTION				ORDRE PAR RAPPORT CH ₄			
Znz Co _{3-z} O ₄	x	y	z	n	T °C	n	T °C
230			0	1,03	448 °C	1,04	411
287			0,215	1,02	448 °C		
324			0,37	1,02	448 °C		
283			0,795	1,04	448 °C		
293			0,96	1,02	448 °C		
Aly Co _{3-y} O ₄ lavé							
552		0,25		1,02	448 °C		
545		0,17		1	448 °C	0,98	426
563		0,05		1,04	448 °C		
Aly Co _{3-y} O ₄ ^{non} lavé							
573		0,325		1,0	448	1,02	426
579		0,10		0,98	448		
Cox Aly Znz O ₄							
K ₁ 601	2,61	0,36	0,27	1,06	380	1,04	350
K ₂ 604	2	0,28	0,37	0,92	350		
K ₃ 607	2,12	0,29	0,43	1,02	406	0,98	350
K ₄ 610	1,91	0,29	0,76	0,96	377		
K ₅ 613				0,95	365		
K ₆ 616	1,64	0,22	1,0	0,98	377		

ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A CH₄

P_{O2} = 0,96 Atm

Tableau D

Ensuite les mesures d'ordre par rapport à l'oxygène sont réalisées de deux façons :

- en laissant la température fixe et en portant sur un graphique le logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la pression d'oxygène.

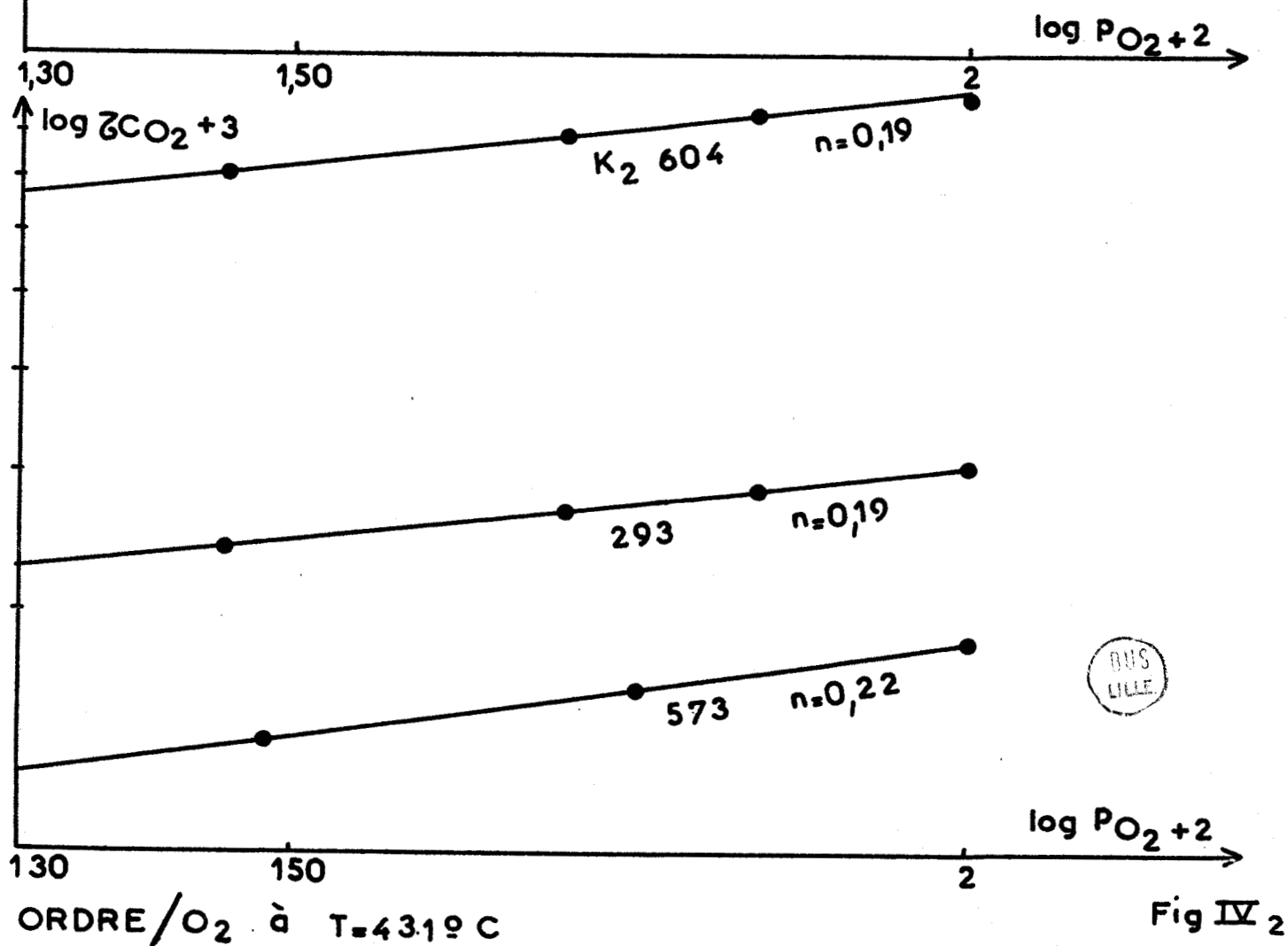
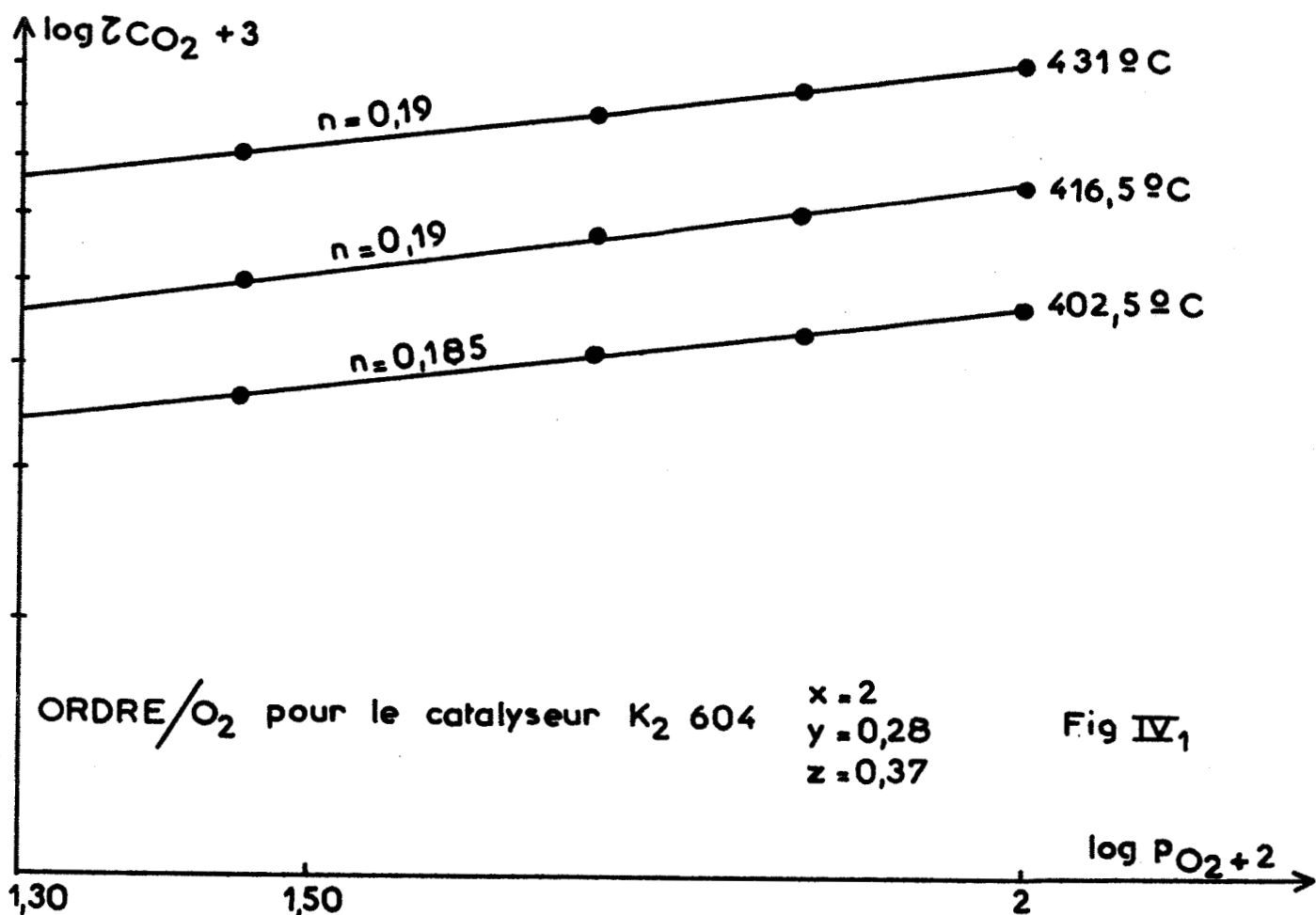
- en utilisant les graphiques d'ARRHENIUS donnant le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température exprimée en degré Kelvin⁻¹ pour différentes pressions d'oxygène;; on obtient dans ce cas un faisceau de droites permettant de calculer à toute température l'ordre de réaction en reportant sur un graphique le logarithme de la vitesse, en fonction du logarithme de la pression d'oxygène. Cette 2ème méthode est illustrée par les figures III₂ et IV₁.

Le fait que les droites obtenues en portant le logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la pression d'oxygène, soient parallèles, implique l'indépendance de l'ordre par rapport à l'oxygène vis à vis de la température.

Ces manipulations ont été réalisées pour les trois catégories de spinelles notées $Zn_z Co_{3-z} O_4$, $Al_y Co_{3-y} O_4$, $Co_x Al_y Zn_z O_4$ et si l'on considère les résultats rassemblés dans les tableaux (E_1 E_2 E_3) il apparaît que l'ordre cinétique par rapport à l'oxygène est lui aussi indépendant des teneurs en cobalt-zinc et aluminium ; il prend de ce fait, des valeurs comprises entre 0,15 et 0,20 pour les différents oxydes mixtes de cobalt.

Si les variations de l'ordre par rapport à l'oxygène, en fonction de X, y et z ne présentent aucune particularité, les catalyseurs de formule $Zn_z Co_{3-z} O_4$ dont la teneur en zinc est voisine de 0,37 et plus, sont cependant plus sensibles aux impuretés contenues dans l'air servant à diluer l'oxygène lors des mesures d'ordre.

Cette remarque a fait l'objet d'un travail plus approfondi que nous avons reporté dans le chapitre V.



CATALYSEURS $Zn_z Co_{3-z} O_4$	z	T °C	n
230	0	451,5	0,149
		441	0,140
		431	0,145
		416,5	0,165
306	0,46	451,5	0,155
		441	0,15
		431	0,16
		416,5	0,17
283	0,795	451,5	
		441	0,165
		431	0,165
		416,5	0,175
293	0,96	451,5	0,17
		441	0,18
		431	0,19
		416,5	0,20

ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE
POUR LES CATALYSEURS DU TYPE $Zn_z Co_{3-z} O_4$

Tableau E₁

CATALYSEURS $\text{Al}_y \text{Co}_{3-y} \text{O}_4$	y	T °C	n
552	0,25	451,5	0,245
		441	0,245
		431	0,240
		416,5	0,230
558	0,08	451,5	0,15
		441	0,145
		431	0,15
		416,5	0,13
563	0,05	451,5	0,13
		441	0,145
		431	0,165

ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE
POUR LES CATALYSEURS DU TYPE $\text{Al}_y \text{Co}_{3-y} \text{O}_4$



Tableau E₂

CATALYSEURS $\text{Co}_x \text{Al}_y \text{Zn}_z \text{O}_4$	x	y	z	TSC	n
K ₁ 601	2,61	0,36	0,27	441	0,18
				431	0,17
				416,5	0,15
				407	0,15
K ₂ 604	2	0,28	0,37	441	0,20
				431	0,19
				416,5	0,19
				402,5	0,185
K ₃ 607	2,12	0,29	0,43	441	0,175
				431	0,19
				416,5	0,22
				402,5	0,24
K ₆ 616	1,64	0,22	1,0	441	0,16
				431	0,17
				416,5	0,155
				402,5	0,195



ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE POUR LES CATALYSEURS
DU TYPE $\text{Co}_x \text{Al}_y \text{Zn}_z \text{O}_4$

C H A P I T R E V

ACTION DES IMPURETES SUR LA REACTION D'OXYDATION DU METHANE EN PRESENCE DE CATALYSEURS TELS QUE LES OXYDES MIXTES DE COBALT ET DE ZINC.

-- oo 0 oo --

I - D E S C R I P T I O N D U P H E N O M E N E

D' E M P O I S O N N E M E N T D U C A T A L Y S E U R -

Lors des dilutions de l'oxygène réalisées dans le but de faire varier la pression partielle d'oxygène dans le mélange initial $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, nous avons procédé de deux façons :

- Dilution de l'oxygène par l'air provenant des bouteilles d'air comprimé.
- Dilution de l'oxygène par l'azote ordinaire.

Ces deux procédés nous ont conduit à faire la remarque suivante : pour une même température et pour un même catalyseur, l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène prend des valeurs différentes suivant que l'oxygène est dilué dans l'air ou dans l'azote.

Cette constatation nous a amenés à modifier notre montage conformément à la figure I et à étudier du point de vue de l'ordre, toute la série des oxydes mixtes de cobalt et de zinc.

L'appareillage mis en service à cette occasion, comprend un piège à charbon actif supplémentaire sur le circuit d'air (ou d'azote) ce qui nous a permis de réaliser le cycle de manipulations suivant :

1° - Mesure de l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène en diluant l'oxygène par l'azote sans passage sur le charbon actif qui est maintenu à la température du mélange carbo-glace-acétone, c'est à dire à -78°C .

2° - Mesure de l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène en diluant l'oxygène par l'azote avec passage sur le charbon actif.

3° - Mesure de l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène en diluant l'oxygène par l'air avec passage sur le charbon actif à -78°C.

4° - Mesure de l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène en diluant l'oxygène par l'air sans passage sur le charbon actif.

Ce cycle de manipulations répété sur les 8 oxydesmixtes $Zn_z Co_{3-z} O_4$ nous a permis d'affirmer que l'air provenant des bouteilles d'air comprimé contient des impuretés piégées par le charbon actif à -78°C. Ces impuretés agissent sur la réaction de façon telle que l'ordre apparent de réaction par rapport à l'oxygène croît et ceci d'autant plus que la teneur en impuretés augmente et que z est grand.

Le tableau (F) rassemble les résultats obtenus sur les catalyseurs étudiés et les figures (V,VI,VII) relatives aux catalyseurs notés 293,306,330 illustrent bien ces résultats.

Il faut aussi remarquer que le cycle de manipulation (1) (2) (3) (4), a été réalisé sous forme de permutation circulaire et nous a permis de vérifier que l'empoisonnement des oxydes mixtes de cobalt et de zinc est un phénomène réversible : les catalyseurs remis sous oxygène en présence d'azote ou d'air purifié retrouvent leur activité initiale.

Des essais d'empoisonnement ont alors été effectués non dans le seul but d'identifier les impuretés contenues dans l'air, mais pour essayer d'obtenir des précisions sur les catalyseurs sachant que l'impureté n'agit pas de la même façon sur les catalyseurs ayant des teneurs en zinc différentes.

Ces essais ont consisté à introduire des hydrocarbures tels que l'heptane, le benzène et le naphthalène dans l'azote servant à diluer l'oxygène.

II - E S S A I S D' E M P O I S O N N E M E N T D E S C A T A L Y S E U R S P A R L' H E P T A N E, L E B E N Z E N E E T L E N A P H T A L E N E -

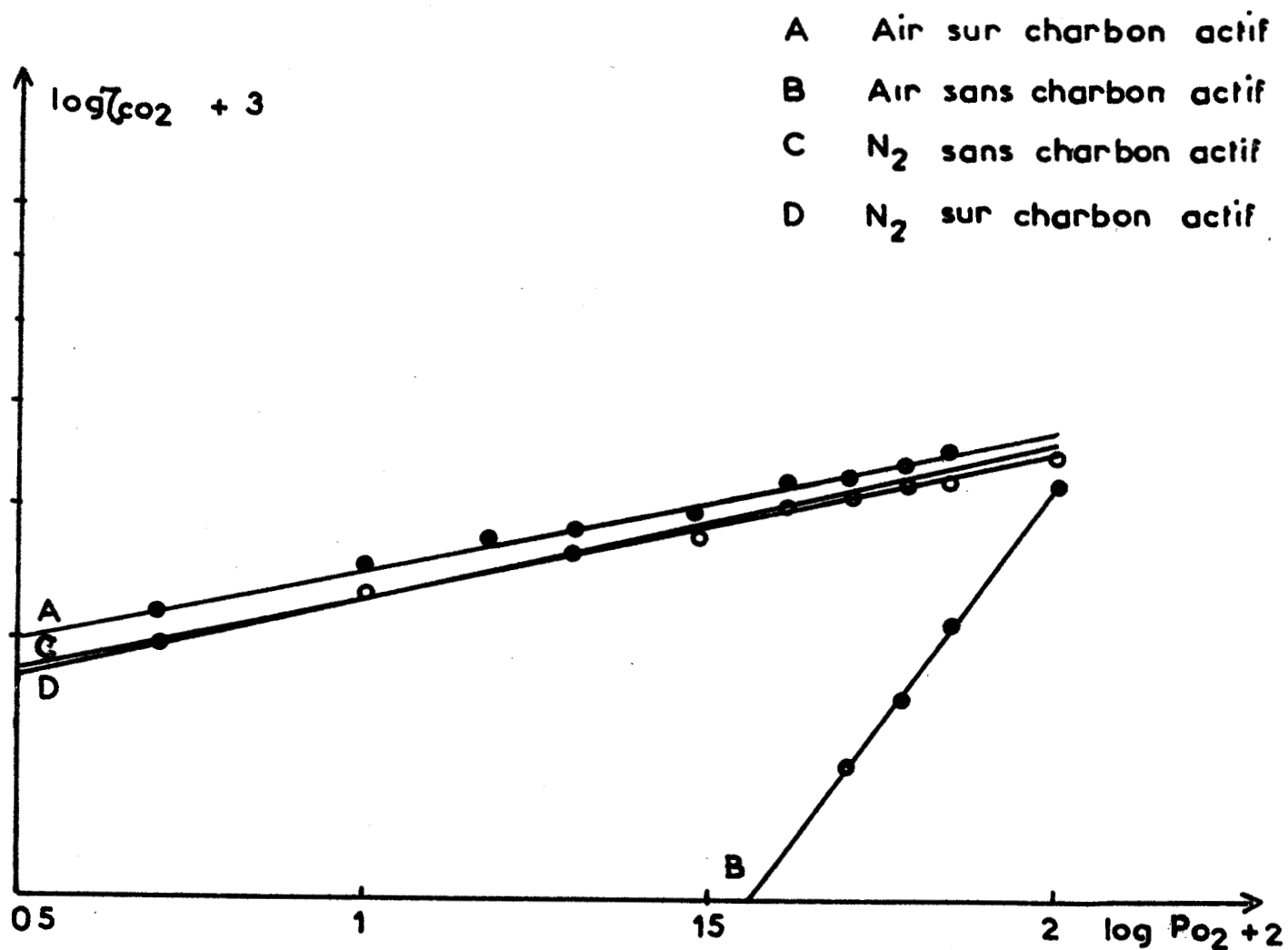
L'heptane et le benzène liquides et le naphthalène solide sont introduits dans un barboteur.

CATALYSEURS $Zn_z Co_{3-z} O_4$	ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A O_2					
	z	T°C	en diluant avec N_2 sans pas - sage sur le charbon actif	en diluant avec N_2 avec pas - sage sur le charbon actif	en diluant avec air avec pas - sage sur le charbon actif	en diluant avec air sans pas - sage sur le charbon actif
230	0	450,5			0,143	
287	0,215	450,5	0,14			0,135
303	0,30	450,5	0,16	0,15	0,15	0,17
330	0,36	450	0,16	0,16	0,16	0,16
306	0,46	448,5	0,19			0,22
293	0,96	448,5	0,175	0,15	0,16	1,16 ; 1,3

ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A O_2

$P_{CH_4} = 0,04 \text{ Atm}$

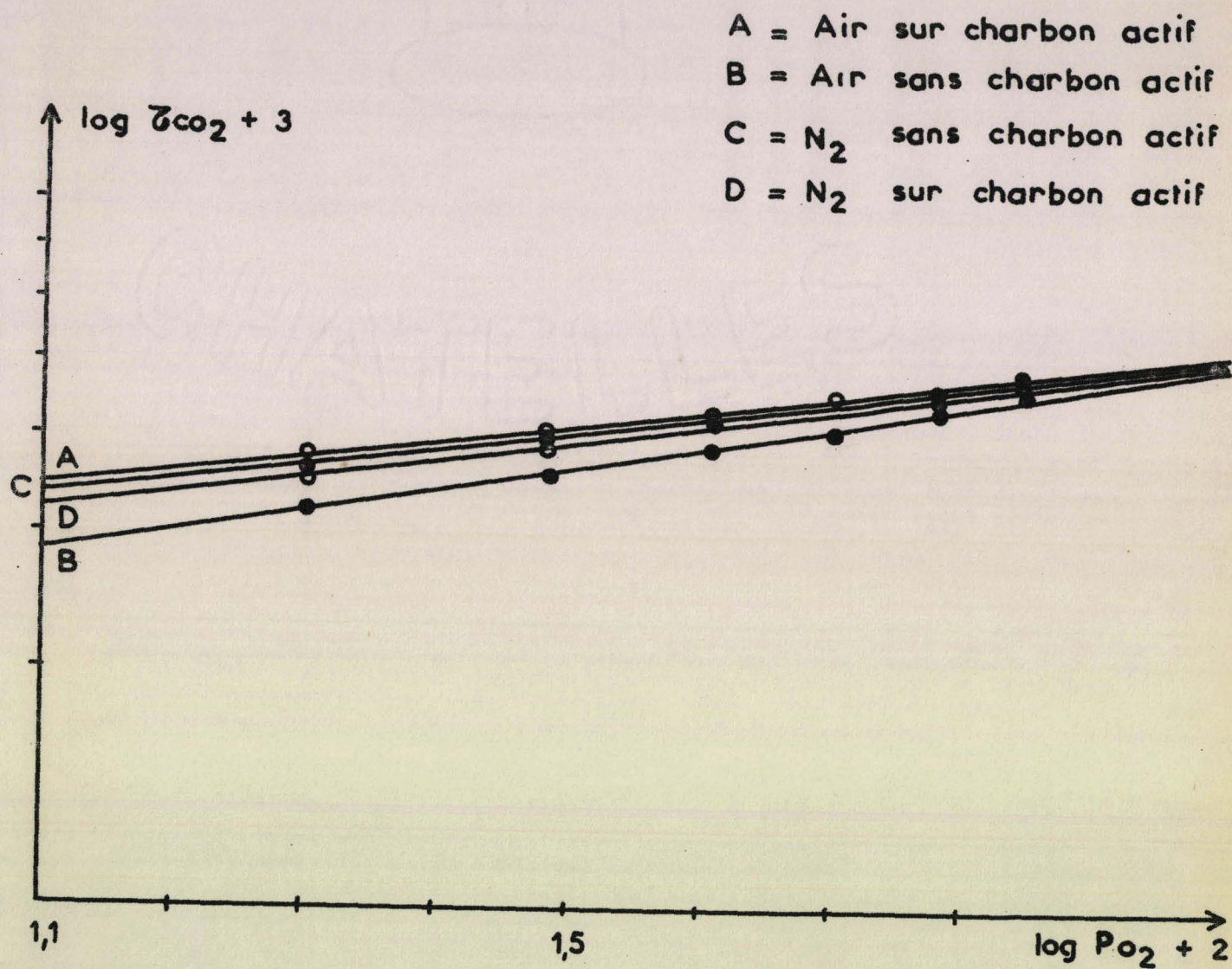
Tableau F



ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE
 CATALYSEUR n° 293 ($x = 0,96$) $T = 405^{\circ}C$



Fig V

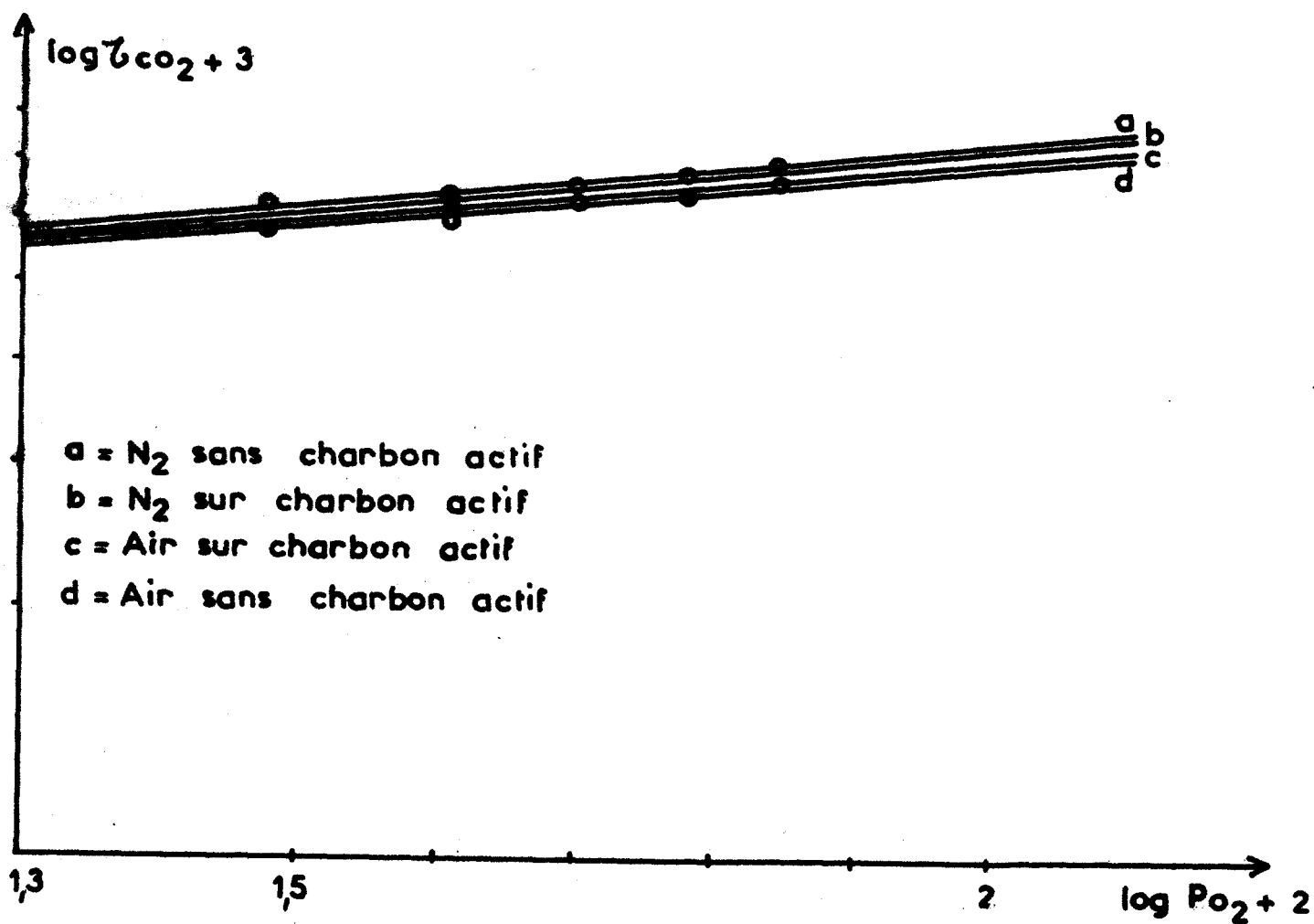


ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE

CATALYSEUR n° 306 ($x=0,46$) $T=448,5 \text{ } ^\circ\text{C}$



Fig VI



ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE

CATALYSEUR n° 330 ($x=0,36$) $T=450^{\circ}C$



Fig VII

La réalisation de ce montage n'a pas posé de problème puisqu'il a suffi de remplacer le piège à charbon actif situé sur le circuit air (ou azote) et qui avait été précédemment utilisé pour faire le cycle de manipulation (1) (2) (3) (4), par notre piège barboteur.

L'heptane et le benzène sont ensuite portés à la température du mélange carbo-glace-acétone, c'est à dire à -78°C ; à cette température les pressions de vapeur de ces deux hydrocarbures sont très proches et ont pour valeur $10^{-1,5}$ mmHg, ce qui permet d'avoir des pressions partielles de 10^{-5} Atm.

Le naphthalène est quant à lui, porté à trois températures différentes :

- celle du mélange carbo-glace-acétone : -78°C
- la température ambiante : 20°C environ
- la température de fusion du naphthalène : $+ 80,2^{\circ}\text{C}$

Dans ces conditions, les tensions de vapeur du naphthalène sont respectivement égales à : 10^{-7} mmHg, 0,125 mmHg et 1,45 mmHg ; et les pressions partielles ont pour valeur : 10^{-9} Atm, 10^{-4} Atm et 10^{-3} Atm.

Le piège contenant l'heptane (le benzène ou le naphthalène), est balayé par l'azote qui sert à diluer l'oxygène, ce qui a pour effet de faire varier simultanément la pression partielle d'heptane (de benzène ou de naphthalène) avec la pression partielle d'azote.

On procède ensuite aux mesures d'ordre par rapport à l'oxygène en maintenant la température de la couche catalytique constante et en faisant varier la pression partielle d'oxygène.

Le tableau (G) rassemble toutes ces mesures d'ordre effectuées sur 7 oxydes mixtes de cobalt et de zinc ; z variant de 0 à 0,96.

CATA - LYSEURS	z	ordre/O ₂ [N ₂ pur]	ordre/O ₂ [N ₂ +hept - ane à -78°C]	ordre/O ₂ [N ₂ +benz - ène à -78°C]	ordre/O ₂ [N ₂ +naphthalène à -78°C + 20°C + 80,2°C]		
230	0	0,175 ; 0,18	0	pos mesurable	0,18	0,18	0,18
287	0,215	0,19			0,16	0,16	0,16
303	0,30	0,18			0,175	0,175	0,175
330	0,36	0,21 , 0,15		0,21	0,13	0,13	0,13
283	0,795	0,21			0,21	0,21	0,21
284a	0,87	0,17			0,17	0,17	0,17
293	0,96	0,22, 0,22	0	0,22	0,24	0,24	non mesur- able désactivati- on, progre- ssive

INFLUENCE DES IMPURETES SUR L'ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A O₂

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

Si l'on considère le tableau (G), il apparaît que d'une part les hydrocarbures introduits ne réagissent pas de la même façon que les impuretés contenues dans l'air comprimé, et que d'autre part les trois hydrocarbures n'ont pas des effets identiques. Si le phénomène provoqué par l'introduction d'heptane est à rapprocher de celui provoqué par le benzène, le naphthalène agit de façon bien différente.

L'heptane réagit à la surface du catalyseur de telle manière que l'ordre de réaction obtenu en faisant varier la pression partielle d'oxygène semble tendre vers 0.

On peut constater, que tout le benzène introduit est transformé en gaz carbonique et en eau au contact de la surface catalytique, en effet, l'augmentation du taux de CO_2 détecté à la sortie du réacteur correspond bien à la quantité de gaz carbonique produit par l'oxydation d'un nombre de moles de benzène contenues dans un mélange à la pression partielle de 10^{-5} Atm.

Il faut encore noter qu'en ce qui concerne les effets de l'heptane et de benzène, les phénomènes sont réversibles bien qu'il se produise une légère désactivation.

Quant au naphthalène introduit sous trois pressions partielles différentes et croissantes, il ne semble jouer aucun rôle sur les catalyseurs dont la teneur en zinc est faible ; seul le catalyseur n° 293 pour lequel $z = 0,96$ a un comportement différent quand il est mis en contact avec du naphthalène sous une pression partielle de 10^{-3} Atm puisqu'il subit un encrassement définitif.

On peut conclure ce chapitre en constatant que nos essais d'empoisonnement des catalyseurs $\text{Zn}_z \text{Co}_{3-z} \text{O}_4$ avec de l'heptane, du benzène et du naphthalène n'ont pas été très fructueux du point de vue de la connaissance des catalyseurs.

Seul le comportement du catalyseur n° 293 vis à vis du naphthalène rejoint celui des oxydes mixtes de cobalt-zinc vis à vis de l'impureté et pourrait nous inciter à penser que les ions Zn^{2+} et par suite Co^{2+} jouent un rôle sur la réactivité des catalyseurs $Zn_z Co_{3-z} O_4$ dans la réaction d'oxydation du méthane.

-- oo O oo --

CHAPITRE VI

DISCUSSION DES RESULTATS

-- oo O oo --

Nous nous proposons de discuter les résultats de ce travail en nous appuyant sur les thèses de M. GUILBERT (7), A. D'HUYSSER (5) et G. HONORE (6).

I - DU POINT DE VUE CINETIQUE, voici nos résultats ajoutés à ceux qu'avait obtenus D'HUYSSER sur cette même réaction d'oxydation du méthane :

- ordre par rapport au méthane égal à 1.
- ordre par rapport à l'oxygène sensiblement voisin de $\frac{1}{6}$
- ordres par rapport aux produits nuls.
- constance de ces ordres vis à vis de la température et quelles que soient les teneurs en cobalt, zinc et aluminium des catalyseurs.

Si nous les complétons par les mesures effectuées par G. HONORE sur la réaction d'oxydation du butène :

- ordre par rapport au butène variable avec la température :
 - { égal à 0 à $T = 345^{\circ}\text{C}$
 - { égal à 0,38 à $T = 420^{\circ}\text{C}$
- ordre par rapport à l'oxygène sensiblement constant et égal à 0,50 quelle que soit la température.

Nous sommes amenés à faire les hypothèses suivantes :

1° - à la surface des catalyseurs, le méthane est faiblement adsorbé alors que le butène l'est fortement.

2° - l'adsorption de l'oxygène est un équilibre avec probablement un faible recouvrement de la surface et ceci quelle que soit la réaction d'oxydation étudiée.

Il n'est pas possible d'établir un mécanisme d'adsorption de l'oxygène à la surface des catalyseurs, mais il faut cependant noter que cette chimisorption joue un rôle important vis à vis de l'activité des catalyseurs ; cette remarque se justifie en considérant que les oxydes mixtes de cobalt et de zinc présentent toujours un maximum d'activité pour une teneur en zinc voisine de 0,37, qu'ils soient mis en présence de réactifs aussi différents que le méthane et le butène.

Cette remarque peut encore être confirmée par les nombreux travaux de BOREVSKOV et POPOSKII (13) ; ces derniers ayant démontré que l'activité catalytique des oxydes métalliques (formés à partir des métaux de la 4ème période) dans les réactions d'oxydation est déterminée par la liaison de l'oxygène à la surface de l'oxyde.

II - CONSIDERONS LES VARIATIONS DE L'ACTIVITE INTRINSEQUE des oxydes de cobalt substitués en fonction des teneurs en zinc et en aluminium.

- On constate tout d'abord, que la substitution des ions Co^{3+} par des Al^{3+} fait décroître l'activité intrinsèque ; on en déduit que la présence des ions Co^{3+} est indispensable à l'activité catalytique.

- Si les ions Co^{3+} étaient seuls responsables de l'activité, la substitution des ions Co^{2+} par des Zn^{2+} ne devrait pas altérer l'activité ; c'est bien ce que l'on constate dès les intervalles :

$$0 < z < 0,30 \quad \text{et} \quad 0,40 < z < 1$$

Mais le pic d'activité pour $0,30 < z < 0,40$ est alors inexplicable.

Ceci, nous amène à discuter d'autres hypothèses :

1° - Lors de la désactivation initiale des catalyseurs, il se pourrait que l'aire spécifique diminue et que cet effet soit moindre pour la composition du pic d'activité. Mais dans ce cas la désactivation devrait apparaître inférieure, ce qui est nullement le cas.

2° - Les catalyseurs présentent une hétérogénéité particulière : un coeur riche en zinc enveloppé dans du Co_3O_4 ; ceci explique la constance de l'activité, mais pour $z = 0,37$ il faut admettre que cette hétérogénéité est absente.

- A l'appui de cette hypothèse, les résultats de M. GUILBERT (7) démontrant que lors de la coprécipitation des carbonates de cobalt et de zinc, le zinc précipite le premier ; toutefois la décomposition des carbonates a toutes chances de faire éclater les grains et de restaurer au moins partiellement l'homogénéité.

- De plus, la substitution des ions Co^{3+} affecte l'activité c'est à dire que la substitution atteint aussi la surface ; elle affecte d'ailleurs de la même façon les catalyseurs avec et sans zinc (sauf pour le pic). On voit mal dans ces conditions comment on pourrait avoir hétérogénéité pour une seule sorte de sites.

- D'autres faits nous permettent encore de refuter cette hypothèse :

- l'action des impuretés contenues dans l'air comprimé qui diffère suivant la teneur en zinc des oxydes mixtes.

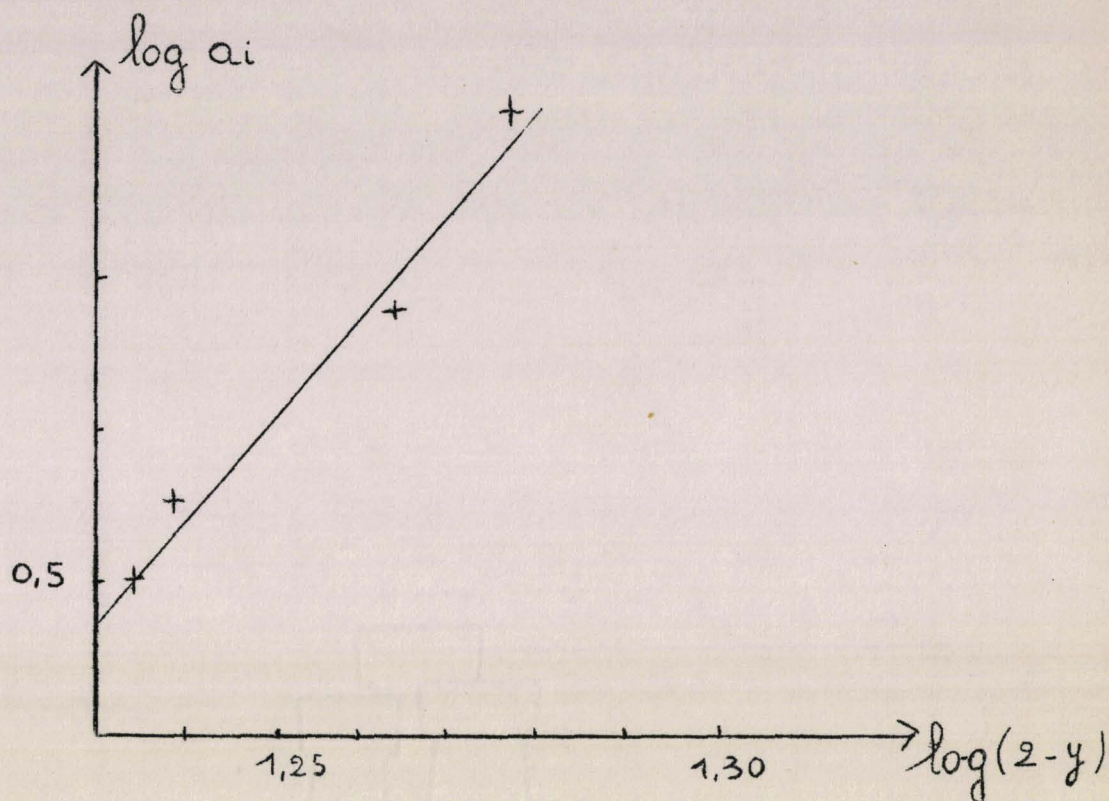
- l'absence des raies caractéristiques du ZnO qui cristallise dans le système hexagonal dans les spectres de RX effectués sur les deux séries de catalyseurs $\text{Zn}_z \text{CO}_{3-z} \text{O}_4$ et $\text{Co}_x \text{Al}_y \text{Zn}_z \text{O}_4$.

Enfin, sachant que pour une concentration de ZnO inférieure à 5 %, il n'est pas possible de prouver l'existence de la phase ZnO contenue dans une solution solide d'oxydes, il faudrait admettre que l'hétérogénéité de nos catalyseurs est fortement limitée.

3° - Nous admettons donc que les catalyseurs sont homogènes.

On sait que les sites actifs essentiels sont ceux qui font intervenir des cations Co^{3+} mais la décroissance de l'activité n'est pas directement proportionnelle à la teneur en Al^{3+} ; il faut donc plusieurs ions Co^{3+} pour former un site actif.

On peut relier l'activité intrinsèque des catalyseurs $\text{Co}_x \text{Zn}_z \text{Al}_y \text{O}_4$ et leur teneur en ions Co^{3+} en traçant le log ai en fonction de log (2-y) : on obtient une droite de pente égale à 6.



Dans ces conditions on est tenté d'interpréter les maxima d'activité de deux façons :

3-1 soit par une augmentation du nombre de sites à la surface des catalyseurs ayant des teneurs en zinc voisines de 0,40 et ceci pourrait se produire notamment suite à un réarrangement cristallin à la surface des oxydes mixtes de cobalt, réarrangement tel que l'on aurait des faces privilégiées à la surface de ces catalyseurs.

3-2 soit par une modification de l'activité des sites, modification qui se traduirait dans les caractéristiques de la chimisorption de l'oxygène et dont l'origine serait une interaction électronique.

En effet la substitution des ions Co^{2+} par des Zn^{2+} dans les sites A (ou des ions Co^{3+} par des Al^{3+} dans les sites B) conduit seulement à une variation de l'environnement électronique des sites A et B puisque :

- les ions Co^{2+} et Zn^{2+} (ou Co^{3+} et Al^{3+}) ont des rayons ioniques voisins, respectivement égaux à 0,70 Å et 0,72 Å (ou 0,63 Å et 0,51 Å).

- et que les seules modifications intervenant dans la structure cristalline proviennent du remplacement de la couche d incomplète de Co^{2+} ($3d^7$) par la couche d complète de Zn^{2+} ($3d^{10}$) (ou du remplacement de la couche d incomplète de l'ion Co^{3+} ($3d^6$) par la couche vide de l'ion Al^{3+}).

Nous n'avons aucun argument pour choisir entre ces deux hypothèses. Mais sachant que l'effet du zinc sur l'activité pour z voisin de 0,37 dépend de la teneur en Al^{3+} (courbe C de la figure II), les rôles des sites A et B ne peuvent pas être considérés indépendamment.

L'hypothèse électronique nous paraît donc peu plausible. Dans cet hypothèse et compte tenu du rôle important de l'oxygène dans le phénomène du pic d'activité (cf le paragraphe I), on peut imaginer un mécanisme comme celui-ci : pour une teneur en zinc voisine de 0,37, l'environnement électronique des sites A et B est tel que la chimisorption de l'oxygène sur les sites A (chimisorption qui ne joue aucun rôle direct dans l'activité des catalyseurs), modifie fortement la chimisorption de l'oxygène sur les sites B, chimisorption qui elle aurait un rôle prépondérant dans l'activité des catalyseurs étudiés.

-- oo 0 oo --

CONCLUSION GENERALE

-- oo 0 oo --

Les mesures d'activité intrinsèque des catalyseurs $(\text{Co}_{1-z}^{2+} \text{Zn}_z^{2+})_A (\text{Co}_{2-y}^{3+} \text{Al}_y^{3+})_B \text{O}_4^{2-}$ (z variant de 0 à 1 et y de 0 à 2) et l'étude cinétique de la réaction d'oxydation du méthane (mesures des ordres de réaction par rapport aux réactifs) nous ont permis :

- de déceler le rôle important joué par l'adsorption de l'oxygène à la surface des catalyseurs.
- de considérer les sites B, comme étant les sites principaux dans la réaction d'oxydation étudiée puisque la réduction du nombre de ces sites effectuée lors de la substitution des ions Co^{3+} par des Al^{3+} entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs.
- d'envisager une interaction entre les sites A et B.

Il faut toutefois noter que si notre travail nous a permis d'envisager une telle interaction, celle-ci nous semble très complexe et nous ne pouvons pas aborder de façon plus théorique l'hypothèse d'une relation entre les propriétés électroniques et catalytiques des oxydes mixtes de cobalt.

Il importerait certainement que d'autres propriétés susceptibles d'être conditionnées par la structure électronique soient étudiées si l'on veut établir une telle relation.

Dans ce but, des mesures de conductivité ont déjà été envisagées au laboratoire (14).

Des mesures de champ électrique à la surface des catalyseurs et surtout des études sur la capacité que possède cette surface à adsorber de l'oxygène présenteraient un grand intérêt.

-- oo 0 oo --

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LES CATALYSEURS

I - PREPARATION - MORPHOLOGIE ET STRUCTURE -

1-1- Préparation

1-2- Morphologie

1-3- Structure

II - DETERMINATION DES TENEURS EN COBALT, ZINC ET ALUMINIUM -

CHAPITRE II : MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

I - DEFINITION DE L'ACTIVITE

II - APPAREILLAGE

III - CONDUITE DES MESURES

CHAPITRE III : ACTIVITES INTRINSEQUES DES OXYDES MIXTES DE COBALT -

I - ACTIVITE INTRINSEQUE DES SPINELLES MIXTES DE COBALT-ZINC

II - ACTIVITE INTRINSEQUE DES SPINELLES MIXTES DE COBALT-ALUMINIUM

III - ACTIVITE INTRINSEQUE DES SPINELLES MIXTES DE COBALT-ZINC-ALUMINIUM

IV - ACTIVITE INTRINSEQUE DES DEPOTS D'OXYDE DE COBALT PUR SUR UNE SOLUTION SOLIDE D'ALUMINATE DE ZINC

V - CONCLUSION DE CE CHAPITRE

C H A P I T R E I V : E T U D E C I N E T I Q U E P A R R A P P O R T A U X R E A C T I F S

I - O R D R E D E R E A C T I O N P A R R A P P O R T A U M E T H A N E -

I I - O R D R E D E R E A C T I O N P A R R A P P O R T A L ' O X Y G E N E -

C H A P I T R E V : A C T I O N D E S I M P U R E T E S S U R L A R E A C T I O N D ' O X Y D A T I O N D U M E T H A N E E N P R E S E N C E D E C A T A L Y S E U R S T E L S Q U E L E S O X Y D E S M I X T E S D E C O B A L T E T D E Z I N C

I - P H E N O M E N E D ' E M P O I S O N N E M E N T D E S C A T A L Y S E U R S -

I I - E S S A I S D ' E M P O I S O N N E M E N T D E S C A T A L Y S E U R S P A R
L ' H E P T A N E , L E B E N Z E N E E T L E N A P H T A L E N E -

I I I - C O N C L U S I O N D E C E C H A P I T R E -

C H A P I T R E V I : D I S C U S S I O N D E S R E S U L T A T S

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

-- 00 0 00 --

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|--|---|
| (1) R. B. ANDERSON - K.C. STEIN -
J. J. FEENAN and L.J.E. HOFER | I. & E.C. Vol. 53 n° 10
809 - 1961- |
| (2) P. SPENDER | Thèse de 3ème cycle LILLE
-1964- |
| (3) J.E. GERMAIN - P. SPENDER et
J.P. BEAUFILS | Bull. Soc. Chim. 1965-11-
-3158- |
| (4) J.F. BAILLY-LACRESSE | Thèse d'Ingénieur Docteur
LILLE - 1967 - |
| (5) A. D'HUYSSER | Thèse de 3ème Cycle -LILLE
-1968- |
| (6) G. HONORE | Thèse de 3ème Cycle - LILLE
- 1969- |
| (7) M. GUILBERT | Thèse de 3ème Cycle - LILLE
- 1969-- |
| (8) M. OSTYN | Thèse d'Ingénieur Docteur
LILLE - 1963 - |
| (9) BRUNAUER S. - EMMET P.H.
TELLER E. | J.A.m Chem. Soc. 60,309
-1938- |
| (10) F.D. SNELL and C.T. SNELL | Colorimetric methods of ana-
lysis D. Van Mostrans -
New-York 1949-Vol. II Ben-
dikt Mader - Dic Chemie
55-206-7 - 1942 - |
| (11) FASCHKA H | T. Anal Chem. 138-332-1953- |

(12) B. GRAS

Thèse de Docteur Es Sciences
Phys. N° 126 - LILLE - 1965-

(13) T.V. ANDRUSHKEVICH

G.K. BORESKOV- V.V. POPOVSKII
V.S. MUZYKANTOV

Kinikha i kataliz
Vol. 9, N° 3, pp. 595-604
May-June 1968 -

(14) L. R. LE COUSTOMER

Thèse de Docteur Es Sciences
Phys. en préparation.

-- oo 0 oo --

