

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

Sabine VAN ASSCHE

Maître es Sciences



ETUDE DU MÉCANISME D'OXYDATION DU MÉTHANE SUR DES
SPINELLES MIXTES DE COBALT, ZINC ET ALUMINIUM

soutenue le 11 juillet 1972, devant la Commission d'Examen

MM. M. LUCQUIN
J. P. BEAUFILS
J. P. BONNELLE

Président

Examineurs

UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

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.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	Physique
M.	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M.	BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Botanique
M.	CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
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.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité et 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 Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	POUZET Pierre	Informatique

.../...

Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VAILLAND Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
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
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES ET CHARGES DES FONCTIONS

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale.
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie (Béthune)
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Analyse Numérique
M.	CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique

M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FROELICH Daniel	Chimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNAL Gérard	Physique Appliquée
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Gestion
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF Renée	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M.	MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique (E.N.S.C.L.)
M.	NOWOGROCKI Guy	Chimie (Amiens)
M.	OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M.	PANET Marius	Physique Industrielle
M.	PAQUET Jacques	Géotechnique
M.	PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M.	PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie
M.	POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M.	RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectrique
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	SMET Pierre	Physique

M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M.	TREANTON Jean-René	Psychologie
M	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

--oo 0 oo--

A mes Parents, en témoignage de ma
reconnaissance.

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

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur M. LUCQUIN qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

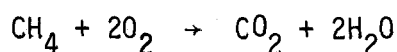
Je remercie Monsieur J.P. BONNELLE de sa présence dans ce jury et de la constante attention qu'il a portée à ce travail.

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

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

--0000000--

L'étude de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 fut entreprise au laboratoire par P. Spender (13) sur la réaction d'oxydation du méthane



L'oxyde de cobalt fut choisi parce que ce catalyseur est particulièrement actif dans la majorité des réactions d'oxydation, en particulier dans les réactions d'oxydation d'hydrocarbures.

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 possède une structure spinelle normale ; c'est à dire que les ions Co^{2+} sont dans des sites tétraédriques et les ions Co^{3+} dans des sites octaédriques.

Au départ, il semblait intéressant de déterminer lesquels des ions Co^{2+} ou Co^{3+} étaient actifs et dans ce but on a étudié l'effet de la substitution des ions Co^{2+} ou Co^{3+} par des ions Zn^{2+} ou Al^{3+} .

- J.F. Bailly-Lacresse (9) a étudié plus particulièrement l'effet de la substitution des ions Co^{2+} par Zn^{2+} .

- A. D'Huysser (6) a repris cette même étude avec en plus une étude cinétique par rapport aux produits de la réaction.

- F. Moriamez (8) étudia l'effet de la substitution des ions Co^{3+} par des ions Al^{3+} et fit une étude cinétique par rapport aux réactifs.

Le but de notre étude fut de reprendre ces différents travaux pour en faire une synthèse et de compléter les résultats acquis par des mesures d'activités sur des oxydes de cobalt substitués par du Zn, mais recuits à plus haute température que les précédents.

CATALYSEURS ET APPAREILLAGE

--0000000--

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

--0000000--

1° - DESCRIPTION -

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 cristallise dans la structure spinelle normale, dans laquelle tous les cations de même valence occupent les mêmes sites.

Les ions Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et les ions Co^{3+} les sites octaédriques.

La substitution d'ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} de rayons ioniques très voisins (respectivement 0,72 et 0,74 Å) ne produit qu'un très faible changement dans la maille cristalline, la substitution ne pouvant apporter que des modifications de nature électronique. Il en sera de même pour la substitution des ions Co^{3+} par des ions Al^{3+} dont les rayons ioniques sont de 0,63 Å et 0,51 Å respectivement.

Deux types de catalyseurs ont été employés dans cette étude :

1° - Des catalyseurs de formule générale $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ obtenus par une méthode de coprécipitation.

2° - Des catalyseurs obtenus par imprégnation de Co_3O_4 par des solutions de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

2° - PREPARATION DES CATALYSEURS -

a) Catalyseurs obtenus par une méthode de coprécipitation :

Les catalyseurs de formule $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ont été préparés par la méthode mise au point au laboratoire par J. Hardy (2) et M. Guilbert (1).

La première étape consiste en une coprécipitation des carbonates mixtes de cobalt ou de zinc (ou cobalt-aluminium) à partir des solutions de nitrate de cobalt et de zinc (ou cobalt-aluminium) en présence de carbonate d'ammonium.

Le précipité obtenu est lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 70-80°C puis décomposé 4 heures à 250° sous oxygène (débit 5 l/h), ensuite 6 heures à 400° dans les mêmes conditions. Enfin le catalyseur est recuit 4 heures à 450°C ou 500°C sous oxygène (débit 5 l/h).

Les produits obtenus ont été examinés aux rayons X. Les clichés résultants ne comportent aucune des raies relatives aux phases ZnO ou Al_2O_3 , ils ne comportent que les raies relatives aux oxydes Co_2ZnO_4 ou $CoAl_2O_4$. Cependant, les raies des deux oxydes $ZnCo_2O_4$ et $CoAl_2O_4$ sont pratiquement les mêmes que celles de l'oxyde pur Co_3O_4 .

Ceci ne prouve donc pas l'homogénéité des catalyseurs ainsi préparés.

b) Catalyseurs obtenus par imprégnation :

Ces catalyseurs sont préparés à partir d'oxyde de cobalt pur Co_3O_4 recuit à 500°C, et imprégnés par une solution de nitrate d'aluminium de concentration connue ; l'eau est ensuite évaporée au bain de sable.

Une partie de catalyseur est ensuite recuite 4 heures à 450°C sous 5 l/h d'oxygène ; une deuxième partie est recuite 4 heures à 500°C dans les mêmes conditions.

3° - MESURE DES AIRES SPECIFIQUES -

La détermination de l'aire spécifique se fait sur une balance Uguine-Eyrand, à partir d'isothermes d'adsorption d'argon obtenues gravimétriquement suivant la méthode mise au point par Brunauer-Emmet-Teller (3). Les aires spécifiques des oxydes mixtes de cobalt et de zinc sont comprises entre 20 et 45 m²/g. Celles des oxydes de cobalt et d'aluminium entre 25 et 60 m²/g.

Ces oxydes se présentent sous forme de poudres noires très fines constituées de grains sphériques réguliers de taille voisine et de diamètre 100 Å environ.

4° - DOSAGE -

Les teneurs en cobalt, zinc et aluminium sont déterminées par les dosages suivants, après mise en solution dans l'acide sulfurique à chaud.

- Dosage du cobalt :

- Par absorption atomique (flamme air-acétylène $\lambda = 2470 \text{ \AA}$)
- Par spectrophotométrie après complexation des ions Co^{2+} par le thiocyanate d'ammonium en présence d'acétone (4).

- Dosage du zinc :

- Par titrimétrie au moyen de l'E.D.T.A. (5)

- Par absorption atomique (flamme air-acétylène $\lambda = 2138 \text{ \AA}$)

- Dosage de l'aluminium :

- Par absorption atomique (flamme acétylène-protoxyde d'azote,
 $\lambda = 3093 \text{ \AA}$)

II - APPAREILLAGE ET CONDUITE DES MESURES

--0000000--

1° - APPAREILLAGE -

Le montage expérimental (fig. I) et le mode opératoire utilisés pour la mesure de l'activité catalytique des oxydes de cobalt purs ou substitués ont été décrits antérieurement par A. D'Huysser (6).

2° - DEFINITION DE L'ACTIVITE -

L'étude de l'oxydation catalytique du méthane se fait à l'aide d'un micro-réacteur différentiel, analogue dans son principe à celui décrit par B. Gras (7) dans la réaction de deshydrogénation de l'isopropanol.

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

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

$$a_i = \frac{V}{A \times m} \quad \left\{ \begin{array}{l} V : \text{vitesse de réaction en mole par heure} \\ A : \text{aire spécifique en } m^2/g \\ m : \text{masse du catalyseur en g} \end{array} \right.$$

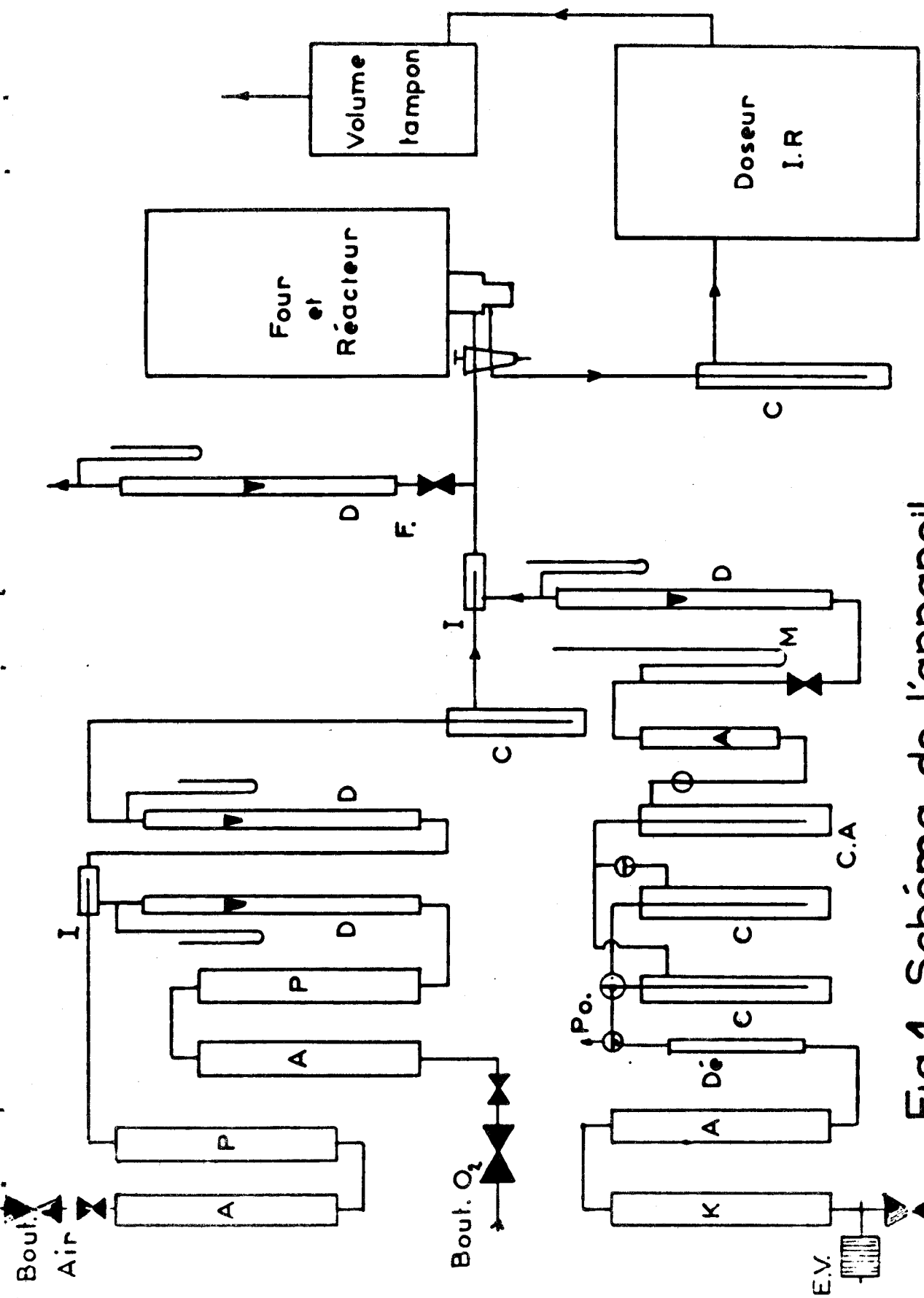


Fig.1 Schéma de l'appareil

- K Piège à KOH
- A — - ascarite
- C — - carboglace
- C.A Piège à charbon actif
- Dé. Déoxo
- D Débitmètre
- I Injecteur
- E.V. Electro-vanne
- P Piège à P₂O₅

3° - CONDUITE DES MESURES -

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

La masse du dépôt catalytique est déterminée après chaque manipulation par dosage du cobalt par colorimétrie (4).

Les mesures d'activité intrinsèques sont déterminées à T : 441,5°C et pour des pressions partielles P_{O_2} : 0,96 Atm ; P_{CH_4} : 0,04 Atm.

--0000000--

ETUDE DES CATALYSEURS $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

--ooo0ooo--

I - DISCUSSION DES RESULTATS PRECEDENTS

--0000000--

1° - INTRODUCTION -

Les études précédentes nous laissent supposer que dans un oxyde de cobalt Co_3O_4 pur les sites Co^{3+} sont seuls responsables de l'activité. Nous montrerons par la suite que cette hypothèse est justifiée.

En effet :

- d'une part la substitution des ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} ne change en rien l'activité sauf pour les catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ayant x voisin de 0,37 (voir ch. III).
- d'autre part, la substitution des ions Co^{3+} par des ions Al^{3+} provoque une diminution nette de l'activité intrinsèque des catalyseurs.

Nous pouvons cependant remarquer que l'activité intrinsèque est pratiquement nulle pour des catalyseurs $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ayant y voisin de 0,5 (fig. 2). Or si l'activité par site Co^{3+} était constante, la décroissance de l'activité des catalyseurs $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ serait linéaire de $y = 0$ à $y = 2$.

Pour expliquer ce fait, on peut faire deux hypothèses :

- . l'activité catalytique par site diminue lorsque y augmente
- . le nombre de sites Co^{3+} en surface diminue plus rapidement que y ne croît, les ions Al^{3+} occupant de préférence les sites superficiels en raison d'un effet de champ cristallin sur les ions Co^{3+} .

La première hypothèse est peu vraisemblable car l'énergie d'activation de la réaction est indépendante de y , ce qui est peu compatible avec une variation très importante de l'activité par site.

Nous allons donc examiner en détail la deuxième hypothèse.

a_i
 10^2 en NI/hm^2

ACTIVITES DES CATALYSEURS

$\text{CO}_3-\gamma \text{Al}_\gamma \text{O}_4$ recuits à 500°C

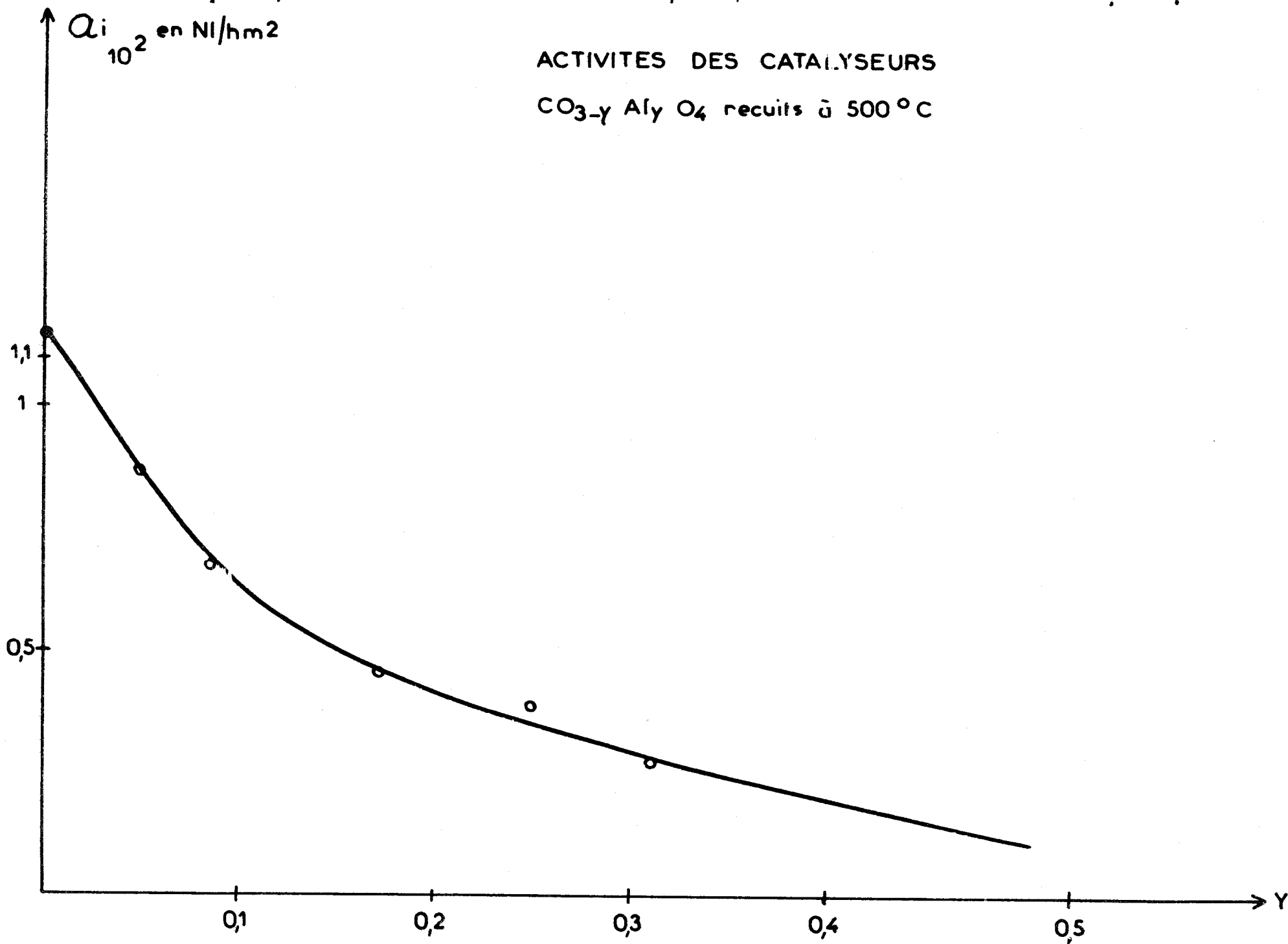


Fig 2

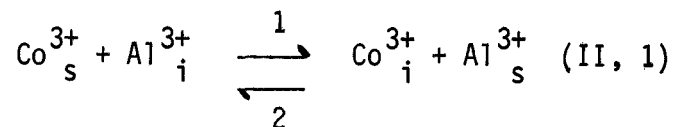
2° - ESSAIS DE LAVAGE -

Nous avons essayé d'éliminer l'aluminium de surface par lavage à l'aide de différents réactifs :

- lors du lavage des catalyseurs par de l'acide chlorhydrique chaud nous n'avons rien enlevé
- de même des lavages à l'acétyl acétone (pentanedione 2-4) ont été effectués dans un laveur extracteur mais le catalyseur, après ces lavages, était profondément modifié et complètement inactif, ce qui ne nous a apporté aucune information quant à la présence ou non d'aluminium en surface.

3° - CALCUL DE LA CONSTANTE DE LA LOI D'ACTION DE MASSE -

Suivant les hypothèses précédentes, les ions Al^{3+} se mettent préférentiellement en surface, aussi pouvons nous supposer qu'il existe un équilibre entre les quatre espèces Co_i^{3+} , Al_i^{3+} , Co_s^{3+} , Al_s^{3+} , ions respectivement à l'intérieur et à la surface soit :



Nous pouvons faire l'hypothèse que la loi d'action de masse s'applique à un tel équilibre mais ceci suppose que :

- les activités des ions Al_i^{3+} , Al_s^{3+} , Co_i^{3+} et Co_s^{3+} soient proportionnelles aux concentrations
- l'équilibre est réalisé sur tout le grain.

La première condition est vraisemblable car l'équilibre est réalisé à "force ionique" constante.

La deuxième n'est pas nécessairement vérifiée sur tout le grain. On peut avoir équilibre entre la surface et une couche plus ou moins épaisse sous cette surface. Dans ce cas, l'erreur commise sur Co_i^{3+} et Al_i^{3+} est cependant faible car $\{Al^{3+}\}_i$ est toujours faible.

Si nous admettons l'application de la loi d'action de masse, nous obtenons :

$$K = \frac{\{Co^{3+}\}_i \{Al^{3+}\}_s}{\{Co^{3+}\}_s \{Al^{3+}\}_i} \quad (II, 2)$$

Les concentrations $\{Co^{3+}\}_i$, $\{Co^{3+}\}_s$, $\{Al^{3+}\}_i$, $\{Al^{3+}\}_s$ sont déterminées par les conditions suivantes :

Soit β le nombre de sites octaédriques de surface et α le nombre de sites octaédriques internes par gramme de catalyseur.

Dans un catalyseur de formule brute $Co_{3-y}Al_yO_4$ d'activité a_y :

$$\{Al^{3+}\}_s + \{Al^{3+}\}_i = (\alpha + \beta) \frac{y}{2} \quad (II,3)$$

$$\{Co^{3+}\}_s + \{Co^{3+}\}_i = (\alpha + \beta) \frac{2-y}{2} \quad (II,4)$$

Si les sites Co^{3+} sont seuls responsables de l'activité et si l'activité par site est indépendante de $\{Co^{3+}\}_i$, la diminution relative d'activité par substitution d'aluminium est égale à la diminution relative d'ions Co^{3+} superficiels :

$$\frac{\{Co^{3+}\}_s}{\beta} = \frac{ay}{a_0} = P \quad (II,5)$$

$$\frac{\{Al^{3+}\}_s}{\beta} = 1 - P \quad (II,6)$$

La constante d'action de masse devient :

$$K = \frac{1-P}{P} \frac{\{(\alpha + \beta)(\frac{2-y}{2}) - \beta P\}}{\{(\alpha + \beta) \frac{y}{2} - \beta(1-P)\}} \quad (II,7a)$$

soit

$$K = \frac{1-P}{P} \frac{\{1 + \frac{\beta}{\alpha}(\frac{2-y}{2}) - \frac{\beta}{\alpha} P\}}{\{(1 + \frac{\beta}{\alpha}) \frac{y}{2} - \frac{\beta}{\alpha} (1-P)\}} \quad (II,7b)$$

Nous allons transformer cette expression pour en sortir K et $\frac{\beta}{\alpha}$:

$$K = \frac{1 - P}{P} \times \frac{u}{1 - u} \quad \text{avec} \quad u = 1 + \frac{\beta}{\alpha} - \frac{y}{2} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right) - \frac{\beta}{\alpha} P$$

$$\text{d'où} \quad 1 - u = \frac{1 - P}{KP} u \quad \Rightarrow \quad 1 = u \left\{1 + \frac{1 - P}{KP}\right\}$$

$$\text{ce qui donne} \quad \frac{KP}{1 + (K - 1)P} = \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right) - \frac{y}{2} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right) - \frac{\beta}{\alpha} P$$

d'où nous tirons

$$1 - \frac{y}{2} = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \times \frac{KP}{1 + (K - 1)P} + \frac{\beta}{\alpha \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right)} P$$

$$\text{nous posons} \quad \lambda = \frac{\beta}{\alpha + \beta}$$

d'où nous obtenons

$$\frac{P}{1 - \frac{y}{2} - P} = \frac{K}{(1 - \lambda)(K - 1)(1 - P)} - \frac{1}{1 - \lambda} \quad (\text{II,8})$$

ce qui nous conduit à tracer

$$\frac{P}{1 - \frac{y}{2} - P} = f\left(\frac{1}{1 - P}\right) \quad (\text{Figure 3})$$

Pour tracer cette courbe nous avons utilisé les données de la thèse de F. Moriamez (8).

On obtient effectivement une droite d'ordonnée à l'origine

$$- \frac{1}{1 - \alpha} \approx -1 \quad \text{et de pente} \quad \frac{K}{K - 1} \approx 1$$

Nous en déduisons

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha) \lambda \approx 0 \\ \beta) K \text{ grand} \end{array} \right.$$

$$\frac{P}{1-P-\frac{Y}{2}} = f\left(\frac{1}{1-P}\right)$$

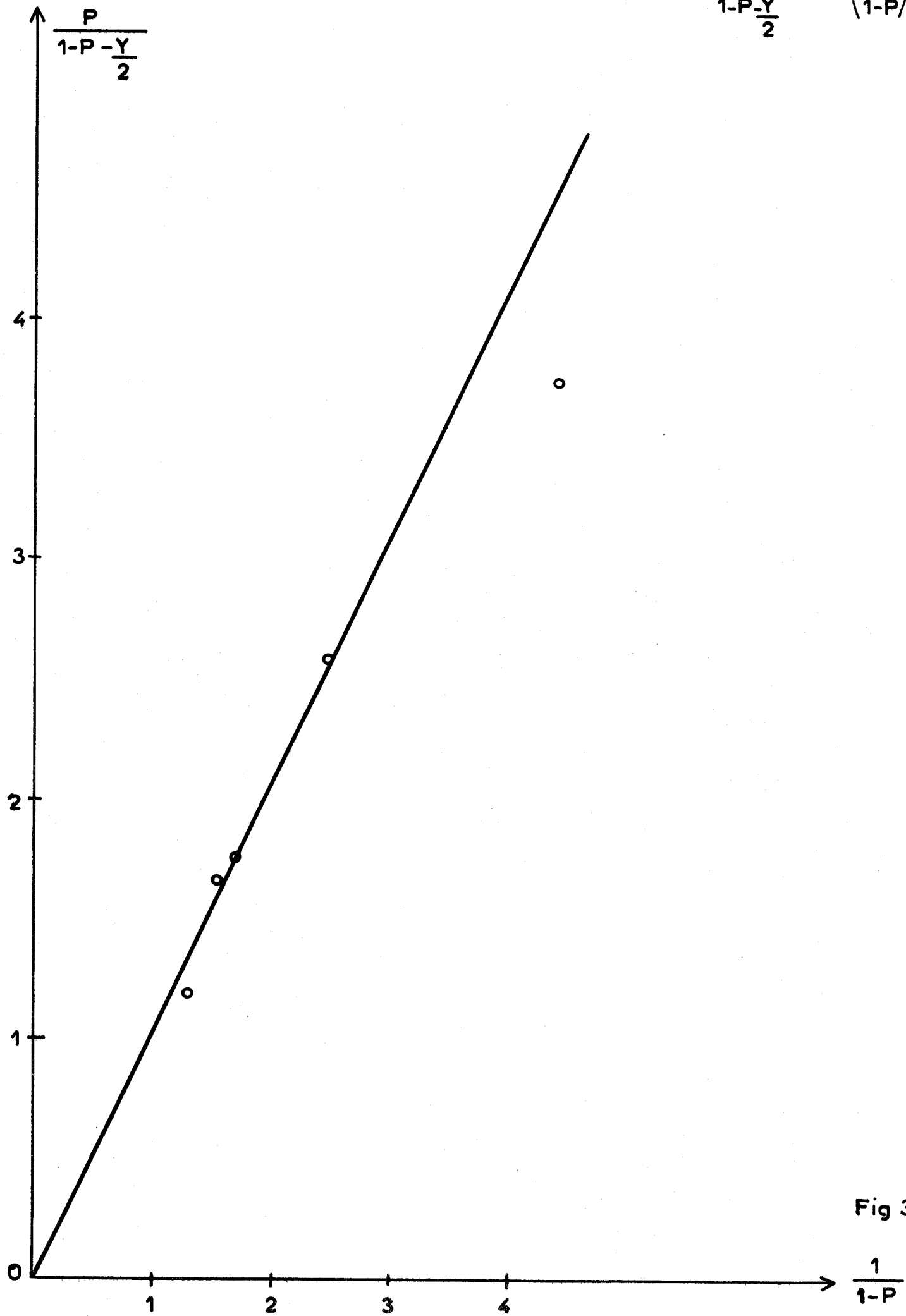
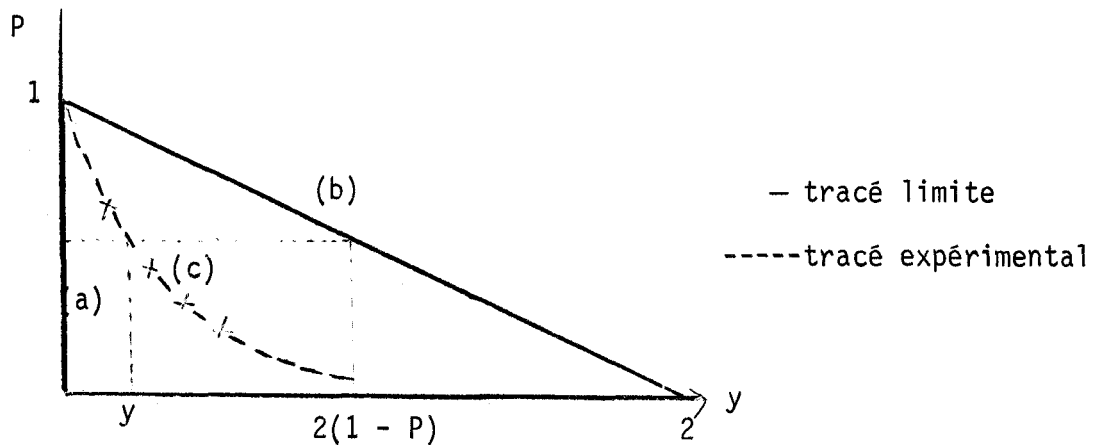


Fig 3

Ce qui revient à écrire

$$\frac{P}{1 - \frac{y}{2} - P} \approx \frac{1}{1 - P} - 1 = \frac{P}{1 - P} \Rightarrow y = 0$$

La figure 2 nous donnait $P = f(y)$



Ce schéma montre que la situation expérimentale (c) est bien intermédiaire entre les deux cas limites $K = \infty, \lambda = 0$ (a) et $K = 1, \lambda = 0$ (b) correspondant respectivement à un déplacement total des ions Co^{3+} par les ions Al^{3+} à la surface et à une proportion identique de Co^{3+} et Al^{3+} en surface et dans la masse.

Mais la représentation adoptée figure 3 ne fait pas bien apparaître cette situation, donc ne permet pas de tirer le meilleur parti possible des résultats expérimentaux.

Puisque

$$\frac{P}{1 - \frac{y}{2} - P} \approx \frac{P}{1 - P}, \text{ calculons la différence}$$

$$\frac{P}{1 - \frac{y}{2} - P} - \frac{P}{1 - P} = \frac{K - (K - 1)(1 - P)}{(1 - \lambda)(K - 1)(1 - P)} - \frac{P}{1 - P}$$

d'où nous tirons

$$\boxed{\frac{\frac{y}{2}}{1 - \frac{y}{2} - P} = \frac{1}{(K - 1)P} + \frac{\lambda}{1 - \lambda}} \quad (\text{II},9)$$

Nous représentons donc sur la figure 4

$$\frac{\frac{y}{2}}{1 - \frac{y}{2} - p} = f\left(\frac{1}{p}\right)$$

De là, nous déduisons que l'équation (II,9) est bien compatible avec les données expérimentales et nous calculons

$$\frac{\lambda}{1 - \lambda} = 0,02 \quad \Rightarrow \quad \lambda \text{ petit} \quad \Rightarrow \quad \frac{\beta}{\alpha} \approx 0,025 \quad (\text{II},10)$$

$$\frac{1}{K - 1} = 0,066 \quad \Rightarrow \quad K \approx 17 \quad (\text{II},11)$$

Nous nous servons de cette valeur de K dans la suite des calculs.

De plus, cette valeur élevée de la constante de la loi d'action de masse confirme que dans l'équilibre (II,1) il existe un déplacement du côté des fortes teneurs en aluminium à la surface.

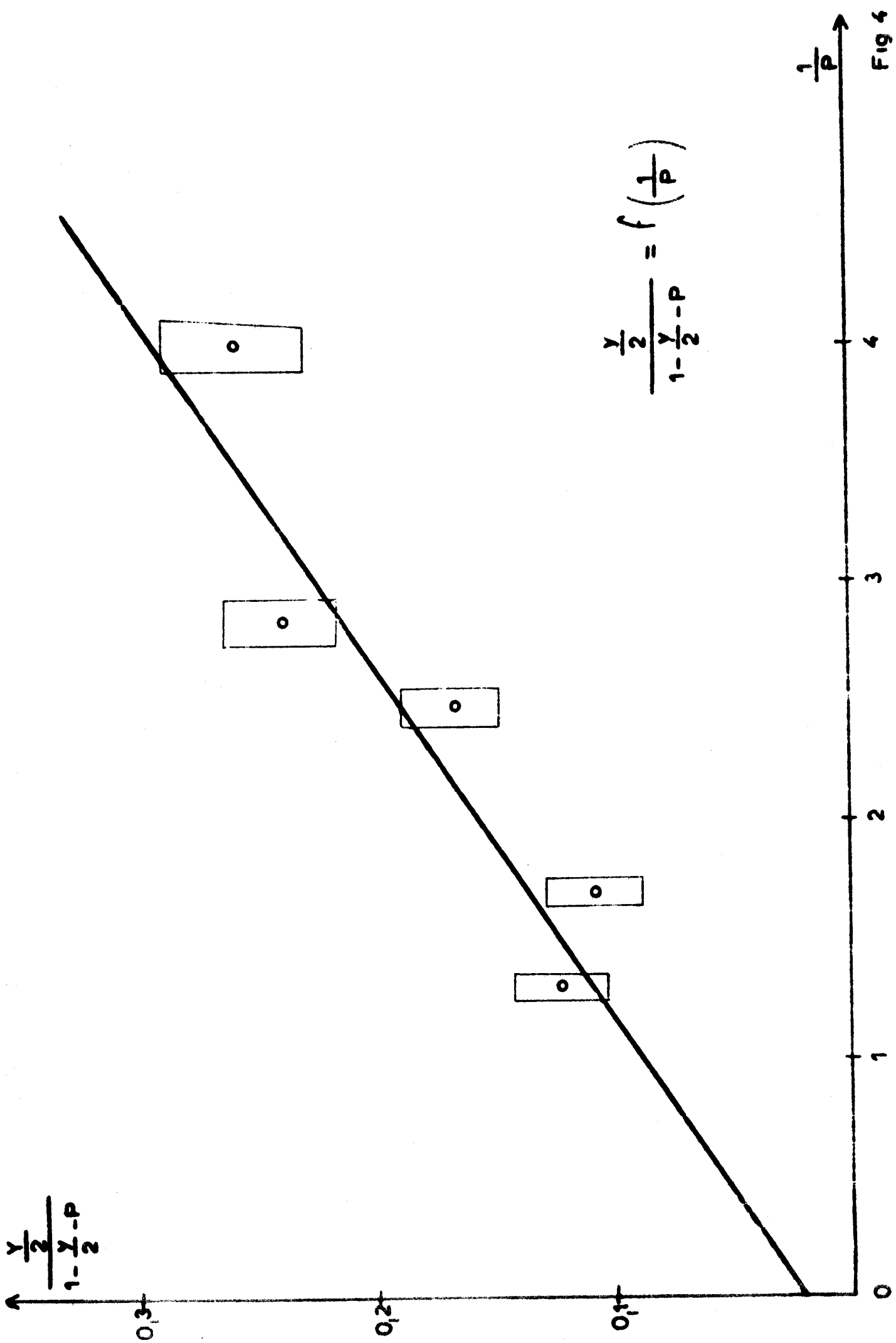


Fig 4

II - E S S A I S D' I M P R E G N A T I O N

--0000000--

1° - INTRODUCTION -

Pour étayer les hypothèses émises dans le paragraphe précédent, nous avons préparé des catalyseurs par imprégnation de façon à ce que la quantité d'aluminium introduite corresponde à la quantité d'aluminium se trouvant en surface pour un catalyseur préparé par coprécipitation et de formule $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$.

2° - CALCUL DE LA QUANTITE D'ALUMINIUM NECESSAIRE POUR EFFECTUER UNE IMPREGNATION-

a) Détermination du nombre d'ions Co^{3+} à la surface dans un oxyde pur :

Le nombre d'ions Co^{3+} dans un oxyde de cobalt pur est de $5 \cdot 10^{21}$ ions par gramme d'oxyde, c'est à dire que

$$\{\text{Co}^{3+}\}_s + \{\text{Co}^{3+}\}_i = 5 \cdot 10^{21} \text{ ions par gramme}$$

$$\{\text{Co}^{3+}\}_s^{\circ} = \frac{\beta}{\alpha} \{\text{Co}^{3+}\}_{\text{total}}$$

Nous allons évaluer le rapport maximum $\frac{\beta}{\alpha}$ sachant que l'oxyde Co_3O_4 cristallise dans une maille spinelle de paramètre $8,07 \text{ \AA}$ et que la face (1,00) est la face où il y a le plus de sites octaédriques soit 6, la surface occupée par un site est donc de 10 \AA^2 . L'aire spécifique moyenne d'un oxyde de cobalt étant de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ et le nombre d'ions Co^{3+} étant de $5 \cdot 10^{21}$ ions par gramme, on en déduit

$$\frac{\{\text{Co}^{3+}\}_s}{\{\text{Co}^{3+}\}} = \frac{\beta}{\alpha} = 0,510^{-1} = 0,05$$

donc la valeur maximale de $\frac{\beta}{\alpha} = 0,05$, valeur compatible avec celle trouvée en (II,10). De cette dernière valeur nous déduisons que

$$\{\text{Co}^{3+}\}_s = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ ions par gramme}$$

b) Détermination de la quantité d'aluminium :

Nous voulons préparer par imprégnation un catalyseur dont la teneur en aluminium de surface soit égale à celle d'un catalyseur préparé par coprécipitation de formule brute $Co_{3-y}Al_yO_4$ avec $y = 0,1$ (masse moléculaire de catalyseur coprécipité = 237 grammes).

Pour un catalyseur préparé par coprécipitation, nous avons pour 1 gramme de catalyseur :

- une teneur totale en aluminium telle que

$$\{Al^{3+}\}_s + \{Al^{3+}\}_i = \frac{0,1}{237} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 2,510^{20} \text{ ions}$$

- une teneur totale en cobalt Co^{3+} telle que

$$\{Co^{3+}\}_s + \{Co^{3+}\}_i = \frac{19}{237} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 48 \cdot 10^{20} \text{ ions}$$

On suppose également que le nombre de sites de surface occupés par des ions trivalents reste le même que celui d'un oxyde pur quelque soit le degré de substitution d'où

$$\{Co^{3+}\}_s + \{Al^{3+}\}_s = 2,510^{20} \text{ ions}$$

Donc dans ce catalyseur coprécipité, nous déterminerons $\{Al^{3+}\}$ à l'aide de ces différentes valeurs et de la valeur de K trouvée au paragraphe précédent.

$$\frac{\{Co^{3+}\}_i \{Al^{3+}\}_s}{\{Co^{3+}\}_s \{Al^{3+}\}_i} = K$$

ce qui donne

$$\boxed{\{Al^{3+}\}_s = 0,86 \cdot 10^{20} \text{ ions/gramme de } CO_3O_4}$$

Nous allons donc faire une imprégnation d'oxyde de cobalt recuit à 500°C avec une solution de nitrate d'aluminium contenant $0,86 \cdot 10^{20}$ ions Al^{3+} par gramme d'oxyde que nous voulons imprégner. Nous aurons donc une composition de surface correspondant à celle de l'oxyde de coprécipité. Nous avons fait un deuxième calcul identique pour une composition de surface correspondant à $y = 0,2$, soit donc une imprégnation par $2,3 \cdot 10^{-4}$ atome gramme d'aluminium trivalent par gramme d'oxyde de cobalt à imprégner.

3° - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Les mesures d'activité de ces deux séries de catalyseurs ont été réalisées dans la réaction d'oxydation du méthane. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (A) où une comparaison est établie entre les catalyseurs préparés par imprégnation et par coprécipitation. Nous pouvons remarquer qu'il existe une bonne corrélation entre les résultats obtenus pour les deux types de catalyseurs (imprégnés recuits à 450°C et les coprécipités).

4° - DISCUSSION DES RESULTATS -

Sur la figure n° 5 nous constatons que les catalyseurs imprégnés recuits à 500°C ont une activité plus forte que celle observée lors de la coprécipitation. Nous pouvons interpréter ceci par une migration des ions Al^{3+} de la surface vers l'intérieur lorsque la température de recuit s'élève. En effet, l'équilibre (II,1), vu précédemment pour les catalyseurs coprécipités, tend à s'établir de telle sorte que la surface s'enrichit en ions Co^{3+} , d'où une activité plus grande. Dans ces expériences, l'équilibre ne semble pas toute fois atteint car y serait alors de 0,08 pour le catalyseur à $uy = 0,1$ si il n'y avait pas de migration des ions Al^{3+} et de 0,17 pour celui à $y = 0,2$.

T A B L E A U A

	a_i pour $y = 0,1$ en moles CO_2/hm^2	a_i pour $y = 0,2$ en moles CO_2/hm^2
Imprégnés recuits à 450°	$0,56 \cdot 10^{-2}$	$0,45 \cdot 10^{-2}$
Imprégnés recuits à 500°	$0,760 \cdot 10^{-2}$	$0,53 \cdot 10^{-2}$
Coprécipités recuits à 500°	a_i déterminée d'après $0,61 \cdot 10^{-2}$	la courbe $a_i = f(y)$ $0,420 \cdot 10^{-2}$

Q_i en Nl/hm^2

COMPARAISON DES ACTIVITES DES CATALYSEURS
PREPARES PAR IMPREGNATION OU COPRECIPITATION

- catalyseurs coprécipités
- △ catalyseurs imprégnés à 450 °
- ——— à 500 °

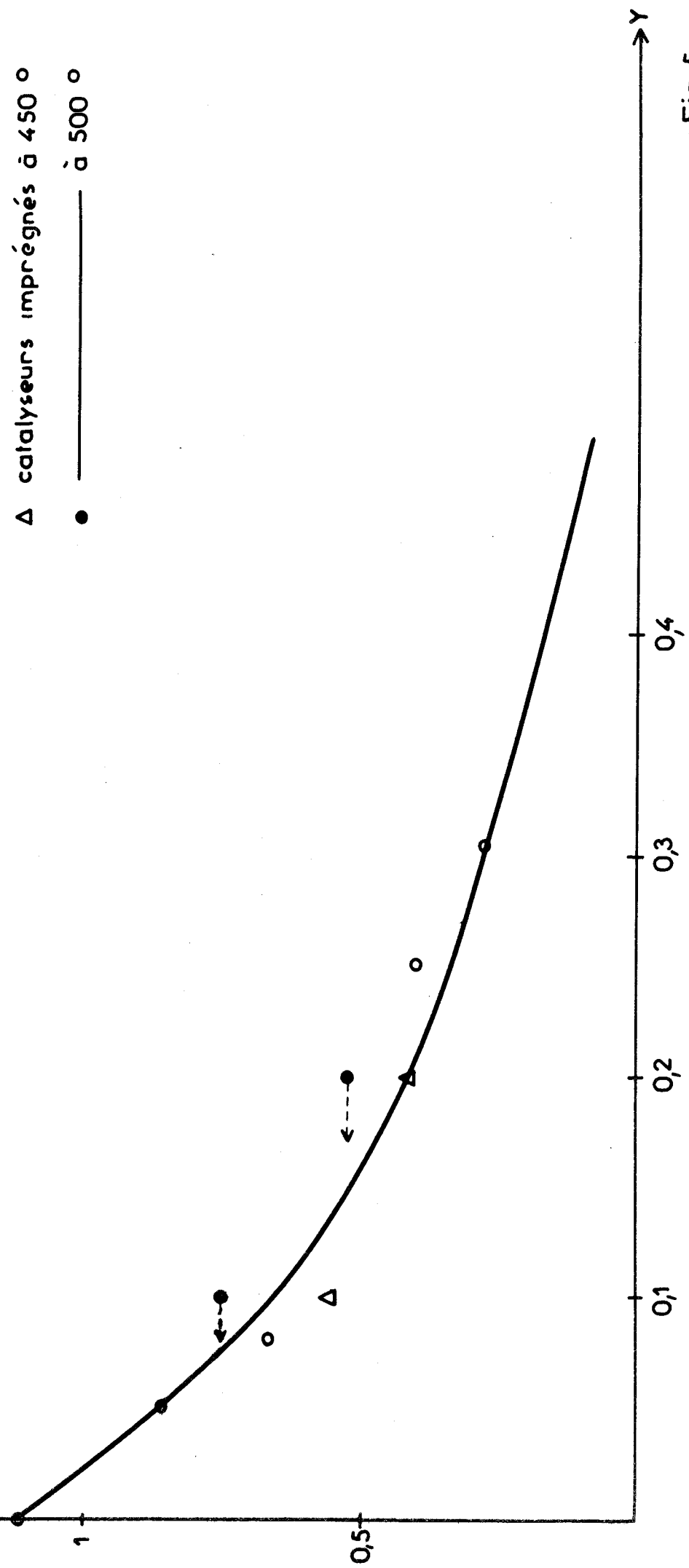


Fig 5

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

--0000000--

Ces différents résultats confirment :

- que les ions Co^{3+} sont bien les sites actifs dans la réaction d'oxydation
- que lors de la coprécipitation des oxydes mixtes de cobalt aluminium, l'aluminium tend préférentiellement à rester en surface et qu'il existe un équilibre entre les espèces ioniques de surface et du réseau.

Le fait que les aluminiums vont en surface explique la décroissance anormalement rapide de la courbe d'activité intrinsèque en fonction de la teneur en aluminium.

--0000000--

CATALYSEURS $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$

--○○○○○○--

Tout au long de la réaction , nous aurons conservation de la concentration en sites octaédriques.

$$C_1 = \{Co^{3+}\}_{os} + \{Co^{2+}\}_{os} \quad (III,3)$$

Dans le mécanisme (III,1) à l'état stationnaire, la vitesse de réduction de l'oxyde est égale à la vitesse de réoxydation. Nous pouvons donc écrire

$$K_1 P_{CH_4} \{Co^{3+}\}_{os} = K_2 \sqrt{P_{O_2}} \{Co^{2+}\}_{os}$$

en remplaçant $\{Co^{3+}\}_{os}$ par sa valeur donnée par (III,3) nous obtenons

$$\{Co^{2+}\}_{os} = \frac{K_1 P_{CH_4} C_1}{K_1 P_{CH_4} + K_2 \sqrt{P_{O_2}}} \quad (III,4)$$

La vitesse globale de (II,1) est donnée par

$$V = K_1 P_{CH_4} \{Co^{3+}\}_{os} = K_2 \sqrt{P_{O_2}} \{Co^{2+}\}_{os}$$

Donc en nous servant du résultat (III,4) nous obtenons

$$V = K_1 P_{CH_4} K_2 \sqrt{P_{O_2}} \times \frac{C_1}{K_1 P_{CH_4} + K_2 \sqrt{P_{O_2}}}$$

ou encore

$$\boxed{\frac{1}{v} = \frac{1}{K_1 P_{CH_4} C_1} + \frac{1}{K_2 \sqrt{P_{O_2}} C_1}} \quad (III,5)$$

3° - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Jusqu'à présent des études cinétiques avaient été faites lorsque la pression d'oxygène était très grande par rapport à celle du méthane et nous obtenons un ordre par rapport à l'oxygène de $\frac{1}{6}$ et un ordre par rapport au méthane très proche de 1. Si le mécanisme (III,1) est celui qui régit l'ensemble de la réaction lors des différentes mesures cinétiques, la notion d'ordre doit perdre sa vali-

dité lorsque $K_1 P_{CH_4}$ devient proche de $K_2 \sqrt{P_{O_2}}$ et c'est ce que nous avons essayé de montrer expérimentalement ; c'est pourquoi nous avons étudié deux catalyseurs recuits à 500°C :

- en premier lieu, le catalyseur 229 qui est un oxyde de cobalt pur
- en second lieu, le catalyseur 325 qui est un oxyde mixte de cobalt zinc de formule $Co_{3-x}Zn_xO_4$ où $x = 0,37$.

Pour le catalyseur n° 325, lors de la mesure d'un ordre par rapport à l'oxygène, si nous descendons la pression partielle d'oxygène aux environs de 0,05 atm la courbe $\log v = f(\log P_{O_2})$ (fig. 6) n'est plus une droite et ceci a été remarqué indépendamment de la température de travail et du catalyseur car une étude similaire a été faite sur le catalyseur 229 et elle a donné des résultats identiques.

De même, si nous effectuons une mesure d'ordre par rapport au méthane lorsque

$$P_{O_2} = 0,05 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,91 \text{ atm}$$

au lieu d'obtenir pour $\log v = f(\log P_{CH_4})$, une droite de pente approximativement égale à 1, nous obtenons une courbe (fig. 6).

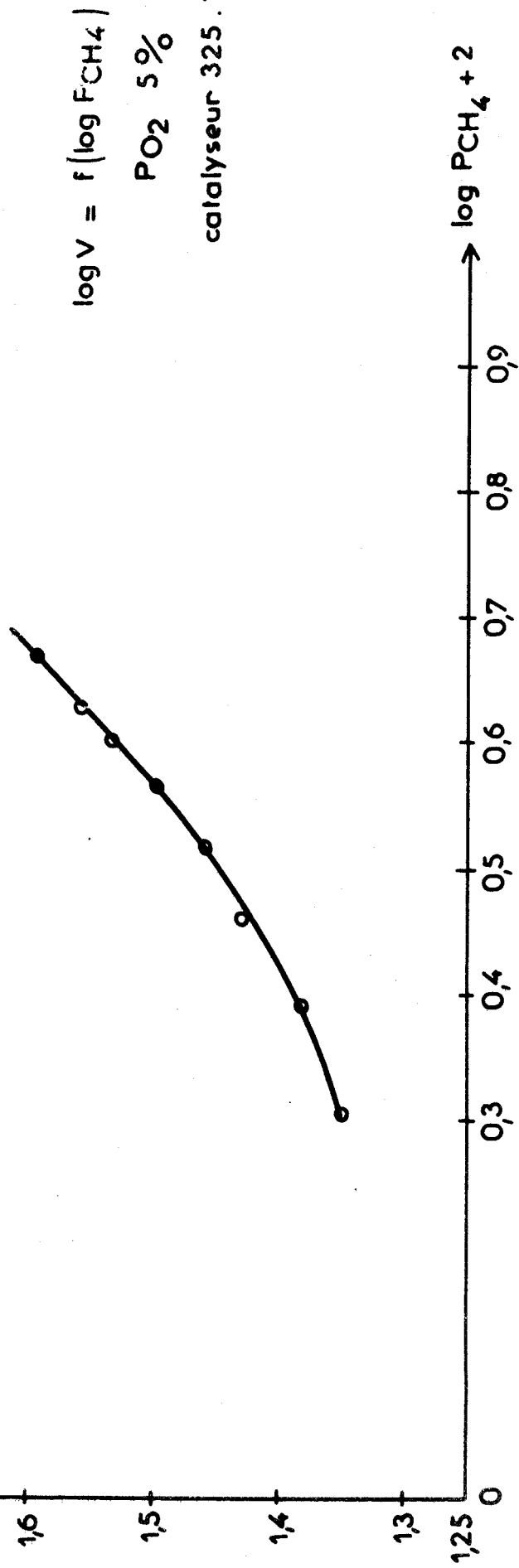
Nous avons ensuite essayé de vérifier que le mécanisme (III,1) s'applique aux différents résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous avons tracé $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{O_2}}\right)$ pour le catalyseur 325 et nous avons vu que nous obtenions une courbe (fig. 7) alors que si nous traçons $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}\right)$ (fig. 8), nous obtenons une droite quelle que soit la température. Ceci est vrai aussi pour le catalyseur 229. De même, l'exploitation du mécanisme (III,1) donnait $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{CH_4}}\right)$, c'est pourquoi nous avons tracé $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{CH_4}}\right)$ (fig. 9). Pour les catalyseurs 229 et 325 nous avons obtenu des droites.

L'étude de ces deux catalyseurs confirme donc que les vitesses de réaction obéissent à une loi de la forme de (III,5) : le mécanisme (III,1) est donc compatible avec les résultats expérimentaux.

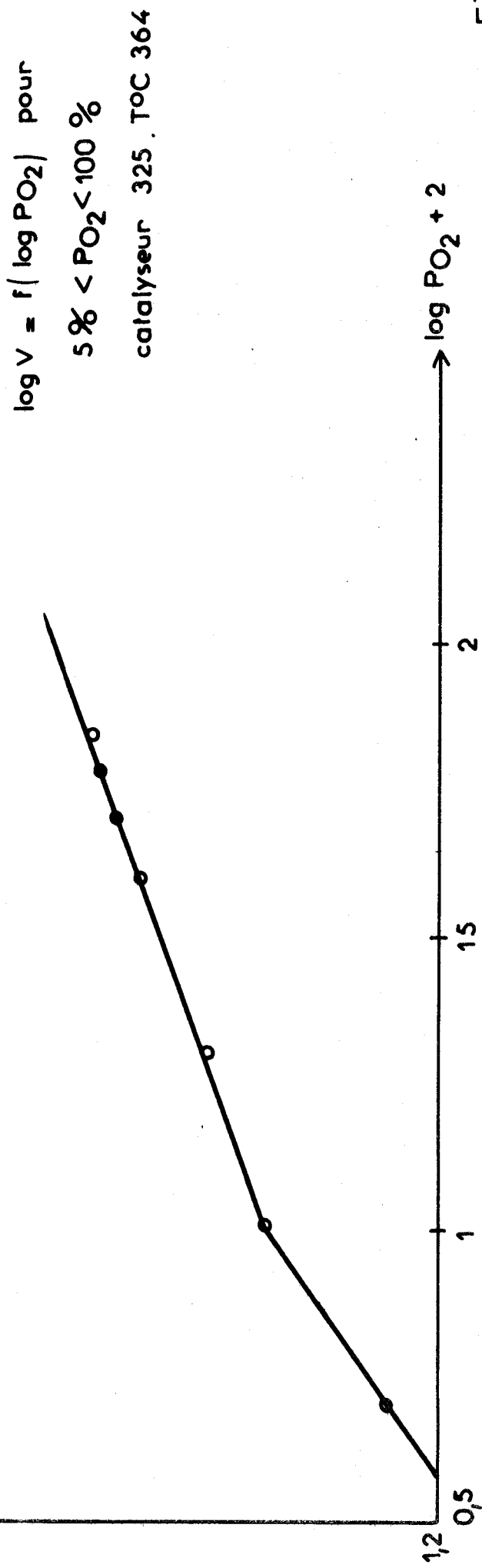
Nous avons étendu cette étude à la série des catalyseurs recuits à 500°C :

soit	N° cat.	: 229	: 328	: 304	: 325	: 291	: 294	:
		-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	x	: 0	: 0,255	: 0,30	: 0,37	: 0,80	: 0,96	:
		:	:	:	:	:	:	:

$\Delta \log V + 2$



$\Delta \log V + 2$



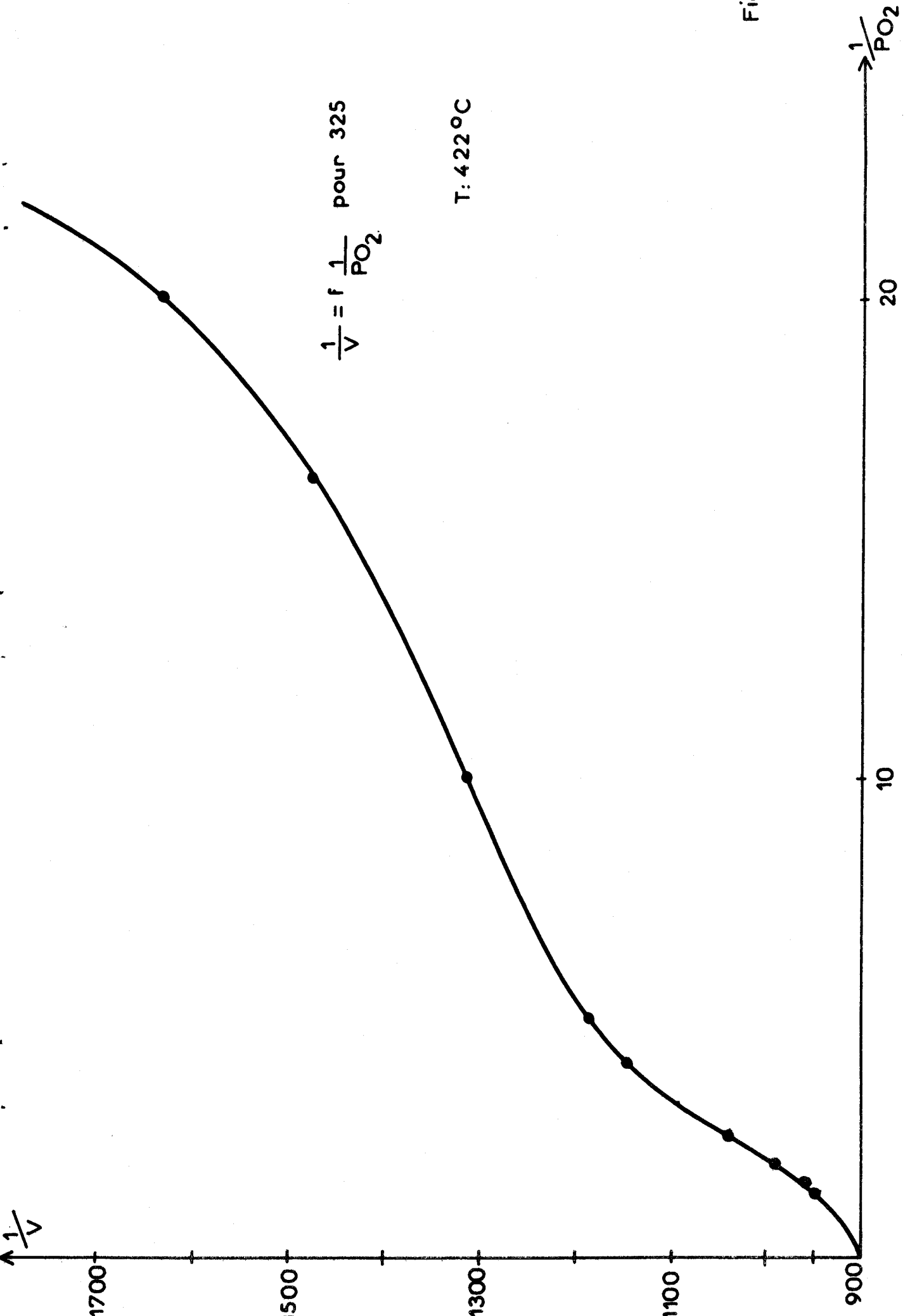
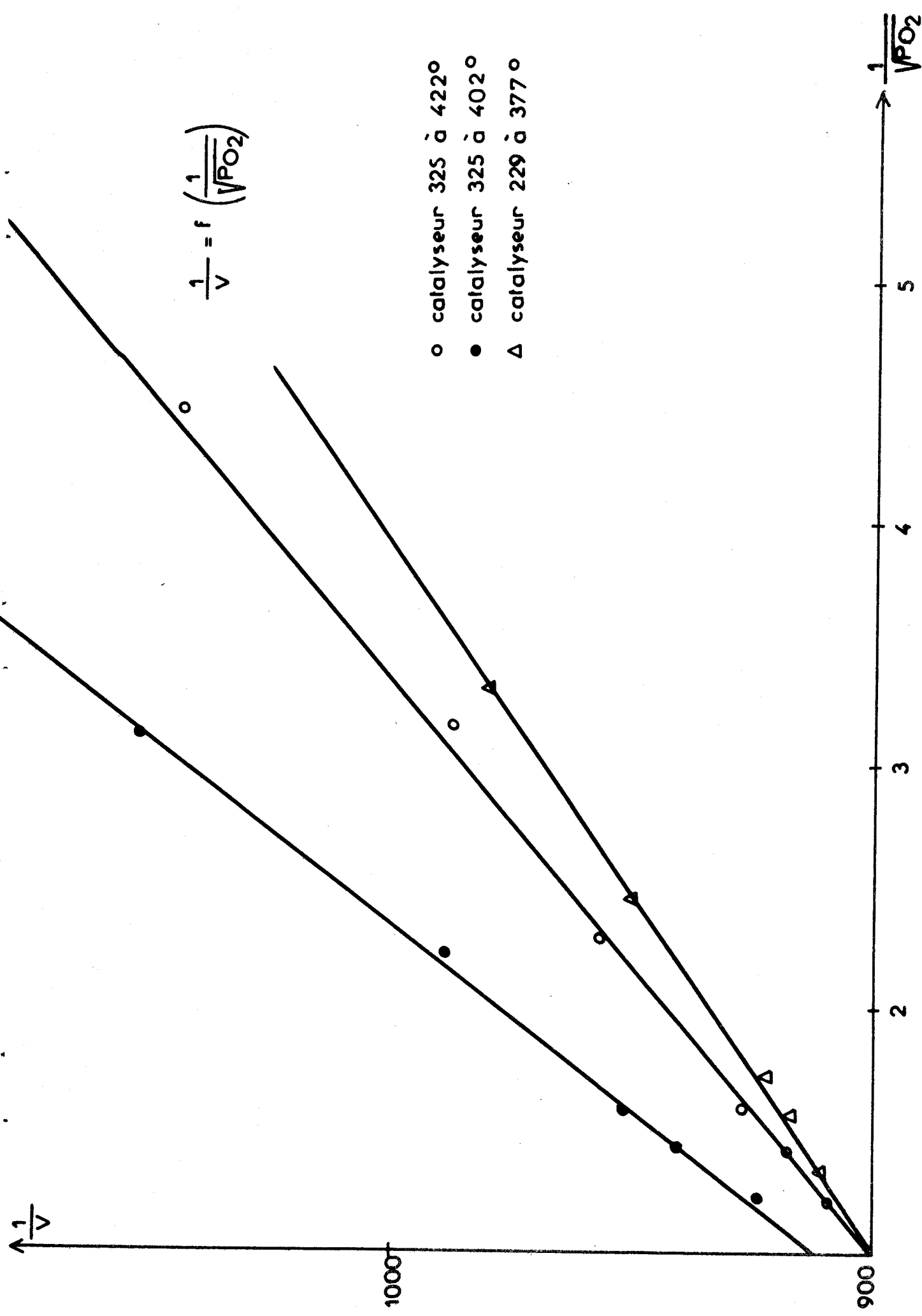


Fig 7



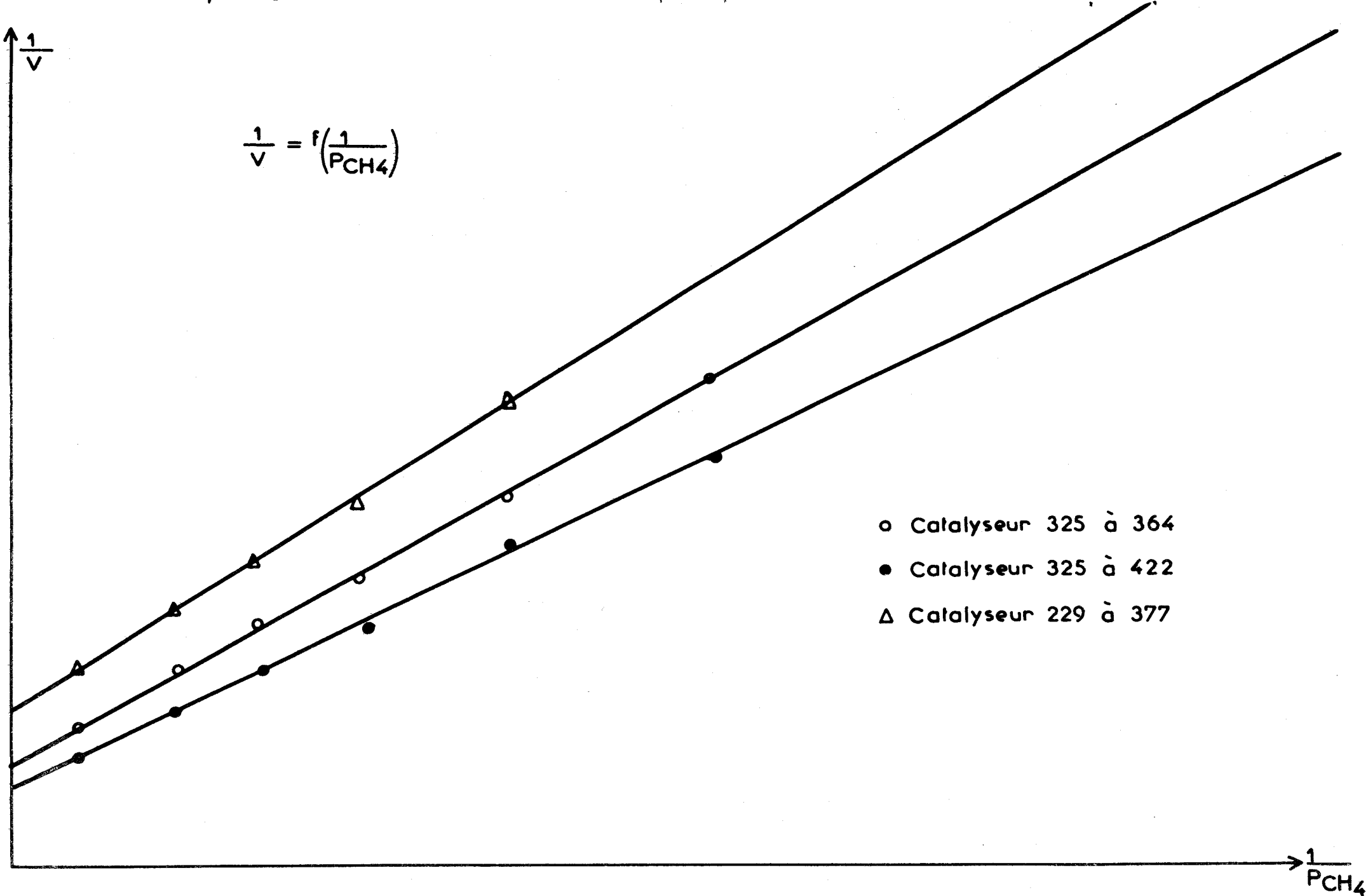


Fig 9

Pour les catalyseurs 328, 304, 291 et 294 nous avons mesuré la vitesse v en fonction de la température sous une pression de méthane de 0,04 atm et sous une pression d'oxygène

- α) de 1 atmosphère
- β) de 0,2 atmosphère.



suivant la méthode décrite par F. Moriamez (8).

Pour chaque température les points expérimentaux α et β fournissent un système de deux équations de la forme (III,5) dont la résolution permet de déterminer $k_1 C_1$ et $k_2 C_1$.

4° - CALCUL DES ENERGIES D'ACTIVATION DES REACTIONS DE L'EQUILIBRE (III,1) -

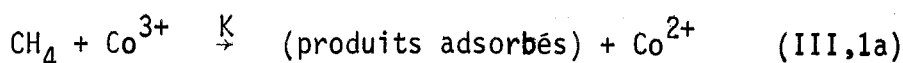
Les valeurs de $K_2 C_1$ et $K_1 C_1$ ainsi obtenues à différentes températures, nous permettent de tracer les graphiques d'Arrhenius pour les différents catalyseurs :

$$\log K_1 C_1 = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{fig. 10})$$

$$\log K_2 C_1 = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{fig. 11})$$

Les droites obtenues permettent de déterminer les énergies d'activation.

- E_1 correspondant à la réaction



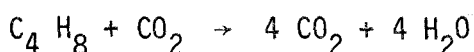
- E_2 correspondant à la réaction



Nous remarquons sur le fig.10 que l'énergie d'activation E_1 est constante quel que soit le catalyseur et qu'elle est de l'ordre de 19 Kcal/mole, valeur proche de l'énergie d'activation apparente de la réaction globale



Par contre, nous pouvons observer que l'énergie d'activation E_2 (fig.11) est variable suivant le catalyseur étudié. Cependant, elle est de l'ordre de 25 Kcal/mole, valeur qui se rapproche plus de celle trouvée par G. Honoré (12) pour la réaction



ENERGIE D'ACTIVATION
D'ADSORPTION DU METHANE

- + 229
- 325
- 304
- △ 294
- ▽ 291
- 328

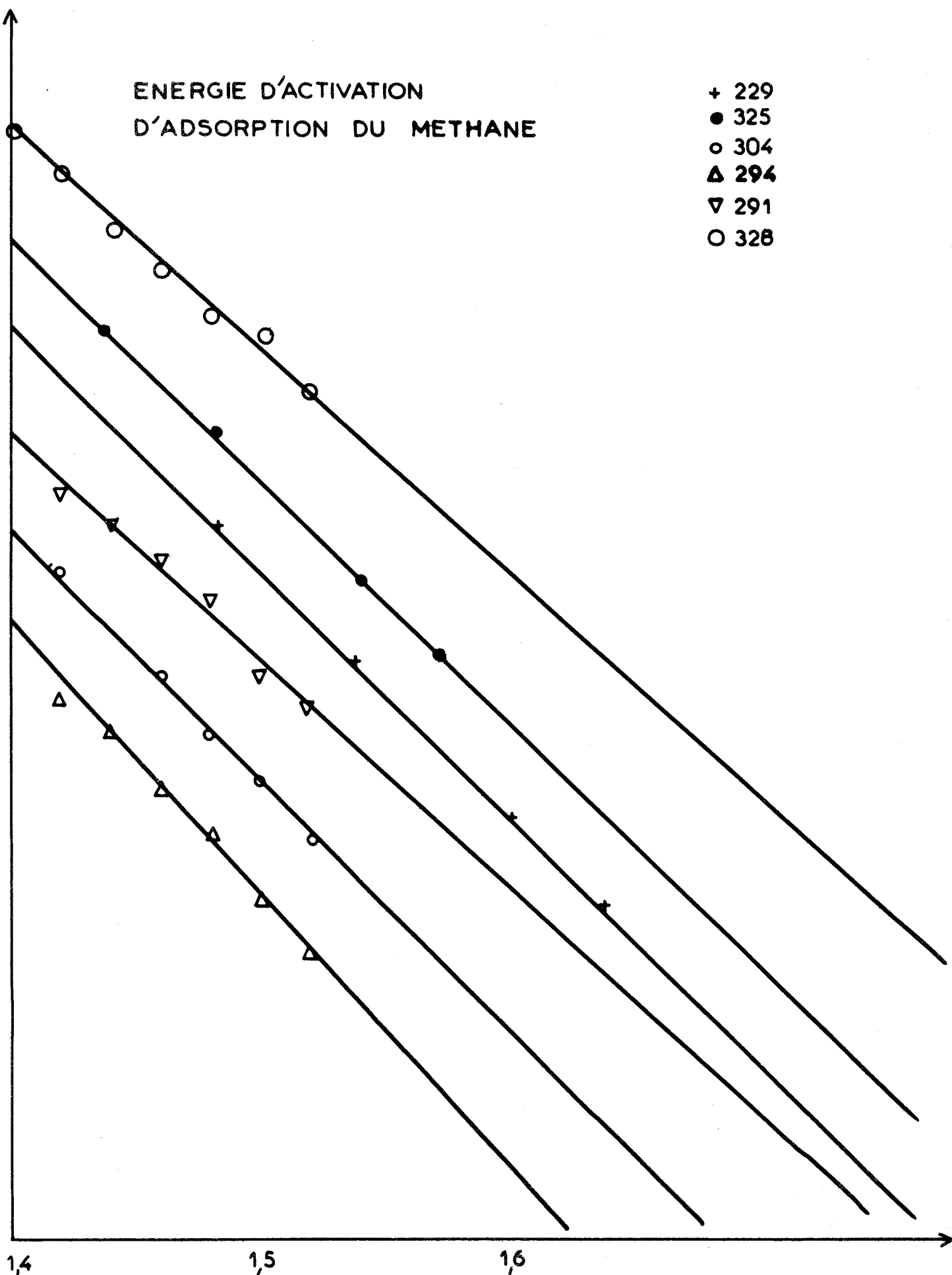


Fig 10

- n° 324
- n° 229
- ▲ n° 294
- + n° 328
- △ n° 304
- n° 291

ENERGIE D'ACTIVATION
DE L'OXYDATION

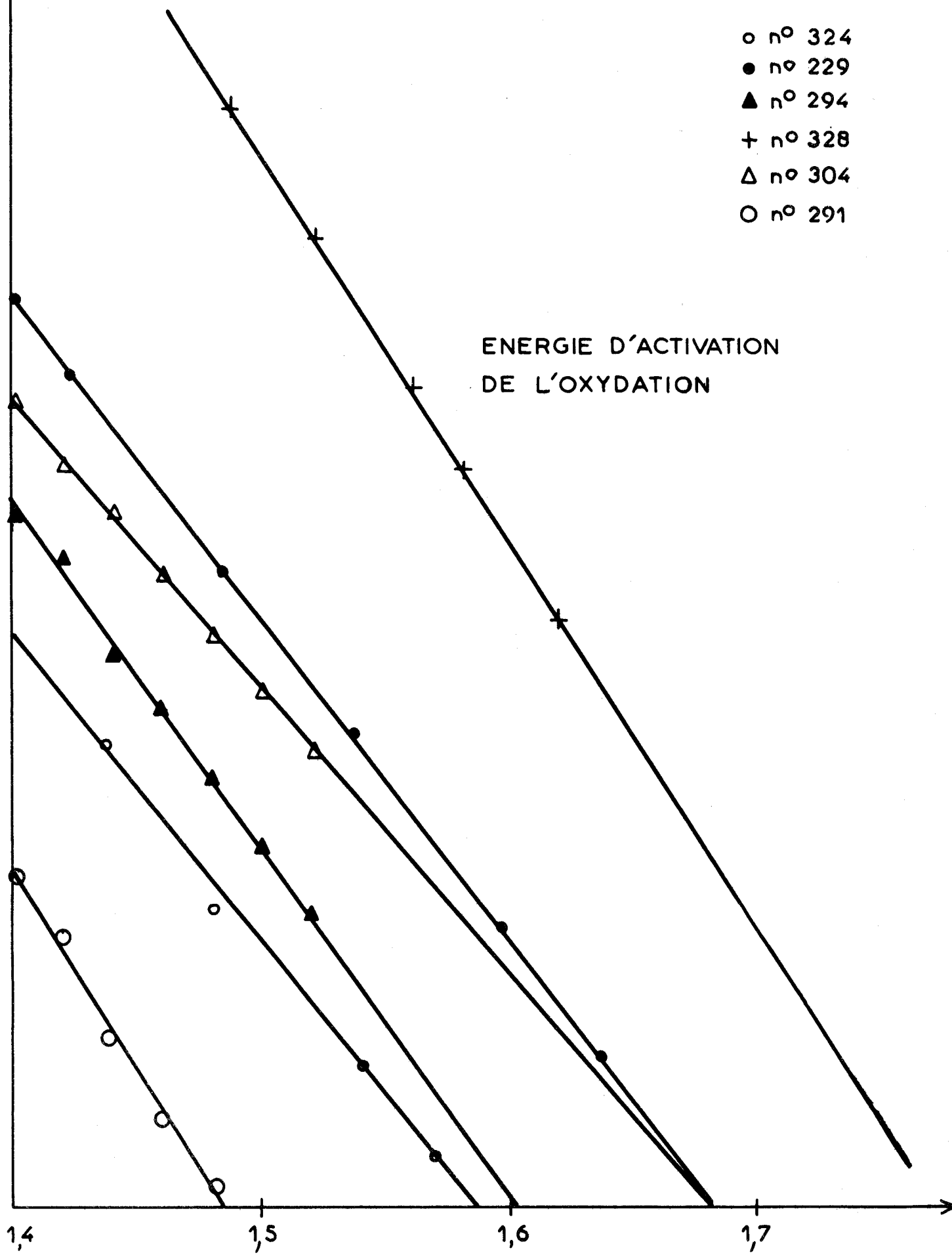
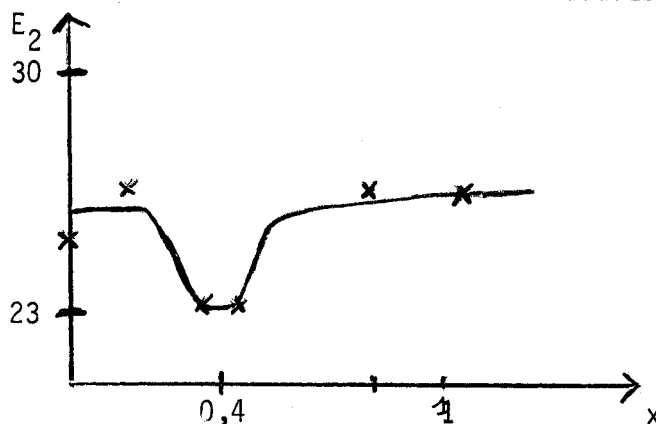


Fig 11

De plus, si nous traçons $E_2 = f(x)$ (x étant représentatif de la teneur en zinc dans les catalyseurs ($\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$)), nous remarquons qu'il existe une baisse d'énergie d'activation pour les degrés de substitution voisins de 0,37 alors que l'énergie d'adsorption du méthane est approximativement constante quelle que soit la teneur en zinc.

x	0	0,25	0,3	0,37	0,8	0,96
E_1 Kcal/mole	19,5	17	20	18,5	18,5	21
E_2 Kcal/mole	25,4	28	23	23,4	27	25,5



Dans le cas de la réaction d'oxydation, nous allons regarder si cette variation d'EA obéit à une loi de compensation. Mais auparavant, nous allons comparer les valeurs de K_1C_1 et K_2C_1 et leurs variations en fonction de x . Des figures 8 et 9 nous tirons $\frac{1}{K_1C_1}$ et $\frac{1}{K_2C_1}$ à toutes températures, donc nous en tirons leurs valeurs à la température $t = 441,5^\circ\text{C}$ (température de comparaison des activités).

Nous ramenons les valeurs de K_1C_1 et K_2C_1 à l'unité de masse et de surface, ce qui nous donne leurs variations en fonction de x (fig.12 et 12 bis, tableau B).

Nous constatons sur ces courbes que K_2C_1 varie en fonction de x avec une valeur maximum pour $x = 0,37$, tandis que K_1C_1 oscille autour d'une valeur constante. Cependant, il faut remarquer que le domaine d'erreur est important.

La valeur de K_2C_1 pour le catalyseur 325 ($x = 0,37$) est 3 fois plus élevée que pour le catalyseur 229 ($x = 0$) alors que, quand nous effectuons les mesures d'activité intrinsèque de ces catalyseurs, nous observons qu'un facteur 1,3 sur leurs valeurs d'activité. Mais ceci est dû au fait que lorsque nous effectuons des mesures sur la réaction globale, nous n'observons qu'un ordre apparent de $1/6$ par rapport à l'oxygène alors que dans les réactions élémentaires, l'ordre par rapport à l'oxygène est de $1/2$; donc la variation due à l'oxydation est moins ressentie que dans la réaction élémentaire.

Fig 12 bis

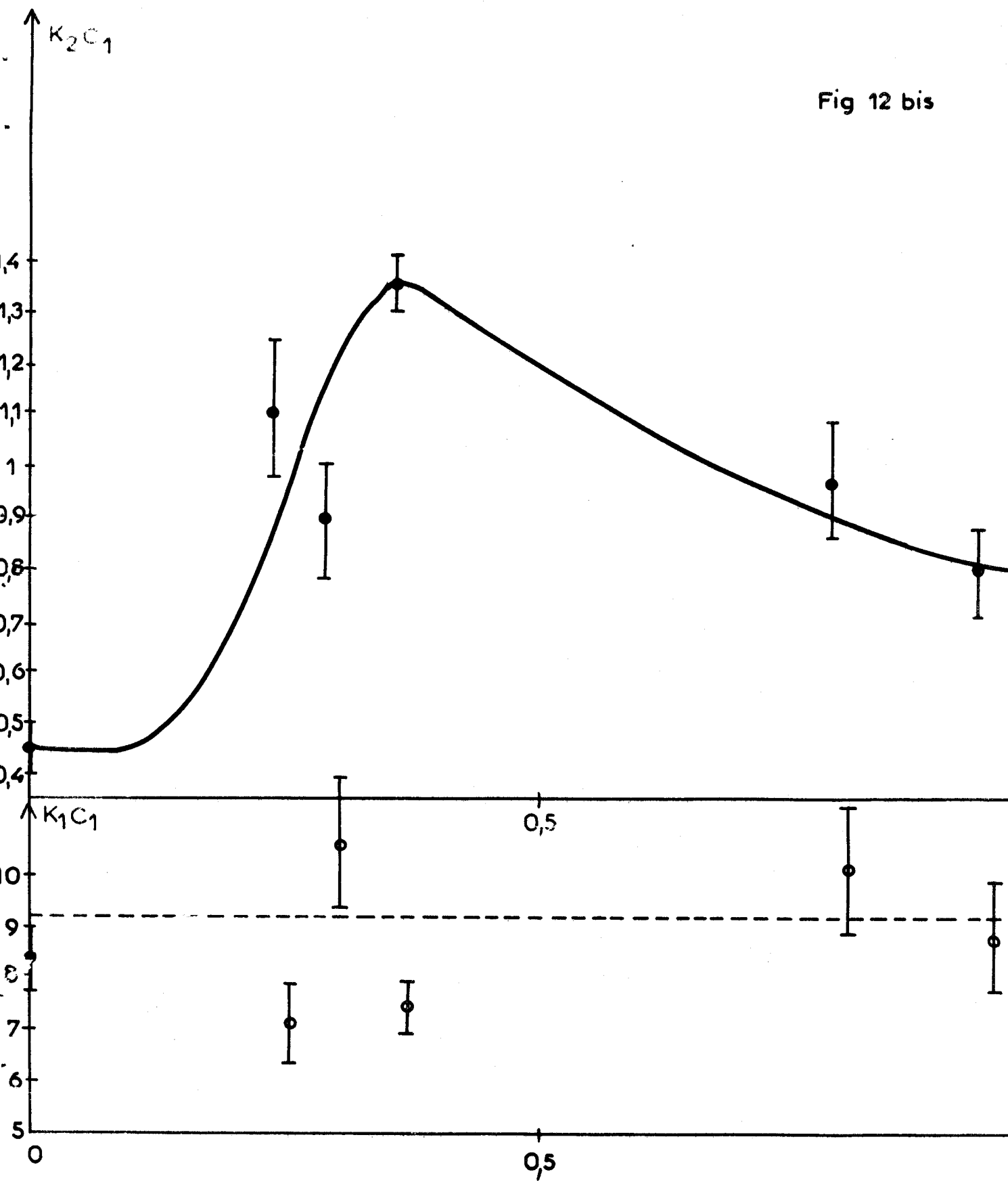


Fig12

T A B L E A U B

x	0	0,25	0,3	0,37	0,8	0,96
$K_1 C_1$	8,4	6,9	10,5	7,2	10	8,5
$\frac{\Delta K_1 C_1}{K_1 C_1}$	10 %	25 %	25 %	10 %	25 %	25 %
$K_2 C_1$	0,43	1,10	0,91	1,35	0,96	0,77
$\frac{\Delta K_2 C_1}{K_2 C_1}$	10 %	25 %	25 %	10 %	25 %	25 %

5° - DEGRE DE REDUCTION SUPERFICIELLE -

L'équation (III,4) permet de calculer $\frac{\{Co^{2+}\}_{os}}{C_1}$, degré de réduction superficielle en régime catalytique.

A titre d'exemple, pour le catalyseur 325, $P_{CH_4} = 0,04$ atm, $P_{O_2} = 0,96$ atm, $T = 441,5^\circ$

$$\frac{\{Co^{2+}\}_{os}}{C_1} = 0,17$$

Le degré de réduction est faible ; ceci correspond au fait que $K_1 P_{CH_4} \ll K_2 \sqrt{P_{O_2}}$ et explique que l'ordre apparent soit, par rapport au méthane, voisin de 1 et par rapport à l'oxygène voisin de 0 et que l'énergie apparente soit proche de E_1 .

Tableau des degrés de réduction superficielle

N° Catalyseur	229	328	304	325	291	294
x	0	0,25	0,3	0,37	0,8	0,96
$\frac{\{Co^{2+}\}_{os}}{C_1}$	0,43	0,21	0,31	0,17	0,29	0,31

6° - LOI DE COMPENSATION -

Constable (14) et Crémer (15), ainsi que de nombreux auteurs dont B. Gras (7) et J.F. Bailly-Lacresse (9), ont vérifié une "loi de compensation" de la forme

$$\text{Log } K_0 = aE + b$$

liant les variations du facteur de fréquence à celles de l'énergie d'activation.

Il était intéressant de voir si la loi de compensation se vérifiait dans notre cas pour l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation E_2 .

Pour nous, la loi de compensation accessible à la vérification sera de la forme

$$\text{Log. } A f(A_s, m) = a E_2 + b \quad (\text{III,6})$$

{ A_s : aire spécifique
 m : masse du dépôt

Log A f(A_s, m) est calculé à partir des résultats d'activité et des courbes de la figure 12

connaissant $K_2 C_1$ à $\frac{1}{T} = 1,40 \cdot 10^{-3}$

de plus admettant que K₂ obéit à la loi d'Arrhénus, donc

$$K_2 C_1 = C_1 A e^{-\frac{E_2}{RT}} \Rightarrow \log K_2 C_1 = \log A C_1 - \frac{E_2}{RT} \quad (\text{III},7)$$

donc $\log K_2 C_1 = \log A C_1 - \frac{E_2}{RT}$, connaissant K₂C₁, E₂ et T on en déduit A C₁ et nous pouvons donc tracer

$$\log A C_1 f(A_s, m) = f(E) \quad (\text{fig. 13})$$

Nous constatons que la "loi de compensation" est bien vérifiée.

En combinant (III,6) et (III,7) on obtient :

$$\log K_2 + \frac{E_2}{RT} = a E_2 + b$$

$$\log K_2 = E_2 \left(a - \frac{1}{RT} \right) + b$$

donc à la température d'inversion $\log K_2 = \text{constante}$

donc $a = \frac{1}{RT} \quad \text{d'où} \quad T = \frac{1}{Ra}$

De la figure 13 nous tirons : a, cette dernière valeur étant la pente de la droite $\log A = f(E)$

$$a = 6,7 \cdot 10^{-4}$$

en remplaçant a par sa valeur dans l'expression de la température d'inversion, nous trouvons

$$T = \frac{1}{Ra} = 750^\circ\text{K}$$

La détermination de cette température est cependant assez imprécise et l'on peut donner

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \vdots \quad T = 475^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C} \quad \vdots \\ \text{---} \end{array}$$

Remarque : Une tentative d'application de la loi de compensation à la cinétique globale s'était révélée infructueuse : la loi de compensation ne s'applique qu'aux réactions élémentaires.

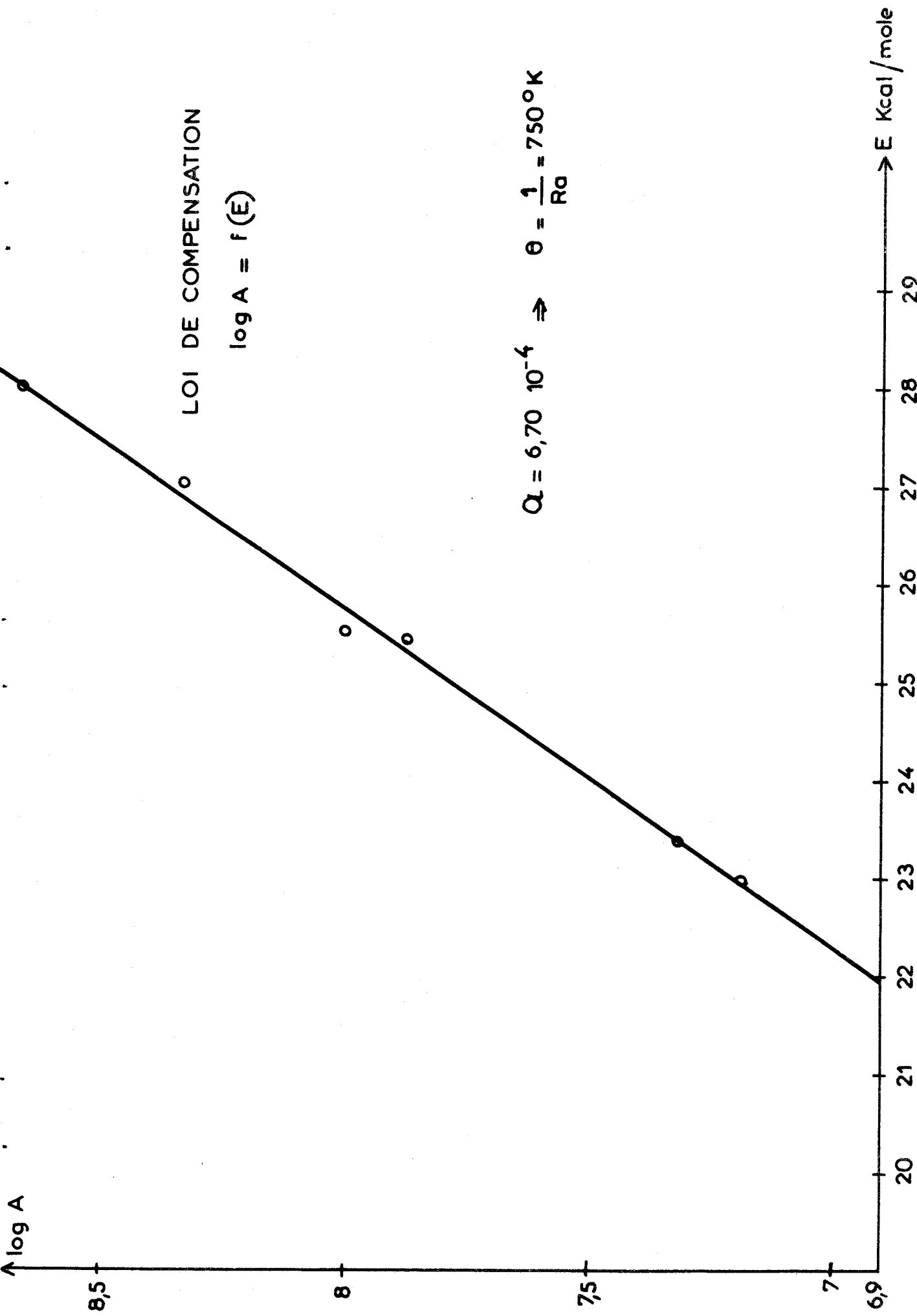


Fig 13

T A B L E A U C

LOI DE COMPENSATION

N° du Catalyseur	x	E ₂ Kcal/mole	log A
229	0	25,4	7,872
328	0,255	28	8,656
304	0,30	23	7,198
325	0,37	23,4	7,320
291	0,80	27	8,326
294	0,96	25,5	8,015

$$\theta = \frac{1}{Ra} \Rightarrow \theta = 750^{\circ}K$$

7° - DISCUSSION -

Nous constatons que l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation tend à présenter un minimum en fonction de la teneur en zinc, alors que l'énergie d'activation de l'adsorption du méthane semble constante en dépit d'une grande dispersion des points, ce qui laisse prévoir que :

- . K_2 , constante de vitesse de la réaction d'oxydation varie en fonction de la teneur en zinc.
- . K_1 , constante relative à la réaction d'adsorption du méthane reste constante quelle que soit la teneur en zinc. Autrement dit, le zinc n'a aucune influence sur la chimisorption du méthane.

Les résultats expérimentaux reportés dans le tableau B et sur les figures 12 et 12 bis confirment ce fait. Cependant, il faut noter l'imprécision de ces derniers résultats.

Cependant, les variations de K_2C_1 en fonction de la teneur en zinc des catalyseurs, avec une valeur maximum à $x = 0,37$, semblent confirmer que le maximum d'activité observé par A. D'Huysser (6) et F. Moriamez (8) coïncide avec une réoxydation plus importante pour ce dernier catalyseur ; en effet, ce dernier catalyseur présente le degré de réduction le plus faible. (Cf tableau de la page 2)

II - MESURE DES ACTIVITES INTRINSEQUES

DES OXYDES MIXTES $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$

--0000000--

1° - INTRODUCTION -

F. Moriamez (8) et A. D'Huysser (6), J.F. Bailly-Lacresse (9), ont précédemment étudié les activités des catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ recuits à 450°C. Leurs résultats (tableau D) montraient que la substitution des ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} ne changeait en rien l'activité des catalyseurs sauf pour ceux ayant une teneur en zinc correspondant à $0,25 < x < 0,40$. En effet, pour ces derniers, on observait un maximum d'activité. Diverses suppositions ont été formulées pour rendre compte de ce maximum, en particulier celle selon laquelle ces catalyseurs présenteraient un défaut de structure ; c'est pourquoi ces mêmes catalyseurs recuits à 500°C ont été étudiés.

2° - ACTIVITE DES CATALYSEURS RECUITS A 500°C -

Les résultats obtenus lors des mesures d'activité sont reportées dans le tableau E et sur la figure n° 14. Nous pouvons remarquer que le maximum d'activité des catalyseurs pour lesquels $0,25 < x < 0,40$, existe toujours mais qu'il est moins important que pour les catalyseurs recuits à 450°C.

De plus, il est remarquable que pour les catalyseurs ayant $x > 0,7$, il existe une différence de comportement suivant leur température de recuit :

- l'activité des catalyseurs substitués recuits à 450°C est la même que celle de l'oxyde de cobalt pur
- l'activité des catalyseurs substitués recuits à 500°C garde toujours une valeur plus élevée que celle de l'oxyde de cobalt pur.

T A B L E A U E

ACTIVITE DES CATALYSEURS $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ RECUITS A 500°C

N° Catalyseur	x	A_s m ² /g	E à 100% Kcal/mole	$\frac{\Delta E}{E}$	E à 20% Kcal/mole	$a_i \cdot 10^2$ moles CO ₂ /hm ²	$\frac{\Delta a_i}{a_i}$
351	0	31,2	20,2	3 %	20	1,13	2 %
328	0,255	31,6	20,6	4 %	21	1,14	5 %
304	0,30	25,9	20,1	4 %	20,9	1,35	4 %
325	0,37	30,4	18,2	2 %	18,3	1,43	3 %
322	0,45	26,1	19,8	6 %	21,8	1,37	3 %
291	0,80	26,3	19,4	4 %	21,8	1,25	4 %
294	0,96	20,4	21,2	3 %	22,3	1,23	6,2%

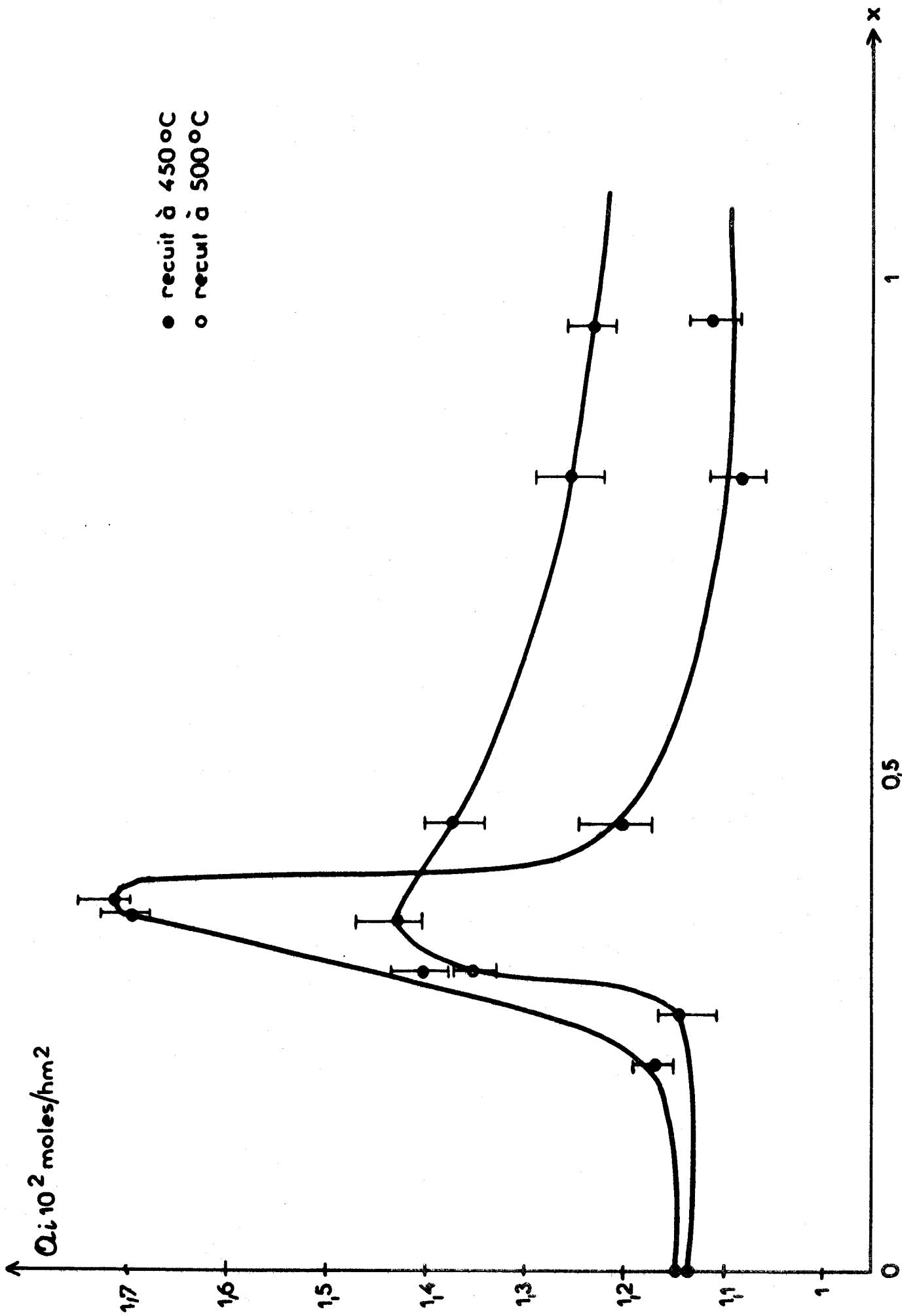


Fig 14

3° - DISCUSSION DES RESULTATS -

L'activité des catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ recuits à 500°C avec $x > 0,7$ était plus élevée que celle de l'oxyde de cobalt pur et que celle des mêmes catalyseurs recuits à 450°C . Nous avons envisagé l'hypothèse suivante : lors du recuit, le catalyseur, qui au départ est un spinelle, commence à se séparer en deux phases :

- une phase ZnO
- une phase spinelle $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$

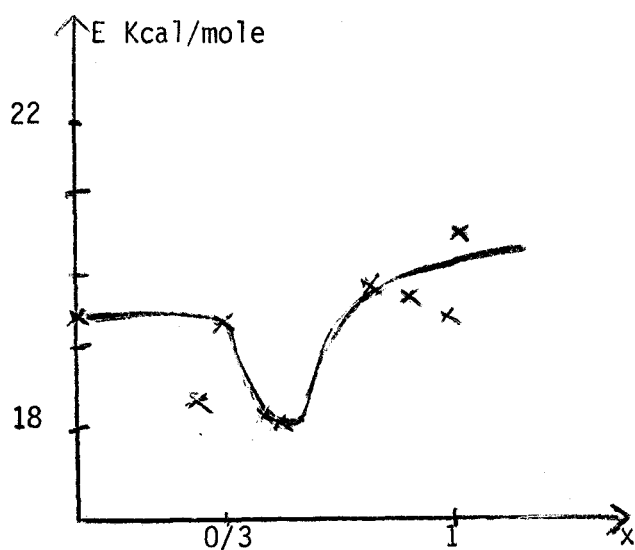
et dans ce cas la phase spinelle aurait un x plus proche de la valeur pour laquelle on observe un maximum d'activité, ce qui pourrait expliquer pourquoi l'activité est plus élevée que pour les catalyseurs recuits à 450°C .

Des essais ont été faits pour mettre en évidence cette phase ZnO qui se formerait.

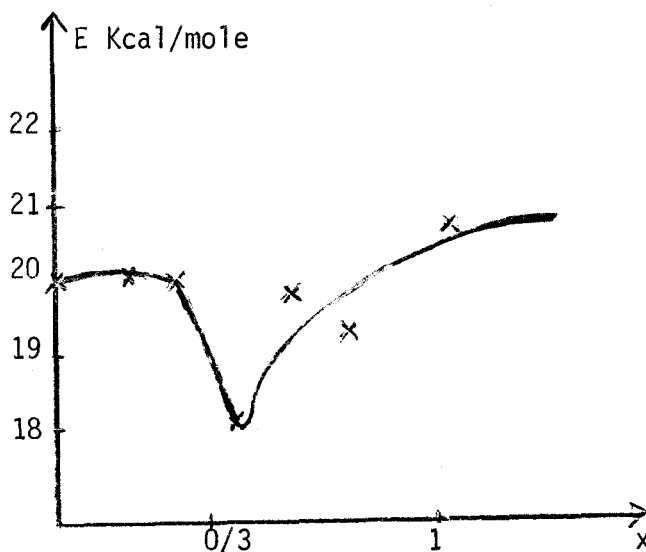
T.V. Andrushkevich, G.K. Boreskov, V.V. Popovskii, L.M. Pliasova, L.G. Karaschiev et A.A. Ostan'kovich (10), grâce à une étude aux rayons X, ont mis en évidence des traces de ZnO dans des catalyseurs à peu près semblables, catalyseurs 291 et 294, ayant respectivement une teneur correspondant à $x = 0,8$ et $x = 0,96$ ont été étudiés. Mais leurs diagrammes Debye-Scherrer ne laissent pas apparaître la phase ZnO . Cependant, la faible sensibilité de notre appareil ne nous permet pas de conclure à la non existence de la phase ZnO .

Nous avons alors essayé de laver le catalyseur n° 294 pour lequel $x = 0,96$ avec de l'acide chlorhydrique à froid ; en effet, ZnO est soluble à froid dans l'acide mais lors du dosage par absorption atomique, nous avons décelé à la fois des traces de zinc et de cobalt. Nous ne pouvons donc pas conclure.

D'autre part, nous pouvons remarquer que pour les catalyseurs recuits à 450°C et 500°C , l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du méthane subit une baisse sensible pour les catalyseurs ayant une teneur correspondant à $x = 0,37$.



Catalyseurs recuits à 450°C



Catalyseurs recuits à 500°C

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

--0000000--

De ces différents résultats, nous pouvons tirer quelques conclusions :

* Dans la réaction d'oxydation du méthane, un mécanisme type Mars Van Krevelen (11) peut être appliqué et nous apporte confirmation du fait que l'ordre par rapport au méthane est proche de 1, tandis que celui par rapport à l'oxygène est proche de 0.

De plus, que le maximum d'activité intrinsèque observé pour les catalyseurs ayant une teneur en zinc proche de 0,37 est dû au fait que la constante de vitesse d'oxydation du catalyseur est plus élevée que pour les autres catalyseurs.

* De plus, si nous considérons les variations d'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du catalyseur, nous trouvons une température d'inversion de 475°C, c'est à dire une température d'inversion proche de la température de recuit du catalyseur, fait déjà observé dans de nombreux cas de catalyseurs.

* Lors des mesures d'activité intrinsèque des catalyseurs recuits à 500°C, nous observons une diminution du "phénomène de bosse" par rapport aux catalyseurs recuits à 450°C et de plus les catalyseurs ayant une forte teneur en zinc n'ont plus le même comportement.

Ceci permet de supposer que des catalyseurs ayant une teneur proche de 0,37 ont une structure particulière, telle que la réoxydation de ces catalyseurs soit plus facile que pour les autres catalyseurs; ce qui est dû au fait du degré de réduction plus faible du catalyseur.

--0000000--

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

--ooo0ooo--

Les mesures comparées d'activité intrinsèque des catalyseurs contenant de l'aluminium préparés soit par coprécipitation, soit par imprégnation, nous ont permis de déceler qu'il existait un équilibre entre les ions aluminium et cobalt de surface et les ions aluminium et cobalt intérieurs et de plus, que ce dernier équilibre était fortement déplacé vers une concentration importante d'aluminium à la surface et faible à l'intérieur. C'est ce qui permet d'expliquer la décroissance rapide d'activité intrinsèque en fonction de la teneur en aluminium qu'avait observée F. Moriamez (8).

L'étude cinétique sur les oxydes de cobalt purs ou substitués nous a permis de montrer que la réaction d'oxydation du méthane obéissait à un mécanisme du type Marx Van Krevelen (11) avec une prédominance de la phase adsorption des produits par rapport à l'oxydation du catalyseur.

Ce travail est la suite de nombreux travaux et est à l'heure actuelle poursuivie par une étude de magnétisme (17), une étude d'oxydation du butène dans un micro réacteur à recyclage (16).

Il serait intéressant, pour compléter cette étude, de faire des études similaires sur des hydrocarbures plus lourds afin de vérifier l'évolution des réactions.

--ooo0ooo--

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

--○○○○○○--

- (1) M. GUILBERT
Thèse de 3ème cycle, Lille 1969
- (2) J. HARDY
Thèse en préparation.
- (3) BRUNAUER-EMMETTELLER
J. Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938
- (4) F.D. SNELL and C.T. SNELL
Colorimetric methods of analysis, D. Van Nostrand, New-York 1949, vol. II
Bendikt Mader Dic Chemie 55, 206, 7, 1942.
- (5) FLASCHKA H.
J. Anal. Chem. 138, 332, 1953.
- (6) A. D'HUYSSER
Thèse de 3ème cycle, Lille 1969
- (7) B. GRAS
Thèse de Docteur ès Sciences Phys. n° 126, Lille 1965
- (8) F. MORIAMEZ
Thèse de 3ème cycle, Lille 1969
- (9) J.F. BAILLY-LACRESSE
Thèse Ingénieur Docteur, Lille 1967
- (10) T.V. ANDRUSHKEVICH, G.K. BORESKOV, W. POPOVSKII, L.M. PLIASOVA,
L.G. KARAKASCHIEV et A.A. OSTAN'KOVICH
Kinetica and Catalyse, volume 9, n° 6, Eng. Trad. 1022, 1030
- (11) J. MARS VAN KREVELEN
Chem. Eng. Sciences (supplément 1954), 41-59, 1954
- (12) G. HONORE
Thèse de 3ème cycle, Lille 1969

- (13) P. SPENDER
Thèse de 3ème cycle, Lille 1964
- (14) F.H. CONSTABLE
Proc. Roy Soc. London A 108, 355, 1923
- (15) E. CREMER
Advances in Catalysis VII, 75, 1955
- (16) B. LANCRENON
Thèse de 3ème cycle en préparation, Lille
- (17) J.P. THELLIEZ
Thèse de 3ème cycle, Lille 1972.

--0000000--

TABLE DES MATIERES

--ooo0ooo--

INTRODUCTION

CHAPITRE I : CATALYSEURS ET APPAREILLAGE :

I - LES CATALYSEURS :

- 1° - Description
- 2° - Préparation des catalyseurs
- 3° - Mesures des aires spécifiques
- 4° - Dosage

II - APPAREILLAGE ET CONDUITE DES MESURES :

- 1° - Appareillage
- 2° - Définition de l'activité
- 3° - Conduite des mesures

CHAPITRE II : CATALYSEURS $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$:

I - DISCUSSION DES RESULTATS PRECEDENTS :

- 1° - Introduction
- 2° - Essais de lavage
- 3° - Calcul de la constante de la loi d'action de masse

II - ESSAIS D'IMPREGNATION :

- 1° - Introduction
- 2° - Calcul de la quantité d'aluminium nécessaire pour effectuer une imprégnation

- 3° - Résultats expérimentaux
- 4° - Discussion des résultats

III - CONCLUSION

CHAPITRE III : CATALYSEURS $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$:

I - ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION DU METHANE :

- 1° - Introduction
- 2° - Mécanisme proposé
- 3° - Résultats expérimentaux
- 4° - Calcul des énergies d'activation des réactions de l'équilibre (III,1)
- 5° - Degrés de réduction superficielle
- 6° - Loi de compensation
- 7° - Discussion

II - MESURE DES ACTIVITES INTRINSEQUES DES OXYDES MIXTES $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$:

- 1° - Introduction
- 2° Activité des catalyseurs recuits à 500°C
- 3° - Discussion des résultats

III - CONCLUSION

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