

50376  
1975  
57

N° d'ordre : 537

50376  
1975  
57

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

Docteur de Spécialité

Mention : CHIMIE PHYSIQUE

par

**AÏSSI Cossi Faustin**

Maître ès Sciences

**CARACTERISATION PAR GRAVIMETRIE ET R.P.E. DES DEGRES  
D'OXYDATION DU MOLYBDENE PRESENTS A LA SURFACE  
DE CATALYSEURS AU COBALT  
ET MOLYBDENE DEPOSES SUR ALUMINE**



Soutenue le 4 Juillet 1975, devant la COMMISSION d'EXAMEN

Membres du Jury : MM.	J. HEUBEL	Président
	J.P. BEAUFILS	Rapporteur
	P. PERROT	Examineur

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORS,  
DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF,  
LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,  
MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique Atomique et Moléculaire
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SEQUIER Guy	Electrotechnique
M. SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie Générale

M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. COULON Jean	Electrotechnique
M <sup>le</sup> DACCHARI Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DRIEUX Baudouin	Informatique
M. DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M <sup>me</sup> EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FROELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUIGOU Jean-Louis	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Algèbre
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M <sup>me</sup> N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
M <sup>le</sup> SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques

M. THERY Pierre  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WERNIER Georges  
M. WATERLOT Michel  
M. YVON Jean-Pierre  
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Informatique  
Géologie Générale  
Analyse Numérique  
Algèbre

A mes Parents,

en témoignage de mon affection et  
de ma grande reconnaissance.

A ma Femme,

en témoignage de ma tendresse.

A mes Camarades et Amis,

en témoignage de mon amitié.

A mon Pays,

en témoignage de mon  
attachement.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS,

Professeur à l'Université des Sciences et  
Techniques de Lille, qui a suggéré et guidé cette étude et  
m'a beaucoup appris dans le domaine complexe de la catalyse.

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

A Monsieur Jean GRIMBLOT,

Assistant à l'Université des Sciences et  
Techniques de Lille, qui m'a apporté, tout au long de ce travail,  
une aide constante et enthousiaste et des conseils précieux tant  
sur le plan théorique que technique, depuis mon arrivée au Labo-  
ratoire.

En témoignage de ma reconnaissance.

A Monsieur Michel GUELTON,

Maître Assistant à l'Université des Sciences et  
Techniques de Lille, qui, au cours de nombreuses et fructueuses  
discussions que nous avons eues, a largement contribué à l'éla-  
boration de ce mémoire.

En témoignage de ma reconnaissance.

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

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

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

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur PERROT, Maître de Conférences, de sa présence dans le jury et je l'en remercie.

Je remercie chaleureusement Monsieur J.P. BONNELLE, Maître de Conférences, qui m'a introduit dans ce laboratoire et qui a dirigé mon stage extrêmement formateur dans l'industrie pétrolière.

Je remercie beaucoup Messieurs J. GRIMBLLOT et M. GUELTON de la part active qu'ils ont prise dans les discussions scientifiques qui ont conduit à l'élaboration de ce travail.

Je remercie Madame DUTERCQ, Fonctionnaire du C.I.E.S., pour la compréhension qu'elle a eue lors de mes problèmes universitaires intervenus tout au long de ma formation.

Je remercie sincèrement Mademoiselle N. PHILIPPO, Madame SAINLEGER, Messieurs M. CLEMENT, J.C. MARCHAL et S. DEGREMONT, pour le dévouement et la grande disponibilité qu'ils ont montrés dans la réalisation de ce mémoire.

Que tous les camarades du laboratoire trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'ambiance agréable et chaleureuse de travail qu'ils m'ont offerte.

# TABLE DES MATIERES

--00000000--00000000--

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

#### A) PREPARATION DES CATALYSEURS :

- 1° - Choix et préparation du support
- 2° - Imprégnation du support et calcination du catalyseur
  - a) *Imprégnation du support*
  - b) *Calcination sous O<sub>2</sub>*

#### B) TECHNIQUE DE GRAVIMETRIE :

- 1° - Dispositif expérimental
- 2° - Mesure de réductibilité

#### C) TECHNIQUE DE MESURES R.P.E. :

- 1° - Dispositif de traitement des échantillons
- 2° - Généralités sur les mesures R.P.E.
  - a) *Appareillage*
  - b) *Mesures*
    - α) *Mesure du facteur g*
    - β) *Mesures relatives des nombres de spins*

.../...

.../...

- 3° - Etalonnage du nombre de spins
  - a) *Forme du signal du molybdène*
  - b) *Calcul du nombre absolu de spins*
  - c) *Calcul d'erreur sur  $N_i$*
  
- 4° - Choix de la puissance hyperfréquence

## CHAPITRE II : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### A) RESULTATS DE THERMOGRAVIMETRIE :

- 1° - Température limite de réduction
- 2° - Temps de réduction
- 3° - Résultats de la chimisorption d'oxygène sur les catalyseurs

### B) RESULTATS DE R.P.E. :

- 1° - Choix de la technique
  - a) *L'élément molybdène*
  - b) *L'élément cobalt*
  
- 2° - Résultats expérimentaux
  - a) *Signal du molybdène*
  - b) *Signal du cobalt*

## CHAPITRE III : EXPLOITATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

### A) EXPLOITATION DES RESULTATS DE THERMOGRAVIMETRIE :

- 1° - Influence de la concentration en Mo
- 2° - Influence de la température de réduction

.../...

.../...

3° - Etude thermodynamique de la réduction de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

- a) Détermination de l'enthalpie apparente  $\Delta H'_1$
- b) Détermination de l'enthalpie apparente  $\Delta H'_2$
- c) Conclusion

B) EXPLOITATION DES RESULTATS R.P.E. :

- 1° - Théorie de la cinétique des réactions
- 2° - Calcul des lois de vitesse
- 3° - Détermination de  $k_1$  et  $k_2$  et des énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$
- 4° - Etude thermodynamique des deux réactions consécutives

## DISCUSSION

- A) SIGNAL DU COBALT
- B) REDUCTION DE  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
- C) REDUCTION DE  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

CONCLUSION GÉNÉRALE

BIBLIOGRAPHIE

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

--oooOooo--

Les catalyseurs à base d'anhydride molybdique et d'oxyde de cobalt déposés sur support sont d'un intérêt industriel certain du fait de leur utilisation dans les traitements d'hydrodésulfuration des diverses coupes pétrolières (1).

Les problèmes fondamentaux soulevés par l'action de ces catalyseurs sont évidemment très complexes. Parmi les premiers travaux abordant le sujet de façon systématique, RICHARDSON (2) a mis en évidence un rapport Co/Mo optimum pour lequel l'activité catalytique présente un maximum. La réaction se produit dans des conditions industrielles sur des résidus pétroliers. D'après lui, l'activité est principalement liée à l'oxyde  $\text{MoO}_3$ , le cobalt non réductible ayant un rôle promoteur.

Traiter le problème de cette manière empirique nous paraît cependant très aléatoire étant donné le nombre important de paramètres plus ou moins bien définis. Il nous semble plus raisonnable d'aborder l'étude par une meilleure définition de l'environnement et des propriétés chimiques des espèces présentes en surface de ces catalyseurs. Tel est l'objet de ce travail. Rappelons toutefois l'état des travaux, orientés dans le même sens que notre étude, au moment où nous abordons le sujet.

LIPSCH et SCHUIT (3) (4) se sont intéressés aux composés définis présents à la surface des catalyseurs "Co-Mo" sur alumine. Ils concluent que  $\text{CoMoO}_4$  existe sous deux formes et que l'ion  $\text{Mo}^{6+}$  se trouve dans un site octaédrique. Les résultats infra-rouge obtenus montrent que le cobalt est dans une structure de type  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , mais son rôle sur l'activité n'a pas été clarifié.

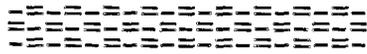
MITCHELL et ASCHLEY (5) (6), à l'aide de la spectroscopie U.V., visible, infra-rouge et des mesures de susceptibilités magnétiques, ont montré que le cobalt est adsorbé dans des sites tétraédriques quand il est déposé à partir d'une solution diluée ; mais il se trouve dans des sites octaédriques quand la solution d'imprégnation est concentrée. Ce résultat a été confirmé récemment par spectroscopie de photoélectron (E.S.C.A.) (7).

Dans notre laboratoire, POMMERY et GRIMBLOT (8) (9) se sont déjà intéressés à la caractérisation de l'état chimique du cobalt et du molybdène. Ils ont mis en évidence plusieurs phases superficielles entre le cobalt et le molybdène, dont une en particulier comporte quatre atomes de molybdène pour un atome de cobalt. Ils ont enfin établi un diagramme rendant compte de l'existence de toutes ces phases.

Nous nous proposons, dans ce travail, d'utiliser les propriétés paramagnétiques de certains ions du molybdène et du cobalt (10) (11) (12) et quelques mesures thermogravimétriques complémentaires pour mieux définir le comportement du cobalt et du molybdène dans un certain nombre de phases décrites précédemment.

-=0000000=-

CHAPITRE I



## PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--0000000--

### A - PREPARATION DES CATALYSEURS -

#### 1° - Choix et préparation du support :

Le support que nous utilisons est de l'alumine calcinée industriellement à 450°C. Après broyage et tamisage (entre 40 et 80  $\mu$ ), l'alumine est calcinée à 800°C sous oxygène pendant 16 heures.

Dans ces conditions, l'alumine, initialement  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , est stable tant au point de vue aire B.E.T. (104  $m^2/g$ ), que teneur en eau ( $\approx 1\%$ ) (13). De plus, les conditions de préparation au stade industriel et la calcination ultérieure sont adaptées à l'obtention d'une phase  $\gamma$  prépondérante, sans toutefois pouvoir justifier de la pureté de cette phase.

#### 2° - Imprégnation du support et calcination du catalyseur :

##### a) Imprégnation du support :

A l'alumine (2 à 4 grammes) placée dans un erlen de 250 ml, nous ajoutons la solution d'imprégnation constituée de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt dissous dans de l'eau distillée. L'imprégnation s'effectue pendant 4 heures environ par élimination progressive de l'eau par un vide partiel, tandis que le mélange est constamment agité. Le produit obtenu est mis à l'étuve à 70°C pendant 12 heures en vue de son séchage.

b) Calcination sous oxygène à 500°C :

L'échantillon imprégné et séché est broyé de nouveau afin de standardiser la grosseur des grains, ce qui a une certaine importance sur la vitesse de réduction (14) (15).

Depuis les travaux de DALMON (16), nous savons que :

- les catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  renferment, après des traitements calcinants à des températures légèrement supérieures à 500°C, du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et du  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  de couleur bleue,
- seul le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est réduit par l'hydrogène en  $\beta$  Co en passant par l'intermédiaire CoO,
- enfin, la proportion de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  est d'autant plus importante que la quantité de molybdène est plus faible.

Dès lors, nous avons fixé la température de calcination à 500°C.

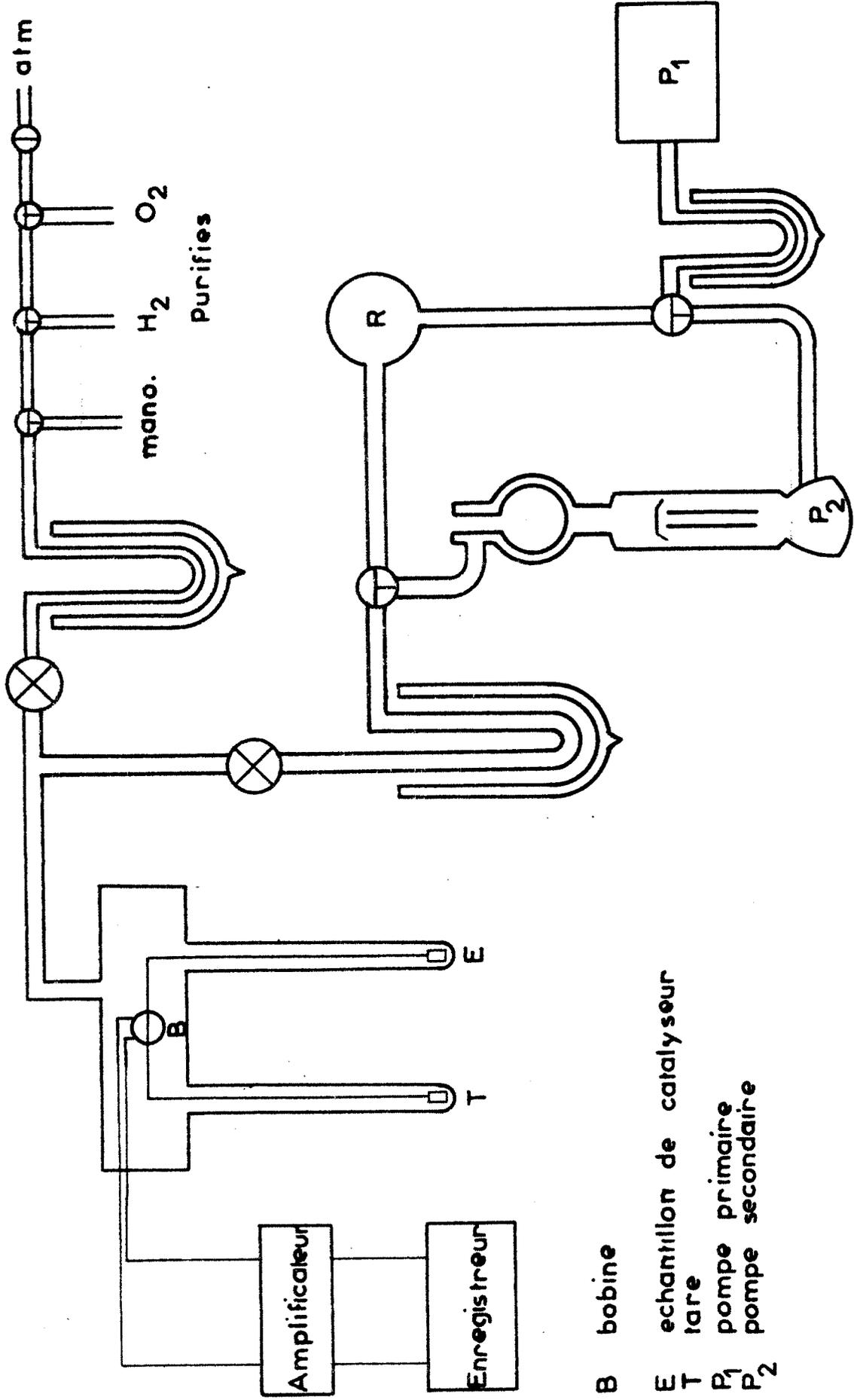
B - TECHNIQUE DE GRAVIMETRIE -

1° - Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental (figure 1) que nous utilisons au cours de l'opération de chimisorption d'oxygène est le même que celui dont s'est servi GRIMBLOT, lors de son étude sur la dispersion du fer sur un support poreux.

Il s'agit d'une électrobalance SARTORIUS n° 4102, symétrique, de sensibilité maximale 0,1  $\mu\text{g}$ . Le catalyseur est placé dans une nacelle de mesure, celle de droite. De l'autre côté, nous plaçons la deuxième nacelle avec une tare inerte de faible aire spécifique. Afin d'éviter toute correction de poussée d'Archimède, nous plaçons dans la nacelle, côté tare, un mélange d'or et de quartz dans une proportion telle, que la mesure volumique du mélange soit équivalente à celle de l'alumine qui est d'environ 3,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Les deux nacelles sont refroidies ou chauffées de façon identique, afin d'éviter toute erreur due à une dissymétrie de température.



- B bobine
- E échantillon de catalyseur
- T tare
- P<sub>1</sub> pompe primaire
- P<sub>2</sub> pompe secondaire

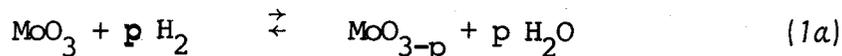
MONTAGE EXPERIMENTAL DE GRAVIMETRIE Fig 1



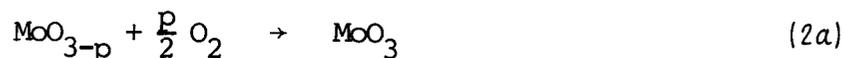
## 2° - Mesure de réductibilité :

La mesure de réductibilité a été mise au point par GRIMBLOT et POMMERY (9). Elle est effectuée sur des catalyseurs préalablement calcinés sous atmosphère d'oxygène à 500°C, puis ensuite réduits sous atmosphère d'hydrogène à une température et pendant un temps donnés suivant l'objectif expérimental.

La réaction de réduction sous courant d'hydrogène est décrite par l'équilibre suivant :



En chimisorbant de l'oxygène sur les échantillons réduits, nous pouvons mesurer la réductibilité connaissant la quantité de molybdène déposé lors de l'imprégnation. Nous illustrons cela par la réaction (2a) :



On obtient, en comparant ainsi les masses du catalyseur réduit puis réoxydé, un résultat plus précis qu'en comparant les masses du catalyseur oxydé puis réduit. En effet, la réduction s'accompagne d'un changement de la quantité d'eau retenue par l'alumine. La masse du support varie donc entre l'oxydation et la réduction, alors qu'elle ne varie pas entre la réduction et la réoxydation.

Nous plaçons une certaine masse de catalyseur (environ 110 mg) dans la nacelle de mesure de la balance et nous dégazons pendant 30 minutes sous vide primaire, puis secondaire. Nous élevons la température à 500°C. Au bout de 3 à 4 heures, lorsque la masse s'est stabilisée, nous introduisons de l'hydrogène à une pression de 100 torrs pendant une quinzaine de minutes. Nous redégazons à 500°C sous vide secondaire jusqu'à ce que la masse soit à nouveau stabilisée. Notons que, si le catalyseur a été réduit à une température inférieure à 500°C, le dégazage et l'introduction d'hydrogène se feront à cette température.

Nous descendons enfin à 300°C, température à laquelle nous effectuons la chimisorption d'oxygène. Nous enregistrons la prise de masse jusqu'à stabilisation (une demi-heure environ).

## C - TECHNIQUE DE MESURES R.P.E. -

### 1° - Dispositif de traitement des échantillons :

Les circuits gazeux de l'appareillage (figure 2), utilisé pour le traitement des échantillons, sont agencés de telle façon que nous puissions introduire alternativement l'azote U et l'hydrogène (robinet  $r_1$ ).

Le courant gazeux d'azote U traverse deux pièges garnis d'anneaux de verre refroidis à  $-79^\circ\text{C}$  (mélange de carboglace et d'acétone), tandis que l'hydrogène est purifié à l'aide d'un purificateur Engelhard modèle HPD O-50 B.

Le débit total, mesuré à l'aide d'un rotamètre, est de l'ordre de deux litres par heure. La teneur en eau du gaz sortant est contrôlée par un humidimètre Bell Howell 26 303 ME et est inférieure à 2 ppm.

L'échantillon, d'un poids de 150 mg, est placé dans un réacteur en quartz (figure 3). Il s'agit du même réacteur dont s'est servi GUELTON (17) lors de l'étude par R.P.E. des effets électroniques liés à la chimisorption de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  sur  $\text{ZnO}$ , à la seule différence que nous avons adapté des robinets à trois voies ( $r_2$  et  $r_3$ ) au lieu de deux de façon à pouvoir isoler l'échantillon une fois traité sous courant gazeux. La température de réduction est obtenue à l'aide d'un petit four en "thermocoax" alimenté avec une tension convenable.

### 2° - Généralités sur les mesures R.P.E. :

#### a) Appareillage :

Nous avons utilisé comme appareil R.P.E. le spectromètre VARIAN V 4502. Les mesures ont été effectuées avec la double cavité V 4532 (figure 4). Le signal relatif à l'échantillon inconnu (noté i) est modulé à 100 KHz ; celui relatif à l'échantillon connu (noté c) (strong pitch Varian) est modulé à 400 Hz.

L'appareil est équipé du système à température variable V 4557, qui permet de fixer la température de l'échantillon entre  $-196^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  dans la cavité R.P.E. elle-même.

#### b) Mesures :

L'utilisation d'une cavité double permet la mesure précise du facteur g, le contrôle du coefficient de qualité de la cavité et surtout une mesure relative assez précise du nombre de spins contenus dans l'échantillon.

# MONTAGE EXPERIMENTAL R.P.E

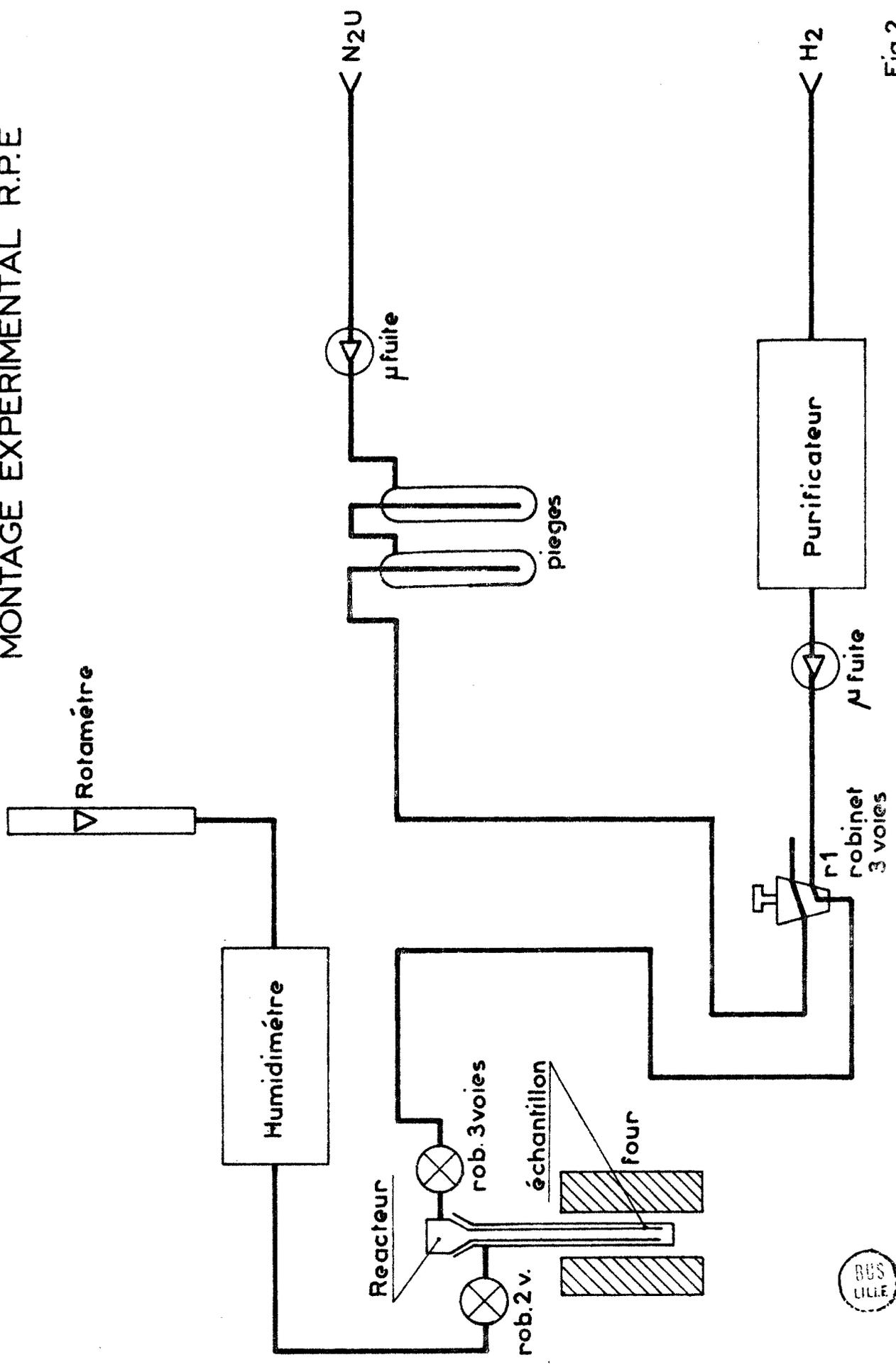
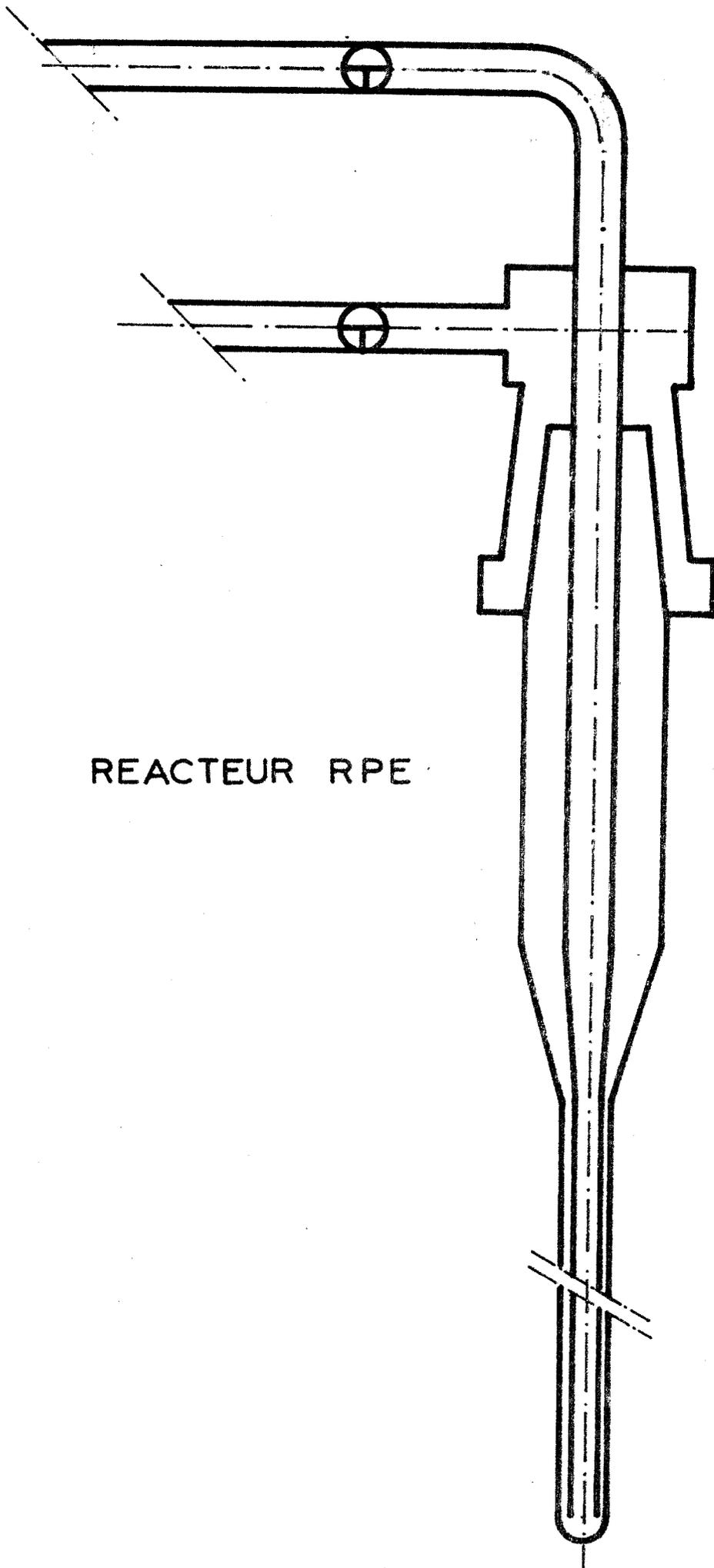


Fig 2





REACTEUR RPE

BUS  
LILLE

Fig 3

# CAVITE R.P.E

Guide d'onde

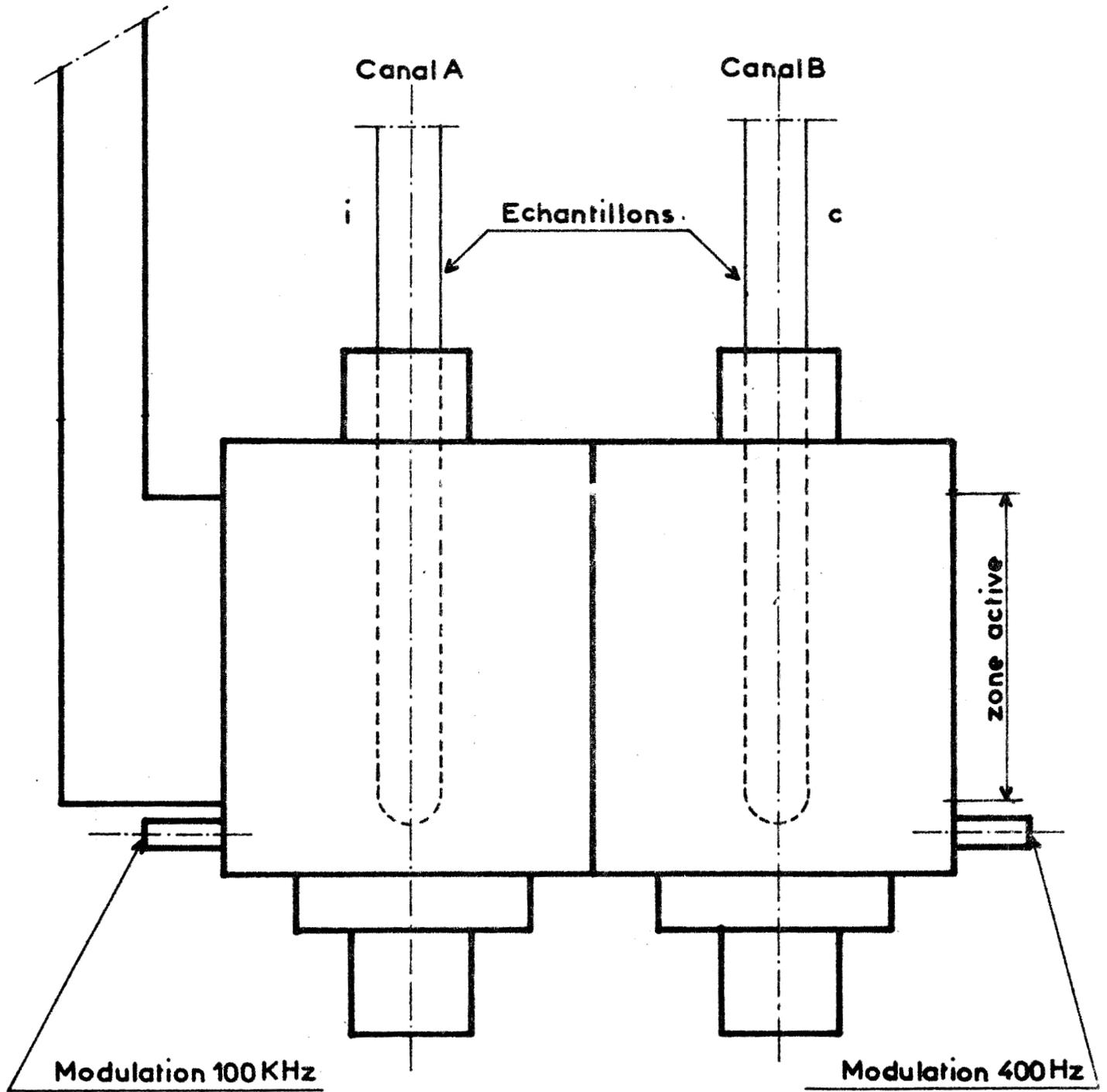


Fig 4

α) Mesure du facteur g :

La fréquence du klystron varie légèrement avec les réglages, aussi l'utilisation d'une cavité double est-elle plus appropriée quant à la détermination précise du facteur g. Nous pouvons en effet enregistrer les deux signaux (référence et échantillon) à la même fréquence  $\nu$ , ce que ne nous permet pas une cavité simple.

Dès lors, nous pouvons écrire :

$$h\nu = g_i \beta B_i = g_c \beta B_c \rightarrow g_i = g_c \frac{B_c}{B_i}$$

$\beta$  : magnéton de Bohr

B : induction magnétique.

Nous avons utilisé comme référence  $g_c = 2,008$  (Strong Pitch VARIAN).

β) Mesures relatives des nombres de spins :

Nous avons effectué les mesures relatives des nombres de spins par comparaison de nos échantillons avec le "Strong Pitch VARIAN", échantillon connu noté  $N_c$  et constitué par de la suie déposée sur du KCl.

$N_c$  a été étalonné par VARIAN, par comparaison avec différents échantillons connus (DppH,  $Mn^{2+}$ ) ; un centimètre du "Strong Pitch" contient  $3 \cdot 10^{15}$  spins.

$N_i$ , échantillon inconnu, sera également mesuré en nombre de spins par centimètre ; si nous utilisons de la même façon un tube rempli de catalyseur, il devra donc être ramené à un gramme.

La cavité double permet aussi d'atteindre une bonne précision sur les mesures R.P.E. en permutant les échantillons. Les échantillons, connu et inconnu, sont donc d'abord placés comme l'indique la figure 4.

Les canaux A et B sont modulés respectivement à 100 KHz et à 400 Hz ;  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  sont des constantes liées à ces fréquences de modulation, ainsi qu'à leurs amplitudes.

$\beta$  est un facteur dépendant de l'ajustement du pont hyperfréquence ; il peut changer légèrement lorsqu'on permute les échantillons.

$G_{cA}$ ,  $G_{cB}$ ,  $G_{iA}$  et  $G_{iB}$  correspondent aux gains des amplificateurs de sortie des canaux A et B contenant les échantillons c ou i.

$M_{cA}$ ,  $M_{cB}$ ,  $M_{iA}$  et  $M_{iB}$  sont les premiers moments des signaux dérivés enregistrés. Ils sont proportionnels aux nombres de spins vus dans la zone active de la cavité, soit  $N_c$  et  $N_i$  pour les deux échantillons considérés.

Nous pouvons donc écrire :

$$N_i = \frac{M_{iA} \alpha_A \beta_1}{G_{iA}} \quad N_c = \frac{M_{cB} \alpha_B \beta_1}{G_{cB}} \quad \frac{N_i}{N_c} = \frac{M_{iA} \alpha_A G_{cB}}{M_{cB} \alpha_B G_{iA}}$$

Après permutation des échantillons (i dans B et c dans A), nous écrivons :

$$N_c = \frac{M_{cA} \alpha_A \beta_2}{G_{cA}} \quad N_i = \frac{M_{iB} \alpha_B \beta_2}{G_{iB}} \quad \frac{N_i}{N_c} = \frac{M_{iB} \alpha_B G_{cA}}{M_{cA} \alpha_A G_{iB}}$$

Comme les modulations demeurent les mêmes au cours des deux mesures, il en découle :

$$N_i = \left( \frac{M_{iB} M_{iA} G_{cA} G_{cB}}{M_{cB} M_{cA} G_{iA} G_{iB}} \right)^{1/2} N_c$$

La connaissance de  $N_c$  donne directement  $N_i$  par simple lecture des gains de sortie et par les calculs des premiers moments des signaux.

### 3° - Etalonnage du nombre de spins :

#### a) Forme du signal du molybdène :

Nous reportons à la figure 5 le pic observé pour le signal du molybdène et attribué à l'ion  $Mo^{5+}$  ( $g = 1,929$ ). Il est légèrement dissymétrique et à partir de sa forme, nous pouvons faire l'approximation qu'il est proche d'un signal lorentzien. Cela permet un calcul simplifié des premiers moments  $M$ . Ce calcul montre (18) que, pour un signal lorentzien dérivé,  $M = \frac{2\pi}{3^{1/2}} Hpp(Lpp)^2$ . Dans notre cas, nous supposons que  $M$  est proportionnel à  $Hpp(Lpp)^2$ , soit :

$$M = C^{ste} \cdot Hpp(Lpp)^2$$

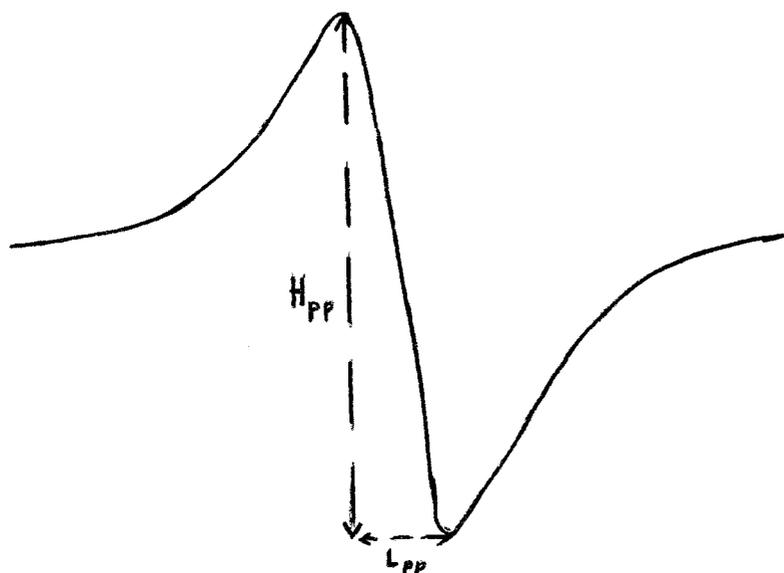


FIGURE 5

Dès lors, la détermination du premier moment  $M$  de la raie et par suite du nombre de spins  $N$  se fera :

- par la mesure de  $H_{PP}$  lorsque  $L_{PP}$  ne varie pas (ce qui est presque toujours le cas à température constante),
- par le calcul de  $H_{PP}(L_{PP})^2$  si  $L_{PP}$  varie.

b) Calcul du nombre absolu de spins :

Pour déterminer les nombres <sup>absolus</sup> de spins, il nous faut rapporter la valeur de  $N_i$  par centimètre précédemment établie théoriquement à la quantité de catalyseur soumise à la résonance. Ne connaissant pas exactement cette quantité, nous procédons de manière indirecte en déterminant la masse volumique apparente  $\rho$  de notre échantillon qui est de  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . Une attention particulière doit être portée au tassement de la poudre de manière à avoir la même quantité de catalyseur pour une même hauteur du réacteur. Le volume de catalyseur contenu dans 1 cm est égal à :

$$\frac{Md^2}{4} = \frac{3,14 \times (0,35)^2}{4} = 0,1 \text{ cm}^3$$

Le calcul de  $N_c$ , ramené à un gramme de catalyseur et compte tenu du fait que 1 cm de Strong Pitch contient  $3 \cdot 10^{15}$  nombres de spins donne  $N_c = 6 \cdot 10^{16}$ , d'où  $N_i$  devient pour le molybdène :

$$N_i = \left[ \frac{M_{iB} M_{iA} G_{cA} G_{cB}}{M_{cB} M_{cA} G_{iA} G_{iB}} \right]^{1/2} \cdot 6 \cdot 10^{16}$$

(nombre de spins par gramme de catalyseur en unité arbitraire).

avec

$$(Lpp)_{iA} = (Lpp)_{iB} = 80 \text{ gauss}$$

c) Calcul d'erreur sur  $N_i$  :

L'erreur sur le nombre de spins  $N_i$  se porte essentiellement sur les mesures des premiers moments.

Comme  $N_i$  est proportionnel à  $\left(\frac{M_{iB}}{M_{CB}} \frac{M_{iA}}{M_{CA}}\right)^{1/2}$ , l'erreur relative sera :

$$\frac{\Delta N_i}{N_i} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\Delta M_{iB}}{M_{iB}} + \frac{\Delta M_{iA}}{M_{iA}} + \frac{\Delta M_{CB}}{M_{CB}} + \frac{\Delta M_{CA}}{M_{CA}} \right]$$

$$M \sim Hpp(Lpp)^2 \rightarrow \frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta Hpp}{Hpp} + 2 \frac{\Delta Lpp}{Lpp}$$

Dans la cavité A :  $\frac{\Delta Hpp}{Hpp} = \frac{1}{50}$  ;  $\frac{\Delta Lpp}{Lpp} = \frac{0,5}{12}$   $\rightarrow \frac{\Delta M_A}{M_A} \approx \frac{11}{100}$

Dans la cavité B :  $\frac{\Delta Hpp}{Hpp} = \frac{2}{50}$  ;  $\frac{\Delta Lpp}{Lpp} = \frac{0,5}{12}$   $\rightarrow \frac{\Delta M_B}{M_B} \approx \frac{13}{100}$

d'où 
$$\frac{\Delta N_i}{N_i} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{11}{100} + \frac{13}{100} \right) \times 2 \right] = \frac{24}{100}$$

L'erreur absolue sur le nombre de spins en unités arbitraires n'est que de 24%.

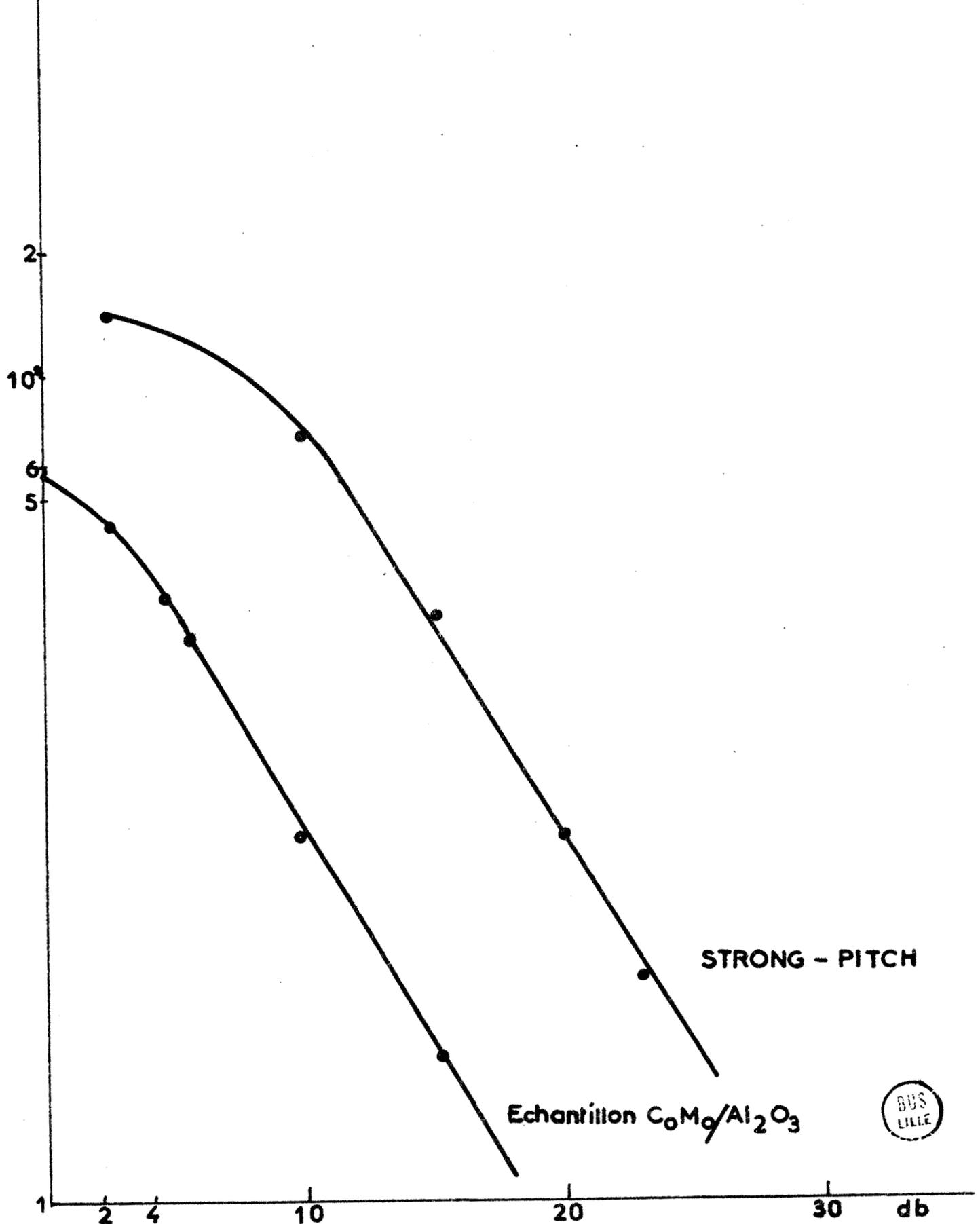
4° - Choix de la puissance hyperfréquence :

Avant d'effectuer les mesures quantitatives, il est indispensable d'ajuster la puissance hyperfréquence de telle sorte que ni l'échantillon de mesure, ni celui de référence, ne soient saturés.

Nous avons alors tracé les courbes de saturation à 20°C pour le Strong Pitch et pour un de nos échantillons CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, où nous avons suivi le signal du molybdène (figure 6). Ceci nous a permis de fixer l'atténuation de la puissance hyperfréquence du klystron à 10 décabels pour effectuer nos mesures.

$10^2$  log. y

y = amplitude de signal



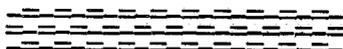
STRONG - PITCH

Echantillon  $CoM_9/Al_2O_3$



figure n° 6

## CHAPITRE II



## R É S U L T A T S   E X P É R I M E N T A U X

--0000000--0000000--

### A - RESULTATS DE THERMOGRAVIMETRIE -

#### 1° - Température limite de réduction :

Avant d'aborder l'étude cinétique proprement dite, nous nous proposons de déterminer la température limite de réduction. Nous introduisons dans la nacelle de droite de la thermobalance "SARTORIUS" environ 110 mg d'échantillon  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Après dégazage sous vide primaire et secondaire, nous introduisons de l'hydrogène sous une pression de 100 torrs. Les traitements réducteurs à 18, 50, 100, 150 et 200°C sont inefficaces. Nous observons une réduction superficielle très faible entre 200 et 250°C et dès 300°C apparaît une réduction mesurable.

Nous commencerons donc l'étude cinétique et celle du facteur temps de réduction à 300°C.

#### 2° - Temps de réduction :

Pour des catalyseurs déjà étudiés (entre 450 et 600°C), une durée de réduction supérieure à 12 heures ne change plus rien dans l'évolution du phénomène. En sera-t-il de même pour les catalyseurs réduits entre 300 et 450°C ? Pour cela, nous avons réduit à 300°C, pendant 6, 12, 18 et 24 heures, un échantillon dont la teneur en molybdène est de 4% en poids. Les mesures de chimisorption d'oxygène (figure 7) nous montrent qu'une durée de réduction supérieure à 12 heures ne change que faiblement la composition de la phase réduite.

$m_{O_2/100} = f(\text{temps})$   
[Mo] = 4%  
T<sub>2</sub>C = 300°C

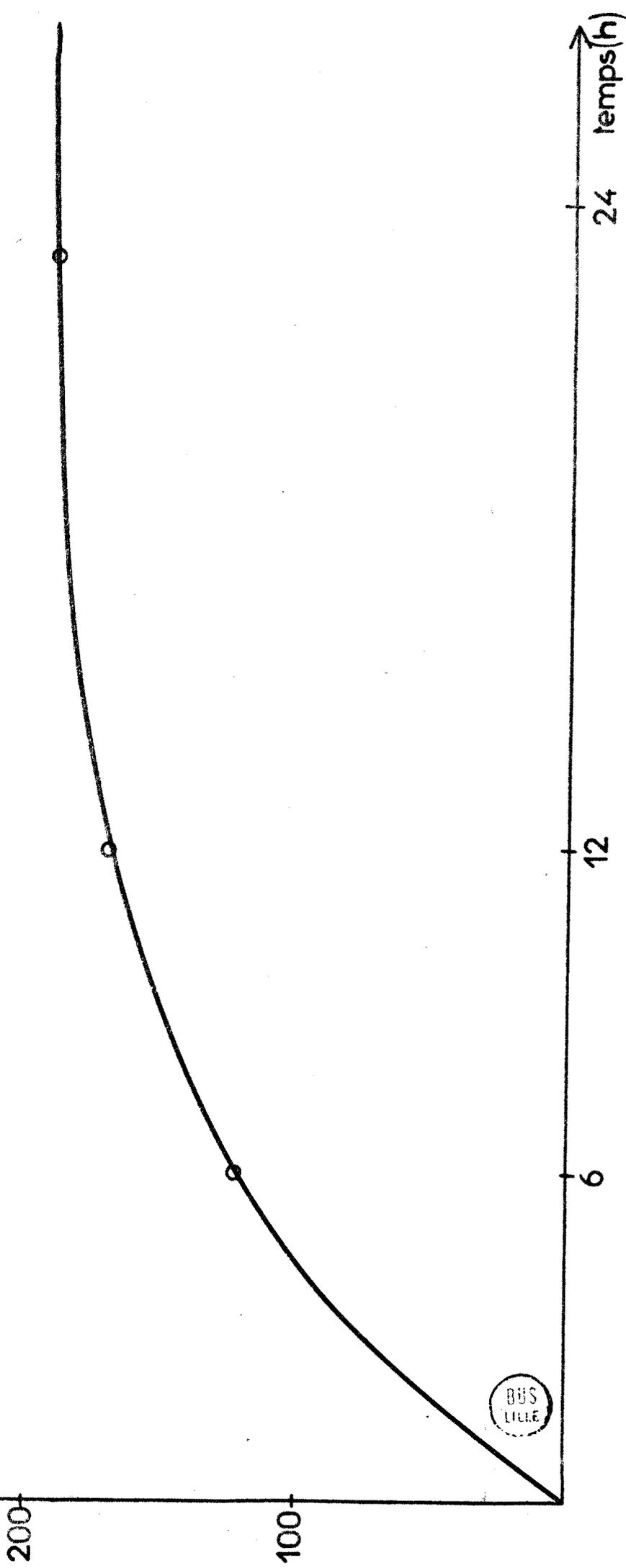


fig 7

### 3° - Résultats de la chimisorption d'oxygène sur les catalyseurs :

Nous avons effectué une étude systématique de réduction des échantillons  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  de teneur en molybdène variant de 1 à 10% en poids et dans un domaine de température allant de 300 à 900°C sous courant d'hydrogène.

La fixation d'oxygène à 300°C sur ces catalyseurs donne les résultats rassemblés au tableau I, où nous pouvons lire la masse d'oxygène fixée rapportée à 100 mg de catalyseur (soit  $m_{\text{O}_2}/100 \text{ mg}$ ) des différentes concentrations de molybdène déposé sur alumine en fonction de la température de réduction.

POMMERY ayant déjà utilisé la thermogravimétrie comme méthode d'analyse des différents comportements du cobalt et du molybdène dans les différents domaines qu'il a mis en évidence, nous n'aborderons pas l'étude du cobalt par cette technique.

## B - RESULTATS DE R.P.E. -

### 1° - Choix de la technique :

Nous avons utilisé la technique de résonance paramagnétique électronique afin de mettre en évidence certains ions paramagnétiques produits sur nos échantillons et qui, d'après la littérature (24) (25), jouent un rôle important dans l'activité catalytique.

#### a) L'élément molybdène :

Le molybdène peut exister sous plusieurs valences : 6+, 5+, 4+ et 3+, soit les configurations électroniques :  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$  et  $d^3$ .

$\text{Mo}^{6+}$  est diamagnétique et ne donnera pas de signal R.P.E..

$\text{Mo}^{4+}$  est paramagnétique, mais on n'a pu encore déceler son signal.

$\text{Mo}^{3+}$  ( $g = 1,76$ ) a été observé à température ambiante dans  $\text{K}_2\text{MoCl}_5$  (26), mais nos conditions expérimentales ne nous permettent pas de l'obtenir.

$\text{Mo}^{5+}$  ( $g \approx 1,93$ ) est le signal le plus couramment observé, notamment sur support, par exemple dans :

T A B L E A U I  
-----

RESULTATS

T°C	Masse de O <sub>2</sub> chimisorbée sur 100 mg en µg				
	1%	2%	4%	6%	10%
300	46		175		400
350	68	120	310	400	655
400	95	178	400	672	1050
450	118	240	440	785	1240
500*	175	345	645		
550	218	470	775	1185	1930
600*	250	510	1000		
650	270	550	1070	1550	2560
700	300	610	1125	1800	3050
820	324	640	1270	1950	3210
900	340	660	1350	2180	3400

\* Résultats tirés des travaux de J. Pommery.



- ou
- $\text{TiO}_2$  (33) à 77°K, température de  $\text{N}_2$  liquide,
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$  (34) (36) (37).

b) L'élément cobalt :

Le cobalt présente aussi plusieurs états d'oxydation, tous théoriquement observables en R.P.E. :

- $\text{Co}^+$  a été observé à 77°K dans  $\text{MgO}$  (27) où  $g = 2,1728$ , puis à 20°K, température de  $\text{H}_2$  liquide, dans  $\text{CaO}$  (28) où  $g = 2,274$ .
- $\text{Co}^{2+}$ , l'ion le plus étudié, a été observé à basse température dans plusieurs substances, notamment à 20°K dans  $\text{CaO}$  (29) où  $g = 4,372$ , à 20°K dans  $\text{MgO}$  (30) où  $g = 4,278$  et enfin à 4,2°K, température de l' $\text{H}_e$  liquide, dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (31) où  $g = 2,808$  et 4,855.
- $\text{Co}^{3+}$  enfin n'a été observé que dans  $\text{ZnO}$  (32) avec  $g = 2,008$ .

2° - Résultats expérimentaux :

Les études de résonance paramagnétique électronique que nous avons effectuées sur nos catalyseurs révèlent principalement l'existence d'un signal du molybdène, quand nous avons affaire à  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et de deux signaux dont l'un appartient au molybdène et l'autre au cobalt quand nous avons affaire à  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

a) Signal du molybdène :

Le signal identifié comme celui du molybdène et représenté à la figure 5, a les mêmes caractéristiques pour  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et pour  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  : facteur  $g = 1,929$  ; largeur de pic à pic  $\Delta G = 80$  gauss. Observé à la température ambiante, il ne varie ni avec la température (entre 300 et 450°C) ou le temps de réduction, ni avec la teneur en cobalt de l'échantillon. Ce signal a été identifié comme appartenant à l'ion  $\text{Mo}^{5+}$  (25) (35).

Nous avons représenté sur les figures 8, 9, 10 et 11 les nombres de spins de  $\text{Mo}^{5+}$ , exprimés en unité arbitraire, en fonction du temps de réduction pour les températures variant de 330 à 450°C et pour des catalyseurs à teneur constante en molybdène et variable en cobalt  $\{(\text{Mo}) = 8\%$  et  $(\text{Co}) = x$  avec  $0 \leq x \leq 2\}$ .

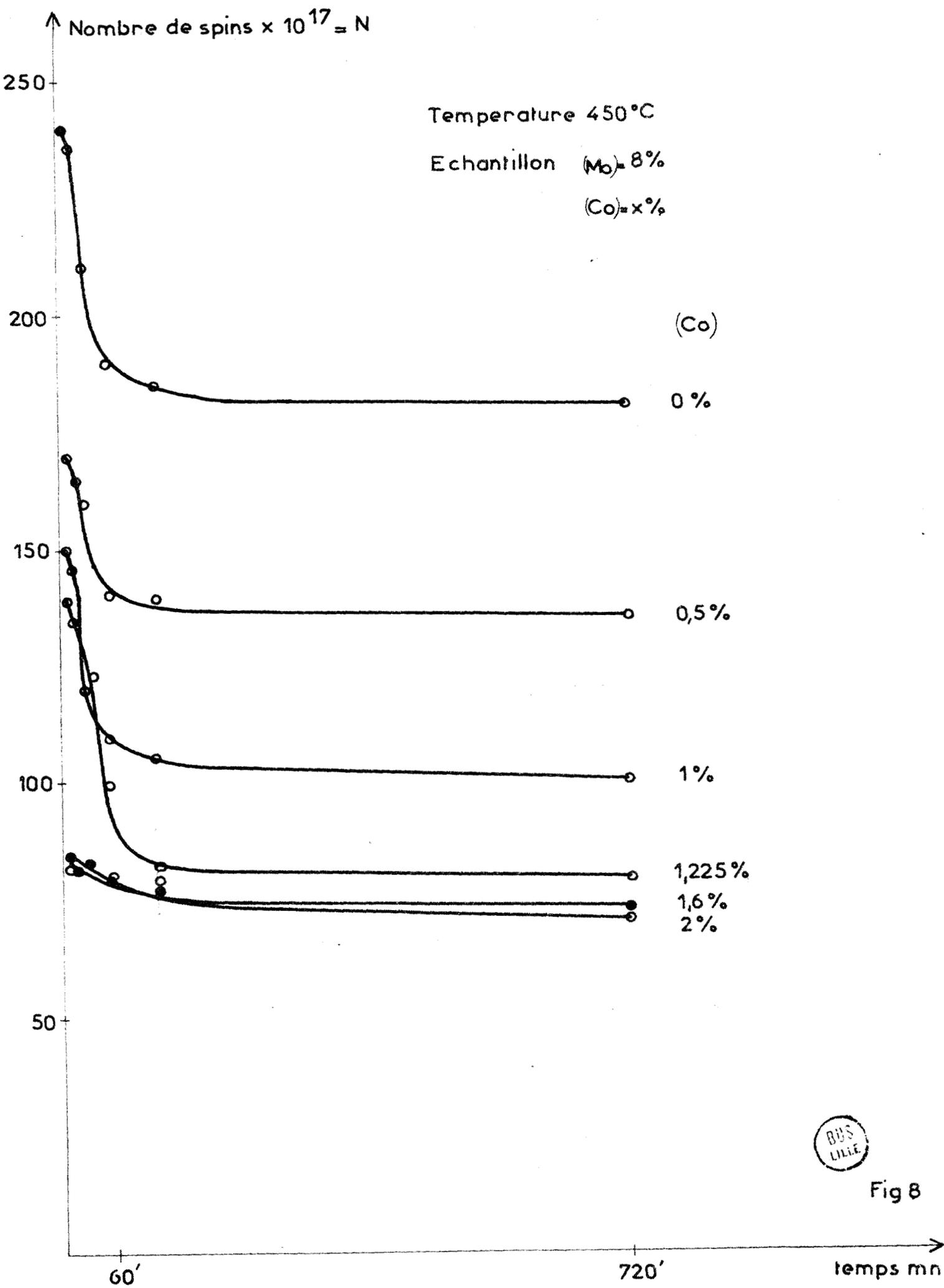


Fig 8

↑ Nombre de spins  $\times 10^{17}$ , N

Temperature 400 °C

Echantillon CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(Mo) = 8%

(Co) = x%

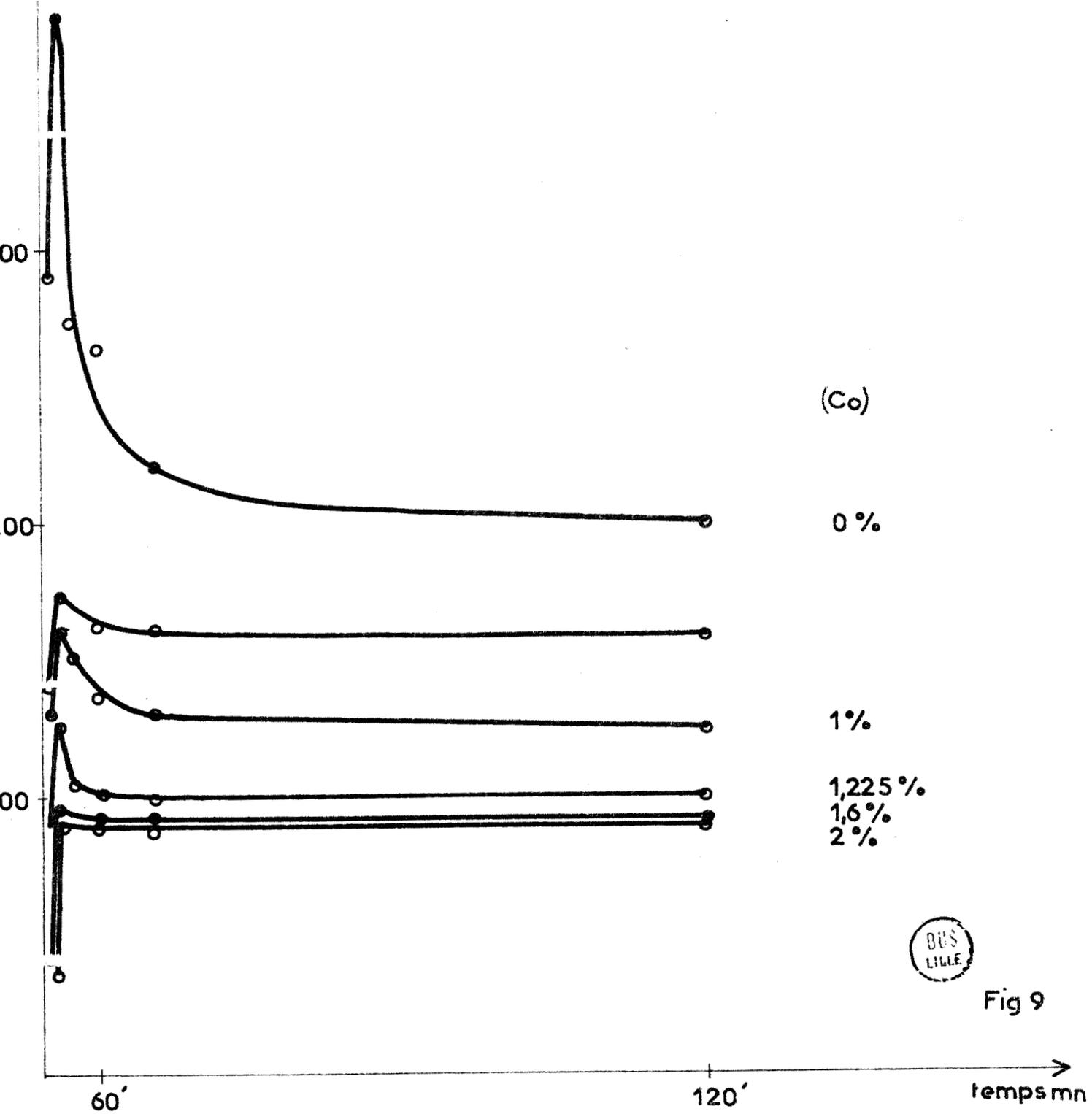


Fig 9

↑ Nombre de spins =  $N \times 10^{17}$

Temperature 370 °C

Echantillon Co Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(Mo) = 8%

(Co) = x%

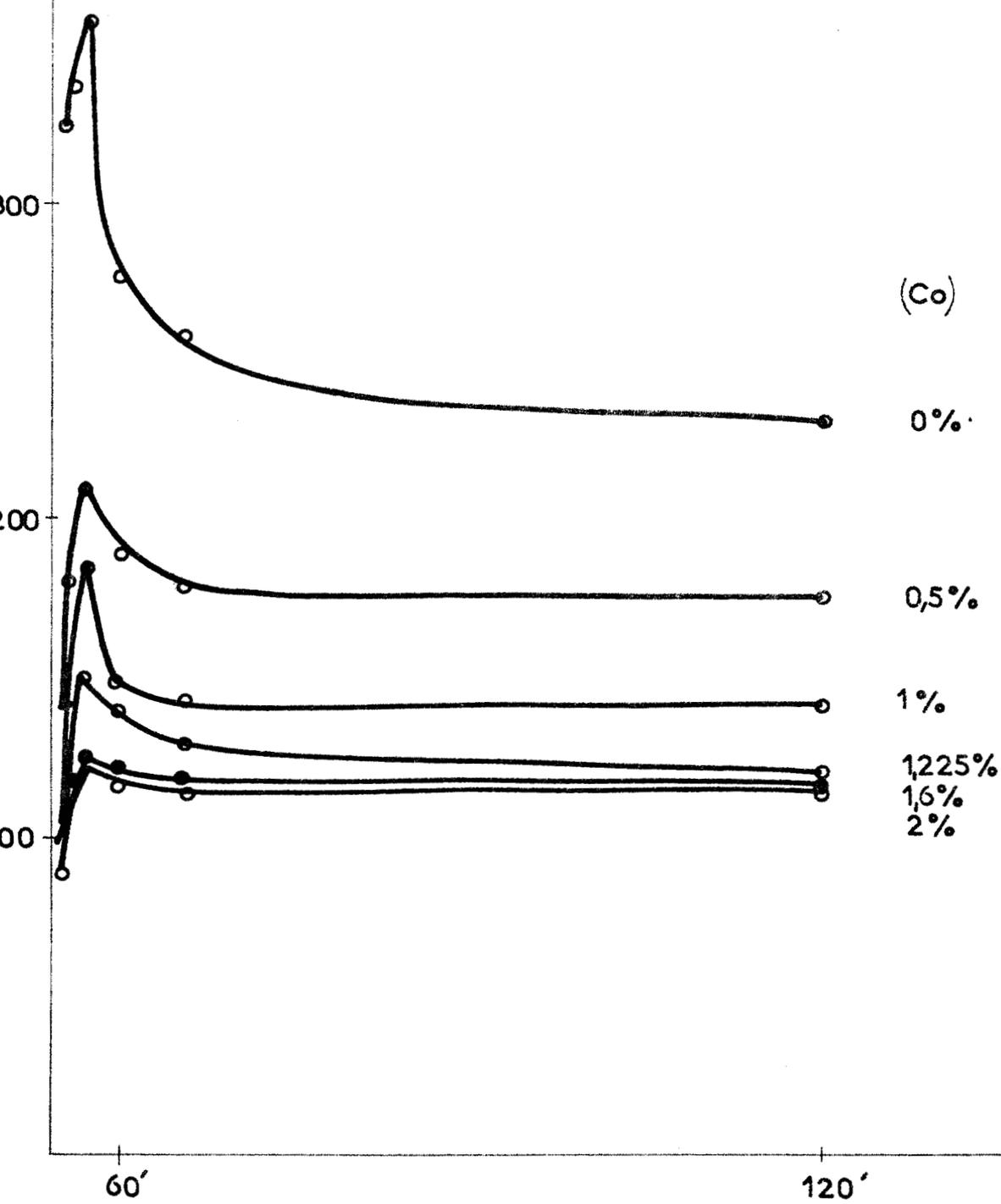


Fig 10

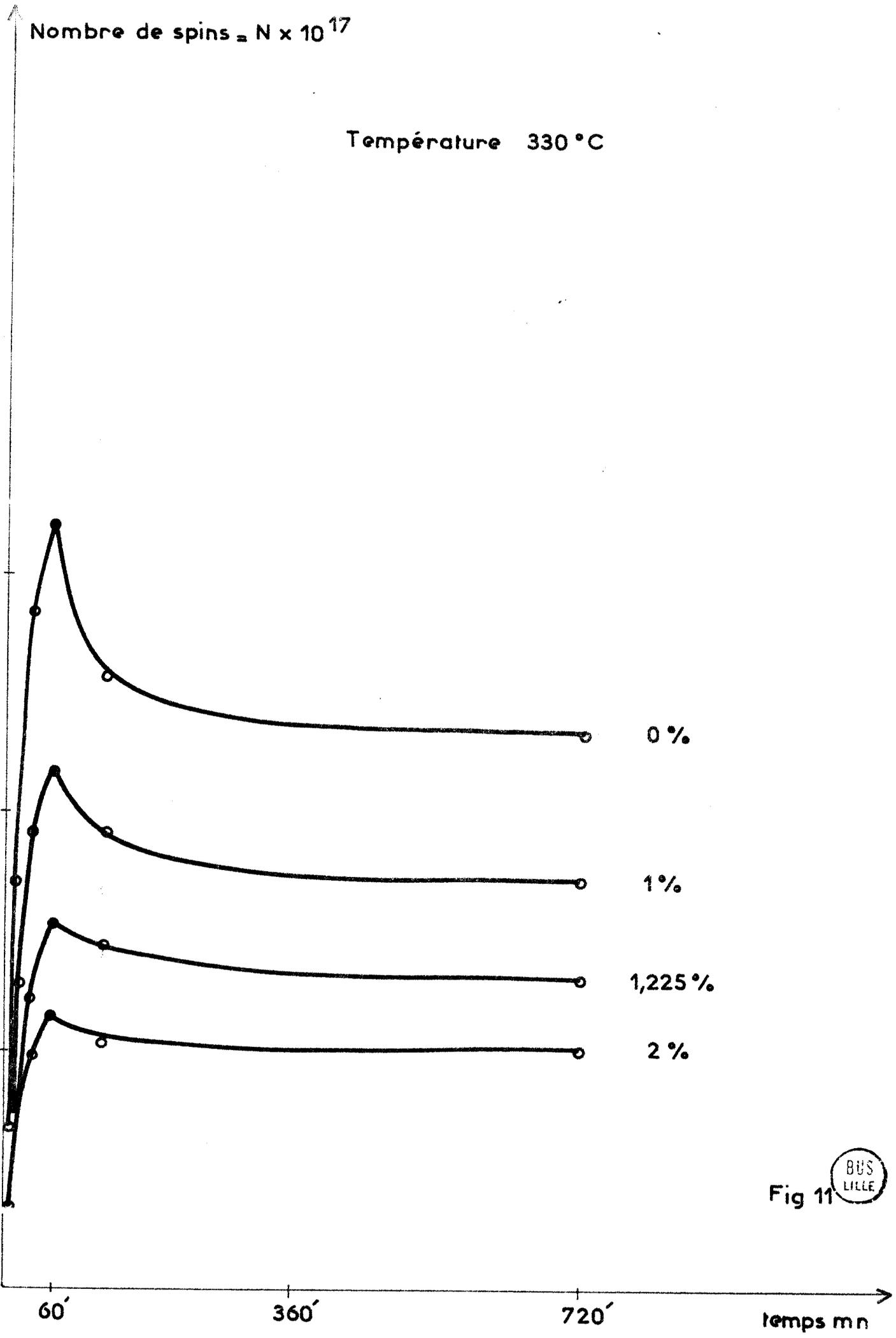


Fig 11 

b) Signal du cobalt :

La présentation des résultats du cobalt se fera en tenant compte de deux domaines de température : de 330 à 370°C d'une part et de 400 à 450° d'autre part. Les expériences ont été faites sur les mêmes échantillons que précédemment.

Dans le premier domaine, nous observons un large signal du cobalt seulement à partir de 2 heures de réduction sous hydrogène, tandis qu'il ne faut attendre que 30 minutes dans le deuxième domaine.

Le facteur  $g$  demeure constant dans ces deux domaines et est égal à 2,16.

La largeur de pic à pic  $\Delta G$  varie avec la température. Elle varie aussi et surtout avec le temps de réduction. Elle est assez bien définie dans les premiers moments de la réduction où le signal du cobalt apparaît (quelques heures), puis devient trop grande pour être exploitable après un long moment sous hydrogène.

Le signal du cobalt croît avec la concentration en cobalt, que ce soit pour des teneurs supérieures ou inférieures à un cobalt pour quatre molybdènes. Il croît aussi avec le temps de réduction, alors que dans le même temps le signal du molybdène décroît. Pour illustrer tous les phénomènes que nous venons de décrire, nous avons reporté sur les figures 12, 13 et 14, les spectres des échantillons  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  où les teneurs en cobalt sont 1, 1,225 et 2%.

--oooOooo--

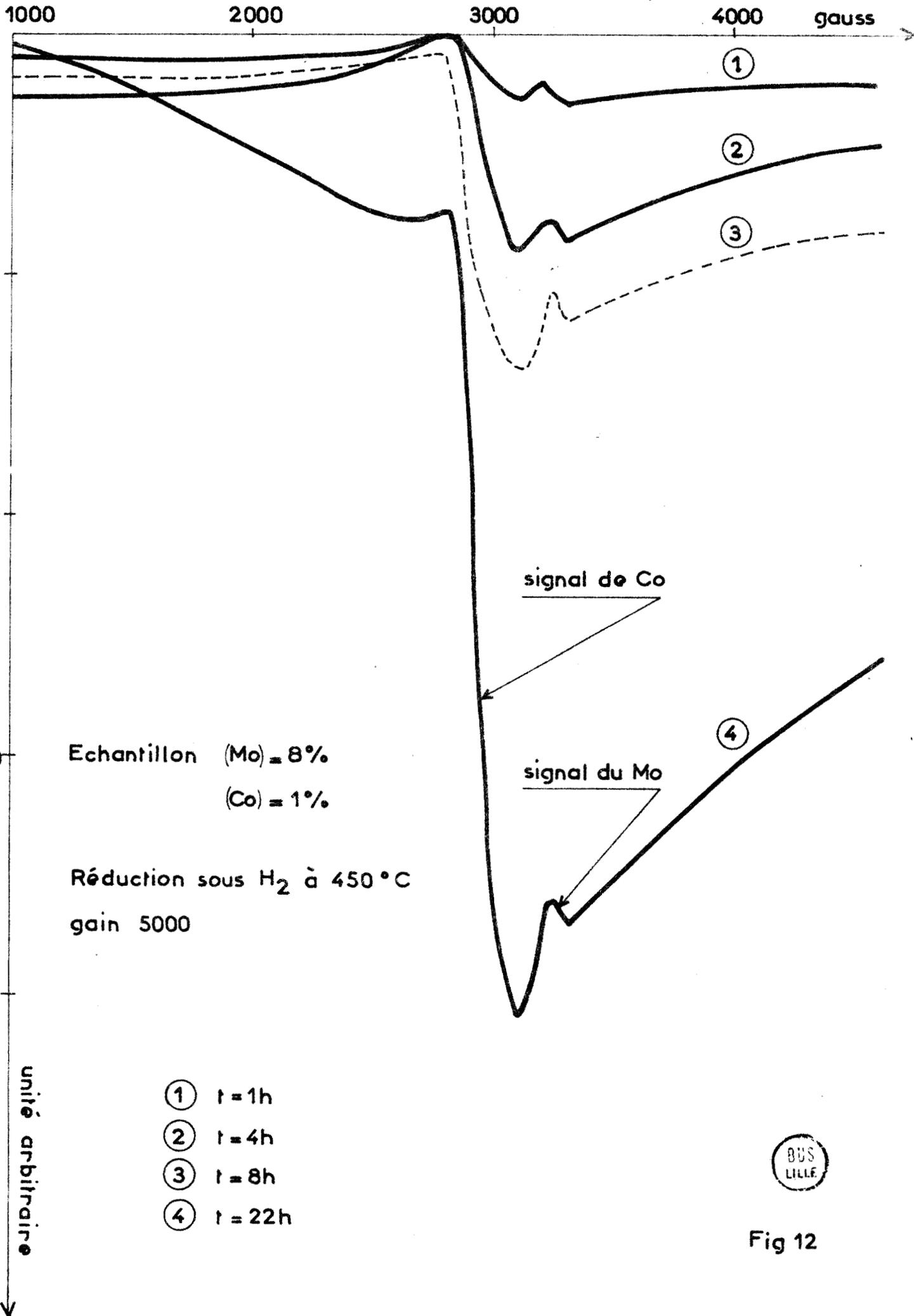


Fig 12

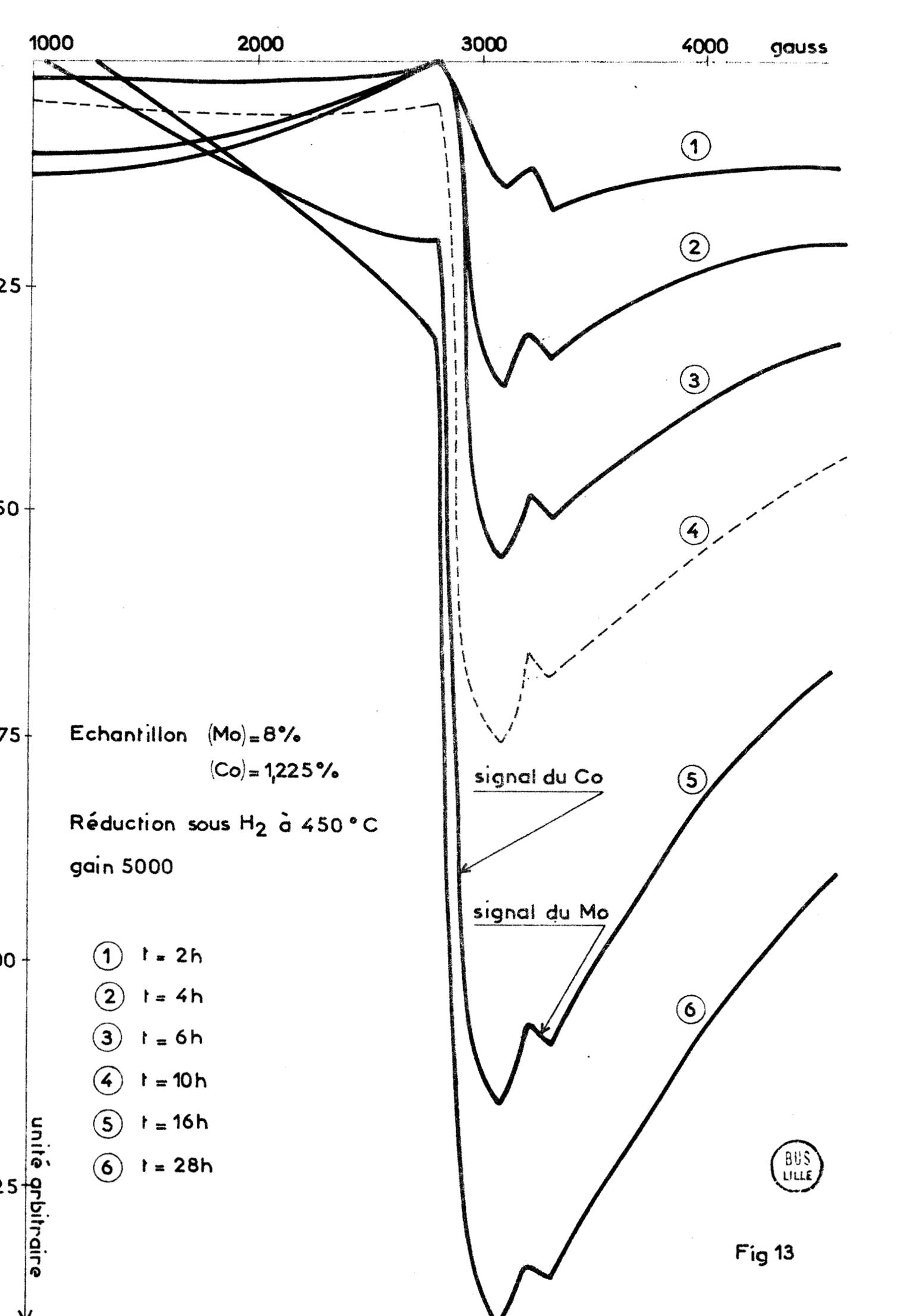


Fig 13

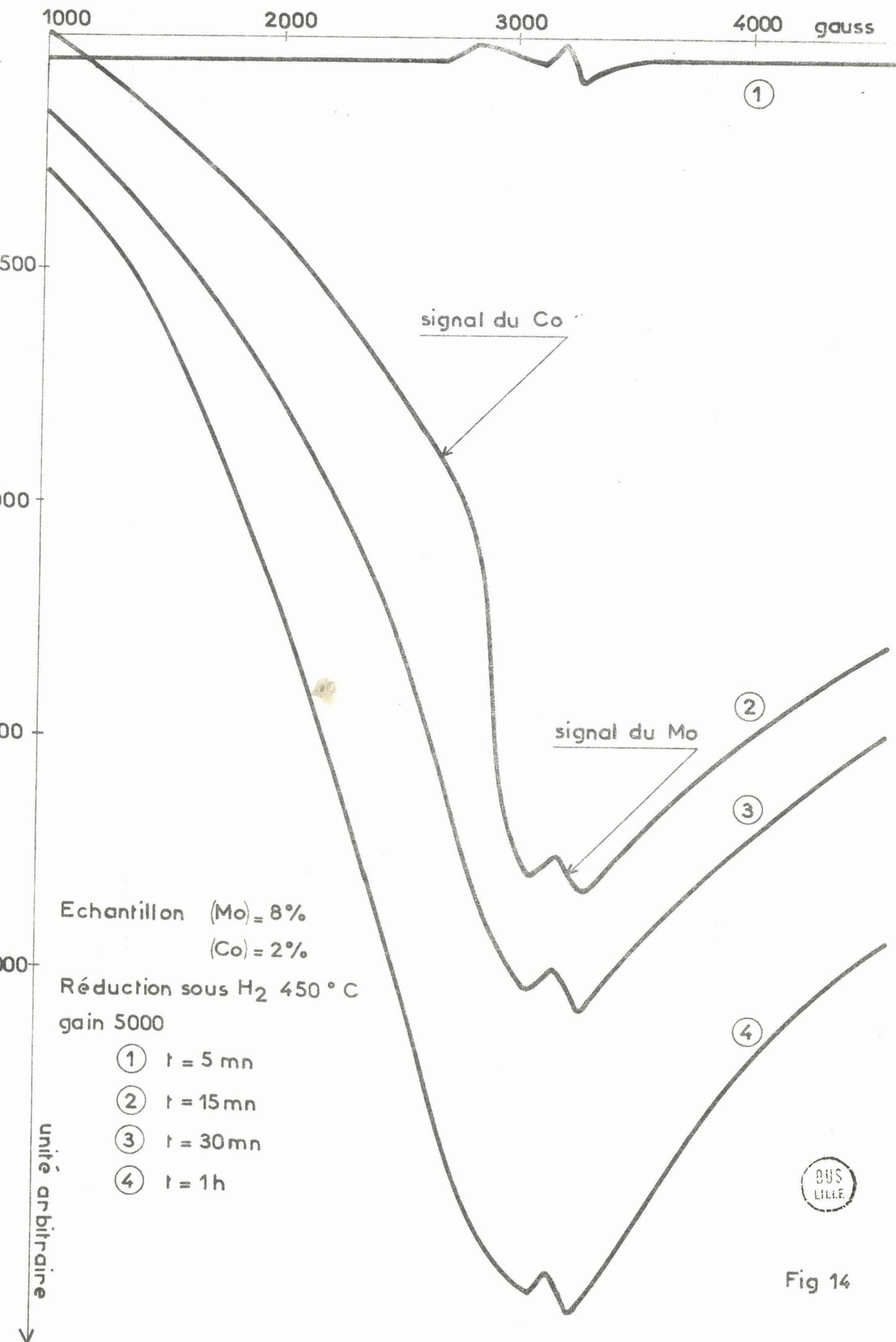
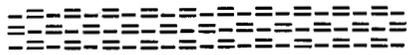


Fig 14

CHAPITRE III



## EXPLOITATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

--0000000--0000000--

### A - EXPLOITATION DES RESULTATS DE THERMOGRAVIMETRIE -

#### 1° - Influence de la concentration en molybdène :

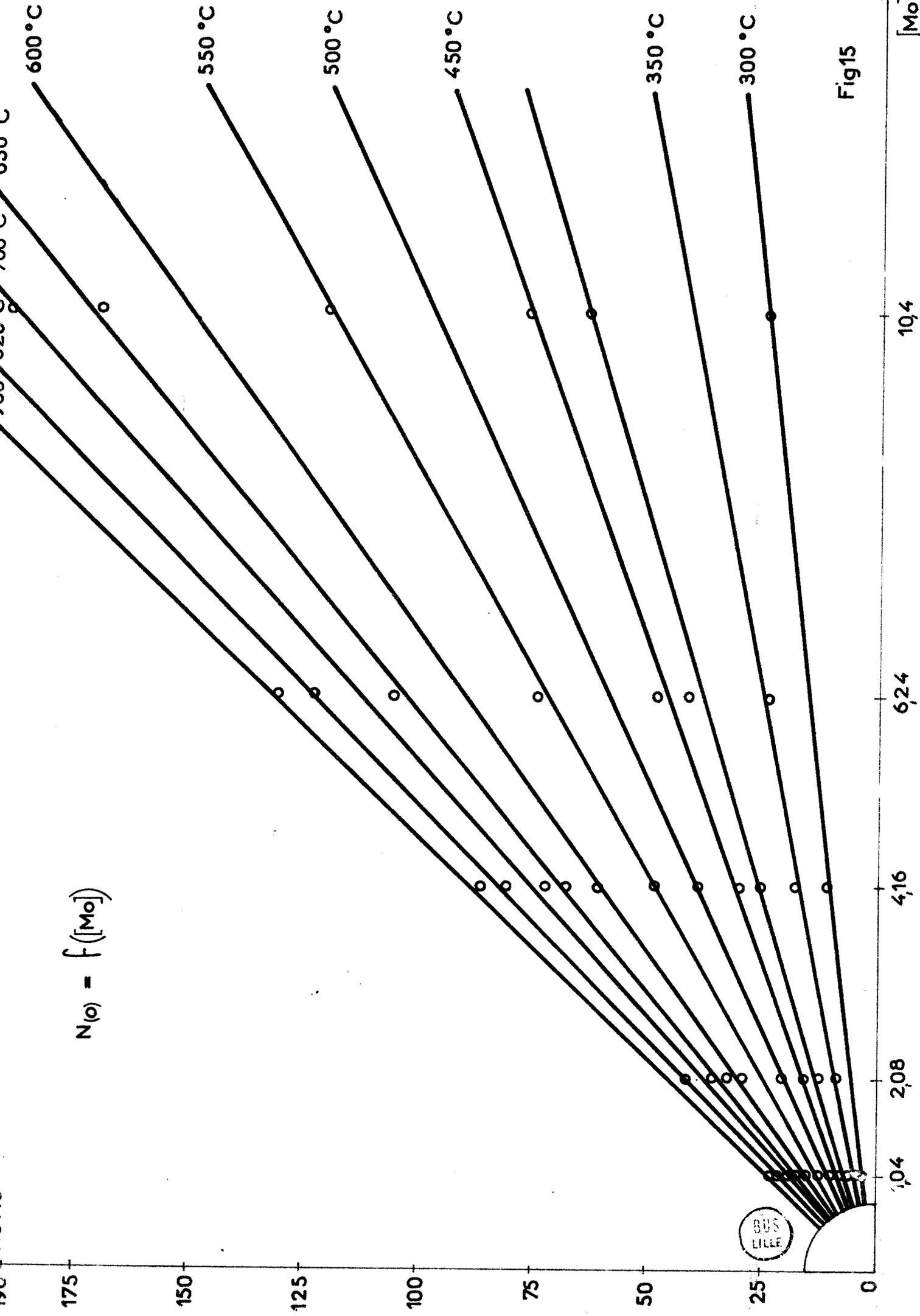
Les quantités d'oxygène fixées, mesurées au chapitre II A<sub>3</sub>, sont exprimées en nombre d'atomes par unité de masse d'échantillon désigné N(O).

En reportant sur la figure 15, N(O) en fonction de la concentration de molybdène pour chaque température de réduction, nous obtenons des droites dont les pentes croissent avec la température de réduction. Si N(Mo) est défini de la même façon que N(O) et représente le nombre d'atomes de molybdène déposé par unité de masse de catalyseur, nous définissons la pente  $p = \frac{N(O)}{N(Mo)}$ .

L'exploitation de ces droites nous amène à deux conclusions essentielles:

- A température constante, le rapport p est, aux erreurs expérimentales près, le même quelle que soit la concentration en molybdène. Nous en concluons que le molybdène se répartit de façon uniforme sur l'alumine, probablement en monocouche ; tous les atomes du molybdène subirait donc la même influence de la part de l'alumine.

- La réductibilité augmente avec la température pour une concentration donnée.



## 2° - Influence de la température de réduction :

Afin d'étudier le comportement de la réduction en fonction de la température de réduction, nous représentons, à la figure 16,  $p = f(t^{\circ}\text{C})$ . Nous constatons que  $p$  tend vers 2 lorsque la température croît. Nous en déduisons qu'on ne peut enlever que deux des trois oxygènes de l'anhydride molybdique supporté.

## 3° - Etude thermodynamique de la réduction de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ :

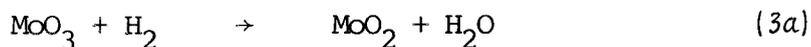
La courbe de réduction que nous venons de tracer dans le paragraphe précédent, nous permet de distinguer trois portions qui nous donnent des informations très importantes sur la réductibilité de l'anhydride molybdique supporté:

- Les portions  $\alpha$  et  $\gamma$  montrent respectivement les réductions des deux oxygènes facilement accessibles, leur limite asymptotique étant égale à 1 et 2.

- La portion intermédiaire  $\beta$ , de pente plus forte que les deux autres, s'explique par la différence des enthalpies des deux réactions qui caractérisent le départ des deux oxygènes.

Par analogie avec la réduction de  $\text{MoO}_3$  non supporté, qui se fait en deux étapes : conversion de  $\text{MoO}_3$  en  $\text{MoO}_2$  d'une part et de  $\text{MoO}_2$  en Mo métallique dès  $500^{\circ}\text{C}$  d'autre part, nous pensons que  $\text{MoO}_3$  supporté suit un processus identique. Cependant, le produit final serait  $\text{MoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et non Mo.

Nous pouvons donc écrire les deux réactions suivantes :



Le fait, qu'après un certain temps la masse du catalyseur se stabilise, incite à interpréter ces réactions comme des réactions équilibrées. Cette interprétation est fondée sur deux hypothèses :

a) Lorsque la masse de l'échantillon est stabilisée, la pression partielle d'eau atteint une valeur stationnaire  $P_{\text{S}_{\text{H}_2\text{O}}}$ .

b) Nous pouvons définir, pour chacune des phases  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  dispersées sur le support, une activité proportionnelle à sa concentration superficielle.

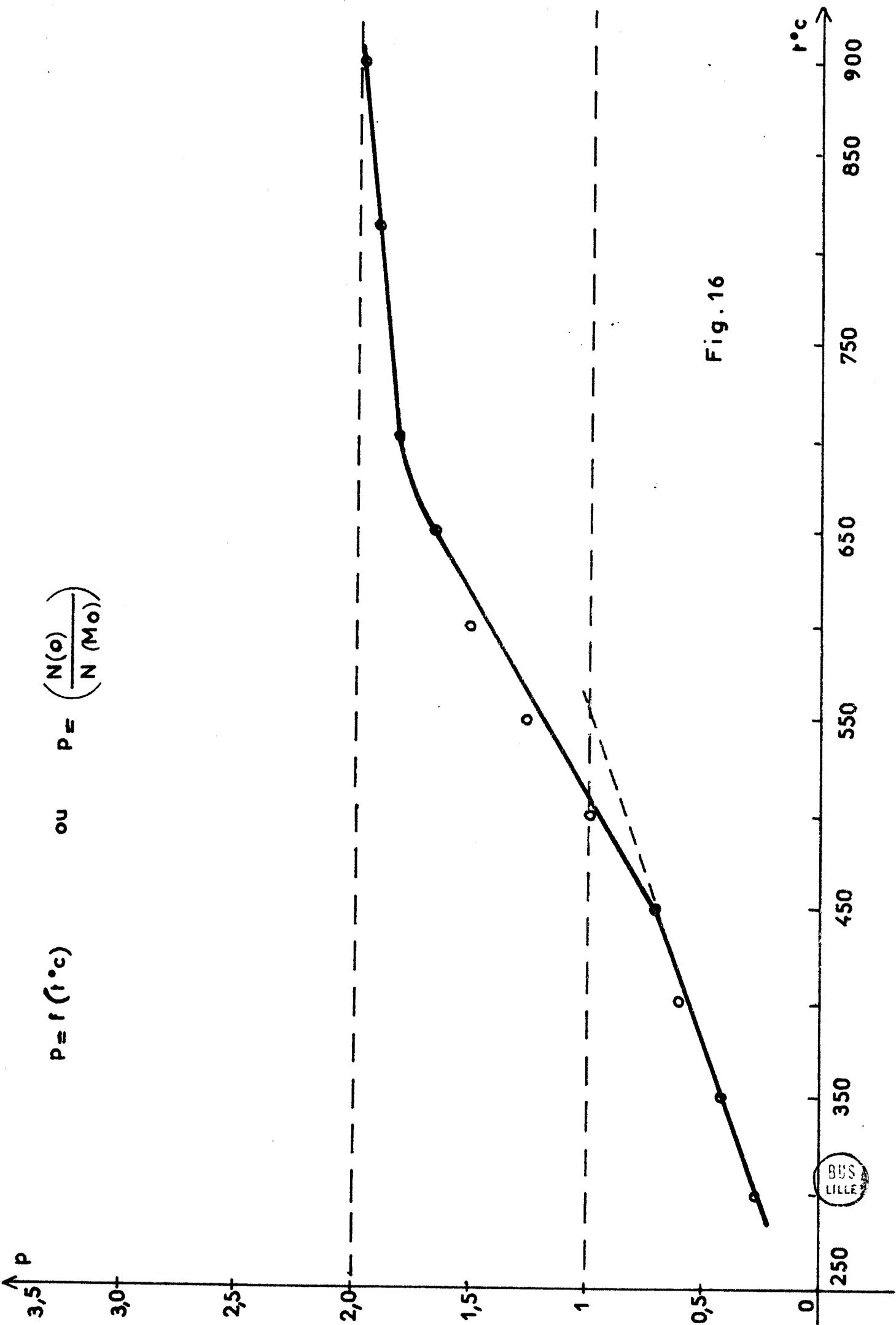


Fig. 16



La loi d'action des masses s'écrit alors :

$$\frac{(MoO_2)}{(MoO_3)} = K_1 \frac{P_{(H_2)}}{P_{S(H_2O)}} = K'_1$$

$$\frac{(MoO)}{(MoO_2)} = K_2 \frac{P_{(H_2)}}{P_{S(H_2O)}} = K'_2$$

En traçant  $\text{Log } K'_1$  et  $\text{Log } K'_2$  en fonction de  $1/T$ , on obtiendra donc des droites dont la pente permettra de calculer une enthalpie apparente qui sera la somme de deux contributions : l'enthalpie réelle de la réaction et un terme rendant compte de la variation de  $P_{S(H_2O)}$  avec la température. Si la valeur stationnaire de la pression partielle de vapeur d'eau est déterminée par un processus de diffusion, ce terme sera négligeable. Si elle est déterminée par un processus activé, ce terme sera l'énergie d'activation du processus. De toutes façons, le terme correctif est le même pour les deux réactions de sorte que la différence des enthalpies apparentes est égale à la différence des enthalpies vraies. C'est cette différence d'enthalpies qui explique la pente plus forte de la partie  $\beta$  de la courbe  $p = f(t^\circ)$ .

a) Détermination de l'enthalpie apparente  $\Delta H'_1$  :

Si  $x$  est la concentration de  $MoO_2$  au temps  $t$  de réduction quand l'équilibre est atteint, la concentration de  $MoO_3$  restant sera  $1 - x$ . L'expression de  $K'_1$  s'écrit alors  $K'_1 = \frac{x}{1 - x}$ .

Comme dans la transformation de  $MoO_3$  en  $MoO_2$ ,  $p$  peut s'écrire

$$p = \frac{(MoO_2)}{(MoO_3) + (MoO_2)}, \text{ en remplaçant les différentes concentrations par leurs valeurs il vient que } p = x. \text{ D'où la nouvelle expression de } K'_1 : K'_1 = \frac{p}{1 - p}.$$

Dès lors, nous pouvons porter sur la figure 17,  $\ln K'_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  sachant que  $\frac{d}{dt} (\ln K'_1) = \frac{\Delta H'_1}{RT^2}$ , nous pouvons tirer la valeur de  $\Delta H'_1$  qui est égale à 10,13 Kcal.

b) Détermination de l'enthalpie apparente  $\Delta H'_2$  :

La réaction de transformation de  $\text{MoO}_2$  en  $\text{MoO}$  donne une constante apparente d'équilibre  $K'_2 = \frac{(\text{MoO})}{(\text{MoO}_2)}$ .

Si  $y$  est la concentration de  $\text{MoO}$  au temps  $t$  de réduction, celle de  $\text{MoO}_2$  serait  $1 - y$ , soit  $K'_2 = \frac{y}{1 - y}$ .

Le même raisonnement que précédemment nous donne  $p = \frac{2(\text{MoO}) + (\text{MoO}_2)}{(\text{MoO}_2) + (\text{MoO})}$  que nous exprimons en fonction de  $y$ . Il vient

$$p = \frac{2y + 1 - y}{1 - y + y} = 1 + y$$

D'où la nouvelle expression de  $K'_2 = \frac{p - 1}{2 - p}$ .

Le  $\ln K'_2 = \frac{p - 1}{2 - p}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  nous donne, sur la figure 17, la valeur de  $\Delta H'_2 = 23,00 \text{ Kcal}$ .

c) Conclusion :

Nous avons déterminé les enthalpies apparentes liées aux réactions (3a) et (4a) exprimant le départ de ces deux oxygènes et avons trouvé respectivement  $\Delta H'_1 = 10,13 \text{ Kcal}$ . et  $\Delta H'_2 = 23,00 \text{ Kcal}$ . Il n'existe pas de composé défini  $\text{MoO}$  non supporté et la littérature ne nous donne que les enthalpies de formation de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_2$ . Aussi, l'enthalpie de la réaction (3a) pour l'oxyde non supporté est, d'après les données du Handbook (38) :

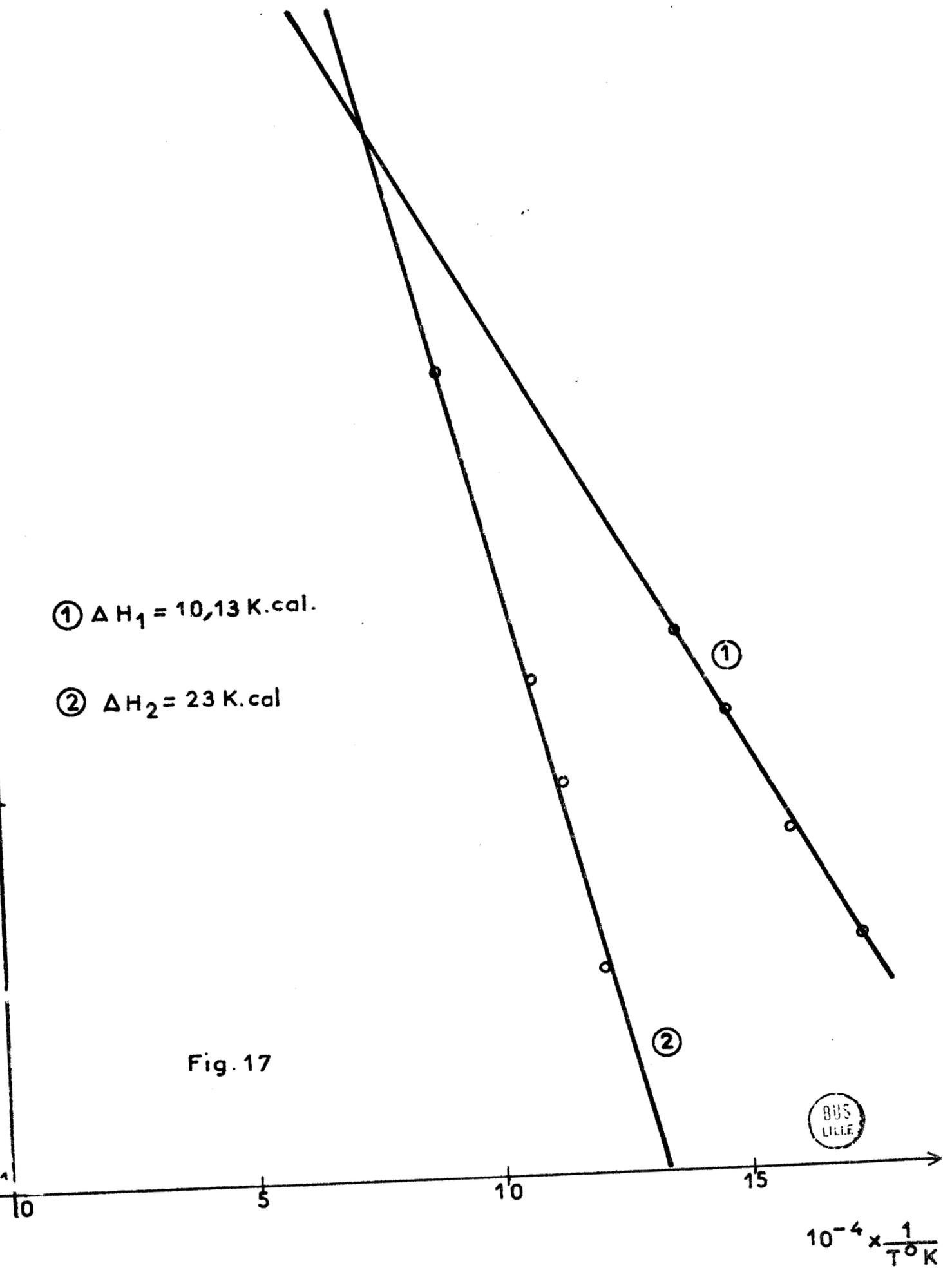
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{produits}} - \Delta H^\circ_{\text{réactifs}} = -130 - 57 + 180 = -7 \text{ Kcal/mole}$$

Nous constatons que dans ce cas, la réaction est exothermique. Certes une comparaison logique n'est pas possible car dans un cas l'oxyde est supporté et dans l'autre il ne l'est pas, mais nous pouvons noter une différence de 17 Kcal par rapport à notre résultat ; cette différence peut s'expliquer soit par la variation de  $P_{\text{S H}_2\text{O}}$ , soit par une interaction existant entre l'oxyde et le support. Si nous définissons une valeur stationnaire de la pression partielle de vapeur d'eau, elle sera déterminée par un processus de diffusion ; les variations avec la température seront faibles et il en résultera une contribution négligeable à  $\Delta H'_1$ . Or, nous obtenons une enthalpie apparente  $\Delta H'_1 = 10 \text{ Kcal}$  pour la transformation de  $\text{MoO}_3$  supporté en  $\text{MoO}_2$ . En conséquence, l'effet de support est important, ce que l'obtention de  $\text{MoO}$  confirme.

①  $\Delta H_1 = 10,13 \text{ K.cal.}$

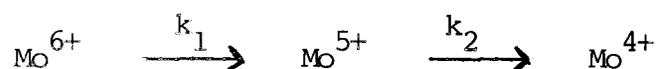
②  $\Delta H_2 = 23 \text{ K.cal}$

Fig. 17



B - EXPLOITATION DES RESULTATS R.P.E. -1° - Théorie de la cinétique des réactions :

Etant donné l'allure des courbes cinétiques observées dans le paragraphe II<sub>B2</sub> en ce qui concerne le signal de l'espèce paramagnétique du molybdène, nous pouvons supposer que nous avons affaire à des réactions successives du type :



Au temps  $t = 0$ , nous supposons la concentration de l'ion  $\text{Mo}^{6+}$  égale à  $(\text{Mo}^{6+})_0$ , celles de  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Mo}^{4+}$  étant nulles.

Au temps  $t$ , nous avons  $x$  moles de  $(\text{Mo}^{6+})$  transformées, tandis qu'il se forme  $(\text{Mo}^{5+})_t$  moles de  $\text{Mo}^{5+}$  et  $(\text{Mo}^{4+})_t$  de  $\text{Mo}^{4+}$ .

La concentration de  $(\text{Mo}^{6+})$  baisse au cours du temps et devrait tendre théoriquement vers zéro, mais dans notre cas elle tend vers une valeur stationnaire  $(\text{Mo}^{6+})_s$ .

$\text{Mo}^{5+}$  ne s'accumule pas indéfiniment, mais se transforme lui-même. Ainsi  $(\text{Mo}^{5+})$ , nul au départ, croîtra d'abord, passera ensuite par un maximum  $(\text{Mo}^{5+})_m$ . Ce maximum sera d'autant plus élevé que la vitesse de formation de  $(\text{Mo}^{5+})$  sera supérieure à celle de sa disparition.

Quant à  $\text{Mo}^{4+}$ , il n'apparaîtra que quand il y aura une quantité importante de  $\text{Mo}^{5+}$  formée.  $\text{Mo}^{4+}$  sera donc notable seulement après une période d'induction d'autant plus élevée que  $(\text{Mo}^{5+})$  sera plus élevé.

Nous illustrons ce processus par le schéma 18.

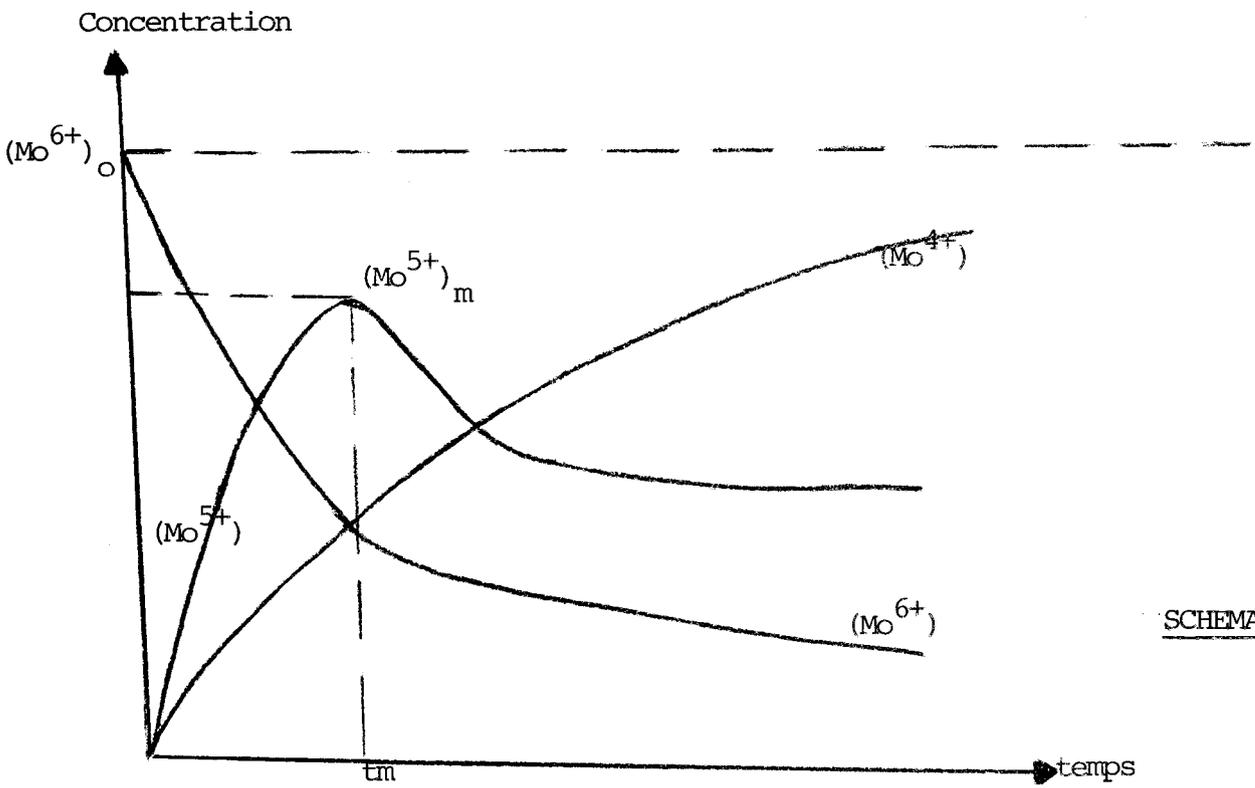
2° - Calcul des lois de vitesse :

En supposant les réactions d'ordre 1 par rapport aux concentrations superficielles en  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$  respectivement, nous avons :

$$\frac{d(\text{Mo}^{6+})}{dt} = -k_1 (\text{Mo}^{6+}) \quad (\text{Mo}^{6+}) = (\text{Mo}^{6+})_0 e^{-k_1 t}$$

De même :

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{Mo}^{4+})}{dt} &= k_2 (\text{Mo}^{5+}) \\ &= k_2 (\text{Mo}^{6+})_0 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 (\text{Mo}^{4+}) \end{aligned}$$



SCHEMA 18

Nous avons ainsi affaire à une équation différentielle avec second membre :

$$\frac{d(\text{Mo}^{4+})}{dt} + k_2 (\text{Mo}^{4+}) = k_2 (\text{Mo}^{6+})_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

La résolution de cette équation nous donne (Mo<sup>4+</sup>) :

$$(\text{Mo}^{4+}) = (\text{Mo}^{6+})_0 \left\{ 1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right\}$$

Comme (Mo<sup>6+</sup>)<sub>0</sub> = (Mo<sup>6+</sup>) + (Mo<sup>5+</sup>) + (Mo<sup>4+</sup>), nous tirons :

$$(\text{Mo}^{5+}) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (\text{Mo}^{6+})_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Une difficulté d'exploitation quantitative de ces expressions existe cependant. En effet, si nous considérons l'allure des courbes Mo<sup>5+</sup> en fonction du temps, nous constatons qu'il y a une superposition des réductions consécutives et du phénomène de stabilisation de Mo<sup>5+</sup> à un temps supérieur ou égal à 12 heures. Deux conséquences en découlent :

a) Dans la première partie de la courbe, c'est-à-dire aux premiers instants de réduction (entre 2 et 4 heures suivant la température), nous pouvons appliquer la théorie du maximum de (Mo<sup>5+</sup>)<sub>m</sub> en négligeant le phénomène de stabilisation. Ceci nous amène à la détermination des constantes de vitesse k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub> et au calcul des énergies d'activation des deux réactions consécutives, valable seulement dans ce domaine de réduction.

b) Dans la deuxième partie de la courbe, nous nous trouvons à saturation et nous avons admis précédemment que nous avons un équilibre sous une pression de vapeur d'eau stationnaire. Nous pourrions également déterminer dans ce cas les enthalpies apparentes des réactions :



3° - Détermination de  $k_1$  et  $k_2$  et des énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$  :

L'exploitation plus approfondie de la théorie des cinétiques des réactions nous conduit à la détermination de  $k_1$  et  $k_2$ . En effet, à partir des lois de vitesse, nous pouvons décrire les coordonnées du maximum  $(\text{Mo}^{5+})_m$  en connaissant l'expression de  $(\text{Mo}^{5+})$  qu'il suffit de différentier.

Il vient alors :

$$(\text{Mo}^{5+})_m = (\text{Mo}^{6+})_0 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{k_2/k_1 - k_2}$$

$$t_m = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues nous conduit à l'expression de  $k_2$  qui s'écrit :

$$k_2 = \frac{\ln \frac{(\text{Mo}^{6+})_0}{(\text{Mo}^{5+})_m}}{t_m}$$

La détermination de  $k_1$  se fera par résolution graphique en connaissant la valeur de  $k_2$ . En effet, à partir de  $t_m = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$ , il vient :

$$\ln k_1 - t_m k_1 = \ln k_2 - t_m k_2$$

ou encore  $\ln k_1 = t_m k_1 + (\ln k_2 - t_m k_2)$

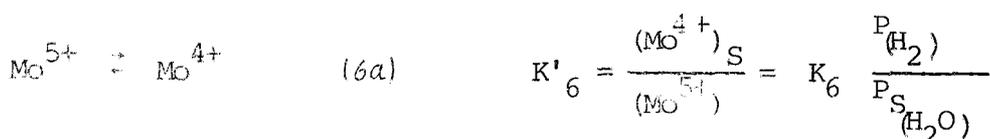
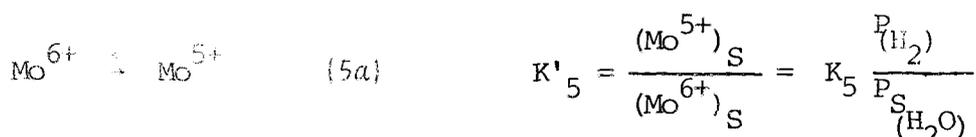
Les valeurs de  $t_m$  pour 450, 400, 370 et 330°C sont respectivement 10 mn, 20 mn, 30 mn et 60 mn. Si nous traçons sur la figure 19 les courbes  $y_1 = \ln k_1$  d'une part et  $y_2 = t_m k_1 + (\ln k_2 - t_m k_2)$  d'autre part, l'intersection de  $y_1$  et  $y_2$  nous donne deux valeurs de  $k_1$  dont une est différente de  $k_2$ .

Nous consignons aux tableaux II et III les valeurs des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  des différents échantillons aux différentes températures.

Pour chaque échantillon, il suffit de tracer  $\ln k_1$  et  $\ln k_2$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  pour obtenir respectivement les énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$  correspondant aux deux réactions consécutives (figures 20 et 21). Nous observons que l'introduction du cobalt ne modifie pas, aux erreurs expérimentales près,  $E_1$  et  $E_2$ .

#### 4° - Etude thermodynamique des deux réactions consécutives :

Nous avons fait l'hypothèse dans le paragraphe 2° d'un équilibre sous une pression de vapeur d'eau constante après un temps de réduction au moins égal à 12h, c'est-à-dire dans le deuxième domaine de notre courbe de  $(\text{Mo}^{5+}) = f(\text{temps})$ . Les constantes des réactions (5a) et (6a) étant proportionnelles aux rapports des concentrations superficielles, nous pouvons écrire :



$(\text{Mo}^{5+})_S$  nous est donné directement par la R.P.E.. La conjonction de la thermogravimétrie et de la R.P.E. nous permet de déterminer  $(\text{Mo}^{4+})_S$  et  $(\text{Mo}^{5+})_S$ . En effet, en gravimétrie nous avons  $\text{MoO}_{3-p} + \frac{p}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$ . A partir de  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$ , nous pouvons donc écrire deux équations équivalentes de la précédente :



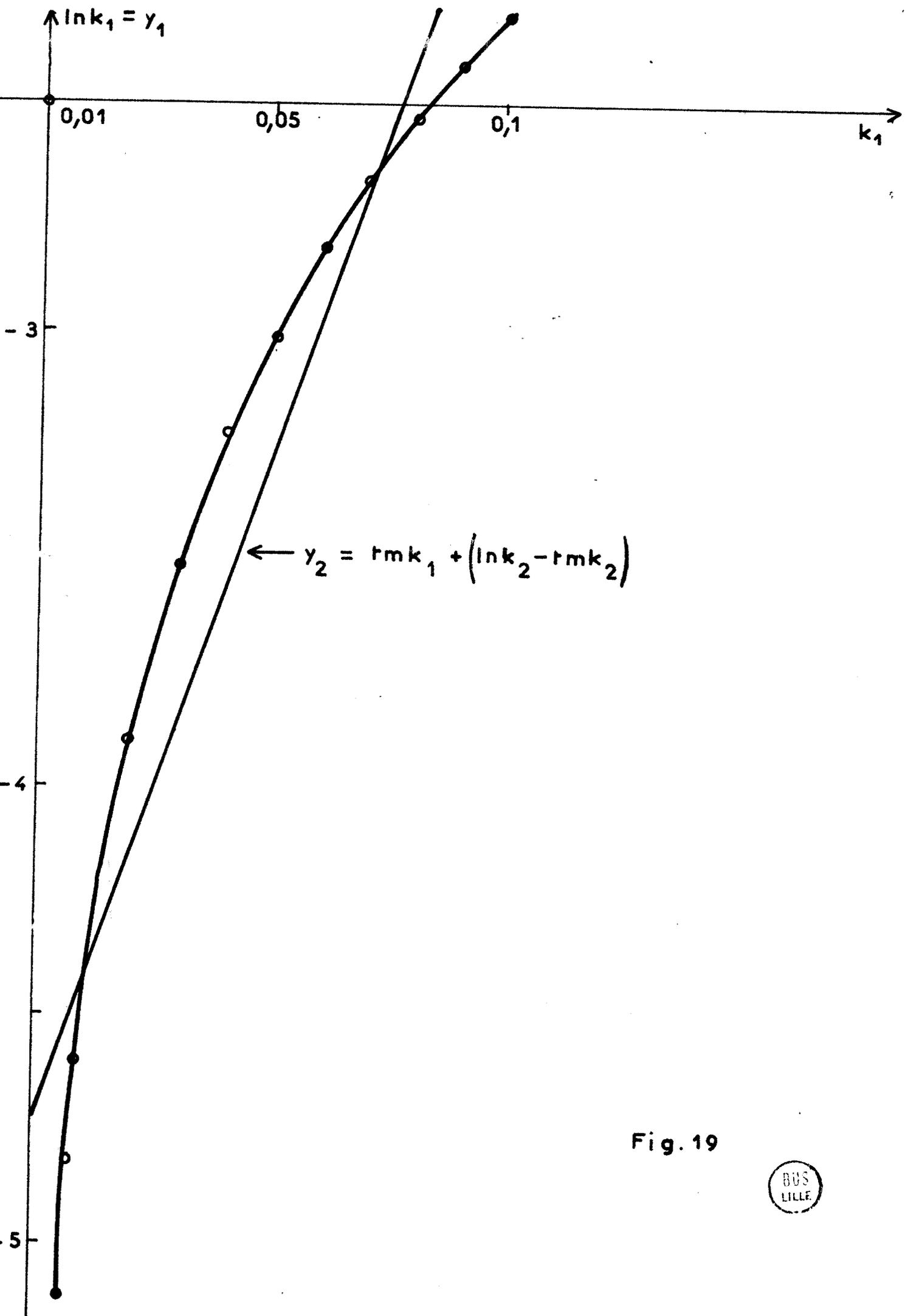


Fig. 19



TABLEAU II :  $k_1$

Catalyseurs CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Co)	0%	1%	1,225%	1,6%	2%
330°C	0,0037	0,00267	0,00205		0,0016
370°C	0,0082	0,0047	0,004	0,0034	0,0033
400°C	0,013	0,0062	0,0052	0,00415	0,0039
450°C	0,0173	0,0119	0,0111	0,0074	0,0072



TABLEAU III : k<sub>2</sub>

Catalyseurs CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Co)	0%	1%	1,225%	1,6%	2%
t°C					
330°C	0,0458	0,0522	0,058		0,06302
370°C	0,08807	0,10989	0,116443	0,12323	0,124323
400°C	0,12806	0,17210	0,18326	0,197642	0,200869
450°C	0,30365	0,35065	0,35755	0,40745	0,40983



$$\ln k_2 = f \frac{1}{T}$$

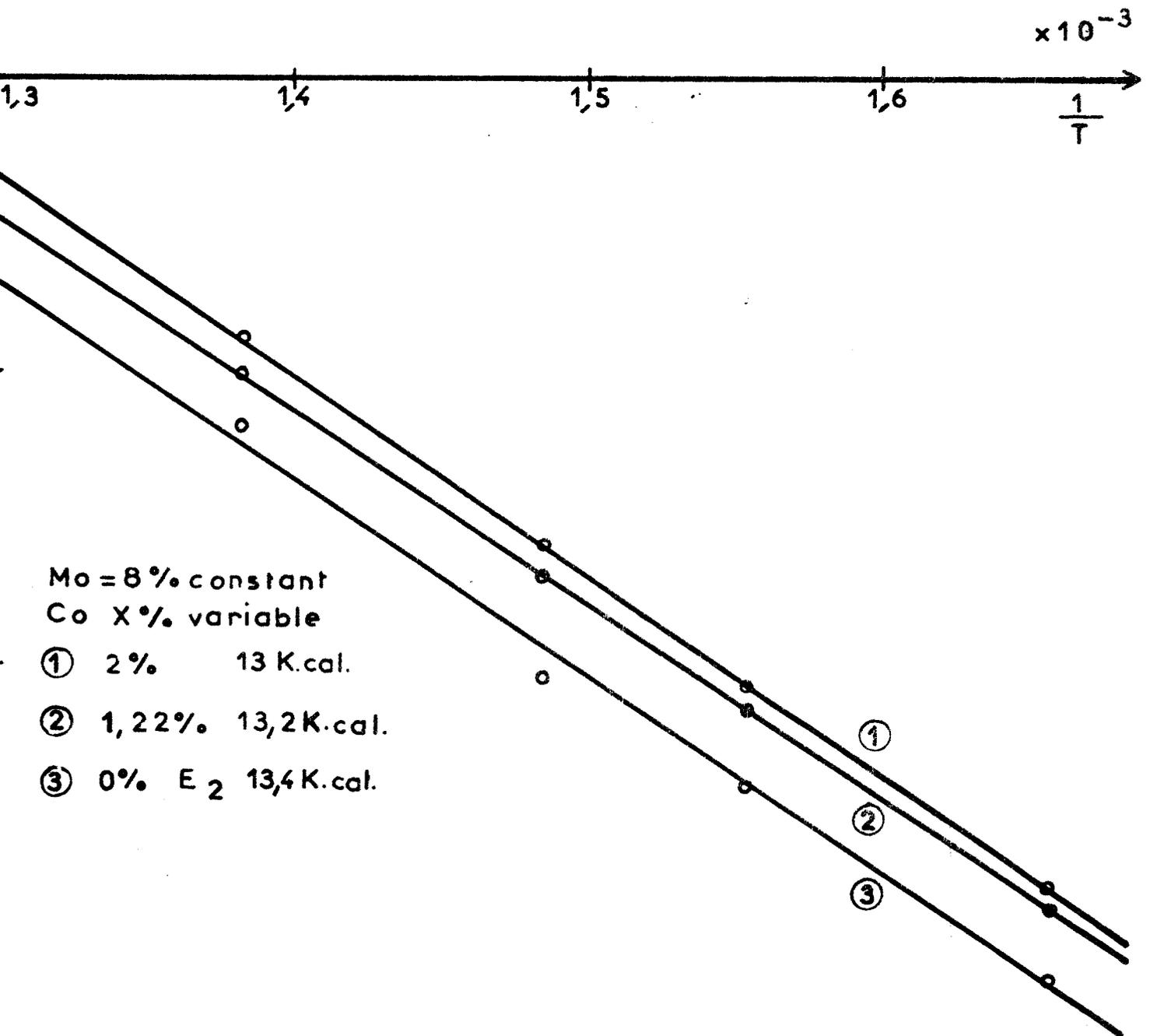
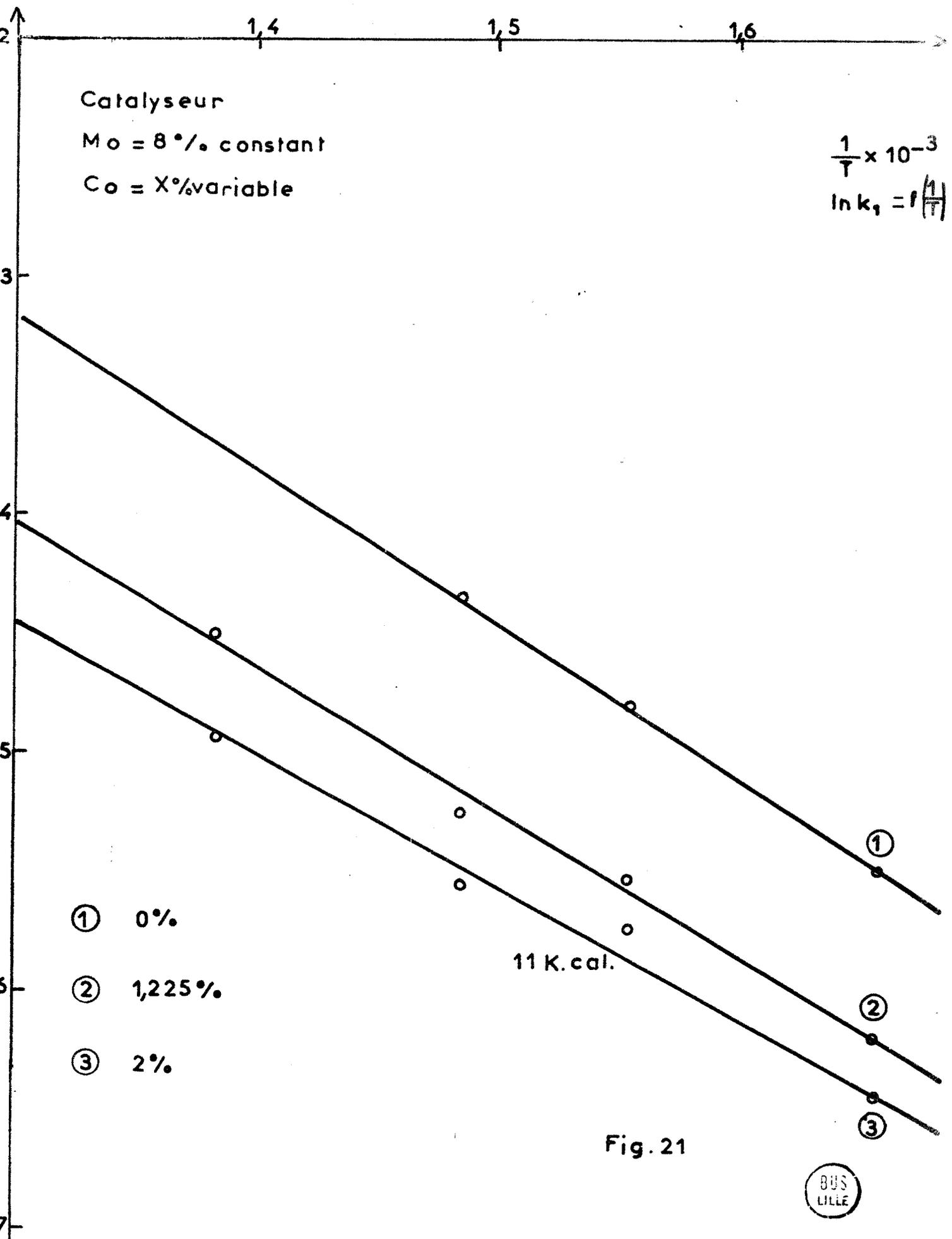


Fig. 20





Nous déduisons de ce système d'équations la relation :

$$(\text{Mo}^{4+})_S + 0,5(\text{Mo}^{5+})_S = p$$

Connaissant  $(\text{Mo}^{5+})_S$ , nous tirons  $(\text{Mo}^{4+})_S$  de la relation précédente.

Par ailleurs,  $(\text{Mo})_{\text{total}} = (\text{Mo}^{6+})_S + (\text{Mo}^{5+})_S + (\text{Mo}^{4+})_S = 1$ , nous en déduisons  $(\text{Mo}^{6+})_S$  connaissant  $(\text{Mo}^{4+})_S$  et  $(\text{Mo}^{5+})_S$ .

Nous déterminons donc les valeurs des constantes d'équilibre  $K'_5$  et  $K'_6$  à partir des concentrations superficielles à l'équilibre que nous venons de calculer (tableaux IV, V, VI et VII).

En traçant  $\ln K'_5$  et  $\ln K'_6$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , nous obtiendrons des droites dont les pentes permettront de déterminer les enthalpies apparentes  $\Delta H'_5$  et  $\Delta H'_6$  (figures 22 et 23).

L'une des informations essentielles de ce travail est que la gravimétrie nous donne des renseignements globaux sur la réduction de l'anhydride molybdique supporté par de l'alumine, notamment en ce qui concerne la réduction de  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{4+}$  alors que la R.P.E. nous donne la possibilité d'étudier et de déterminer une étape intermédiaire qui est  $\text{Mo}^{5+}$ . Ainsi, pour le catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , une comparaison sommaire des enthalpies apparentes  $\Delta H_1$  de la réaction de réduction de  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{4+}$  obtenue par gravimétrie et  $\Delta H''_1 = \Delta H'_5 + \Delta H'_6$  obtenue par R.P.E. nous montre une concordance parfaite. En gravimétrie, nous ne pouvions pas aborder de façon rationnelle l'étude du cobalt du fait que nous avions un effet global ; la R.P.E. nous a permis de suivre l'effet du cobalt dans le réseau du molybdène et de déterminer aussi les enthalpies apparentes. Nous observons ainsi que si l'introduction du cobalt diminue l'enthalpie apparente de la réaction de réduction de  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{5+}$ , alors qu'elle augmente celle de la réaction de réduction de  $\text{Mo}^{5+}$  en  $\text{Mo}^{4+}$ , elle laisse invariable l'enthalpie apparente globale de la transformation de  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{4+}$  qui est toujours égale à 10 Kcal.

TABLEAU IV :  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

$t^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T^\circ\text{K}} \times 10^{-3}$	$(\text{Mo}^{5+})_S$ en atome	$(\text{Mo}^{4+})_S$ en atome	$(\text{Mo}^{6+})_S$ en atome	$K'_5 = \frac{(\text{Mo}^{5+})_S}{(\text{Mo}^{6+})_S}$	$K'_6 = \frac{(\text{Mo}^{4+})_S}{(\text{Mo}^{5+})_S}$
450°C	1,383	0,036	0,682	0,282	0,127659	18,94
400°C	1,486	0,04	0,580	0,380	0,10526	14,5
370°C	1,555	0,044	0,478	0,478	0,09205	10,86
330°C	1,658	0,046	0,317	0,637	0,07221	6,89

TABLEAU V : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> { (Mo) = 8%  
(Co) = 1%

t°C	$\frac{1}{T^{\circ}K} \times 10^{-3}$	(Mo <sup>5+</sup> ) S en atome	(Mo <sup>4+</sup> ) S en atome	(Mo <sup>6+</sup> ) S en atome	K' 5 = $\frac{(Mo^{5+}) S}{(Mo^{6+}) S}$	K' 6 = $\frac{(Mo^{4+}) S}{(Mo^{5+}) S}$
450°C	1,383	0,02	0,69	0,29	0,06896	34,5
400°C	1,486	0,024	0,588	0,388	0,06185	24,5
370°C	1,555	0,028	0,486	0,486	0,0576	17,35
330°C	1,658	0,0336	0,3232	0,6432	0,0522	9,62

(Mo) = 8%  
 (Co) = 1,225%

TABLEAU VI : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> {

t°C	$\frac{1}{T^{\circ}K} \times 10^{-3}$	(Mo <sup>5+</sup> ) <sub>S</sub> en atome	(Mo <sup>4+</sup> ) <sub>S</sub> en atome	(Mo <sup>6+</sup> ) <sub>S</sub> en atome	K' 5 = $\frac{(Mo^{5+})_S}{(Mo^{6+})_S}$	K' 6 = $\frac{(Mo^{4+})_S}{(Mo^{5+})_S}$
450°C	1,383	0,016	0,692	0,292	0,05479	43,25
400°C	1,486	0,02	0,59	0,39	0,0512	29,5
370°C	1,555	0,024	0,488	0,488	0,049	20,33
330°C	1,658	0,03	0,325	0,645	0,046	10,83

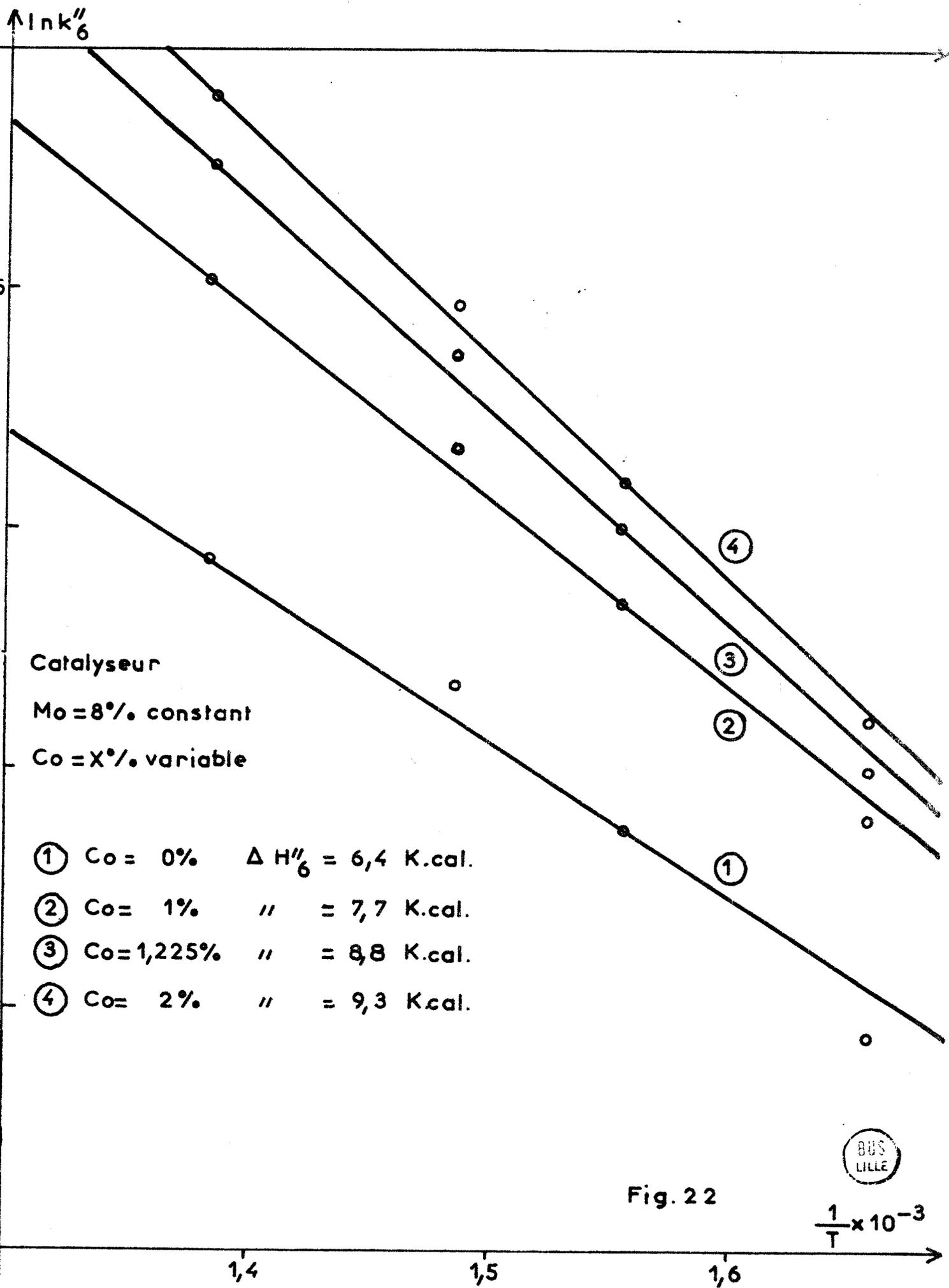


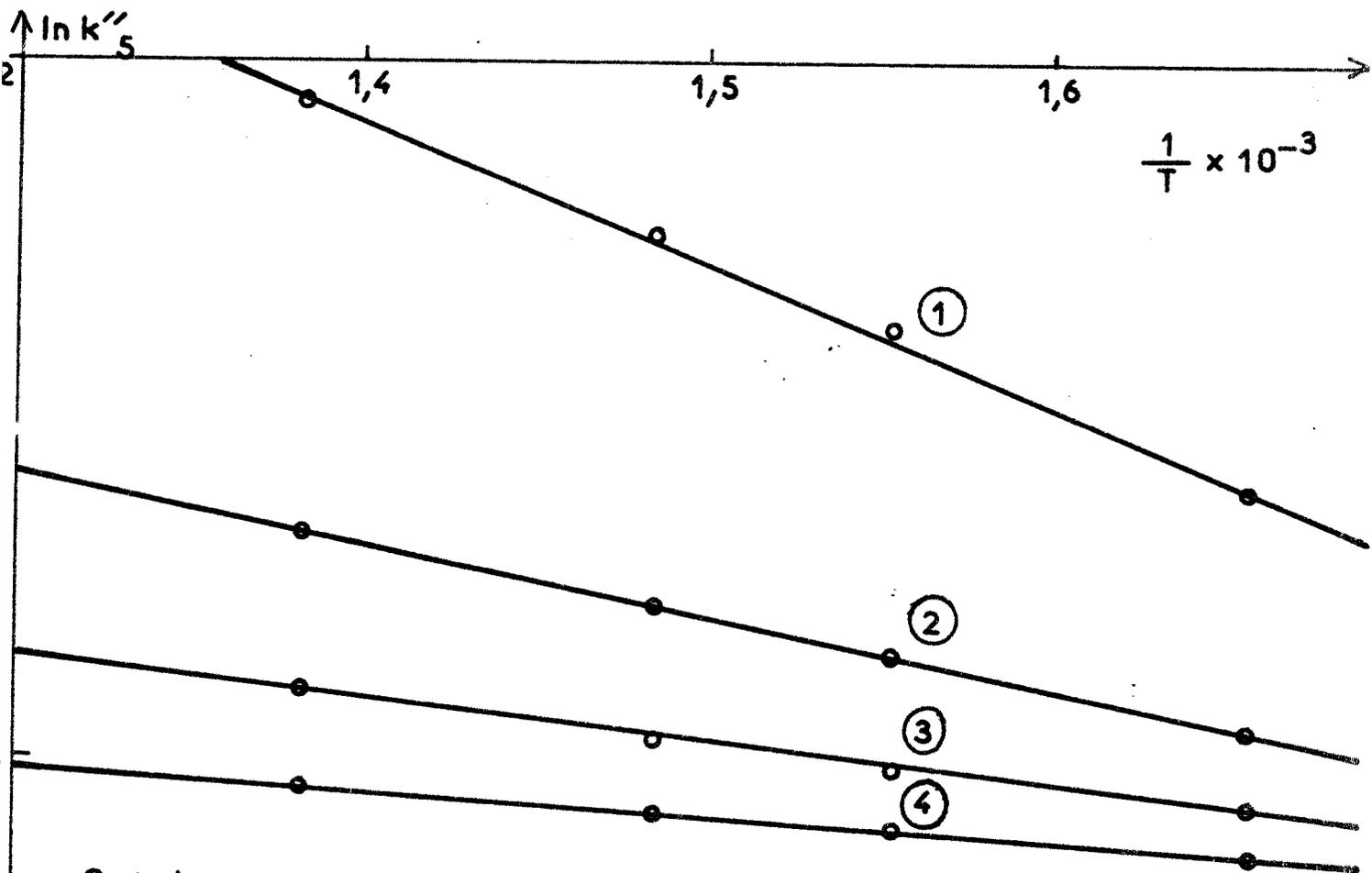
(Mo) = 8%  
(Co) = 2%

TABLEAU VII : CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> {

t°C	$\frac{1}{T^{\circ}K} \times 10^{-3}$	(Mo <sup>5+</sup> ) S en atome	(Mo <sup>4+</sup> ) S en atome	(Mo <sup>6+</sup> ) S en atome	K' 5 = $\frac{(Mo^{5+}) S}{(Mo^{6+}) S}$	K' 6 = $\frac{(Mo^{4+}) S}{(Mo^{5+}) S}$
450°C	1,383	0,014	0,693	0,293	0,04778	49,5
400°C	1,486	0,018	0,591	0,091	0,04603	32,83
370°C	1,555	0,022	0,489	0,0489	0,044989	22,217







Catalyseur

Mo = 8% constant

Co = X% variable

①	Co = 0%	$\Delta H''_5 = 4 \text{ K.cal.}$
②	Co = 1%	= 2,03 K.cal.
③	Co = 1,225%	= 1,2 K.cal.
④	Co = 2%	= 0,7 K.cal.

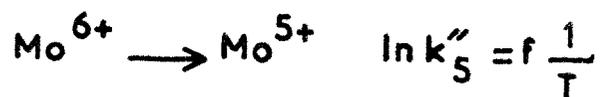


Fig. 23



## D I S C U S S I O N

--0000000--

A - SIGNAL DU COBALT -

Nous avons observé un signal du cobalt à un facteur  $g = 2,16$  que nous allons noter A. Ce signal est assez bien défini pour les catalyseurs à faible teneur en cobalt et réduits entre 30 mn et 2 heures sous hydrogène suivant la température de réduction. Mais il évolue très largement en fonction du temps de réduction. Ainsi, après deux heures en général, nous observons un très large signal, pratiquement sans ligne de base et que nous allons noter B.

Plusieurs auteurs ont déjà observé ces signaux, entre autre Lojacono et ses collaborateurs (39) (40). Ces derniers pensent que seul le signal noté B est observé sous réduction d'hydrogène, tandis que celui noté A l'est seulement si le catalyseur a été soumis au préalable à une réduction par le mélange  $H_2 + 10\% H_2S$ . Or, nous observons le signal noté A quand le catalyseur est traité directement par l'hydrogène dans des conditions expérimentales bien précises. Le signal noté B ne serait donc que l'évolution du signal A ayant subi un traitement réducteur très sévère.

Par ailleurs, Pommery, dans son étude des phases superficielles d'oxydes de Co et de Mo déposés sur  $Al_2O_3$ , avait émis l'hypothèse que le cobalt aux faibles concentrations, c'est-à-dire aux teneurs inférieures à 1,225, était masqué à la réduction. En réalité, la thermogravimétrie utilisée comme méthode d'analyse ne permettait pas l'étude isolée du cobalt, aussi le phénomène d'oxydation ou de réduction observé est-il globale et pouvait laisser penser à cette hypothèse. En R.P.E., pour des catalyseurs de faible teneur en cobalt, nous n'observons pas effectivement de signal du cobalt quand nous travaillons en-dessous de  $400^\circ C$  et avant 1 heure de traitement sous hydrogène. Par contre, au-delà de ce temps de réduction (entre 1h et 2h pour  $370^\circ C$ ) ou pour une température de réduction supérieure ou égale à  $400^\circ C$  (entre 15 et 30 mn pour  $400^\circ C$ ), nous observons bien le signal

du cobalt noté A (figure 24). Ceci nous fait penser que si le cobalt est masqué à la réduction aux conditions douces de traitement sous  $H_2$ , il ne l'est plus quand les conditions deviennent très sévères.

Une étude systématique de ce signal, dans les domaines expérimentaux décrits ci-dessus, pourra permettre d'une part des évaluations quantitatives des nombres de spin et d'autre part d'attribuer ce signal à un ion déterminé du cobalt.

#### B - REDUCTION DE $MoO_3/Al_2O_3$ -

Par la méthode thermogravimétrique, POMMERY a pu mettre en évidence l'existence de plusieurs phases superficielles entre le cobalt et le molybdène. Il semble en effet que, d'après les conditions opératoires, il soit possible de déposer sur le support des proportions variables de molybdène isolé, de cobalt isolé et d'une association cobalt-molybdène qui jouit de propriétés chimiques particulières. Nous nous sommes intéressés dans ce travail d'abord au comportement du molybdène seul déposé sur support et en étudions les effets de réduction. Les études de GUICHARD (19) et de DUNOYER (20) sur l'anhydride molybdique non supporté ont montré qu'entre 350 et 370°C, il se réduit par l'hydrogène en  $MoO_2$ , tandis que Mo métal n'est atteint qu'au-delà de 500°C. HAGG et MAGNELI (15), puis KENNEDY et BEVAN (21) ont même mis en évidence, par des études microscopiques, des oxydes intermédiaires entre  $MoO_3$  et  $MoO_2$  d'une part,  $MoO_2$  et Mo d'autre part. Le comportement de l'anhydride molybdique supporté n'est déjà plus le même sur un support différent de  $Al_2O_3$  (par exemple  $SiO_2$ ). Dans des études récentes, DUFAUX (22), puis MASSOTH (23) montraient que, jusqu'à 600°C, il est impossible d'atteindre le molybdène métal. Dès lors, il n'est pas impossible qu'il y ait une réaction entre  $MoO_3$  et le support et il est utile d'étendre le domaine de réduction aux hautes températures afin d'étudier le comportement de l'oxyde et d'en tirer les informations thermodynamiques nécessaires.

Nos expériences nous ont montré que seuls deux des trois oxygènes de l'anhydride molybdique ont été réduits. Par des études analogues, MASSOTH a conclu que le molybdène, dans ces conditions de réduction, est bien dispersé probablement en monocouche sur l'alumine et lui est fortement lié de façon à le rendre moins réactif. DUFAUX a émis, quant à lui, l'hypothèse d'une forte interaction provenant d'une réaction acide-base, au cours de l'imprégnation entre le molybdène et l'alumine. Dès lors, l'impossibilité de réduire le troisième oxygène s'explique et nous pouvons

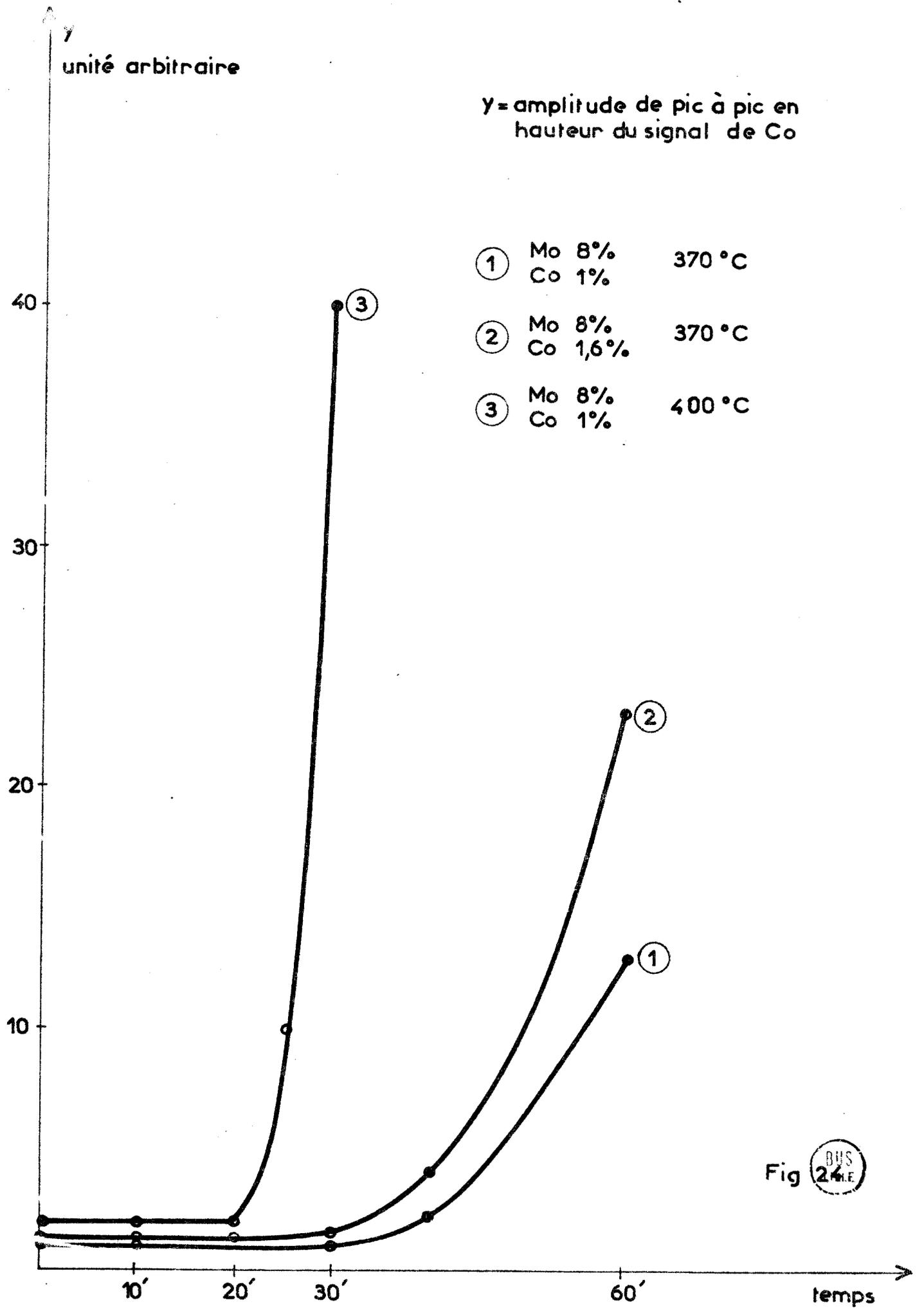
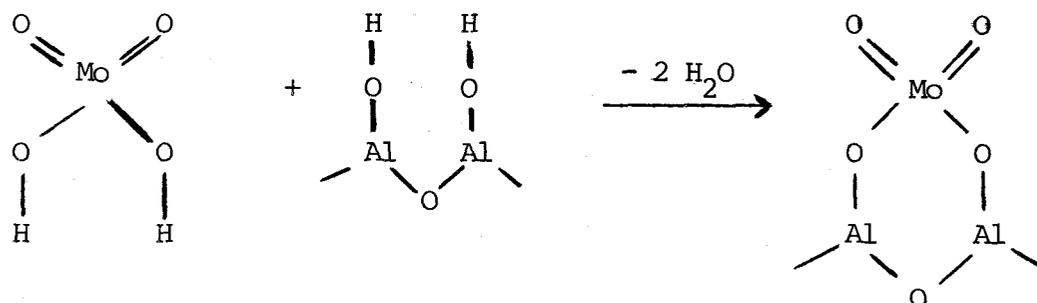


Fig 24

penser qu'au cours de la préparation du catalyseur, la surface de l'alumine s'hydroxyle d'abord, puis des sites acides sont formés. Ces sites acides réagiront avec le molybdène pour donner un composé complexe laissant en liberté deux oxygènes facilement accessibles à la réduction. Nous illustrons ce phénomène par la réaction suivante :



### C - REDUCTION DES CATALYSEURS CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non réduits ne présentent aucun signal R.P.E. de l'espèce cobalt ; il en est de même pour l'espèce Mo<sup>5+</sup> qui se trouve plutôt à l'état de trace. Une fois réduits, les nombres de spins de l'ion Mo<sup>5+</sup> sont environ mille fois plus importants. Nous en déduisons que les ions paramagnétiques se forment au cours de la réduction.

L'étude de réduction des catalyseurs montre que l'intensité de la raie Mo<sup>5+</sup> passe par un maximum, ce qui correspond à deux étapes consécutives ; la première étant due au passage de Mo<sup>6+</sup> en Mo<sup>5+</sup> et la seconde à celui de Mo<sup>5+</sup> en Mo<sup>4+</sup> avec pour constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ . Nous observons que l'adjonction du cobalt au catalyseur augmente sa vitesse de réduction et favorise ainsi la transformation en Mo<sup>4+</sup>. Ceci se traduit par une baisse sensible des nombres de spins de Mo<sup>5+</sup>. Cette diminution est très forte au départ jusqu'à une teneur en cobalt de 1,225%. Certains auteurs (5) (9) pensent qu'il y a formation d'une solution solide de cobalt et de molybdène. Ceci pourrait expliquer le fait que l'insertion du cobalt dans le réseau du molybdène augmenterait la vitesse de réduction de ce dernier, modifiant ainsi sa cinétique de réductibilité. Toutefois, l'adjonction du cobalt doit être faite en faible quantité car au-delà de 1,225% les courbes des nombres de spins de Mo<sup>5+</sup> en fonction des concentrations (figure 25) montrent qu'il

nb de spins  $\times 10^{17}$

$$N = f(Co)$$

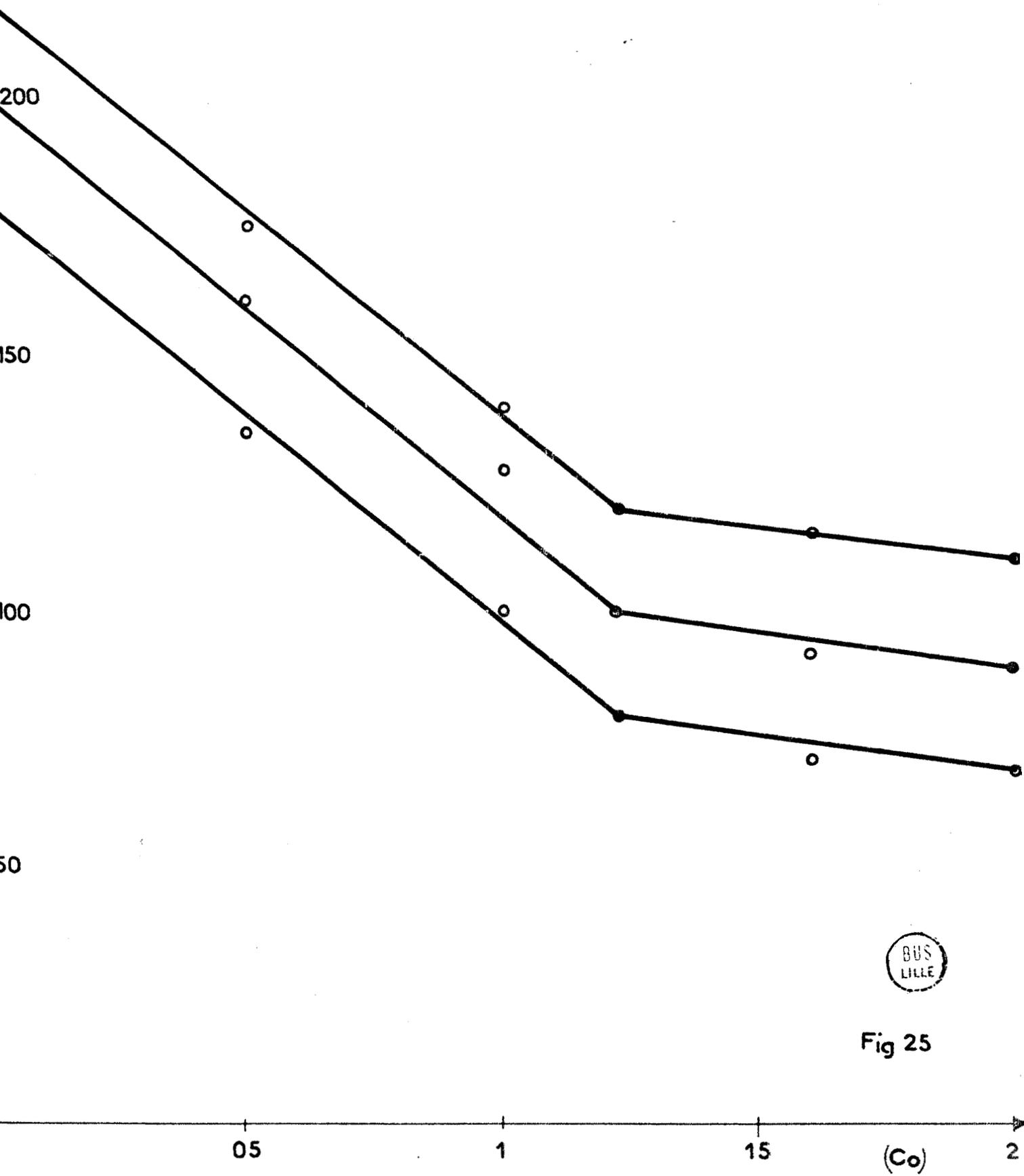


Fig 25

n'y a plus grand changement dans l'évolution du phénomène.

Moyennant quelques hypothèses sur l'ordre des réactions (5a) et (6a), nous avons déterminé les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  et en avons déduit les énergies d'activation  $E_5$  et  $E_6$ . Nous ne pouvons faire état de ces données sans évoquer quelques causes d'erreurs susceptibles d'influer sur les résultats. Parmi ces erreurs, nous pouvons noter entre autre celles effectuées sur la détermination des premiers moments ; ayant assimilé le signal de  $\text{Mo}^{5+}$  à une forme de raie lorentzienne, nous faisons une erreur sur la constante dans l'expression du premier moment que nous avons écrit :  $M = C^{\text{ste}} H_{pp} L_{pp}^2$ , alors que le premier moment du Strong Pitch, qui a un signal de type lorentzien, a une constante égale à  $\frac{2\pi}{\sqrt{3}}$ . Cette erreur est systématique. Par contre, l'erreur estimée et calculée sur Ni est de l'ordre de 24%. Ceci est largement suffisant pour que les valeurs de  $(\text{Mo}^{5+})_m$  soient aléatoires, surtout quand la teneur de cobalt dans les catalyseurs dépasse 1,225% où nous savons que les maxima sont très proches les uns des autres.

Pour une température de 370°C, où le maximum est mieux défini, nous avons représenté  $k_1$  et  $k_2$  en fonction de la teneur en cobalt des catalyseurs (figure 26 et 27). Nous observons que  $k_1$  et  $k_2$  varient en sens inverse l'une de l'autre.  $k_1$  diminue quand la teneur en cobalt croît, tandis que  $k_2$  nous montre le phénomène inverse. Les énergies d'activation  $E_5 = 11$  Kcal et  $E_6 = 13$  Kcal des deux réactions consécutives (5a) et (6a) restent globalement inchangées, quelle que soit la teneur en cobalt de l'échantillon. Par contre, les enthalpies apparentes  $\Delta H'_5$  et  $\Delta H'_6$  varient ; ainsi pour la transformation de  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\Delta H'_5$  diminue quand la teneur en cobalt croît, alors que pour la réduction de  $\text{Mo}^{5+}$  en  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\Delta H'_6$  croît. Nous observons ainsi le même phénomène que nous avons constaté avec  $k_1$  et  $k_2$ . Nous en concluons que l'introduction du cobalt dans le réseau du molybdène modifie profondément les propriétés de réductibilité du molybdène.

--oooOooo--

$k_1 \times 10^{-3}$

$k_1 = f(Co)$

$t^{\circ}C = 370$

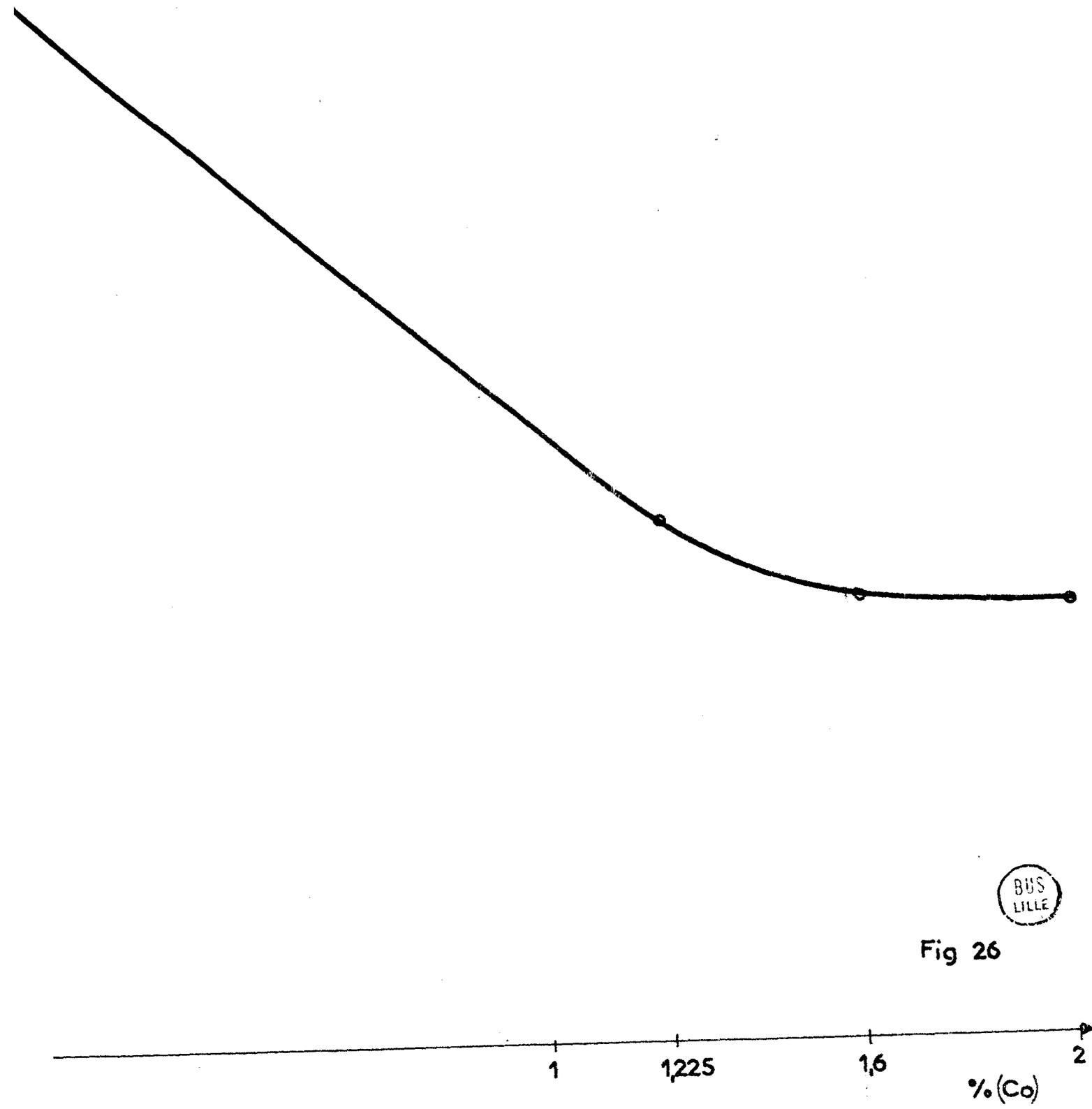


Fig 26

$k_2 \times 10^{-3}$

$k_2 = f(Co)$

$t^{\circ}C. = 370$

125

100

1

1,225

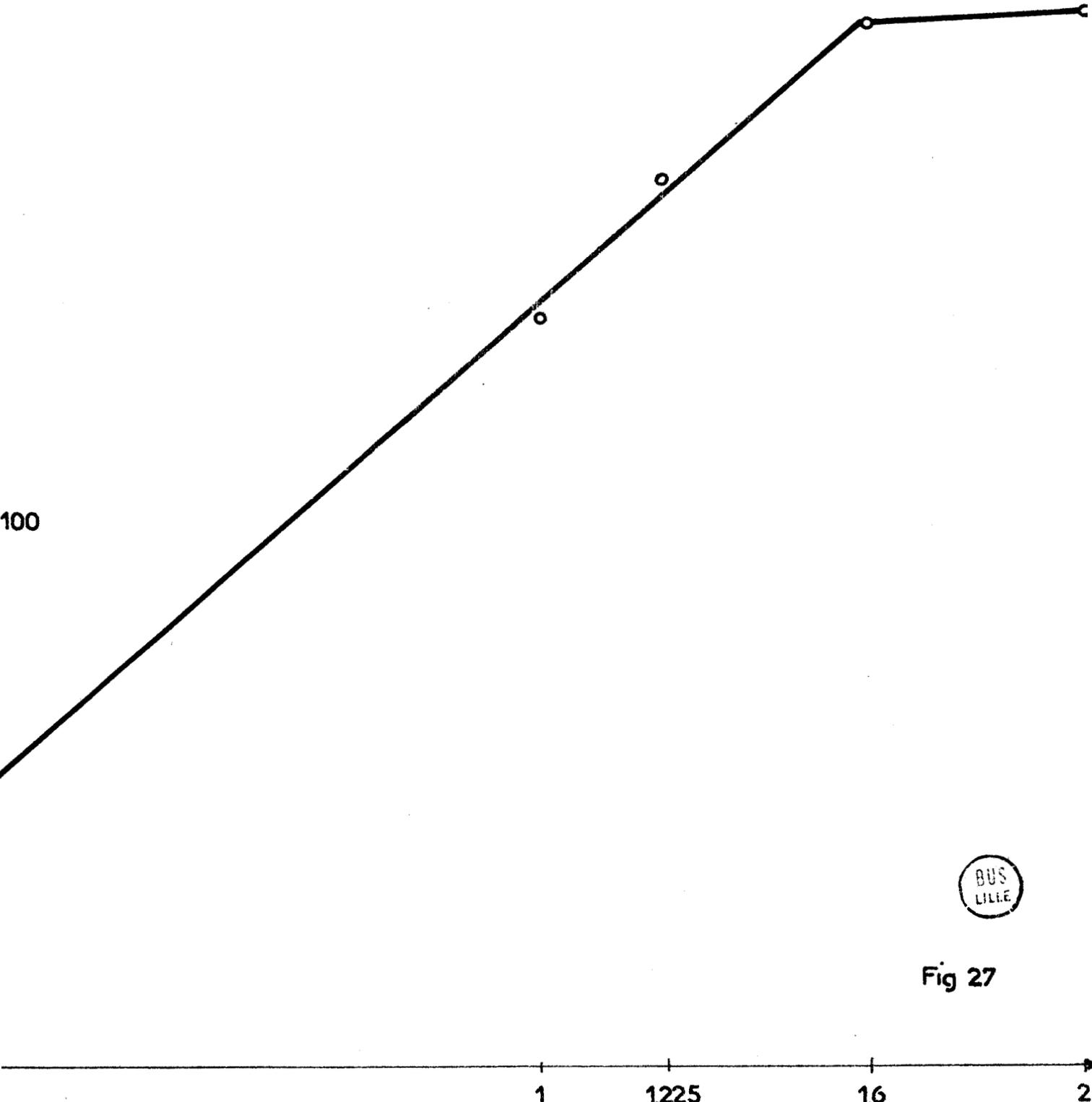
1,6

2

% (Co)



Fig 27



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

--0000000--0000000--

Les mesures de thermogravimétrie faites conjointement avec celles de R.P.E. nous ont permis de mieux définir les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des catalyseurs d'hydrodésulfuration CoMo déposé sur alumine.

- Nous avons ainsi démontré que l'anhydride molybdique supporté par l'alumine, même dans de très sévères conditions de réduction (jusqu'à 900°C), ne peut perdre que deux des trois oxygènes liés au molybdène. Dès lors, nous pouvons conclure à une possible réaction entre l'anhydride molybdique et le support alumine.

- S'il ne nous a pas été possible de déterminer les enthalpies réelles des réactions de transformation de  $\text{MoO}_3$  en  $\text{MoO}_2$  d'une part, puis de  $\text{MoO}_2$  à  $\text{MoO}$  d'autre part, nous avons tout de même pu calculer la différence des enthalpies apparentes qui, sans doute, doit être la même que celle des enthalpies vraies. Par ailleurs, la valeur relativement importante de l'enthalpie apparente de la réaction de transformation de  $\text{MoO}_3$  en  $\text{MoO}_2$  nous a conduit à exclure l'hypothèse de diffusion dans la détermination de la valeur stationnaire de la pression partielle de vapeur d'eau.

- Enfin, ce travail montre que la thermogravimétrie ne donne que des informations globales sur la réduction et la réoxydation de nos catalyseurs, alors que la résonance paramagnétique électronique permet d'étudier chacune des espèces superficielles et leur influence respective d'abord l'une sur l'autre, puis sur l'ensemble du modèle catalytique.

Les deux méthodes d'analyse utilisées nous ont permis d'avoir une série d'informations qui sont essentielles pour une meilleure définition de nos catalyseurs et donc de mieux connaître la phase essentielle de la préparation des catalyseurs de désulfuration qu'est la réduction.

Il serait intéressant à l'avenir de suivre la sulfuration des catalyseurs et ceci de deux manières :

- soit en partant de l'état réduit par l'hydrogène et sulfurer ensuite le catalyseur par  $H_2S$ ,
- soit en partant de l'état oxydé et sulfurer le catalyseur par un mélange  $H_2 + x\% H_2S$ .

Dans tous les cas, nous obtiendrons des informations importantes qui, ajoutées à celles que nous pourrions avoir grâce à d'autres techniques utilisées dans le laboratoire (E.S.C.A., test d'activité catalytique et sulfuration par réacteur chromatographique), nous permettront de mieux définir notre modèle catalytique.

--oooOooo--

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

--0000000--0000000--

- (1) P.C.H. MITCHELL  
"The Chemistry of some hydrodesulfurization catalysts containing Molybdenum". Climax Molybdenum Co Ltd., London, 1967.
- (2) J.T. RICHARDSON  
Ind. Eng. Chem. (Fundamentals) 3, 154 (1964).
- (3) J.M.J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT  
J. Cat. 15, 163 (1964).
- (4) J.M.J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT  
J. Cat. 15, 174 (1974).
- (5) J.H. ASHLEY et P.C.H. MITCHELL  
J. Chem. Soc. A, 2821 (1968).
- (6) J.H. ASHLEY et P.C.H. MITCHELL  
J. Chem. Soc. A, 2730 (1969).
- (7) J. GRIMBLOT, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS  
J. Electron Spectrosc. 6, 71 (1975).
- (8) J. POMMERY  
Thèse 3ème Cycle n° 414, Lille (1973).
- (9) J. GRIMBLOT, J. POMMERY et J.P. BEAUFILS  
J. Less. Common. Metals 36, 381 (1974).

- (10) J. NECHTSCHHEIN et J. MASSON  
*Bull. Soc. Chim. France* 10, 3933 (1968).
- (11) H. WEDA et N. TODO  
*Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 3698 (1970).
- (12) K.S. SESHADRI, F.E. MASSOTH et L. PETRAKIS  
*J. Cat.* 19, 95 (1970).
- (13) J. GRIMBLLOT  
*Thèse 3ème Cycle n° 243, Lille, (1971).*
- (14) G. MONNIER  
*Bull. Soc. Chim. France C* 2777, 767 (1957).
- (15) HAGG et MAGNELI  
*X Ray studies on Molybdenum oxides, (1964).*
- (16) J.A. DALMON  
*Thèse de Doctorat ès Sciences, Lyon, (1971).*
- (17) M. GUELTON  
*Thèse 3ème Cycle n° 258, Lille, (1971).*
- (18) C.P. POOLE  
*"Electron Spin Resonance", p.799.*
- (19) GUICHARD  
*Ann. Chim. Phys.* (7), 23, 501 (1901).
- (20) J.M. DUNOYER  
*Ann. Chim. Phys.* (12), 6, 192 (1951).
- (21) M.J. KENNEDY et S.C. BEVAN  
*Chemistry and Uses of Molybdenum Proceedings of Conference Held at the University of Reading, septembre 1973, edited by P.C.H. Mitchell.*
- (22) M. DUFAUX M. CHE et C. NACCACHE  
*C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* 268, 2255 (1969).

- (23) F.E. MASSOTH  
*J. Cat.*, 30, 204 (1973).
- (24) M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE  
*J. Chim. Phys.* 67, 527 (1970).
- (25) G.K. BORESKOV, V.A. DZIS'KO, V.M. EMEL'YANOVA, Yu. I. PECHERSKAYA  
et V.B. KAZANSKII  
*Dok. Akad. Nauk.* 150, 829 (1963).
- (26) S. RAMASESHAN et G. SURYAN  
*Phys. Rev.* 84, 593 (1951).
- (27) W. LOW, J.T. SUSS  
*Phys. Rev. Lett.* 15, 519 (1965).
- (28) J.T. SUSS et W. LOW  
*XIV Coll. Ampère, Ljubljana* (1966).
- (29) W. LOW et R.S. RUBINS  
"Paramagnetic Resonance", edited by W. Low, Acad. Press  
T.1, 89 (1963).
- (30) E.B. TUCKER  
*Phys. Rev.* 143, 264 (1966).
- (31) H. KAMINURA  
*Phys. Rev.* 128, 1077 (1962).
- (32) W.H. FROM  
*Solid State Phys. Lab. Mass. Int. Technol.* 2, 38 (1962).
- (33) T.T. CHANG  
*Phys. Rev. A* 136, 1414 (1964).
- (34) HISASHI et H. WEDA  
*Bull. of Chem. Soc. Japan*, 43, 319 (1970).
- (35) R.T. KAI  
*Phys. Rev.* 128, 151 (1962).

- (36) T.P. KOBYLINSKY et H.E. SWIFT  
*J. Cat.* 33, 83 (1974).
- (37) P. RATNASAMY et A.J. LEONARD  
*J. Cat.* 26, 352 (1972).
- (38) Handbook of Chemistry and Physics, 38<sup>th</sup> Edition Heat of  
Formation of Inorganic Oxides, p. 1724.
- (39) M. LOJACONO, J.L. VERBEEK et G.C.A. SCHUIT  
"Proc. 5<sup>th</sup> International Congress on Catalysis", Palm Beach,  
Florida, U.S.A. (1972).
- (40) M. LOJACONO, J.L. VERBEEK et G.C.A. SCHUIT  
*J. Cat.* 29, 463 (1973).

--oooOooo--

