

50376
1971
38

N° d'ordre

50.376
1971
38

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

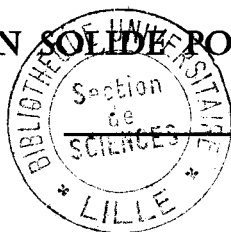
LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

par

JEAN GRIMBLOT

Maître es Sciences

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRÉPARATION DU FER SUR
UN SOLIDE POREUX



soutenu le

1971, devant la Commission d'examen

MM. J.P. BEAUFILS

Président

J. HEUBEL

L. PONSOLLE

} Examineurs

C. VINHKY

Membre invité

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	AN GRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	I.U.T. de LILLE
M.	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M.	BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUCHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	DECUYPER Marcel	Mathématiques
M.	DEDECKER Paul	Mathématiques
M.	DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux.
M.	DELATRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Biologie Animale
M.	FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	I.U.T. LILLE
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique

M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIÈRE 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.	LEBRIN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Biologie Végétale
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
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.	LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
Melle	MARQUET Simonde	Mathématiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M.	PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. BETHUNE
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Calcul Numérique
M.	CHOQUET Marcel	I.U.T. LILLE
M.	CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées

M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Melle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Melle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LANTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M.	LEROY Yves	I.U.T. LILLE
M.	LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. LILLE
M.	MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M.	NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M.	OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M.	PANET Marius	Electrotechniques
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	I.U.T. BETHUNE
M.	SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M.	THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M.	VILETTE Michel	I.U.T. BETHUNE
M.	WATERLOT	Géologie Générale
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

En souvenir de mon Père.

A ma Mère,
expression de ma reconnaissance.

A ma Ferme,
témoignage de ma tendresse.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS, Professeur à l'Université des Sciences
et Techniques de LILLE, qui a guidé cette étude.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour
l'aide et les conseils qu'il m'a apportés dans la réalisation de ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs J. HEUBEL et L. PONSOLLE qui ont accepté d'examiner ce travail.

Que Monsieur VINHKY, Ingénieur d'une Société privée, trouve ici l'expression de mes remerciements pour les nombreuses discussions qui ont été précieuses dans la réalisation de ce travail et pour sa participation au Jury de cette thèse.

J'associe à ces remerciements tous mes camarades de laboratoire pour leur sympathie et leur amitié.

T A B L E D E S M A T I E R E S

--oooOooo--ooOooo--

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

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

I₁ - A P P A R E I L L A G E -

- a) *Balance*
- b) *Purifications des gaz utilisés*

I₂ - C A R A C T E R I S T I Q U E S D U S U P P O R T -

I₃ - E T U D E D E L ' I M P R E G N A T I O N D U S U P P O R T E N U T I L I S A N T U N E M E T H O D E
D ' E L U T I O N -

A - M é t h o d e d ' é l u t i o n

- a) *Principe de la chromatographie*
- b) *Préparation de la colonne chromatographique*
- c) *Informations attendues : * Cas de l'effet chromatographique*
** Autres effets*

B - A p p l i c a t i o n s a u c a s d u f e r :

r é s u l t a t s e x p é r i m e n t a u x

- a) *Solution de nitrate ferrique : * Méthode chromatographique*
** Isothermes d'adsorption*
- b) *Interprétations théoriques de l'imprégnation de l'alumine*
par le nitrate ferrique
- c) *Solution du complexe ferrithiocyanate*
- d) *Interprétations théoriques de l'imprégnation de l'alumine*
par le ferrithiocyanate

C - C o n c l u s i o n d e l ' é t u d e d e

l ' i m p r é g n a t i o n

I₄ - PREPARATIONS DES CATALYSEURS -

- a) *Imprégnation*
- b) *Thermogravimétries*
- c) *Aire B.E.T. des catalyseurs décomposés*

- CHAPITRE II : E T U D E C H I M I Q U E D E S C A T A L Y S E U R S

II₁ - DOSAGE DES ELEMENTS PRESENTS SUR LE CATALYSEUR -

A - P r i n c i p e d e s d o s a g e s .

- a) *Fer*
- b) *Soufre*
- c) *Carbone*

B - R é s u l t a t s c o n c e r n a n t l e c a r b o n e
e t l e s o u f r e r e l a t i f s a u x t r a i -
t e m e n t s o x y d a n t s e t r é d u c t e u r s

a) *Traitements oxydants*

- Carbone
- Soufre

b) *Traitements réducteurs*

II₂ - INTERACTION DE L'OXYGENE AVEC LE FER SUR ALUMINE ETUDIEE PAR
GRAVIMETRIE -

A - M e s u r e d e l ' a i r e m é t a l l i q u e

- a) *Introduction*
- b) *Aire métallique*

B - T e c h n i q u e o p é r a t o i r e

- a) *Choix de la méthode*
- b) *Choix de l'adsorbat*
- c) *Conditions expérimentales*
- d) *Test de reproductibilité*

C - Interaction chimique entre
l'oxygène et le fer

a) Introduction

b) Etude cinétique

- loi cinétique : énergie d'activation du phénomène
- chimisorption réversible
- détermination de la chimisorption m_0 et m_1

c) Interprétations et applications de l'interaction
oxygène-fer

- Interprétations
- Applications

- CHAPITRE III : ETUDE COMPARATIVE DE LA DISPERSION
DES DIFFERENTS CATALYSEURS

III₁ - ISOBARES DE CHIMISORPTION DES DIFFERENTES SERIES DE CATALYSEURS -

A - Allure des isobares

a) Série n° S_{II1}

b) Série n° S_{I1}

c) Série n° S_{IV1}

B - Calcul de la dispersion à partir
de ces isobares

III₂ - ETUDE DES FACTEURS QUI MODIFIENT LA DISPERSION -

A - Influence de la température de
réduction

a) Série n° S_{II1}

b) Série n° S_{I1}

B - Influence de la température de
calcination sous oxygène

C - Influence du support

D - Influence du mode d'imprégnation

--0000000--0000000--

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

--oooOooo--

L'intérêt d'utiliser, en catalyse hétérogène, des métaux sous forme oxydée ou réduite, déposés sur des supports considérés comme inertes et de grande aire spécifique comme l'alumine ou la silice, n'est plus à démontrer. En effet, ce type de catalyseur présente des avantages qui ont une répercussion notable dans le domaine industriel. Parmi ceux-ci, il faut souligner :

- la grande dispersion du métal ou de l'oxyde qui permet d'obtenir une activité spécifique plus grande. Par conséquent on réalise une économie de matière active, surtout appréciable dans la catalyse par des métaux chers comme le platine.

- la durée de travail prolongée du fait de la grande résistance du support aux conditions catalytiques.

- la possibilité de produire, avec un seul catalyseur, deux processus catalytiques différents comme l'hydrogénation et l'isomérisation par exemple, du fait de la présence sur le catalyseur de différentes sortes de sites provenant d'une part de la phase métallique et d'autre part du support.

De nombreux métaux supportés sur divers matériaux ont été étudiés (Pt, Cu, Ni, Cr...) mais un examen de la littérature montre que le fer, quant à lui, est très peu étudié chimiquement en tant que métal déposé sur support. Par contre de nombreuses études physiques par effet Mossbauer du fer en solution solide avec l'alumine ou déposé sur celle-ci ou sur de la silice nous renseignent sur l'environnement des atomes métalliques selon les conditions de traitement sous des atmosphères oxydantes ou réductrices. Cependant la corrélation avec les phénomènes catalytiques est délicate étant donné que l'état chimique du fer, sa dispersion et son aire ne sont pas connus. Nous allons donc, dans ce travail, essayer de mesurer la dispersion du fer sur de l'alumine, et par conséquent déterminer les différents paramètres qui la modifient.

C H A P I T R E I

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

--0000000--

I₁ - A P P A R E I L L A G E -a) Balance :

Outre une étude purement chimique de préparation et de dosage des catalyseurs, nous avons utilisé une méthode d'investigation gravimétrique afin de déterminer, en particulier, la dispersion des catalyseurs. Le matériel utilisé est une électrobalance Sartorius n° 4102, symétrique, de sensibilité maximale de 0,1 µg. Le catalyseur est placé dans la nacelle de droite. De l'autre côté, nous plaçons la deuxième nacelle avec une tare inerte de faible aire spécifique de façon à équilibrer approximativement le fléau. Afin d'éviter toute correction de poussée d'Archimède, nous plaçons dans la nacelle côté tare un mélange d'or et de quartz dans une proportion telle que la masse volumique du mélange est équivalente à celle de l'alumine qui est d'environ 3,9 g/cm³ (1). Ceci correspond finalement à 64 mg de quartz et 36 mg d'or si l'on équilibre 100 mg de catalyseur. Un essai à blanc montre que la poussée d'Archimède est annulée (inférieure au µg, sensibilité sur laquelle nous travaillons le plus couramment).

Les deux nacelles sont chauffées ou refroidies de façon identique afin d'éviter toute erreur due à une disymétrie de température. Celle-ci est mesurée par thermocouple Chromel-Alumel.

b) Purification des gaz utilisés :

Que ce soit pour la calcination et la réduction des catalyseurs ou pour les mesures thermogravimétriques, nous utilisons les mêmes gaz et le même système de purification, à savoir :

- l'hydrogène (Pureté $\geq 99,95\%$) est purifié par passage à travers un purificateur Engelhard qui se compose d'une paroi de Palladium chauffée à travers laquelle ne peut diffuser que l'hydrogène.

- l'azote, de type U (impuretés : H₂O ≤ 5 ppm, O₂ ≤ 5 ppm) est desséché par un train de pièges, contenant des billes de verre, plongés dans le mélange carboglace-acétone.

- l'oxygène (Pureté $> 99,995\%$) est purifié de la même façon que l'azote, mais le cycle de régénération des pièges est plus rapide car la teneur en eau de l'oxygène est beaucoup plus importante (de l'ordre de 400 ppm).

L'ensemble de l'appareillage balance-circuits gazeux, analogue à celui utilisé par Melle BARBAUX (2) est illustré par la figure n°1.

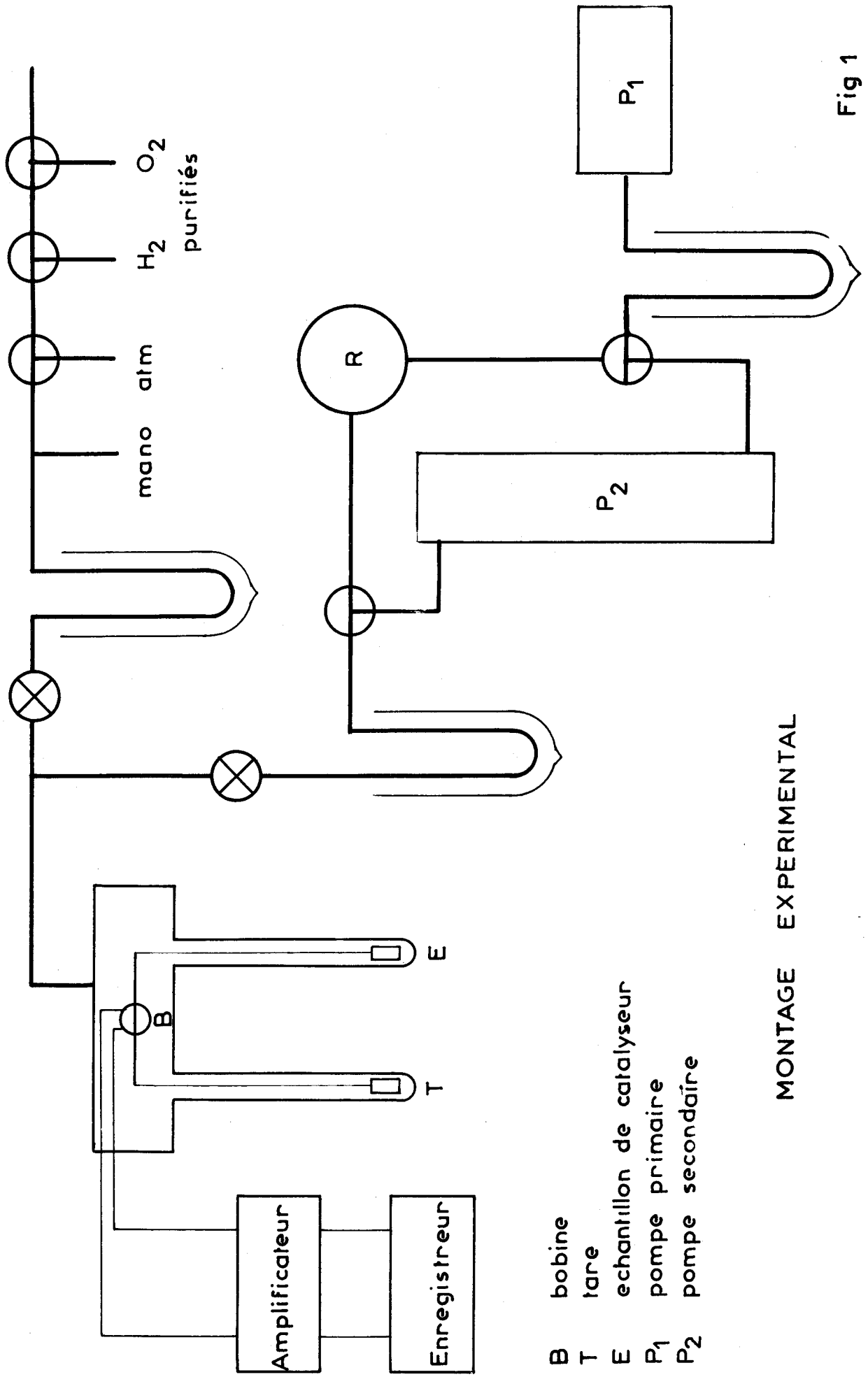
I₂ - C A R A C T E R I S T I Q U E S D U S U P P O R T -

Le support des catalyseurs est une alumine Pechiney "crue", c'est à dire qu'elle n'a subi aucun traitement thermique depuis sa préparation. Elle est pratiquement amorphe aux rayons X car elle n'a pas encore de structure cristallographique bien définie. On sait que le support évolue considérablement sous l'action d'un traitement thermique. Pour spécifier l'état du support dans les conditions d'emploi que nous avons retenues, nous avons calculé l'aire spécifique en appliquant la théorie B.E.T. à partir des mesures de physisorption d'argon à la température de l'azote liquide. En parallèle, nous avons déterminé la teneur en eau de ce support par gravimétrie : nous traitons, sous courant d'oxygène pendant 12 à 14 heures, à une température déterminée, l'alumine placée dans la nacelle de la thermobalance. La masse de l'alumine au bout de ce traitement est m_1 . Ensuite, nous montons à 1000°C sous vide jusqu'à ce que la masse soit constante et égale à m_2 . La différence $m_1 - m_2$ représente la teneur en eau de l'alumine pour le traitement déterminé. Nous rapportons cette teneur en eau à l'unité de masse d'alumine, soit $\{H_2O\} = \frac{m_1 - m_2}{m_1}$.

On suppose évidemment qu'à 1000°C sous vide, il ne reste plus d'eau de constitution dans l'alumine si l'on veut obtenir $\{H_2O\}$ absolu.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° I.

Nous constatons, d'après la figure n°2, que l'alumine initiale $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ne commence à se stabiliser, autant au point de vue aire B.E.T. que teneur en eau que vers 500°C .



MONTAGE EXPERIMENTAL

Fig 1

T A B L E A U n° I

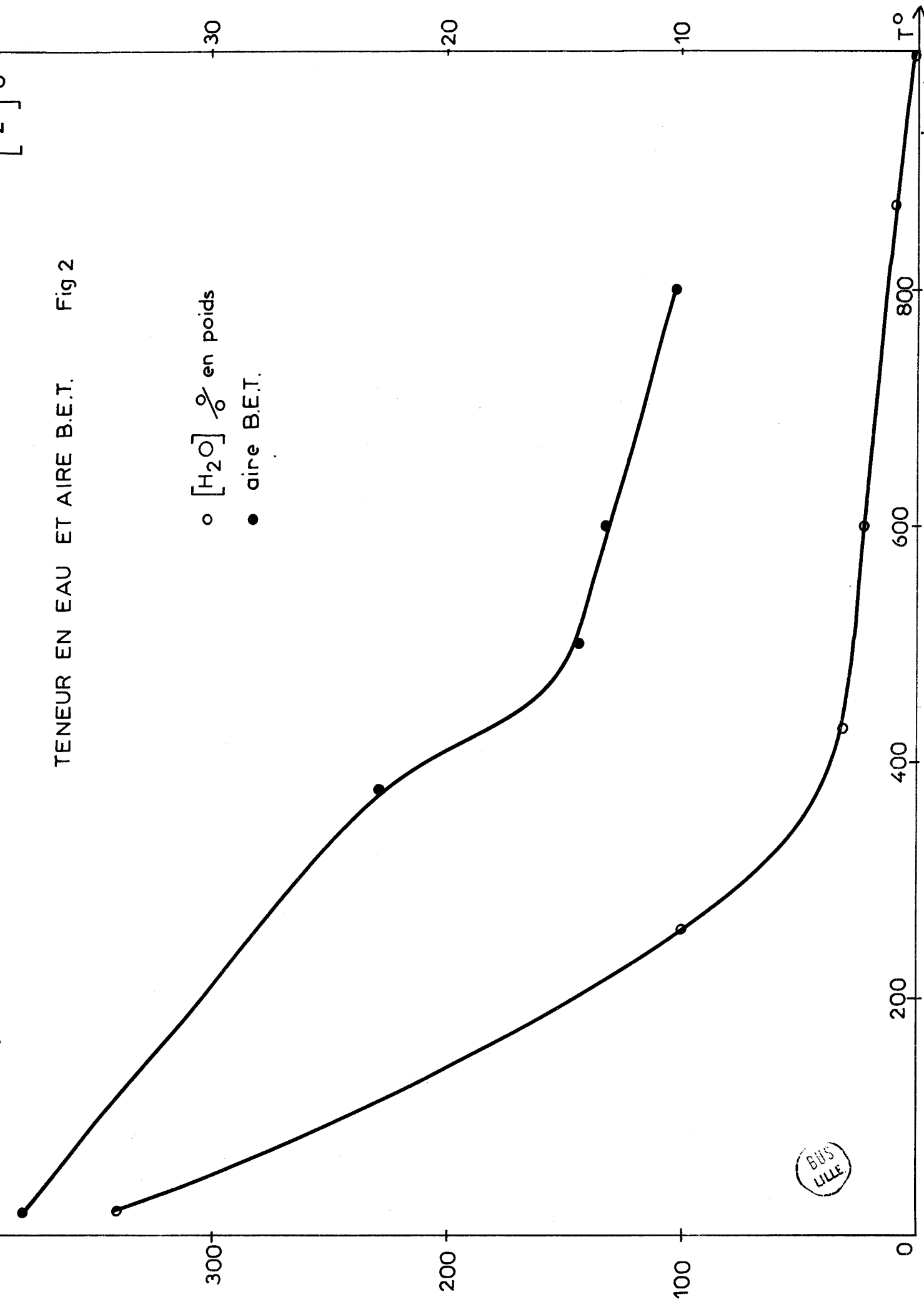
TENEUR EN EAU DU SUPPORT

t° de calcination sous O ₂ pendant 12 heures	{H ₂ O}
non calcinée	33 à 35%
260°C	10%
430°C	3%
600°C	2,3%
870°C	1%
référence : 1000°(vide)	0%

AIRE B.E.T.

t° de calcination sous O ₂	aire (m ² /g)
alumine "crue"	380
380°C	230
500 °C	144
600 °C	130
800 °C	104

TENEUR EN EAU ET AIRE B.E.T. Fig 2



○ [H₂O] % en poids
● aire B.E.T.

BUS LILLE

I₃ - ETUDE DE L'IMPREGNATION DU SUPPORT EN UTILISANT UNE METHODE D'ELUTION -

Beaucoup de catalyseurs métalliques supportés sont préparés par imprégnation d'un support par une solution d'un sel du métal envisagé. Les anions utilisés sont facilement décomposables par un traitement thermique tels les nitrates, l'acide chloroplatinique pour le platine... Les conditions d'imprégnation déterminant les éventuelles réactions entre le sel et le support et la répartition du sel sur le support, nous nous sommes donc attachés à étudier l'influence de divers paramètres sur l'imprégnation du fer sur l'alumine en utilisant tout d'abord une méthode d'éluion, analogue, quant à la mise en oeuvre, à la chromatographie en phase liquide.

A - METHODE D'ELUTION -

a) Principe de la chromatographie :

La chromatographie, de type classique, met en présence deux phases : une phase solide placée dans une colonne de longueur et de diamètre déterminés est en contact avec une phase liquide ou gazeuse selon le cas appelée éluant qui progresse le long de la colonne. On reste proche de l'équilibre entre éluant et phase solide en tout point de la colonne. Un composé, mis en présence de la phase solide par l'intermédiaire de l'éluant sera plus ou moins retenu par le solide de façon que l'équilibre d'adsorption s'établisse. Le passage continu de l'éluant déplace cet équilibre et de ce fait le composé introduit progresse le long de la colonne chromatographique plus ou moins rapidement selon la force de l'interaction avec le solide. Le temps de progression du composé dans la colonne est caractéristique du solide pour des conditions déterminées (température de la colonne, débit d'éluant...).

L'effet chromatographique nécessite donc deux conditions fondamentales :

- adsorption du composé sur le support
- réversibilité de cette adsorption.

S'il n'y a pas adsorption du sel métallique sur le support, ou au contraire s'il y a une adsorption irréversible, les conditions de l'effet chromatographique ne sont pas respectées, mais les renseignements déduits de ces différents phénomènes sont également importants. Nous appellerons donc l'ensemble de ces phénomènes méthode d'éluion, dont l'effet chromatographique est un cas particulier.

b) Préparation de la colonne chromatographique :

Pour préparer la colonne chromatographique, nous mettons en suspension le support dans une solution inerte de pH déterminé. Nous versons par la suite cette suspension dans une colonne en verre terminée par une plaque frittée, de diamètre de 10 mm, de sorte que la hauteur de support soit de 200 mm environ. Pour faciliter l'écoulement de la solution, nous créons une dépression à la sortie de la colonne. Nous faisons passer ensuite un éluant identique à la solution de départ afin que le support soit toujours en contact avec celui-ci. Cette manière de procéder permet d'obtenir une colonne bien homogène ; la formation de canaux préférentiels est ainsi évitée.

c) Informations attendues :

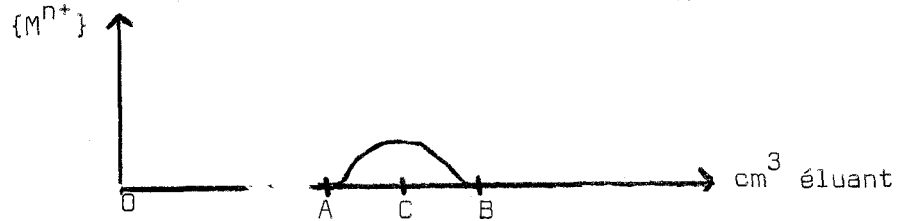
L'imprégnation de sels métalliques autre que les sels ferriques a été étudiée, en particulier, pour les sels de nickel (3) et de cobalt (4). Les résultats de ces différentes études amènent leurs auteurs à distinguer, pour le métal déposé, entre la phase "adsorbée" et la phase "absorbée ou condensée". La première provient de l'interaction des cations métalliques de la phase liquide avec le support et la deuxième de la rétention des ions métalliques dans les pores du support lors du filtrage pour enlever l'excès de solution imprégnante. Nous l'appellerons phase retenue dans les pores.

Les lois de l'adsorption et les lois de la diffusion qui déterminent la rétention dans les pores étant différentes la méthode d'élution devrait permettre de séparer les contributions des deux phénomènes.

* Cas de l'effet chromatographique :

Dans le cas de l'effet chromatographique proprement dit, l'interaction sel métallique-support peut se chiffrer par la mesure d'une grandeur appelée volume de rétention. Pour ceci, nous procédons de la manière suivante : lorsqu'il n'y a pratiquement plus d'éluant au dessus de la colonne, nous injectons quelques cm^3 de solution métallique. Dès lors, nous refaisons passer l'éluant afin de faire progresser le sel métallique dans la colonne. De cette façon nous sommes en mesure de définir le volume de rétention V_R , celui-ci étant la quantité d'éluant qu'il faut faire passer pour amener le front métallique de l'entrée à la sortie de la colonne. Il est donc nécessaire de disposer une détection à la sortie de la colonne afin de voir l'apparition du sel métallique. Le dispositif le plus simple est un réactif se colorant au contact de ce sel métallique. Par exemple, pour notre cas, le fait d'écouler l'éluant à la sortie de la colonne dans une solution de thiocyanate permet de détecter l'apparition des ions ferriques par formation de complexes très fortement colorés en rouge.

Sur un schéma, nous voyons ce que représente V_R .



O : injection des ions M^{n+} en haut de la colonne.

A : apparition de M^{n+} à la sortie de la colonne.

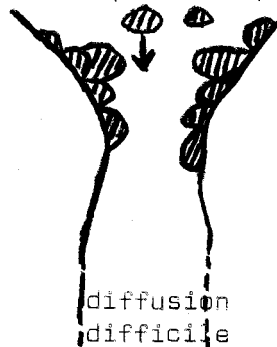
B : fin de l'apparition de M^{n+} à la sortie de la colonne.

OC = V_R en cm^3 d'éluant que l'on rapporte à une hauteur de colonne de 10 cm.

Pour juger l'utilité de la connaissance de V_R dans la prévision de la dispersion métallique, considérons les cas extrêmes :

- V_R grand : La progression des ions métalliques dans la colonne remplie par le support est très lente à cause de la très forte interaction ion métallique-support. Cette dernière risque de nuire à la dispersion métallique car la diffusion de la solution imprégnante dans les pores se trouve fortement affaiblie du fait de l'adsorption très peu réversible des ions ou agrégats ioniques à l'orifice des pores.

Ceci peut être représenté par le schéma suivant :



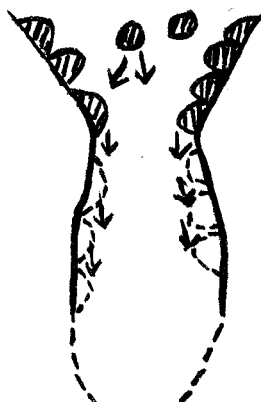
● : ion métallique en solution ou adsorbé.

De plus, étant donné la forte interaction entre le support et le métal, il est probable que l'on obtienne une multicouche adsorbée sur les sites qui conduira à la formation de pavés métalliques.

Donc, dans le cas où V_R est très grand, la surface du support poreux (c'est généralement le cas en catalyse par métaux supportés) ne sera partiellement occupée que par des amas métalliques, ce qui conduira à une dispersion médiocre.

- V_R faible : Dans ce cas, les ions métalliques sont faiblement liés au support et peuvent, par conséquent, migrer aisément sur la surface et celle-ci est facilement recouverte. Le gradient de concentration ionique dans les pores tend ainsi à s'annuler du fait de cette mobilité et la formation d'agrégats ioniques est moins probable.

Nous obtenons, cette fois, le schéma suivant :



* Autres effets :

- Aucune adsorption :

C'est la limite du cas précédent quand $V_R \rightarrow 0$. Les ions sont si peu attachés que rien n'est fixé au support sauf les ions en solution dans le liquide retenu dans les pores du support après filtrage.

- Adsorption irréversible :

C'est la limite supérieure lorsque $V_R \rightarrow \infty$. Dans ce cas toute mobilité des ions métalliques à la surface du support est empêchée et il n'y a plus de diffusion possible dans les pores.

B - APPLICATIONS AU CAS DU FER : RESULTATS EXPERIMENTAUX -

a) Solution de nitrate ferrique :

* Méthode d'éluion :

La préparation de catalyseurs au fer sur support se faisant généralement par imprégnation de nitrate ferrique, nous avons préalablement essayé la méthode d'éluion pour de telles solutions de pH variable. Les solutions ferriques étant de couleur ocre, il est relativement facile de suivre la progression des cations Fe^{3+} dans la colonne.

Voici les résultats obtenus :

. pH = 6

Les ions ferriques sont adsorbés sur l'alumine si fortement que l'éluant, même en grande quantité, ne peut enlever l'adsorbat. On ne peut donc pas, dans ce cas, parler d'effet chromatographique car il n'y a pas progression d'un index coloré. Pour l'alumine non calcinée, l'éluant avant imprégnation passe assez difficilement à cause de la formation d'un gel colloïdal. Nous avons remédié à cet ennui en utilisant un support de granulométrie assez importante. La couleur ocre des ions ferriques est répartie de façon très hétérogène sur la colonne ce qui laisse présager que, dans ces conditions d'imprégnation, la dispersion sera médiocre.

. pH = 0,5

L'éluant et la solution ferrique sont mis à un pH acide par addition d'acide nitrique. Presque immédiatement après l'injection de solution ferrique en haut de la colonne, des ions Fe^{3+} apparaissent en bas. Mais pour enlever la totalité du fer adsorbé sur la colonne, il faut un grand volume d'éluant. Ce résultat est valable pour les deux supports calcinés soit à 400°C, soit à 600°C. Dans ce cas, V_R n'est pas mesurable car il n'y a pas de progression apparente de l'index coloré. Nous ne pouvons parler d'effet chromatographique bien que les résultats obtenus soient intéressants.

* Isothermes d'adsorption :

Ces différentes mesures sont complétées par l'établissement des isothermes d'adsorption à la température ambiante pour des solutions ferriques de pH nettement distincts. Pour cela, nous plongeons 2g d'alumine calcinée à 800° dans 100 ml d'une solution imprégnante de molarité déterminée. Nous agitions magnétiquement pendant 6 heures afin que l'équilibre soit atteint. Au terme de l'imprégnation, nous filtrons la solution que nous dosons. Nous pouvons ainsi en déduire la quantité de fer déposé sur le support.

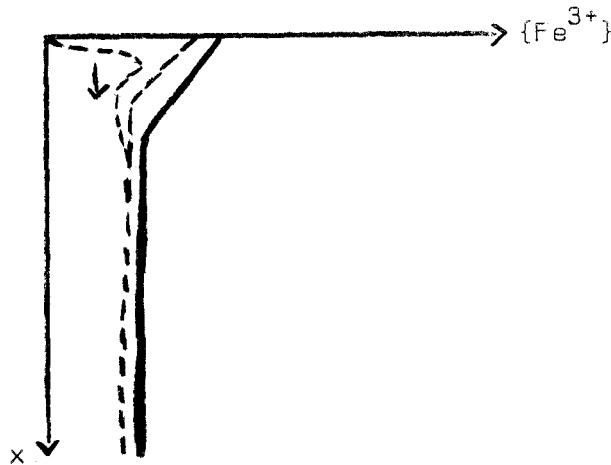
Les résultats sont rassemblés dans le tableau n°II et illustrés par la figure n° 3. L'allure de ces isothermes est analogue à ceux obtenus par imprégnation de sel de cobalt II sur de l'alumine γ (5) où il apparaît également une rupture de pente dans la courbe. La partie régulière de la courbe, pour les faibles molarités, correspond à la phase adsorbée. La transformée de celle-ci conduit à une équation du type de Langmuir, à savoir :

$$pH = 0 \quad \frac{\{Fe\} Sol.}{\{Fe\} Dep.} = 0,02 + 3,8 \{Fe\} Sol.$$

$$\text{pH} = 4,5 \quad \frac{\{\text{Fe}\} \text{ Sol.}}{\{\text{Fe}\} \text{ Dép.}} = 0,002 + 0,324 \{\text{Fe}\} \text{ Sol.}$$

La partie de la courbe correspondant aux molarités plus grandes au-delà de la cassure provient du dépôt de fer sous forme de la phase retenue dans les pores. La surface est totalement recouverte ; les ions métalliques ne peuvent que se déposer dans les pores du support.

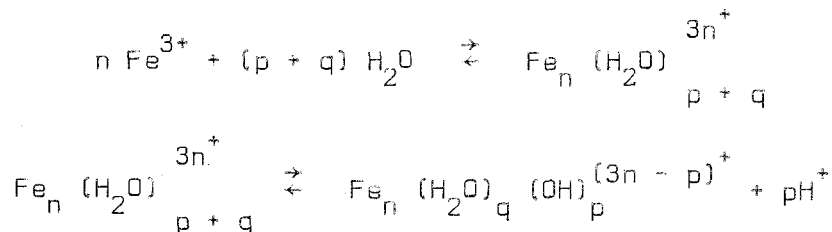
Les résultats de ces deux isothermes sont compatibles avec les mesures obtenues par la méthode d'éluion. En effet, en pH très peu acide, la quantité de fer déposé est très grande du fait de la forte interaction entre Fe^{3+} et le support car V_R est infini. L'analyse des résultats pour les solutions à pH très acide nous conduit à penser que le profil de concentration des ions ferriques dans la colonne chromatographique est le suivant :



En effet, une variation importante de concentration de la solution imprégnante ne modifie pas énormément la concentration de métal déposé à condition que la molarité de la solution imprégnante soit supérieure à $M_0 = 10^{-2}$ M.

b) Interprétations théoriques de l'imprégnation de l'alumine par le nitrate ferrique :

Les équilibres existants entre Fe^{3+} et les cations hydrolysés (6)



expliquent le rôle du pH dans les différents phénomènes observés lors de l'imprégnation de l'alumine par la méthode d'éluion.

$[e]_{dep.}$

PH=0

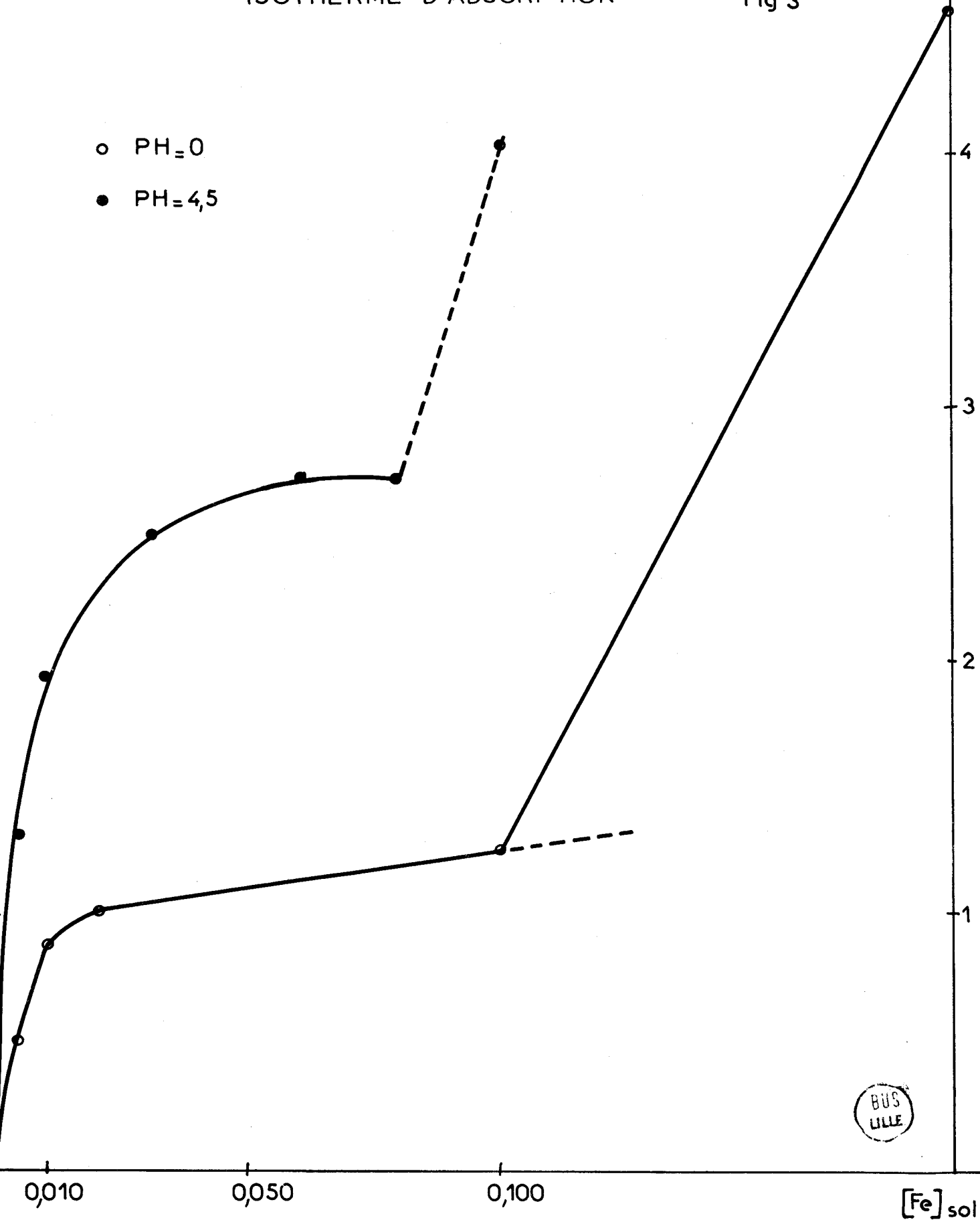
$[Fe]_{dep.}$

PH=4,5

ISOTHERME D'ADSORPTION

Fig 3

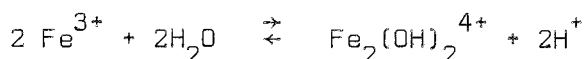
- PH=0
- PH=4,5



En milieu neutre ou légèrement acide, les équilibres sont déplacés vers la droite. La solution ferrique comporte donc une certaine fraction de formes polymérisées, de poids moléculaire croissant lorsque la concentration en Fe^{3+} augmente. Lors de l'étude de l'imprégnation par la méthode d'éluion, nous utilisons des solutions ferriques de 0,05 M à 0,1 M, concentrations insuffisantes pour observer un gel colloïdal dans la solution. Cependant, il y a une véritable condensation des formes ferriques sur le support lorsque nous mettons cette solution en contact avec celui-ci. L'alumine en milieu neutre, favorise la formation et l'extension des formes polymérisées. Elles recouvrent la surface de façon très hétérogène et sont fortement retenues car nous n'observons pas d'effet chromatographique. Ceci est corroboré par des mesures magnétiques de catalyseurs fer sur alumine (7). Elles témoignent d'un faible ferromagnétisme dû, d'après ces auteurs, à l'adsorption sur le support, lors de l'imprégnation, de formes hydrolysées qui donnent en se décomposant des cristallites de fer plus grands que les domaines de Weiss.

Quand on diminue le pH de la solution ferrique par addition d'ions H^+ , les formes hydrolysées qui sont des acides faibles n'auront donc plus tendance à s'ioniser et les différents équilibres seront déplacés vers la gauche.

Cependant, la première constante d'équilibre K_1 pour la réaction



est relativement forte. Par conséquent, cette forme dimère diamagnétique est encore en proportion appréciable à $\text{pH} = 2,5$: pour des solutions diluées (0,04M) on a 25% sous forme Fe^{3+} et 60% sous forme $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (8).

Pour les très faibles valeurs de pH (inférieures ou égales à 0), il n'y a pratiquement plus de formes hydrolysées et l'adsorption sur l'alumine n'est alors fonction que de la charge du cation Fe^{3+} .

Considérons maintenant le résultat obtenu par la méthode d'éluion lorsqu'on est à $\text{pH} = 0,5$. La quantité d'ions ferriques introduits dans la colonne n'est pas suffisante pour saturer la surface de l'alumine. Cela ne peut donc expliquer l'étalement du fer tout le long de la colonne dès l'introduction des ions ferriques. Nous formulons dès lors une hypothèse que nous ne pouvons justifier pour l'instant. A ce pH, il n'existe pratiquement que les deux formes Fe^{3+} et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. L'une des espèces, peu liée au support, progresse dans la colonne beaucoup plus vite que l'autre. Mais comme celles-ci sont en équilibre, la colonne ne pourra les séparer. Il en résulte un étalement des ions métalliques dans toute la colonne.

c) Solution de complexe ferrithiocyanate :

Nous voyons d'après les résultats précédents que le pH joue un rôle important dans l'imprégnation. Mais ce n'est pas le seul paramètre qu'il nous est possible de choisir. Il est permis, en effet, de changer "l'environnement" du cation en formant un ou plusieurs complexes avec celui-ci. Ceci change à la fois l'encombrement stérique et la charge du cation. C'est pour ces différentes raisons que nous avons continué l'étude de l'interaction sel ferrique-support en imprégnant l'alumine par un complexe du cation Fe^{3+} . Nous avons porté notre choix sur le complexe rouge-sang obtenu à partir de l'anion thiocyanate SCN^- pour plusieurs raisons : tout d'abord, étant donné la forte coloration du complexe, il est facile de suivre la progression du front coloré dans la colonne ; d'autre part, la préparation de ce complexe est très simple et elle est possible dans de larges domaines de pH (sauf en milieu basique) et de concentration en Fe^{3+} .

Pour faire nos mesures, nous avons préparé deux solutions A et B pour lesquelles, le rapport $\frac{\{SCN^-\}}{\{Fe^{3+}\}}$ est très différent.

Solution A : solution à 0,1 M en Fe^{3+} avec $\frac{\{SCN^-\}}{\{Fe^{3+}\}} = 1,5$

Solution B : solution à $5 \cdot 10^{-3}$ M en Fe^{3+} avec $\frac{\{SCN^-\}}{\{Fe^{3+}\}} = 20$

Voici les résultats obtenus :

• Solution A

T A B L E A U n° III

pH éluant	V_R (cm ³ /10cm de colonne)	T° calcination Al_2O_3
0,5	7,7	400°C
	6,4	600°C
2,1	∞	{ 400°C 600°C
4,5	∞	{ 400°C 600°C
6	∞	{ 400°C 600°C

Pour les pH < 2,1, nous obtenons un bon effet chromatographique et la mesure de V_R est facile.

Pour l'éluant de pH \geq 2,1, nous sommes dans l'impossibilité de mesurer V_R . En effet, le complexe rouge migre très légèrement dans la colonne et passe progressivement à la couleur jaune. Lorsque le changement de couleur est terminé, le front coloré ne progresse plus dans la colonne malgré le passage d'une grande quantité d'éluant. Cependant la couleur de l'adsorbat est répartie de façon uniforme sur la colonne, contrairement au résultat précédent concernant l'imprégnation par le nitrate ferrique. Initialement, nous avons un effet chromatographique, mais l'évolution chimique de la phase adsorbée perturbe fortement cet effet.

. Solution B

T A B L E A U n° IV

pH éluant	V_R (cm ³ /10cm de colonne)	T° calcination Al ₂ O ₃
2,1	11,5	600°
2,1 + NH ₄ SCN	8	600°
6	∞	600°

Pour l'éluant à pH = 2,1 nous avons un véritable effet chromatographique.

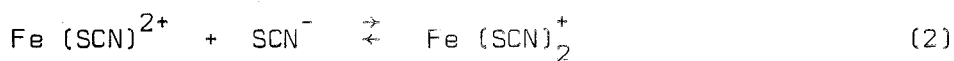
Pour l'éluant à pH = 6, le front coloré progresse sensiblement dans la colonne puis passe progressivement du rouge au jaune. Quand le changement de coloration est total, le front ne progresse plus. A ce moment, si on fait passer l'éluant de pH égal à 2,1 avec NH₄SCN à saturation, on enlève pratiquement tout l'adsorbat qui était resté sur la colonne.

d) Interprétations théoriques de l'imprégnation de l'alumine par le ferrithiocyanate :

Pour la solution A, les volumes de rétention ne sont mesurables qu'à des pH très acides. Cependant, le rapport des volumes de rétention pour les alumines calcinées à 400 et 600°C n'est pas égal à celui des autres

spécifiques ; ceci est dû au changement de porosité entre ces deux alumines. Le complexe, étant donné son empêchement stérique, ne peut pénétrer que dans les pores suffisamment grands. Il est possible également que la force de la liaison Fe^{3+} complexé-support soit différente dans les deux cas.

Pour les $\text{pH} > 0,5$, on ne peut mesurer V_R pour la solution A, alors que cette mesure est possible jusqu'à $\text{pH} = 2,1$ pour la solution B. Pour interpréter ceci, nous avons fait appel à la littérature (9) qui nous dit que le complexe ferrithiocyanate peut présenter, en milieu acide, une diminution de coloration. Les auteurs considèrent qu'il n'y a que deux complexes dans leur système $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ pour leur domaine de concentration (qui est très voisin du notre). Or ces complexes sont en équilibre avec le cation Fe^{3+} selon les réactions :



Dans nos expériences, en plus de Fe^{3+} et de Fe^{3+} complexé, nous avons un solide qui peut modifier les équilibres (1) et (2) ci-dessus. Il semble qu'initialement, quel que soit le pH de la solution et de l'éluant, ce sont les formes complexées qui s'adsorbent. Mais ensuite, selon le pH , la forme adsorbée progresse dans la colonne chromatographique sous forme complexée (pour la solution A : $\text{pH} \leq 0,5$; pour la solution B : $\text{pH} \leq 2,1$) on évolue chimiquement car la couleur de l'index coloré change. Le support dans ce cas, déplace le deuxième équilibre vers la gauche. Les ions $\text{Fe}(\text{SCN})^{++}$ formés, avec peut-être une faible quantité de Fe^{3+} si l'équilibre (1) est aussi déplacé, restent fortement adsorbés sur le support car l'index coloré ne progresse plus. Ces équilibres sont fonction de la concentration des ions SCN^- dans la solution ce qui a pour conséquences, d'une part le recul de la limite de pH de transformation de la phase adsorbée quand on passe de la solution A à la solution B et d'autre part la réversibilité de la transformation chimique car la saturation de l'éluant en SCN^- déplace la forme adsorbée au bénéfice de la formation de complexes supérieurs qui progressent le long de la colonne chromatographique.

Maintenant, considérons le point de vue initial de l'étude : la préparation d'un catalyseur bien dispersé. L'imprégnation par le complexe ferrithiocyanate en pH très acide permettra, semble-t-il, d'obtenir une bonne dispersion du métal car l'interaction complexe-support est relativement faible. Mais le fait que le complexe, dans certaines conditions, et sous quelque forme que ce soit, puisse s'adsorber fortement sur l'alumine ne signifie pas que le

catalyseur obtenu aura une mauvaise dispersion car l'étape initiale de l'imprégnation est l'adsorption faiblement liée du complexe.

C - CONCLUSION DE L'ETUDE DE L'IMPREGNATION -

Les résultats obtenus par l'effet chromatographique et par les phénomènes qui masquent ou remplacent cet effet permettent de prévoir, a priori, la dispersion du fer déposé sur alumine. Les dispersions extrêmes sont obtenues pour l'imprégnation par le nitrate ferrique en milieu peu acide d'une part, et par le complexe ferrithiocyanate en milieu très acide d'autre part.

Il est intéressant de noter que l'étude de l'imprégnation par effet chromatographique peut se généraliser à d'autres sels métalliques et leurs complexes avec toutes les variétés de supports disponibles. Les conclusions que l'on pourra en tirer seront sûrement utiles pour l'amélioration de la dispersion métallique de ces catalyseurs.

I₄ - PREPARATION DES CATALYSEURS -

a) Imprégnation :

Nous préparons deux grandes séries de catalyseurs par imprégnation d'alumine soit par une solution du complexe ferrithiocyanate, soit par une solution de nitrate ferrique dans des conditions de pH et de concentration déterminées. Le principe de la préparation est très simple : le support broyé de façon à obtenir une granulométrie inférieure à 50 μ est plongé dans la solution imprégnante. Nous rendons le tout homogène par agitation magnétique pendant une période assez longue de façon à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Il apparaît, d'après les mesures précédentes, que l'équilibre est atteint assez rapidement. Ensuite, nous filtrons le tout et recueillons le support imprégné que nous séchons à 70°C pendant 12 heures au minimum. Enfin, la dernière étape consiste au broyage du produit obtenu. Le solide est alors prêt à subir les traitements thermiques afin de décomposer le complexe ou le nitrate et ultérieurement les divers cycles d'oxydation et de réduction.

b) Thermogravimétries :

Il nous faut connaître l'évolution du ferrithiocyanate déposé sur le support lors des traitements thermiques de façon à déterminer la température limite à partir de laquelle le complexe se décompose pour donner les phases oxydes ou sulfures de fer. Or nous savons (10) que le ferrithiocyanate

seul se décompose par élévation de température sous air. Certains des produits de décomposition comme le cyanogène sont toxiques, ce qui nécessite l'évacuation des gaz vers l'extérieur. L'étude de la décomposition du complexe déposé sur l'alumine se fait par thermogravimétrie.

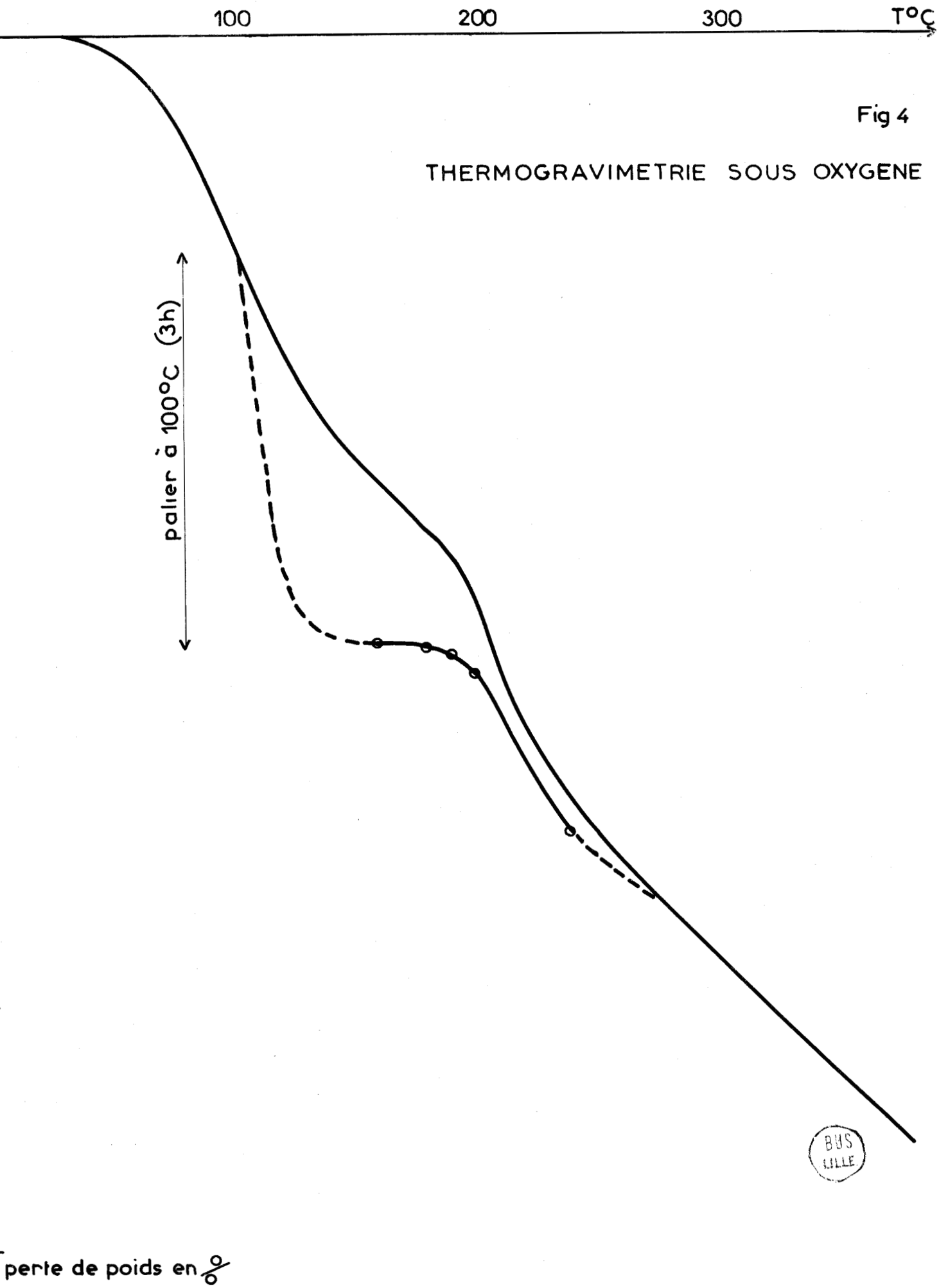
L'alumine imprégnée est placée dans la nacelle de la thermobalance. Une circulation de gaz (O_2 , H_2 ou N_2 selon les cas) à température ambiante purge l'ensemble de l'appareillage. Ensuite, nous montons la température à l'aide d'un programmateur régulateur à raison de $100^\circ C$ à l'heure, toujours sous le courant gazeux choisi. Les résultats illustrés par la figure n°4 montrent deux températures caractéristiques, ceci quel que soit le gaz utilisé. Tout d'abord, dès $80^\circ C$ il apparaît une perte de poids importante qui est due à l'eau faiblement physisorbée sur le catalyseur. Ensuite, vers $220^\circ C$, il y a une légère rupture de pente qui ne peut provenir que d'une évolution du complexe déposé sur l'alumine. Comme cette rupture de pente se produit vers $220^\circ C$, quelle que soit l'atmosphère utilisée : O_2 , H_2 , N_2 , il semble logique d'admettre que la première étape, décomposition du complexe, est un processus thermique auquel ne participe pas le gaz en présence. Les produits de décomposition, par contre, seraient différents selon la nature de gaz utilisé, de même que la phase métallique restant sur le support. Au delà de $220^\circ C$, la perte de poids est sensiblement régulière en fonction de l'augmentation de température.

Afin de mieux préciser la courbe vers $220^\circ C$, nous procédons de la manière suivante : nous dégazons le catalyseur pendant un temps relativement long vers $100^\circ C$ afin de faire partir le plus d'eau possible. Ensuite, nous introduisons de l'oxygène et nous montons régulièrement la température. La rupture de pente à $220^\circ C$ est alors plus nette. Cependant, après cette température, le poids n'est pas stabilisé. Cela peut provenir de l'évolution du fer sous différentes phases, mais surtout de la perte d'eau de l'alumine qui n'est jamais complète dans le domaine $0 - 500^\circ C$.

Ces mesures nous permettent de conclure que le complexe déposé sur l'alumine se décompose vers $220^\circ C$ quel que soit le gaz utilisé, mais par cette technique, il est impossible de suivre l'évolution des différentes phases formées.

c) Aire B.E.T. des catalyseurs décomposés :

Afin de comparer l'aire B.E.T. de l'alumine avant et après imprégnation, nous mesurons l'aire B.E.T. d'une série de catalyseurs préparés à partir du complexe ferrithiocyanate et traités sous oxygène pendant 4 heures à $280^\circ C$ pour que la décomposition soit complète.



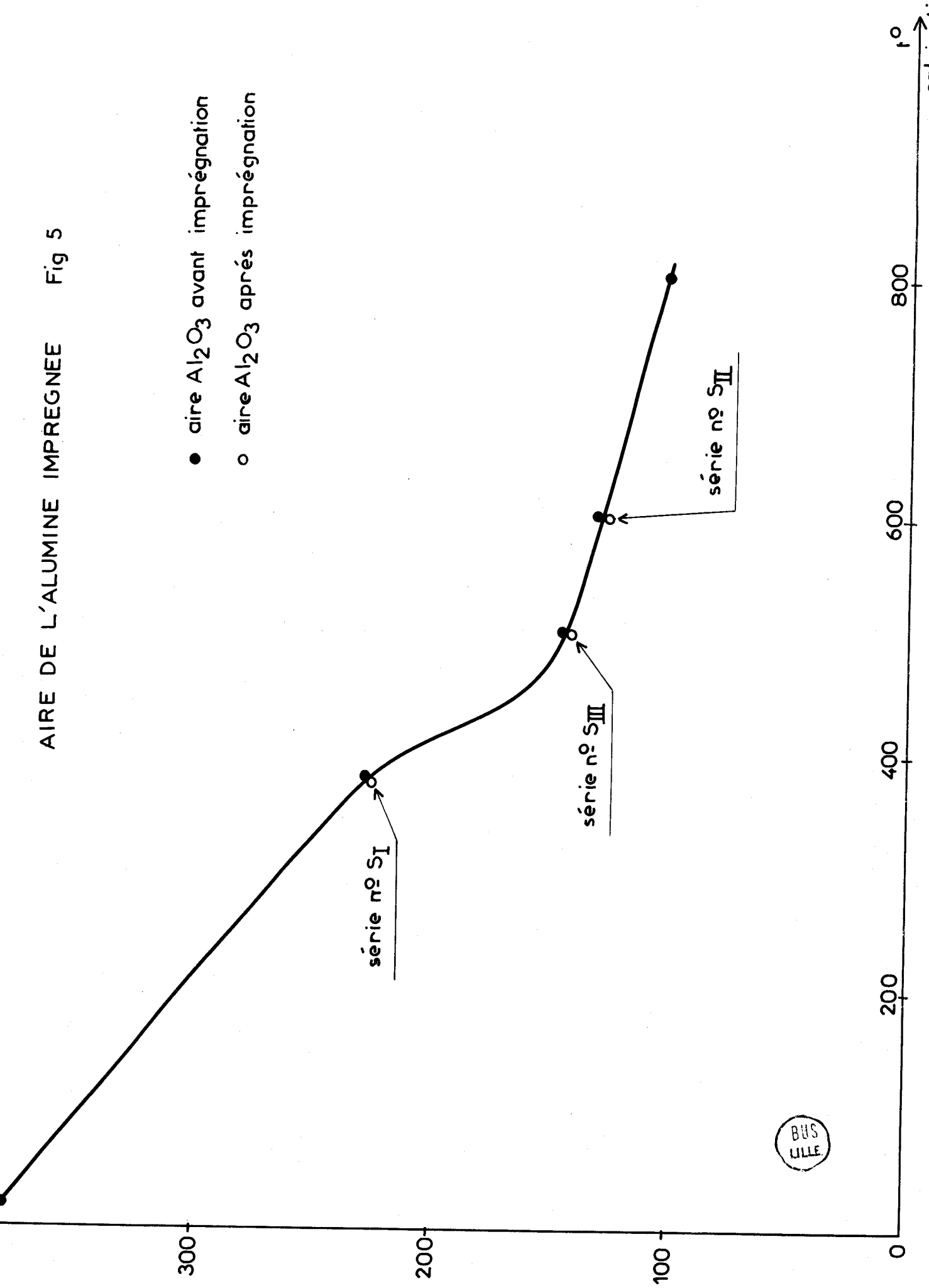
Les résultats (figure n°5) pour ces catalyseurs dont la concentration en fer est inférieure à 2% en poids indiquent que la surface de l'alumine n'est pas modifiée par l'imprégnation du complexe; ce qui permet de dire que la porosité du support n'est pas affectée, aux erreurs près, par les opérations d'imprégnation et de décomposition du complexe.

--0000000--

AIRE DE L'ALUMINE IMPREGNEE

Fig 5

- aire Al_2O_3 avant imprégnation
- aire Al_2O_3 après imprégnation



C H A P I T R E I I

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

--00000000--

Les mesures thermogravimétriques précédentes ne nous permettant pas de suivre la transformation des différentes phases déposées sur l'alumine, nous avons entrepris l'étude de l'évolution des éléments introduits lors de l'imprégnation. D'autre part, afin de connaître la quantité de fer exposé à la phase gazeuse, nous avons approfondi le problème concernant l'interaction du fer avec divers éléments gazeux.

II₁ - D O S A G E D E S E L E M E N T S P R E S E N T S

S U R L E C A T A L Y S E U R -

A - P R I N C I P E -

a) Fer :

Le fer déposé sur l'alumine est dosé par POMMERY (11). Le catalyseur dégazé est dissous dans de l'acide chlorhydrique pur dilué au demi avec de l'eau, dont l'ébullition est entretenue jusqu'à ce que la solution devienne limpide. En général, le dosage se fait sur les catalyseurs réduits car ce sont ceux-là que nous étudierons ultérieurement.

Le dosage volumétrique (12) comporte deux opérations :

1° - La solution ferrique est réduite par du chlorure stanneux et l'excès de réducteur est enlevé par le chlorure mercurique.

2° - L'ion ferreux est dosé par une solution oxydante titrée de bichromate de potassium en présence de diphényle amine sulfonate.

b) Soufre :

Le soufre, oxydé en SO_2 par l'oxygène est entraîné par celui-ci dans un barboteur contenant de l'eau oxygénée pour former H_2SO_4 que l'on dose (13).

a) Carbone :

Une méthode de dosage similaire à celle du soufre permet de doser le CO_2 formé par traitement thermique du catalyseur sous O_2 (14). Il faut faire plusieurs corrections dont celle due au fait que le SO_2 présent réagit avec les réactifs de dosage (baryte) ce qui augmente l'erreur commise sur le dosage.

B - RESULTATS CONCERNANT LE CARBONE ET LE SOUFRE RELATIFS AUX
TRAITEMENTS OXYDANTS ET REDUCTEURS -

a) Traitements oxydants :

- Carbone -

En prenant comme référence la quantité de CO_2 produit par un traitement de 12 heures à 800°C sous oxygène, il apparaît qu'un traitement de 4 heures à 270°C sous oxygène enlève 90 à 95% du carbone présent sur le catalyseur. Ceci permet donc de conclure que le carbone introduit lors de l'imprégnation par le ferrithiocyanate ne perturbera pas considérablement l'activité des catalyseurs préparés de cette façon.

- Soufre -

Nous étudions l'évolution de la phase sulfure de fer présente sur l'alumine pour une seule série de catalyseurs afin d'obtenir une idée de la teneur en soufre restant sur l'alumine après calcination sous oxygène.

Les résultats (tableau n° V et figure n°6) sont présentés sous forme de pourcentage de soufre en poids sur le catalyseur dégazé en prenant comme référence le traitement sous oxygène à 1000°C pendant 12 heures qui ne laisse plus de soufre sur le catalyseur. Les teneurs en soufre des catalyseurs non décomposés ou traités à des températures inférieures à 220°C sont identiques car la décomposition du complexe ne commence qu'à 220°C . Les résultats suggèrent que le catalyseur, avant décomposition, a le même nombre d'atomes de Fer et de Soufre, ce qui indiquerait que c'est le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{++}$ qui s'imprègnerait. C'est la confirmation du déplacement de l'équilibre (2) (cf. Chap. précédent, page 14) par l'alumine. Cependant, nous ne pouvons établir les formules stoechiométriques des différentes phases qui apparaissent ou disparaissent car le soufre est remplacé par l'oxygène plus ou moins complètement.

Il apparaît donc que le soufre est difficile à éliminer par un traitement sous oxygène, même à haute température. Le problème se pose donc maintenant de savoir si un traitement réducteur pourra réduire la phase sulfure de fer aussi facilement que les phases oxydes.

T A B L E A U n° V

DOSAGE DU SOUFRE

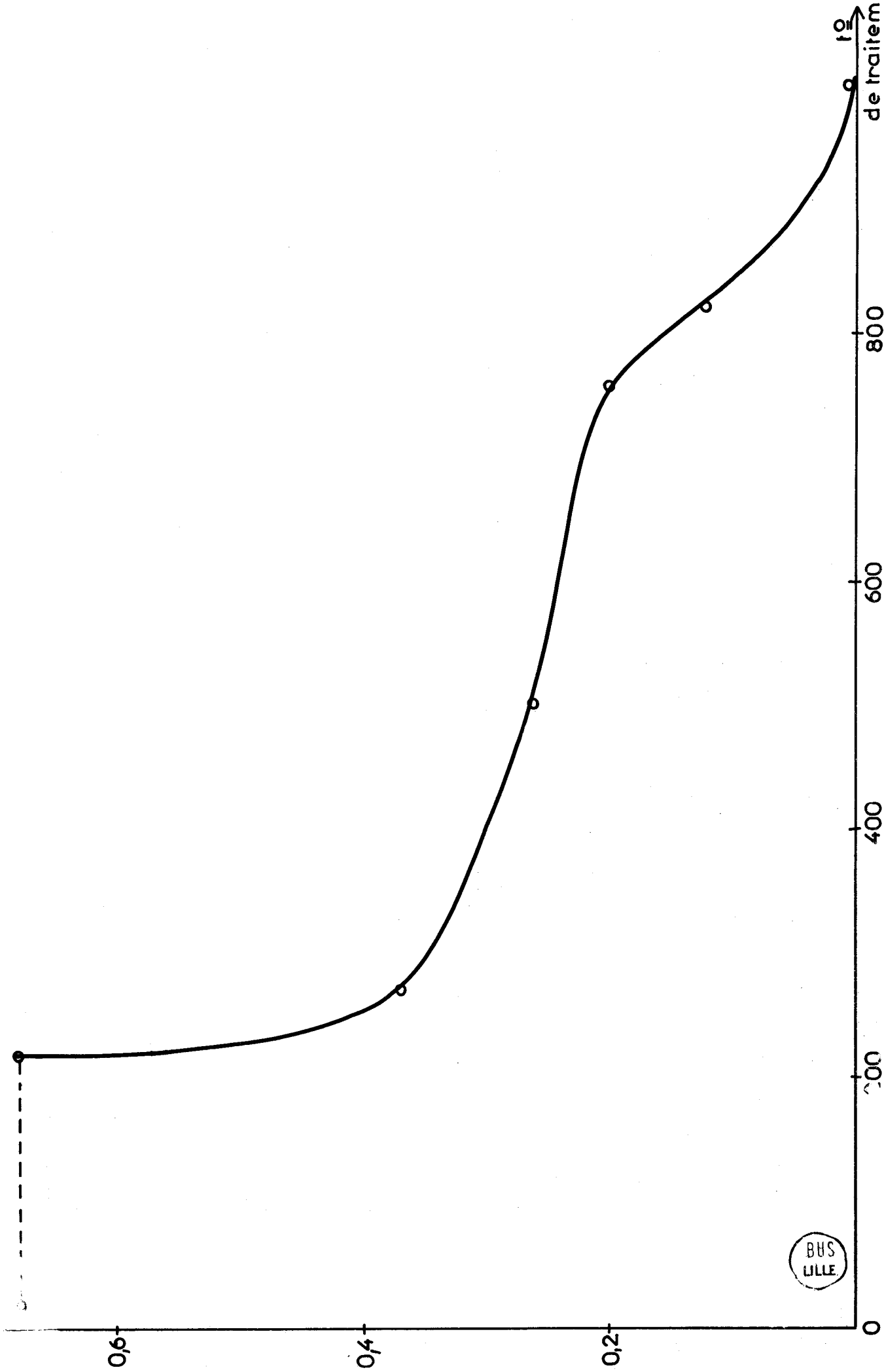
Durée de traitement sous oxygène	Température de traitement	Soufre restant (% en poids)
4 ^H	270°	0,37 %
12 ^H	500°	0,26 %
12 ^H	760°	0,2 %
12 ^H	820°	0,12 %
12 ^H	1000°	0 %

Série n° SI₁

Catalyseur dont la concentration en fer est de 1,05 % en poids.

Concentration totale de soufre initialement : 0,68 % (référence : traitement à 1000°C pendant 12 heures).

DOSAGE DU SOUFRE Fig 6

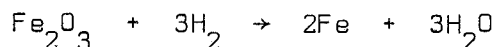


BUS
LILLE

b) Traitements réducteurs :

Le problème de la réduction par l'hydrogène est double : d'une part nous désirons connaître la température limite inférieure à partir de laquelle la phase oxyde de fer déposée sur l'alumine se réduit ; le problème de la durée de traitement se posera alors pour rendre la réduction totale. D'autre part, dans quelle mesure la phase sulfure de fer restant sur l'alumine après divers traitements oxydants se réduira-t-elle ?

La solution envisagée, pour tenter d'apporter la solution à ces problèmes, est la gravimétrie. Le catalyseur, calciné sous oxygène à 270°C pendant 4 heures est dégazé dans la balance jusqu'à ce que le poids soit à peu près constant. A ce moment, nous introduisons de l'hydrogène sous une pression de 50T, à une température déterminée. Pour des températures inférieures à 320-340°C, il ne se passe pratiquement rien. Le poids sous vide secondaire est identique à celui sous hydrogène. A partir de 320°C, nous observons les phénomènes suivants : dans un premier stade la masse augmente pour atteindre un palier puis la masse se met à décroître. Plus la température est élevée, plus le palier est bref et la perte de poids ultérieure rapide. Au delà de 400°C, le palier disparaît : dès l'introduction d'hydrogène la masse se met à décroître rapidement. La masse se stabilise sous hydrogène au bout de 20 à 30 minutes. A ce moment, nous remettons le catalyseur sous vide de façon à dégazer tous les produits de réaction formés jusqu'à ce que la masse soit constante. La perte de poids totale mesurée pour cette expérience est supérieure à la quantité d'eau qui se formerait dans la réduction de Fe_2O_3 seul selon la réaction,



Cela provient de la réduction de la phase sulfure de fer qui existe encore sur cette série de catalyseurs pour donner H_2S de poids moléculaire supérieur à H_2O . Cependant, des mesures quantitatives sont aléatoires pour cette méthode parce que l'eau est plus ou moins retenue sur l'alumine, selon la température, ce qui ne nous permet pas d'établir des bilans rigoureux. Une étude, quand la stabilisation du catalyseur sera plus sévère (sous vide à haute température), permettra peut-être ultérieurement de suivre l'évolution de la phase sulfure sous hydrogène de façon quantitative.

En ce qui concerne la réduction de l'oxyde de fer, il apparaît qu'elle est simultanée aux réactions de chimisorption d'hydrogène, désorption d'eau avec ou sans fixation intermédiaire sur l'alumine dans l'intervalle de température allant de 320 à 500°C. La réduction ne peut donc pas s'étudier séparément de ces autres phénomènes. Qualitativement, nous pouvons dire que la

vitesse initiale de réduction est assez lente de 320 à 380°C. Au delà de 400°C, la vitesse de réduction devient tellement rapide que l'on n'observe plus de palier de chimisorption d'hydrogène. L'eau formée en grande quantité se désorbe instantanément.

Cette étude ne peut présumer du mécanisme de réduction, différent semble-t-il selon la nature et la texture de l'oxyde de fer. L'oxyde de fer massif Fe_2O_3 se réduit difficilement et la réduction procède par différentes étapes intermédiaires aux formations partielles de Fe_3O_4 et FeO pour aboutir finalement au fer zéro (15). La réduction de Fe_2O_3 déposé sur support, quant à elle, ne semble pas procéder par différentes étapes (16) car le dosage d'espèces Fe_{II} est négatif, bien que la réduction soit également lente, ce qui est contraire à nos observations. Ceci peut provenir de la différence de taille des cristallites d'oxyde de fer.

II₂ - INTERACTION DE L' OXYGENE AVEC LE FER SUR ALUMINE ETUDIEE PAR GRAVIMETRIE -

A - MESURE DE L'AIRE METALLIQUE -

a) Introduction :

Pour évaluer la dispersion du fer sur l'alumine on cherche à mesurer une chimisorption dans des conditions telles que l'intérieur du solide ne réagisse pas. Ceci nous amène à comparer les réactivités de la surface et de l'intérieur.

b) Aire métallique :

De nombreuses molécules sont chimisorbées irréversiblement sur les métaux alors qu'elles ne sont que faiblement et irréversiblement adsorbées sur l'alumine, ce qui nous permet de connaître le nombre d'atomes métalliques accessibles à la phase gazeuse et par conséquent d'évaluer l'aire métallique des catalyseurs.

Cependant, pour que la mesure du nombre de molécules adsorbées sur le catalyseur caractérise véritablement l'aire métallique de celui-ci, trois conditions sont nécessaires :

1° - Tous les atomes métalliques superficiels doivent participer également à la chimisorption, autrement dit, le recouvrement doit être total.

2° - On doit connaître le nombre d'atomes chimisorbés par atome métallique exposé, autrement dit la stœchiométrie de la phase superficielle par formation d'oxyde, nitrure, hydrure...

3° - Les deux premières conditions étant déterminées, il nous faut connaître l'aire d'un site métallique capable d'adsorber la molécule gazeuse de façon à calculer l'aire métallique des catalyseurs. Nous utilisons comme référence la mesure de chimisorption sur un catalyseur métallique divisé non supporté dont on connaît l'aire spécifique.

Si nous appelons :

- n_A : le nombre d'atomes chimisorbés sur 1g de catalyseur métal supporté.
- $\{M\}$: la concentration du métal en pourcentage en poids de ce catalyseur.
- n'_A : le nombre d'atomes chimisorbés sur 1g de catalyseur métal pur de surface spécifique S' (m^2/g).

Nous pouvons définir l'"aire d'un site" métallique d'adsorption par la relation :

$$s = \frac{S'}{n'_A} \quad (\text{en } m^2)$$

Ce qui donne pour l'aire métallique du catalyseur :

$$\text{soit : } S = s \cdot n_A = \frac{S'}{n'_A} \cdot n_A \quad \text{en } m^2 \text{ par gramme de catalyseur métal-support.}$$

$$\text{ou : } S_M = \frac{S'}{n'_A} \cdot n_A \cdot \frac{100}{\{M\}} \quad \text{en } m^2 \text{ par gramme de métal déposé sur le support.}$$

Cependant l'utilisation, comme référence, du métal pur est discutable car il n'est pas évident que les faces cristallines exposées à la phase gazeuse du métal seul soient identiques à celles du métal supporté. Ce point est important car de nombreux travaux montrent qu'il existe des chimisorptions préférentielles sur certaines faces cristallines des métaux.

Toutefois, la valeur de S_M est accessoire car l'importance de l'activité catalytique dépend du nombre d'atomes métalliques exposés à la phase gazeuse déterminé par les deux conditions précédentes.

B - TECHNIQUE OPERATOIRE -

a) Choix de la méthode :

Il existe trois méthodes principales d'étude de la chimisorption de molécules gazeuses sur un solide, à savoir :

- la méthode volumétrique
- la méthode chromatographique
- la méthode gravimétrique.

Les deux premières méthodes présentent des désavantages majeurs : impossibilité de suivre la cinétique de chimisorption, difficulté de distinguer la chimisorption réversible de la chimisorption irréversible...

C'est pour celà que nous appliquons la méthode gravimétrique en utilisant, le montage expérimental décrit lors des mesures de thermogravimétrie (fig. n°1).

b) Choix de l'adsorbat :

Nous avons envisagé d'utiliser trois types de molécules susceptibles de s'adsorber sur le fer pour en étudier la dispersion sur l'alumine.

Il est connu que le fer additionné de divers promoteurs est le catalyseur de synthèse de l'ammoniac sous de sévères conditions catalytiques. La chimisorption d'azote sur nos catalyseurs réduits dans un domaine de température et de pression compatible avec un appareillage en pyrex n'a pas donné de résultats concluants.

Par contre, il serait possible de former des nitrures superficiels en introduisant simultanément de l'hydrogène et de l'ammoniac (17), mais les réactions chimiques étant complexes, cette étude n'a pas été envisagée.

La chimisorption d'hydrogène sur les catalyseurs réduits existe, mais étant donné le faible poids atomique de l'hydrogène, la sensibilité est médiocre, d'autant plus que la chimisorption est relativement faible. Dans ce cas la méthode volumétrique aurait été avantageuse.

La chimisorption d'hydrogène sur les catalyseurs sous forme oxydée pouvait s'envisager pour étudier la dispersion. Mais le titrage chimique par la méthode $MO_n + (n + \frac{m}{2}) H_2 \rightarrow MH_m + H_2O$ ne peut être interprété par une réaction chimique simple car il apparaît la réduction à l'intérieur des cristallites, ce qui provient probablement d'un processus de diffusion, avec formation d'eau plus ou moins retenue sur le support, selon la température de travail.

Des essais préliminaires montrent que la chimisorption d'oxygène sur les catalyseurs réduits est très importante quantitativement. D'autre part, une étude (16), utilisant la méthode chromatographique pour déterminer la chimisorption d'oxygène sur le fer déposé sur alumine, nous permettra d'établir quelques comparaisons bien que quelques points restent dans l'ombre. Il a donc été décidé d'approfondir la chimie de l'interaction entre l'oxygène et le fer dispersé.

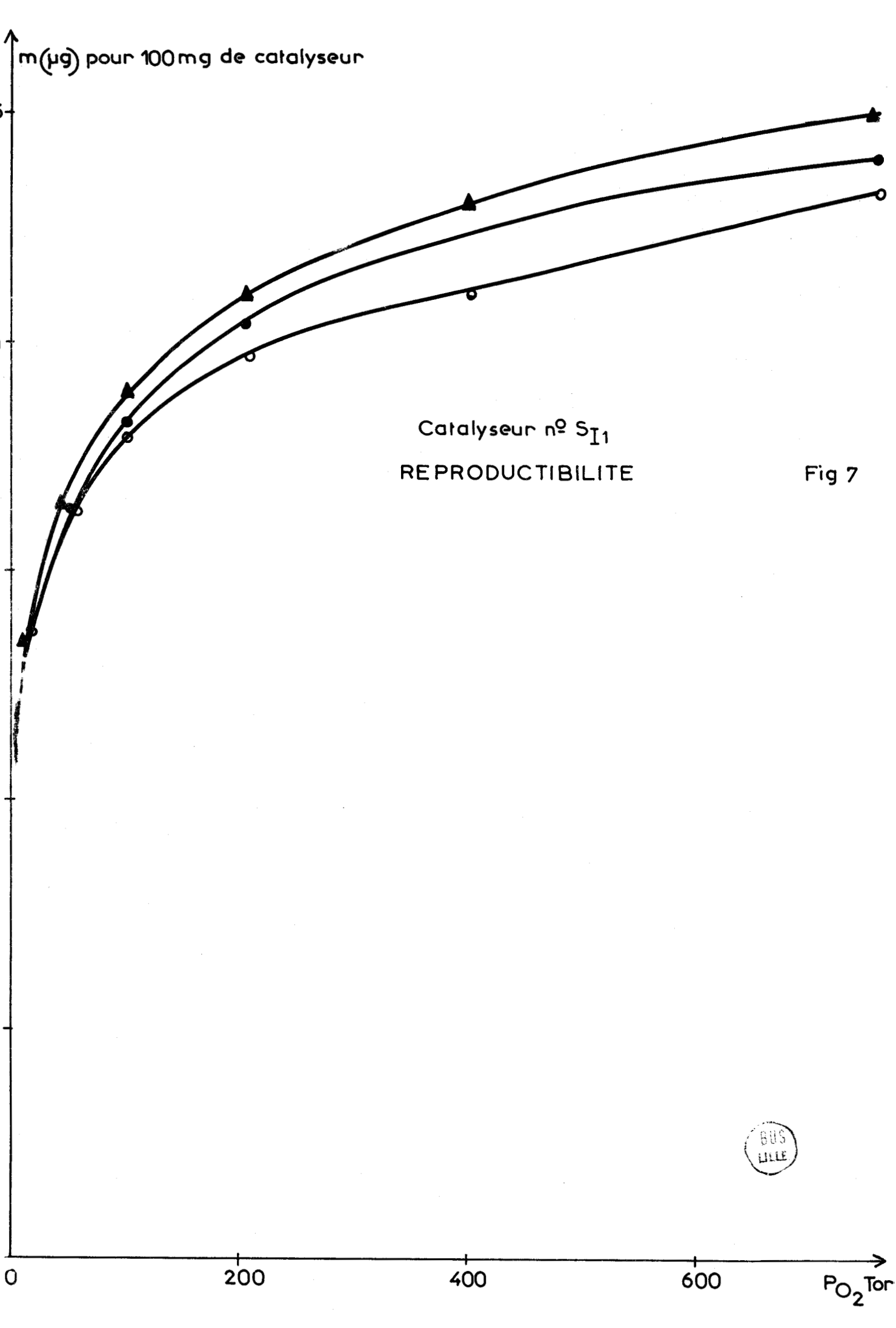
c) Conditions expérimentales :

La méthode utilisée permet d'obtenir des résultats reproductibles comme nous le verrons par la suite. L'échantillon réduit est placé dans la nacelle de la thermobalance. Nous en prenons environ 100 mg, ce qui est suffisant pour obtenir une bonne précision et ce qui est compatible avec les conditions de gamme imposées par la balance, compte tenu du dégazage important des catalyseurs étudiés. Nous dégazons d'abord à froid pendant 30 minutes par l'intermédiaire de la pompe à diffusion de mercure. Ensuite, nous montons assez rapidement la température. Nous réglons à une température inférieure ou égale à la température de réduction de façon à ne pas modifier la texture des catalyseurs réduits. Nous attendons que la masse du catalyseur devienne à peu près constante ce qui nécessite un dégazage de trois heures environ. A ce moment, nous introduisons de l'hydrogène sous une pression de 50T pendant 15 minutes de façon à obtenir une surface reproductible. Cette opération s'avère nécessaire car nous observons une chimisorption d'hydrogène suivie, lorsque nous repassons sous vide, d'une perte de poids. Ceci est dû, sans doute, à la réduction d'oxyde de fer superficiel formé à température et atmosphère ambiante. Nous dégazons enfin pendant 2 à 3 heures de façon à obtenir un poids à peu près constant.

Au terme du dégazage, nous abaissons la température assez rapidement et réglons à la température à laquelle nous désirons chimisorber l'oxygène. Quand la température est bien constante, nous introduisons l'oxygène sous différentes pressions.

d) Test de reproductibilité :

Le test de reproductibilité a été réalisé sur le catalyseur n° S_{I1} . 600 préparé à partir d'une alumine calcinée à 380° sous oxygène pendant 13 heures. Il a été décomposé sous oxygène à 280°C pendant 4 heures puis réduit sous hydrogène pendant 12 heures à 600°. La chimisorption est faite à 20°C. Le temps de contact entre l'oxygène et le catalyseur est identique pour les divers échantillons sous toutes les pressions. Cette précaution est importante comme nous le verrons par la suite, lors de l'étude cinétique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° VI et illustrés par la figure n°7. Nous voyons sur



cette figure que la reproductibilité est satisfaisante. L'erreur est de 6% pour une pression d'oxygène de 760 Torr.

La reproductibilité est vérifiée de nombreuses fois sur les catalyseurs que nous étudierons ultérieurement.

C - INTERACTION CHIMIQUE ENTRE L'OXYGENE ET LE FER -

a) Introduction :

Nous pourrions déterminer les conditions 1° et 2° exposées au début de ce paragraphe concernant la stoechiométrie et le recouvrement de la surface exposée à l'oxygène en faisant varier divers paramètres comme la température à laquelle nous effectuons la chimisorption, le temps de contact entre le solide et l'oxygène, la pression de la phase gazeuse introduite...

Nous n'exposerons les phénomènes observés que pour un seul catalyseur (n° S_{II1}. 500) préparé par imprégnation du ferrithiocyanate sur de l'alumine calcinée à 610°C sous oxygène. La décomposition sous oxygène à 270°C pendant 4 heures est suivie de la réduction sous hydrogène pendant 12 heures à 500°C. La concentration en fer est de 1,9 % en poids. Ces divers phénomènes, concernant l'interaction entre le fer et l'oxygène, apparaissent quel que soit le catalyseur utilisé. Ils rendent véritablement compte de la réactivité du fer avec l'oxygène.

b) Etude cinétique :

- loi cinétique : énergie d'activation du phénomène

Lorsqu'on introduit l'oxygène sous une pression relativement faible, de l'ordre de 20 Torr, dans le domaine de température allant de -80°C à 200-250°C, il se produit deux phénomènes consécutifs sur le catalyseur. Tout d'abord, il y a une chimisorption très rapide et importante suivie d'une augmentation de poids lente. Le poids tend à se stabiliser, sans toutefois atteindre une valeur constante. Un temps de contact entre le catalyseur et l'oxygène relativement long (2 heures environ) ne permet pas d'obtenir un palier, ce qui semble signifier que le phénomène n'est pas encore terminé. Lorsque nous repassons sous vide, il se produit une désorption faible qui est due à la chimisorption réversible de l'oxygène sur le catalyseur. Si à ce moment, nous introduisons une pression d'oxygène beaucoup plus élevée, nous n'obtenons pas encore de palier, même si nous mettons la pression atmosphérique. Un exemple typique de ces différents phénomènes est illustré par la figure n°8.

m chimisorbée (μg)

Catalyseur n° S_{II}₁-500

CINETIQUE DE CHIMISORPTION A -80°C

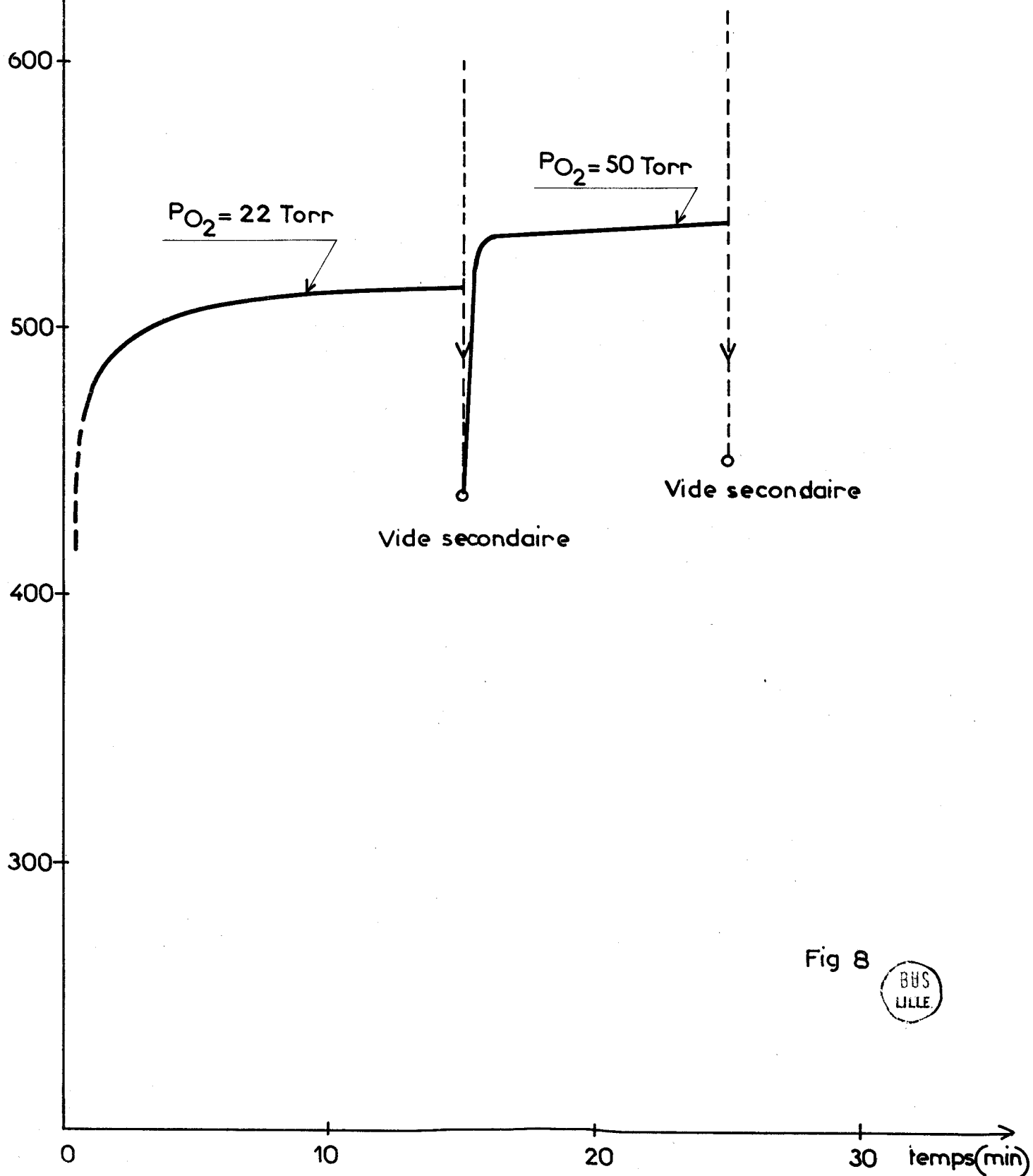


Fig 8



La loi de type $m = k t^{1/n}$

où m représente la masse d'oxygène adsorbé irréversiblement
 t : le temps

k et n : constantes

vérifie correctement la variation de poids avec le temps quand on introduit une faible pression d'oxygène. Cette loi de type "Benham" se retrouve pour la chimisorption d'oxygène sur l'or étudiée par potentiel de contact (18) où n est égal à 5 quelle que soit la température de travail.

La transformée logarithmique de cette loi $\log m = f(\log t)$ permet de calculer les deux constantes k et n , mais ne permet pas d'extrapoler à l'origine de façon à déterminer la chimisorption initiale.

Nous avons illustré cette méthode dans le tableau VII dans lequel nous figurons les valeurs de k et n pour différentes températures de chimisorption entre -80°C et 250°C . La courbe $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de calculer l'énergie d'activation du phénomène qui est toujours faible (inférieure à 1 kcal/mole) dans tous les cas. Bien souvent, la constante k obtenue pour la chimisorption à -80°C ne s'aligne pas sur la courbe $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Cela provient du fait que les deux processus interviennent en même temps car la chimisorption initiale ne permet pas le recouvrement total de la surface du fait que la température est faible.

Au delà de $200-250^{\circ}\text{C}$, le phénomène rapide d'adsorption d'oxygène a toujours lieu, mais au bout d'un temps relativement court, nous obtenons un véritable palier de chimisorption qui d'ailleurs est très peu modifié par la pression d'oxygène introduite dans l'enceinte de la balance. De plus, à cette température, la chimisorption réversible a totalement disparue.

- Chimisorption réversible :

Afin de préciser de quelle manière la chimisorption réversible intervient dans nos phénomènes cinétiques, nous avons comparé la chimisorption réversible obtenue sur l'alumine pure et celle obtenue sur le catalyseur, tous les deux ayant subi les mêmes traitements thermiques dans la balance.

Il apparaît que la chimisorption réversible d'oxygène sur l'alumine est très faible et elle est pratiquement instantanée dans la gamme de température à laquelle nous travaillons. La chimisorption irréversible sur le support pur est pratiquement inexistante. Comme la chimisorption réversible s'annule au delà de 100°C , il s'agit probablement d'une physisorption sur le support qui est un processus non activé.

La chimisorption réversible sur le catalyseur n° S_{II1} 500 est beaucoup plus importante que celle obtenue sur le support seul. (Figure n°9). Elle s'annule au delà de 200°C. Il s'agit probablement dans ce cas d'une physisorption sur le catalyseur accompagnée d'une chimisorption réversible qui précéderait l'importante chimisorption irréversible. Mais étant donné l'accumulation de phénomènes dès que l'on introduit l'oxygène (physisorption sur l'alumine et le fer, chimisorption réversible sur le fer, chimisorption irréversible rapide puis lente sur le fer), il est très difficile de les étudier séparément.

- Détermination des prises de poids m_0 et m_1 :

Nous avons vu, au début de ce paragraphe, que la détermination de la chimisorption initiale est impossible étant donné que la loi cinétique ne permet pas d'extrapoler à l'origine de l'échelle des temps. Cependant la mesure de chimisorption irréversible m_0 pour des temps de contact faibles entre l'oxygène et le catalyseur (expérimentalement, la mesure est possible au bout de 30 secondes à 1 minute) permettra, quand on introduit une faible pression d'oxygène de l'ordre de 20 Torr, de mesurer, avec une erreur par excès indéterminable, la chimisorption initiale qui rend compte du recouvrement d'oxygène de la surface métallique.

La mesure de la prise de poids irréversible totale m_1 pour des temps de contact plus grands sous forte pression d'oxygène (760 Torr) rendra compte de la chimisorption superficielle additionnée de l'inclusion d'oxygène à l'intérieur des cristallites de fer qui est caractérisé par le processus lent décrit précédemment. Nous prenons des temps de contact sous forte pression de l'ordre de 15 minutes. Cela donne une erreur par défaut sur m_1 car nous avons affaire dans ce cas à un processus lent, surtout aux faibles températures. Cependant, la valeur obtenue pour des temps de contact supérieurs à quelques heures ne sera pas trop différente de la valeur de m_1 définie précédemment. De toute façon, afin de comparer les catalyseurs entre eux, nous prenons les valeurs de m_1 pour des temps de contact constants.

c) Interprétations et applications de l'interaction oxygène-fer :

- Interprétations :

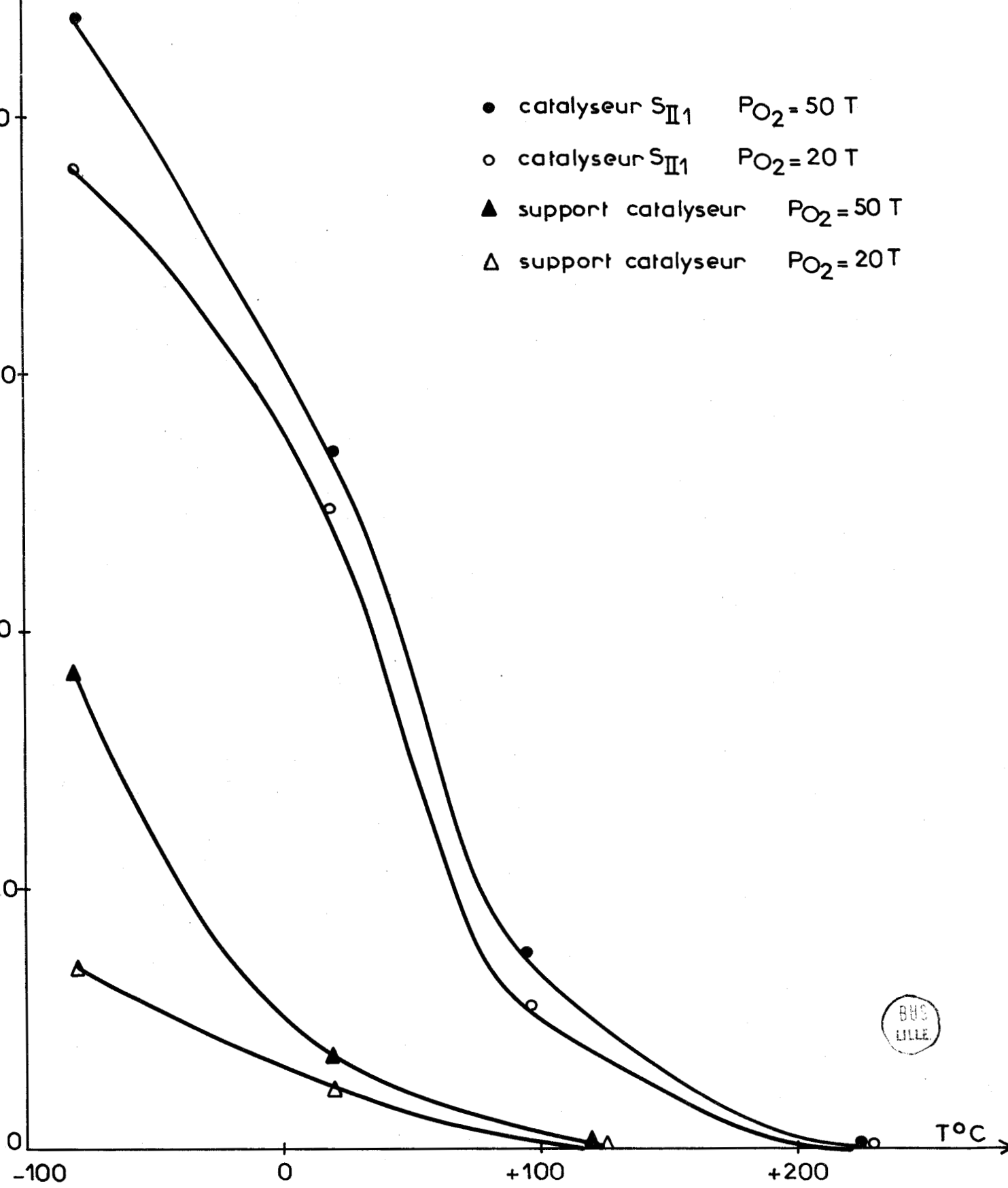
Afin d'interpréter les différents phénomènes concernant l'interaction du fer réduit avec l'oxygène, nous avons examiné différentes publications qui traitent de ce sujet. Ces articles, en général, se rapportent à l'étude du fer massif ou sous forme de films minces car l'interaction Fer-oxygène est très peu étudiée quand le fer est très divisé ou dispersé sur un support. En ce qui concerne le mécanisme de croissance de la phase oxyde de fer sur film métallique,

m réversible (μg) pour 100mg de catalyseur

CHIMISORPTION REVERSIBLE

Fig 9

- catalyseur S_{II1} P_{O₂} = 50 T
- catalyseur S_{II1} P_{O₂} = 20 T
- ▲ support catalyseur P_{O₂} = 50 T
- △ support catalyseur P_{O₂} = 20 T



certain auteurs (19) font appel à la théorie initiale de Cabrera et Mott (20) développée par Hauffe (21). L'oxygène adsorbé sur le film métallique provoque un transfert électronique du métal vers l'oxygène. Cela provoque un champ électrique intense qui permet aux cations ou aux défauts de migrer dans le film vers l'interface avec l'oxygène. De ce fait, l'oxydation se produit de plus en plus profondément à l'intérieur du film métallique. L'expression mathématique de l'épaisseur e de la couche d'oxyde est une fonction de logarithme du temps et :

$$e = A \log t + B \quad \text{ou} \quad \frac{1}{e} = A' \log t + B'$$

L'épaisseur du film d'oxyde à 25°C est de 12Å pour un temps, selon les cas, d'exposition de 6 minutes sous une pression de 0,1 atmosphère, et de 19Å pour un temps d'exposition de 1 heure (22). D'autres auteurs donnent une épaisseur de 20Å pour une durée d'exposition de 6 minutes sous air.

En comparant cette cinétique avec nos résultats, il apparaît que le mécanisme d'oxydation du fer dispersé sur un support doit être quelque peu différent car l'expression cinétique est sensiblement modifiée. Cela provient probablement d'une distribution des tailles des cristallites de fer déposées sur l'alumine. Cependant, la valeur de m_0 doit être très proche de l'augmentation de poids du catalyseur due à la chimisorption superficielle car le processus de diffusion est finalement très lent.

Un deuxième problème se pose : quelle est la phase oxyde formée ? Il se forme, dans le cas du fer en films minces, une phase $Fe_2O_3\gamma$ avec une petite quantité de Fe_3O_4 à température ambiante (24). Le protoxyde de fer FeO , défavorisé thermodynamiquement ne doit jamais se former dans l'intervalle 20-400°C (25) sous pression atmosphérique.

En ce qui concerne le fer déposé sur support, des mesures de spectrométrie infrarouge (26) montrent un spectre qui correspond à la formation d'oxyde de fer quand on introduit de l'oxygène à 180°C. Ce spectre n'apparaît pas quand on chimisorbe l'oxygène à 20°C. Il apparaît donc une indétermination concernant la stoechiométrie de la phase oxyde superficielle dans le domaine des basses températures, ce qui correspond à la masse m_0 . Il peut en effet se former initialement FeO qui se transforme rapidement en Fe_2O_3 du fait de la présence d'oxygène ; ou au contraire il peut se former, dès l'introduction d'oxygène, une phase Fe_2O_3 superficielle. Quant à la masse m_1 , elle représente l'oxydation en Fe_2O_3 plus ou moins profonde selon la température et le temps de contact entre le solide supportant le fer et l'oxygène.

- Applications :

Les mesures effectuées sur le catalyseur n° S_{II1}.500 pour différentes températures de chimisorption sous faible puis sous forte pression d'oxygène nous permettent de calculer m_0 et m_1 (en μg pour 100 mg de catalyseur dégazé) (tableau n° VIII) et par conséquent de tracer l'isobare de chimisorption (figure n° 10).

Il apparaît dans cette figure que m_0 ne dépend pas de la température entre -80°C et 20°C aux erreurs expérimentales près. m_0 est donc une grandeur significative et correspond, sans doute, au recouvrement en oxygène de toute la surface métallique, bien que les valeurs aient une indétermination par excès. A 100°C et au delà, il y a, en plus du recouvrement superficiel, une certaine oxydation dans la masse ce qui fait que m_0 est bien au-dessus du palier obtenu à basse température. Entre -80° et 0°C , m_1 présente également un palier : la diffusion responsable de $m_1 - m_0$ est donc un processus non activé, ce qui confirme le résultats énoncé précédemment.

La valeur du palier pour m_0 devrait théoriquement rendre compte de la dispersion du fer sur l'alumine. Comme la stoechiométrie de la phase superficielle est pour l'instant indéterminée, la valeur de la dispersion ne pourra être établie de façon absolue. Cependant la valeur du rapport $\frac{\{O\}}{\{Fe\}}$ défini comme suit :

$$\frac{\{O\}}{\{Fe\}} = \frac{\text{nombre d'atomes d'oxygène chimisorbés sur 100 mg de catalyseur}}{\text{nombre total d'atomes de fer dans 100 mg de catalyseur}}$$

correspondant à la valeur de m_0 obtenue dans le palier de chimisorption à basse température, permettra d'une part de connaître la dispersion à une constante près dépendant de la stoechiométrie de la phase superficielle

$$D = \alpha \cdot \frac{\{O\}_0}{\{Fe\}} \times 100 \quad (\text{en } \%)$$

avec $\alpha = 1$ s'il se forme FeO superficiel

$\alpha = \frac{2}{3}$ s'il se forme Fe₂O₃ superficiel.

d'autre part, de comparer les différents catalyseurs, à condition que m_0 présente un palier dans un domaine de températures assez large.

A haute température, les courbes représentant m_0 et m_1 se rejoignent ce qui signifie qu'à ces températures, la diffusion a disparu. Il y a oxydation totale de tout le fer déposé sur le catalyseur dès l'introduction d'oxygène.

Le fait qu'à haute température, m_1 présente un maximum et décroît faiblement quand la température de chimisorption augmente, témoigne de phénomènes complexes que nous n'approfondirons pas pour l'instant.

T A B L E A U n° VIII

ISOBARE

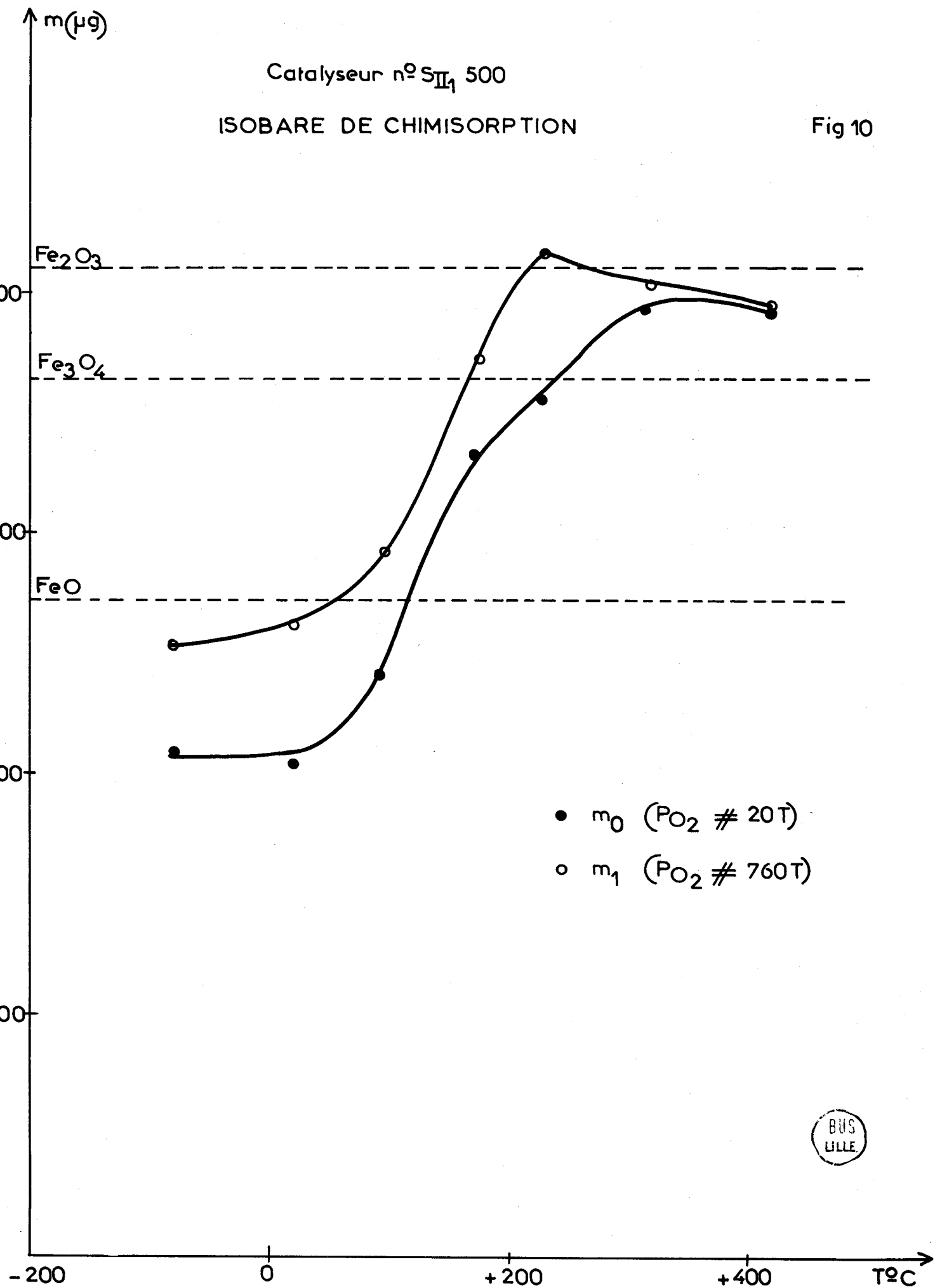
-:-:-:-

Catalyseur n° S_{II₁}. 500

t° chimisorption (en °C)	m ₀ (µg)/100 mg de catalyseur	$\left(\frac{\{O\}}{\{Fe\}}\right)_0$	m ₁ (µg)/100 mg de catalyseur	$\left(\frac{\{O\}}{\{Fe\}}\right)_1$
- 80°C	419 µg	0,770	506 µg	0,931
20°C	406 µg	0,746	522 µg	0,960
95°C	482 µg	0,886	585 µg	1,075
175°C	664 µg	1,220	745 µg	1,370
230°C	712 µg	1,310	834 µg	1,535
320°C	787 µg	1,450	803 µg	1,480
420°C	780 µg	1,435	785 µg	1,445

Catalyseur n° S_{II} 500
ISOBARE DE CHIMISORPTION

Fig 10



● m_0 ($P_{\text{O}_2} = 20\text{T}$)
○ m_1 ($P_{\text{O}_2} = 760\text{T}$)



CHAPITRE III

ETUDE COMPARATIVE DE LA DISPERSION
DES DIFFERENTS CATALYSEURS

--oooOooo--

III₁ - ISOBARES DE CHIMISORPTION DES
DIFFERENTES SERIES DE CATALYSEURS -

A - ALLURE DES ISOBARES -

Nous pourrons comparer les différents catalyseurs préparés à condition que la chimisorption m_0 témoigne de la dispersion du fer sur le support. Pour cela, il faut que m_0 présente un palier dans un domaine de température relativement large. C'est pour cette raison que nous avons établi l'isobare de chimisorption des différentes séries de catalyseurs préparés.

a) Série n° S_{II1} :

Le catalyseur n° S_{II1}.500, appartenant à cette série, a permis l'étude détaillée de l'interaction Fer-Oxygène. Il présente un isobare (figure n°10) conforme à nos souhaits : il existe un palier pour la chimisorption initiale entre - 80°C et 20°C.

Afin de confirmer ce fait, nous avons établi de la même façon les isobares de deux autres catalyseurs de cette série, l'un réduit à 400°C pendant 12 heures (n° S_{II1}.400) et l'autre à 600°C, également pendant 12 heures (n° S_{II1}.600). Les résultats sont résumés dans le tableau n° IX. Les isobares (figures n° 11 et 12) présentent tous deux un palier dans le domaine des basses températures pour les chimisorptions initiales m_0 . Le palier est plus ou moins marqué selon les cas ; cela provient de l'indétermination fondamentale de m_0 . Le phénomène de diffusion peut en effet s'amorcer dès l'introduction d'oxygène quand la surface n'est pas encore entièrement recouverte, surtout lorsque la température de chimisorption est relativement élevée. Le fait que la valeur de m_0 à - 80°C est très inférieure à la valeur du palier signifie sans doute que le recouvrement total de la surface n'est pas instantané à basse température.

T A B L E A U n° IX

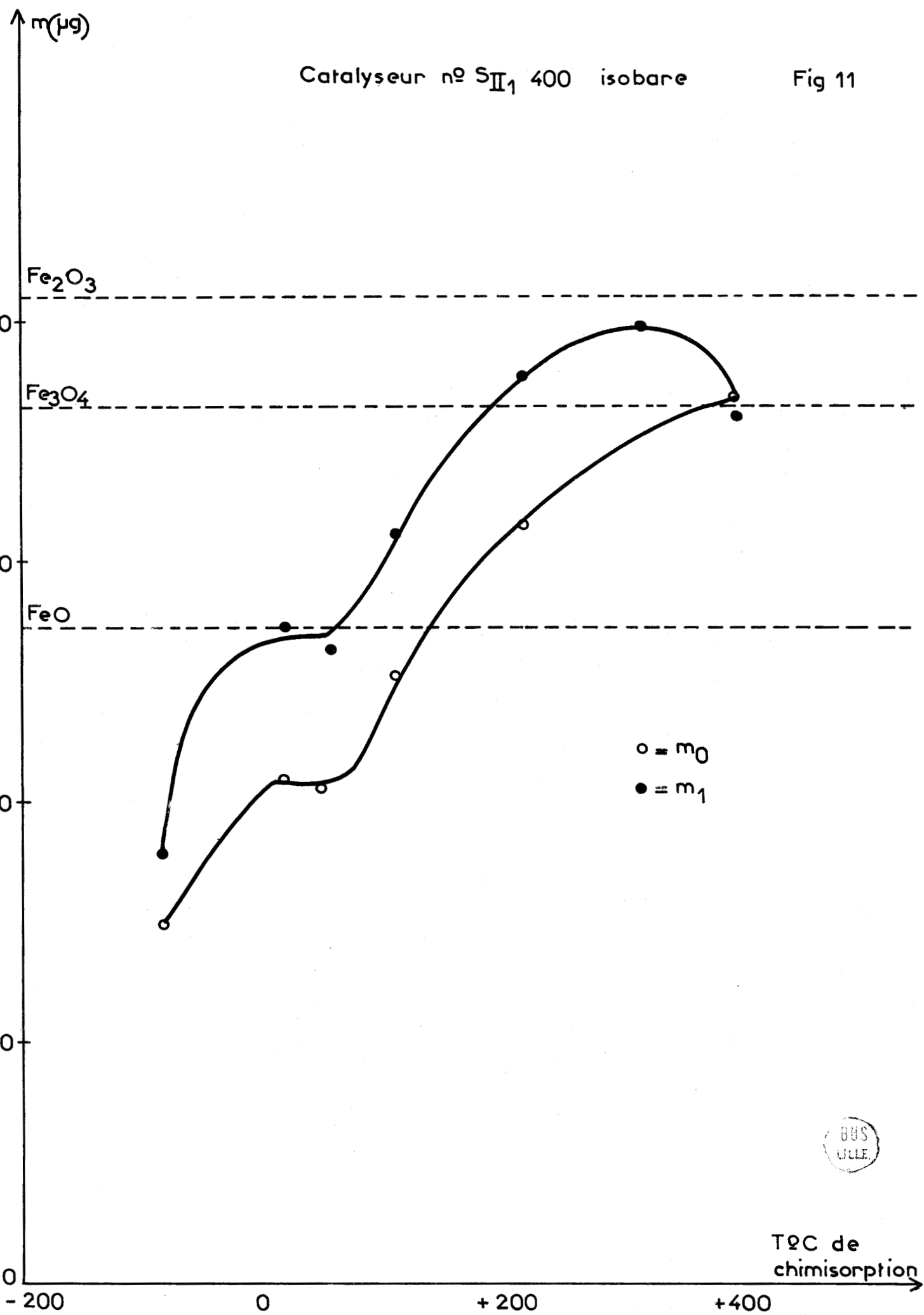
- : : : : : : : : : : : : : : : -

* Catalyseur n° S_{II1}.600

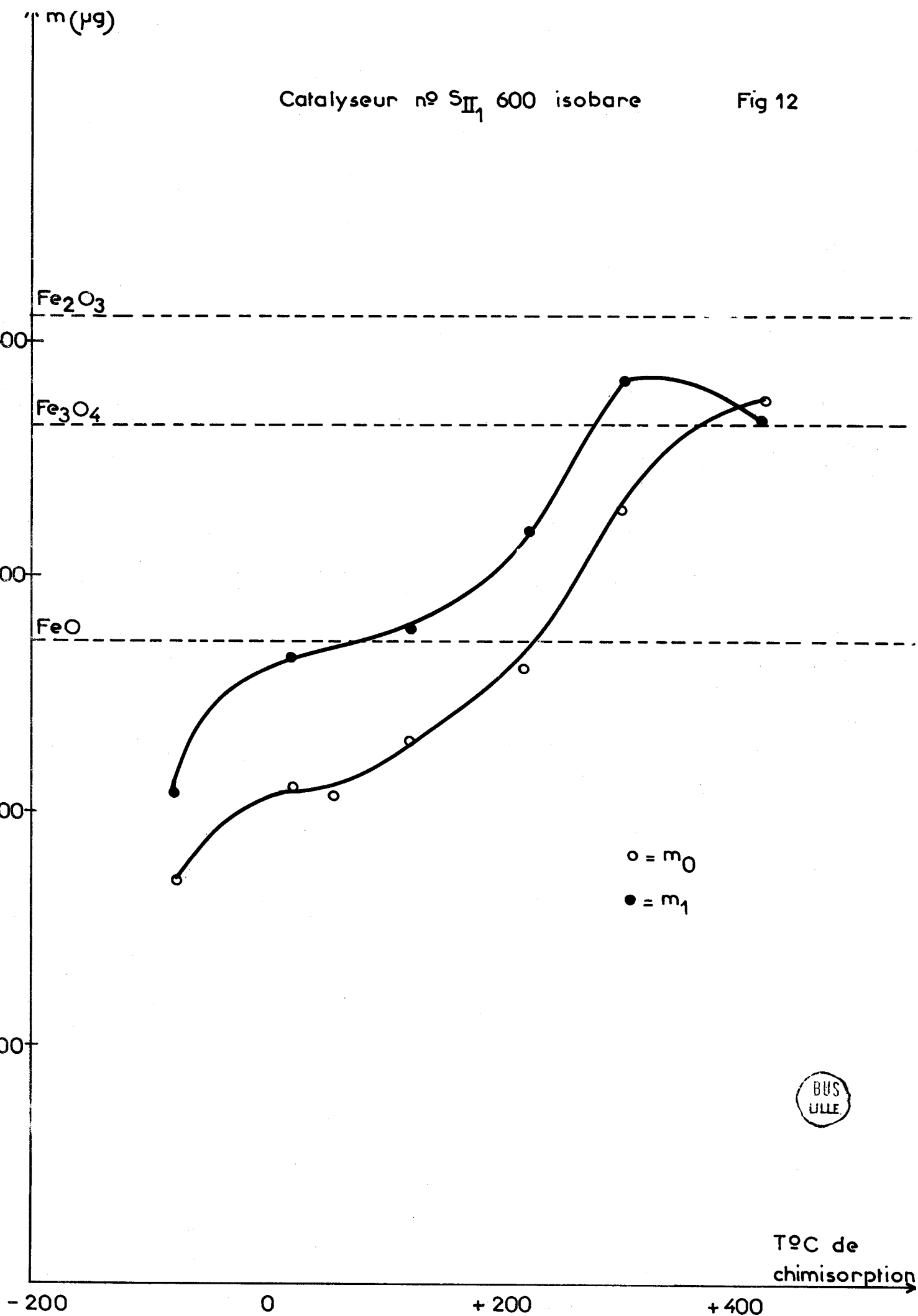
Température de chimisorption:	m ₀ (μg)	$\frac{\{O\}_0}{\{Fe\}}$	m ₁ (μg)	$\frac{\{O\}_1}{\{Fe\}}$
- 80°C	342 μg	0,630	420 μg	0,773
20°C	421 μg	0,774	533 μg	0,980
55°C	412 μg	0,757		
120°C	460 μg	0,846	557 μg	1,025
220°C	515 μg	0,948	640 μg	1,180
300°C	656 μg	1,209	768 μg	1,413
420°C	749 μg	1,379	732 μg	1,350

* Catalyseur n° S_{II1}.400

Température de chimisorption:	m ₀ (μg)	$\frac{\{O\}_0}{\{Fe\}}$	m ₁ (μg)	$\frac{\{O\}_1}{\{Fe\}}$
- 80°C	300 μg	0,552	358 μg	0,658
20°C	420 μg	0,772	546 μg	0,988
50°C	412 μg	0,757	525 μg	0,966
115°C	504 μg	0,916	622 μg	1,145
220°C	631 μg	1,161	754 μg	1,390
320°C			796 μg	1,463
400°C	733 μg	1,350	720 μg	1,325



T°C de chimisorption



b) Série n° S_{I1} :

Le détail de la préparation de cette série est exposé au chapitre II, (page 25). L'isobare est établi (tableau n° X et figure n° 13) sur le catalyseur réduit à 600°C pendant 12 heures (n° S_{I1}.600).

Dans ce cas encore, les valeurs de m_o présentent un palier entre - 80°C et 100°C ce qui permet de penser que la dispersion calculée sur cette base est significative.

c) Série n° S_{IV1} :

Cette série de catalyseurs est préparée à partir d'une alumine calcinée à 800°C sous oxygène puis imprégnée par le complexe ferrithiocyanate. Tous les catalyseurs de cette série sont décomposés sous oxygène à 280°C pendant 4 heures. L'isobare de chimisorption est établi sur le catalyseur n° S_{IV1}.600 : il a été de nouveau calciné sous oxygène à 600° pendant 12 heures puis réduit sous hydrogène, toujours à 600°C.

L'isobare (tableau XI et figure n° 14) dans le domaine des basses températures est analogue à ceux établis précédemment : m_o présente un palier entre - 80°C et 20°C.

B - CALCUL DE LA DISPERSION A PARTIR DE CES ISOBARES -

Etant donné que la chimisorption initiale m_o présente un palier autour de 20°C, quelle que soit la série étudiée, il apparaît que la comparaison des différents catalyseurs sera possible en mesurant cette chimisorption initiale à 20°C. Nous présenterons ces résultats en atomes d'oxygène rapportés à un atome de fer : $\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}}$ à 20°C car ce rapport est relié simplement à la dispersion du fer déposé sur l'alumine.

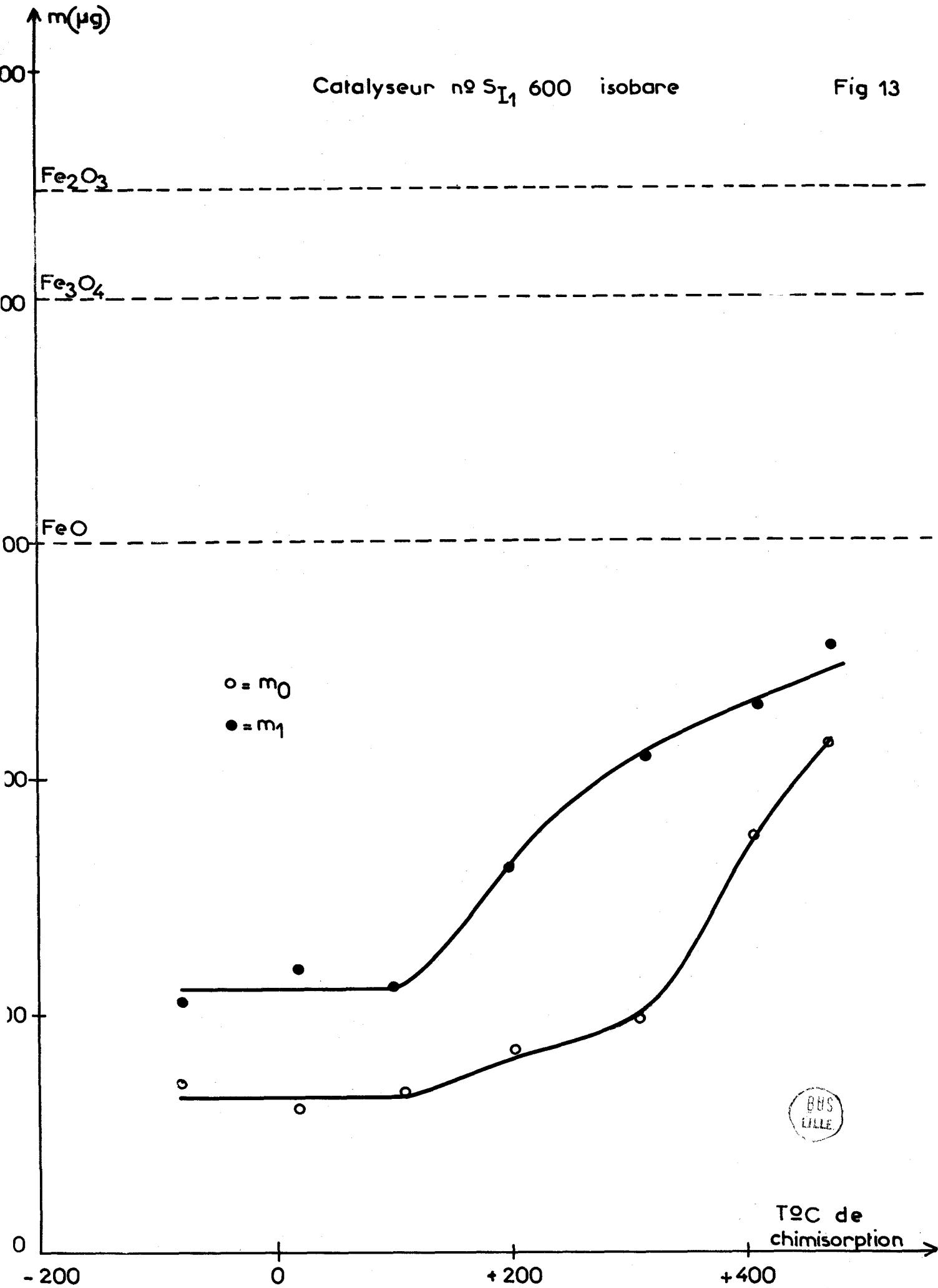
$$D = \alpha \frac{\{O\}_o}{\{Fe\}} \times 100$$

III₂ - ETUDE DES FACTEURS QUI MODIFIENT
LA DISPERSION -

A - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION -

a) Série n° S_{II1} :

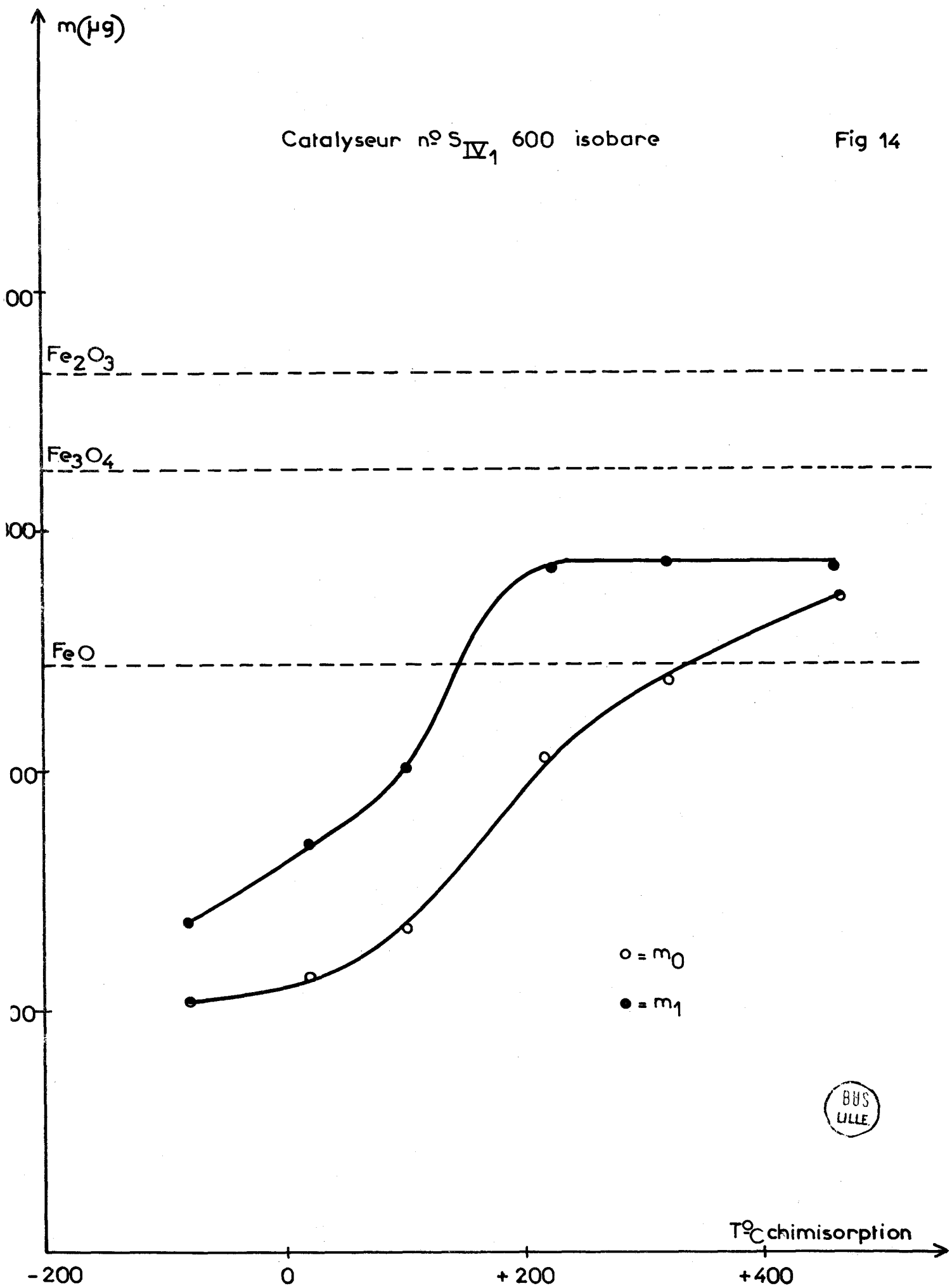
Afin de suivre l'évolution du catalyseur en fonction du traitement réducteur, il suffit de comparer les figures n° 10, 11 et 12. Il apparaît nettement dans ce cas que la dispersion est indépendante de la température de ré-



BUS
LILLE

Catalyseur n° S_{IV} 600 isobare

Fig 14



duction, à condition que celle-ci soit supérieure à la limite déterminée précédemment qui est de 320-340°C. En effet, nous avons respectivement :

$$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}} = 0,760 \quad \text{catalyseur n}^\circ S_{II_1}.400$$

$$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}} = 0,755 \quad \text{catalyseur n}^\circ S_{II_1}.500$$

$$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}} = 0,757 \quad \text{catalyseur n}^\circ S_{II_1}.600$$

Nous figurons également, sur ces différentes isobares, les valeurs limites de chimisorption d'oxygène pour lesquelles tout le fer serait oxydé sous l'une quelconque de ses formes, à savoir dans le cas de la série n^o S_{II₁} :

545 µg d'O₂ chimisorbé sur 100 mg de catalyseur pour former FeO

727 µg d'O₂ chimisorbé sur 100 mg de catalyseur pour former Fe₃O₄

820 µg d'O₂ chimisorbé sur 100 mg de catalyseur pour former Fe₂O₃

Ceci avec la réserve qu'il ne reste plus de soufre sur le catalyseur réduit.

La prise de poids m_1 atteint, vers 230°C, la limite supérieure de formation de Fe₂O₃ pour le catalyseur n^o S_{II₁}.500. Cela signifie donc qu'un traitement de 12 heures sous hydrogène à 500°C réduit entièrement la phase oxyde de fer déposée sur alumine. En ce qui concerne les catalyseurs S_{II₁}.400 et S_{II₁}.600 les chimisorptions à haute température n'atteignent pas tout à fait la limite supérieure correspondant à la formation de Fe₂O₃. Pour le S_{II₁}.400, la prise de poids m_1 à 300°C correspond à 97,5% de fer sous forme réduite. Aux erreurs expérimentales près, nous pouvons affirmer que le fer est pratiquement réduit. Pour le S_{II₁}.600, la prise de poids m_1 à 300°C, quant à elle, correspond à 94% de fer sous forme réduite, si l'on suppose qu'il se forme uniquement Fe₂O₃ à 300°C. Comme les traitements à 400 et 500°C sous hydrogène sont efficaces pour réduire l'oxyde de fer, il ne peut s'agir ici que d'une faible incorporation des cations Fe³⁺ à l'intérieur du réseau d'alumine. Cette incorporation due à la calcination, a déjà été démontrée par effet Mossbauer [27]. Par conséquent, la quantité de fer accessible à l'oxygène à haute température a légèrement diminué. Le changement de texture de l'alumine ne peut intervenir car celle-ci a été stabilisée par une longue calcination préalable sous oxygène à 600°C.

La diminution de la quantité totale de fer accessible à l'oxygène est si faible qu'elle n'intervient pas sur la dispersion.

b) Série S_{I1} :

L'isobare du catalyseur n° S_{I1}.600, au delà du palier basse température qui correspond à la dispersion apparente $\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}} = 0,210$, est nettement différent de ceux de la série précédente.

En effet, m_1 croît assez régulièrement avec la température à laquelle nous introduisons l'oxygène, mais d'une part elle ne se stabilise pas en fonction du temps à température constante, et d'autre part elle n'atteint pas la limite supérieure correspondant à la formation de Fe_2O_3 .

Il apparaît donc qu'une partie non négligeable du fer déposé sur l'alumine ne peut pas réagir avec l'oxygène, même à haute température.

Comment peut-on interpréter ces différents phénomènes ? Il apparaît deux hypothèses de base :

- il y a inclusion de fer ou d'oxyde de fer à l'intérieur des pores de l'alumine provoquée par un changement de texture du support.
- un certain pourcentage du fer est sous une forme telle qu'un traitement sous hydrogène ne puisse la réduire dans des conditions où, normalement, la phase Fe_2O_3 déposée se réduit.

L'incorporation du fer à l'intérieur des pores de l'alumine est plausible car le support, calciné initialement à 380°C, n'est pas encore stabilisé au point de vue aire B.E.T. et teneur en eau (cf. figure n° 2). Par conséquent, un traitement thermique ultérieur, supérieur à la température de calcination initiale, modifiera considérablement la porosité de l'alumine. Le fer déposé à l'intérieur des pores se trouvera plus ou moins "caché" de la phase gazeuse, ce qui expliquerait l'absence de palier à haute température. La diffusion d'oxygène serait alors l'étape déterminante de l'oxydation du fer. Ceci explique de la même façon la dispersion apparente plus faible que celle de la série précédente : $\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}} = 0,210$ au lieu de 0,760 pour la série S_{II1}.

Cependant, les résultats figurant dans le tableau n° XII contredisent apparemment l'hypothèse énoncée précédemment. En effet, la dispersion caractérisée par le rapport $\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}}$ à 20°C augmente quand la température de réduction augmente. Or la réduction à 325°C devrait donner une meilleure dispersion apparente ; le bouleversement de la texture de l'alumine ne devant intervenir qu'au delà de 380°C. Il s'agirait cette fois, pour expliquer ces résultats, de la présence sur l'alumine d'une ou plusieurs phases plus difficile à réduire que la phase Fe_2O_3 présente. Un traitement sous hydrogène à température plus élevée permettra d'obtenir un taux de réduction plus élevé et par conséquent la dispersion apparente du fer sera plus grande, conformément à nos observations. Le problème est alors de connaître la nature de la phase difficilement réductible.

T A B L E A U n° XII

- : -

* Influence de la température de réduction sur la série S_{I_1} .
Chimisorption à 20°C.

n° du catalyseur	Réduction	m_o (μg)	$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}}$	m_1 (μg)
S_{I_1} .350	350° pendant 12 ^H	39 μg	0,124	85 μg
S_{I_1} .400	350° (12 ^H) puis 400° pendant 12 ^H	46 μg	0,146	82 μg
S_{I_1} .600	600° pendant 12 ^H	64 μg	0,210	120 μg

La réduction de la phase sulfure de fer restant sur cette série après un traitement sous oxygène à 280°C (cf. figure n° 6) n'étant pas encore totalement étudiée, il est possible que les phénomènes observés proviennent de cette phase. Il est également vraisemblable que l'oxyde ferrique se dissout partiellement dans l'alumine ou forme une nouvelle phase avec celle-ci, ce qui rend la réduction plus difficile.

Mais la dissolution de Fe^{3+} dans de l'alumine bien cristallisée ne se produit qu'à haute température [28]. De même, il n'a jamais été mis en évidence la formation à basse température d'une phase entre Fe_2O_3 et une alumine de structure cristalline bien définie. Cependant, dans notre cas, le support est assez amorphe et de telles réactions peuvent avoir lieu à relativement basse température. Pour l'instant, nous ne pouvons conclure de façon définitive sur ce point.

Si ces hypothèses s'avèrent exactes, nous avons deux phénomènes qui agissent en sens opposé sur la dispersion.

B - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SOUS OXYGENE -

L'isobare de chimisorption du catalyseur n° S_{IV1}.600 (figure n° 14) est analogue à ceux des séries précédentes: la chimisorption initiale m_0 à 20°C permet de caractériser la dispersion du catalyseur. Nous avons utilisé cette série pour étudier l'influence de la calcination sous oxygène parce que le support initial est bien stabilisé (calciné à 800°). Les traitements ultérieurs ne modifieront donc pas la texture de l'alumine, ce qui a une grande importance, comme nous l'avons vu précédemment.

Nous figurons dans le tableau n° XIII et sur la figure n° 15, les résultats obtenus pour les catalyseurs calcinés sous oxygène entre 300 et 800°C, puis réduits sous hydrogène à 600°C pendant 12 heures.

Les valeurs de la chimisorption m_0 à 20°C permettent le calcul de la dispersion du fer sur le support. En comparant ces valeurs avec les prises de poids m_1 (à 20°C) pour des temps de contact constants entre le catalyseur et l'oxygène, nous pourrions apprécier l'importance de la diffusion de l'oxygène à l'intérieur des cristallites de fer. Enfin, les valeurs m_1 obtenues à 300°C nous renseigneront sur le pourcentage de fer réduit.

La différence $m_1 - m_0$ diminue en fonction de la température de calcination du catalyseur sous oxygène, surtout entre 300 et 600°C. Au delà de 600°C, elle tend à se stabiliser. La calcination sous oxygène à des températures croissantes provoque un frittage de l'oxyde de fer déposé sur le support. La diffusion

TABLEAU n° XIII

* Série n° S_{IV1} : influence de la température de calcination sous oxygène.

Isotherme de chimisorption (20°C)

N° du catalyseur	Calcination sous oxygène	m _o (μg)	$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}}$	m ₁ (μg)	$\frac{\{O\}_1}{\{Fe\}}$	m ₁ (μg) 300°C
S _{IV1} .300	300° (4 ^H)	158 μg	0,650	296 μg	1,215	311 μg
S _{IV1} .500	500° (12 ^H)	146 μg	0,600	223 μg	0,916	
S _{IV1} .600	600° (12 ^H)	114 μg	0,468	168 μg	0,690	286 μg
S _{IV1} .800	800° (12 ^H)	68 μg	0,290	99,5 μg	0,408	183 μg

* Catalyseur n° S_{IV1}.800

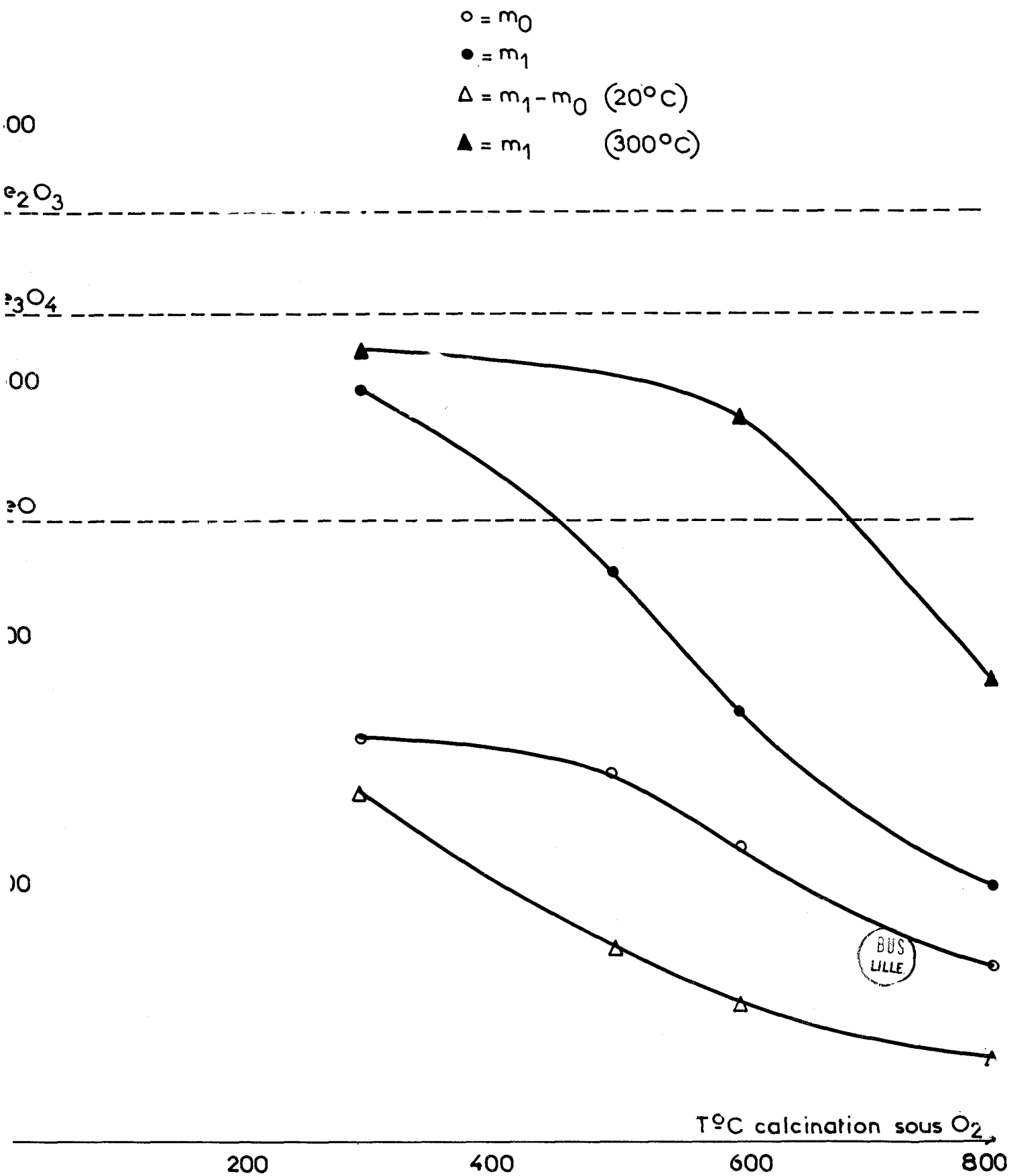
Influence du temps de réduction (600°) sur la chimisorption à 20°C

Temps de réduction	m _o	$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}}$	m ₁	$\frac{\{O\}_1}{\{Fe\}}$
2 ^H	67 μg	0,275	94 μg	0,360
12 ^H	68 μg	0,290	99,5 μg	0,408

m(μg)

Série n° S_{IV}₁ isotherme de chimisorption

Fig 15



d'oxygène, fonction de la taille des cristallites de fer, est alors fortement ralentie comme en témoigne la courbe. De même, ce frittage modifie quelque peu la dispersion du fer sur l'alumine. Cependant, il ne peut expliquer la chute brutale dès 600°C, du pourcentage de fer sous forme réduite parce que le traitement subi par le catalyseur sous hydrogène est très efficace. Il faut dès lors formuler une nouvelle hypothèse autre que le frittage : une partie de la phase Fe_2O_3 réagit avec le support pour la rendre moins réductible.

D'une part, il peut s'agir d'une diffusion des cations Fe^{3+} à l'intérieur du réseau d'alumine, diffusion qui ne prend une véritable importance qu'à partir de 600°C (27-28). Le fer, ainsi incorporé dans le réseau d'alumine est alors très difficilement réductible comme le témoigne la 2ème partie du tableau n° XIII : un temps de réduction supérieur à 2 heures ne modifie pratiquement pas les valeurs de m_0 et m_1 à 20°C.

D'autre part, il peut se former une nouvelle phase avec l'alumine. Des mesures par spectroscopie Mossbauer (29) montrent que les spectres de Fe_2O_3 déposés sur alumine sont différents de ceux de Fe_2O_3 sur silice. Cette différence provient d'une transformation partielle de la phase Fe_2O_3 . Les résultats ne peuvent expliquer la formation de spinelle FeAl_2O_4 mais sont compatibles avec la formation d'un composé comme FeAlO_3 où le fer est dans l'état ferrique. Il est possible que cette phase se forme sur nos catalyseurs, à condition qu'elle résiste au traitement réducteur ultérieur. Pour l'instant, nous ne pouvons conclure de façon définitive sur ces différents points.

C - INFLUENCE DU SUPPORT -

Les diverses études précédentes nous permettent d'apprécier l'influence du support sur la dispersion du fer sur l'alumine, à conditions de maintenir tous les autres paramètres constants : température de calcination sous oxygène égale à 280 - 300°C (4 heures) et celle de réduction égale à 600° (12 heures).

Il apparaît (tableau n° XIV) que les supports qui permettent une bonne dispersion sont calcinés à des températures supérieures ou égales à 600°, c'est-à-dire lorsque l'alumine commence à se stabiliser au point de vue teneur en eau et aire B.E.T. (figure n° 2). Il apparaît, dans une étude récente (30) que l'interaction de Fe_2O_3 déposé sur un support décroît selon l'ordre suivant : $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \eta \text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha \text{Al}_2\text{O}_3$. Cette interaction modifie la réductibilité de l'oxyde et par conséquent sa dispersion apparente. Néanmoins, des comparaisons avec nos résultats sont délicates car nous avons affaire à une alumine en pleine évolution de structure cristalline pas très bien définie.

T A B L E A U n° XIV

Influence du support sur la dispersion

n° catalyseur	t° de calcination du support	concentration en fer du catalyseur	$\frac{\{O\}_0}{\{Fe\}}$ à 20°C
S _I 1.600	380°C	1,05 %	0,210
S _{II} 1.600	600°C	1,9 %	0,757
S _{IV} 1.300	800°C	0,85 %	0,650

D - INFLUENCE DU MODE D'IMPREGNATION -

Les mesures obtenues par la méthode d'élution exposées lors du chapitre I, permettaient d'espérer une amélioration de la dispersion du fer sur le support selon les conditions d'imprégnation. Afin de justifier ces présomptions, nous avons déterminé les valeurs du rapport $\frac{\{O\}_0}{\{Fe\}}$ à 20°C sur deux séries de catalyseur préparées soit à partir du ferrithiocyanate, soit à partir du nitrate ferrique. Cependant, quelques précautions sont nécessaires afin que les résultats ne soient pas faussés :

- Afin de comparer les dispersions des catalyseurs avec les mesures de volume de rétention, les concentrations en fer déposé doivent être faibles. En effet, la méthode d'élution ne rend compte que de la phase adsorbée sur l'alumine. La phase restant dans les pores prend de l'importance, quant à elle, lorsque la concentration en fer est supérieure à quelques pourcents.
- Tous les paramètres autres que les conditions d'imprégnation doivent être identiques car nous avons vu que le support, la calcination sous oxygène ou la réduction avaient des effets non négligeables sur la dispersion.

Le tableau n° XV rassemble les divers résultats obtenus. Les comparaisons sont de deux ordres : à l'intérieur de chaque tableau ou d'un tableau à l'autre pour les catalyseurs $S_{IV_1.500}$ et $N_{IV_1.500}$ par exemple.

Il apparaît donc que l'imprégnation par le ferrithiocyanate en pH acide avec du thiocyanate en excès améliore considérablement la dispersion du fer sur l'alumine par rapport à l'imprégnation classique par le nitrate ferrique.

Le fait d'imprégner l'alumine par le complexe à pH = 7 et sans excès de thiocyanate n'apporte pas de grandes modifications dans la dispersion par rapport à l'imprégnation par le nitrate, quel que soit le milieu.

Cependant, les différences de dispersion sont peut-être atténuées par l'effet des traitements thermiques sous oxygène et sous hydrogène qui modifient la texture et la structure de la phase métallique déposée.

T A B L E A U n° XV

- - - - -

Influence du mode d'imprégnation sur la dispersion

. A partir du ferrithiocyanate

Mode de préparation:	N° du catalyseur	Concentration en fer (% en poids)	$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}}$
pH = 0	S _{IV1} .300	0,85 %	0,650
$\frac{\{SCN^-\}}{\{Fe^{3+}\}} = 20$	S _{IV1} .500	0,85 %	0,600 ←
pH = 7	S _{IV2} .300	1,54 %	0,400
$\frac{\{SCN^-\}}{\{Fe^{3+}\}} = 1$	S _{IV3} .300	1,07 %	0,314

. A partir de nitrate

Mode de préparation:	N° du catalyseur	Concentration en fer	$\frac{\{O\}_o}{\{Fe\}}$
pH = 0	N _{IV1} .500	0,98 %	0,342 ←
pH acide	N _{IV2} .600	8,1 %	0,187
pH = 4,5	N _{IV3} .500	1,26 %	0,284 ←
pH = 7	N _{IV4} .500	1,14 %	0,420 ←

CONCLUSION G E N E R A L E

--oooOooo--

Ce travail a contribué à la mise au point d'une méthode de préparation de catalyseurs au fer supporté sur de l'alumine, permettant d'améliorer de façon sensible la dispersion du métal sur le support. La méthode d'élu-tion a permis de mettre en évidence le rôle du pH de la solution imprégnante et l'effet de la complexation des cations Fe^{3+} dans l'étape initiale d'élaboration des catalyseurs : imprégnation du support. Par conséquent, il nous est possible de préciser, a priori, les conditions pour lesquelles le fer sera dans un état de dispersion optimale. Celle-ci est déterminée gravimétriquement par chimisorption d'oxygène sur les catalyseurs réduits. Il est apparu un bon accord entre les prévisions de l'étude de l'imprégnation et les mesures de dispersion du fer ; la meilleure dispersion est obtenue pour des catalyseurs imprégnés par les complexes ferrithiocyanate en milieu acide. Cependant, diverses mesures ont permis de constater une influence non négligeable du support. Diverses hypothèses ont été émises en ce qui concerne cet effet de support. Des expériences complémentaires par gravimétrie ou par d'autres techniques permettront probablement, dans l'avenir, de préciser les mécanismes par lesquels le support modifie de façon appréciable la dispersion du fer déposé sur celui-ci.

--oooOooo--

A P P E N D I C E

Caractéristiques de l'alumine	Imprégnation	Série	{Fer} % en poids	Traitements successifs subis après l'imprégnation					n° du catalyseur		
				O ₂	H ₂						
n° I calcinée à 380°C Aire = 230 m ² /g	Ferrithiocyanate	SI ₁	1,05 %	280°C	-	4 ^H	350°C	-	12 ^H	SI ₁ .350	
				280°C	-	4 ^H	350° puis 400°C-12 ^H	-	-	SI ₁ .400	
				280°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	-	SI ₁ .600
n° II calcinée à 610°C Aire = 130 m ² /g	Ferrithiocyanate	SII ₁	1,9 %	270°C	-	4 ^H	400°C	-	12 ^H	SII ₁ .400	
				270°C	-	4 ^H	500°C	-	12 ^H	SII ₁ .500	
				270°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SII ₁ .600	
				300°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SIV ₁ .300	
n° IV calcinée à 800°C Aire = 104 m ² /g	Ferrithiocyanate	SIV ₁	0,85 %	300°C puis 500°C-12 ^H	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SIV ₁ .500	
				300°C puis 600°C-12 ^H	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SIV ₁ .600	
				300°C puis 800°C-12 ^H	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SIV ₁ .800	
				300°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SIV ₂ .300	
Nitrate		SIV ₂	1,54 %	300°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SIV ₂ .300	
				300°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	SIV ₃ .300	
				500°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	NIV ₁ .500	
				600°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	NIV ₂ .600	
Nitrate		NIV ₃	1,26 %	500°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	NIV ₃ .500	
				500°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	NIV ₄ .500	
				500°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	-	
				500°C	-	4 ^H	600°C	-	12 ^H	-	

G. B. 110

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

--0000000--

- (1) Handbook of Chemistry and Physics
38è édition, p. 470.
- (2) Y. BARBAUX
Thèse Docteur-Ingénieur, n° d'ordre 85, 1968, LILLE.
- (3) J.M. VERGNAUD
Bull. Soc. Chim. Fr., n° 6, p. 1217-20 (1963).
- (4) E. WEISANG et P.A. ENGELHARD
Chimie et Industrie - Génie Chimique 103 (3), p. 287-296 (1970).
- (5) ASHLEY J.H., MITCHELL P.C.H.
J. Chem. Soc. A - 1969 (18), p. 2730-5.
- (6) P. SOUCHAY
Polyanions et Polycations - Monographie de Chimie Minérale
Gauthier-Villars, éditeur - 1963.
- (7) P.W. SELWOOD, M. ELLIS, K. WETHINGTON
J.A.C.S., 71, p. 2181-84 (1949).
- (8) L.N. MULAY and P.W. SELWOOD
J.A.C.S. 77, p. 2693-2701 (1955).
- (9) R.H. BETTS and F.S. DAINTON
J.A.C.S. 75, p. 5721-27 (1953).
- (10) PASCAL
Masson éditeurs. Tome XVIII - Complexes du fer-cobalt-nickel, page 199.
- (11) POMMERY
D.E.A. Chimie-Physique en préparation. LILLE.
- (12) CHARLOT
Les méthodes de la chimie analytique (4è édition) p. 732-733.
- (13) idem p. 913
- (14) idem p. 659-660

- (15) a) TEIJI TERAMINE
Bull. Univ. Osaka Prefect. Ser.A, 12 (1), p. 91-98 (1963)
d'après C.A. 60, 3775e (1964).
- b) TEIJI TERAMINE, NARAHARU YAMAMOTO, MASAO KAWAI
Bull. Univ. Osaka Prefect, Ser. A, 13 (2), p. 117-26 (1964)
d'après C.A. 63, 12667f (1965).
- (16) R.A. BUYANOV, O.P. KRIVORUCHKO, V.V. MALAKHOV, L.G. MATVINKO
N.E. BUYANOVA and O.N. CHERNYAVSKA
Traduction anglaise de Kinetika i kataliz, 10 (4), p. 894-900 (1969).
- (17) PASCAL
Masson éditeurs, Tome XVII , p. 801-806.
- (18) N.V. KUL'KOVA and L.L. LEVCHENKO
Traduction anglaise de Kinetika i Kataliz, 6 (4), p. 765 (1965).
- (19) a) KUBASCHEWSKI O. and BRASHER D.M.
Trans. Faraday. Soc. 55, p. 1200-6 (1959).
- b) C.M. QUINN and M.W. ROBERTS
Trans. Faraday. Soc. 60, p. 899-912 (1964).
- (20) CABRERA and MOTT
Reports Prog. Physics, 12, p. 163 (1948-49).
- (21) HAUFFE and ILSCHNER
Z. Elektrochem. 58, p. 382 (1954).
- (22) GULBRAUSEN
Trans. Electrochem. Soc. 81, p. 327 (1942)
82, p. 375 (1942).
- (23) WINTERBOTTOM
Trans. Electrochem. Soc. 76, p. 327 (1939).
- (24) D.E. DAVIES and U.R. EVANS
J. Chem. Soc. LONDRES, p. 4373-75 (1956).
- (25) BENARD
L'oxydation des métaux - Tome III, Gauthier-Villars éditeurs (1964).
- (26) G. BLYHOLDER and L. NEFF
J. Phys. Chem., 66, p. 1464-69 (1962).
- (27) R.M. LEVY and D.J. BAUER
J. of Catalysis 9, p. 76-86 (1967).

- (28) V.G. BHIDE and S.K. DATE
Phys. Rev. 172 (2), p. 345-350 (1968).
- (29) M.C. HOBSON and H.M. GAGER
J. of Catalysis 16, p. 254-263 (1970).
- (30) T. YOSHIOKA, J. KOEZUKA, H. IKOMA
J. of Catalysis 16, p. 264-271 (1970).

--0000000--

