

M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRRARD 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 Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique
M.	SEQUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	SMET Pierre	Physique

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 1 ^{er} 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.	BELLETT 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.	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

A mes Amis.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS,

*Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE,
qui a suggéré et guidé ce travail.*

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

A Monsieur Jean-Pierre BONNELLE,

*Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de
LILLE, qui m'a apporté par son enthousiasme et sa compétence une aide
très appréciable dans l'élaboration de ce travail.*

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

*Je remercie Monsieur le Professeur BEAUFILS de la bienveillance
avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire.*

*Je remercie également Messieurs BONNELLE, DOUKHAN et ILISCA qui
ont accepté d'examiner ce travail.*

*Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici le témoignage
de mon amitié.*

TABLE DES MATIERES

--00000000--

A - INTRODUCTION

B - MESURE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

I - DEFINITION DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

II - PRINCIPE DE MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE

III - CHOIX DE LA METHODE DE MESURE

- a) Méthode de Gouy
- b) Méthode de Faraday
- c) Avantages et inconvénients des deux méthodes

IV - APPAREILLAGE MIS EN OEUVRE

- a) Mesure de la force F
- b) Problèmes relatifs au champ magnétique et mise en place de l'échantillon dans le champ
- c) Mesure et obtention des températures :
 - 1° - *Mesure des températures*
 - 2° - *Obtention des basses températures*
 - 3° - *Obtention des hautes températures*
- d) Groupe de pompage
- e) Introduction et purification des gaz :
 - 1° - *Introduction des gaz*
 - 2° - *Purification des gaz*
- f) Etalonnage

V - CONCLUSION

C - CORPS ETUDIES

I - PREPARATION DES OXYDES DE COBALT

II - DETERMINATION DE LA TENEUR EN ZINC ALUMINIUM ET COBALT

III - STRUCTURE DES CATALYSEURS

IV - PROPRIETES CATALYTIQUES DES OXYDES MIXTES DE COBALT

V - PROPRIETES MAGNETIQUES DES OXYDES DE COBALT

D - DETERMINATION DU MOMENT MAGNETIQUE DE CATALYSEURS MIXTES Co - Zn - Al

I - GENERALITES

a) Mode opératoire

b) Exploitation des résultats :

1° - *Correction de diamagnétisme de la nacelle*

2° - *Correction d'atmosphère ambiante*

3° - *Correction de diamagnétisme des catalyseurs*

II - MESURES DE SUSCEPTIBILITE A DES TEMPERATURES INFERIEURES A 200°C

a) Catalyseurs substitués par de l'aluminium

b) Catalyseurs substitués par du zinc

c) Calcul du moment magnétique du cobalt

C - REDUCTION ET REOXYDATION DU SOLIDE

I - MESURES DE SUSCEPTIBILITE SOUS VIDE OU SOUS OXYGENE A DES TEMPERATURES SUPERIEURES A 200°C

a) Mesures effectuées sous vide

b) Mesures effectuées sous oxygène

c) Interprétation et discussion

II - REDUCTION DES CATALYSEURS EN PRESENCE D'HYDROCARBURES

III - REOXYDATION DES CATALYSEURS

IV - CONCLUSION

F - ADSORPTION D'HYDROCARBURES

I - DESCRIPTION DES DIFFERENTES EXPERIENCES REALISEES

a) Mesures en présence de mélanges hydrocarbures - oxygène :

- 1° - Mesures gravimétriques
- 2° - Mesures de susceptibilité
- 3° - Mesures chromatographiques

b) Mesures en présence d'hydrocarbures seuls :

- 1° - Mesures sous butène
- 2° - Mesures sous butadiène

II - DISCUSSION

- a) Détermination des sites d'adsorption du butène et du butadiène
- b) Comparaison des mesures cinétiques, gravimétriques et magnétiques
- c) Influence de l'oxygène sur l'adsorption du butène
- d) Influence de l'hydrogène sur l'adsorption du butadiène

G - CONCLUSION GENERALE

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

--0000000--

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 et tous les oxydes qui en dérivent par substitution partielle du cobalt soit par du zinc, soit par de l'aluminium, sont des catalyseurs d'oxydation très actifs. Tous ces corps sont paramagnétiques et vérifient dans certaines conditions la loi de Curie Weiss, dans d'autres des écarts sont observés résultant de la modification de l'état du solide. Les mesures de magnétisme constituent donc une méthode commode d'étude de celui-ci.

Notre travail a été de concevoir et de réaliser un appareillage adapté à ce type de mesures et à en exploiter les possibilités dans des mesures de chimisorption et dans l'étude de réactions d'oxydation et de réduction.

--0000000--

B - MESURE DES SUSCEPTIBILITES

MAGNETIQUES

--000000--

I - DEFINITION DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE -

Si une substance est placée dans un champ magnétique H, l'induction magnétique B est donnée par l'expression :

$$B = H + 4 \pi v$$

La quantité v est appelée intensité d'aimantation et on définit le rapport $\frac{v}{H} = K$ comme étant la susceptibilité magnétique par unité de volume.

La susceptibilité par unité de masse est obtenue en divisant K par la densité du corps étudié. Le symbole χ est souvent utilisé pour désigner cette grandeur et nous adopterons cette convention dans notre étude.

χ a les dimensions de l'inverse d'une densité alors que K est sans dimension.

Les gaz et les liquides dans lesquels les molécules sont réparties au hasard sont magnétiquement isotropes, c'est à dire que la susceptibilité est la même dans toute direction. Pour les cristaux de faible degré de symétrie, il existe trois directions perpendiculaires appelées axes magnétiques principaux. Le long de ces axes, qui ne coïncident pas nécessairement avec les axes cristallographiques, la direction de l'aimantation correspond à la direction du champ appliqué.

Pour de tels solides à l'état pulvérulent on définit une susceptibilité moyenne $\bar{\chi} = (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)/3$.

II - PRINCIPE DE MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE -

Considérons un échantillon m d'une substance de susceptibilité χ placé dans un champ magnétique \vec{H} . Cet échantillon acquiert une aimantation mais n'est soumis à aucune force. Ce même échantillon placé dans un champ magnétique inhomogène présentant par exemple dans une direction x un gradient de champ $\frac{\partial H}{\partial x}$, subit alors l'action d'une force

$$\vec{F} = m \chi \vec{H} \frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$$

Cette relation supposant bien entendu que les paramètres \vec{H} et $\frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$ soient constants dans tout le volume de l'échantillon.

III - CHOIX DE LA METHODE DE MESURE -

De la relation précédemment trouvée, découlent deux des principales méthodes de mesure de susceptibilité : la méthode de Gouy et la méthode de Faraday.

Nous allons rappeler brièvement les principes de ces deux méthodes et donner les arguments qui nous ont fait préférer la méthode de Faraday :

a) Méthode de Gouy :

L'échantillon à étudier, de forme cylindrique et de section droite faible par rapport à sa hauteur, est suspendu dans l'entrefer d'un électroaimant, la partie inférieure étant placée dans une zone de champ fort alors que l'extrémité supérieure est dans une zone de champ nul.

La force qui agit sur l'échantillon est donnée par la relation :

$$\partial f = K \cdot H \frac{\partial H}{\partial x} \partial v$$

intégrée sur toute la hauteur de l'échantillon.

L'intégration donne une force résultante

$$F = \frac{1}{2} K H^2 A$$

avec H le champ appliqué,

A la section droite de l'échantillon,

K la susceptibilité par unité de volume.

Si le champ magnétique agissant n'est pas nul dans la partie supérieure de l'échantillon et si l'atmosphère environnante n'a pas une susceptibilité négligeable par rapport à celle de l'échantillon, la relation s'écrit alors :

$$F = \frac{1}{2} (K - K_0) (H^2 - H_0^2) A$$

avec H_0 : champ magnétique résiduel à la partie supérieure de l'échantillon et

K_0 : la susceptibilité du milieu ambiant.

La force F est presque toujours mesurée à l'aide d'une balance.

On doit tout de suite remarquer que la grandeur accessible par la méthode de Gouy est la susceptibilité par unité de volume. Ceci n'est pas tellement gênant pour les solides compacts où l'on peut passer de la susceptibilité par unité de volume à la susceptibilité par gramme par une simple détermination de densité. Mais par contre, pour les poudres on voit que la détermination de χ dépendra dans une large mesure du tassement de la poudre dans la nacelle de l'échantillon.

b) Méthode de Faraday :

A l'inverse de la méthode de Gouy qui nécessite l'emploi d'échantillons de grande taille, la méthode de Faraday est basée sur le fait que, si l'échantillon est suffisamment petit, on peut considérer dans certaines conditions que le paramètre $H \frac{\partial H}{\partial X}$ est constant dans tout le volume de l'échantillon.

On a alors :

$$F = m \chi H \frac{\partial H}{\partial X}$$

c) Avantages et inconvénients des deux méthodes :

La méthode de Faraday qui utilise des échantillons de faible taille, nécessite l'emploi d'un matériel plus sensible donc plus fragile. Cependant, elle a été pour plusieurs raisons préférée à la méthode de Gouy:

- 1° - elle ne nécessite aucune détermination de densité, la susceptibilité étant directement accessible par la mesure.
- 2° - elle n'emploie que des échantillons de faible volume. L'homogénéité de température dans tout l'échantillon est donc facile à obtenir.
- 3° - dans le cas des corps pulvérulents, la détermination de la susceptibilité massique n'est pas entachée d'erreurs par les inhomogénéités de tassement. On constate en effet que la méthode de Gouy, utilisée pour de telles mesures, donne rarement des résultats excellents.

IV - APPAREILLAGE MIS EN OEUVRE -

Nous avons vu précédemment que la détermination de la susceptibilité par la méthode de Faraday découle de la réaction :

$$F = m \times H \frac{\partial H}{\partial X}$$

avec m : masse de l'échantillon,

$H \frac{\partial H}{\partial X}$: paramètre faisant intervenir la puissance de l'aimant et les propriétés géométriques des pièces polaires.

La connaissance de ces différents paramètres et la mesure de F nous permettent d'en déduire la susceptibilité massique χ .

a) Mesure de la force F :

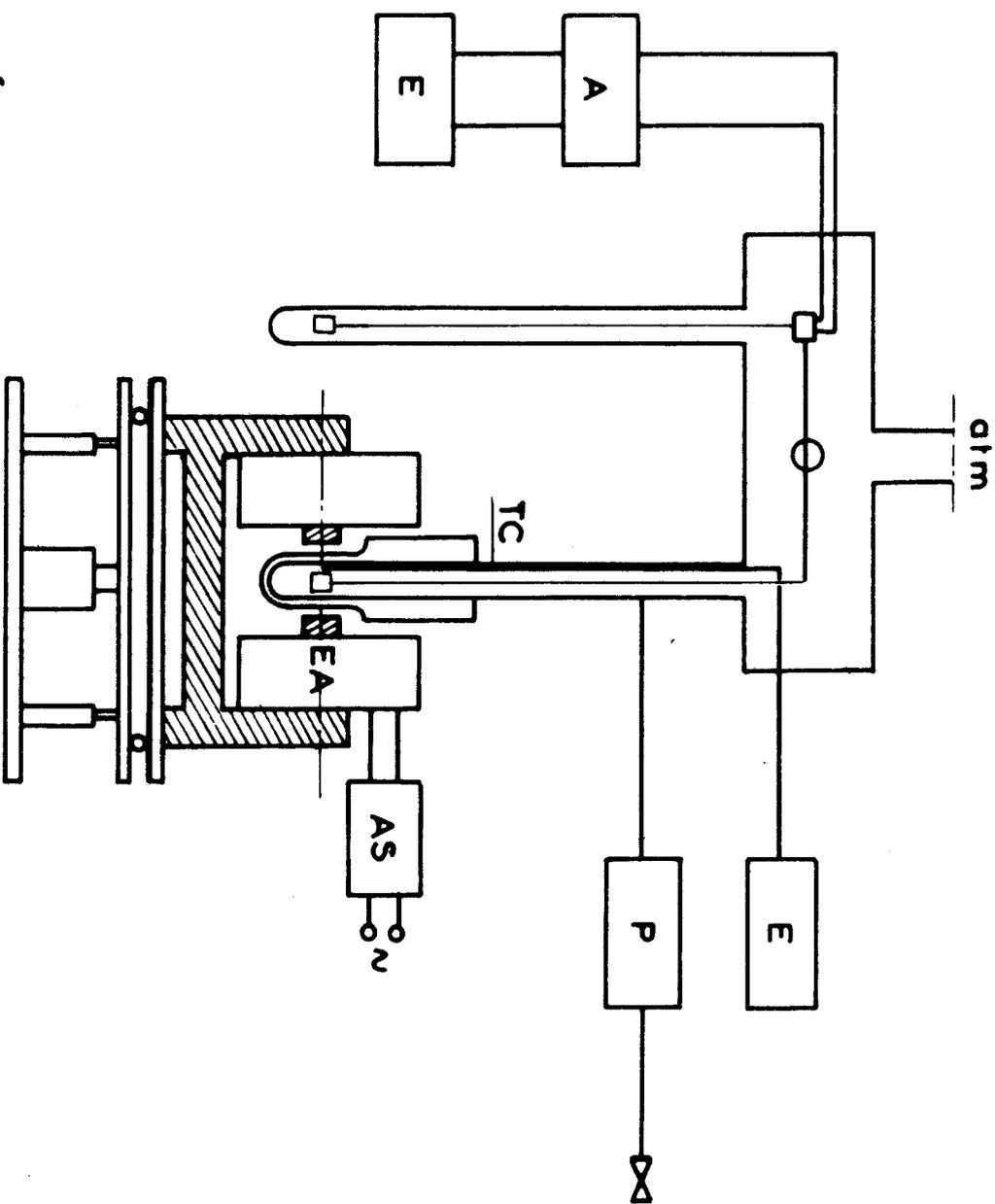
Plusieurs dispositifs peuvent être envisagés pour mesurer la force F subie par l'échantillon lors de l'application du champ magnétique : spirale de quartz, méthode de zéro avec compensation de la force F par action d'un champ magnétique sur un noyau plongeur... Nous avons préféré mesurer cette force à l'aide d'une balance (électrobalance CAHN) d'un emploi plus facile donnant des résultats plus précis et plus stables dans le temps. (fig. 1).

b) Problèmes relatifs au champ magnétique et mise en place de l'échantillon dans le champ :

Le champ magnétique est créé par un électroaimant (type E 115 Beaudouin) relié à une alimentation stabilisée (Sodilec) délivrant une intensité maximale de 5 ampères. Nous ne possédons aucune mesure directe du champ magnétique, celui-ci étant contrôlé uniquement par l'intensité du courant à l'intérieur des enroulements. La quantité de chaleur produite par effet Joule dans les enroulements de l'électroaimant est éliminée par une circulation d'eau. Nous avons constaté l'importance de ce refroidissement ; si celui-ci est insuffisant on observe des variations importantes du champ magnétique.

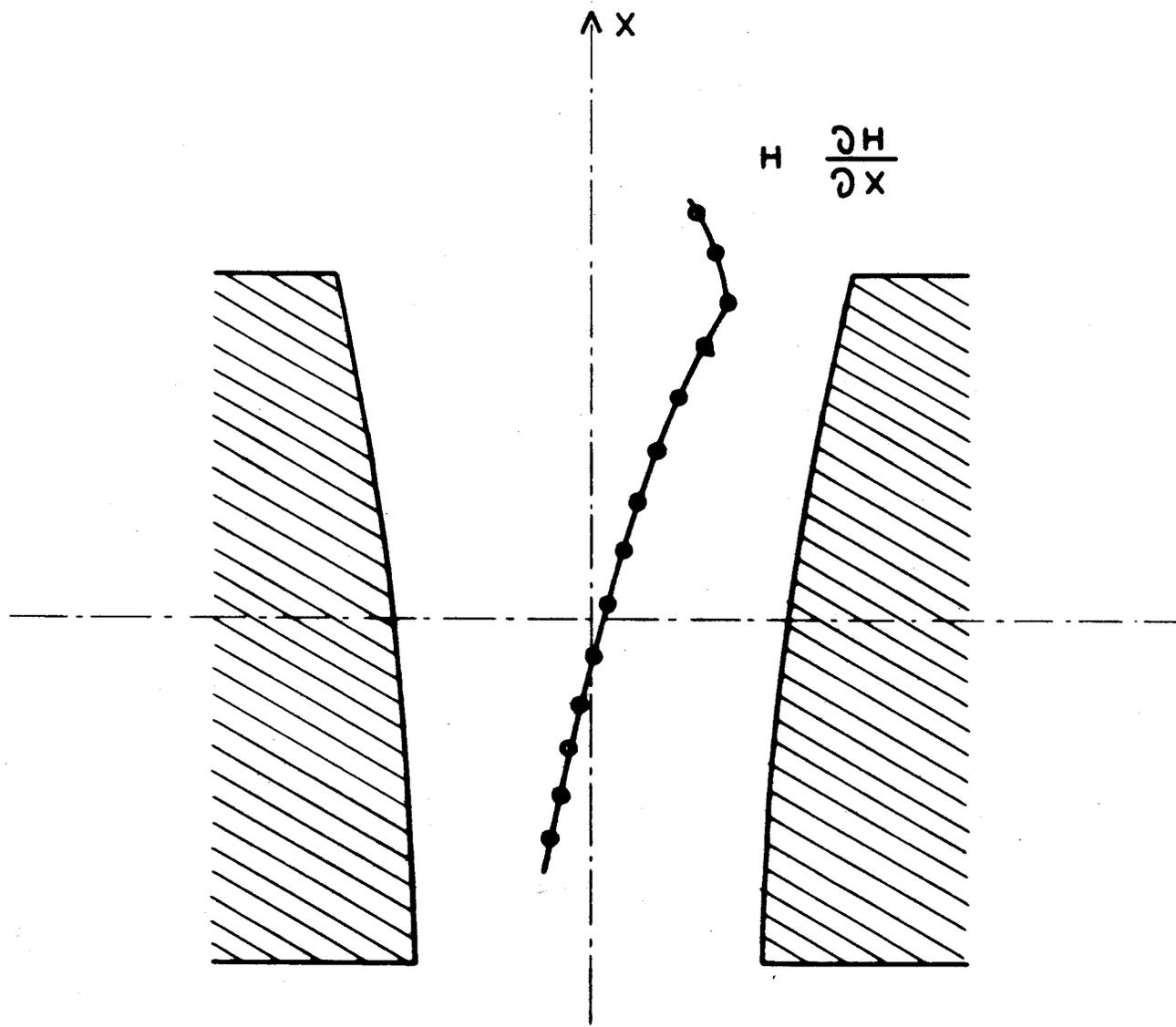
Les pièces polaires ont été spécialement étudiées pour donner un coefficient $H \frac{\partial H}{\partial X}$ constant dans tout l'entrefer ; mais cette propriété n'est obtenue que d'une manière approchée. On constate cependant que, dans une région voisine du bord des pièces polaires, $H \frac{\partial H}{\partial X}$ passe par un maximum et est relativement constant dans cette zone, (fig. 2). La position correcte de l'échantillon dans l'entrefer est donc celle qui donne une valeur maximale pour F . Ce réglage est facilité par un double dispositif assurant les déplacements de l'électroaimant et

SCHEMA DE L'INSTALLATION



- A amplificateur
- E enregistreur
- AS alimentation stabilisée
- EA électro aimant
- TC thermo couple
- P train de purification des gazs





VARIATION DU PARAMETRE H $\frac{\partial H}{\partial x}$
 EN FONCTION DE LA POSITION DANS L'ENTREFER



Fig 2

comprenant un cric hydraulique (déplacements verticaux) et deux plateaux mobiles l'un par rapport à l'autre (déplacements dans un plan horizontal).

La nacelle contenant l'échantillon est en verre et de forme cylindrique, sa hauteur est de l'ordre de 5 à 6 mm pour un diamètre extérieur de 6 mm. Compte tenu de l'épaisseur des parois, le volume occupé par l'échantillon sera un cylindre de 4 mm de diamètre et 4 mm de hauteur.

La nacelle est suspendue en fléau de la balance par l'intermédiaire d'un fil très fin (quelques centièmes de millimètre). L'ensemble fil de suspension + nacelle est diamagnétique et une mesure préalable de cette contribution est nécessaire.

Les premiers essais ont été effectués en utilisant un fil en "cupron" pour la suspension de la nacelle, mais on s'est aperçu que ce fil, porté à haute température, voyait ses propriétés magnétiques évoluer assez fortement ceci étant sans doute dû à une oxydation très lente du fil. Nous avons par la suite préféré utiliser un fil en tungstène chimiquement plus stable. Les courbes de la force exercée sur la nacelle en fonction de la température et pour différentes valeurs du champ sont portées sur la fig. 3.

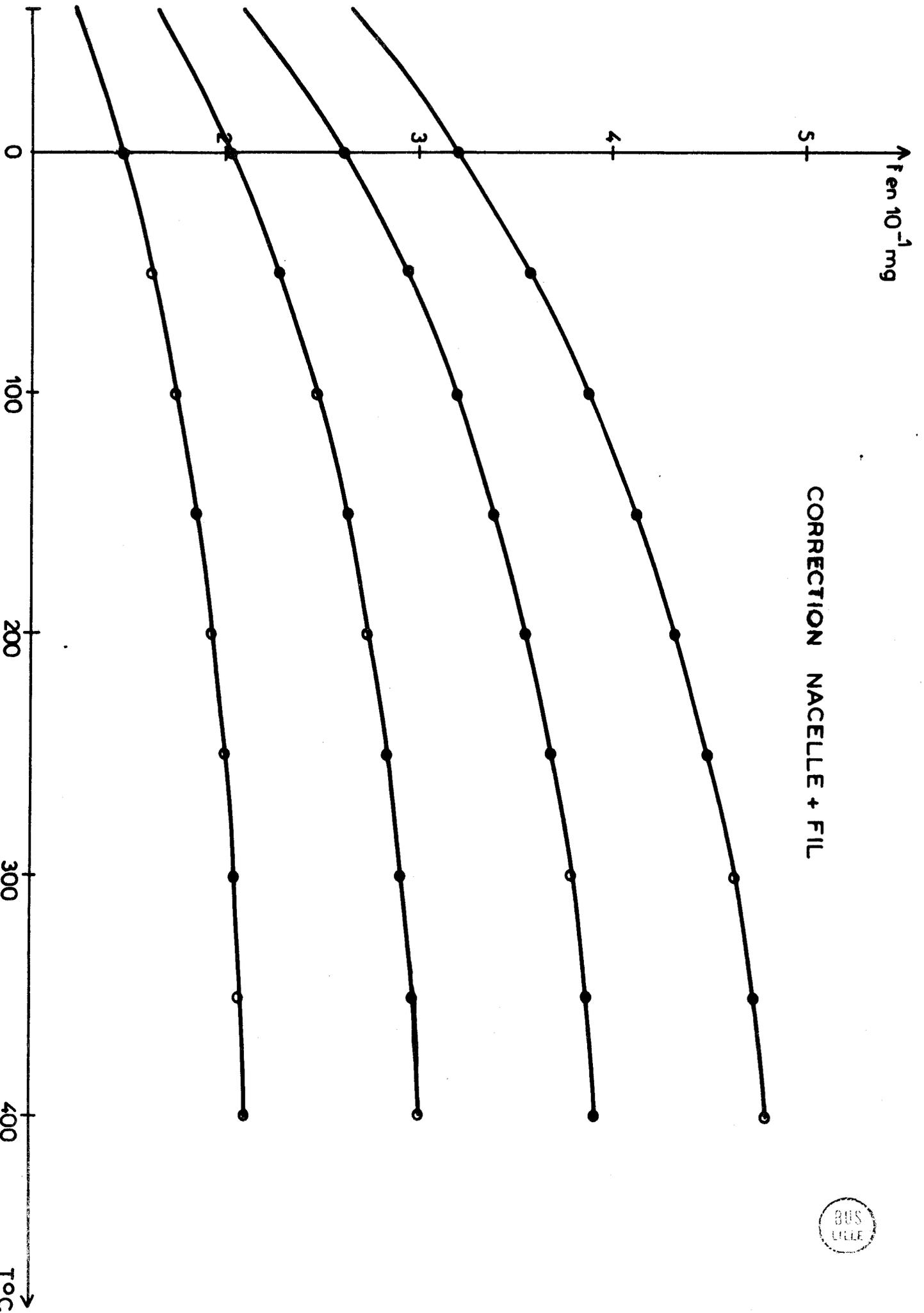
c) Mesure et obtention des températures :

Nous savons que les propriétés magnétiques d'un corps quelconque -sauf peut-être dans une certaine mesure les corps diamagnétiques- varient fortement avec la température. Pour les corps paramagnétiques, l'étude de cette variation est fondamentale ; elle permet en outre de connaître le moment magnétique du corps étudié. Il est donc nécessaire de connaître avec précision et de pouvoir faire varier la température de l'échantillon. Nous nous sommes donc attachés à réaliser ces deux conditions :

1° - Mesure des températures :

La détermination de la température se fait à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel relié à un enregistreur. Dans l'espoir d'avoir une meilleure détermination de la température de l'échantillon et aussi afin de réduire l'encombrement, nous avons placé le thermocouple dans le tube laboratoire, la soudure arrivant juste au niveau de la nacelle et à quelques millimètres de cette dernière. Avec un tel dispositif, nous pouvons espérer avoir une détermination précise de la température et considérer que la température lue est effectivement celle de l'échantillon, c'est du moins ce que nous supposons.

CORRECTION NACELLE + FIL



2° - Obtention des basses températures :

Le dispositif qui permet d'abaisser la température de l'échantillon à étudier est essentiellement constitué d'un serpentin qui s'enroule autour du tube laboratoire. Ce serpentin est parcouru par un courant d'azote gazeux qui a été préalablement desséché dans un piège à billes de verre plongeant dans un bain d'azote liquide puis vigoureusement refroidi dans une boucle de cuivre plongeant elle aussi dans de l'azote liquide. Afin de ne pas augmenter démesurément la largeur de l'entrefer, ce qui aurait été préjudiciable à la valeur du champ magnétique, le serpentin qui sert à refroidir le tube laboratoire a été placé hors de la région occupée par la nacelle (fig. 4).

Lorsque l'on fait passer dans le dispositif précédent un débit constant d'azote, la température s'abaisse progressivement puis se stabilise. La température de stabilisation est fonction du débit employé et n'est obtenue qu'à environ 2° près.

Le dégagement d'azote qui se fait vers le bas du Dewar effectue un violent brassage tendant à homogénéiser la température au niveau de la nacelle. Le profil de température observé n'est cependant pas parfaitement linéaire mais il existe une région de faible gradient de température, cette dernière n'étant susceptible de varier que de 1 degré sur toute la hauteur de la nacelle. (Fig. 5).

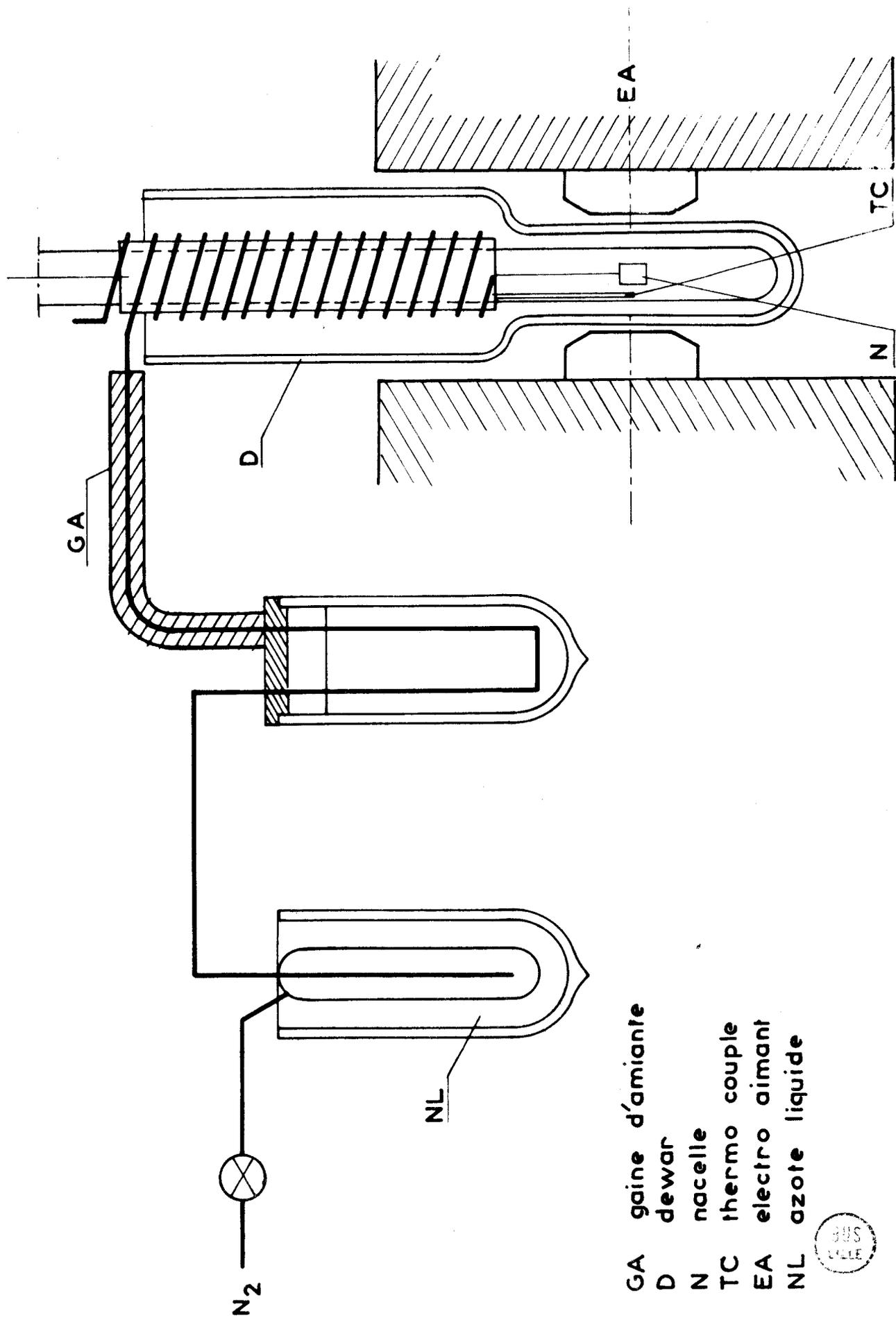
Le dispositif que nous venons de décrire, s'il permet d'atteindre des températures relativement basses (-140°C), est cependant d'un emploi assez peu commode. Dans bien des cas, nous avons préféré à ce dispositif de températures variables un simple bain cryostatique d'acétone carboglace, beaucoup plus facile et rapide à mettre en oeuvre ne permettant cependant que des mesures à température fixe ($\sim -80^{\circ}\text{C}$).

3° - Obtention des hautes températures :

Le faible écartement des pièces polaires nous a amené à faire varier la température de l'échantillon à l'aide d'un simple enroulement de thermocoax bobiné sur une gaine en laiton solidaire du tube de balance. L'enroulement est double et il est réalisé de manière à ne produire, lors du passage du courant de chauffe, aucun champ induit. L'alimentation de ce four se fait par un régulateur de température dont le thermocouple de commande est placé sur la gaine de laiton.

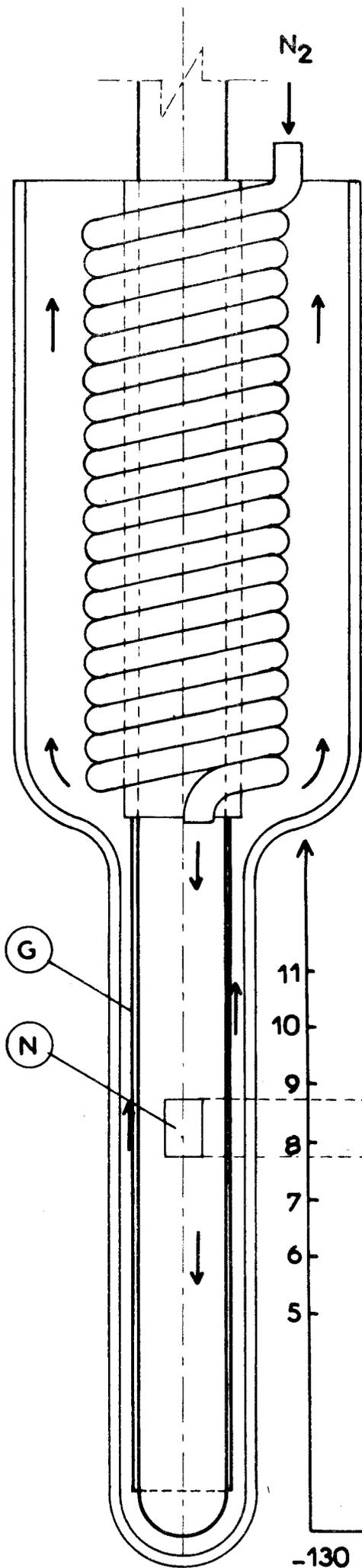
Le profil de température obtenu est correct, (fig. 6), on constate que sur toute la hauteur de la nacelle, la température est constante à mieux que 1°, ce qui est acceptable.

CIRCUIT BASSES TEMPERATURES



- GA gaine d'amiante
- D dewar
- N nacelle
- TC thermo couple
- EA electro aimant
- NL azote liquide





G gaine aluminium
 N nacelle

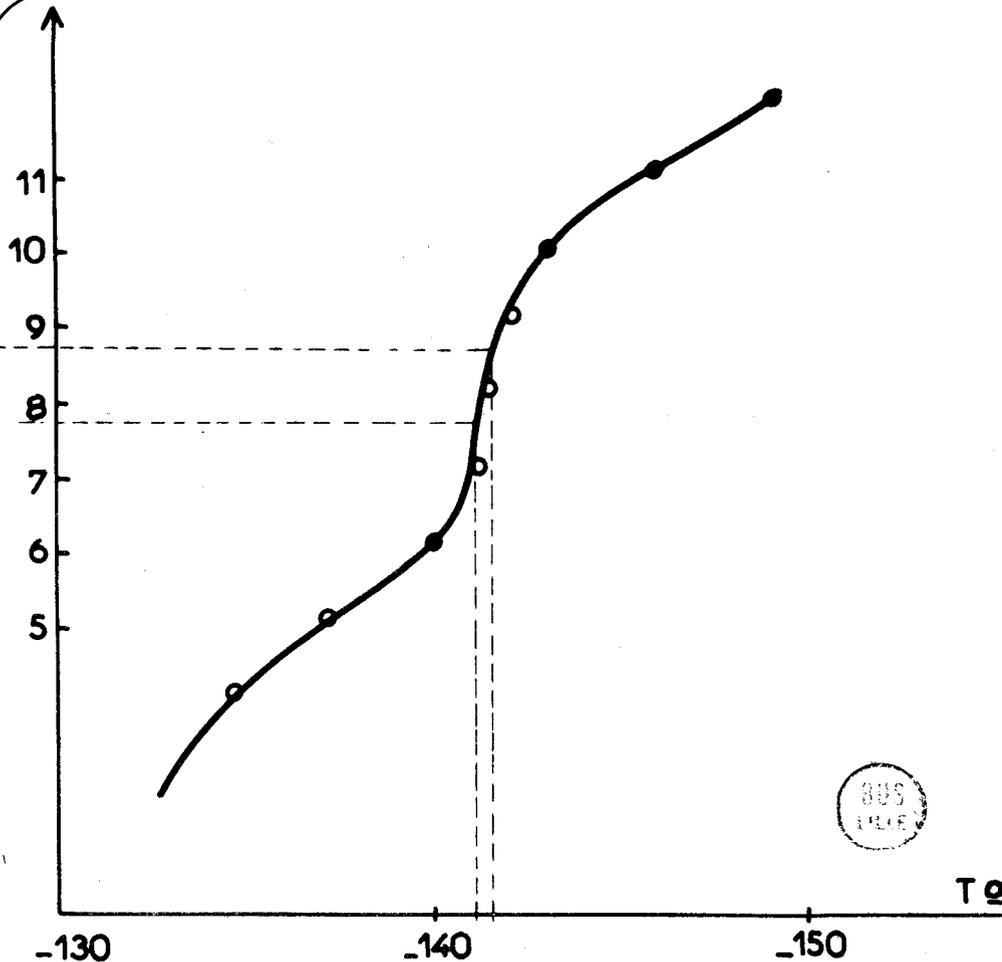
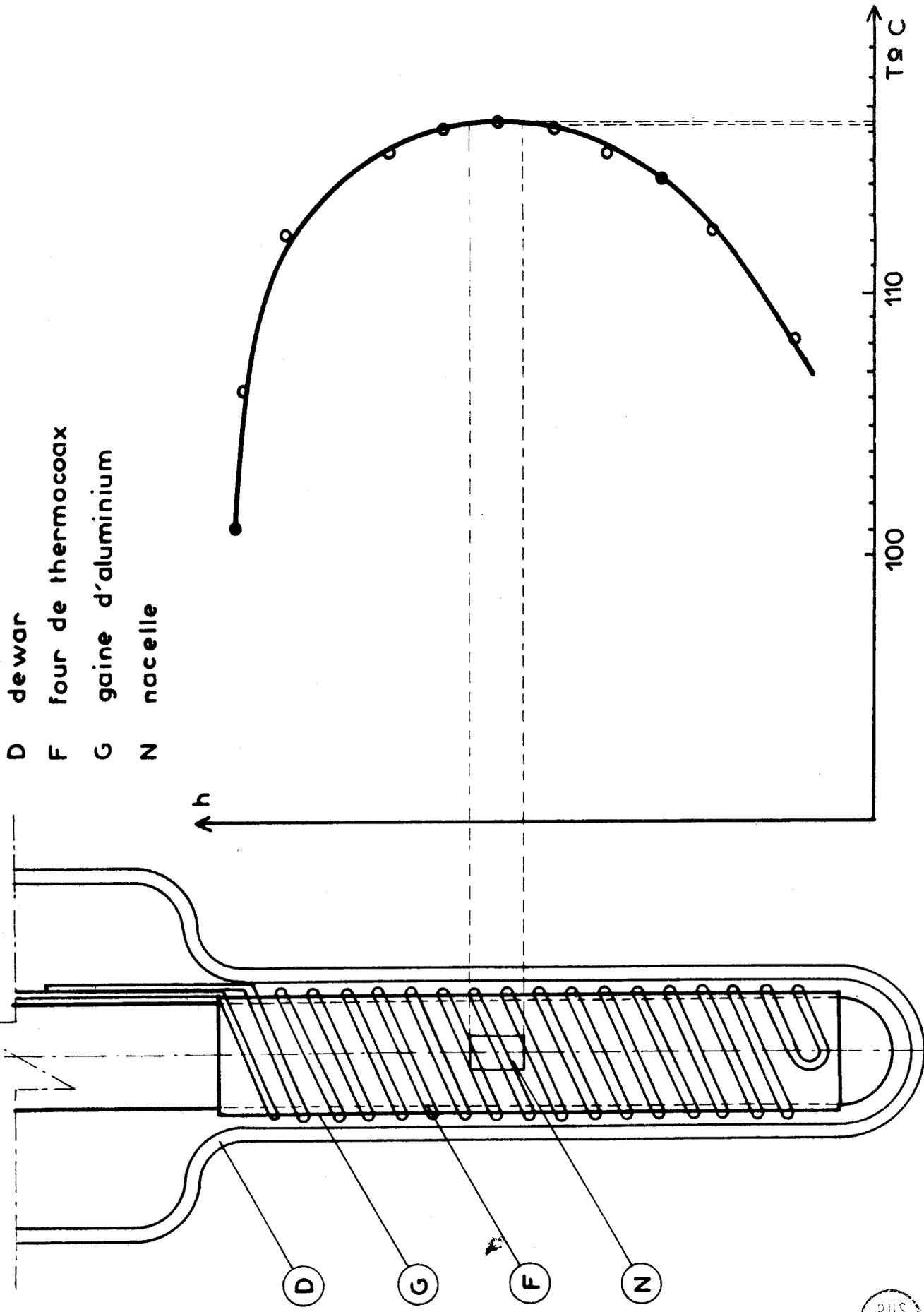


Fig 5



PROFIL DE TEMPERATURE DANS LE TUBE DE BALANCE



Fig 6

d) Groupe de pompage :

Afin de pouvoir dégazer les échantillons avant les mesures et de faire certaines mesures sous vide, nous avons installé un groupe de pompage directement relié au corps de la balance. Le groupe est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile. Le vide obtenu dans la balance avec cet ensemble est de l'ordre de 10^{-4} tor.

e) Introduction et purification des gaz :

1° - Introduction des gaz :

Certaines mesures ont été faites sous des atmosphères différentes, oxygène, air + butène, oxygène + méthane... Il était donc nécessaire de prévoir différents circuits de purification adaptés aux gaz utilisés et de prévoir une introduction de gaz.

La présence du vase Dewar autour du tube de balance et le faible écartement de l'entrefer nous ont amené à faire cette introduction de gaz de la manière indiquée par la fig. 7.

2° - Purification des gaz :

L'oxygène utilisé dans certaines mesures est purifié dans un train de trois pièges :

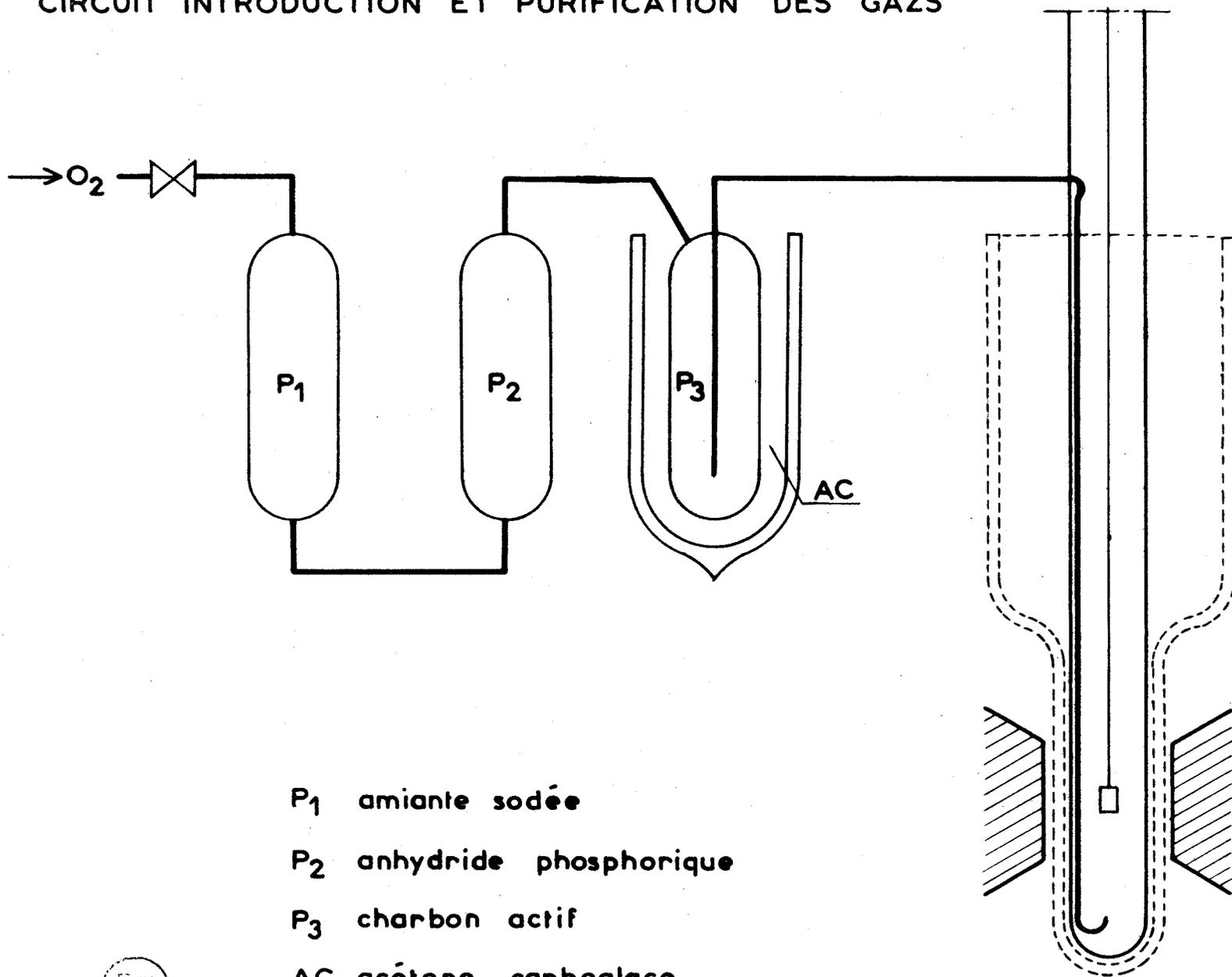
- 1 piège contenant de l'amiante sodée
- 1 piège d'anhydride phosphorique
- et un dernier piège contenant du charbon actif refroidi dans un bain acétone carboglace.

Le méthane est purifié sur un piège à charbon actif alors que le butène est utilisé sans purification préalable.

f) Etalonnage :

L'étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ce corps est commercialisé sous forme très pure et avec une teneur en éléments ferromagnétiques très faible. Des étalonnages étalés dans le temps et effectués avec des échantillons de provenances diverses nous ont donné des résultats comparables (écarts de l'ordre de 2%).

CIRCUIT INTRODUCTION ET PURIFICATION DES GAZS



- P_1 amiante sodée
- P_2 anhydride phosphorique
- P_3 charbon actif
- AC acétone carboglace



Fig 7

La variation de la susceptibilité du sel de Mohr en fonction de la température est donnée par la relation :

$$\chi = 9500 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T + 1} \quad (1)$$

L'étalonnage de l'appareil en fonction de l'intensité passant dans l'électroaimant est donné par la courbe 8.

V - CONCLUSION -

Après les premiers essais, l'appareil que nous avons réalisé semble bien adapté à l'étude que nous nous proposons de faire, c'est à dire celle de catalyseur paramagnétiques. Il présente l'avantage de permettre des mesures simultanées de susceptibilité et de gravimétrie. Nous pourrions donc suivre l'évolution comparée de la masse et des propriétés magnétiques des échantillons.

Dans un chapitre ultérieur nous aurons l'occasion de mettre en évidence l'intérêt d'un tel dispositif pour l'exploitation des résultats.

--0000000--

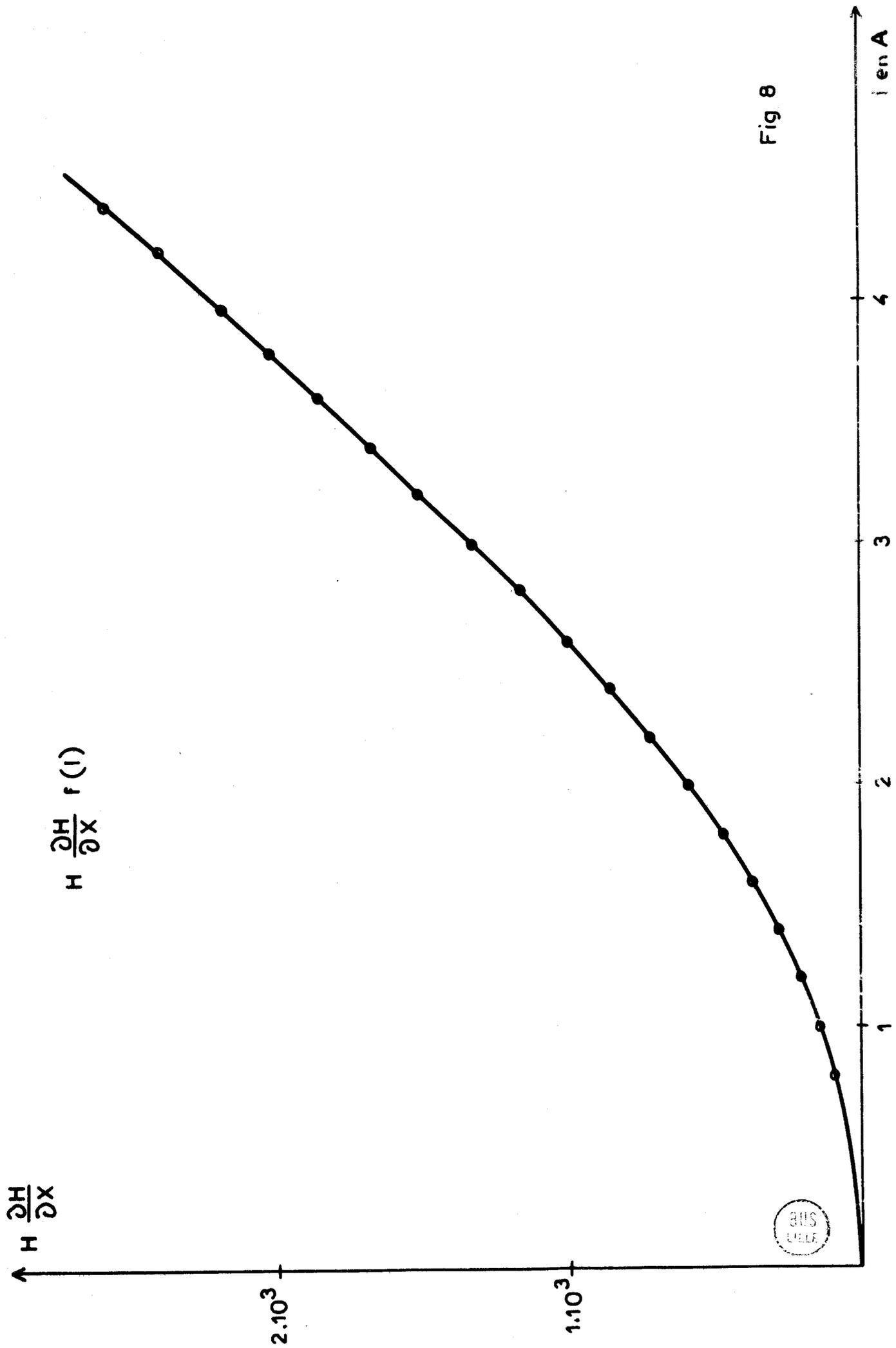


Fig 8

C - CORPS ETUDIÉS

--0000000--

Les mesures de magnétisme ont été effectuées sur des oxydes de cobalt soit purs et de formule Co_3O_4 , soit substitués par du zinc ou de l'aluminium.

Ces oxydes sont préparés au laboratoire et étudiés pour leurs propriétés catalytiques dans des réactions d'oxydation d'hydrocarbures.

I - PREPARATION DES OXYDES DE COBALT -

La méthode de préparation a été mise au point au laboratoire par J. HARDY (2).

L'oxyde de cobalt pur (Co_3O_4) est préparé à partir du mélange d'une solution de carbonate d'ammonium et d'une solution de nitrate de cobalt. Il se forme un précipité de carbonate basique de cobalt qui est filtré, lavé et séché. Le précipité est alors finement broyé et décomposé à 250°C pendant 4h, puis recuit à 400°C pendant 6 heures sous courant d'oxygène. La préparation est ensuite complétée par un frittage à 450° ou 500°C pendant 4 heures.

Les oxydes mixtes de cobalt zinc ou de cobalt aluminium ont une préparation similaire à celle de l'oxyde de cobalt pur. La précipitation d'un carbonate mixte est obtenue à partir d'une solution de nitrate de cobalt et de nitrate de zinc (ou d'aluminium) mélangée à une solution de carbonate d'ammonium. Le coprecipité subit alors les mêmes étapes de lavage, séchage, traitements thermiques que lors de la préparation de l'oxyde de cobalt pur.

II - DETERMINATION DE LA TENEUR EN ZINC ALUMINIUM ET COBALT -

Les catalyseurs sont préalablement mis en solution dans de l'acide sulfurique.

Le dosage du cobalt se fait par spectrophotométrie après complexation des ions Co^{++} par le thiocyanate d'ammonium en présence d'acétone.

Le dosage de l'aluminium se fait par adsorption atomique sur la raie 3093 Å en utilisant la flamme protoxyde d'azote acétylène, alors que le zinc est dosé par titrimétrie au moyen de l'EDTA (3).

Les teneurs en cobalt et zinc peuvent aussi être déterminées par adsorption atomique avec une lampe air acétylène et la raie 2138,6 Å pour le zinc et la raie 2470 Å pour le cobalt.

La précision obtenue sur ces différents dosages est de l'ordre de 2%.

III - STRUCTURE DES CATALYSEURS -

Les conditions thermiques dans lesquelles sont préparés les catalyseurs nous indiquent que le seul oxyde susceptible de se former est l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Le diagramme de Debye Scherrer confirme l'existence d'une phase spinelle, phase dans laquelle cristallise Co_3O_4 .

Dans la structure spinelle les ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. On définit dans ce réseau deux sortes de sites interstitiels. Les sites tétraédriques et des sites octaédriques limités respectivement par 4 et 6 ions oxygène. Une maille primitive cubique du réseau contient 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés par des ions métalliques et 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés eux aussi par des ions métalliques.

Dans le cas du Co_3O_4 , on trouve dans les sites tétraédriques des ions Co^{++} alors que les sites octaédriques sont occupés par des ions Co^{+++} . Cette structure dans laquelle on trouve les ions bivalents en sites tétraédriques et les ions trivalents en sites octaédriques est dite spinelle normale.

En substituant des cations Co^{++} par des cations de même valence tels que Zn^{++} on conserve la structure spinelle normale. De même en substituant des Co^{+++} par des ions Al^{+++} . Les substituants ayant sensiblement les mêmes rayons ioniques on ne modifie pas les paramètres de la maille cristalline et surtout on conserve inchangée la structure électronique du solide.

IV - PROPRIETES CATALYTIQUES DES OXYDES MIXTES DE COBALT -

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 et les oxydes substitués de formule $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ sont des catalyseurs d'oxydation très actifs.

Des résultats qui ont été trouvés au laboratoire sur ces catalyseurs, le plus spectaculaire est sans doute celui concernant la variation de leur activité catalytique intrinsèque en fonction de la substitution en zinc et en aluminium (fig. 9). Lorsque l'on substitue du cobalt par de l'aluminium, on assiste à une chute de l'activité. Pour les substitués par le zinc, l'activité est constante sauf au voisinage de la teneur 0,37 en zinc où l'activité passe par un maximum très prononcé (3).

V - PROPRIETES MAGNETIQUES DES OXYDES DE COBALT -

Les travaux effectués sur l'oxyde de cobalt Co_3O_4 ne laissent aucun doute sur le comportement paramagnétique de ce corps (4). D'autres mesures ont également été effectuées sur ZnCo_2O_4 et sur des oxydes mixtes de cobalt et d'aluminium.

On peut résumer ces travaux en disant que, dans tout ces oxydes, seuls les ions Co^{++} sont responsables du paramagnétisme. Les autres constituants $\text{Co}^{+++}\text{Zn}^{++}\text{Al}^{+++}\text{O}^{--}$ ayant sous ces formes un comportement diamagnétique.

--0000000--

D - D E T E R M I N A T I O N D U M O M E N T M A G N E T I Q U E
D E C A T A L Y S E U R S M I X T E S C o - Z n - A l

--0000000--

I - GENERALITES -

a) Mode opératoire :

La nacelle et son fil de suspension sont préalablement soigneusement lavés à l'eau distillée et à l'acétone.

Le catalyseur à étudier est ensuite mis en place dans la nacelle et pesé. On élimine les traces d'eau et d'impuretés présentes sur le catalyseur par un dégazage sous vide secondaire (10^{-4} tor), à température ambiante. Le catalyseur est ensuite remis sous pression atmosphérique dans l'atmosphère choisie (oxygène, mélanges réactionnels...). L'électroaimant est alors mis en place suivant la méthode indiquée plus haut. Pendant la montée et la stabilisation de la température, le champ magnétique est coupé ; on contrôle alors l'évolution de la masse en fonction de la température. Lorsque température et masse sont stabilisées, on applique le champ magnétique et l'on mesure la force appliquée à l'échantillon. Les mesures sont faites tout les 50°C environ jusqu'à 400°C (sauf cas particuliers accidents à préciser, précision à améliorer...).

Les mesures à basse température sont faites suivant les cas en début ou en fin de manipulation. On doit cependant noter que si l'on choisit le bain acétone carboglace pour effectuer ces mesures, ces dernières ne pourront se faire qu'en fin de manipulation. L'ordre inverse, c'est à dire mesures à basse température, puis mesures à haute température, nécessite l'élimination du mélange cryostatique donc le déplacement de l'électroaimant.

b) Exploitation des résultats :

La force F exercée sur l'échantillon lors de l'application du champ magnétique n'est pas directement exploitable pour les calculs de susceptibilité magnétique, plusieurs corrections devront être faites sur cette grandeur.

1° - Correction de diamagnétisme de la nacelle :

Cette correction est immédiate et est la même d'une expérience à l'autre si on utilise la même nacelle et si on travaille avec une même intensité de champ. Elle se fait à l'aide des courbes données précédemment (fig. 3).

Si on appelle F_m la force mesurée et F_{dv} la correction de diamagnétisme (mesurée sous vide), on obtient alors :

$$F = F_m + F_{dv}$$

2° - Correction d'atmosphère ambiante :

Cette correction intervient lorsque la susceptibilité χ_0 de l'atmosphère environnante n'est pas négligeable par rapport à celle de l'échantillon étudié. Beaucoup de mesures ont été faites sous oxygène dont la susceptibilité est donnée par la relation :

$$\chi_{0_{mol}} = \frac{0,98}{T} \quad (5)$$

on obtient alors pour F :

$$F = F_m + F_{dv} + \left(\frac{M}{D} + \frac{m}{d}\right) \frac{\chi_{0_{mol}}}{22400} \cdot H \frac{\partial H}{\partial X}$$

ou encore en remplaçant χ_0 par sa valeur :

$$F = F_m + F_d + \left(\frac{M}{D} + \frac{m}{d}\right) \frac{0,98}{22400 \cdot T} \cdot H \frac{\partial H}{\partial X}$$

avec F_m : force mesurée

F_{dv} : correction de nacelle (mesurée sous vide)

M : masse de la nacelle

D : densité de la nacelle

m : masse de l'échantillon

d : densité de l'échantillon

On remarque que la dernière correction est fonction de la température et dépend directement de la masse de l'échantillon.

Notons que si la correction 1° de diamagnétisme de la nacelle a été mesurée sous oxygène, la relation précédente se simplifie:

$$F = F_m + F_{d_0} + \frac{m}{d} \cdot \frac{0,98}{22400 \cdot T} \cdot H \frac{\partial H}{\partial X}$$

avec F_{d_0} : correction de diamagnétisme de la nacelle mesurée sous oxygène.

La susceptibilité des corps étudiés étant relativement grande, la correction d'atmosphère ambiante est bien souvent négligeable, elle n'intervient que pour les catalyseurs fortement substitués en zinc qui présentent un faible paramagnétisme.

3° - Correction de diamagnétisme des catalyseurs :

Lorsque l'on calcule, pour des corps paramagnétiques, la susceptibilité par la relation :

$$\chi = \frac{F_c}{m H \frac{\partial H}{\partial X}}$$

où nous appellerons F_c la force ayant subi les corrections 1° et 2°. La susceptibilité trouvée n'est pas la susceptibilité paramagnétique mais la somme des susceptibilités paramagnétiques et diamagnétiques.

Le diamagnétisme, propriété inhérente à la matière, est dû à l'apparition au sein de l'atome d'un moment induit opposé au champ inducteur. La susceptibilité diamagnétique est négative indépendante du champ et pratiquement indépendante de la température. En première approximation, on peut considérer que la susceptibilité diamagnétique est une grandeur additive ; la susceptibilité d'un ensemble de particules liées chimiquement étant la somme des contributions individuelles compte tenu des liaisons. Pour les particules paramagnétiques, le diamagnétisme est masqué et ne peut être déterminé directement. Les calculs s'effectuent en faisant intervenir la structure électronique et le rayon de l'atome.

On trouve dans la littérature les résultats de ces calculs. Bien souvent les valeurs trouvées par différents auteurs sont sensiblement différentes.

Nous avons pour notre part retenu les valeurs données par EARNSHAW (6) et par MICHEL (5). Ces auteurs reprenant certaines valeurs trouvées par KLEMM (7).

	$\chi_{mol} \cdot 10^6$
Co ⁺⁺	- 13,0
Co ⁺⁺⁺	- 10,0
Zn ⁺⁺	- 15,0
O ²⁻	- 7,0
Al ⁺⁺⁺	- 3,0

II - MESURES DE SUSCEPTIBILITE A DES TEMPERATURES INFERIEURES A 200°C -

Dans un premier temps nous avons voulu nous assurer que la structure et la composition des catalyseurs préparés au laboratoire étaient bien conformes aux formules $\text{Co}_2^{+++} \text{Co}_{1-x}^{++} \text{Zn}_x^{++} \text{O}_4^{--}$ pour les catalyseurs substitués par du zinc et $\text{Co}_{2-y}^{+++} \text{Al}_y^{+++} \text{Co}^{++} \text{O}_4^{--}$ pour ceux substitués par de l'aluminium, les cations métalliques trivalents se plaçant en sites octaédriques alors que les divalents se trouvent en sites tétraédriques. Les teneurs x et y sont déterminées par dosage comme nous l'avons indiqué précédemment.

Nous avons pour cela effectué des mesures de susceptibilité sur ces catalyseurs plus ou moins substitués en zinc ou en aluminium. Les mesures ont été faites sous oxygène dans un domaine de température compris entre - 80 et 200°C. On remarque que pour de telles températures la loi de Curie-Weiss est parfaitement vérifiée.

C'est à dire que la courbe de la variation de $\frac{1}{\chi}$ est bien linéaire en fonction de la température. L'extrapolation vers les basses températures passe par un point d'abscisse θ qui est la température de Curie.

La loi de variation de $\frac{1}{\chi}$ se présente sous la forme :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}$$

où C est la constante de Curie.

a) Catalyseurs substitués par de l'aluminium :

Lorsque l'on remplace des cations cobalt trivalents par des cations trivalents aluminium, on ne joue que sur des éléments diamagnétiques ; on ne modifie donc pas le paramagnétisme des catalyseurs dû aux ions Co^{++} . C'est ce que l'on remarque expérimentalement (fig. 10) les droites $\frac{1}{\chi} f(T)$ étant approximativement parallèles. Les températures de Curie trouvées sont de l'ordre de - 100°K.

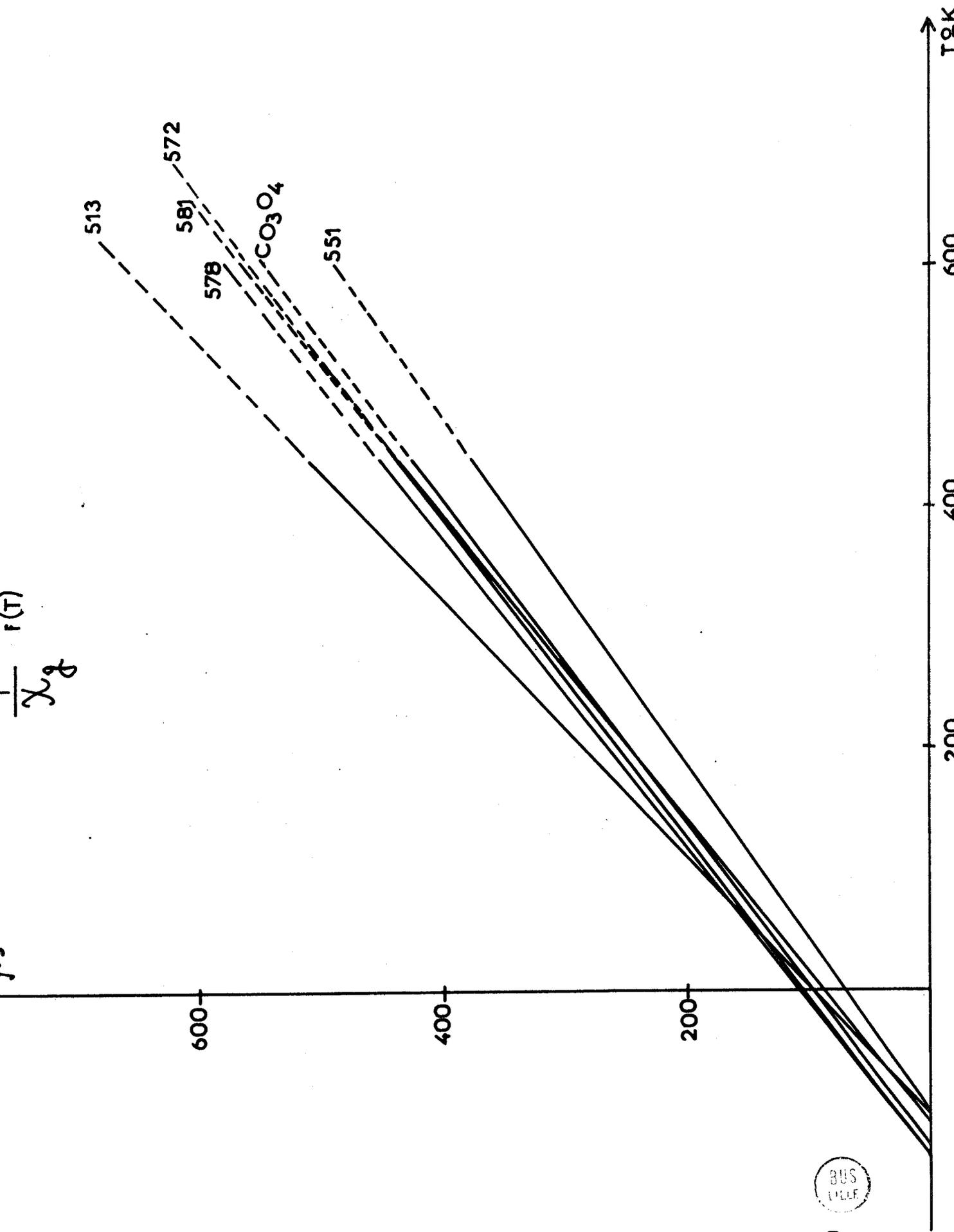


Fig 10



b) Catalyseurs substitués par du zinc :

Lorsque l'on substitue par contre des ions Co^{++} par des ions Zn^{++} on remplace alors des ions paramagnétiques par des ions diamagnétiques. On diminue donc le paramagnétisme global au fur et à mesure de la substitution. C'est ce que l'on remarque expérimentalement ; les pentes des droites $\frac{1}{\chi} f(T)$ augmentant proportionnellement à la quantité de zinc incorporé dans le réseau (fig. 11). Les températures de Curie par contre croissent lorsque la substitution augmente.

c) Calcul du moment magnétique du cobalt :

Pour des champs magnétiques faibles et des températures assez hautes (ce qui est notre cas), la théorie de Langevin nous donne :

$$\chi_{\text{at.réel.}} = \frac{\mu^2}{3kT}$$

où $\chi_{\text{at.réel}}$ est la susceptibilité paramagnétique par atome réel, μ le moment absolu de l'atome, c'est à dire le moment mesuré au degré absolu, k et T ayant les significations usuelles.

En multipliant la relation précédente par le nombre d'avogadro N, on obtient :

$$\chi_{\text{at.réel.}} \times N = \frac{\mu^2 N}{3kT}$$

où $\mu N = M$ moment magnétique de l'atome gramme

$$\mu^2 N = \frac{M^2}{N}$$

d'où l'on tire
$$\chi_{\text{at.gram.}} = \frac{M^2}{3kNT} = \frac{M^2}{3RT}$$

avec R constante des gaz.

En substituant $\chi_{\text{at.gram.}}$ par sa valeur donnée par la loi de Curie :

$$\chi_{\text{at.gram.}} = \frac{C_{\text{at.gram.}}}{T}$$

on trouve
$$M = \sqrt{3RC}$$

Si on exprime M en magnétons de Bohr, rapporté à l'atome gramme, le moment magnétique sera alors après simplification :

$$M = \sqrt{3C_{\text{at.gram.}}}$$

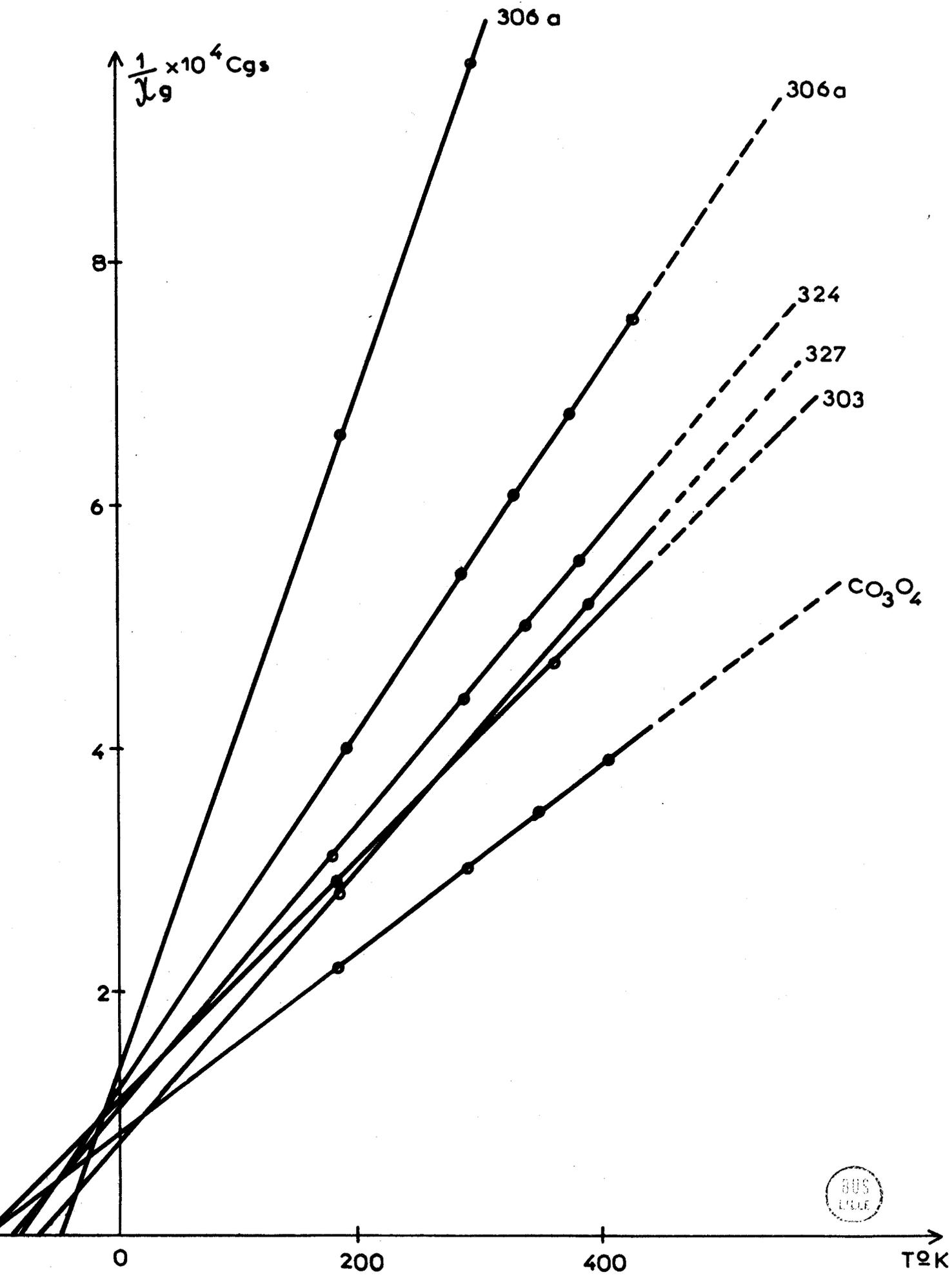


Fig 11

par At. gr. en μ B

6

4

2



Moment magnétique du Co^{++}
pour les catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$
et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

Fig 12



y

1

0,5

0,5

1

x

0,5

1

x

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

--0000000--

I - MESURES DE SUSCEPTIBILITE SOUS VIDE OU SOUS OXYGENE A DES TEMPERATURES SUPERIEURES A 200°C -

Pour des températures supérieures à 200°C et inférieures à 400 - 450°C (températures supérieures accessibles avec notre dispositif), on constate que la loi de Curie n'est plus vérifiée. Les points $\frac{1}{X}$, $f(T)$ ne s'alignent plus en fonction de T mais se rapprochent de l'axe des températures la concavité étant généralement tournée vers le bas (fig. 13).

Des mesures dans ce domaine de température ont été faites sous vide et sous oxygène, des différences sensibles ont été observées entre ces deux types de mesures.

a) Mesures effectuées sous vide :

Le vide est obtenu comme nous l'avons vu par une pompe à palettes tirant sur une pompe à diffusion d'huile. Nous ne disposons d'aucune mesure directe du vide mais nous considérerons que les performances obtenues sont sensiblement constantes d'une expérience à une autre.

L'allure des courbes obtenues est donnée par la figure 14. On doit noter l'irréversibilité du phénomène lors de la première montée en température. En effet, si après avoir effectué des mesures à 400°C on baisse la température, les points ne se placent plus sur la première courbe mais on revient alors linéairement à une température de Curie θ' très voisine de la température de Curie θ initiale. Une nouvelle montée en température nous indique que la loi de Curie est alors vérifiée.

b) Mesures effectuées sous oxygène :

Lors de la première montée en température sous oxygène, les courbes de susceptibilité sont semblables aux courbes obtenues sous vide (fig. 15). La courbure observée pour des températures comprises entre 200 et 400°C est cependant plus faible que celle obtenue sous vide, la différence essentielle étant qu'ici le phénomène est sensiblement réversible en fonction de la température. Lors de la descente en température, les points se placent sur une courbe voisine de celle obtenue lors de la montée.

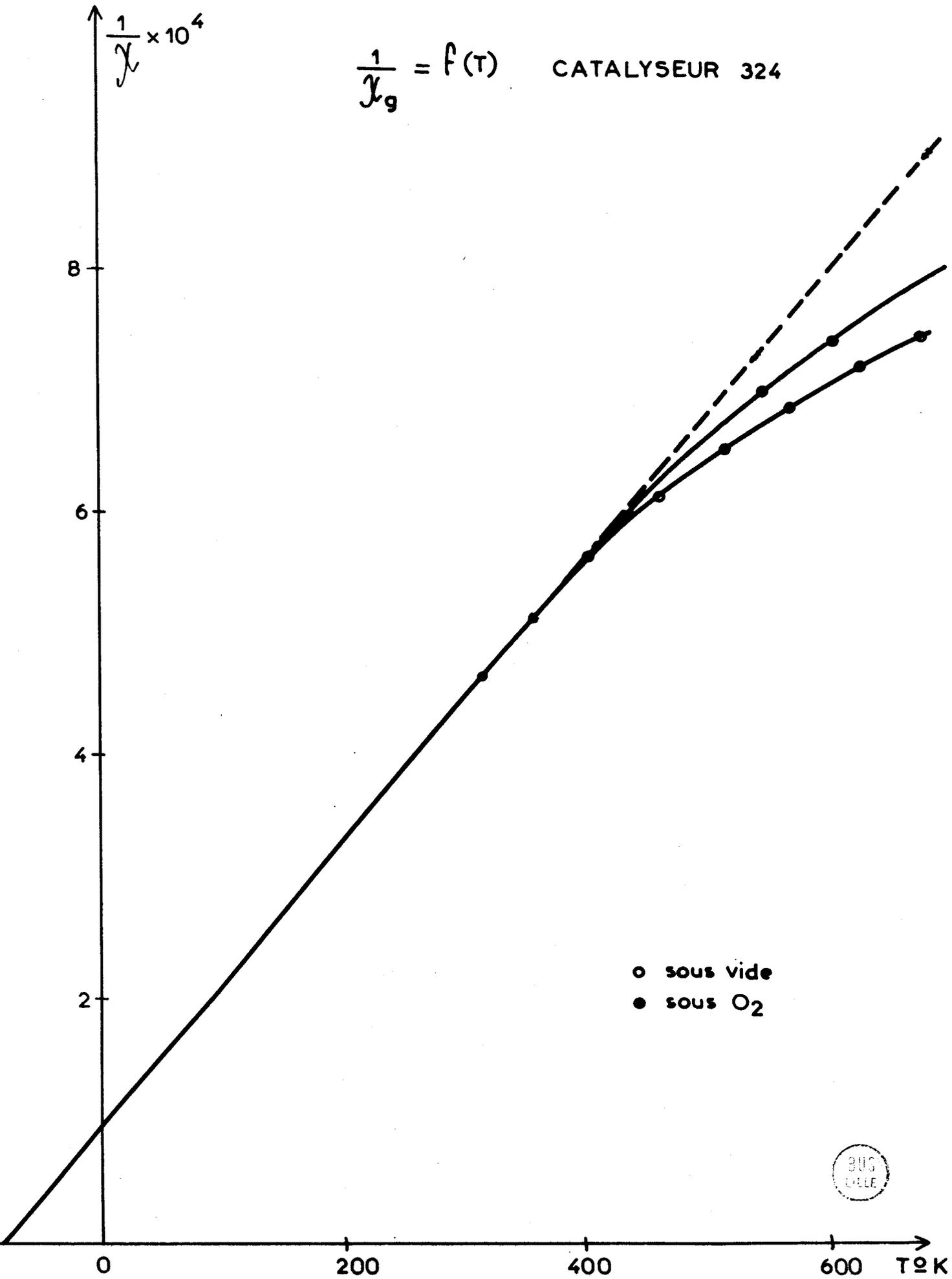
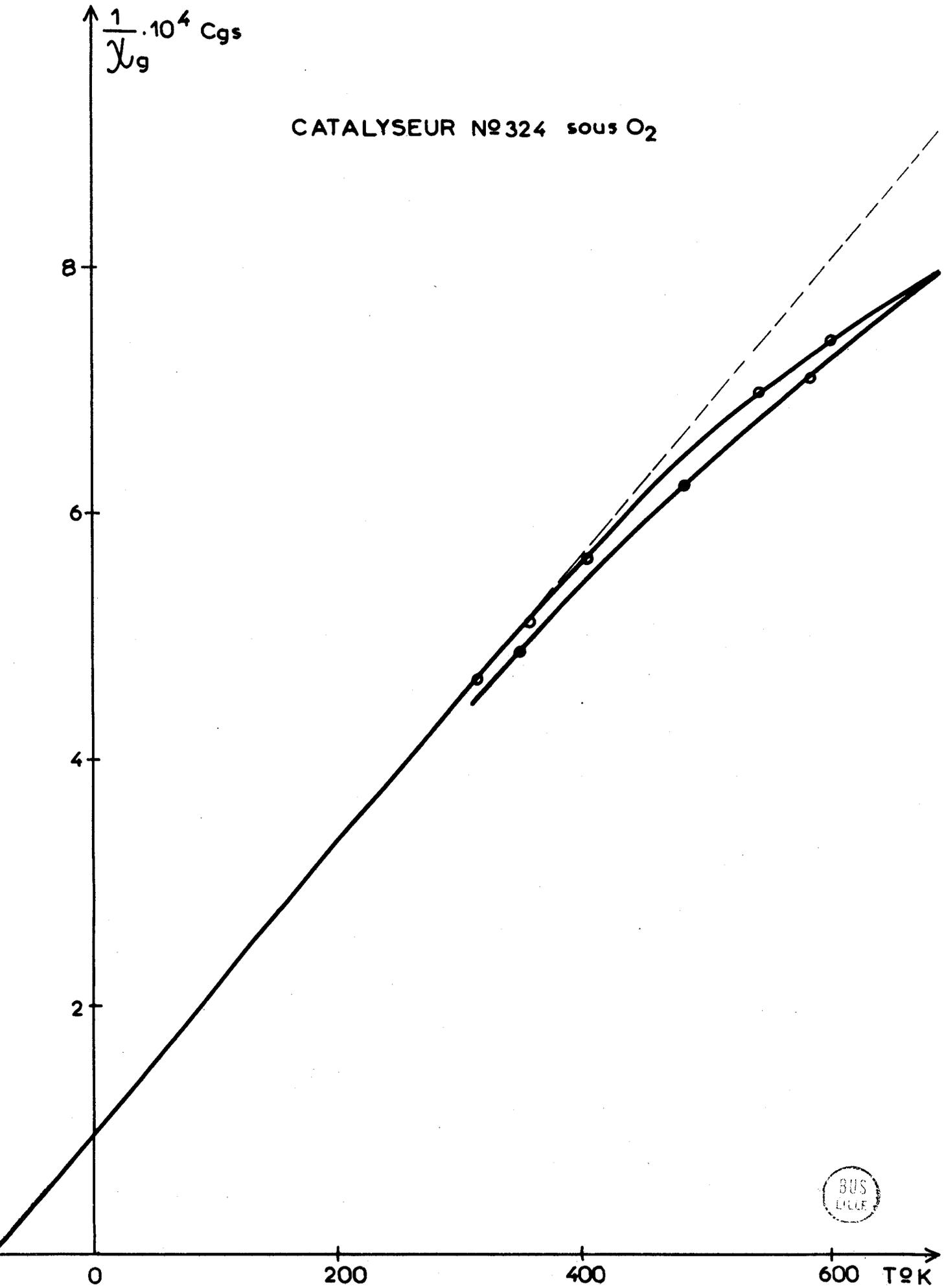


Fig 13



BUS
LILLE

Fig 14

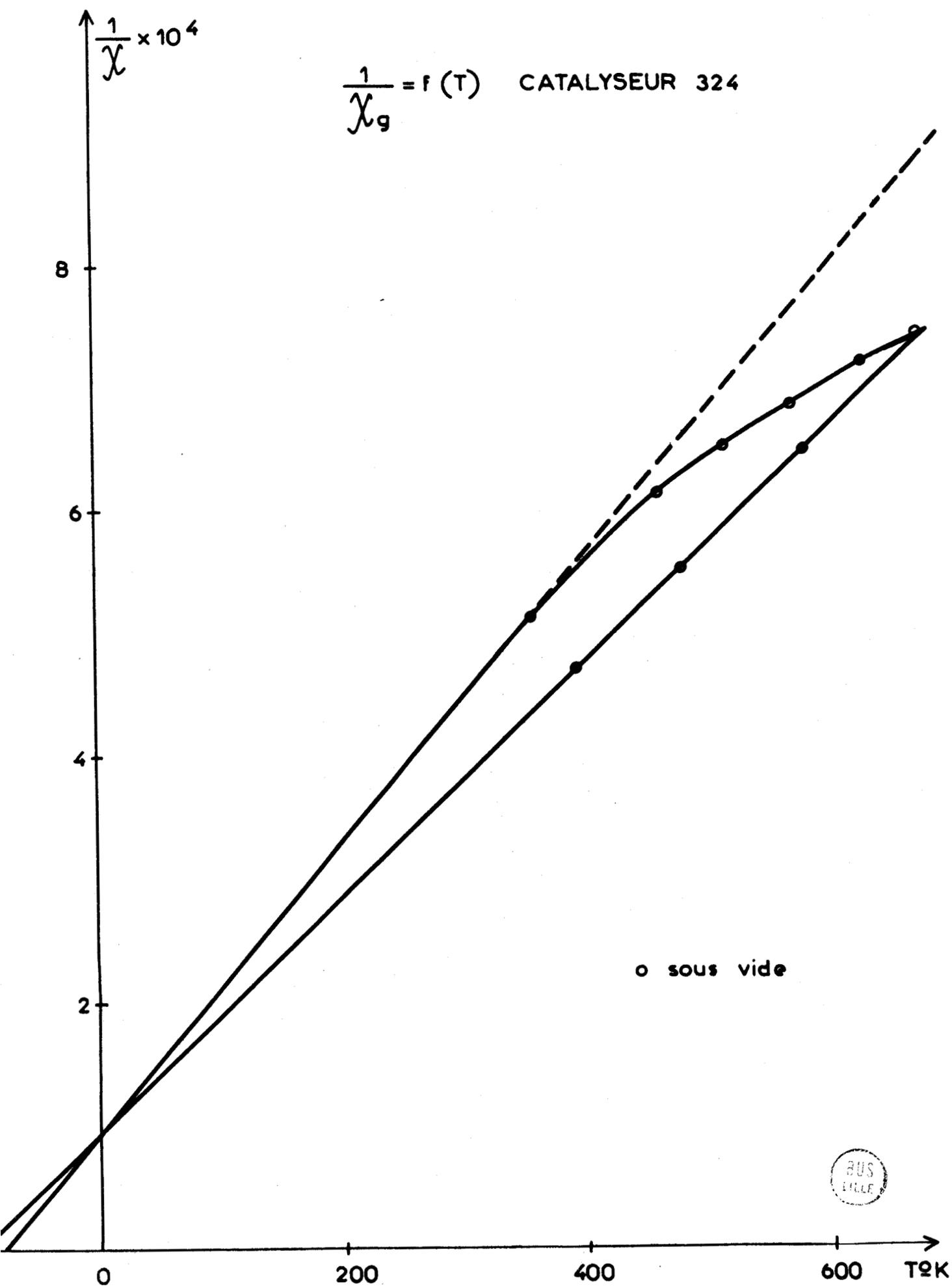


Fig 1.

Si on regarde maintenant les courbes obtenues en gravimétrie (fig. 16), c'est à dire l'évolution de la masse des catalyseurs en fonction de la température, on remarque que celles-ci peuvent se décomposer en deux parties. La première de 20 à 180°C traduit une désorption rapide. Elle se produit dans le domaine de température où nous avons observé la linéarité des points $\frac{1}{X}$ en fonction de T. Cette désorption, très variable suivant l'état initial des catalyseurs, n'affecte donc pas les propriétés magnétiques et nous l'attribuons à une élimination d'eau toujours présente malgré le dégazage préliminaire. La deuxième partie, de pente plus faible, se produit à 180°C; parallèlement à cette diminution de masse, on assiste à une augmentation du paramagnétisme des catalyseurs.

c) Interprétation et discussion :

La courbure observée sous vide ou sous oxygène pour des températures supérieures à 200°C traduit une augmentation du paramagnétisme des catalyseurs. Un tel comportement pour des corps paramagnétiques a été souvent observé et attribué à la présence d'impuretés diamagnétiques. Cette interprétation ne peut être retenue dans notre cas. En effet, s'il en était ainsi on devrait assister à une réversibilité totale des phénomènes en fonction de la température ce qui n'est pas le cas ici en particulier pour les mesures effectuées sous vide.

Il est plus logique d'attribuer ce phénomène à une augmentation du nombre des ions paramagnétiques Co^{++} due à une réduction partielle des ions Co^{+++} .

Nous pouvons afin de préciser le mécanisme de cette réduction, comparer à chaque température l'augmentation du nombre des ions Co^{++} et la masse perdue par le catalyseur en l'attribuant à un départ d'oxygène. Nous prendrons comme hypothèse le moment magnétique des ions Co^{+++} égal à 0 et le moment magnétique des ions Co^{++} en sites tétraédriques égal à $5 \mu_B$.

Effectuons le détail de ce calcul dans un cas particulier ; celui du catalyseur n° 325 sous vide ($M = 243,5$ $x = 0,37$).

Appelons x_{1T} la susceptibilité magnétique théorique (extrapolation à la température T de la droite de Curie trouvée à basse température) et x_{2T} la susceptibilité magnétique mesurée à la température T.

En admettant que la température de Curie n'est pas modifiée par les effets de surface, la susceptibilité magnétique est proportionnelle au nombre d'ions gramme Co^{2+} en sites tétraédriques par gramme de catalyseur, respectivement C_1 et C_2 avant et après réduction.

$$\frac{x_{2T} - x_{1T}}{x_{1T}} = \frac{C_2 - C_1}{C_1}$$

m en mg

$$m = f(t)$$

○ CATALYSEUR 324 sous O₂

△ CATALYSEUR 324 sous vide

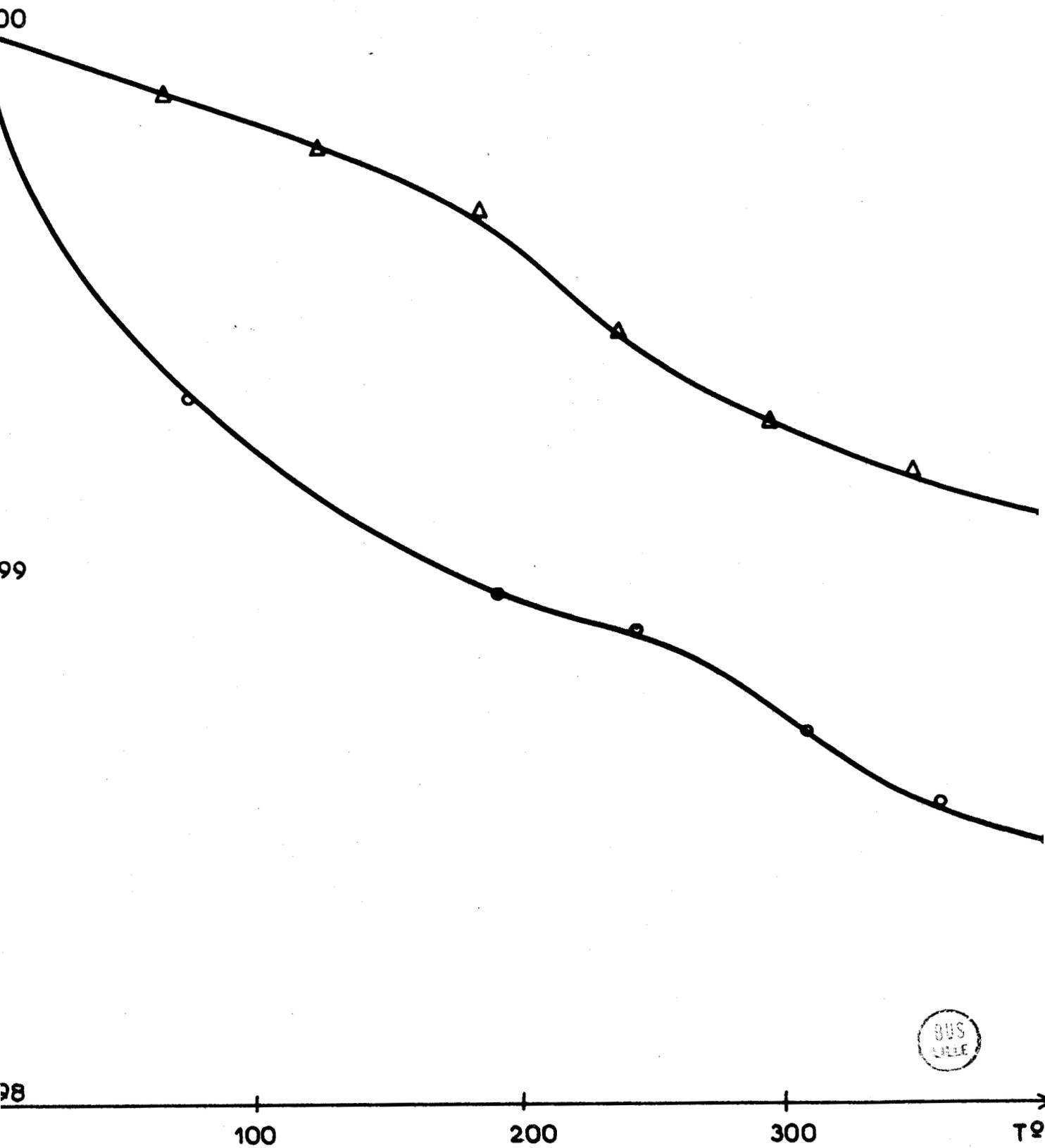


Fig 16

C_1 est connu et déterminé par dosage.

$$C_1 = \frac{1}{M} (1 - x) = \frac{1}{243,5} \times 0,63 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ ion g .}$$

Posons Δm_0 la perte de masse attribuée à un départ d'oxygène et comptée à partir de la température à laquelle la loi de Curie n'est apparamment plus vérifiée pour ce catalyseur.

T A B L E A U 2

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

T°C	T°K	$C_2 - C_1$ $\times 10^3 \text{ ion g}$	$\Delta m \cdot 10^3 \text{ g}$	$\Delta m \cdot 10^3 \text{ ion g}$
111	384	0	0	0
162	435	0,04	1	0,0625
197	470	0,14	3,7	0,232
222	495	0,24	6,8	0,425
268	541	0,34	9,15	0,572
288	561	0,39	10,05	0,628
322	595	0,44	10,85	0,678
357	630	0,5	11,40	0,712
394	667	0,53	11,80	0,738

La courbe $C_2 - C_1 f(\Delta m_0)$ est donnée dans la figure 17. Elle se compose d'une partie rectiligne de pente 0,6 suivie d'une partie courbe. La pente de la tangente à la partie courbe croît avec la température et atteint 1,6.

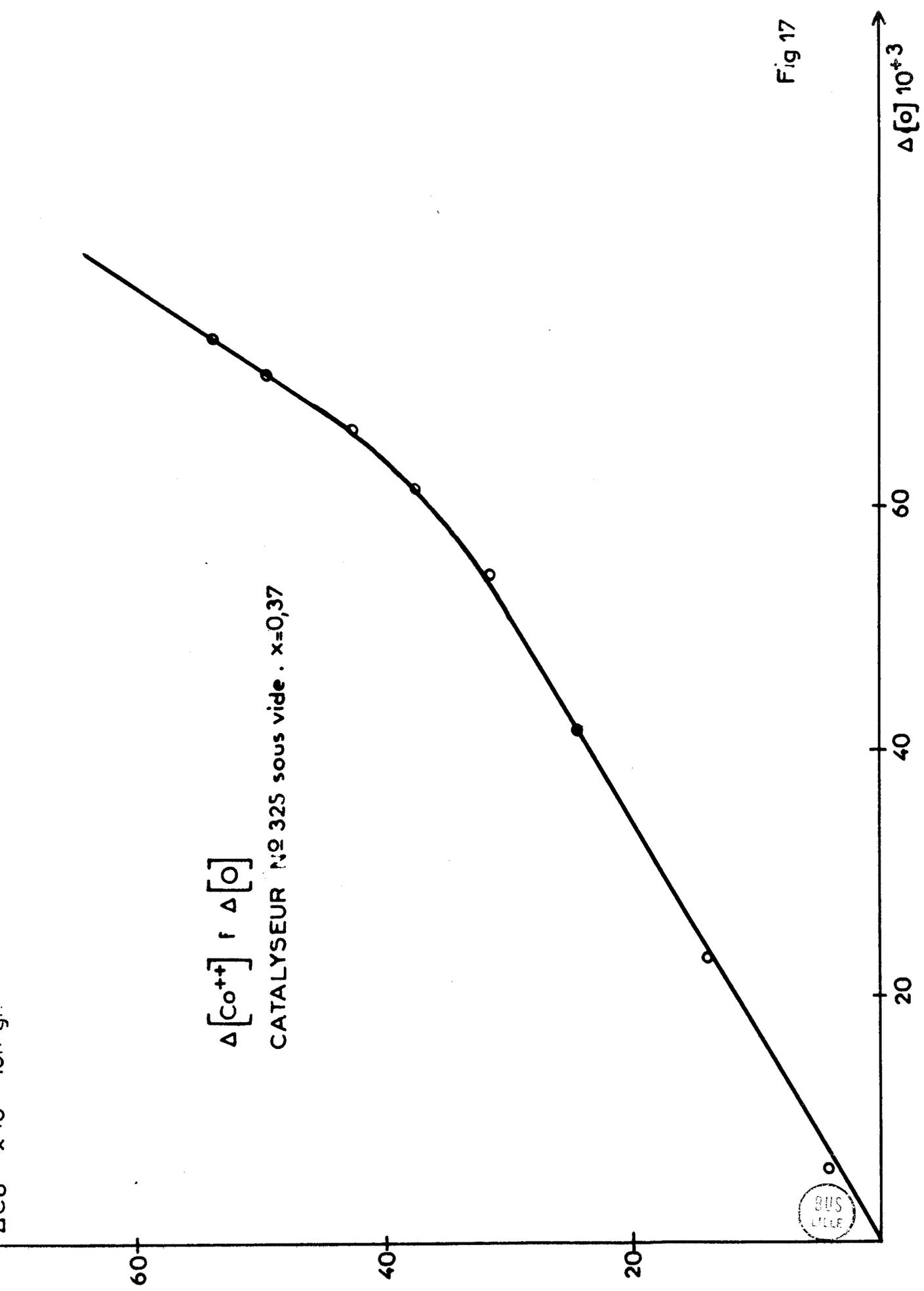
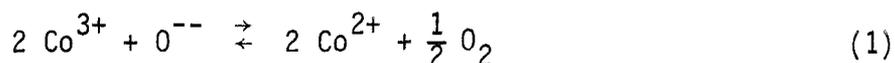


Fig 17

BUS
L'ÉLÉ

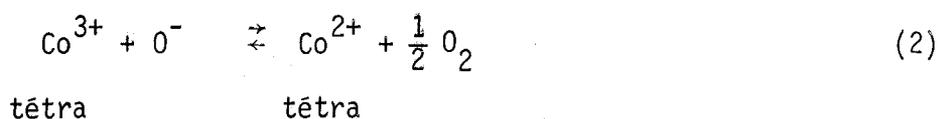
On peut penser que, dans la partie courbe, on passe à un phénomène de réduction de la forme (1)



correspondant au passage de la phase Co_3O_4 à la phase CoO . On devrait observer dans ce cas une droite de pente 2. On observe une courbe car, d'une part, le phénomène se substitue progressivement à un autre, d'autre part, l'hypothèse d'une seule température de Curie n'est qu'approximative comme nous le verrons plus loin.

La première demi droite de pente 0,6 nous incite à faire l'hypothèse de l'existence d'ions Co^{3+} en sites tétraédriques. On arrive en effet à rendre compte du résultat expérimental en prenant égal à $2,9 \mu_B$ le moment magnétique de tels ions. Cette valeur correspond à la valeur expérimentale (et théorique dans l'hypothèse des moments orbitaux bloqués) d'un ion possédant deux électrons célibataires (ref. 5).

On aboutit donc à un équilibre de la forme



qui fait intervenir des oxygènes chimisorbés en sites tétraédriques.

Les réactions (1) et (2) sont réversibles en présence d'oxygène et irréversibles en absence d'oxygène dans la phase gazeuse, ce qui explique les différences observées entre les mesures effectuées sous vide et sous oxygène.

Nous avons constaté que la pente expérimentale correspondant à l'équilibre (2) pouvait varier assez fortement d'un catalyseur à un autre. Les différences observées peuvent sans doute être attribuées à une mauvaise estimation de la masse d'oxygène perdue au cours de la réduction ; il est probable en effet qu'à 200°C et au-delà, des traces d'eau soient encore présentes au sein du catalyseur. Ces observations semblent bien coïncider avec le fait que dans tous les cas on constate que la quantité expérimentale Δm_0 est supérieure à la quantité Δm_0 théorique nécessaire pour garder une pente $C_2 - C_1 / \Delta m_0$ voisine de 0,6.

Les mesures effectuées en réadsorbant de l'oxygène entre 300 et 20°C sur un catalyseur partiellement réduit sous vide à 300°C , ne nous ont pas amené d'informations supplémentaires sur la nature exacte de la réaction (2). Il apparaît en effet que la réadsorption d'oxygène correspondante à ce mécanisme soit extrê-

mement lente et assez mal définie. Si donc l'existence d'un oxygène chimisorbé ou "incorporé" dans le réseau est quasi certaine, il est par contre très difficile de préciser davantage l'espèce chimisorbée; les calculs effectués semblent cependant en faveur de l'espèce O^- .

Lorsque l'on trace la courbe $C_2 - C_1$ (pour une température de $400^\circ C$) en fonction de la substitution en zinc x , on remarque que cette courbe (fig.18) présente la même allure que celle donnant la variation de l'activité intrinsèque du catalyseur en fonction de ce même paramètre (fig. 9), on retrouve en particulier un maximum pour $x = 0,37$.

Il semble donc que la plus grande activité observée pour le catalyseur présentant cette composition soit due à une plus grande réductibilité de celui-ci. Il faut cependant remarquer qu'en atmosphère d'oxygène, la quantité d'oxygène chimisorbée est nettement plus grande pour ce catalyseur que pour les autres.

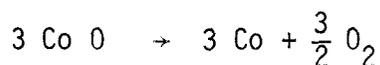
II - REDUCTION DES CATALYSEURS EN PRESENCE D'HYDROCARBURES -

Différentes manipulations effectuées soit sous courant gazeux butène + azote, soit sous azote après adsorption de butène à basse température nous ont montré que suivant les conditions expérimentales, on assiste à une réduction plus ou moins grande des catalyseurs.

Cette réduction est observable expérimentalement en gravimétrie (perte de masse) et en magnétisme où on constate une augmentation du paramagnétisme du catalyseur traduisant l'augmentation du nombre des ions Co^{2+} due à la réduction des ions Co^{3+} . (fig. 22, 23, 24).

Dans chaque cas, la réduction du catalyseur résulte d'une combustion du butène adsorbé ou présent dans la phase gazeuse avec production de CO_2 et H_2O . Dans le cas d'une réduction totale du catalyseur, on observe deux pics de CO_2 (dosage en continu par détecteur infrarouge), l'un à $250^\circ C$, l'autre vers $330^\circ C$, les aires de ces pics étant dans le rapport 3.

On peut rendre compte de ces phénomènes en considérant 2 réductions successives du catalyseur par le butène, ce dernier étant alors oxydé en CO_2



(le Co a été mis en évidence par RX).

○ VARIATION DE L'ACTIVITE
INTRINSEQUE DES OXYDES
DE COBALT SUBSTITUES
EN FONCTION DE LA TENEUR
EN ZINC

● VARIATION DE C_2-C_1
EN FONCTION DE LA
SUBSTITUTION EN ZINC

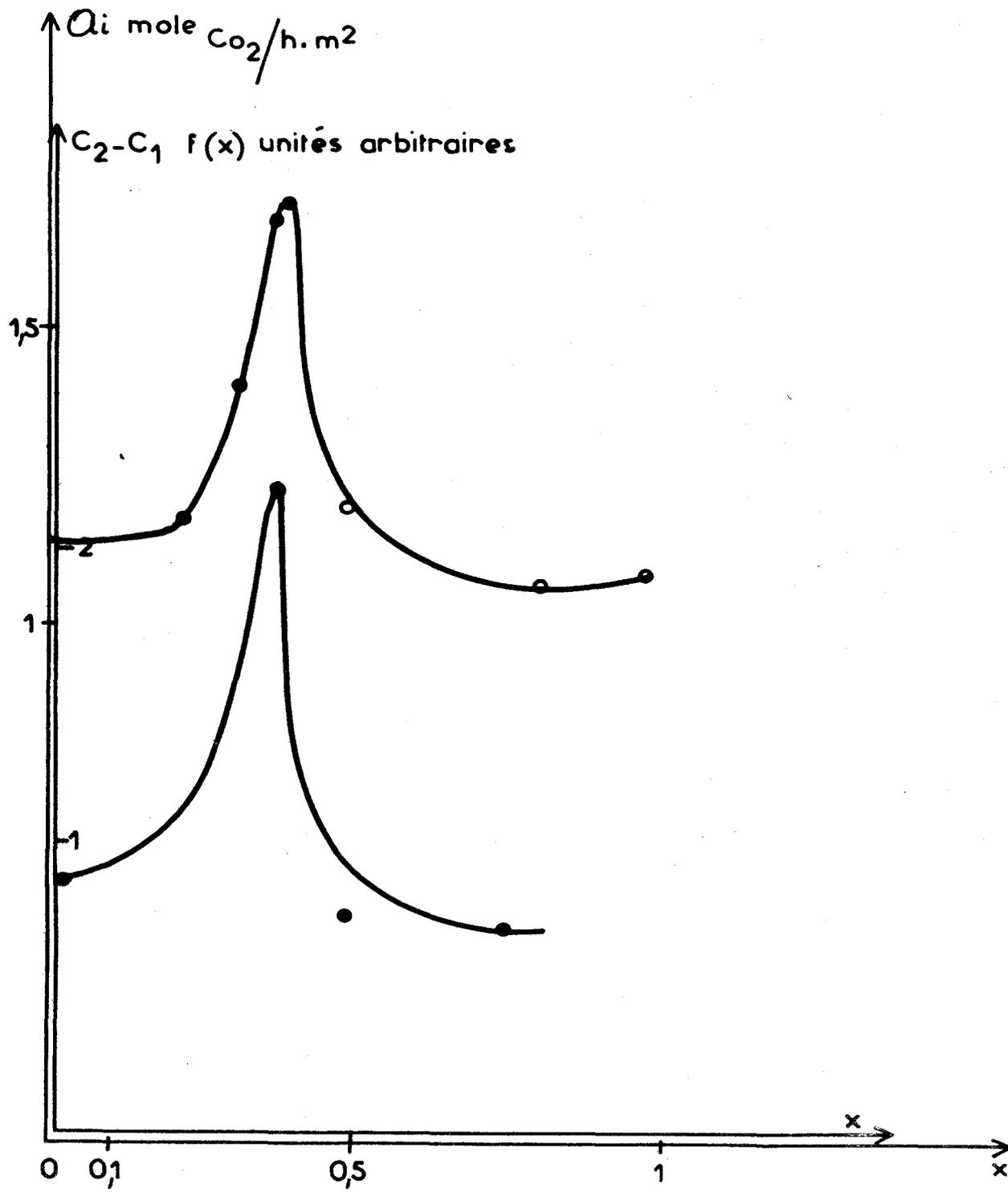


Fig 18



Les mesures de susceptibilité ont été faites dans des conditions telles que le catalyseur ne soit jamais réduit à l'état de Co métallique ; nous n'avons en effet jamais constaté l'apparition d'une phase ferromagnétique caractéristique du cobalt métallique.

Le but de ce paragraphe est d'établir un parallèle entre les mesures de susceptibilité et de gravimétrie en tenant compte du fait que lors de la réduction des catalyseurs, le butène qui réagit se transforme uniquement en CO_2 et H_2O .

Pour effectuer les calculs de susceptibilité, nous devons tenir compte de l'inhomogénéité croissante des catalyseurs au fur et à mesure de leur réduction. Deux phases sont alors à considérer : une phase spinelle correspondant au catalyseur de départ et une phase cubique face centrée correspondant au CoO apparaissant lors de la réduction. Les mesures effectuées par J.T. Richardson et L.W. Vernon (8) nous montrent que le moment magnétique du Co^{++} dans la phase CoO est identique à celui du Co^{++} dans la phase spinelle. Le point de Curie est par contre -280°K au lieu de -100°K . On peut alors calculer la quantité de CoO apparu lors de la réduction et comparer cette quantité avec la masse perdue au cours de la réduction.

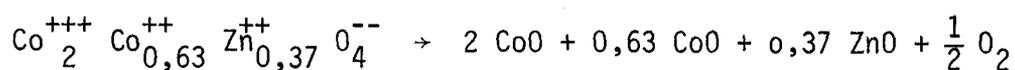
Effectuons ce calcul dans un cas particulier :

- . catalyseur employé n° 325 $x = 0,37$
- . mesure effectuée sous butène + azote (fig. 22)

Appelons x_1 la susceptibilité par gramme du catalyseur à 440°K (juste avant la réduction par l'hydrocarbure) et x_2 la susceptibilité à 580°K c'est à dire après réduction.

Soit x'_1 l'extrapolation de x_1 à 580°K (en nous servant de $\theta = -100^\circ\text{K}$).

La réduction du catalyseur s'opère suivant le modèle



pour 1 oxygène perdu on forme 2,63 CoO .

Au départ, on a pour un gramme de catalyseur $\frac{1}{243} \times 0,63 = 2,59 \cdot 10^{-3}$ ion gramme de Co^{++} (Co^{++} appartenant à la phase spinelle).

Expérimentalement, on trouve

$$\frac{x'_1}{x_2} = \frac{9,7}{15,9} = 0,61$$

(Les valeurs des susceptibilités étant données en unités arbitraires).

On peut écrire :

$$x_1' = K \frac{2,59}{1-\theta} 10^{-3} = K \times \frac{2,59}{680} 10^{-3}$$

Si on appelle x le nombre d'ion gramme d'oxygène perdu par le réseau au cours de la réduction, on trouve :

$$x_2 = K \left\{ \frac{2,63 x}{860} + \frac{2,59 10^{-3} - 0,63 x}{680} \right\}$$

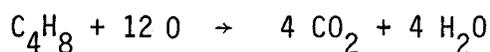
Dans cette formule, 2,63 x représente le nombre de Co^{++} apparu dans la structure cubique face centrée et $2,59 \times 10^{-3} - 0,63x$ le nombre de Co^{++} restant dans la phase spinelle.

En remplaçant on trouve :

$$x = 1,13 10^{-3} \text{ ion gramme}$$

La masse perdue dans ce cas particulier est 21,5 mg (masse ramenée à 1g de catalyseur).

L'oxydation du butène adsorbé se fait suivant le modèle



C'est à dire que la masse perdue par oxygène est 20,9. La quantité d'oxygène mesurée par gravimétrie est donc

$$x = \frac{21,5}{20,9} \cdot 10^{-3} = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ ion gramme}$$

ce qui est en bon accord avec la quantité calculée à partir des variations magnétiques.

Les calculs effectués dans deux autres cas donnent comme correspondance

x calculé par magnétisme	par gravimétrie
0,174 10^{-3}	0,32 10^{-3}
0,64 10^{-3}	0,85 10^{-3}

On doit remarquer que la correspondance est d'autant meilleure que la réduction du catalyseur est importante. On peut attribuer cela à la participation à l'oxydation du butène des O^- chimisorbés en sites tétraédriques. Le nombre de ces oxygènes chimisorbés étant limité, leur participation devient alors globale-

ment plus faible lorsque la réduction augmente. Une meilleure corrélation est aussi obtenue (calcul fait précédemment où $x = 1,13 \cdot 10^{-3}$ et $x' = 1,03 \cdot 10^{-3}$) en prétraitant le catalyseur sous vide à 400°C . On sait en effet que de telles conditions entraînent l'élimination de l'oxygène chimisorbé.

III - REOXYDATION DES CATALYSEURS -

Un passage d'oxygène sur les catalyseurs réduits à haute température sous butène + azote, conduit à une réoxydation rapide de ces catalyseurs. Cette réoxydation a été observée par magnétisme et par gravimétrie.

Un calcul similaire à celui qui a été développé précédemment donne une bonne corrélation entre les mesures de susceptibilité et celles de gravimétrie. Cette bonne concordance des résultats est due au fait qu'il n'y a pas ici participation de l'espèce oxygène chimisorbé. On a vu en effet que la réadsorption de cet oxygène chimisorbé était lente dans le domaine de température considéré.

Exemple 1 : (mesure correspondant à la figure 24) :

Expérimentalement on a $\frac{x_2}{x_1} = 0,87$.

Si on appelle x_1 la susceptibilité après réoxydation

et x_2 la susceptibilité avant réoxydation.

Soit x la quantité d'oxygène gagnée par le réseau et responsable de la variation de susceptibilité.

Si on calcule x en nous servant de x_1 et x_2 , on trouve

$$x = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ ion gramme}$$

alors qu'expérimentalement, par gravimétrie, on trouve

$$x = 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ ion gramme}$$

Exemple 2 : (fig. 23)

On trouve $\frac{x_2}{x_1} = 0,69$

ce qui donne

$$x = 0,74 \cdot 10^{-3} \text{ ion gramme}$$

par gravimétrie, on a

$$x = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ ion gramme}$$

IV - CONCLUSION. -

Dans ce chapitre nous avons tenté d'établir un parallèle quantitatif entre la variation de susceptibilité et l'état de réduction du catalyseur. La corrélation est plus ou moins bonne suivant qu'on s'adresse à des oxygènes chimisorbés (coordination des cations de surface mal définie) ou à des oxygènes du réseau qui conduisent au passage à deux phases cristallines Co_3O_4 et CoO .

--0000000--

F - ADSORPTION D'HYDROCARBURES

--0000000--

I - DESCRIPTION DES DIFFERENTES EXPERIENCES REALISEES -

Les catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ou $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ sont comme nous l'avons vu très actifs dans des réactions d'oxydation d'hydrocarbures. Au laboratoire, des mesures de cinétique sont effectuées pour les réactions d'oxydation du méthane et du butène (ref.9). Dans l'espoir d'avoir des informations complémentaires sur ces catalyseurs et sur les différentes étapes de la réaction catalytique, nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique en présence de mélanges réactionnels (oxygène + hydrocarbures) ou en présence d'hydrocarbures seuls en pression partielle faible (dilution dans l'azote).

Dans ce chapitre, nous nous efforcerons de rendre compte d'observations qualitatives et nous serons obligés pour cela de préciser les conditions opératoires de ces mesures.

a) Mesures en présence de mélanges hydrocarbures-oxygène :

Les mesures ont été conduites en présence de mélanges réactionnels identiques à ceux utilisés pour les études de cinétique.

C'est à dire 96 % oxygène + 4 % méthane
 98,3% air + 1,7 % butène

Les pressions partielles d'hydrocarbures indiquées sont en fait celles qui correspondent au seuil d'inflammabilité de ces hydrocarbures dans les mélanges considérés.

Les mesures ont été effectuées sur le catalyseur n° 325 qui présente une substitution en zinc égale à 0,37 et dont l'activité intrinsèque est maximale aussi bien pour l'oxydation du méthane que pour celle du butène 1.

1° - Mesures gravimétriques :

L'allure des courbes obtenues en gravimétrie sous mélange réactionnel est donnée dans la figure 19. Pour le mélange oxygène + méthane, on remarque que la courbe est sensiblement la même que celle obtenue sous oxygène seul ; on peut donc dire que le méthane ne s'adsorbe pas ou très peu à la surface des catalyseurs. Par contre pour les mesures faites sous mélange air + butène, on constate que dès 20 à 30°C on a une adsorption de butène, la quantité observée étant maximale à 170°C. A 190°C on assiste à une brusque désorption des produits d'oxydation du butène (CO₂ et butadiène).

L'oxydation du butène de la phase gazeuse est alors complète de sorte que l'état du catalyseur est le même que si l'oxygène était seul.

2° - Mesures de susceptibilité :

La courbe de variation de $\frac{1}{x_g}$, f(T) obtenue avec le mélange méthane + oxygène est identique à celle obtenue sous oxygène. Elle n'en diffère que très faiblement pour les hautes températures. (fig. 20).

Pour les mesures faites sous butène + air, parallèlement à l'adsorption constatée par gravimétrie on assiste à une augmentation du paramagnétisme des catalyseurs (fig. 20). A 20°C, température pour laquelle l'adsorption est faible, la susceptibilité est à peu près identique à celle que nous avons trouvée sous oxygène. A 190°C, après la désorption la courbe rejoint celle observée sous oxygène et reste voisine de cette dernière jusqu'à 400°C.

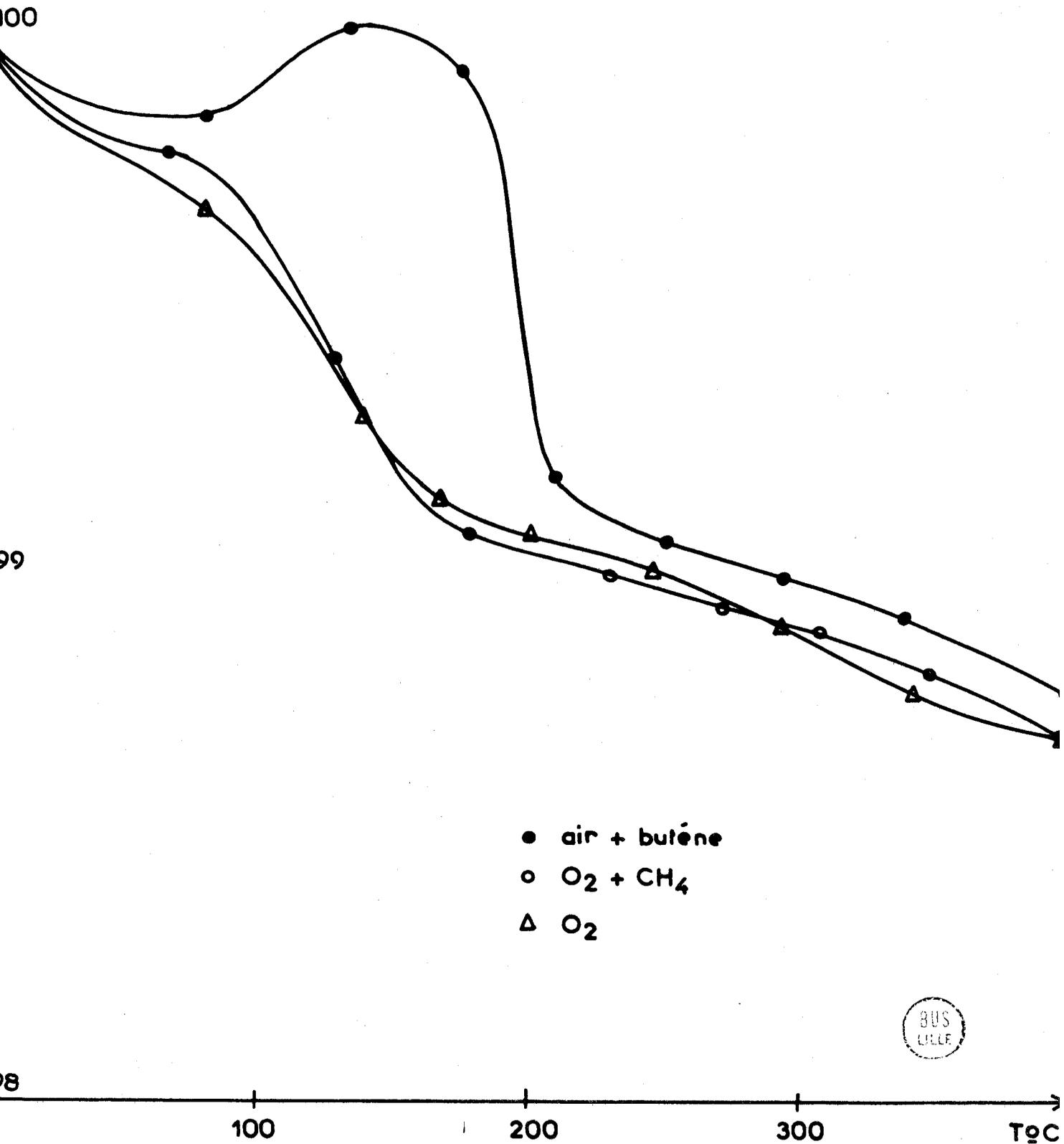
3° - Mesures chromatographiques :

Des mesures chromatographiques ont été effectuées dans des conditions de travail similaires. Dans un réacteur tubulaire contenant environ 500 mg de catalyseur, on introduit le mélange gazeux à débit constant (10 l/h). Les produits sont séparés chromatographiquement et détectés par catharomètre (CO₂) ou par F.I.D. (produits organiques). On constate qu'à des températures relativement basses (150 - 160°C), on détecte à la sortie du réacteur, en plus du butène qui n'a pas réagi, du CO₂ et du butadiène. Les proportions de ces produits sont délicates à déterminer et très variables en fonction de la température. Pour des températures supérieures à 200 - 220°C, tout le butène réagit, on détecte alors, à la sortie du réacteur, uniquement du CO₂ et du butadiène.

m. en mg.

CATALYSEUR 325 (x=0,37)

$$m = f(t)$$



- air + butène
- $O_2 + CH_4$
- △ O_2



Fig 19

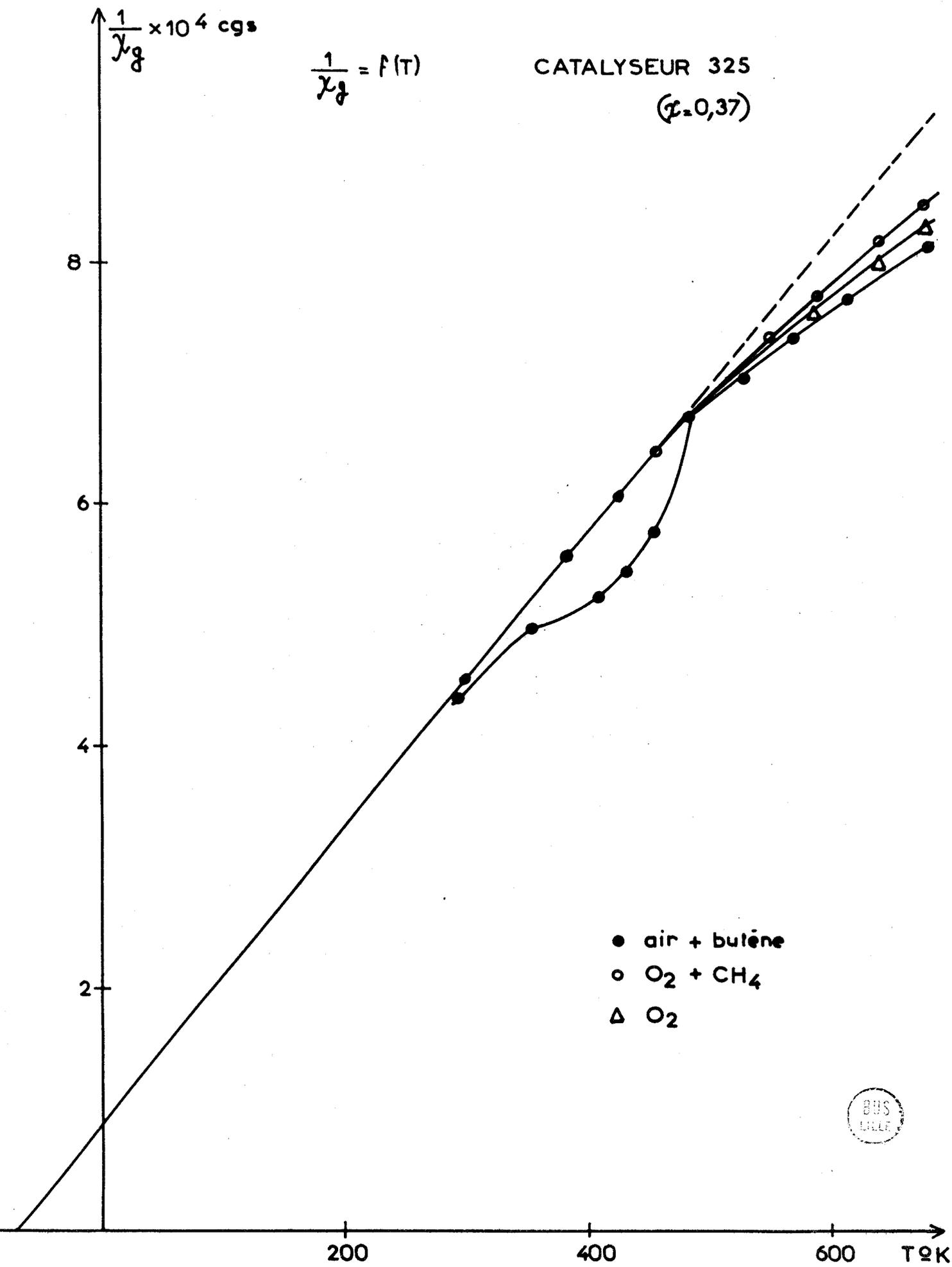


Fig 20

b) Mesures en présence d'hydrocarbures seuls :

1° - Butène :

Sur un catalyseur prétraité pendant 3 à 4 heures sous azote à 180°C (stabilisation de la masse par élimination de l'eau adsorbée), on observe une faible adsorption de butène à température ambiante qui provoque une variation de paramagnétisme du catalyseur (fig. 21). Lorsque la température augmente on assiste à la désorption d'une partie de la masse adsorbée. Ainsi à 70°C, il reste environ $\frac{1}{3}$ de la quantité adsorbée contrairement aux mesures faites sous butène + oxygène où la masse adsorbée augmentait jusque 170°C.

Si on augmente la température en gardant le mélange butène + azote, on n'assiste plus à 190°C à une diminution du paramagnétisme comme on l'avait noté sous butène + Oxygène, mais par contre vers 230°C - 250°C, une brusque perte de poids accompagnée d'une brutale augmentation de paramagnétisme du catalyseur traduisent une réduction importante de ce dernier (fig. 22), cette réduction pouvant aller comme nous l'avons vu jusqu'au cobalt métallique. Par analyse chromatographique, on détecte du butadiène dès 150°C en plus du butène qui n'a pas réagi, le CO₂ n'apparaissant qu'à des températures supérieures.

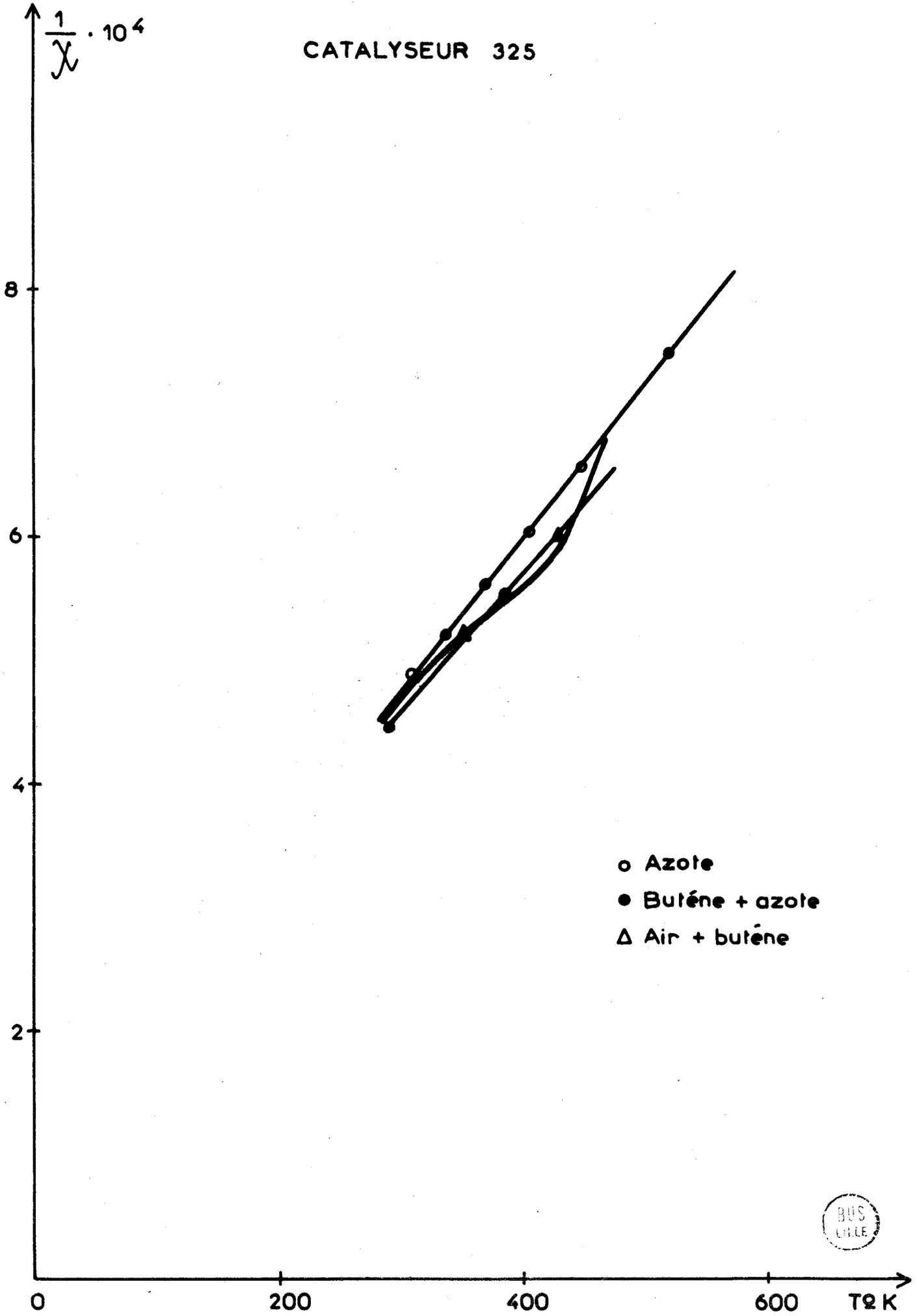
Si, au lieu de monter la température de l'échantillon en présence du mélange azote + butène, on élimine de dernier gaz à 120°C après adsorption sur le catalyseur on constate, en augmentant la température sous azote, une réduction partielle du catalyseur à 250°C (fig. 23, 24). Une certaine quantité de butène reste donc adsorbée sur le catalyseur pour réagir à cette température.

Des mesures chromatographiques adoptant le même mode opératoire donnent des résultats similaires. Lorsque après avoir adsorbé du butène on élimine ce gaz à 120°C par de l'azote, une augmentation progressive de la température fait apparaître à 250°C un pic de CO₂. Nous avons vérifié que, si la phase d'adsorption de butène se faisait en présence d'oxygène, les résultats étaient qualitativement inchangés, seule la masse adsorbée est dans ce cas plus importante.

2° - Mesures sous butadiène :

Des mesures sous butadiène ont été effectuées sur le catalyseur Co₃O₄ et sur le catalyseur n° 325. On remarque qu'en absence d'oxygène on observe, en même temps qu'une adsorption importante de butadiène, une augmentation du magnétisme du catalyseur. A 70 - 80°C, on élimine environ $\frac{1}{3}$ de la quantité adsorbée. Lorsque l'on purge à 120°C, le butadiène présent dans la phase gazeuse et que l'on monte la température sous azote U, on observe à 250°C une réduction du catalyseur par le butadiène encore présent à la surface. (fig. 25).

CATALYSEUR 325



- Azote
- Butène + azote
- △ Air + butène



Fig 21

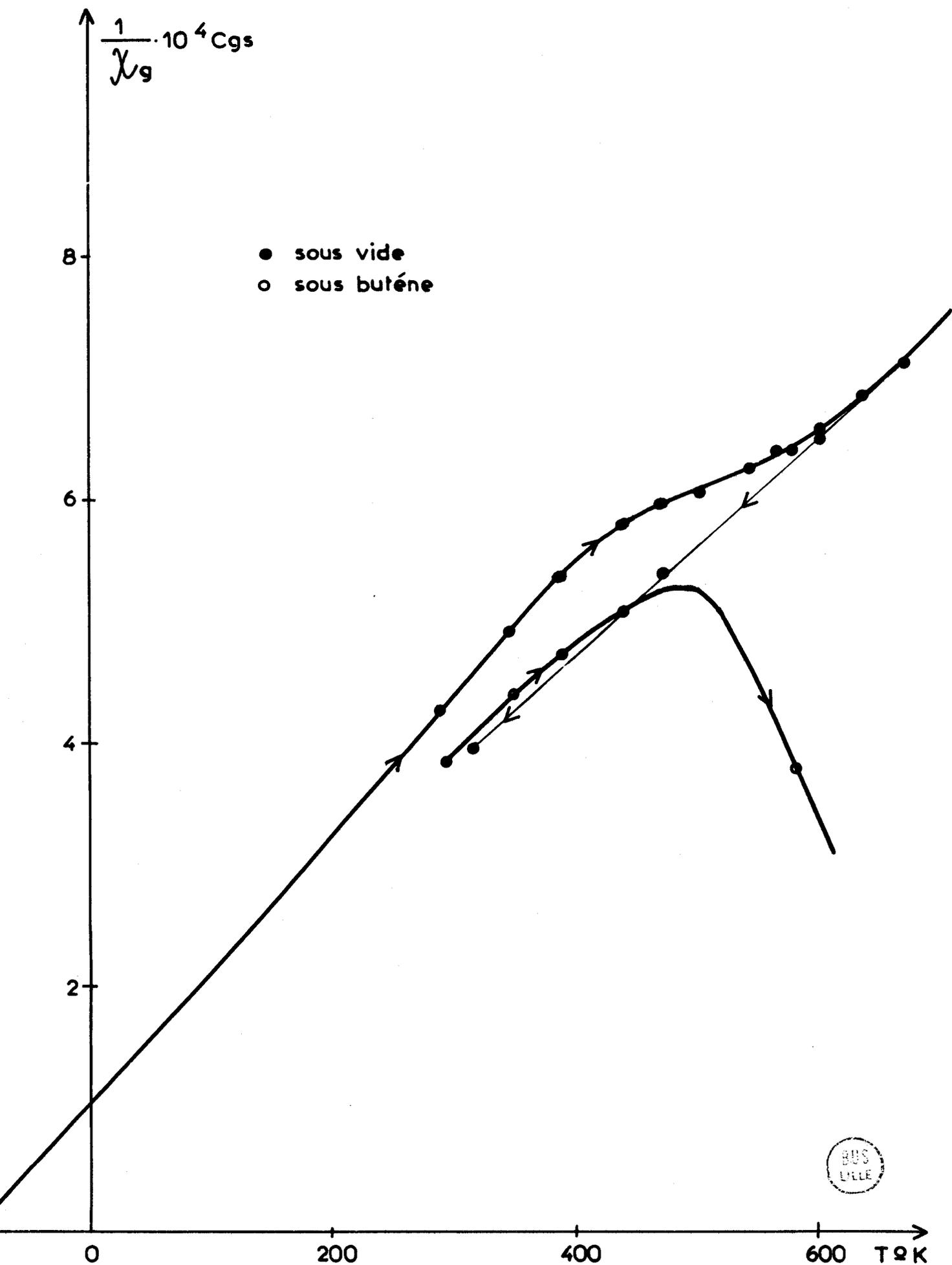


Fig 22

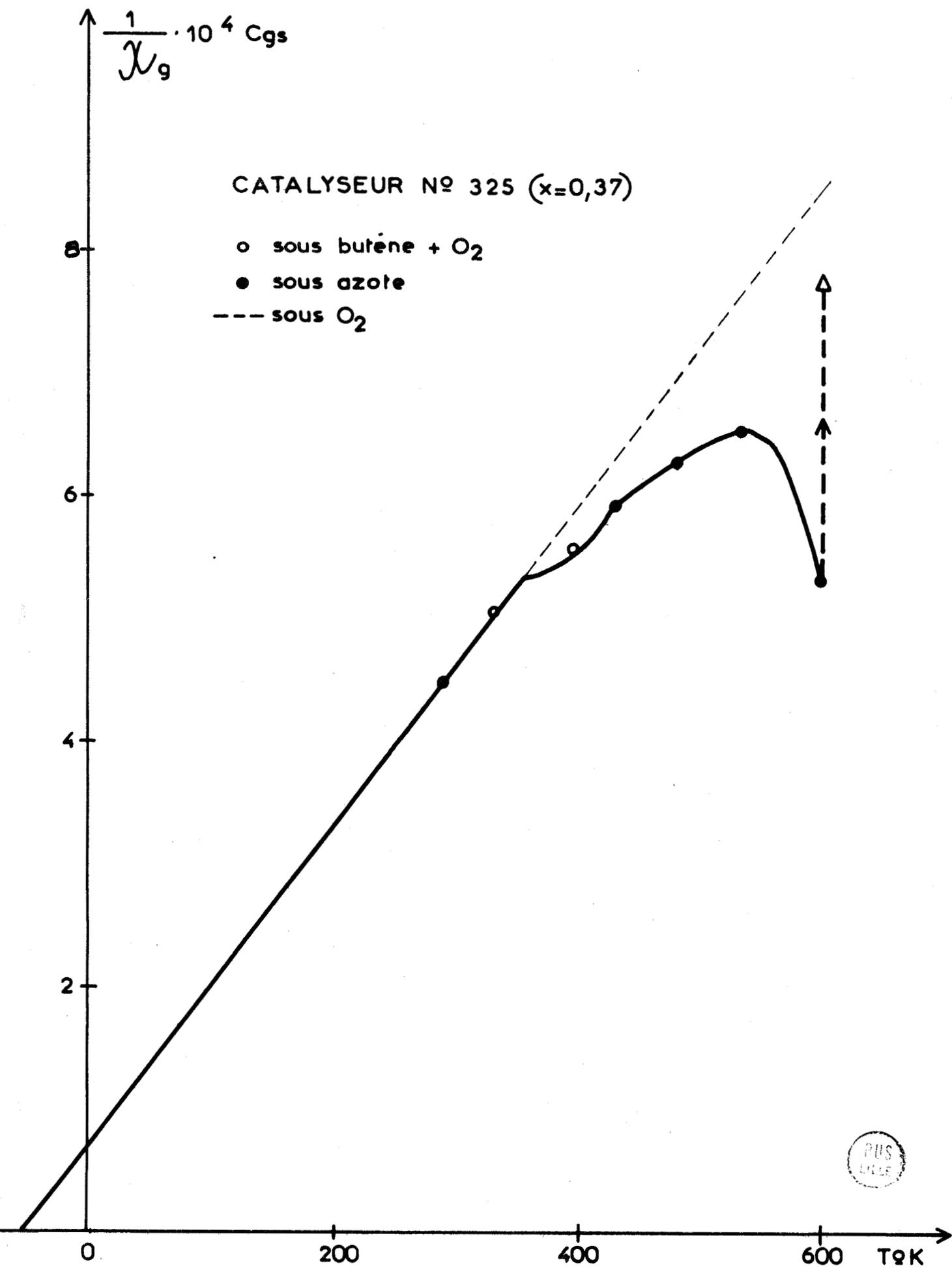
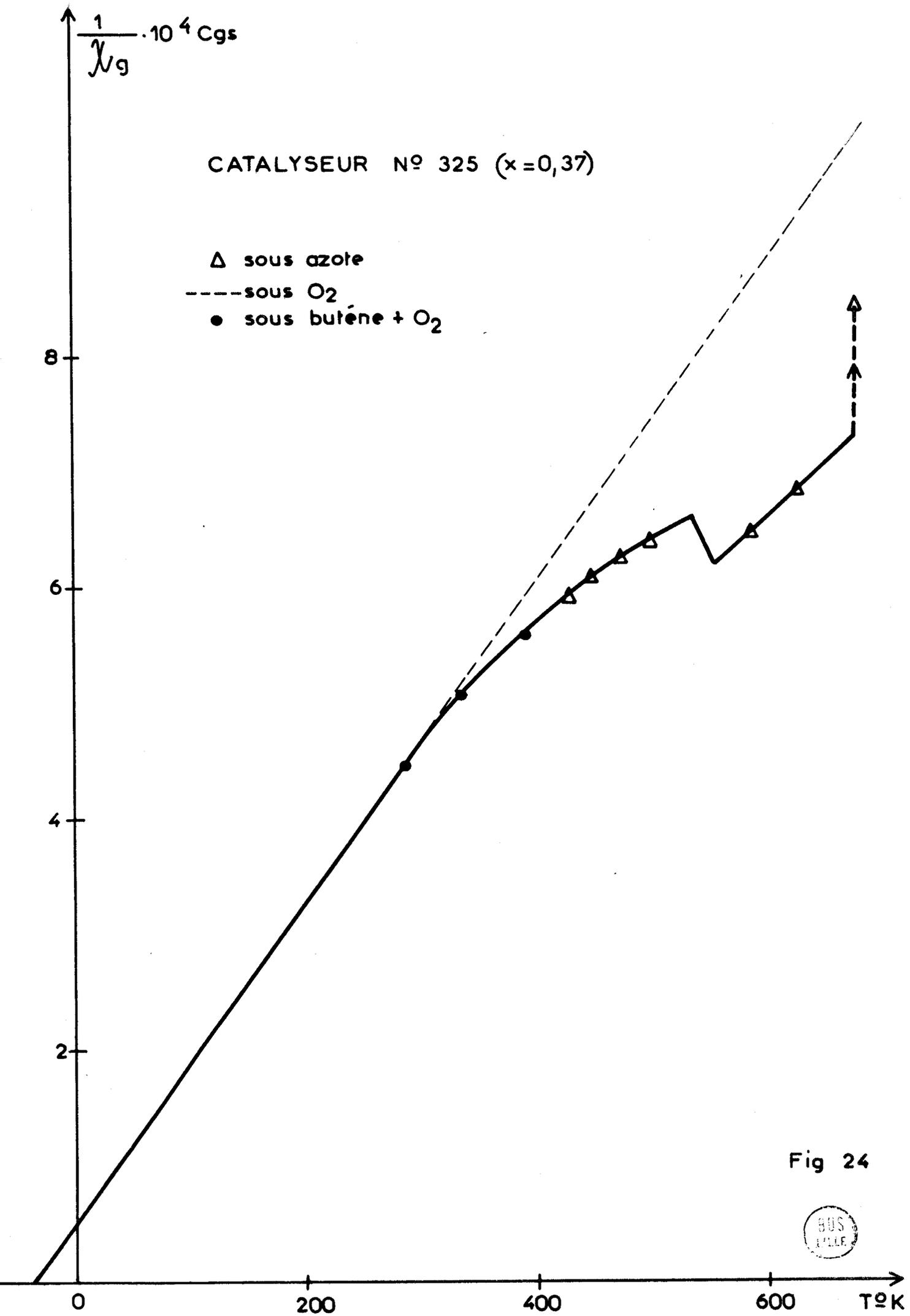


Fig 23



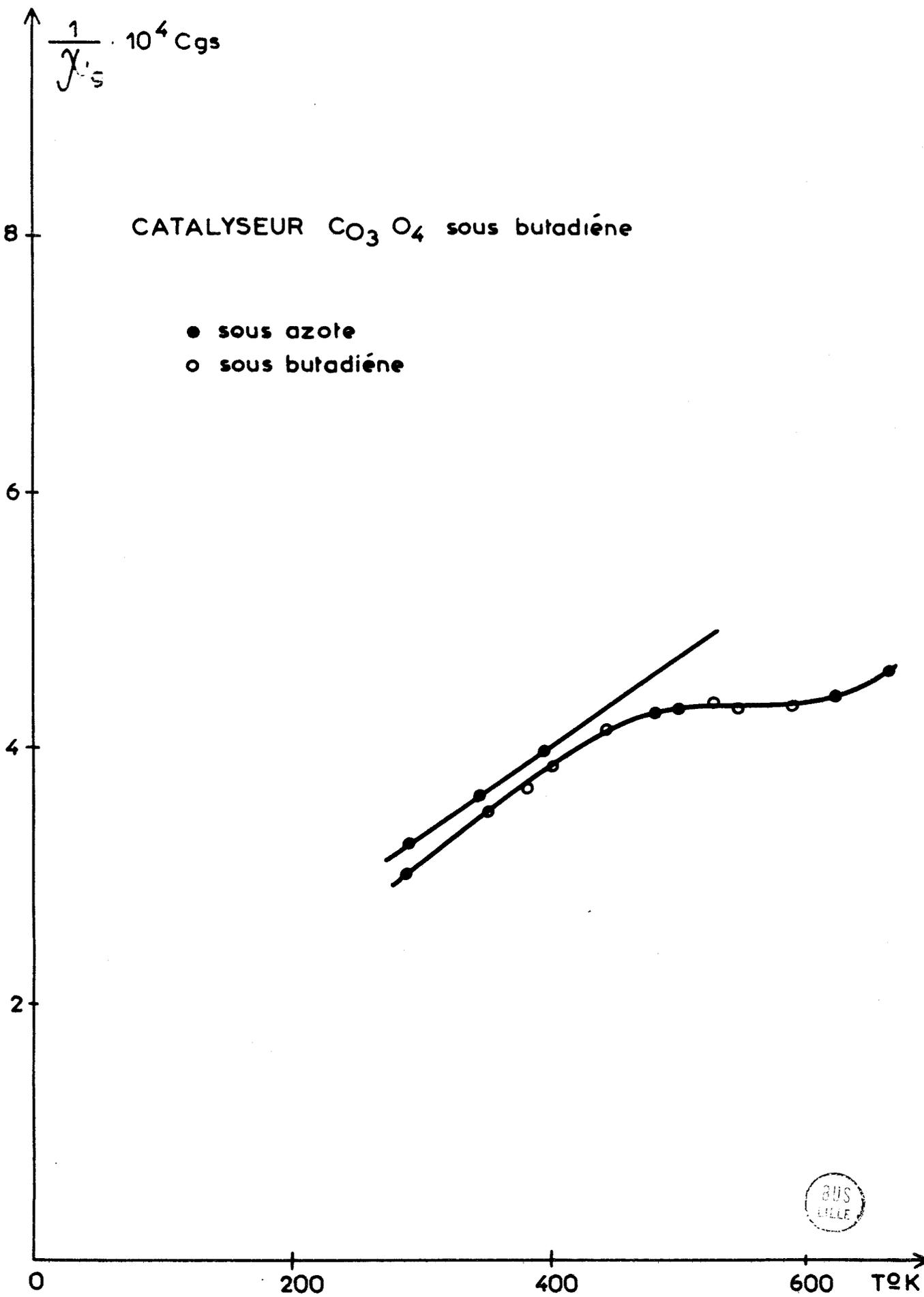


Fig 25

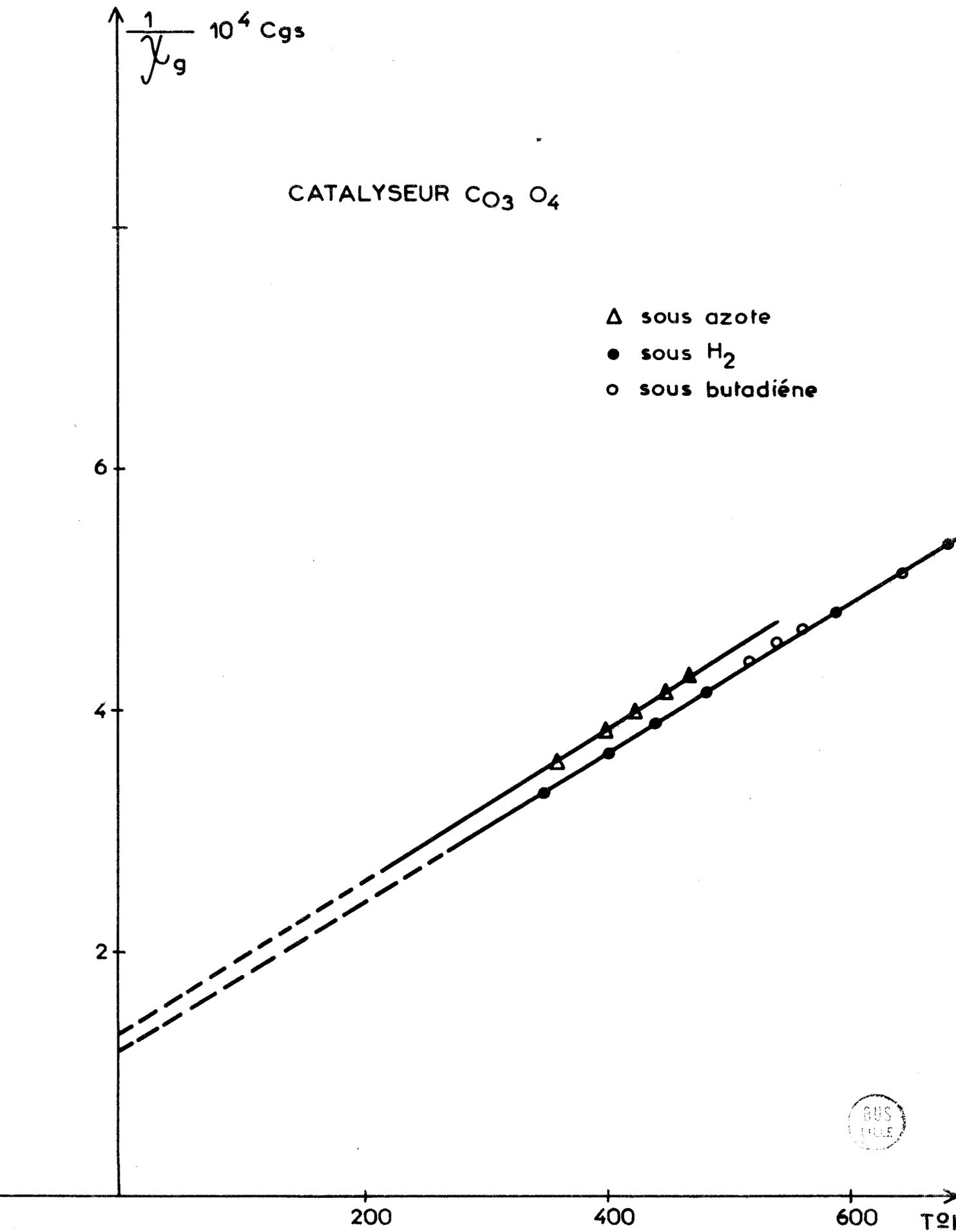


Fig 26

b) Comparaison de mesures cinétiques, gravimétriques et magnétiques :

J.F. Bailly-Lacresse (10), A. D'Huysser (11) et G. Honoré (12) ont étudié la cinétique d'oxydation du méthane, du butène et du butadiène en CO_2 . Les ordres par rapport aux différents réactifs sont indiqués dans le tableau IV. L'absence d'adsorption du méthane, mise en évidence par gravimétrie, implique bien ordre élevé par rapport à ce gaz. Par contre, dans le cas du butadiène et du butène, la forte adsorption accompagnée d'une réduction du catalyseur entraîne un ordre nul ou négatif par rapport aux hydrocarbures et de 0,5 ou plus par rapport à l'oxygène. De plus, lors de l'oxydation du méthane, des mesures cinétiques effectuées sur du Co_3O_4 pur ou substitué par les ions Al^{+++} ou Zn^{++} , ont montré que les sites actifs étaient les Co^{+++} en sites B (9). L'adsorption du butène ou du butadiène s'accompagne d'une variation de la susceptibilité magnétique également compatible avec une réduction des Co^{3+} dans les sites B. Dans le cas de l'hydrogène, le phénomène est identique mais la masse adsorbée n'a pu être déterminée avec l'appareillage dont nous disposions.

T A B L E A U IV

HYDROCARBURES	ORDRE/ HYDROGENE	ORDRE/ O_2	VARIATION GRAVIMETRIQUE	VARIATION MAGNETIQUE
Méthane	0,9	0,2	non adsorbé	nulle
Butène	0	0,5	fortement adsorbé	réduction du catalyseur
Butadiène	0	0,5	très fortement adsorbé	réduction du catalyseur

c) Influence de l'oxygène sur l'adsorption du butène :

En présence d'un mélange butène O_2 une adsorption importante a été mise en évidence par gravimétrie. Elle s'accompagne d'une variation de la susceptibilité magnétique comparable à celle observée sous butène seul (fig. 21). Lorsque les réactifs sont éliminés de la phase gazeuse à 120° et que la température est augmentée progressivement, on observe à $250^\circ C$ une réduction du catalyseur comparable dans les deux cas. Ceci suggère qu'une partie du butène est adsorbée sous la même forme que sous oxygène. Dans ces conditions il est vraisemblable que l'oxygène lorsqu'il est présent donne avec le butène du CO_2 et de l'eau qui restent adsorbés à faible température et se désorbent progressivement lorsque la température croît. Ce phénomène a été confirmé par chromatographie (apparition plus rapide du CO_2 lorsque l'oxygène est présent dans la phase initiale d'adsorption).

d) Influence de l'hydrogène sur l'adsorption du butadiène :

Dans le cas de l'adsorption d'oléfines sur Co_3O_4 , Ozaki (13) propose deux complexes π A et B susceptibles de se former. Il est admis que le complexe de type A impose une certaine rétrodonation de la part de l'ion métallique et sa stabilité décroît avec le nombre de carbone de l'oléfine. Par contre, le complexe B résulte d'une donation d'électrons de l'oléfine au solide celui-ci jouant le rôle d'accepteur. L'interaction entre l'oléfine et la surface du solide se fait par l'intermédiaire d'ions oxygène et bien qu'il n'y ait pas d'interaction directe entre l'oléfine et l'ion métallique il est évident que le pouvoir accepteur de la surface dépendra de l'électronégativité de cet ion. La stabilité de ce complexe croît avec le nombre de carbone de l'oléfine.

Dans notre cas, nous pensons qu'il s'agit d'une adsorption de type B pour trois raisons :

- α) Les mesures d'oxydation compétitive de différentes oléfines effectuées par Lancrenon (14) montrent que la force d'adsorption croît avec le nombre de carbone de l'oléfine.
- β) Les mesures de susceptibilité magnétique sont compatibles avec une réduction de $2 Co^{3+}$ en $2 Co^{2+}$ lors de l'adsorption d'une molécule d'oléfine. L'hydrogène produit un effet similaire mais dans ce cas la quantité adsorbée n'a pu être déterminée.
- γ) Ozaki et Coll. (13) n'observent pas d'adsorption du type B sur leur Co_3O_4 qui est prétraité sous H_2 à température ambiante. Les mesures que nous avons effectuées confirment ce fait puisque l'hydrogène mobilise les sites d'adsorption du butadiène.

Il semble que l'adsorption de type A n'intervienne que sur des catalyseurs prétraités sous vide ou sous un gaz réducteur à haute température. Nos propres catalyseurs étant toujours en présence d'un fort excès d'oxygène ne présentent pas ce type d'adsorption.

--0000000--

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

--○○○○○○○○--

La première étape de notre travail a été la conception et la réalisation d'un appareillage permettant de mesurer en atmosphère contrôlée la susceptibilité magnétique de corps paramagnétiques. Une étude systématique appliquée aux oxydes de cobalt purs (Co_3O_4) ou substitués par du zinc ou de l'aluminium nous a permis de vérifier que la structure spinelle normale était conservée au cours de ces différentes substitutions; les ions Zn^{2+} remplaçant les ions Co^{2+} en sites tétraédriques alors que les ions Al^{3+} se substituent aux ions Co^{3+} en sites octaédriques.

La mesure de susceptibilité d'échantillons traités sous vide ou sous oxygène à température élevée nous a permis de mettre en évidence deux types d'oxygène : l'un correspond à un O^{2-} du réseau dont le départ favorise le passage de la phase Co_3O_4 à la phase CoO , l'autre étant sans doute un O^- chimisorbé en sites tétraédriques.

La suite de l'étude a été principalement axée sur la détermination des forces d'adsorption de divers hydrocarbures et des complexes de transfert de charge formés. Des corrélations ont pu être établies entre nos résultats et des mesures de cinétique. En accord avec Ozaki (13) nous avons pu conclure, dans le cas des oléfines, la formation d'un complexe π avec transfert de deux électrons de l'oléfine vers le solide.

Les mesures de susceptibilité magnétique nous ont donc permis de préciser la structure de spinelles à base de cobalt et d'aborder les phénomènes d'interaction hydrocarbures-solide. Toutefois, certaines hypothèses proposées devront être vérifiées par d'autres techniques physicochimiques, en particulier mesures de conductivité et de potentiel de contact.

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

--=oooOooo=-

- (1) SELWOOD
Magnetochemistry
- (2) J. HARDY
Travaux non publiés
- (3) J.F. BAILLY-LACRESSE
Thèse Doct. Ing., Lille 1967
- (4) COSSEE
Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, T. 75, p. 1089, 1956
- (5) MICHEL
Phénomènes magnétiques et structure
- (6) EARNSHAW
Introduction to Magnetochemistry
- (7) VON WILHELM KLEMM
Magnetochemische Untersuchungen
- (8) J.T. RICHARDSON, L.W. VERNON
The Journal of Physical Chemistry 62, 1958, n° 10
- (9) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ
et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. p 1073, 1969
- (10) J.F. BAILLY-LACRESSE
Thèse Doct. Ing. Lille 1967
- (11) A. D'HUYSSER
Thèse de 3ème cycle Lille 1968

- (12) G. HONORE
Thèse de 3ème cycle, Lille 1969
- (13) OZAKI
Journal of Catalysis 23, 281-285, 1971
- (14) B. LANCRENON
Thèse de 3ème cycle en préparation.

--0000000--

