

50376  
1973  
145

50376  
1973  
145

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

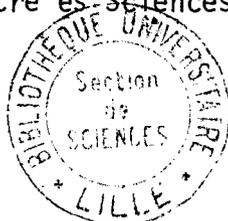
POUR OBTENIR LE TITRE DE  
DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

Didier LE MAGUER

Maitre ès-Sciences



SYSTEME NiO - TiO<sub>2</sub>

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE ET ACTIVITE CATALYTIQUE

Soutenue le 12 Novembre 1973, devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT      Président  
L. PONSOLLE  
J.M. LEROY      Examineurs

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

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 FERJET, KOURCANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique industrielle - Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques générales
M. DELATRE Charles	Géologie générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie générale et appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-électricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques et sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANI Jean	Mathématiques

M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M.	LEBRUN André	Electronique (Lille)
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques appliquées
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie minérale
M.	DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	SALMER Georges	I.E.E.A.
M.	SEGUEIR Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie politique
M.	ANDRE Charles	Sciences économiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie
M.	BEGHIN Paul	Mécanique des fluides

M. BKOUGHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAN Jean-Louis	Biologie végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement spatial
M. DEBCOURSE Jean-Pierre	Sciences économiques et sociales
M. DEBRABANT Jean-Claude	Sciences appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences économiques et sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jean-Marie	I.U.T. (Lille)
M. FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M. FROELICH Daniel	Sciences appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences économiques et sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences économiques et sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences économiques et sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PAQUET Jacques	Sciences appliquées
P. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)

M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. POVY Jean-Claude	Sciences appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et aménagement spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences économiques et sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MONSIEUR GABRIEL TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MONSIEUR JEAN-MARIE LEROY

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

Témoignage de ma respectueuse gratitude

A MES PARENTS

A MON FRERE

A MES SOEURS

Témoignage de mon affection

Avet men Bro, me Zud, netra en Poën

Le présent travail a été réalisé sous la Direction de Monsieur le Professeur J.M. LEROY, au Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L., dirigé par 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 très vive reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire, pour sa bienveillante sollicitude et pour les conseils qu'il nous a prodigués.

Monsieur L. PONSOLLE, 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. Nous garderons de lui le meilleur souvenir.

La première partie de ce mémoire a été réalisée conjointement avec M. DECHY. 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.

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

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

Les réactions "tests" étudiées sont respectivement l'oxydation de l'éthylène et du propylène. L'activité catalytique des divers échantillons est déterminée par la technique du microréacteur pulsé chromatographique. Une approche de la cinétique de réaction à la surface des spécimens est réalisée au réacteur dynamique différentiel.

Des études complémentaires (magnétisme, conductibilité électrique, R.P.E.) ont permis de souligner le rôle important de la réductibilité des échantillons.

Les catalyseurs d'oxydation totale des hydrocarbures ont pris un essor considérable durant cette dernière décennie. Parmi leurs diverses applications, citons les piles à combustibles et la lutte contre la pollution avec le problème conjonctuel de la combustion complète des gaz d'échappement de voitures.

Dans la mise au point du catalyseur "idéal" l'empirisme conserve toujours une part importante. Néanmoins, l'évolution de la catalyse hétérogène a permis d'obtenir certaines corrélations entre propriétés physicochimiques et catalytiques qui ne conduisent pas encore à la prévision mais qui servent de base à la recherche du catalyseur. Ainsi MONTARNAL et LE PAGE (1) ont défini les différentes qualités requises pour "le catalyseur" d'oxydation totale des hydrocarbures et ont proposé "sa formule catalytique de principe".

Nous avons tenté d'examiner l'influence de quelques paramètres, reconnus comme primordiaux par ces Auteurs, sur l'activité catalytique d'oxydes semi-conducteurs tels que  $TiO_2$  et  $NiO$ .

En vue d'optimiser les propriétés texturales de nos spécimens, nous avons envisagé, en collaboration avec G. DECHY (2), leurs préparations par lyophilisation des hydroxydes correspondants. Le choix des oxydes  $TiO_2$  et  $NiO$  a permis de voir le rôle de la cryodessiccation respectivement sur un hydroxyde défini et non défini. Les propriétés morphologiques des échantillons obtenus par cette méthode ont été comparées à celles des spécimens synthétisés de manière classique.

La plus ou moins grande réductibilité du solide entraîne des variations importantes dans son activité et sa sélectivité. Dans ce but, nous avons examiné l'influence de la composition  $TiO_2/NiO$  de divers échantillons sur le degré de réduction de ces spécimens afin d'établir une corrélation entre les propriétés catalytiques et la force de la liaison cation - oxygène.

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

CHAPITRE I - PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHEMIQUE

- lyophilisation
- Préparation
- Analyses thermiques. Etude aux rayons X et à la microsonde électronique
- Etude texturale
- Etude magnétique

CHAPITRE II - ACTIVITE CATALYTIQUE

- Choix des réactions
- Appareillage et conditions expérimentales
- Oxydation de l'éthylène
- Oxydation du propylène

CHAPITRE III - APPROCHE DE LA CINETIQUE DE REACTION A LA SURFACE DES ECHANTILLONS

- Principe. Appareillage
- Etude des ordres partiels de réaction
- Energie apparente d'activation

CHAPITRE IV - INTERACTION AVEC LES GAZ PARTENAIRES OXYGENE - ETHYLENE. ETUDE PAR CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

- Appareillage. Techniques expérimentales
- Résultats expérimentaux

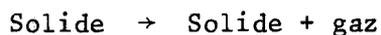


CHAPITRE I

PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHIMIQUE



La principale méthode de préparation de corps poreux ou très divisés est basée sur la réaction:



Ce processus étant endothermique, il est bien souvent nécessaire de travailler à des températures élevées, ce qui entraîne des phénomènes de frittage, des modifications texturales ou même structurales du solide initialement formé.

Pour pallier à ces inconvénients, il semble judicieux d'opérer à basse température. La lyophilisation semble donc une méthode opportune et certains auteurs ont employé la technique à la préparation de produits minéraux (3, 4, 5, 6, 7).

## I-1. LYOPHILISATION

### I-1.1. Principes généraux

La lyophilisation se décompose en trois grandes étapes:

- la congélation
- la sublimation sous vide
- la dessiccation secondaire

#### - Congélation

Le produit est refroidi à une température variant généralement de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $-190^{\circ}\text{C}$ . Dans cette étape peuvent donc varier deux paramètres: la température finale de congélation et la vitesse de refroidissement.

#### - Sublimation sous vide

Pour des pressions de vaporisation inférieures à celle du point triple, un solide peut être vaporisé à température inférieure à la fusion. La technique

de lyophilisation repose sur cette propriété. Dans le cas, particulier mais très important, où l'espèce à éliminer est l'eau, une pression voisine de  $5.10^{-3}$  Torr s'avère nettement suffisante. A ce stade, il est possible de faire évoluer:

- la pression à l'intérieur de l'enceinte
- l'épaisseur de la couche de solide congelé
- la vitesse de diffusion des gaz au travers du solide, au moyen d'un piège annexe porté à des températures inférieures à la température de congélation.

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

#### - Dessiccation secondaire

Très fréquemment en chimie minérale, cette étape a pour but l'élimination de l'eau liée. Un système de chauffage annexe permet d'augmenter progressivement la température de la cuve de congélation.

La vitesse de chauffage et la température finale de dessiccation secondaire sont déterminées en fonction des produits à lyophiliser (stabilité thermique, taux d'humidité résiduelle... )

#### I-1.2. Appareillage et mode opératoire

Nous disposons d'un lyophilisateur de type "Piccolo" distribué par SERAIL (Fig. 1) dont les caractéristiques sont les suivantes:

- température de congélation limite:  $-50^{\circ}\text{C}$ . Cette température peut toutefois être abaissée en plaçant un bain d'azote liquide à l'intérieur de la cuve.

- Une pompe primaire permet l'obtention d'un vide voisin de  $5.10^{-3}$  Torr dans l'enceinte.

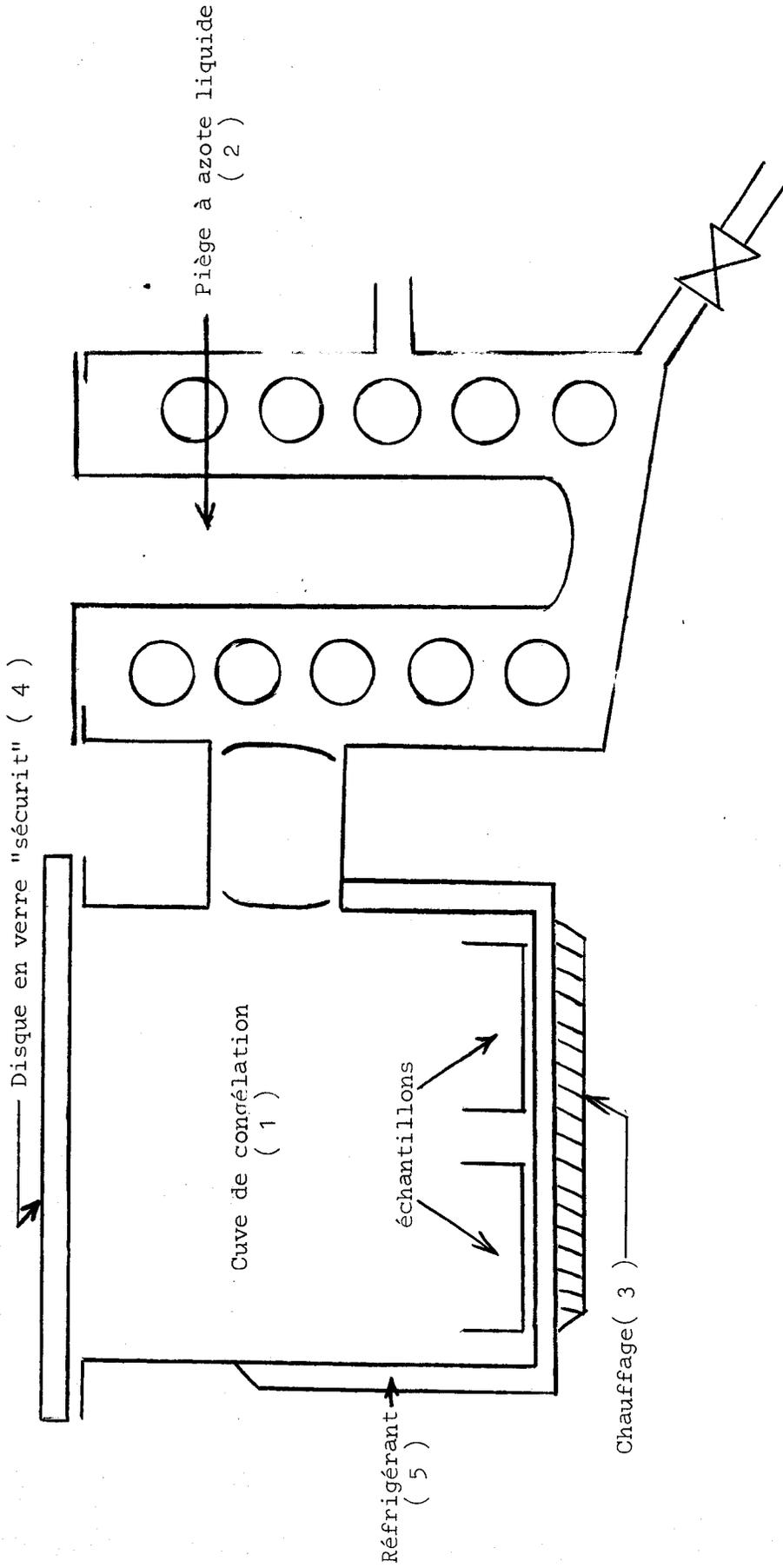
- Température finale de dessiccation secondaire d'environ  $80^{\circ}\text{C}$

- Un dispositif de fuite réglable permet de faire varier la pression à l'intérieur de l'enceinte. Ce procédé, dit de "pression cyclique", augmente la vitesse de sublimation de l'eau en agissant sur la différence de pression de vapeur d'eau entre l'interface et la surface externe du produit à lyophiliser.

- Une source froide (bain d'azote liquide par exemple) placée au centre du serpentín permet d'augmenter la vitesse initiale de sublimation.

FIGURE 1

SCHEMA DU LYOPHILISATEUR



DECHY (2) a examiné l'influence des divers paramètres de la lyophilisation sur les propriétés texturales de  $TiO_2$ . Nous avons opté pour les conditions expérimentales suivantes:

- congélation à  $-50^\circ C$  pendant 4 heures
- sublimation durant 16 heures à  $-60^\circ C$
- dessiccation secondaire jusqu'à  $75^\circ C$  pendant 6 heures

## I-2. PREPARATION

La préparation des catalyseurs est une étape importante dans l'étude d'une catalyse hétérogène.

### I-2.1. Préparation de $TiO_2$

La méthode consistant à brûler un sel de titane (en général  $TiCl_4$ ) dans la flamme d'un chalumeau est évidemment à exclure.

Les travaux de WEISER et MILLIGAN (8) montrent que différents sels de titane sont hydrolysables. Nous avons choisi, pour des raisons pratiques, de partir de  $TiCl_4$ , dont l'hydrolyse a été conduite de deux manières différentes.

a) addition de  $TiCl_4$  dans une solution d'HCl 6N, à température ambiante puis précipitation par l'ammoniaque.

b) addition de  $TiCl_4$  dans une solution d'HCl 6N à  $25^\circ C$ , la solution est ensuite portée à  $95^\circ C$  pendant 4 heures.

Cette dernière méthode a été ensuite abandonnée car les propriétés texturales de l'acide  $\beta$  titanique obtenu étaient nettement inférieures à celles de l'acide  $\alpha$  titanique résultant de la première préparation (2).

Nous rappelons que les acides  $\alpha$  et  $\beta$  titaniques ne sont pas des hydrates définis, cependant les formules  $TiO_2 \cdot 2H_2O$  et  $TiO_2 \cdot H_2O$ , bien qu'approximatives, sont généralement employées pour caractériser respectivement ces deux acides.

Les produits sont lavés par centrifugation ou essorage jusqu'à l'absence totale d'ions  $Cl^-$  dans les eaux de lavage. La lyophilisation est ensuite effectuée dans les conditions expérimentales précédemment décrites.

### I-2.2. Préparation de NiO

L'oxyde de nickel (II) sera également préparé par déshydratation de l'hydroxyde correspondant:  $\text{Ni(OH)}_2$ . Ce dernier est obtenu par action, à température ambiante, d'une solution de potasse 4N sur une solution de  $\text{NiCl}_2$  0,5M. La précipitation est poursuivie jusqu'à  $\text{pH} = 12$  et l'agitation maintenue pendant plusieurs heures à ce stade. Ces deux conditions garantissent l'absence de sels basiques de nickel (9).

L'hydroxyde de nickel obtenu est lavé comme  $\text{TiO}_2$  puis lyophilisé.

### I-2.3. Préparation de composés $x\text{NiO}$ , $y\text{TiO}_2$

Les divers échantillons sont synthétisés par chauffage du mélange des deux hydroxydes correspondants, coprecipités à température ambiante.

Trois spécimens sont préparés par addition d'une solution de potasse 4N jusqu'à  $\text{pH} = 12$  à:

- une solution 0,5 M en tétrachlorure de titane et 0,5 M en chlorure de nickel (échantillon A)
- une solution 0,5 M en tétrachlorure de titane et 0,1 M en chlorure de nickel (échantillon B)
- une solution 0,1 M en tétrachlorure de titane et 0,5 M en chlorure de nickel (échantillon C).

Au cours de la précipitation, l'agitation a été maintenue très vive pour garantir l'homogénéité des différentes solutions.

Dans tous les cas, la précipitation totale des deux cations a été vérifiée en utilisant leurs réactions caractéristiques dans les eaux de lavage, à savoir:

- eau oxygénée en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour  $\text{Ti}^{4+}$
- diméthylglyoxime pour  $\text{Ni}^{2+}$

### I-3. ANALYSES THERMIQUES - ETUDE AUX RAYONS X ET A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

#### I-3.1. Appareillage

- Pour l'analyse thermique différentielle, nous avons utilisé l'appareil NETZCH, de conception classique, mais qui permet de nombreux accommodements quant aux programmes de chauffe et de refroidissement. Une vitesse de chauffe de 300°/heure s'est avérée satisfaisante.

- Les diagrammes X sont obtenus à l'aide d'une chambre de type GUINIER (chambre NONIUS), radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

- La détermination des différentes phases et la composition massique des divers composés est réalisée au micro-analyseur à sonde électronique CAMECA MS 46.

#### I-3.2. Résultats

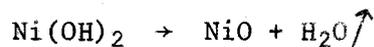
Les courbes d'analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles des différents échantillons sont représentées sur la figure 2. Celles-ci, numérotées 1 à 5 sont relatives respectivement à :

1:  $TiO_2$ ; 2: B; 3: A; 4: C; 5:  $Ni(OH)_2$

Nous avons vérifié que le comportement thermique des composés lyophilisés était pratiquement identique à celui, détaillé présentement, des composés préparés de la manière classique.

- La courbe d'A.T.D. de l'acide  $\alpha$  titanique présente un phénomène endothermique très étalé de 80 à 300°C, correspondant à la perte d'eau et d'ammoniac. L'analyse de l'échantillon à 200°C révèle en effet la présence de  $NH_3$ . L'effet exothermique à 320°C doit être attribué à la cristallisation de  $TiO_2$ , sous forme anatase et celui, plus important, à 610°C, est caractéristique de la transformation anatase - rutile. La diffraction X confirme cette interprétation.

- La courbe relative à  $Ni(OH)_2$  présente un pic endothermique irréversible dont le maximum est situé à 290°C et attribué à la formation de NiO suivant la réaction:



Cette valeur assez élevée de la température de déshydratation prouve par ailleurs la grande pureté de l'hydroxyde de nickel (9).

L'oxyde de nickel obtenu a une structure cubique à faces centrées.

- La courbe 3, relative à l'échantillon A, fait apparaître un phénomène exothermique irréversible à 610°C correspondant à la formation du titanate de nickel. En effet, dès cette température, les spectres des échantillons présentent la structure rhomboédrique caractéristique de  $TiNiO_3$ . Les déshydratations consécutives des deux hydroxydes sont encore nettement visibles dans la partie basse température de la courbe. Cependant, ces phénomènes se déroulent à des températures inférieures à celles observées pour les produits purs.

- Les courbes 2 et 4 présentent un pic exothermique à 540°C attribué à la formation de titanate de nickel au sein de l'anatase, pour l'échantillon B, ou de  $NiO$ , pour l'échantillon C. La transformation en titanate de nickel tend à s'effectuer à des températures plus basses sous l'influence de l'excès de  $TiO_2$ , pour le spécimen B et de  $NiO$ , pour le spécimen C. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les concentrations en Ni et Ti, respectivement dans les composés B et C, étant relativement faibles, les oxydes correspondants se trouvent dans un état avancé de dispersion et de réactivité.

A 580°C, l'excès de  $TiO_2$  forme anatase est transformé en rutile, dans le cas de l'échantillon B.

L'analyse chimique des échantillons nécessite tout d'abord leur chauffage avec du pyrosulfate de potassium, dans un creuset en platine, vers 1200°C. La fonte obtenue est dissoute dans l'acide chlorhydrique normal (10). Le titane est dosé par spectrophotométrie d'absorption suivant la technique préconisée par NEAL (11) et le nickel par colorimétrie de la nickel II diméthylglyoxime dans le pyridine (12).

Les résultats obtenus, ainsi qu'un rappel des différentes phases identifiées aux rayons X sont résumés dans le tableau suivant:

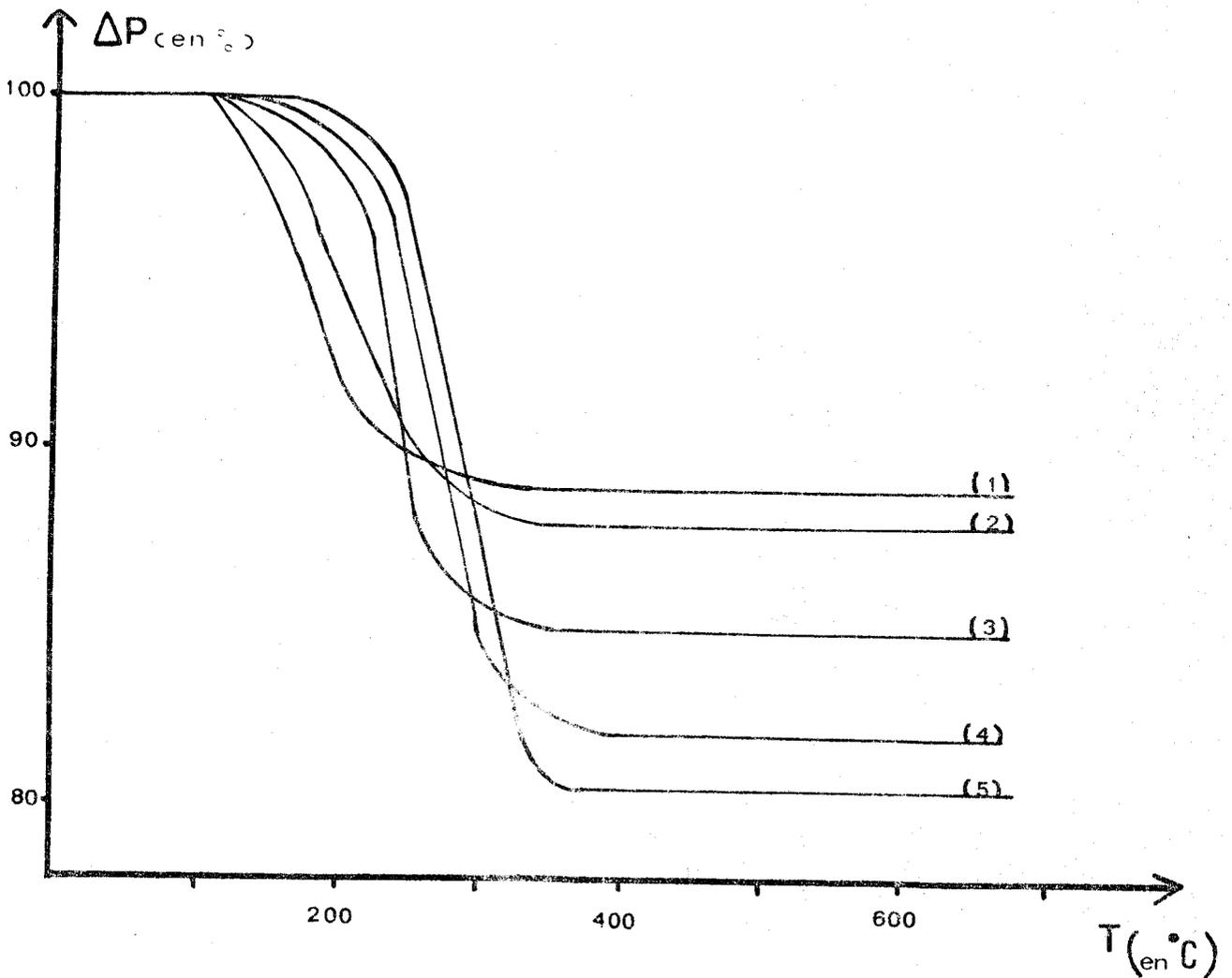
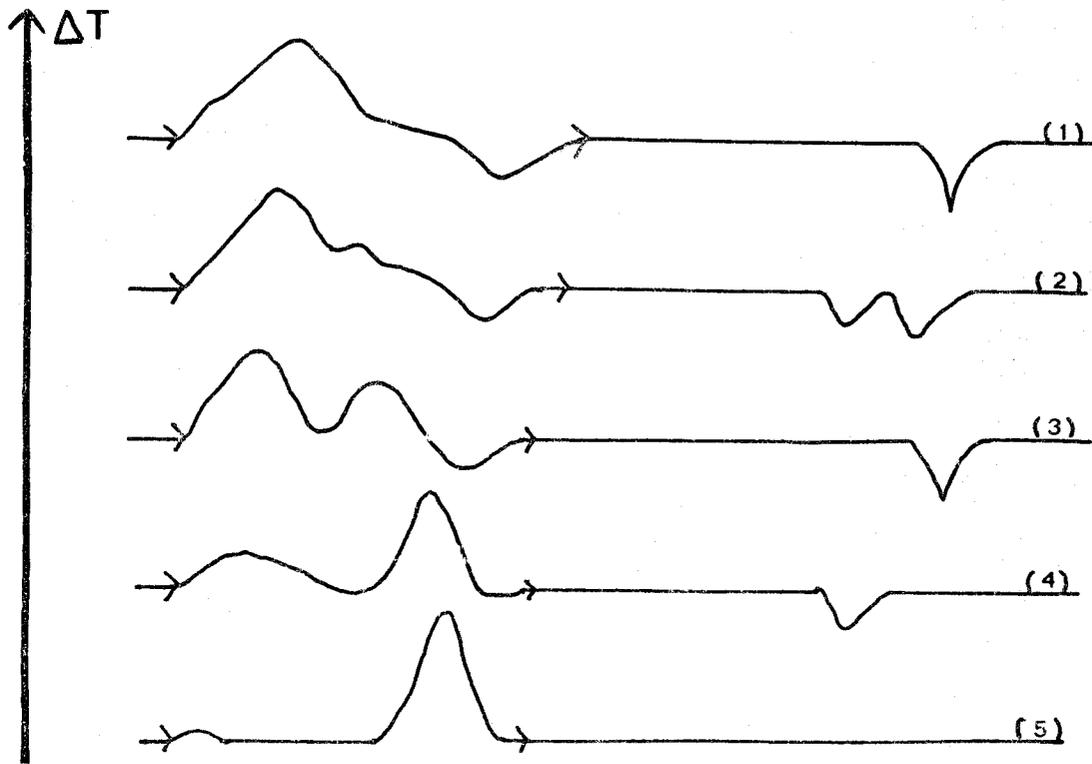


FIGURE 2 A.T.D. et A.T.G.



Echantillon	formule générale	composition en %				Température de prélèvement des échantillons	Phases révélées aux rayons X
		NiO		TiO <sub>2</sub>			
		exp.	théo.	exp.	théo.		
B	0,2NiO-TiO <sub>2</sub>	15,82	15,75	84,20	84,25	400°C 750°C	NiO + TiO <sub>2</sub> forme anatase TiNiO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> forme rutile
A	NiO - TiO <sub>2</sub>	48,36	48,31	51,64	51,69	400°C 750°C	NiO + TiO <sub>2</sub> forme anatase TiNiO <sub>3</sub>
C	NiO-0,2TiO <sub>2</sub>	82,41	82,38	17,56	17,62	400°C 750°C	NiO + TiO <sub>2</sub> forme anatase TiNiO <sub>3</sub> + NiO

Cette étude confirme les résultats théoriques et expérimentaux antérieurs (10, 13) concernant la formation d'un seul composé défini, correspondant au rapport équimoléculaire des deux oxydes dans le système NiO - TiO<sub>2</sub>.

#### Etude à la microsonde électronique

Cette étude n'a pu être réalisée de façon satisfaisante que sur des échantillons portés à des températures supérieures à 700°C sous la pression atmosphérique. En effet, à température inférieure, la granulométrie des spécimens est trop faible (la microscopie électronique indique que la surface des grains est bien inférieure au micron carré).

Les hologrammes des échantillons B et C sont du type Gaussien (Fig.3), la présence de la phase titanate de nickel, mise en évidence par diffraction X respectivement au sein de l'oxyde de nickel ou de titane, n'est pas décelée par microsonde électronique. Les résultats antérieurs obtenus au laboratoire (14, 15) nous permettent d'affirmer la grande dispersion de NiTiO<sub>3</sub>, à l'intérieur des mélanges considérés.

#### I-4. ETUDE TEXTURALE

##### I-4.1. Appareillage et conditions opératoires

Les isothermes d'adsorption - désorption sont tracées à partir des courbes enregistrées au SORPTOMATIC CARLO ERBA. La technique employée est du type volumétrique statique. L'adsorbat utilisé est l'azote à température de l'azote liquide. Les calculs sont effectués à l'aide du programme établi par PEIRS (16) et modifié par DECHY (2) sur calculateur électronique EMD 4281.

La surface spécifique est calculée selon la méthode BET, à partir des mesures effectuées au BETOGRAPH distribué par ATLAS-WERKER. Les échantillons sont préalablement dégazés à 75°C sous une pression de  $10^{-3}$  Torr.

##### I-4.2. Résultats

###### A) Isothermes d'adsorption-désorption

Les isothermes d'adsorption-désorption, toutes assimilables au type II de la classification de BRUNAUER et coll. (17) sont caractéristiques de solides à macropores de diamètre supérieur à 250 Å. La figure 4 représente, par exemple, l'isotherme obtenue pour le dioxyde de titane lyophilisé et porté à 400°C.

###### B) Surfaces spécifiques

Nous rappelons brièvement les résultats de l'étude texturale effectuée sur l'acide  $\alpha$  titanique et le dioxyde de titane lyophilisés.

- Influence de la concentration initiale en  $TiCl_4$  (les produits lyophilisés sont portés à 75°C)

Echantillon	Concentration initiale en $TiCl_4$ en g/l	Aire spécifique en $m^2/g$
X	115	539
X <sub>1</sub>	230	608
X <sub>2</sub>	460	655
X <sub>3</sub>	920	420

(Tous les composés ci-dessus ont été préalablement lavés par centrifugation)

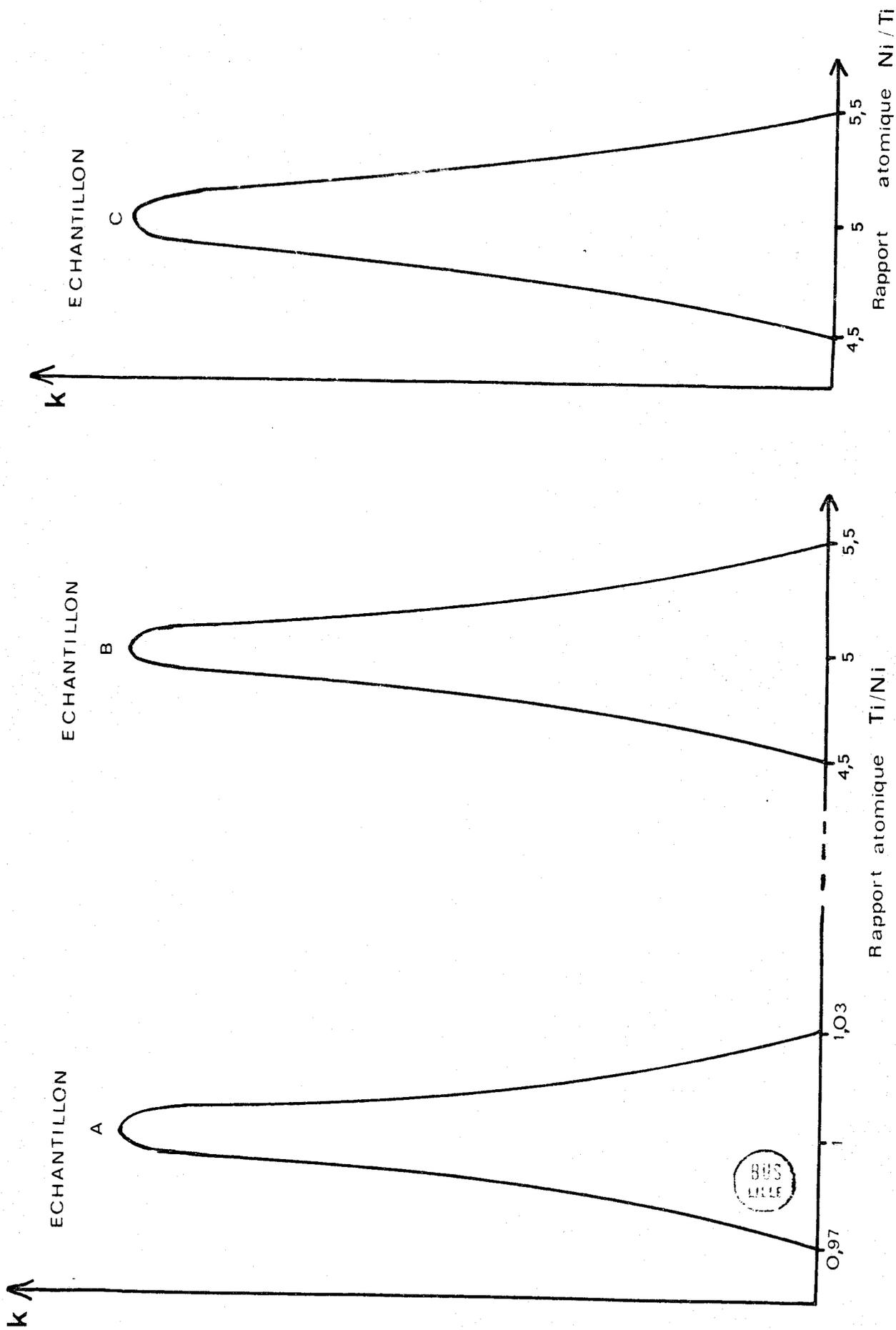
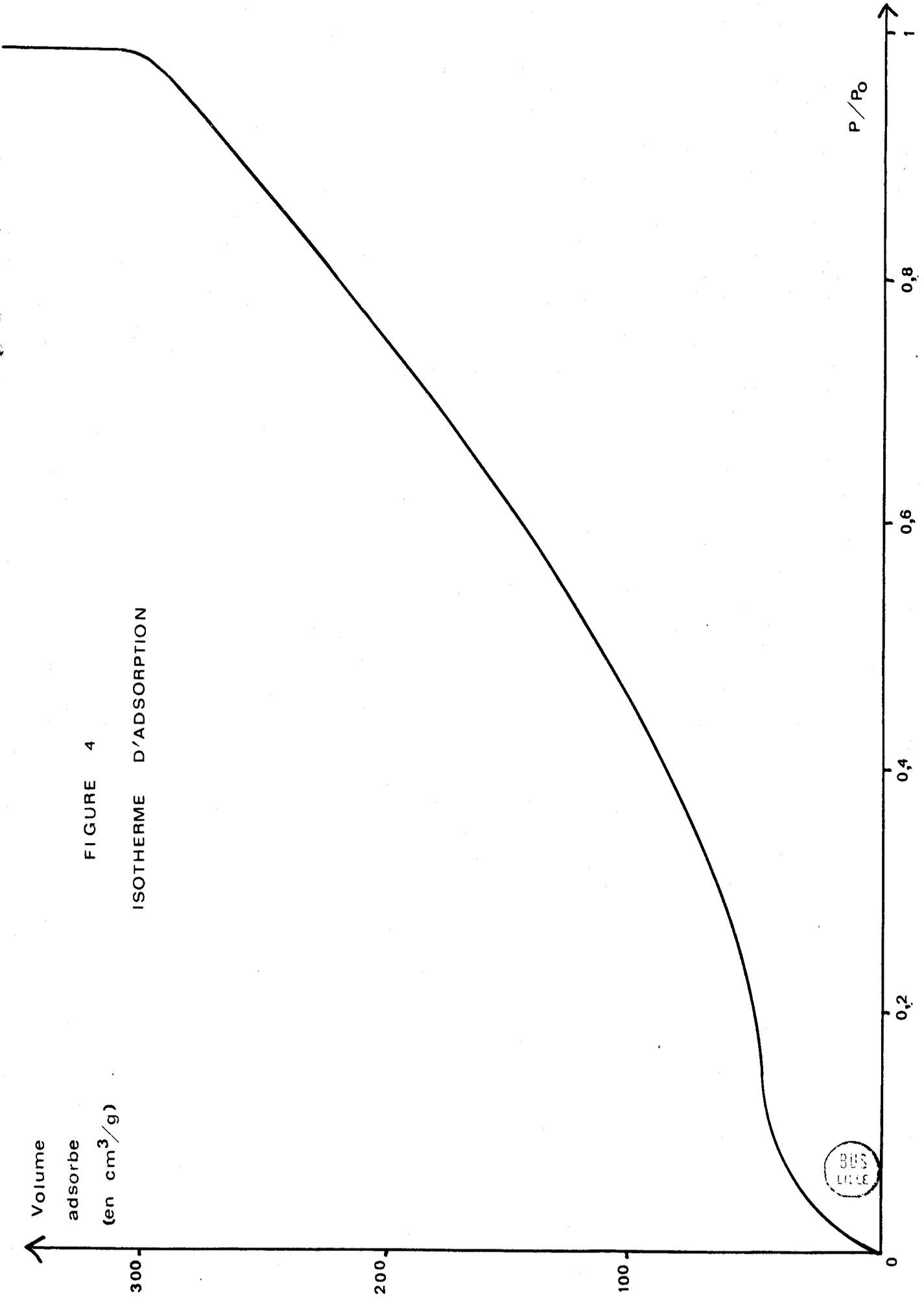


FIGURE 3

Volume  
adsorbé  
(en  $\text{cm}^3/\text{g}$ )

FIGURE 4

ISOTHERME D'ADSORPTION



- Influence de la méthode de lavage des échantillons avant lyophilisation.

Echantillon	Aire spécifique en m <sup>2</sup> /g
X <sub>1</sub> non centrifugé lyophilisé	83
X <sub>1</sub> centrifugé lyophilisé	608
X <sub>1</sub> essoré	452

(Ces valeurs sont données pour des spécimens chauffés à 75°C, température finale de dessiccation secondaire).

La centrifugation préalable de tous nos composés a donc été retenue afin d'optimiser leurs propriétés texturales.

- La variation de température de congélation des spécimens ne semble pas affecter leur texture.

Echantillon	Température de congélation en °C	Aire spécifique en m <sup>2</sup> /g
X <sub>1</sub>	- 50	608
X <sub>2</sub>	-196	584

Notre étude a porté sur les échantillons suivants:

Formule chimique globale	NiO	NiO-0,2TiO <sub>2</sub>	NiO-TiO <sub>2</sub>	0,2NiO-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Lyophilisé	Y <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>
non lyophilisé	Y <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>

L'évolution thermique de la surface spécifique des divers spécimens est représentée sur la figure 5. Les échantillons sont portés pendant 3 heures à l'air, pour chaque température.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus à 450°C.

Echantillons	NiO		NiO-0,2TiO <sub>2</sub>		NiO-TiO <sub>2</sub>		0,2NiO-TiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>	
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
Aire spécifique en m <sup>2</sup> /g	34	66	76	98	228	325	23	113	150	125

La surface spécifique croît lorsque l'on passe de NiO à TiO<sub>2</sub> (spécimens non lyophilisés). Cependant cette continuité est interrompue dans le cas de l'échantillon A .

La lyophilisation avait permis d'accroître la surface spécifique de TiO<sub>2</sub> (2) mais, ce phénomène est inversé pour tous les autres spécimens envisagés. Aucune différence structurale, dans les limites permises par la précision des mesures, n'est décelable entre les échantillons lyophilisés ou non. Il est donc difficile d'interpréter les phénomènes observés. Néanmoins, les résultats obtenus montrent que la lyophilisation n'est pas une méthode générale pour optimiser les propriétés texturales des solides.

#### I-5. ETUDE MAGNETIQUE

L'étude du comportement magnétique des divers échantillons est effectuée par la méthode de FARADAY.

##### I-5.1. Etude de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane, recuit à 400°C à l'air (forme anatase) ou à 800°C dans les mêmes conditions (forme rutil) est diamagnétique.

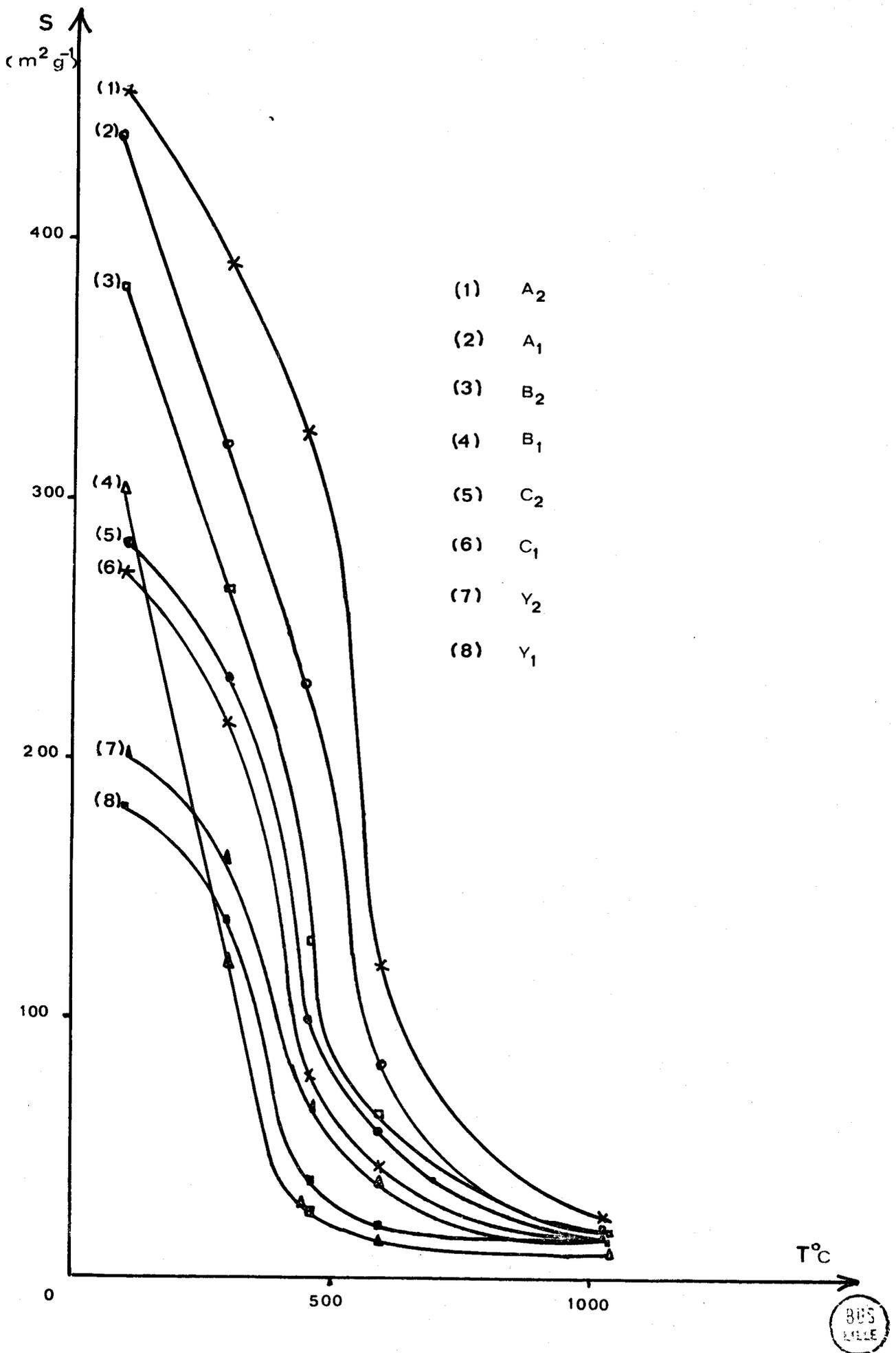


FIGURE 5 SURFACE SPECIFIQUE =  $F(T)$



### I-5.2. Etude de NiO

Les propriétés magnétiques de NiO ont fait l'objet de nombreux travaux (18 à 31) qui montrent que NiO stoechiométrique est antiferromagnétique, avec une température de Neel variant selon le mode de détermination, entre 247°C et 377°C. Nous avons vérifié (Fig. 6), sur un échantillon recuit à 1000°C à l'air pendant 24 heures, que la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est positive jusque 370°C, puis négative.

Par contre, pour les échantillons de NiO non stoechiométrique, les divergences sont assez grandes entre les auteurs.

Sur la figure 7 sont représentées les courbes  $\frac{1}{\chi_{MC}} = f(T)$  ( $\chi_{MC}$ : susceptibilité magnétique corrigée du diamagnétisme des ions en présence) respectivement pour les échantillons:

a) NiO lyophilisé porté à 400°C pendant 3 heures, analyse chimique: NiO<sub>1,02</sub> (courbe 1)

b) NiO non lyophilisé traité dans les mêmes conditions que précédemment, analyse chimique: NiO<sub>1,015</sub> (courbe 2)

c) NiO lyophilisé recuit à 450°C à l'air pendant 12 heures, analyse chimique: NiO<sub>1,01</sub> (courbe 3).

Pour des températures supérieures à 340°K, la susceptibilité magnétique de ces échantillons est indépendante de la valeur du champ magnétique, la loi de Curie-Weiss est alors vérifiée.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de C, la constante de Curie, et  $\mu_{eff}$  le moment magnétique effectif.

Composés	a: NiO <sub>1,02</sub>	b: NiO <sub>1,015</sub>	c: NiO <sub>1,01</sub>
C	0,529	0,774	1,115
$\mu_{eff}$	2,06	2,5	3

Le tableau suivant rassemble les valeurs des moments magnétiques effectifs, calculés dans l'hypothèse du couplage RUSSEL-SAUNDERS et dans le cas du

moment orbital bloqué. Nous avons également reporté les valeurs généralement relevées dans la littérature pour des sels dilués de Ni<sup>2+</sup> et de Ni<sup>3+</sup>

ions	configuration de l'état fondamental	terme fondamental	$G(J(J+1))^{1/2}$	$2(S(S+1))^{1/2}$	$\mu_{\text{eff}} \text{ exp.}$
Ni <sup>3+</sup>	3d <sup>7</sup>	4F <sub>9/4</sub>	6,64	3,84	4,8 - 4,9
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	3F <sub>4</sub>	5,59	2,83	3,1 - 3,2

Ceci conduit à envisager une augmentation du moment magnétique effectif avec l'écart à la stoechiométrie, ce qui est en contradiction avec les travaux antérieurs (23, 24) et nos résultats expérimentaux.

Il faut supposer que la règle de Hund n'est pas satisfaite et admettre la configuration suivante:

Ions	Atome libre		Champ cristallin cubique		$\mu_{\text{eff}} = 2 S(S+1)$
	Configuration	Spin	Configuration	Spin	
Ni <sup>3+</sup>	d <sub>7</sub>	3/2	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	1/2	= 1,73
Ni <sup>2+</sup>	d <sub>8</sub>	1	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	1	= 2,83

t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub> représentent les différents niveaux que peuvent prendre les électrons dans le champ cristallin. Dans un entourage octaédrique d'ions négatifs (cas de NiO), T<sub>2g</sub> est l'état le plus bas, les orbitales électroniques étant aussi éloignées que possible des ions négatifs. Dans cette hypothèse, la variation expérimentale de la susceptibilité magnétique avec l'écart à la stoechiométrie, est bien conforme à la théorie. Néanmoins, le calcul de la concentration en Ni<sup>3+</sup> dans nos échantillons, par la méthode d'addition des carrés des moments, conduit à des valeurs trop élevées de la non stoechiométrie.

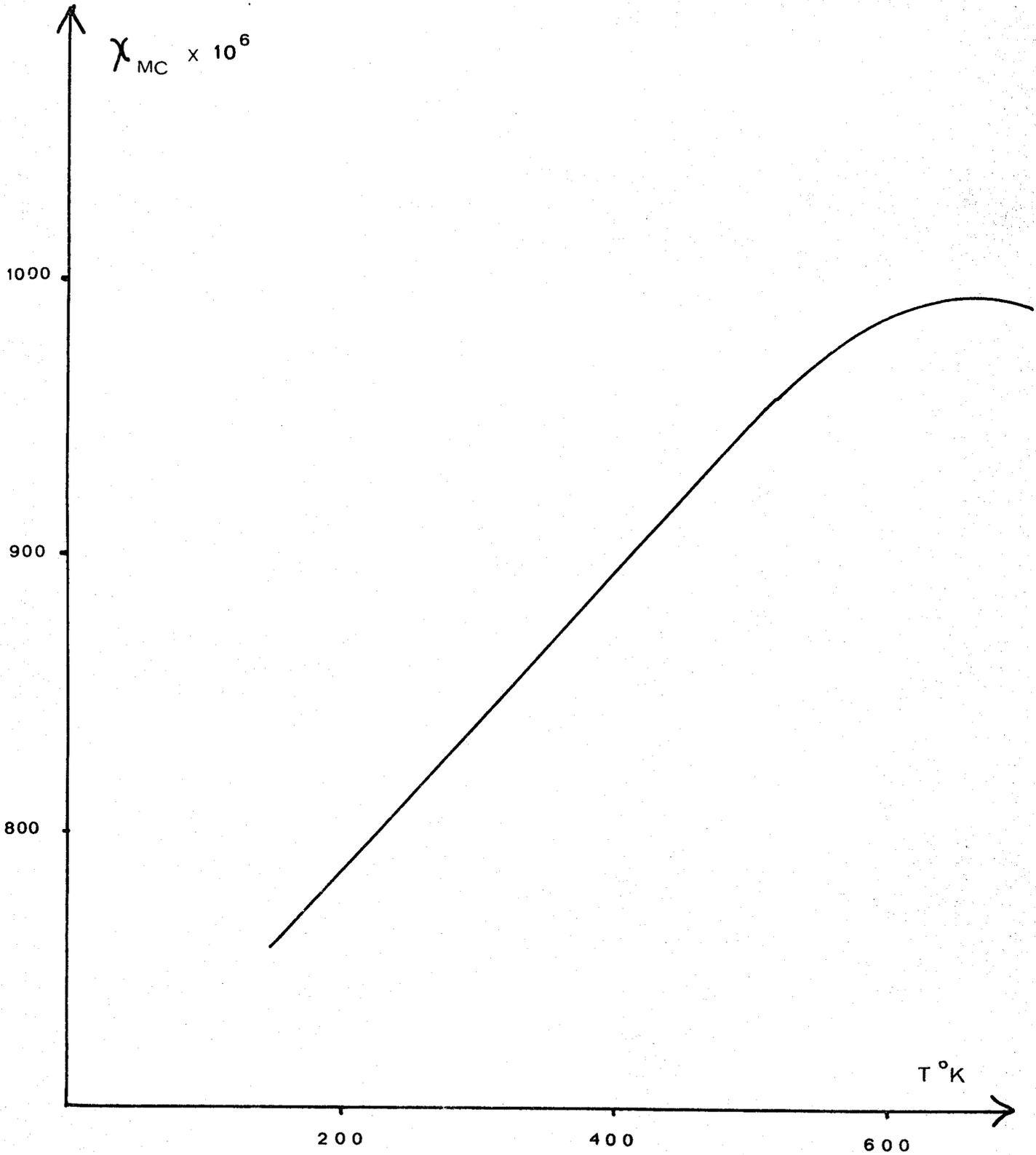
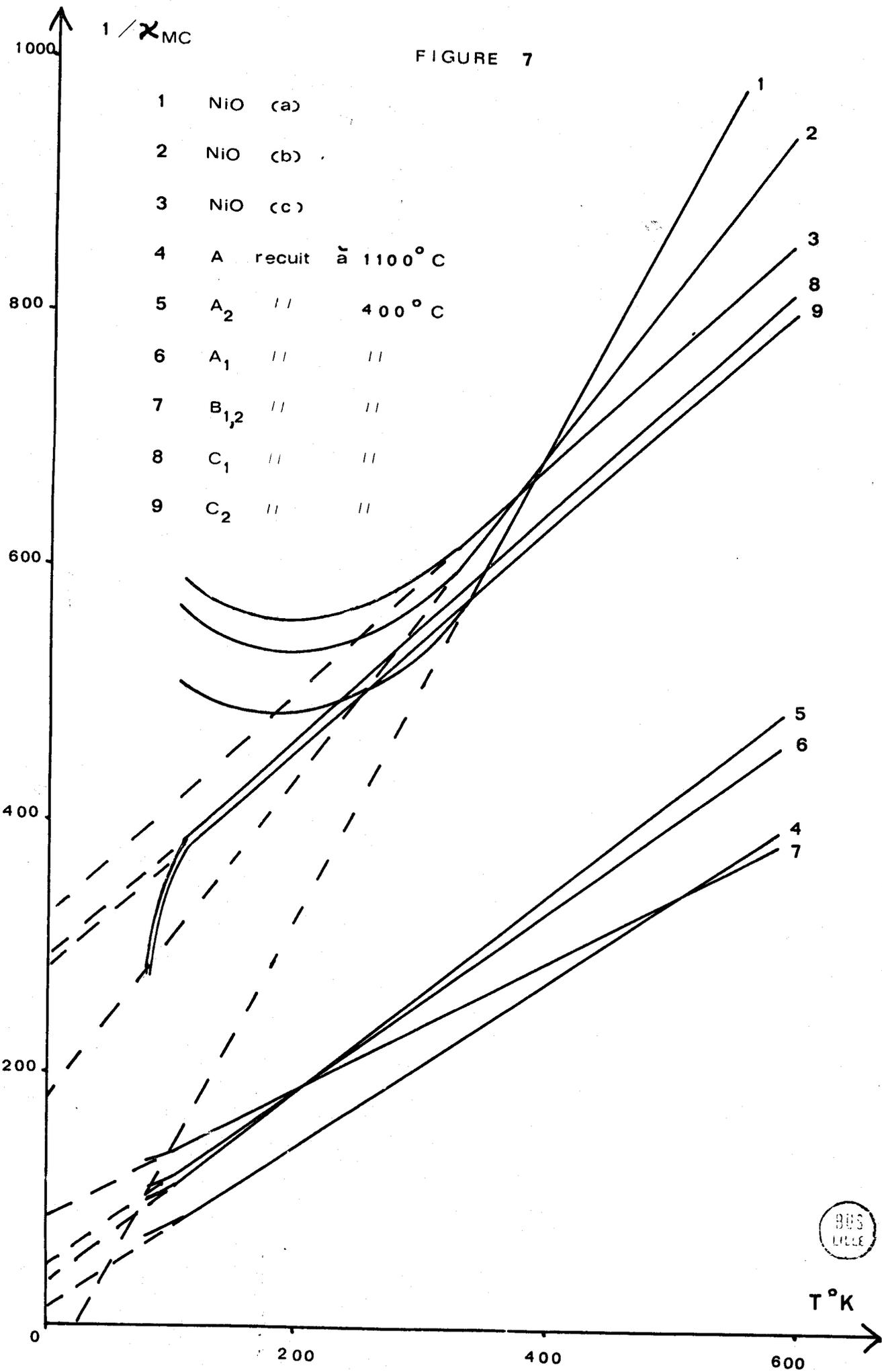


FIGURE 6 .  $\chi_{MC} = f(T)$  . (NiO PORTE A 1000° C)



FIGURE 7



L'interprétation du comportement magnétique, à basse température, des échantillons de NiO est complexe. NEEL (28, 29) a montré que, pour des grains antiferromagnétiques de dimension inférieure à 100 Å, la compensation exacte des deux sous-réseaux ferromagnétiques n'est plus réalisée. Il apparaît donc, pour chaque grain, un moment magnétique moyen, différent de zéro. Cet effet est d'autant plus accentué que la dimension des particules est plus faible.

La granulométrie de nos poudres, évaluée au micron, ne nous permet pas de les classer dans cette catégorie. Nous pouvons supposer toutefois la non compensation exacte des deux sous-réseaux, ce qui permettrait d'expliquer, par ailleurs, l'augmentation de la susceptibilité magnétique dans les échantillons d'oxyde de nickel non stoechiométrique.

### I-5.3. Etude des composés $x\text{NiO}, y\text{TiO}_2$

A - L'échantillon A ( $\text{NiO}, \text{TiO}_2$ ), porté à 1100°C pendant 4 heures à l'air, présente la structure rhomboédrique caractéristique du titanate de nickel.

Les publications antérieures (32.-35) indiquent que ce dernier a un comportement antiferromagnétique avec une température de Neel de 23°K. Au dessus de cette température, la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss:

$$\chi_{MC} = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{Fig. 7, courbe 4})$$

Néanmoins, les valeurs de C et  $\theta$  varient selon les auteurs, et nous les avons reportées dans le tableau ci-dessous:

	Publication (32)	Publication (33)	Publication (35)	Présent travail
$\theta$ en °K	0	- 55	- 11	- 20
$\mu_{\text{eff}}$	3,47	3,24	3,16	3,5

Les valeurs des moments magnétiques théoriques, calculés selon les trois hypothèses classiques (tableau suivant), ne nous permettent pas de conclure

à l'influence du champ cristallin sur le moment magnétique orbital.

	$2(S(S+1))^{1/2}$	$g(J(J+1))^{1/2}$	$[L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}$
$\mu_{\text{eff}}$	2,83	5,59	4,49

B - Les courbes 5 à 9 de la figure 7 représentent le comportement magnétique des échantillons A, B et C, portés à 400°C pendant 3 heures sous la pression atmosphérique.

Afin d'établir une comparaison entre les divers comportements magnétiques, nous avons rapporté toutes les valeurs à une mole d'oxyde de nickel.

Les échantillons A porté à 1100°C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> ont un comportement magnétique très voisin. Ceci nous amène à conclure que ces derniers spécimens recuits à 400°C doivent déjà posséder sous une forme non affinée, la structure magnétique du titanate de nickel. L'influence de l'excès de Ti<sup>4+</sup> diamagnétique, au sein de l'échantillon B, semble négligeable.

Il doit en être de même pour les spécimens C, c'est à dire présence de cette structure titanate de nickel encore mal affinée. Cependant, l'excès des cations magnétiques tend à rapprocher le comportement magnétique de ces échantillons de celui de NiO.

La lyophilisation ne semble jouer un rôle important que dans le cas de l'oxyde de nickel. Ceci s'explique parfaitement par la différence de non stoechiométrie relevée dans ces oxydes, obtenus suivant les deux méthodes de préparation.

CHAPITRE II

ACTIVITE CATALYTIQUE



## II-1. CHOIX DES REACTIONS

L'oxyde de nickel (II) et le dioxyde de titane (IV) catalysent l'oxydation des oléfines, nous avons opté pour l'éthylène et le propylène. Néanmoins, nous étudierons plus en détail la première de ces réactions, car elle possède, dans les conditions opératoires, les propriétés d'une bonne réaction test, c'est à dire:

- elle est unique et conduit à deux produits d'oxydation,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , facilement décelés et dosés par chromatographie en phase gazeuse.
- elle est thermodynamiquement complète.

## II-2 APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'activité catalytique des divers échantillons est déterminée au micro-réacteur pulsé chromatographique. La technique utilisée est simple: le microréacteur est placé sur le circuit de gaz porteur, entre le système d'introduction des gaz et la colonne chromatographique.

### II-2.1. Appareillage

Le montage expérimental (Fig. 8), réalisé au laboratoire, peut se scinder en deux grandes parties:

- le circuit d'alimentation
- le microréacteur et le chromatographe

Divers pièges (potasse, ascarite, chlorure de calcium) permettent la purification, au sein du circuit d'alimentation, des différents gaz ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{C}_3\text{H}_6$ ).

La mesure des débits de gaz est effectuée au moyen de rotamètres préalablement étalonnés. La composition du mélange gazeux est ainsi connue avec une

bonne précision.

La figure 9 représente le réacteur pulsé, intégré dans un chromatographe BECKMAN GC5. Un système de vannes à air comprimé, spécialement aménagées, permet l'introduction dans le réacteur du mélange gazeux réactionnel, préalablement emmagasiné dans une boucle de volume connu. Nous avons vérifié que, dans les conditions opératoires, les matériaux de l'appareillage sont sans influence sur les réactions étudiées. Le catalyseur déposé sur une pastille de verre fritté, est recouvert de coton de verre pour éviter sa diffusion dans l'appareillage.

Le four entourant le réacteur est réglé à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . La température d'expérience est définie, avec une bonne précision, à l'aide d'un thermocouple placé au niveau du lit catalytique.

#### II-2.2. Conditions expérimentales. Analyse chromatographique

La séparation et l'identification des produits d'oxydation ont été effectuées à l'aide d'une PORAPAK Q, de grains 100 à 120 mesh, et d'un catharomètre.

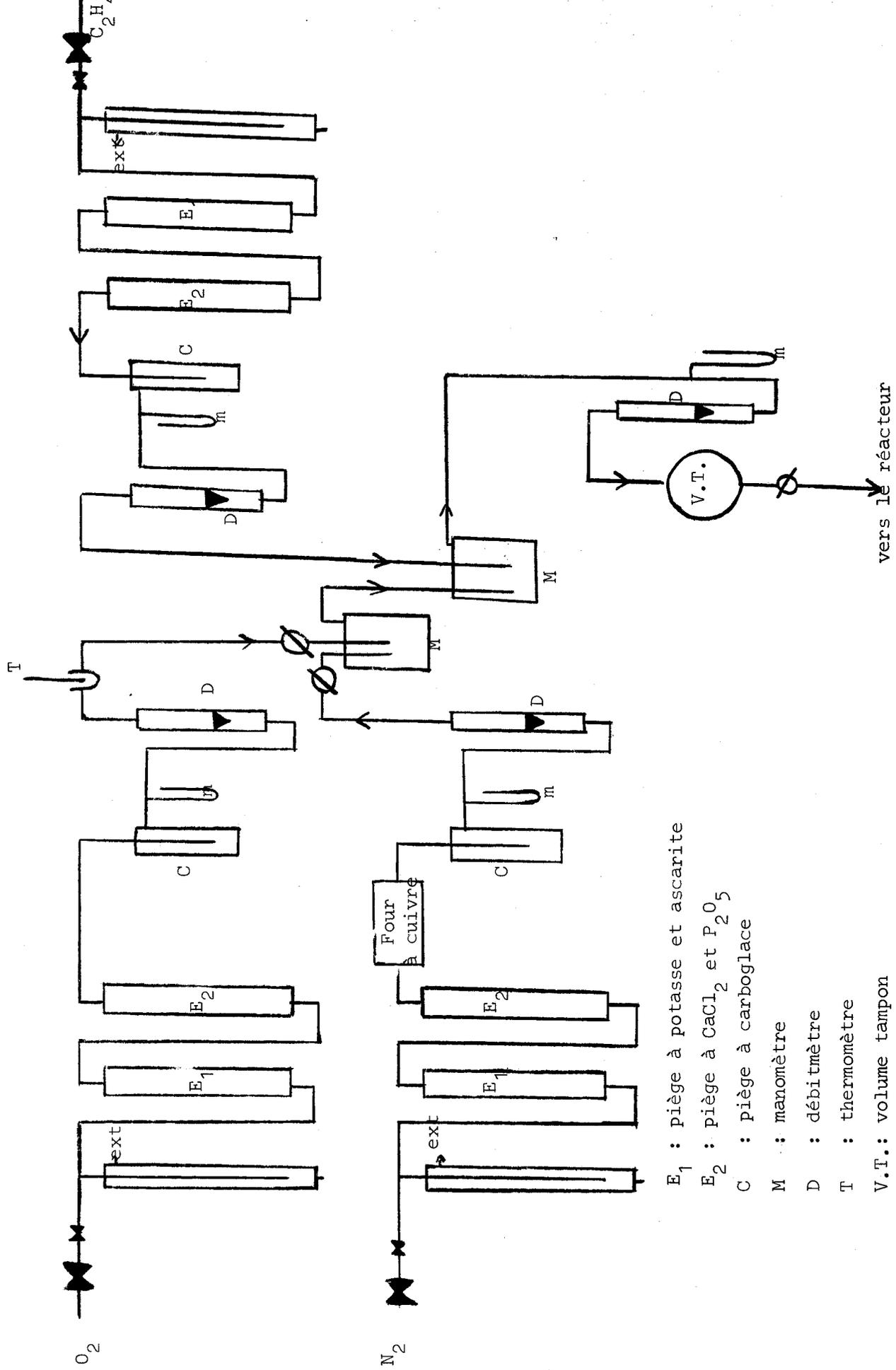
La quantité de substance ayant traversé le détecteur est évaluée par mesure de la surface des pics obtenus après étalonnage. Un procédé d'intégration mécanique permet d'obtenir une assez bonne précision.

L'expérience nous a conduit à admettre une incertitude relative de 4% à condition de respecter les règles opératoires suivantes:

- La stabilité des différents débits gazeux, dans le circuit d'alimentation, n'est suffisante qu'après une mise en régime de 5 heures.
- La température est enregistrée en continu au niveau du catalyseur.
- Le résultat obtenu est valable uniquement après l'obtention de trois pics identiques en surface et en hauteur.

Pour la réaction d'oxydation de l'éthylène, la colonne chromatographique est maintenue à  $25^\circ\text{C}$ , par contre, pour la réaction du propylène, il est nécessaire de programmer la température de la façon suivante:

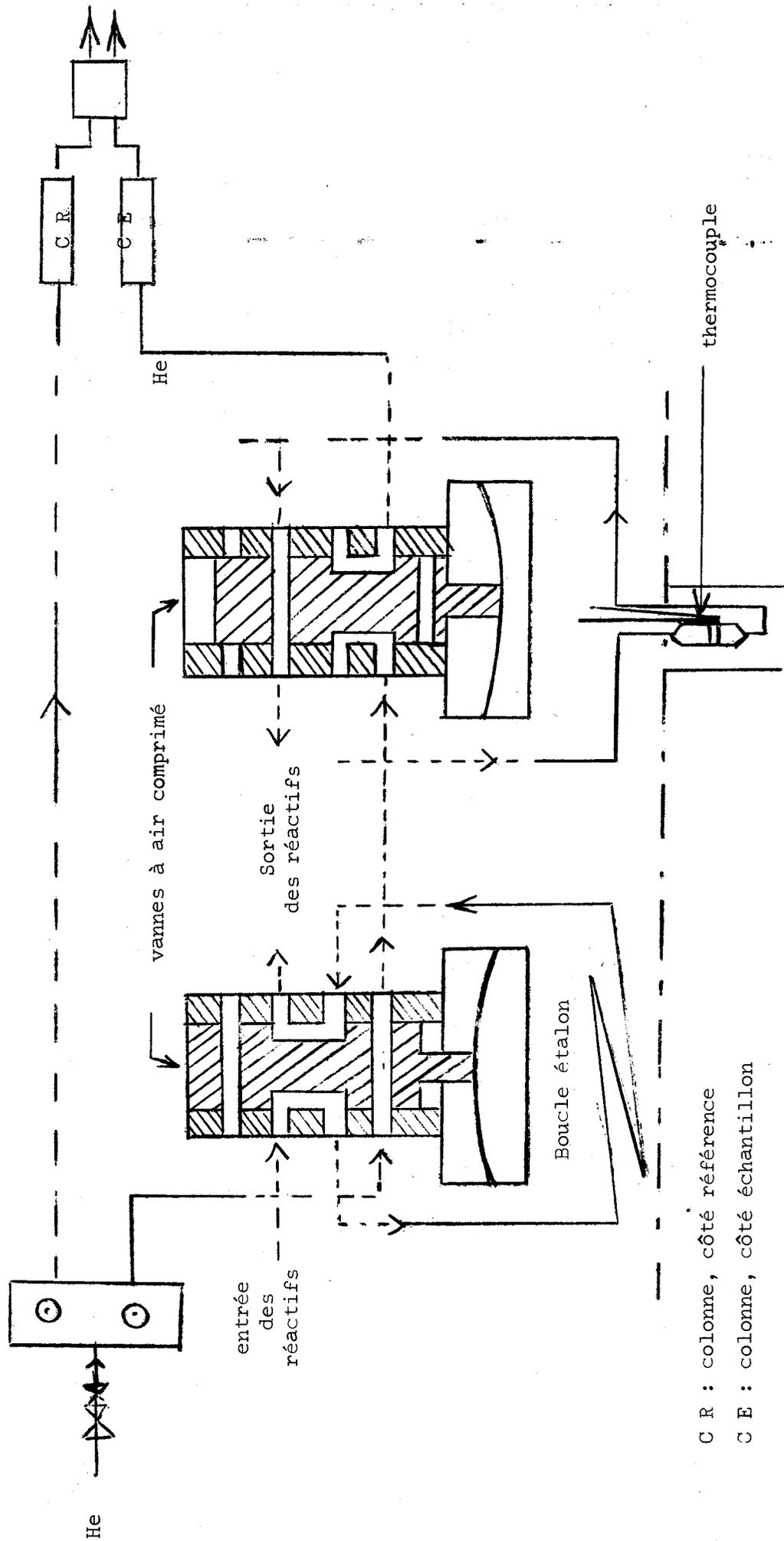
- première phase: la séparation de l'air, du gaz carbonique et de l'éthylène est réalisée en 4 minutes sur la colonne portée à  $65^\circ\text{C}$ .



- E<sub>1</sub> : piège à potasse et ascarite
- E<sub>2</sub> : piège à  $CaCl_2$  et  $P_2O_5$
- C : piège à carboglace
- M : manomètre
- D : débitmètre
- T : thermomètre
- V.T.: volume tampon

SCHEMA DU CIRCUIT DES GAZ





C R : colonne, côté référence  
 C E : colonne, côté échantillon

SCHEMA DES VANNES DANS LA TECHNIQUE "PULSE"



- deuxième phase: les pics de l'eau, du propylène non transformé, de l'acétaldéhyde et de l'acroléine, sont séparés sur le chromatographe obtenu lors d'une montée en température de 12°C/minute jusqu'à 160°C (36).

Le taux de conversion global est évalué par mesure de la diminution de l'aire du pic de propylène.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les modes opératoires employés:

réaction étudiée	gaz vecteur hélium débit en l/mm	catharomètre		colonnes	température de la colonne
		température en °C	courant de pont en mA		
oxydation de l'éthylène	$5 \cdot 10^{-2}$	170	250	PORAPAK Q 100 120 mesh longueur 2m	25°C
oxydation du propylène	$2,8 \cdot 10^{-2}$	170	250	PORAPAK Q 100 120 mesh longueur 2m	65°C puis programmation 12°C/min jusque 160°C

Nous nous sommes tout d'abord attachés à suivre l'évolution du taux de conversion de l'éthylène ou du propylène, en fonction de la composition du mélange réactionnel (rapport  $P_{O_2}/P_{C_2H_4}$  ou  $P_{O_2}/P_{C_3H_6}$ ) ou de la température de réaction.

### II-3. OXYDATION DE L'ETHYLENE

Tous les catalyseurs testés sont préalablement portés à 450°C pendant 4 heures à l'air.

Nous avons tout d'abord étudié, pour des pourcentages d'oxygène et

d'éthylène sensiblement égaux à 30%, l'évolution du taux de conversion en fonction de la quantité de catalyseur.

Pour tous les échantillons, une masse inférieure à 80 mg permet d'éviter les phénomènes de diffusion. Les études ont été effectuées soit sur 30 mg de NiO, soit une masse plus importante de 60 mg pour les autres échantillons, ceci afin d'obtenir des mesures de taux de conversion avec la même précision. Du catalyseur "neuf" est introduit dans le réacteur pour chaque mesure de paramètre.

### II-3.1. Influence du rapport O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur le taux de conversion

Les courbes obtenues pour chaque spécimen sont reportées sur les figures 10 et 10 bis.

Les tableaux suivants rassemblent les valeurs du taux de conversion pour les divers échantillons.

a) Echantillon NiO non lyophilisé - Température du réacteur 400°C

débits gazeux en cc/mn				% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> dans le mélange	rapport O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	surface des pics (unités arbitraires)			taux de conver- sion en
N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	total			CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
				avec catalyseur	sans				
76	66	57,6	199,6	28,9	1,15	332	750	1200	37,5
76	80	40,4	196,4	20,6	1,98	435	514	1039	50,5
73	96	31,2	200,2	15,6	3,02	415	318	870	63,5
76	92	22,5	196,5	11,45	4,35	328	240	676	64,5
74	101	20,4	195,4	10,4	4,95	296	209	609	65,5

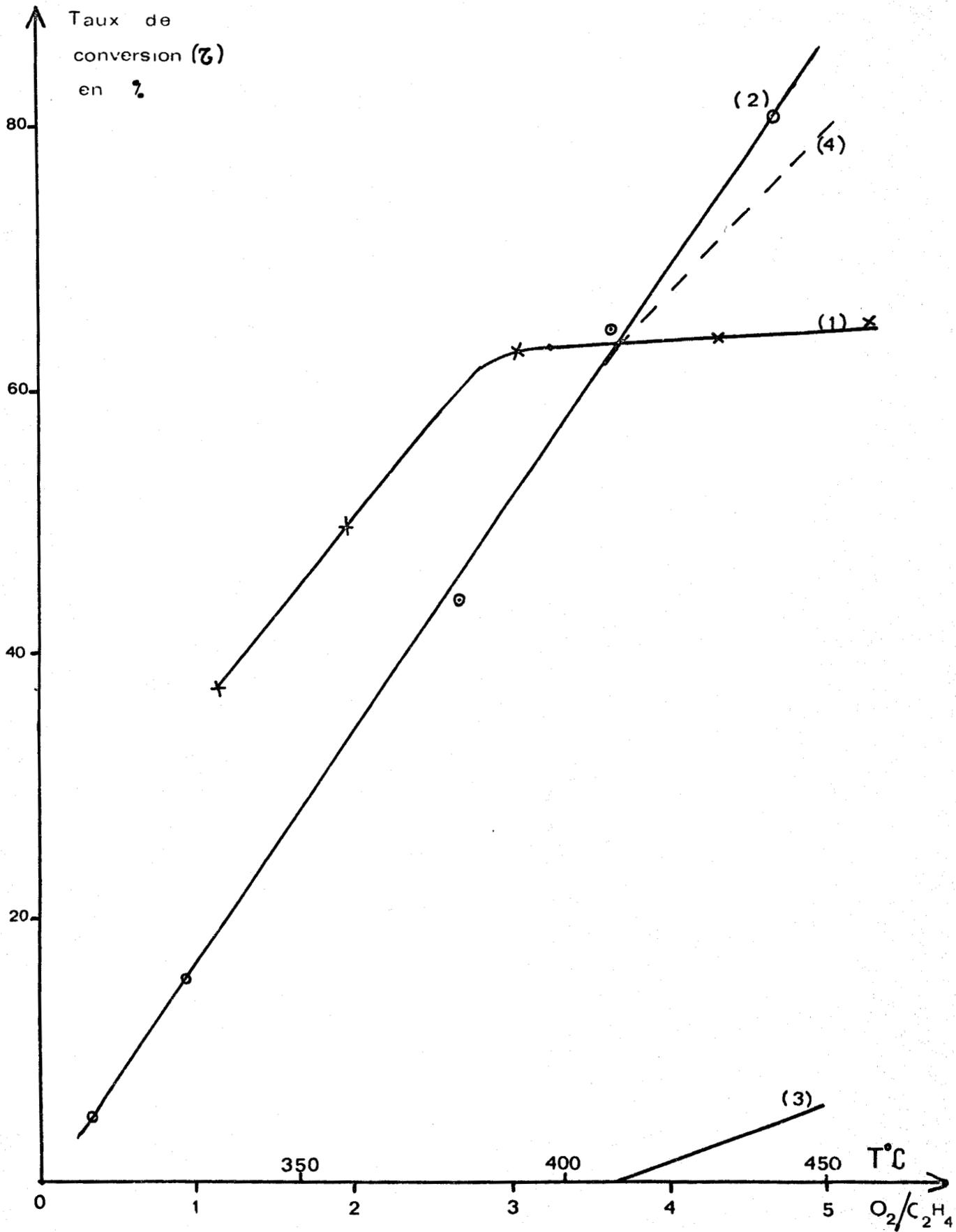


FIGURE 10 - (1)  $\zeta = f(O_2/C_2H_4)$

(2)  $\zeta = f(T^\circ C)$

(3) Reaction thermique

(4) Taux corrigé



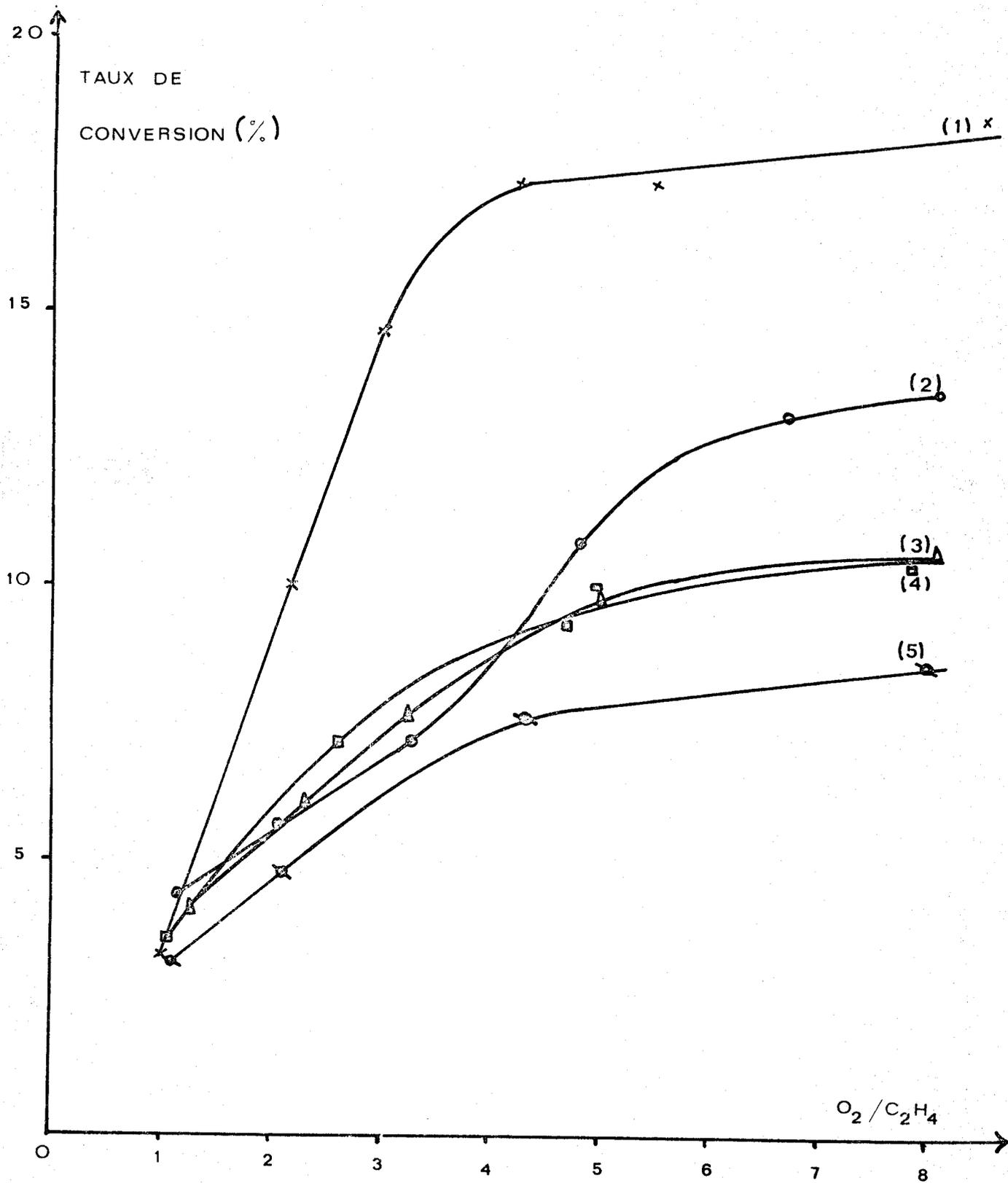


FIGURE 10 bis  $\tau = f(O_2/C_2H_4)$

- |     |                  |            |            |
|-----|------------------|------------|------------|
| (1) | TiO <sub>2</sub> | lyophilise | T = 395 °C |
| (2) | A <sub>2</sub>   |            | T = 355 °C |
| (3) | A <sub>1</sub>   |            | T = 370 °C |
| (4) | C <sub>1</sub>   |            | T = //     |
| (5) | C <sub>2</sub>   |            | T = //     |



b) Echantillon A<sub>2</sub>; température de réacteur: 355°C

débits gazeux en cc/mm				% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> dans le mélange	rapport O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	surface des pics (unités arbitraires)			taux de conver- sion en %
N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	total			CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> avec sans catalyseur		
70	72	62,4	204,4	30,5	1,15	40,7	1196	1250	4,33
78	80	38,4	196,4	19,5	2,1	42,5	955	1012	5,63
76	93	28,3	197,9	14,3	3,29	43,2	757	815	7,1
78	98	20,4	196,4	10,4	4,2	49	533	609	10,25
76	102	15,4	193,4	8	6,7	45	395	455	13,15
76	107	13,3	196,3	6,8	8,05	44	326	377	13,5

c) Echantillon A<sub>1</sub>; température de réacteur 370°C

débits gazeux en cc/mm				% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> dans le mélange	rapport O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	surface des pics (unités arbitraires)			taux de conver- sion en %
N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	total			CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> avec sans catalyseur		
72	64	61	197	31	1,05	31	1196	1240	3,5
74	88	34	196	17,3	2,62	49,5	869	935	7,05
75	96	20,4	191,4	10,7	4,7	44	570	628	9,3
74	99	20	193	10,4	4,95	44,7	538	609	10
76	107	13,3	196,3	6,8	8,05	33,4	343	377	11



d) Echantillon C<sub>1</sub>; température de réacteur: 370°C

débits gazeux en cc/mm				% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> dans le mélange	rapport O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	surface des pics (unités arbitraires)			taux de conver- sion en %
N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	total			CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> avec sans catalyseur		
76	72	59,2	207,2	28,6	1,21	36	1147	1195	4,01
76	71	55,2	202,2	27,4	1,28	47,4	1114	1177	5,35
76	88	37,6	201,6	18,7	2,34	44,5	929	988	6
78	94	29	201	14,4	3,24	42,8	753	815	7,6
76	106	21,2	203,2	10,4	5	49,1	539	609	9,85
76	107	13,3	196,3	6,8	8,05	29,8	337	377	10,6

e) Echantillon C<sub>2</sub>; Température de réacteur: 370°C

débits gazeux en cc/mm				% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> dans le	rapport O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	surface des pics (unités arbitraires)			taux de conver- sion en %
N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	total			CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> avec sans catalyseur		
79	63	58	200	29	1,02	27,8	1163	1200	3,08
76	83	39,6	198,6	20	2,09	36,4	976	1024	4,75
76	98	22,6	196,6	11,5	4,34	38,6	626	678	7,6
76	107	13,3	196,3	6,8	8,05	24	345	377	8,5

Nous n'avons pas reporté les valeurs obtenues pour l'échantillon B, car, dans le domaine de température étudié (300 - 450°C), ces spécimens se désactivent très rapidement. En effet, après cinq injections, le taux de conversion est inférieur à 1%, quelles que soient les valeurs du rapport  $R_1 = O_2/C_2H_4$ .

Les résultats obtenus sur le "NiO lyophilisé" étant très voisins de ceux décrits précédemment pour le produit non lyophilisé, n'ont pas été reproduits.

Les mêmes expériences ont été réalisées pour  $R_1$  nul; le gaz réactionnel, exempt ainsi d'oxygène, est introduit dans le réacteur porté à 350°C. Après la première injection, l'analyse chromatographique révèle la présence d'une faible quantité de gaz carbonique dans les produits de la réaction. Le phénomène n'est plus observable dès la troisième injection.

Les différents catalyseurs ayant subi ce test sont ensuite refroidis à température ambiante, sous courant d'hélium, puis soumis à une étude magnétique. Le comportement ferromagnétique, décelé pour les échantillons NiO, A et C, doit être attribué à la présence de nickel métal au sein de ces spécimens. Dans les conditions opératoires préalablement décrites, une partie des échantillons de NiO, A et C est donc réduite. Par contre, l'apparition du paramagnétisme pour le dioxyde de titane, due à une éventuelle réduction, n'a pu être vérifiée (2).

### II-3.2. Etude de la "mise en régime"

La figure 11 représente, pour chaque échantillon, l'évolution de la surface du pic de  $CO_2$ , en fonction du nombre d'injections de gaz réactionnel de composition fixe:  $R_1 \simeq 1,15$ . Les taux de conversion étant faibles aux températures envisagées, nous avons opté pour cette représentation plus explicite. La surface du pic de  $CO_2$  est proportionnelle au taux de conversion, donc à la diminution de l'aire du pic de  $C_2H_4$  suivant la relation établie expérimentalement:  $S_{CO_2} = 0,75 S_{C_2H_4}$ .

L'étude de la "mise en régime" de  $TiO_2$  a été réalisée par DECHY (2)

### II-3.3. Influence de la température sur le taux de conversion

Nous avons opté pour un rapport  $O_2/C_2H_4 = 6,5$  afin d'obtenir un taux de conversion maximum pour tous les spécimens et limiter l'erreur relative sur le débit d'éthylène.

L'examen des courbes reportées sur les figures 10 et 12 conduit aux conclusions suivantes:

- L'oxyde de nickel possède une activité catalytique nettement supérieure à celle du dioxyde de titane; ceci est en parfait accord avec les travaux antérieurs (37).

- L'introduction de NiO au sein de  $TiO_2$ , forme anatase, dans le rapport  $Ti/Ni = 5$  amène une désactivation presque complète de l'échantillon résultant.

- L'addition d'une faible quantité de  $TiO_2$  à l'oxyde  $NiO$  (exemple échantillon  $Ni/Ti = 5$ ) entraîne une forte diminution de l'activité catalytique du solide.

- Les propriétés catalytiques de  $TiO_2$  dépendent assez sensiblement du mode de préparation initiale: le rapport entre l'activité catalytique d'un échantillon préalablement essoré avant lyophilisation et celle d'un spécimen initialement centrifugé est d'environ 30/17 en pourcentage, c'est à dire pratiquement le double dans le cas d'un échantillon préparé suivant la première méthode.

- Le rôle de la cryodessiccation semble très variable:

- pas d'influence pour  $NiO$
- influence négative dans le cas des échantillons A, de rapport équimoléculaire
- rôle favorable pour les échantillons C

#### II-4. OXYDATION DU PROPYLENE

##### II-4.1. Influence du rapport $O_2/C_2H_4$ sur le taux de conversion

La réaction d'oxydation totale est toujours prépondérante pour  $NiO$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $TiO_2$  (Fig. 13). Le spécimen de type B, bien que peu réactif, catalyse l'oxydation ménagée du propylène en  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$  et acroléine.

L'activité catalytique des divers spécimens peut se schématiser:

$NiO \gg A_2 > A_1 > TiO_2$  lyophilisé,  $C_2, C_1 > TiO_2$  non lyophilisé  $> B_2, B_1$

##### II-4.2. Influence de la température sur le taux de conversion

Les courbes obtenues, pour les divers échantillons et un rapport  $O_2/C_3H_6 > 6$ , sont rassemblées sur la figure 14.

- L'oxydation catalytique du propylène commence à température beaucoup plus basse avec l'oxyde de nickel.

- Le taux de conversion global croît très rapidement avec la température dans l'intervalle 300 - 350°C pour l'échantillon  $NiO$ , dans le domaine 400 - 450°C pour les autres spécimens. Ce phénomène est particulièrement marqué pour

FIGURE 11

ETUDE DE "LA MISE EN REGIME"

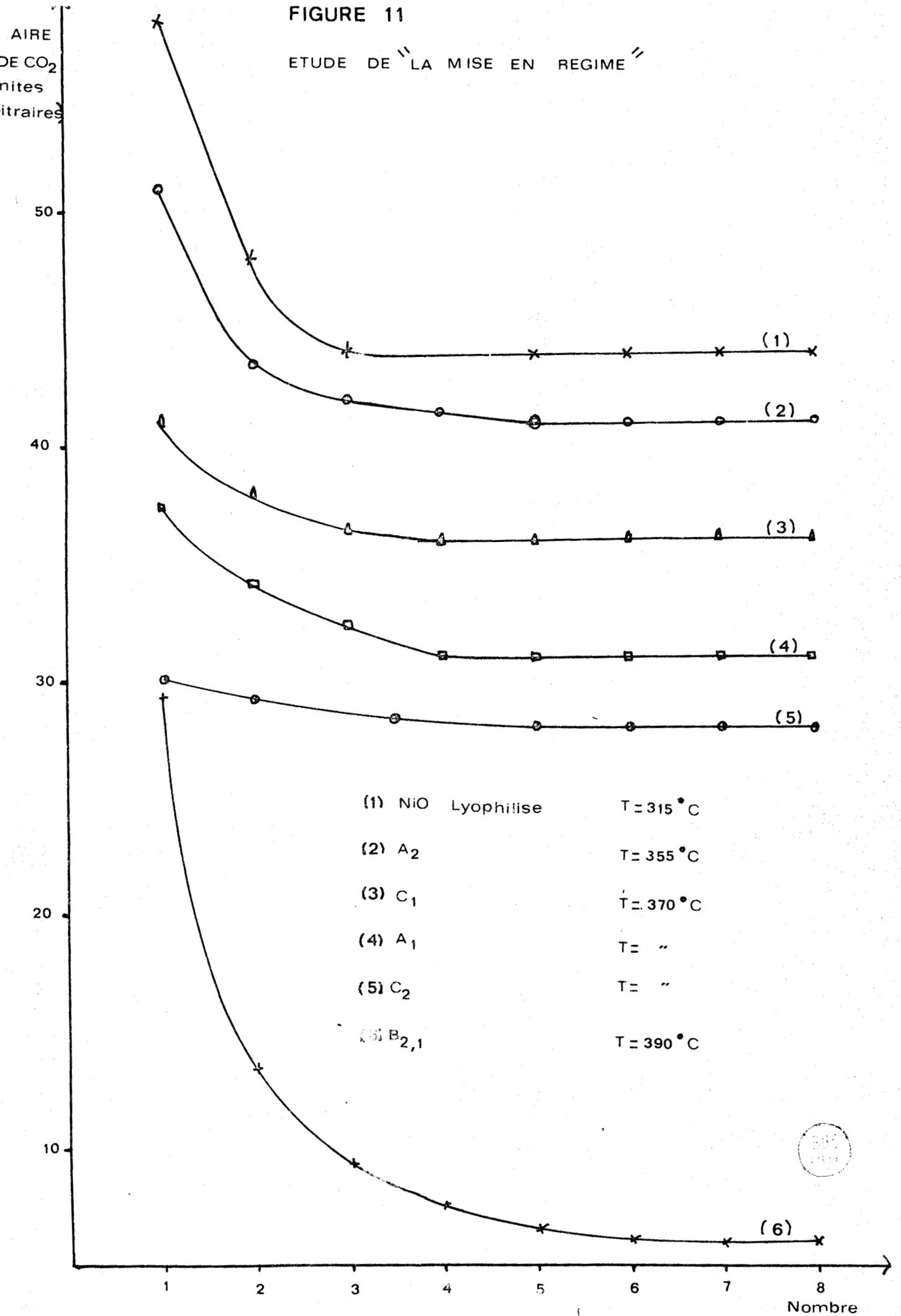


FIGURE 12  $\zeta = f(T)$

(1) A<sub>2</sub>

(2) A<sub>1</sub>

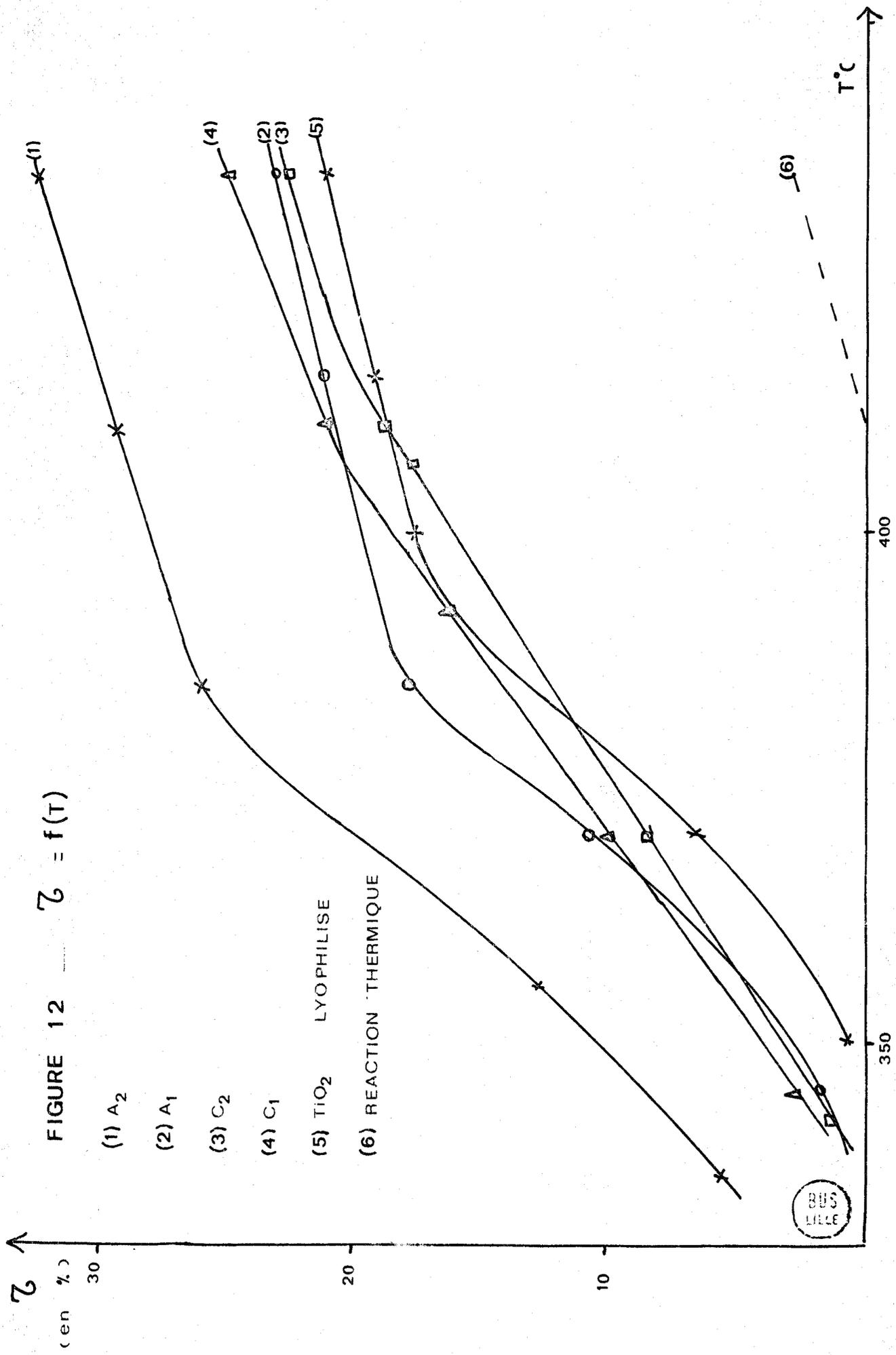
(3) C<sub>2</sub>

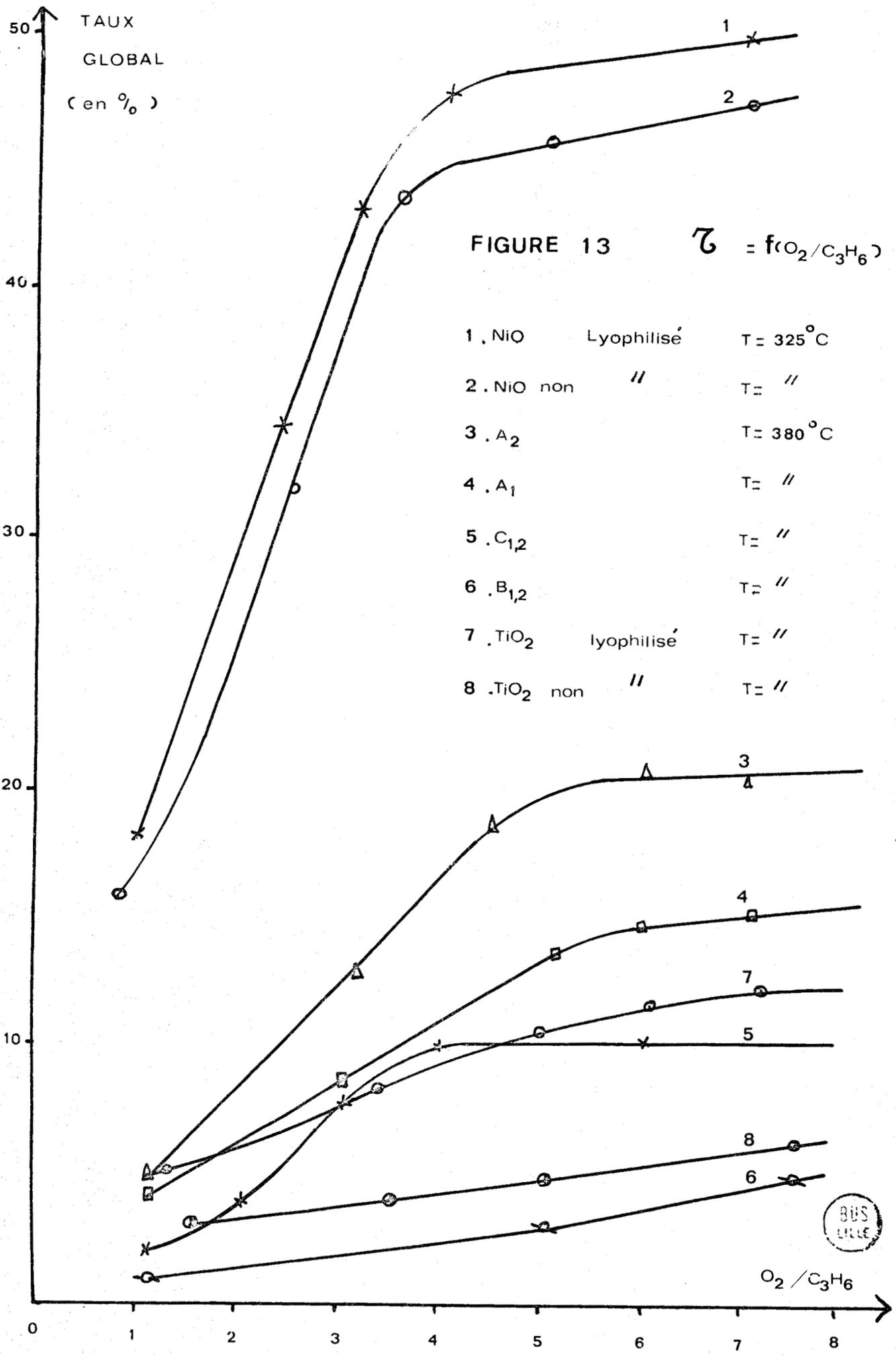
(4) C<sub>1</sub>

(5) TiO<sub>2</sub>

(6) REACTION THERMIQUE

LYOPHILISE





TAUX GLOBAL

(en %)

FIGURE 14  $\bar{z} = f(T)$

(1) NiO

(2) A<sub>2</sub>

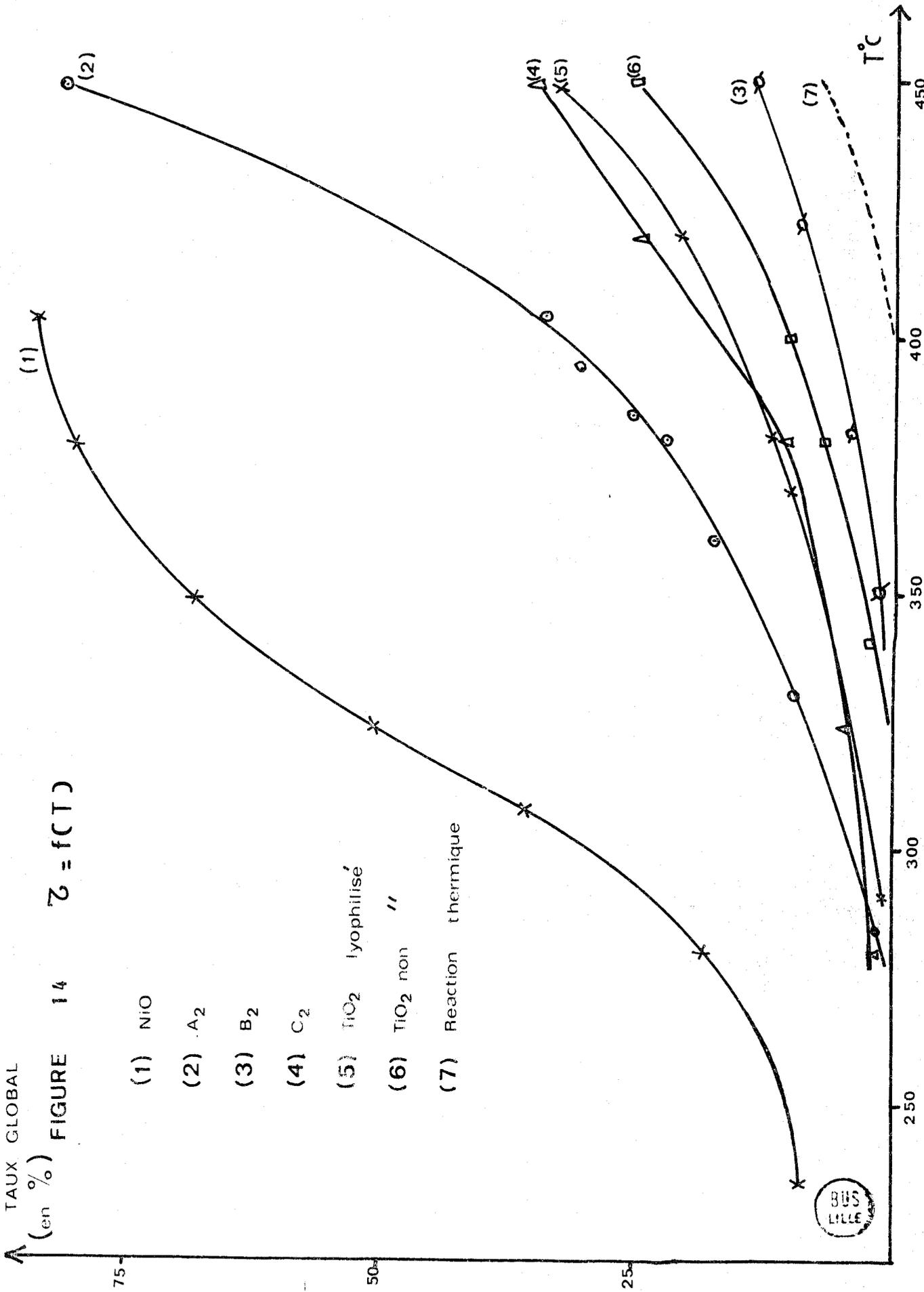
(3) B<sub>2</sub>

(4) C<sub>2</sub>

(5) TiO<sub>2</sub> lyophilisé

(6) TiO<sub>2</sub> non "

(7) Reaction thermique



les échantillons A.

Les conclusions de cet examen des comportements catalytiques des divers spécimens a permis de constater que:

- Pour l'oxyde de nickel, le taux de conversion est maximal pour un mélange gazeux de composition stoechiométrique, c'est à dire:  $O_2/C_2H_4 = 3$  dans le cas de l'éthylène et  $O_2/C_3H_6 = 4,5$  dans le cas du propylène. L'échantillon obtenu par la méthode de lyophilisation ne présente pas une activité catalytique supérieure.

- Les spécimens C sont toujours moins réactifs que les échantillons A. La préparation des premiers nommés par la méthode de cryodessiccation permet d'augmenter leur activité catalytique, l'effet est inverse pour les échantillons A.

- Les spécimens B sont inactifs pour les réactions d'oxydation totale des oléfines, par contre, ils catalysent très faiblement l'oxydation ménagée du propylène.



CHAPITRE III

APPROCHE DE LA CINETIQUE DE REACTION

A LA SURFACE DES ECHANTILLONS



### III-1. PRINCIPE - APPAREILLAGE

#### III-1.1. Rappels théoriques

Cette étude a pour but d'accéder au processus catalytique vrai. Il est donc nécessaire de déterminer la vitesse de réaction à la surface du solide donc d'éliminer, ou tout au moins, de limiter au maximum l'influence des effets de diffusion "interne" et "externe".

Dans un réacteur continu où le débit de réactifs est suffisant, les concentrations peuvent être considérées comme constantes en tous points de ce réacteur si la composition du fluide varie peu de l'entrée à la sortie. La vitesse de réaction  $v$ , par rapport à un réactant A, est proportionnelle aux diverses pressions partielles de réactifs à l'entrée. Il est alors aisé de vérifier l'absence d'effets diffusionnels en mesurant la vitesse  $v$  pour des débits croissants.

#### III-1.2. Appareillage - Conditions expérimentales

##### A) Appareillage

Nous avons utilisé un microréacteur catalytique du type SWAB (38) modifié par S. PEIRS et J.M. LEROY (14) (Fig.15).

L'alimentation en réactifs est comparable à celle décrite dans la technique du microréacteur pulsé chromatographique.

##### B) Techniques expérimentales

Le gaz carbonique produit par la réaction d'oxydation de l'éthylène est dosé par barbotage des gaz issus du réacteur dans une solution de soude additionnée de  $\text{BaCl}_2$ . L'expérience dure 1/2 heure ou 1 heure suivant la quantité de  $\text{CO}_2$  formé. La soude en excès est neutralisée par l'acide chlorhydrique. Le dosage chimique s'est révélé nettement plus précis que l'analyse chromatographique.

La détermination des conditions expérimentales optimales a été conduite suivant la méthode préconisée par GERMAIN, GRAS, BEAUFILS et PONSOLLE (39).

- Recherche du palier de diffusion:

Des essais ont été effectués sur les différents catalyseurs en débit global variable pour les pressions partielles  $P_{C_2H_4} = 155$  Torr,  $P_{O_2} = 120$  Torr et  $P_{N_2} = 485$  Torr.

Cette étude nous a conduit à retenir un débit global de 12 l/h, valeur garantissant l'absence d'effets diffusionnels pour les divers spécimens traités. La macroporosité de nos échantillons permet par ailleurs de négliger la diffusion interne (40).

- La quantité de  $CO_2$  formé est proportionnelle au poids du catalyseur si la masse de solide est inférieure à 30 mg. Nous avons opté pour une masse de 20 mg d'échantillon. Les produits de la réaction sont alors en quantité suffisante pour permettre un dosage précis, même dans le cas des échantillons de faible activité catalytique.

- Les tests sont effectués pendant une heure afin de minimiser les erreurs.

- Le catalyseur est renouvelé après chaque test, pour éviter un vieillissement ou une désactivation de l'échantillon.

- Le taux de transformation global, évalué par chromatographie, reste toujours inférieur à 3%.

- La réaction thermique, étudiée dans les conditions suivantes:

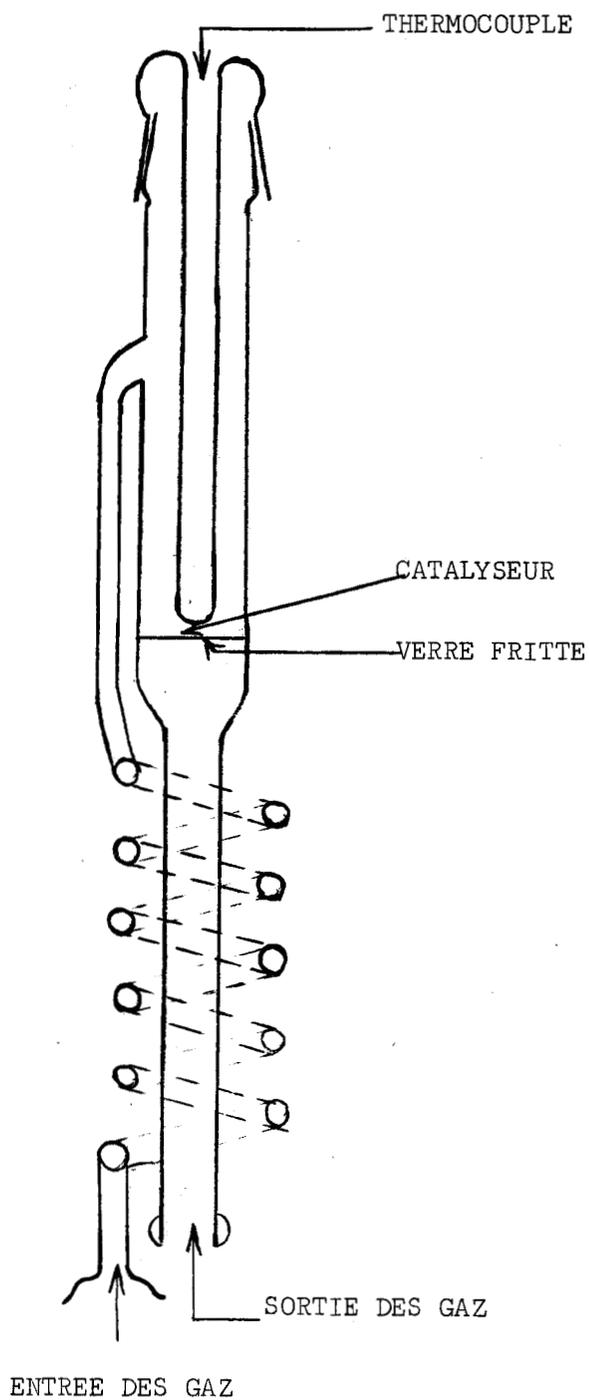
$$P_{C_2H_4} = 90 \text{ Torr}$$

$$P_{O_2} = 455 \text{ Torr}$$

$$P_{N_2} = 215 \text{ Torr}$$

$$\text{Débit total} = 12 \text{ l/h}$$

est décelable à partir de 300°C (Fig.16). Cependant la quantité de  $CO_2$  formé reste négligeable jusqu'à 400°C environ. Dans ce domaine de température, la réaction thermique est très peu sensible aux variations de pressions partielles des différents réactifs.

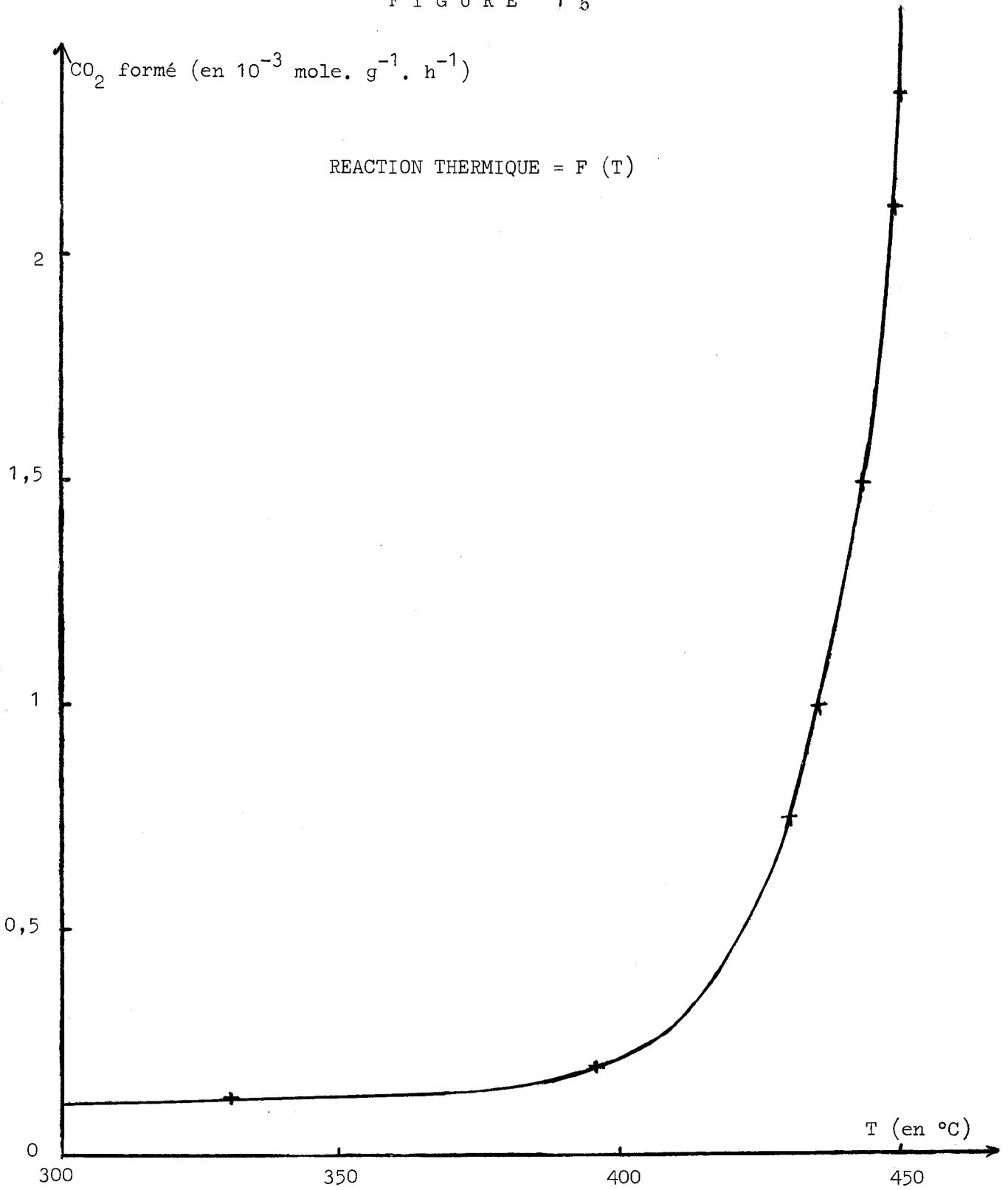


MICROREACTEUR DYNAMIQUE DIFFERENTIEL

FIGURE 15



FIGURE 15



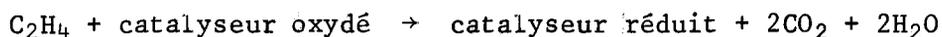
BUS  
LILLE

### III-2. ETUDE DES ORDRES PARTIELS DE REACTION

#### III-2.1. Mécanisme de MARS et VAN KREVELEN

Le mécanisme red-ox, proposé par MARS et VAN KREVELEN (41) pour l'oxydation des composés organiques sur catalyseurs "oxydes métalliques", fait intervenir deux stades fondamentaux:

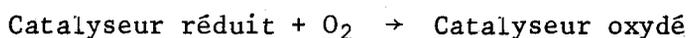
1) Oxydation de l'hydrocarbure par le catalyseur oxydé. Cette étape a été vérifiée au chapitre précédent, au réacteur pulsé chromatographique.



La réduction du solide conduit à la création de lacunes anioniques superficielles avec abaissement de la valence des cations voisins (dans la mesure où la structure cristalline initiale est évidemment conservée). Pour nos échantillons, la réduction des cations peut conduire à différents stades:



2) Réoxydation du catalyseur par l'oxygène de la phase gaz:



Soient  $v_1$  la vitesse de la réaction 1 et  $v_2$  la vitesse de la réaction 2:

$$v_1 \simeq K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\beta} |\text{cata oxyd}|$$

$$v_2 \simeq K_2 P_{\text{O}_2}^{\alpha} |\text{cata red}|$$

En appliquant les conditions de l'état stationnaire, et en supposant que les vitesses des deux étapes se forment simplement, on obtient:

$$v = \frac{P_{\text{O}_2}^{\alpha} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\beta}}{a P_{\text{O}_2}^{\alpha} + b P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\beta}}$$

Soit encore:

$$\frac{1}{v} = \frac{a}{P_{C_2H_4}^\beta} + \frac{b}{P_{O_2}^\alpha}$$

avec

$$a = \frac{1}{cK_1} \quad b = \frac{1}{cK_2}$$

### III-2.2. Détermination de l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène

Les échantillons, préalablement traités à 450°C pendant 4 heures à l'air, sont étudiés dans les conditions expérimentales suivantes:

$$P_{C_2H_4} = 90 \text{ Torr}$$

$$P_{N_2} + P_{O_2} = 670 \text{ Torr}$$

Il s'est avéré impossible d'effectuer une étude satisfaisante des spécimens B, leur activité catalytique étant trop faible dans le domaine de température envisagé.

La vitesse de réaction, exprimée en nombre de moles de CO<sub>2</sub> par gramme d'échantillon et par heure, en fonction de la pression partielle en oxygène, est reportée sur les figures 17 à 22 pour les divers échantillons, les transformées linéaires sur les figures 17 bis à 22 bis.

#### A) Echantillon A lyophilisé (A<sub>1</sub>) - Température de réaction: 360°C

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant:

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (en Torr)	45	182	274	455	546
CO <sub>2</sub> (en 10 <sup>-3</sup> mole g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,15	0,45	0,65	1,02	1,10

La courbe  $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{O_2}}\right)$  est une droite (Fig.17 bis), le coefficient  $\alpha$ , précisé précédemment, est donc voisin de 1.

#### B) A non lyophilisé (A<sub>2</sub>) - Température de réaction: 350°C

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (en Torr)	90	182	365	455
CO <sub>2</sub> (en 10 <sup>-3</sup> mole g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,26	0,42	0,62	0,86

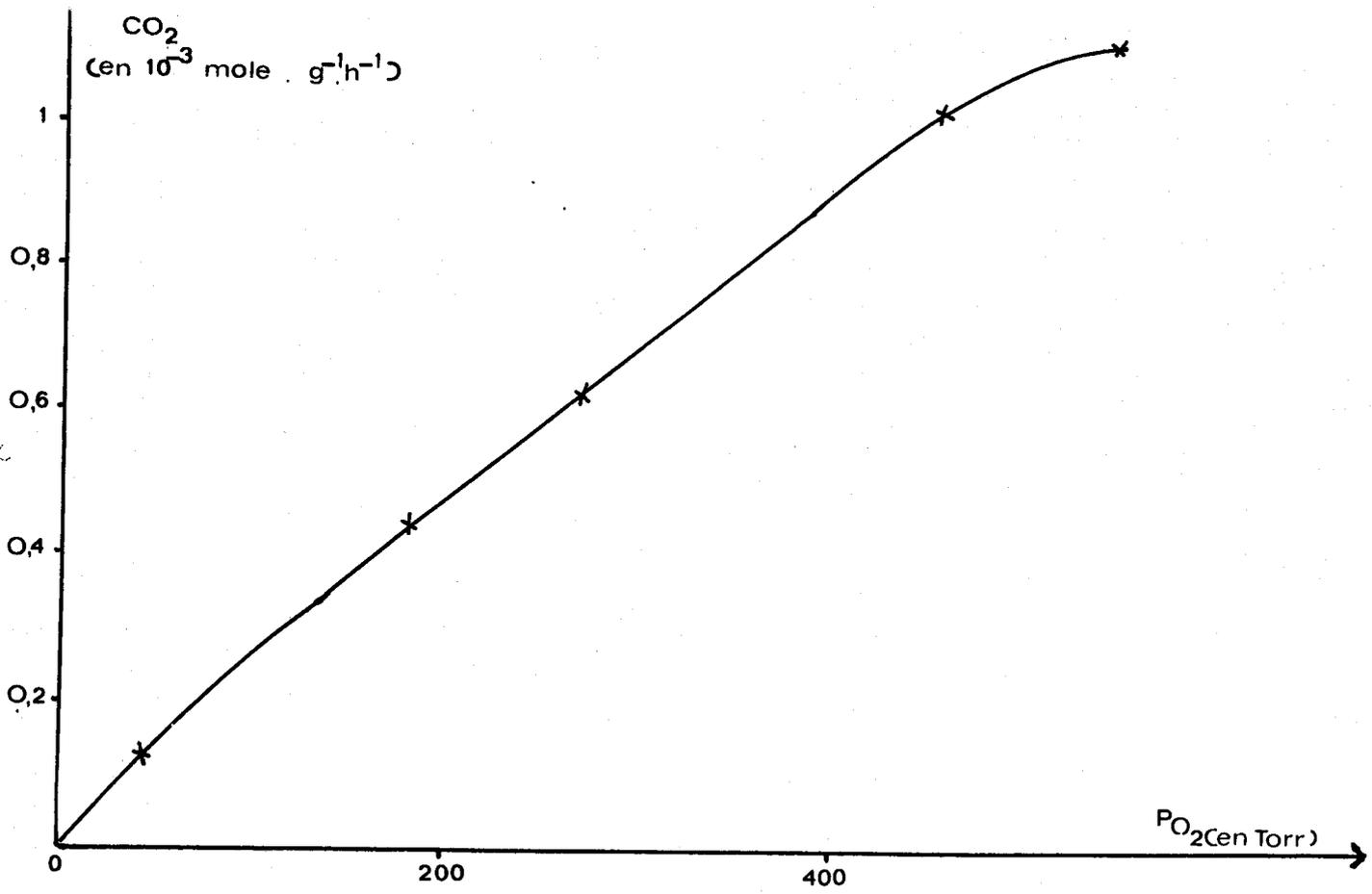


FIGURE 17

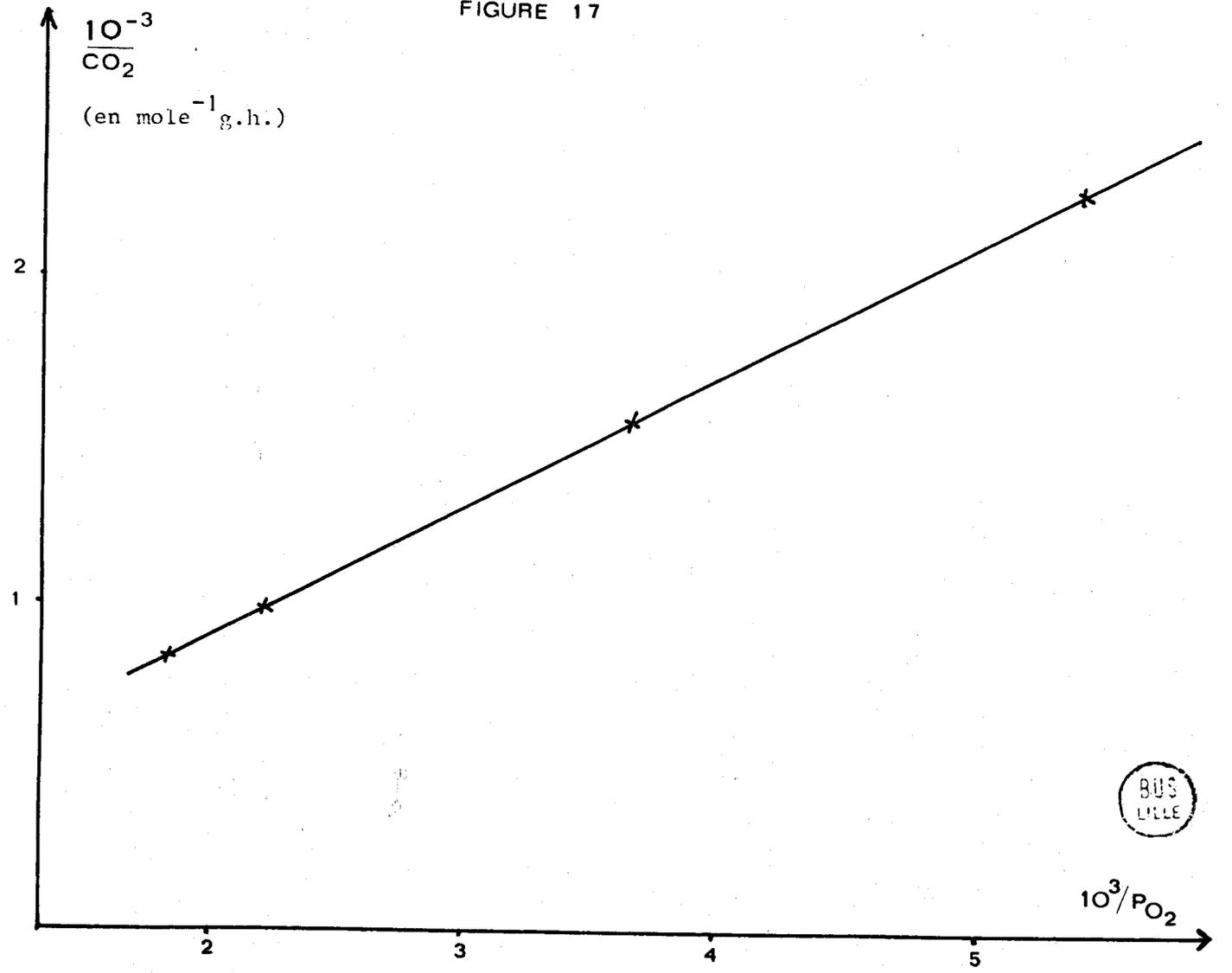


FIGURE 17 bis



La transformée linéaire est obtenue en traçant  $\frac{1}{v} = \left( \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \right)$  (Fig.18 bis) donc  $\alpha$  est égal à 0,5.

C) Echantillon C lyophilisé (C<sub>1</sub>) Température de réaction: 390°C

$P_{O_2}$ (en Torr)	91	182	274	365	455
$CO_2$ (en $10^{-3}$ mole $g^{-1} h^{-1}$ )	1,4	2,8	4,1	5,15	6

La courbe  $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{O_2}}\right)$  est une droite (Fig. 19 bis),  $\alpha = 1$

Le spécimen non lyophilisé C<sub>2</sub> a un comportement très voisin, cependant son activité catalytique est légèrement inférieure à celle du produit lyophilisé.

D) Oxyde de nickel (II) lyophilisé. Température de réaction: 282°C

$P_{O_2}$ (en Torr)	91	182	274	365	455
$CO_2$ (en $10^{-3}$ mole $g^{-1} h^{-1}$ )	1,62	2	2,29	2,46	2,66

La transformée linéaire (Fig. 20 bis) conduit à adopter  $\alpha = 0,25$

E) L'échantillon précédent a été porté à 1000°C pendant 4 heures sous la pression atmosphérique. Température de réaction: 380°C

$P_{O_2}$ (en Torr)	91	182	365	455
$CO_2$ (en $10^{-3}$ mole $g^{-1} h^{-1}$ )	1,72	3,06	4,97	4,55

$1/v$  est trouvée proportionnelle à  $1/P_{O_2}$  (Fig. 21 bis),  $\alpha = 1$

F) La même étude a été réalisée dans des conditions expérimentales voisines, par DECHY (2) sur un échantillon de dioxyde de titane lyophilisé. La transformée linéaire est obtenue avec  $\alpha = 0,5$  (Fig. 22 bis)

III-2.3. Détermination de l'ordre de réaction par rapport à l'éthylène

Le débit total reste inchangé, la pression partielle en oxygène est fixée à 365 Torr.

A) A<sub>1</sub>. Température du four: 365°C

P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (en Torr)	23	91	137	182	230
CO <sub>2</sub> (en 10 <sup>-3</sup> mole g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,76	0,76	0,8	0,77	0,70

L'examen des résultats expérimentaux rassemblés dans ce tableau, nous révèle que l'influence de la pression partielle d'éthylène sur l'activité catalytique de l'échantillon A<sub>1</sub> est négligeable.

B) A<sub>2</sub>. Température de réaction: 380°C (Fig. 23)

P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (en Torr)	23	91	182	230	274
CO <sub>2</sub> (en 10 <sup>-3</sup> mole g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,76	1,05	1,21	1,27	1,32

La courbe  $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{C_2H_4}^{0,25}}\right)$  est une droite (Fig.23 bis), le coefficient  $\beta$  est donc égal à 0,25.

C) C<sub>1</sub>. Température de réaction: 380°C

P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (en Torr)	91	137	182	230
CO <sub>2</sub> (en 10 <sup>-3</sup> mole g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1,17	1,05	1,05	1,19

L'ordre de réaction par rapport à l'éthylène peut être considéré comme égal à 0.

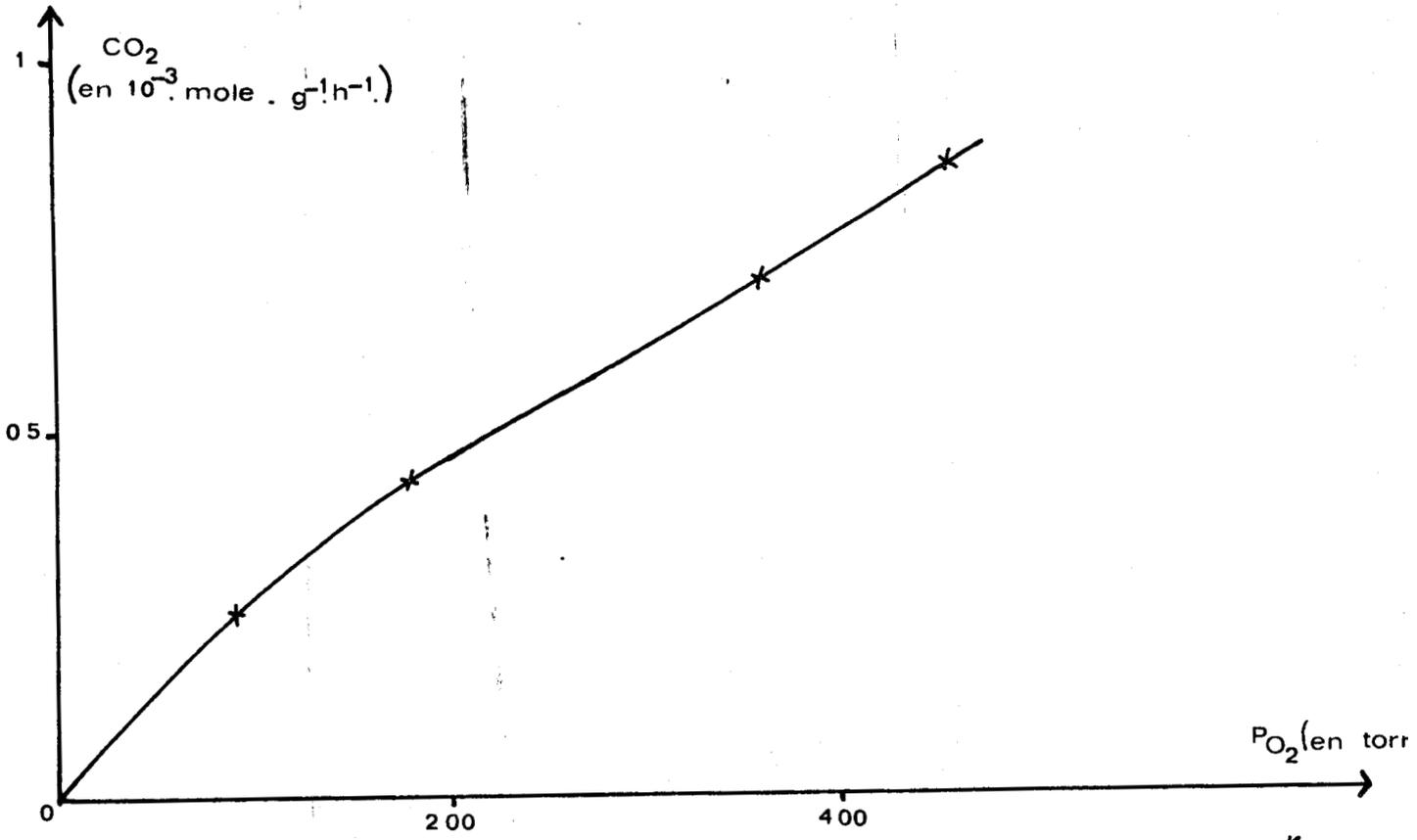


FIGURE 18

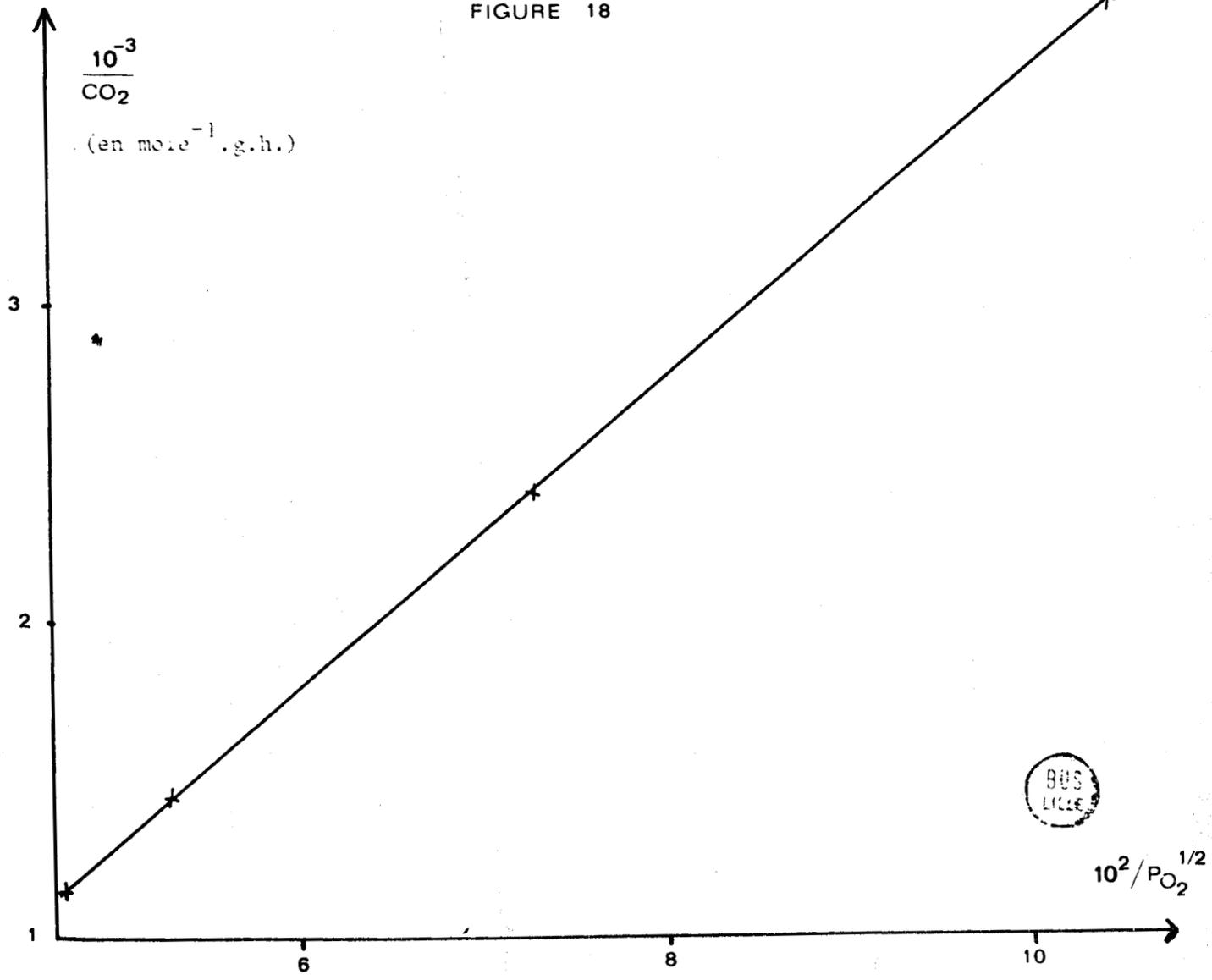


FIGURE 19 - bis



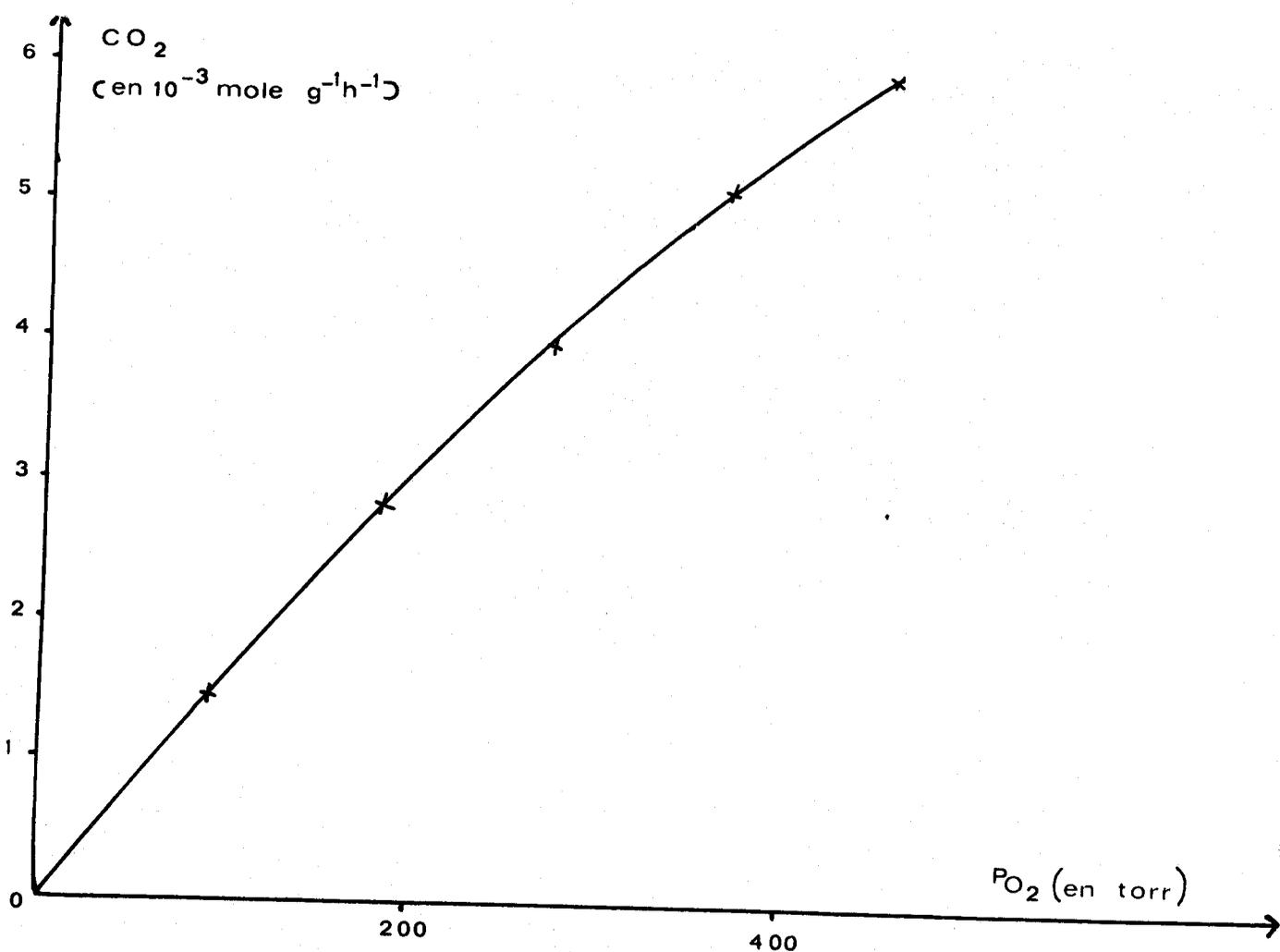


FIGURE 19

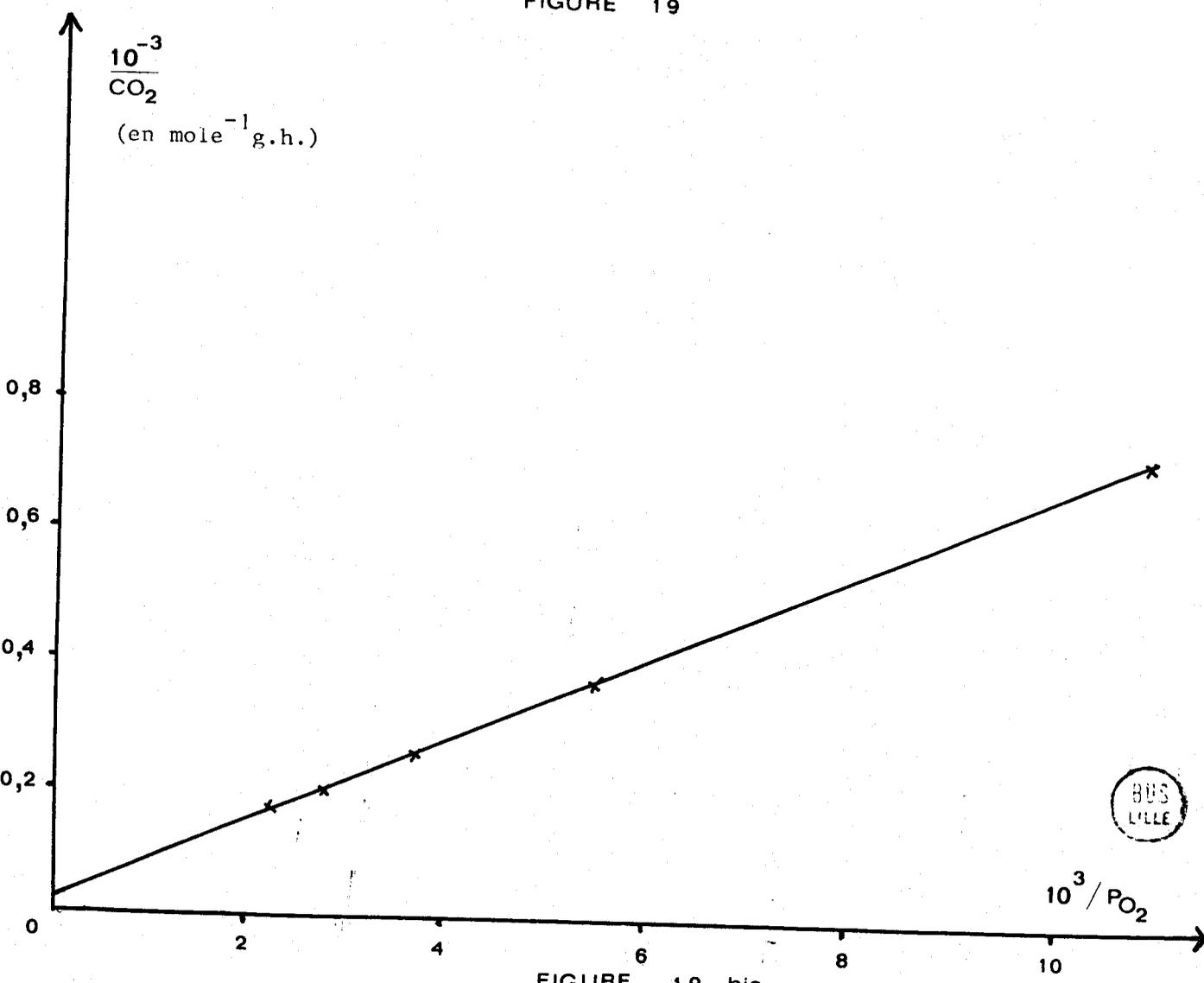


FIGURE 19 bis



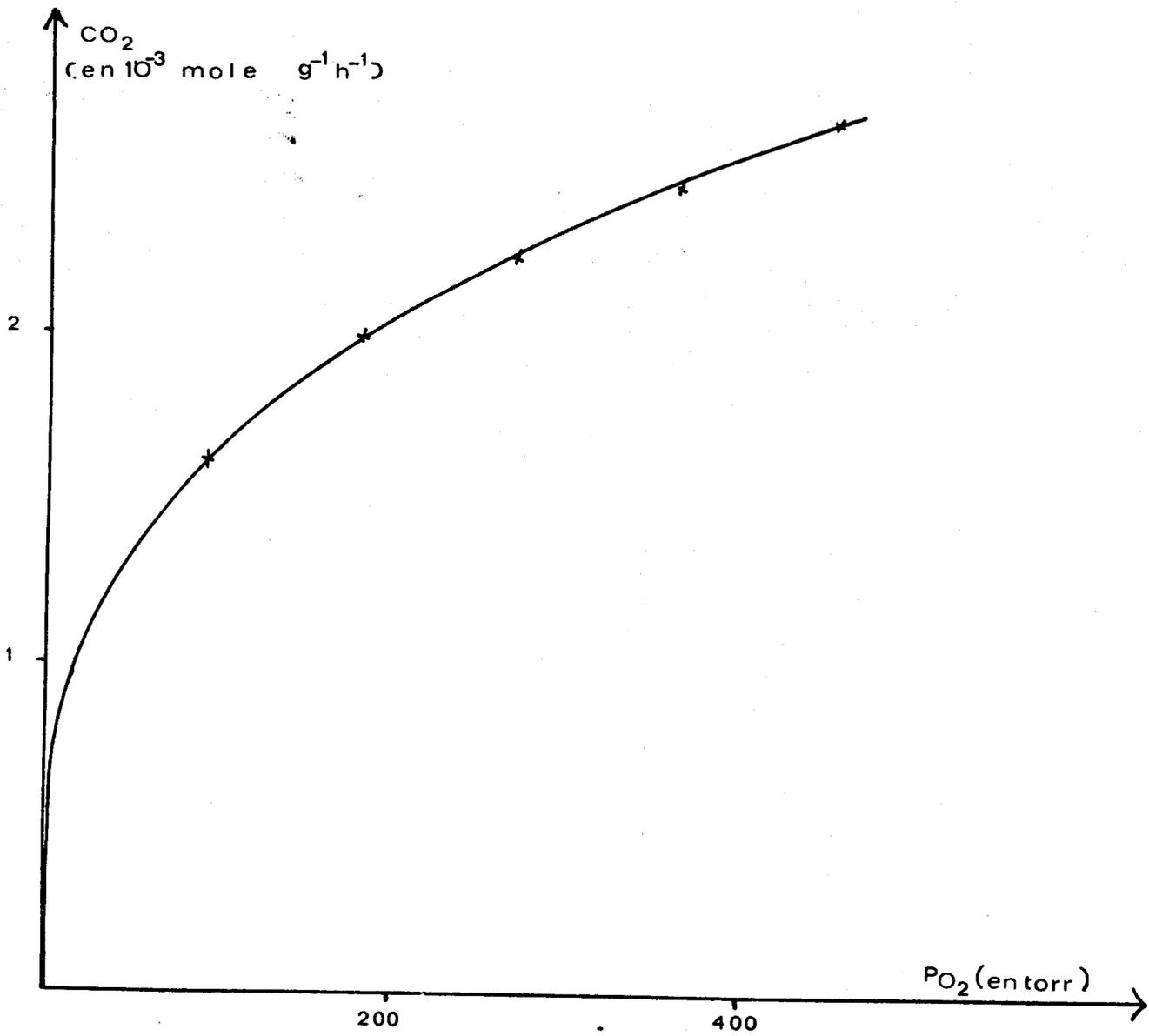


FIGURE 20

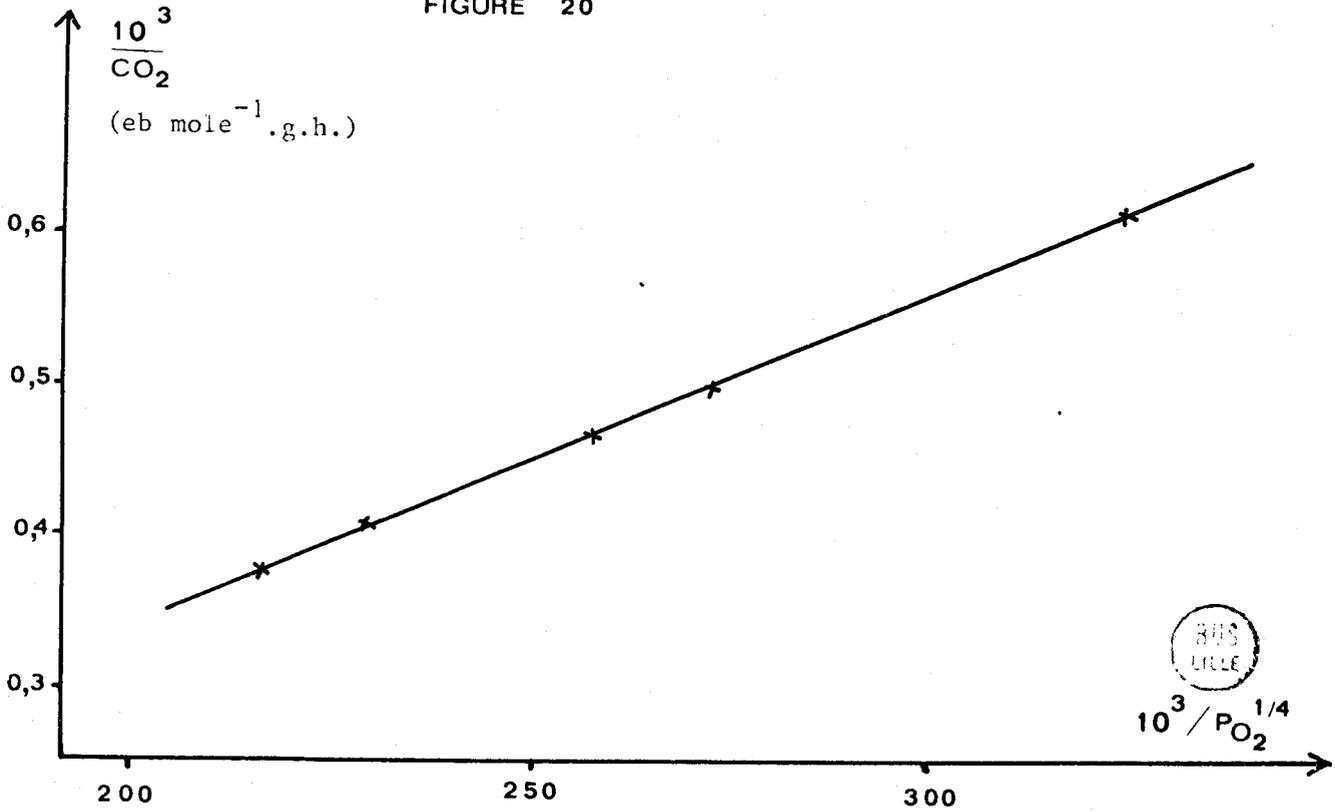


FIGURE 20 bis



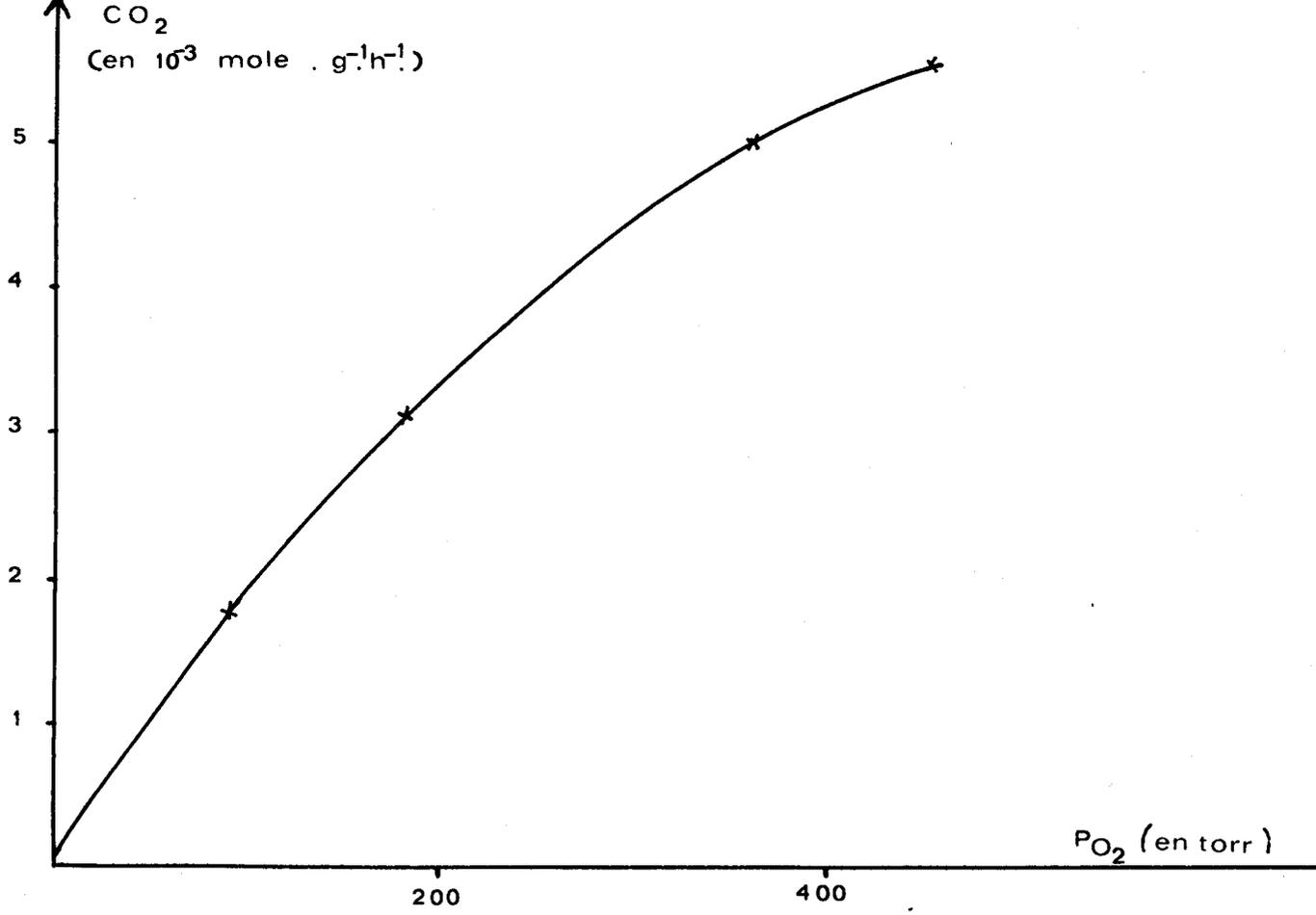


FIGURE 21

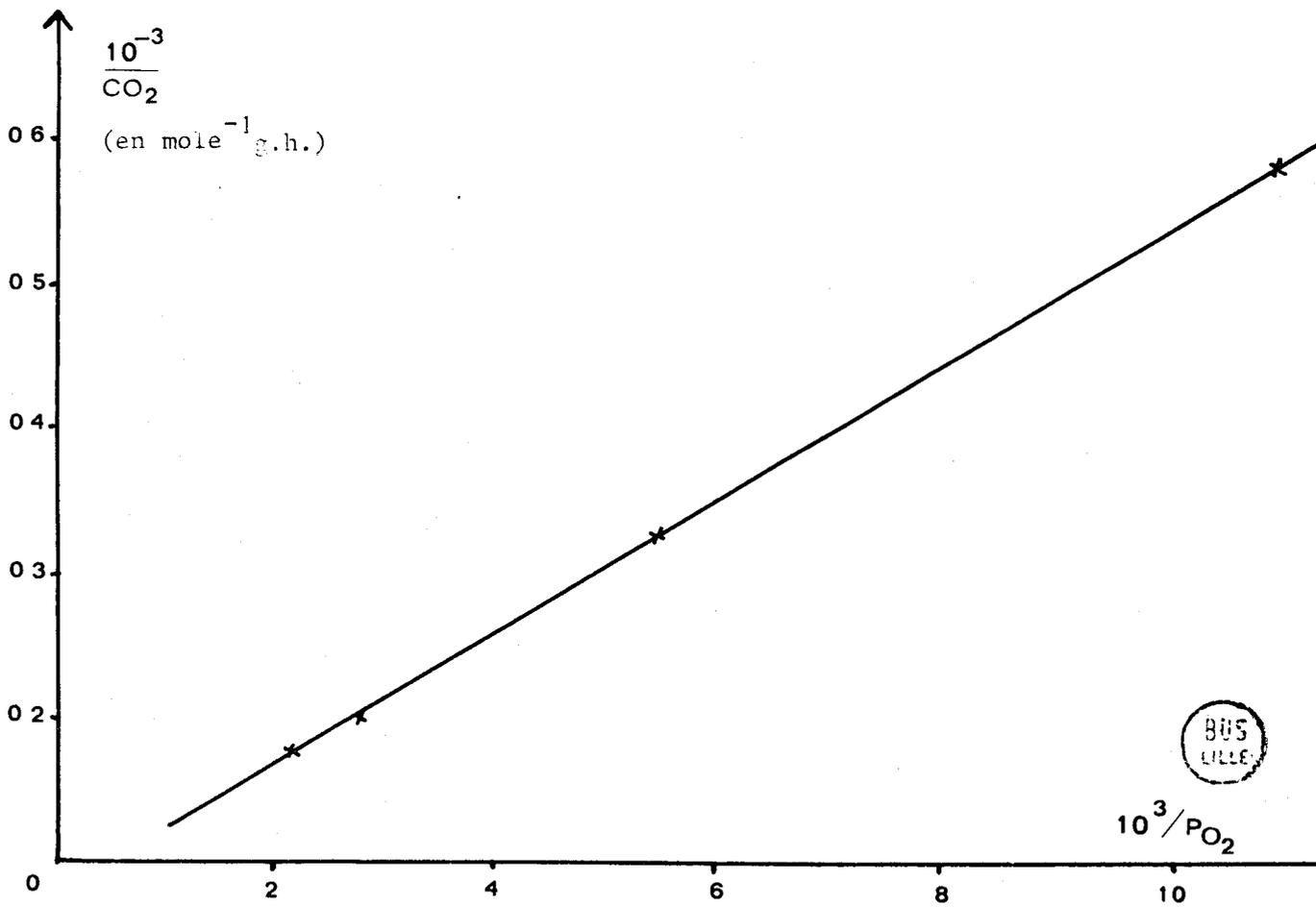


FIGURE 21 bis



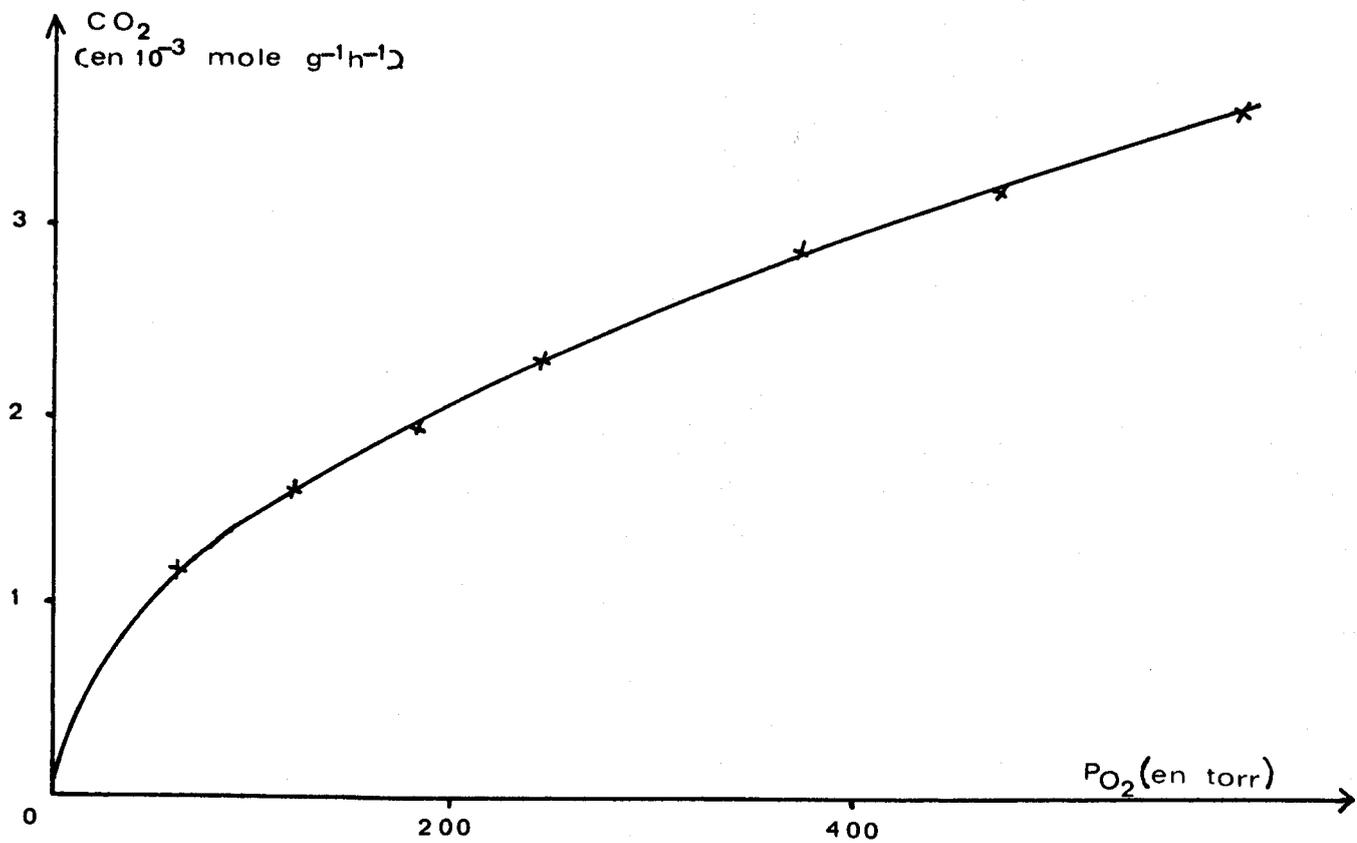


FIGURE 22

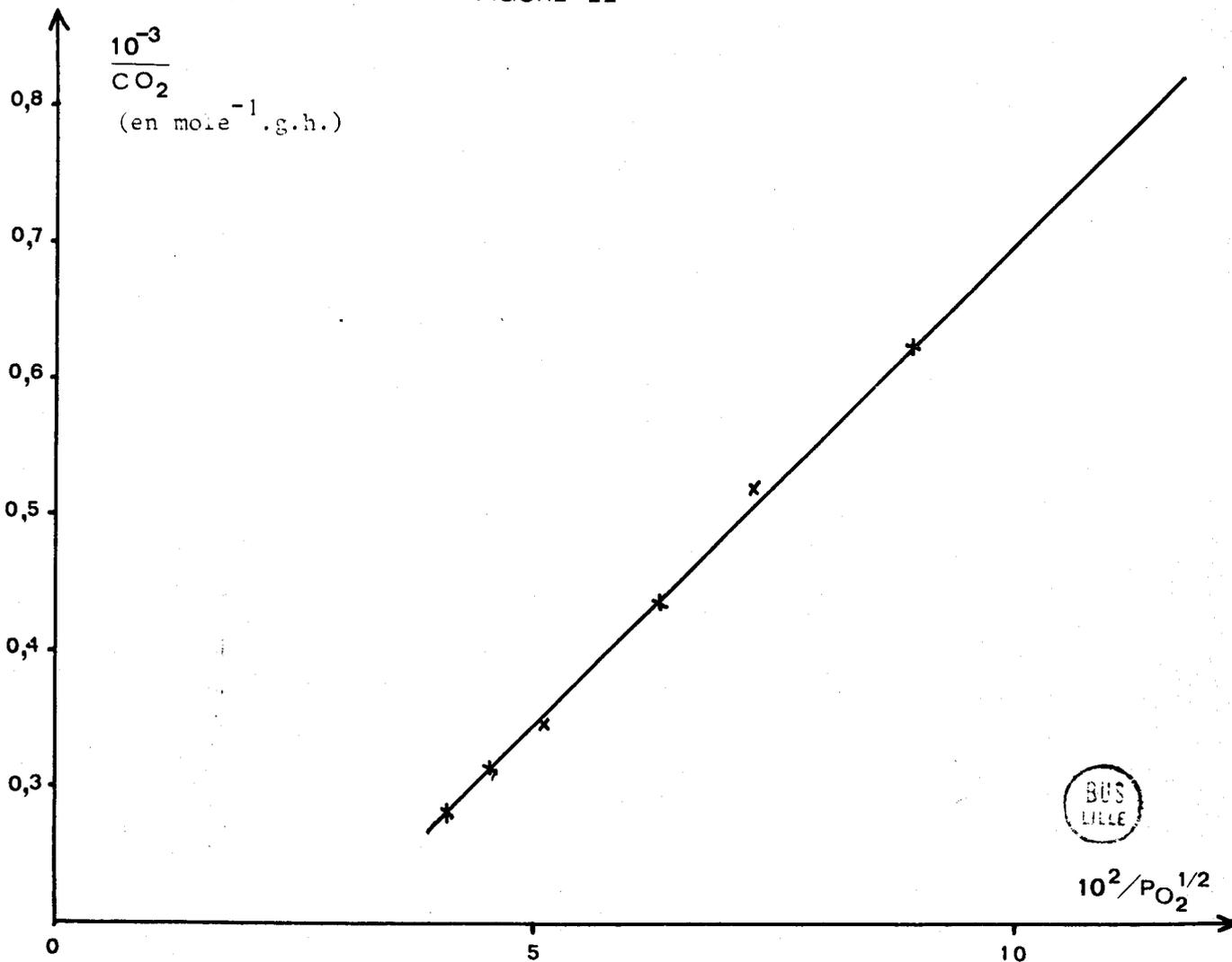


FIGURE 22 bis



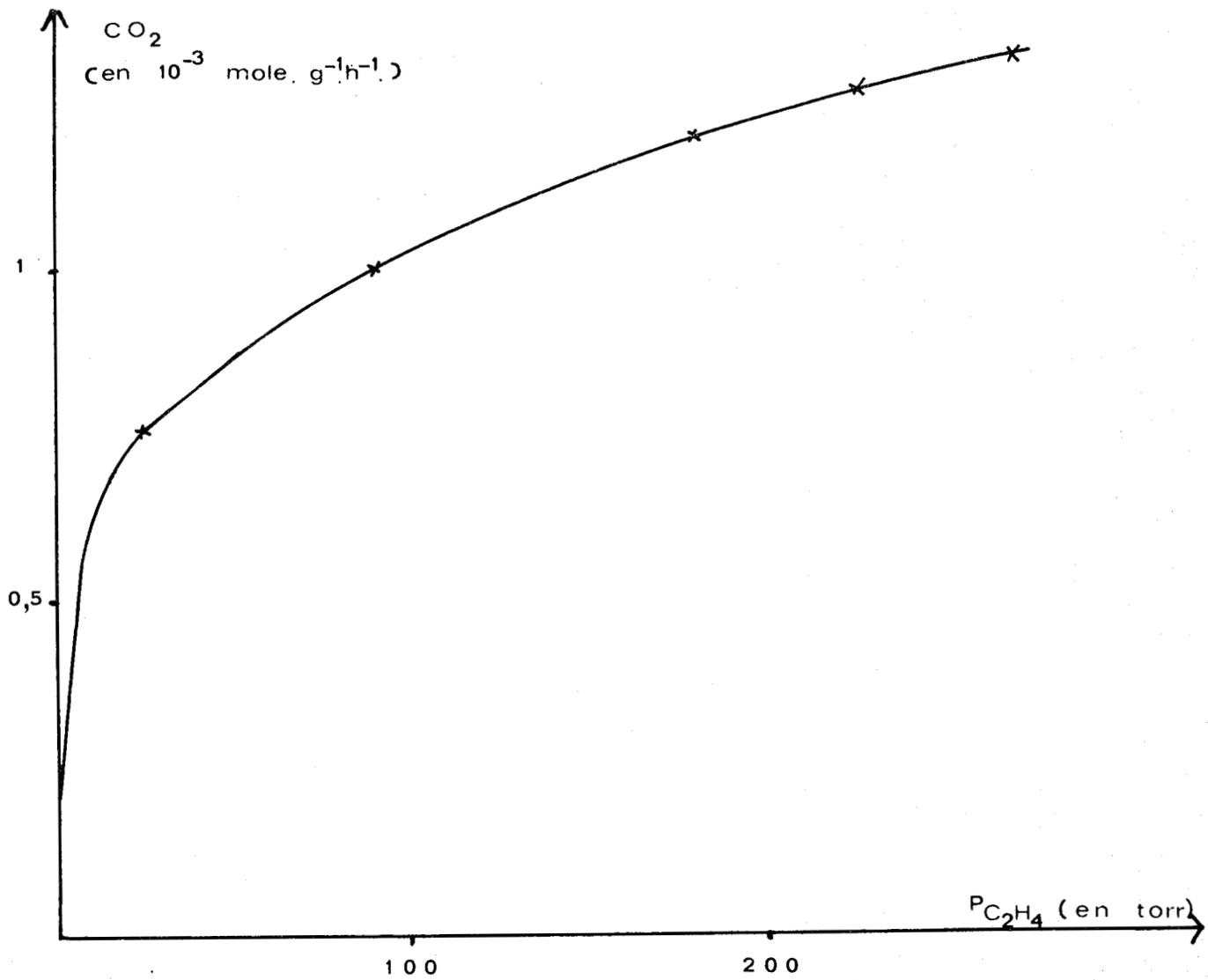


FIGURE 23

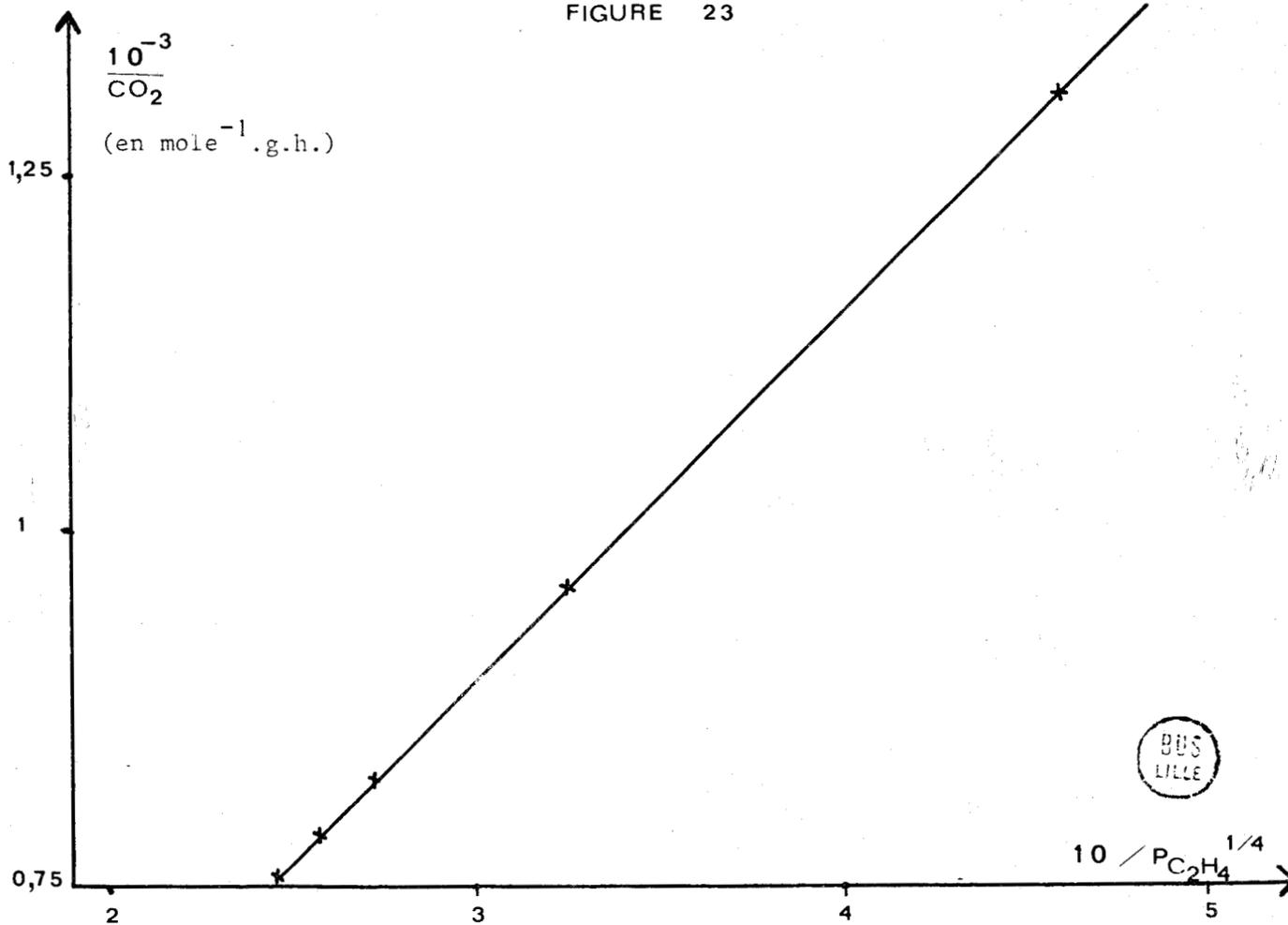


FIGURE 23 bis



D) NiO traité à 450°C. Température de réaction: 282°C (Fig.24)

$P_{C_2H_4}$ (en Torr)	23	91	182	274
$CO_2$ (en $10^{-3}$ mole $g^{-1}h^{-1}$ )	2,39	2,46	2,49	2,52

La droite obtenue (Fig. 24 bis) conduit à adopter  $\beta = 1/6$

E) NiO traité à 1000°C. Température de réaction: 380°C

$P_{C_2H_4}$ (en Torr)	91	137	182	230	274
$CO_2$ (en $10^{-3}$ mole $g^{-1}h^{-1}$ )	7,6	7,5	7,8	7,5	7,6

L'absence de variations continues et sensibles de l'activité catalytique de cet échantillon, avec  $P_{C_2H_4}$ , nous impose  $\beta$  nul.

F) TiO<sub>2</sub> lyophilisé. Température de réaction: 395°C

$P_{C_2H_4}$ (en Torr)	76	114	152	182	230
$CO_2$ (en $10^{-3}$ mole $g^{-3}h^{-1}$ )	1,70	2,15	2,50	2,65	2,85

Aucune valeur de  $\beta$  n'a permis d'obtenir la transformée linéaire de la vitesse de réaction en fonction de  $P_{C_2H_4}$ .

Cet échantillon a fait l'objet d'une étude de "mise en régime" (2), dans les conditions suivantes:

$$P_{O_2} = 243 \text{ Torr} \quad P_{C_2H_4} = 152 \text{ Torr} \quad P_{N_2} = 365 \text{ Torr}$$

La quantité de  $CO_2$  formé pendant la première demi-heure est toujours plus faible que les suivantes. Le phénomène est inversé pour les autres échantillons contenant de l'oxyde de nickel.

### III-3. ENERGIE APPARENTE D'ACTIVATION

L'énergie apparente d'activation a été déterminée dans le domaine 270 - 340°C pour l'oxyde de nickel et dans la zone 340 - 400°C pour tous les autres échantillons.

L'énergie apparente d'activation en fonction de la pression partielle en oxygène est déterminée pour  $P_{C_2H_4} = 91$  Torr, l'influence de la pression partielle en éthylène est examinée pour  $P_{O_2} = 365$  Torr.

#### III-3.1. Influence de $P_{O_2}$

Le calcul de l'énergie d'activation, aux différentes pressions en oxygène, est effectué à partir des droites d'Arrhénius reportées sur les figures 25 à 29 pour les divers échantillons.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants:

##### A) $A_1$ (Fig.25)

$P_{O_2}$ (en Torr)	91	182	365	455
E (en Kcal/mole)	35,2	30,3	21,3	19,2

##### B) $A_2$ (Fig.26)

$P_{O_2}$ (en Torr)	91	182	365
E (en Kcal/mole)	32	14,2	12,3

##### C) $C_1$ (Fig.27)

$P_{O_2}$ (en Torr)	91	182	365	455
E (en Kcal/mole)	24,7	22,8	35,6	37

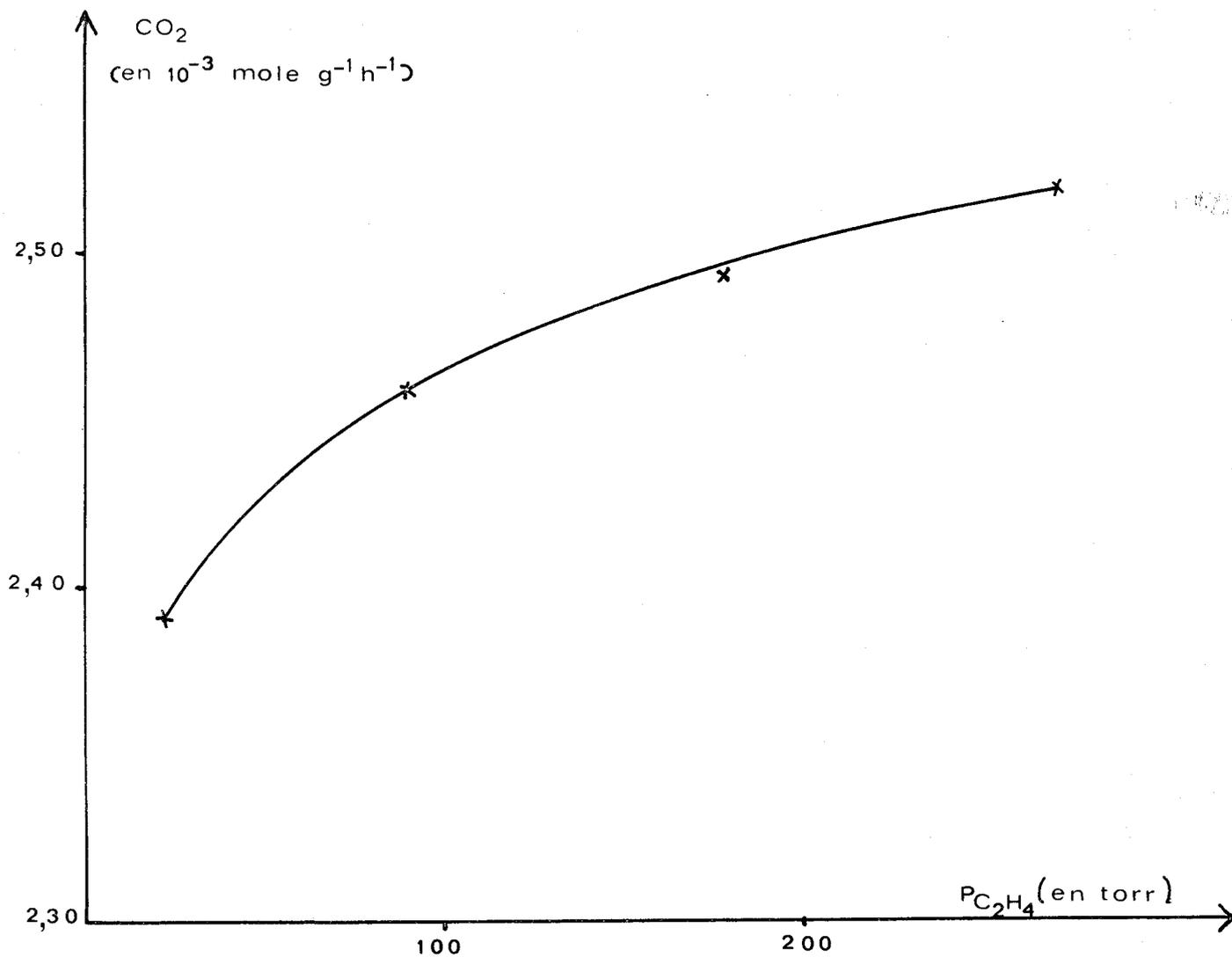


FIGURE 24

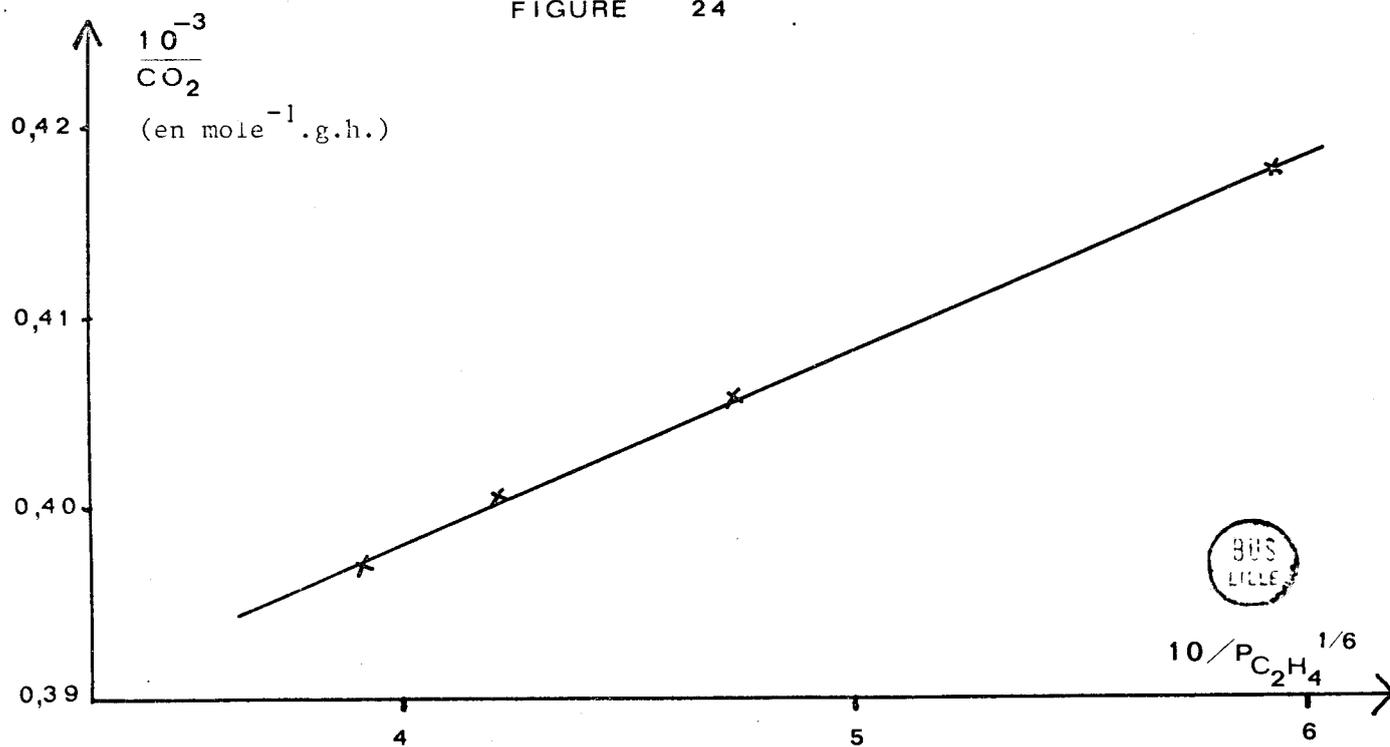


FIGURE 24 bis

$4 + \log A$

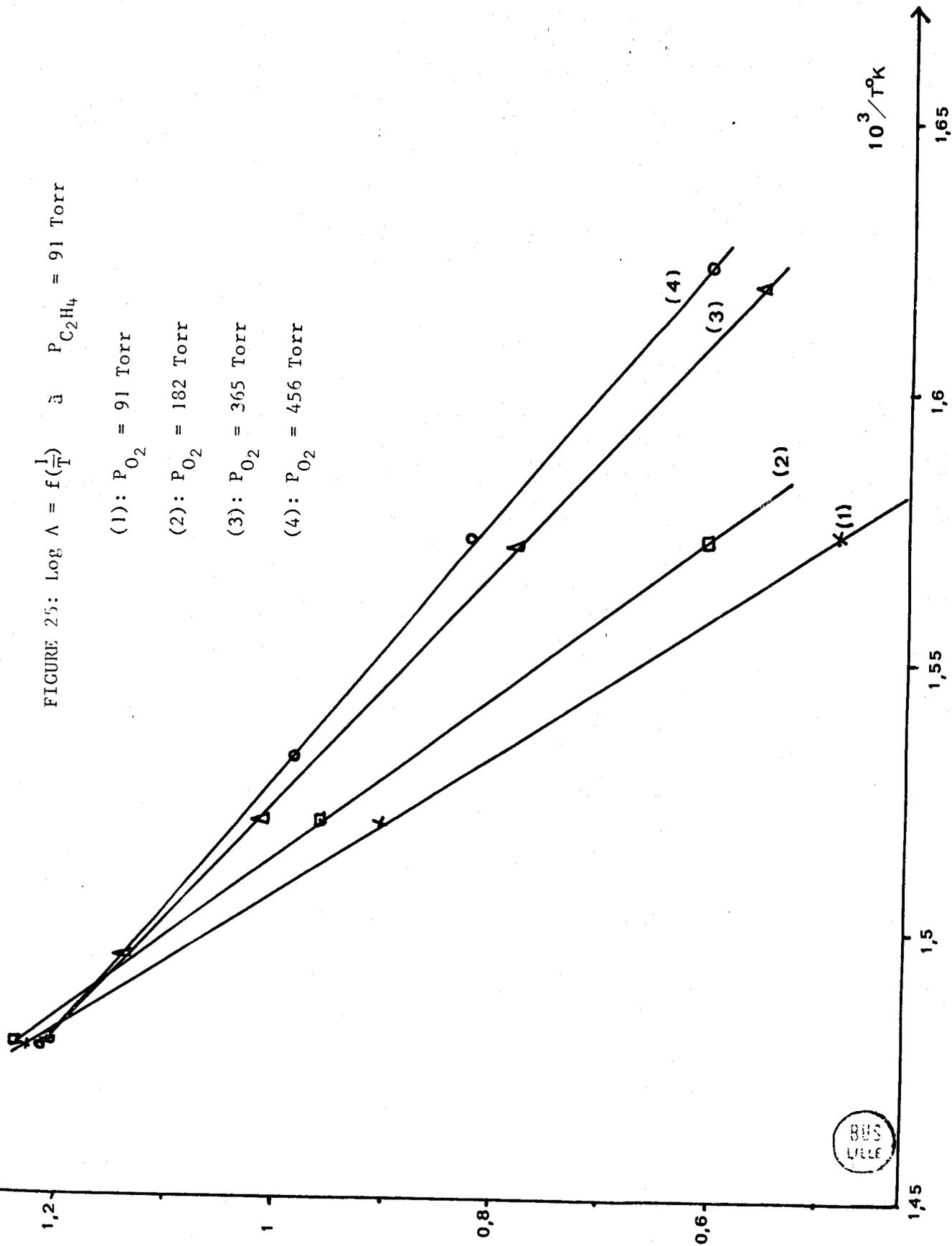
FIGURE 25:  $\log A = f\left(\frac{1}{T}\right)$   $\bar{\alpha}$   $P_{C_2H_4} = 91$  Torr

(1):  $P_{O_2} = 91$  Torr

(2):  $P_{O_2} = 182$  Torr

(3):  $P_{O_2} = 365$  Torr

(4):  $P_{O_2} = 456$  Torr



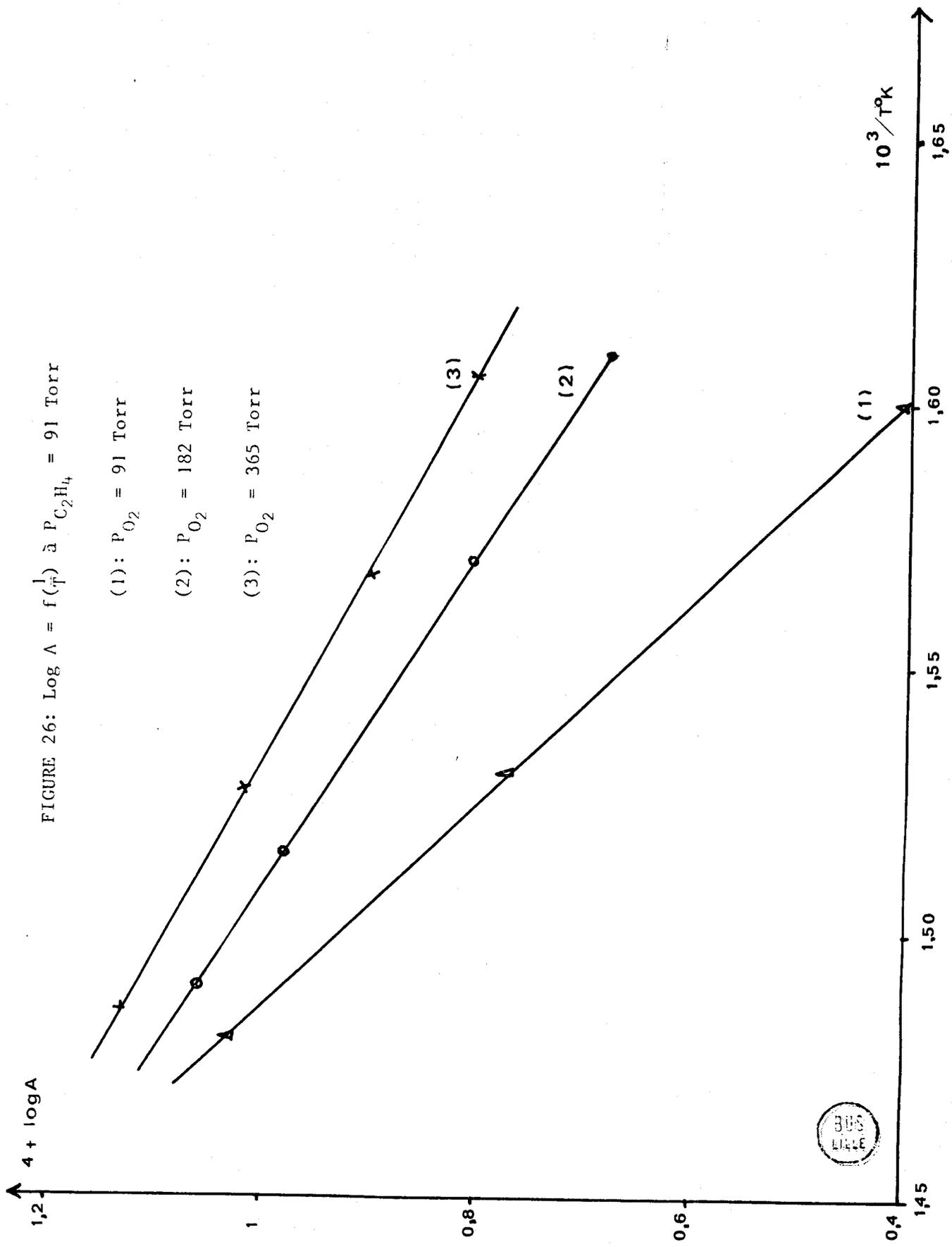
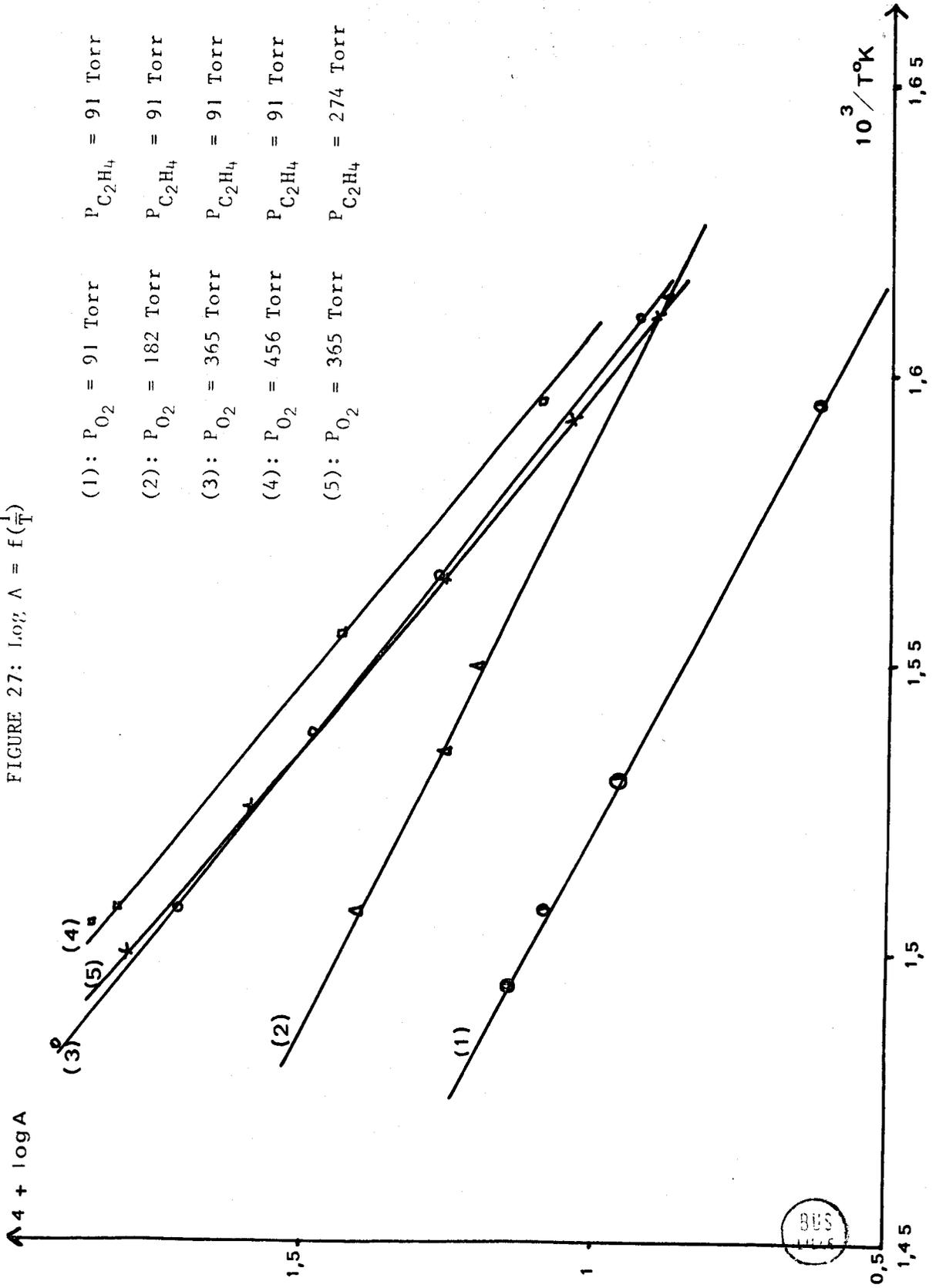


FIGURE 26:  $\log A = f(1/T)$  à  $P_{C_2H_4} = 91$  Torr



FIGURE 27:  $\log \Lambda = f\left(\frac{1}{T}\right)$



D) NiO recuit à 450°C (Fig. 28, courbes 1)

$P_{O_2}$ (en Torr) -	91	365	455
E (en Kcal/mole)	13,7	13	14

E) NiO porté à 1000°C (Fig. 28, courbes 2)

$P_{O_2}$ (en Torr)	91	365	455
E (en Kcal/mole)	39	35	32

F) TiO<sub>2</sub> lyophilisé (Fig. 29) avec  $P_{C_2H_4} = 230$  Torr

$P_{O_2}$ (en Torr)	122	244	365
E (en Kcal/mole)	24,6	22,6	24,7

L'énergie apparente d'activation décroît avec la pression partielle en oxygène pour les échantillons A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> par contre, l'influence de  $P_{O_2}$  est négligeable pour l'oxyde de nickel et le dioxyde de titane. La valeur relativement élevée de l'énergie apparente d'activation, obtenue pour l'échantillon C sous une pression d'oxygène supérieure ou égale à 365 Torr, est difficilement interprétable. Nous pensons que le taux de conversion est trop important et que l'influence des produits de la réaction n'est plus négligeable.

III-3.2. Influence de  $P_{C_2H_4}$

Le calcul de l'énergie d'activation est effectué comme précédemment.

A)  $A_1$  (Fig. 30)

$P_{C_2H_4}$ (en Torr)	91	182	230
E (en Kcal/mole)	21,3	19,7	26

B)  $A_2$  (Fig. 31)

$P_{C_2H_4}$ (en Torr)	91	182	274
E (en Kcal/mole)	12,3	12	12,8

C)  $C_1$  (Fig. 27)

$P_{C_2H_4}$ (en Torr)	91	274
E (en Kcal/mole)	35,6	37

D) NiO traité à 450°C

Les valeurs de l'énergie apparente d'activation, obtenues pour des pressions partielles en éthylène de 91 Torr, et 274 Torr sont respectivement 13 Kcal/mole et 14 Kcal/mole; (Fig 28, courbe 1).

E) TiO<sub>2</sub> recuit à 450°C (Fig. 32)

$P_{C_2H_4}$ (en Torr)	152	230	304
E (en Kcal/mole)	14,7	22,6	25,9

FIGURE 28:  $\log A = f\left(\frac{1}{T}\right)$  - catalyseur NiO

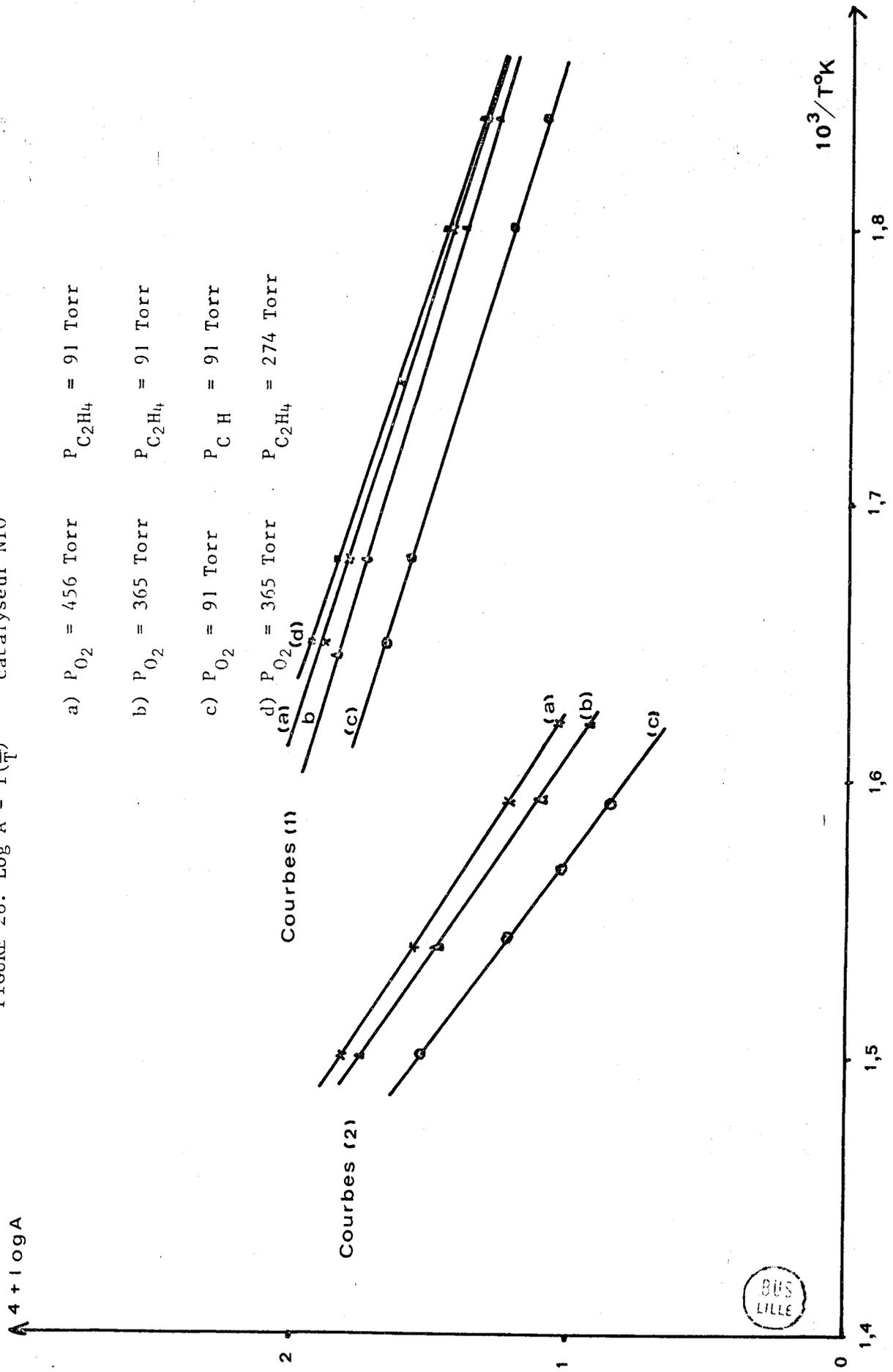


FIGURE 29

$\text{LOGA} = F(1/T) \text{ A } P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 230 \text{ torr}$

- (1)  $P_{\text{O}_2} = 122 \text{ torr}$
- (2)  $P_{\text{O}_2} = 244 \text{ torr}$
- (3)  $P_{\text{O}_2} = 365 \text{ torr}$

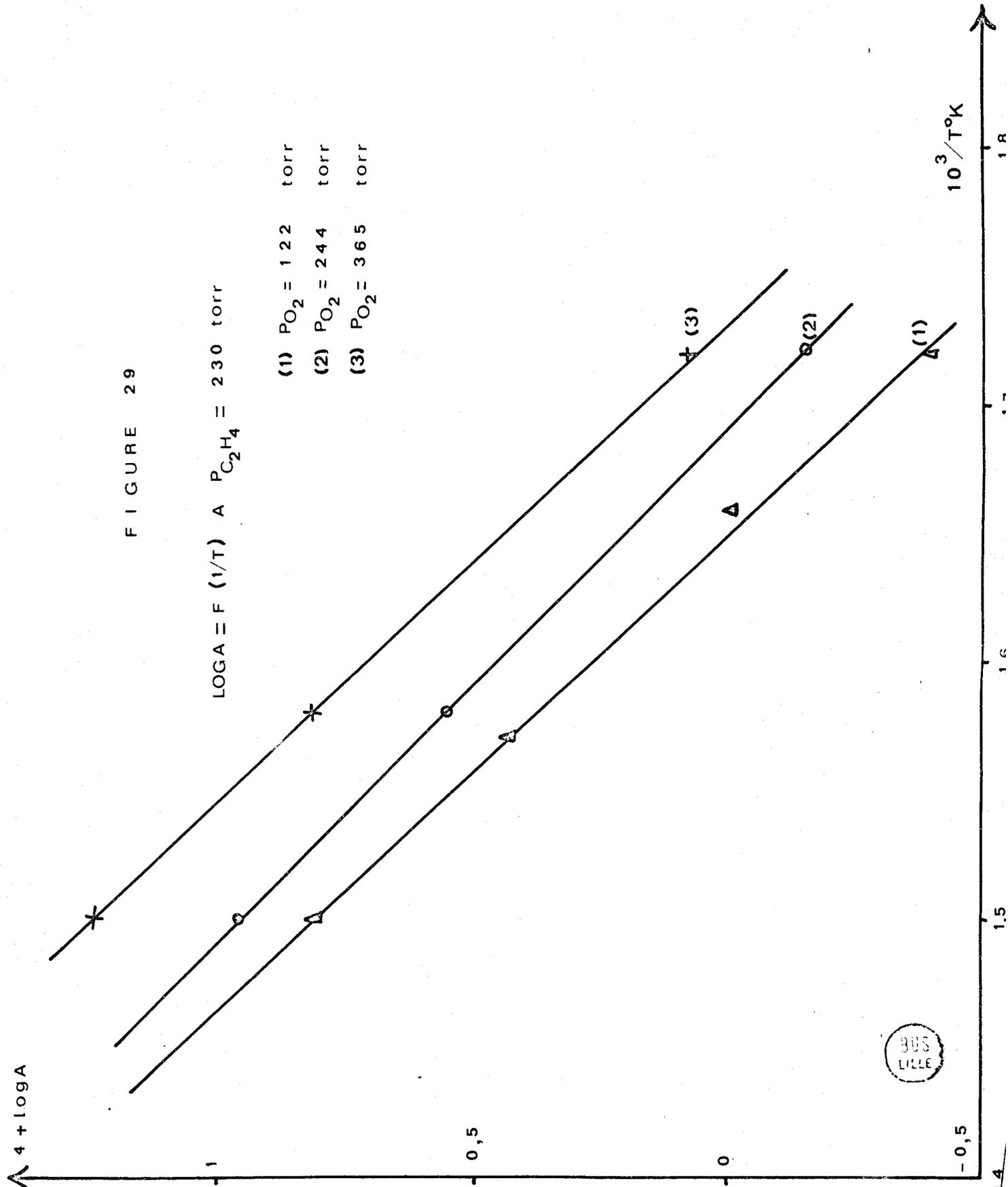
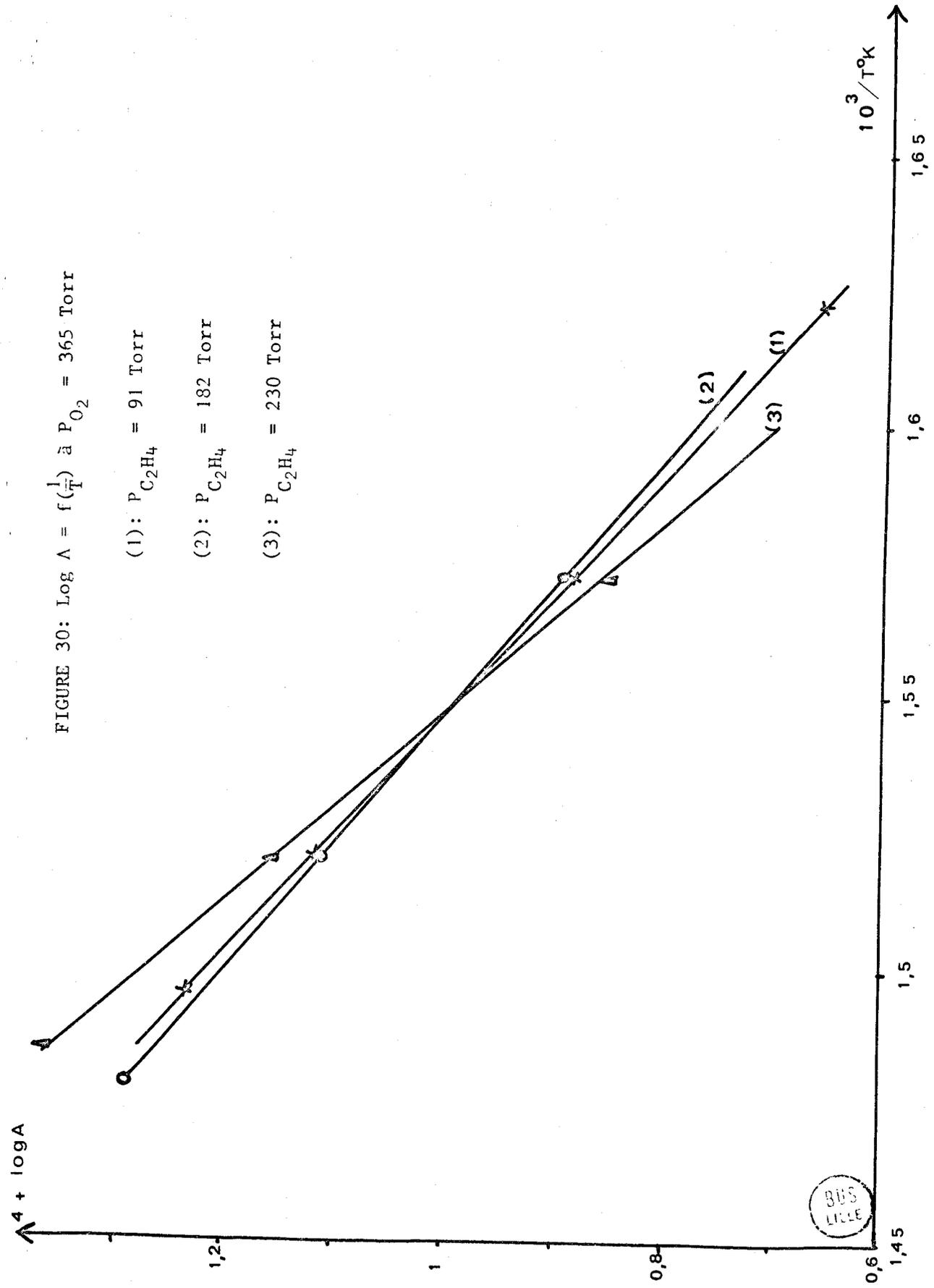


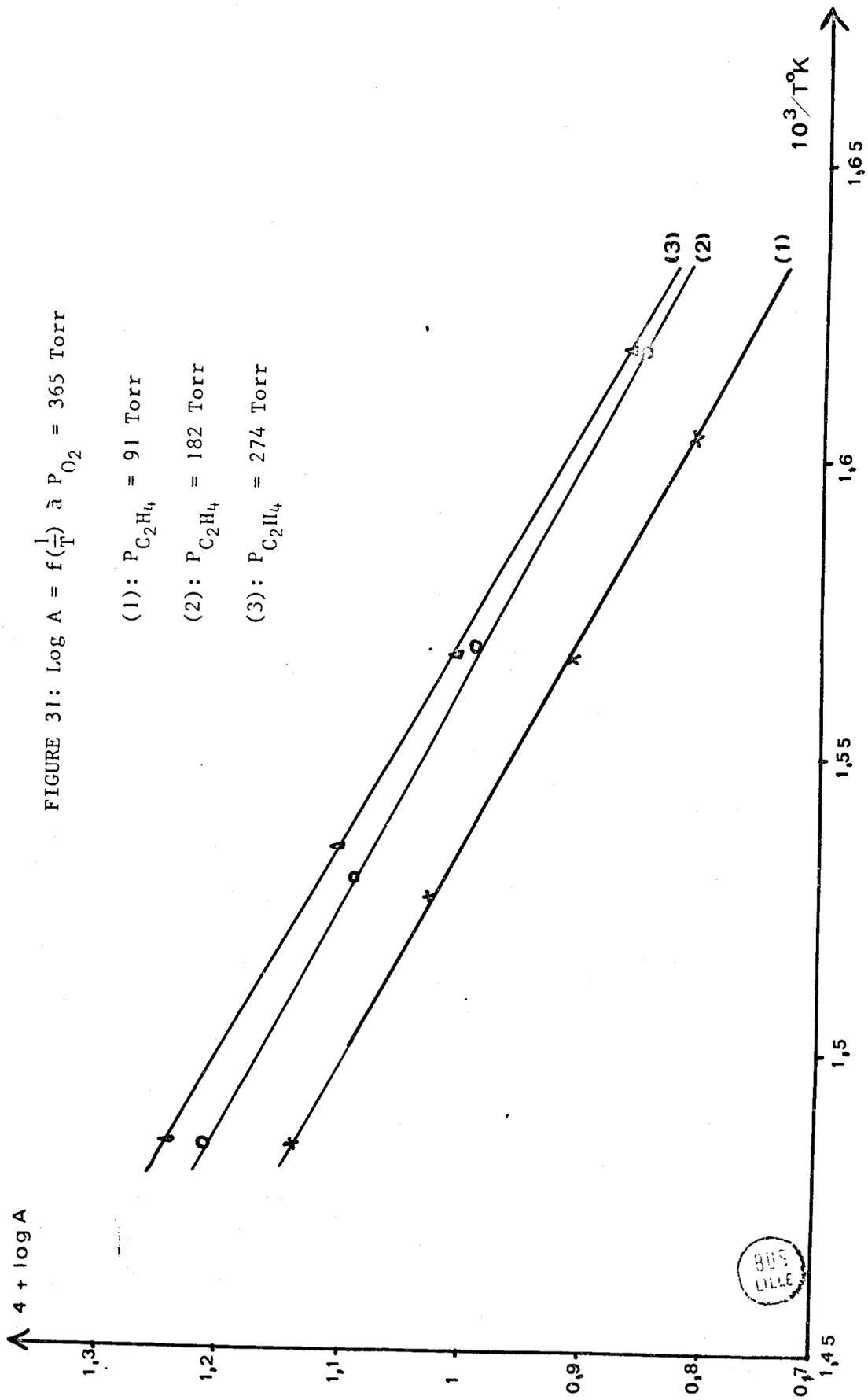
FIGURE 30:  $\log \Lambda = f\left(\frac{1}{T}\right)$  à  $P_{O_2} = 365$  Torr

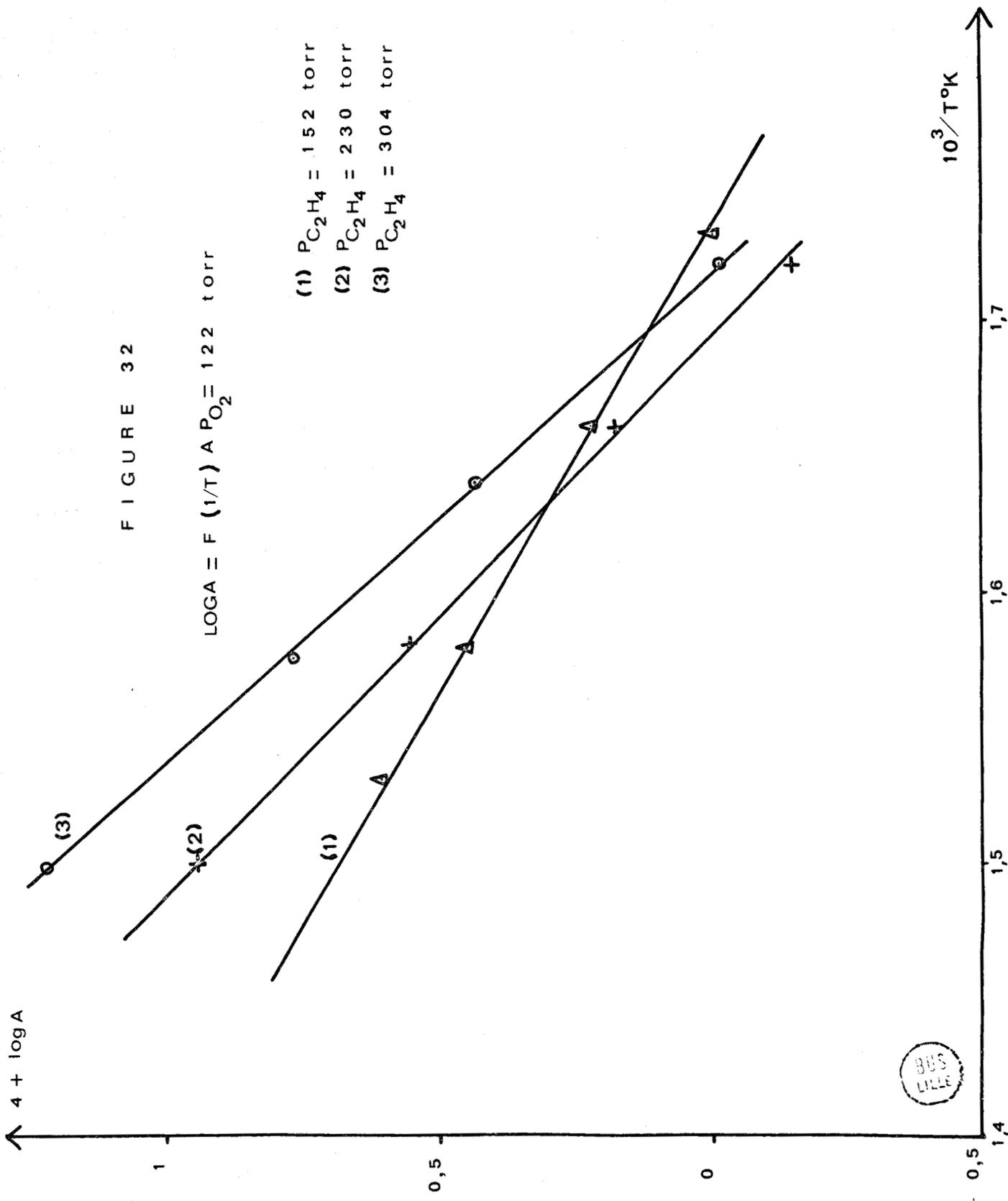
(1):  $P_{C_2H_4} = 91$  Torr

(2):  $P_{C_2H_4} = 182$  Torr

(3):  $P_{C_2H_4} = 230$  Torr







L'énergie apparente d'activation varie avec la pression partielle en éthylène uniquement pour le dioxyde de titane.

Nous avons récapitulé dans le tableau ci-dessous les principaux résultats obtenus au réacteur dynamique différentiel.

Echantillons	NiO recuit à 450°C	NiO recuit à 1000°C	C <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> lyophilisé
ordre de réaction par rapport à O <sub>2</sub>	0,25	1	1	1	0,5	0,5
ordre de réaction par rapport à C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,17	0	0	0	0,25	?
Energie apparente d'activation en Kcal/mole pour P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 91 Torr P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 365 Torr	13	35	36	21	12	25
Energie apparente d'activation	constante	décroît avec P <sub>O<sub>2</sub></sub>	?	décroît avec P <sub>O<sub>2</sub></sub>	décroît avec P <sub>O<sub>2</sub></sub>	croît avec P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>

Les études magnétiques effectuées sur les échantillons de NiO portés à 450°C et à 1000°C avaient conclu à la plus grande concentration en cations Ni<sup>3+</sup> au sein du premier nommé. Il a été également démontré (42) que, pour la plupart des oxydes de métaux de transition, l'énergie de liaison oxygène - métal croît avec la quantité d'oxygène désorbé, ou encore avec la diminution de la non-stoechiométrie dans le cas de NiO. Les résultats obtenus aux microréacteurs pulsé chromatographique et différentiel montrent qu'à l'échantillon le plus actif (oxyde de nickel traité à 450°C), correspond le plus fort taux de recouvrement de la surface en oxygène chimisorbé (la plus faible valeur de  $\alpha$ ). Il est donc

logique d'admettre que la labilité de l'oxygène surstoechiométrique est déterminante dans le cas de cet oxyde, catalyseur d'oxydation totale. La variation de l'énergie apparente d'activation avec la non-stoechiométrie de NiO a par ailleurs été vérifiée pour d'autres réactions d'oxydation totale (22, 43).

Les différences relevées pour les deux échantillons A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> sont significatives de l'influence des propriétés texturales dans une réaction de catalyse hétérogène. Le mécanisme réactionnel apparaît différent sur ces deux spécimens, néanmoins, il est très difficile d'éliminer complètement les phénomènes de diffusion à la surface de ces échantillons à grande surface spécifique.

CHAPITRE IV

INTERACTION AVEC LES GAZ PARTENAIRES: OXYGENE . ETHYLENE

ETUDE PAR CONDUCTIVITE ELECTRIQUE



## IV-1. APPAREILLAGE - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### IV-1.1. Cellule de conductivité

Les mesures de conductivité électrique sont effectuées à l'aide d'une cellule du type B.ARGHIROPOULOS (44) (Fig. 33).

Une pression de  $800\text{g/cm}^2$  est appliquée par l'intermédiaire du piston (e) sur l'électrode de platine supérieure (d). Un tube scellé (a), rempli de mercure, et relié à la clé de levage par un fil d'acier, coulisse dans le guide (c) et vient appuyer sur le piston. L'électrode inférieure (d'), identique à la précédente, est supportée par un tube (i) introduit dans le guide (j) de diamètre légèrement supérieur. La poudre à étudier est introduite dans une petite cavité (k) et sera comprimée entre les deux électrodes. Un thermocouple platine - platine rhodié soudé sur chaque électrode permet d'effectuer les mesures, soit de résistance électrique des échantillons, soit de température. L'étanchéité de la cellule est assurée en remplissant les gaines de sortie des fils avec une colle polymère extrêmement dense. Un tube d'arrivée permet l'introduction de gaz frais au voisinage de la poudre. La diffusion de ces gaz dans toute la cellule est facilitée par la présence de trous d'évacuation dans les guides (h) et (j) et les tubes (e) et (i).

La partie centrale de la cellule est placée dans un four électrique à double enroulement dont la température est régulée par un programmeur RT 3000 C.

### IV-1.2. Production et mesure du vide

Le vide primaire est réalisé par une pompe à palettes à deux étages, et le vide secondaire par une pompe à diffusion de mercure. Ce groupe de pompage est séparé de la cellule par divers pièges à azote liquide.

La pression est mesurée à l'aide de deux manomètres:

- Un tube en U pour le domaine 1 - 760 Torr
- Une jauge à compression pour le domaine  $10^{-5}$  - 1 Torr

#### IV-1.3. Introduction des gaz

L'introduction des gaz est effectuée par l'intermédiaire d'une rampe solidaire à la fois du groupe de pompage et de la cellule. Un système de vannes permet l'introduction des différents gaz sous faible pression.

Le volume de l'installation est très grand par rapport à celui de l'enceinte chauffée, donc les fluctuations de pression dans la cellule sont négligeables.

#### IV-1.4. Mesure de la conductivité

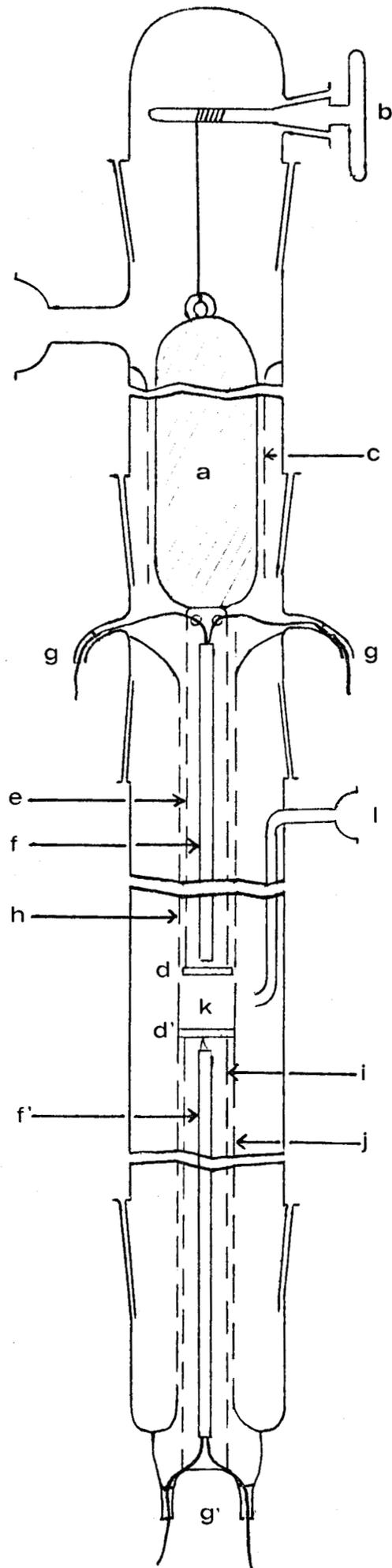
Nous avons particulièrement étudié dans ce chapitre l'échantillon de type B. Ce solide, pratiquement isolant à la température ambiante, présente une résistance assez élevée dans le domaine de température envisagé. De ce fait, nous avons employé l'ultra megohmmètre LEMOUSY UM 18 B dont la gamme de mesure est comprise entre  $10^6$  et  $10^{15}$   $\Omega$  pour une tension d'attaque inférieure à 50 V. Cette tension est appliquée de manière discontinue, afin d'éviter toute polarisation importante de la poudre. Les résistances de contact parasites sont minimisées à l'aide de relais à mercure. Une toile métallique, enroulée autour de la cellule et reliée à la borne "garde" de l'ultramégohmmètre, joue le rôle de cage de Faraday.

### IV-2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### IV-2.1. Conductivité dans l'oxygène

- Variations isobares et énergie apparente d'activation de conductivité.

Une masse d'environ 1 gramme d'échantillon B, préalablement recuit à 450°C pendant 4 heures à l'air, est introduite dans la cellule puis dégazée à 460°C pendant 5 heures sous  $10^{-5}$  Torr. Le vide est maintenu pendant le lent refroidissement de l'échantillon jusqu'à la température ambiante. La variation



Cellule de conductivité



du logarithme de la conductivité  $\sigma$  en fonction de l'inverse de la température absolue, représentée sur la figure 34 courbe a, est linéaire. L'équation de la droite obtenue est de la forme  $\log \sigma = \frac{a}{T} + b$ , donc  $\sigma = Ae^{-(E_A/RT)}$ , avec A une constante et  $E_A$  l'énergie apparente d'activation de conductivité.  $E_A$  est reliée à  $E_f$ , l'énergie du niveau de FERMI, et  $E_c$ , l'énergie minimale de la bande de conduction, par la relation:

$$E_A = Cte (E_c - E_f)$$

La droite de la figure 35 (courbe a) nous permet de calculer la valeur de  $E_A$ , soit 19 Kcal/mole.

L'échantillon est ensuite porté à 450°C puis soumis à une pression d'oxygène voisine de 8 Torr. L'énergie apparente d'activation de conductivité, suivant le même processus, est alors de 24,3 Kcal/mole (Fig 34, courbe b).

Le semi conducteur possède donc une bande interdite relativement large. La présence d'oxygène accroît la largeur de cette bande.

#### - Variations isothermes de la conductivité électrique

L'influence de la pression d'oxygène est toujours étudiée après chauffage préalable de l'échantillon à 460°C sous  $10^{-5}$  Torr.

Deux faits essentiels sont à signaler:

- La conductivité de l'échantillon diminue rapidement après l'introduction d'oxygène, le semi conducteur est donc de type n. La valeur de la résistance mesurée est stabilisée généralement 30 à 45 mn après l'injection du gaz.

- La surface est très rapidement saturée en oxygène. Quelle que soit la température, les mesures réalisées par microgravimétrie à l'électrobalance montrent que les quantités d'oxygène adsorbé restent toujours très faibles (inférieures à 0,5 mg/g de catalyseur).

Si  $\sigma_0$  est la conductivité de l'échantillon sous vide et  $\sigma$  sa conductivité, à la même température, en présence d'oxygène, le rapport

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$$

est représentatif de la chimisorbtion de ce gaz à la surface du catalyseur.

Les courbes  $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(P_{O_2})$ , tracées pour diverses températures, sont représentées sur la figure 36. Le rapport  $\Delta\sigma/\sigma_0$  tend très vite vers une limite

Ce fait a été signalé dans l'étude précédente. La quantité d'oxygène absorbé décroît en fonction de la température.

L'évacuation de l'oxygène sous  $10^{-5}$  Torr, réalisée à diverses températures, conduit à une augmentation de la conductivité électrique de l'échantillon. Pour des températures supérieures à  $200^{\circ}\text{C}$ , la conductivité du solide ne revient pas à sa valeur initiale. Dans ce domaine de température, une partie de l'oxygène semble donc adsorbée irréversiblement à la surface du catalyseur lors du traitement oxydant.

Les courbes 1, 2 et 3 de la figure 36 indiquent que le logarithme de la conductivité varie linéairement en fonction du logarithme de la pression d'oxygène, dans le domaine de pression  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  Torr; ceci n'est plus vrai pour des pressions d'oxygène supérieures.

A une température donnée et dans ce domaine de pression, nous pouvons donc écrire la relation suivante:

$$\sigma = Ct P_{O_2}^{-1/n}$$

dans laquelle Ct est une fonction uniquement de la température et  $-\frac{1}{n}$  égal à

$$\left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log P_{O_2} T} \right)$$

Les diverses valeurs de  $\frac{1}{n}$  calculées aux différentes températures, sont reportées dans le tableau suivant:

Température en $^{\circ}\text{C}$	408	380	304
$-\frac{1}{n}$	$-\frac{1}{4,1}$	$-\frac{1}{4,9}$	$-\frac{1}{4,8}$

Les fluctuations des valeurs de n, évaluées à partir de la reproductibilité des expériences, sont d'environ  $\pm 0,3$ . Nous pouvons donc considérer que l'exposant  $-1/n$  reste sensiblement constant dans ce domaine de température.

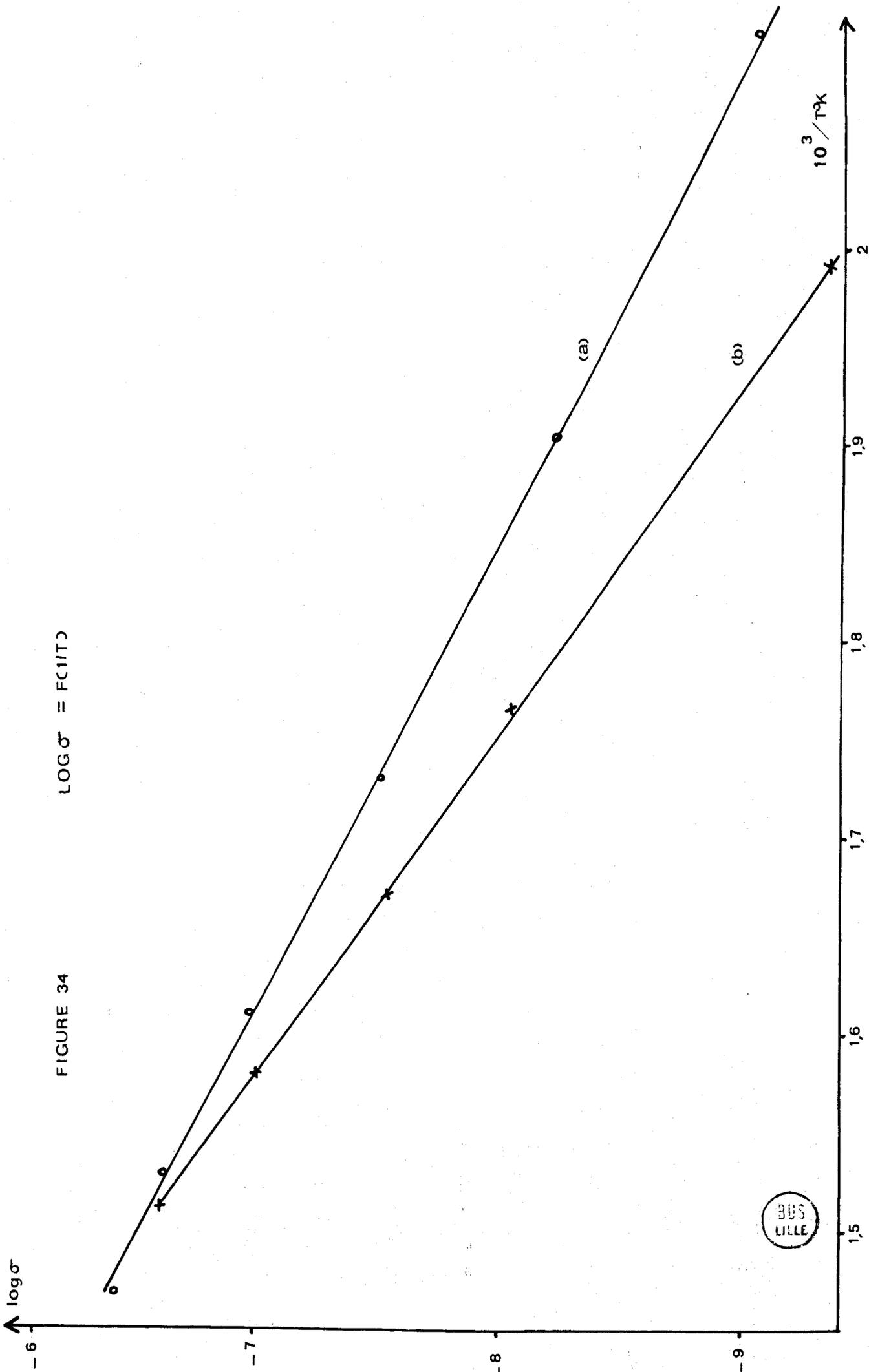


FIGURE 34  $\text{LOG } \sigma = \text{FCIITD}$

BUS LILLE

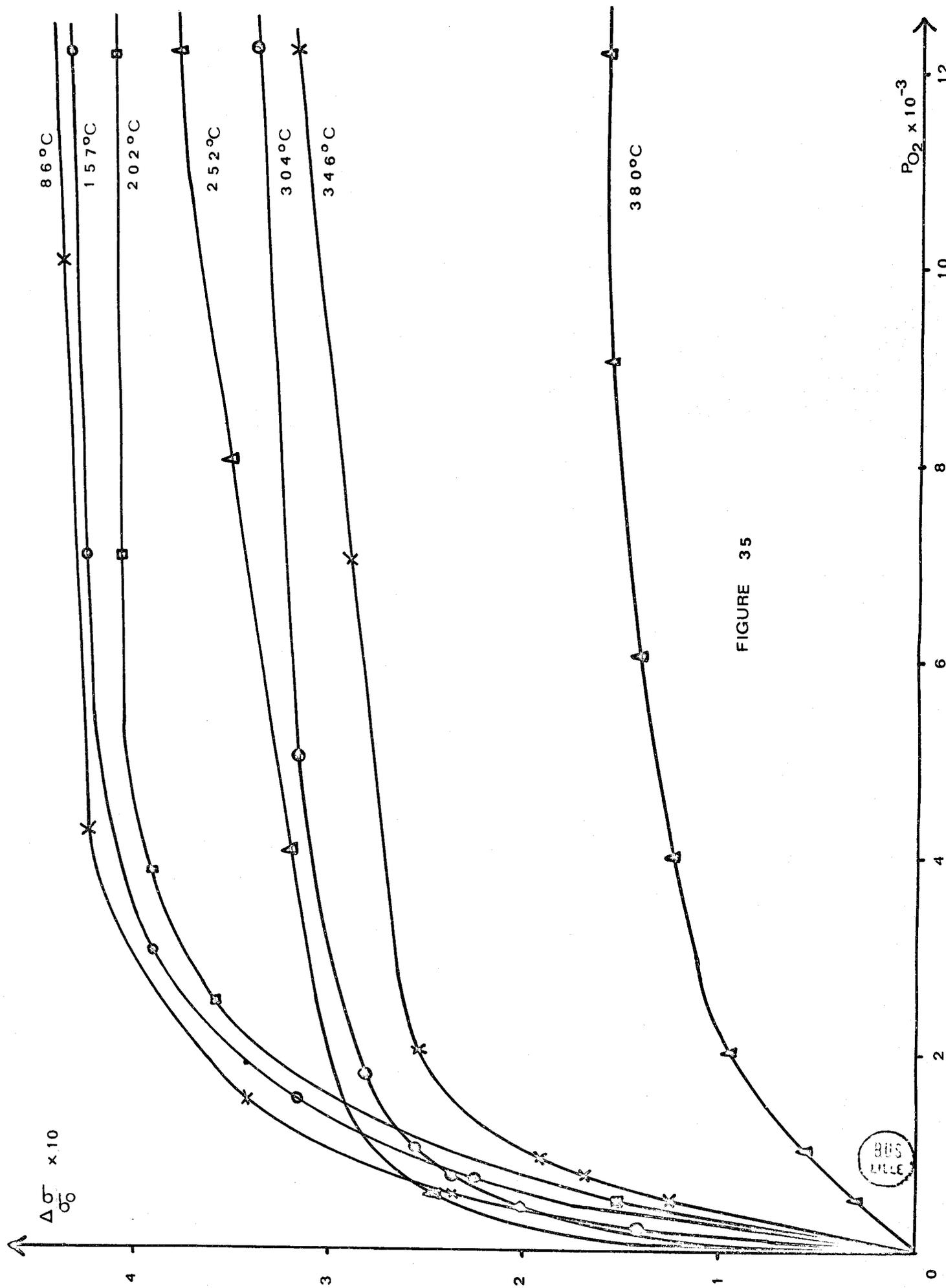
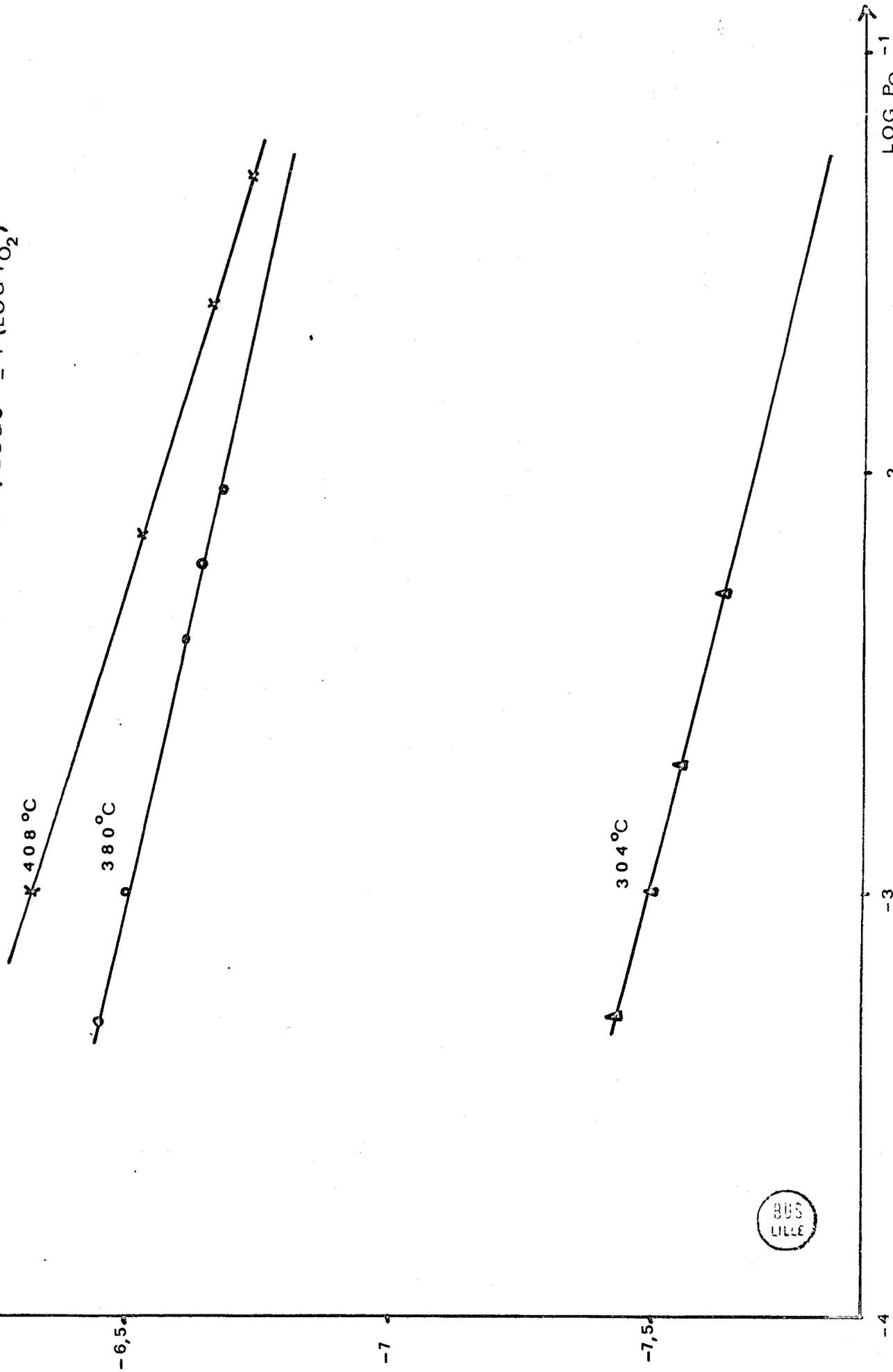


FIGURE 35



$\Delta \text{LOG} \sigma$

FIGURE 36 .  $\text{LOG} \sigma = F(\text{LOG } P_{O_2})$



Quel que soit le traitement préalable du catalyseur, les variations de conductivité enregistrées sont très faibles. Pour des températures inférieures à 250°C et pour de faibles pressions d'éthylène, la conductivité de l'échantillon, réduit ou oxydé préalablement, décroît très lentement. L'équilibre est seulement obtenu 3 ou 4 heures après l'injection du gaz. L'étude magnétique de cet échantillon ne révèle aucune trace de nickel métallique. Le spectre R.P.E. présente un signal très large et peu intense attribuable aux cations  $Ni^{2+}$ .

Dans le domaine de température 250°C - 360°C, la conductivité ne varie pratiquement pas avec la pression d'éthylène.

Aux températures supérieures (360°C < T < 408°C) la conductivité croît légèrement en fonction de la pression d'éthylène, mais se stabilise très rapidement et ceci, quel que soit le traitement préalable de l'échantillon. L'illustration de ce phénomène est donnée dans le tableau suivant qui rend compte de l'interaction de l'éthylène sous une pression de 10 Torr, à 408°C, avec:

- (1): l'échantillon B<sub>1</sub> dégazé à 450°C pendant 5 heures sous 10<sup>-5</sup> Torr
- (2): l'échantillon B<sub>1</sub> porté à 450°C sous 10 Torr d'oxygène

Echantillon	(1)	(2)
Résistance initiale ( $\times 10^6 \Omega$ )	2,80	4,50
Résistance après introduction de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( $\times 10^6 \Omega$ )	1,40	1,41

Ces deux spécimens sont ensuite soumis à une étude magnétique. Leur comportement ferromagnétique doit être attribué à la présence de Ni métallique. Cependant, une étude microgravimétrique, réalisée dans les mêmes conditions, nous montre que le taux de réduction reste faible et inférieur à 2mg/g d'échantillon.

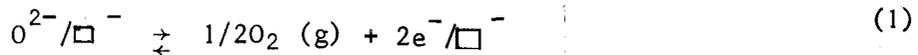
IV-II. INTERPRETATION DES RESULTATS

L'échantillon étudié est de type n. Parmi les phases susceptibles d'être présentes dans ce spécimen, seul TiO<sub>2</sub> forme anatase présente ce type de semi-conductivité. En effet, l'oxyde de nickel (45) et le titanate de nickel (46) sont des semi-conducteurs de type p sous oxygène. Le dioxyde de titane, sous forme rutile ou anatase, a fait l'objet de nombreuses études ayant pour but de définir les défauts de structure responsables des propriétés semi-conductrices (47-56).

Le dioxyde de titane devient semi-conducteur de type n par suite d'un départ d'oxygène (47, 48, 49). Deux types de défauts peuvent alors se manifester soit des lacunes anioniques piégeant 0, 1 ou 2 électrons (50, 51), soit des ions titane interstitiels (sous forme Ti<sup>4+</sup> ou Ti<sup>3+</sup>) (52, 53, 54). Le phénomène de distillation sous vide de titane métallique peut être négligé dans cette étude, effectuée à des températures inférieures à 470°C (55).

- Défauts par lacunes anioniques

Nous pouvons schématiser, suivant la notation de REES (56), la création des lacunes anioniques par les trois équations:



avec:

$O^{-}/\square^{-}$  : oxygène placé en position normale dans le réseau

$2e^{-}/\square^{-}$  : lacune anionique ayant piégé 2 électrons ou centre hélium neutre

$e^{-}/\square^{-}$  : lacune anionique ayant piégé 1 électron ou centre F

$\square^{-}$  : site anionique vide.

Par application de la loi d'action de masse aux équilibres (1), (2) et (3), nous obtenons les constantes:

$$K_1 = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{|2e^{-}/\square^{-}|}$$

$$K_2 = \frac{|e^-| |e^-/\square^-|}{|2e^-/\square^-|}$$

$$K_3 = \frac{|e^-| |\square^-|}{|e^-/\square^-|}$$

Plusieurs cas peuvent être envisagés. Néanmoins, si nous considérons que l'ionisation des lacunes est limitée à la perte d'un électron, la concentration en sites anioniques vides est alors négligeable. Comme:

$$|e^-| = |e^-/\square^-|$$

on démontre facilement la relation:

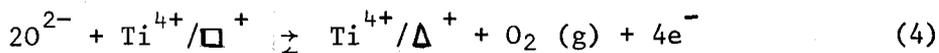
$$|e^-| = |K_1 K_2|^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

ou encore:

$$\sigma = C_t P_{O_2}^{-1/4}$$

#### - Défauts par ions titane interstitiels

Un ion titane en position normale dans le réseau, peut passer à la position interstitielle par un départ d'oxygène réticulaire suivant le schéma:

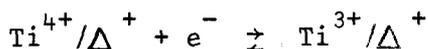


avec:

$Ti^{4+}/\square^+$ : ion  $Ti^{4+}$  en position normale dans le réseau

$Ti^{4+}/\Delta^+$ : ion  $Ti^{4+}$  en position interstitielle

Nous ne considérons que l'ion  $Ti^{4+}$  car la formation d'ions  $Ti^{3+}$  interstitiel selon la réaction:



est fortement improbable compte tenu de l'atmosphère oxydante sous laquelle sont réalisées les expériences et de la faible concentration  $|e^-|$  provenant de l'équilibre 4 (56).

L'équilibre 4 est toujours faiblement déplacé vers la droite. Nous appliquons la loi d'action de masse pour obtenir la constante:

$$K_4 = |\text{Ti}^{4+}/\Delta^+| |\text{O}_2| |e^-|^4$$

En respectant comme précédemment la condition d'électroneutralité, on obtient la relation:

$$|e^-| = (4K_4)^{1/5} P_{\text{O}_2}^{-1/5}$$

et enfin:

$$\sigma = C'_t P_{\text{O}_2}^{-1/5}$$

Si nous supposons la création de plusieurs types de défauts de structure, lors de l'activation sous vide de l'échantillon B, les deux schémas théoriques précédents sont proposables. Les valeurs expérimentales de l'exposant  $-1/n$  ne sont pas entières et comprises entre  $-1/5$  et  $-1/4$ . L'interaction de l'oxygène sous faible pression avec la surface du catalyseur, s'opère donc simultanément par les deux processus.

Par contre, cette théorie implique que la concentration en électrons de conduction tende vers zéro pour une pression d'oxygène infinie, et ceci quelle que soit la température.

Le solide serait alors parfaitement stoechiométrique et isolant. Ceci est en contradiction formelle avec nos résultats expérimentaux qui montrent que la conductivité du solide se stabilise très rapidement avec l'accroissement de  $P_{\text{O}_2}$ . Il est donc indéniable que la conductivité de l'échantillon n'est pas exclusivement due aux défauts de structure de l'anatase.

L'étude magnétique effectuée sur le spécimen B (cf chapitre I) avait montré la présence de la phase titanate de nickel, sous une forme encore non affinée, au sein de la forme anatase du dioxyde de titane. La conduction, dans la phase  $\text{NiTiO}_3$ , peut être assurée soit par des électrons, soit par des trous positifs, phénomène généralement observé dans les semi-conducteurs intrinsèques. Néanmoins, ISHIKAWA et SAWADA (32) ont montré que, dans  $\text{NiTiO}_3$ , la concentration en porteurs de charges est très faible mais que leur mobilité est relativement élevée. Ceci peut expliquer la faible influence de l'oxygène sur la conductivité de l'échantillon B.

L'étude par conductivité électrique de ce spécimen montre ainsi qu'il est difficile de discerner la part des défauts de structure provenant de la

phase titanate de nickel ou du dioxyde de titane en excès.

La faible réductibilité de l'échantillon, observée lors de l'interaction avec l'éthylène, témoignerait d'ailleurs de la forte influence de la phase titanate de nickel sur le dioxyde de titane en excès.



RESUME ET CONCLUSIONS



Les deux objectifs du présent travail, effectué sur le dioxyde de titane, l'oxyde de nickel et les échantillons obtenus par coprécipitation de ces deux oxydes, sont:

- d'une part, l'examen de l'influence du mode d'obtention des divers spécimens sur leurs propriétés texturales. Dans cette optique, nous avons fait appel à diverses techniques de préparation et notamment à la lyophilisation.

- d'autre part, l'étude comparative des propriétés catalytiques de ces échantillons de divers rapports Ti/Ni. Les relations entre propriétés catalytiques et physico-chimiques sont, cette fois, envisagées indépendamment du mode d'obtention de ces spécimens.

La préparation du dioxyde de titane par cryodessiccation permet d'obtenir un composé de morphologie intéressante (surface spécifique élevée, bonne stabilité thermique). Le phénomène est inversé pour tous les autres spécimens. L'influence de la lyophilisation semble donc s'exercer de façon irrégulière. L'optimisation systématique des propriétés texturales des solides par cette méthode de préparation ne peut s'envisager qu'après une meilleure connaissance et surtout une plus grande maîtrise des phénomènes physiques qui la régissent.

Les analyses thermiques et les études par diffraction X et microsonde électronique mettent en évidence une seule phase nouvelle,  $\text{NiTiO}_3$ , dans les mélanges obtenus à partir de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{NiO}$ . Pour un rapport équimoléculaire des deux oxydes, la phase titanate de nickel apparaît à  $610^\circ\text{C}$ ; cette température de formation évolue d'une manière importante avec l'excès de l'un des oxydes.

Les divers mélanges d'oxydes portés à  $450^\circ\text{C}$  ont un comportement magnétique très différent de celui des oxydes purs correspondants. La présence de la phase titanate de nickel, bien que non décelable aux rayons X à cette température, est à l'origine du phénomène. La lyophilisation influe sur la non-stoechiométrie de  $\text{NiO}$ , donc sur ses propriétés magnétiques.

Les différents spécimens sont testés, dans les réactions d'oxydation de l'éthylène et du propylène, par la technique du microréacteur pulsé. Tous les échantillons sont catalyseurs d'oxydation totale des oléfines, à l'exception du spécimen B, de rapport Ti/Ni = 5, qui catalyse l'oxydation ménagée du propylène, mais dont l'activité est faible. L'activité catalytique, en fonction du rapport Ti/Ni, des échantillons varie d'une manière importante et irrégulière. L'interprétation d'un tel phénomène est complexe. La lyophilisation préalable des catalyseurs exerce une influence positive sur leur activité catalytique uniquement pour les oxydes purs.

Une approche de la cinétique de réaction, à la surface des divers catalyseurs d'oxydation totale, a été tentée par la technique du réacteur dynamique différentiel. Les résultats expérimentaux de cette étude, en accord avec ceux obtenus au réacteur pulsé et en magnétochimie, militent en faveur d'un mécanisme du type MARS et VAN KREVELEN, pour la réaction d'oxydation totale de l'éthylène. Nous avons mis en évidence le rôle déterminant, dans ce mécanisme redox., de la labilité de l'oxygène sur-stoechiométrique dans l'oxyde de nickel.

L'interaction des gaz partenaires, oxygène - éthylène, avec l'échantillon le moins actif, mais sélectif, dans l'oxydation du propylène, a été examinée par conductivité électrique. Cette étude confirme l'importance de la phase titanate de nickel, sous forme amorphe, sur le mécanisme de conduction de ce spécimen.

L'origine de l'activité ou de la sélectivité d'un catalyseur est encore discutée, néanmoins sa réductibilité joue très certainement un rôle prépondérant. La sélectivité est d'autant meilleure que la vitesse de réduction de l'échantillon par l'hydrocarbure est plus faible. Ce phénomène est vérifié dans ce système NiO - TiO<sub>2</sub> où le spécimen B est à la fois le moins réductible et le plus sélectif.



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.MONTARNAL et J.F.LE PAGE; La catalyse au laboratoire et dans l'industrie  
Masson, 1967, p.231
- 2 - G.DECHY; Thèse 3ème cycle, Lille, 1972
- 3 - M. AMARIGLIO; Thèse, Nancy, 1962
- 4 - J.ROWBOTTON; Brevet Anglais, 992655, 16 oct. 1962
- 5 - V.V.VOLK'HIM, E.T.PONOMAREV et V.L.SOLOTAVIN; Izo. Akad. Nauk, Neorgan.  
Materialy, 1951, 1, 9, p.1513
- 6 - J.LIVAGE, D.VIVIEN et C.MAZIERES; Rev. Int. hautes Temp. et Refract.  
1969, 6, p.71
- 7 - Y.TRAMBOUZE; Chim. e Ind. Génie Chimique, 1970, 103, 18, p.2338
- 8 - H.B.WEISER et W.O.MILLIGAN; J. Phys. Chem. 1934, 38, p.513
- 9 - F.SINGLEY et E.CARRIEL; J. Am. Chem. Soc. 75, 1953, p.778
- 10 - C.GH.MACAROVICI et M.ZAHARESCU; Rev. Roumaine Chim. 16, 1971, p.577
- 11 - W.T.L.NEAL; Analyst, 79, 1954, p.403
- 12 - E.PASSAMANECK; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 257, 1945
- 13 - A.OTSUKA; Bull. Fac. Eng. Yokohama, Nat. Univ. 11, 15, 1962  
Chem. Abstr. 60, 13449h
- 14 - S.PEIRS, J.M.LEROY; Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 4, p.1241
- 15 - H.BAUSSART, M.LE BRAS, J.M.LEROY; C.R. Acad. Sc. 276, 1973, p.69
- 16 - S.PEIRS; Thèse, Lille, 1970
- 17 - S.BRUNAUER, L.S.DEMING, W.S.DEMING, E.TELLER; J. Am. Chem. Soc.  
62, 1940, p.1273
- 18 - H.KONDOH; J. Phys. Soc. Japan, 15, 1970
- 19 - M.FOEX et CH. LA BLANCHETAIS; C.R. Acad. Sc. 228, 1949, p.1579
- 20 - M.F.TROMBE; J.Phys. Radium, 12, 170, 1951
- 21 - W.KLEMM et K.HAAS; Z. Anorg. Allgem. Chem. 219, 1934, p.81
- 22 - YU.G.SHIROKOV, I.P.KIRILOV; Izvest. Acheb. Vysshikh Zavedenie, Khim i khim.  
Technol. 4, 1961, p.599
- 23 - D.MEMANDJIEV et G.BLIZNAKOV; Third Congress on Catalysis, Vol.II, p.781
- 24 - P.RAY, A.BHADURI et B.SARME; J. Indian Chem. Soc. 25, 1948, p.51
- 25 - Y.SHIMUMURA, I.TSUBOKAWA et M.KOJIMA; J. Phys. Soc. Japan, 9, 1954, p.521

- 26 - N.PERAKIS, A.SERRES et G.PARRAVANO; C. R. Acad. Sc. 242, 1956, p.1275
- 27 - W.L.ROTH; Phys. Rev. 110, 1958, p.1333
- 28 - L.NEEL; Annales de géophysique, 5, 99, 1949,
- 29 - L.NEEL; J. Phys. Radium, 17, 1956, p.250
- 30 - BIELANSKI, K.DYREK et Z.KLUZ; Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim.  
13, 4, 1965, p.285
- 31 - J.T.RICHARDSON et W.O.MILLIGAN; J. Phys. Chem. 60, 1956, p.1223
- 32 - Y.ISHIKAWA et SHOZO SAWADA; J. Phys. Soc. Japan, 11, 1956, p.496
- 33 - Y.ISHIKAWA et S.AKIMOTO; J. Phys. Soc. Japan 13, 1958, p.1298
- 34 - G.SHIRANE, S.J.PICKART et Y.ISHIKAWA; J. Phys. Soc. Japan 14, 1959, p.1352
- 35 - G.S.HELLER, J.J.STICKLER, S.KERN et A.WOLD; J. Appl. Phys. 34, 1963, p.1033
- 36 - L.A.VERHSAR et S.P.LANKHUIJZEN; Journal of chromatographic Sciences,  
8, 1970, p.457
- 37 - B.DMUCHOVSKY, M.C.FREERKS et F.B.ZIENTY; J. Catal. 4, 1965, p.577
- 38 - G.M.SWAB, N.THEOPHILIDES; J. Phys. Chem. 50, 1946, p.427
- 39 - J.E.GERMAIN, B.GRAS, J.P.BEAUFILS et L.PONSOLLE; Bull. Soc. Chim. Fr.  
6, 1961, p.1174
- 40 - B.DELMON; Introduction à la cinétique hétérogène, Ed. Technip, 1969, p.151
- 41 - P.MARS, D.W.VAN KREVELEN; Chem. Eng. Sci. 3, 1954, p.41
- 42 - G.K.BORESKOV, V.A.SAZONOV et V.V.POPOVSKII; Dokl. Akad. Nauk. SSSR,  
186 (6), 1967, p.1331
- 43 - G.K.BORESKOV, A.P.DZISGAK et L.A.KASATKINA; Kin. i Kat. 4 (3), 1963, p.388
- 44 - B.ARGHIROPOULOS; Thèse Lyon, 1963
- 45 - A.VON BAUMBACH et F.WAGNER; Zeits. Phys. Chem. 324, 1934, p.59
- 46 - J.BRIDGMAN; Proc. Am. Acad. Arts Sci. 79, 1952, p.127
- 47 - H.EMRLICH; Z. Electrochem. 45, 1939, p.362
- 48 - L.H.REYERSON et J.HÖNIG; J. Amer. Chem. Soc. 75, 1953, p.3917
- 49 - Y.L.SANDLER; J. Phys. Chem. 58, 1954, p.54
- 50 - E.M.GREENER, F.J.VARONE et W.M.HIRTHE; J. Am. Ceramic Soc. 48, 1965, p.56
- 51 - M.P.EARLE; Phys. Rev. 61, 1942, p.56
- 52 - D.S.TANHAUSER; Solid state commun. 1, 1963, p.223
- 53 - J.YAHIA; Phys. Rev. 130, 1963, p.174
- 54 - J.RUDOLPH; Z. Naturforsch, 14 a, 1959, p.174
- 55 - J.LONG et S.J.TEICHNER; Rev. hautes temp. et Refract. 2, 1945, p.47  
J.LONG, F.JUILLET et S.J.TEICHNER; Rev. hautes Temp. Refract. 2, 1965, p.163
- 56 - REES; Chemistry of the defect solid state, Methuen, Londres, 1954.

