

50376  
1970  
126

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Serge PEIRS

Ingénieur E. N. S. C. S.  
Licencié ès-Sciences.

---

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE COMPOSES TERNAIRES Fe - Mo - O

EN RELATION AVEC LEUR ACTIVITE CATALYTIQUE.



soutenu le 1 décembre 1970 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT	Président
L. PONSOLLE	Examineurs
J. M. LEROY	
M. PRETTRE	Membres invités
R. LOISON	





UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
MmeLENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
MmeSCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

.../...

.../...

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er cycle
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M <sup>le</sup> MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et Chargés des fonctions)

M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M <sup>me</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique

.../...

.../...

M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electrotechnique
M. SMET Pierre	Physique
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
MmeZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques



A mon Maître

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille  
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A Monsieur le Professeur J. M. LEROY

Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L.

Témoignage de ma respectueuse gratitude



A mes parents

et

A mes grands-parents

A ma femme

En témoignage de ma gratitude  
et de mon affection



Le présent travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur J.M. LEROY au Laboratoire de Catalyse et Physico-chimie des Solides du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L., dirigé par Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Nous remercions notre Maître, Monsieur le Professeur G. TRIDOT de nous avoir accueilli au Centre de Recherches. Sa bienveillante direction et ses conseils éclairés ont permis la réalisation de ce travail. Nous lui exprimons notre profonde gratitude.

Nous voudrions exprimer à Monsieur le Professeur J.M. LEROY, Directeur- Adjoint de l'E.N.S.C.L., notre très vive reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire, pour sa bienveillante sollicitude et pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Monsieur L. PONSOLLE, Professeur au C.S.U. de Valenciennes a bien voulu faire partie du Jury de cette thèse. Nous le prions d'accepter ici l'expression de nos profonds remerciements.

Monsieur M. PRETTRE, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse nous a fait l'honneur d'accepter de participer à notre Jury de thèse. Nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Monsieur R. LOISON, Directeur des Recherches et Développement de la Société Chimique des Charbonnages, nous a honoré de sa participation au Jury de cette thèse. Nous le prions d'accepter l'expression de toute notre gratitude.

Ce travail a pu être réalisé grâce au soutien apporté par les Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais et la Société Chimique des Charbonnages. Nous sommes heureux d'exprimer plus particulièrement nos remerciements à Monsieur PLANQUE, Chargé du Service des Bourses et à Monsieur SCRIVENER, Chef du Service des Recherches. Nous sommes profondément reconnaissant à Monsieur SCARTAZZINI, Directeur du Laboratoire de Mazingarbe, pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et pour l'intérêt qu'il a voulu porter à notre travail; qu'il veuille trouver ici la preuve de nos sentiments respectueux et dévoués.

Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur C. DELHAYE de nous avoir conseillé pour les études de spectroscopie Raman.

Nous garderons aussi le meilleur souvenir de Messieurs H. BAUSSART et D. LE GALLIC, dont l'esprit de travail d'équipe, la compétence et l'amitié nous ont beaucoup aidé. Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Mademoiselle OLIVIER, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous les en remercions bien vivement.



Les travaux qui font l'objet du présent mémoire ont été effectués sous la direction de Monsieur le Professeur J.M. LEROY au Laboratoire de Catalyse et Physico-chimie des Solides du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L. dirigé par Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Le mélange oxyde de molybdène - oxyde de fer est certainement le catalyseur le plus couramment employé pour l'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde.

Néanmoins le très grand nombre de publications et de brevets relatifs à la composition du catalyseur le plus actif, témoigne de la méconnaissance de la solution idéale. Le rapport atomique Mo/Fe des solides utilisés est assez variable et apparaît tributaire des conditions de préparation des échantillons.

Une étude systématique de l'effet de la composition chimique sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Fe - Mo - O a été réalisée par BORESKOV et collaborateurs (1). Antérieurement MARS et VAN KREVELEN (2) avaient proposé une équation cinétique, basée sur un mécanisme redox, pour expliciter cette réaction catalytique d'oxydation du méthanol en formaldéhyde. La vitesse de réaction du processus global est mise sous la forme  $v = P_{O_2}^n \cdot P_{CH_3OH}^m / aP_{O_2}^n + bP_{CH_3OH}^m$  avec comme paramètres a et b fonctions de la température. JIRU et collaborateurs (3) attribuent à m et n la valeur 1, par contre DENTE (4) et PERNICONE (5) indiquent comme valeur 0,5. BORESKOV et coll. (1) montrent que la vitesse est indépendante de l'oxygène et du premier ordre par rapport au méthanol.

Notre travail a consisté, en premier lieu, à obtenir une série de catalyseurs de divers rapports atomiques Mo/Fe. Ce rapport est le seul paramètre variable dans notre mode de préparation.

Nous nous sommes ensuite attachés à définir la morphologie des échantillons préparés. Ceci constitue une étape primordiale dans l'étude exhaustive d'une catalyse hétérogène (6). La complexité et la mauvaise cristallinité de nos échantillons nous ont obligé de recourir à un grand nombre de techniques : analyses thermogravimétrique et thermique différentielle, spectroscopies infrarouge et Raman, résonance paramagnétique électronique, diffraction X, microanalyse par sonde électronique.....

L'étude des surfaces spécifiques et des isothermes d'adsorption-désorption de ces catalyseurs a été réalisée avec des appareils semi-automatiques testés à partir de l'appareillage classique conçu et réalisé au laboratoire.

L'examen systématique de l'effet de la composition chimique et des propriétés physicochimiques du catalyseur sur l'activité et la sélectivité, lors de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde, a été réalisé par la technique du microréacteur pulsé chromatographique adaptée aux exigences de la réaction.

Une étude sur microréacteur dynamique différentiel nous a permis d'étudier la cinétique de la réaction mais aussi de déceler une désactivation du catalyseur. Un examen systématique de l'échantillon, en fonction du temps, par une microsonde électronique a permis d'interpréter ce phénomène.

Les résultats et les conclusions de nos recherches sont rassemblés dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I : PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS

- Préparation et analyse chimique
- Etude physicochimique
  - Diffraction X
  - Infra Rouge
  - A.T.D. et A.T.G.
  - Microanalyse par sonde électronique
  - Spectroscopie Raman et R.P.E.

CHAPITRE II : ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS

- Moyens d'étude
  - Appareillage classique
  - Principe du Betograph
  - Technique du Sorptomatic
- Résultats expérimentaux
  - Détermination des surfaces spécifiques
  - Tracé des isothermes d'adsorption-désorption

CHAPITRE III : ACTIVITE DES CATALYSEURS

- Réaction test - Conditions expérimentales
- Réacteur pulsé chromatographique
- Comparaison des catalyseurs
- Comportement du catalyseur 75 % - 330°C en fonction du pourcentage de méthanol dans l'air.
- Mécanisme d'oxydation du méthanol en formaldéhyde

CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DU METHANOL EN FORMALDEHYDE

- Montage et conditions expérimentales
- Mise en évidence et interprétation du phénomène de désactivation
- Détermination des activités spécifiques
- Etude cinétique par rapport aux réactifs.



C H A P I T R E    I

P R E P A R A T I O N

E T

E T U D E    P H Y S I C O C H I M I Q U E

D E S    C A T A L Y S E U R S



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

CHOIX DU MODE DE PREPARATION

JONES et MILNE (7) ont préparé des molybdates ferriques, à partir de chlorure ferrique et de molybdate de sodium, à pH voisin de 2. Les températures de précipitation et de vieillissement des échantillons sont respectivement de 20 et 20°C d'une part et 50 et 90°C d'autre part. Les premiers spécimens présentent un rapport atomique Mo/Fe compris entre 1,56 et 1,61, tandis que les seconds se situent entre 1,19 et 1,31. Les clichés X des deux séries sont différents.

Les études d'oxydation du méthanol en formaldéhyde ont été réalisées sur des catalyseurs généralement préparés à partir de deux méthodes : soit celle d'ADKINS et PETERSON (8), soit celle de BORESKOV (1) où la précipitation est effectuée à 70°C.

Nous avons choisi la méthode de BORESKOV, mais à 25°C. Il convient de préciser que certains paramètres de la préparation, reconnus très influents, ne sont pas indiqués, par exemple la vitesse et l'ordre d'addition des réactifs, la vitesse d'agitation....

MODE OPERATOIRE

Les produits de départ sont le paramolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et le nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à la concentration M/5. Le premier réactif est toujours ajouté au second. La température de précipitation est maintenue à 25°C et le pH fixé à 2. Les divers paramètres de la préparation tels que : vitesse d'addition, agitation, récipients utilisés, volume des eaux de lavage....sont maintenus constants. La filtration est effectuée immédiatement

après la précipitation, les produits sont lavés d'abord à l'eau distillée puis par une solution d'acide nitrique de pH = 2. Les échantillons sont ensuite partiellement séchés sous un vide de 10 torrs, puis portés à l'étuve à 110°C pendant 6 heures. Les divers composés préparés ont les pourcentages atomiques Mo/Mo+Fe suivants : 22 %, 28 %, 30 %, 47 %, 57 %, 62 %, 75 %, 95 % nous les appellerons 1, 2, 3.....8 .

#### TRAITEMENT DES SOLIDES OBTENUS

Les solides obtenus sont ensuite broyés puis recuits sous atmosphère à diverses températures : 175, 250, 300, 330 et 400°C pendant 6 heures.

#### ANALYSE CHIMIQUE

Après solubilisation des produits dans l'acide chlorhydrique dilué, le fer est séparé du molybdène par précipitation par la soude diluée sous forme d'hydroxyde ferrique.

##### Dosage du molybdène

La solution de molybdate est précipitée par une solution d'acétate de plomb, sous forme de molybdate de plomb. Le précipité est lavé avec une solution à 80°C d'acétate d'ammonium à 1 %. Les eaux de lavage ne doivent plus contenir d'acétate de plomb (test au chromate de potassium). Le précipité est ensuite séché puis calciné en  $\text{PbMoO}_4$  .

##### Dosage du fer

L'hydroxyde ferrique est solubilisé par une solution chlorhydrique 6 N. Le dosage est effectué de manière classique (9 - 10) : réduction du Fe (III) par un excès de chlorure stanneux, l'excédent de réducteur est oxydé par le chlorure mercurique. Un apport d'acide phosphorique à la solution provoque la formation d'un complexe avec le Fe (III) formé lors du titrage par le dichromate de potassium N/10. Ceci a un double but :

- a) faire disparaître la couleur de Fe (III) et rendre l'observation du virage plus facile
- b) abaisser le potentiel du système Fe(III)/Fe(II) et favoriser ainsi l'oxydation.

B - E T U D E    P H Y S I C O C H I M I Q U E  
D E S    C A T A L Y S E U R S

ETUDE PAR DIFFRACTION X.

APPAREILLAGE

Le générateur de rayons X SIEMENS est monté avec une anticathode de cuivre. Les diagrammes de poudres sont obtenus à l'aide d'une chambre du type GUINIER (Chambre NONIUS) équipée d'un monochromateur à cristal double, isolant la radiation  $K \alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). L'échantillon, finement broyé, est placé sur un support entre deux bandes de ruban adhésif transparent. Cette technique opératoire s'est avérée suffisante, même dans le cas de produits réducteurs ou s'hydratant facilement à l'air. Les intensités relatives des raies sont données par un microdensitomètre JOYCE à double faisceau.

RESULTATS.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Deux phases distinctes sont mises en évidence : l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  et un molybdate ferrique caractérisé par comparaison avec un ferrimolybdite naturel, de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3 \text{ à } 4 \text{ MoO}_3$ . Les distances interréticulaires de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , du ferrimolybdite naturel et des catalyseurs 62 %, 400°C - 75 %, 400°C, - 95 %, 400°C, ainsi que les intensités relatives des diverses raies sont reportées dans le tableau II.

Le catalyseur 6 recuit à 300, 330 ou 400°C apparaît uniquement constitué par le molybdate ferrique. Cette phase est présente dans les catalyseurs 4 et 5 recuits à 330 et 400°C. Les catalyseurs 7 et 8 à 300, 330 ou 400°C sont formés par un mélange des deux phases molybdate ferrique et oxyde de molybdène.

% en atomes Mo/Mo+Fe		recuit T°		110°C	175°C	250°C	300°C	330°C	400°C	
22 %	N° 1	amorphe								
		marron clair				marron foncé				
28 %	2	amorphe								
		marron clair				marron foncé				
30 %	3	amorphe								
		marron clair				marron foncé				
47 %	4	amorphe						molybdate ferrique très peu cristallisé		
		marron clair				marron foncé				
57 %	5	amorphe						molybdate ferrique peu cristallisé		
		marron clair								
62 %	6	amorphe				molybdate ferrique				
		marron clair				gris	gris vert	vert jaunâtre		
75 %	7	amorphe						molybdate ferrique + MoO <sub>3</sub>		
		jaune mat	jaune vif		jaune verdâtre	jaune vif	vert pâle			
95 %	8	amorphe						molybdate ferrique + MoO <sub>3</sub>		
		jaune mat	jaune verdâtre		vert foncé	vert clair	vert très pâle			

TABLEAU I.

MoO <sub>3</sub>		ferri molybdite		62 %		75 %		95 %	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
6,93	f	7,96	F			6,94	F	6,94	F
		6,46	f	6,43	f	6,43	tf		
		5,82	F	5,80	m	5,80	f	5,80	f
		4,57	m	4,55	F	4,55	TF	4,55	F
		4,31	F	4,33	TF	4,33	TF	4,33	TF
		4,07	TF	4,08	TF	4,08	TF	4,08	TF
		3,88	TF	3,86	TF	3,86	F	3,86	F
3,81	TF					3,78	F	3,78	F
		3,72	f	3,74	f				
3,46	F	3,54	m	3,52	f	3,52	tf		
		3,45	F	3,46	m	3,46	m	3,46	m
3,26	TF					3,27	TF	3,27	TF
		3,24	F	3,24	m				
		3,19	f	3,19	f				
		2,95	m	2,95	f	2,95	tf		
		2,86	F	2,88	f	2,88	tf		
		2,83	f	2,83	f	2,83	tf		
		2,70	f				2,71	tf	2,71
2,655	m					2,66	m	2,66	m
		2,63	m	2,63	f				

TABLEAU II.



## ETUDE PAR INFRA ROUGE

### APPAREILLAGE ET PASTILLAGE

Nous avons utilisé les spectromètres à double faisceau BECKMAN IR 8 à réseau, explorant la région de 7 à 15  $\mu$ , et PERKIN ELMER 21 à prisme CsBr explorant la région 15 à 30  $\mu$ .

L'échantillon est constitué par un mélange intime et finement divisé de bromure de potassium KBr (environ 300 mg) et du composé à étudier (environ 3 à 5 mg) pastillé sous 250 kg par  $\text{cm}^2$ .

### ETUDE DES CATALYSEURS RECUITS A 400°C.

Le spectre IR de  $\text{MoO}_3$  présente trois bandes particulièrement bien visibles à  $985 \text{ cm}^{-1}$ ,  $885 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , celui de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  deux bandes très larges aux environs de  $600 \text{ cm}^{-1}$  et  $475 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 1 et 4). Le bromure de potassium ne donne aucun signal dans ces zones de longueur d'onde.

Le spectre du composé de rapport atomique Mo/Mo+Fe égal à 95 % présente trois bandes à  $985 \text{ cm}^{-1}$ ,  $860 \text{ cm}^{-1}$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$  qui sont pratiquement les vibrations caractéristiques de  $\text{MoO}_3$ . Ces légères modifications proviennent de la présence du molybdate ferrique (fig. 1 et 5).

Le spectre du catalyseur 62 % fait apparaître deux vibrations à  $955 \text{ cm}^{-1}$  et  $840 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'une légère déformation de bande à  $745 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 1 et 5).

L'étude infra rouge des composés 57 et 47 % donnent des résultats identiques aux précédents, ceci est conforme aux clichés X (fig. 1).

Le catalyseur 75 %, composé selon la diffraction X des phases  $\text{MoO}_3$  et molybdate ferrique présente des bandes à  $985 \text{ cm}^{-1}$ ,  $960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $840 \text{ cm}^{-1}$  et  $625 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 1 et 5).

Les échantillons à plus faible pourcentage en molybdène (rapport atomique Mo/Mo+Fe égal à 30 %, 28 %, 22 %) présentent un spectre légèrement déformé aux environs de  $950 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que la bande la plus importante se déplace vers  $810 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 1).

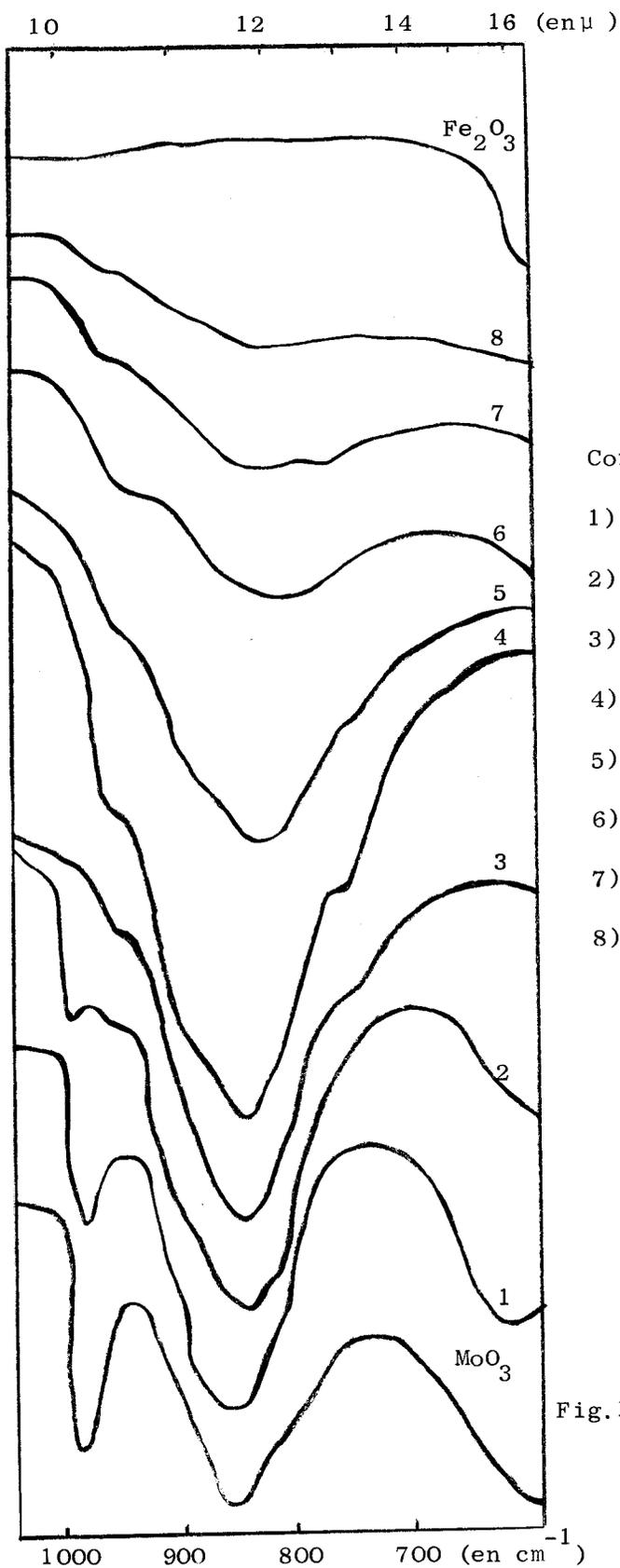


Fig.1

Echantillons  
Recuits à 400°C

ETUDE INFRA ROUGE

Composés

- 1) 95 %
- 2) 75 %
- 3) 62 %
- 4) 57 %
- 5) 47 %
- 6) 30 %
- 7) 28 %
- 8) 22 %

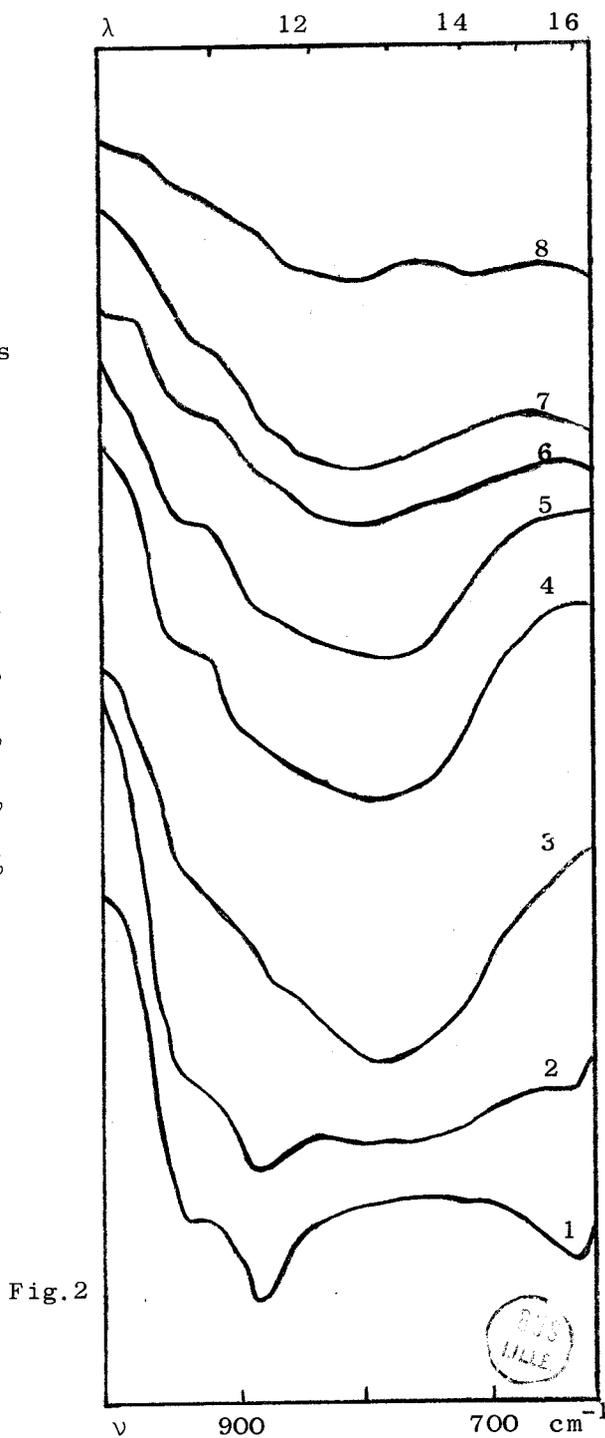


Fig.2

Echantillons  
Recuits à 110°C

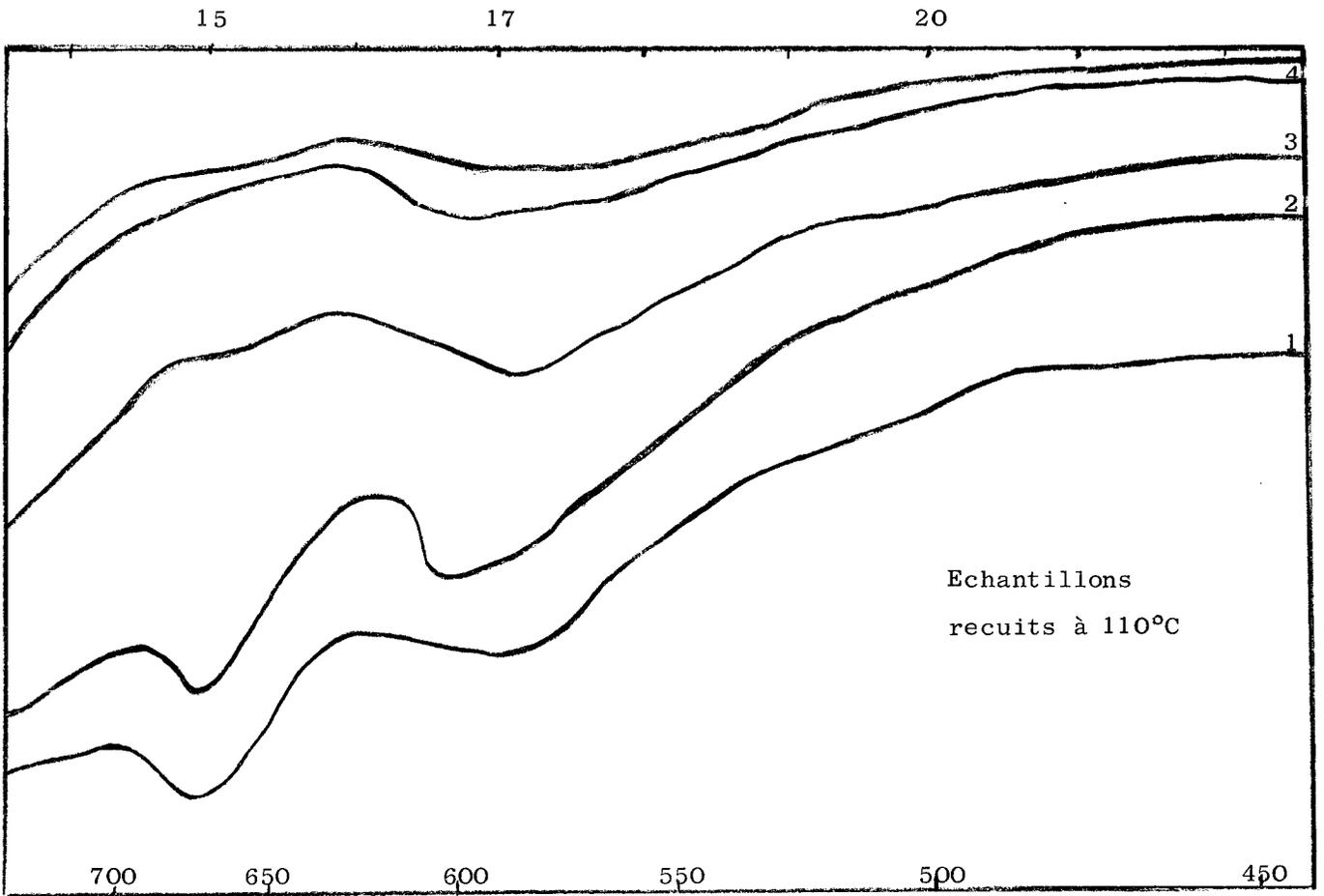


Figure 3.

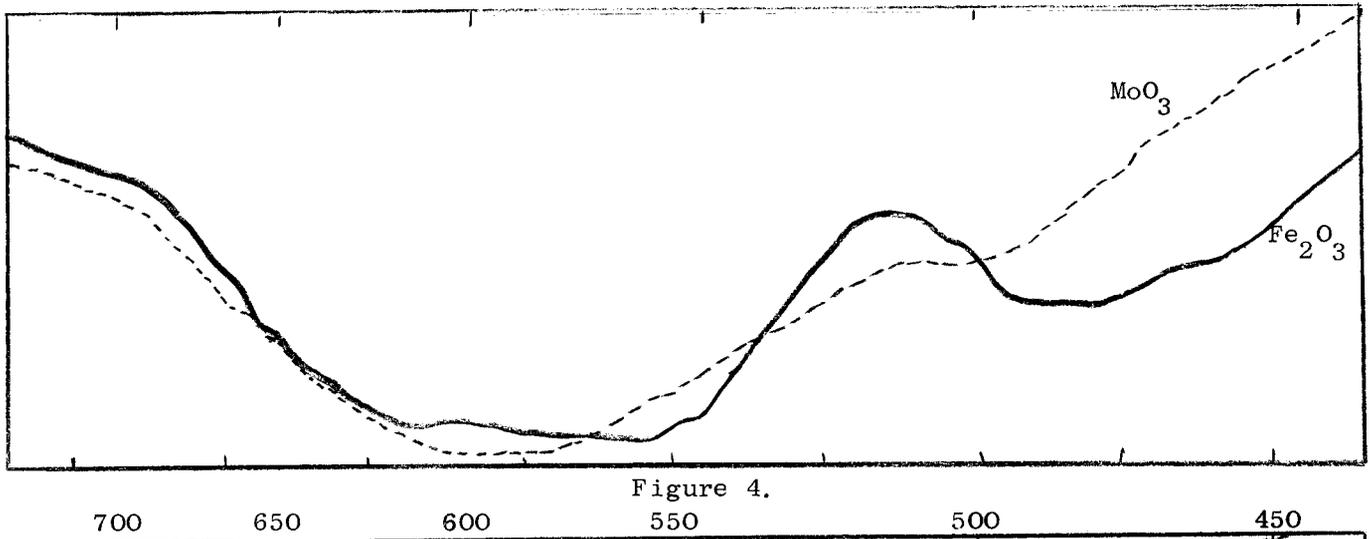


Figure 4.

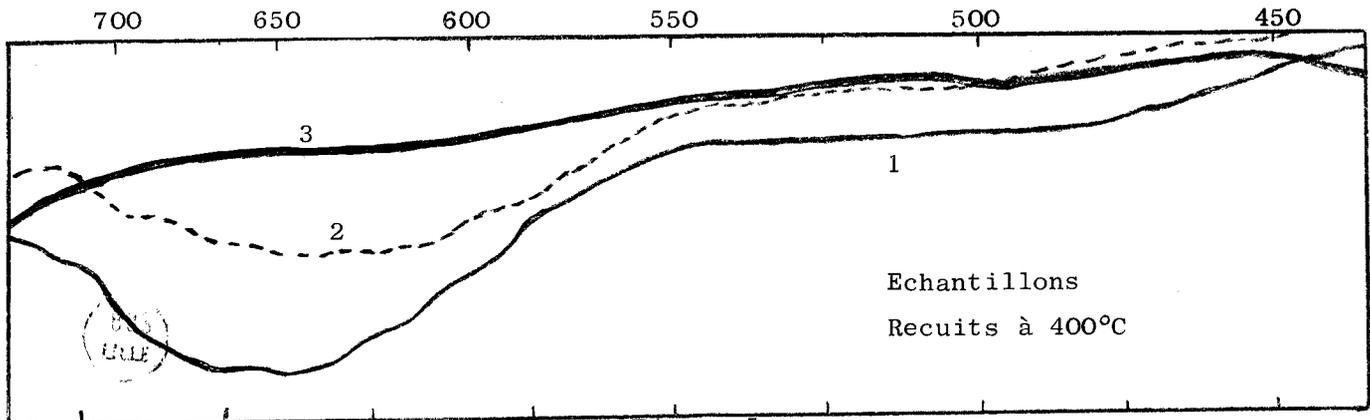


Figure 5.

Etude infra rouge

## ETUDE DES COMPOSES RECUITS A 110°C

Les spectres des composés recuits à 110°C pendant 6 heures présentent tous des bandes à  $3380\text{ cm}^{-1}$ ,  $3150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $1380\text{ cm}^{-1}$  (fig. 6 et 7)

Ces vibrations sont caractéristiques du mélange : nitrate ferrique ( $3250$  et  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) et paramolybdate d'ammonium ( $3140$ ,  $1620$  et  $1390\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci atteste la présence des réactifs initiaux dans les échantillons recuits à 110°C malgré les précautions observées lors de la préparation et notamment les nombreux lavages.

L'évolution des spectres en fonction de la température de recuit des catalyseurs nous permettra de confirmer la présence des produits de départ dans les échantillons chauffés à température inférieure à 300°C.

La vibration à  $755\text{ cm}^{-1}$  évolue jusqu'à  $820\text{ cm}^{-1}$  lorsque le rapport Mo/Mo+Fe passe de 75 à 22 % tandis que les bandes à 940 et  $600\text{ cm}^{-1}$  tendent à disparaître (fig. 2).

Nous avons déterminé sur trois composés particuliers l'évolution des spectres avec les températures de recuit.

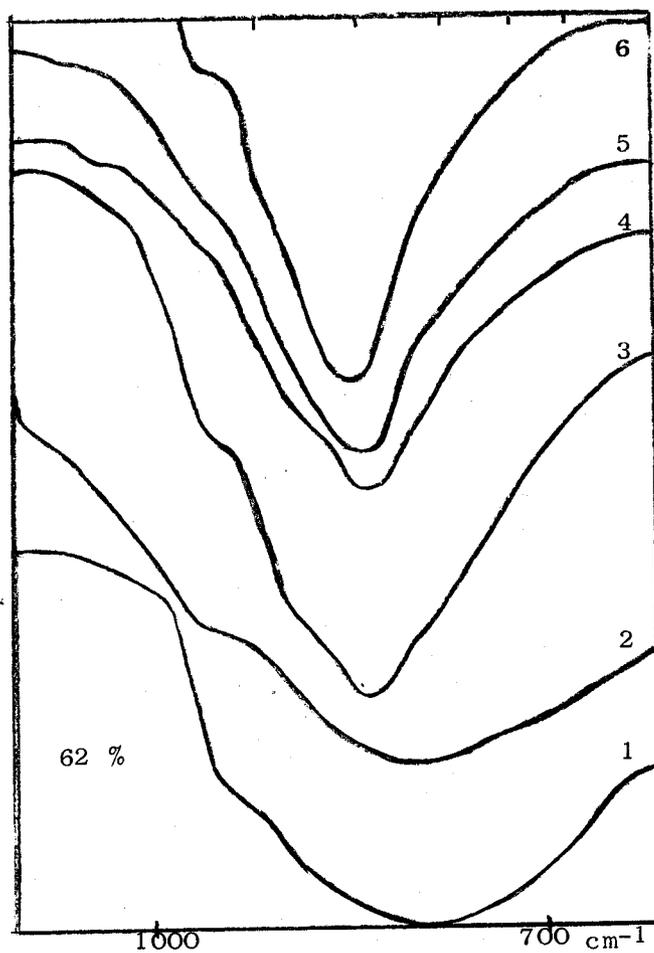
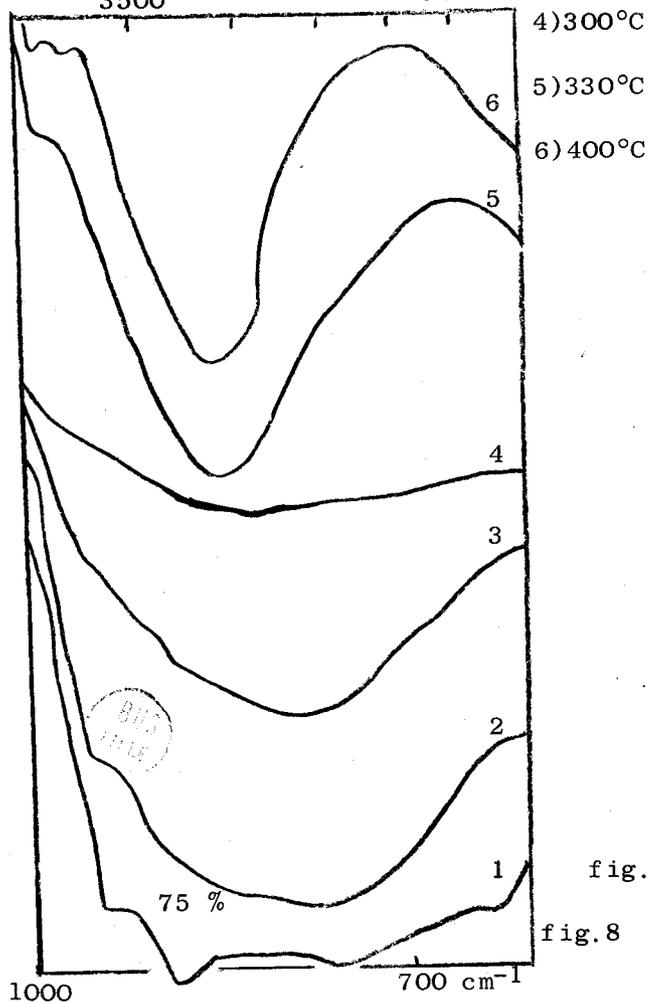
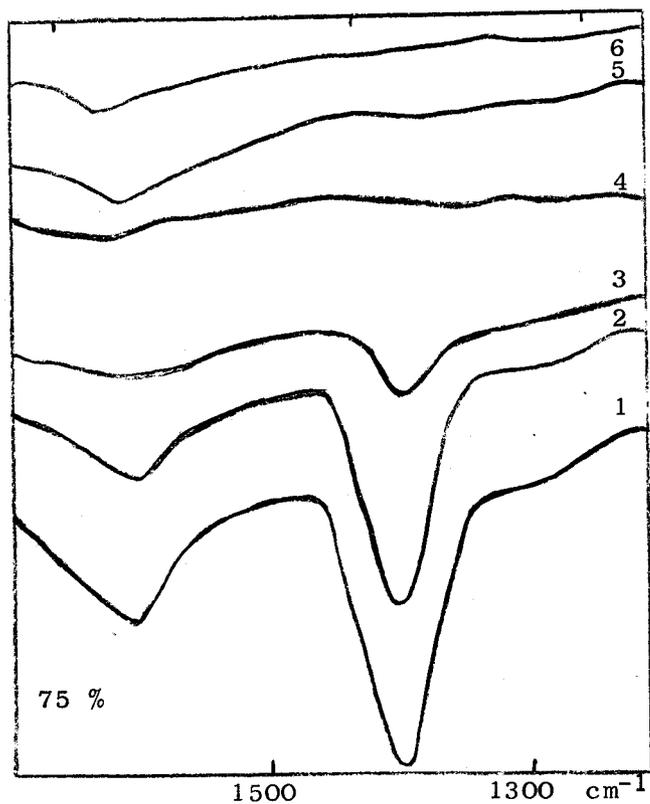
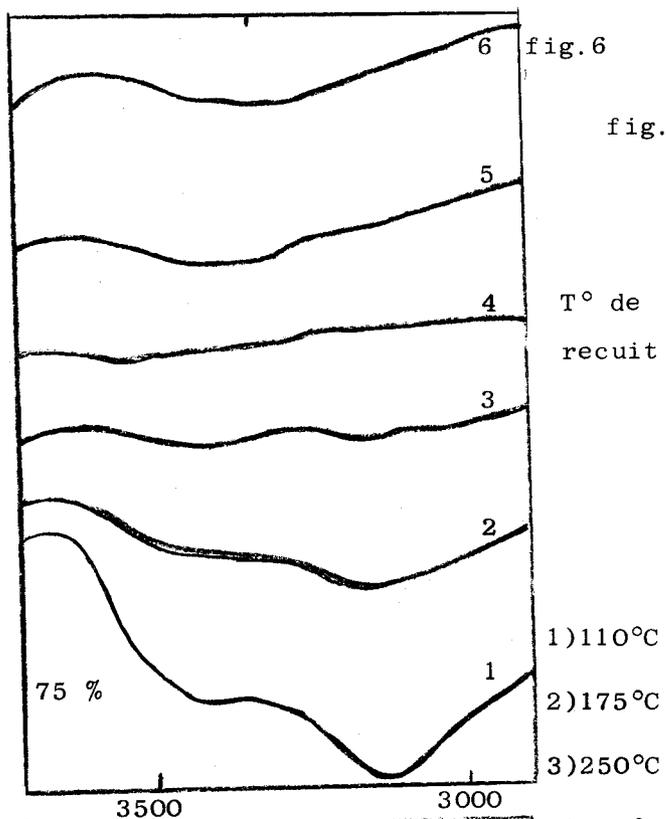
## EVOLUTION DES SPECTRES DES COMPOSES EN FONCTION DE LEURS TEMPERATURES DE RECUIT

L'étude IR des composés recuits 6 heures à 110°C, 175°C, 250°C, 300°C, 330°C et 400°C atteste la présence du nitrate ferrique et du paramolybdate d'ammonium dans les échantillons chauffés à températures inférieures à 300°C (fig. 8 et 9). Ces résultats seront confirmés par l'étude Raman.

Il faut noter que la présence du paramolybdate d'ammonium provoque l'apparition d'une bande très large dans le région 9 à  $16\mu$  qui est l'enveloppe des vibrations caractéristiques du composé à 75 % et de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_3\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

En résumé, l'étude infra rouge nous a permis :

- de situer les bandes les plus intenses du molybdate ferrique à  $955\text{ cm}^{-1}$  -  $840\text{ cm}^{-1}$
- d'identifier ainsi les phases  $\text{MoO}_3$  et molybdate ferrique dans les divers échantillons.
- d'affirmer la présence des réactifs initiaux dans les specimens recuits à température inférieure à 300°C.



## ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUE ET THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Ces deux techniques nous ont permis de déterminer les différents stades de l'évolution des composés en fonction de la température. Nous nous sommes surtout attachés aux échantillons recuits.

### APPAREILLAGE

#### a) Analyse thermogravimétrique

L'étude est effectuée à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. de conception bien connue. L'obtention de bons résultats nécessite toutefois d'utiliser le produit finement broyé et disposé en couche de faible épaisseur. De même la vitesse de chauffage doit être constante et suffisamment lente pour permettre d'approcher les conditions d'équilibre et de définir ainsi les différents stades de la réaction.

#### b) Analyse Thermique Différentielle

Nous avons utilisé l'appareil NETZCH, de conception générale classique mais qui permet toutefois de nombreux accommodements quant au programme de chauffe et de refroidissement et au dépôt des échantillons. Afin d'éviter une dérive de la ligne de base, les masses du produit référence et du produit échantillon sont prises dans un rapport inverse de celui des chaleurs spécifiques. Un compromis est aussi nécessaire entre un chauffage lent qui conduit à une courbe écrasée et des phénomènes pratiquement invisibles et un chauffage rapide qui donne un pic bien net mais décalé vers les températures élevées.

### RESULTATS.

Tous les composés présentent à l'A.T.D. des phénomènes identiques qui ne sont fonction que des réactifs initiaux : les courbes thermopondérale et thermique différentielle obtenues sont identiques à celles effectuées sur un mélange nitrate ferrique et paramolybdate d'ammonium (fig. 10).

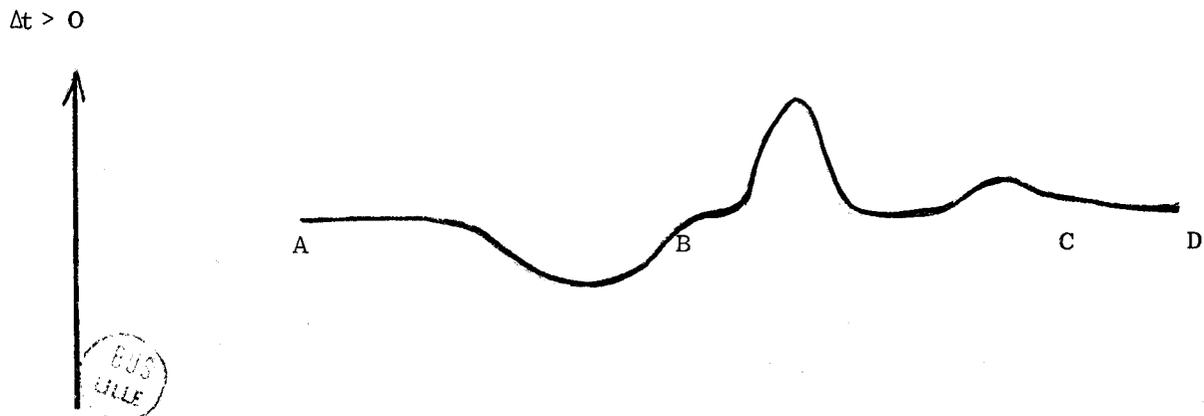
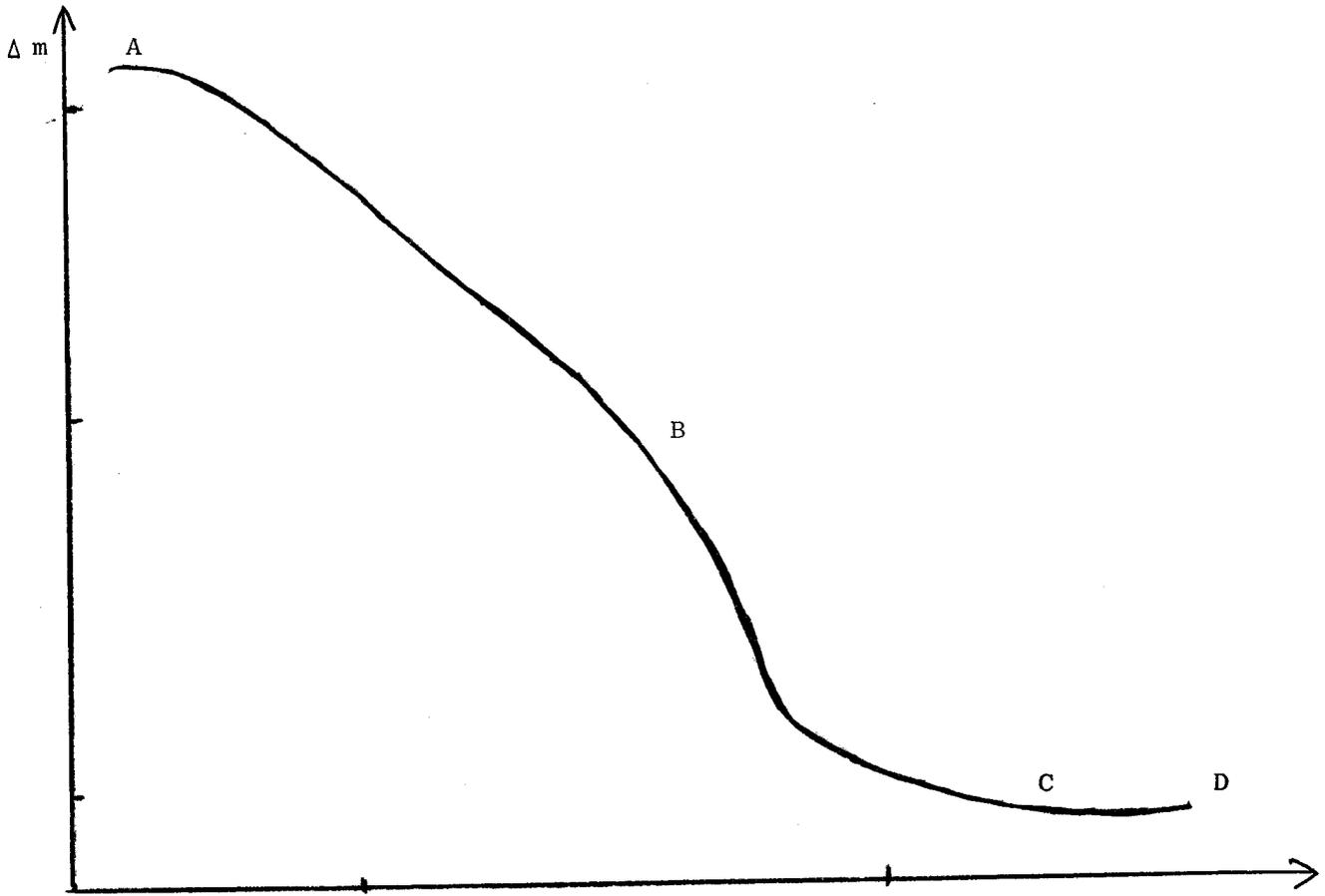


Figure 10 - A.T.G. et A.T.D.

L'étude par infra rouge a montré qu'après un recuit à 300°C, les composés identifiés (62 %, 75 %, 95 %) contiennent uniquement du molybdate ferrique et de l'oxyde de molybdène. Les produits de départ de la précipitation encore présents après un recuit à 110°C, évoluent donc vers ces deux derniers composés. Cette réaction s'accompagne de trois phénomènes thermiques, l'un endothermique aux environs de 160°C et deux autres exothermiques aux environs de 250°C et 340°C. L'analyse thermogravimétrique fait apparaître deux pertes de poids, d'ailleurs assez peu différenciées.

La simple décomposition thermique du paramolybdate d'ammonium étudié par FUNAKI et SEGAWA (10) et par DUPUIS et DUVAL (11) montre la complexité du phénomène. Nous ne nous sommes pas intéressés au mécanisme d'élimination des réactifs initiaux qui ne constituent en fait que les impuretés des échantillons préparés, mais nous avons vérifié les pertes de masse et confirmé les températures de chauffe nécessaires pour l'élimination des produits de départ.

#### MICROANALYSE PAR SONDE ELECTRONIQUE

Le but de l'étude est de déterminer la répartition du fer et du molybdène à la surface des grains du catalyseur. En effet, toute anomalie dans la concentration de surface des solides fausse l'interprétation des résultats relatifs à l'examen des propriétés superficielles et catalytiques. Il est donc intéressant d'obtenir pour chaque composé la distribution des concentrations métalliques superficielles, d'en déterminer les concentrations métalliques moyennes et enfin de les comparer aux concentrations métalliques massiques obtenues par analyse chimique théorique.

#### RAPPEL DU PRINCIPE DE LA MICROSONDE

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés, l'anticathode donne naissance à un rayonnement X caractéristique de ses constituants élémentaires. Il suffit de capter et d'enregistrer les radiations pour déterminer la composition chimique du très petit volume de matière irradié par le faisceau d'électrons.

## APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est une microsonde CAMECA M S 46. Le rayonnement X, émis par l'échantillon sous l'impact de la sonde électronique, est analysé par un dispositif composé de quatre spectromètres, dont deux peuvent être utilisés avec des porte-cristaux doubles interchangeables sous vide. La détection est assurée par un compteur à flux gazeux associé à un discriminateur électronique d'impulsions. Pour tracer la carte topographique d'un élément dans une surface suffisamment grande on emploie un système de balayage automatique de l'échantillon par la sonde. Le balayage synchronisé avec celui d'un tube cathodique à rémanence forme avec le signal fourni par le spectromètre, calé sur la raie d'un élément, l'image de la répartition de cet élément dans la zone explorée. Le balayage électronique provoque cependant une défocalisation du spectromètre ce qui nuit à la fidélité des résultats. Pour parer aux inconvénients ci-dessus exposés CAMECA a proposé un système original de balayage semi-électronique assurant une représentation exacte de la répartition des éléments sans défocaliser les spectromètres. Le balayage "ligne" se fait par déplacement rapide de l'impact du faisceau électronique suivant une droite perpendiculaire au plan du cercle de ROWLAND donc sans défocalisation. Le balayage "image" est effectué par translation lente de la surface de l'échantillon dans son propre plan et suivant une direction perpendiculaire à la précédente.

## ANALYSE QUANTITATIVE

Soit  $C_A$  la concentration massique de l'élément A dans une anticathode homogène complexe ABC... et  $k_A$  le rapport des intensités  $I_K^A$  et  $I_K^{|A|}$  de la raie  $K \alpha_1$  de A, engendrées respectivement par une anticathode complexe ABC... et par le témoin A pur.

En "première approximation", la concentration massique de l'élément A est égale au rapport des intensités de la raie caractéristique de A engendrées respectivement dans l'échantillon et le témoin pur

$$k_A = \frac{I_K^A}{I_K^{|A|}} = C_A$$

En "seconde approximation" la concentration mesurée  $k_A$  est une fonction homographique de la concentration  $C_A$

$$k_A = \frac{\alpha_A C_A}{\sum_i \alpha_i C_i}$$

Les valeurs des intensités qui entrent dans le rapport  $k_A$  défini ci-dessus sont les valeurs des intensités engendrées dans l'échantillon. Les intensités déterminées expérimentalement sont corrigées pour tenir compte des effets d'absorption, de fluorescence excitée par raie caractéristique et de fluorescence excitée par spectre continu.

#### MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

##### Préparation des échantillons.

La préparation des échantillons est effectuée suivant le processus :

- Enrobage de la poudre et des témoins dans l'araldite
- Enrobage des pastilles d'araldite dans une résine
- Polissage très léger au carbure de silicium ( $13\mu$ ) avec lubrification à l'alcool
- Polissages successifs à poudre de diamant ( $7\mu$ ,  $3\mu$  et  $1\mu$ )
- Métallisation par évaporation d'argent sous vide (épaisseur d'une centaine d'Angstroms).

##### Erreurs liées à la texture de l'échantillon

Echantillon et témoin doivent être situés à un niveau rigoureusement identique afin que les sources de rayons X soient exactement sur le cercle de focalisation des spectromètres. En outre la surface examinée doit être bien propre, soigneusement polie et rigoureusement horizontale pour être vraiment représentative de l'échantillon et pour éviter tout effet secondaire qui modifierait l'intensité X émise. Il est de ce fait impossible d'obtenir les conditions superficielles idéales dans le cas des poudres qui présentent par leur porosité des défauts de compacité inévitable. Il y a lieu de métalliser les échantillons non conducteurs, ainsi que les témoins, la métallisation permet en outre d'évacuer plus rapidement les calories donc d'éviter un échauffement de l'échantillon susceptible d'opérer une transformation des phases présentes.

### Conditions opératoires

Afin d'éviter la détérioration des échantillons, nous avons travaillé avec une tension d'accélération de 20 kilovolts et une intensité de sonde de 10 nanoampères, ce qui correspond à une pénétration approximative des électrons dans l'échantillon de  $1,5 \mu$ . L'impact de la sonde a généralement été un cercle de  $1 \mu$  de diamètre sauf dans quelques cas, qui seront précisés, où il a été porté à  $50 \mu$ . Les raies  $K \alpha_1$  du fer et  $L \alpha_1$  du molybdène ont été choisies, les cristaux analyseurs de l'appareil ne convenant pas pour la raie  $K \alpha_1$  de ce dernier élément.

### RESULTATS

#### Calculs de correction

- Choix des témoins.

Les catalyseurs pouvant être considérés dans une certaine mesure comme un mélange d'oxydes  $Fe_2O_3$  et  $MoO_3$ , les calculs de correction sont établis à partir des témoins suivants : fer et molybdène d'une part, oxydes  $Fe_2O_3$  et  $MoO_3$  d'autre part.

- Etude statistique du catalyseur

Sur chaque catalyseur, cent mesures différentes donnant les concentrations en molybdène et en fer sont effectuées et corrigées chacune séparément afin de pouvoir tracer l'histogramme du rapport atomique Mo/Fe.

- Correction d'absorption.

Toutes ces corrections sont effectuées suivant les méthodes de CASTAING (13) et PHILIBERT (14). Nous donnons toutefois à la constante de LENARD les valeurs préconisées par DUNCUMB et SHIELDS.

- Correction de fluorescence par raie caractéristique.

L'utilisation des raies  $K \alpha_1$  du fer et  $L \alpha_1$  du molybdène rend cette correction tout à fait négligeable.

- Correction de fluorescence par spectre continu.

C'est la plus délicate à résoudre et la plus controversée. Dans nos expériences l'effet dû à la fluorescence de fond continu est négligeable grâce à l'angle d'émergence des rayons X relativement faible (voisin de 18° sur la microsonde CAMECA) et au bon pouvoir de résolution du spectrographe.

- Erreurs instrumentales

Les erreurs sont de plusieurs types : statistiques (émission de photons), spectrales (bruit de fonds, superposition des raies, déplacement des raies)... Il convient d'y ajouter les erreurs liées à l'échantillon, au compteur et au faisceau électronique. Nous avons imposé des conditions expérimentales permettant de négliger ces divers paramètres. Par conséquent, seules les corrections d'absorption nécessitent un soin particulier dans cette étude.

Détermination des concentrations métalliques superficielles

Nous nous intéressons uniquement aux catalyseurs recuits à 330°C.

Les catalyseurs 2 et 5 donnent une courbe de répartition, du type de Gauss, très étroite (fig. 12). Nous tracerons ici les courbes obtenues avec les catalyseurs 2, 5, 6 (fig. 13) et 7 (fig. 16) qui sont les plus intéressants de l'étude.

Comparaison des concentrations métalliques superficielles avec les concentrations métalliques massiques (tableau III, fig. 11).

Cata. N°	Rapport global Mo/Fe (analyse chimique)		Rapport Mo/Fe (microsonde) témoins Fe et Mo		Diff.relat. en %	Rapport Mo/Fe (microsonde) témoins Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et MoO <sub>3</sub>		Diff.relat. en %
1	0,28	22 %	0,27		4	0,27		4
2	0,40	28 %	0,42		5	0,42		5
4	0,90	47 %	0,85		6	0,86		5
5	1,34	57 %	1,24		7,5	1,26		6
6	1,66	62 %	1,65		0,5	1,66		0
7	3	75 %	2,76		8	2,79		7

Tableau III.

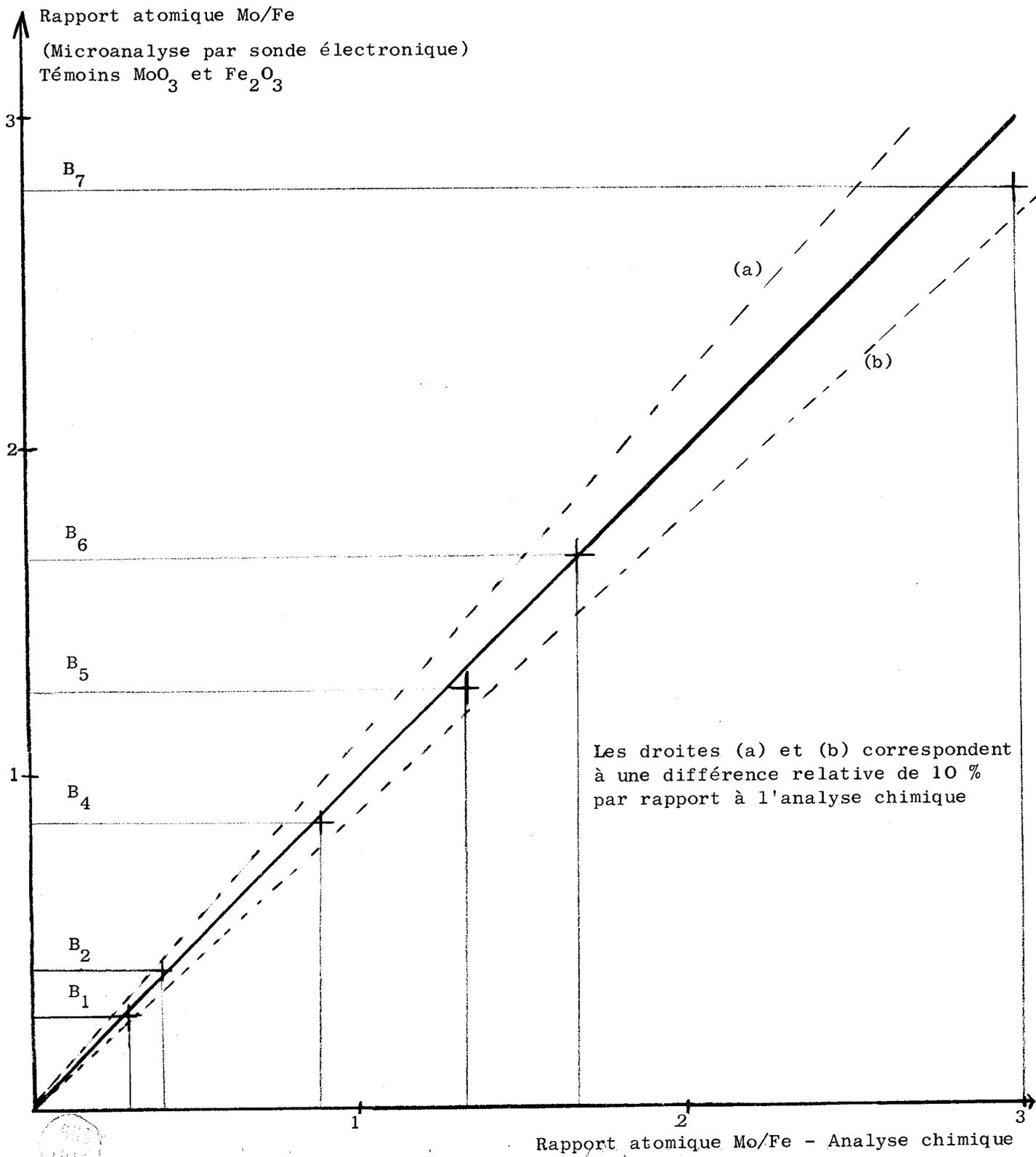
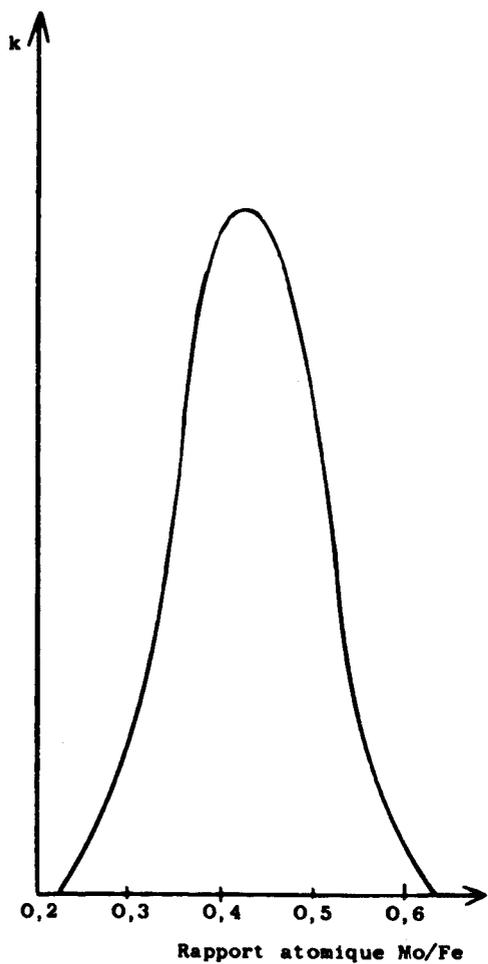
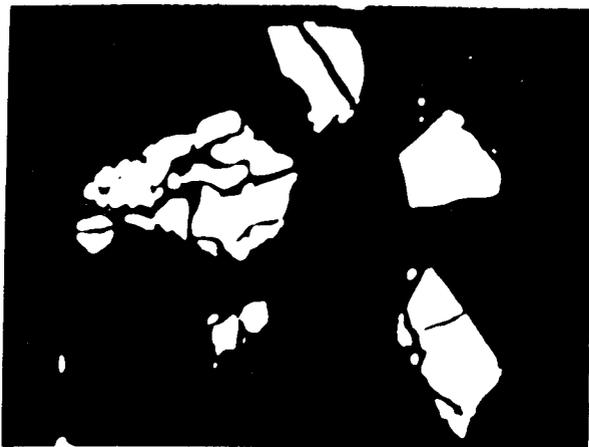
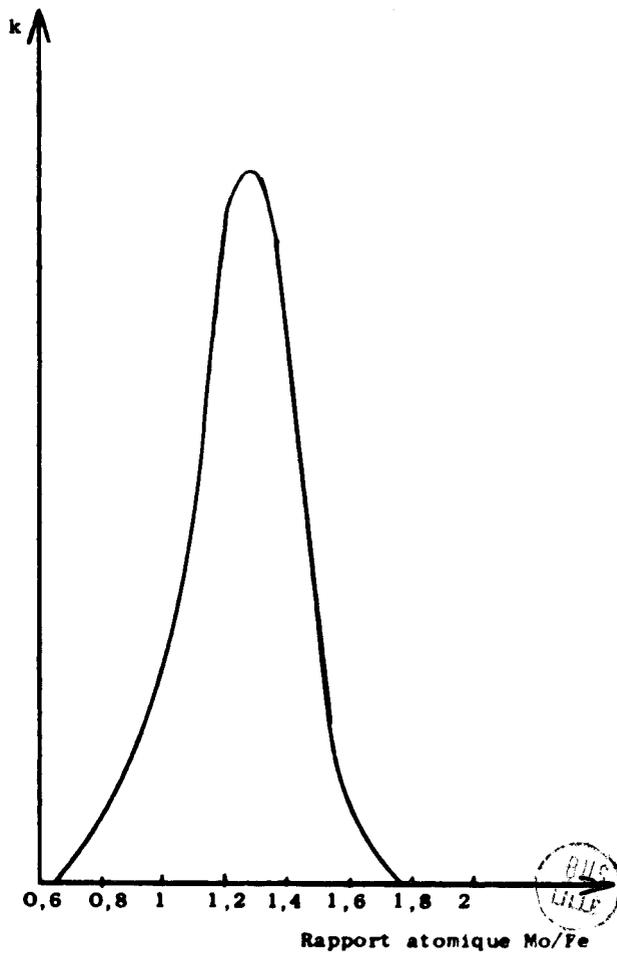


Figure 11.



Catalyseur B<sub>2</sub>  
Témoins MoO<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Catalyseur B<sub>5</sub>  
Témoins MoO<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figure 12

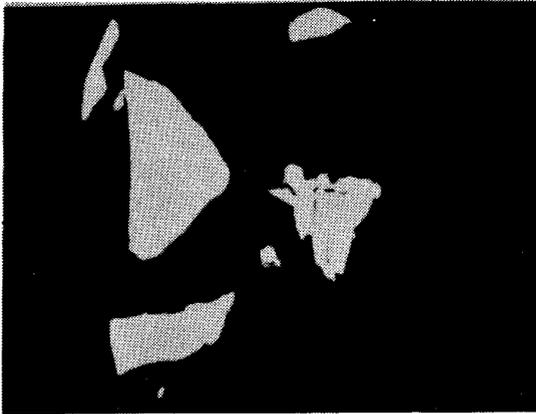


Image électronique

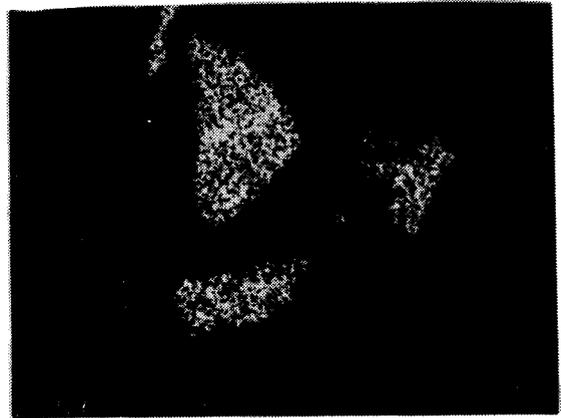


Image X du fer

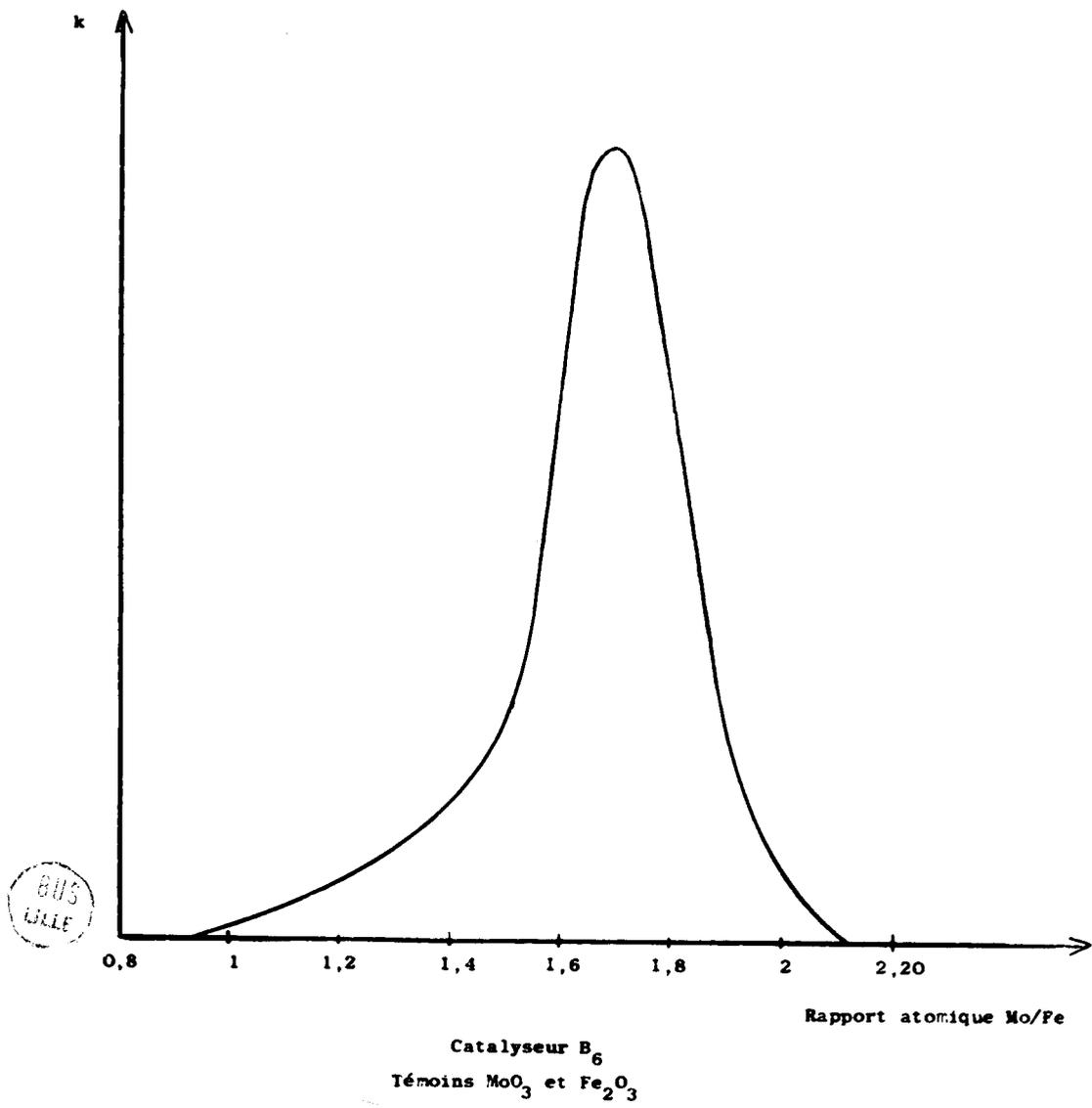


Figure 13

## INTERPRETATION DES RESULTATS

- La différence relative sur le rapport atomique Mo/Fe obtenu, soit par microanalyse par sonde électronique soit par analyse chimique, est au maximum de 7 %, ce qui représente une différence relative maximale de 3,5 % pour une concentration métallique massique. Ces résultats sont très satisfaisants pour une étude quantitative de poudres (15).

- Les témoins Fe et Mo et les corrections réalisées à partir de ces témoins donnent des résultats très légèrement inférieurs à ceux obtenus à partir des oxydes  $Fe_2O_3$  et  $MoO_3$ .

- L'histogramme par micron carré, des catalyseurs 1, 2, 4, 5 et 6 en fonction du rapport atomique Mo/Fe montre les différences de rapport atomique obtenues par volume irradié. Ces différences sont plus difficilement détectables sur les images X.

- Les images électroniques présentent un aspect semblable, elles permettent de situer la taille des grains entre 15 et 30  $\mu$ . Ces images et les courbes de répartition correspondantes permettent d'envisager les grains de catalyseurs formés par des agglomérats dont le rapport Mo/Fe varie d'une manière continue suivant une courbe du type de Gauss.

- Pour le catalyseur 7, il en va tout autrement et chaque grain, de taille moyenne 20  $\mu$ , se présente sous forme d'agglomérats de deux types différents (fig. 14). L'image électronique met en évidence des taches grisâtres que nous appellerons agglomérats du type I et des taches blanches, agglomérats du type II dont certaines ont des dimensions très nettement supérieures aux précédentes. Le même phénomène se trouve sur l'image X de répartition du fer et sur l'enregistrement des intensités respectives du fer et du molybdène (fig. 15) effectué suivant la ligne de balayage xy matérialisée sur la figure 14.

L'hétérogénéité des grains nous a conduit à travailler avec une sonde défocalisée d'un diamètre de 50  $\mu$ . Ceci nous permet d'obtenir les concentrations superficielles moyennes du Fe et du Mo par un nombre de tests relativement peu important (100 tests). Chaque type d'agglomérat est ensuite analysé avec une sonde focalisée de diamètre gaussien 1  $\mu$ . La répartition du rapport

atomique Mo/Fe est figurée par deux courbes de Gauss dont les moyennes statistiques ont respectivement les valeurs 4,24 et 1,69 pour les types I et II. Les agglomérats de type I présentent une concentration plus élevée en molybdène et un domaine de répartition du rapport Mo/Fe très large. L'étendue du domaine, pour le rapport Mo/Fe, peut s'expliquer par une participation de plusieurs agglomérats touchés par l'impact de la sonde.

Les agglomérats de type II, plus facilement analysés à cause de leurs dimensions, présentent un rapport atomique Mo/Fe moyen égal à 1,69. Cette valeur correspond, compte tenu des erreurs expérimentales, à celle de la phase molybdate ferrique.

#### Remarque

Pour suivre l'évolution de la sélectivité du catalyseur en fonction de la concentration en MoO<sub>3</sub>, nous avons été amenés à préparer le catalyseur 8 dont la concentration massique en MoO<sub>3</sub> est supérieure à 97 %. Son étude à la microsonde n'a pas été envisagée pour deux raisons. L'imprécision tout d'abord, du dosage chimique pour ce spécimen entraîne une variation trop grande du rapport atomique Mo/Fe. Ensuite l'analyse de petits précipités à base de fer dans une matrice très riche en oxyde MoO<sub>3</sub> implique des effets de fluorescence secondaire trop importants pour pouvoir prétendre à une analyse quantitative précise.

En résumé, la microanalyse par sonde électronique de catalyseurs Fe - Mo - O nous a permis :

- de vérifier que la concentration du Mo et du Fe en surface est identique aux concentrations massiques.
- d'affirmer l'étendue du rapport atomique Mo/Fe des différents catalyseurs préparés et en particulier pour le catalyseur 6 constitué par la phase ferrimolybdate identifiée par R X.
- de montrer l'existence de deux types d'agglomérats dans le catalyseur 7 de rapport atomique Mo/Fe = 3.

e<sup>-</sup>



20 μm

LILLE

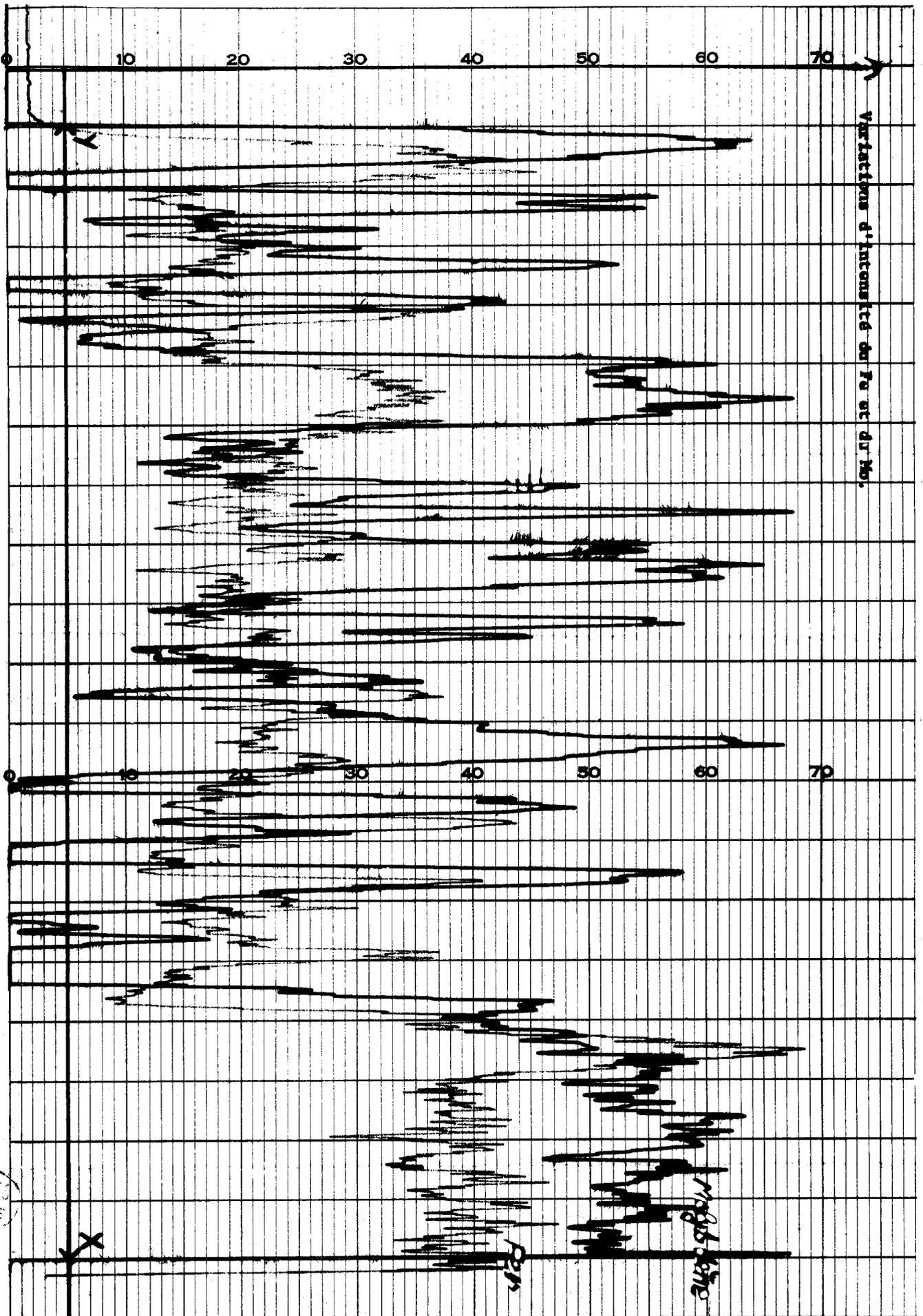


Fig. 15

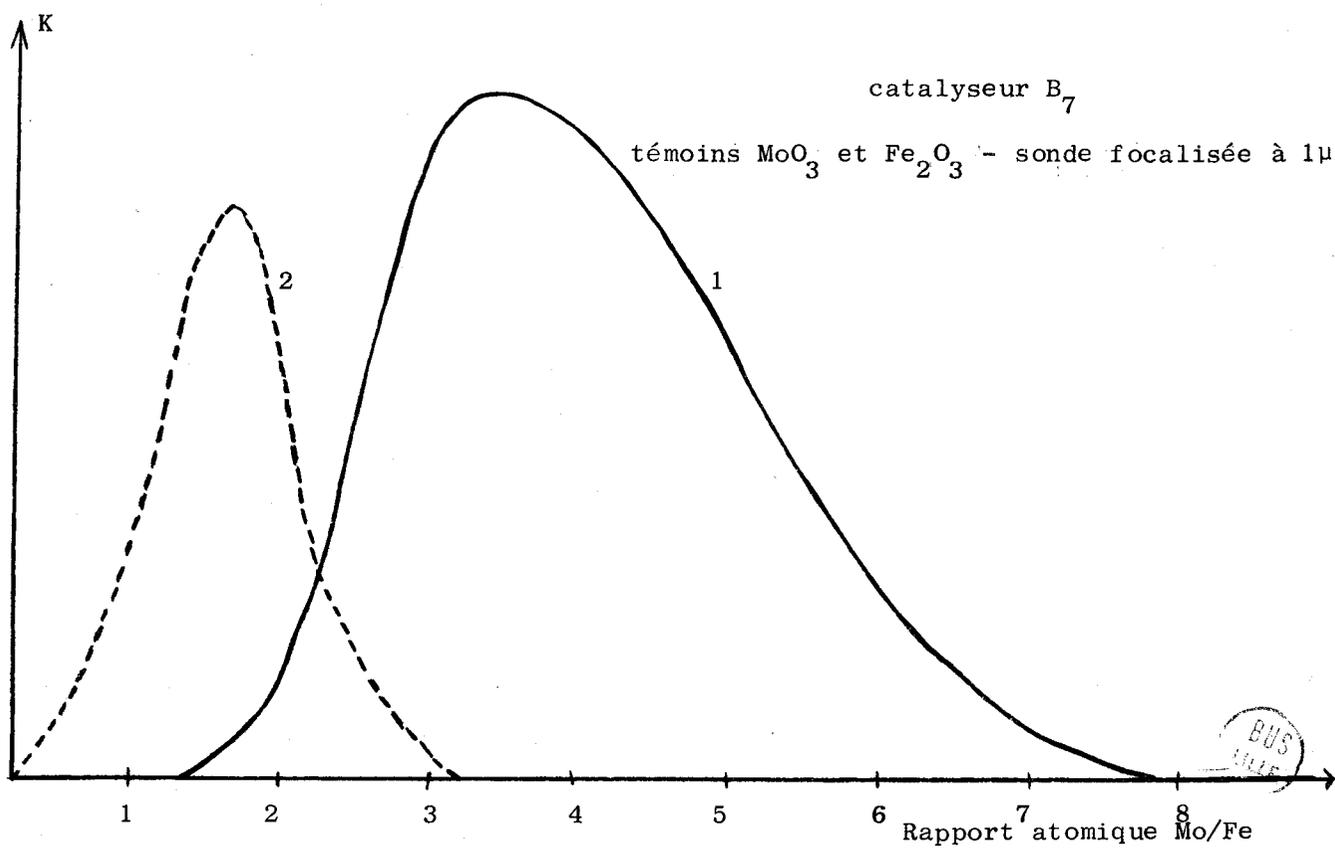
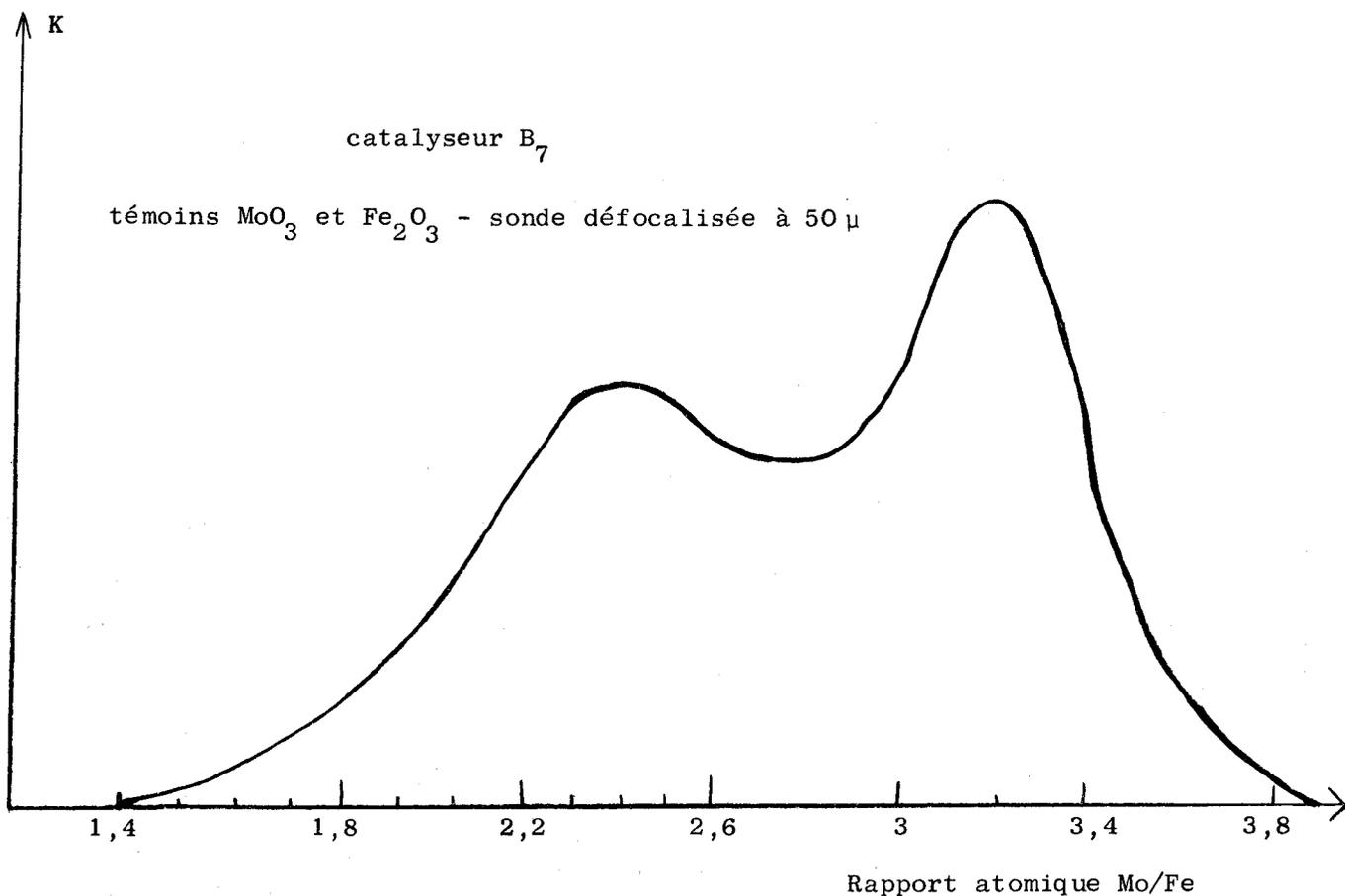


Figure 16. MICROANALYSE PAR SONDE ELECTRONIQUE

## ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN ET PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

### PRINCIPE ET APPAREILLAGE

L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde accompagné d'une dépolarisation partielle. L'analyse de la lumière diffusée par une substance transparente fait apparaître, en plus de la radiation excitatrice  $\nu_0$ , des radiations de plus faible intensité, de fréquences égales à  $\nu_0 \pm \nu_n$ , constituant "le spectre Raman". Seules les raies négatives ou "anti Stokes" sont utilisées car l'intensité des raies positives décroît exponentiellement en fonction de la fréquence.

Certaines vibrations sont "inactives" en IR et "actives" au Raman ou inversement, les deux méthodes apparaissent donc complémentaires.

La théorie de la spectroscopie Raman dans les solides est connue depuis longtemps, mais l'application pratique n'en est qu'à ses débuts. Le problème majeur consiste à isoler un monocristal du solide à étudier. La complexité structurale de nos composés ne nous a pas permis de dépasser le stade de l'interprétation qualitative.

La figure 17 donne le schéma de principe d'une installation classique d'enregistrement photoélectrique de spectre Raman (16). Elle comporte un laser à gaz He - Ne émettant la raie 6328 Å. Une platine de transfert, dont le rôle est particulièrement important, permet la concentration du faisceau laser dans l'échantillon. Le flux lumineux sortant du spectromètre est reçu par un photomultiplicateur et y engendre un signal électrique qui, amplifié, est appliqué à travers un filtre RC aux bornes d'un enregistreur ; le rôle du circuit RC est d'effectuer une intégration électrique.

### ETUDE DES COMPOSES RECUITS A 330°C

L'obtention des spectres Raman de composés solides sous forme de poudres nécessite des soins particuliers. Les manipulations s'effectuent en déposant directement le produit sur une platine en acier inox. En effet, la technique qui consiste à introduire quelques milligrammes de produit dans un capillaire en verre et à éclairer ensuite l'ensemble par le faisceau laser, laisse apparaître un pic très large à  $380 \text{ cm}^{-1}$  dû au capillaire vide.

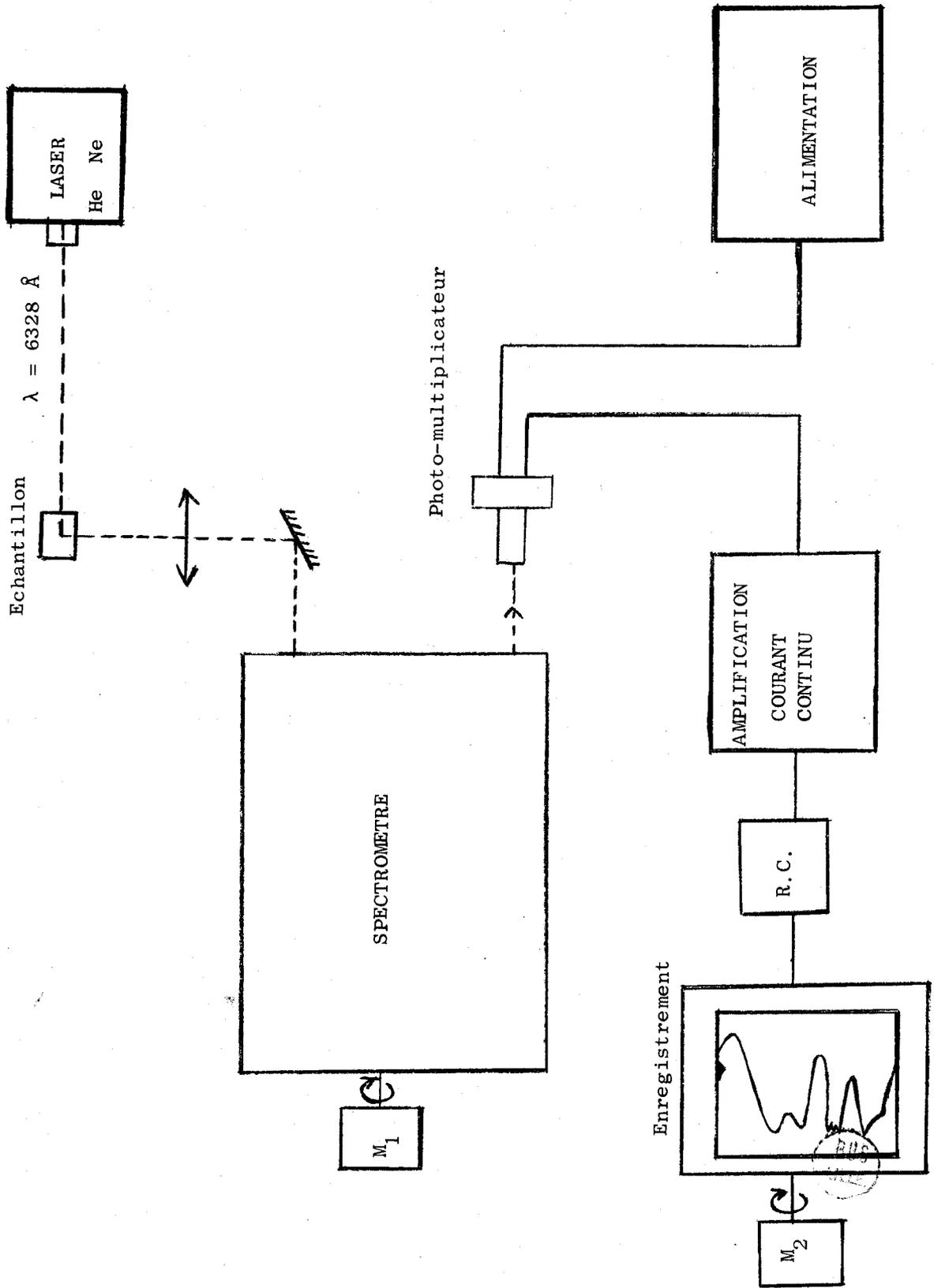


Figure 17 - Spectromètre photoélectrique Raman.

Le tableau IV confirme l'absence des raies du paramolybdate d'ammonium et du nitrate ferrique dans les échantillons recuits à 330°C.

L'absence de spectres pour les composés 47 %, 28 %, 22 % peut s'expliquer par la couleur très foncée des poudres, qui absorbent par conséquent la majeure partie de la lumière. L'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sous forme d'une poudre noire rougeâtre très opaque à la lumière, ne présente pas non plus de spectre. Nous avons toutefois relevé un phénomène de fluorescence dû sans doute à la conservation du produit dans un flacon en polyéthylène.

L'étude des composés 95 %, 75 %, 62 % et 57 % fait apparaître des raies caractéristiques de  $\text{MoO}_3$  à  $670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $830 \text{ cm}^{-1}$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Elles sont très intenses pour le composé 95 %, moyennes pour le 75 % et deviennent très faibles pour le 62 et le 57 % où la raie à  $670 \text{ cm}^{-1}$  n'existe plus. Ces deux derniers échantillons présentent trois nouvelles raies, une assez faible à  $935 \text{ cm}^{-1}$  et deux autres plus intenses à  $975$  et  $787 \text{ cm}^{-1}$  que nous devons attribuer au molybdate ferrique. Les rapports des intensités des raies des diverses phases confirment ces résultats, compte tenu des incertitudes expérimentales surtout dues à la nature des solides étudiés.

Cette étude permet, outre la détermination des raies Raman du molybdate ferrique, de mettre en évidence l'existence d'une faible quantité de  $\text{MoO}_3$  dans les composés 62 % et 57 %. Les études par RX ou Infra-Rouge n'avaient pas permis de déceler ces traces.

#### RECHERCHE DU RAPPORT ATOMIQUE Mo/Fe DANS LE MOLYBDATE FERRIQUE PREPARE.

Les travaux de JONES et MILNE (7) et l'analogie des clichés X entre le composé 62 % et un ferrimolybdite naturel nous permettent d'envisager le molybdate préparé sous la forme  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_{3+x}$  (x pouvant être à priori positif ou négatif). Nous avons cherché à déterminer la valeur de x ainsi que le pourcentage molaire ou pondéral de  $\text{MoO}_3$  dans le composé 62 %.

La méthode utilisée, qui s'applique parfaitement aux liquides présente plusieurs incertitudes dès qu'il s'agit de solides sous forme de poudres. Il est cependant possible d'obtenir l'ordre de grandeur de x.

Echantillon	Raies (en $\text{cm}^{-1}$ )											
	int.	int.	int.	int.	int.	int.	int.	moy.	int.	int.		
$\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_3$ 95 % 75 % 62 % 57 % 47 % 28 % 22 %	514									1057	1065	
		670	830			888	895	937				
		670	785	828					1000			
		665	780	825				faible	970	1000		
			787	830					935	975	1000	
			789	830					930	975	1000	

Tableau IV.

507  
LILLE

La théorie de la spectroscopie Raman permet de considérer la hauteur des pics comme proportionnelle à la concentration molaire des différents constituants. En effet, à flux lumineux constant, la concentration en moles est proportionnelle au nombre de vibreurs existant dans le milieu, lui-même proportionnel à la hauteur des pics enregistrés.

L'analyse des composés 62 % et 75 % est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales, cependant il est nécessaire de travailler avec une fente 8/8 dans le premier cas et 6/6 dans le second. Les corrections sont effectuées en prenant comme référence le pic à 830 ou à 1000  $\text{cm}^{-1}$  de l'oxyde de molybdène. La première approximation consiste à supposer identiques les corrections sur l'oxyde de molybdène et sur le molybdate ferrique.

Toutefois afin d'éviter l'erreur due aux différentes concentrations en molybdate ferrique et en  $\text{MoO}_3$  dans les deux échantillons, nous avons introduit deux coefficients de correction d'absorption :

$\alpha$  relatif à l'échantillon 75 %

$\beta$  relatif à l'échantillon 62 %

Echantillon (Mo/Mo+Fe)	Concentration molaire en $\text{MoO}_3$	Concentration molaire en molybdate ferrique
75 %	$c'$	$d'$
62 %	$c''$	$d''$

conditions opératoires	composé	calibre	Intensité des raies	
			1200 $\text{cm}^{-1}$	787 $\text{cm}^{-1}$
Fente 6/6	$\text{MoO}_3$ seul	1	2,6 ( $k_1^0$ )	
	75 %	x 10	3 ( $k_1'$ )	2,4 ( $k_2'$ )
Fente 8/8	$\text{MoO}_3$ seul	1	3,8 ( $k_1$ )	
	62 %	x 10	1,7 ( $k_1''$ )	17,5 ( $k_2''$ )

Pour la correction due au changement de fente, nous admettons que le rapport  $\frac{k_2^0}{k_2}$  relatif au molybdate ferrique, est égal au rapport  $\frac{k_1^0}{k_1}$  relatif à  $\text{MoO}_3$ .

Les concentrations peuvent alors s'écrire :

$$\frac{c'}{c''} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{k_1'}{k_1''} \cdot \frac{k_1^0}{k_1} \quad \text{d'où} \quad \frac{c'}{d'} = \frac{K'}{K''} \cdot \frac{c''}{d''}$$

$$\frac{d'}{d''} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{k_2'}{k_2''} \cdot \frac{k_2^0}{k_2} \quad \text{avec} \quad K' = \frac{k_1'}{k_2'} \quad \text{et} \quad K'' = \frac{k_1''}{k_2''}$$

Nous disposons alors de trois équations à 3 inconnues :

$$- c''/d'' = K''/K' \quad \text{avec} \quad K'' = k_1''/k_2'' \quad \text{et} \quad K' = k_1'/k_2' \quad (c' = 1 - d' \text{ et } c'' = 1 - d'')$$

$$- 62,5/100 = (c'' + d'/3 + x)/(c'' + d''(5 + x))$$

$$- 75/100 = (c' + d'(3+x))/(c' + d'(5 + x))$$

$$\text{soit } x = (0,333 - 3 k''/K') / 1 - K''/K'$$

Nous obtenons  $x = 0,11$  d'où un rapport atomique Mo/Fe dans le molybdate ferrique voisin de 1,55 et un pourcentage pondéral en  $\text{MoO}_3$  de l'ordre de 5 %.

Il ne faut pas considérer ces 5 % comme une valeur précise mais comme un ordre de grandeur. Cependant en considérant une incertitude relative de 10 % sur le rapport  $K''/K'$  qui est la principale source d'erreur et compte tenu des incertitudes sur les rapports atomiques des composés,  $x$  reste une valeur positive. Nous pouvons par conséquent conclure à un excès d'atomes Mo et O dans la maille du molybdate ferrique.

En résumé, l'étude par spectroscopie Raman nous a permis de déceler la présence de  $\text{MoO}_3$  dans le composé 62 %, de déterminer les raies caractéristiques du molybdate ferrique et de montrer la présence d'un excès d'ions  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans le réseau cristallin. La phase molybdate ferrique est mise en évidence dans les échantillons 75, 62, 57 et 47 %.

Le calcul précis du rapport atomique Mo/Fe du molybdate ferrique mélangé à  $\text{MoO}_3$  nécessite un travail beaucoup plus important à partir de monocristaux de  $\text{MoO}_3$ , de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de molybdate ferrique.

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

L'étude par R.P.E., réalisée sur appareil BECKMANN, à basse température et à l'ambiante, fait apparaître un signal important à  $g = 2,018$  pour le composé 62 %. Par contre le composé 28 %, 330°C donne un spectre monotone. PERNICONE (17) signale, quant à lui, une intensité de signal maximale pour un rapport atomique en Mo/Mo+Fe égal à 63 %.

CHAPITRE II

ETUDE TEXTURALE



## A - MOYENS D'ETUDE

Les méthodes et les techniques de mesure des surfaces spécifiques sont très variées et bien souvent controversées. Nous nous sommes proposés l'étude de la texture des composés à partir de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide par mesure volumétrique des quantités fixées. Nous avons utilisé deux appareils semi automatiques, le BETOGRAPH (MAT) et le SORPTOMATIC (CARLO ERBA) mais il nous a semblé nécessaire de les tester en comparant leurs résultats avec ceux donnés par un appareillage classique en verre.

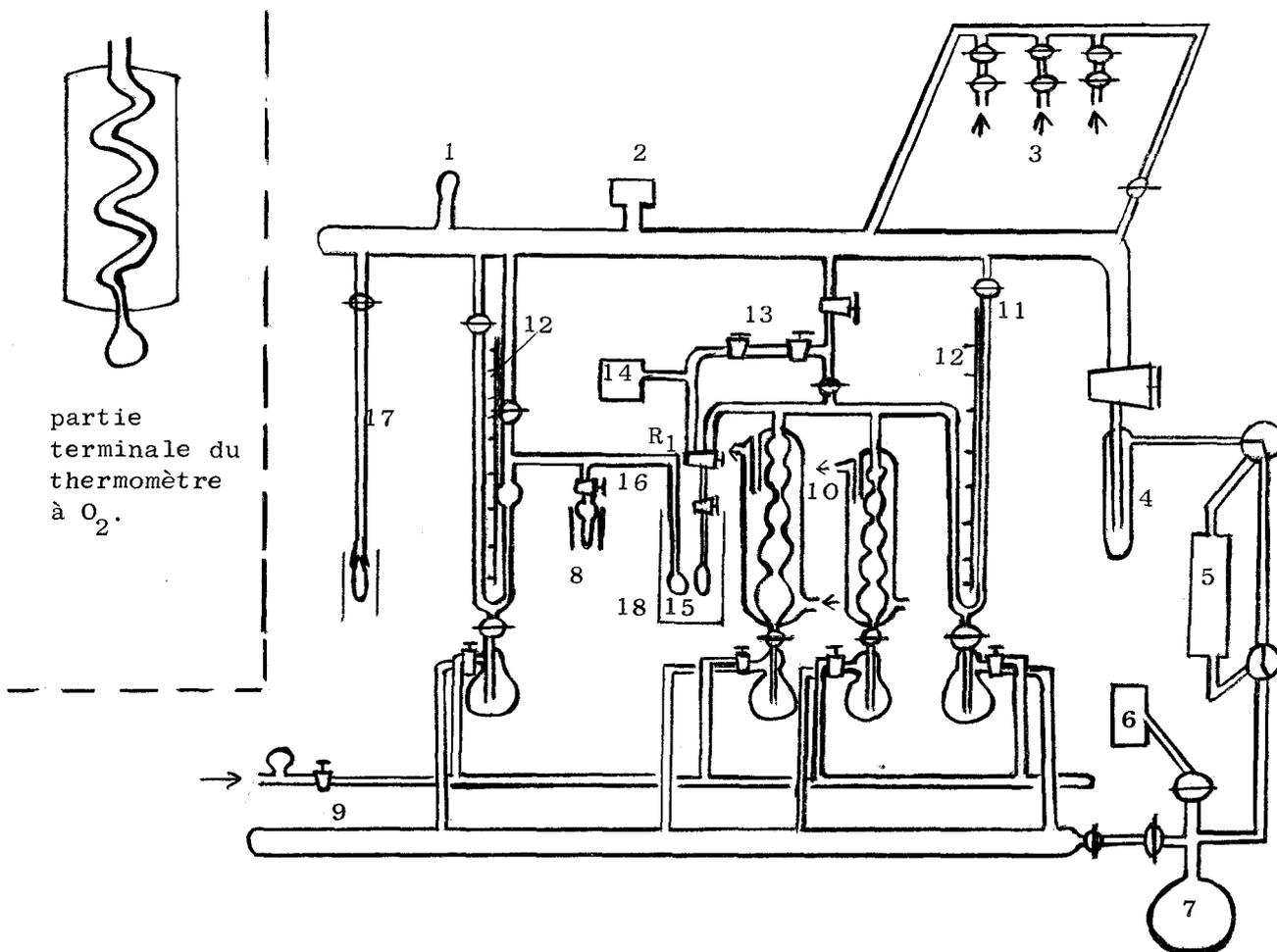
### REALISATION DE L'APPAREILLAGE CLASSIQUE - MODE OPERATOIRE.

Le principe de cet appareil est bien connu, néanmoins sa réalisation est très délicate. Nous en donnerons une description sommaire, en insistant seulement sur quelques détails particuliers (fig. 18).

L'ampoule d'adsorption est conçue de façon à éliminer le plus possible l'espacement "mort" non rempli par l'échantillon. un robinet à vide permet d'isoler le composé dégazé.

Le Dewar est maintenu à un niveau constant par un dispositif à électrovanne, muni d'une sonde et d'une réserve à azote liquide. Un écoulement d'azote gazeux, purifié, permet de limiter la condensation d'oxygène atmosphérique et d'homogénéiser la température du bain.

Le thermomètre à oxygène qui permet la mesure et le contrôle de la température de l'échantillon durant l'expérience possède une partie terminale en forme de boule. L'organe détecteur est situé exactement à la hauteur de l'échantillon, il est surmonté d'une gaine sous vide afin d'éviter les effets d'hétérogénéité de température (fig. 18). L'oxygène est produit par décomposition de permanganate de potassium très pur, sous vide à 300°C. Le volume de



- |                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1 - Manomètre à ionisation  | 9 - Air comprimé           |
| 2 - Jauge Mac Leod          | 10 - Burette à boules      |
| 3 - Arrivée des gaz         | 11 - Manomètre à mercure   |
| 4 - Piège à azote liquide   | 12 - Règle graduée         |
| 5 - Pompe à diffusion de Hg | 13 - Microdoseur           |
| 6 - Pompe à palettes        | 14 - Jauge de Mac Leod     |
| 7 - Réserve de vide         | 15 - Cellule               |
| 8 - Production d'oxygène    | 16 - Thermomètre à oxygène |
|                             | 17 - Rampe de dégazage.    |

Figure 18 - Schéma de l'appareillage classique de mesure de surface spécifique.

l'ampoule est augmenté d'une cavité qui permet l'arrêt de l'alimentation en oxygène, sans risque de surpression même si la réaction n'est pas tout à fait terminée. La présence dans l'oxygène de gaz moins condensables est détectée par le dispositif figuré sur la partie droite du manomètre.

Les burettes à boules et le microdoseur sont étalonnés par pesées de mercure. Les burettes sont thermostatées au 1/10 de degré par circulation d'eau.

La mesure des pressions est effectuée à l'aide d'un cathétomètre au 1/10 de mm. Une jauge de MacLeod est utilisée pour la détermination des petites surfaces spécifiques à l'aide de Krypton.

Le groupe de pompage, constitué par une pompe à palettes à deux étages et une pompe à diffusion de mercure permet d'obtenir un vide de  $10^{-4}$  Torr mesuré à la jauge à ionisation. L'installation de dégazage reliée au circuit de vide comprend deux fours régulés aux températures désirées.

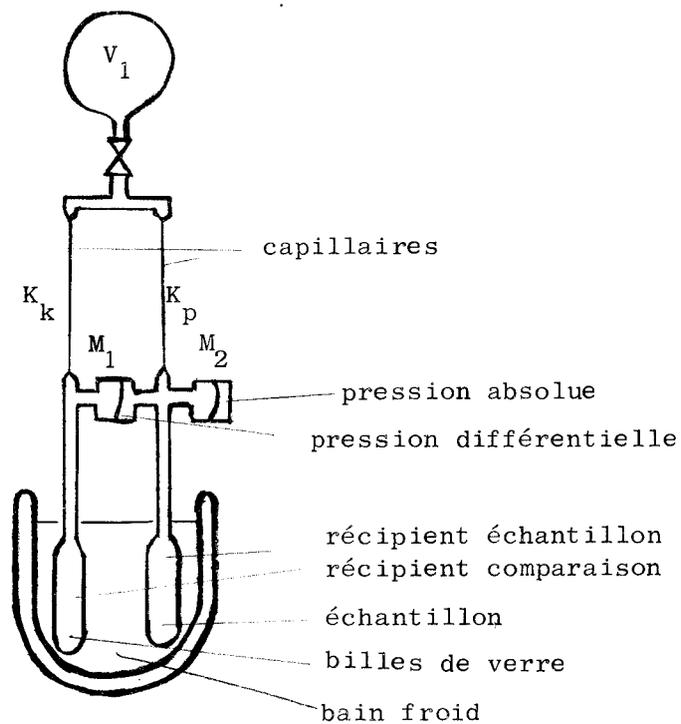
Les divers gaz utilisés ont une pureté supérieure ou égale à 99,995 %. Les seules traces d'oxygène ou d'eau décelées sont inférieures à cinq parties par million en volume. Il était donc justifié de procéder uniquement au séchage des gaz.

Le tracé d'une isotherme d'adsorption-désorption nécessite de déterminer le volume de gaz adsorbé ou désorbé à différentes pressions d'équilibres, la température étant maintenue constante. Malgré les nombreuses controverses nous avons adopté la théorie B.E.T. (20) pour le calcul des surfaces spécifiques.

#### PRINCIPE DU BETOGRAPH

Un gaz qui s'écoule à travers un capillaire très long et étroit d'un grand réservoir  $V_1$  dans un récipient  $V_2$  préalablement vide entraîne une augmentation de la pression dans  $V_2$  proportionnelle au temps et ceci pendant une période assez longue. Il est cependant nécessaire que la pression  $P_1$  dans  $V_1$  soit constante et que la variation de la pression  $P_2$  soit suivie avec un manomètre dont la variation de volume soit négligeable pendant la mesure (fig. 19).

L'appareil conçu par le docteur E.G. SCHLOSSER a été réalisé commercialement par ATLAS WERKE.



Vue schématique de l'appareil

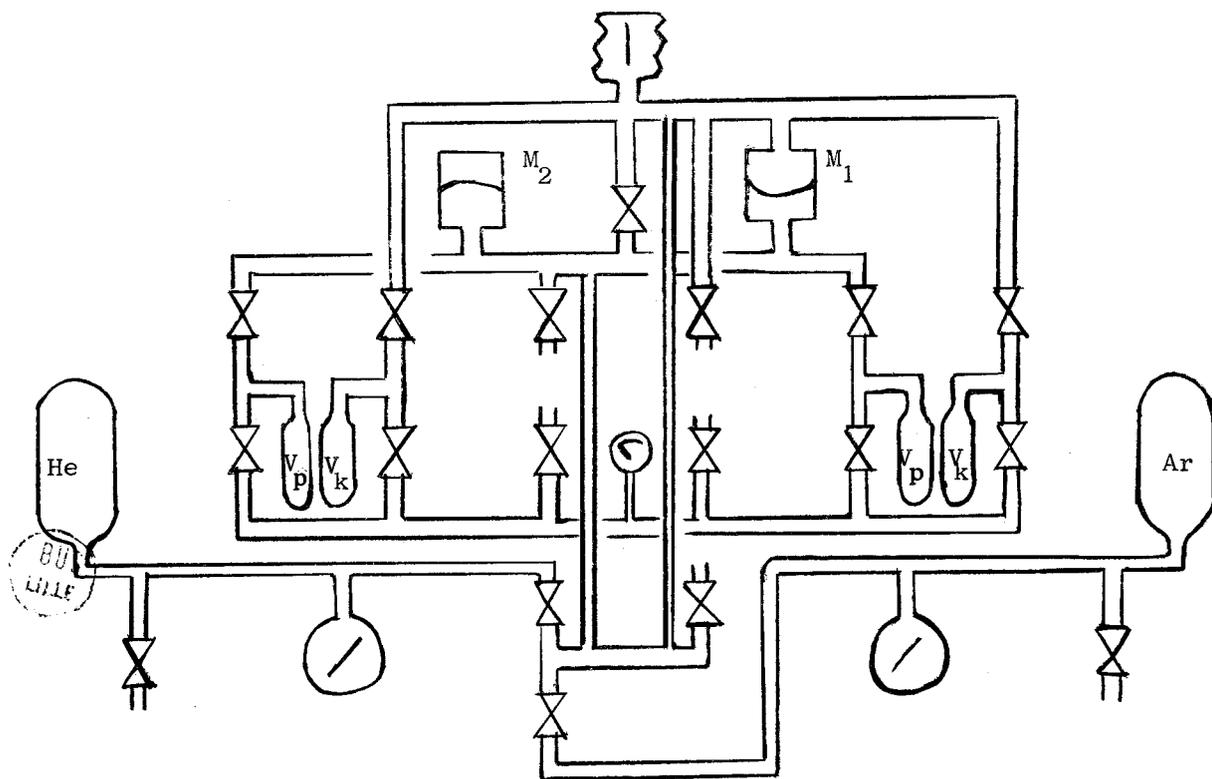


Figure 19 - BETOGRAPH.

Le gaz passe du réservoir  $V_1$  dans le récipient à échantillon  $V_p$  et dans le récipient de compensation  $V_k$  en traversant simultanément et avec le même débit les deux capillaires semblables  $K_p$  et  $K_k$ . Les deux récipients  $V_p$  et  $V_k$  sont identiques et situés dans un bain réfrigérant à la température  $T_k$ . Le récipient  $V_p$  contient l'échantillon à examiner  $V$ ; le récipient  $V_k$  et les corps de comparaison  $V'$  ont une aire superficielle négligeable. Les volumes de l'échantillon et des corps de comparaison sont identiques. Le manomètre  $M_1$  dont la variation de volume est négligeable pendant la mesure, indique la différence de pression  $\Delta p$  entre les récipients  $V_k$  et  $V_p$ . Le manomètre  $M_2$  permet d'obtenir la pression absolue  $P_p$  dans le récipient de l'échantillon.

### Théorie de l'appareillage.

Le but des considérations théoriques est de déterminer la relation qui existe entre la quantité de gaz adsorbé  $v$  par l'échantillon et la différence de pression  $\Delta P$ . L'appareil permet de vérifier la relation :

$$P_p \frac{T_n}{P_n} \left( \frac{V_2 - V}{T_k} + \frac{V_3}{T} \right) + v = p_v \frac{T_n}{P_n} \left( \frac{V_2 - V}{T_k} + \frac{V_3}{T} \right)$$

avec  $T$  : la température ambiante et  $P_v$  : la pression dans le comportement compensation.  $V_3$  est le volume des tubulures de liaison.

$$\text{Soit } v = C \cdot \Delta P \text{ avec } \Delta P = P_v - P_p \text{ et } C = \frac{T_n}{P_n} \frac{V_2 - V}{T_k} + \frac{V_3}{T}$$

Le tracé de la droite  $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{P}{P_0 - P} = f(P)$  permet d'obtenir la surface spécifique  $F$  du composé. Soit  $y_0$  l'ordonnée à l'origine de la droite,  $m$  la pente et  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Conformément à la méthode B.E.T., il apparaît  $F = K/G(y_0 + P_0 m)$ , où  $G$  représente le poids de l'échantillon utilisé,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $v_0$  le volume molaire du gaz utilisé et  $f$  l'aire occupée par une molécule de gaz.  $C$  a été défini précédemment.  $K$  égal à  $NfC/v_0$  s'exprime en  $m^2 \text{ Torr}^{-1}$ .

### Etalonnage

De très nombreux essais permettent de situer l'erreur globale sur la mesure à  $\pm 2\%$ .

## TECHNIQUE DU SORPTOMATIC

### Technique

La technique utilisée est du type volumétrique statique. Les volumes de gaz adsorbés ou désorbés sont calculés par mesure de la variation de pression résultant de l'adsorption ou de la désorption d'une partie d'un volume connu d'azote.

### Description d'un cycle adsorption-désorption

L'échantillon dégazé est placé dans la cellule de mesure à la température de l'azote liquide et à la pression de travail désirée (fig. 20).

Le cycle d'adsorption se divise en trois phases : remplissage de la chambre, introduction d'azote dans la cellule de mesure et enfin adsorption pendant un temps prédéterminé. Après cette période une nouvelle injection a lieu et le cycle recommence. Un enregistreur permet de suivre toutes les variations de pression à l'intérieur de la cellule de mesure. Lorsque le nombre d'introductions atteint la valeur fixée par l'opérateur la désorption commence automatiquement.

Celle-ci se décompose en deux étapes : établissement du vide dans la chambre puis début de la désorption durant un temps préalablement établi.

### Théorie de l'appareil

#### Cas de l'adsorption

Soient  $V_1$  le volume d'azote introduit dans la burette à chaque injection,  $V_S$  le volume mécanique de la chambre (17,081 cm<sup>3</sup>),  $P_e$  la pression de travail choisie et  $t$  la température du circuit d'introduction automatique (37°C)

$$V_i = V_S \times P_e / 760 \times 273 / 273 + t \quad \text{soit} \quad V_i = V_S \times P_e \times K.$$

Les volumes d'azote  $V_g$  non adsorbés sont déterminés à partir d'un étalonnage de la burette, ils se présentent sous la forme  $V_g = \alpha p_A - \beta$  ( $\alpha$  et  $\beta$  étant des constantes). Avec  $g$  la masse d'échantillon utilisé et  $p$  la pression de vapeur saturante de l'azote à la température de l'expérience, l'isotherme d'adsorption qui nécessite une vingtaine de points est obtenue par la relation :

$$\left| \frac{P_A}{P_0} \right| V_i - \left| \frac{V_g}{g} \right| V_a = V_i - V_g \left| \frac{V_a}{g} \right| \frac{P_a}{P_0}$$

Schéma de l'appareil

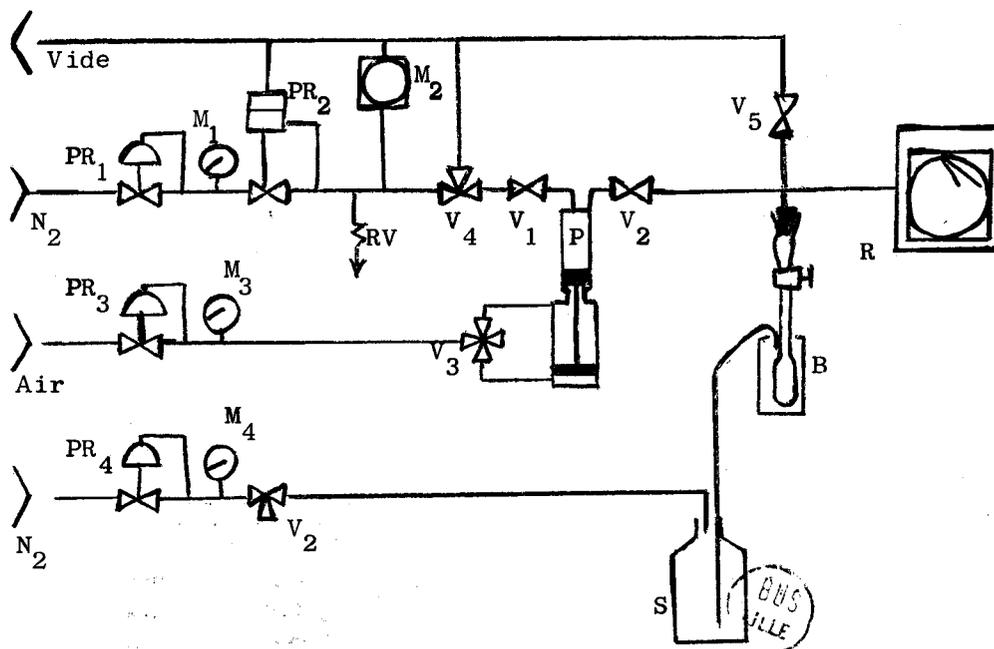


Figure 20. SORPTOMATIC

Cas de la désorption

$V_{total}$ , volume total d'azote introduit durant l'adsorption, est égal à  $(V_s \times P_e \times K) \times n$ ,  $n$  étant le nombre d'introductions. Le volume d'azote, non adsorbé, restant dans la cellule de mesure est calculé comme précédemment. Soit  $V_d$  le volume d'azote encore adsorbé, après chaque désorption  $V_d = V_{total} - V_g - \sum P_d V_z K$ .

$V_z$  représente le volume mécanique introduit dans le circuit d'évacuation. L'isotherme de désorption comprend une vingtaine de points, chacun d'eux nécessitant le calcul suivant :

$$| P_d | \quad \sum P_d V_z K \quad | \quad V_g \quad | \quad V_d \quad | \quad V_d/g \quad | \quad P_d/P_o \quad |$$

## B - R E S U L T A T S    E X P E R I M E N T A U X

### DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES

#### Dégazage.

Afin de minimiser le temps de dégazage il convient de chauffer l'échantillon ; mais la température doit être judicieusement choisie afin d'éviter les risques de frittage ou d'altération de la nature de la surface. Le choix de cette température nécessite une connaissance approfondie de la substance. Nous avons opté pour une température de 90°C, un vide de  $10^{-3}$  torr et un temps de 3 heures.

#### Nature de l'adsorbat

Le BETOGRAPH utilise d'argon. Selon GAINES (21), ce gaz ainsi que le krypton sont préférables à l'azote pour lequel l'absence de toute chimisorption n'est jamais certaine. D'autres auteurs (22) estiment qu'un gaz monoatomique est moins sensible aux champs de forces superficielles que les molécules diatomiques. Par contre, l'entassement des atomes d'argon à l'état adsorbé est très sensible à la nature chimique de l'adsorbant et aussi à sa texture. La valeur de la section de l'atome d'argon  $\sigma$  à l'état adsorbé, calculée à partir de la densité liquide à - 195°8 C est égale à  $13,8 \text{ \AA}^2$ . Afin de faire coïncider les valeurs des surfaces déterminées par la méthode B.E.T. à l'azote et à l'argon, et par la méthode de HARKINS et JURA (28) à l'argon, des Auteurs (24, 25) proposent des valeurs de  $\sigma(\text{Ar})$  variant de  $13,8 \text{ \AA}^2$  à  $18,4 \text{ \AA}^2$ .

#### Conditions opératoires

L'appareil BETOGRAPH nécessite des précautions très rigoureuses dans son emploi pour obtenir des résultats reproductibles et identiques à ceux de l'appareillage classique. En particulier, il est nécessaire d'atteindre un volume de compensation parfait, d'adapter la surface totale de l'échantillon aux conditions requises par l'appareil et enfin d'éviter toute erreur de manipulation qui entraîne des perturbations dans le fonctionnement des manomètres. Nous avons fixé la pression d'entrée des gaz à 500 Torr dans le cas d'échantillons de surface assez élevée, nous avons abaissé cette pression en fonction de la diminution de l'aire spécifique.

### Vieillissement des solides

La mesure des surfaces spécifiques a toujours été réalisée une semaine après la préparation des échantillons. Nous avons cependant examiné l'influence du temps sur les produits : un vieillissement assez net, surtout pour les composés à grande surface, apparaît au bout de six mois.

### Comparaison des deux méthodes employées.

Nous avons tout d'abord réalisé, sur les mêmes échantillons, des mesures au BETOGRAPH et à l'aide de l'appareillage classique. Les conditions opératoires sont évidemment les mêmes : dégazage, adsorbat... Nous donnons à titre d'exemple des résultats obtenus sur le catalyseur 28 % - 110°C. (tableau V).

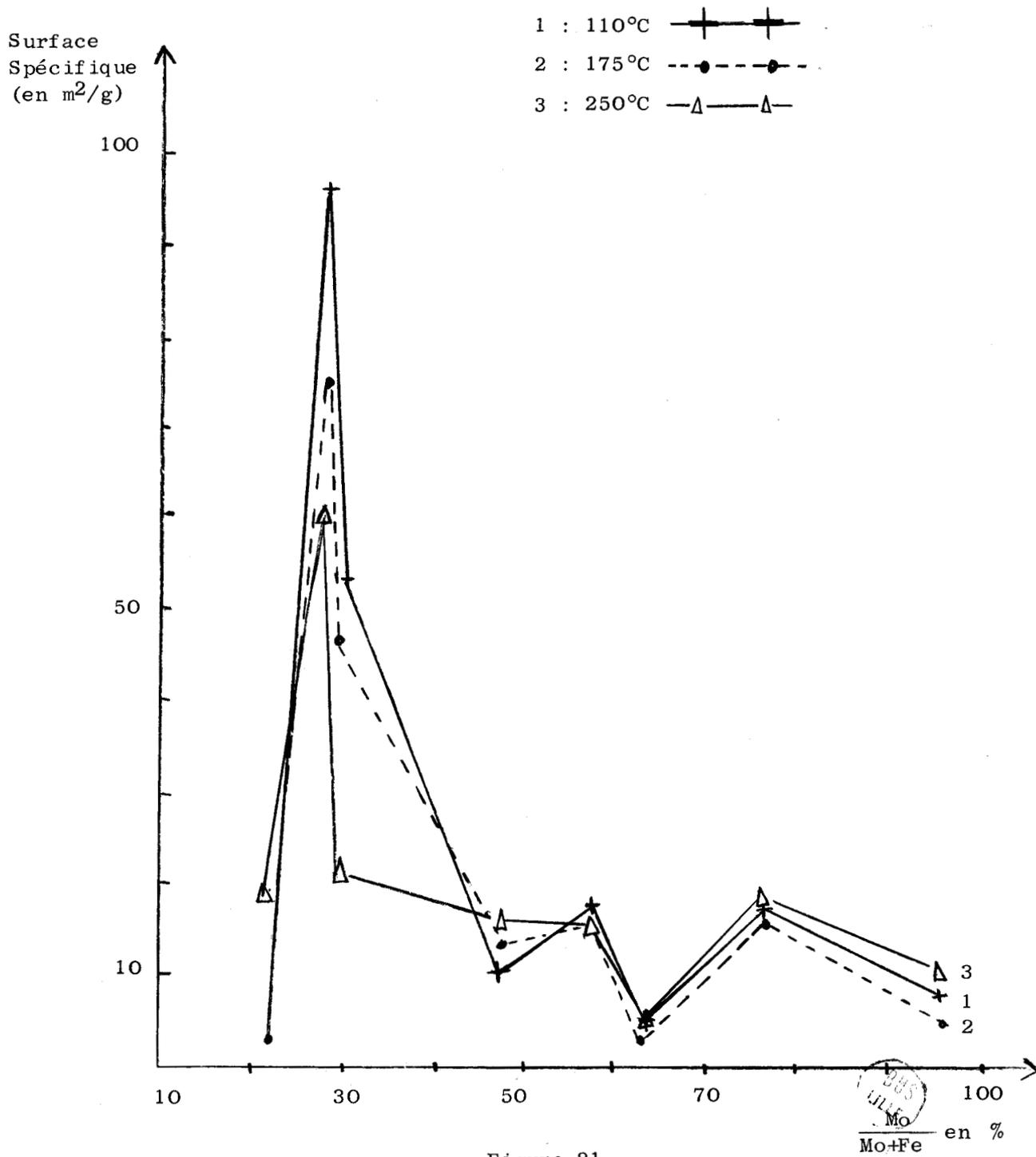
Appareil	$\sigma$ de l'Ar. ( $\text{\AA}^2$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
BETOGRAPH		59,8
Appareillage	13,8	55,3
	14,5	58,0
Classique	16	64,0

Tableau V.

### Surfaces spécifiques des divers échantillons

Les figures 21 et 22 montrent l'évolution de la surface spécifique en fonction du rapport Mo/Mo+Fe pour les diverses températures de recuits. Les courbes présentent tous un maximum et un minimum bien nets respectivement à 28 et 62 %. Le minimum correspond donc à la phase molybdate ferrique pratiquement pure tandis que le maximum apparaît pour des échantillons amorphes aux RX et ne donnant aucun signal en spectroscopie Raman.

BORESKOV (1), sur des échantillons recuits à 400°C pendant 6 heures avait obtenu des résultats comparables (maximum à 25 %, minimum à 63,5 %). Toutefois les valeurs des surfaces spécifiques étaient nettement plus élevées vers les faibles pourcentages en Mo.





La figure 23 montre l'évolution de la surface spécifique des divers échantillons en fonction de la température de recuit. L'allure générale des courbes est identique et laisse apparaître un maximum pour une température de recuit de l'ordre de 330°C. Cependant le composé à 22 % présente une anomalie : la surface spécifique augmente avec la température de recuit (tableau VI).

T° de recuit	Mo/Mo+Fe 22 %	28 %	30 %	47 %	57 %	62 %	75 %	95 %
110°C	3,1	96,6	53,1	10,4	19,2	4,9	17,8	9,2
175°C	3	75,2	45,4	12	26,6	3,1	17,1	4,7
250°C	9,9	56,7	20,6	13,8	26,2	5,5	19	11,8
300°C	6,3	72	62	22,5	23,3	3,7	18,6	6,5
330°C	11,4	56,7	56,3	23,2	14	3,1	20,1	16,1
400°C	37,1	45,9	27	6,5	5,2	1	9,2	3,6

Tableau VI

Surfaces spécifiques des divers échantillons (m<sup>2</sup>/g)

TRACE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION-DESORPTION SUR LES COMPOSES RECUITS A 330°C

Réalisation des calculs à partir du Sorptomatic

Le tracé d'une isotherme d'adsorption-désorption à partir des résultats obtenus sur le Sorptomatic nécessite des calculs assez longs. Nous avons de ce fait établi un programme sur calculateur électronique digital à programme enregistré EMD 4281. Il ne nécessite pas de langage propre à la programmation, toutefois l'articulation d'un programme fait appel à un certain nombre de règles et de modes.

Le tableau VII représente l'organigramme du problème. Le programme proprement dit et le tableau des registres et des valeurs numériques qui s'y appliquent sont établis conformément aux notations précédemment citées.

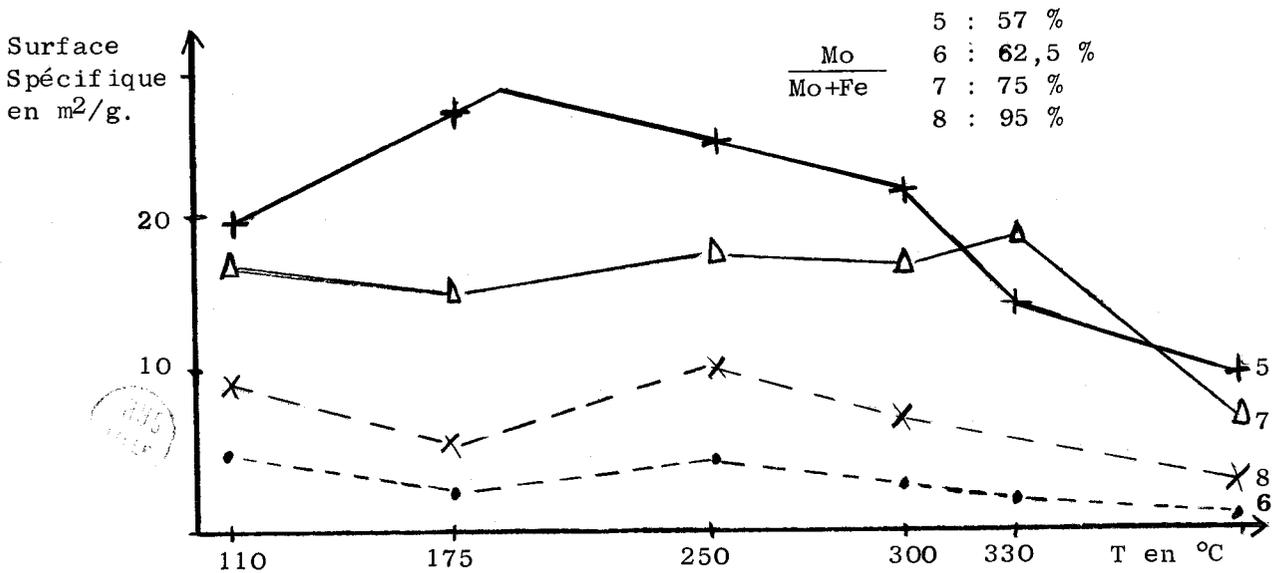
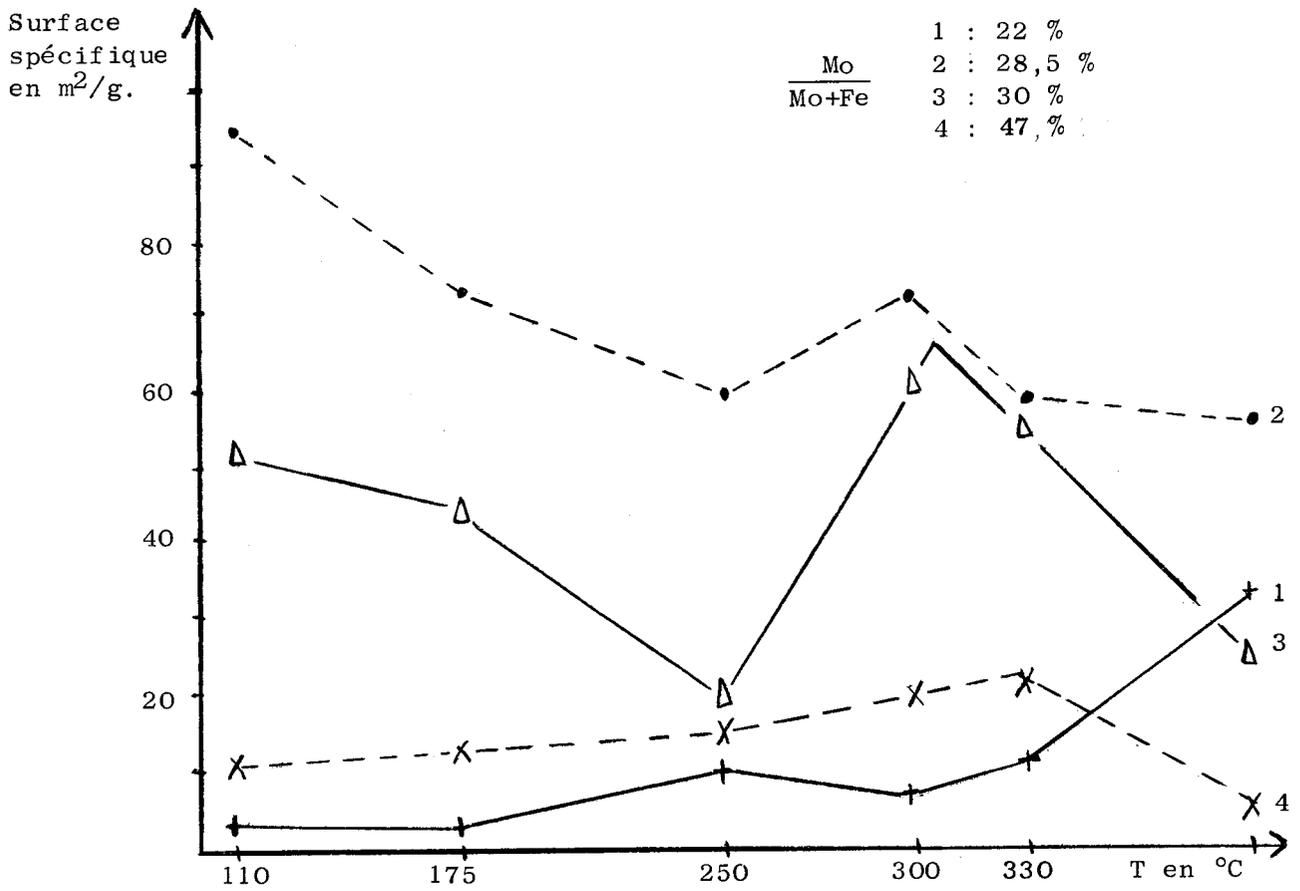


Figure 23.

ORGANIGRAMME OU ANALYSE DU PROBLEME

	Lecteur 1		Lecteur 2	
	Mode	Code	Mode	Code
Départ				
↓				
Mise à l'état initial	CALCUL	V		
↓				
Enoncé des titres	MAE	X		
Présentation des résultats				
↓				
Enregistrement du programme	CALCUL ENR.	V A		
↓				
Enregistrement des constantes	CALCUL	V		
↓				
Enregistrement des paramètres fixés durant une manipulation seule	$L \rightarrow L$ 1 2	Q		
↓				
Sortie des résultats	SORTIE REP SIM	C D	$L \rightarrow L$ 2 1	S
↓				
Enregistrement des données			AUTO LEC	..

Ads	Dés
g Pe Pa <sub>fin.</sub>	V <sub>tot.</sub>

TABLEAU VII

### Conditions expérimentales

Le dégazage est effectué sous un vide de  $10^{-3}$  Torr à  $250^{\circ}\text{C}$  durant 3 heures.

La pression  $P_e$  est fixée à 900 Torr. Un temps de 40 minutes pour chaque adsorption et désorption est apparu largement suffisant, la pression  $P_d$  restant rigoureusement fixe. Les mesures effectuées sur l'appareillage classique ont confirmé la validité de cette période.

L'adsorbat utilisé est l'azote.

Le Sorptomatic donne la meilleure précision pour une surface globale d'échantillon de  $40\text{ m}^2$ . Nous nous sommes efforcés de travailler avec cette valeur mais il nous a parfois été difficile de l'atteindre en raison de la faible valeur moyenne des surfaces spécifiques de certains échantillons.

### Résultats

Toutes les isothermes obtenues sont du type II. Nous avons représenté uniquement les parties terminales de ces isothermes sur les figures 24, 25, 26. Les courbes révèlent la présence de macropores de diamètre supérieur à  $250\text{ \AA}$ . pour tous les solides étudiés.

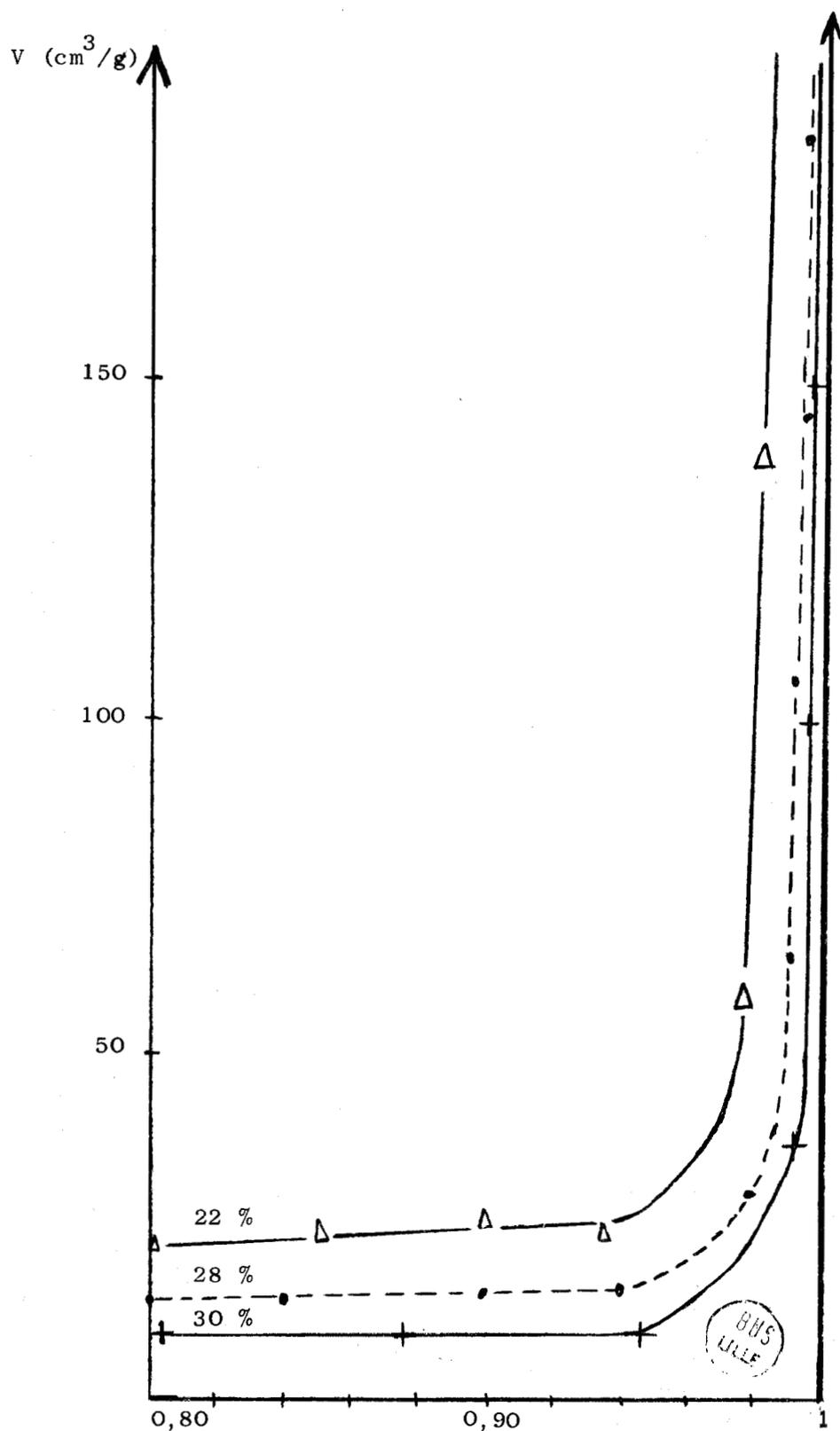


Figure 24 - Isothermes Adsorption-Désorption

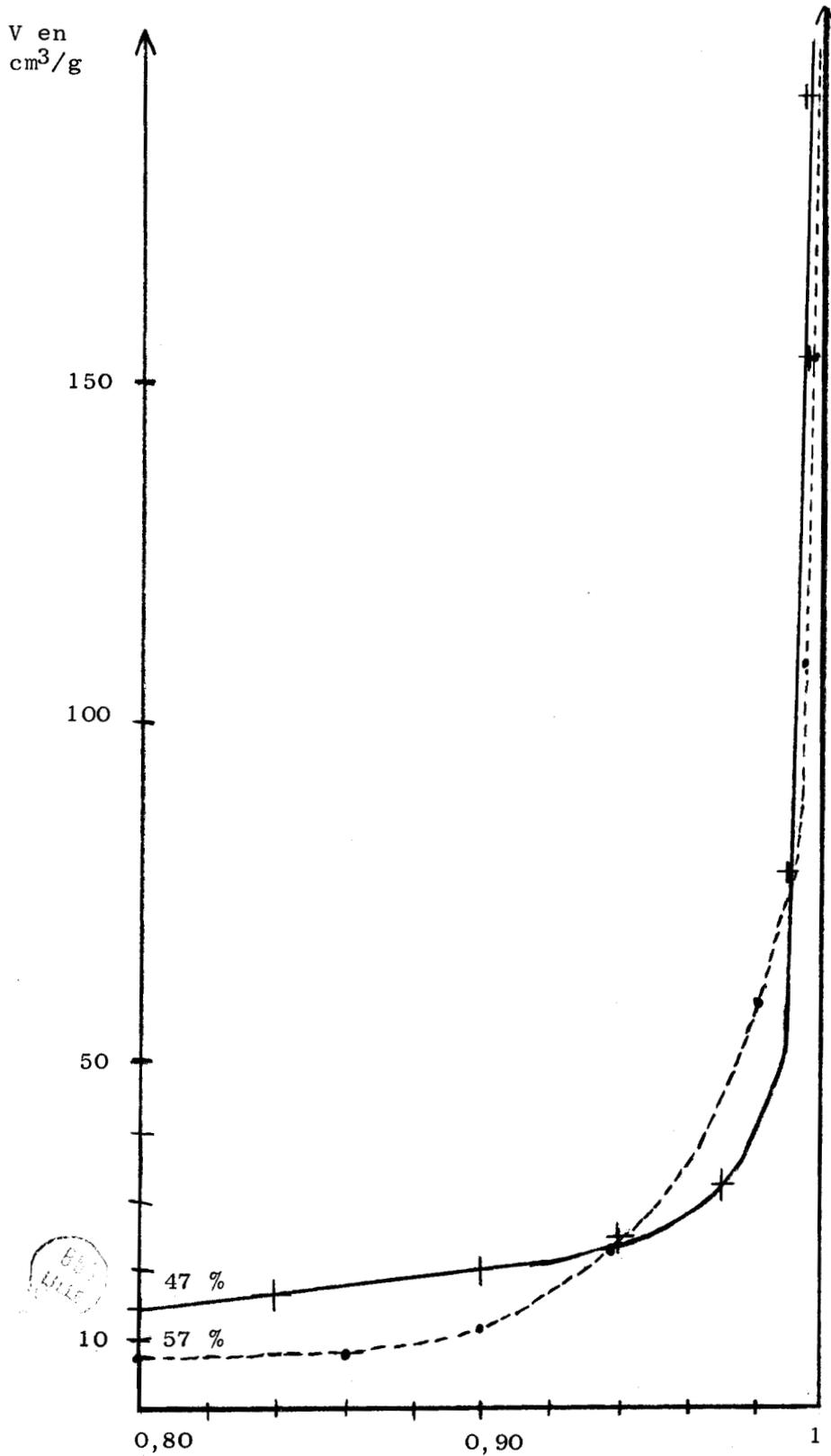


Figure 25 - Isothermes Adsorption-Désorption

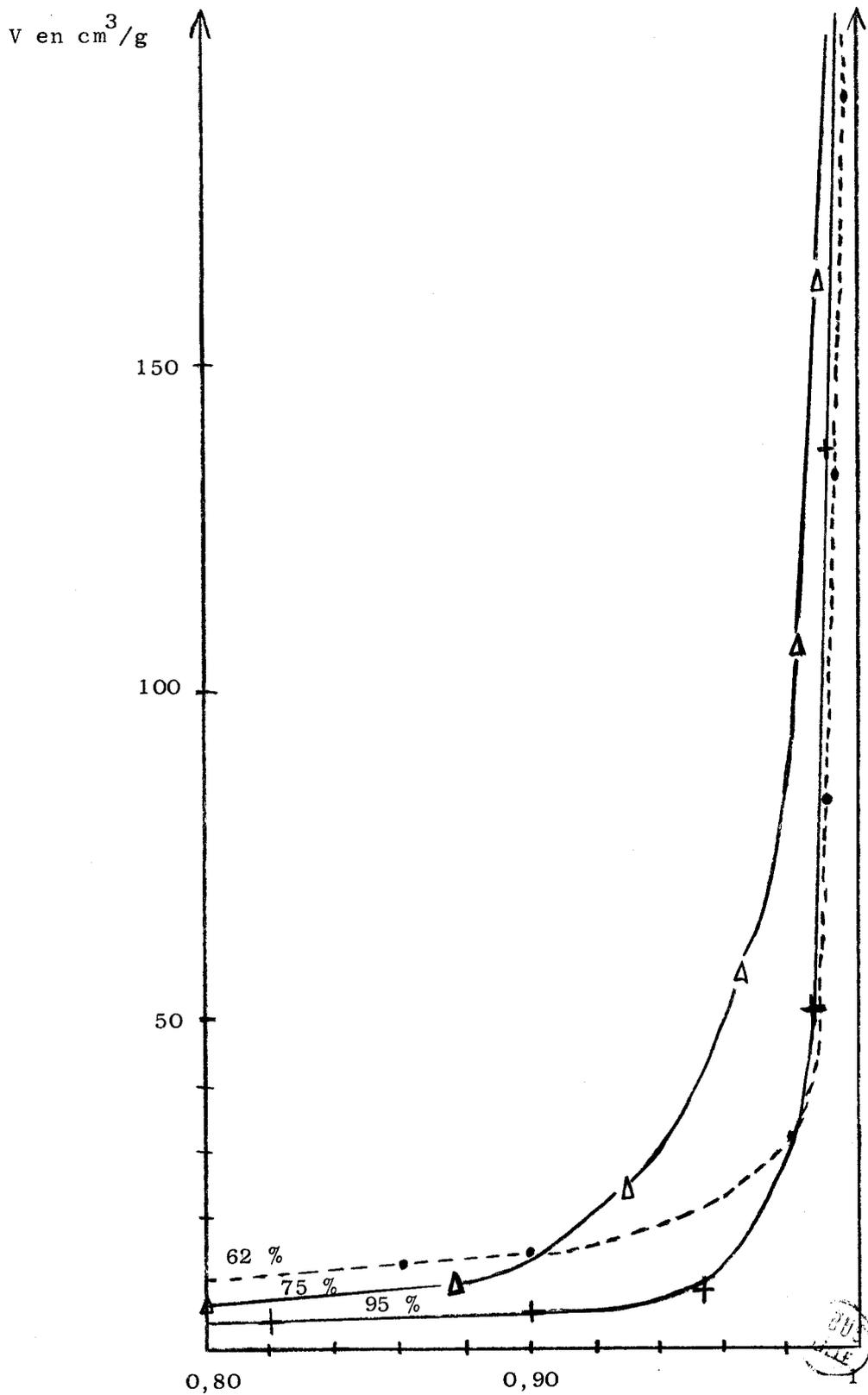


Figure 26 - Isothermes Adsorption-Désorption.



CHAPITRE III

ACTIVITE DES CATALYSEURS



En prenant comme réaction test l'oxydation du méthanol, nous nous sommes tout d'abord proposés de suivre les variations de productivité en formaldéhyde, en fonction du rapport atomique Mo/Mo+Fe des échantillons. Nous avons ensuite étudié la sélectivité et la productivité du meilleur catalyseur en fonction de la concentration en méthanol dans la phase gaz. Enfin, par micro injections de réactants, nous avons confirmé les résultats de JIRU (3) et mis en évidence la participation de l'oxygène du réseau du catalyseur à la réaction.

#### APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

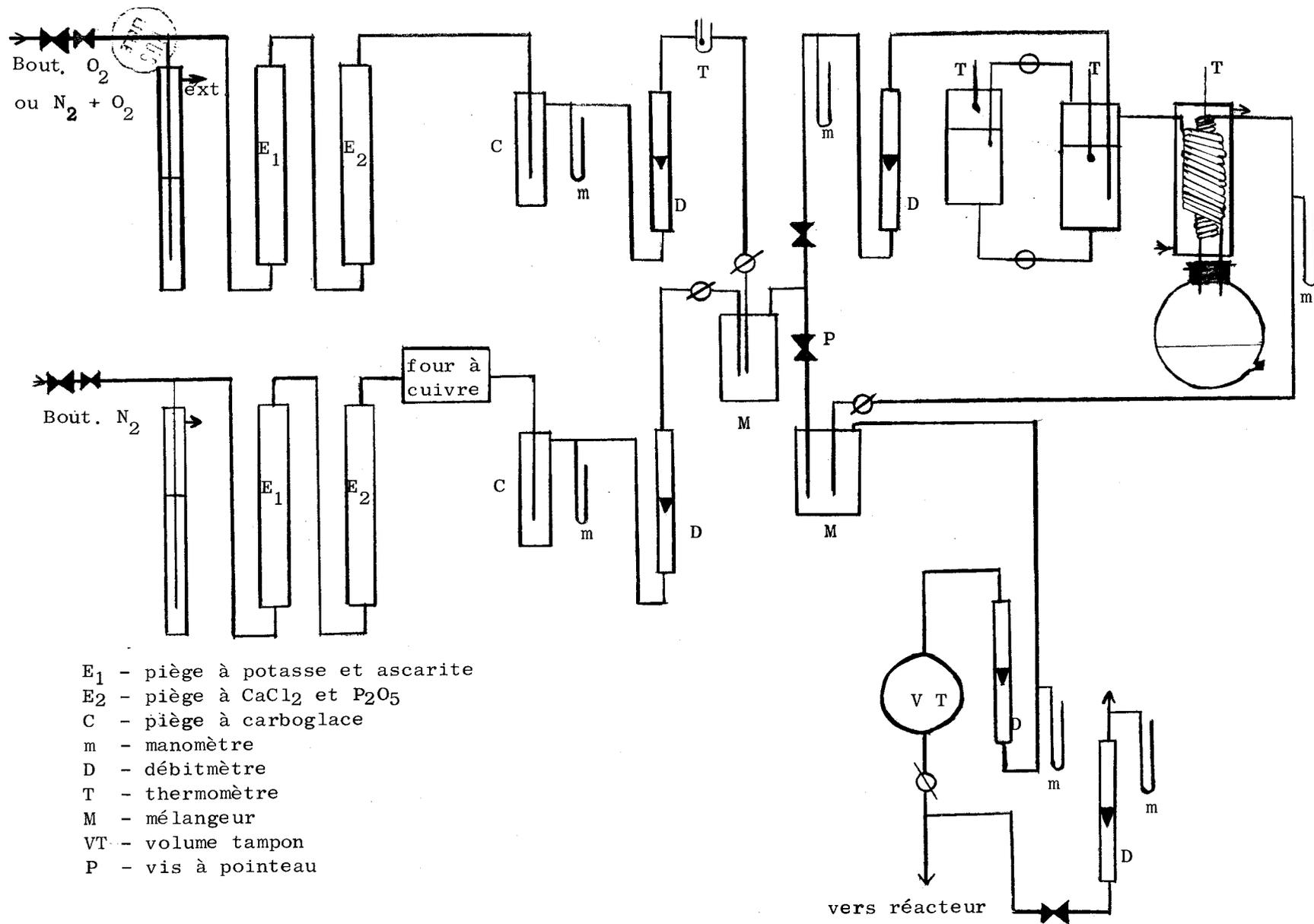
Le principe de la technique "pulsé" chromatographique est simple : le microréacteur est placé sur le circuit du gaz porteur du chromatographe, entre le système d'introduction des échantillons et la colonne.

#### Description de l'appareillage

Le montage expérimental réalisé pour l'étude de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur des catalyseurs Fe - O - Mo peut se diviser en deux parties principales :

- les circuits d'alimentation comportant la mesure des différents flux (fig. 27).
- le chromatographe et le microréacteur (fig. 28 et 29).

Les différents gaz : air, oxygène et azote, dont les débits sont régulés par des valves au dibutyle phtalate, sont purifiés par passage sur des pièges à potasse et ascarite pour éliminer toutes traces de gaz carbonique puis séchés sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique avant passage dans un piège à carboglace. Les traces d'oxygène de l'azote sont éliminées par passage sur de la tournure de cuivre à 300°C.



- E<sub>1</sub> - piège à potasse et ascarite
- E<sub>2</sub> - piège à  $CaCl_2$  et  $P_2O_5$
- C - piège à carboglace
- m - manomètre
- D - débitmètre
- T - thermomètre
- M - mélangeur
- VT - volume tampon
- P - vis à pointeau

Figure 27 - Montage expérimental - Réacteur pulsé chromatographique

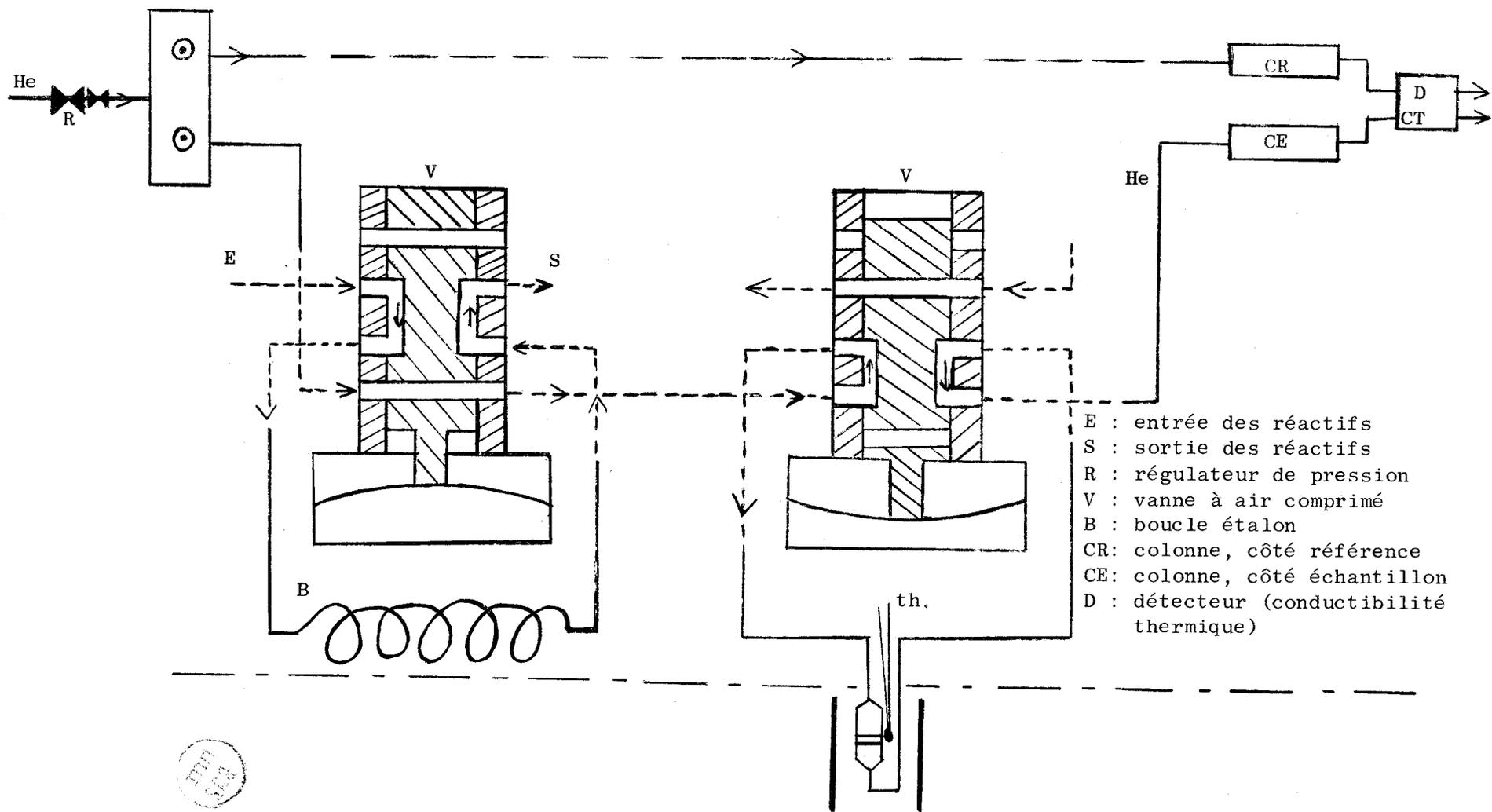


Figure 28 - Réacteur pulsé - Circuit chromatographique

Les débits gazeux sont mesurés à l'aide de rotamètres. Des étalonnages préalables ont permis de dresser des tables de débit en fonction de la composition des gaz et des conditions de température et de pression. Une fuite réglable placée en amont du réacteur permet de travailler sur un débit voulu et de composition constante. Le système de saturation du méthanol est conforme à ceux précédemment décrits (26, 27). Une partie de l'air dite "primaire" traverse un sursaturateur, puis un thermostat saturateur dont la température détermine la tension de vapeur du méthanol.

- le chromatographe a été spécialement aménagé pour permettre l'injection des gaz, emmagasinés dans une boucle de volume connu, par l'intermédiaire d'une vanne à air comprimé. Une seconde vanne permet aux réactifs de passer ou non par le réacteur.

- le réacteur en acier inox n'a pas d'influence sur la réaction. Le catalyseur est déposé sur une pastille de verre fritté de porosité moyenne, sur laquelle s'applique une pièce cylindrique en acier inox, qui empêche le solide de glisser le long des parois. Les raccords avec le chromatographe sont assurés par de fins tubes en acier inox, identiques à ceux des circuits de l'appareil et les joints sont réalisés par des swagelocks. L'étanchéité et le problème du volume mort sont des paramètres difficiles à résoudre techniquement. L'ensemble est toujours porté à température supérieure à 120°C.

- le four est réglé à  $\pm 1^\circ\text{C}$ , la sonde détectrice est placée au niveau du lit catalytique.

#### Conduite des mesures

La quantité globale de gaz introduite dans le réacteur est toujours la même. Le méthanol introduit sur le catalyseur est auparavant dosé par injection dans le réacteur vide. Le "By Pass" permet de contrôler, en cours de manipulation, l'absence de fluctuations dans les débits.

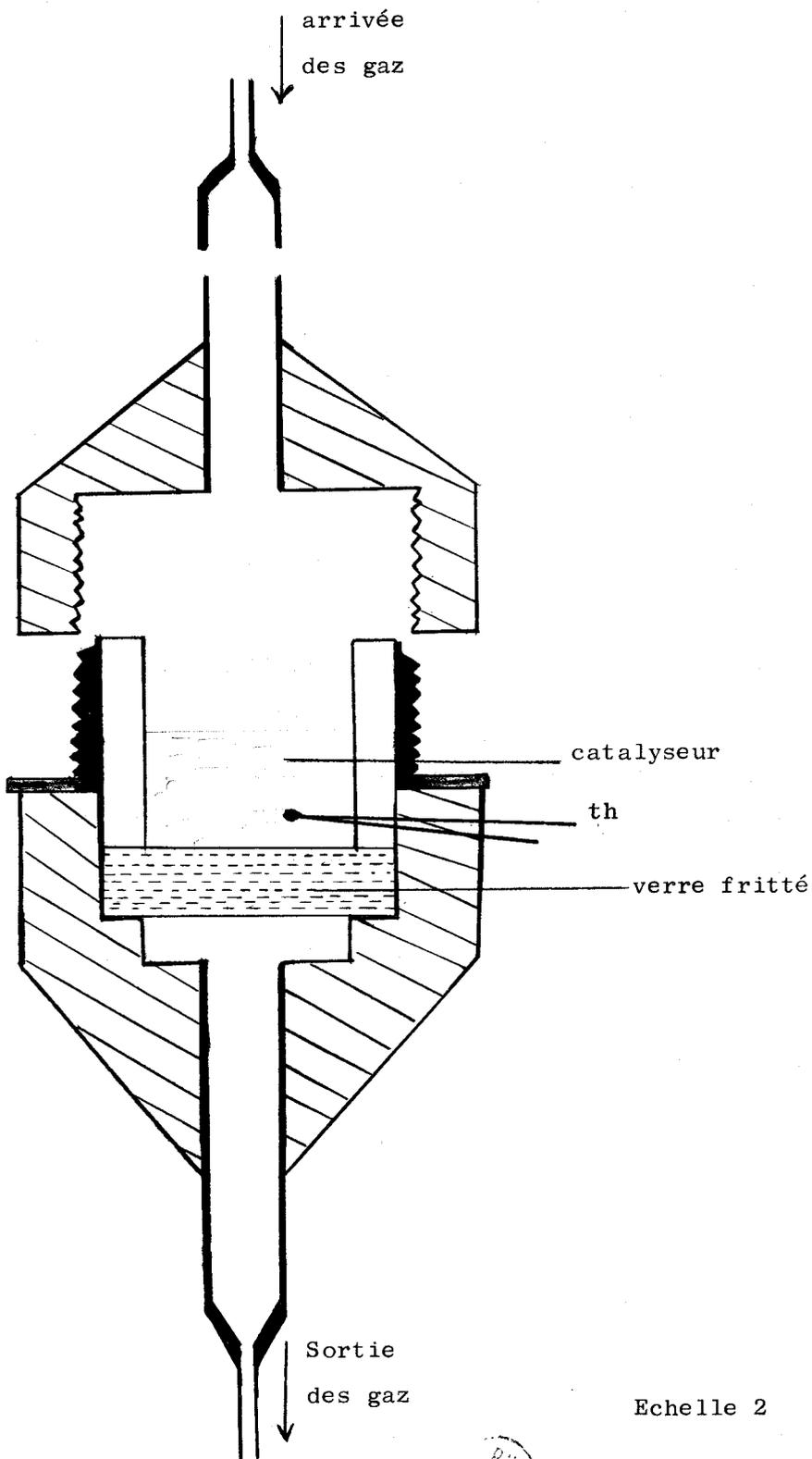


Figure 29 - Microréacteur



Echelle 2

## CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

Le problème consiste à analyser un mélange de gaz "permanents"  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et éventuellement  $CH_4$ , avec un monoalcool  $CH_3OH$  et divers composés oxygénés :  $HCHO$ ,  $HCOOH$ , voire des esters et évidemment de l'eau.

### Choix des colonnes

L'appareil est un chromatographe GC 5 Beckman à double colonne, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et à conductibilité thermique. Cependant l'ionisation de flamme a été rendue inutile en raison de son incapacité à séparer les produits inorganiques, ainsi que le formaldéhyde et l'acide formique. La programmation de température a permis le contrôle qualitatif du pouvoir séparateur de la colonne mais les analyses quantitatives ont été effectuées sur une colonne isotherme.

Nous avons séparé uniquement l'eau et les produits organiques de la réaction : formaldéhyde, méthanol et méthylal.

L'analyse par chromatographe en phase gazeuse des alcools est surtout délicate en raison de leur caractère polaire, surtout lorsqu'il s'agit d'un monoalcool avec une chaîne carbonée assez courte. Les aldéhydes peuvent également donner lieu à des phénomènes d'absorption sur colonne mais à un degré moindre que les acides et les alcools.

Le problème de la séparation est complexe comme le montrent les diverses études entreprises sur ce sujet (28, 29). Nous avons longuement étudié et testé de nombreuses colonnes, la PORAPAK - N avec des grains de dimensions 100 - 120 mesh, a donné la meilleure efficacité.

### Conditions expérimentales

L'azote qui présente l'avantage d'être le gaz inerte de la réaction, ne convient pas. En effet, lors de l'injection des réactifs, l'azote provoque suite à sa conductibilité thermique plus faible, un assez gros décrochage de la ligne de base qui ne se résorbe que très difficilement et gêne l'analyse quantitative des produits de la réaction.

## Résultats

Les résultats qui seront exploités ici correspondent aux conditions suivantes :

- gaz vecteur : hélium, débit 40 cm<sup>3</sup>/mn
- température de colonne : 145°C
- température du détecteur : 170°C
- courant dans les filaments : 200 mA

La séparation du formaldéhyde, de l'eau et du méthanol est très bonne dans les conditions énumérées ci-dessus. Cependant le pic du méthanol présente une très légère traînée et celui du formaldéhyde est parfois légèrement déformé par suite du système d'injection (boucle 10 cc) et du balayage de boucle. La désorption du formaldéhyde du lit catalytique intervient surtout aux basses températures. Nous n'avons pas essayé de relier directement l'aire du pic au nombre de moles de substance introduite, d'abord parce que l'étude réalisée ne l'implique pas, ensuite pour ne pas ajouter une erreur systématique car les volumes étalons ne tiennent pas compte des volumes morts de la vanne d'injection. La détermination de la quantité de substance ayant traversé le détecteur est effectuée par mesure soit de la hauteur soit de la surface du pic.

La précision des analyses quantitatives par chromatographie en phase gazeuse est assez controversée, elle varie suivant les auteurs de 0,1 à 5 %. Elle dépend surtout de la mesure des aires ou des hauteurs des pics et des variations des conditions opératoires au cours des analyses. Il faut y ajouter les erreurs dues aux variations des différents débits de gaz et aux légères fluctuations de température du catalyseur. L'expérience nous a conduit à admettre une incertitude relative de 5 %.

## TECHNIQUE "PULSE CHROMATOGRAPHIQUE"

Plusieurs difficultés apparaissent dans l'utilisation de la technique "pulsé" chromatographique surtout pour une étude cinétique de réaction. Tout d'abord, l'état stationnaire n'a pas le temps de s'établir dans la traversée du lit catalytique par une microquantité de réactif. La forme du signal d'injection

est inconnue donc les pressions partielles sont mal définies dans le temps en chaque point du réacteur et dans l'espace le long du réacteur. Il faut enfin considérer le problème de la séparation des composés du lit catalytique.

Des études théoriques du réacteur pulsé chromatographique ont été réalisées (30), sur des réactions modèles et les résultats comparés avec ceux de la technique dynamique. Le traitement mathématique du problème fait appel à un assez grand nombre d'hypothèses. Il faut notamment supposer que tous les réactants et effluents se déplacent avec la vitesse linéaire du gaz porteur, que l'influence du transfert de masse sur la surface du catalyseur est négligeable et que le lit du catalyseur est isotherme. Les calculs sont ensuite réalisés avec l'hypothèse d'un signal de forme géométrique, simple et de largeur quelconque. Dans ces conditions, les résultats trouvés sont, dans certains cas, identiques à ceux obtenus par une technique dynamique, ils en diffèrent notablement dans d'autres cas. Cependant la méthode, dont le principal intérêt est d'être simple et rapide, perd alors son avantage essentiel.

Il apparaît donc extrêmement difficile de définir la vitesse de réaction et surtout les conditions correspondant à cette vitesse avec cette technique. Nous nous sommes bornés à comparer les divers échantillons et à déterminer les masses de catalyseur et les températures de réaction les mieux adaptées.

## COMPARAISON DES CATALYSEURS

### Conditions expérimentales

Nous avons travaillé dans cette étude avec une boucle d'injection de 2 cm<sup>3</sup> afin d'obtenir sur le chromatogramme des pics symétriques de hauteur proportionnelle à la quantité de substance qui traverse le détecteur. La température de réaction est fixée à 300°C, une température inférieure a pour effet d'élargir les pics et de les diminuer considérablement, au point de les rendre presque inexistantes avec des catalyseurs peu actifs. Afin de limiter les effets de diffusion du gaz dans le solide, nous avons choisi un pourcentage molaire de méthanol dans l'air d'environ 2 % et une masse de catalyseur finement broyé de 25 mg.

## Résultats

Cette étude a pour but la comparaison des productivités en formaldéhyde des divers catalyseurs recuits à 330°C. Des essais préalables montrent la supériorité du recuit des échantillons à 330°C. dans la production de formaldéhyde. Cinq injections sont effectuées par catalyseur. Les résultats obtenus sont rigoureusement identiques, à l'incertitude expérimentale près, il n'y a donc pas lieu de tenir compte du vieillissement. Un maximum très net d'activité est observé pour le composé 75 %, tous les autres catalyseurs présentent un taux de conversion inférieur à 10 % (fig. 30). La légère augmentation d'activité de l'échantillon 28 % semble liée à la surface spécifique importante. Nous remarquerons aussi que la productivité du formaldéhyde, ramenée au m<sup>2</sup> de surface présente un maximum pour le composé de rapport atomique Mo/Mo+Fe = 62 %, c'est-à-dire pour la phase molybdate ferrique. Toutefois, dans la suite de l'étude, nous nous intéresserons au composé 75 %, le plus actif par gramme de catalyseur.

Par tests sur réacteur dynamique différentiel BORESKOV (1) avait déterminé un maximum d'activité par m<sup>2</sup> de surface, pour le composé de pourcentage atomique en Mo égal à 63 %.

## COMPORTEMENT DU CATALYSEUR 75 % - 330°C EN FONCTION DU POURCENTAGE DE METHANOL DANS L'AIR

PERNICONE (5) sur des catalyseurs préparés suivant la méthode de BORESKOV (1) a détecté la présence de méthylal surtout aux basses températures et aux hautes pressions partielles en méthanol.

### Conditions opératoires

Le but de cette étude est d'examiner l'influence du pourcentage de méthanol dans l'air (2 à 10 %) sur les performances d'un catalyseur 75 % - 330°C dans la zone de température comprise entre 200 et 300°C.

Les conditions chromatographiques sont identiques à celles précisées en début de chapitre cependant il est nécessaire de travailler avec une boucle de 10 cc pour obtenir des pics valables durant toute l'étude. Les calculs sont effectués à partir de la surface des pics mesurée par intégration mécanique. Les quelques essais préalables réalisés en fonction de la masse nous ont conduit à opérer avec 50 mg de catalyseur.

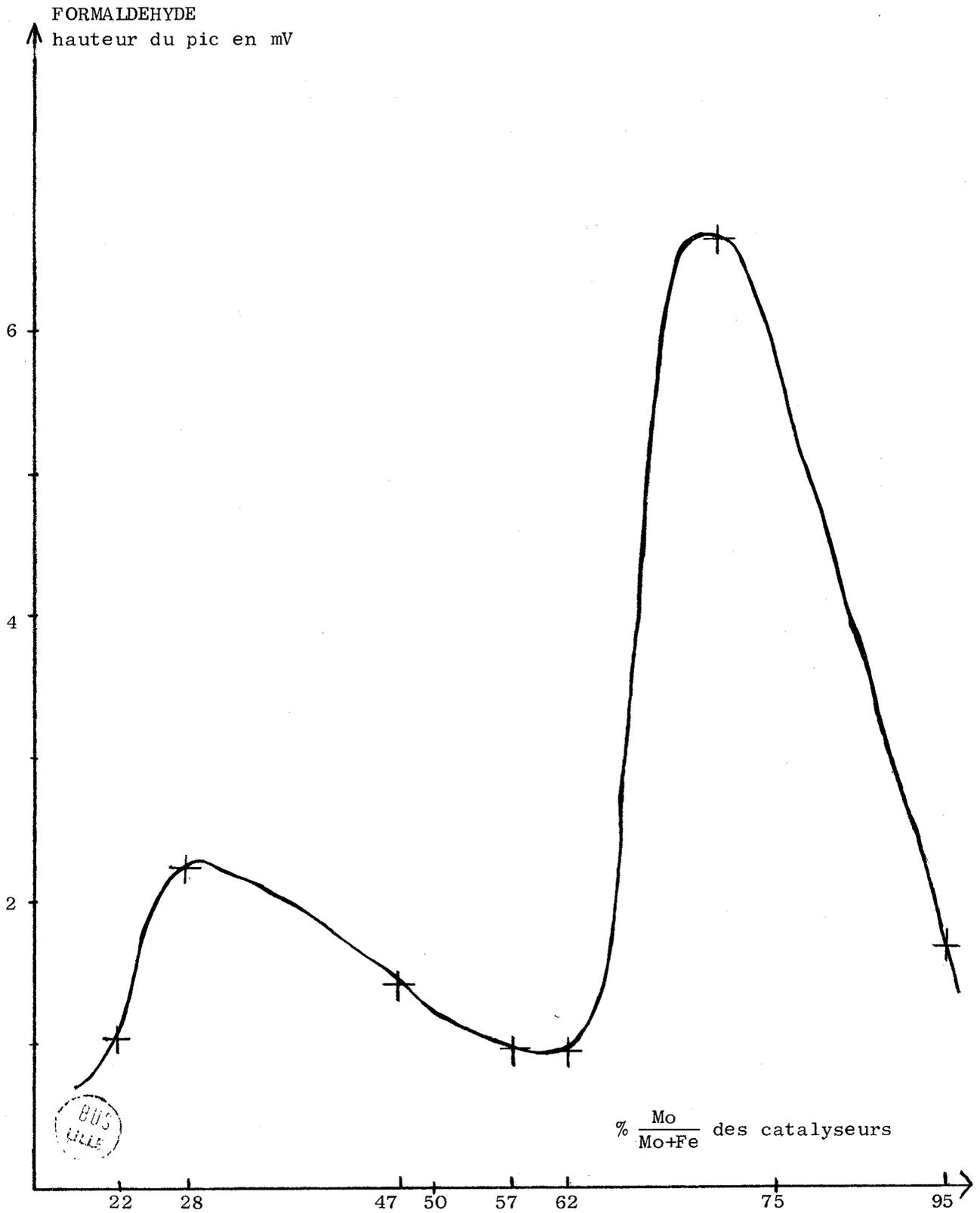


Figure 30 - Production de formaldéhyde en fonction du rapport  $\frac{\text{Mo}}{\text{Mo+Fe}}$

### Etude de la sélectivité.

Une étude sur colonne à tamis moléculaire nous a permis de vérifier l'absence de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  dans les effluents.

La colonne PORAPAK - N nous a permis de déceler la présence de méthylal, mais en quantité assez faible et inférieure à celle détectée par PERNICONE (5). Les quantités relatives de méthylal par rapport au formaldéhyde sont tout à fait négligeables dans les réactions à haute température et à basses pressions partielles en méthanol. Dans le domaine des pressions partielles de méthanol choisi et compte tenu des incertitudes expérimentales, la sélectivité, c'est-à-dire le rapport du formaldéhyde apparu sur le méthanol consommé, est pratiquement la même. Toutefois il faut noter une valeur très légèrement inférieure aux précédentes pour un pourcentage de 9,2 %. Nous montrerons ultérieurement que dans cette zone de température les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction, obtenues à partir du formaldéhyde produit ou du taux de conversion, sont encore identiques. Par contre, pour des températures de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$ , la sélectivité décroît nettement. Les mesures sont effectuées uniquement pour la concentration en méthanol de 1,7 % car l'imprécision devient trop grande pour les concentrations supérieures.

### Etude des variations de la productivité et du taux de conversion.

Pour déterminer le formaldéhyde produit ou le taux de conversion dans des conditions données, nous avons effectué la moyenne des résultats obtenus après 3 injections. Cependant le résultat de la première pulsation, réalisée sur le catalyseur neuf est à exclure car sa valeur est toujours supérieure aux suivantes. Des essais réalisés en fonction du nombre de pulsations indique une très légère diminution des valeurs après environ 60 à 80 injections. De ce fait, nous avons travaillé avec du catalyseur neuf pour chaque concentration de méthanol dans l'air. Un cycle de travail effectué de  $300^\circ$  à  $200^\circ\text{C}$ , avec retour à  $300^\circ\text{C}$ , ne fait pas apparaître de vieillissement notable.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII. L'incertitude relative sur le formaldéhyde est d'environ de 5 % et de 10 % sur les taux de conversion. Pour un pourcentage molaire de méthanol dans l'air supérieur à 2 % la productivité en formaldéhyde croît proportionnellement à la concentration en méthanol. (fig. 31). Les pentes de ces droites augmentent avec la température de réaction. Nous avons reporté sur la figure 32 les courbes des taux de conversion pour les températures de 260, 280 et  $300^\circ\text{C}$ .

Taux de conversion.

% CH <sub>3</sub> OH/air	T °C	300	280	260	240	220	200
9,2		44	29	16		10	
6,1		38	22	14		10	
4		35	23	14		10	
1,7		53	42	34	26	20	17

Productivité en formaldéhyde

% CH <sub>3</sub> OH/air	T °C	300	280	260	240	220	200
9,2		1440	966	575	292	132	53
6,1		1072	711	415	250	106	42
4		702	467	286	164	81	34
1,7		445	316	226	148	85	40

Les résultats sont exprimés en surface de pic obtenue par intégration mécanique.

Tableau VIII

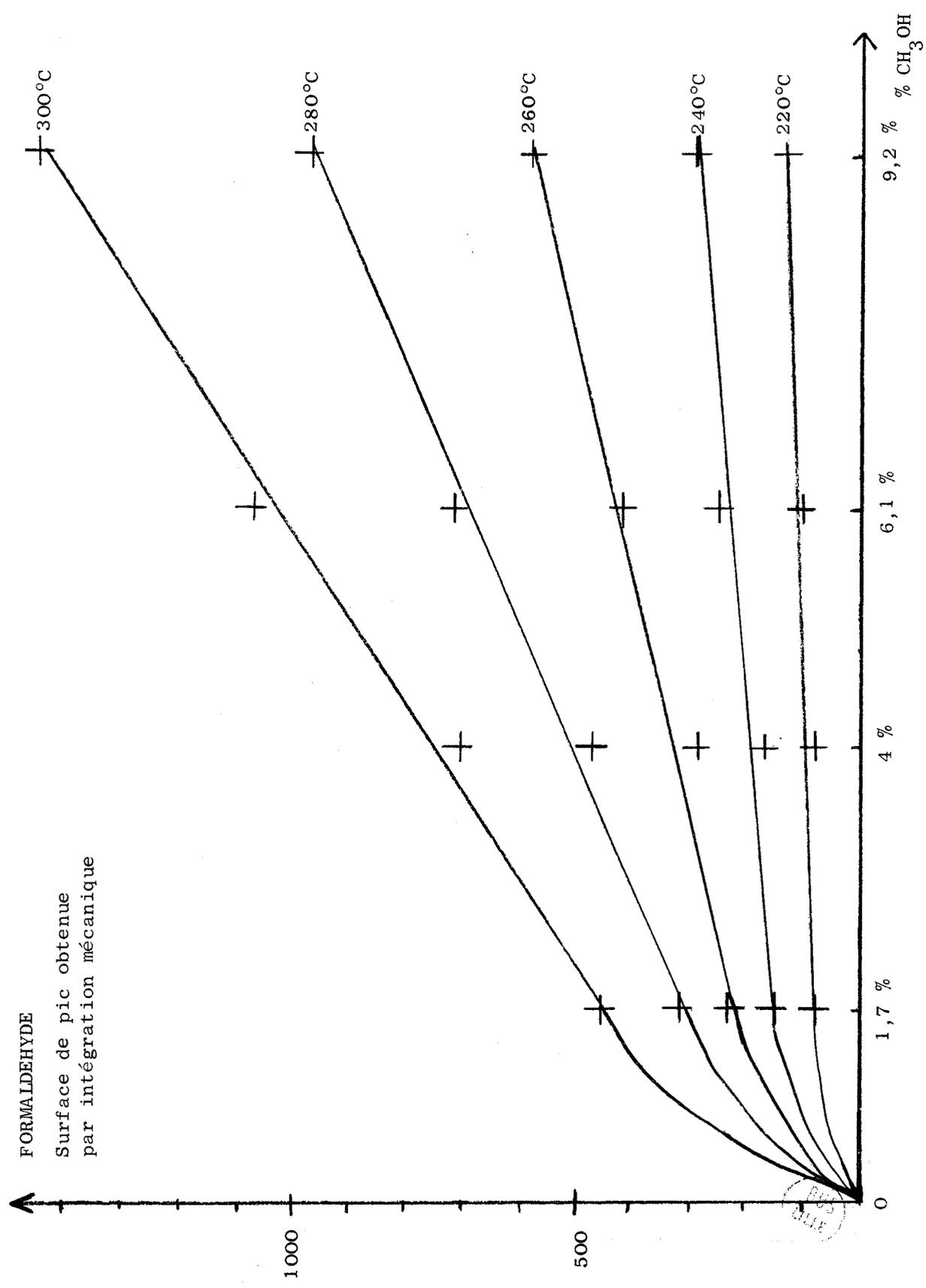


Figure 31. - Influence du pourcentage de méthanol.

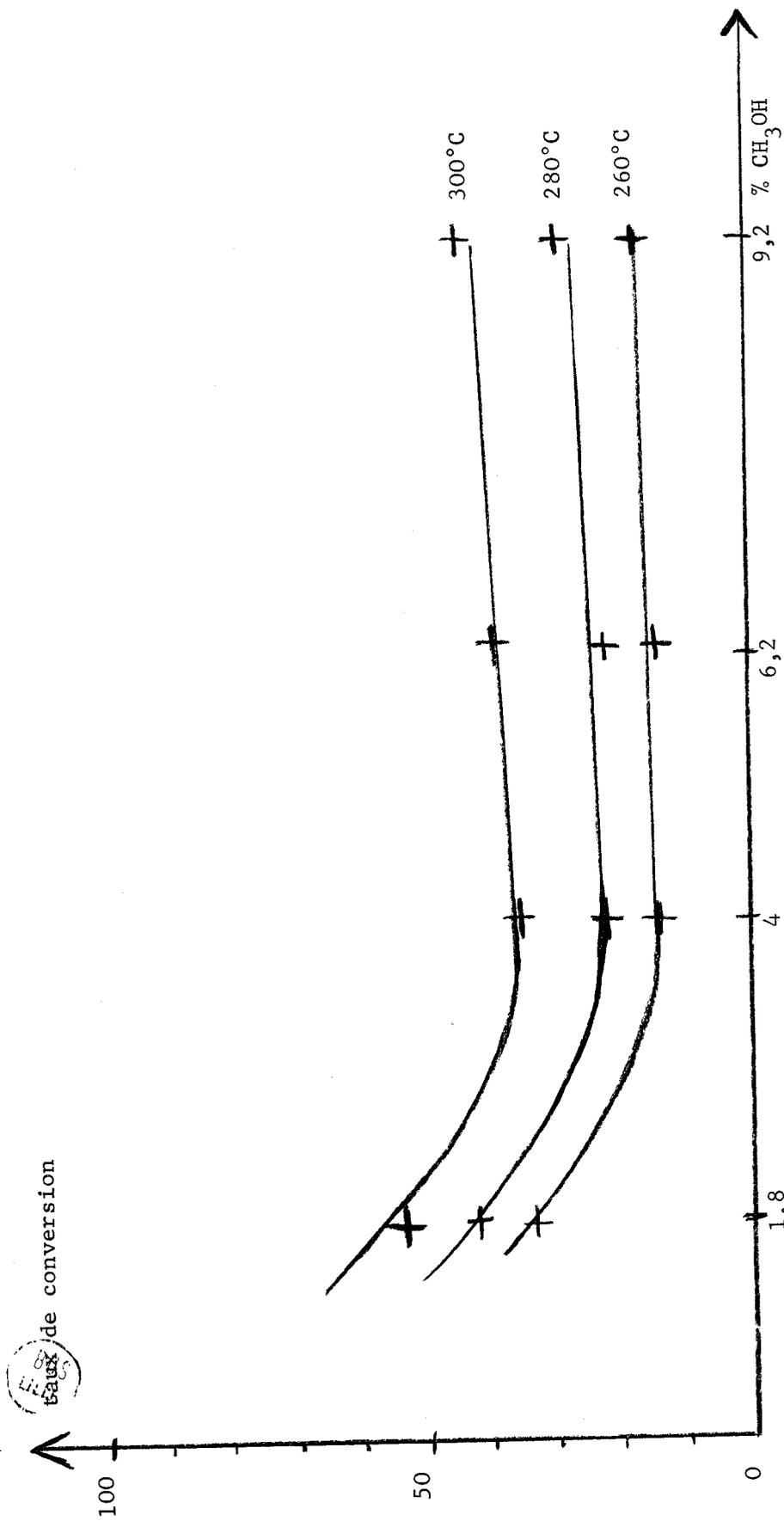


Figure 32. - Influence du pourcentage de méthanol.

Le léger relèvement, observé pour les températures les plus élevées et pour les concentrations en méthanol supérieures, est attribuable à la présence plus importante de méthylal dans ces conditions.

Il faut noter que le pic du formaldéhyde s'étale de plus en plus au fur et à mesure que la température de réaction diminue. Il est donc nécessaire d'étudier la désorption des produits du lit de catalyseur pour déterminer les vitesses de réaction.

Le problème industriel, qui est de déterminer la concentration en méthanol la plus favorable, fait intervenir outre la sélectivité du catalyseur les facteurs : temps, prix d'achat du méthanol et prix de revient du formaldéhyde.... Aucune étude, effectuée dans ce sens par la technique pulsée n'est publiée à notre connaissance. Il nous est donc impossible d'établir une comparaison entre nos échantillons et les catalyseurs préparés de façon différente.

Etude des énergies d'activation apparentes.

Nous avons cherché à déterminer les énergies d'activation apparentes de la réaction à partir du formaldéhyde produit entre 240°C et 300°C et à partir du taux de conversion de la réaction entre 260°C et 300°C afin de vérifier la colinéarité des droites obtenues (fig. 33 et 34). Le tableau IX rassemble les résultats. L'imprécision maximale sur le calcul d'une énergie d'activation est de  $\pm 1$  kcal/mole. La valeur de l'énergie d'activation déterminée par le catalyseur 95 %, 330°C (fig.35) nettement moins actif que le 75 %, 330°C est très légèrement supérieure à celle de ce dernier. Cependant l'incertitude sur les résultats étant supérieure à la différence observée nous ne pouvons pas accorder d'importance à ce fait.

Tableau IX

Catalyseurs	Pourcentage molaire CH <sub>3</sub> OH/air	E en kcal/mole
PERNICONE (5)	20,0	10,0
75 % , 330°C	9,2	15,2
	6,1	14,4
	4	13,7
	1,7	11,2
95 % , 330°C	1,7	12,1

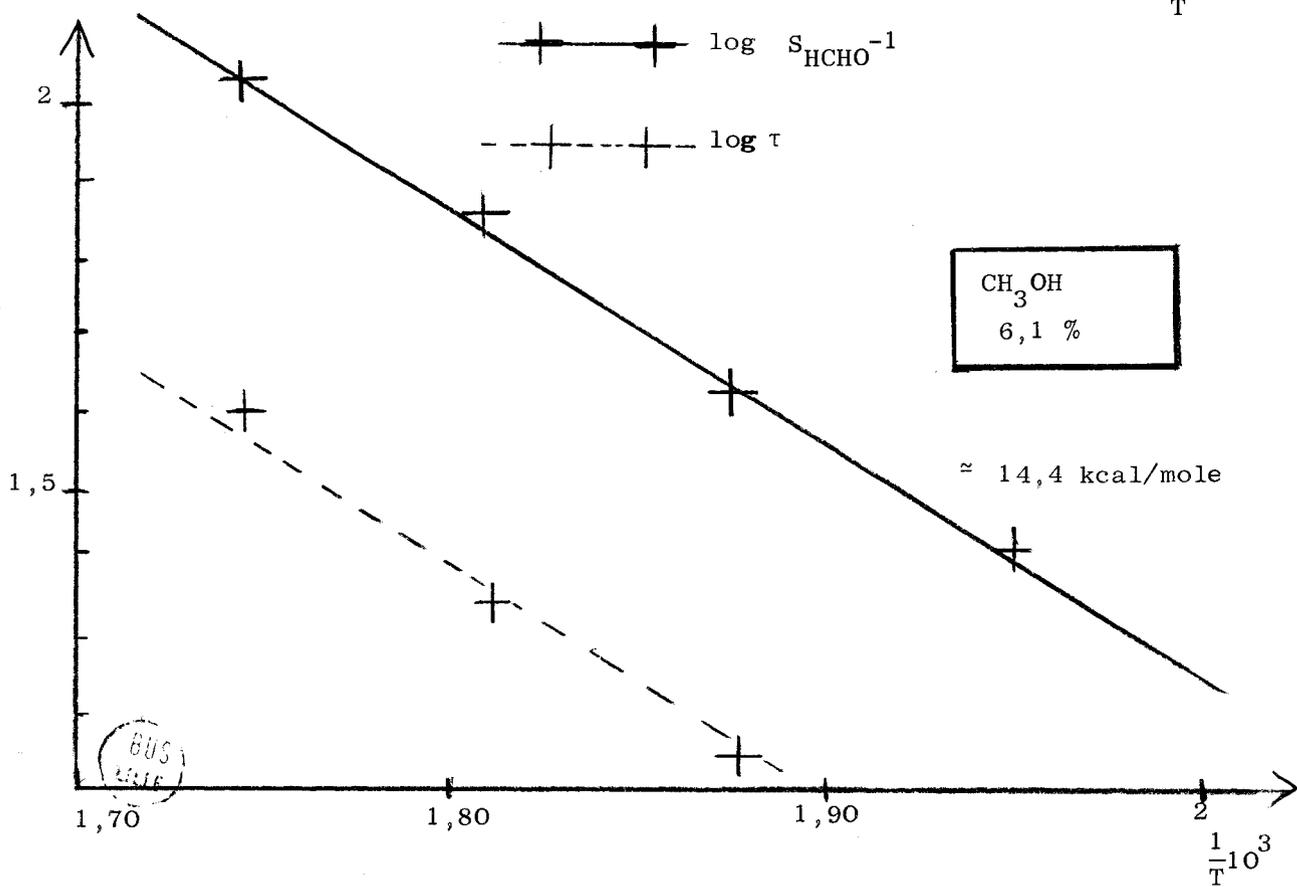
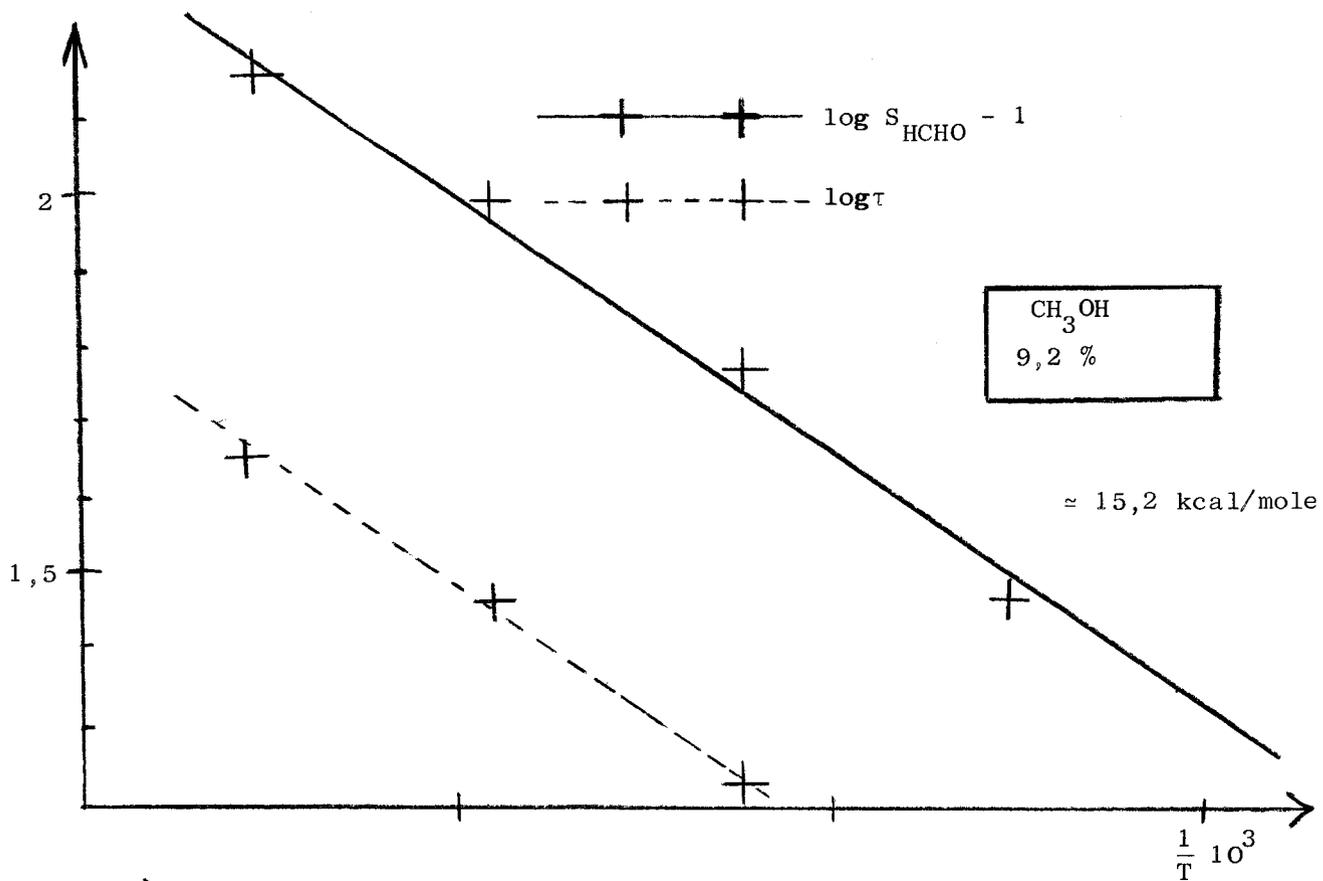


Figure 33 - Energie d'activation

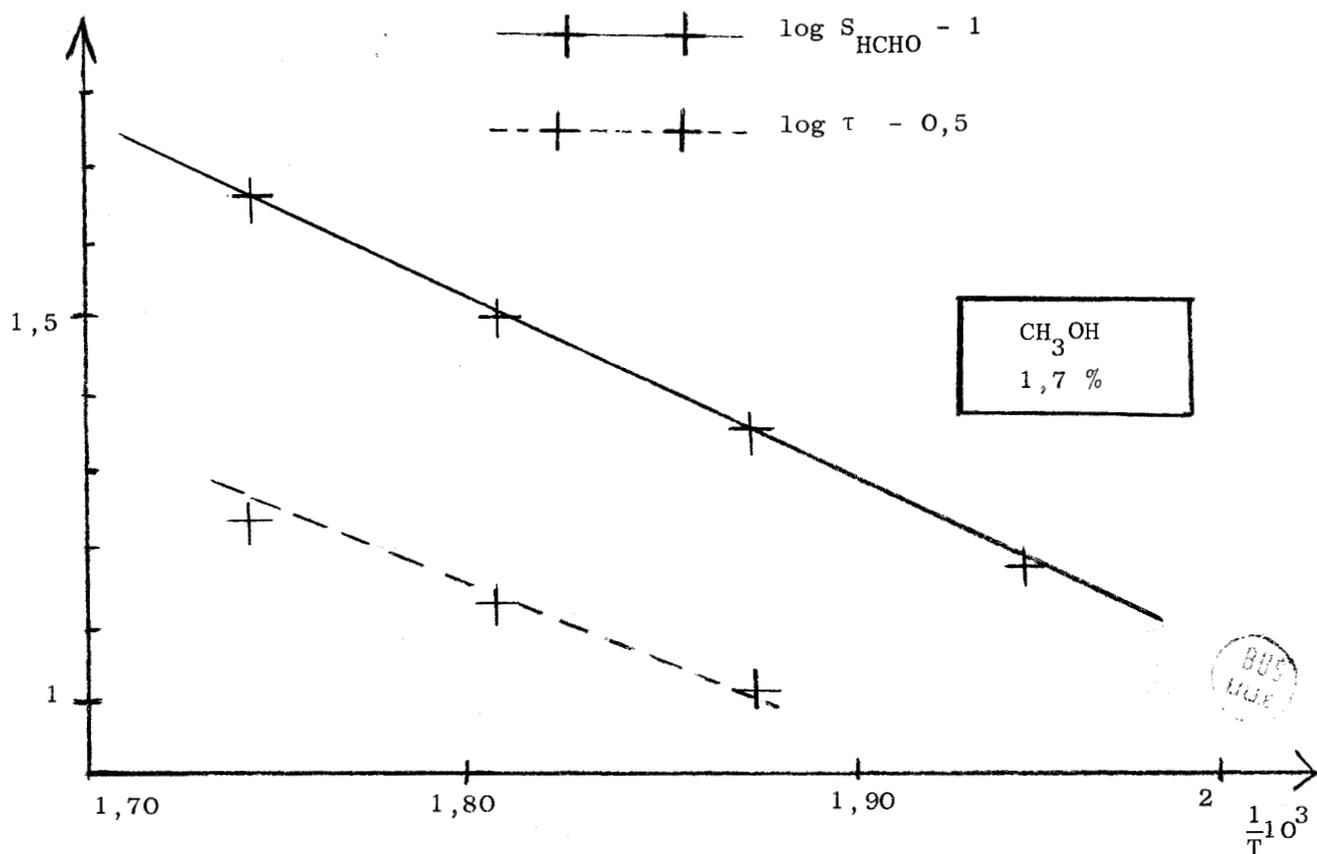
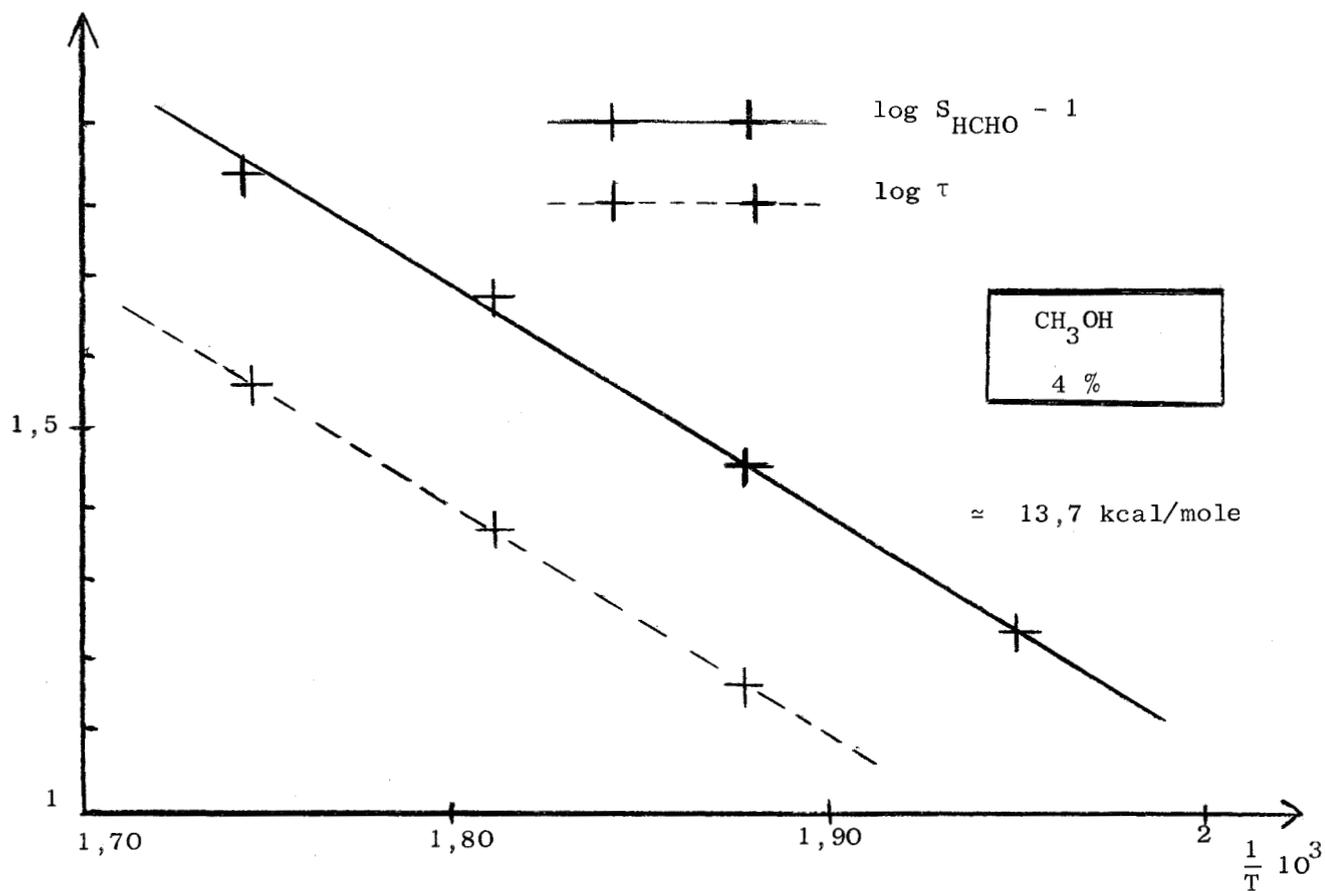


Figure 34. Energie d'activation.

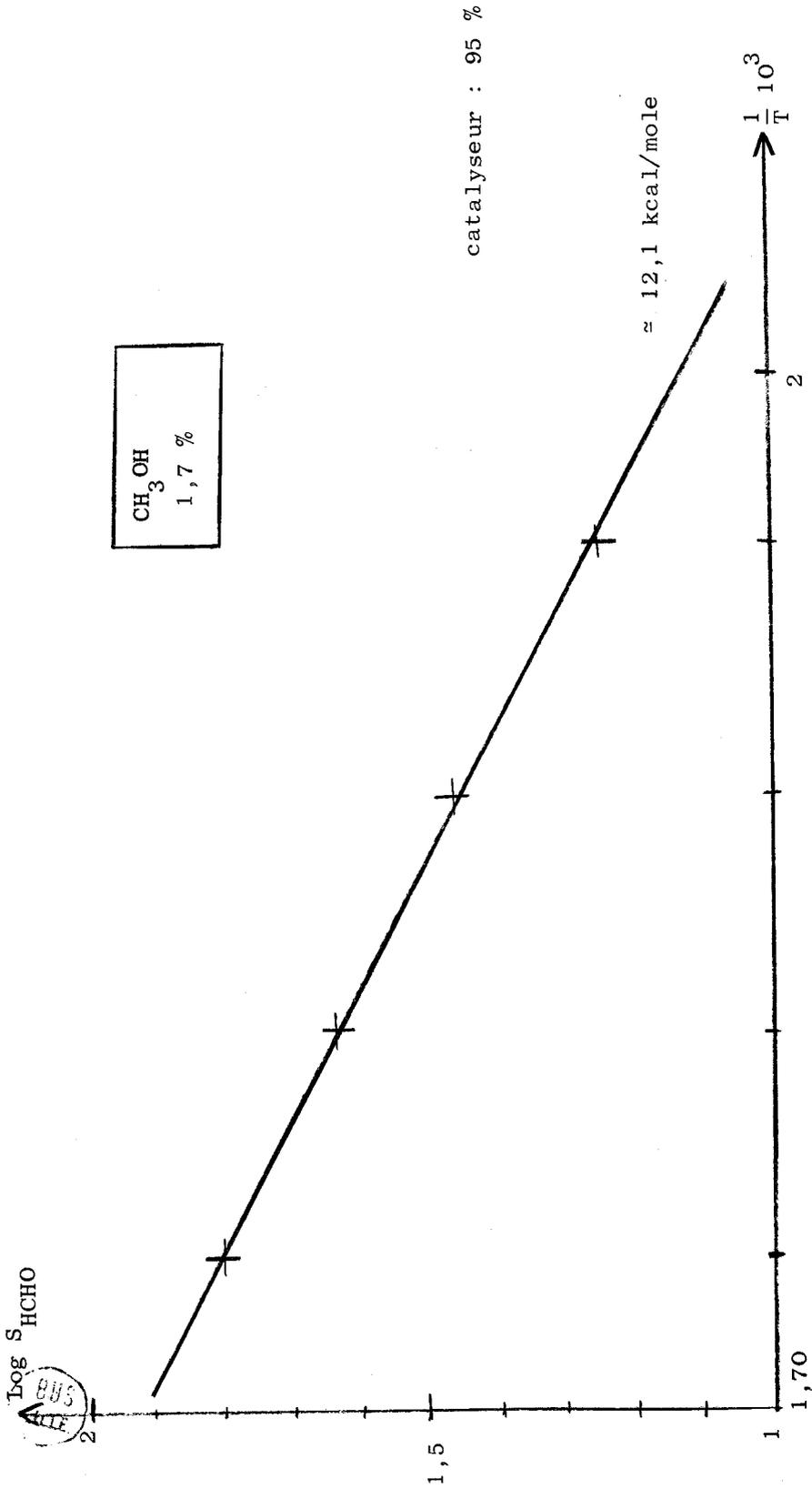


Figure 35 - Energie d'activation.

Il faut remarquer que les points relatifs aux températures 200 et 220°C, sont toujours situés nettement en-dessous des droites. Nous avons vérifié que le phénomène n'est pas attribuable à une désactivation, il doit s'agir d'un effet cinétique. La diffusion peut évidemment intervenir mais l'étalement des pics de formaldéhyde à ces températures témoigne en faveur d'une désorption très lente qui doit erroner les résultats obtenus par cette technique.

#### MECANISME D'OXYDATION DU METHANOL EN FORMALDEHYDE.

MARS et VAN KREVELEN (2) ont proposé les premiers un mécanisme d'oxydation en deux stades fondamentaux de divers composés organiques sur catalyseurs à base d'oxydes. JIRU, WICHTERLOVA et TICHY (3) ont étudié, sur microréacteur pulsé chromatographique, la vitesse d'interaction du méthanol et du catalyseur sans participation d'oxygène dans la phase gaz et l'interaction de l'oxygène et du catalyseur partiellement réduit sans participation du méthanol. L'activité du catalyseur préparé selon la méthode d'ADKINS et PETERSON (8) ne semble par influencée par une succession de cycles effectués à 270°C. Les auteurs ont montré que les atomes d'oxygène du réseau participent au procédé d'oxydation, l'oxygène de la phase gaz servant à rétablir le catalyseur dans son état primitif.

Nous avons repris cette étude sur un catalyseur 75 % - 400°C. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- poids du catalyseur : 50 mg
- balayage initial du catalyseur par un courant de gaz portés à 280°C pendant 3 h par passage à travers des pièges à potasse, ascarite,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  puis un four à cuivre maintenu à 300°C et enfin un piège à carboglace.
- pulsation : 2 cc (1,7 % de méthanol + air ou azote rigoureusement épuré).

Nous avons réalisé des essais de 20 en 20 degrés dans le domaine de température 280 - 200°C puis retour à 280°C.

Les résultats rassemblés sur la figure 36 correspondent à la moyenne de trois pulsations. L'incertitude relative sur les mesures est de  $\pm 5\%$ .

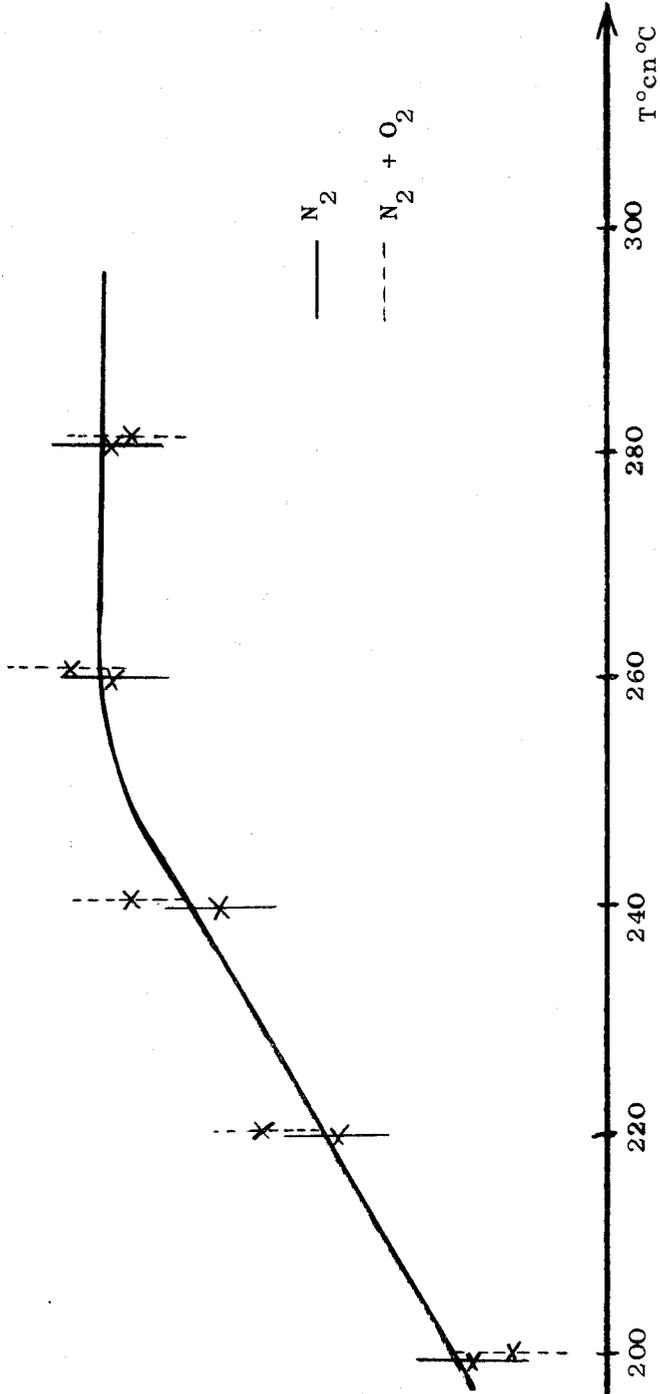
Les travaux de JIRU (3) sont confirmés. Nous pouvons adopter pour les catalyseurs étudiés le mécanisme proposé d'une façon générale par MARS et VAN KREVELEN (2) même si l'on tient compte de la présence, d'ailleurs très faible, d'oxygène physisorbé à la surface des échantillons.

FORMALDEHYDE  
SURFACE DU PIC  
(unités arbitraires)

20

15

10



—  $N_2$

- - -  $N_2 + O_2$

T°cn°C

Figure 36.

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE L' OXYDATION

DU METHANOL EN FORMALDEHYDE



## TECHNIQUE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les processus qui constituent les mécanismes de la catalyse hétérogène sont les suivants :

- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur
- Adsorption sur la surface d'un ou plusieurs réactifs
- Réaction chimique à la surface des espèces chimisorbées ou avec un des réactifs de la phase fluide
- Désorption des produits formés par la réaction
- Diffusion des produits de la surface

En fait seule la vitesse des processus de surface a un intérêt théorique, il est donc nécessaire de se placer dans des conditions telles que l'influence de la diffusion des réactifs ou des produits soit négligeable. Seuls alors les processus d'adsorption, de réaction entre réactifs chimisorbés et de désorption agissent sur la vitesse.

### Conditions expérimentales

Les conditions cinétiques sont réalisées de façon à enregistrer la vitesse de réaction de la surface pour accéder au processus catalytique vrai. Nous avons cherché à diminuer le plus possible les gradients de concentration au voisinage de la surface et la différence de température  $\Delta T$  entre le solide et le courant de gaz, provoquée par la réaction.

Nous avons réalisé un microréacteur catalytique du type SWAB (31). Les améliorations successives ont permis d'obtenir les meilleures conditions de fonctionnement. Un échantillon de catalyseur de faible masse est disposé en couche très mince (quelques 1/10 de mm) afin d'accroître au maximum les vitesses de diffusion des gaz. Il faut d'ailleurs effectuer la distinction entre diffusion externe et interne. La première se rapporte à la diffusion entre la surface géométrique apparente de la masse catalytique et la phase gaz. La seconde concerne la diffusion à l'intérieur de la masse catalytique d'une part entre les grains, d'autre part dans les pores de ces grains. Nous ne sommes pas intéressés

par ce dernier problème car nous avons mis en évidence la présence de macropores dans tous nos échantillons. Le débit de réactifs choisi suffisamment élevé pour ne plus influencer la vitesse de réaction, impose un taux de conversion très faible.

#### Montage expérimental

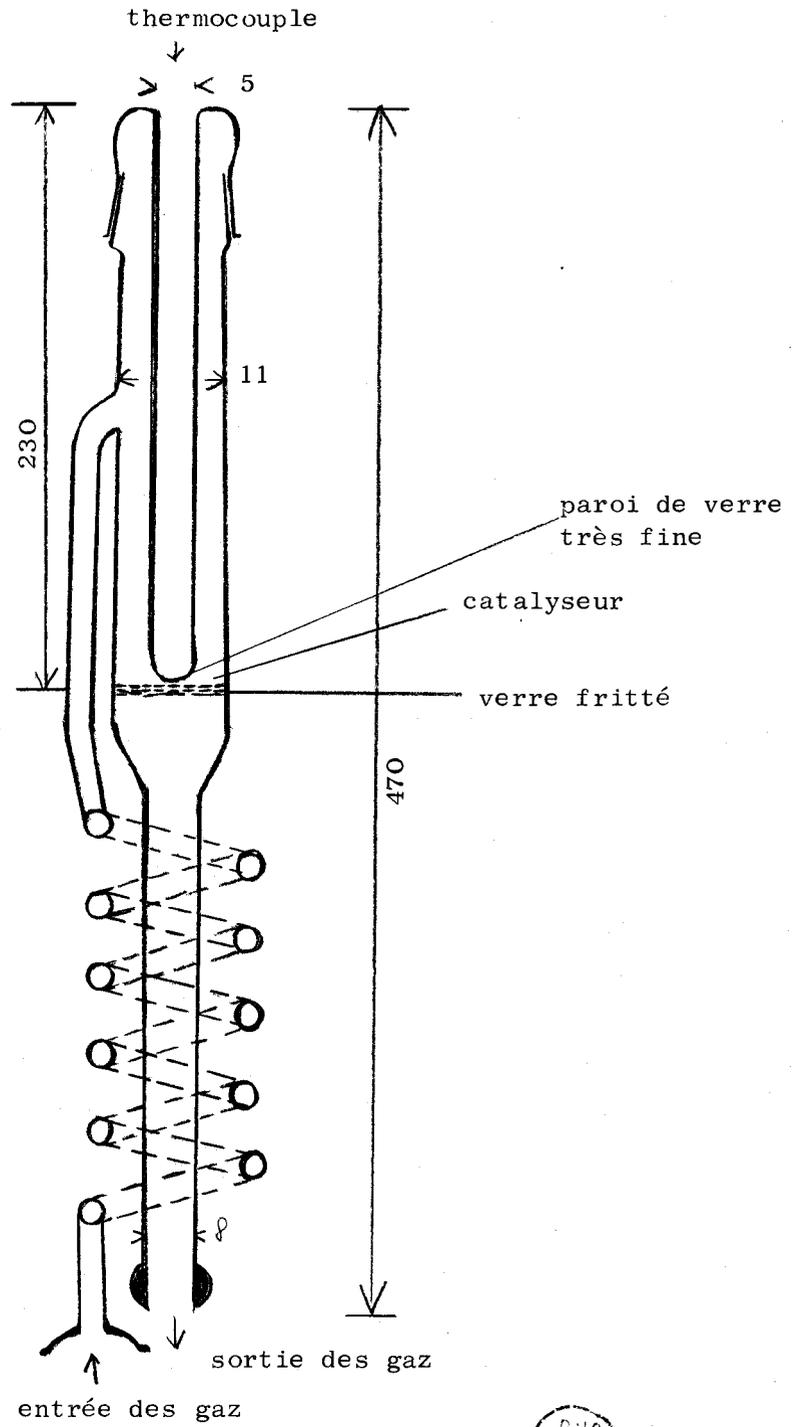
L'alimentation en réactifs est identique à celle décrite dans la technique du microréacteur pulsé chromatographique. Le réacteur, réalisé en verre pyrex, est représenté sur la figure 37. La partie spiralée permet une meilleure homogénéisation de la température à l'intérieur du four. La température est mesurée par l'intermédiaire d'un thermocouple A.T.E. - B.T.E. placé dans une gaine en verre mince située sur le catalyseur.

Le chauffage du microréacteur est assuré par un four SETARAM équipé d'une régulation thermique RT 2000. Un préchauffage permet d'amener les gaz à une température voisine de celle qui règne dans l'enceinte.

Nous avons en fait réalisé deux réacteurs identiques au niveau du four de réaction et du préchauffage. La réaction proprement dite s'effectue dans le premier circuit, un courant d'azote, dont le débit est identique à celui des réactifs, circule dans le deuxième réacteur. Des repères parfaitement établis permettent, au cours des différentes manipulations, de replacer de manière rigoureusement identique les deux réacteurs. Des thermocouples placés dans chaque réacteur permettent d'obtenir directement la différence de température. L'écart  $\Delta T$  entre les deux réacteurs vides, dû à l'inévitable dissymétrie de placement dans le four, est obtenu par étalonnage préalable. En tenant compte de ces corrections il est ensuite possible de déterminer avec une grande précision la différence de température pendant la réaction. (très voisine de 2°C).

#### Analyse des produits formés.

L'effluent du réacteur ( $t \approx 130^\circ\text{C}$ ) est recueilli immédiatement par bubbottage dans l'eau durant 1/4 d'heure. Trois essais successifs sont effectués pour chaque point. Le méthanol et le méthylal (en très petite quantité) ne gênent pas la détermination du formaldéhyde suivant la méthode au bisulfite. Par comparaison avec un essai à blanc, la quantité de bisulfite de sodium fixée par la substance carbonylée est détectée après oxydation à l'iode de l'excès de bisulfite.



BUS  
VILLE

Figure 37 - Microréacteur dynamique différentiel.

### Conduite des mesures

Une prise d'essai de catalyseur de 50 mg est finement broyée au mortier d'agate puis disposée uniformément sur le verre fritté du microréacteur. L'épaisseur de la couche ne dépasse jamais quelques dixièmes de millimètre. Nous avons vérifié qu'en observant ce processus les différentes prises d'échantillon n'influent pas les résultats.

Le tube laboratoire, porté à la température de l'essai, est tout d'abord balayé par un courant  $N_2 + O_2$  puis le méthanol est injecté à la teneur voulue dans le mélange  $N_2 + O_2$  lorsque la température est constante.

Après une période de stabilisation de 2 heures nous effectuons en premier les mesures d'activité et d'énergie d'activation puis les mesures d'ordre cinétique par rapport aux réactifs.

Les activités sont déterminées en fonction du formaldéhyde produit, dans les conditions opératoires, le pourcentage de méthylal est toujours inférieur à 5 %.

### MISE EN EVIDENCE ET INTERPRETATION DU PHENOMENE DE DESACTIVATION

Le catalyseur testé est toujours le 75 % - 330°C qui s'est révélé le plus actif pour l'oxydation du méthanol en formaldéhyde. Dans les conditions opératoires du réacteur dynamique différentiel et pour la température de 285°C l'action du catalyseur, stable après 2 heures de mise en régime, demeure constante pendant 8 heures puis décroît assez rapidement. Un dépôt bleuâtre se forme vers le bas du réacteur où se produit une baisse sensible de température. Nous nous sommes proposés, d'étudier à la microsonde électronique les variations morphologiques du catalyseur concomittantes avec la perte d'activité (22).

Les images électroniques et les histogrammes du catalyseur "neuf" et "usagé" sont représentées sur la figure 39. Rappelons que l'étude statistique du catalyseur "neuf" fait apparaître deux maximums du rapport atomique Mo/Fe, situés à 1,69 et 4,24 et attribués respectivement aux phases molybdate ferrique et oxyde de molybdène  $MoO_3$ .

L'histogramme du catalyseur "usagé" montre la présence d'un maximum pour un rapport Mo/Fe = 1,4. Le pic unique et la nouvelle valeur du rapport Mo/Fe indiquent la disparition de la phase MoO<sub>3</sub> et la destruction partielle du molybdate ferrique.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au dépôt obtenu en bas du réacteur. Une partie du tube est prélevée, enrobée dans la résine puis analysée à la sonde électronique. La figure 38 qui représente les images électroniques et X, met en évidence la présence des éléments Mo et O et l'absence de Fe dans ce dépôt. L'analyse quantitative fait apparaître un rapport O/Mo légèrement inférieur à 3, il s'agit donc d'oxyde de molybdène communément dénommé "bleu de molybdène". Ce phénomène explique la disparition du pic attribué à la phase MoO<sub>3</sub> dans l'histogramme du catalyseur "usagé".

Nous avons ensuite examiné à la microsonde électronique divers échantillons en fonction de leur temps de travail. La disparition du pic attribué à la phase MoO<sub>3</sub> intervient la première, elle est sans effet sur l'activité du catalyseur. Par contre, dès que la valeur du deuxième pic, attribué à la phase molybdate ferrique, commence à décroître la désactivation suit une loi colinéaire.

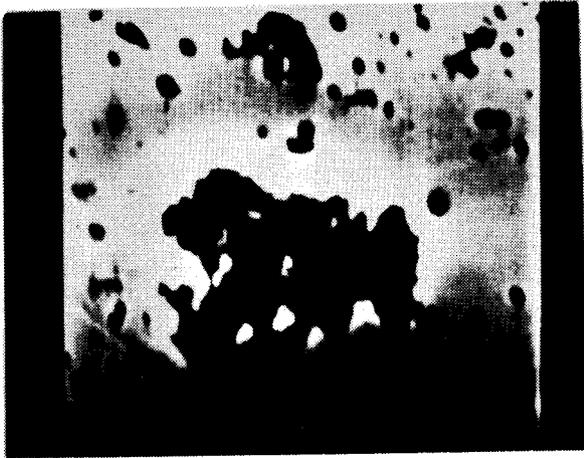
La désactivation est donc liée à la destruction du molybdate ferrique et ceci confirme qu'il s'agit bien de la phase active du catalyseur.

Pourtant si la phase MoO<sub>3</sub> ne semble pas intervenir directement dans l'activité du catalyseur il est incontestable qu'un échantillon initialement constitué par la phase molybdate ferrique pure est beaucoup moins actif. Il suffit de reprendre les résultats relatifs au spécimen 62 % qui correspond au molybdate ferrique. Ce phénomène peut s'expliquer par une dispersion plus grande de la phase active molybdate ferrique dans un catalyseur contenant également du MoO<sub>3</sub>. Cette hypothèse semble confirmée par les images électroniques des échantillons 7 et 6. En effet, les dimensions des grains du spécimen 6, correspondant à la phase ferromolybdate pure, sont bien plus importantes que celles relatives au catalyseur 7.

En ce qui concerne le phénomène de désactivation nous avons mis en évidence son accélération par une augmentation de température ou une élévation de la concentration en méthanol.

Un recuit prolongé des échantillons à 600°C ne permet pas de diminuer la désactivation.

e<sup>-</sup>



Mo



O

Fe

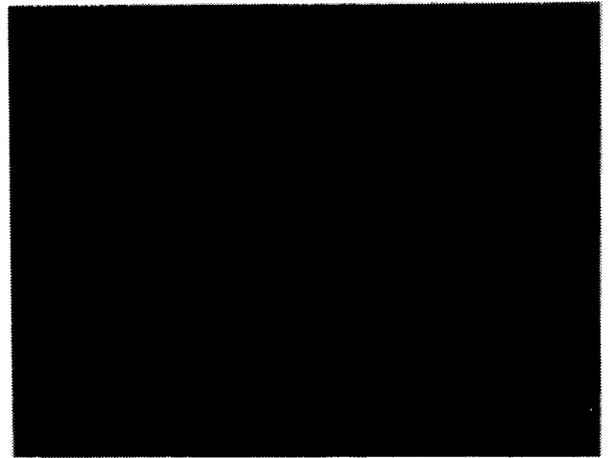
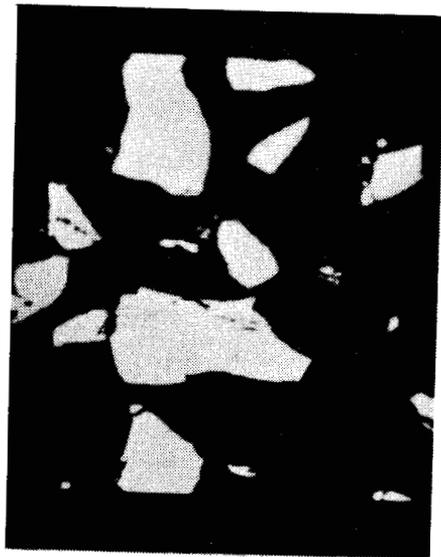


Fig. 38



Catalyseur neuf



Catalyseur usé

Sonde défocalisée à 50 $\mu$

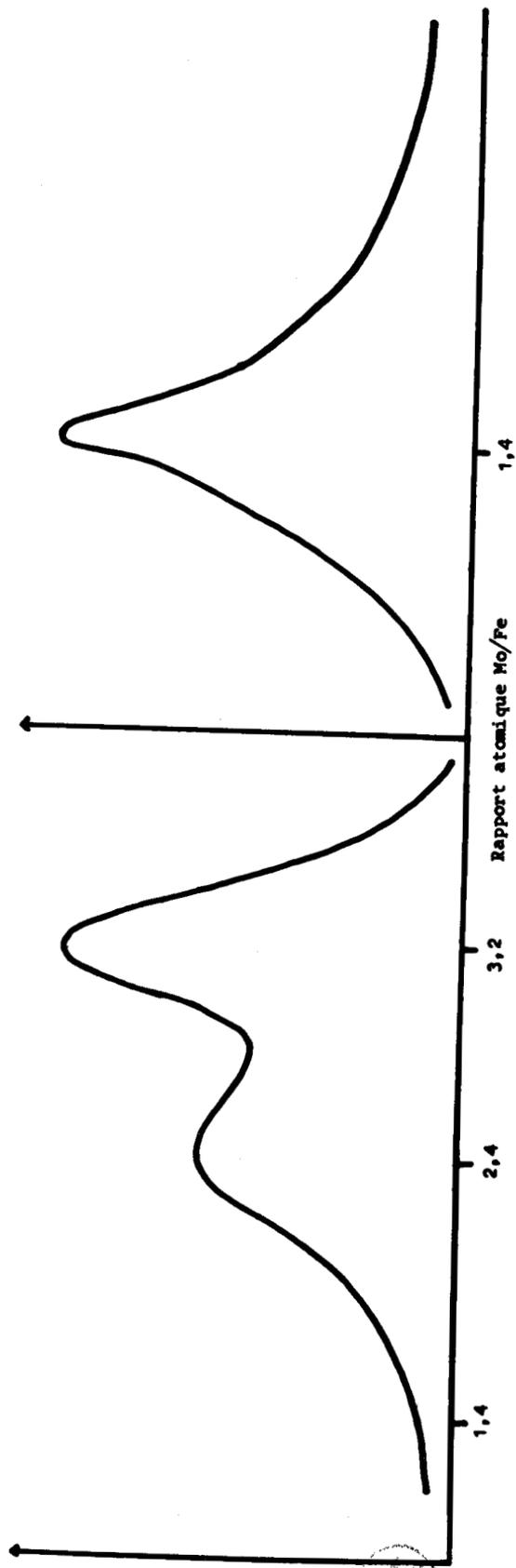


Fig. 39

DETERMINATION DES ACTIVITES SPECIFIQUES

Un des avantages du réacteur dynamique différentiel est le contrôle de l'absence d'effets diffusionnels et d'effets de transfert de chaleur. Il suffit de mesurer la vitesse pour des débits croissants jusqu'à détection d'un palier.

La figure 40 représente les résultats obtenus à 285°C pour une pression partielle en méthanol de 70 mm Hg dans un mélange N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> dans les proportions de l'air, le débit global variant de 0 à 25 l/h. Les vitesses de réaction sont exprimées en moles/heure. La masse du catalyseur est fixée à 9,8 mg. Le palier est assez rapidement atteint mais par mesure de précaution nous avons toujours travaillé avec des taux de conversion voisin de 1 %.

Nous avons déterminé l'énergie d'activation de la réaction pour un pourcentage molaire en méthanol de 1,8 % car la désactivation du catalyseur est accélérée par une élévation de température et par une augmentation de pression partielle en méthanol. Nous avons étudié le domaine de température 260° - 300°C, avec retour à 260°C afin de contrôler un éventuel effet de désactivation.

La valeur de l'énergie d'activation est de 25,2 kcal/mole, évidemment sa détermination par trois points dans un domaine de température restreint, implique une incertitude de l'ordre de ± 2 kcal/mole (fig. 41). Ce résultat est surtout différent de celui déterminé par le réacteur pulsé chromatographique.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les résultats de nos travaux et les différentes valeurs trouvées dans la bibliographie.

Auteurs	Méthode de préparation des catalyseurs	Technique de détermination	E en kcal/mole
DENTE et coll. (4)	ARKINS et PETERSON (8)	Réacteur dynamique intégral	19
PERNICONE et coll. (5)	BORESKOV et coll. (1)	Réacteur dynamique différentiel	22
PERNICONE et coll. (5)	BORESKOV et coll. (1)	Réacteur pulsé chromatographique	10
PRESENT TRAVAIL		Réacteur Pulsé chromatographique	13
		Réacteur dynamique différentiel	25

Tableau X.

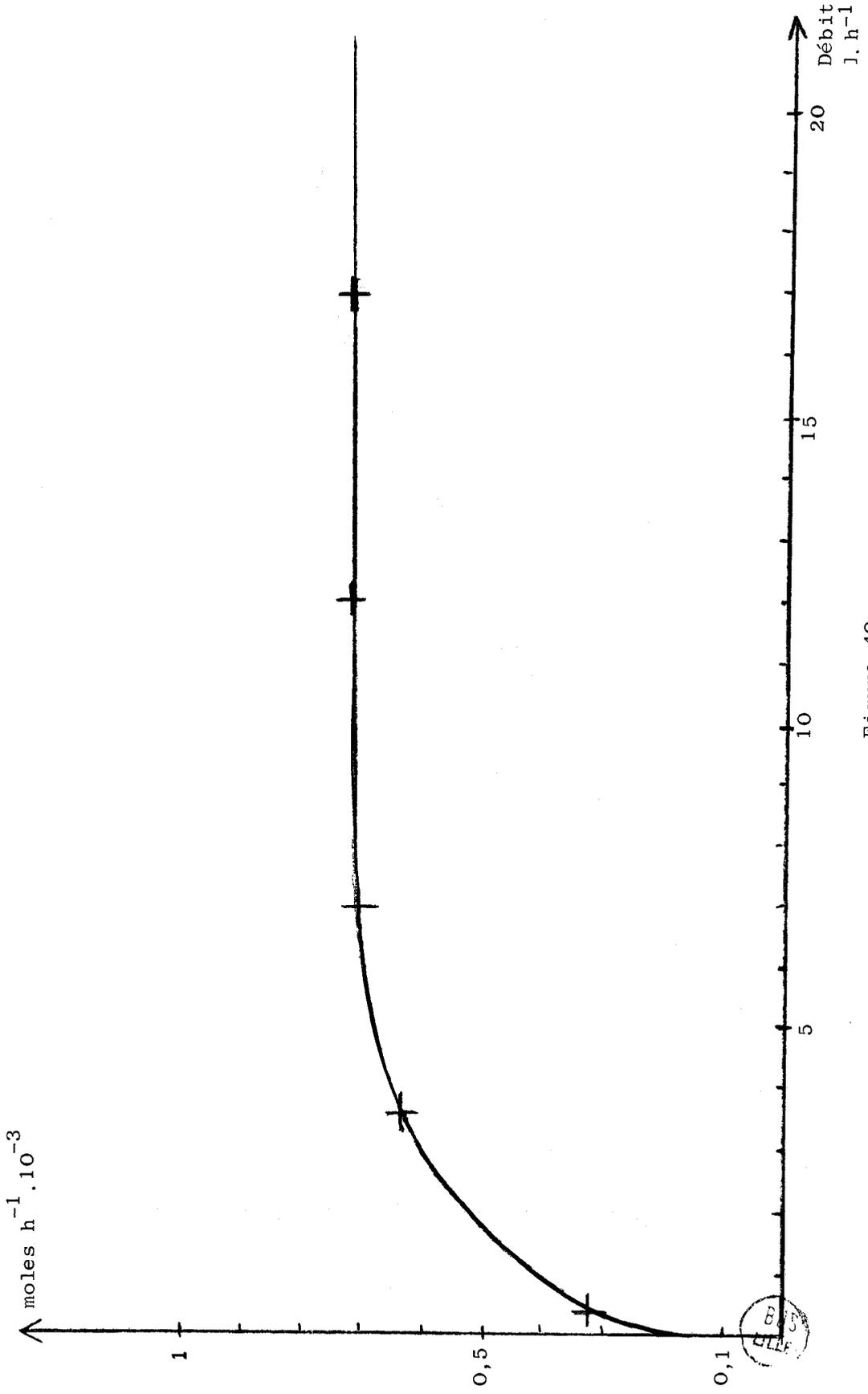


Figure 40

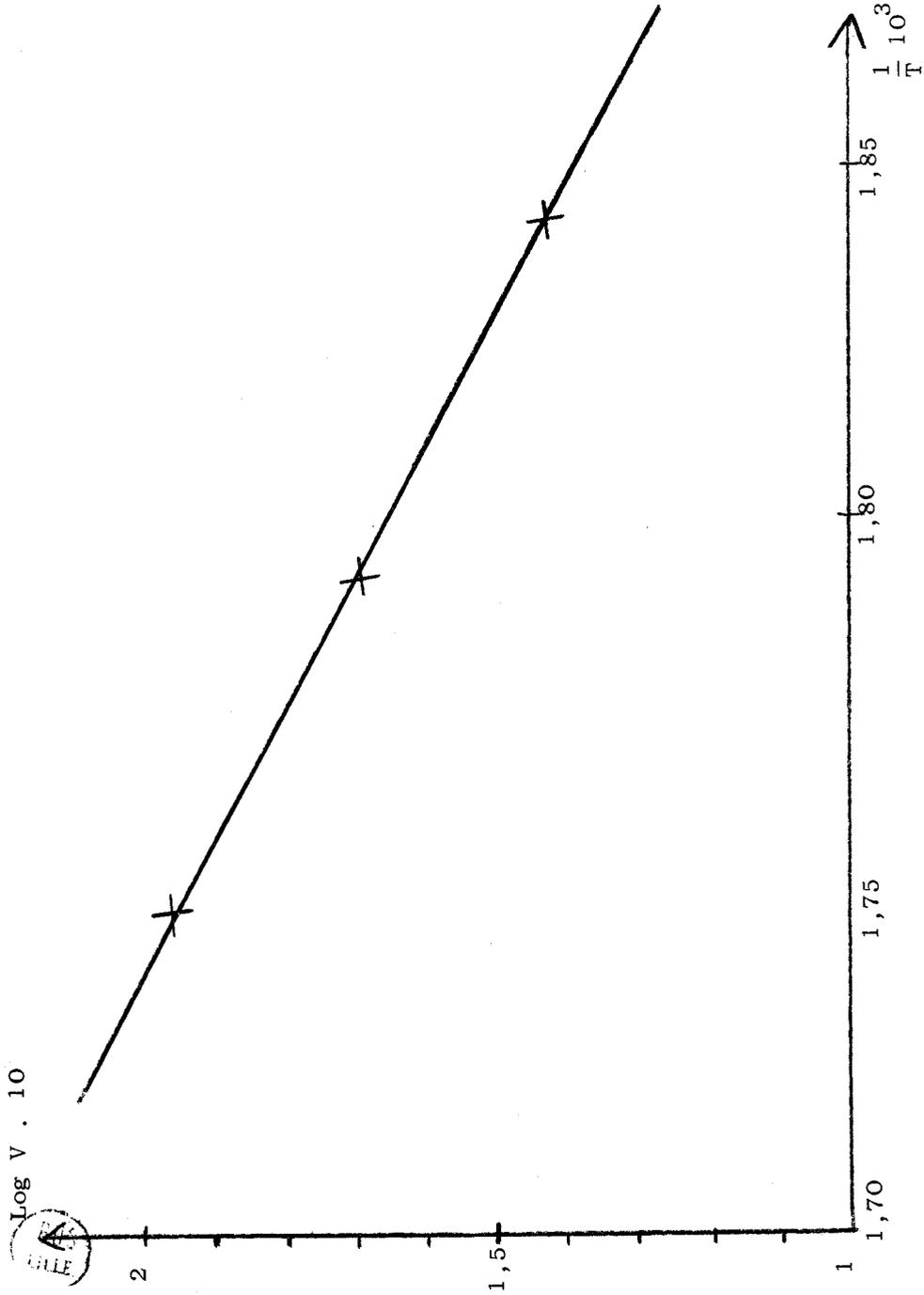


Figure 41.

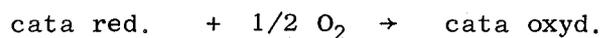
ETUDE CINÉTIQUE PAR RAPPORT AUX REACTIFSCINÉTIQUE DE MARS ET KREVELEN

L'hypothèse de MARS et KREVELEN (2), d'ailleurs admise par divers auteurs sur le mécanisme d'oxydation des composés organiques en phase vapeur en présence de catalyseurs à base d'oxydes métalliques, fait intervenir deux stades fondamentaux. L'étude effectuée en secteur pulsé chromatographique a confirmé ce mécanisme. Nous avons dans le cas présent :

- (1) Oxydation du méthanol par le catalyseur oxydé



- (2) Réoxydation du catalyseur par l'oxygène



Soient  $v_1$  la vitesse de la réaction (1) et  $v_2$  la vitesse de la réaction (2).

$$v_1 \approx k_1 \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha \cdot |\text{cata oxyd}|$$

$$v_2 \approx k_2 \cdot P_{\text{O}_2}^\beta \cdot |\text{cata red}|$$

$$|\text{cata oxyd}| + |\text{cata red}| = C = \text{constante}$$

Les conditions de l'état stationnaire sont les suivantes :

$$\frac{d|\text{cata oxyd}|}{dt} = \frac{d|\text{cata red}|}{dt} = 0$$

$$v_1 = v_2 = v$$

Ce qui conduit à

$$v = \frac{P_{O_2}^\beta \cdot P_{CH_3OH}^\alpha}{a P_{O_2}^\beta + b P_{CH_3OH}^\alpha} \quad (3)$$

avec  $a = \frac{1}{C k_1}$  et  $b = \frac{1}{C k_2}$

soit encore  $\frac{1}{v} = \frac{a}{P_{CH_3OH}^\alpha} + \frac{b}{P_{O_2}^\beta}$

L'équation (3), obtenue en supposant que les vitesses des deux stades se forment simplement, s'applique aussi aux calculs des réacteurs industriels.

#### ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE

Nous avons toujours travaillé durant la période de stabilité du catalyseur. Les résultats ont subi systématiquement un contrôle de désactivation. Nous avons pris des échantillons de catalyseurs "neufs" pour chaque série de mesures. Par corrélation avec les points déterminés dans la série précédente nous avons coordonné les résultats. Les valeurs obtenues avec des prises d'échantillon différentes sont en bonne concordance et nécessitent uniquement dans quelques cas de très légères corrections.

Dans un premier temps, la pression partielle de méthanol est maintenue à 32 Torr et la pression partielle d'oxygène varie entre 145 et 700 Torr. Nous avons ensuite fixé  $P_{CH_3OH}$  à 73 Torr et fait varier  $P_{O_2}$  de 146 à 20 Torr, de manière à avoir une très large variation du rapport de la concentration en méthanol à la concentration en oxygène (0,05 à 3,5).

Dans les conditions opératoires et pour la température de 285°C la vitesse de réaction est indépendante de la pression partielle en oxygène.

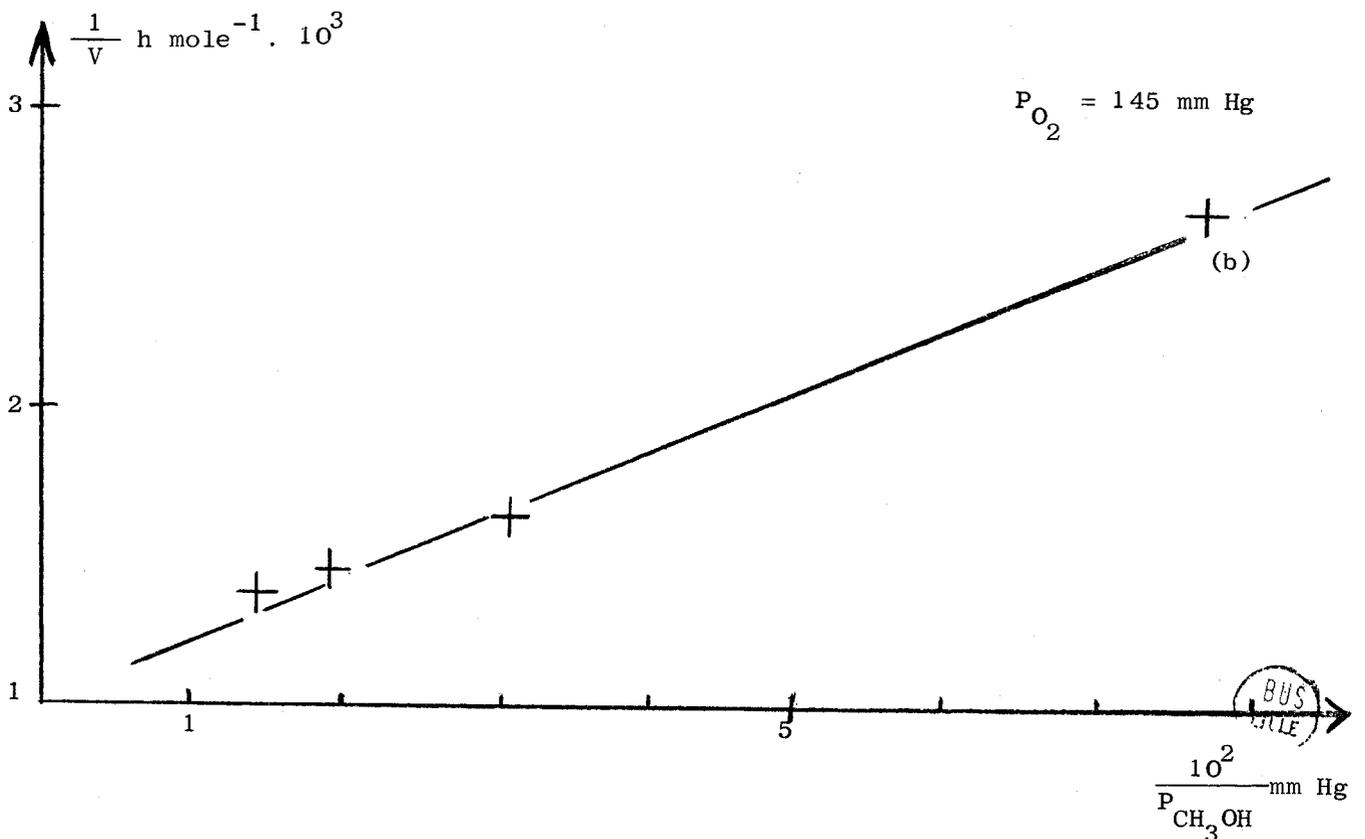
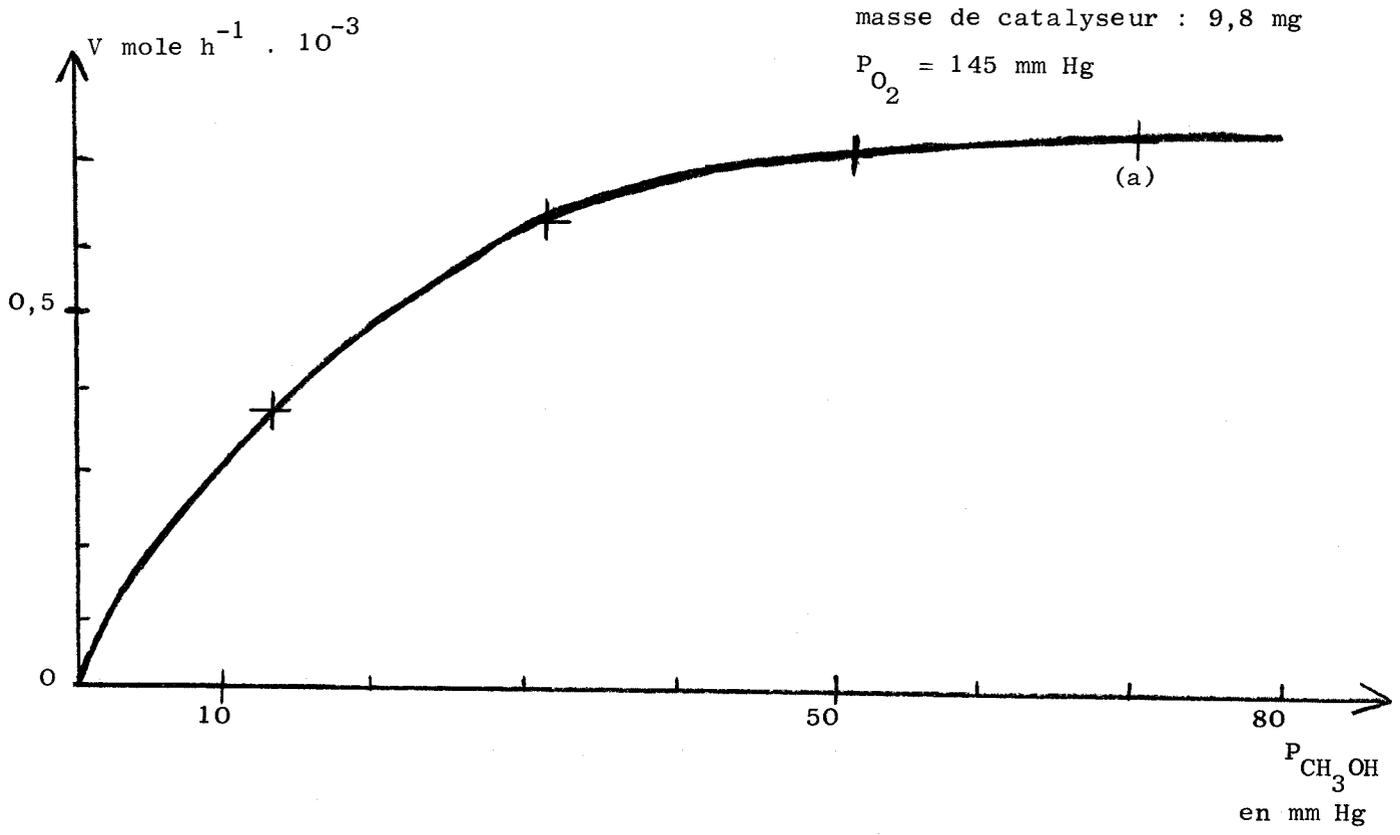


Figure 42.

BUS  
LILLE

ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT AU METHANOL

La pression totale étant toujours de 1 atmosphère, nous avons réalisé des mélanges contenant entre 2 et 10 % de méthanol. La pression partielle d'oxygène est maintenue à 145 Torr, ce qui correspond grossièrement à des mélanges de méthanol et d'air. La température de réaction est fixée à 285°C. La courbe (a) de la figure 42 représente les variations de la vitesse en fonction de la pression partielle en méthanol. La courbe b montre que  $1/v$  est une fonction linéaire de  $1/P_{CH_3OH}$  ceci revient à attribuer la valeur 1 au coefficient  $\alpha$

Des essais réalisés avec  $\alpha = 1/2$  ne donnent pas de résultats valables.

Le tableau suivant rassemble les résultats de nos travaux et les différentes valeurs trouvées dans la bibliographie.

Auteurs	Méthodes de préparation du catalyseur	ordre de réaction		CH <sub>3</sub> OH/O <sub>2</sub>	T en °C	Technique de détermination
		O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH			
JIRU et coll. (3)	ADKINS et PETERSON (8)	$\frac{1}{0,5}$ ou $\frac{1}{0,5}$	$\frac{1}{0,5}$	0,04-1,5	270°	réacteur intégral
DENTE et coll. (4)	ADKINS et PETERSON (8)	0,5	0,5	≤ 3	220 - 300	réacteur intégral
PERNICONE et coll. (5)	BORESKOV et coll. (1)	0,5	0,5	0,35-10	180 - 260	réacteur dynamique différentiel
BORESKOV et coll (1)	BORESKOV et coll. (1)	0	1	≤ 0,5	275	réacteur dynamique différentiel
PRESENT TRAVAIL		0	1	0,05-3,5	285	réacteur dynamique différentiel

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N





L'objectif principal du laboratoire est l'étude des propriétés physicochimiques des solides en relation avec leur activité catalytique. Le présent travail concerne les composés oxygénés de divers rapports Mo/Fe, aptes à être utilisés comme catalyseurs d'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde.

Les échantillons sont préparés suivant la méthode préconisée par BORESKOV mais la température de précipitation est maintenue à 25°C. Après solubilisation des specimens le fer est séparé du molybdène, l'analyse chimique des éléments est effectuée de manière classique.

L'étude morphologique des catalyseurs a nécessité l'emploi de nombreuses techniques physicochimiques : analyses thermiques pour définir les températures optimales de recuit, spectrométrie IR et diffraction X pour le contrôle des échantillons, spectrométrie Raman pour la détermination d'un excès d'ions  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans le réseau des solides. La microanalyse par sonde électronique montre que la répartition superficielle du molybdène et du fer est très voisine de la concentration métallique massique et fait apparaître, dans l'histogramme du catalyseur de rapport Mo/Mo+Fe égal à 75 % qui s'est révélé ultérieurement le plus actif, deux pics attribués respectivement à la phase molybdate ferrique et à  $\text{MoO}_3$ . Des études menées parallèlement par spectroscopie Raman confirment la présence de ces composés.

L'évolution de la texture des solides, en fonction du rapport Mo/Fe ou bien de la température, fait apparaître un maximum de la surface spécifique pour un échantillon de rapport atomique Mo/Mo+Fe égal à 28 %, alors que le minimum se situe à 62 %. Les isothermes d'adsorption-désorption, établies sur les composés recuits à 330°C, montrent que tous ces solides possèdent des macropores de diamètre supérieur à 250 Å. Cette étude nous a obligé de tester les appareils semi-automatiques dans des conditions rigoureuses et bien adaptées. La programmation des données nous a permis de gagner un temps appréciable pour l'exploitation des résultats.

L'étude des propriétés physicochimiques des solides en relation avec leur activité catalytique nous a incité à adopter la technique du microréacteur pulsé pour tester nos spécimens. La méthode sujette à controverses permet cependant, dans notre cas, la comparaison aisée des échantillons. Le catalyseur de rapport atomique Mo/Mo+Fe = 75 % et recuit à 330°C présente une activité spécifique optimale. Les énergies d'activation obtenues à l'aide de cette technique sont comparables aux valeurs déterminées dans les travaux précédents et le mécanisme général proposé par MARS et VAN KREVELEN s'applique parfaitement.

La cinétique de la réaction a été étudiée par la technique du microréacteur dynamique différentiel. La microanalyse par sonde électronique en fonction du temps de travail, a permis de relier l'activité des spécimens à la présence de la phase molybdate ferrique et de montrer le rôle de la phase MoO<sub>3</sub>. L'oxyde appelé communément "bleu de molybdène" constitue le dépôt détecté à la sortie du réacteur et permet d'expliquer le phénomène de désactivation. Les valeurs des ordres de réaction, par rapport au méthanol et à l'oxygène, respectivement de 1 et 0 concordent avec les résultats de BORESKOV mais par contre diffèrent de ceux de PERNICONE et de DENTE et JIRU. La vitesse de réaction globale, représentée en appliquant le mécanisme général de MARS et KREVELEN, n'est en fait qu'une approximation, certes valable, mais qui ne représente pas le mécanisme complet à la surface du catalyseur car à la température de 220°C la désorption du formaldéhyde devient une étape lente non négligeable.

Des études de chimisorption et des mesures de conductibilité électrique en milieu réactionnel apparaissent essentielles pour expliciter complètement le phénomène.

En conclusion du présent travail, une étude physico-chimique et texturale des composés oxygénés de divers rapports Mo/Fe a permis de définir la morphologie de ces catalyseurs d'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde.

- l'activité spécifique optimale est obtenue pour l'échantillon de rapport atomique Mo/Mo+Fe = 75 % et recuit à 330°C.

- l'étude cinétique de la réaction a été envisagée ; le phénomène de désactivation en fonction du temps a été expliqué grâce aux informations obtenues par microsonde électronique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G.K. BORESKOV, G.D. KOLOVERTNOV, V.A. DZIS'KO, B.I. POPOV, D.V. TARASOVA et G.G. BELUGINA, *Kinetica i Kataliz*, 6, 1965, p. 1052.
- 2 - P. MARS et D.W. VAN KREVELEN, *Chem. Engng. Sci.*, 3, 1954, p. 41.
- 3 - P. JIRU, J. TICHY et B. WICHTERLOVA, *Coll. Czech. chem. Comm.*, 31, 1966, p. 674.
- 4 - M. DENTE, R. POPPI et I. PASQUON, *Chim. e Ind.*, 46, 1964, p. 1326.
- 5 - N. PERNICONE, F. LAZZERIN, G. LIBERTI et G. LANZAVECCHIA, *J. Catalysis*, 14, 1969, p. 293.
- 6 - M. PRETTRE, *La catalyse au laboratoire et dans l'industrie* (Coordonnateur B. CLAUDEL), Masson et Cie, Paris, 1967, p. 7.
- 7 - JONES et MILNE, *Austi. J. Sci.*, 17, 1964, p. 100.
- 8 - H. ADKINS et W.R. PETERSON, *J. amer. chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1512.
- 9 - L.A. SARVER et I.M. KOLTHOFF, *J. amer. chem. Soc.*, 53, 1931, p. 2902.
- 10 - W. PETZOLD et A. PETZOLD, *Z. Anal. Chem.*, 161, 1958, p. 241.
- 11 - K. FUNAKI et I. SEGAWA, *J. electrochem. Soc. Japan*, 18, 1950, p. 512.
- 12 - T. DUPUIS et C. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 4, 1950, p. 173.
- 13 - R. CASTAING, Thèse, Paris, 1952.
- 14 - J. PHILIBERT, *Métaux Corrosion Industrie*, 40, 465, 1964, p. 157.  
466, 1964, p. 216.  
469, 1964, p. 525.
- 15 - G. BRAU, *Rev. chim. Miné.*, 6, 1969, p. 441.
- 16 - M. DELHAYE et M. MIGEON, *C.A. Acad. Sc. Paris*, 261, 1965, p. 2613.
- 17 - N. PERNICONE et F. TRAINA, *chim. e Ind.*, 52, 1, 1970, p. 1.
- 18 - J. TEICHNER, Thèse, Lyon, 1950.
- 19 - L. PONSOLLE, Thèse, Lille, 1962.
- 20 - S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER, *J. amer. chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
- 21 - G.L. GAINES, *J. phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1408.  
62, 1958, p. 1521 et p. 1526.  
64, 1960, p. 997.
- 22 - S. ROSS et J.P. OLIVIER, *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964, p. 233.
- 23 - W.D. HARKINS, G. JURA, *J. amer. chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1941.

- 24 - B.G. ARISTOV et A.V. KISELEV, J. gen. Chem. (U.R.S.S.), 1963, p. 1359.
- 25 - W.R. SMITH et D.G. FORD, J. phys. Chem., 69, 1965, p. 3587.
- 26 - J.M. PILCHER, P.L. WALKER et C.C. WRIGHT, Ind. Engng. Chem., 47, 9, 1955, p. 1744.
- 27 - J.E. GERMAIN, J. BIGOURD, J.P. BEAUFILS, B. GRAS et L. PONSOLLE, Bull. Soc. chim., 1961, p. 1504.
- 28 - J. BOMBAUCH, WILLARD et C. BULL, Anal. Chem., 34, 1962, p. 1237.
- 29 - S. SANDLER et R. STROM, Anal. Chem., 32, 1960, p. 1890.
- 30 - TADASHI, MATTORI, YUICHI et MURAKAMI, J. Catalysis, 10, 1968, p. 114.
- 31 - G.M. SWAB et N. THEOPHILIDES, J. phys. Chem., 50, 1946, p. 427.
- 32 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, Congrès de chimie physique pure et appliquée, Bucarest, 1, 1970, p. 60.

