

50376

1973

82

N° d'ordre: 142

50376

1973

82

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Gaëtan FRANCOIS  
Ingénieur E.N.S.C.L.  
Maître ès Sciences

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DU MOLYBDATE DE NICKEL,

CATALYSEUR D'OXYDATION DU METHANOL



Soutenue le 9 Juillet 1973, devant la Commission d'examen:

M.	G. TRIDOT	Président
Mme	M. EVRARD	
MM.	J.M. LEROY	Examineurs
	B. DELMON	Membre invité

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

-----

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC,  
HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, 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. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,  
Directeur de l'Institut de Biologie Maritime  
et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

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

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

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

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

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

#### MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de fonctions)

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

M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BKOCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BOSQ Denis	Mathématiques
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	I. E. E. A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COULON Jean	I. E. E. A.
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEPREZ Gilbert	Physique (I. U. T.)
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I. U. T.)
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I. E. E. A.
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I. U. T.)
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FONTAINE Jacques-Marie	I. U. T. Lille
M.	FOURNET Bernard	I. U. T.
M.	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie (E. N. S. C. L.)
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	LOUCHET Pierre	C. U. E. E. P.
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique (I. U. T.)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	I. E. E. A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	NICOLE Jacques	Chimie (E. N. S. C. L.)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques

M.	PECQUE Marcel	Chimie
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
M.	SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
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 le Professeur J.M. LEROY  
Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L.

Témoignage de ma respectueuse gratitude

A MA FAMILLE

A MA FEMME

A MON FILS

Témoignage d'affection

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 n'a cessé de nous prodiguer.

Madame EVRARD, Professeur à l'Université de Lille, a bien voulu faire partie du Jury de cette thèse. Nous la prions d'accepter ici l'expression de nos plus profonds remerciements.

Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de Louvain, nous a fait l'honneur d'accepter de participer à notre Jury de thèse. Nous le prions d'accepter l'expression de toute notre gratitude.

Nous garderons aussi le meilleur souvenir de Messieurs H. BAUSSART, S. PEIRS et M. VALDELIEVRE, 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. Nous les en remercions vivement.

L'empirisme conserve toujours une part importante dans le choix du catalyseur malgré la spectaculaire évolution de la catalyse durant ces dernières décennies. La connaissance des propriétés physicochimiques du solide ne permet toujours pas de préciser sans ambiguïté les propriétés catalytiques et il est alors aisé de mettre en cause les théories proposées.

Une corrélation sans équivoque entre activité catalytique et propriétés physicochimiques exige cependant une définition rigoureuse de la morphologie des catalyseurs et l'étude de son évolution lors de l'interaction avec les gaz partenaires.

Dans cette optique nous examinons au laboratoire divers systèmes d'oxydes des métaux de transition, aptes à catalyser l'oxydation du méthanol en formaldéhyde.

La transformation industrielle du méthanol en formol, longtemps effectuée sur catalyseur argent qui active oxydation et déshydrogénation, est presque exclusivement réalisée actuellement sur molybdates de fer.

De nombreuses études du système Fe - Mo - O ont été effectuées (1), (2), (3), (4). Par contre, la comparaison entre l'activité et la sélectivité des divers molybdates métalliques est peu fréquente (5).

Il semble pourtant très intéressant de tenter d'élucider le rôle du métal sur l'activité et la sélectivité des molybdates. La réductibilité de la phase "molybdate métallique" joue certainement un rôle important, mais d'autres phénomènes peuvent intervenir.

La première étape du présent travail sur le molybdate de nickel concerne sa préparation et la recherche des propriétés physicochimiques du solide. Nous nous sommes bornés à étudier l'échantillon de rapport Ni/Mo = 1. Les autres modes de préparation conduisent à des composés dont le rapport

Ni/Mo est supérieur. Ces spécimens catalysent l'oxydation totale de l'alcool et présentent donc peu d'intérêt.

L'influence de la température et de la composition du mélange réactionnel sur l'activité et la sélectivité a été examinée à l'aide du réacteur pulsé chromatographique.

L'étude au réacteur différentiel a permis de proposer un mécanisme du type rédox pour l'oxydation du méthanol en formol sur  $\text{NiMoO}_4$ .

Les mesures de conductivité électrique précisent les phénomènes d'interaction gaz partenaires - catalyseur . Diverses techniques (spectroscopie infrarouge, microsonde électronique, microthermogravimétrie, résonance paramagnétique électronique) ont été utilisées dans le but de déterminer les modifications morphologiques du solide au cours de la réaction.

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

CHAPITRE I: PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHIMIQUE

- Préparation
- Analyse
- Etude texturale

CHAPITRE II: ACTIVITE CATALYTIQUE

- Etude au microréacteur pulsé chromatographique
- Etude au réacteur dynamique différentiel

CHAPITRE III: INTERACTION AVEC LES GAZ PARTENAIRES

- Cellule de conductivité électrique
- Résultats expérimentaux
  - . Conductivité sous vide
  - . Conductivité dans l'oxygène
  - . Conductivité dans le méthanol
  - . Interactions consécutives

CHAPITRE IV: EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DU CATALYSEUR

- Etude infrarouge "in situ"
  - . Appareillage et conditions expérimentales
  - . Résultats et discussion
- Etude par microsonde électronique
- Etude par résonance paramagnétique électronique
- Analyse microgravimétrique

RESUME ET CONCLUSIONS



CHAPITRE I

PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHIMIQUE



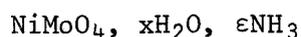
Le molybdate de nickel est préparé par précipitation en milieu aqueux puis déshydratation thermique.

#### PREPARATION

La préparation la plus simple du molybdate de nickel résulte de la double décomposition, en solution aqueuse, d'un molybdate alcalin et d'un sel de nickel (6), (7), (8). La nature du composé obtenu varie suivant les conditions de précipitation.

D'après F. CORBET, R. STEPHANI, J.C. MERLIN et C. EYRAUD (6), (7), on obtient:

- à pH inférieur à 5,6, un produit jaune de formule:



- à pH supérieur à 6, un spécimen vert pâle de formule:

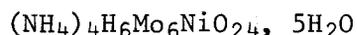


Par contre, selon H. PEZERAT (8), on prépare des composés différents suivant la température de précipitation et la valeur de  $\rho$ .  $\rho$  est défini comme le rapport de la quantité d'ammoniaque à la quantité de molybdate dans la solution molybdique initiale exprimée en équivalents. Ainsi, à température supérieure à 60°C, les formules proposées sont respectivement:



En fait,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  peut commencer à précipiter pour des valeurs de  $\rho$  inférieures à 3,0.

Par contre, à température inférieure à 60°C, on obtient:



quelle que soit la valeur de  $\rho$ .

#### Conditions de précipitation

La précipitation a été effectuée à chaud (70 - 80°C) en ajoutant de l'ammoniaque 3 M à une solution de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel en quantités stoechiométriques. Les concentrations sont choisies de manière à obtenir un rapport  $\rho$  voisin de 1 à pH = 6. Le précipité obtenu est de couleur jaune.

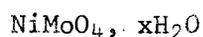
Une augmentation de la quantité d'ammoniaque conduit à un résidu vert pâle. La précipitation est en outre de plus en plus faible lorsque le pH augmente.

Dans le présent travail, nous nous sommes limités à la synthèse d'un seul "catalyseur" par lavage à l'eau chaude légèrement acidulée puis séchage à 90°C du précipité obtenu dans les conditions opératoires énoncées initialement.

#### ANALYSE

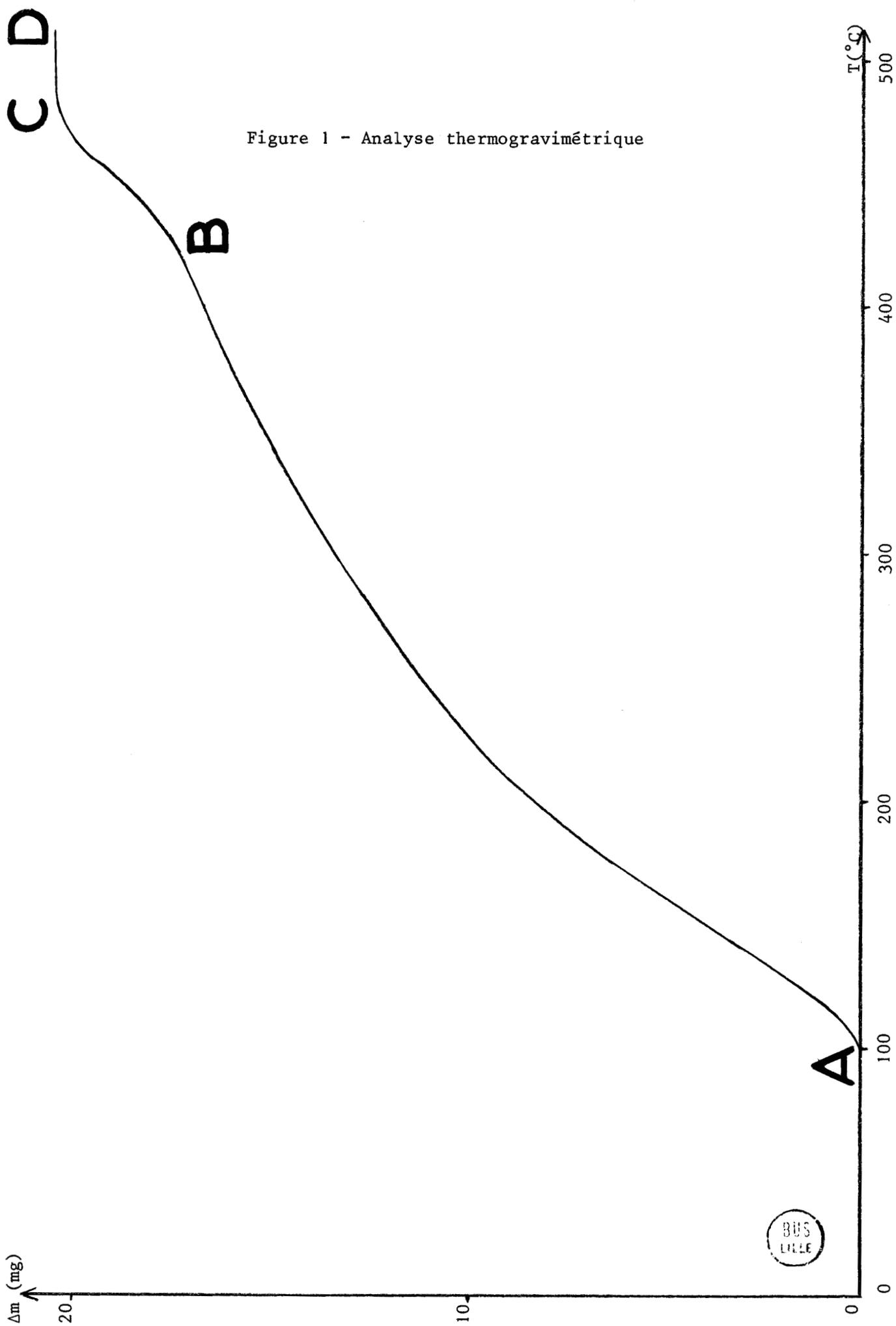
##### Analyse thermogravimétrique

Le produit séché à 90°C est analysé par thermogravimétrie. Les courbes obtenues, pour des programmes de chauffe compris entre 80 et 150°/h., indiquent une perte de masse entre 100 et 475°C (Fig. 1). La partie B C de la courbe thermopondérale correspond à la décomposition du nitrate inclus dans le précipité. L'étude infrarouge permet de confirmer cette interprétation. En supposant que le composé relatif au palier C D soit de la forme  $\text{NiMoO}_4$  et que la perte de poids comprise entre A et B corresponde à un départ d'eau, la formule du précipité obtenu précédemment est:



$$(1,2 < x < 1,3)$$

Figure 1 - Analyse thermogravimétrique



### Analyse chimique

Le nickel et le molybdène sont dosés d'une part dans l'échantillon calciné à 500°C, d'autre part dans le précipité séché à 90°C. Dans ce dernier cas, le nombre de molécules d'eau est déterminé par différence.

### Mode opératoire

Le spécimen est dissous à chaud dans une solution d'ammoniaque concentrée.

Le nickel est dosé en retour par l'E.D.T.A. et une solution étalon de chlorure de zinc. La réaction est effectuée en tampon ammoniacal avec le noir ériochrome T comme indicateur.

Le molybdène hexavalent est déterminé par gravimétrie du molybdate de plomb. La précipitation se fait par léger chauffage en présence de tampon acétique. Le solide obtenu est ensuite calciné à 500°C.

### Résultats

Les résultats des diverses analyses effectuées sur l'échantillon calciné à 500°C montrent que le rapport nickel - molybdène est toujours égal à 1. Compte tenu des conditions de précipitation, il correspond donc à la formule  $\text{NiMoO}_4$ .

En ce qui concerne le molybdate hydraté, le nombre de molécules d'eau est voisin de 1,25. Ce résultat est en bon accord avec celui de l'A.T.G.

### Spectres de diffraction X

Nous avons utilisé un générateur de rayons X SIEMENS, avec anti-cathode de cuivre. Les diagrammes de poudres sont obtenus à l'aide d'une chambre du type GUINIER équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Malgré la mauvaise cristallinité du molybdate hydraté et du sel anhydre, les spectres des échantillons présentent les raies les plus intenses et caractéristiques des diagrammes proposés respectivement pour  $\text{NiMoO}_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\varepsilon\text{NH}_3$  et  $\text{NiMoO}_4$  par F. CORBET, R. STEPHANI, J.C. MERLIN et C. EYRAUD.

## Spectre d'absorption infrarouge

### Technique expérimentale

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle 21, à double faisceau.

L'échantillon de molybdate est broyé puis mélangé à raison de 1°/∞ à du bromure de potassium avant pastillage. Le spectre est enregistré entre 4000 et 700  $\text{cm}^{-1}$ .

### Résultats

Le spectre correspondant au molybdate hydraté est représenté sur la figure 2. Nous observons, outre la présence des vibrations caractéristiques de l'eau et du groupement  $\text{NO}_3^-$ , une série de fréquences attribuées au molybdate de nickel:

- une bande à 965  $\text{cm}^{-1}$
- un massif avec deux maxima à 870 - 855  $\text{cm}^{-1}$  et 800 - 785  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre du molybdate traité à 500°C présente les mêmes bandes caractéristiques. Les pics de l'eau et groupement  $\text{NO}_3^-$  n'y apparaissent pratiquement plus.

En se référant aux travaux de G.M. CLARK et W.P. DOYLE (9) et à ceux de C.G. BARRACLOUGH, J. LEWIS et R.S. NYHOLM (10), la fréquence 965  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable aux vibrations caractéristiques des liaisons  $\text{Mo} = \text{O}$  et les deux autres maxima d'absorption situés entre 870 et 785  $\text{cm}^{-1}$  aux liaisons  $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ .

## ETUDE TEXTURALE

### Isotherme d'adsorption

L'adsorption et la désorption d'azote sur  $\text{NiMoO}_4$  sont étudiées à la température de l'azote liquide (77°K). Les mesures, effectuées à l'aide d'un appareil semi-automatique SORPTOMATIC CARLO ERBA, sont réalisées sur un échantillon préalablement dégazé à 150°C. La figure 3 représente les variations du volume adsorbé  $V_a$  en fonction du rapport  $p_a/p_0$ .  $p_0$  est la pression de saturation à partir de laquelle l'azote commence à se condenser dans

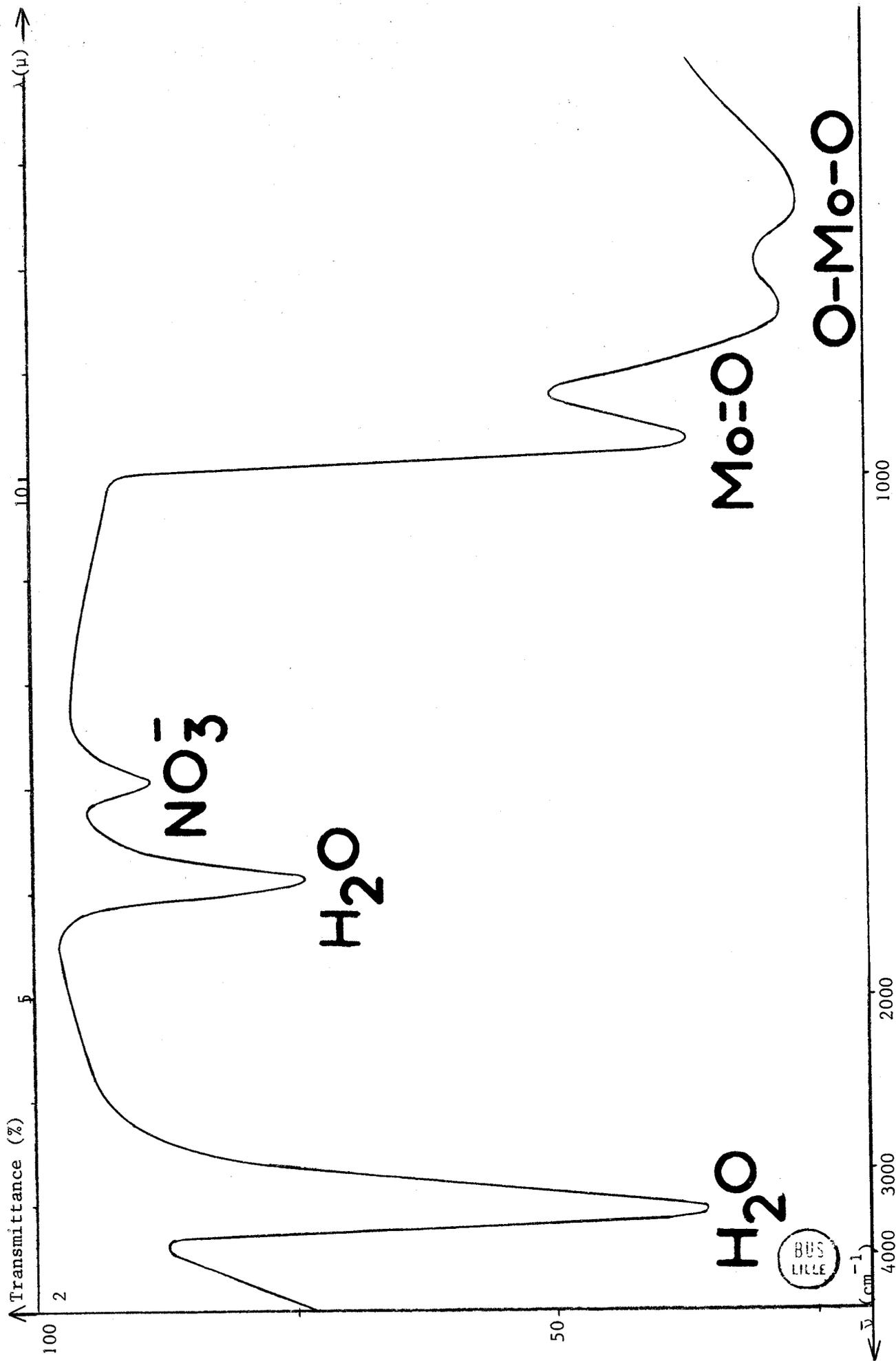


Figure 2 - Spectre I.R. de  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

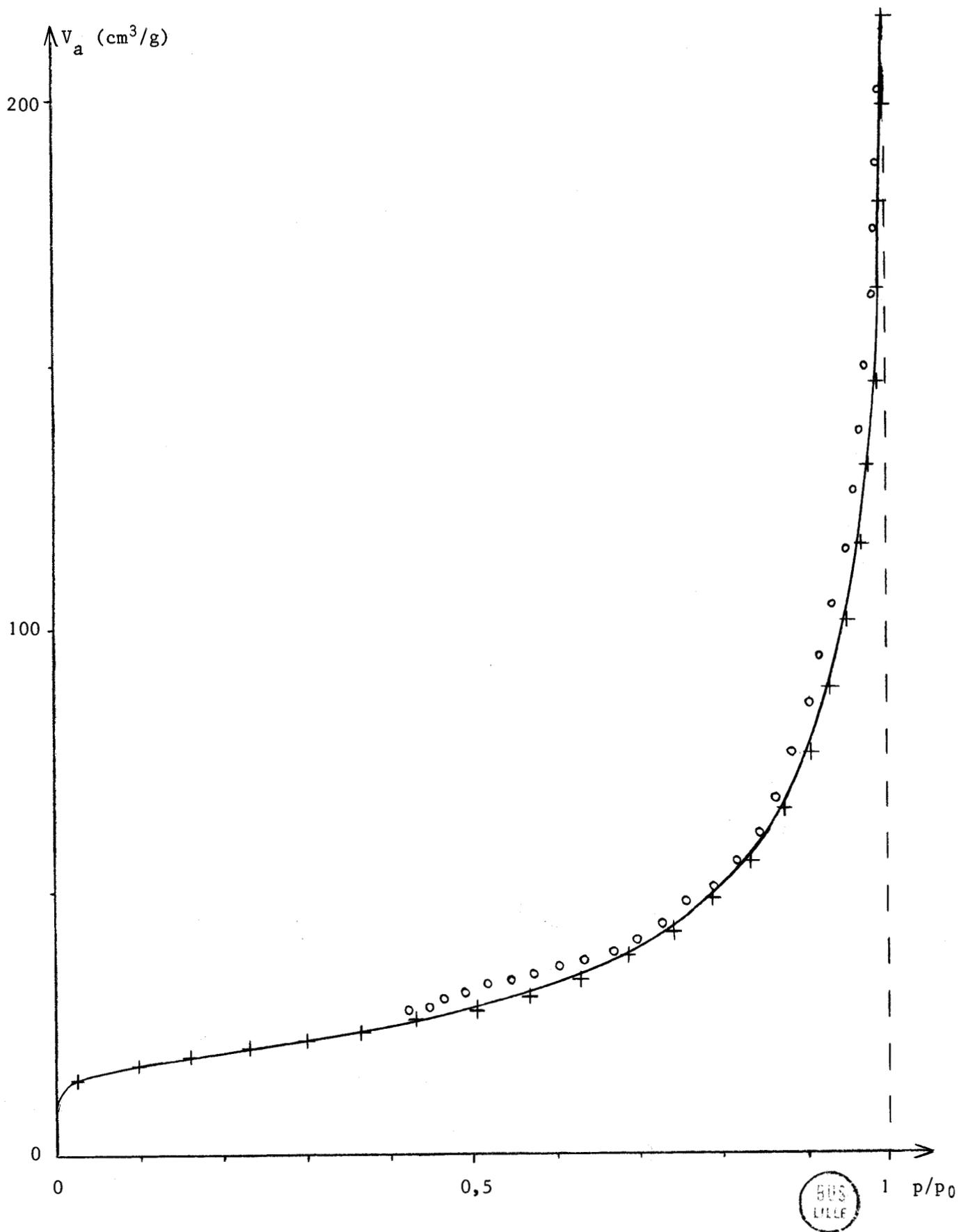


Figure 3 - Isotherme d'adsorption

l'éprouvette. La courbe est une isotherme réversible du type II suivant la classification de BRUNAUER (11).

#### Surface spécifique

La transformée linéaire de l'isotherme permet le calcul de la surface spécifique. La valeur obtenue pour le molybdate de nickel est:

$$S = 70 \text{ m}^2/\text{g}.$$

#### CONCLUSION

Le molybdate de nickel obtenu à 500°C correspond à la formule  $\text{NiMoO}_4$ . Ses propriétés structurales sont confirmées par analyse chimique, diffraction X et absorption infrarouge. Au point de vue textural, il s'agit d'un solide macroporeux possédant une surface spécifique relativement importante.



CHAPITRE II

ACTIVITE CATALYTIQUE

L'activité catalytique et le comportement du molybdate de nickel ont été étudiés en prenant comme "réaction test" l'oxydation du méthanol.

Deux méthodes ont été utilisées. L'étude au microréacteur pulsé chromatographique a permis d'optimiser les conditions opératoires de la réaction et de préciser le mécanisme réactionnel.

La technique du réacteur dynamique différentiel nous a ensuite conduit aux ordres de réaction par rapport au méthanol et à l'oxygène ainsi qu'à l'énergie d'activation de la réaction.

## A - ETUDE AU MICROREACTEUR PULSE CHROMATOGRAPHIQUE

L'activité catalytique et l'évolution du molybdate de nickel sont étudiées en fonction de la température et de la composition de la phase gazeuse.

### APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le principe de la technique mise en oeuvre est simple: un micro-réacteur est inséré dans le circuit du gaz porteur du chromatographe, entre le système d'injection du mélange réactionnel et la colonne.

#### Appareillage

Le circuit d'alimentation comprend un certain nombre de pièges (potasse, ascarite, chlorure de calcium) destinés à sécher et purifier les gaz. Les débits gazeux sont mesurés à l'aide de rotamètres préalablement étalonnés. Le méthanol est introduit dans le mélange gazeux grâce à un saturateur (12), (13). Une fraction du gaz (azote + oxygène) traverse un sursaturateur puis un thermostat saturateur dont la température est réglée au dixième de degré. La pression partielle du méthanol est ajustée en jouant sur le débit gazeux et la température du bain thermostaté. Une fuite réglable placée en amont du réacteur permet de travailler à un débit déterminé. Dans toutes nos expériences le débit total est maintenu constant.

La figure 4 représente le réacteur pulsé intégré dans le circuit d'un chromatographe BECKMAN G.C.5. Cet appareil a été aménagé pour permettre l'introduction, par l'intermédiaire d'une vanne à air comprimé, du mélange réactionnel emmagasiné dans une boucle de volume  $10 \text{ cm}^3$ . Nous avons vérifié que les matériaux constituant le réacteur sont sans influence sur la réaction. Le catalyseur est déposé sur une pastille de verre fritté puis recouvert d'un coton de verre pour éviter sa diffusion dans l'appareillage.

Le réacteur, relié au chromatographe par de fins tubes en acier inoxydable est placé dans un four thermorégulé à  $\pm 1$  degré. Un thermocouple, placé au niveau du lit catalytique, permet de déterminer la température de l'expérience avec une bonne précision.

#### Analyse chromatographique

La quantité globale de gaz introduite dans le réacteur est toujours la même. L'analyse du mélange gazeux sortant du réacteur s'effectue par une méthode différentielle à l'aide d'un détecteur à conductibilité thermique. Le problème consiste à séparer les gaz permanents ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ), les produits organiques ( $CH_3OH$ ,  $CH_2O$ ) et l'eau. Une colonne Porapak N avec des grains de dimension 100 - 120 mesh a permis la séparation des gaz permanents, de l'eau, du formaldéhyde et du méthanol. L'analyse du gaz carbonique nécessitant une programmation de température, nous avons choisi d'analyser en isotherme les trois autres composés.

Les conditions de l'analyse sont rassemblées dans le tableau suivant:

Gas vecteur: hélium	Débit: $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$ Pression d'entrée: 3,5 bars
Colonnes: Porapak N	Température: $115^\circ\text{C}$ Longueur: 2 m
Détecteur: conductibilité thermique	Température: $170^\circ\text{C}$ Courant de pont: 250 mA

Nous n'avons pas essayé de relier directement l'aire du pic, mesurée par intégration mécanique, au nombre de moles de substance introduite, d'une part parce que l'étude réalisée ne l'implique pas, d'autre part pour éviter une erreur systématique due aux volumes morts de l'appareillage. Seule la concentration en méthanol dans le mélange traversant le détecteur a pu être déterminée grâce à un étalonnage préalable.

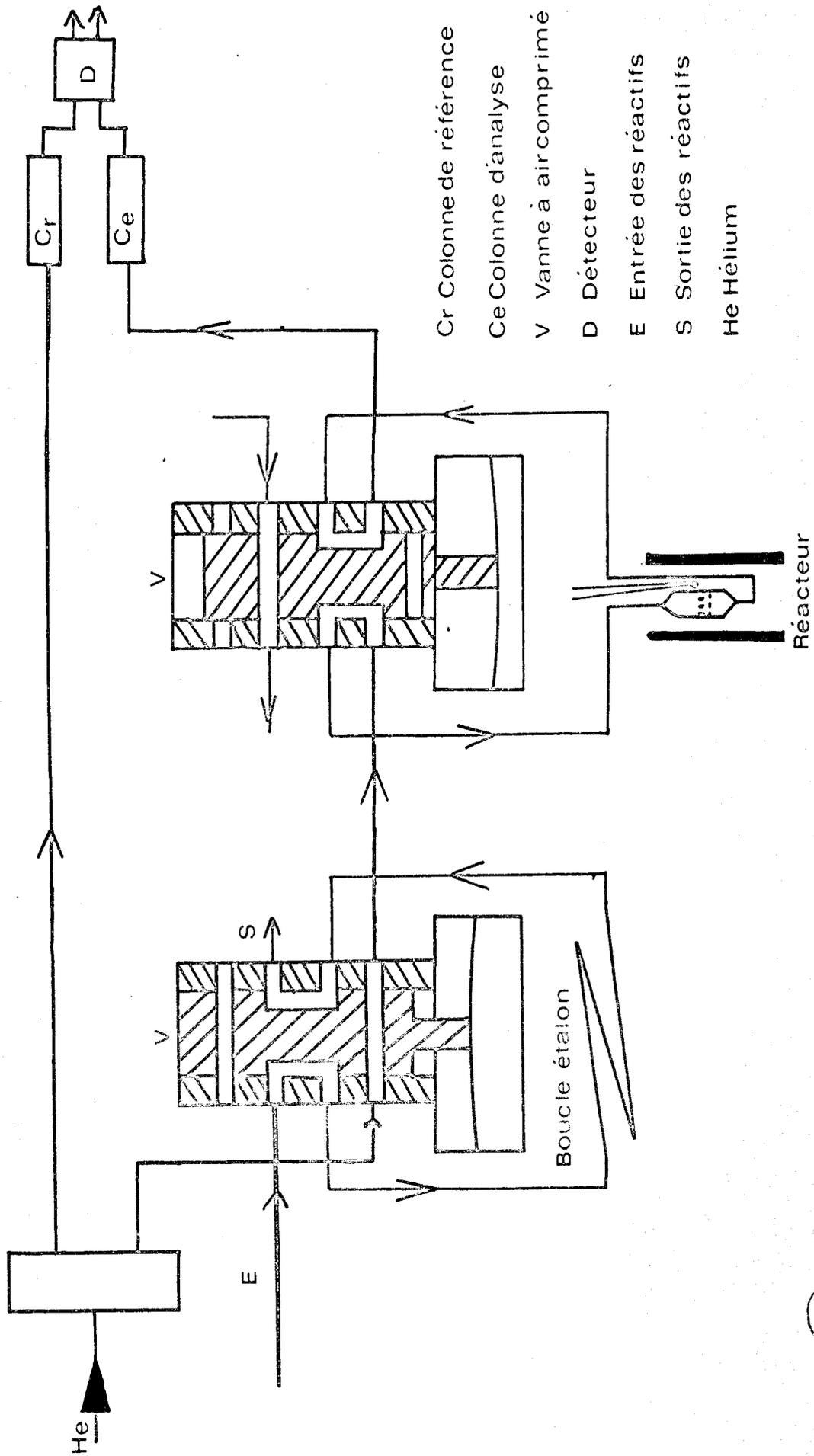


Figure 4



La précision des analyses quantitatives par chromatographie en phase gazeuse est assez controversée. Elle varie suivant les auteurs entre 0,1 et 5%. Elle est surtout fonction de la mesure des aires des pics et des variations des conditions opératoires au cours des analyses. Il faut y adjoindre les erreurs dues aux variations des différents débits et aux légères fluctuations de la température du lit catalytique. L'expérience nous a conduit à admettre une incertitude relative inférieure à 5%.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les deux principaux paramètres de la réaction étudiée sont la température et la concentration en méthanol. Le taux de conversion n'étant pas modifié lorsque le pourcentage d'oxygène passe de 10 à 20%, les pressions partielles en azote et en oxygène ont été maintenues telles que la composition du mélange soit voisine de celle de l'air. Chaque test est répété jusqu'à obtention de résultats reproductibles en analyse chromatographique.

### Réaction thermique

Une étude préliminaire du comportement du mélange gazeux ( $N_2 + O_2 + CH_3OH$ ) en l'absence de catalyseur a été effectuée pour des concentrations en méthanol de 1,5% et 2,5% en fonction de la température du réacteur.

L'oxydation du méthanol débute dès 220°C. Au dessus de 300°C, le taux de conversion  $\tau_{th}$  croît rapidement avec la température du réacteur (Fig. 5 a). En outre, pour une température donnée,  $\tau_{th}$  est indépendant du pourcentage en méthanol dans le mélange initial.

La production en formaldéhyde et en eau augmente de manière identique avec la température. A température donnée, les quantités de  $CH_2O$  et  $H_2O$  sont proportionnelles à la concentration du méthanol dans le mélange réactionnel. (Fig. 6 a et 7 a).

### Comportement du catalyseur en fonction de la température

#### Masse de catalyseur

Nous avons étudié les variations du taux de conversion en fonction de la masse de catalyseur pour une concentration en méthanol constante (2,5%) et à température fixe (308°C). La figure 8 représente la variation du taux

corrigé:

$$\tau' = \tau - \tau_{th}$$

c'est à dire la différence entre le taux de conversion global et le taux de réaction purement thermique.  $\tau'$  varie linéairement avec la quantité de catalyseur pour des masses de solide inférieures à 45 mg. Par la suite, afin d'éviter tout phénomène de diffusion au sein du lit catalytique, tous les essais seront réalisés avec 40 mg de molybdate de nickel.

#### Taux de conversion

40 mg de catalyseur neuf sont introduits dans le réacteur avant chaque expérience. Les courbes b et c de la figure 5 montrent les variations de  $\tau$  et  $\tau'$  en fonction de la température pour une concentration de 1,5% de méthanol dans le mélange initial. Les valeurs de  $\tau$  et  $\tau'$  ne sont pas modifiées lorsqu'on introduit 2,5% de méthanol dans le mélange réactionnel. Le taux de conversion corrigé reste constant à partir de 330°C.

#### Sélectivité

Les produits de la réaction sont le formaldéhyde, l'eau et le gaz carbonique. Nous avons étudié l'influence de la température sur les rendements en formaldéhyde et en eau pour une composition fixe de la phase gazeuse (2,5% en méthanol).

L'évolution des quantités de formaldéhyde, représentée sur la figure 6b, montre que le rendement passe par un maximum aux environs de 370°C puis diminue brusquement à partir de 390°C et devient inférieur à celui de la réaction thermique. Le rendement corrigé (courbe 6 c) devient alors négatif.

La figure 7 (courbes b et c) représente, dans les mêmes conditions opératoires, les variations de la quantité d'eau. Le rendement augmente constamment en fonction de la température mais sa croissance est plus rapide à partir de 370°C.

Ces résultats peuvent être interprétés comme une oxydation du méthanol en gaz carbonique sur le catalyseur aux températures élevées. Cette hypothèse a été vérifiée lors de l'étude de l'évolution de la réaction en fonction du temps de travail du catalyseur.

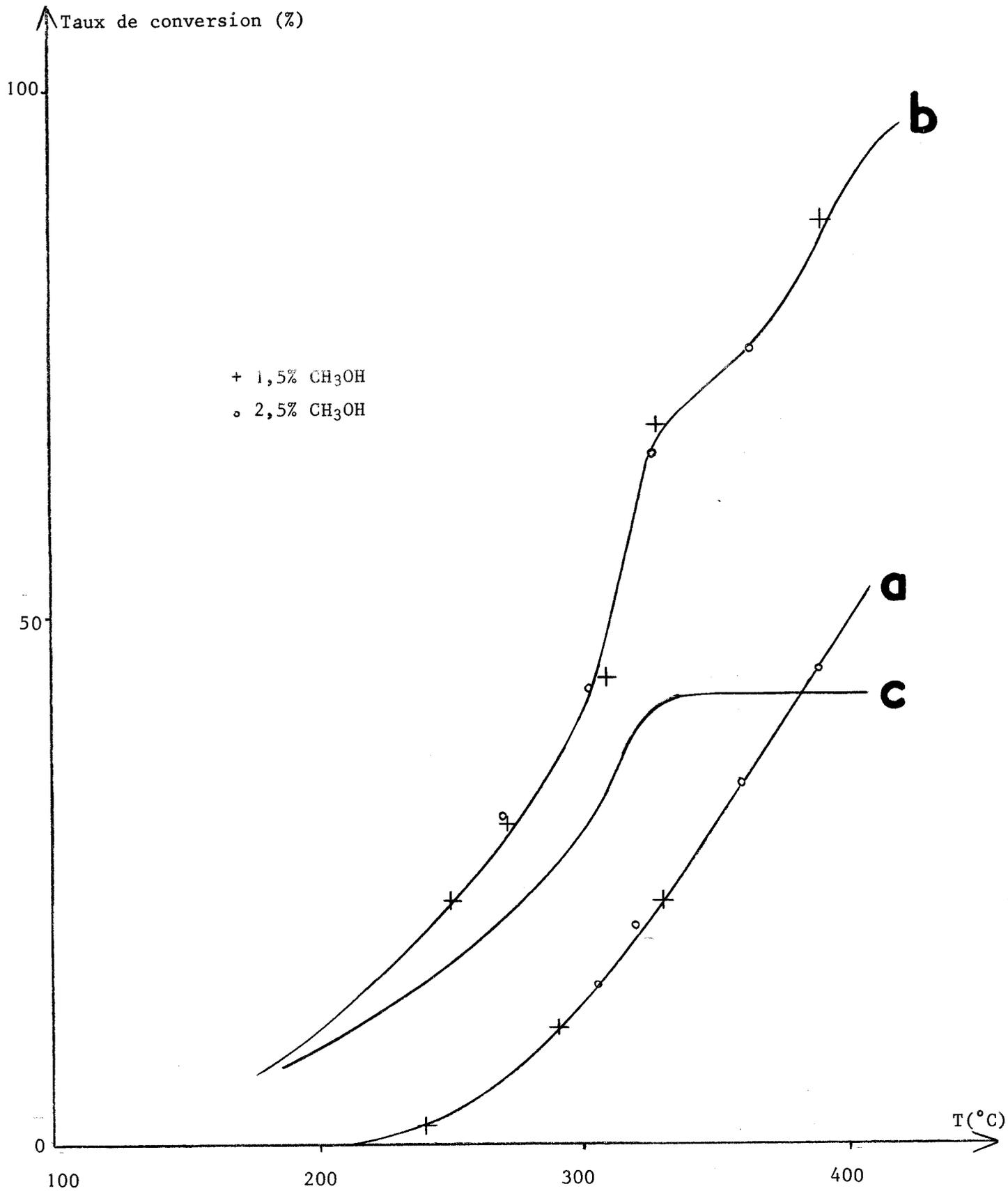


Figure 5 - Taux de conversion. Influence de la température

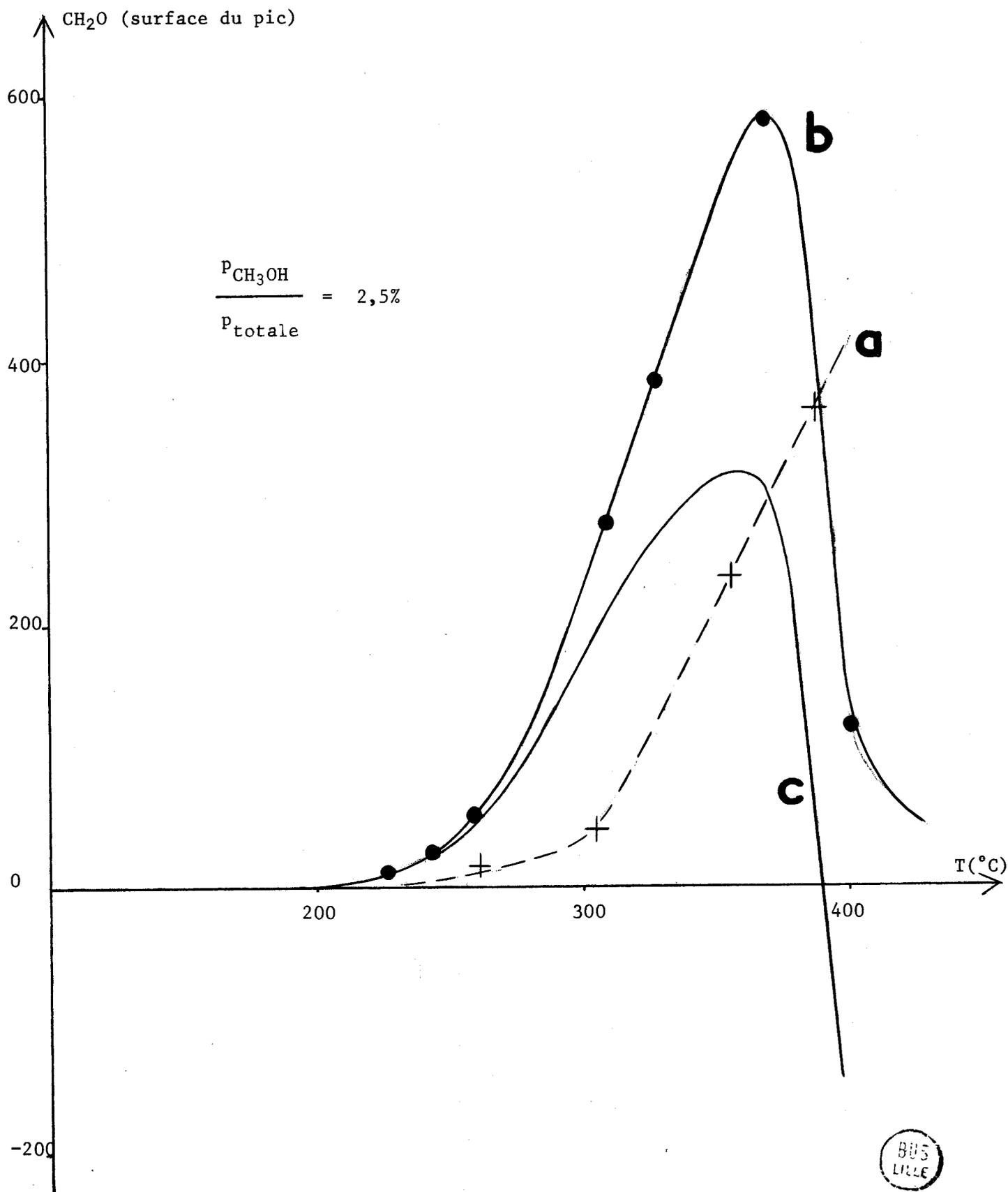


Figure 6 - Rendement en formaldéhyde. Influence de la température



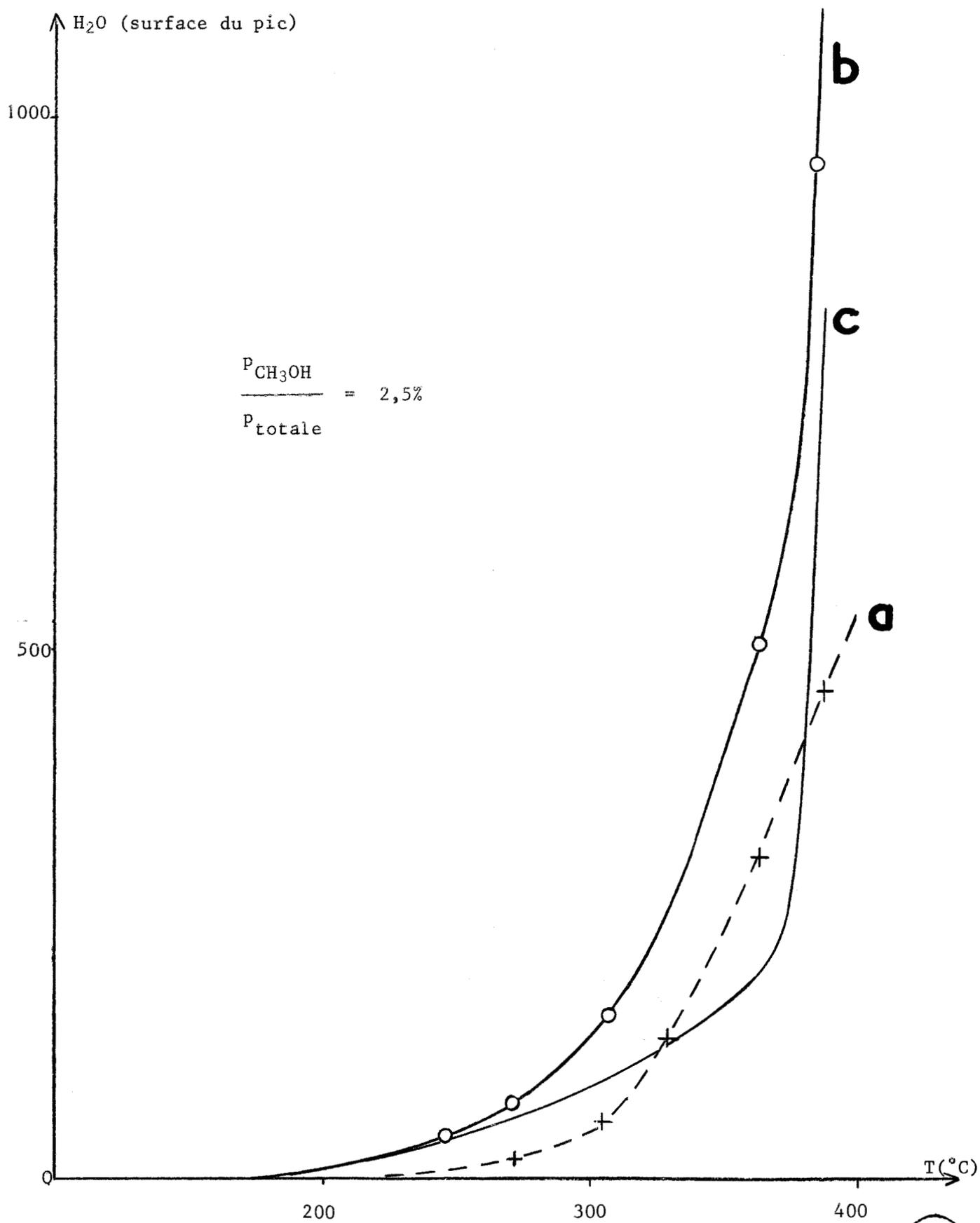


Figure 7 - Rendement en eau. Influence de la température



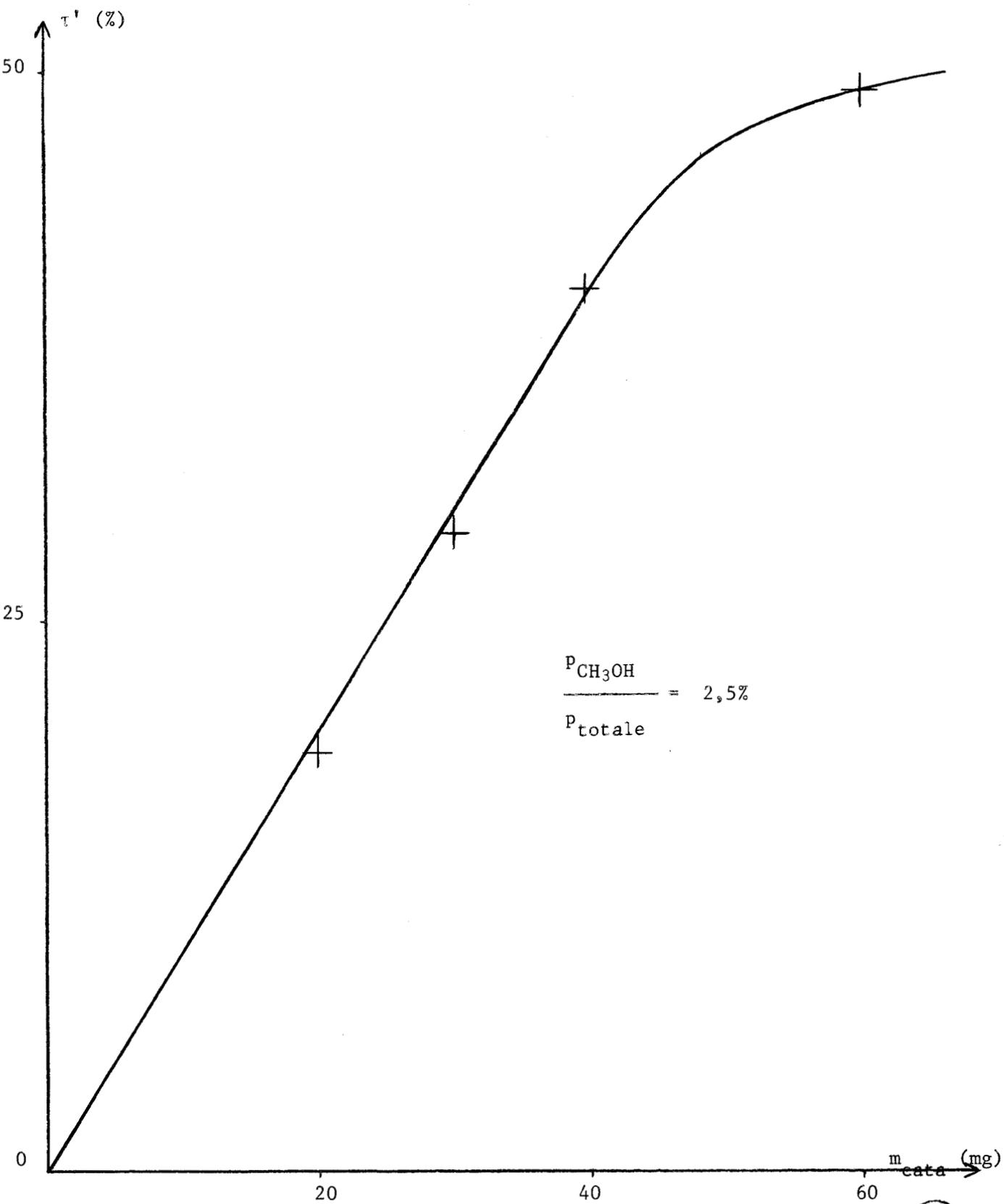


Figure 8 - Taux de conversion. Influence de la masse de catalyseur



### Evolution de la réaction

Le taux de conversion et les rendements en formaldéhyde et en eau ont été étudiés, à température fixe, en fonction du nombre d'injections de mélange réactionnel (2,5% en méthanol).

A 330°C (Fig. 9), le taux de conversion augmente et ne se stabilise qu'à la septième injection; il en est de même pour les quantités d'eau et de formaldéhyde. Ce phénomène est attribuable à la labilisation d'un type de liaison molybdène - oxygène du catalyseur par réduction partielle puis réoxydation. Il sera confirmé lors de l'étude infrarouge.

Le catalyseur est ensuite testé dans les mêmes conditions mais à une température de 400°C (Fig. 10). Le taux de conversion croît toujours avec la température mais plus rapidement qu'à 330°C. Par contre, la quantité de formaldéhyde diminue brusquement dès la troisième injection alors que l'intensité du pic de l'eau augmente. La réaction se stabilise comme précédemment à la septième injection. Ceci montre bien que la réaction d'oxydation du méthanol en gaz carbonique est d'autant plus importante que le catalyseur est plus fortement réduit. Ce phénomène a déjà été observé sur MoO<sub>3</sub> (14). Il faut, pour l'interpréter, admettre que les atomes d'oxygène du réseau sont plus actifs que ceux de la surface.

Tout ceci laisse, bien sûr, supposer que les oxygènes du solide participent à la réaction. Ce processus a été mis en évidence par injections d'un mélange d'azote et de méthanol à 330°C sur le catalyseur neuf. La figure 11 montre que le taux de conversion reste relativement important même après sept injections. Le molybdate de nickel est donc capable d'oxyder le méthanol même en l'absence d'oxygène dans la phase gazeuse.

### Influence de la concentration en méthanol

Nous avons choisi de travailler à 350°C, température à laquelle la réaction catalytique possède le meilleur rendement. Lorsque le pourcentage de méthanol dans l'air varie entre 0,7 et 3,2%, le taux de conversion décroît faiblement puis demeure constant à partir de 1,5% (Figure 12). Cependant les mesures correspondant à 0,7 et 1% de méthanol nécessitent un faible débit gazeux dans le saturateur. Les moindres fluctuations de débit deviennent alors importantes et conduisent à des incertitudes relatives assez grandes pour les points correspondants. Il est d'ailleurs logique de penser

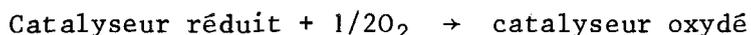
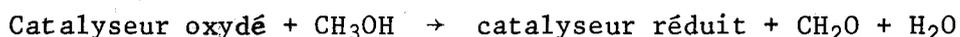
que la concentration en méthanol est sans influence sur le taux de conversion car le mélange réactionnel renferme toujours un gros excès d'oxygène.

### CONCLUSION

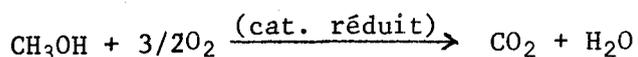
Les conditions optimales de l'oxydation du méthanol sur le molybdate de nickel ont été déterminées par la technique du microréacteur pulsé chromatographique.

Le rendement et la sélectivité sont maxima pour une température voisine de 350°C, quelle que soit la composition du mélange réactionnel.

L'identité des résultats obtenus par microinjections de mélange N<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>OH ou N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>OH sur un catalyseur "neuf" montre la participation des oxygènes du solide catalytique au processus réactionnel. Il semble que nous soyons en présence d'un mécanisme du type MARS et VAN KREVELEN (29):



La sélectivité du catalyseur diminue considérablement au delà de 370°C; ce phénomène est attribué à la réaction:



Donc, au delà de 370°C, l'adsorption de méthanol a pour effet de créer sur le catalyseur des centres actifs à degré de réduction important. Cette trop grande réduction nuit à sa sélectivité. Ces résultats sont en accord avec les travaux de BLANCHARD et Coll. (15) sur l'échange isotopique de l'oxygène par les oxydes mixtes.

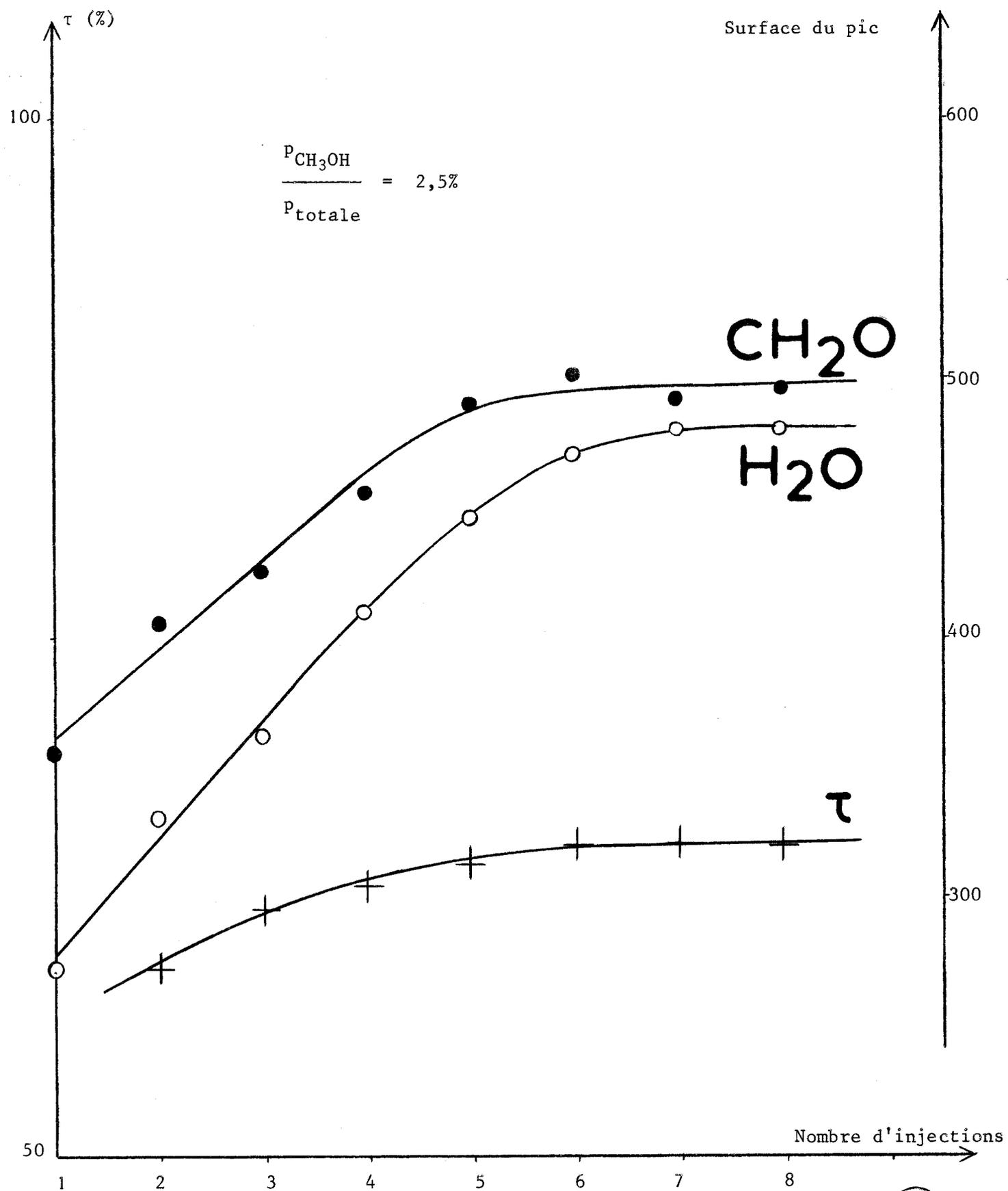


Figure 9 - Evolution de la réaction à 330°C



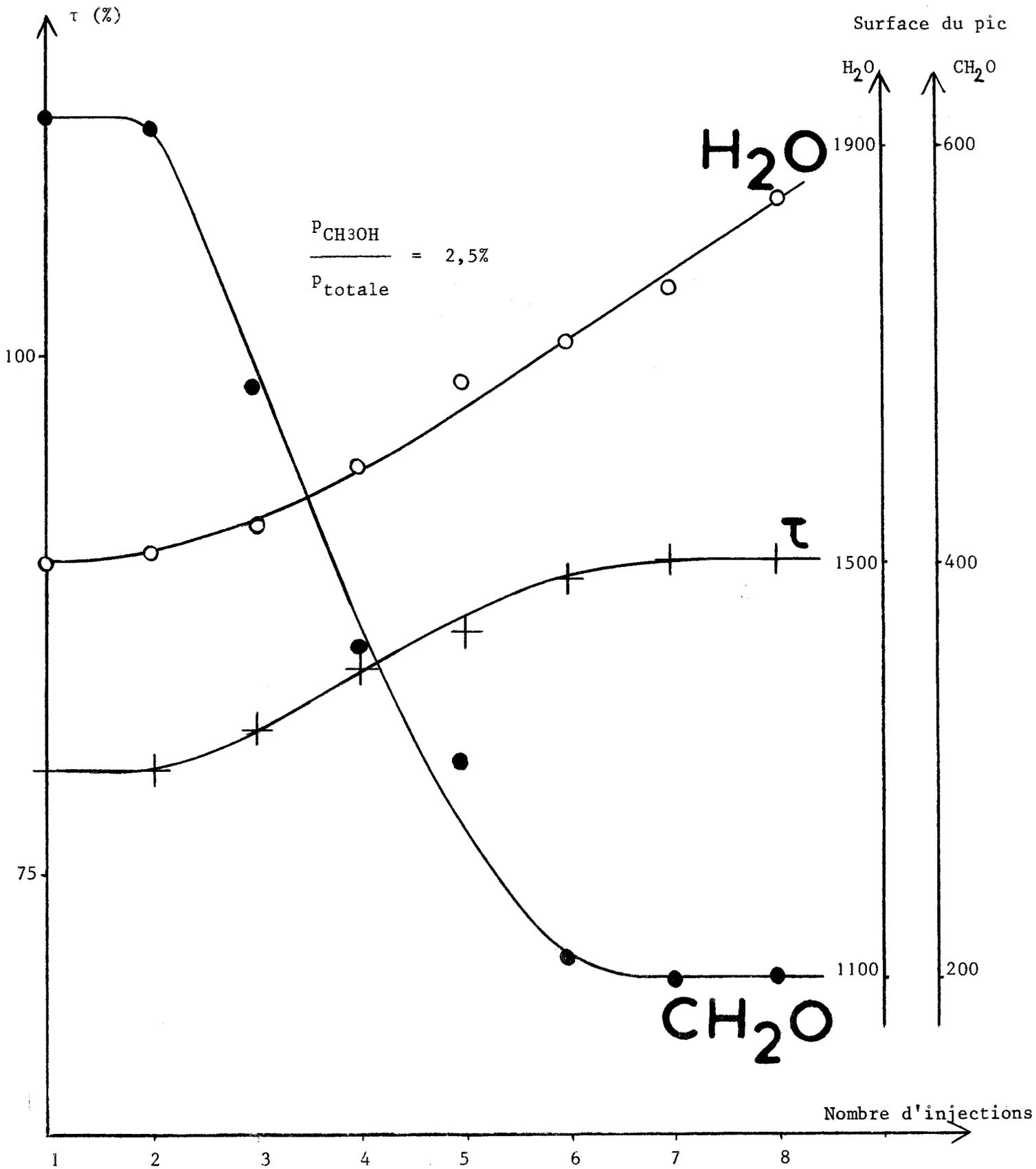


Figure 10 - Evolution de la réaction à 400°C



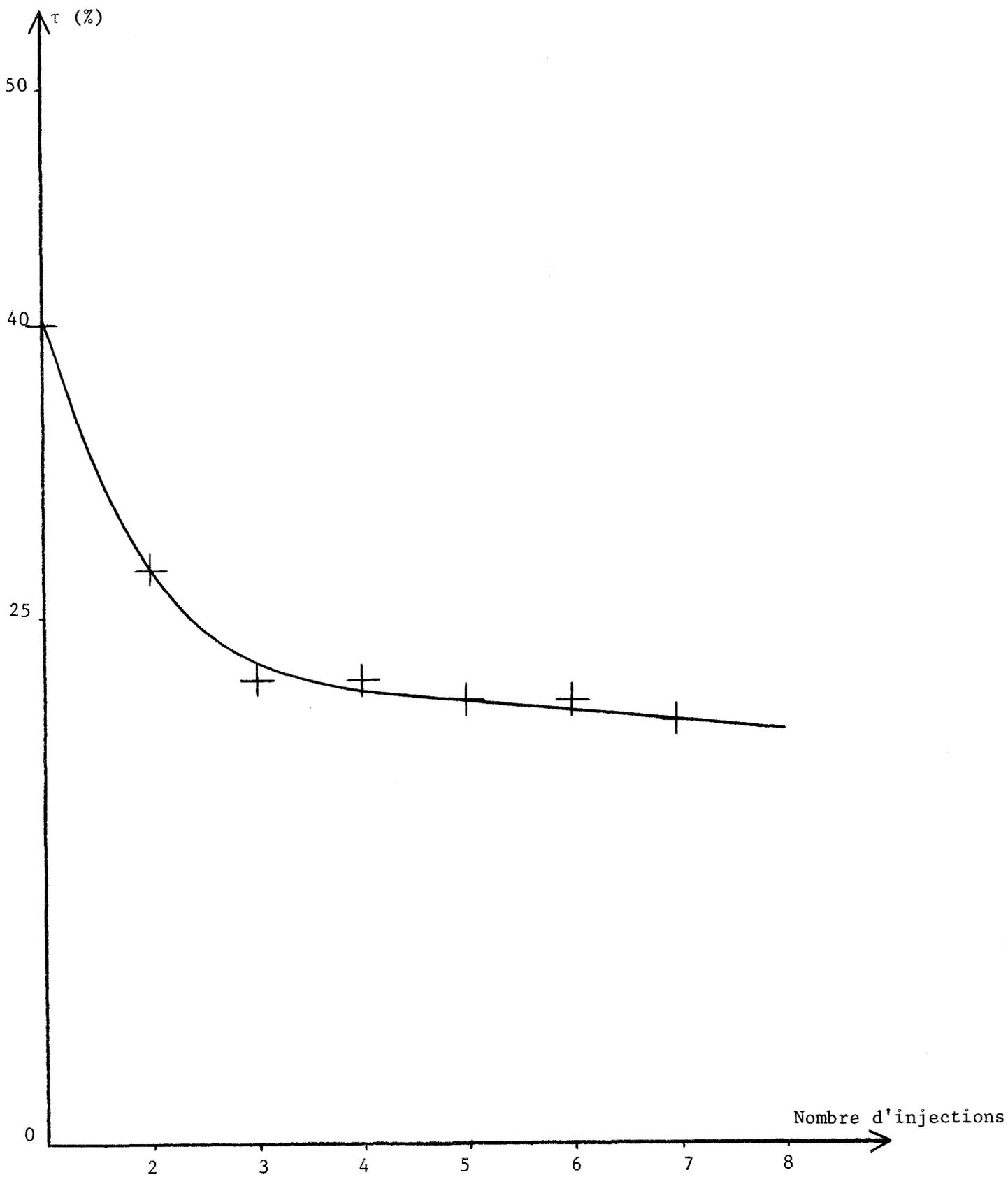


Figure 11 - Evolution du taux de conversion en absence d'oxygène



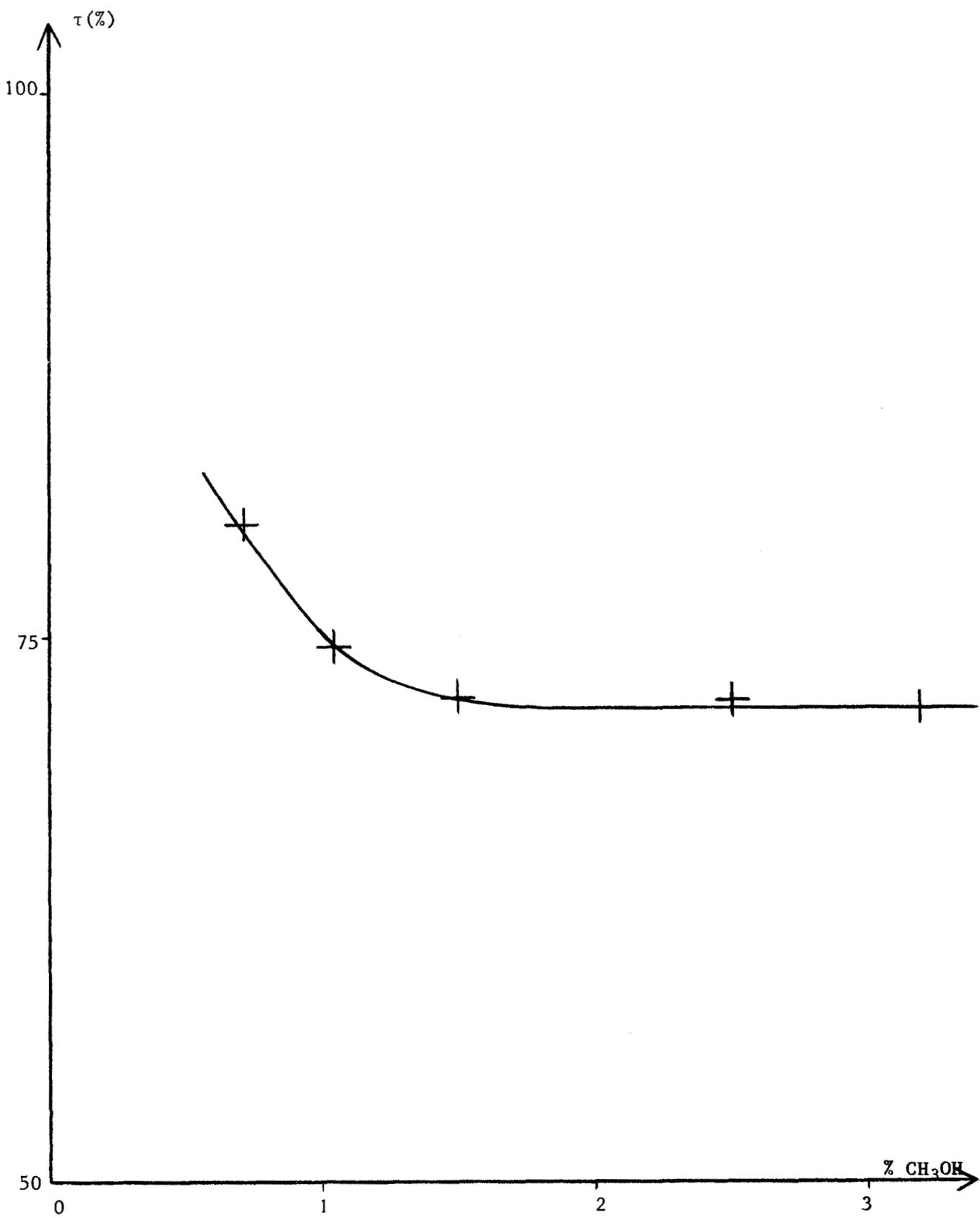


Figure 12 - Taux de conversion. Influence du pourcentage de  $\text{CH}_3\text{OH}$



## B - ETUDE AU REACTEUR DYNAMIQUE DIFFERENTIEL

Toute réaction catalytique hétérogène peut se décomposer en cinq étapes:

- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur
- Adsorption sur la surface d'un ou plusieurs réactifs
- Réaction chimique des espèces chimisorbées entre elles ou avec un des composants de la phase gazeuse
- Désorption des produits de la réaction
- Diffusion de ces produits de la surface

Nous nous intéressons dans cette étude uniquement aux processus de surface. Il est donc nécessaire de se placer dans des conditions telles que l'influence de la diffusion des réactifs ou des produits soit négligeable. Seuls les processus d'adsorption, de réaction entre espèces chimisorbées et de désorption agissent alors sur la vitesse de réaction.

### APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### Appareillage

Le circuit d'alimentation des gaz est identique à celui précédemment décrit dans la technique du microréacteur pulsé chromatographique. Cependant l'installation est complétée par un système de préchauffage du mélange gazeux afin de minimiser la différence de température entre le solide et le courant gazeux.

Le microréacteur catalytique est du type SWAB (16). Nous avons néanmoins apporté quelques modifications (Fig. 13). Il comporte à l'entrée une partie spiralée qui permet une meilleure homogénéisation de la température du flux gazeux. Le catalyseur "neuf" finement broyé est déposé sur un verre fritté. Le chauffage du réacteur est assuré par un four SETARAM équipé d'une régulation R T 3000. Un thermocouple, situé au niveau du lit catalytique, permet une mesure précise de la température d'expérience.

## Conditions expérimentales

### Echantillon

Une masse de 20 mg de catalyseur "neuf" est utilisée pour chaque test. L'épaisseur du lit catalytique est très faible (quelques dixièmes de mm); la vitesse de diffusion des gaz est ainsi accrue.

### Analyse

Les gaz sortant du réacteur sont piégés par barbotage dans une solution bisulfite pendant une heure. Chaque test est effectué au moins deux fois. Le méthanol ne modifie pas l'analyse du formaldéhyde. L'excès de bisulfite est dosé en retour par l'iode et le thiosulfate. Par comparaison avec un essai témoin, on détermine la quantité de bisulfite fixé par le formaldéhyde. Nous avons opté pour cette méthode car la technique chromatographique est peu précise, compte tenu du faible taux de transformation choisi (< 3%).

### Choix des paramètres expérimentaux

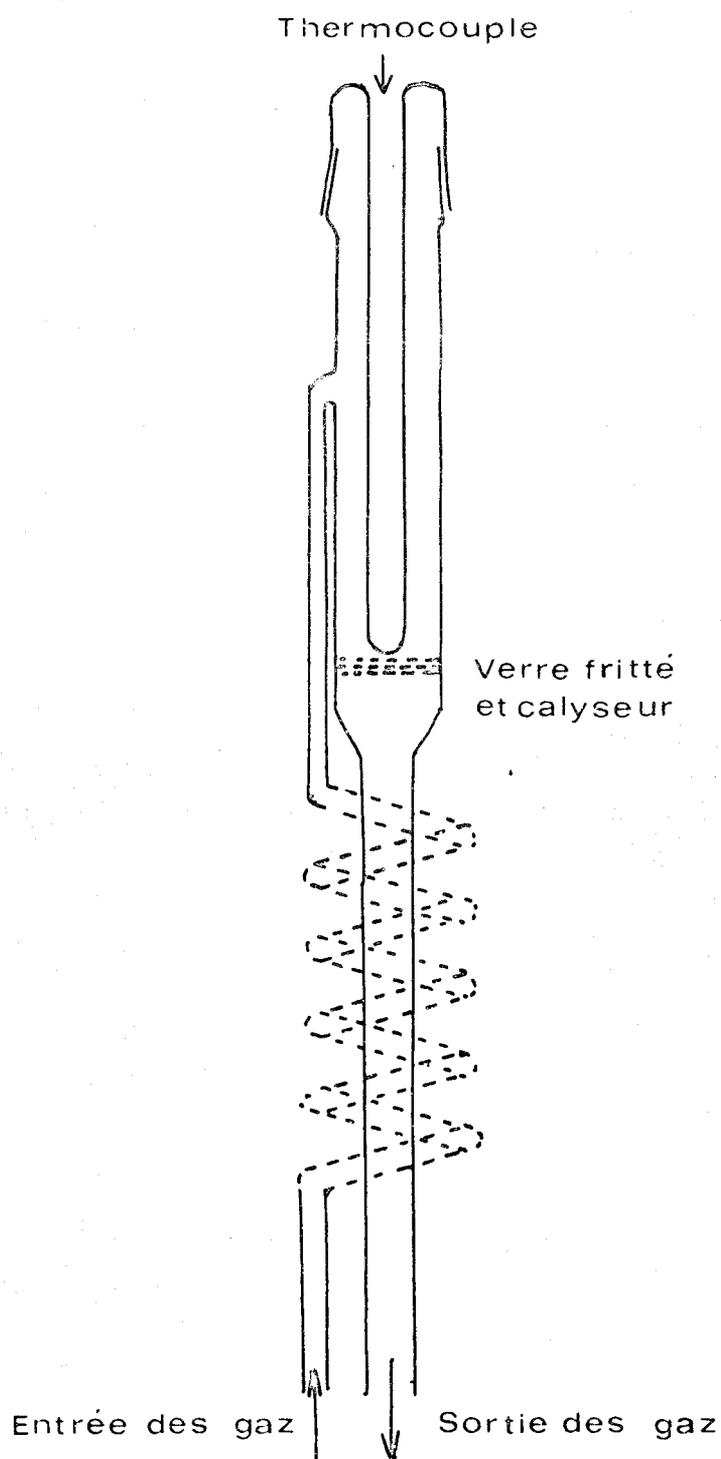
Le débit total de mélange gazeux traversant le réacteur reste toujours supérieur à  $150 \text{ cm}^3/\text{mn}$ . Nous avons déjà constaté l'absence d'effet diffusionnel dans ces conditions opératoires (30).

Tous les tests ont été effectués dans un domaine de température compris entre  $285^\circ\text{C}$  et  $340^\circ\text{C}$ . Nous avons contrôlé par chromatographie que le taux de conversion reste toujours très faible et voisin de 2%. Nous avons en outre vérifié l'absence de réaction thermique dans les conditions expérimentales choisies.

## RESULTATS

### Etude des ordres de réaction

Dans toute cette étude, le débit total du mélange gazeux reste voisin de  $180 \text{ cm}^3/\text{mn}$ , la pression totale est égale à la pression atmosphérique et la température du réacteur est maintenue à  $320^\circ\text{C}$ .



Microréacteur dynamique différentiel

Figure 13



Ordre par rapport à l'oxygène

La pression partielle de méthanol est fixée à 23 Torr, celle de l'oxygène varie entre 20 et 140 Torr. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant:

P <sub>oxygène</sub> (Torr)	20	45	60	80	140
Nbre de moles de CH <sub>2</sub> O formé (h <sup>-1</sup> g <sub>cata.</sub> <sup>-1</sup> . 10 <sup>3</sup> )	3,9	4,3	4,0	4,2	4,2

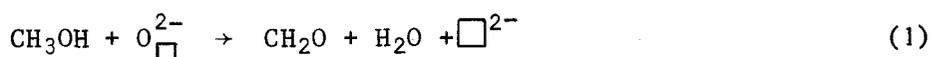
Les variations de la pression partielle d'oxygène semblent sans influence sur l'activité catalytique. En effet, les légères fluctuations observées pour les basses pressions d'oxygène sont principalement dues à l'instabilité des faibles débits.

Ordre par rapport au méthanol

La pression partielle de l'oxygène est maintenue à 140 Torr; celle du méthanol varie entre 9 et 32 torr. Dans ces conditions, la composition du gaz reste voisine de celle d'un mélange air - méthanol dans lequel le pourcentage en méthanol est compris entre 1,2 et 4,2.

La figure 14 représente les variations du nombre de moles de formaldéhyde formé en fonction de P<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>. L'étude au microréacteur pulsé chromatographique nous a conduit à admettre le mécanisme proposé par MARS et VAN KREVELEN (29):

- Oxydation du méthanol par le catalyseur oxydé:



où  $\square$  désigne une lacune dans le réseau anionique superficiel

- Réoxydation du catalyseur par l'oxygène de la phase gazeuse:



Soient  $V_1$  et  $V_2$  les vitesses respectives des deux réactions:

$$V_1 = k_1 p_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha |O^{2-}|$$

$$V_2 = k_2 p_{O_2}^\beta |\square^{2-}|$$

Les conditions de l'état stationnaire s'écrivent:

$$|O^{2-}| + |\square^{2-}| = \text{Cte} = C$$

$$V_1 = V_2 = V$$

Ceci nous conduit à l'équation:

$$V = \frac{p_{O_2}^\beta p_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha}{a p_{O_2}^\beta + b p_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha}$$

avec

$$a = \frac{1}{Ck_1} \quad \text{et} \quad b = \frac{1}{Ck_2}$$

Cette équation peut encore s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{V} = \frac{a}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha} + \frac{b}{p_{O_2}^\beta}$$

Expérimentalement nous avons trouvé que la vitesse ne dépend pas de la pression d'oxygène, ce qui impose:

$$\beta = 0$$

De plus, la courbe  $1/V = f(1/p_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha)$  est une droite (Fig. 15). La valeur de  $\alpha$  est donc voisine de 1. L'hypothèse d'un mécanisme rédox. semble bien vérifiée.

#### Energie apparente d'activation

Nous avons étudié l'influence de la température sur la production en formaldéhyde pour une composition fixe de la phase gazeuse ( $p_{O_2} = 140$  Torr et  $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 23$  Torr) dans le domaine 285 - 345°C. La droite  $\log V = f(1/T)$ ,

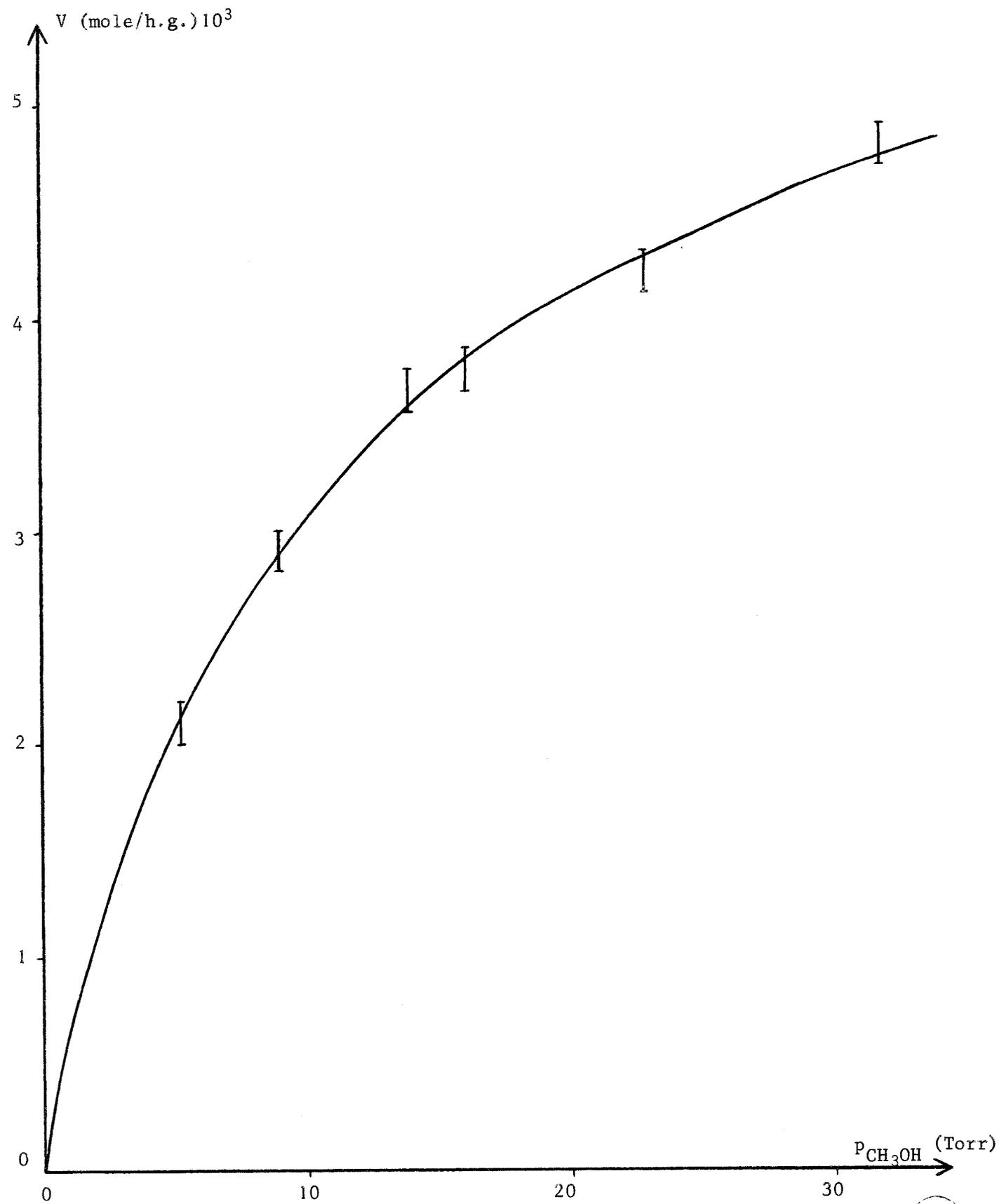


Figure 14 - Vitesse de réaction. Influence de la pression partielle de  $\text{CH}_3\text{OH}$

805  
LILLE

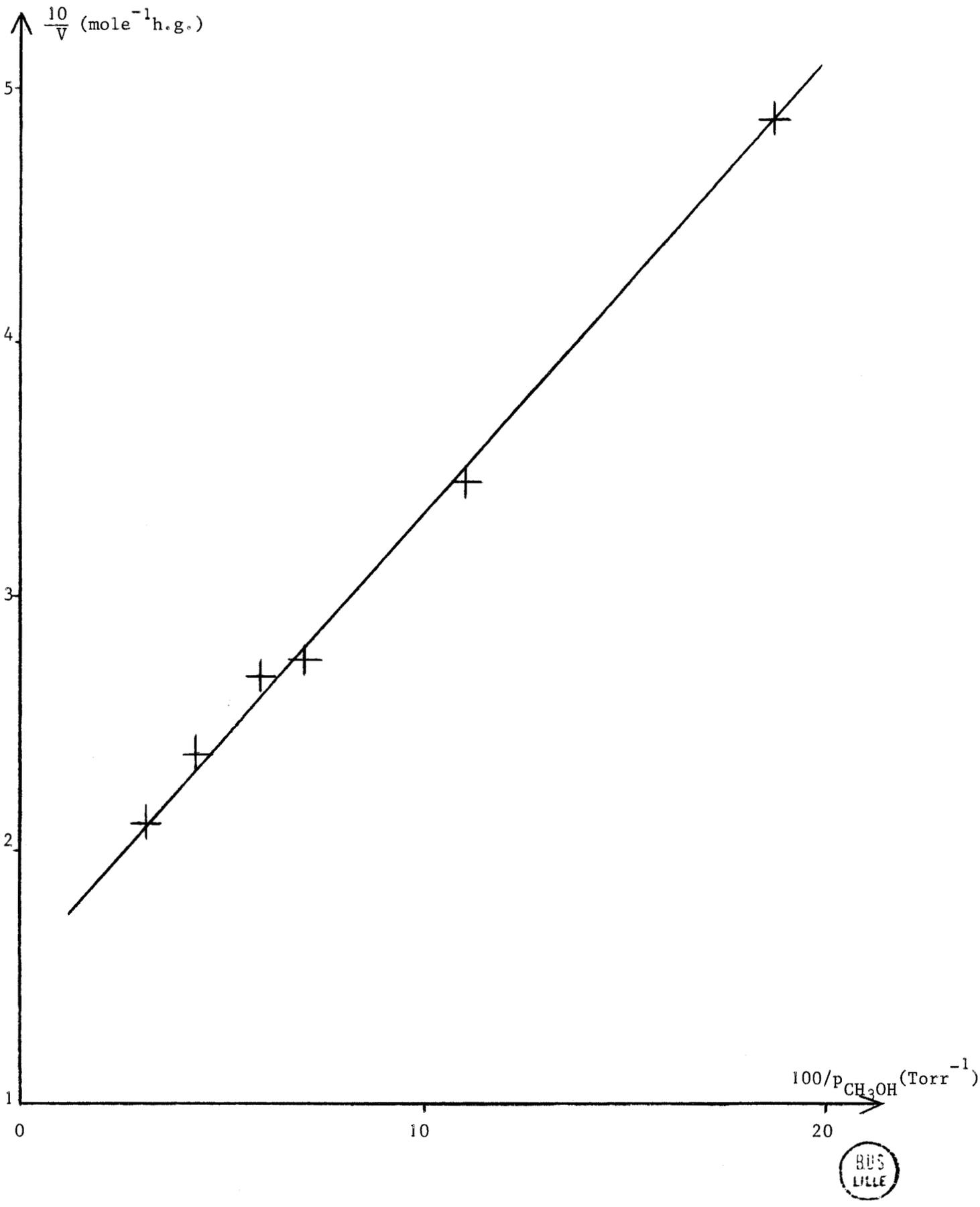


Figure 15 - Vérification du mécanisme de MARS et VAN KREVELEN

BUS  
LILLE

représentée sur la figure 16, permet de déterminer l'énergie apparente d'activation par rapport au formaldéhyde:

$$E = 33 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

### CONCLUSION

L'étude effectuée au réacteur dynamique différentiel a permis de confirmer l'hypothèse du mécanisme rédox. pour l'oxydation du méthanol sur  $\text{NiMoO}_4$ .

Le tableau ci-dessous rassemble les principaux résultats obtenus:

T(°C)	P <sub>totale</sub> (atm)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (Torr)	P <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (Torr)	Ordres de réaction		Energie d'activation (kcal/mole)
				O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
320	1	20-140	23	0	~1	33 ± 1
320	1	140	9-32			
285-345	1	140	23			

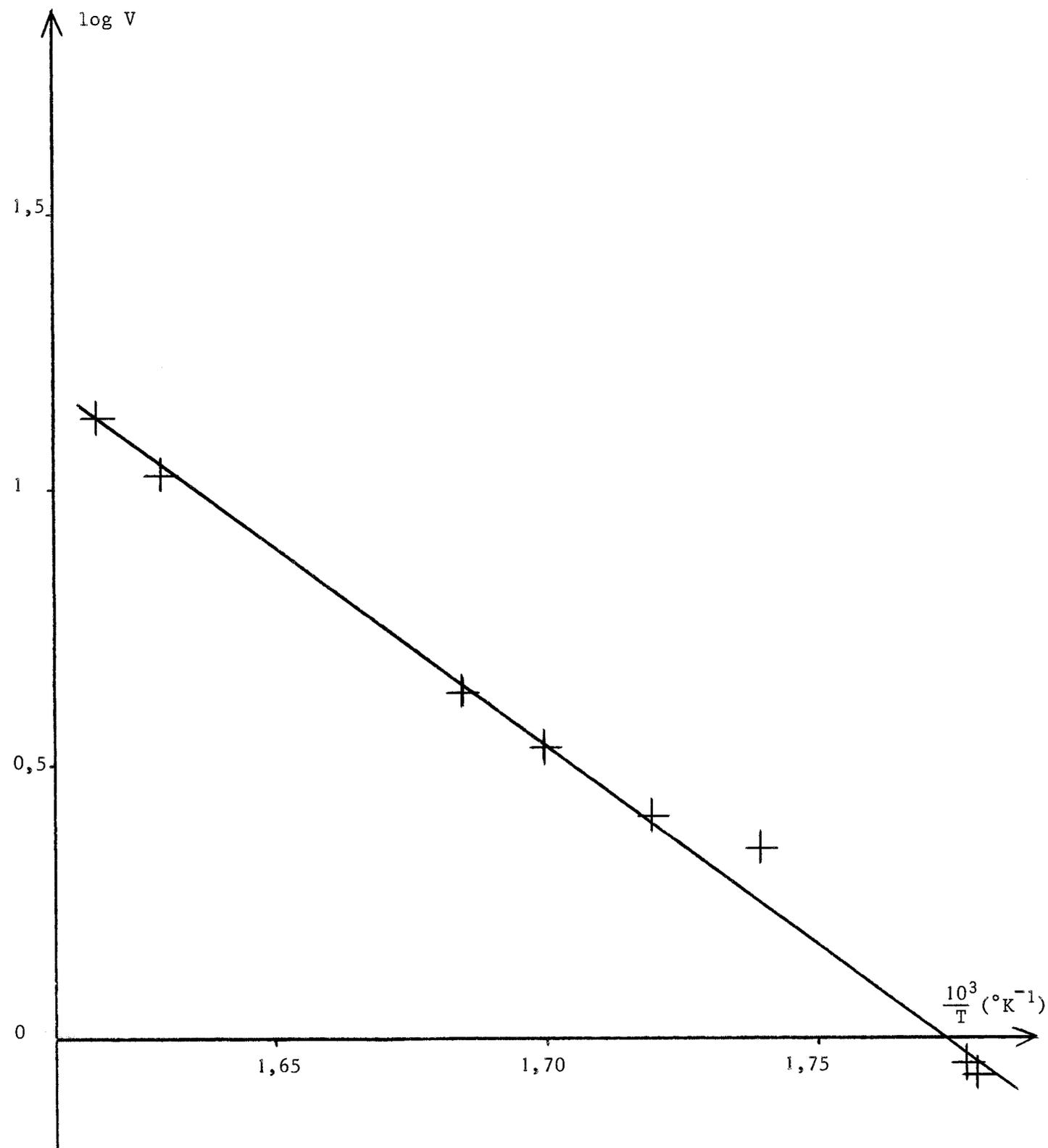


Figure 16 - Droite d'ARRHENIUS



CHAPITRE III

INTERACTION AVEC LES GAZ PARTENAIRES

L'interaction de l'oxygène et du méthanol avec le molybdate de nickel a été étudiée par conductivité électrique. Différents paramètres sont susceptibles de modifier la conductivité d'un semi-conducteur (température, irradiation, impuretés....). La chimisorption d'une particule sur la surface d'un solide joue ce rôle d'impureté capable de capter ou de céder des charges positives ou négatives.

MORRISON (17) a montré, lors d'une étude sur ZnO, que la conductivité dépend essentiellement de la surface du solide lorsque le rapport surface spécifique/volume est grand ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). Les variations de la résistance de l'échantillon sont alors en relation avec la chimisorption de particules sur le solide.

## MONTAGE EXPERIMENTAL

### Production et mesure du vide

Le groupe de pompage comprend une pompe à palettes à deux étages et une pompe secondaire à diffusion de mercure. Une réserve de vide, située entre les deux pompes, évite le fonctionnement en continu de la pompe primaire.

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.

Différents pièges à azote liquide sont placés dans le circuit pour condenser les vapeurs de mercure provenant de la pompe secondaire et des manomètres.

### Introduction des gaz

Le système d'alimentation des gaz est constitué d'une rampe reliée à la fois au groupe de pompage et à la cellule. Cette rampe est munie de réserves de gaz et d'un ballon dans lequel est vaporisé le méthanol. Un système de vannes permet l'introduction de faibles quantités de gaz dans l'appareillage. Le volume de l'installation est très grand par rapport au volume chauffé; les fluctuations de pression dans la cellule sont donc facilement absorbées et peuvent être négligées.

### Cellule de conductivité

Une cellule du type B. ARGHIROPOULOS (18) a été réalisée en verre pyrex (Fig. 17). Elle est conçue pour mesurer les variations de conductivité électrique d'une poudre.

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 lavage (b) par un fil d'acier, coulisse dans le guide (c) et vient appuyer sur le piston. Un couple platine - platine rhodié est soudé sur l'électrode; les deux fils, protégés à l'intérieur du piston par une gaine de silice (f) sortent de la cellule par les deux tubes latéraux (g). L'étanchéité de la cellule est assurée en remplissant ces deux tubes avec une colle-polymère extrêmement dense. Le piston (e) peut coulisser dans le guide (h).

L'électrode inférieure (d'), identique à la précédente, est supportée par un tube (i) introduit dans le guide (j) de diamètre légèrement supérieur. L'ensemble forme une petite cavité (k) destinée à recevoir la poudre à étudier qui sera comprimée entre les deux électrodes. Un second thermocouple est soudé sur l'électrode inférieure; les deux fils, protégés par une gaine de silice (f') sortent par les deux tubes (g').

Un tube d'arrivée (l) relié à la réserve de gaz permet l'introduction de gaz frais au voisinage de la poudre.

Les guides (h) et (j) ainsi que les tubes (e) et (i) sont percés de trous d'évacuation.

#### Régulation et mesure de la température

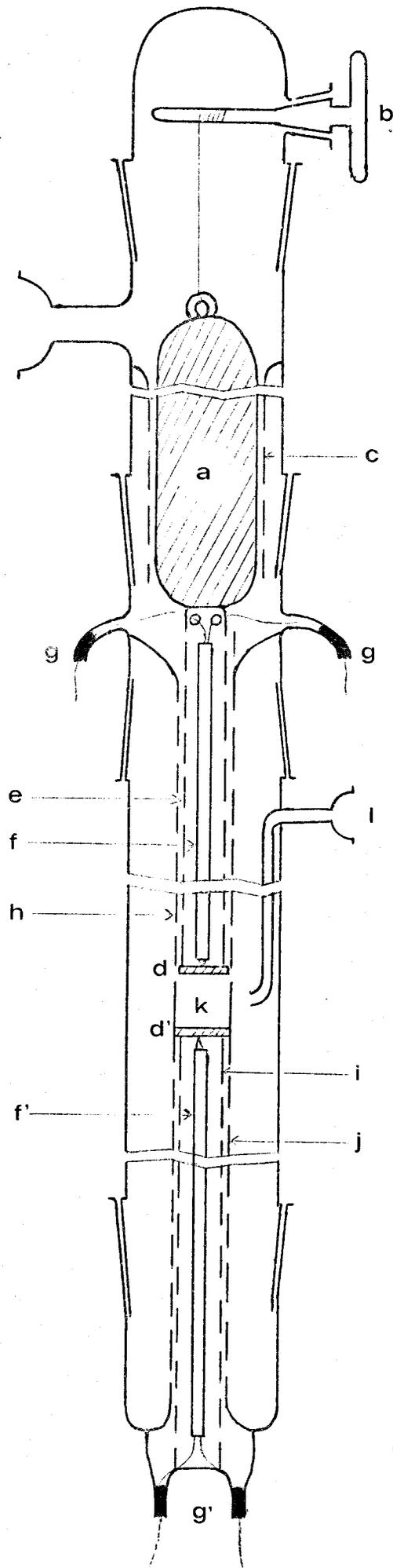
La partie centrale de la cellule est placée dans un four électrique à double enroulement dont la température est réglée par un programmeur SETARAM RT 3000 C. La température au niveau de la poudre est mesurée grâce à l'un des deux thermocouples platine - platine rhodié.

#### Mesure de la conductivité

La résistance entre les deux électrodes est mesurée à l'aide d'un ultra-mégohmmètre LEMOUZY UM 18 B dont la gamme de mesure est de  $5 \cdot 10^6 - 10^{15} \Omega$  pour une tension d'attaque inférieure à 50 V. Cette tension est appliquée uniquement pendant les mesures de façon à éviter toute polarisation importante de la poudre.

Etant donnée la forte valeur des résistances à mesurer, la principale difficulté a été de minimiser les résistances de contact parasites et d'isoler la cellule. Les fils sortant de la cellule sont reliés à l'appareil de mesure à l'aide de contacts à mercure. Par ailleurs, une toile métallique enroulée autour de la cellule et reliée à la borne "garde" de l'ultra-mégohmmètre joue le rôle de cage de Faraday.

Lorsque la résistance de l'échantillon devient inférieure à  $5 \cdot 10^6 \Omega$  la mesure est effectuée à l'aide d'un voltmètre électronique dont la tension d'attaque est de 1,5 V.



Cellule de conductivité

Figure 17

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### Conductivité sous vide

Un gramme de catalyseur "neuf" est introduit dans la cellule puis dégazé pendant deux heures à température ambiante. Il est ensuite soumis au cycle thermique suivant:

- chauffage jusqu'à 400°C à raison de 100°/h.
- refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

La pression reste toujours inférieure à  $10^{-3}$  Torr.

La figure 18 représente les variations du logarithme de la conductivité  $\sigma$  en fonction de l'inverse de la température absolue. Les valeurs de  $\sigma$  mesurées au cours du refroidissement restent toujours supérieures à celles observées pendant le chauffage de l'échantillon. Ce phénomène correspond à la création de défauts à la surface du solide par perte d'oxygène. En outre, les variations de  $\log \sigma$  correspondant au refroidissement sont linéaires et réversibles.

La droite obtenue a pour équation:

$$\log \sigma = \frac{a}{T} + b$$

que l'on peut encore écrire:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

où A est une constante et  $E_a$  l'énergie d'activation apparente de conductivité.

Or la densité électronique  $n_c$  dans la bande de conduction d'un semi-conducteur, proportionnelle à la conductivité est donnée par la relation

$$n_c = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_f)}{kT}\right] \quad (2)$$

dans laquelle

$N_c$  est la densité effective d'états énergétiques dans la bande de conduction

$E_f$  l'énergie du niveau de FERMI

$E_c$  l'énergie minimale de la bande de conduction

$N_c$  variant peu avec la température, on peut admettre, en comparant les relations (1) et (2), que l'énergie d'activation apparente  $E_a$  est proportionnelle à  $E_c - E_f$ .

La droite de la figure 18 nous permet de déterminer la valeur de  $E_a$ :  $20 \pm 1$  kcal/mole.

Le molybdate de nickel possède donc une bande interdite relativement large. En fait, il est pratiquement isolant à température ambiante comme le prouvent les fortes valeurs de la résistance.

#### Conductivité dans l'oxygène

L'influence de la pression d'oxygène sur la conductivité du molybdate de nickel est étudiée après chauffage préalable de l'échantillon à  $400^\circ\text{C}$  sous vide ( $10^{-4} - 10^{-5}$  Torr) pendant 5 heures. La résistance mesurée se stabilise généralement trente à cinquante minutes après l'injection du gaz.

La conductivité du solide diminue lorsque la pression d'oxygène augmente, fait caractéristique d'un semi-conducteur du type n. Le rapport

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

est représentatif de l'oxygène chimisorbé à la surface du catalyseur.  $\sigma_0$  est la conductivité de l'échantillon sous vide,  $\sigma$  sa conductivité à la même température en présence d'oxygène. Les courbes  $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(p_{O_2})$ , tracées pour diverses températures, sont représentées sur la figure 19. Le rapport  $\Delta\sigma/\sigma_0$  tend très vite vers une limite: la surface du solide se sature donc très rapidement en oxygène.

La figure 20 représente l'isobare  $p_{O_2} = 1$  Torr déduite des isothermes précédentes. La courbe tend vers un palier aux températures élevées. La présence de ce palier semble indiquer que, mêmes aux températures élevées, l'action de l'oxygène sur le molybdate de nickel est un phénomène endothermique et qu'il s'agit d'un processus irréversible.

Effectivement, si l'enceinte est évacuée à la température d'expérience, la conductivité de l'échantillon n'augmente que très faiblement et tend vers une limite nettement supérieure à sa valeur initiale.

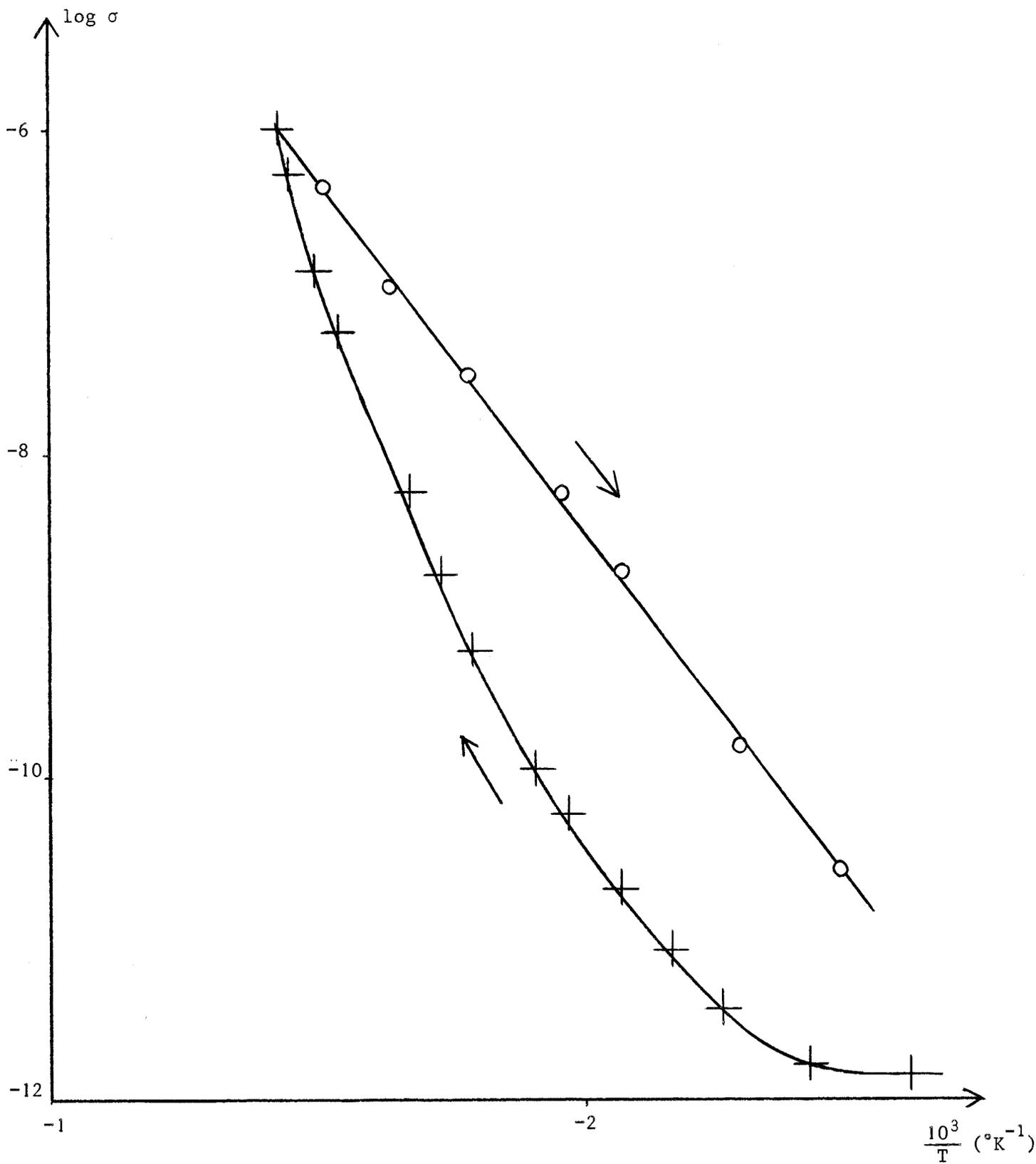


Figure 18 - Conductivité sous vide



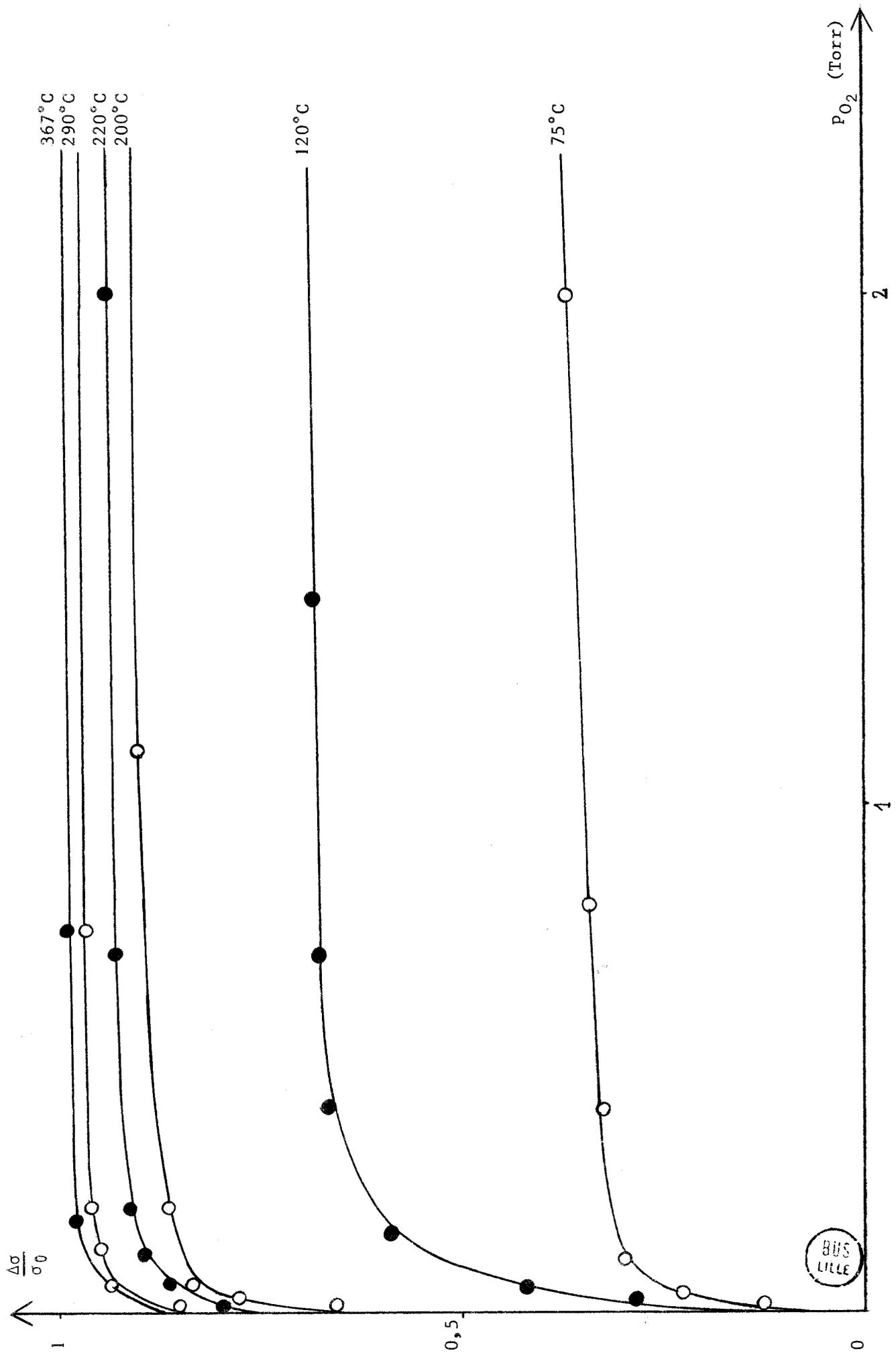


Figure 19 - Isothermes  $O_2/NiMoO_4$

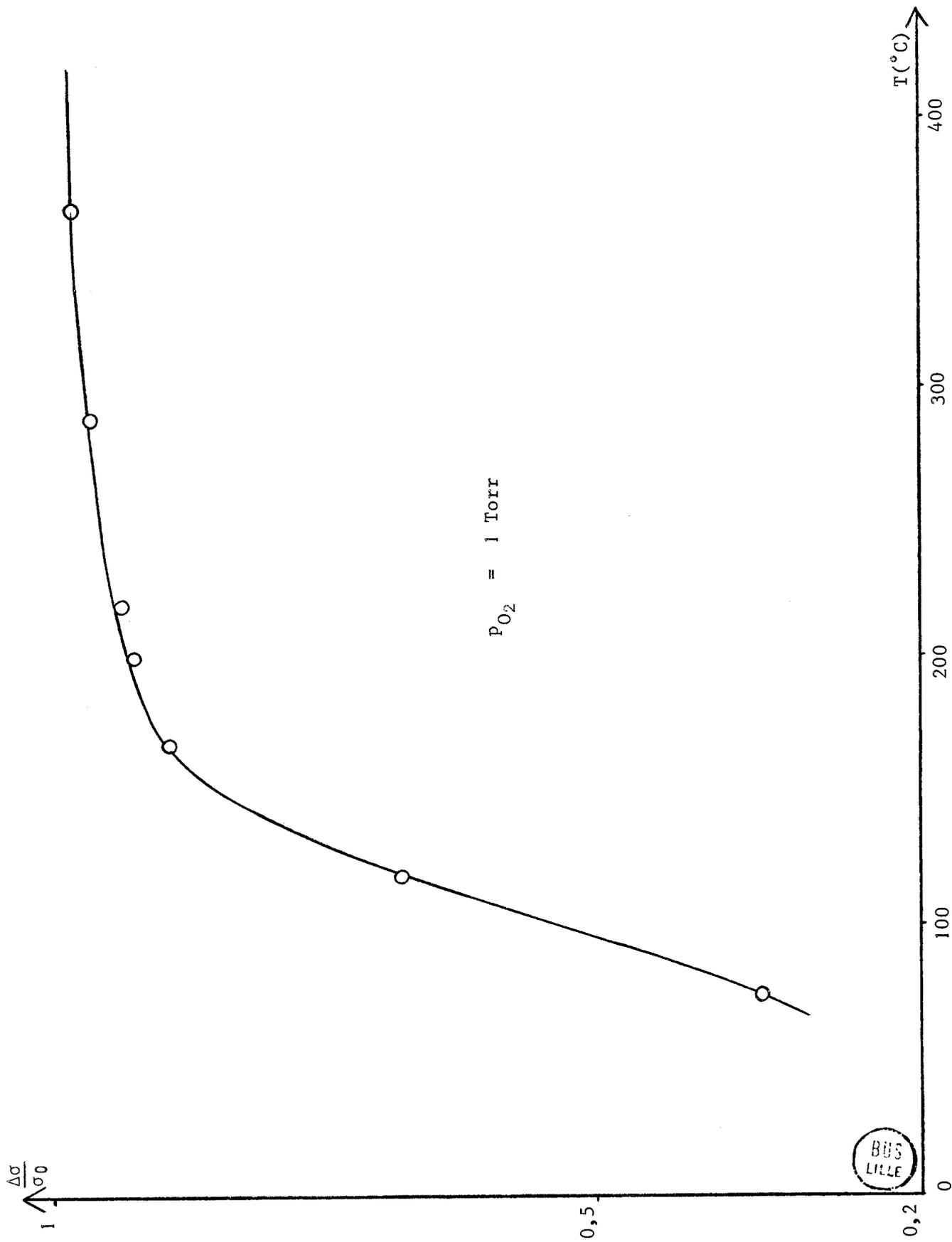


Figure 20 - Isobare  $O_2/NiMoO_4$

L'interaction de l'oxygène avec le catalyseur dégazé à 400°C ne doit pas être considérée comme une véritable chimisorption mais plutôt comme une réoxydation de la surface du solide. Si l'oxygène est remplacé par de l'air, les résultats obtenus sont exactement identiques.

#### Conductivité dans le méthanol

L'étude infrarouge "in situ" exposée au chapitre suivant, a permis de mettre en évidence de légères modifications morphologiques du molybdate de nickel lorsque l'échantillon "neuf" est réduit par le méthanol puis réoxydé. Afin de maintenir les propriétés du catalyseur aussi constantes que possible tout au long de cette étude, le spécimen a été préalablement soumis aux traitements suivants:

- réduction à 420°C pendant 3 heures sous 20 Torr de méthanol
- réoxydation à la même température sous 70 Torr d'oxygène pendant deux heures.

Dans un premier temps, l'influence du méthanol est étudiée sur le catalyseur fortement réduit et dégazé sous vide secondaire à 420°C.

L'étude est ensuite reprise sur l'échantillon réoxydé et dégazé à 420°C.

#### 1) Etude du catalyseur réduit

L'interaction méthanol - catalyseur conduit à une augmentation de conductivité de l'échantillon. Les isothermes représentées sur la figure 21 pour les températures de 200, 212, 272 et 310°C sont obtenues en traçant les variations de:

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

en fonction de  $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ .  $\sigma_0$  est la conductivité de l'échantillon sous vide,  $\sigma$  sa conductivité à la même température lorsqu'il est en équilibre avec la pression de méthanol  $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ . L'étude a aussi été effectuée à 110 et 165°C mais les variations de conductivité sont alors très faibles.

L'évolution de la pression dans l'enceinte diffère suivant la température d'expérience:

- pour les températures de 200 et 212°C, la pression décroît en

fonction du temps. On peut attribuer ce phénomène à la chimisorption du méthanol sur le catalyseur.

- pour les températures de 272 et 310°C, la pression augmente avec le temps. Il faut admettre une réduction du catalyseur par le méthanol avec formation de produits d'oxydation.

L'examen de la courbe isobare ( $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5 \text{ Torr}$ ), représentée sur la figure 22, amène les remarques suivantes:

- le domaine de chimisorption réversible est très étroit
- l'augmentation rapide de  $\Delta\sigma/\sigma_0$  aux températures supérieures à 250°C est due à la réduction de l'échantillon, ce qui confirme les interprétations précédentes.

Les oxygènes superficiels, responsables de l'oxydation de l'alcool, ne sont donc pas tous affectés par le prétraitement du catalyseur à 420°C sous méthanol. Néanmoins, l'augmentation relative de conductivité étant très faible dans tout le domaine de températures envisagé, une fraction importante des oxygènes superficiels est éliminée lors du prétraitement.

## 2) Etude du catalyseur oxydé

L'échantillon réoxydé à 420°C sous 70 Torr d'oxygène est dégazé à la même température pendant 2 heures. Après chaque expérience, il sera soumis au même traitement de façon à resaturer la surface en oxygène. La conductivité du catalyseur oxydé, mesurée sous vide secondaire, est environ 1000 fois inférieure à celle de l'échantillon réduit déterminée dans les mêmes conditions.

La figure 23 représente les isothermes obtenues pour des températures de 140, 210, 245, 280, 310 et 335°C. L'examen de ces courbes montre que les variations relatives de conductivité sont 200 à 300 fois plus grandes que celles observées dans l'étude précédente. La réduction du catalyseur oxydé est donc beaucoup plus importante, ce qui est parfaitement logique, mais le phénomène de chimisorption est également amplifié.

Au cours de l'interaction méthanol - catalyseur à des températures supérieures à 245°C, on constate une augmentation de pression dans l'enceinte qui correspond à la formation de produits d'oxydation.

L'isobare ( $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5 \text{ Torr}$ ) de la figure 24 est d'allure similaire

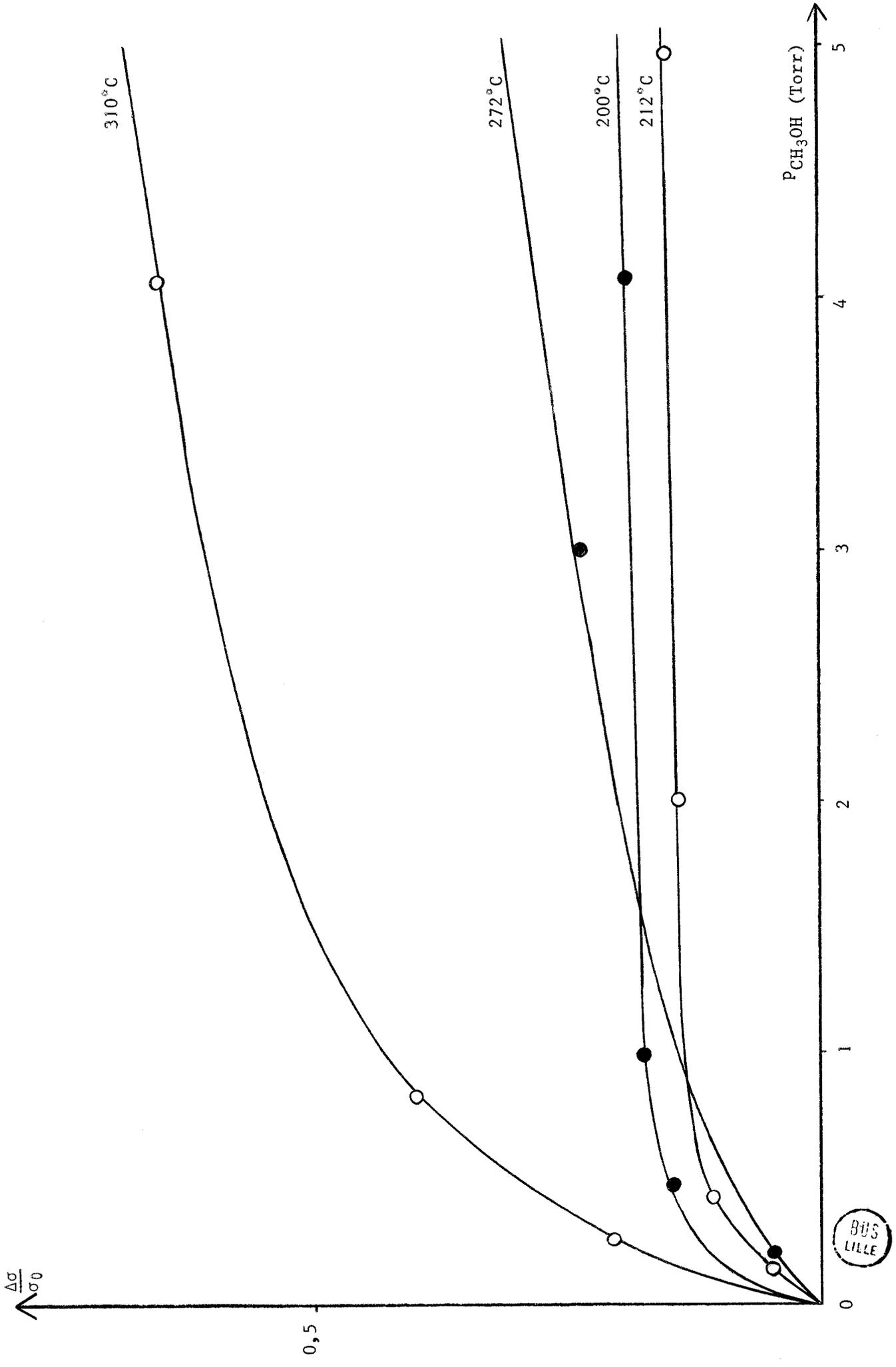


Figure 21 - Isothermes  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NiMoO}_4$  réduit

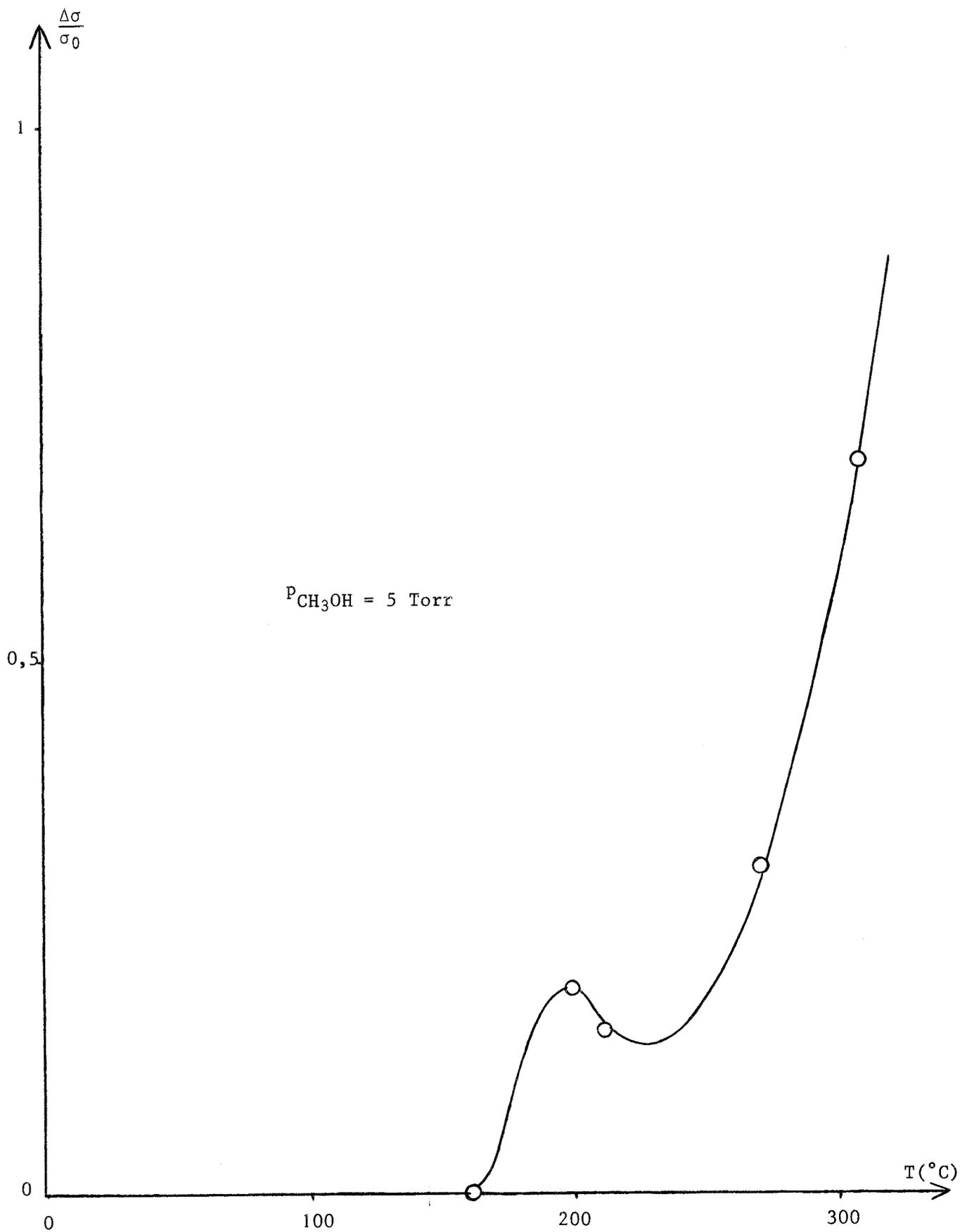


Figure 22 - Isobare  $CH_3OH/NiMoO_4$  réduit



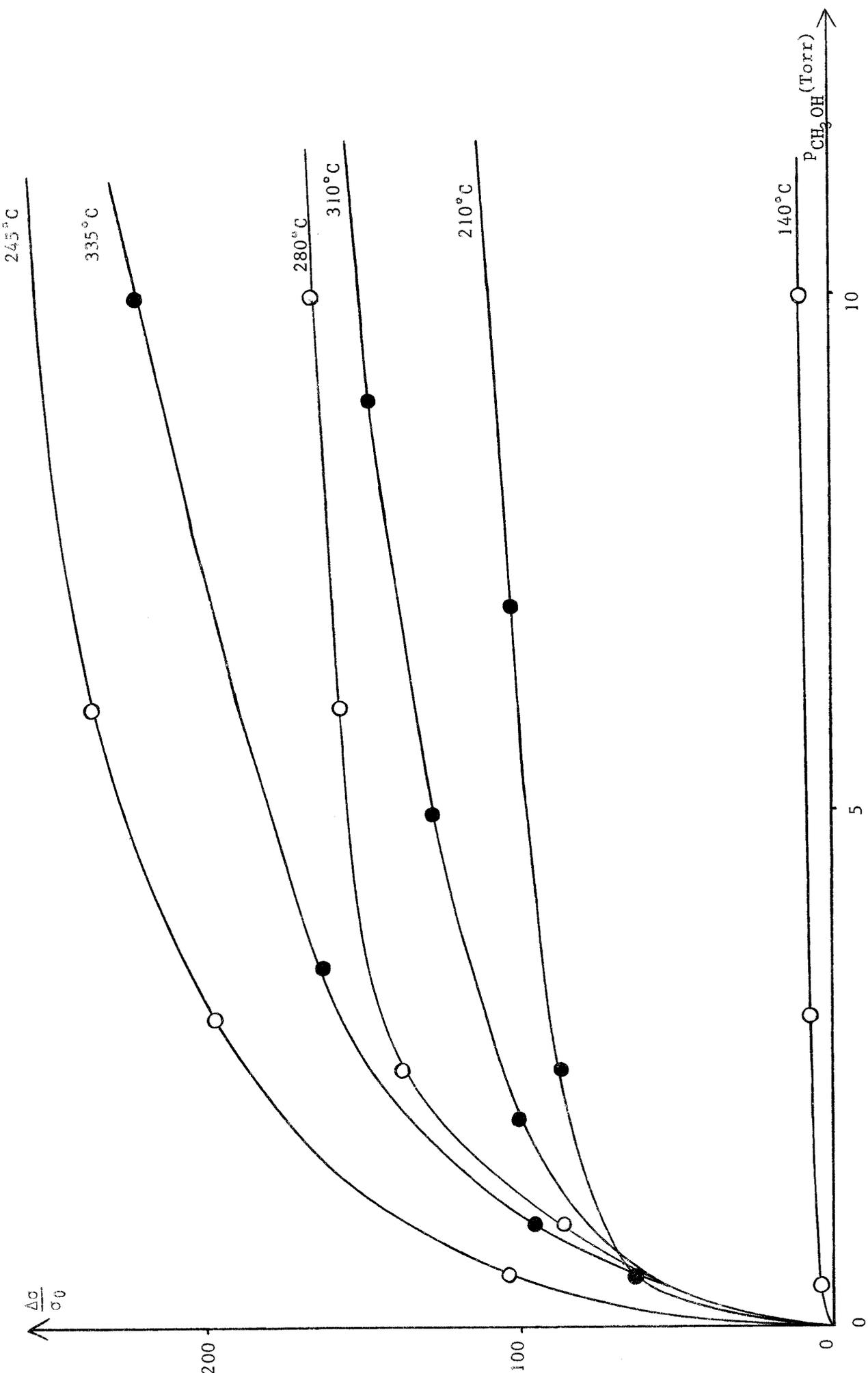


Figure 23 - Isothermes  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NiMoO}_4$  oxydé



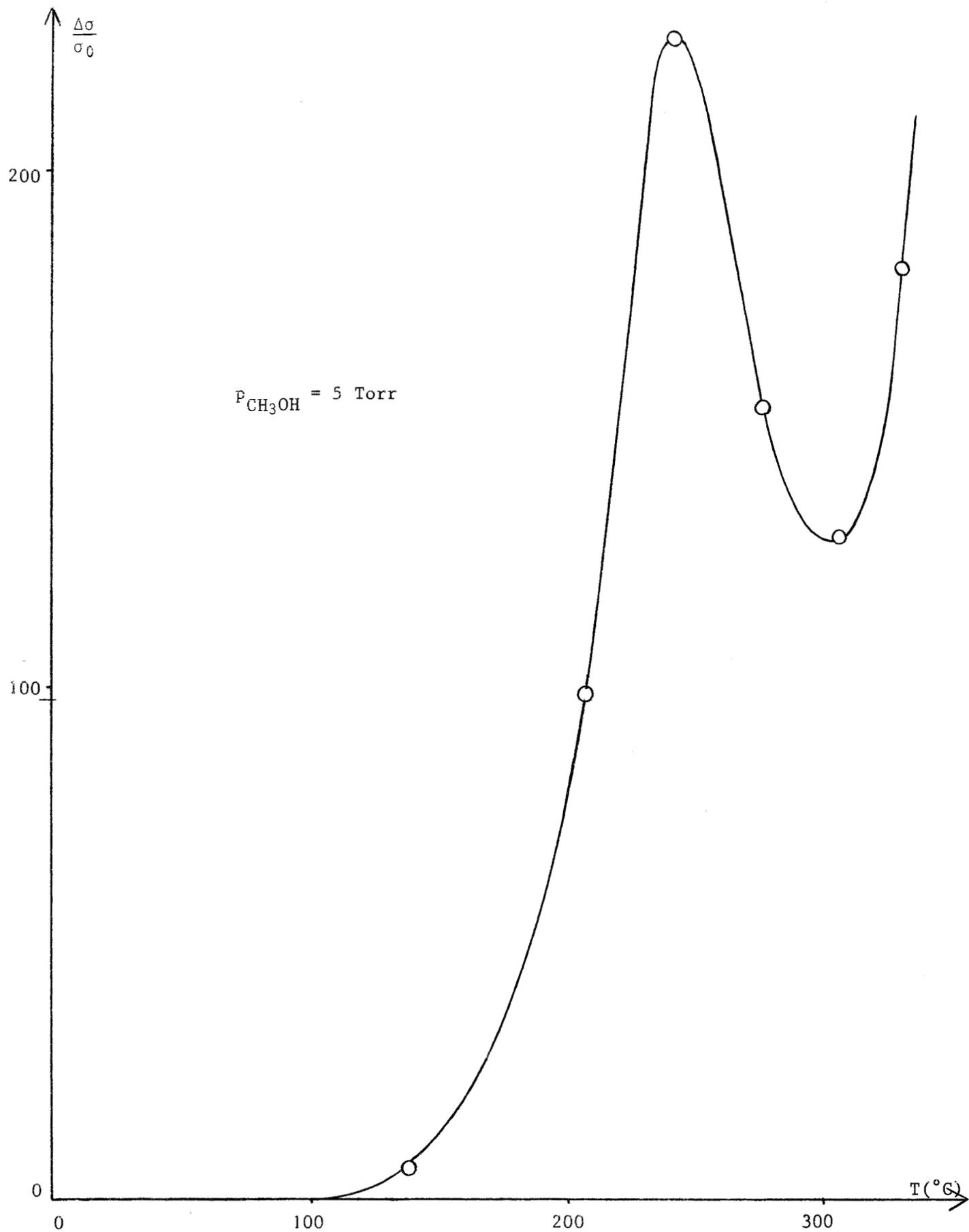


Figure 24 - Isobare  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NiMoO}_4$  oxydé



à celle relative au catalyseur réduit et comprend trois zones:

- le domaine de faux équilibre de chimisorption ( $T < 245^{\circ}\text{C}$ )
- le domaine de chimisorption réversible dans lequel le solide subit néanmoins une réduction partielle ( $245^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ )
- le domaine correspondant aux températures supérieures à  $300^{\circ}\text{C}$  où la réduction de l'échantillon est prépondérante.

En résumé, la réduction du catalyseur par le méthanol débute à des températures très faibles. La chimisorption réversible a donc lieu dans un domaine très étroit et elle est toujours accompagnée d'une réduction partielle de la surface du solide. La détermination du mécanisme de chimisorption et le calcul de la chaleur d'adsorption ne peuvent alors être envisagés.

Cependant cette étude montre que la présence d'oxygène à la surface du catalyseur est indispensable à une chimisorption importante du méthanol.

#### Interactions consécutives

Les variations de conductivité de l'échantillon sont mesurées en fonction du temps lors de l'interaction consécutive des gaz partenaires avec le catalyseur à des températures supérieures à  $300^{\circ}\text{C}$ .

Dans un premier temps, le catalyseur est traité à  $310^{\circ}\text{C}$  sous 70 Torr d'oxygène pendant 2 heures puis l'oxygène est évacué jusqu'à une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr. Le méthanol est alors introduit dans la cellule ( $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10$  Torr)

L'évolution de la conductivité est représentée sur la figure 25. Au bout de 40 minutes la conductivité n'augmente pratiquement plus. L'évacuation du méthanol jusqu'à une pression de 0,1 Torr modifie très peu la conductivité du solide. En fait un léger accroissement de  $\sigma$  est décelable: il provient probablement de la désorption des produits de la réaction.

Lors de l'admission d'oxygène sous  $p_{\text{O}_2} = 70$  Torr, la variation de  $\sigma$  indique une réoxydation rapide de l'échantillon. Si l'oxygène est évacué jusqu'à  $10^{-2}$  Torr, la conductivité reprend sa valeur initiale. L'augmentation de conductivité correspond à l'élimination de la fraction d'oxygène adsorbée réversiblement.

La même expérience a été réalisée à  $320^{\circ}\text{C}$  sur l'échantillon préalablement réduit pendant 5 heures à  $420^{\circ}\text{C}$  sous 20 Torr de méthanol puis dégazé sous vide secondaire à la même température. L'introduction de 10 Torr

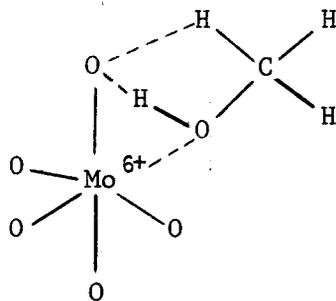
de méthanol modifie très peu la conductivité (Fig. 26).

La réoxydation sous 70 Torr d'oxygène est plus lente que lors de l'expérience précédente, ce qui est logique, le catalyseur ayant été réduit de manière plus importante.

L'action d'un mélange oxygène - méthanol ( $p_{O_2} = 70$  Torr,  $p_{CH_3OH} = 10$  Torr) a été étudié à  $300^\circ C$ , sur le catalyseur oxydé et dégazé à  $420^\circ C$ . L'évolution de la conductivité montre que la surface de l'échantillon se sature en oxygène malgré la présence de méthanol dans la phase gazeuse.

### CONCLUSION

Dans le domaine de température où l'activité et la sélectivité du catalyseur sont optimales, la surface du solide reste toujours saturée en oxygène. Cette saturation est indispensable à une chimisorption importante du méthanol. Dans le schéma proposé par J. NOVAKOVA, P. JIRU et V. ZAVADIL (14), la particule chimisorbée résulte de la liaison du méthanol, d'une part avec un ion  $Mo^{6+}$ , d'autre part avec un ion  $O^-$ . Le phénomène observé concorde bien avec ce mécanisme. Le complexe chimisorbé peut alors se représenter de la façon suivante:



Lorsque la température est plus élevée, la réduction du catalyseur par le méthanol devient importante. La réoxydation est plus lente et la surface n'est plus saturée en oxygène. L'étude au microréacteur pulsé chromatographique a montré que dans ces conditions, la sélectivité par rapport au formaldéhyde décroît.

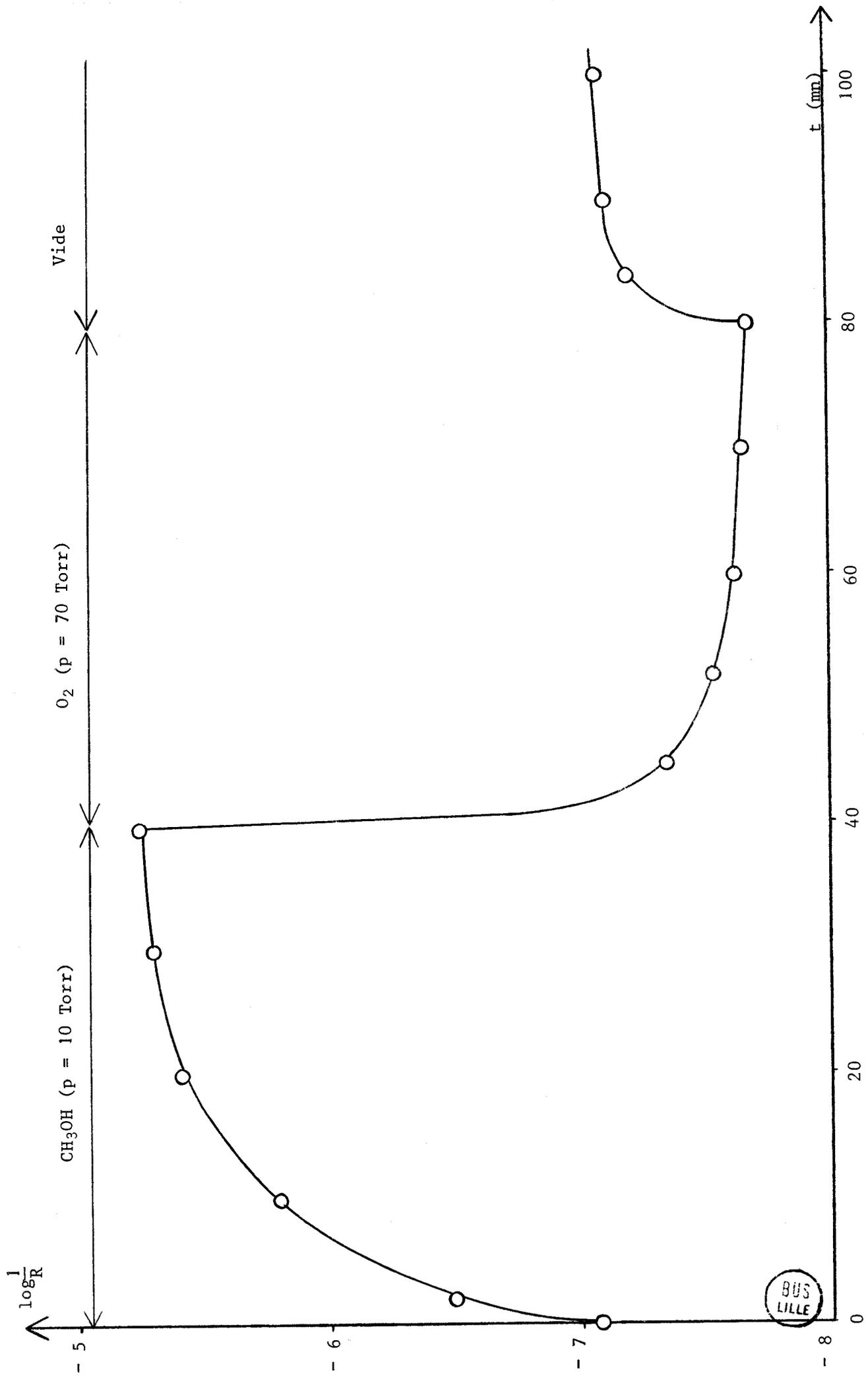


Figure 25 - Actions consécutives de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{O}_2$  (catalyseur oxydé)

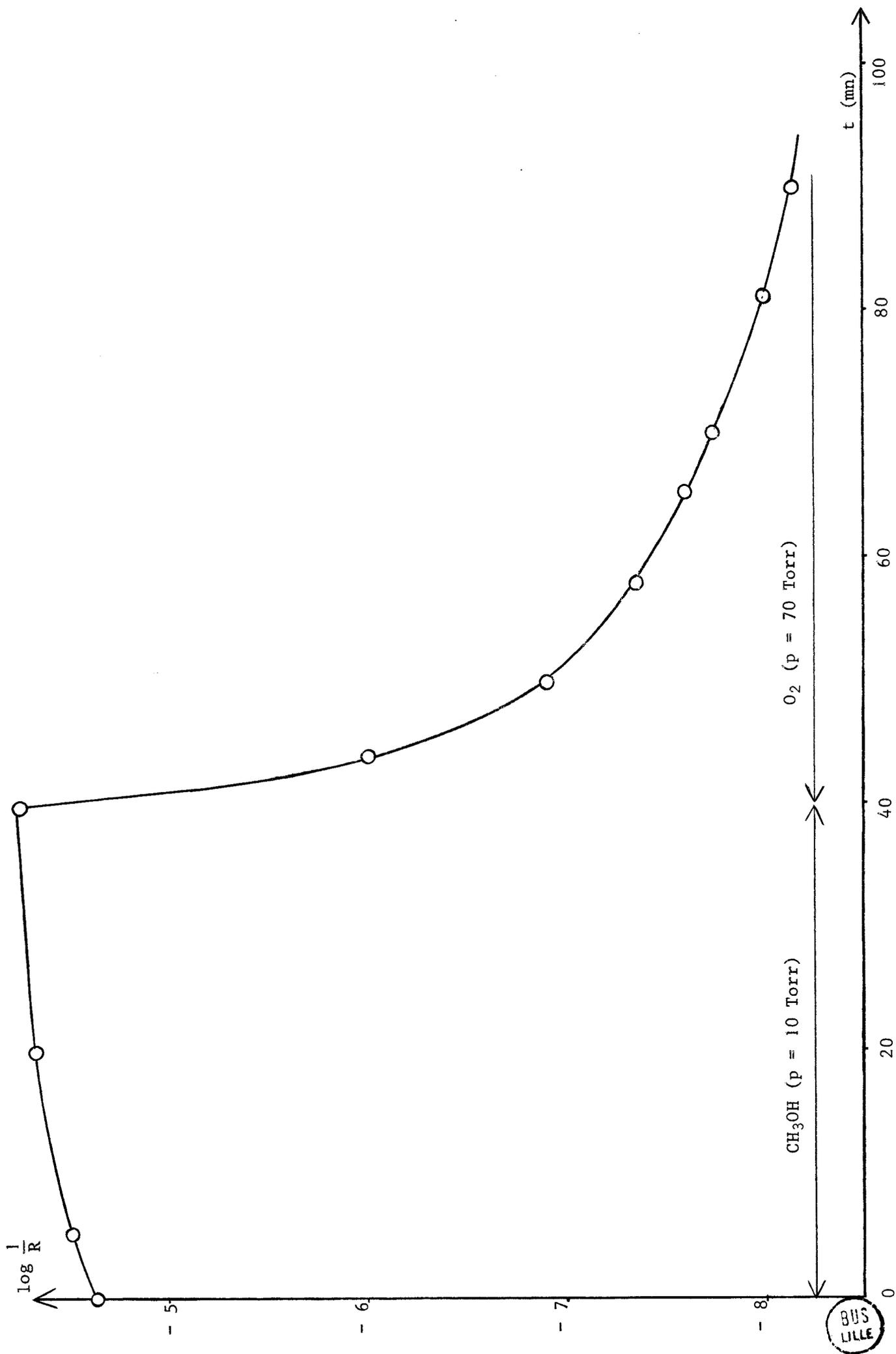


Figure 26 - Actions successives de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{O}_2$  (catalyseur réduit)

CHAPITRE IV

EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DU CATALYSEUR

L'étude précédente nous a permis de préciser le mécanisme de l'interaction catalyseur - gaz partenaires.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons tout spécialement à la morphologie du solide et surtout à son évolution lors de la réaction catalytique.

Diverses méthodes ont été utilisées:

- la spectrométrie infrarouge "in situ"
- l'analyse par microsonde électronique
- la résonance paramagnétique électronique
- l'analyse microgravimétrique

## A - ETUDE INFRAROUGE "IN SITU"

L'étude infrarouge du catalyseur en présence des gaz partenaires permet de mettre en évidence à la fois l'existence d'espèces chimisorbées et les modifications éventuelles du solide.

Nous avons tenté de combiner ces deux types d'étude pour caractériser la nature de l'interaction gaz - solide. Cependant la masse de l'échantillon est faible et les particules adsorbées sont peu nombreuses par rapport aux molécules de la phase gazeuse. Dans ces conditions, seules les bandes intenses, attribuables à certaines espèces adsorbées, sont détectables.

### APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'observation "in situ" de l'interaction gaz partenaires - catalyseur, à des températures comprises entre 0 et 300°C, a nécessité l'adjonction d'une cellule au spectromètre infrarouge (19). Le solide finement broyé est déposé sur une fenêtre de NaCl. La cellule est reliée à une installation d'ultra-vide permettant d'atteindre des pressions inférieures à  $10^{-5}$  Torr et d'introduire les différents gaz (Fig. 27).

La température de la cellule influe sur l'intensité des bandes d'absorption. Après traitement de l'échantillon, la cellule est donc refroidie à température ambiante. Nous avons vérifié que le nombre et la position des bandes caractéristiques du solide demeurent inchangées lors de ce refroidissement. Le spectre est alors enregistré avant et après évacuation du gaz. Les intensités relatives des bandes sont alors comparables.

### RESULTATS

#### 1) Comportement du catalyseur sous vide

A une température donnée, l'échantillon est traité sous vide puis sous une pression de 20 Torr d'oxygène. Nous avons étudié le domaine 20-300°C.

Aucun phénomène n'est observé au-dessous de 200°C. Par contre, à température supérieure la bande de fréquence  $965\text{ cm}^{-1}$  s'élargit légèrement. Vers 240°C et surtout 270°C l'intensité du massif diminue nettement et le maximum d'absorption se déplace vers  $935\text{ cm}^{-1}$  (Fig 28 b). Le reste du spectre n'est pas modifié.

Lors de l'admission d'oxygène aux diverses températures, l'intensité du pic augmente. Le spectre obtenu (Fig 28 c) présente un maximum à  $935\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $965\text{ cm}^{-1}$ . Le phénomène est identique lorsque le catalyseur est réoxydé dans l'air.

## 2) Comportement du catalyseur dans le méthanol

Le solide est porté sous atmosphère oxydante à la température de l'expérience. L'enceinte est alors mise sous vide et le méthanol admis sous une pression de 20 Torr. Les manipulations ont été réalisées à 230, 250 et 270°C.

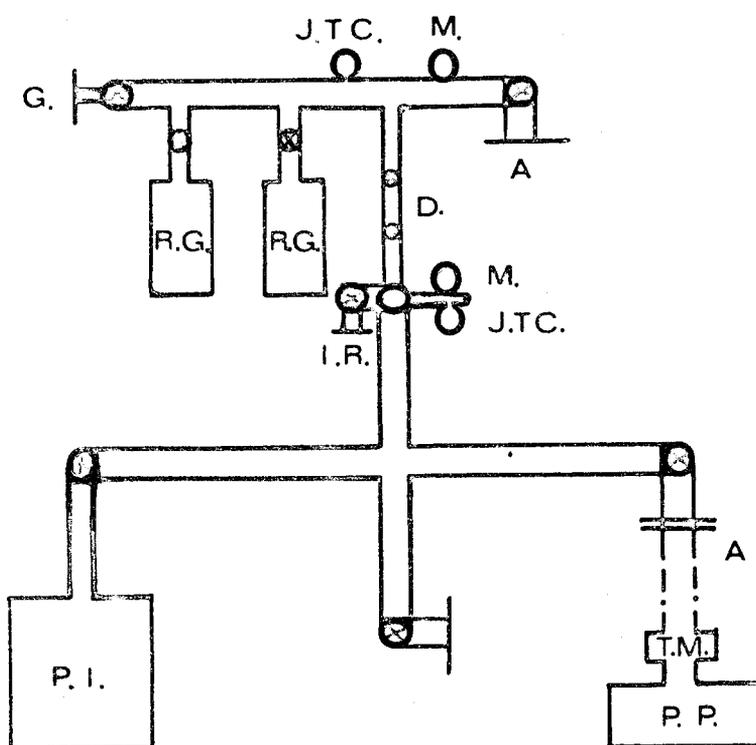
A 230°C, l'intensité de la zone d'absorption comprise entre 990 et  $920\text{ cm}^{-1}$  s'affaiblit légèrement. Il apparaît un pic de faible intensité aux environs de  $1320\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît après mise sous vide secondaire de l'installation à température ambiante.

A 250°C, l'intensité du massif est encore plus faible. On observe simultanément l'apparition de deux bandes: l'une à  $1320\text{ cm}^{-1}$ , l'autre à  $2350\text{ cm}^{-1}$  attribuable au gaz carbonique. Celles-ci disparaissent lors de l'évacuation de l'enceinte à température ambiante.

Lorsque l'échantillon est réoxydé sous 20 Torr d'oxygène à 250°C, le pic du gaz carbonique réapparaît avec une plus faible intensité.

A 270°C, les phénomènes sont semblables à ceux observés à 250°C. Cependant la zone d'absorption du solide a presque totalement disparu (Fig. 29 b) et la bande du gaz carbonique est nettement plus intense. La réoxydation de l'échantillon provoque la réapparition du maximum à  $935\text{ cm}^{-1}$  mais il ne subsiste qu'un épaulement de très faible intensité à  $965\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 29 c)

Schéma de l'installation d'ultra-vide



P.I. Pompe ionique

P.P. Pompe primaire

T.M. Tamis moléculaire

A Raccord souple

R.G. Réserves de gaz

G. Introduction des gaz

I.R. Adaptation de la cellule I.R.

M. Manomètres (DIACAVAC)

J.T.C. Jauges thermocouples

D. Doseur

⊗ Vannes



Figure 27

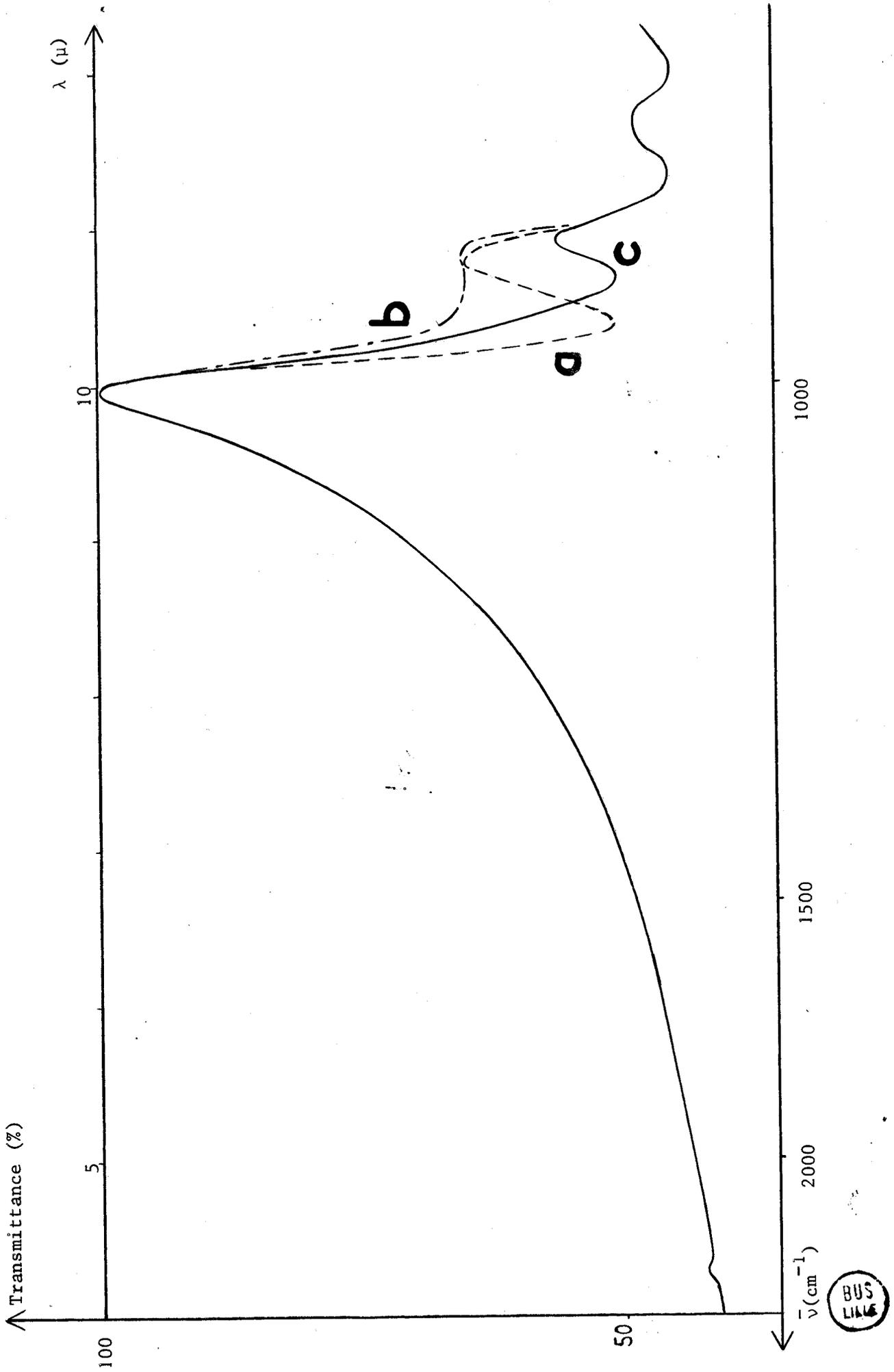
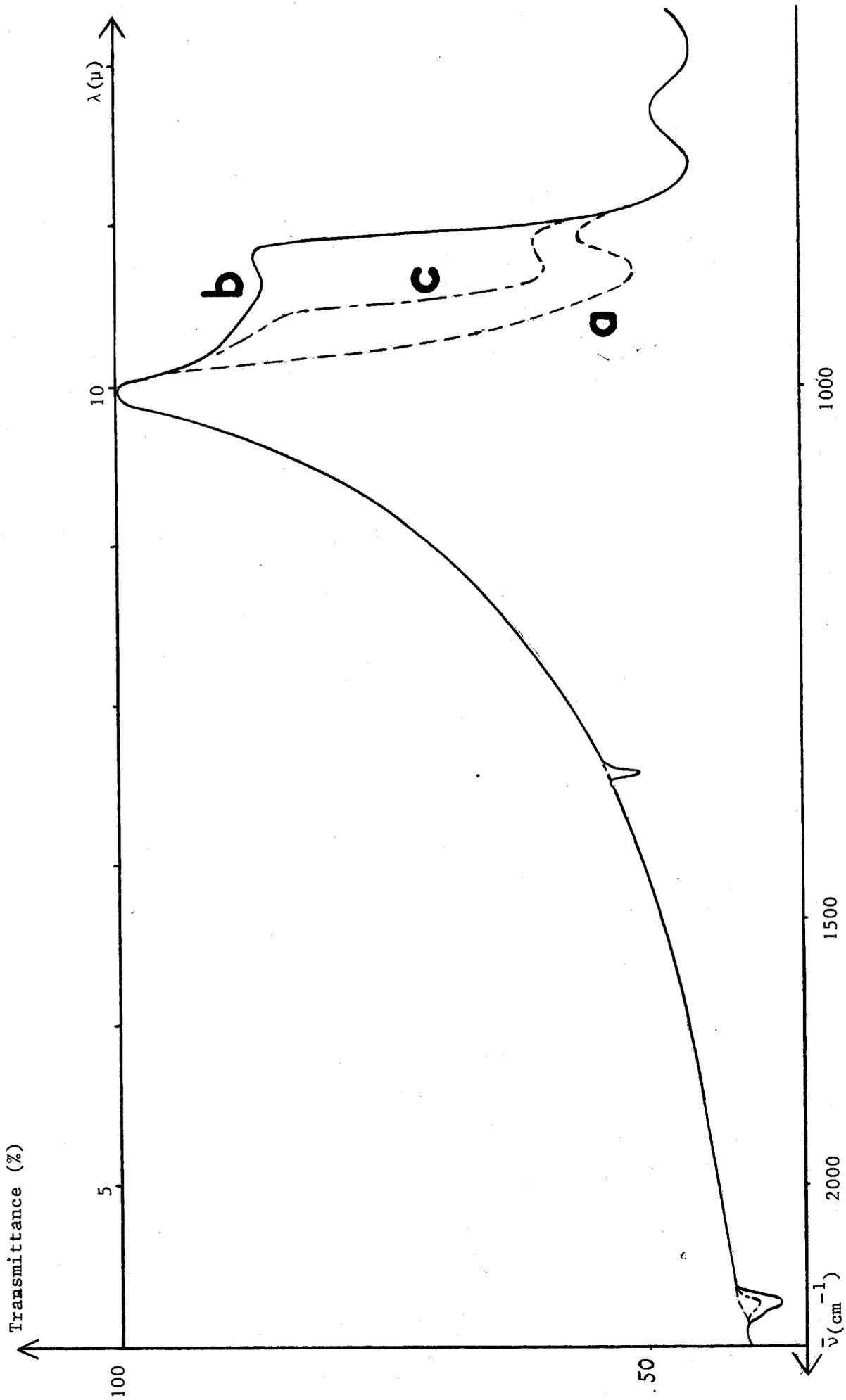


Figure 28 - Evolution du spectre infrarouge



BUS  
LILLE

Figure 29 - Evolution du spectre infrarouge

## DISCUSSION

### 1) Evolution du solide

De nombreux auteurs attribuent le glissement vers les faibles fréquences de la bande d'absorption de  $\text{MoO}_3$  et des molybdates située entre 900 et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  à la labilisation d'une liaison molybdène - oxygène (20), (21), (22), (23). D'après les travaux de C.G. BARRACLOUGH, J. LEWIS, R.S. NYHOLM (10), il s'agit de la double liaison  $\text{Mo} = \text{O}$ .

Nos expériences ont montré qu'un traitement sous vide vers  $270^\circ\text{C}$  est suffisant pour affaiblir cette liaison  $\text{Mo} = \text{O}$ . L'affaiblissement devient important lors de l'interaction catalyseur - méthanol et, après réoxydation, la bande ne revient plus à sa fréquence initiale. Le spectre observé correspond à l'état stationnaire du solide au cours de la réaction catalytique.

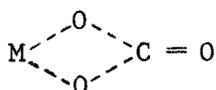
Cette modification morphologique du catalyseur permet d'expliquer l'accroissement d'activité de l'échantillon "neuf" en fonction du temps, mis en évidence lors de l'étude au microréacteur pulsé chromatographique (Fig. 9).

### 2) Espèces chimisorbées

Le pic situé à  $1320 \text{ cm}^{-1}$  après l'interaction catalyseur - méthanol n'est plus observable après évacuation de l'alcool à température ambiante. Aucune molécule, dont la présence est envisageable dans la phase gazeuse, ne possède de bande d'absorption intense dans cette région. Cependant il faut remarquer que cette bande est masquée en grande partie par l'absorption du solide. La non-observation de cette bande après mise sous vide n'implique donc pas sa totale disparition. Le pic peut alors être attribué à la présence d'une particule chimisorbée. Deux hypothèses sont envisageables:

- la particule provient de la chimisorption du méthanol. La présence d'un complexe chimisorbé à la surface du catalyseur est indéniable puisque l'action d'oxygène, consécutive à celle du méthanol, provoque la réapparition de  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse. Cependant ce phénomène ne permet pas de préciser la nature de l'espèce chimisorbée.

- la particule provient de la chimisorption du gaz carbonique sous forme de carbonate de structure:



où M est un ion métallique. A ce complexe correspond en effet une bande dont la fréquence ( $1320 \text{ cm}^{-1}$ ) est pratiquement indépendante de la nature de M (24). Cependant le traitement de l'échantillon sous 50 Torr de  $\text{CO}_2$  à  $270^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures ne donne pas naissance à une bande identique.

Il nous est donc difficile de conclure quant à la nature du complexe chimisorbé mis en évidence. La seconde hypothèse semble plus satisfaisante pour plusieurs raisons:

- les bandes d'absorption de  $\text{CO}_2$  et du complexe chimisorbé apparaissent toujours simultanément.

- la valeur de la fréquence ( $1320 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond bien aux valeurs trouvées par divers auteurs (24), (25).

- La réactivité du gaz carbonique introduit dans l'enceinte n'est pas la même que celle du  $\text{CO}_2$  formé à la surface du solide.

#### CONCLUSION

Nous avons mis en évidence la participation du catalyseur à la réaction par l'intermédiaire de la double liaison  $\text{Mo}=\text{O}$ . Cependant le caractère de double liaison s'atténue lorsque l'échantillon est partiellement réduit par le méthanol.

La bande d'absorption, observée à  $1320 \text{ cm}^{-1}$ , correspond probablement à la chimisorption sur le catalyseur du gaz carbonique formé au cours de la réduction de l'échantillon par le méthanol.

## B - ETUDE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

Le but de cette étude, réalisée à l'aide d'une microsonde du type CAMECA M.S. 46 (26), est d'établir l'homogénéité des échantillons (à l'échelle des dimensions du foyer de la sonde) ou de détecter la présence de phases différentes. En effet, la mauvaise cristallinité des spécimens ne permet pas de résoudre le problème par diffraction X.

Le catalyseur "neuf" ainsi que des échantillons ayant subi une réduction plus ou moins importante par le méthanol ont été soumis à cette microanalyse. Les histogrammes sont toujours constitués d'un seul pic gaussien caractéristique d'un système monophasé (27). La réduction du molybdate de nickel conduit donc à une phase de même rapport Mo/Ni. En particulier, il ne se forme pas de  $\text{MoO}_3$ , même à  $400^\circ\text{C}$ . Ceci est confirmé par l'étude infrarouge car  $\text{MoO}_3$ , caractérisé par une bande d'absorption à  $980\text{ cm}^{-1}$  (20) n'a jamais été mis en évidence. Le phénomène est tout à fait différent de celui signalé pour le molybdate de fer (30).

## C - ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Cette étude avait pour but de montrer la présence éventuelle de l'ion  $\text{Mo}^{5+}$  à la surface du solide après réduction partielle par le méthanol. L'appareil est un spectromètre BECKMAN muni d'une cavité du type transmission standard TE<sub>102</sub> (0 à 100 watts). La variation du champ magnétique est comprise entre 0 et 3000 gauss.

Le solide est traité sous vide ( $10^{-5}$  Torr) et sous 10 Torr de méthanol à des températures croissantes comprises entre 150 et  $400^\circ\text{C}$ . Le spectre R.P.E. est ensuite enregistré aux températures ambiante et de l'azote

liquide. Un signal très large et peu intense, attribuable à l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , est observé quel que soit le traitement effectué sur l'échantillon. Par contre le signal caractéristique de l'ion paramagnétique  $\text{Mo}^{5+}$  n'est jamais décelé.

Par conséquent, lors de l'interaction du solide avec le méthanol, le cation métallique  $\text{Mo}^{6+}$  est réduit à un degré d'oxydation inférieur à 5. Ceci concorde parfaitement avec le mécanisme proposé qui conduit à la formation de  $\text{Mo}^{4+}$ .

#### D - ANALYSE MICROGRAVIMETRIQUE

Cette étude a pour objectif d'évaluer l'importance de la réduction du catalyseur dans son domaine de travail. L'installation utilisée a été décrite par M. VALDELIEVRE (28). Nous nous sommes limités à un domaine de température compris entre 320 et 330°C.

L'introduction de méthanol ( $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10$  Torr) à 330°C sur l'échantillon préalablement oxydé dans l'air et dégazé à la même température provoque une perte de masse de  $0,9 \text{ mg/g}_{\text{cata}}$ . Lors de la réoxydation sous 65 Torr d'oxygène, le gain de poids est de  $1,2 \text{ mg/g}_{\text{cata}}$ . Après évacuation de l'installation, la masse de l'échantillon reprend sa valeur initiale. Les phénomènes observés concordent donc bien avec ceux obtenus par conductivité (Fig. 25). Ils montrent que la réduction du catalyseur n'affecte qu'une très faible partie des oxygènes. Ceci conduit cependant à un changement important de couleur pour l'échantillon.

Un mélange  $\text{O}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$  excédentaire en méthanol ( $p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{O}_2} > 3$ ) est introduit à 320°C sur le solide oxydé et dégazé à la même température. L'évolution de la masse de l'échantillon est représentée sur la figure 30. L'allure de la courbe indique que l'oxydation de la surface du catalyseur est la réaction la plus rapide. Les résultats du chapitre précédent confirment ce mécanisme.

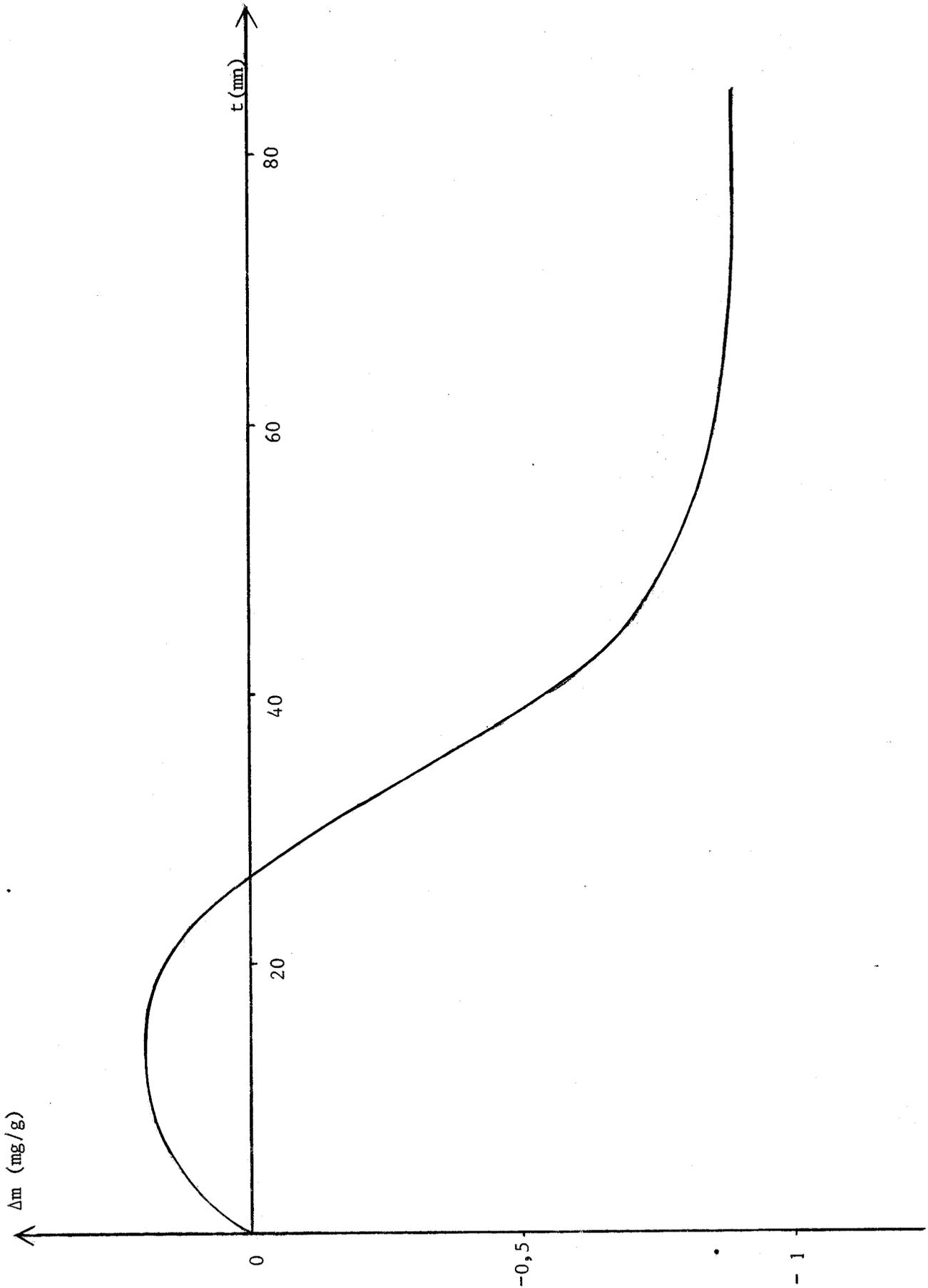


Figure 30 - Analyse thermogravimétrique



En résumé, nous avons mis en évidence dans cette étude:

- l'affaiblissement de la double liaison Mo = O
- la présence de CO<sub>2</sub> chimisorbé à la surface du catalyseur
- l'invariance du rapport Mo/Ni au cours de la réduction du solide
- l'absence de molybdène pentavalent dans l'échantillon réduit
- la faible réductibilité superficielle du catalyseur.



RESUME ET CONCLUSIONS

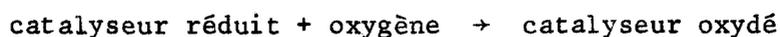
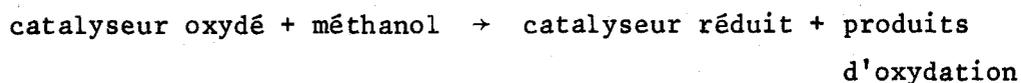


Le présent travail a pour but de définir les caractéristiques physicochimiques du molybdate de nickel et de déterminer son activité catalytique dans l'oxydation du méthanol afin de tenter une corrélation entre ces deux types de propriétés.

Les diverses analyses de l'échantillon, obtenu par double décomposition en milieu aqueux puis calcination à 500°C, l'identifient à la phase NiMoO<sub>4</sub>.

La surface spécifique du spécimen est égale à 70 m<sup>2</sup>/g. L'isotherme d'adsorption, assimilable au type II de la classification de BRUNAUER (11), est caractéristique d'un solide macroporeux.

La technique du microréacteur pulsé chromatographique a permis de déterminer l'influence de la température et de la composition de la phase gazeuse sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Les résultats obtenus nous conduisent à proposer un mécanisme rédox. pour l'oxydation du méthanol sur NiMoO<sub>4</sub>:



La brusque diminution de la sélectivité, observée à partir de 370°C, correspond à une réduction plus importante de l'échantillon. Ceci est conforme au mécanisme proposé, la plus grande réductibilité du solide correspond à une augmentation de la mobilité des oxygènes superficiels et à un accroissement de la vitesse de diffusion des oxygènes du réseau.

L'étude au microréacteur dynamique différentiel confirme le mécanisme de MARS et VAN KREVELEN (29) dans le domaine 285 - 345°C. Les valeurs des ordres de réaction par rapport à l'oxygène et au méthanol sont respectivement 0 et voisin de 1. L'énergie apparente d'activation, par rapport au



formaldéhyde, est de 33 kcal/mole.

L'interaction des gaz partenaires avec l'échantillon est étudiée par conductivité électrique. Les résultats obtenus indiquent une rapide saturation de la surface du solide sous atmosphère d'oxygène. La chimisorption importante du méthanol est liée à la présence d'oxygène à la surface du catalyseur. Ceci nous conduit à admettre l'existence d'un complexe méthanol - oxygène superficiels du solide. La participation de l'oxygène du solide à la réaction a été montrée précédemment. Aux températures supérieures à 250°C, le méthanol réduit la surface de l'échantillon.

L'évolution morphologique de  $\text{NiMoO}_4$  au cours de la réaction catalytique a été étudiée par spectroscopie I.R., R.P.E., microsonde électronique et analyse microgravimétrique. Pour des températures supérieures à 230°C, l'interaction méthanol - catalyseur provoque l'atténuation de la bande d'absorption caractéristique de la liaison  $\text{Mo} = \text{O}$ . Le glissement de cette bande vers les faibles fréquences, observé lors de la réoxydation de l'échantillon témoigne de l'affaiblissement de la double liaison. La réduction du solide n'affecte cependant qu'un très faible pourcentage de ses oxygènes superficiels et ne modifie pas la structure du réseau. En outre, l'ion paramagnétique  $\text{Mo}^{5+}$  n'est jamais mis en évidence.

La faible mobilité des oxygènes superficiels de  $\text{NiMoO}_4$  en fait donc un catalyseur d'oxydation partielle dont la surface reste toujours saturée en oxygène au cours de la réaction. La sélectivité semble liée à la participation préférentielle des oxygènes du groupement  $\text{Mo} = \text{O}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. G.D. KOLOVERTNOV, G.K. BORESKOV, V.A. DZIS'KO, B.I. POPOV, D.V. TARASOVA, G.G. BELOGINA; *Kin. i Kat.*, 6, 1965, p.1052
2. N. PERNICONE, G. LIBERTI, L. ERSINI; IV Int. Congress of catal., Moscow, 1968, p. 366 (preprint n° 21)
3. S. PEIRS, J.M. LEROY; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p.1241
4. P. COURTY, H. AJOT, B. DELMON; *C.R. Acad. Sc.*, 276, 1973, p.1147
5. P. JIRU, F. TRIFIRO, D. KLISURSKI, I. PASQUON, *Corsi. Semin. Chim.*, 1967, n°5, p.313
6. F. CORBET, R. STEPHANI, J.C. MERLIN, C. EYRAUD; *C.R. Acad. Sc.*, 246, 1958, p.1696
7. F. CORBET, C. EYRAUD; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p.571
8. H. PEZERAT; *C.R. Acad. Sc.*, 261, 1965, p.5490
9. G.M. CLARK, W.P. DOYLE; *Spectr. Acta*, 22, 1966, p.1441
10. C.G. BARRACLOUGH, J. LEWIS, R.S. NYHOLM; *J. Chem. Soc.*, 1959, p.3552
11. S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING, E. TELLER; *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1940, p.1723
12. J.M. PILCHER, P.L. WALKER, C.C. WRIGHT; *Ind. Engng. Chem.*, 47, 9, 1955, p.1744
13. J.E. GERMAIN, J. BIGOURD, J.P. BEAUFILS, B. GRAS, L. PONSOLLE; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p.1504
14. J. NOVAKOVA, P. JIRU, V. ZAVADIL; *J. Catal.*, 17, 1970, p.93
15. M. BLANCHARD, G. LOUGUET, J. RIVASSEAU, J.C. DELGRANGE; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p.3071
16. G.M. SWAB, N. THEOPHILIDES; *J. Phys. Chem.*, 50, 1946, p.427
17. S.R. MORRISON; *Adv. in Catal.*, VII, 1950, p.260
18. B. ARGHIROPOULOS, Thèse, Lyon, 1963
19. G. DECHY; Thèse, Lille, 1972
20. F. TRIFIRO, P. CENTOLA, I. PASQUON, P. JIRU; IV Int. Congress of catal., Moscow, 1968, p.310 (preprint n°18)
21. K. TARAMA, S. TERANISHI, S. YOSHIDA, N. TAMURA, III Int. Congress of catal., Amsterdam, 1964, p.282
22. P. JIRU, M. KRIVANEK, J. NOVAKOVA, B. WICHTERLOVA; IV Int. Congress of Catal., Moscow, 1968, p.1919 (preprint n°19)
23. J. NOVAKOVA, P. JIRU, V. ZAVADIL; *J. Catal.*, 21, 1971, p.143

24. Y.M. GRIGOR'EV, D.Y. POZDNYAKOV, V.N. FILINONOV; Zh. Fiz. Khim, 46, 2, 1972,  
p.316
25. L.H. LITTLE; "Infrared spectra of adsorbed species", Acad. Press Inc.  
(London), Ltd, 1966, p.74
26. J.M. LEROY, G. TRIDOT; Revue roumaine de chimie, 17, 3, 1972, p.519
27. H. BAUSSART, M. LE BRAS, J.M. LEROY; C.R. Acad. Sc., 276, 1973, p.69
28. M. VALDELIEVRE; Thèse, Lille, 1972
29. J. MARS, D.W. VAN KREVELEN; Chem. Eng. Sci. (Suppl.), 3, 1954, p.41
30. S. PEIRS; Thèse, Lille, 1970

