

5376
972
92

THÈSE

50376
1972
92

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

**POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR 3^{ème} CYCLE**

par

Gérard DECHY
Maitre ès Sciences

OPTIMISATION DES PROPRIETES TEXTURALES DE TiO_2
INFLUENCE SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE



Soutenu le 13 Septembre 1972, devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT

Président

J.M. LEROY

P. DEVRAINNE

Examineurs

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

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, MM. LIEBAERT, MARTINO-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,
Directeur de l'Institut de Biologie
maritime et régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle - Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité - Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie Animale Amiens
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN René	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Mlle LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Mlle MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MANBRINI Jean	Biologie
M. MERIAUX Emile	Sciences de la terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
M. OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique

Me RENVERSEZ Françoise
M. ROUSSEAU Jean-Paul
M. SALMER Georges
M. SEGUIER Guy
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SMET Pierre
M. SOMME Jean
M^{le} SPIK Geneviève
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WATERLOT Michel

Sciences Economiques et Sociales
Physiologie Animale
Radio Electricité Electronique
Electronique
Psychologie
Chimie
Physique
Géographie
Chimie Biologique
Sciences Appliquées
Sciences Economiques et Sociales
Chimie Physique
Génie Mécanique
Géologie

A Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE

Directeur de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE LILLE

A Monsieur J.M. LEROY

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

Témoignage de ma respectueuse gratitude

A la mémoire de ma mère

A ma femme

Pour son soutien constant

Témoignage de mon affection

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

Nous remercions Monsieur le Professeur G. TRIDOT de nous avoir accueilli au Centre de Recherches et nous lui exprimons notre profonde gratitude.

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

Monsieur P. DEVRAINNE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, a bien voulu faire partie du Jury de cette thèse. Nous le prions d'accepter ici l'expression de nos profonds remerciements.

Monsieur H. BAUSSART nous a fait profiter de son expérience et de ses fréquents conseils. Il nous a épargné de nombreux faux pas. Nous garderons de lui le meilleur souvenir.

La première partie de ce mémoire a été réalisée conjointement avec Monsieur LE NAGUER. Son esprit d'équipe et sa bonne humeur ont rendu le travail plus agréable. Nous l'assurons ici de notre fidèle amitié.

Monsieur P. TIMMERMAN a réalisé les expériences au réacteur dynamique différentiel avec beaucoup de soin. Nous l'en remercions bien vivement.

Tous mes camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Monsieur O. DRUON a réalisé la cellule IR avec beaucoup de compétence et de gentillesse. Nous l'en remercions bien vivement.

Madame ESCHENBRENNER, Messieurs GASPARD et BENOIT ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Qu'ils en soient remerciés.

Ces recherches ont pour but l'optimisation des propriétés texturales du dioxyde de titane. Elles entrent dans le cadre d'une étude générale. Les travaux menés conjointement par D. LE MAGUER (*) porteront plus spécialement sur le "dopage" de TiO_2 .

Le dioxyde de titane a reçu de nombreuses applications dans l'industrie où il est notamment employé comme pigment.

Comme catalyseur, il est rarement employé seul mais il entre dans la composition de nombreux mélanges, en compagnie d'oxydes tels que WO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 qui constituent les catalyseurs de déshydratation des alcools.

De récents travaux (1), effectués à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, ont montré qu'après irradiation, le dioxyde de titane permet de catalyser l'oxydation ménagée des hydrocarbures aliphatiques.

Le présent travail a tout d'abord consisté à rechercher les conditions de préparation qui permettent d'accéder facilement à la cryodessiccation. Nous avons ensuite tenté d'optimiser les paramètres des différentes phases de la lyophilisation afin d'obtenir un solide poreux de surface spécifique maximale.

Une étude physico-chimique des produits ainsi préparés a permis de définir la morphologie des échantillons synthétisés.

Une sélection des divers spécimens a été opérée au microréacteur pulsé, dans la réaction d'oxydation totale de l'éthylène.

Une approche de la cinétique de réaction a été tentée sur l'échantillon présentant l'activité catalytique optimale.

Le mécanisme d'adsorption des gaz partenaires à la surface du catalyseur est étudié par microgravimétrie, résonance paramagnétique électronique et spectroscopie infrarouge.

Cette dernière technique a été spécialement aménagée pour examiner "in situ" les catalyseurs dans les conditions de réaction.

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

CHAPITRE I : PREPARATION DU CATALYSEUR - ETUDE TEXTURALE DES ECHANTILLONS

- 1 - Choix des produits de départ
- 2 - Hydrolyse de $TiCl_4$
- 3 - Lyophilisation
- 4 - Etude physicochimique

CHAPITRE II : ACTIVITE CATALYTIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS

- 1 - Choix de la réaction test
- 2 - Appareillage
- 3 - Résultats

CHAPITRE III : APPROCHE DE LA CINETIQUE DE REACTION A LA SURFACE DU CATALYSEUR

- 1 - Appareillage
- 2 - Mode opératoire
- 3 - Conditions expérimentales
- 4 - Stabilité des échantillons
- 5 - Ordres partiels
- 6 - Energie apparente d'activation
- 7 - Etude cinétique du catalyseur non lyophilisé

CHAPITRE IV : CHIMISORPTION DES GAZ PARTENAIRES SUR LE CATALYSEUR ; ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE "IN SITU" ET R.P.E.

- 1 - Chimisorption des gaz partenaires sur le catalyseur
- 2 - Etude par spectroscopie infrarouge "in situ"
- 3 - Etude magnétique (méthode de Faraday)
- 4 - Etude par résonance paramagnétique électronique

RESUME ET CONCLUSION

CHAPITRE I

PREPARATION DU CATALYSEUR

EVOLUTION TEXTURALE DES ECHANTILLONS

I - 1 CHOIX DES PRODUITS DE DEPART

Les deux modes de préparation de TiO_2 les plus couramment employés sont :

- d'une part la combustion d'un sel de titane (le plus souvent le tétrachlorure) dans la flamme d'un chalumeau.

- d'autre part la précipitation d'un sel en milieu alcalin. L'oxyde hydraté ainsi formé est, après lavage, séché et calciné.

Dans la perspective d'une lyophilisation, à l'un des stades de la préparation, la première méthode est ici exclue car elle s'effectue vers $2000^{\circ}C$. Une température de $100^{\circ}C$ doit être considérée comme maximale afin de conserver les avantages procurés par la lyophilisation d'un composé intermédiaire.

Différents sels de titane (IV) sont hydrolysables comme le montrent les travaux de WEISER et MILLIGAN (2). Cependant le tétrachlorure est apparu comme le plus facile d'accès.

I - 2 HYDROLYSE DE $TiCl_4$

WEISER et MILLIGAN (2) proposent deux méthodes pour réaliser cette hydrolyse :

- addition de $TiCl_4$ à une solution d'acide chlorhydrique 6N à température ambiante, la solution est ensuite traitée par l'ammoniaque.

- addition de $TiCl_4$ à une solution d'acide chlorhydrique 6N vers $25^{\circ}C$. La solution est ensuite portée à $95^{\circ}C$ pendant 4 heures.

Les échantillons obtenus par ces deux procédés sont lavés et filtrés

plusieurs fois jusqu'à l'élimination des ions chlorures dans les eaux de lavage. Les produits sont d'aspect différent : dans le premier cas, les spécimens sont blancs et se présentent sous forme colloïdale; dans le second, ils sont plutôt jaunâtres et semblent mieux cristallisés.

Ceci est d'ailleurs confirmé par une étude aux rayons X : le premier échantillon est absolument amorphe alors que le second présente des bandes d'absorption assez larges correspondant aux raies les plus intenses du rutile.

La lyophilisation s'adaptant mieux aux systèmes colloïdaux, nous avons opté pour la première préparation.

Nous sommes alors en présence de l'acide α ou orthotitanique dont l'analyse chimique indique la formule générale : $TiO_2, 2H_2O$. Cet acide α - titanique se transforme facilement en acide β ou métatitanique au sein de la solution ou encore par dessiccation.

Il ne semble pas exister d'hydrates définis.

I - 3 LYOPHILISATION

I - 3 - 1 Rôle de la lyophilisation en chimie minérale

Depuis longtemps, l'industrie chimique utilise les propriétés particulières des corps poreux à grande surface spécifique (desséchants, filtres, pigments, supports de catalyseurs, catalyseurs proprement dits ...) mais elle demande maintenant des solides de plus en plus dispersés, conservant leurs propriétés à des températures de plus en plus élevées.

La principale méthode utilisée pour la préparation de corps très poreux ou très divisés repose sur la réaction :



Dans de nombreux cas, l'un des processus met en jeu la vapeur d'eau. En effet, le composé initial est bien souvent un hydroxyde ou un hydrate imprégné d'eau libre. Les réactions de ce type sont endothermiques; il est donc nécessaire de fournir de l'énergie au système c'est-à-dire en pratique travailler à des températures relativement élevées.

Ceci constitue l'inconvénient de la méthode, car l'élévation de température entraîne des phénomènes physiques et le cas échéant chimiques, qui modifient profondément la texture, la structure voire même la nature du solide initial. Parmi les paramètres physiques qui modifient la structure et la texture définitive, citons les phénomènes de frittage qui agglomèrent les petites cristallites diminuant ainsi fortement l'aire spécifique et les phénomènes de cristallisation ou de changements d'états cristallins qui, eux aussi, peuvent influencer sur la surface.

Plus rares mais tout aussi néfastes sont les réactions chimiques qui se traduisent par des combinaisons ou des recombinaisons des substances présentes lorsqu'il s'agit de mélanges.

Pour pallier à ces inconvénients, la solution est de travailler à basse température : la lyophilisation semble bien adaptée à ce problème.

I - 3 - 2 Principe

Dans son traité de lyophilisation, HAUDUROY (3) considère que D'ARSONVAL et BORDAS (4) ont les premiers utilisé cette technique avec un appareillage assez similaire à celui qui a cours à l'heure actuelle. Toutefois, il semble que le développement et les applications de cette méthode datent de 1960.

Les biologistes ont dès le début, saisi toute l'importance de la cryodessiccation et ses nombreuses applications aux substances organiques d'origine animale et végétale.

SIMATOS et BLOND (5) ont ensuite montré que la lyophilisation permettait d'augmenter la surface spécifique des polymères organiques. L'application de cette technique à la chimie minérale a d'abord été effectuée sur des systèmes colloïdaux assez voisins des substances organiques. Le processus fondamental est toujours le même : la glace (ou tout autre solvant cristallisé) s'élimine par sublimation à basse température. Ce départ ne déclenche pas d'agglomération et les solides obtenus sont extrêmement poreux et de surface spécifique souvent très importante.

AMARIGLIO (6) et ROWBOTTON (7) semblent les premiers à préconiser la préparation de catalyseurs par cette méthode.

Depuis, VOLK'HIM et collaborateurs (8) ont étudié l'influence de la cryodessiccation sur les propriétés adsorbantes de divers gels métalliques. Les produits obtenus par cette technique vieillissent beaucoup plus lentement que ceux synthétisés par les méthodes habituelles.

MAZIERES et collaborateurs (9) préparent par lyophilisation les hydroxydes de métaux du groupe IV A. Les oxydes provenant de leur décompositions sont plus réactifs, en particulier vis-à-vis de F^- , que ceux préparés à partir d'oxydes séchés à l'air à $100^{\circ}C$.

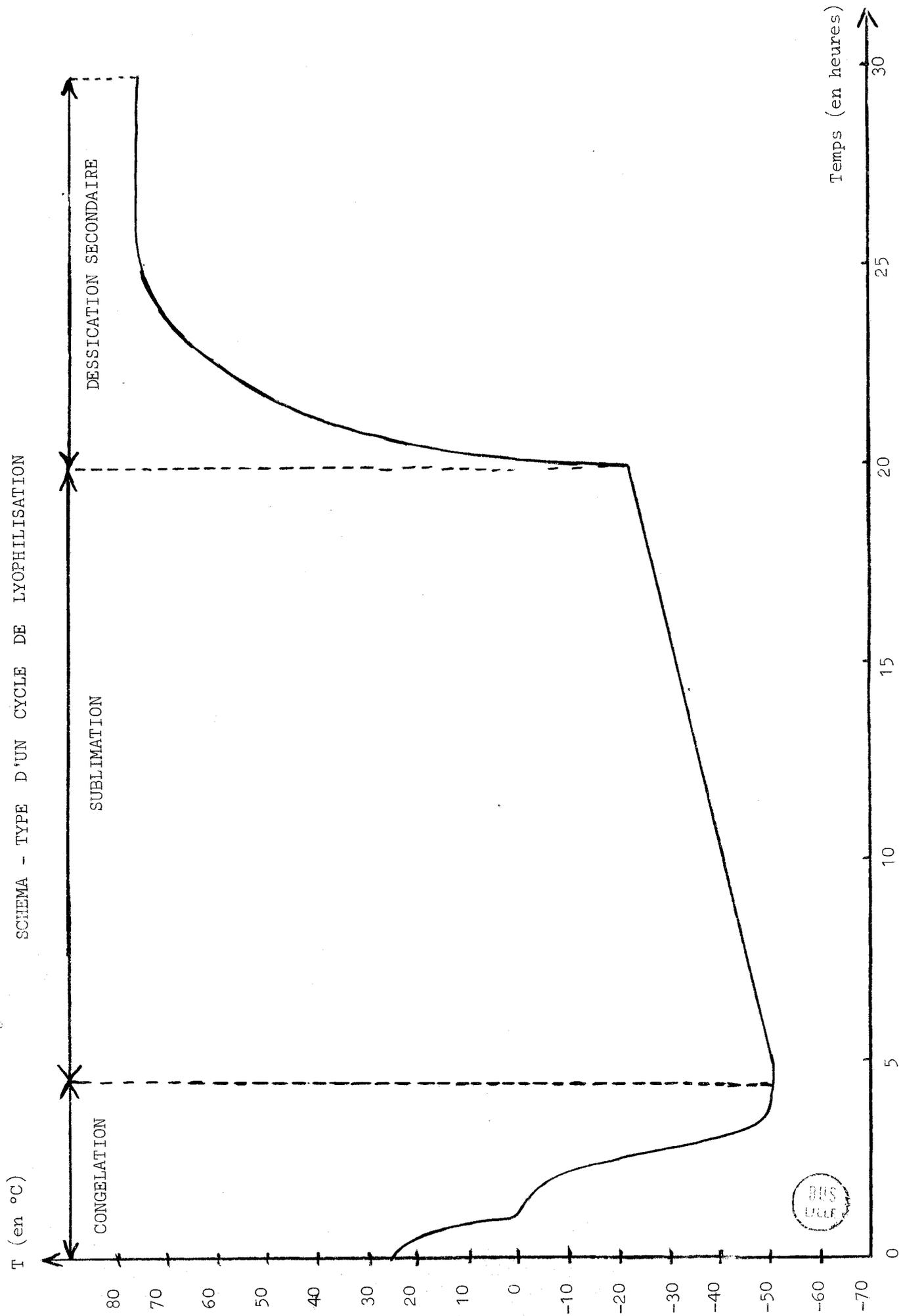
TRAMBOUZE (10) obtient par cryodessiccation, un hydroxyde de cuivre qui se décompose à des températures inférieures à $200^{\circ}C$. Cet abaissement de la température de décomposition permet d'obtenir des catalyseurs plus actifs dans la combustion des hydrocarbures.

La lyophilisation d'un produit se déroule toujours en trois phases :
(fig 1)

- congélation
- sublimation sous vide
- dessiccation secondaire

FIGURE 1

SCHEMA - TYPE D'UN CYCLE DE LYOPHILISATION



Congélation

Le produit est généralement porté à une température de - 60°C. Certains appareils, utilisant un circuit à azote liquide permettent d'atteindre des températures de - 100°C. Le choix de la vitesse de refroidissement dépend du produit à lyophiliser. En effet il faut éviter, à ce stade, toute détérioration du produit due à l'augmentation du volume du solvant qui est généralement l'eau. Dans ce cas, une augmentation de la vitesse de congélation diminue la dimension des cristaux de glace formés.

Sublimation sous vide

Pour des pressions de saturation plus faibles que celle du point triple, un corps solide peut être vaporisé à température inférieure à la fusion. Cette propriété thermodynamique est directement appliquée durant la phase opératoire. La sublimation commence lorsque la température minimale de la cuve de congélation est atteinte et demeure constante. Un vide voisin de 5×10^{-3} Torr est effectué à l'intérieur de l'enceinte au moyen d'une pompe primaire. La durée de l'opération varie en fonction :

- d'une part de l'épaisseur de la couche de solide congelé.
- d'autre part de la pression dans l'enceinte.

En admettant l'existence de 2 types d'eau : liée et libre, c'est l'eau libre qui est sublimée dans cette étape.

Dessiccation secondaire

Cette phase a pour but l'élimination de l'eau liée. Un système de chauffage annexe permet d'augmenter progressivement la température de la cuve, tout en continuant le pompage sous vide primaire.

Le temps de l'opération ainsi que la température finale sont fonction :

- d'une part du taux d'humidité résiduelle tolérable dans l'échantillon.
- d'autre part de la stabilité thermique du produit.

A la fin du cycle, l'échantillon possède sa forme et sa texture propres; il est sec et poreux. Cependant, en raison de sa grande perméabilité, le produit peut absorber rapidement de l'eau et retrouver ainsi son aspect et ses propriétés de départ.

I - 3 - 3 Appareillage

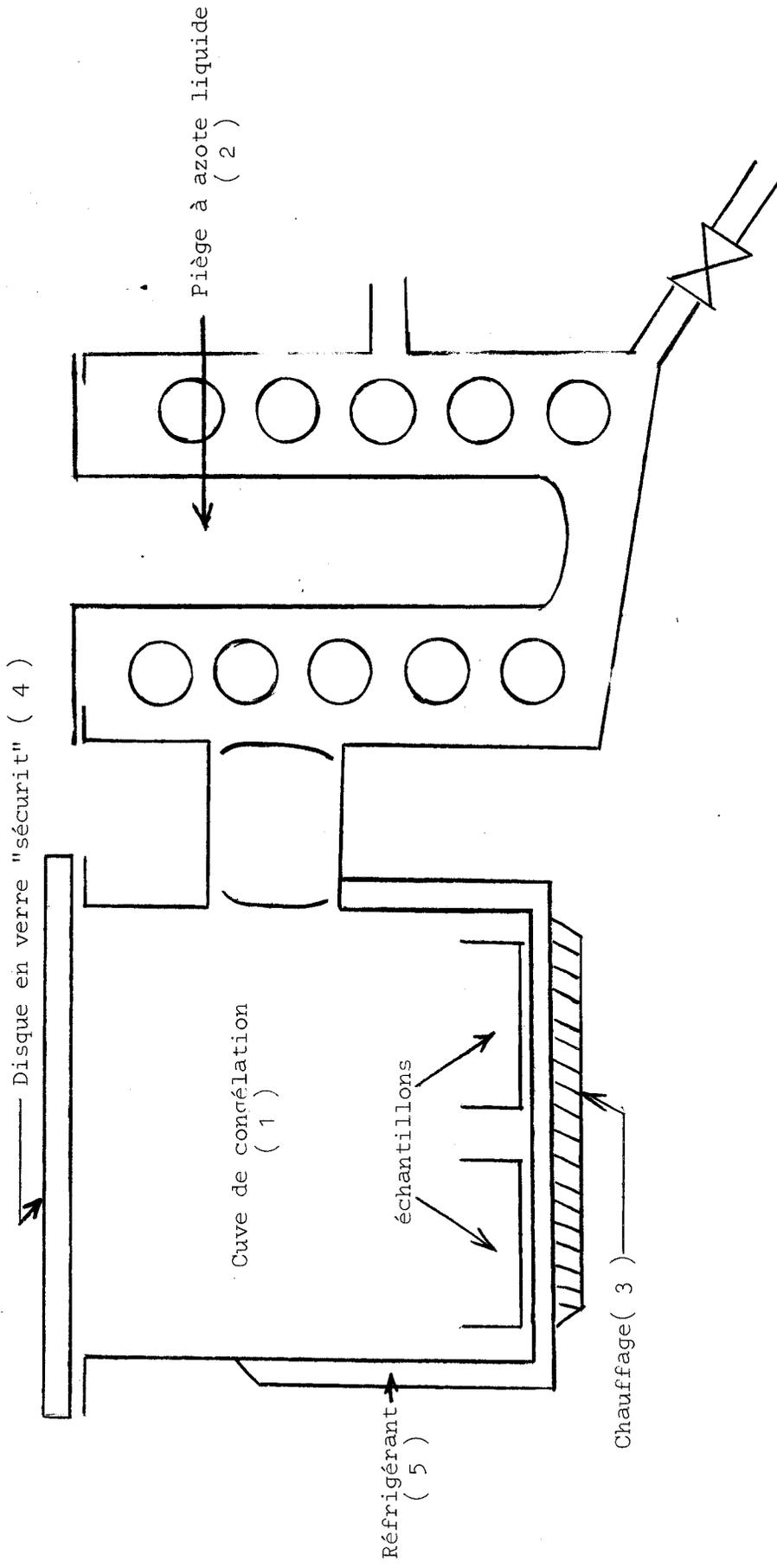
Nous disposons d'un lyophilisateur du type Piccolo distribué par Serail. Cet équipement permet de congeler les produits à - 50°C et de les lyophiliser suivant différents conditionnements.

Description

L'appareil se compose (fig 2)

- d'un groupe frigorifique incorporé.
- d'une chambre de lyophilisation en acier inoxydable.
- d'un condenseur en acier inoxydable.
- d'une source de chauffage régulée.
- Les températures des sources chaude et froide sont repérées par deux thermomètres.
- Deux disques en verre "sécurité" permettent un contrôle visuel permanent des produits et du piège.
- Une pompe primaire permet d'obtenir un vide d'environ $5 \cdot 10^{-3}$ Torr dans toute l'enceinte (cuve de congélation et condenseur).

SCHEMA DU LYOPHILISATEUR



Fonctionnement

Dans l'étude qui nous concerne, nous avons opté pour la "lyophilisation sur plaque" : les produits sont placés au fond de la cuve (1) dans des cristallisoirs en acier inoxydable et congelés grâce au réfrigérant (5). La congélation est achevée lorsque la température du fond de cuve est minimale et constante. La circulation du fluide frigorigène autour de la cuve est alors stoppée, et on commence à refroidir le serpentin du condenseur. Le vide est alors effectué dans toute l'enceinte (cuve et piège) et la sublimation de l'eau commence. Lorsque cette opération est terminée, le chauffage électrique permet (3) de remonter la température à la valeur désirée. La manipulation est considérée comme terminée lorsque la température est stabilisée.

Modifications apportées à l'appareillage

Afin d'adapter le lyophilisateur aux impératifs de la chimie minérale et plus particulièrement de la préparation des catalyseurs, nous avons apporté certaines modifications technologiques :

- Une fuite réglable permet d'établir des variations de pression pendant la sublimation et la dessiccation secondaire. Ce procédé dit "de pressions cycliques" augmente la vitesse de sublimation de l'eau. En effet, le transfert de vapeur d'eau à travers la partie sèche du produit s'effectue depuis la frontière entre les parties sèche et congelée, de deux manières différentes : soit par un phénomène hydrodynamique, soit par une diffusion. Au début de la sublimation la vapeur d'eau s'écoule hydrodynamiquement pendant une courte période, puis le transfert s'effectue par diffusion.

Dans cette seconde période la vitesse d'élimination de l'eau diminue en fonction du temps. En effet, la pression à l'interface tend à s'équilibrer avec celle de l'enceinte et la sublimation demande plusieurs heures ; une élévation de pression dans l'enceinte, en cours d'opération, arrête la sublimation. Les pressions au niveau de l'interface et dans l'enceinte s'équilibrent de nouveau. Un vide poussé est alors rapidement effectué, une grande différence de pressions se crée entre l'interface et la surface externe et provoque un flux important de vapeur d'eau de nature hydrodynamique.

Cette technique dite des pressions cycliques conduit à un gain appréciable sur le temps de pompage.

- Un chauffage secondaire permet d'atteindre des températures de l'ordre de 300°C. Cette adaptation est intéressante pour les solides minéraux et plus particulièrement pour les catalyseurs qui fonctionnent à des températures beaucoup plus élevées que celles tolérées par les substances organiques habituellement préparées par lyophilisation.

- Une source froide (azote liquide par exemple) placée au centre du serpentin permet dès le début de piéger le maximum de molécules du solvant et d'augmenter ainsi la vitesse de sublimation.

Les travaux de DEROISSART et LAEDERICH (11) confirment que, dans le cas de l'eau, l'amélioration apportée par l'emploi d'azote liquide est plus importante au début de la sublimation.

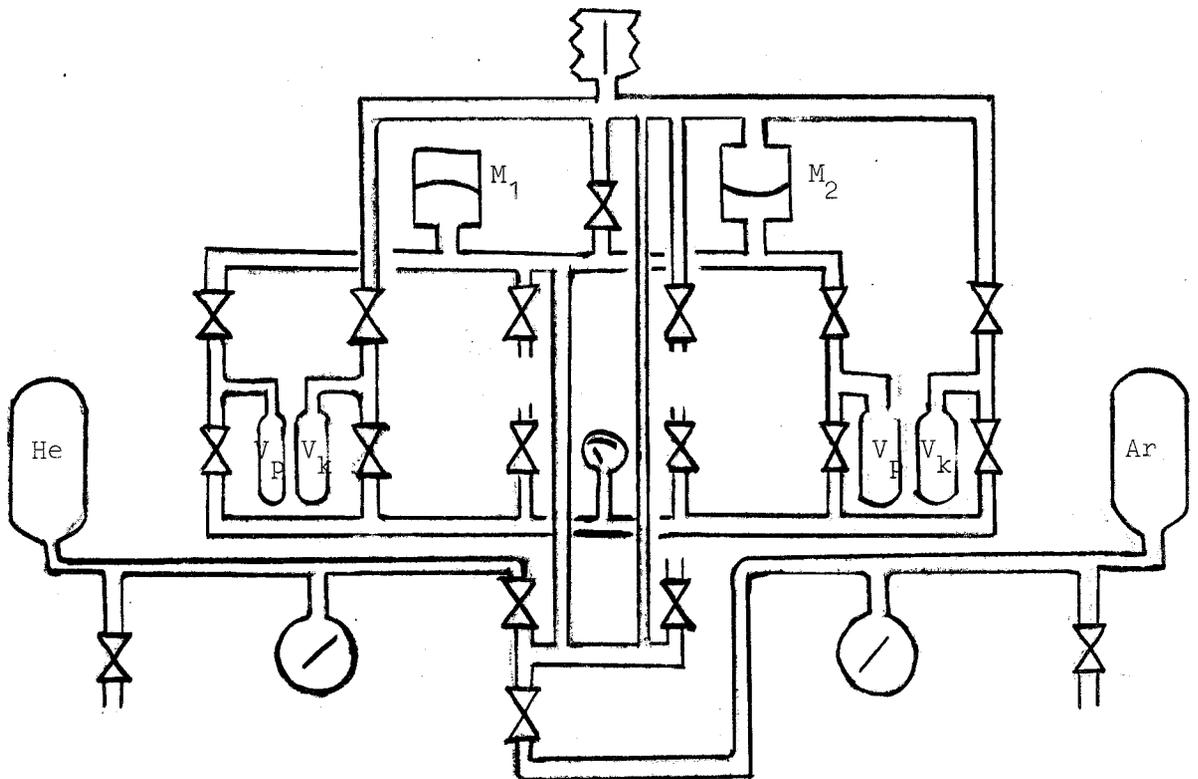
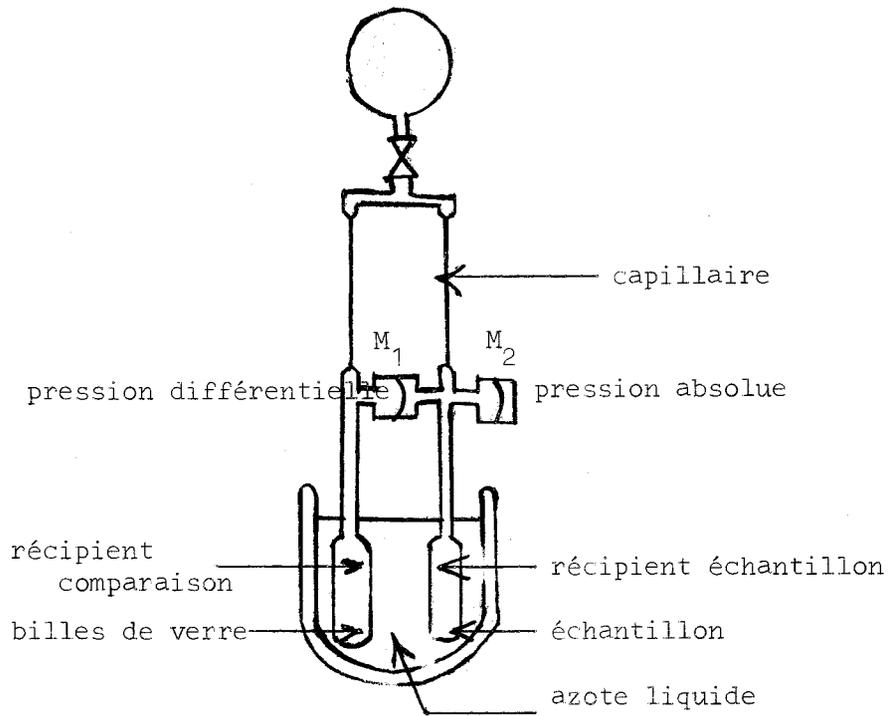
I - 3 - 4 Influences des différents paramètres sur la surface des échantillons

Les surfaces des échantillons calculées par la méthode B.E.T. (12), les mesures sont effectuées au Betograph distribué par Atlas Werker (fig3). Les échantillons sont dégazés à 75°C, pendant deux heures sous une pression de 10^{-3} Torr. Une température trop élevée et un vide trop poussé modifient la structure du produit et peuvent même conduire à une réduction partielle comme nous le verrons ultérieurement.

a) Influence du mode de séchage préalable.

Après l'hydrolyse, nous sommes en présence d'un gel qui contient en plus de l'oxyhydrate de titane des ions NH_4^+ et Cl^- . Ces ions et plus particulièrement les ions NH_4^+ en très gros excès, s'éliminent difficilement des eaux de lavage. Il semble intéressant de procéder soit à la centrifugation, soit à l'essorage des produits.

FIGURE 3



SCHEMA DU BETOGRAPH



Dans les deux cas, les manipulations sont conduites jusqu'à absence totale d'ions Cl^- dans les eaux de lavage. La centrifugation a été effectuée à 4000 tours/mn pendant 10 minutes.

L'essorage pose quelques difficultés, car afin d'établir une comparaison valable entre les produits centrifugés et essorés, il est absolument nécessaire de conserver toutes les particules solides présentes dans l'échantillon initial. Après des essais infructueux avec les verres frittés et les papiers filtres usuels, nous avons opté pour un papier Whitmann en fibre de verre ne laissant passer que des particules de diamètre inférieur à 0,5 μ . Les eaux de lavage sont limpides et exemptes de toutes particules d'oxyhydrate de titane. L'essorage est effectué à 6000 tours/mn. L'eau distillée est ajoutée au contenu, l'opération est arrêtée lorsque le test au réactif de Nessler est négatif.

Les échantillons obtenus sont alors lyophilisés dans les conditions suivantes :

- Les échantillons non centrifugés et centrifugés sont déposés dans des cristallisoirs en acier inoxydable au fond de la cuve préalablement refroidie.

- Les échantillons essorés sur papier Whitmann, sont directement placés dans le fond de la cuve.

- Les autres conditions opératoires sont évidemment identiques pour les divers spécimens :

- + congélation à -50°C pendant 4 heures.

- + sublimation durant 16 heures à -60°C .

- + dessiccation secondaire jusqu'à 75°C pendant 6 heures.

Les solides obtenus sont blancs, très finement divisés et de faible densité. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

PRODUITS	AIRE SPECIFIQUE (m ² /g)
non centrifugé	83
centrifugé	608
essoré	452

La centrifugation des oxyhydrates de titane avant lyophilisation a donc été retenue.

b) Influence de la concentration initiale en TiCl₄

Nous avons examiné l'influence de la concentration initiale en TiCl₄ sur la surface spécifique des échantillons. Les spécimens sont centrifugés et lyophilisés dans les conditions énumérées précédemment.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

PRODUITS	CONCENTRATION INITIALE en TiCl ₄ (g/l)	AIRE SPECIFIQUE (m ² /g)
A	115	539
B	230	608
C	460	655
D	920	420

La surface spécifique des échantillons passe par un maximum pour une concentration initiale en TiCl₄ d'environ 450 g/l.

Une étude aux rayons X confirme que la diminution de l'aire spécifique du produit D correspond à un début de cristallisation. En effet, les composés A, B et C sont amorphes mais de larges bandes d'absorption apparaissent dans le spectre du composé D; celles-ci correspondant aux raies les plus intenses de l'anatase.

c) Influence de la température de congélation

Le contrôle de la vitesse de congélation des produits est impossible avec le type d'appareillage utilisé car la puissance du groupe frigorifique est déterminée et fixe.

Nous avons lyophilisé deux échantillons identiques :

+ le premier dans les conditions décrites ultérieurement.

+ le second après l'avoir refroidi à température de

l'azote liquide.

Les mesures d'aire spécifique effectuées sur les deux spécimens sont consignées ci-dessous :

PRODUIT	TEMPERATURE de CONGELATION	AIRE SPECIFIQUE (m^2/g)
B	- 50°C	608
B	- 196°C	584

La température de congélation ne semble pas avoir d'influence notable sur la surface spécifique. Comme la dimension des cristaux de glace diminue avec l'accroissement de la vitesse de congélation, la morphologie des cristallites de glace apparaît sans influence sur l'aire spécifique.

Cependant, il est impossible de conclure à l'heure actuelle car notre appareillage ne nous permet pas de faire varier de manière continue la vitesse et la température de congélation.

d) Influence de la température finale

Quatre produits identiques sont placés dans la cuve de congélation. Le processus de lyophilisation est identique jusqu'au début de la dessiccation secondaire. Les échantillons sont alors prélevés à des températures différentes.

Pour des températures finales de dessiccation secondaire variant de 25 à 75°C, les aires spécifiques croissent de 577 à 608 m²/g.

Il semble intéressant d'augmenter la durée et la température finale de la dessiccation secondaire. Cependant, l'accroissement de surface est assez faible.

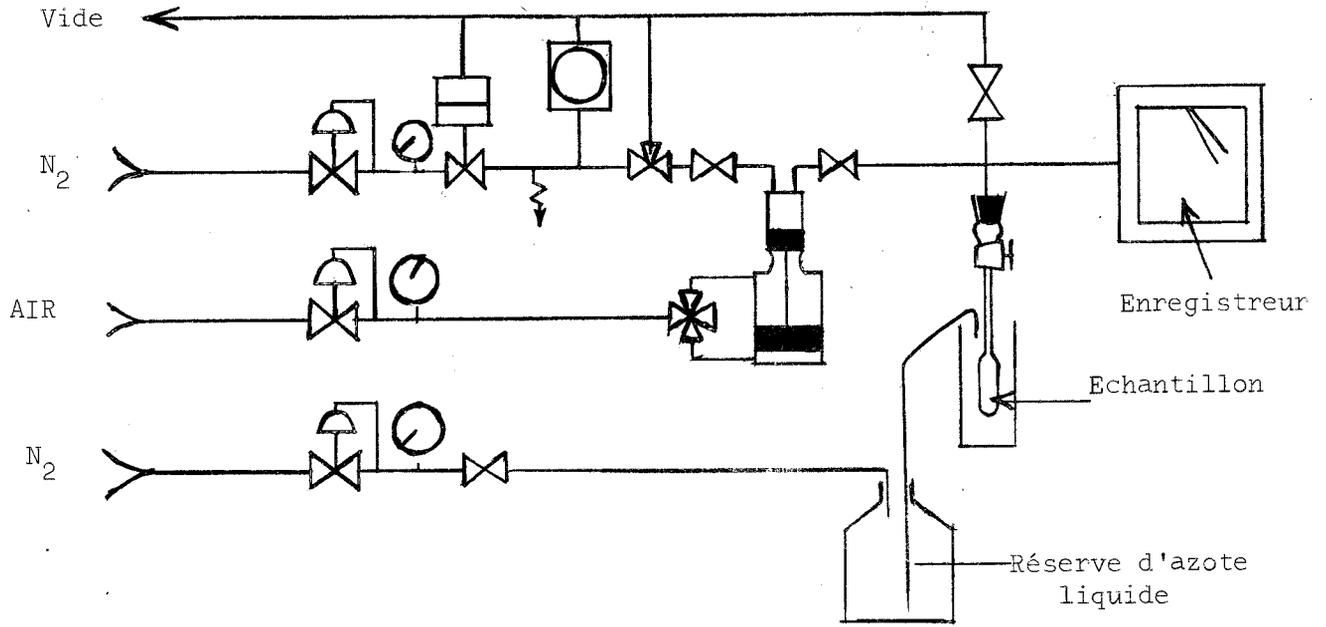
I - 4 ETUDE PHYSICOCHEMIE

La mauvaise cristallinité des échantillons étudiés nous a conduits à utiliser un grand nombre de techniques afin de préciser la nature des produits préparés.

I - 4 - 1 Isothermes d'adsorption

Ces isothermes sont tracés à partir de courbes de variations de pressions enregistrées au Sorptomat CARLO ERBA (fig 4). La technique utilisée est bien connue. Nous rappelons simplement qu'elle est de type volumétrique statique et que les volumes de gaz adsorbés et désorbés sont calculés par mesure de la variation de pression résultant de l'adsorption ou de la désorption d'un volume connu d'azote à la température de l'azote liquide. Le déroulement des cycles d'adsorption et de désorption est entièrement automatique, néanmoins le tracé d'une isotherme d'adsorption-désorption, à partir des résultats obtenus, nécessite des calculs assez longs. De ce fait nous avons employé le programme établi par PEIRS (13) sur calculateur électronique E M D 4281; le programme a été cependant modifié de manière à introduire sur la bande "données" uniquement les valeurs successives de pressions d'équilibre.

Le tableau ci-après représente l'organigramme du problème.



SCHEMA DU SORPTOMATIC

FIGURE 4

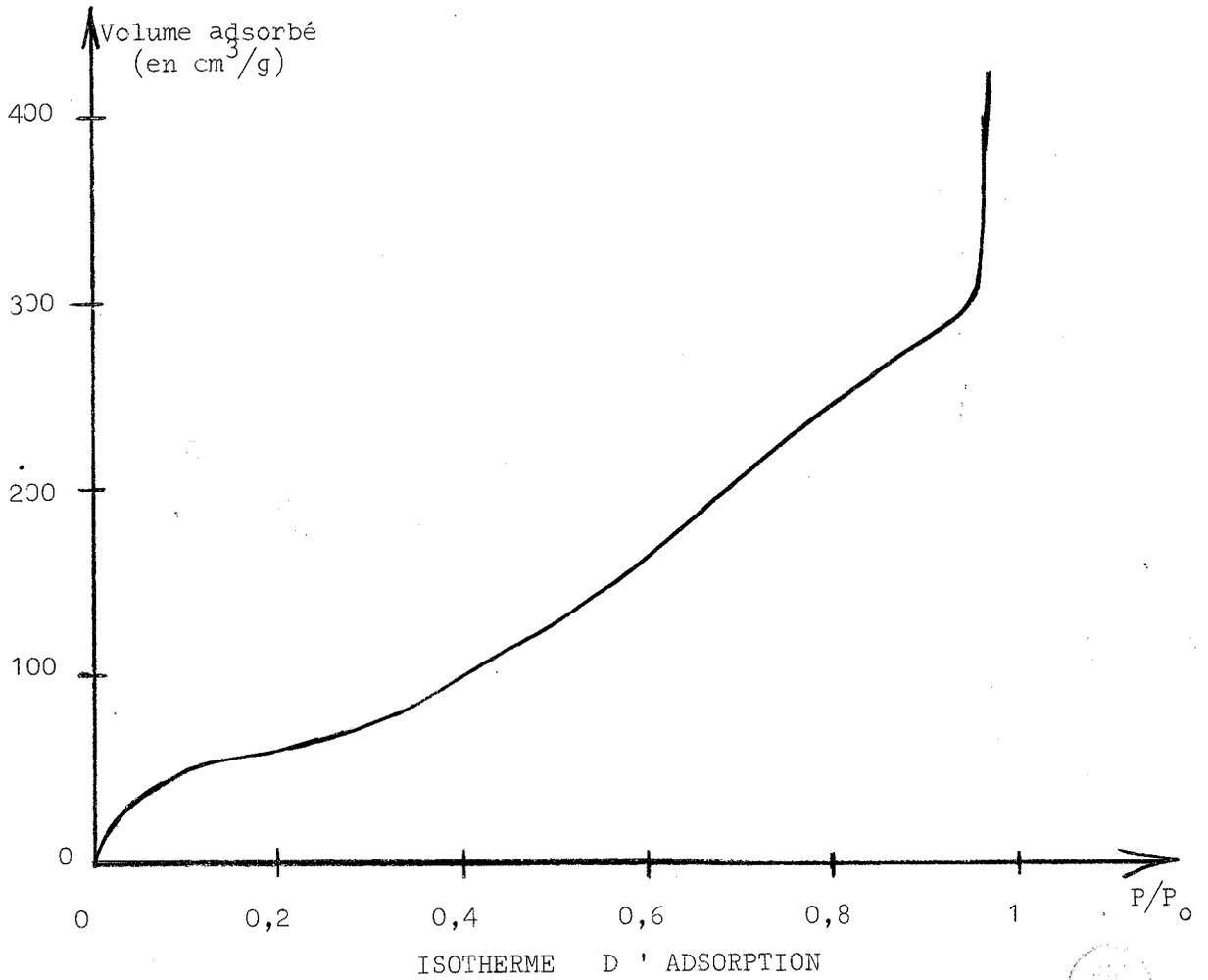


FIGURE 5



	LECTEUR 1		LECTEUR 2	
	Mode	Calcul		
Départ				
Mise à l'état initial	Calcul	V		
Enoncé des titres et présentation des résultats	M A E	X		
Enregistrement du programme	Calcul enr	V A		
Enregistrement des constantes	Calcul	V		
Enregistrement des paramètres fixés pour une manipulation	$L_1 \rightarrow L_2$	Q		
Sortie des résultats	Sortie REP - SIM	C D		
	$L_1 \rightarrow L_2$	Q		
Enregistrement des données			auto lect	



Les quantités adsorbées sont sensiblement les mêmes pour tous les échantillons testés. La texture des échantillons ne semble donc pas modifiée par la dimension des cristallites de glace ni par les conditions de préparation.

Les isothermes d'adsorption-désorption obtenus (fig 5) sont tous assimilables au type II de la classification de BRUNAUER et COLL (12), caractéristique de solides à macropores de diamètre supérieur à 250 Å.

I - 4 - 2 Analyse thermogravimétrique

L'étude est effectuée à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. Une comparaison valable des divers résultats nécessite l'utilisation d'un spécimen finement broyé et déposé en couche mince. De plus, la vitesse de chauffe (60°/h) doit être suffisamment lente pour permettre d'approcher les conditions d'équilibre.

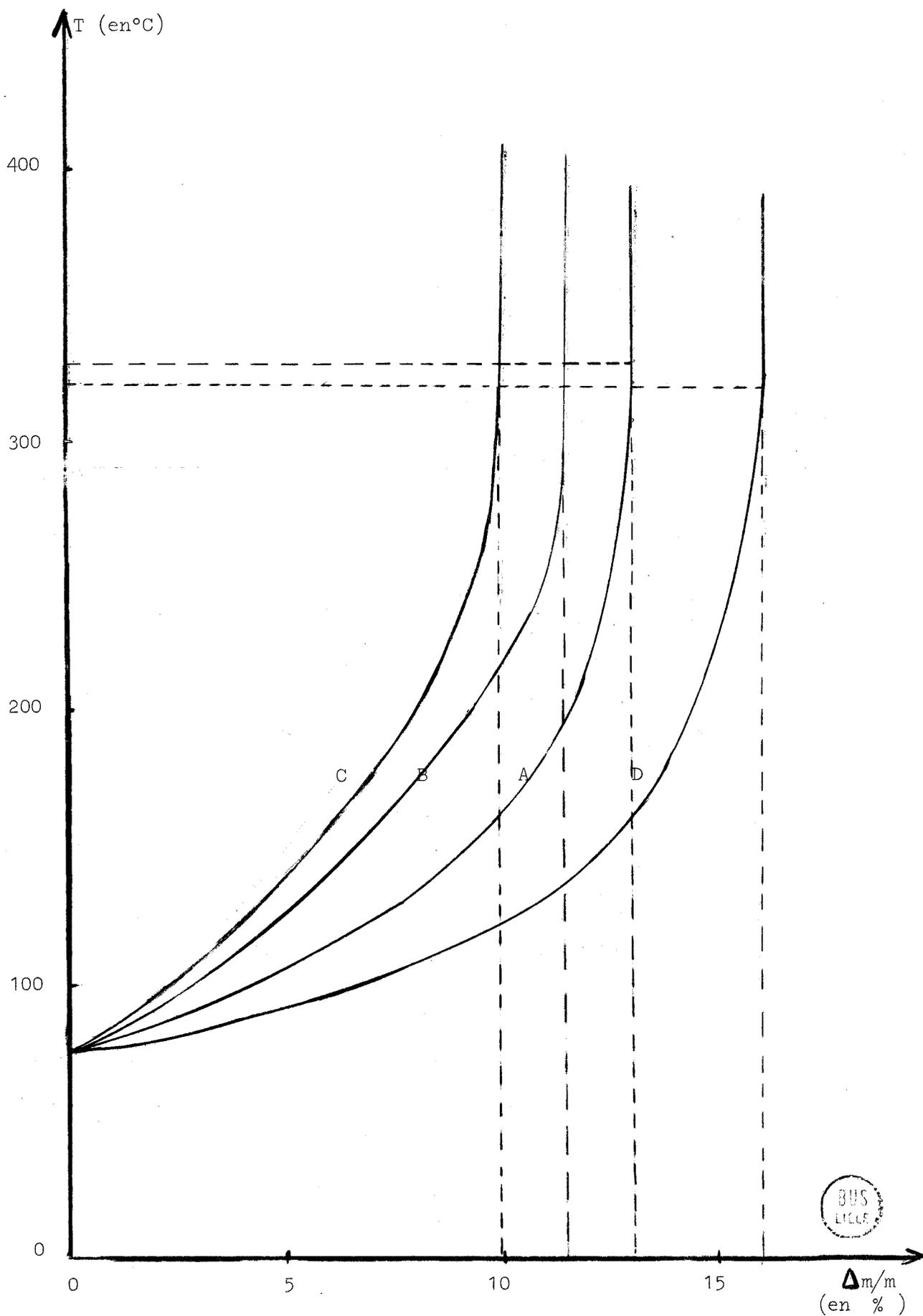
Les produits références A,B,C et D ont été testés. La figure 6 montre que la perte de masse qui débute à 75°C (température de fin de dessiccation secondaire) est continue jusqu'à 330°C environ.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sont rassemblés dans le tableau suivant :

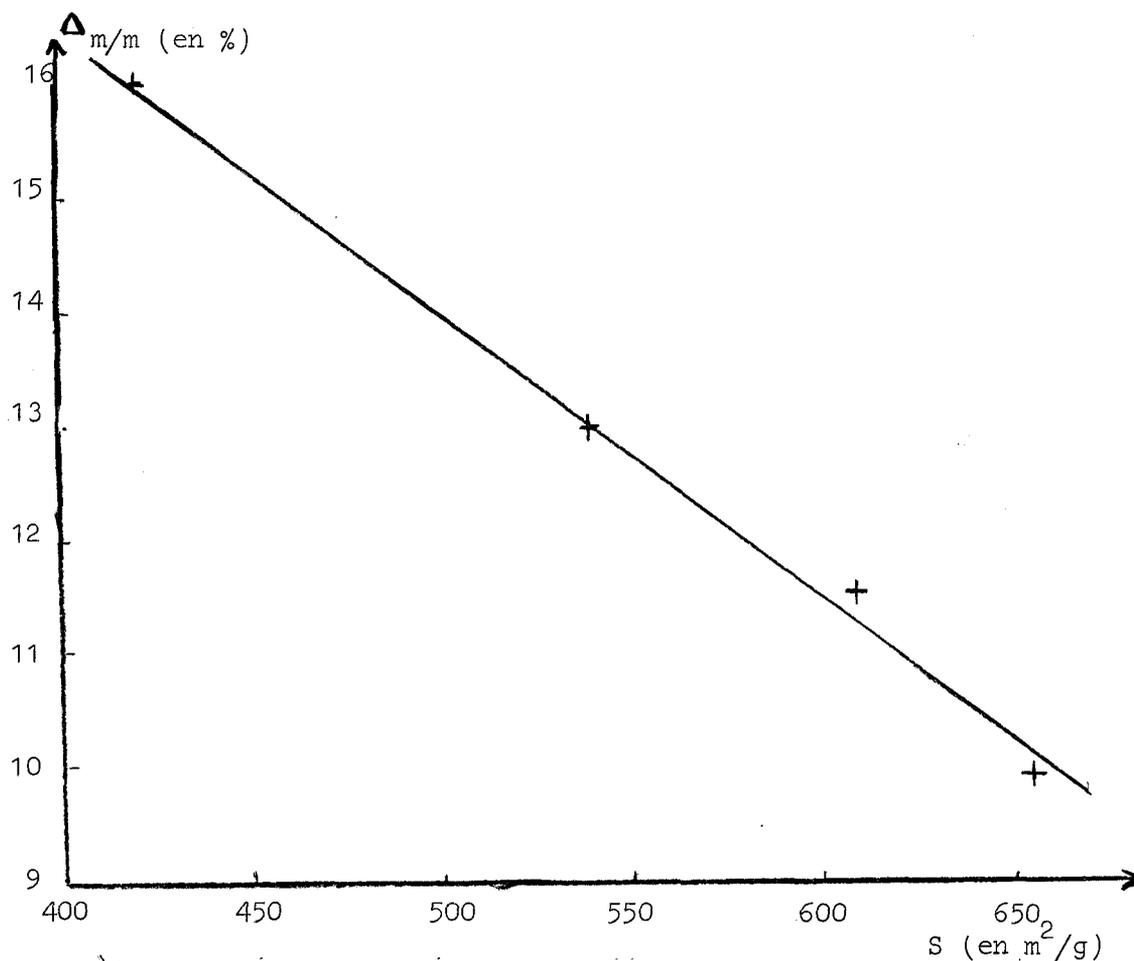
PRODUITS	T° DE DEBUT DE PERTE DE MASSE	T° DE FIN DE PERTE DE MASSE	$\frac{\Delta m}{m}$ PERTE DE MASSE MASSE INITIALE	AIRE SPECIFIQUE m ² /g
A	75°C	330°C	13	539
B	75°C	320°C	11,5	608
C	75°C	290°C	10	655
D	75°C	320°C	16	420

FIGURE 6

COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES



Les variations de l'aire spécifique en fonction de $\frac{\Delta m}{m}$ montrent que la valeur de la surface est inversement proportionnelle au rapport $\frac{\Delta m}{m}$.



Il semble intéressant de préparer les produits lyophilisés avec une quantité minimale de composés adsorbés.

I - 4 - 3 Analyse chimique

Les eaux de lavage sont exemptes de ions Cl^- , cependant l'analyse des produits lyophilisés révèle la présence de " NH_3 " dans les échantillons.

L'ammoniac est dosé par la méthode de KJELDAHL (14) et le titane par spectrophotométrie d'absorption suivant la technique préconisée par NEAL (15). Les résultats d'analyses chimique et thermogravimétrique nous permettent de proposer les formules globales suivantes :

Composé B : TiO_2 ; 0,5 H_2O ; 0,15 NH_3

Composé C : TiO_2 ; 0,35 H_2O ; 0,15 NH_3

Le lavage par centrifugation entraîne la disparition totale des ions Cl^- ; toutefois, il reste après lyophilisation une quantité importante de NH_3 . Il semble intéressant de connaître la nature et la forme sous laquelle cet NH_3 est "lié" au dioxyde de titane.

Un chauffage des échantillons vers 250°C provoque la disparition de " NH_3 ". Le phénomène est très similaire à celui observé pour l'eau. Nous examinerons plus en détail ce problème lors de l'étude infrarouge "in situ".

I - 4 - 4 Analyse thermique différentielle

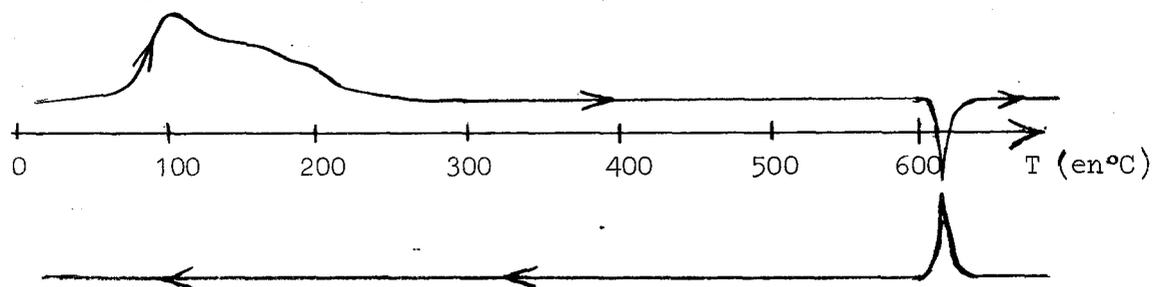
a) Appareillage

Nous avons utilisé l'appareil NETZCH, de conception générale classique mais qui permet toutefois de nombreux accommodements quant au programme de chauffe et de refroidissement.

b) Résultats

La courbe d'A T D représentée ci-dessous correspond au produit de type C non lyophilisé.

Le spectre de l'échantillon lyophilisé ne présente pas de différences notables.



Le phénomène endothermique irréversible entre 25°C et 300°C correspond à la perte d'eau et d'ammoniac. Le pic exothermique réversible à 610°C est caractéristique de la transformation allotropique de TiO_2 , forme anatase puis rutile.

I - 4 - 5 Etude par diffraction X

a) Appareillage

Les diagrammes X sont obtenus à l'aide d'une chambre du type GUINIER (chambre NONIUS) équipée d'un monochromateur à cristal double, la radiation K du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'échantillon, finement broyé, est placé sur un support entre deux bandes de ruban adhésif transparent. Cette technique s'est avérée suffisante pour tous nos échantillons. Nous avons soumis nos produits à une irradiation de 15 heures environ.

b) Résultats

A température ambiante, les spécimens A, B et C sont amorphes aux rayons X. Le composé D présente des bandes d'absorption assez larges qui correspondent aux raies les plus intenses de l'anatase.

Les spectres des échantillons A, B et C chauffés vers 350°C pendant 4 heures présentent les mêmes larges bandes d'absorption que le composé D et correspondent à un début de cristallisation des spécimens.

I - 4 - 6 Stabilité thermique

Deux échantillons, l'un non lyophilisé et l'autre lyophilisé sont portés à 740°C. Les valeurs des surfaces spécifiques des deux spécimens après traitement thermique, sont respectivement de 14 et 32 m^2/g .

Les résultats confirment les travaux de VOLK'HIM et COLL (8) : les solides préparés par lyophilisation conservent une aire spécifique plus importante après traitement thermique.

CHAPITRE II

ACTIVITE CATALYTIQUE DES DIVERS ECHANTILLONS

II - 1 CHOIX DE LA REACTION TEST

Avant de poursuivre l'étude physicochimique des divers échantillons, il nous a paru nécessaire de tester l'activité catalytique des différents spécimens afin de sélectionner les plus actifs.

Le dioxyde de titane catalyse l'oxydation des parafines et des oléfines et la déshydratation des alcools. Nous avons opté pour la première série de réactions et plus particulièrement pour l'oxydation de l'éthylène.

Cette réaction remplit dans les conditions opératoires les impératifs d'une bonne réaction test :

+ La réaction est unique ; elle conduit à la formation d'eau et de gaz carbonique.

+ Elle est thermodynamiquement complète.

+ Elle ne modifie pas trop le catalyseur et les mesures ont pu être effectuées sur le même échantillon.

+ Les produits de la réaction (éthylène et gaz carbonique) sont aisément dosés par chromatographie en phase gazeuse.

II - 2 APPAREILLAGE

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

Le montage expérimental (fig 7) réalisé au laboratoire peut se diviser en deux parties principales :

- Les circuits d'alimentation comportant la mesure des différents flux.

- Le chromatographe et le microréacteur.

Les différents gaz : éthylène, oxygène et azote, dont les débits sont régulés par des valves au dibutyle phtalate, sont purifiés par passage sur des pièges à potasse et ascarite afin d'éliminer toute trace de gaz carbonique, puis séchés sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique.

Les débits gazeux sont mesurés à l'aide de rotamètres préalablement étalonnés.

Le chromatographe a été spécialement aménagé pour permettre l'injection des gaz emmagasinés dans une boucle de volume connu (10 cc) par l'intermédiaire d'une vanne à air comprimé. Une seconde vanne permet aux gaz réactants de passer ou non par le réacteur. Ce système (fig 8) permet :

- d'une part de vérifier que les divers débits sont invariables,
- d'autre part d'injecter dans le microréacteur un volume de gaz constant.

Dans un premier temps, nous avons programmé la température des colonnes afin de contrôler qualitativement leur pouvoir séparateur. Par la suite, les analyses quantitatives des produits de la réaction sont effectuées à température constante de 25°C. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une colonne PORAPAK-Q de grains 100 à 120 mesh.

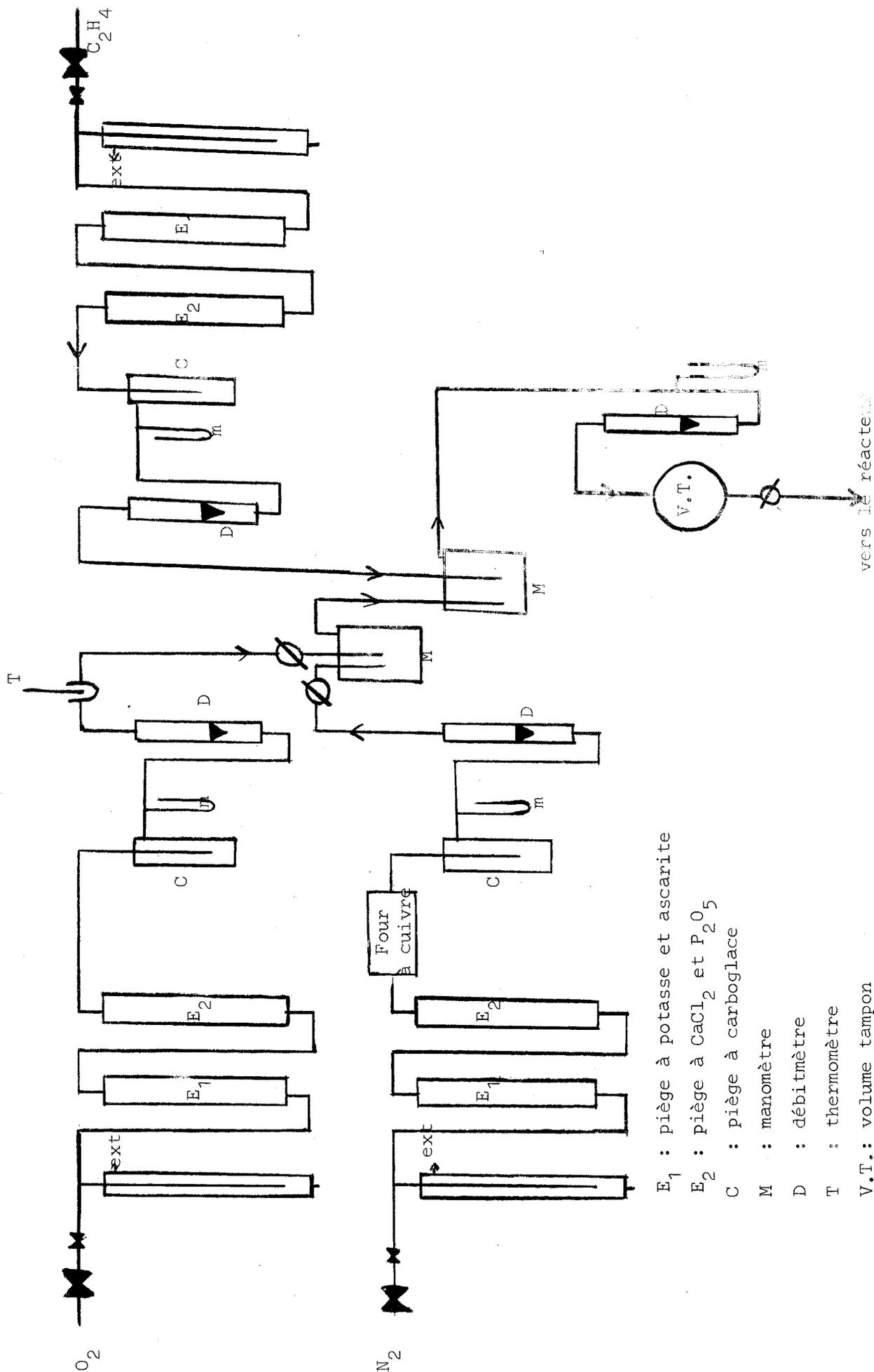
Le réacteur a été décrit par S-PEIRS (13). Il est en acier inoxydable. Il est sans influence sur la réaction. Il est représenté à la figure 9.

II - 3 RESULTATS

La précision des analyses quantitatives par chromatographie en phase gazeuse varie suivant les Auteurs entre 0,1 et 5 %. Aux erreurs expérimentales inhérentes à la technique, il faut ajouter les erreurs dues aux variations des différents débits de gaz et aux fluctuations des températures au niveau du catalyseur.

Pour tenter de minimiser ces sources d'erreur, nous avons procédé de la manière suivante :

+ Les débits des gaz dans les différentes canalisations sont considérés comme stables après une mise en régime de 5 heures. Cette précaution s'est révélée absolument nécessaire afin d'éviter des erreurs grossières sur la lecture des débits d'une part, sur les proportions respectives des constituants d'autre part.



E_1 : piège à potasse et ascarite

E_2 : piège à $CaCl_2$ et P_2O_5

C : piège à carboglyce

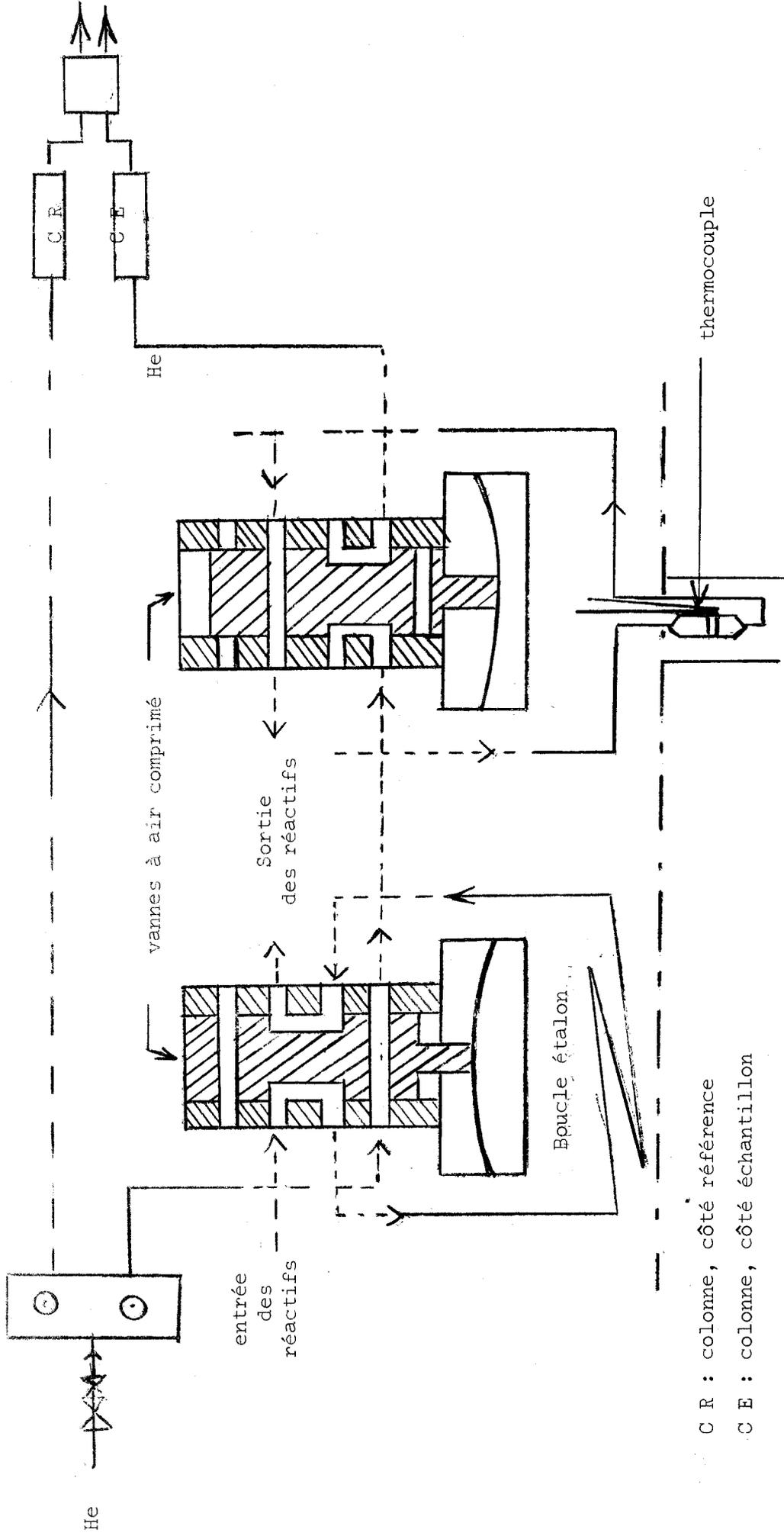
M : manomètre

D : débitmètre

T : thermomètre

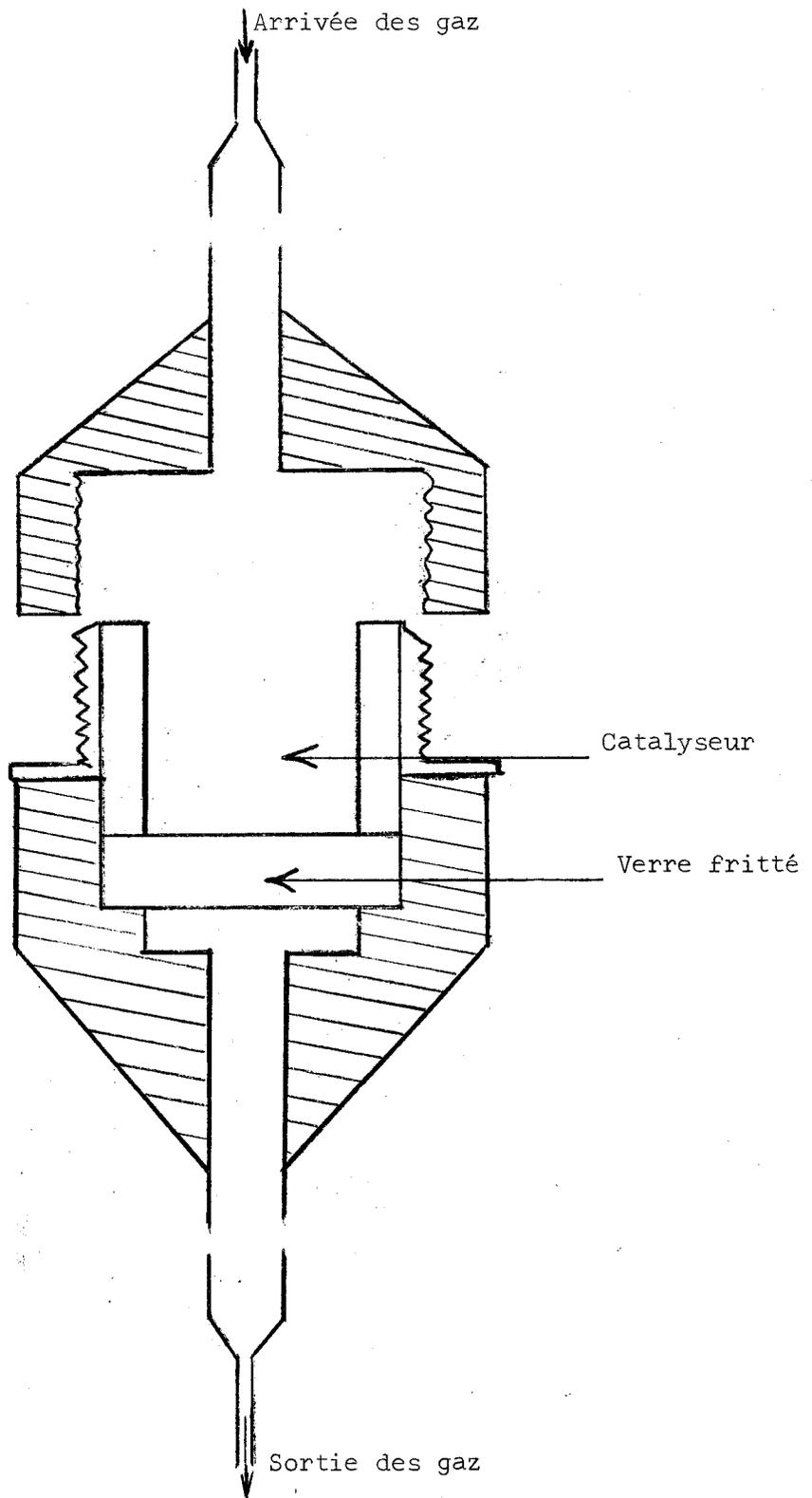
V.T.: volume tampon

SCEMA DU CIRCUIT DES GAZ



SCHEMA DES VANNES DANS LA TECHNIQUE "PULSE"





MICRO REACTEUR "PULSE" (COUPE)

F I G U R E 9



+ La température au niveau du catalyseur est enregistrée en continu.

+ Les premières injections sont effectuées après l'obtention d'un palier de 30 minutes.

+ Le résultat est considéré comme valable lorsque nous avons obtenu 3 pics identiques en hauteur et en surface.

L'erreur relative est alors considérée comme inférieure à 5 %.

Dans le but de sélectionner les catalyseurs les plus actifs nous avons opéré :

- soit à une température constante de 400°C, qui permet d'apprécier avec suffisamment de précision le taux de conversion de l'éthylène, avec un rapport $\frac{\text{oxygène}}{\text{éthylène}}$ variant entre 1 et 10.

- soit pour la valeur de ce rapport correspondant au taux de conversion maximum à une température variable comprise entre 300 et 430°C.

a) Conditions opératoires

Le volume total de gaz introduit dans les réacteurs et le temps de contact sont constants durant tous les essais.

Les conditions d'analyse chromatographique sont les suivantes :

- Gaz vecteur : hélium débit : $5 \cdot 10^{-2} \text{ l mn}^{-1}$
- température de colonne : 25°C
- température du détecteur : 170°C
- Courant dans les filaments : 200 mA
- Masse de catalyseur introduite dans le réacteur : 60 mg

Tous les catalyseurs testés sont préalablement traités à 450°C pendant 4 heures.

b) Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

- Température du réacteur : $399 \pm 2^\circ\text{C}$

- Débit total : 12 l/h
- Débit d'azote : 4,6 l/h
- Temps d'injection : 30 secondes

II - 3 - 1 Influence du rapport O_2/C_2H_4 sur le taux de conversion

Les résultats des tests effectués sur l'échantillon de type C sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

DEBITS GAZEUX en cc/mn				% de C_2H_4 dans le mélange	RAPPORT $\frac{O_2}{C_2H_4}$	SURFACE DES PICS de C_2H_4		TAUX DE CONVERSION (en %)
N_2	O_2	C_2H_4	Total			avec catalyseur	sans catalyseur	
72	60	60	192	31,2	1	1205	1245	3,2
74	66	60	200	30	1,1	1180	1225	3,7
75	72	48	195	24,6	1,5	1065	1135	6,15
72	80	35,6	187,6	19	2,24	900	1000	10
75	90	30	195	15,4	3	735	860	14,5
72	92	27,6	191,6	14,4	3,33	685	815	15,9
75	91	26	192	13,5	3,5	645	770	16,3
75	99	22	196	11,2	4,5	545	660	17,4
74	108	18	200	9	6	430	520	17,3
76	106,5	12,5	195	6,4	8,5	285	350	18,5
76	104	10,5	190,5	5,5	9,9	240	290	17,2

La figure 10 montre que le taux de conversion est constant lorsque la valeur du rapport $\frac{O_2}{C_2H_4}$ est supérieure à 4,5.

Nous avons opté pour une valeur 6 du rapport $\frac{O_2}{C_2H_4}$. Ceci garantit un taux de conversion maximum et limite l'erreur relative sur le débit d'éthylène

II - 3 - 2 Influence de la température de réaction sur le taux de conversion

Cette étude thermique est effectuée entre 300 et 430°C. La présence de gaz carbonique est décelable à partir de 300°C.

Pour des températures supérieures à 430°C, la réaction thermique devient prépondérante.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

T° en °C	DEBITS GAZEUX en cc/mn				% de C ₂ H ₄ dans le mélange	SURFACE DES PICS de C ₂ H ₄		TAUX DE CONVERSION en %
	N ₂	O ₂	C ₂ H ₄	Total		avec catalyseur	sans catalyseur	
340	72	98	16,4	186,4	8,79	490	515	0,5
365	74	96	15,9	185,9	8,6	470 475 475	510	6,9
382	76	100	15,9	192	8,3	410 415 405	490	16,3
405	78	98	15,9	191,9	8,3	395 395 400	490	19,3
435	75	99	16,1	190,1	8,5	390	500	22

La figure (11) montre que le taux de conversion est maximum pour une température d'environ 400°C.

II - 3 - 3 Etude des différents produits préparés

Nous avons testé les différents échantillons dans les conditions optimales déterminées précédemment :

+ Température du réacteur : 400°C

+ Débit de C_2H_4 : 1,05/h

+ Débit de O_2 : 6,35 l/h

+ Débit de N_2 : 4,6 l/h

Soit un débit total de 12 l/h

+ Rapport $\frac{O_2}{C_2H_4} = 6$

a) Influence de la concentration initiale en $TiCl_4$ sur le taux de conversion

Les résultats obtenus respectivement sur les produits A, B, C et D lyophilisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

PRODUITS	TAUX DE CONVERSION
A	15,6 %
B	16,1 %
C	17 %
D	16,8 %

La concentration initiale en $TiCl_4$ semble donc sans influence notable sur l'activité des catalyseurs.

b) Influence des conditions préalables de lyophilisation sur le taux de conversion

Nous avons testé 3 échantillons de type C obtenus respectivement après filtration, centrifugation et essorage. Les trois spécimens sont ensuite lyophilisés dans des conditions identiques.

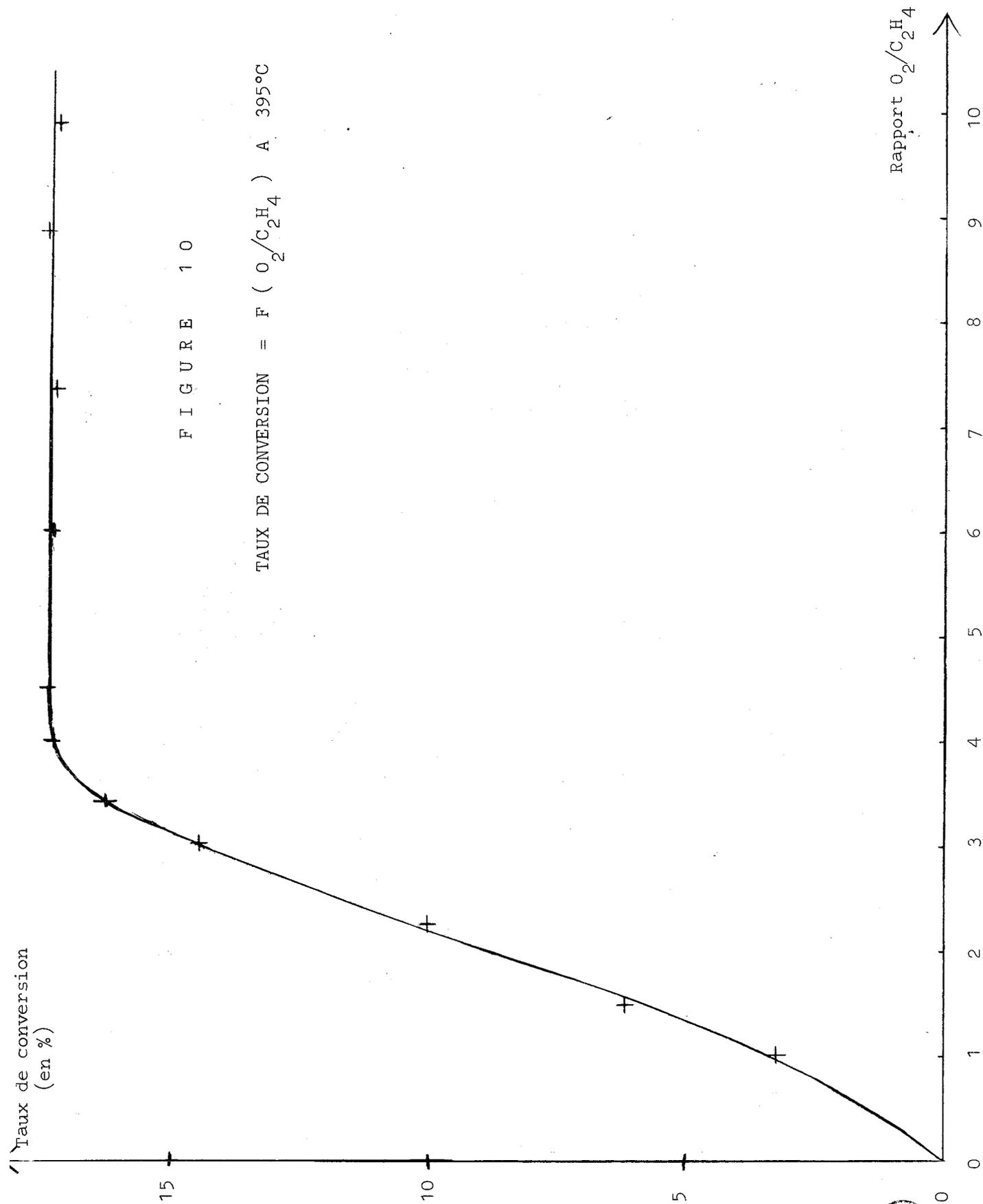


FIGURE 10



TAUX DE CONVERSION = F (T) POUR $P_{O_2} / P_{C_2H_4} = 6$

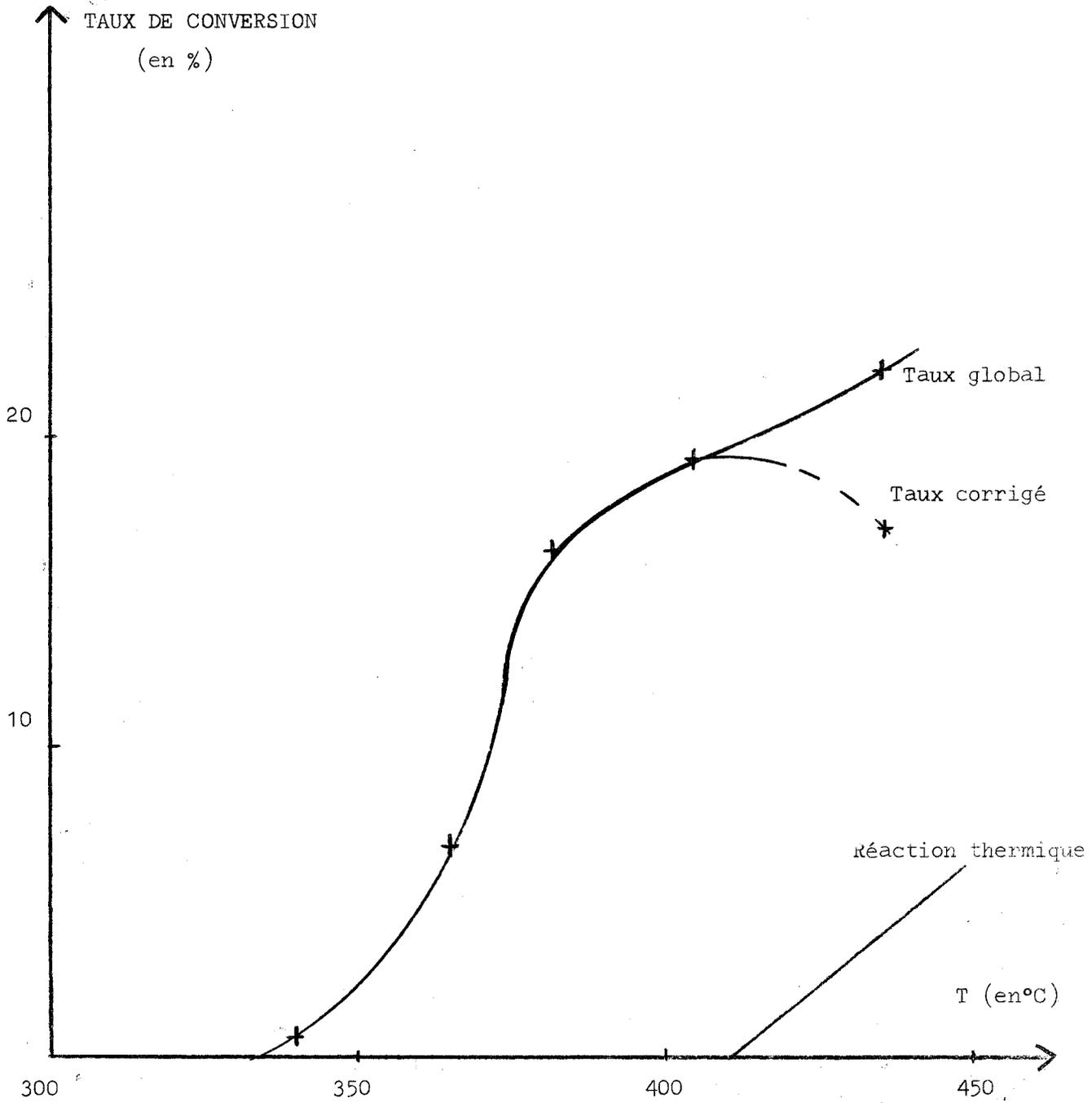


FIGURE 11



Les résultats obtenus sont les suivants :

PRODUITS	TAUX DE CONVERSION
C Filtré	10 %
C Centrifugé	17 %
C essoré	30 %

CONCLUSION

L'échantillon essoré avant lyophilisation possède une activité catalytique beaucoup plus importante dans la réaction d'oxydation totale de l'éthylène.



CHAPITRE III

APPROCHE DE LA CINETIQUE DE REACTION A LA SURFACE DU CATALYSEUR

Les études rassemblées dans ce chapitre ont pour but de contribuer à la connaissance des mécanismes de la réaction d'oxydation de l'éthylène au niveau de la surface du catalyseur.

III - 1 APPAREILLAGE

Une approche de la cinétique de la réaction a été effectuée au microréacteur catalytique du type SCHWAB (16) modifié par S. PEIRS et J.M. LEROY (17).

Le circuit des gaz avant le réacteur est identique à celui décrit dans la technique du microréacteur pulsé. Les gaz sont préchauffés à température voisine de celle du réacteur représenté sur la figure 12. L'entrée des gaz par la partie spiralée permet d'obtenir une température homogène au niveau du lit catalytique. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple ATE-BTE placé dans une gaine de verre dont la paroi extrême est au voisinage immédiat du catalyseur.

Le chauffage du microréacteur est assuré par un four SETARAM régulé.

III - 2 MODE OPERATOIRE

Le dosage du gaz carbonique produit est effectué par barbotage des gaz issus du réacteur dans une solution de soude additionnée de BaCl_2 pendant une demi-heure ou une heure suivant la quantité de CO_2 formée. La soude en excès est dosée par l'acide chlorhydrique.

Le dosage chimique du gaz carbonique formé s'est révélé nettement plus précis mais malheureusement beaucoup plus long que l'analyse chromatographique.

III - 3 CONDITIONS EXPERIMENTALES

La détermination des conditions expérimentales optimales a été effectuée suivant la méthode préconisée par GERMAIN, GRAS, BEAUFILS et PONSOLLE (18).

L'activité catalytique de nos échantillons est mesurée en fonction du débit total des gaz dans l'appareil.

Les pressions partielles des gaz sont les suivantes :

$$- P_{C_2H_4} = 0,2 \text{ atm.}$$

$$- P_{O_2} = 0,16 \text{ atm.}$$

$$- P_{N_2} = 0,64 \text{ atm.}$$

La figure 13 montre qu'un débit minimal de 12 l/h est nécessaire pour vaincre les phénomènes de diffusion.

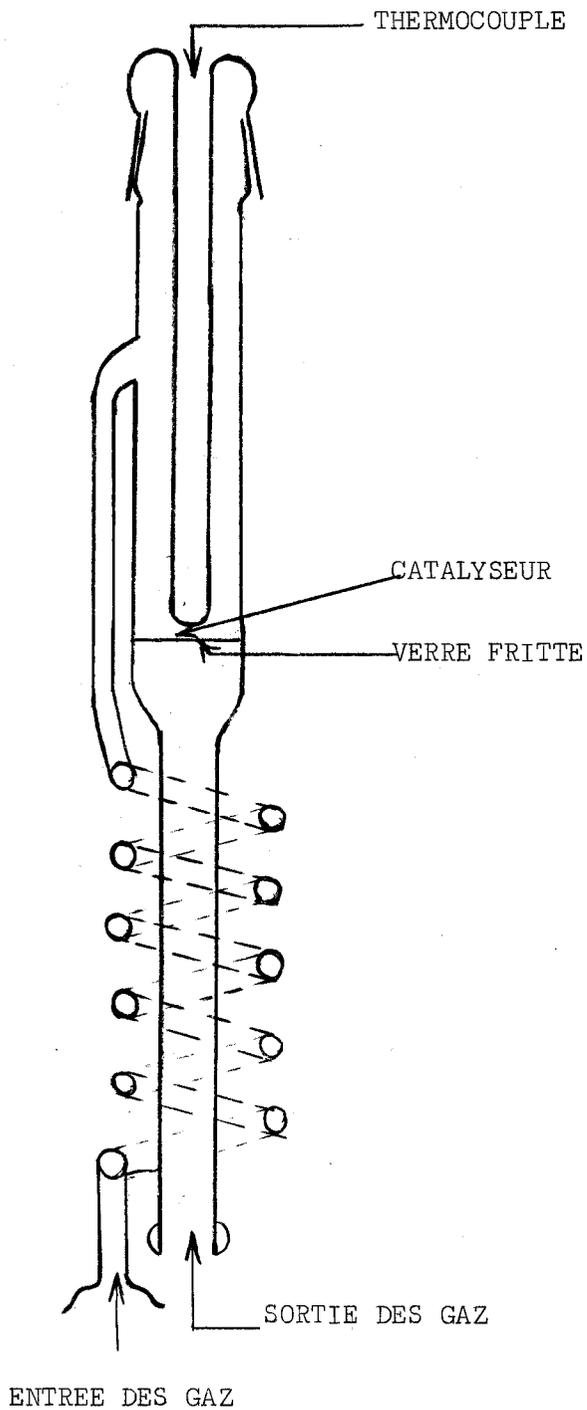
Toutes les expériences ultérieures seront conduites à un débit total constant de 12 l/h.

L'examen de la figure 14 indique que la quantité de CO_2 est proportionnelle à la masse de catalyseur pour des valeurs inférieures à 30 mg. Elle devient constante au dessus de 45 mg. Afin d'obtenir une quantité suffisante de gaz carbonique au bout d'une demi-heure de réaction et d'éviter une couche trop importante de catalyseur (2 à 3 dixièmes de mm), nous avons opté pour une masse de 20 mg de catalyseur.

Dans ces conditions opératoires, le taux de conversion est inférieur à 1 %, valeur préconisée pour les études au réacteur dynamique différentiel.

La figure 15 montre que la réaction thermique est décelable à partir de 300°C mais elle reste négligeable jusqu'à 400°C environ où elle augmente très rapidement.

L'étude de la réaction thermique à 455°C en fonction du débit total indique que la quantité de CO_2 formée est constante pour un débit total supérieur à 12 l/h. Cette valeur avait été retenue pour toutes nos



MICROREACTEUR DYNAMIQUE DIFFERENTIEL

FIGURE 12

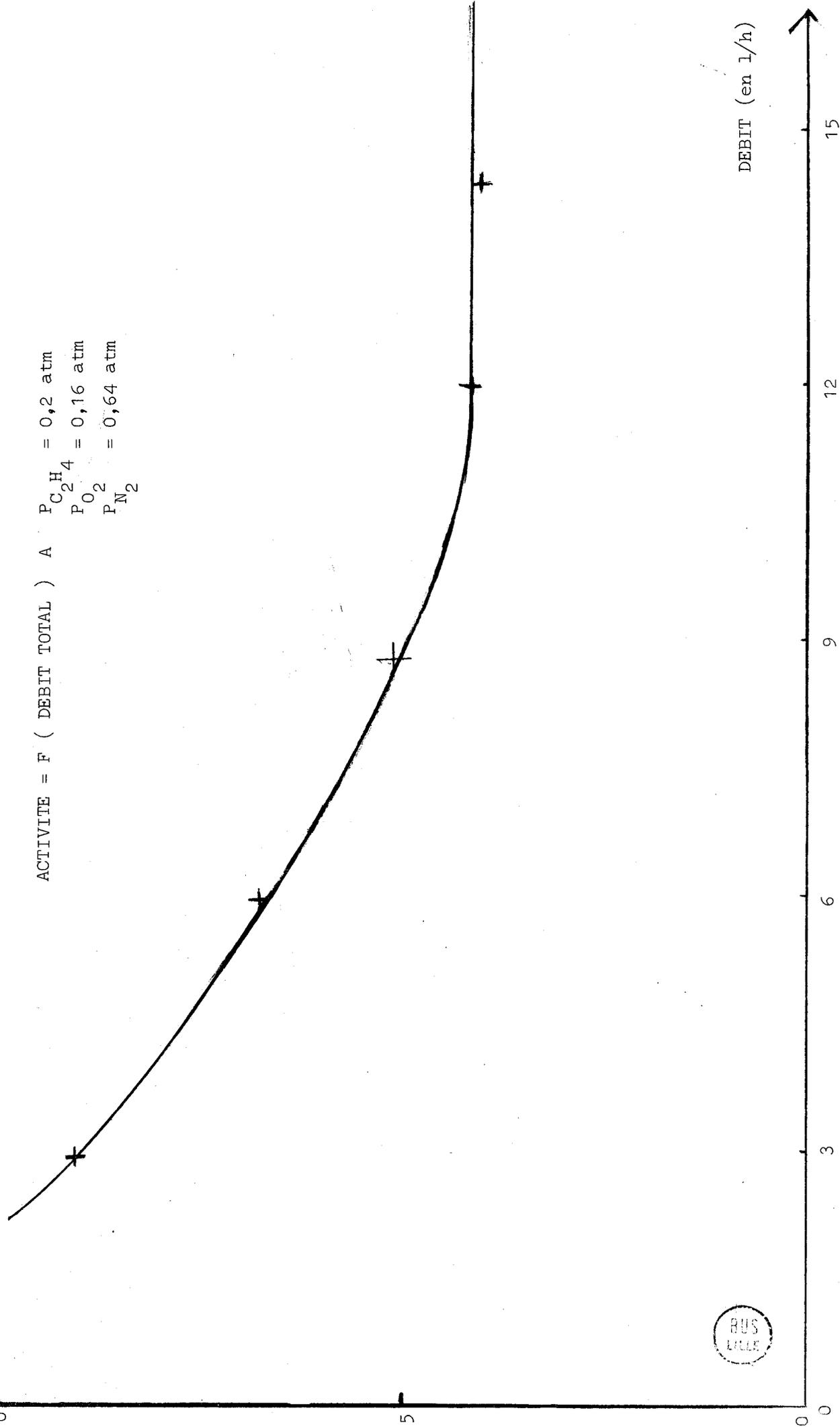


CO₂ formé (en 10⁻³ mole. g⁻¹. h⁻¹)

FIGURE 13

ACTIVITE = F (DEBIT TOTAL) A

$P_{C_2H_4} = 0,2 \text{ atm}$
 $P_{O_2} = 0,16 \text{ atm}$
 $P_{N_2} = 0,64 \text{ atm}$



RUS
LILLE

DEBIT (en l/h)

Δ CO₂ formé (en 10⁻⁵ mole. h⁻¹)

FIGURE 14

QUANTITE DE CO₂ FORME = F (MASSE DE CATALYSEUR)

T = 398°C + 2°C

P_{C₂H₄} = 0,2 atm

P_{O₂} = 0,16 atm

P_{N₂} = 0,64 atm

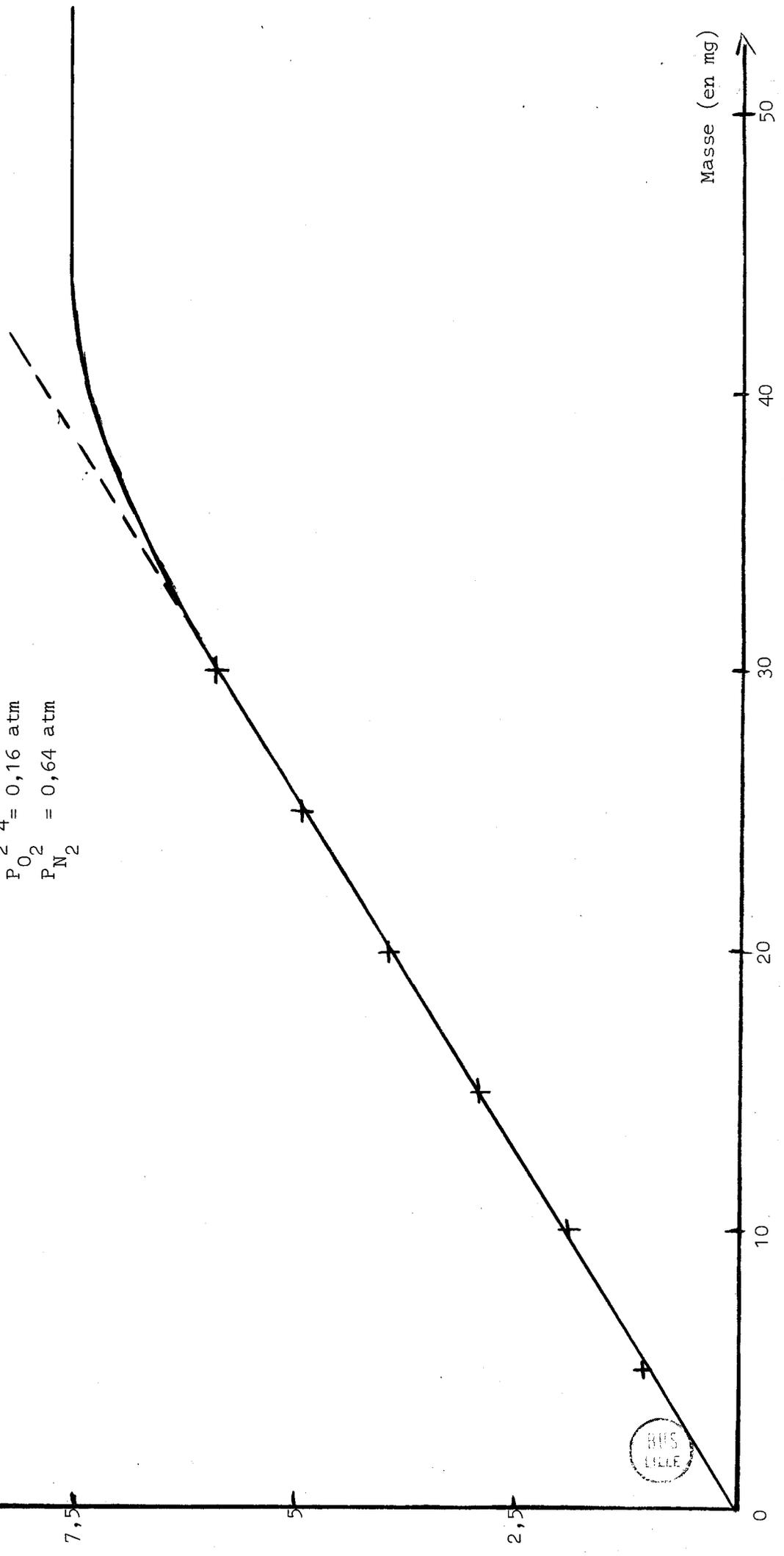
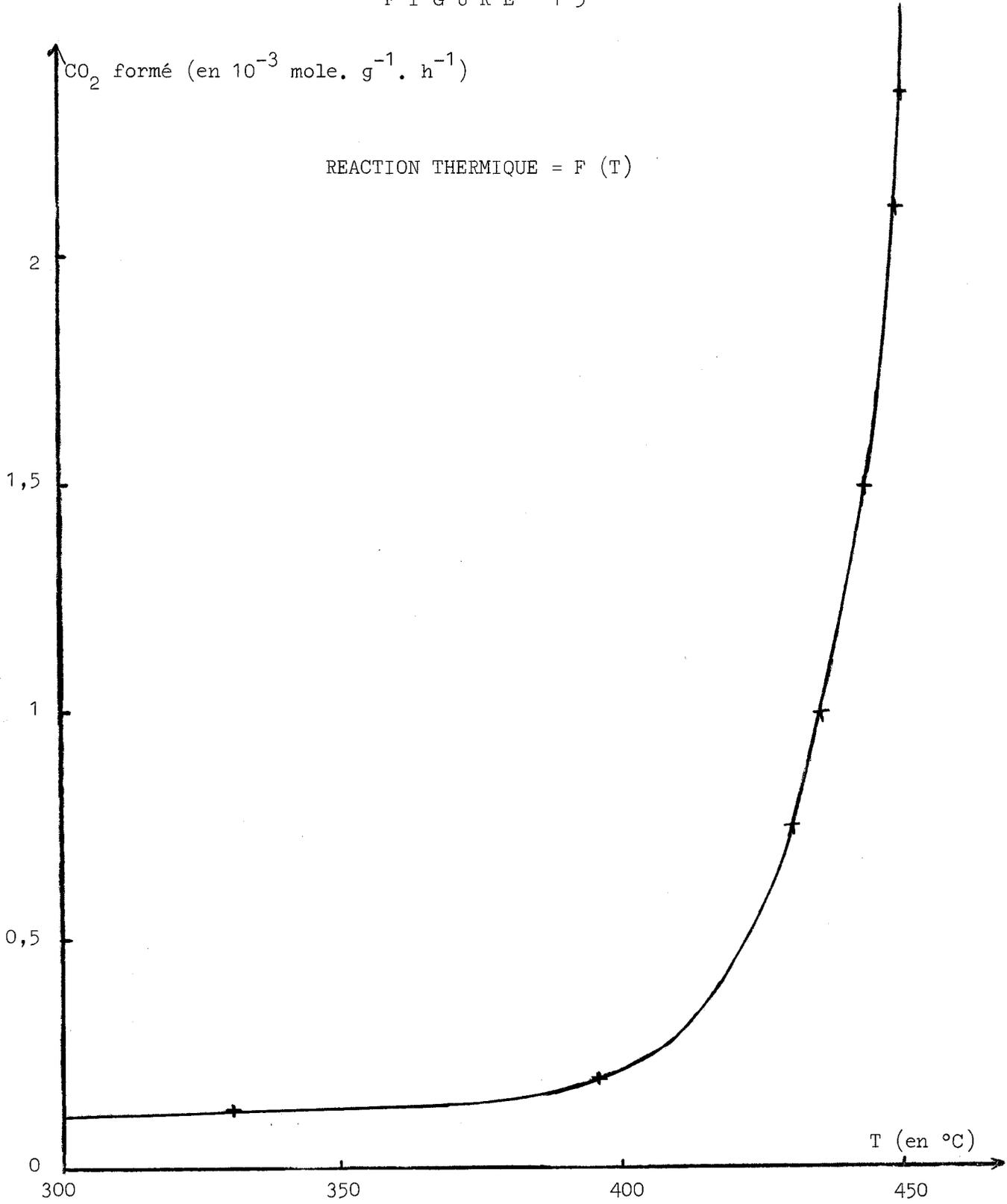


FIGURE 15



manipulations ; les variations de pressions partielles de C_2H_4 et de O_2 à la température maximale de $400^\circ C$ n'influent donc pas sur la quantité de CO_2 formée dans la réaction thermique.

Remarque :

Dans les conditions expérimentales choisies, la pression partielle en CO_2 est négligeable.

III - 4 STABILITE DES ECHANTILLONS

L'étude au microréacteur pulsé nous a conduit à examiner les deux catalyseurs de type C : l'un essoré et l'autre centrifugé avant lyophilisation.

Les deux échantillons sont testés dans les conditions opératoires suivantes :

- Température du four : $395^\circ C$
- Débit total : 12 l/h
- Pression partielle d'oxygène : 0,32 atm.
- Pression partielle d'éthylène : 0,20 atm.
- Pression partielle d'azote : 0,48 atm.

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous indiquent en fonction du temps le nombre de cm^3 de NaOH consommés par le CO_2 formé.

Temps	30 mn	1 h	1 h 30	2 h	2 h 30	3 h
Echantillon C "essoré"	2,7	4,1	4,0	3,6	3,1	2,8
Echantillon C "centrifugé"	1,5	2,1	2,1	2,1	2,0	2,1

Temps	3 h 30	4 h	4 h 30	5 h	5 h 30	6 h
Echantillon C "essoré"	2,7	2,5	2,4	2,4	2,2	2,1
Echantillon C "centrifugé"	2,2	2,1	2,0	2,1	2,1	2,1

L'examen du présent tableau permet les remarques suivantes :

- l'activité catalytique intrinsèque des deux échantillons est identique au bout de 6 heures.
- l'activité du catalyseur préalablement centrifugé est pratiquement constante au bout d'une mise en régime d'une heure.
- l'activité du produit essoré est au départ environ deux fois supérieure à celle du spécimen centrifugé : ceci confirme les résultats obtenus au microréacteur pulsé.
- pour les deux échantillons, la quantité de CO_2 formée pendant la première demi-heure est toujours inférieure aux suivantes Divers essais ont confirmé le phénomène.
- une manipulation, effectuée dans les mêmes conditions opératoires durant trois semaines, indique que les spécimens conservent leur activité catalytique et ne semble pas "vieillir".

Le catalyseur centrifugé avant lyophilisation, présentant une mise en régime rapide, a été retenu pour les études ultérieures.

III - 5 ORDRES PARTIELS

III - 5 - 1 Par rapport à l'oxygène

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- pression partielle de C_2H_4 : 0,2 atm

- pressions partielles de $N_2 + O_2$: 0,8 atm
- débit total 12 l/h
- température du four : 345° C

Chaque résultat porté dans le tableau ci-dessous représente la moyenne de trois essais.

Pression partielle d'O (en atm)	CO ₂ formé (10 ⁻³ mole g ⁻¹ h ⁻¹)
0,08	1,2
0,16	1,6
0,24	1,9
0,32	2,3
0,49	2,9
0,62	3,2
0,78	3,6

La courbe donnant le nombre de moles CO₂ formé en fonction de la pression partielle en oxygène et sa transformée linéaire sont respectivement représentées sur les figures 16 et 17.

L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène est voisin de 0,5.

III - 5 - 2 Par rapport à l'éthylène

Les conditions expérimentales (température du four : 395 ° C, débit total des gaz dans le réacteur : 12 l/h) sont identiques aux précédentes.

Les pressions partielles sont respectivement de

- 0,32 atm pour l'oxygène
- 0,68 atm pour C₂ H₄ + N₂

Les diverses déterminations du nombre de moles de CO₂ formé, en fonction de la pression partielle en éthylène, montrent qu'une "remise en régime" du catalyseur pendant deux heures est nécessaire avant chaque mesure.

La courbe représentant le nombre de moles de CO_2 formé en fonction de la pression partielle d'éthylène et sa transformée linéaire sont respectivement représentées sur les figures 18 et 19.

L'ordre de la réaction par rapport à l'éthylène est voisin de 0,3.

III - 6 ENERGIE APPARENTE D'ACTIVATION

L'étude d'un catalyseur implique la détermination de l'énergie apparente d'activation, grandeur fondamentale pour la théorie électrochimique.

L'énergie d'activation, en fonction de la pression partielle en oxygène est déterminée entre 300 et 400° C.

La pression partielle d'éthylène est fixée à 0,3 atm et le débit total à 12 l/h.

Les résultats, relatifs à l'échantillon "centrifugé" avant lyophilisation, sont rassemblés dans le tableau suivant.

Pression d' O_2 (en atm)	Température (en °C)	activité (en 10^{-3} mole de $\text{CO}_2\text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$)
0,16	393	3,9
	363	1,6
	330	0,6
	310	0,25
0,32	393	6,1
	360	2,2
	330	0,9
	310	0,4
0,48	393	8,3
	360	4,1
	330	1,5
	310	0,75

FIGURE 16

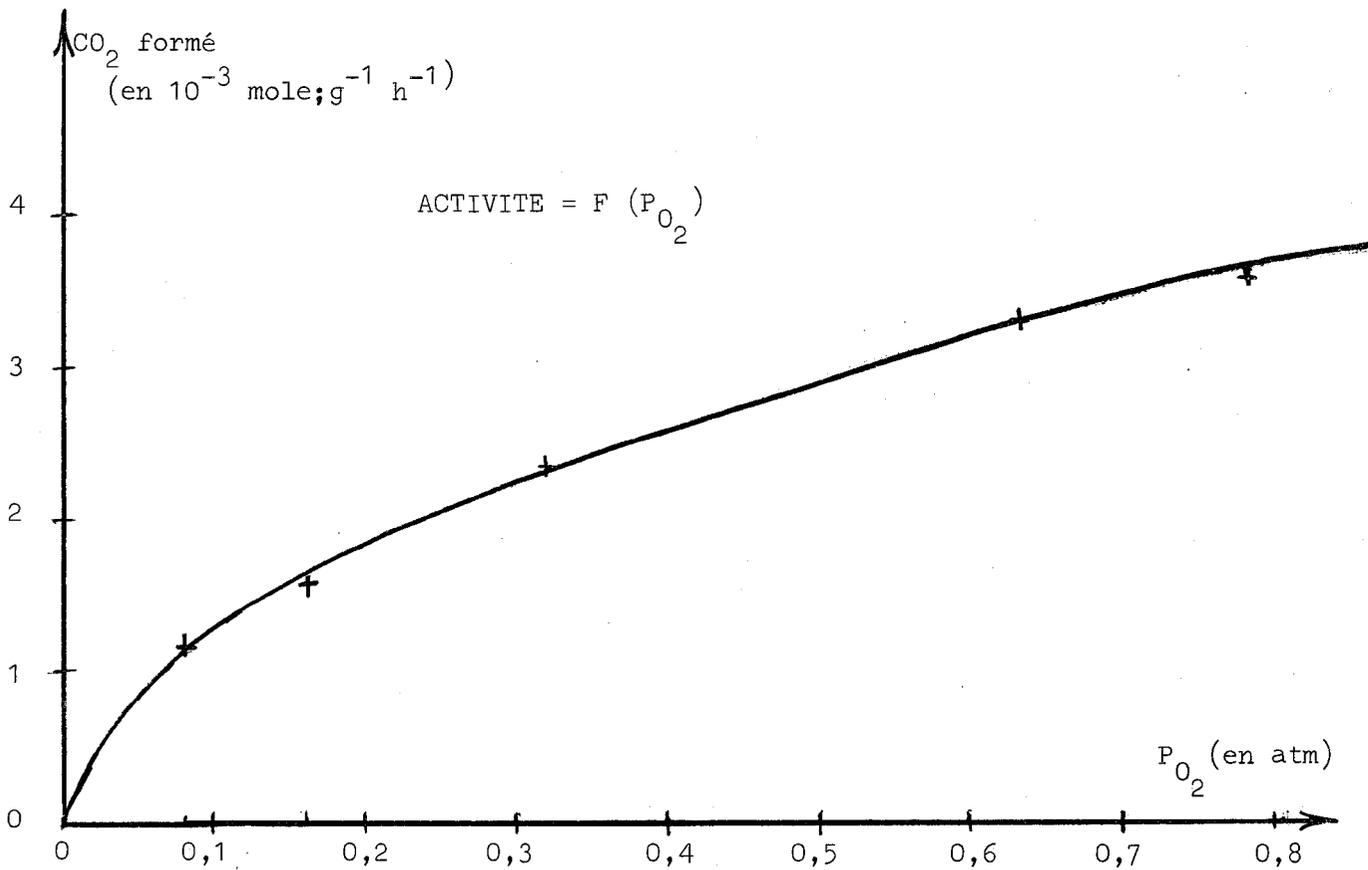
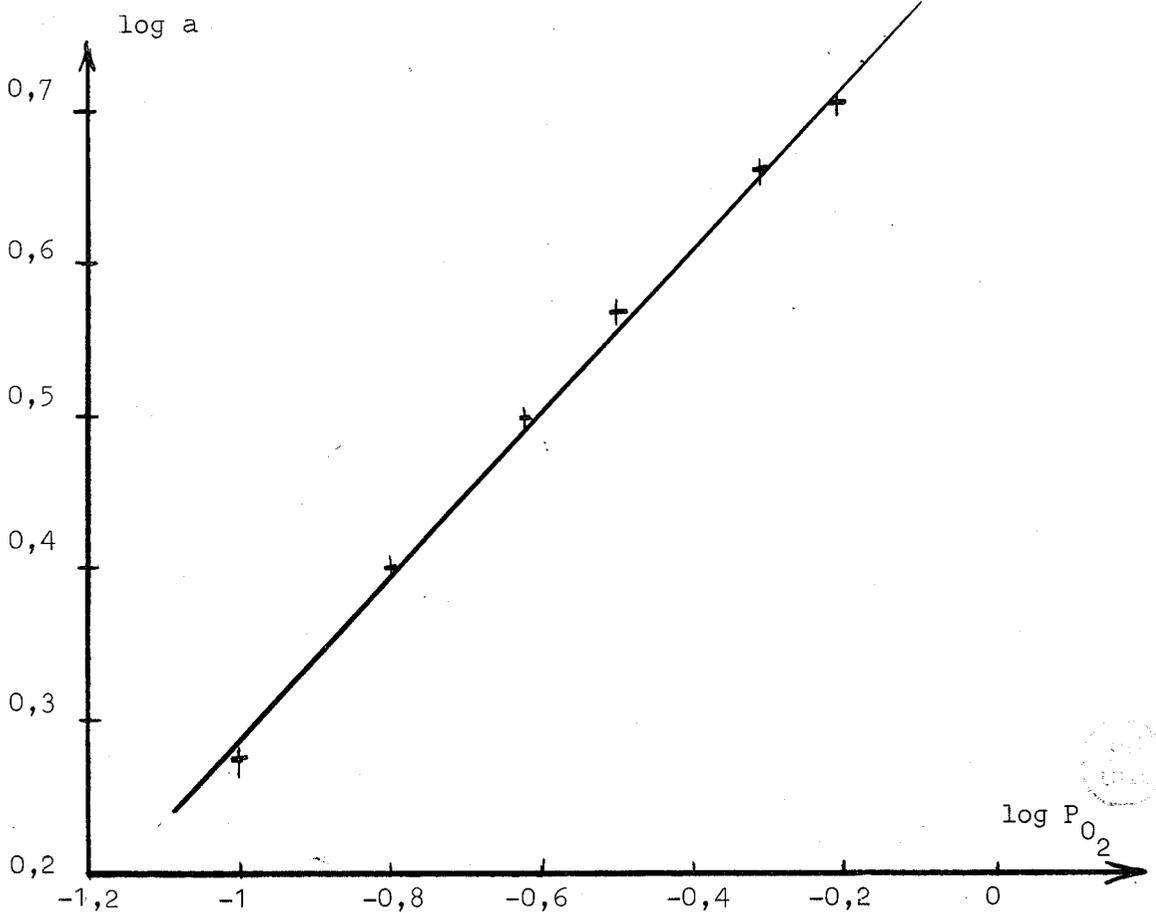
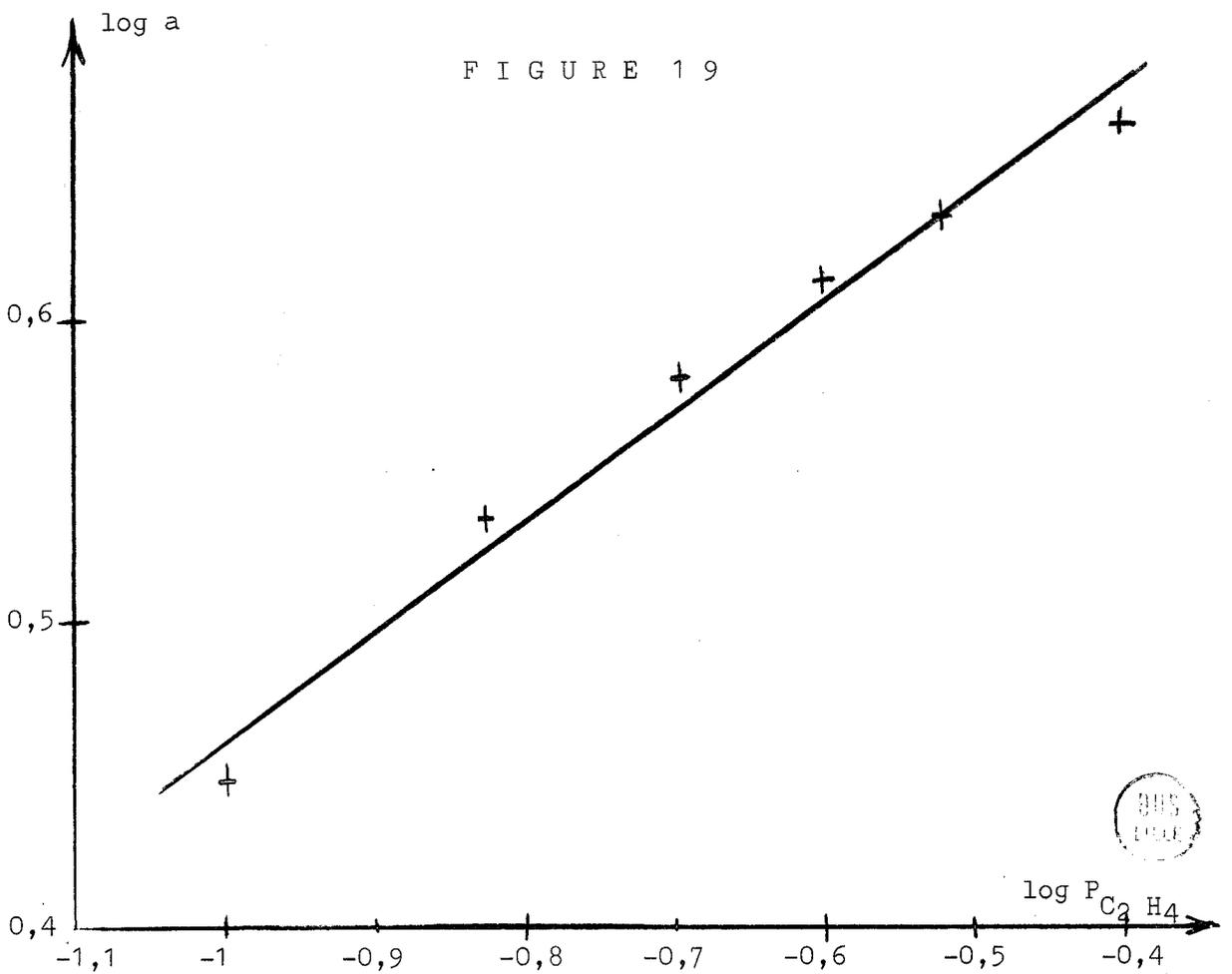
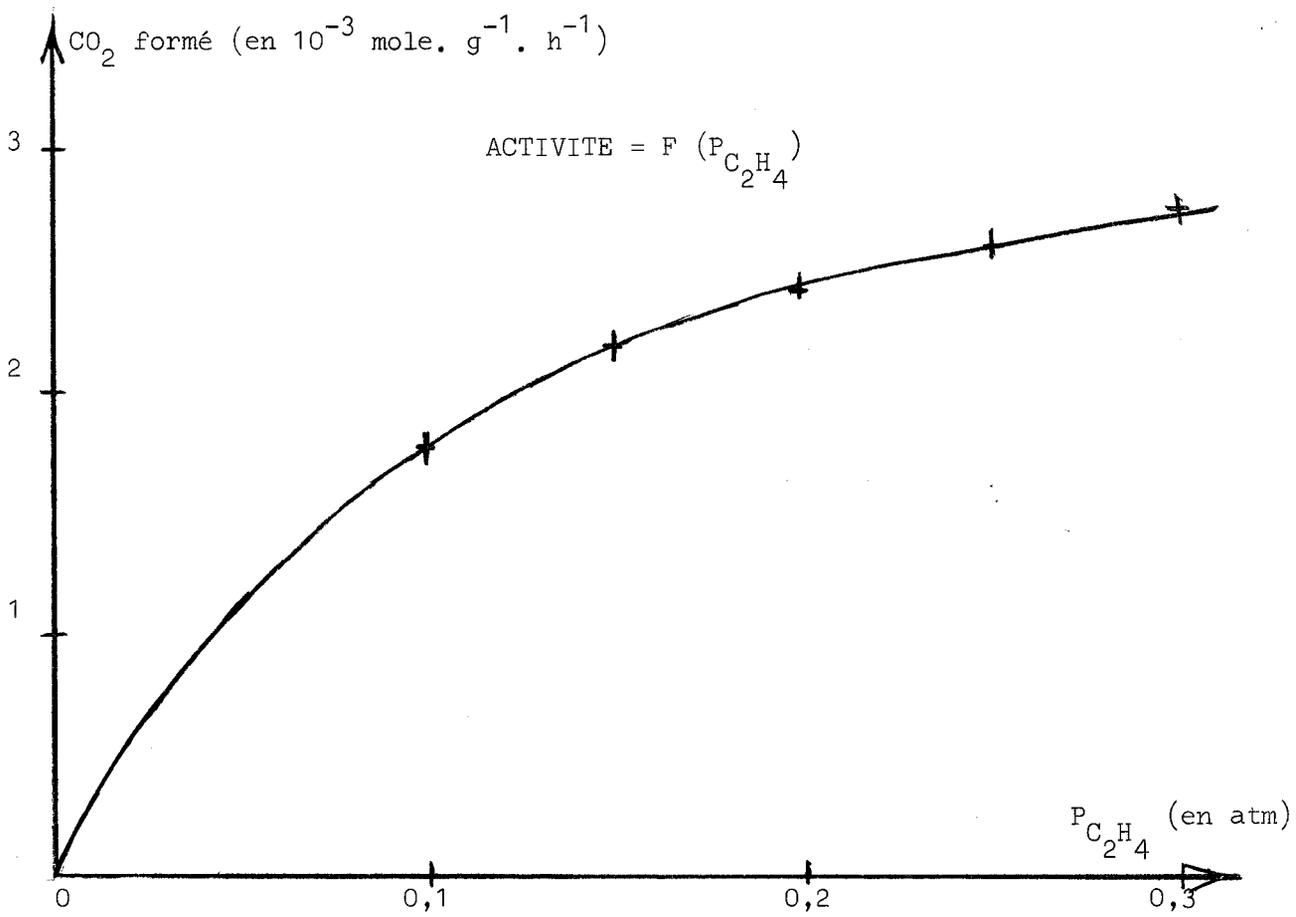


FIGURE 17



TRANSFORMEE LINEAIRE DE LA FIGURE 16



Transformée linéaire de la figure 18



Les énergies apparentes d'activation aux différentes pressions d' O_2 , en fonction de la température, sont reportées sur la figure 20.

Pression d' O_2 (en atm)	E (en kcal/mole)
0,16	24,6
0,32	22,6
0,48	24,7

L'énergie apparente d'activation semble indépendante de la pression partielle d'oxygène.

L'étude de l'énergie apparente d'activation en fonction de la pression partielle d'éthylène est conduite de la même manière que précédemment.

La pression partielle d'oxygène est fixée à 0,32 atm.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Pression C_2H_4 (en atm)	Température (en °C)	Activité (en 10^{-3} mole de $CO_2 h^{-1} g^{-1}$)
0,2	382	2,6
	360	2,3
	330	1,1
	305	0,6
0,3	393	6,1
	360	2,2
	330	0,9
	310	0,4
0,4	393	8,3
	362	3,7
	337	1,7
	310	0,6

Les énergies apparentes d'activation, calculées à partir de la figure 21 sont les suivantes :

Pression de C_2H_4 (en atm)	E (en Kcal/mole)
0,2	14,7
0,3	22,6
0,4	25,9

L'énergie apparente d'activation croît avec la pression partielle de C_2H_4 .

Le processus réactionnel paraît dépendant de la pression partielle d'éthylène.

III - 7 ETUDE CINETIQUE DU CATALYSEUR NON LYOPHILISE

Cette étude a pour but d'examiner l'influence de la lyophilisation sur la structure du dioxyde de titane.

L'échantillon est traité à 450°C pendant quatre heures.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles énumérées pour le spécimen lyophilisé.

L'activité catalytique du spécimen traité à 450° est pratiquement identique à celle de l'échantillon lyophilisé.

Produits	Température (en °C)	CO_2 formé (10^{-3} mole h^{-1} g^{-1})
lyophilisé	395	5,4 \pm 0,2
non lyophilisé	385	5,8 \pm 0,2

L'énergie apparente d'activation est, comme précédemment indépendante de la pression partielle d'oxygène et fonction de la pression partielle d'éthylène. Les valeurs déterminés sont comparables à celles obtenues pour l'échantillon lyophilisé.

FIGURE 20

$\text{LOG } A = F (1/T) \text{ A } P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,3 \text{ atm}$

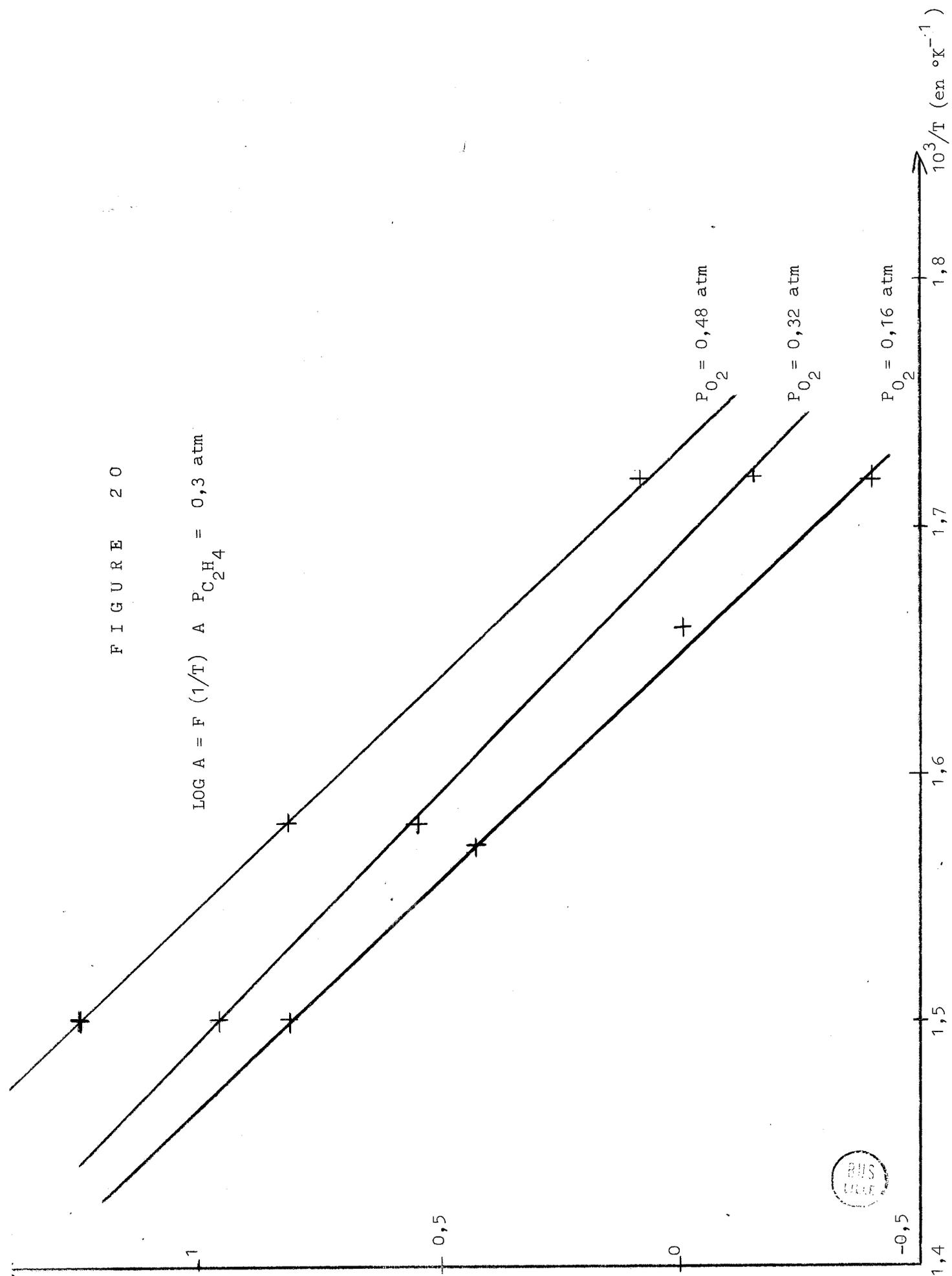
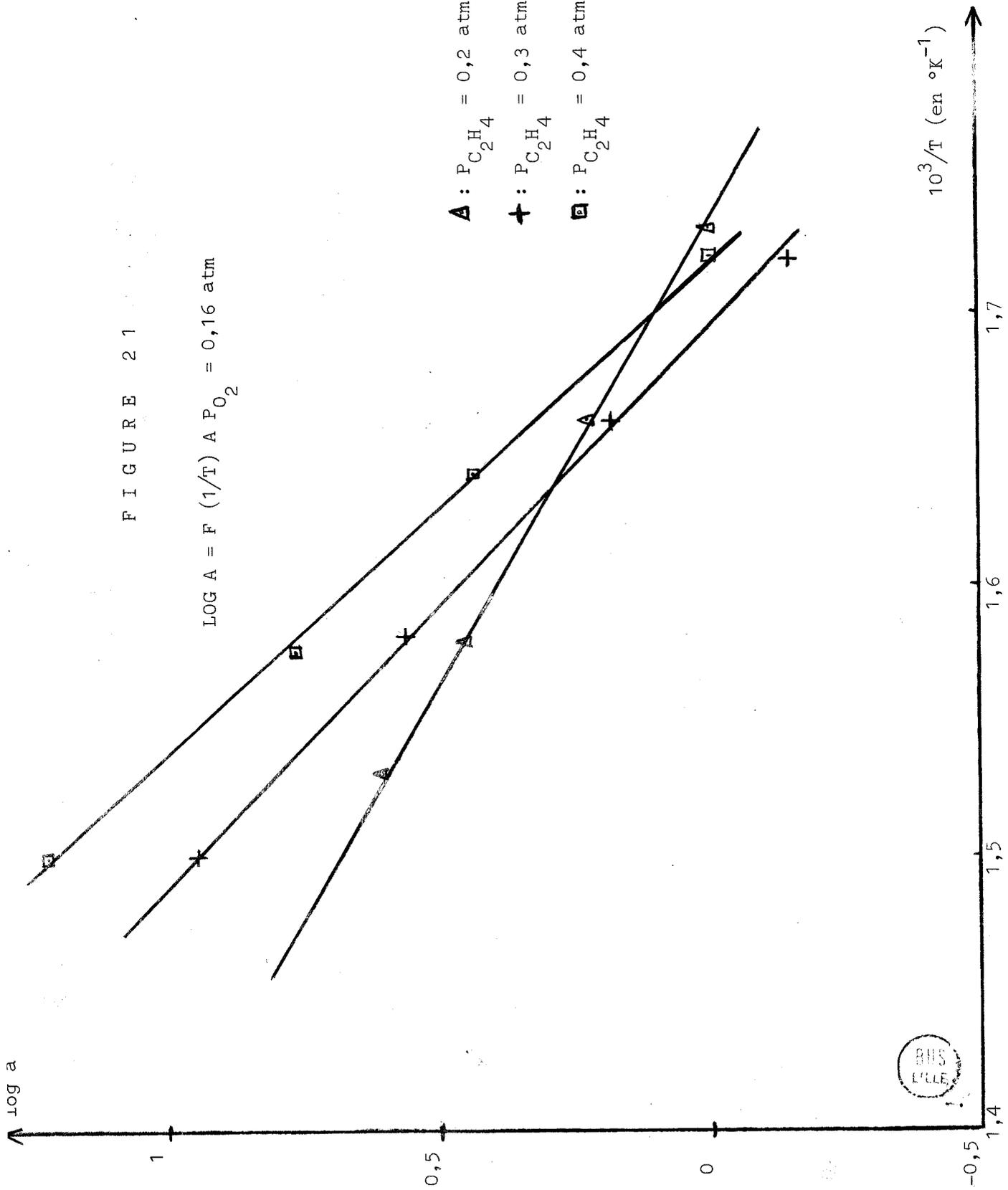


FIGURE 21

$$\text{LOG } A = F \left(\frac{1}{T} \right) A P_{O_2} = 0,16 \text{ atm}$$

- A** : $P_{C_2H_4} = 0,2 \text{ atm}$
- +** : $P_{C_2H_4} = 0,3 \text{ atm}$
- : $P_{C_2H_4} = 0,4 \text{ atm}$



En résumé, l'étude au réacteur dynamique différentiel de la cinétique de la réaction d'oxydation de l'éthylène entre 300 et 400 °C sur l'échantillon centrifugé avant lyophilisation a permis d'obtenir les résultats suivants :

- l'ordre partiel par rapport à O_2 est de 0,5
- l'ordre partiel par rapport à C_2H_4 est de 0,3
- l'énergie apparente d'activation est indépendante de la pression partielle en O_2 .
- l'énergie apparente d'activation croît de 15 à 26 kcal/mole lorsque la pression d'éthylène varie entre 0,2 et 0,4 atm.

CHAPITRE IV

CHIMISORPTION DES GAZ PARTENAIRES SUR LE CATALYSEUR

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE "IN SITU"

ET

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

IV - 1 CHIMISORPTION DES GAZ PARTENAIRES SUR LE CATALYSEUR

Compte tenu des résultats obtenus au réacteur différentiel, il semble intéressant d'examiner le comportement des gaz réactants à la surface du catalyseur à des températures voisines de celles de la réaction d'oxydation de l'éthylène.

Parmi les diverses méthodes utilisables, nous avons retenu la technique de chimisorption par microthermogravimétrie souvent considérée comme la plus précise pour ce genre d'investigations.

IV - 1 - 1 Montage expérimental

L'étude microgravimétrique de l'adsorption de C_2H_4 et de O_2 , sur l'échantillon du type C centrifugé et lyophilisé, a été réalisée à l'aide d'une électrobalance "Cahn" (modèle R.H. , modifiée au laboratoire par M. VALDELIEVRE (19)).

Des travaux antérieurs (20 à 23) montrent que la principale difficulté expérimentale réside dans la dissymétrie thermique de l'appareillage commercial, la tare se mouvant hors du four. La solution serait donc de réaliser une installation symétrique avec chauffage simultané de l'échantillon et de la tare.

Deux montages sont possibles :

- soit deux fours identiques dans lesquels plongent respectivement le corps étudié et le contrepoids. Cette méthode, parfois adoptée, présente des difficultés d'ordre technologique dans l'obtention d'un programme et d'une régulation symétriques pour les deux enceintes.

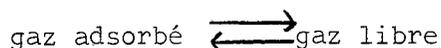
- soit un seul four de diamètre assez important pour permettre d'y introduire les deux tubes. Cette dernière solution a été retenue (figure 22). La difficulté réside alors dans la réalisation du four. Le travail de M. VALDELIEVRE apporte une solution à ce problème.

Dans le montage, le volume de l'appareillage est très grand par rapport au volume chauffé. Les fluctuations locales de pression sont donc facilement absorbées et peuvent être négligées. Les mesures expérimentales sont réalisées d'une manière isotherme et isobare.



IV - 1 - 2 Résultats expérimentaux

Lors de l'adsorption d'un gaz sur un solide, système divariant, il se crée un équilibre :



L'évolution de la quantité de gaz adsorbé en fonction du temps nous permet de déterminer la masse de gaz adsorbé à saturation sous pression et températures données. La gamme d'enregistrement choisie est de $16 \mu\text{g/cm}$.

Dans tout ce qui suit, l'échantillon est préalablement dégazé à 330°C sous 10^{-4} torr.

a) Adsorption de l'oxygène

La figure 23 rassemble les isothermes $m = f_T(P)$, tracées respectivement pour les températures de 58°C , 70°C , 92°C , 160°C , 228°C et 258°C , dans le domaine de pression 10^{-3} - 9 torr.

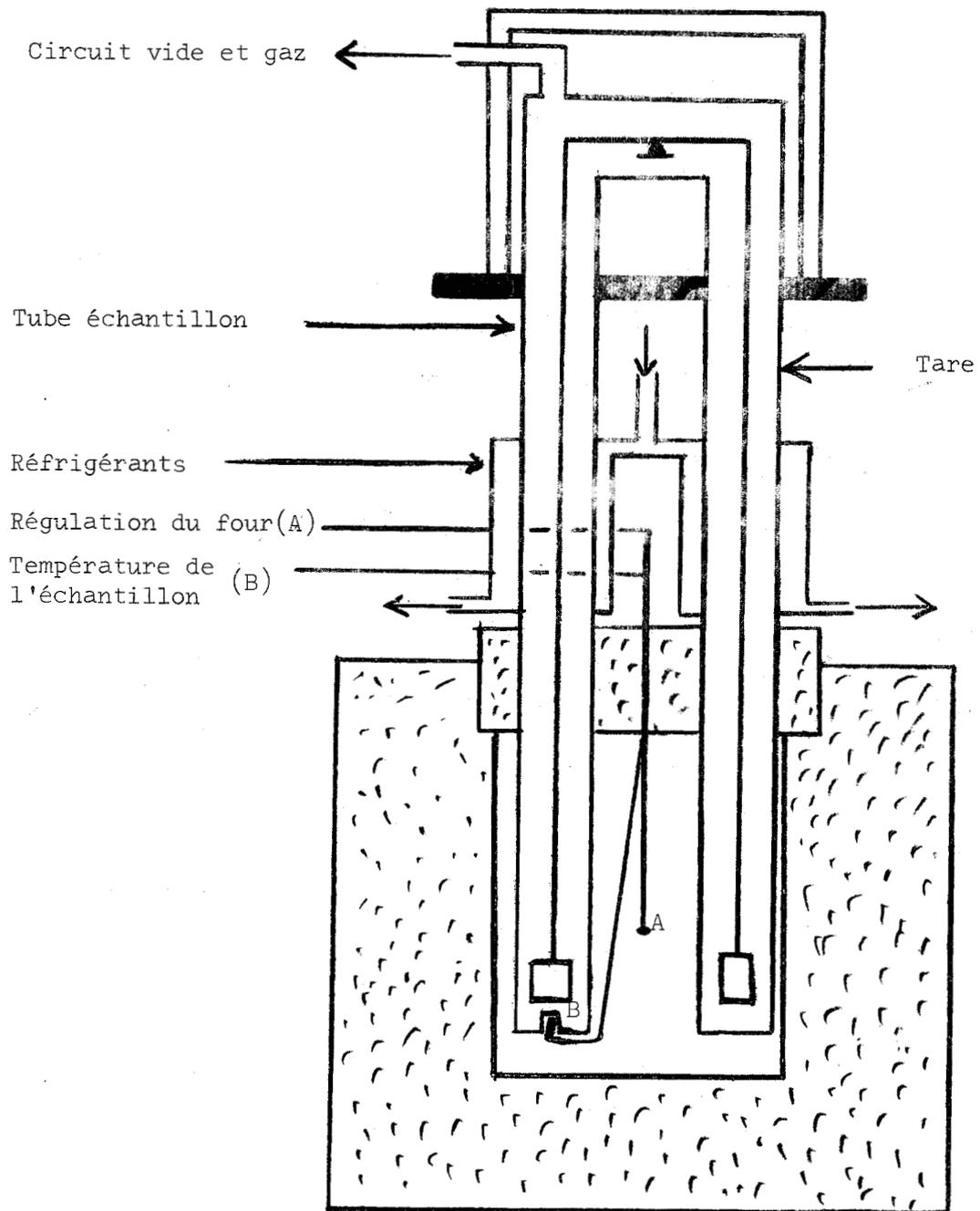
Dans la plupart des cas (excepté l'isotherme à 160°C) les variations de masse sont négligeables pour des pressions supérieures à 10 torr. La quantité d'oxygène adsorbée est donc très rapidement indépendante de la pression. Les isobares : $P = 1$ torr et $P = 9$ torr d'adsorption de l'oxygène (figure 24) font apparaître 2 domaines distincts.

Pour des températures inférieures à 170°C , la quantité de gaz adsorbé varie comme la température. Ceci correspond à la zone dite de faux équilibre où la vitesse de chimisorption est suffisamment importante pour contribuer de façon appréciable à l'adsorption totale.

Pour des températures supérieures à 170°C où l'adsorption physique est négligeable, la vitesse de chimisorption est suffisante pour permettre à l'équilibre de s'établir pendant la période des mesures. La quantité d'oxygène adsorbée, qui varie inversement à l'augmentation de la température est très faible au niveau de la zone de la réaction d'oxydation de C_2H_4 sur TiO_2 .

Etude cinétique :

Les courbes $m_{\text{ads}} = f_{TP}(\text{temps})$, tracées pour différentes températures et pressions, montrent que la vitesse croît avec la température. Par contre, la pression a peu d'influence sur la vitesse (fig. 25).



COUPE : FOUR ET BALANCE

FIGURE 22



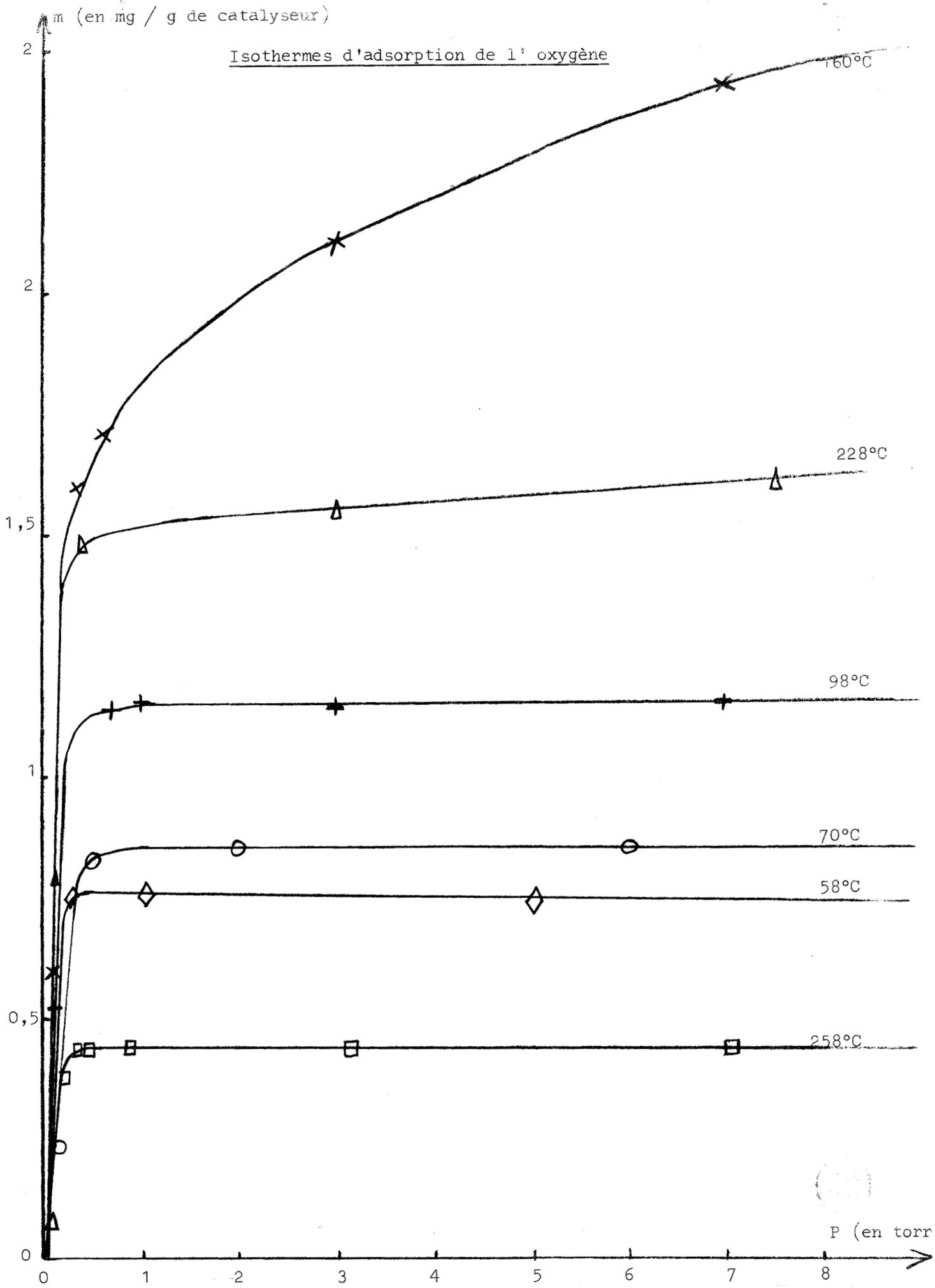
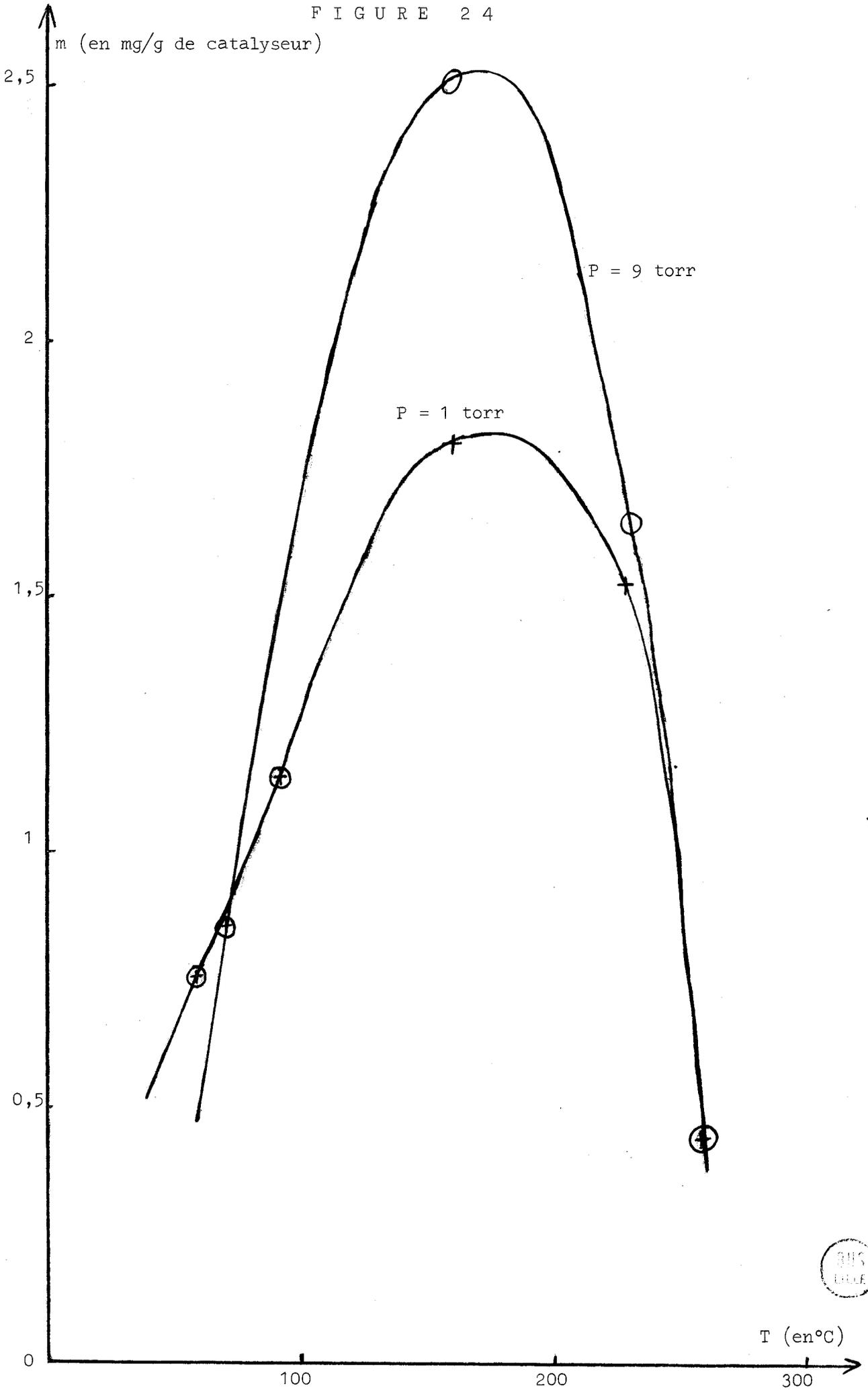
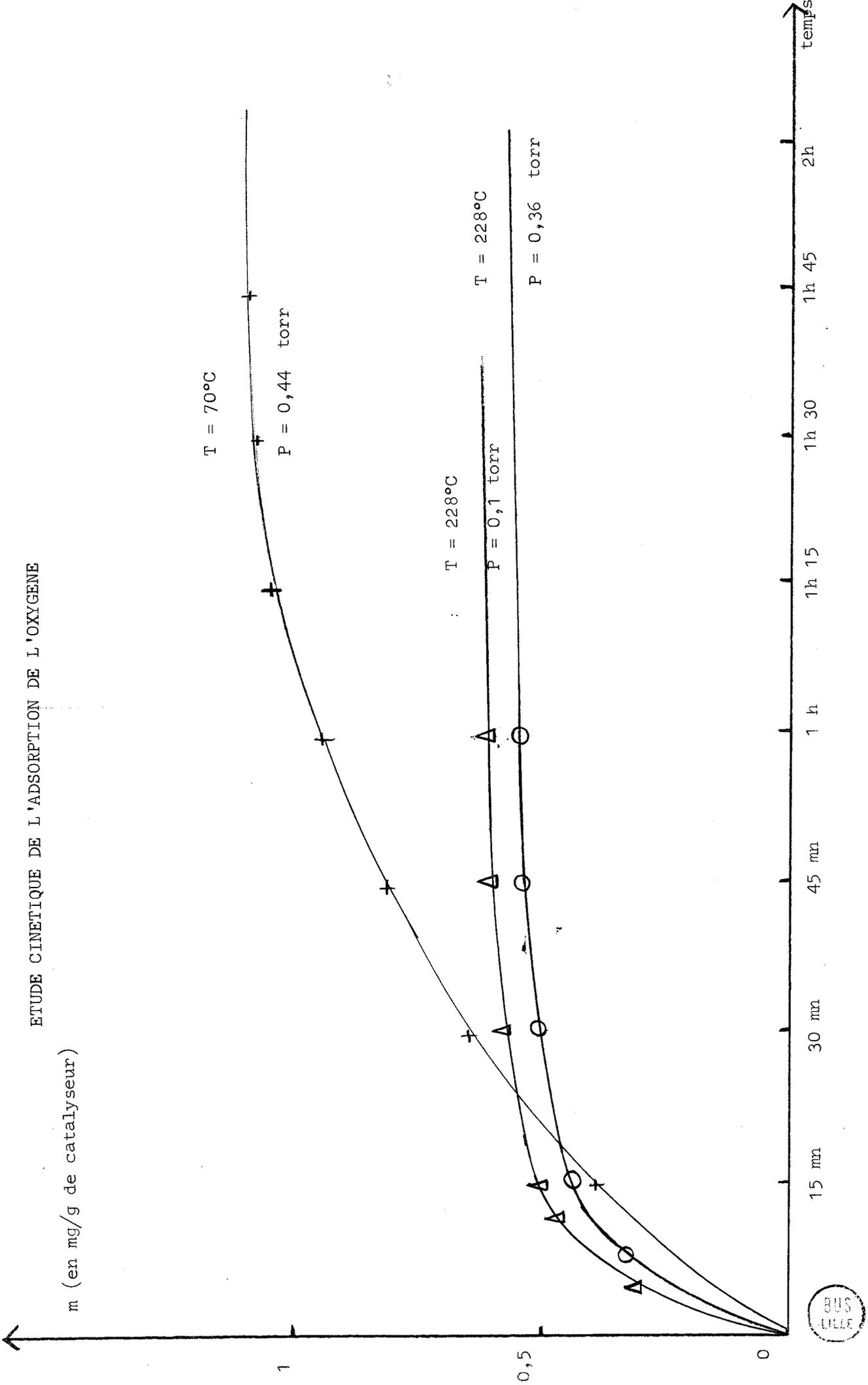


FIGURE 23

FIGURE 24



ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION DE L'OXYGENE



BUS
LILLE

b) Chimisorption de l'éthylène

L'étude de la chimisorption de l'éthylène est conduite de manière identique à celle de l'oxygène.

Les isothermes $m = f_T(P)$ sont tracées pour les températures de 61°C, 115°C, 198°C, 300°C, 330°C et 350°C (fig. 26).

L'examen de l'isobare $P = 1$ torr (fig. 27) permet de distinguer trois domaines :

- pour des températures inférieures à 120°C, la quantité de C_2H_4 adsorbée croît avec la température ; nous sommes dans la zone de faux équilibre.

- dans l'intervalle 120 - 290°C, la vitesse de chimisorption est suffisante pour permettre à l'équilibre de s'établir.

- pour des températures supérieures à 300°C, on observe une perte de masse due à la réduction du catalyseur.

L'étude cinétique à 340°C (fig. 28) montre que l'équilibre entre le gaz et le solide est très lent à s'établir.

CONCLUSION

L'étude microgravimétrique de l'adsorption des gaz partenaires sur la surface de l'échantillon de TiO_2 a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Dans la zone de température étudiée (300 - 400°C) correspondant à la réaction catalytique d'oxydation de l'éthylène, la chimisorption de l'oxygène est très faible.

- L'éthylène réduit le catalyseur ; l'équilibre de la réaction est long à s'établir (plus de quatre heures).

IV - 2 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE "IN SITU"

Des travaux antérieurs (24) ont été effectués sur du TiO_2 obtenu par précipitation en milieu ammoniacal d'une solution d'éponge de titane par HCl concentré et chaud. Le précipité est ensuite calciné à $300^\circ C$.

Quand C_2H_4 est adsorbé sur TiO_2 à $20^\circ C$, les Auteurs constatent l'apparition de deux nouvelles raies aux environs de 1140 et 1050 cm^{-1} , qu'ils attribuent à la formation d'esters à la surface du catalyseur. Le spectre n'évolue pas entre 20 et $200^\circ C$.

IV - 2 - 1 Appareillage

La principale difficulté est d'ordre technologique : il n'existe pas de cellule infrarouge commercialisée permettant l'observation "in situ" de réaction gaz-solide à des températures de l'ordre de $350^\circ C$.

Le schéma, représenté sur la figure 29, montre l'appareillage que nous avons réalisé.

La cellule, en acier inoxydable, sans influence sur la réaction, comprend deux parties indépendantes l'une de l'autre :

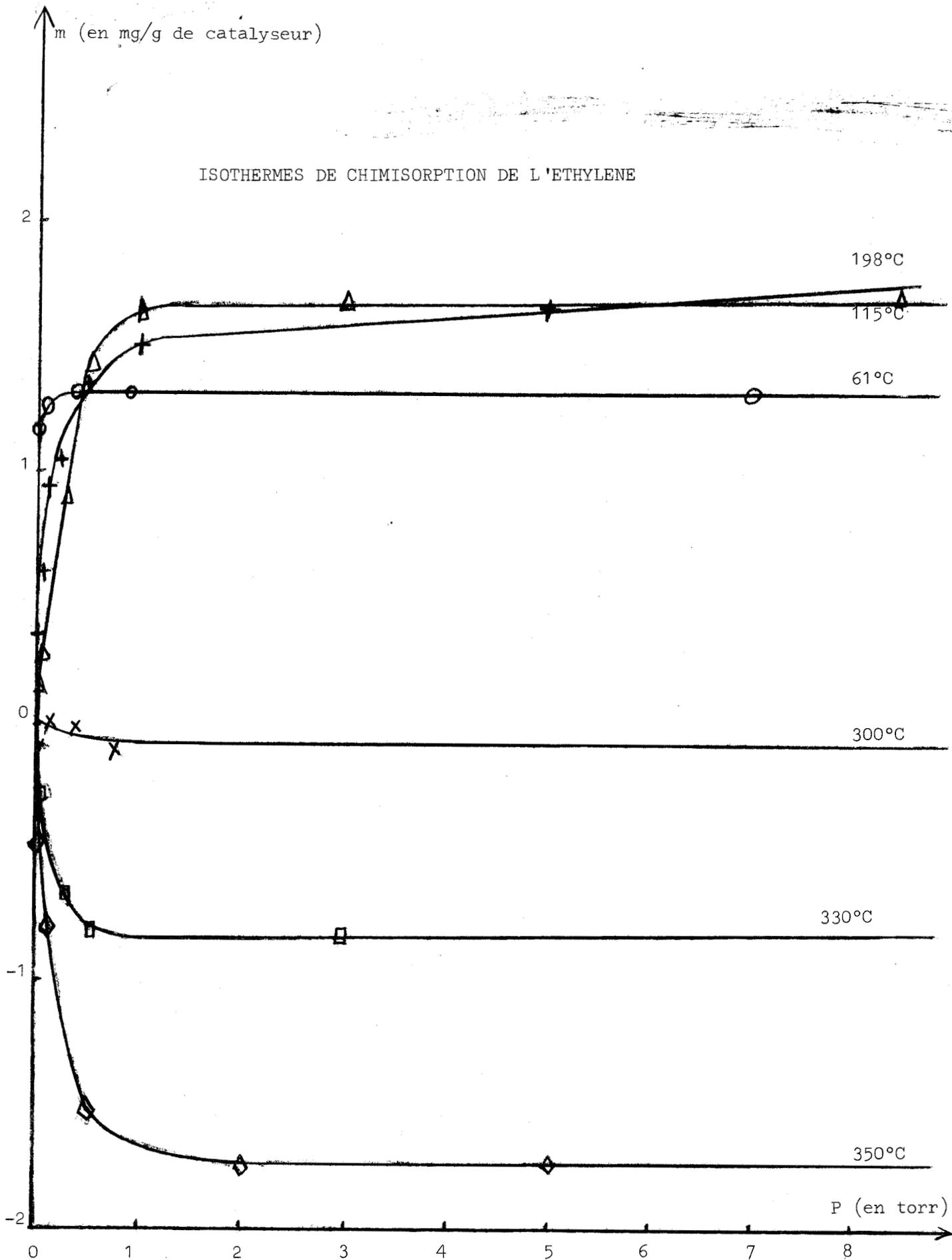
- une enveloppe externe munie de deux lunettes laissant passer le rayonnement I.R. et d'un orifice permettant le pompage sous vide.
- un couvercle (fig. 30); relié au porte-échantillon par un tube permettant de refroidir l'enceinte par circulation de fluide.
- les deux pièces sont assemblées par des griffes de serrage.

L'étanchéité est assurée par un joint torique PERBUNAN.

L'enveloppe externe s'adapte sur le spectrophotomètre PERKIN ELMER 21 à double faisceau ou sur tout autre spectrophotomètre dont le passage minimal entre le compartiment de la source et celui de l'optique est de 12 cm .

Un joint torique est disposé entre l'enveloppe et chaque fenêtre de $NaCl$.

Des joints d'aluminium entourent les fenêtres de manière à éviter l'effritement au serrage.



CHIMISORPTION DE L'ETHYLENE - ISOBARE P = 1 TORR

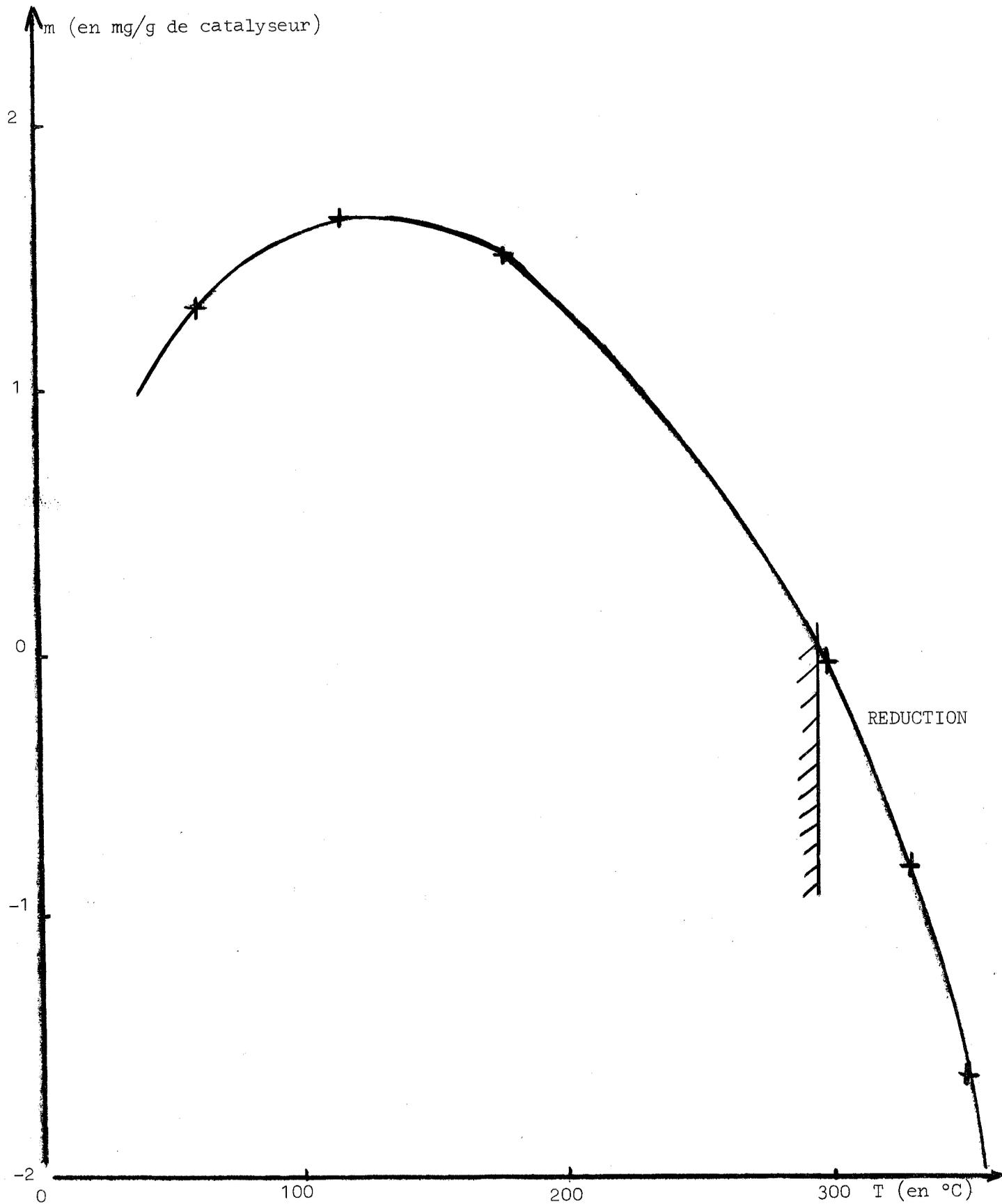
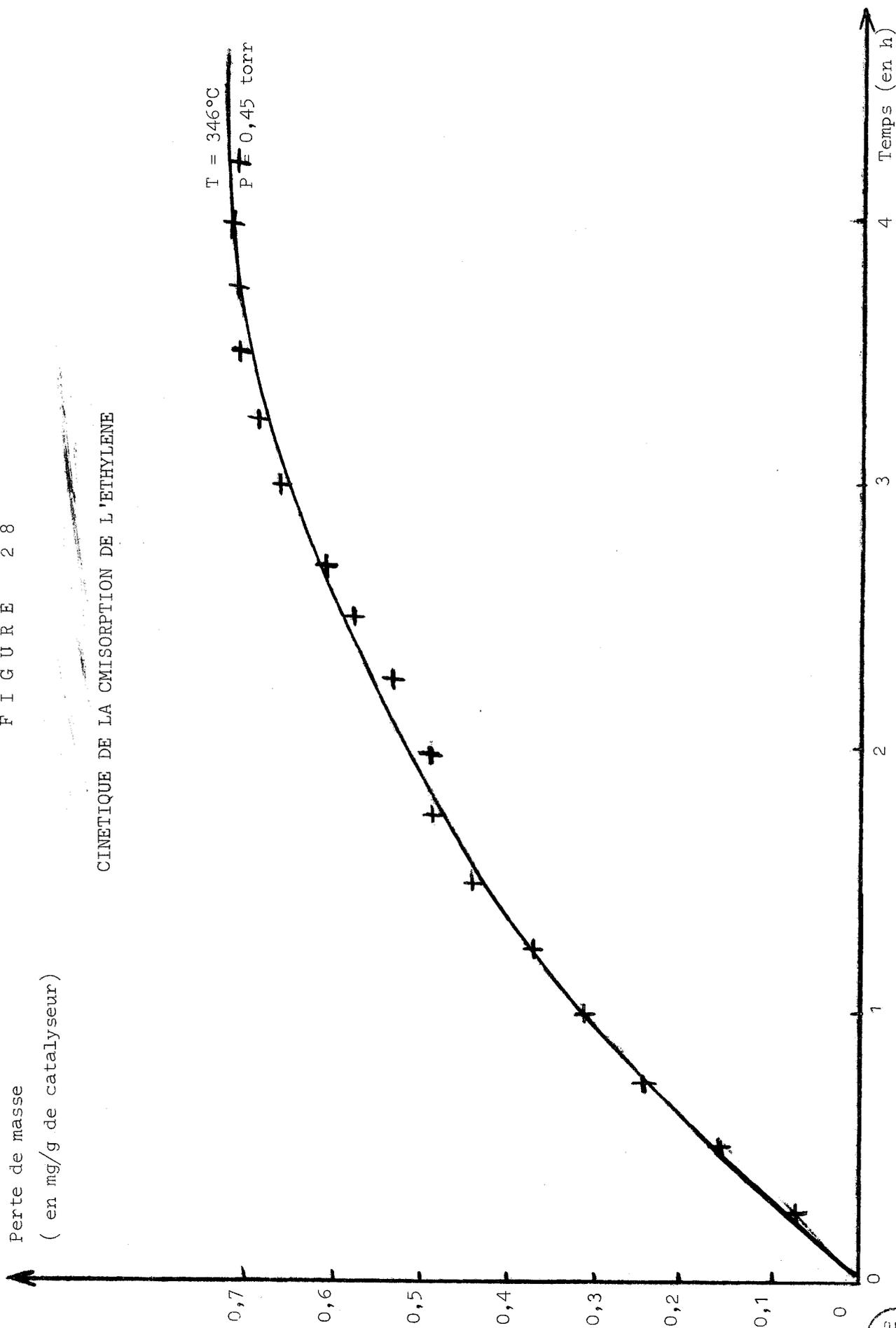


FIGURE 28

CINETIQUE DE LA CMISORPTION DE L'ETHYLENE



CELLULE INFRAROUGE
ENVELOPPE EXTERNE (COUPE)

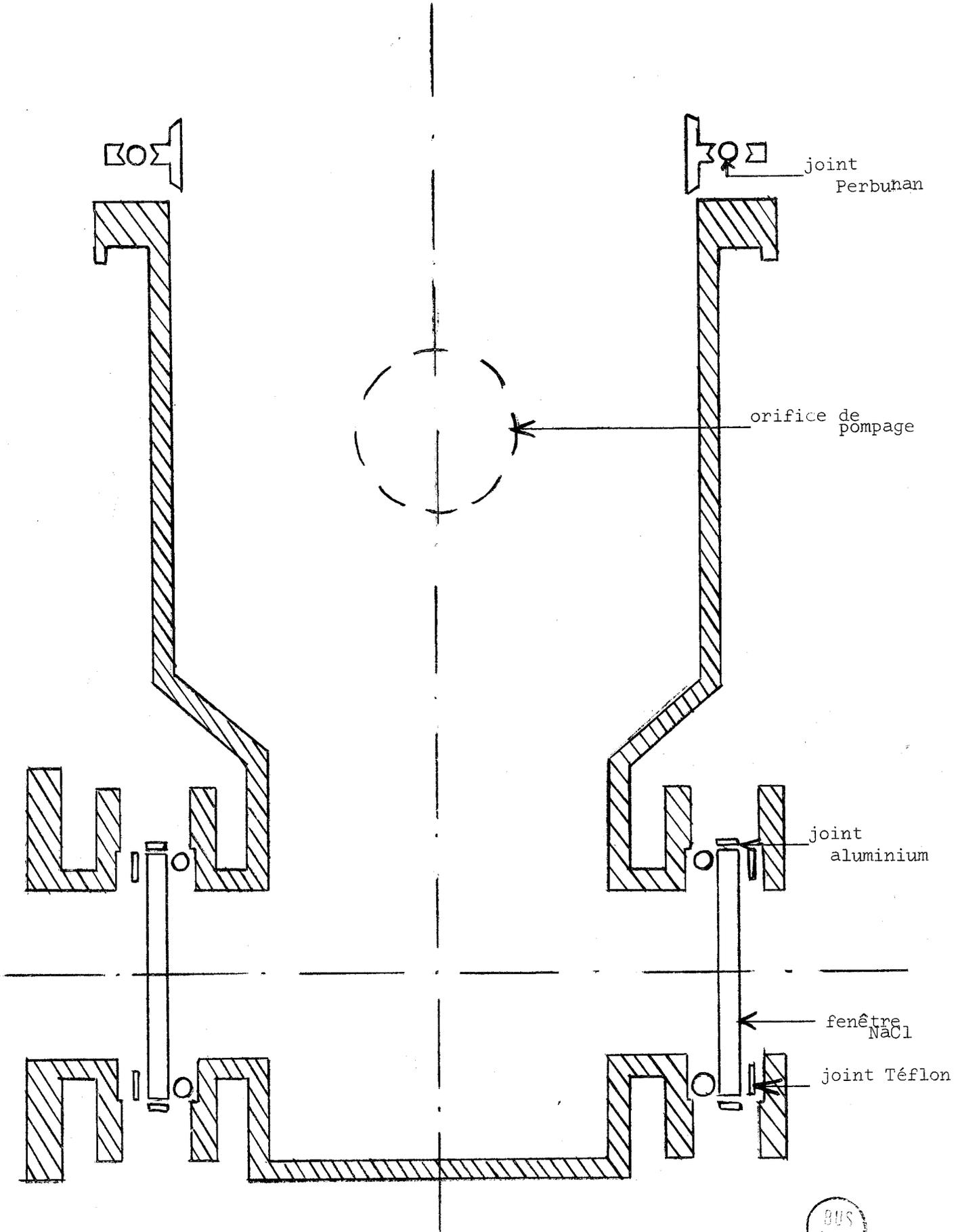


FIGURE 29



CELLULE INFRAROUGE (COUPE DU COUVERCLE)

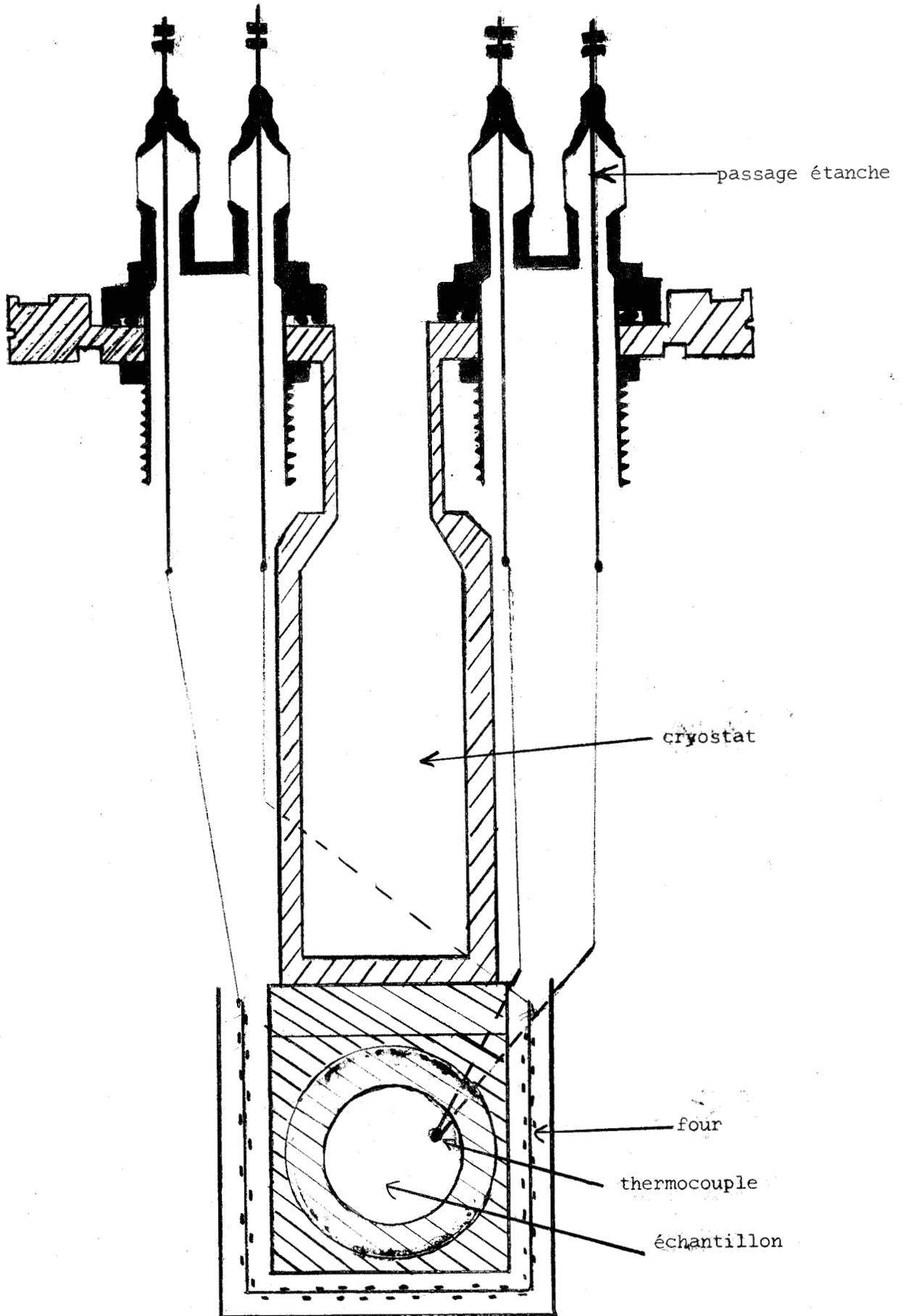


FIGURE 30



Le chauffage est assuré par le four qui entoure la cellule porte-échantillon : le four a été réalisé par bobinage d'un fil de $10 \mu\text{m}$ de résistance sur une plaque d'alumine.

La température est déterminée par un thermocouple ATE-BTE placé au niveau du solide.

L'échantillon, mis en suspension dans l'éther, est déposé sur une pastille de NaCl après évaporation.

La cellule est reliée à une installation d'ultra-vide (fig. 31).

Les pressions inférieures à 10^{-5} torr ont été atteintes ; les essais thermiques ont été conduits jusqu'à 350°C .

Cet appareillage nous a permis de réaliser des études des échantillons par spectroscopie infrarouge "in situ".

IV - 2 - 2 Conditions expérimentales

Les fenêtres NaCl qui assurent l'étanchéité de l'enceinte, conduisent à un affaiblissement du faisceau I.R. Un atténuateur est disposé sur le faisceau de référence afin de compenser cet effet.

Dans le but de conserver un faisceau suffisamment énergétique, nous avons supprimé l'asservissement des fentes et augmenté leur ouverture.

Le temps de réponse de la plume est minimale ; il en est de même pour la vitesse d'enregistrement.

L'étude spectrale sera conduite de 4000 à 800 cm^{-1} (prisme NaCl).

IV - 2 - 3 Résultats

a) Spectre I.R. du catalyseur

L'échantillon centrifugé et lyophilisé jusqu'à 75°C est déposé sur la pastille NaCl après broyage afin de réduire la dispersion du faisceau.

Les spectres obtenus sont représentés à la figure 32. Les bandes relevées à 25°C sont attribuables à l'eau (3140 cm^{-1}) et à l'ammoniac (1620 cm^{-1} , 1400 cm^{-1}).

Ces raies disparaissent à 80°C, ceci confirme que l'ammoniac est faiblement adsorbé à la surface de TiO_2 .

Les spectres demeurent monotones jusqu'à 350°C.

b) Spectre I.R. de l'éthylène

Dans le domaine spectral l'éthylène possède des bandes d'absorption intenses vers 1410 et 950 cm^{-1} . Le premier pic correspond à la vibration de déformation dans le plan du groupe CH_2 , le second est caractéristique de la vibration de déformation en dehors du plan du groupe CH_2 en présence d'une double liaison.

L'étude thermique (fig. 33) montre que ces bandes sont présentes dans l'intervalle de température 0 - 250°C.

c) Spectre I.R. des gaz partenaires $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$

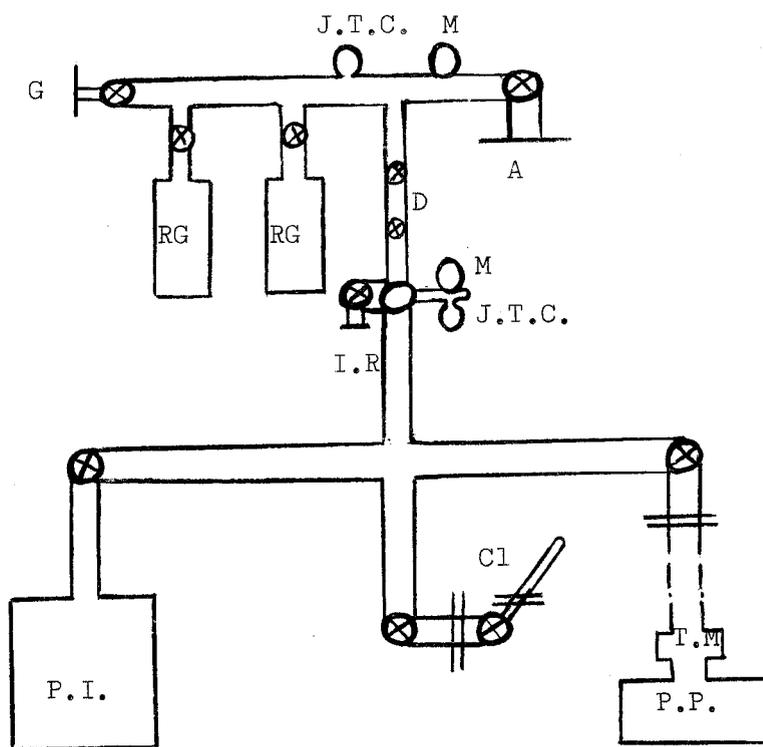
L'admission d'oxygène dans la cellule à 260°C (fig. 34) entraîne la disparition de la bande à 1410 cm^{-1} et l'apparition d'un pic vers 2340 cm^{-1} attribuable au gaz carbonique. La réaction "thermique" de l'éthylène est donc détectable par spectroscopie I.R. à partir de 260°C.

d) Spectre I.R. du catalyseur en présence d'éthylène

L'échantillon est porté à 280°C, la pression partielle d'éthylène est amenée à 40 torr.

Un épaulement de la ligne de base dans la zone $2360 - 2420\text{ cm}^{-1}$ apparaît alors dans le spectre (fig. 35).

L'oxygène est ensuite introduit sous une pression de 50 torr. L'intensité de la bande à 1410 cm^{-1} diminue rapidement, par contre celle de la raie à 950 cm^{-1} ne semble pas affectée (fig. 36).



P.I. Pompe ionique

P.P. Pompe primaire

T.M. Tamis moléculaire

A. Raccord souple

R.G. Réserves de gaz

Cl Cellule échantillon

G. Introduction des gaz

I.R Adaptation de la cellule I.R.

M. Manomètres (DIAVAC)

J.TC Jauges Thermocouples

D. Doseur

Vannes

Figure 31



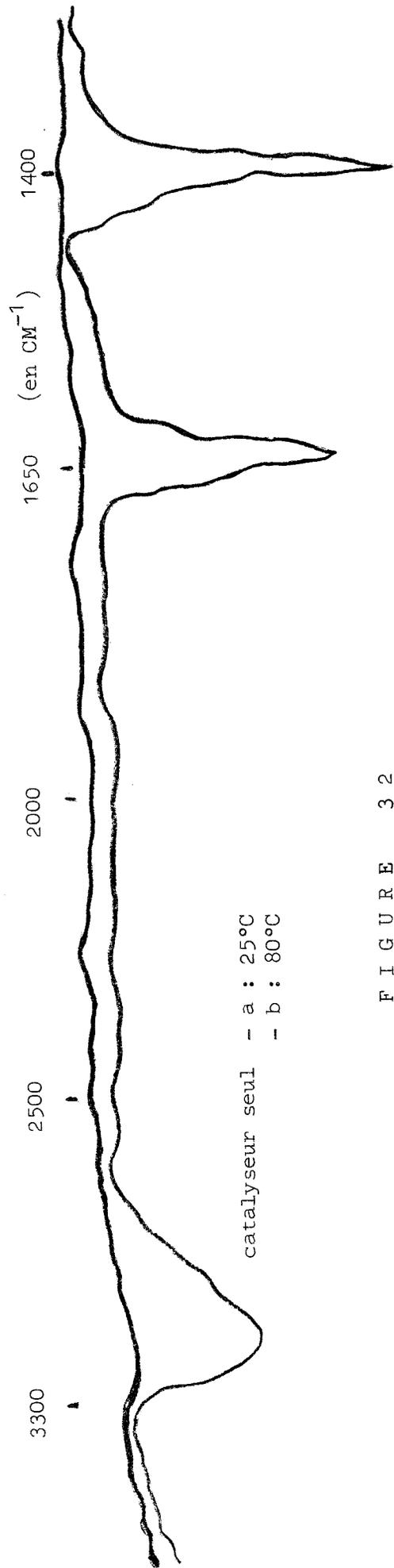


FIGURE 3 2

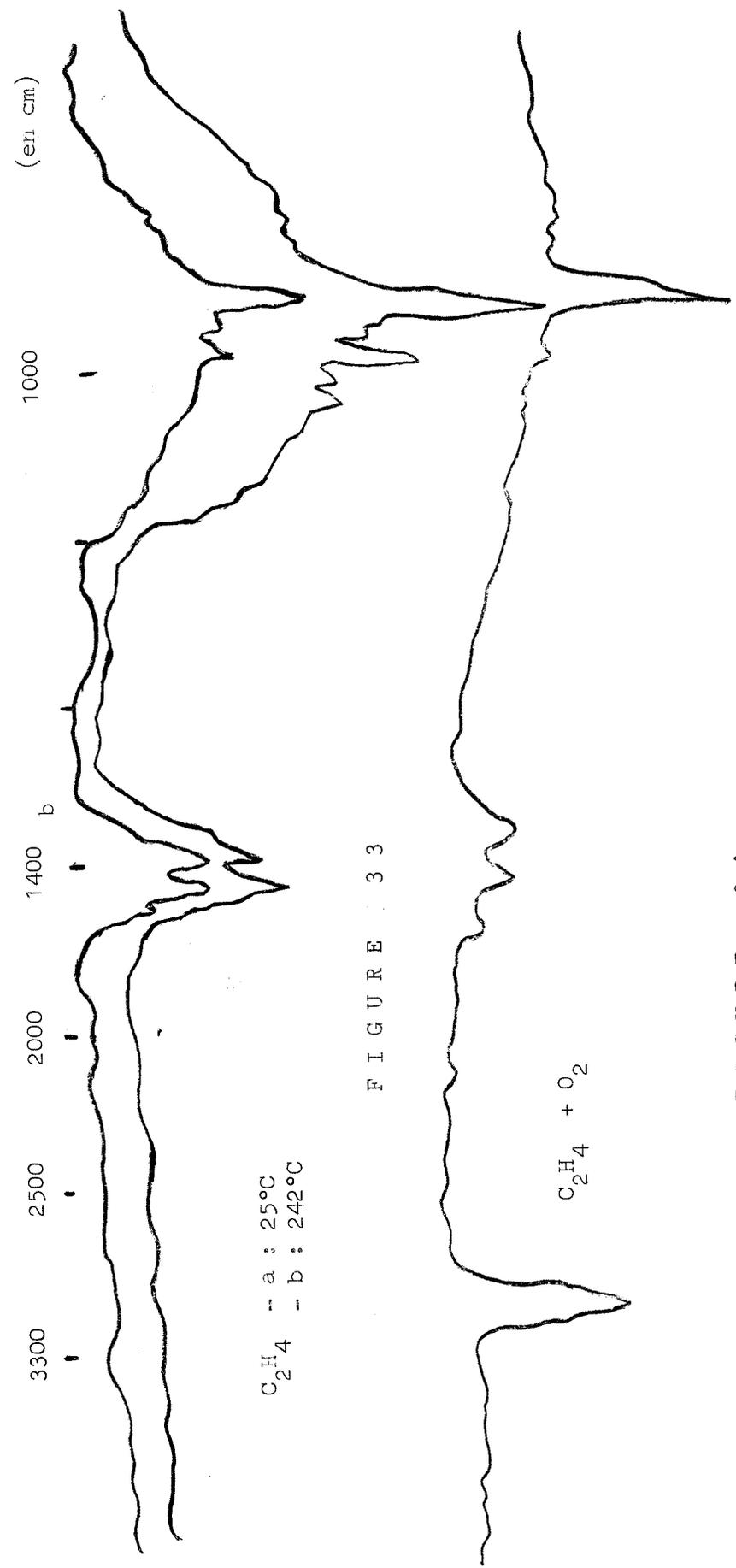


FIGURE 3 3

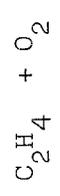


FIGURE 3 4



SPECTRES I.R.

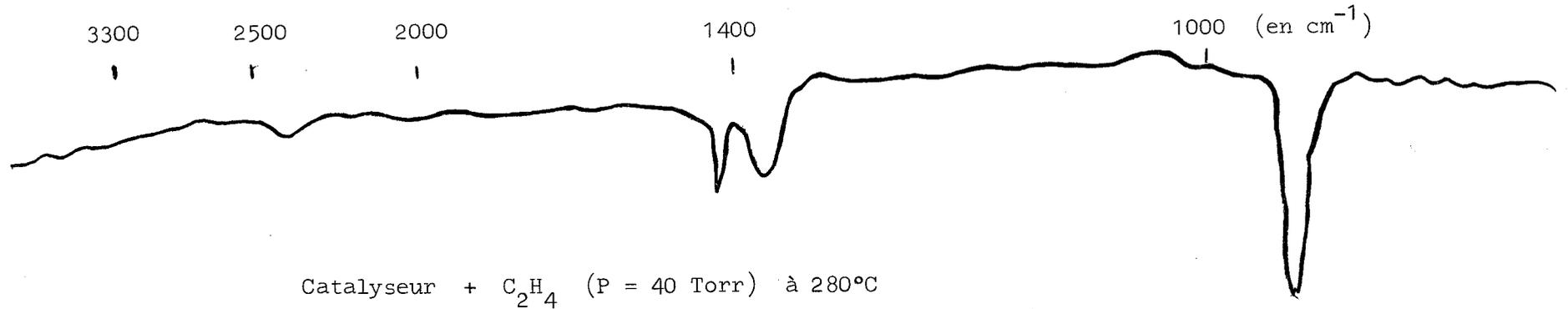


FIGURE 35

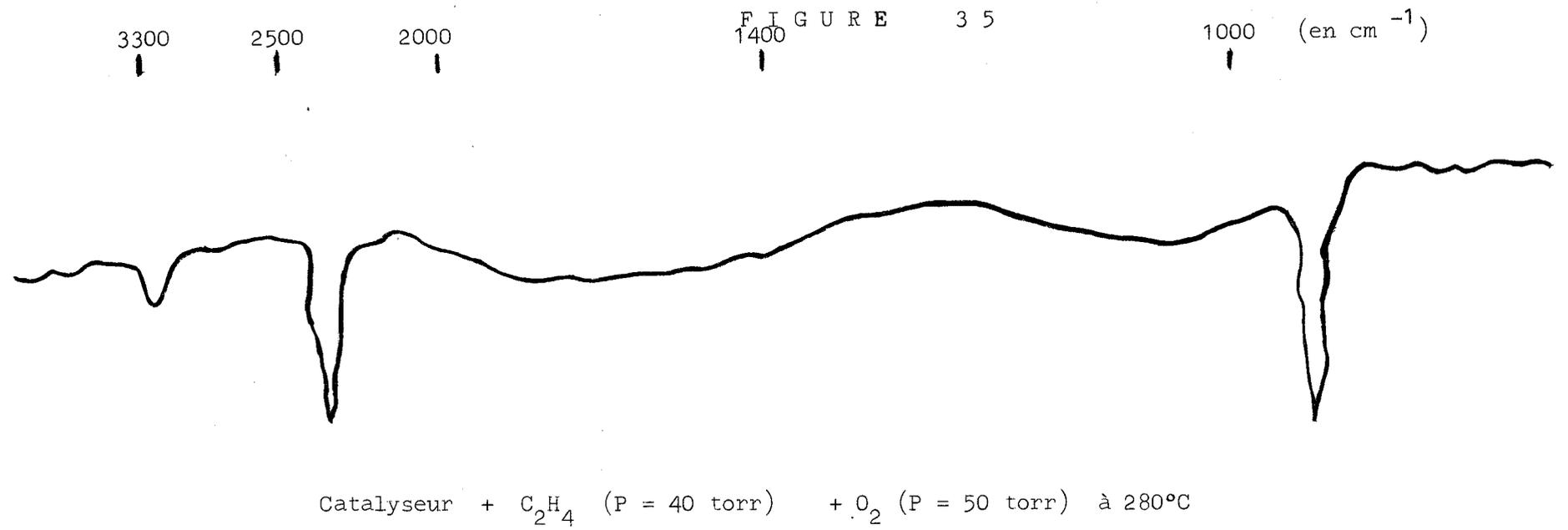


FIGURE 36



Les vibrations dans la zone $2300 - 2340 \text{ cm}^{-1}$ augmentent fortement d'intensité.

Afin d'évaluer les contributions respectives des réactions thermique et catalytique, nous avons réalisé dans l'enceinte des pressions d'éthylène et d'oxygène équivalentes en présence ou non de catalyseur.

L'intensité des bandes reste sensiblement identique, toutefois il apparaît difficile de tirer des conclusions d'études quantitatives en I.R., vue l'imprécision des mesures.

Nous avons particulièrement examiné la région $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$: seules les bandes à 950 cm^{-1} , attribuables à l'éthylène, sont détectées.

Dans le domaine de température d'oxydation de l'éthylène par TiO_2 , la présence d'esters adsorbés à la surface du catalyseur semble exclue. Ceci confirme les études de chimisorption.

IV - 3 ETUDE MAGNETIQUE (Méthode de FARADAY)

L'étude du comportement magnétique de l'échantillon est effectuée par la méthode de FARADAY.

Les résultats obtenus sur les divers échantillons testés sont rassemblés dans le tableau suivant.

PRODUITS	Intervalle de température examiné (en °C)	Conditions de pression
C essoré recuit à 400°C	25 - 410	atmosphère
C essoré recuit à 400°C	25 - 420	10 ⁻² torr
C centrifugé recuit à 450°C	25 - 420	10 ⁻² torr
C centrifugé après chimisorption d'O ₂ & C ₂ H ₄	25 - 468	10 ⁻² torr
C essoré après C ₂ H ₄ à 360°C pendant 2 h	25 - 428	10 ⁻¹ torr
C essoré après C ₂ H ₄ à 380°C pendant 8 h	25 - 428	10 ⁻¹ torr

Dans l'intervalle de température considéré, tous les spécimens sont diamagnétiques.

IV - 4 ETUDE PAR RPE

IV - 4 - 1 Principe

Dans un champ magnétique \vec{H}_0 un électron célibataire, de moment magnétique $\vec{\mu}$, peut s'orienter dans le sens du champ ou en sens inverse ($m_s = \pm 1/2$). A ces deux orientations correspondent deux valeurs d'énergie : $1/2 g \mu_B H_0$. L'application de \vec{H}_0 a pour effet de lever la dégénérescence du niveau d'énergie de spin et l'écart d'énergie entre les deux niveaux apparus a pour valeur :

$$\Delta E = g \mu_B H_0$$

C'est l'effet ZEEMAN. Un champ hyperfréquence, appliqué perpendiculairement à \vec{H}_0 , peut alors induire des transitions entre les deux états, lorsque sa fréquence vérifie la relation :

$$h \nu = g \mu_B H_0$$

C'est la condition de résonance. En pratique, la fréquence est fixée et l'on fait varier H_0 jusqu'à obtention de la résonance.

L'expression la plus générale qui représente l'interaction ZEEEMAN entre un champ magnétique \vec{H} et le spin de l'électron \vec{S} est :

$$H = \vec{B}H_0 \hat{g}\vec{S}$$

ou H_0 et S sont des vecteurs et \hat{g} un tenseur. Soit en prenant un système de coordonnées (Ox, Oy, Oz) correspondant aux axes de symétrie du cristal :

$$H = (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z)$$

Cette expression traduit l'anisotropie du facteur g . Dans le cas d'une substance polycristalline, où toutes les orientations sont possibles, le spectre enregistré est la superposition des raies correspondant aux monocristaux orientés au hasard et composant la substance polycristalline. L'étude théorique de la forme de la raie a été réalisée par LEBEDEV (25) ; nous avons simplement appliqué ses résultats suivant les différents cas de symétrie :

- orthorhombique : 3 valeurs de g : $g_{xx} - g_{yy} - g_{zz}$
- axiale : 2 valeurs de g : $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$
 $g_{\parallel} = g_{zz}$
- cubique : 1 valeur de g : $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$

IV - 4 - 2 Appareillage

Le spectromètre BECKMAN utilisé enregistre la courbe dérivée du signal d'absorption. Il est muni d'une seule cavité résonante du type transmission standard TE₁₀₂ (0 à 100 mWatt). L'échantillon peut être porté à des températures comprises entre - 196°C et 200°C.

Le champ de micro-onde appliqué possède une fréquence fixe de 7000 ± 10 M

La variation de H est comprise entre 0 et 3000 gauss.

La sensibilité reste toutefois assez faible : 8.10¹² spins/gauss

IV - 4 - 3 RESULTATS

Les 4 échantillons suivants ont été étudiés :

- I = C, essoré, lyophilisé, recuit à 300°C à l'air
- II = C, essoré, lyophilisé, recuit à 360°C sous C₂H₄ pendant 3 heures à P = 100 torr et refroidi sous C₂H₄
- III = id° II mais traitement de 8 heures sous C₂H₄
- IV = échantillon III recuit sous O₂ (P = 100 torr) à 360°C pendant 10 minutes.

Les spectres des produits I et II ne présentent pas de signal RPE dans les conditions expérimentales suivantes :

- températures d'enregistrement : 25°C & - 190°C
- temps d'enregistrement : 30 mm
- modulation : 2500 mgauss
- gain : 180
- puissance : 30 mW

Le spectre RPE de l'échantillon III, effectué à 25°C, présente une raie symétrique dont la largeur est d'environ 3 gauss (fig. 37). Le facteur g est de 2,002, comparable à celui de l'électron libre.

Cette valeur du facteur g indique un couplage spin-orbite, pratiquement nul. M. CHE (26) attribue cette raie à des espèces hydrocarbonées. Nous travaillons sous ultra-vide "propre" ; la présence de graisses semble exclue. Le signal est donc bien attribuable aux produits à la surface du catalyseur.

Le spectre du même échantillon, enregistré à - 190°C, est représenté sur la figure 38. L'intensité de la raie 1 ($g = 2,002$) est beaucoup plus faible que dans le spectre précédent.

La raie 2 ($g \perp = 1,97$, $g \parallel = 1,90$) est attribuable aux ions Ti^{3+} créés dans le réseau de l'anatase. Nous avons montré antérieurement la présence d'anatase mal cristallisé. Les résultats obtenus par RPE confirment les travaux de MASCHENKO et collaborateurs (27).

Le spectre RPE de l'échantillon III, recuit sous O_2 à 360°C, enregistré à 25°C et à - 190°C, ne présente plus de signal RPE.

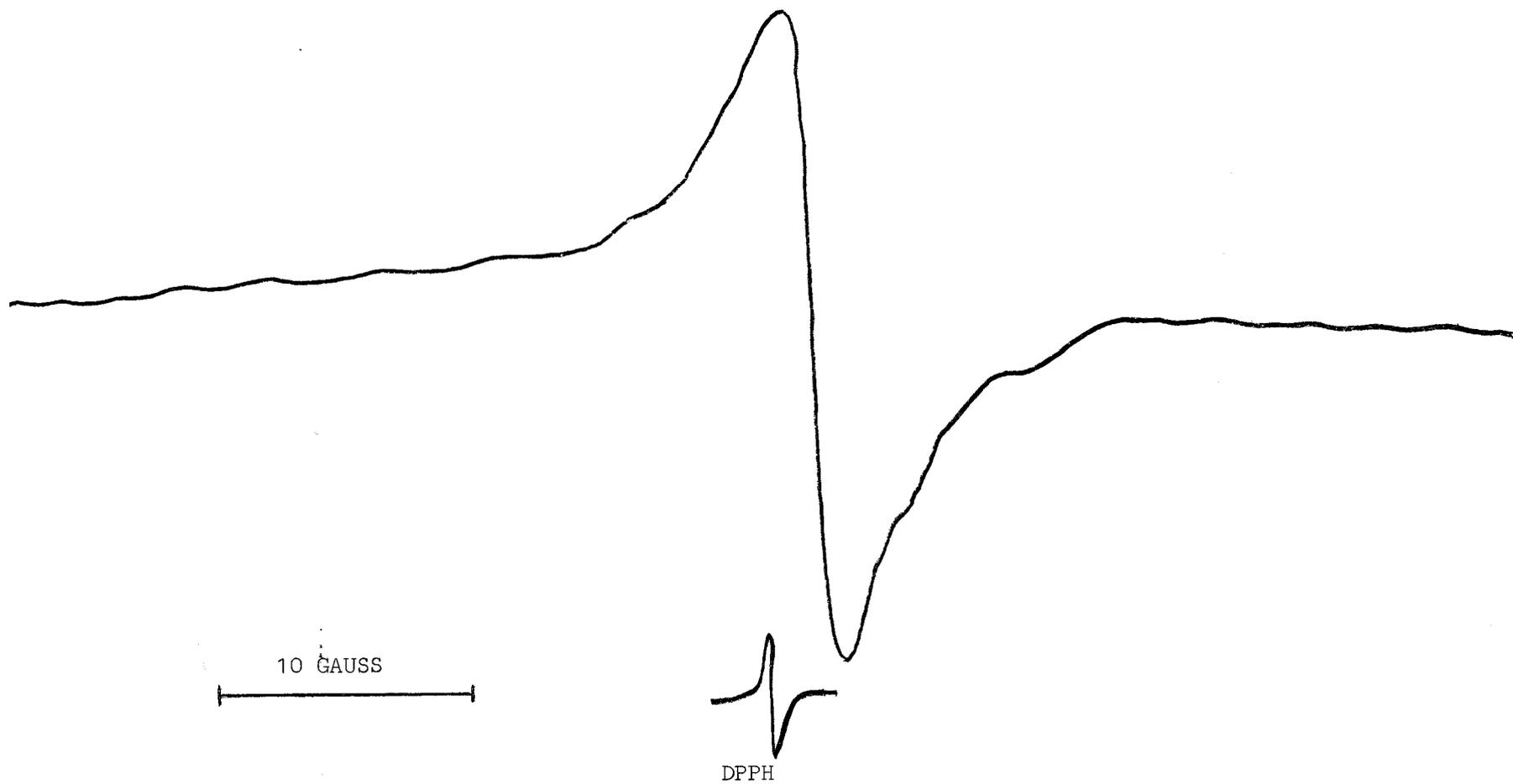
En résumé, l'étude par R.P.E. confirme les résultats obtenus par microthermogravimétrie.

Dans les conditions expérimentales,

- le dioxyde de titane est partiellement réduit par C_2H_4 avec formation d'ions Ti^{3+} dans le réseau de l'anatase.
- la réoxydation du catalyseur est beaucoup plus rapide que l'étape de réduction.

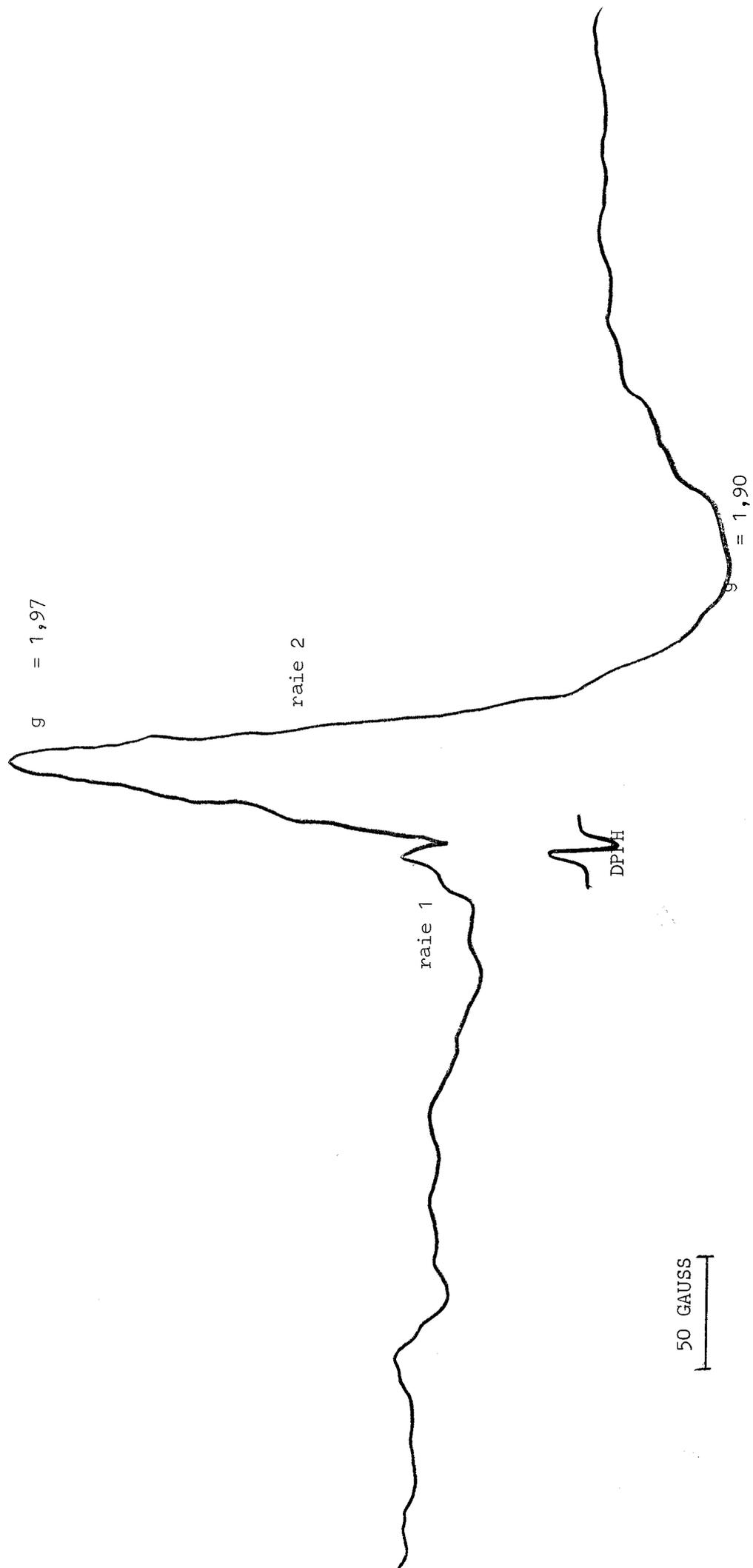
F I G U R E 3 7

SPECTRE R.P.E. DE L'ECHANTILLON III A 25°C



BUS
LAGE

SPECTRE R. P. E. DE L'ECHANTILLON III A - 190°C



BUS
LILLE

RESUME ET CONCLUSIONS

La première partie du travail concerne l'influence des différents paramètres intervenant, au stade de la préparation du dioxyde de titane, sur la morphologie des échantillons.

Le mode opératoire mis au point, lyophilisation après centrifugation, a permis d'accéder à un spécimen de surface spécifique très importante par rapport aux échantillons synthétisés de manière chimique.

L'étude thermique a montré que les propriétés texturales du spécimen lyophilisé résistent mieux à l'effet de la température que celle des composés habituels.

La technique du microréacteur pulsé a été adoptée pour tester les différents échantillons dans la réaction d'oxydation totale de l'éthylène. Le spécimen essoré avant lyophilisation présente une activité catalytique initiale plus importante que le produit préalablement centrifugé. Le taux de conversion, maximum pour un rapport oxygène/éthylène égal à 6, tend cependant rapidement vers une valeur commune pour les deux échantillons.

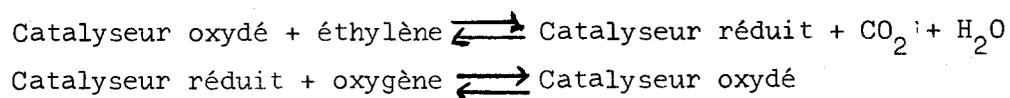
Une approche de la cinétique de réaction à la surface du catalyseur est tentée par la technique du réacteur dynamique différentiel. Les ordres de réaction, par rapport à l'éthylène et à l'oxygène, sont respectivement de 0,3 et de 0,5. L'énergie apparente d'activation, de l'ordre de 25 kcal/mole, est indépendante de la pression d'oxygène mais augmente avec la pression d'éthylène.

Les résultats obtenus par microgravimétrie montrent que la chimisorption de l'oxygène sur le catalyseur est faible et que le dioxyde de titane est réduit par l'éthylène dans les conditions de la réaction.

Une cellule infrarouge, réalisée et mise au point par nos soins, a permis d'examiner "in situ" la chimisorption des gaz partenaires sur le catalyseur. La présence de gaz carbonique à la température de 260°C sous une pression d'éthylène voisine de 40 torr, est constatée.

La résonance paramagnétique électronique confirme les résultats et permet d'énoncer les conclusions suivantes :

- L'oxydation totale de l'éthylène sur le catalyseur TiO_2 préparé semble obéir au mécanisme proposé par MARS et VAN KREVELEN (28) :



- L'étape de réoxydation du catalyseur semble la plus rapide.

EN CONCLUSION

Le présent travail a permis d'obtenir du dioxyde de titane de morphologie très intéressante pour la catalyse hétérogène. Des études effectuées au laboratoire sur le "dopage" de cet échantillon doivent permettre d'obtenir un catalyseur de haute performance.

BIBLIOGRAPHIE

- * - D. LE MAGUER, Thèse de 3ème cycle, soutenance en 1972.
- 1 - P. MERIAUDEAU, M. CHE, P.C. GRAVELLE et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 1, P. 13.
- 2 - H.B. WEISER et W.O. MILLIGAN, J. Phys. Chem., 1934, 38, p. 513.
- 3 - P. HAUDUROY, Traité de Lyophilisation, Hermann, Paris, 1960, p. 3.
- 4 - M. D'ARSONVAL et F. BORDAS, C.R. Acad. Sci., 1906, 142, p. 1058 et 1179
143, p. 567.
- 5 - D. SIMATOS et G. BLOND-COSTE, Bulletin de la Société Scientifique d'Hygiène alimentaire, 1967, 55, p. 310.
- 6 - H. AMARIGLIO, Thèse, Nancy, 1962.
- 7 - J. ROWBOTTOM, Brevet Anglais, 992655, 16 Oct. 1962.
- 8 - V.V. VOLK'HIM, E.T. PONOMAREV et V.L. SOLOTAVIN, Izo. Akad. Nauk, Neorgan Materialy, 1965, 1, 9, p. 1513.
- 9 - J. LIVAGE, D. VIVIEN et C. MAZIERES, Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract., 1969, 6, p. 71.
- 10 - Y. TRAMBOUZE, Chim. e Ind., Génie Chimique, 1970, 103, 18, p. 2338.
- 11 - H. DE ROISSART et T. LAEDERICH, Advances in freeze-drying, Hermann, Paris, 1966, p. 60.
- 12 - S. BRUNAUER, PH. EMMETT et E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, p. 309.
- 13 - S. PEIRS, Thèse, Lille 1970.
- 14 - J. KJELDAHL, Z. Anal. Chem. 1883, 22, p. 366.
- 15 - W.T.L. NEAL, Analyst, 1954, 79, p. 403.
- 16 - G.M. SCHWAB et N. THEOPHILIDES, J. Phys. Chem., 1946, 50, p. 427.
- 17 - S. PEIRS et J.M. LEROY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 4, p. 1241.
- 18 - J.E.GERMAIN, B. GRAS, J.P. BEAUFILS et L. PONSOLLE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 6, p. 1174.
- 19 - M. VALDELIEVRE, Thèse, Lille, 1972.
- 20 - Vacuum Microbalance Technique, Vol. 1 à 6, Plenum Press.
- 21 - L. CAHN, Anal. Chem., 1963, 35, p. 1729.
- 22 - J.N. THOMAS et B.R. WILLIAMS, Quat. Rev., 1965, 19.
- 23 - J.H. ATKINS, Cabot Corporation, Cambridge Mass.
- 24 - Yu.M. SHCHEKOKHIKIN, V.N. FILIMONOV, N.P. KEIER et A.N. TEREININ, Kinetika i Kataliz, 1964, 1, p. 113.
- 25 - Ya.S. LEBEDEV, Zhurnal Strukturnoi Khim, 1963, 4, 1, p. 22.

26 - M. CHE, Thèse, Lyon, 1968.

27 - A.I. MASHCHENKO et V.M. SHARAPOV, Kinetika i Kataliz, 1967, 8,
p. 853.

28 - P. MARS et D.W. VAN KREVELEN, Chem. Engng. Sci., 1954, 3, p. 41.

