

0376  
1977 N° d'ordre : 621  
1

50376  
1977  
1

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

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

par

Michel LE BRAS  
Maître es sciences



EVOLUTION CONCOMITANTE DES PROPRIETES PHYSICOCHEMISTIQUES  
ET CATALYTIQUES DES OXYDES  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$

---

Soutenue le 20 janvier 1977 devant la commission d'examen

MM. HEUBEL	Président
LEROY	Rapporteur
BONNELLE	Examineurs
BAUSSART	
COSYNS	Membres invités
MONTARNAL	

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, CORSIN, 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. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CÉLET 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. FOURET 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. HEUBÉL 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.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
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.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
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.	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
Mlle	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.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCO 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 <sup>lle</sup> DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M <sup>e</sup> EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M <sup>lle</sup> KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>lle</sup> LEGRAND Denise	Algèbre
M <sup>lle</sup> LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M <sup>e</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	Biologique 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. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
M <sup>lle</sup> SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

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

Electronique  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Géologie Générale  
Algèbre

A Monsieur J.M. LEROY

Professeur à l'E.N.S.C.L.

A ma femme

A ma famille

A ceux qui me sont chers

Témoignage d'affection

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des solides sous la Direction de Monsieur le Professeur J.M. LEROY.

Nous voudrions lui exprimer notre très vive reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, pour sa bienveillante sollicitude et pour les conseils qu'il nous a prodigués.

Monsieur le Professeur J. HEUBEL, Directeur de l'E.N.S.C.L., nous a fait l'honneur de bien vouloir présider notre Jury de thèse. Nous le prions d'accepter l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, à bien voulu faire partie du Jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de notre déférente gratitude.

Nos remerciements vont également à Messieurs COSYNS et MONTARNAL de l'Institut Français de Pétrole, qui ont accepté de faire partie du Jury.

Nous sommes infiniment reconnaissant à Monsieur H. BAUSSART qui a guidé notre travail et nous a constamment aidé et encouragé par ses conseils éclairés. Qu'il veuille bien agréer l'expression de notre gratitude.

Que nos camarades du laboratoire : chercheurs et techniciens, trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler avec eux.

Madame COLLESON et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous les en remercions bien vivement.



Vers 1950, les premières théories de la catalyse sur semi conducteur provoquèrent un réel enthousiasme : la connaissance fondamentale semblait dépasser l'empirisme dans le choix des catalyseurs et la prévision des actes catalytiques. Cependant, l'intérêt initial faiblit rapidement devant les difficultés rencontrées, notamment l'établissement des corrélations, directement applicables industriellement, entre la physique du solide et les phénomènes de contact catalyseur-gaz.

Toutefois, cette lente évolution de la catalyse hétérogène a permis d'accéder à la définition des qualités du "catalyseur idéal" pour les oxydations totales et ménagées des hydrocarbures. Les oxydes des métaux de transition se sont avérés excellents pour ces oxydations. Ainsi,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède une bonne activité pour l'oxydation totale des hydrocarbures légers, mais les oxydes  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont, pour leur part, des catalyseurs d'oxydation ménagée. Le cuivre est considéré comme responsable de la sélectivité, notamment lorsqu'il se trouve sous la forme  $\text{Cu}^+$  qui présente une configuration électronique  $d^1$ .

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de la substitution des ions  $\text{Co}^{2+}$  de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'activité et la sélectivité de la masse catalytique afin de déterminer le catalyseur optimal.

L'oxydation catalytique du propylène est choisie comme réaction test. Une telle étude implique la définition rigoureuse,

pour chaque solide, des conditions d'obtention et l'examen des propriétés physicochimiques intrinsèques.

La comparaison de l'activité et de la sélectivité des différents échantillons est effectuée au réacteur pulsé chromatographique, après avoir défini les limites du domaine "significatif".

L'examen des phénomènes d'interaction gaz partenaires-catalyseur par spectroscopie I.R. "in situ" permet d'ébaucher un mécanisme réactionnel.

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

CHAPITRE I : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

- Préparation des échantillons
- Caractérisation des oxydes mixtes

CHAPITRE II : PROPRIETES INTRINSEQUES DES OXYDES  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$

- Etude structurale des oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $x \geq 0,28$ )
- Dégradation thermique des catalyseurs
- Etude texturale des catalyseurs

CHAPITRE III : PROPRIETES CATALYTIQUES DE  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$

- Activité catalytique des oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$
- Recherche du mécanisme réactionnel

RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE I

Préparation et caractérisation  
des catalyseurs

Il est indispensable de définir et d'étudier avec soin la préparation des catalyseurs étudiés car il est bien connu que les conditions d'élaboration jouent un rôle important, non seulement sur leurs propriétés texturales, mais également sur la structure et les propriétés chimiques superficielles des échantillons.

Une simple description du mode de préparation est insuffisante, il faut fixer tous les paramètres qui interviennent dans chaque processus préparatoire.

## I.- PREPARATION DES ECHANTILLONS

### I - 1.- Rappels bibliographiques

Les cobaltites  $\text{Co}_2\text{M O}_4$ , où M est un métal de transition, sont généralement obtenus :

- par calcination du mélange des oxydes
- par calcination du résidu résultant de l'évaporation d'une solution de nitrates dans le rapport molaire  $\frac{\text{M}}{\text{Co}} = \frac{1}{2}$
- par chauffage à l'air d'un mélange de sels oxygénés des deux métaux.

V.S. HOLGERSSON et V. KARLSSON (1) décomposent à  $800^\circ\text{C}$  le résidu obtenu par évaporation d'une solution de nitrates de cobalt et de cuivre. L'étude par diffraction X de la poudre noire ainsi synthétisée permet de conclure à l'existence d'un oxyde mixte de structure spinelle dont le spectre X est proche de celui de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

T.V. ANDRUSHKEVICH et G.K. BORESKOV (2) préparent de nombreux oxydes du type  $\text{Co}_2\text{M O}_4$  par trois modes différents :

- calcination des oxydes de 1000 à 1300°C
- calcination sous oxygène des nitrates pendant plusieurs heures à diverses températures supérieures à 300°C
- décomposition thermique d'hydroxydes et d'oxalates coprécipités.  
Cette méthode permet l'obtention de produits très purs.

Les mêmes auteurs obtiennent un mélange d'un oxyde mixte de cobalt et de cuivre à structure spinelle et d'oxyde CuO par calcination, soit de nitrates, soit d'oxydes.

Ce résultat est en bon accord avec les travaux de I. RASINES (3) qui, reprenant l'étude de HOLGERSSON, signale la présence de la phase CuO monoclinique, mais également une phase protoxyde de type NaCl.

J. ROBIN (4) propose les oxalates comme matériaux de base pour la préparation d'échantillons très purs d'oxydes simples ou mixtes des métaux de transition.

La connaissance des oxalates de cobalt et de cuivre obtenus par coprécipitation nécessite un dosage des cations du précipité, ceux-ci restant partiellement en solution sous forme de complexes lors de l'opération. Les complexes solubles :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$  sont alors caractérisés (5) (6).

Le critère fondamental guidant notre choix est l'obtention d'oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  très purs à une température peu élevée afin d'éviter tout phénomène de frittage. Nous avons opté pour la décomposition d'oxalates de cobalt et de cuivre "coprécipités".

## I - 2.- Synthèse des oxalates

### a) conditions expérimentales

Les oxalates sont obtenus par précipitation d'une solution molaire de nitrates de cuivre et de cobalt, soit :

(a) par une solution molaire d'oxalate d'ammonium en léger excès par rapport à la quantité de nitrates.

(b) par une solution molaire d'acide oxalique en léger excès par rapport aux nitrates. Le pH est maintenu à 1 pour toutes les synthèses.

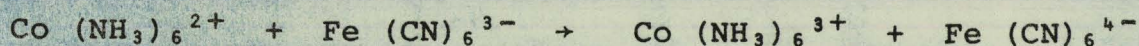
Les opérations sont effectuées à la température d'ébullition en milieu agité. Les précipités, séparés par centrifugation, sont lavés deux fois avec un volume d'eau distillée identique à celui de la solution surnageante soutirée par centrifugation. Cette technique permet une excellente purification des oxalates car les nitrates résiduels présents dans la solution sont éliminés. Les lavages sont limités à deux afin de ne pas trop abaisser le taux de cobalt des échantillons.

Les conditions de précipitation présentent une grande importance pour l'obtention de composés de texture bien définie. Nous avons scrupuleusement gardé les paramètres constants pour toutes les synthèses, sauf évidemment le rapport  $\frac{\text{Co}}{\text{Cu}+\text{Co}}$  de la solution de nitrates de départ.

Le dosage des cations métalliques est réalisé après chaque préparation suivant le mode opératoire ci-dessous :

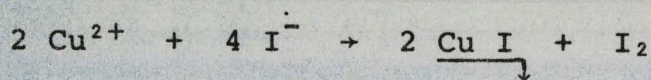
- les précipités sont dissous dans une solution d'acide sulfurique 6 N

- Le  $\text{Co}^{2+}$  est dosé par potentiométrie en présence de ferri-cyanure de potassium en milieu ammoniacal :



J.J. LINGUANE (7) conseille de réaliser le dosage en milieu ammoniacal 1 à 3 M, à l'abri de l'oxygène qui oxyde le complexe  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ . Nous avons introduit 50 cm<sup>3</sup> de solution dans un réacteur, chassé l'oxygène par barbotage d'azote U, ajouté 120 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque R.P. (milieu ammoniacal ≈ 2 M) et dosé par  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  préalablement étalonné (étalon : cobalt métal solubilisé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N).

Le cuivre est dosé par iodométrie en milieu acide :



50 cm<sup>3</sup> de la solution sont neutralisés par l'ammoniaque. Le pH du milieu est stabilisé à 3 par un tampon au bifluorure d'ammonium avant l'introduction de 3 g d'iodure de potassium. L'iode libéré est dosé, en présence de thiocyanate de potassium, par le thiosulfate de sodium préalablement étalonné par une solution de CuCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O.

b) résultats

Les deux synthèses conduisent à des précipités sablonneux, assez lourds, de décantation facile. Après centrifugation, les oxalates se présentent comme des poudres roses ou bleutées, facilement hydratées. Un séchage à l'étuve entre 80 et 100°C conduit à des solides très finement divisés qui se réhydratent très facilement à l'air.

Les analyses chimiques effectuées sur les oxalates obtenus montrent :

- que le bilan des cations présente un déficit en cuivre lorsque la synthèse est effectuée avec l'oxalate d'ammonium
- que ce bilan est déficitaire en cobalt si l'acide oxalique est utilisé comme matière première.

Nous choisissons d'effectuer la préparation avec l'acide oxalique car elle se révèle néanmoins plus quantitative.

Les rapports  $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}}$  des oxalates obtenus sont donnés en fonction de ceux des solutions de nitrates initiales dans le tableau suivant :

$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}}$ des nitrates	0	0,025	0,069	0,105	0,158	0,172	0,213	0,246	0,298	0,464
$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}}$ des oxalates	0	0,03	0,08	0,12	0,18	0,20	0,24	0,28	0,33	0,50



Ces composés présentent en spectroscopie I.R., en dehors des bandes attribuables à  $C_2O_4^{2-}$ , les maxima d'absorption suivants :

- une bande de 1410 à 1350  $cm^{-1}$  attribuable aux ions  $NO_3^-$
- une bande de 3550 à 3110  $cm^{-1}$  attribuable à l'eau
- une bande de 1670 à 1610  $cm^{-1}$  attribuable à l'eau

Les oxalates obtenus ne sont pas purs, mais la présence des nitrates est peu gênante car ils s'éliminent facilement au cours de la calcination.

L'étude radiacristallographique des oxalates permet de retrouver le spectre X de  $CoC_2O_4 \cdot 2 H_2O$  proposé par ROBIN (4). L'oxalate de cuivre préparé dans ces conditions est amorphe.

### I - 3.- Décomposition des oxalates coprécipités.

#### - Conditions expérimentales

La décomposition est suivie :

- par analyse thermogravimétrique :

- sous atmosphère
- sous courant d'oxygène

- par analyse thermique différentielle :

- sous atmosphère, les produits de la décomposition demeurent dans l'enceinte
- sous oxygène
- sous hélium
- sous anhydride carbonique.

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées à l'aide d'une thermobalance ADAMEL. L'obtention de bons résultats nécessite toutefois l'utilisation d'un produit finement broyé et en couche de faible épaisseur.

La vitesse de chauffe doit être suffisamment lente et constante pour approcher les conditions d'équilibre et définir ainsi les différents stades de la réaction.

Pour l'étude thermique différentielle, l'appareil NETZSCH, de conception générale classique, permet de nombreux accommodements quant au programme de chauffe et de refroidissement.

Les produits initiaux et finals sont caractérisés par leur spectre X. Le générateur de rayons X SIEMENS dont nous disposons est équipé d'une anticathode de cuivre qui provoque une fluorescence X avec les composés à base de cobalt modifiant ainsi les intensités relatives des raies.

La pureté des produits a été vérifiée par spectroscopie infrarouge dans la gamme des longueurs d'onde 800-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les phases obtenues sont soumises à une analyse par microsonde électronique. Cette technique s'avère nécessaire pour des échantillons à faible teneur en cuivre car l'analyse radiocristallographique est alors peu précise.

#### - Résultats expérimentaux

##### a) A.T.G.

L'étude a été effectuée sur l'oxalate de cobalt, l'oxalate de cuivre et des oxalates coprécipités de rapports  $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Co}} < 0,50$ , avec un programme de chauffe de 150°C par heure.

La déshydratation des oxalates coprécipités s'effectue dans le domaine 140 - 210°C ; la décomposition se fait, soit entre 250 et 280°C sous atmosphère, soit entre 262 et 280°C sous oxygène (fig. 1).

Les courbes d'A.T.G., relatives aux oxalates coprécipités, présentent un palier intermédiaire de 262 à 272°C uniquement sous atmosphère.

##### b) A.T.D.

Pour établir les schémas réactionnels de la décomposition des oxalates sous atmosphère (fig. 2), nous avons dû réaliser l'étude en présence des partenaires de la réaction :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , et sous atmosphère inerte ( $\text{H}_2$ ) (Fig. 3, 4 et 5).

Figure 1 : A.T.G.

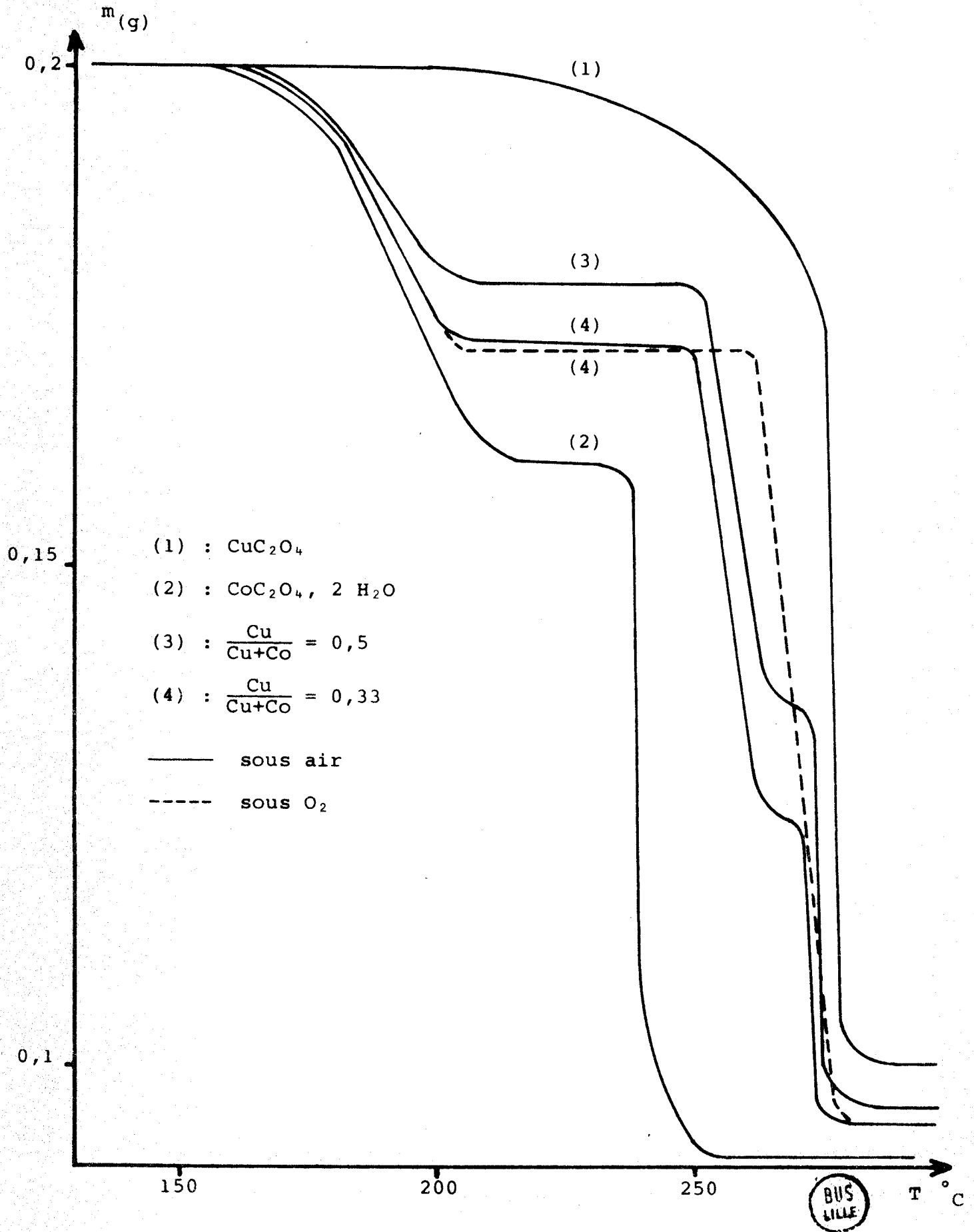


Figure 2 : A.T.D. sous air

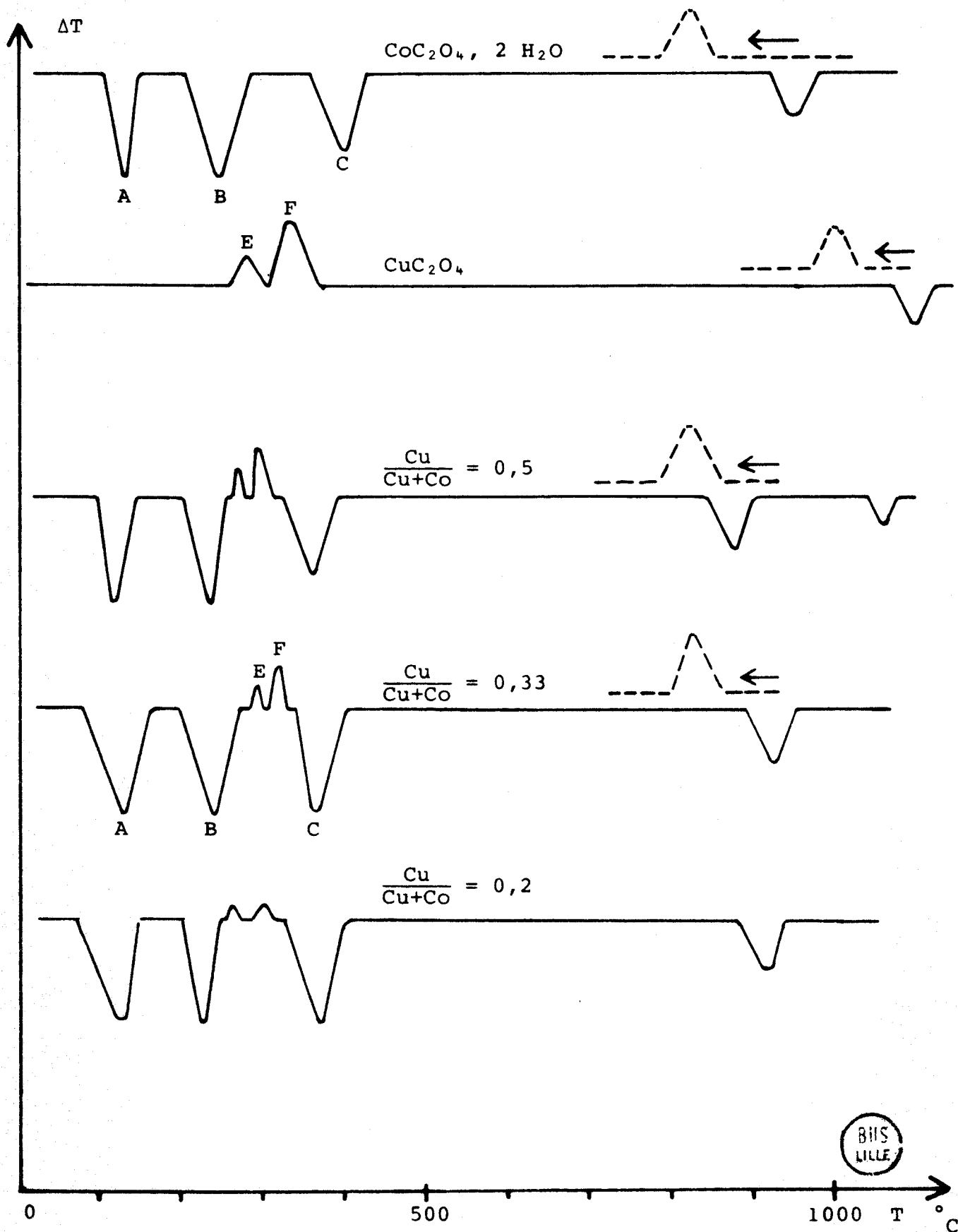
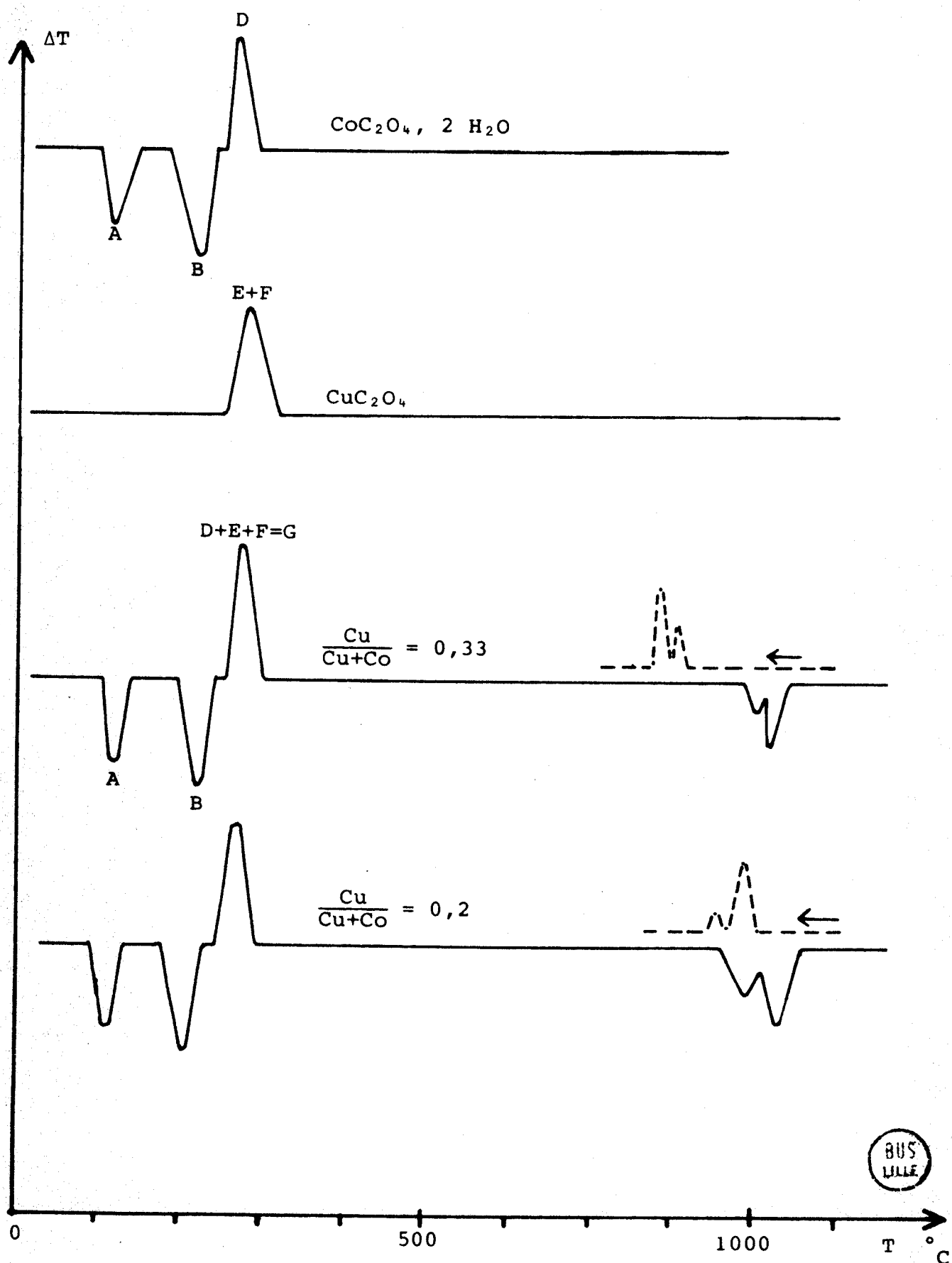
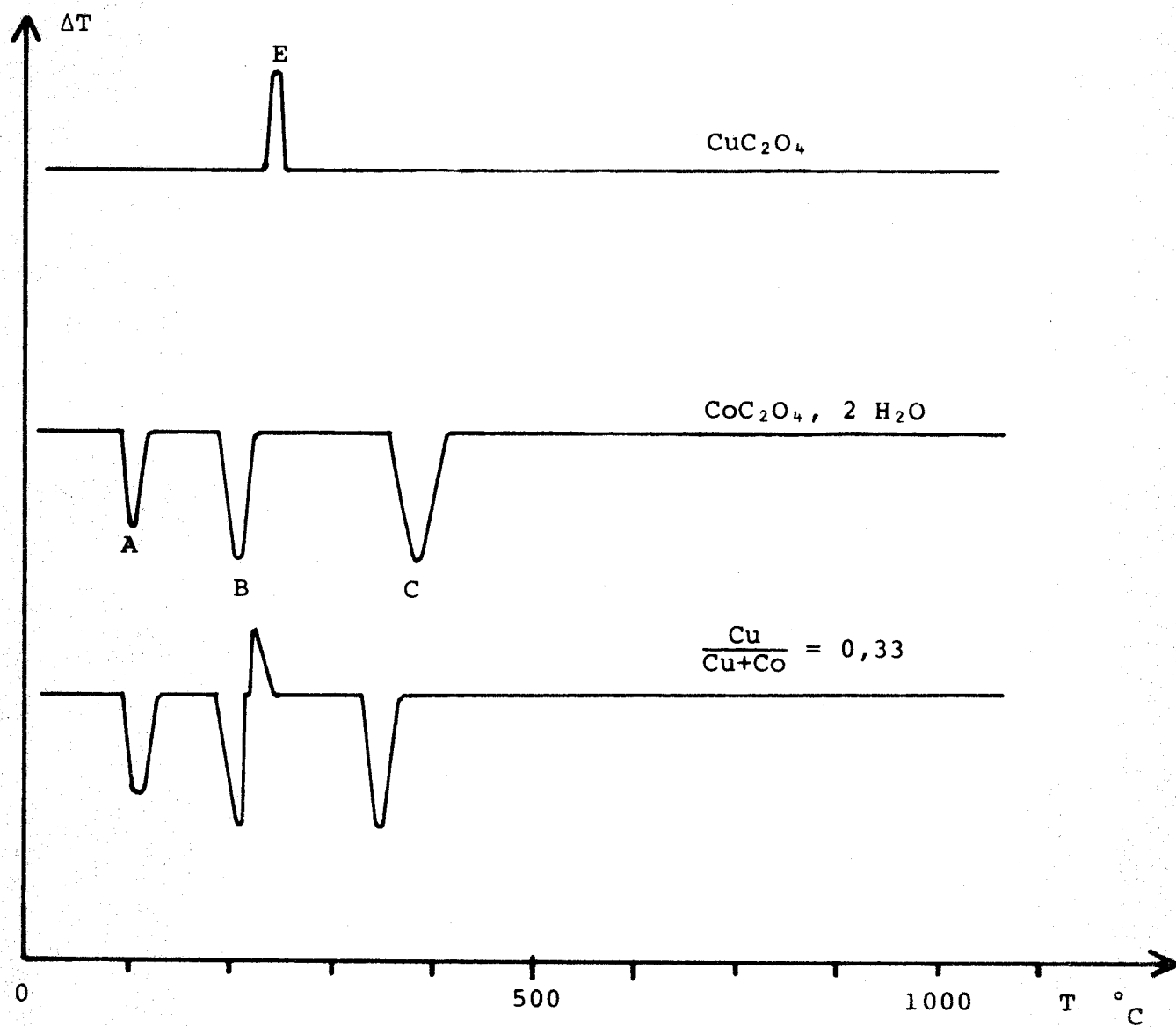


Figure 3 : A.T.D. sous O<sub>2</sub>

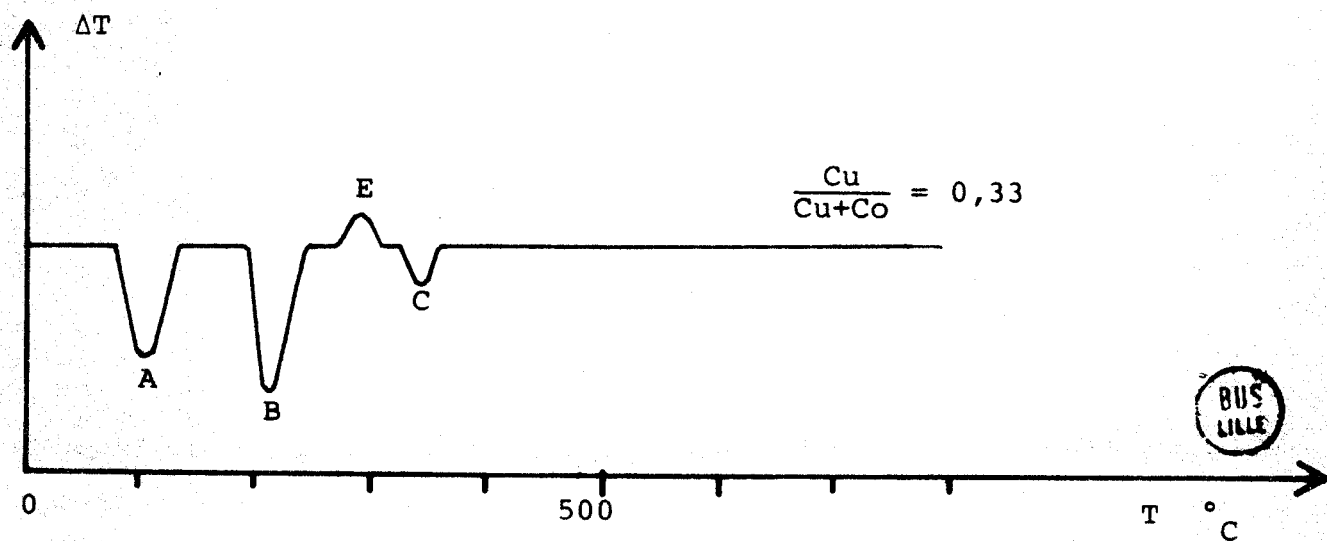


319  
1912

Figure 4 : A.T.D. sous CO<sub>2</sub>

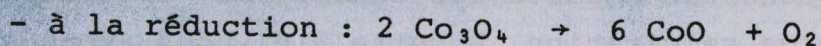


A.T.D. sous He



Les phénomènes observés et les produits finals de chaque réaction sont rassemblés dans le tableau 1.

Les deux phénomènes endothermiques et réversibles enregistrés à 850 et 930°C lors de la dégradation d'oxalates coprécipités sont attribués respectivement :



- à la formation d'une solution solide (Cu-Co-O) cubique à faces centrées.

c) L'examen infrarouge des oxydes obtenus confirme la disparition des nitrates et de l'eau.

#### I - 4) Calcination des oxydes

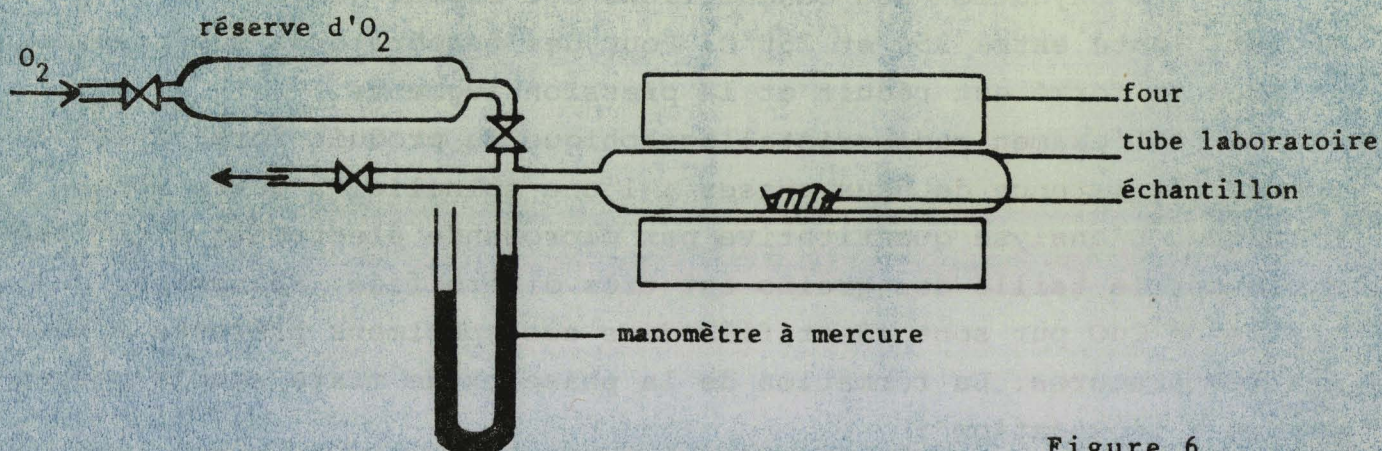
##### Techniques expérimentales

La calcination des oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CuO}$  dans le rapport  $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}} = 1/3$  est étudiée en fonction de la température selon le mode opératoire précisé ci-dessous.

La nacelle contenant les oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CuO}$  dispersés et homogénéisés au broyeur à boulets, est introduite dans un tube laboratoire en silice.

L'enceinte placée dans un four ADAMEL, est reliée (fig. 6) :

- à une pompe à palettes à 2 étages
- à une réserve d'oxygène
- à un manomètre à mercure.



Figure, 6



Après dégazage de l'ensemble sous un vide de  $10^{-3}$  torr à  $100^{\circ}\text{C}$ , une pression partielle de 300 torr d'oxygène est admise dans le tube laboratoire refroidi à  $20^{\circ}\text{C}$ . L'évolution de la pression dans l'enceinte est suivie en fonction de l'augmentation de température ( $50^{\circ}\text{C}/24$  h).

On recherche ensuite les conditions optimales de synthèse selon la durée de calcination. A cette fin, nous avons suivi à  $450^{\circ}\text{C}$ , sous courant d'oxygène, l'évolution en fonction du temps des divers mélanges  $\text{CuO} - \text{Co}_3\text{O}_4$  obtenus lors de la décomposition des oxalates coprécipités. Le critère de formation du spinelle est la disparition totale du monoxyde de cuivre (II) du mélange. La variation de la teneur en  $\text{CuO}$  est suivie par analyse X et microanalyse par sonde électronique.

### Résultats

La dégradation thermique des oxalates permet de préparer des mélanges d'oxydes  $\text{CuO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  très purs, dans des rapports connus. La calcination dans le tube laboratoire du mélange pouvant permettre d'obtenir  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , est entreprise.

Une chute rapide de la pression d'oxygène est observée pour des températures de  $100$  à  $450^{\circ}\text{C}$ . La pression reste ensuite sensiblement constante jusqu'à  $750^{\circ}\text{C}$ , puis croît en fonction de la température.

La figure 7 représente l'évolution de la pression (courbe a) et du nombre de moles d'oxygène (courbe b) dans l'enceinte en fonction de la température.

L'oxydation des échantillons est rapide jusque  $350^{\circ}\text{C}$ , puis devient lente entre  $350$  et  $750^{\circ}\text{C}$ . Pour des températures supérieures, le produit formé est réduit et la pression augmente.

L'examen radiocristallographique du produit formé à  $700^{\circ}\text{C}$  montre l'existence de deux phases : l'une spinelle, l'autre monoclinique. L'analyse quantitative par microsonde électronique est impossible car la taille des grains est très diversifiée. Néanmoins, des grains de  $\text{CuO}$  pur sont identifiés dans ces spécimens prélevés à diverses températures. La formation de la phase oxyde mixte semble correspondre à l'oxydation :

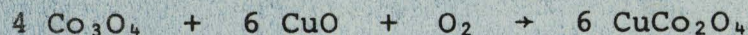
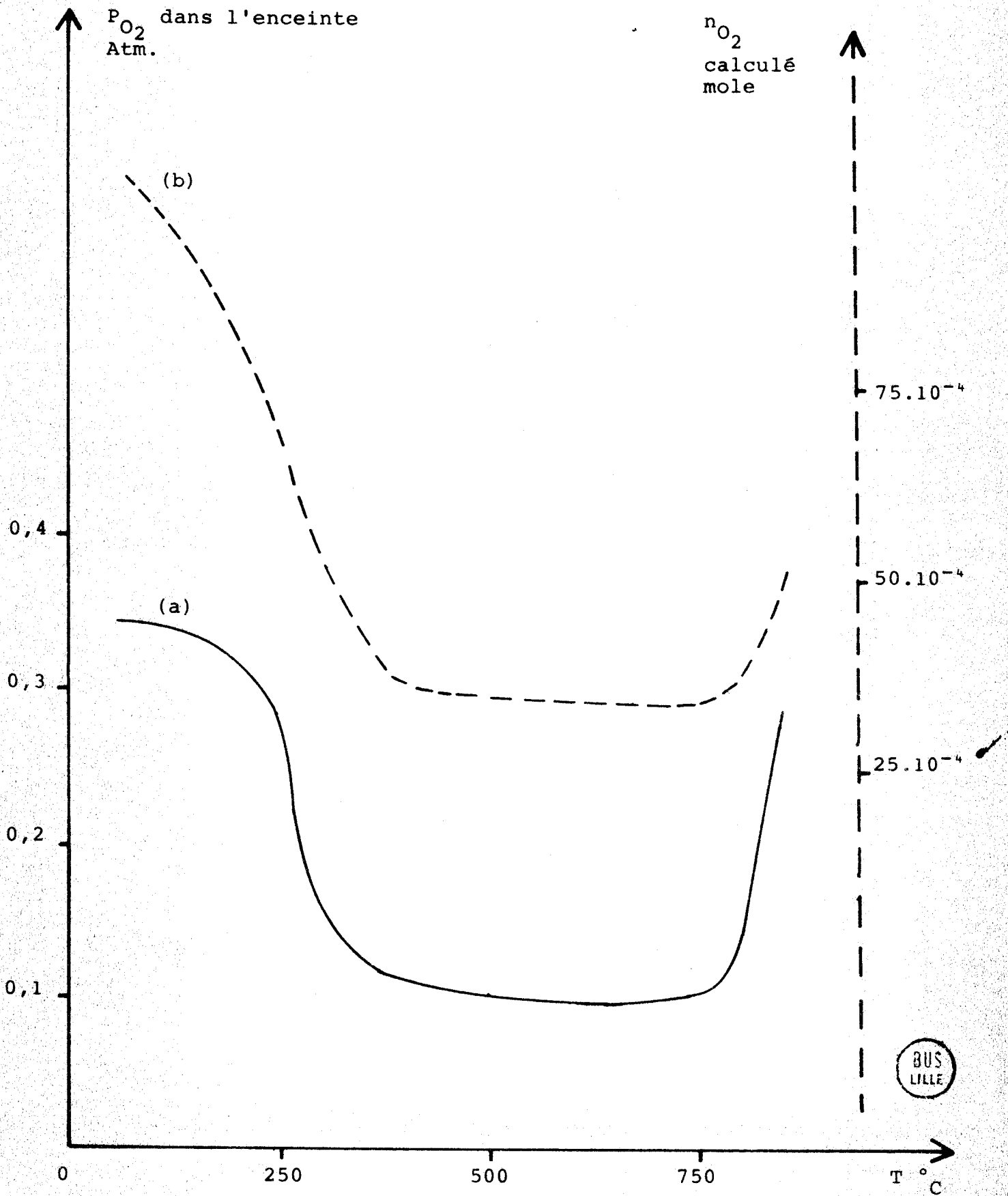




TABLEAU 1

COMPOSE ETUDIE	PHENOMENE		ATMOSPHERE				PRODUITS FORMES
		$\Delta H$	Air	CO <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub>	
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	A	> 0	130°C	110°C	110°C	115°C	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	B	> 0	240	210	210	215	CoO
	C	> 0	400	390		n'existe pas	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	D	< 0	n'existe pas	n'existe pas	n'existe pas	380	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	E	< 0	280	250	285		Cu
	F	< 0	335	n'existe pas	n'existe pas	275	CuO
oxalates coprécipités	A	> 0	125	120	115	115	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	B	> 0	230	215	215	205-220	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + CoO
	E	< 0	265	225	230	n'existe pas	Cu + CoO
	F	< 0	295-315	n'existe pas	n'existe pas	n'existe pas	CuO + CoO
	G	< 0	n'existe pas	n'existe pas	n'existe pas	270-275	CuO + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	C	> 0	365	350	345	n'existe pas	CuO + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Figure 7



L'évolution des mélanges d'oxydes, obtenus par calcination des oxalates coprécipités est ensuite suivie à la température de 450°C sous courant d'oxygène. Cette température correspond à la fin de l'oxydation rapide (fig. 7). Après 24 h de calcination, l'analyse montre la présence d'une phase de structure spinelle et d'une phase monoclinique. Cette dernière disparaît après 15 jours de calcination pour les synthèses réalisées avec un rapport  $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Co}} \leq 0,24$ . Le spectre X est alors identique à celui proposé par HOLGERSSON (1) pour  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . L'analyse par sonde électronique confirme la disparition complète de  $\text{CuO}$ .

#### I - 5.- Conclusion

L'action de l'acide oxalique sur une solution de nitrates de cobalt et de cuivre conduit au mélange des oxalates.

Les diverses étapes de la dégradation thermique du mélange d'oxalates, étudiées par A.T.G., A.T.D., analyse X et microanalyse par sonde électronique, sont récapitulées dans le tableau 2. Nous avons rassemblé également dans ce tableau les données thermodynamiques de O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS (9) et les résultats de DAVID (10), en bon accord avec le présent travail.

Cette étude permet de déterminer les conditions optimales pour la synthèse des spinelles  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  : dégradation et calcination sous 760 torr d'oxygène à la température de 450°C pendant 15 jours.

Nous observons une limite de solubilité des oxydes : les oxyde mixtes sont purs pour les rapports  $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Co}} \leq 0,24$ , au delà la phase  $\text{CuO}$  est toujours présente dans les échantillons.

#### II.- CARACTERISATION DES OXYDES MIXTES

L'attribution des activités ou des sélectivités spécifiques aux différents catalyseurs nécessite, bien évidemment, de déterminer l'homogénéité des spécimens et de préciser leur composition.

#### II - 1.- Rappels bibliographiques :

La microsonde électronique permet l'analyse quantitative

et qualitative des éléments présents dans de petites surfaces de spécimens massifs ou dans des échantillons de faibles dimensions (11).

L'homogénéité des composés  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  a été étudiée au laboratoire en couplant microsonde et microscope électronique (CAMECA MS 46 et CAMECA MEB 1) (12). Cette technique sert également à caractériser les différentes phases des échantillons lors de l'évolution des solides sous atmosphère réactionnelle.

## II - 2.- Appareillage et techniques expérimentales

### - Microanalyse des échantillons

Les échantillons se présentent sous la forme de très fines particules de section inférieure au micron-carré, ce qui impose une technique particulière.

Utilisée de façon classique, la microanalyse par sonde électronique permet l'examen de petites surfaces d'échantillons massifs. Sous l'impact d'un faisceau d'électrons, une surface d'environ 1 micron-carré émet un spectre X caractéristique des éléments qui la constituent.

Pour l'étude de fines particules, le problème du repérage des grains est essentiel. Un microscope électronique, travaillant en transmission, permet de focaliser exactement le faisceau d'électrons sur la particule à analyser.

Nous avons calqué la préparation utilisée en microscopie électronique : les particules, en suspension dans un liquide, sont déposées sur une grille préalablement recouverte d'un mince film de carbone.

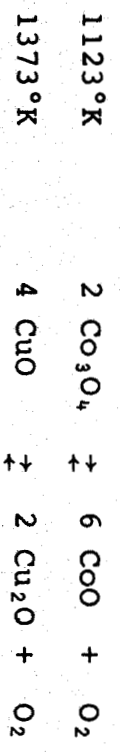
Il est impossible de connaître le volume de la particule par rapport au volume d'émission des photons X, donc seul le rapport des concentrations massiques des deux éléments est déterminable. Si  $i_{Co}$  et  $i_{Cu}$  représentent les intensités d'une radiation caractéristique des éléments Co et Cu dans le grain et  $I_{Co}$  et  $I_{Cu}$  les intensités de la même raie dans les témoins (Co et Cu purs), le rapport des intensités émergentes :  $K = \frac{i_{Co}}{i_{Cu}} \times \frac{I_{Cu}}{I_{Co}}$  est égal en première approximation



TABLEAU 2

Phénomènes observés (Fig.1)	Température °K	Réactions	$\Delta H$ Expérimentaux	$\Delta H_{T^{\circ}K}$ Kcal/mole Littérature (9) (10)
A	383	$\text{CoC}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H > 0$	$\Delta H > 0$
B	483	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$	$\Delta H > 0$	27
C	673	$3 \text{CoO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	$\Delta H > 0$	19
D	653	$6 \text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Co}_3\text{O}_4$	$\Delta H < 0$	- 47
* E	553	$\text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{Cu} + 2 \text{CO}_2$	$\Delta H < 0$	$\Delta H < 0$
* F	553	$\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$	$\Delta H < 0$	- 37

Réactions observées sous air :



\* E et F sont distincts sous air, confondus sous oxygène.

au rapport des concentrations massiques :  $\frac{c_{Co}}{c_{Cu}}$ . Les méthodes de corrections habituelles qui permettent d'obtenir la valeur exacte du rapport  $\frac{c_{Co}}{c_{Cu}}$  en fonction de K, ne sont pas utilisables pour ces particules. Cependant, on conçoit aisément que nous obtiendrons des valeurs égales de K pour des grains de composition identique. L'étude de la distribution des valeurs du rapport K conduit à la détermination du nombre de phases dans le mélange.

Pour un composé défini, les valeurs de K se répartissent selon une courbe de GAUSS. L'écart type relatif de cette distribution sera utilisé comme critère d'homogénéité des phases :

$$\sigma = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\Sigma(\bar{x} - x)}{n - 1}}$$

$\sigma$  est exprimé en %

$$\bar{x} = \frac{c_{Co}}{c_{Cu}} \text{ moyen, } x = \frac{c_{Co}}{c_{Cu}} \text{ pour un grain}$$

n : nombre d'analyses.

#### - Dosage de l'oxygène par gravimétrie :

La réduction des oxydes a été suivie, sous hydrogène, à l'aide d'une thermobalance de type UGINE-EYRAULT qui permet d'effectuer une purge rapide de l'appareil. La perte d'oxygène, liée à la réductibilité sous vide du spinelle à température ambiante, peut alors être négligée.

Un programme de chauffe de 130°C par heure a été choisi.

#### II - 3.- Résultats expérimentaux et discussion

Sur chaque spécimen, nous avons effectué la microanalyse électronique de 200 particules.

Le tableau 3 rassemble les résultats.

Cette étude montre sans ambiguïté la structure spinelle et l'homogénéité des phases  $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$  avec  $x \geq 0,28$  (fig. 8).

L'analyse gravimétrique sous hydrogène va nous permettre de déterminer la composition exacte de ces spécimens.

La figure 9 montre que la réduction du monoxyde de cuivre (II) (courbe 3) et des spinelles de rapport  $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Co}}$  égal à 0,24 (courbe 2) et 0 (courbe 1) s'effectue entre 80 et 200°C et conduit au cuivre et au cobalt métal.

Sur la courbe 2 des spinelles  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ , le point d'inflexion à 180°C est attribuable à la fin de la réduction de CuO en cuivre métal et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en protoxyde.

Le nombre d'atomes d'oxygène perdus par atome de métal est porté sur la figure 10, en fonction du degré de substitution des spinelles.

Les oxydes CuO et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peuvent être considérés comme stoechiométriques. Par contre, les spinelles mixtes présentent une surstoechiométrie qui augmente avec la substitution en cuivre. La courbe présente une anomalie pour les rapports  $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Co}}$  compris entre 0,08 et 0,12.

#### Résumé et Discussion

Les cobaltites de cuivre sont obtenus par une réaction à cinétique lente entre les oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et CuO "ex oxalates".

Les divers échantillons synthétisés :  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  avec  $x \geq 0,28$  sont homogènes mais non stoechiométriques. Deux hypothèses peuvent être retenues :

- 1) Les oxydes présentent des lacunes dans le sous-réseau métallique.
- 2) Une fixation d'oxygène se produit lors de la synthèse des échantillons.

Les résultats d'analyses et les formulations des divers composés, selon les deux hypothèses ci-dessus, sont rassemblés dans le tableau n° 4. Remarquons que l'hypothèse 1 peut expliquer la limite d'homogénéité observée. En effet, l'augmentation du nombre de lacunes, en fonction de la substitution en cuivre, entraîne l'instabilité de la structure spinelle et l'apparition éventuelle d'un nouvel arrangement (13).

200  
1972



Tableau 3

Technique Spécimens	Diffraction X	M S E : Ecart type relatif	Conclusion
Témoïn : $\text{Cr}_2\text{CdO}_4$	phase spinelle	1 pic gaussien $\sigma_{\text{maximal}} = 16 \%$	1 phase spinelle homogène
$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}} = 0,33$	phase spinelle + CuO	2 pics gaussiens CuO seul $\sigma_{\text{spinelle}} = 25 \%$	CuO + 1 phase spinelle $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ (x varie selon les grains analysés).
$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}} = 0,24$	phase spinelle	1 pic gaussien $\sigma = 15 \%$	phase spinelle homogène
$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}} = 0,20$	phase spinelle	1 pic gaussien $\sigma = 13 \%$	phase spinelle homogène
$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}} = 0,08$	phase spinelle	1 pic gaussien $\sigma = 11 \%$	phase spinelle homogène



189  
189

Figure 8 : Microanalyse de  $\text{Co}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

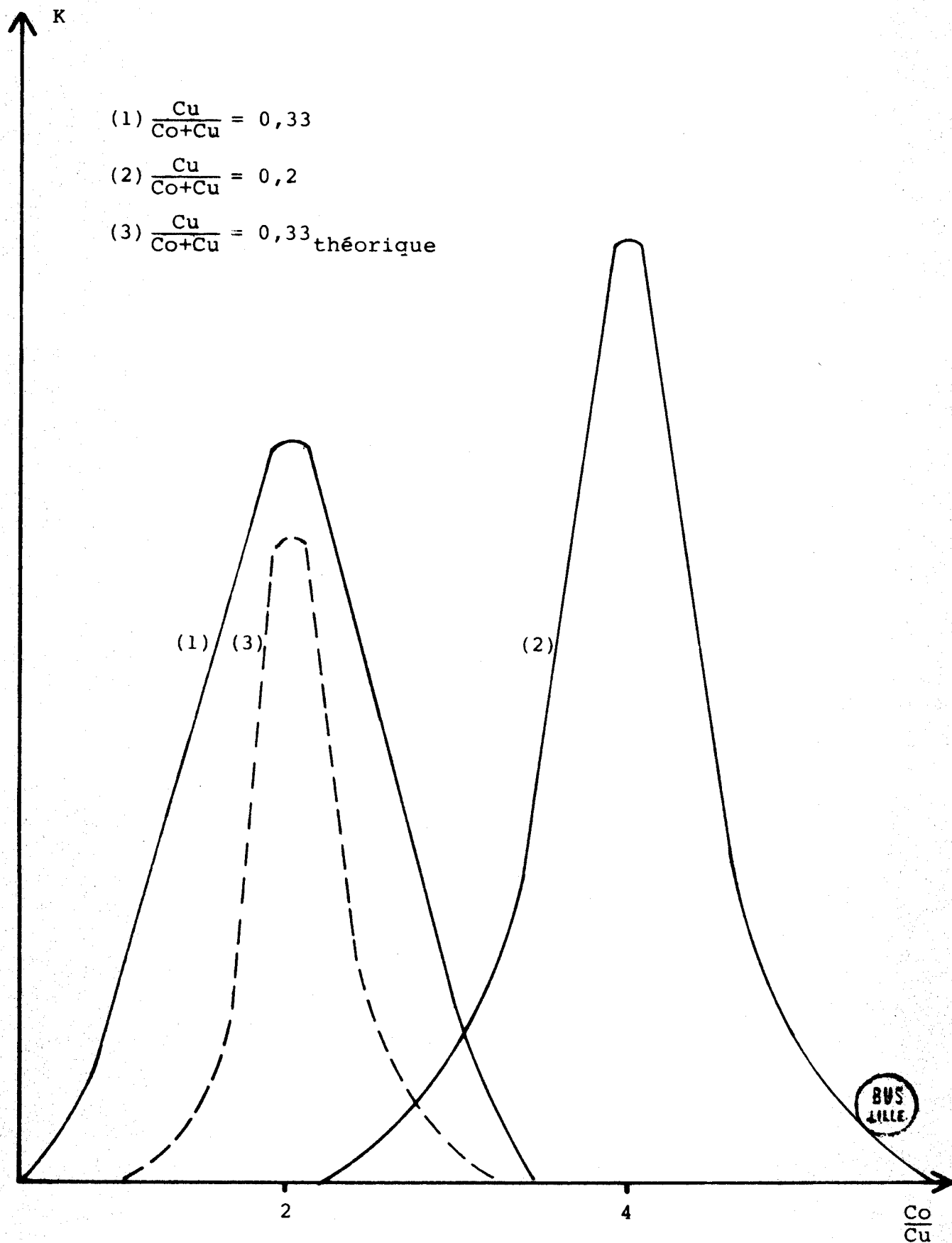
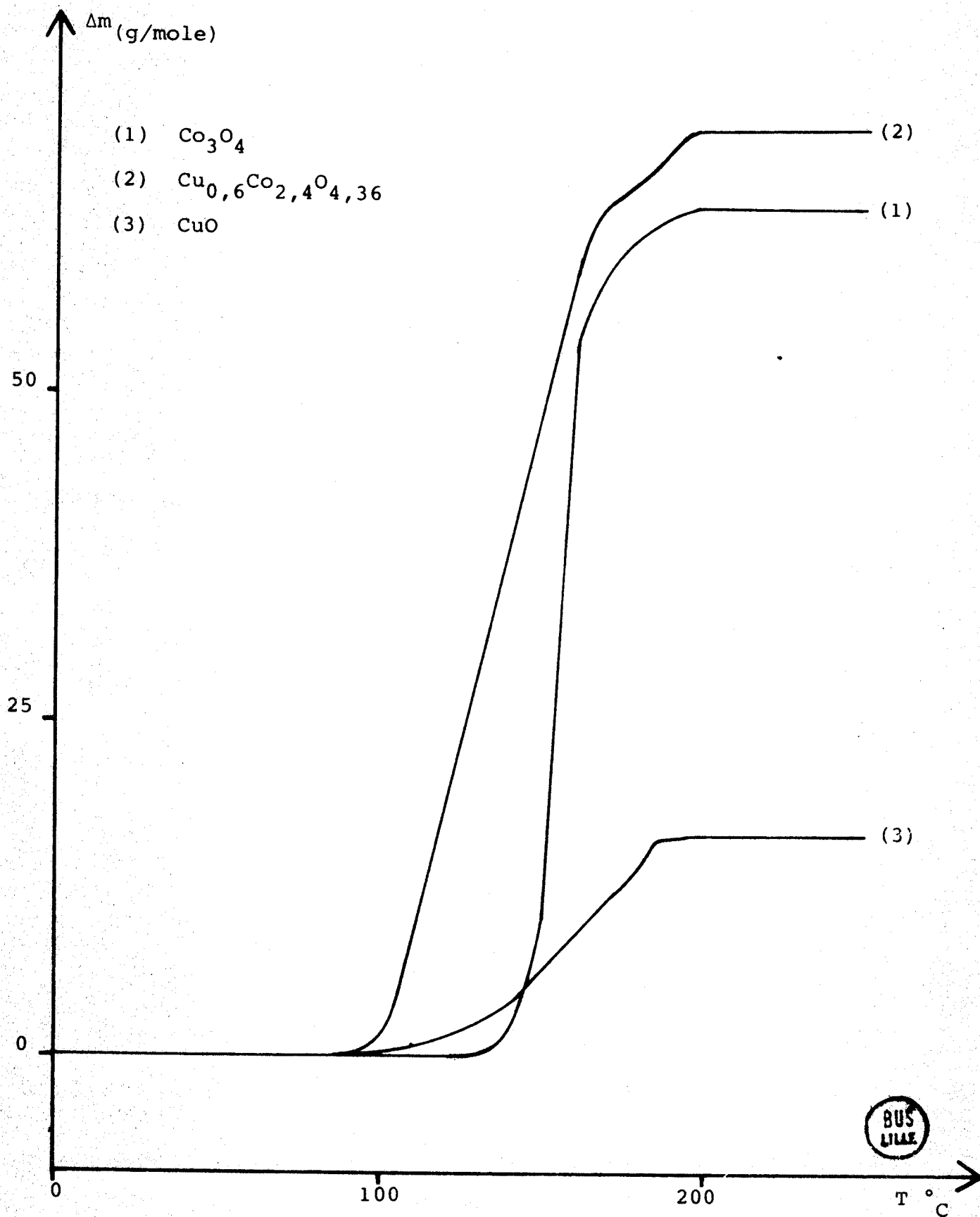




Figure 9



218  
1915

Figure 10

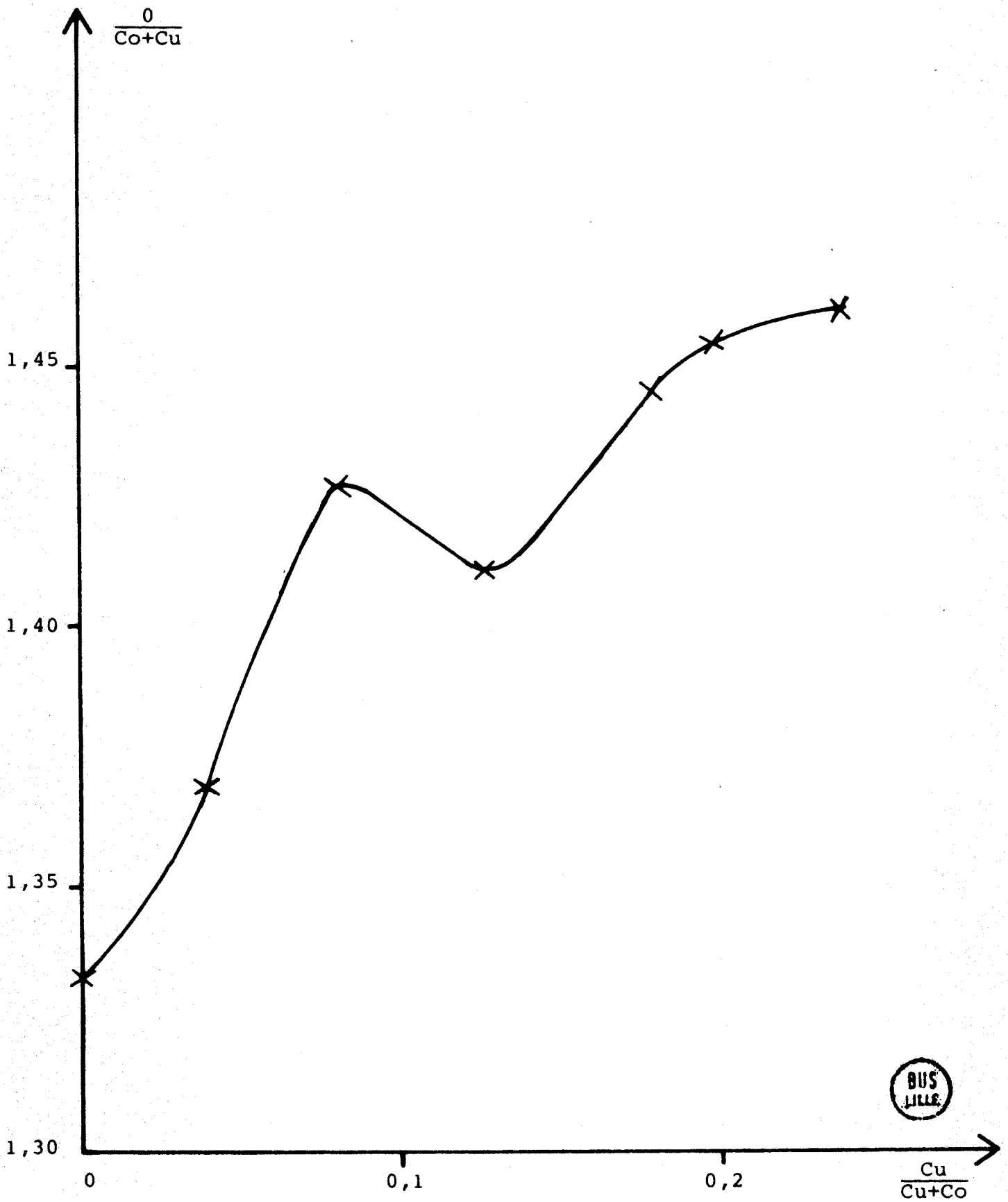


Tableau 4



$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}}$	dans les nitrates	$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Co}}$	dans les oxalates	O/Cu+Co dans les oxydes	Echantillons synthétisés	
					Hypothèse 1 : (structure limite)	Hypothèse 2 : (O <sub>2</sub> fixé)
0		0		1,33	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
0,025		0,03		1,37	Cu <sub>0,09</sub> Co <sub>2,83</sub> □ <sub>0,08</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>0,09</sub> Co <sub>2,91</sub> O <sub>4,11</sub>
0,0692		0,08		1,43	Cu <sub>0,22</sub> Co <sub>2,58</sub> □ <sub>0,20</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>0,24</sub> Co <sub>2,76</sub> O <sub>4,28</sub>
0,108		0,12		1,41	Cu <sub>0,34</sub> Co <sub>2,50</sub> □ <sub>0,16</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>0,36</sub> Co <sub>2,64</sub> O <sub>4,23</sub>
0,158		0,18		1,44	Cu <sub>0,50</sub> Co <sub>2,27</sub> □ <sub>0,23</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>0,54</sub> Co <sub>2,46</sub> O <sub>4,33</sub>
0,172		0,20		1,45	Cu <sub>0,55</sub> Co <sub>2,20</sub> □ <sub>0,25</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>0,60</sub> Co <sub>2,40</sub> O <sub>4,36</sub>
0,213		0,24		1,46	Cu <sub>0,66</sub> Co <sub>2,08</sub> □ <sub>0,26</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>0,72</sub> Co <sub>2,28</sub> O <sub>4,38</sub>



Cependant dans cette hypothèse 1, l'existence du composé  $\text{Cu}_{0,66} \text{Co}_{2,08} \square_{0,26} \text{O}_4$  supposerait la présence soit de  $\text{Co}^{4+}$ , soit de  $\text{Cu}^{3+}$ , afin de préserver la neutralité électrique de la molécule. L'hypothèse 2 apparaît donc plus vraisemblable. Toutefois, l'existence d'une structure lacunaire ne peut être catégoriquement rejetée.

Pour faciliter la désignation des spécimens et la compréhension des réactions, nous écrirons les formules sous la forme stoechiométrique. Cependant, toutes les corrections dues à l'oxygène non stoechiométrique seront systématiquement effectuées lors des études ultérieures.

## CHAPITRE II

Propriétés intrinsèques  
des oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$

Les travaux précédents ont permis de préciser les conditions de synthèse et la composition des oxydes à structure spinelle  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ .

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier en premier lieu leur structure. En effet, la connaissance exacte de la position des différents ions dans les deux types de sites interstitiels est essentielle afin d'attribuer ultérieurement le rôle des divers cations dans l'acte catalytique.

La réaction catalytique s'accompagnant d'un phénomène thermique, il nous a semblé indispensable d'examiner la stabilité thermique des oxydes mixtes dans le but de définir les conditions optimales de travail des catalyseurs.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la texture des oxydes car elle joue un rôle important dans les interactions gaz-solide.

## I.- ETUDE STRUCTURALE DES OXYDES $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ ( $x \geq 0,28$ )

### I - 1.- Rappels et techniques expérimentales

Tous les tétr oxydes de dicobalt et d'autres métaux de transition possèdent la structure type spinelle.

Différents auteurs (1), (2), (3) signalent l'existence du tétr oxyde de dicobalt (III,III) et de cuivre (II), mais ne précisent ni la répartition des ions, ni l'influence du cation  $\text{Cu}^{2+}$  sur la structure du spinelle.

C. DELORME (14) observe dans une série de spinelles du type  $\text{M}_2\text{CuO}_4$  :

- soit des structures inverses :  $\text{Fe}_2\text{CuO}_4$  ,  $\text{Ga}_2\text{CuO}_4$
- soit des structures du type  $\text{Cu}_{1-2\lambda}^{2+} \text{M}_{2\lambda}^{3+} | \text{Cu}_{2\lambda}^{2+} \text{M}_{2-2\lambda}^{3+} | \text{O}_4^{2-}$

avec  $\lambda = 0,22$  pour  $\text{Al}_2\text{CuO}_4$  cubique

$\lambda = 0,17$  pour  $\text{Mn}_2\text{CuO}_4$  cubique

En outre, de nombreux auteurs signalent, sans pouvoir l'interpréter, une déformation de la structure spinelle : l'évolution du rapport axial  $\frac{c}{a}$  est liée, soit à la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en site octaédrique (15,16), soit à la présence de ces ions dans l'un ou l'autre des deux sites (17,18).

Pour définir rigoureusement la répartition des cations métalliques entre les sites A et B, nous avons utilisé trois techniques basées sur différentes propriétés physiques de ce type d'oxydes.

Nous allons, dans un premier temps, examiner à l'aide des travaux antérieurs les trois méthodes et décrire rapidement nos conditions opératoires. Les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion feront l'objet de la deuxième partie de ce sous chapitre.

#### 1-a) Spectroscopies Raman et I.R.

La complexité de la structure spinelle n'a pas encore permis d'énoncer des lois absolues concernant le dépouillement de ces spectres. Néanmoins, divers auteurs proposent des règles qualitatives.

DE ANGELIS (19) a étudié les modes normaux de vibration et les règles de sélection des spinelles normaux ou inverses et introduit la notion d'ordre - désordre dans les sites A et B. Selon cet auteur, l'ordre correspond à une répartition régulière des cations métalliques dans le site. Il propose :

- des spectres à 4 bandes d'absorption I.R. et à 5 bandes de diffusion RAMAN si la répartition des cations dans les sites tétraédriques est désordonnée

- un accroissement du nombre de bandes : jusqu'à 7 en I.R. et 13 en RAMAN pour une répartition ordonnée.

Le spectre I.R. typique des spinelles (20) comporte généralement deux ou trois bandes dans la zone de 300 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , une quatrième située vers les très faibles fréquences apparaît dans de rares cas.

Des études ont été tentées pour assigner des phénomènes vibratoires précis aux zones d'absorption dénommées A et B et situées respectivement entre 833 et 555  $\text{cm}^{-1}$  et 555 et 385  $\text{cm}^{-1}$ . TARTE (21) affecte à la zone A, dans le cas des spinelles II-III normaux, les

vibrations entre le cation en position octaédrique et l'oxygène. Selon l'auteur, les phénomènes dans la zone B sont d'origine complexe et impliquent la participation des cations en position tétraédrique et octaédrique.

S. HAFNER (22), WHITE et DE ANGELIS (20) considèrent que :

- la zone A correspond à la vibration entre le cation en position tétraédrique et l'oxygène.

- la zone B est relative à la vibration entre le cation en position octaédrique et l'oxygène.

S. HAFNER (22) émet cinq règles qualitatives et empiriques concernant les spectres I.R. des spinelles :

1 - L'augmentation du rayon de GOLDSCHMIDT des cations octaédriques provoque chez les spinelles normaux, une augmentation simultanée des paramètres de la maille. De ce fait, la fréquence de l'absorption correspondant à la bande A du spectre diminue. On attribue l'indication A à la bande de fréquence la plus élevée, puis B et C respectivement aux suivantes.

2 - Toujours pour les spinelles normaux, l'élévation du rayon de GOLDSCHMIDT des cations tétraédriques conduit à un déplacement de la bande A vers les plus petites fréquences (le cation octaédrique restant inchangé, les paramètres de la maille ne varient pas).

3 - La situation de la bande B pour les spinelles normaux est nettement fonction des cations octaédriques, mais l'influence du rayon de GOLDSCHMIDT n'est pas évidente. Le cation tétraédrique ne joue pratiquement aucun rôle.

4 - Les relations sont plus compliquées si les spinelles sont inverses la première et la troisième règle restent cependant valables. Les spectres des spinelles inverses présentent des bandes d'absorption dont les largeurs de demi vague sont supérieures à celles des spinelles normaux.

5 - La masse des cations est pratiquement sans influence sur la position des bandes A et B.

En résumé, il semble que l'analyse des spectres doit permettre la répartition qualitative des ions dans les sites et l'établissement d'hypothèses de calcul de cette structure.

Les spectres Raman sont réalisés à l'aide de l'appareil P.H1 CODERG à réseaux, équipé d'une source laser émettant la raie du Krypton ( $Kr^+$ ) de  $1545\text{ cm}^{-1}$ . L'excitatrice présente un maximum sur la raie Rayleigh à  $347\text{ cm}^{-1}$  par rapport à l'origine définie par la raie du système He/Ne.

L'obtention des spectres est difficile car les échantillons se comportent comme des corps noirs. En effet, on observe l'absorption totale du rayon laser par les échantillons placés, soit dans des capillaires, soit en cônes dont, seuls, les sommets sont frappés par le faisceau. L'emploi de spécimens pastillés avec KBr permet de contourner cette difficulté. L'enregistrement est dans ce cas la somme de la réflexion du faisceau laser par la pastille et de la diffusion Raman. KBr présente des bandes peu intenses, pratiquement confondues avec le bruit de fond de l'appareil et situées dans la partie du spectre correspondant à la décroissance de l'intensité de la raie excitatrice. L'emploi de fentes moyennes (de 8 ou de 12) est suffisant pour obtenir une bonne résolution des spectres.

Les spectres I.R. sont réalisés sur un appareil P.E. 457 à réseaux, dans la zone  $250$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons finement broyés, sont mélangés intimement avec KBr, à raison de  $10\text{ mg}$  par gramme, puis pastillés avant analyse. KBr ne présente aucune bande d'absorption dans la gamme des fréquences étudiées ( $250$  à  $800\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 1-b) Analyse thermomagnétique

L'analyse du comportement magnétique d'un spinelle s'effectue en considérant les moments magnétiques des deux sous réseaux A et B de l'oxyde et les interactions, soit entre ces sous réseaux, soit à l'intérieur d'eux-mêmes.

Tous les spinelles sont caractérisés par des relations d'échange (AA, BB et AB) qui favorisent l'alignement antiparallèle des spins interagissants. Mais l'interaction AB étant la plus forte, les spins A sont parallèles entre eux, ainsi que les spins B.

Ces oxydes présentent donc généralement deux comportements magnétiques :

- antiferromagnétisme accompagné d'une aimantation spontanée nulle au zéro absolu
- ferrimagnétisme (23) avec une aimantation spontanée différente de la valeur attendue pour un alignement parallèle des moments des ions paramagnétiques.

Notons que de nombreux auteurs signalent une déformation quadratique de la maille spinelle associée aux ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Cette déformation est généralement attribuée à un effet JAHN-TELLER, lequel peut entraîner une anisotropie locale (24).

De tels composés peuvent présenter un comportement ferromagnétique faible, caractérisé par :

- une susceptibilité qui croît très rapidement avec la température dans les quelques degrés situés immédiatement au-dessus du point de transition ( $T_N$ )
- une susceptibilité, à haute température qui suit la loi de CURIE-WEISS:

$$\chi_{MC} = \frac{C}{T + |\theta_p|}$$

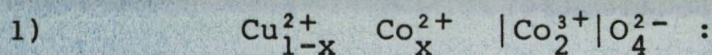
avec  $\theta_p < 0^\circ\text{K}$ , ce qui démontre l'existence d'interactions antiferromagnétiques prépondérantes.

A. HERPIN (24) interprète ce comportement par un couplage antisymétrique : un composé ferromagnétique faible est en fait un antiferromagnétique dont les moments des deux sous réseaux ne sont pas rigoureusement antiparallèles mais décalés d'un angle  $\alpha$  très petit. L'aimantation résultante est alors :  $M_S = 2 \alpha M_O(T)$ , si  $M_O(T)$  représente l'aimantation de chacun des deux sous réseaux à la température T.

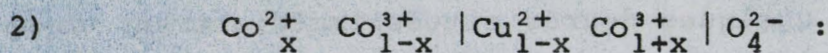
A notre connaissance, aucune étude magnétique n'a été effectuée sur les oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ . Par contre, de nombreux auteurs (25 - 26 - 27) s'accordent pour considérer que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un spinelle normal II-III, antiferromagnétique à basse température, puis paramagnétique au dessus de  $40^\circ\text{K}$ , suivant la loi de CURIE-WEISS.

A. HERPIN (24) considère que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente uniquement des interactions du type AA. L'ion  $\text{Co}^{3+}$  n'apporte pas de contribution au moment magnétique, son environnement en site B, constitué d'ions  $\text{O}^{2-}$ , le rend diamagnétique. Il faut donc admettre l'existence d'un champ cristallin suffisant pour violer la règle de HUND.

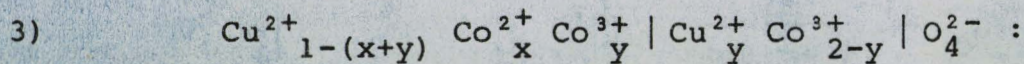
La connaissance du moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$  de la molécule  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ , après correction du diamagnétisme des ions, permettra de préciser la répartition des ions qui peut être envisagée selon trois hypothèses :



$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{Cu}_A^{2+}}^2 + x (\mu_{\text{Co}_A^{2+}}^2 - \mu_{\text{Cu}_A^{2+}}^2)$$



$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{Co}_A^{3+}}^2 + \mu_{\text{Cu}_B^{2+}}^2 + x (\mu_{\text{Co}_A^{2+}}^2 - \mu_{\text{Co}_A^{3+}}^2 - \mu_{\text{Cu}_B^{2+}}^2)$$



$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{Cu}_A^{2+}}^2 + x (\mu_{\text{Co}_A^{2+}}^2 - \mu_{\text{Cu}_A^{2+}}^2) + y (\mu_{\text{Co}_A^{3+}}^2 + \mu_{\text{Cu}_B^{2+}}^2 - \mu_{\text{Cu}_A^{2+}}^2)$$

Les échantillons sont étudiés, par la méthode de FARADAY, dans la gamme de température comprise entre  $77$  et  $300^\circ\text{K}$  qui permet d'éviter leur dégradation thermique sous vide.



### 1-c) Conductivité électrique

Les mesures de variation de la conductivité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  effectuées au laboratoire (12) mettent en évidence le caractère semiconducteur p de l'oxyde.

WAGNER (28) montre qu'en fonction du traitement préalable,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente des valeurs de conductivité différentes à  $20^\circ\text{C}$ . L'auteur émet les hypothèses suivantes :

- sa conductivité est nulle s'il est stoechiométrique
- s'il est non stoechiométrique, la présence des cations  $\text{Co}^{3+}$  en site tétraédrique permet des échanges électroniques entre  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  dans ce site et ces échanges contribuent à la conductivité.

BLIZNAKOV (29) montre que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède une conductivité non nulle à  $20^\circ\text{C}$  et en déduit la présence d'oxygène surstoechiométrique.

Cette méthode doit nous permettre éventuellement d'observer la présence de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Co}^{3+}$  dans un même site.

Nous utilisons une cellule du type B. ARGHIROPOULOS (30) dont l'installation et les conditions opératoires ont été décrites par G. FRANCOIS (31).

Remarquons que DELORME (14) s'est attaché à définir la répartition des cations dans des spinelles substitués en cuivre à partir de l'étude des intensités relatives des raies des diagrammes X. L'étude de nos spécimens par cette technique s'avère impossible car les spectres présentent un bruit de fond important dû à la fluorescence X du cobalt.

### I - 2.- Résultats expérimentaux

#### Spectroscopie Raman (figure 11)

Les spinelles  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  présentent des spectres dont le nombre de bandes décroît avec la substitution en cuivre.

Nous observons :

- 11 bandes de diffusion pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- 11 bandes de diffusion pour les composés dont  $x = 0,91$  et  $0,76$
- 10 bandes de diffusion pour le composé dont  $x = 0,64$
- 8 bandes de diffusion pour les composés dont  $x = 0,46 - 0,40$  et  $0,28$ .

Les intensités relatives de certaines bandes de diffusion diminuent mais elle correspondent cependant à celles de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Un léger écart sur les fréquences des maxima est néanmoins observé pour ces composés.

Les 6 maxima de transmission du spectre de  $\text{CuO}$  ne sont jamais aperçus sur les diagrammes des diverses solutions solides étudiées.

#### I.R. (figure 12)

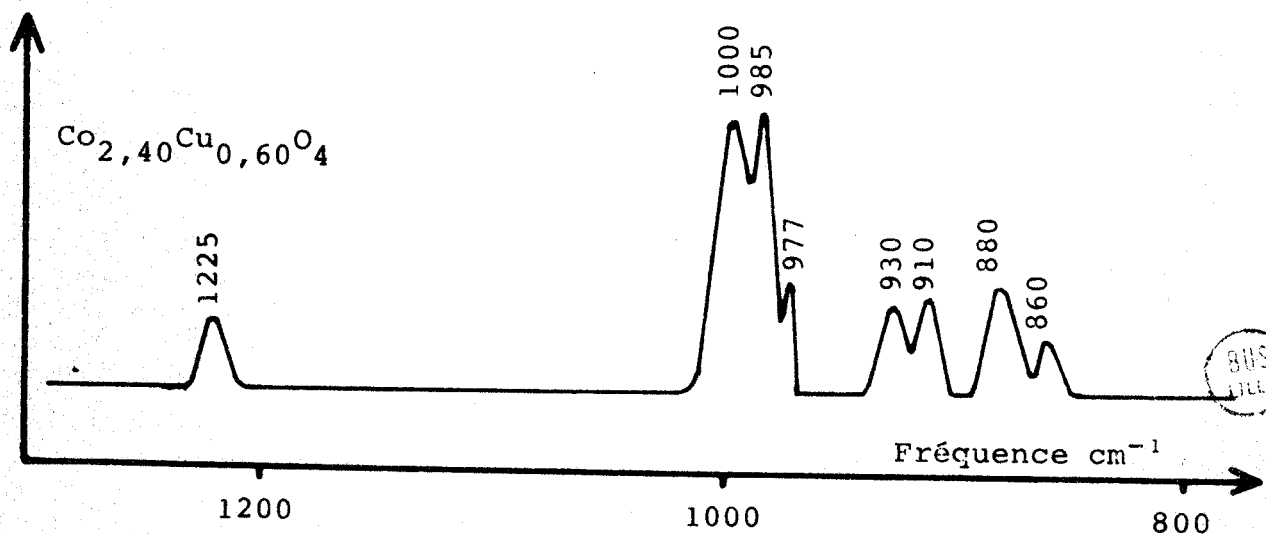
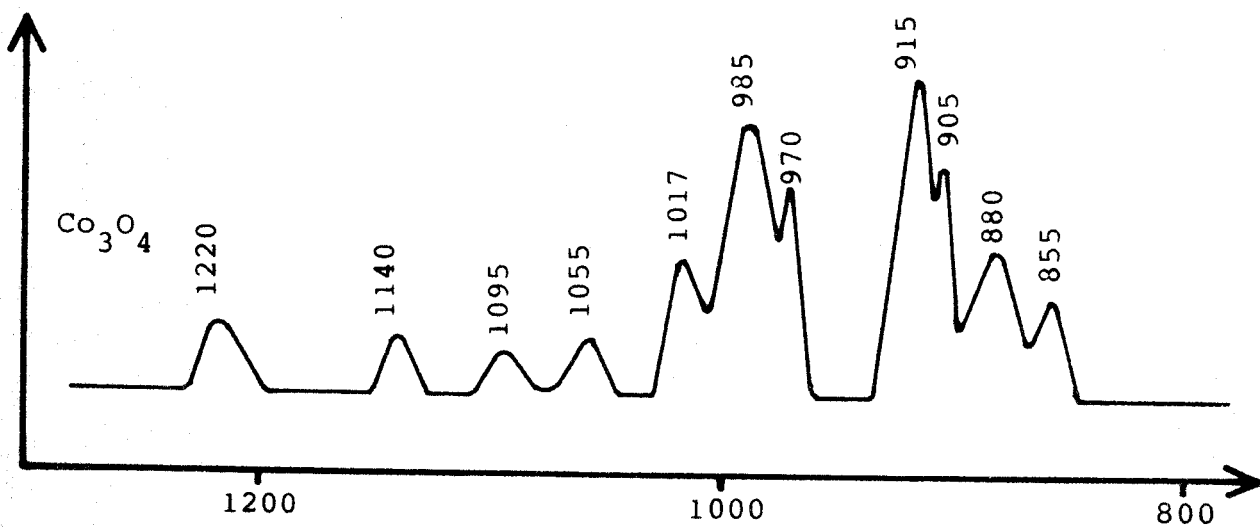
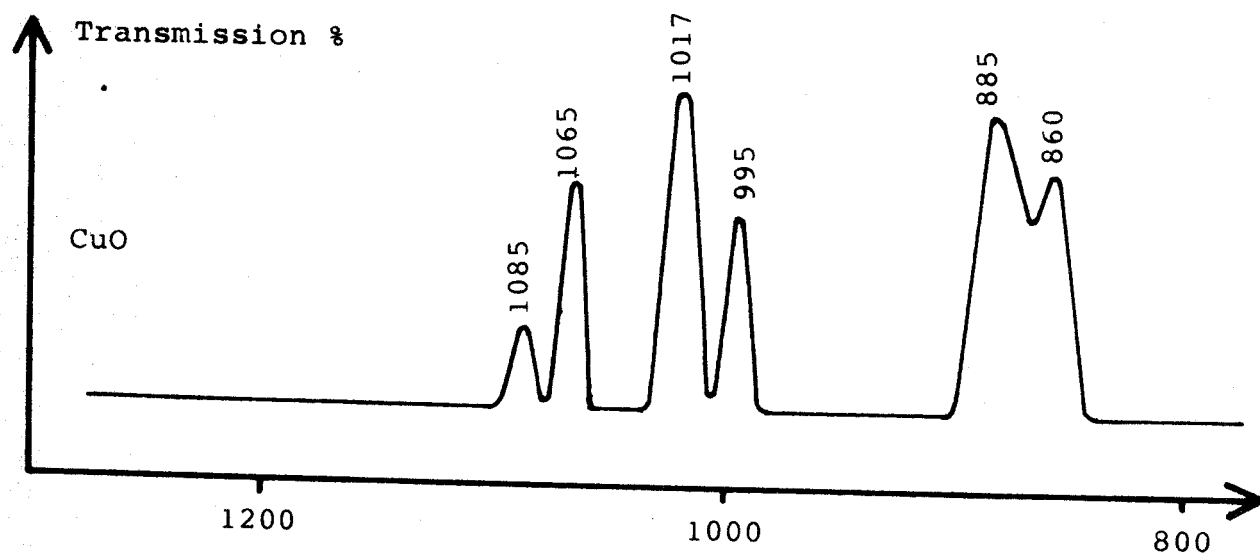
Dans la gamme des fréquences examinées,  $\text{CuO}$  présente une seule bande d'absorption très large (de  $640$  à environ  $340 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un maximum située entre  $460$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de nos échantillons  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  possèdent par contre trois bandes d'absorption notées A, B et C en bon accord avec la structure spinelle.

En fonction du degré de substitution, nous observons :

- une diminution rapide de la fréquence des maxima des bandes A dans la zone  $0,70 < x < 1$ , puis une décroissance plus lente pour  $0,28 \leq x < 0,70$  (fig. 13)
- un élargissement à demi hauteur des bandes A et B, phénomène particulièrement sensible pour les bandes B (fig. 14)
- la position de la troisième bande C est pratiquement constante.

Figure 11 : Spectres RAMAN



BUS  
LILLE

Figure 12 : Spectres I.R.

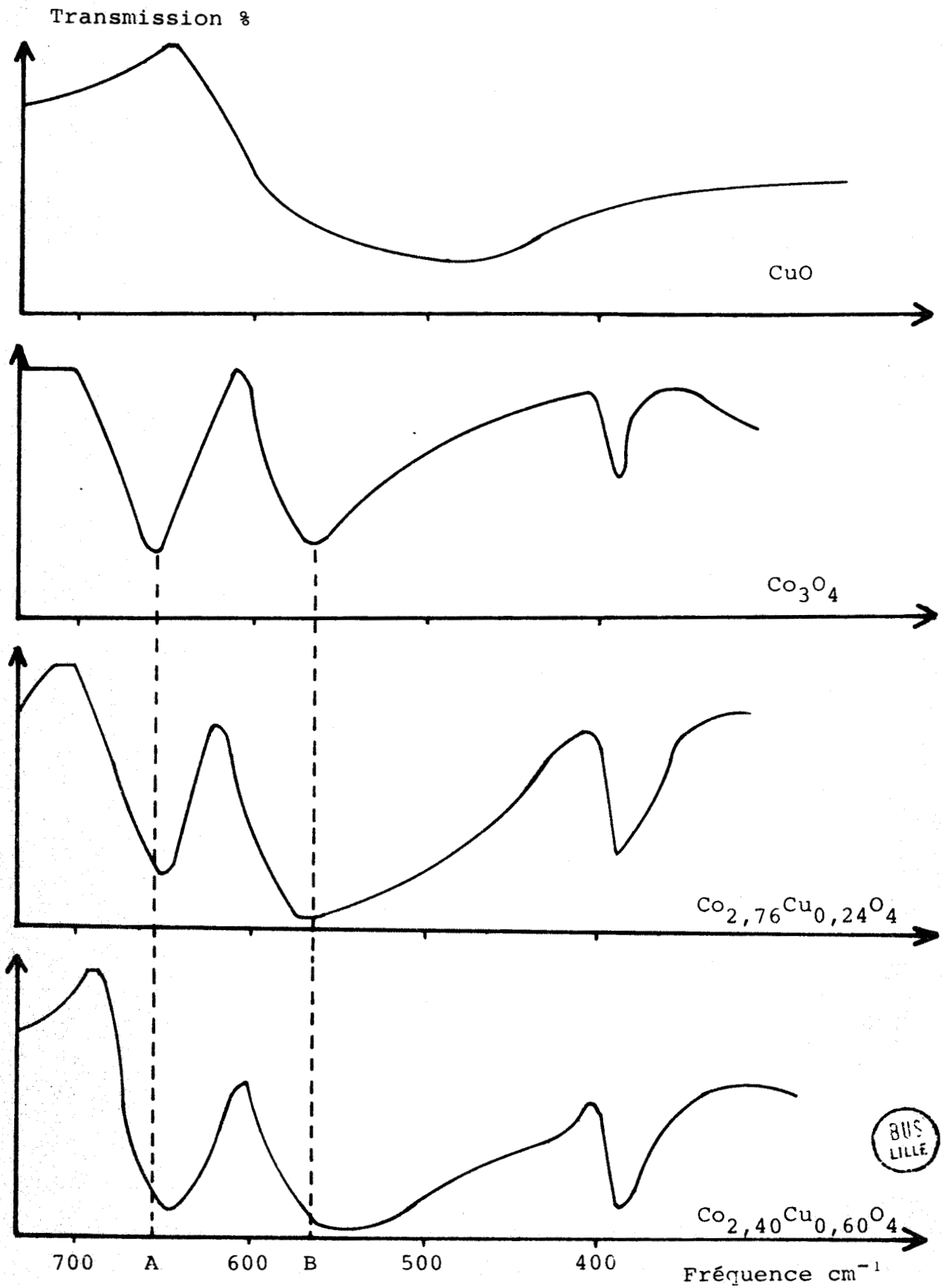
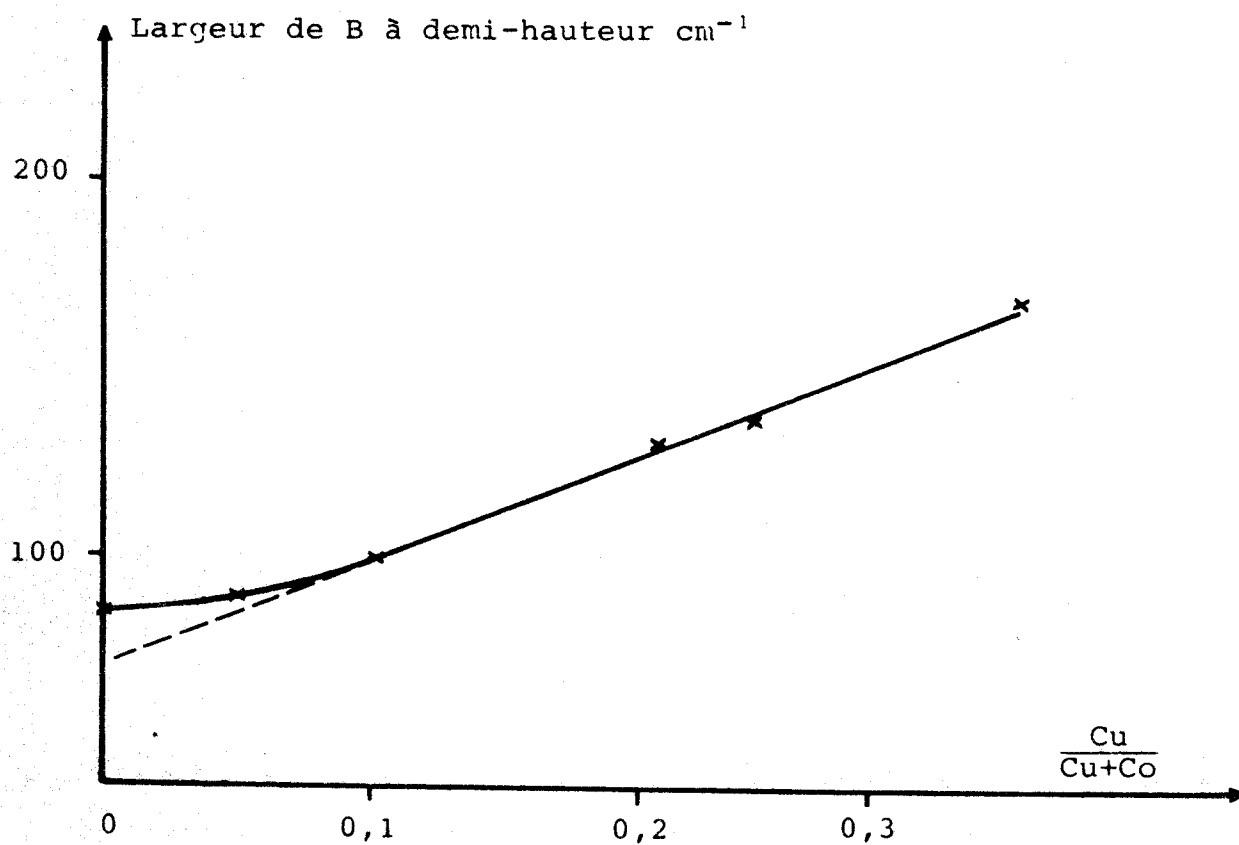
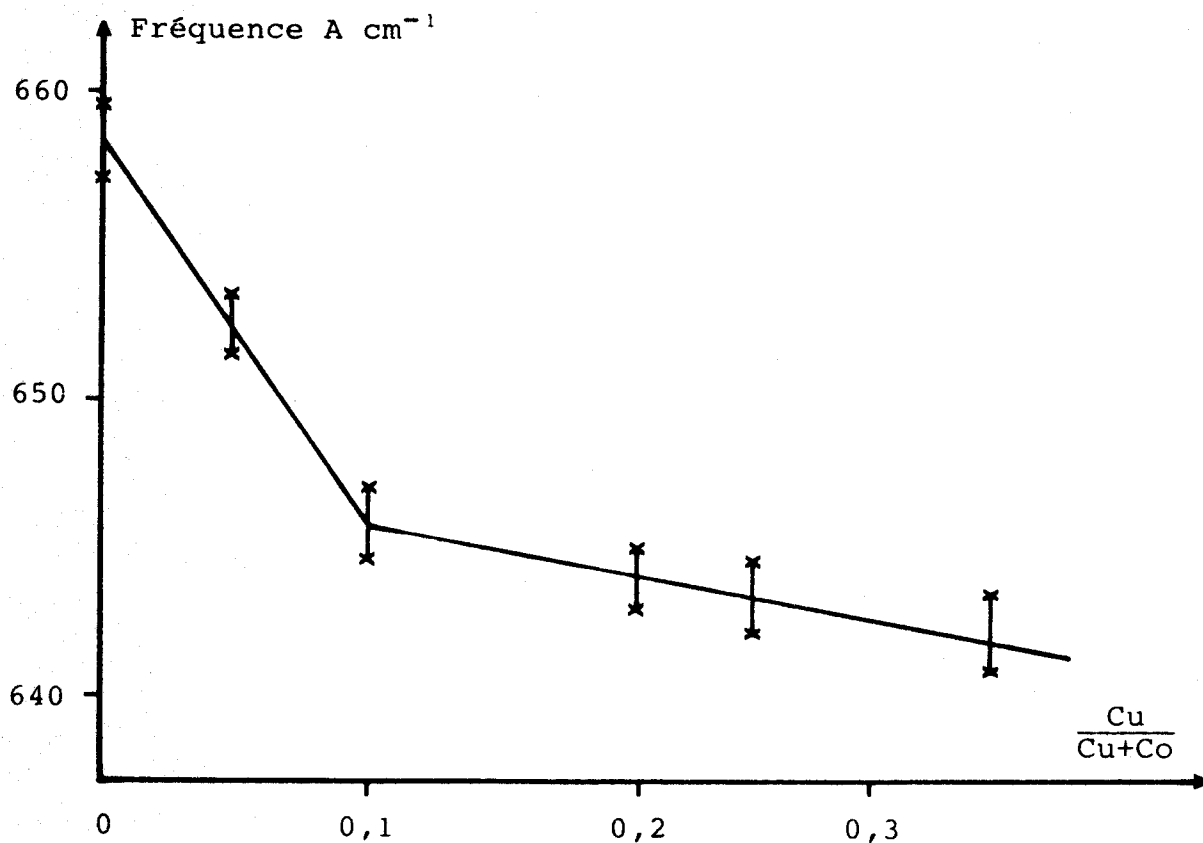


Figure 13



BIS  
LILLE

Figure 14

Etude thermomagnétique

- Monoxyde de cuivre (II)

La figure 15 montre que CuO est antiferromagnétique avec une température de NEEL de 230°K. Dans le domaine paramagnétique, la susceptibilité est faible et la température de CURIE asymptotique est d'environ - 700°K.

- Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Dans la gamme de température, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suit une loi de comportement paramagnétique type CURIE WEISS avec  $C = 2,987$ ,  $|\theta| = 108^\circ\text{K}$  et  $\mu_{\text{eff}} = 4,92$  magnétons de Bohr.

- Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub>

L'étude porte sur les échantillons de  $x \geq 0,28$  car les solutions solides plus riches en cuivre ne sont pas homogènes (24). La préparation des spécimens présente une grande importance car leur degré d'inversion dépend des prétraitements thermiques.

Nous avons représenté sur la courbe 3 de la figure 15 l'inverse de la susceptibilité molaire corrigée en fonction de la température pour l'échantillon Cu<sub>0,60</sub>Co<sub>2,40</sub>O<sub>4</sub>. L'évolution est caractéristique d'un comportement ferromagnétique faible. Ce comportement est toujours observé avec les oxydes mixtes étudiés.

Le tableau suivant rassemble les valeurs des moments effectifs des divers échantillons Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> ( $x \geq 0,28$ ) calculés dans le domaine paramagnétique ( $T > 125^\circ\text{K}$ ) :

x	C	$\mu_{\text{eff}}$ expérimentaux $\mu_B$
1	2,987	$4,9 \pm 0,1$
0,91	2,429	$4,4 \pm 0,1$
0,76	2,103	$4,1 \pm 0,1$
0,64	2,050	$4 \pm 0,1$
0,40	2,294	$4,3 \pm 0,1$
0,28	2,309	$4,3 \pm 0,1$

- Conductivité électrique des oxydes

Il est évident que la méthode expérimentale utilisée ne permet pas d'accéder aux valeurs absolues de la conductivité  $\sigma$  des échantillons.

Les résultats obtenus à 20°C, sous atmosphère, sont cependant comparables entre les divers oxydes :

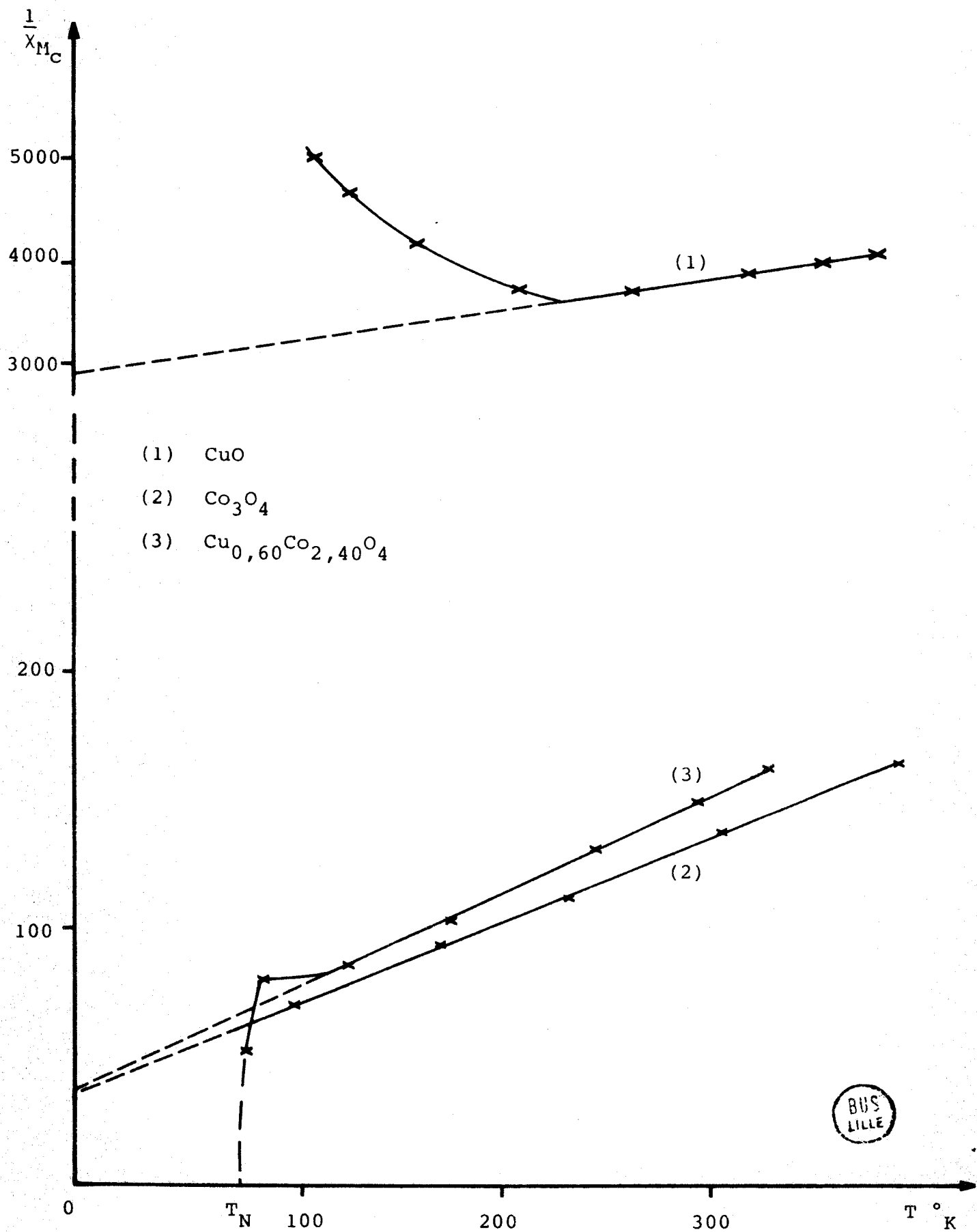
- $\text{Co}_3\text{O}_4$  :  $\sigma \approx 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $x \geq 0,70$ ) :  $10^{-4} < \sigma < 2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $0,28 \leq x < 0,70$ ) :  $\sigma \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

I - 3.- Interprétation des résultats expérimentaux

Les spectres I.R. et Raman confirment la structure spinelle des spécimens, observée par analyse aux rayons X.

Le spectre Raman obtenu pour le spinelle normal  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente 11 bandes de diffusion, en bon accord avec les règles de sélection proposées par DE ANGELIS (19 - 20).

Figure 15 : Etude magnétique





En fonction du degré de substitution des spinelles, le nombre des bandes de diffusion diminue, la répartition des cations métalliques en site A est donc de plus en plus irrégulière avec l'enrichissement en cuivre.

L'évolution du degré d'inversion de la structure spinelle est fonction des valeurs de  $x$ , cependant cette progression est marquée par une discontinuité pour  $x = 0,70$ . Nous proposons une répartition différente des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les sites suivant les valeurs de  $x$  inférieures et supérieures à  $0,70$  :

-  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  avec  $x \geq 0,70$  : la seconde règle d'HAFNER est vérifiée ( $R_{\text{G}_{\text{Cu}^{2+}}} = 0,85 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{G}_{\text{Co}^{2+}}} = 0,82 \text{ \AA}$ ), mais non la quatrième, la substitution par les cations  $\text{Cu}^{2+}$  se fait uniquement en site tétraédrique (exemple :  $\text{Cu}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  est un spinelle normal).

-  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  avec  $x < 0,70$  : la première et la troisième règle d'HAFNER sont vérifiées, donc la substitution s'effectue en site octaédrique.

Exemple :  $\text{Cu}_{0,60}\text{Co}_{2,40}\text{O}_4$  est un spinelle désordonné, mais la répartition du  $\text{Cu}^{2+}$  dans les différents sites ne peut être précisée par spectroscopie.

Le tableau 5 rassemble les résultats de l'analyse thermomagnétique. Les valeurs des moments expérimentaux sont en bon accord avec celles des moments théoriques calculées dans l'hypothèse de la structure proposée et en admettant une additivité simple des carrés des moments.

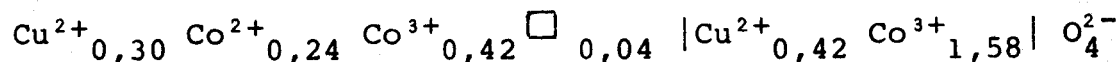
Il semble que pour les valeurs de  $x$  supérieures à  $0,70$ , les ions  $\text{Cu}^{2+}$  occupent préférentiellement les sites tétraédriques et se substituent aux ions  $\text{Cu}^{3+}$ . Pour des valeurs de  $x$  inférieures à  $0,70$ , les ions  $\text{Cu}^{2+}$  remplacent les ions  $\text{Co}^{3+}$  en position octaédrique.

L'étude de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  montre que les moments effectifs du cobalt trivalent en site octaédrique et du cobalt divalent en site tétraédrique sont respectivement  $0$  et  $4,9 \mu_B$ , en bon accord avec les valeurs expérimentales (12) et la littérature.

Les structures proposées dans le tableau 5 nous conduisent à adopter les valeurs de  $\mu_{\text{eff}} \text{Co}^{2+}$  comprises entre 4,4 et 5  $\mu_B$ , semblables à celles relevées dans les travaux antérieurs, mais évidemment toujours inférieures au moment de  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pour parvenir à cette valeur  $\mu_{\text{eff}} \text{Co}^{2+} = 4,9 \mu_B$ , nous sommes obligés de formuler l'une des deux hypothèses suivantes :

1) La substitution de  $\text{Co}^{3+}$  en site B est plus importante que celle présentée dans les structures du tableau 5. Néanmoins, ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par spectroscopie I.R. L'hypothèse 1 semble donc peu vraisemblable.

2) Des lacunes sont présentes dans les sites A. A titre d'exemple, la structure du composé de  $x = 0,28$  peut alors s'écrire :



Les résultats obtenus lors du dosage gravimétrique de l'oxygène postulent en faveur de cette hypothèse.

La conductivité des oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $x \geq 0,7$ ) est attribuable à la non stoechiométrie par fixation d'oxygène à la surface des solides. Par contre, la conductivité des composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $x < 0,70$ ) est plus importante car elle est également due aux ions  $\text{Co}^{3+}$  en site tétraédrique dont le nombre est fonction du degré d'inversion de la structure spinelle.

### Conclusion

L'évolution de la structure spinelle des échantillons  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  en fonction du degré de substitution présente une discontinuité :

- pour  $x \geq 0,70$  : les spinelles sont normaux
- pour  $x < 0,70$  : la structure spinelle présente un degré d'inversion. La substitution par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  s'effectue en site B, le nombre d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en site A reste constant et voisin de 0,30.



Tableau 5

x	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Cu}_1-x\text{Co}_2+x\text{O}_4}$ expérimentaux $\mu_B$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Cu}^{2+}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}^{2+}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}$	Structure proposée
1	4,9 ± 0,1		4,9 ± 0,1		$\text{Co}^{2+} \mid \text{Co}^{3+}_2 \mid \text{O}^{2-}_4$
0,91	4,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1		$\text{Cu}^{2+}_{0,09} \text{Co}^{2+}_{0,91} \mid \text{Co}^{2+}_2 \mid \text{O}^{2-}_4$
0,76	4,1 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1		$\text{Cu}^{2+}_{0,24} \text{Co}^{2+}_{0,76} \mid \text{Co}^{3+}_2 \mid \text{O}^{2-}_4$
0,64	4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,9 ± 0,1 site A	$\text{Cu}^{2+}_{0,29} \text{Co}^{2+}_{0,64} \text{Co}^{3+}_{0,07} \mid \text{Co}^{2+}_{0,07} \text{Co}^{3+}_{1,93} \mid \text{O}^{2-}_4$
0,40	4,3 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,9 ± 0,1 site A	$\text{Cu}^{2+}_{0,28} \text{Co}^{2+}_{0,40} \text{Co}^{3+}_{0,32} \mid \text{Cu}^{2+}_{0,32} \text{Co}^{3+}_{1,68} \mid \text{O}^{2-}_4$
0,28	4,3 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,9 ± 0,1	$\text{Cu}^{2+}_{0,30} \text{Co}^{2+}_{0,28} \text{Co}^{3+}_{0,42} \mid \text{Cu}^{2+}_{0,42} \text{Co}^{3+}_{1,58} \mid \text{O}^{2-}_4$
		1,89	4,3 à 5,2	0 - 4,9	

Au vu des résultats expérimentaux, nous pouvons également émettre les hypothèses :

- d'une structure lacunaire en site A
- de la présence de  $\text{Co}^{3+}$  en site A, due à l'oxygène surstoéchiométrique
- de la déformation quadratique de la maille spinelle pouvant expliquer le comportement ferromagnétique faible.

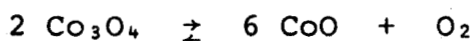
## II.- DEGRADATION THERMIQUE DES CATALYSEURS

L'étude de la dégradation thermique des tétroxydes de dicobalt (II III) et de cuivre (II) présente un double intérêt :

- définir les limites de stabilité des catalyseurs
- déterminer les produits résultant de la réduction des catalyseurs.

### II - 1) Rappel des travaux antérieurs

La stabilité thermique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a fait l'objet de nombreuses études. SMIRNOV (32) indique pour la transformation :



la température minimale de  $1183^\circ\text{K}$ , KNOP (33) propose  $1223^\circ\text{K}$  sous atmosphère et  $1283^\circ\text{K}$  sous oxygène.

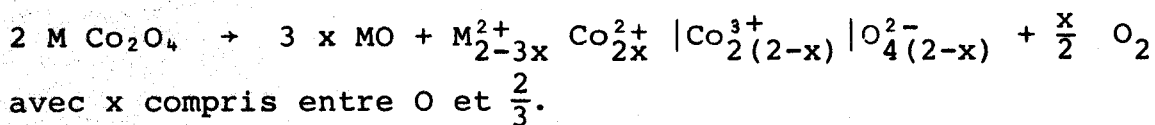
La variation d'enthalpie libre standard de cet équilibre est égale :

- selon O'BRYAN et PARRAVANO (34) à  $\Delta G^\circ = 40930 - 33,13 T$  en calorie.mole<sup>-1</sup>.

- selon KUBASCHEWSKI et EVANS (9) à  $\Delta G^\circ = 43800 - 35,4 T$  en calorie.mole<sup>-1</sup>.

Des travaux effectués au laboratoire (12) conduisent à l'équation  $\Delta G^\circ : 42000 - 34,5 T$  (calorie mole<sup>-1</sup>) avec  $1140^\circ\text{K} \leq T \leq 1220^\circ\text{K}$ .

La dégradation thermique des tétr oxydes mixtes reste par contre assez controversée. ANDRUSHKEVICH et BORESKOV (2) proposent. aux températures supérieures à 773°K, le schéma de décomposition suivant :



DELORME (14) et RASINES (3) considèrent la formation, à des températures supérieures à 1173°K, d'une solution solide de CuO dans CoO, de formule  $Co_{4-x}Cu_xO_4$  ( $x \leq 1$ ) et de structure cubique à faces centrées.

## II - 2) Techniques expérimentales

Le montage expérimental a été décrit au chapitre I. Les produits à étudier sont placés dans l'enceinte sous vide primaire à 20°C. L'évolution de la pression d'oxygène est suivie, soit en fonction de la température, soit en fonction du rapport des phases oxydées et réduites en présence. Dans le premier cas, un programme de chauffe de 60°C/24h est adopté. Dans le second mode opératoire, à température constante, les équilibres sont longs à s'établir et les mesures sont réalisées au bout de 24 heures. Des analyses gravimétrique et cristallographiques effectuées sur les échantillons récupérés permettent de déterminer respectivement le rapport  $\frac{\text{oxygène}}{\text{métal}}$  et les phases présentes.

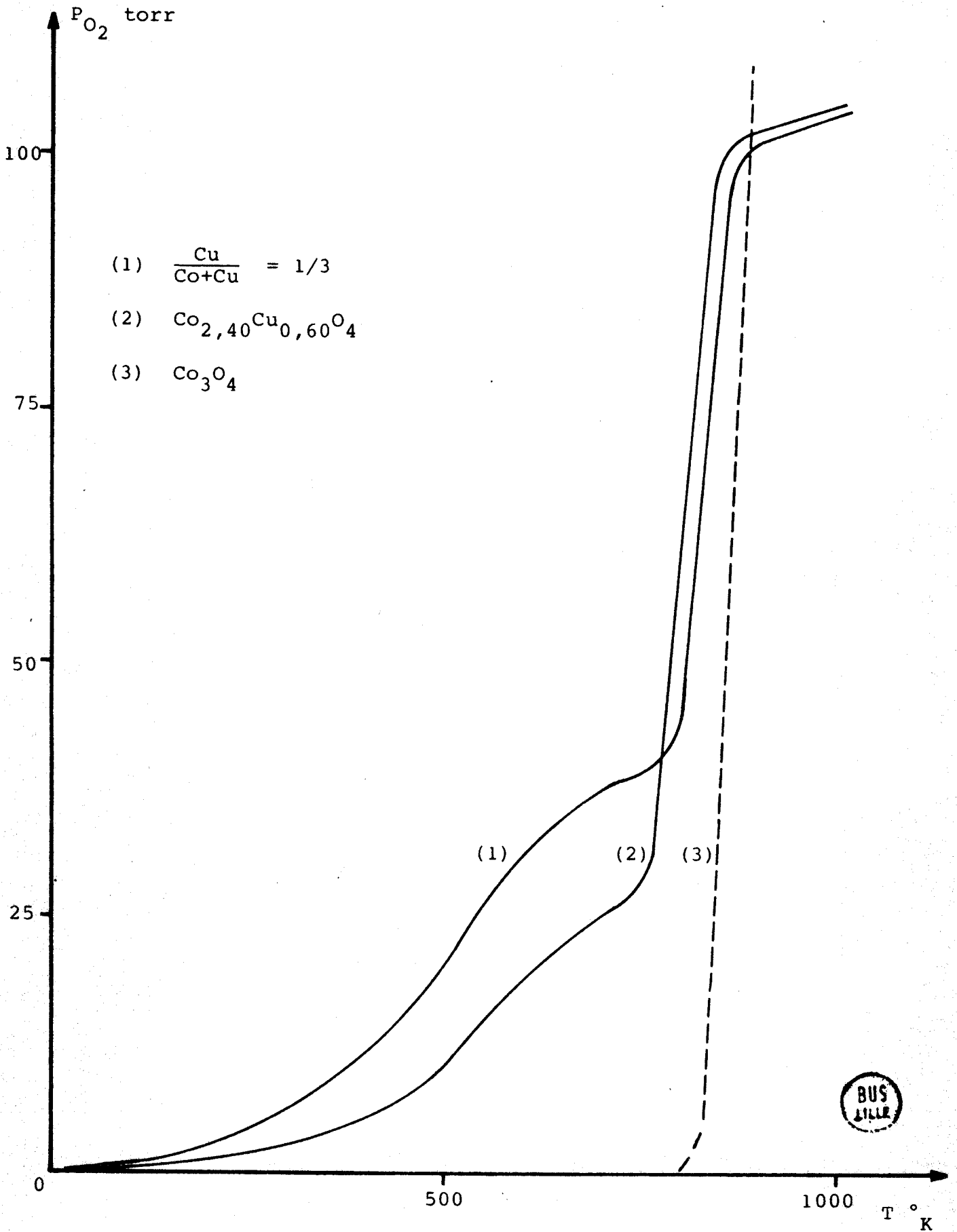
## II - 3) Résultats expérimentaux

### 3-a) étude de la réduction en fonction de la température.

Nous avons reporté sur la figure 16 les courbes  $P_{O_2} = f(T)$  pour le spinelle  $Cu_{0,60}Co_{2,40}O_4$  (1), le mélange spinelle-CuO de rapport  $\frac{Cu}{Cu+Co} = \frac{1}{3}$  (2) et l'oxyde  $Co_3O_4$  (3).

Les courbes (1) et (2) révèlent deux phénomènes :

Figure 16 :  $P_{O_2} = f(T)$



- une perte d'oxygène continue est observée de 293°K à respectivement 1053°K et 1073°K. L'analyse X des spécimens trempés fait apparaître 3 phases oxydes :

- une phase spinelle
- une phase monoclinique
- une phase cubique à faces centrées.

La réoxydation de ce mélange exige une pression d'oxygène importante.

- une réduction brutale se produit de 1073 à 1173°K. Le spectre X des échantillons trempés ne présente plus les raies caractéristiques de la phase spinelle. Une descente de température du mélange, de 1173°K à 1073°K, conduit à la formation d'une phase spinelle.

3-b) étude en fonction du rapport phase oxydée  
phase réduite

L'étude à la température de 823°K, met en évidence deux comportements différents des oxydes mixtes ou des mélanges spinelle - CuO, selon le taux en cuivre des échantillons  $\tau$ , défini par le rapport  $\frac{Cu}{Cu+Co}$ .

a) pour  $\tau > 0,1$ , la pression d'oxygène dans l'enceinte reste constante, quelles que soient les quantités d'oxydes introduites. La pression est caractéristique de la composition de l'échantillon de départ :

échantillon	Mélange $\tau = 0,50$	Mélange $\tau = 0,33$	$Cu_{0,72}Co_{2,28}O_4$	$Cu_{0,60}Co_{2,40}O_4$	$Cu_{0,54}Co_{2,46}O_4$
$P_{O_2}$ à 823°K en torr	27	27	22	18	16

L'analyse X des mélanges fait toujours apparaître les trois phases oxydes signalées précédemment.

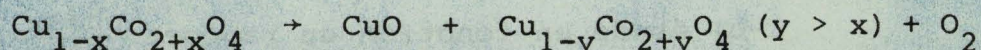
b) pour  $\tau \leq 0,1$ , la pression à 823°K évolue selon les quantités de spinelles introduites dans le tube laboratoire. Néanmoins, à cette température, les pressions d'oxygène sont faibles et les mesures gravimétriques sont difficiles. Nous avons opté pour la température de 973°K, car les phénomènes observés sont semblables et les déterminations pondérales plus précises.

Seules les phases spinelle et protoxyde (cubique à faces centrées) sont décelables aux rayons X.

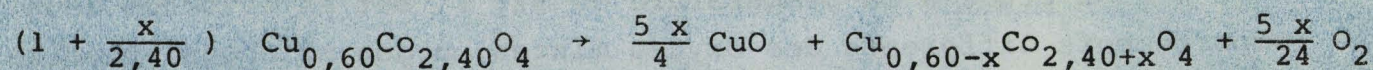
#### II - 4) Discussion

L'allure de la courbe  $P_{O_2} = f(T)$  (fig. 16) nous permet de proposer une réduction des oxydes en deux étapes :

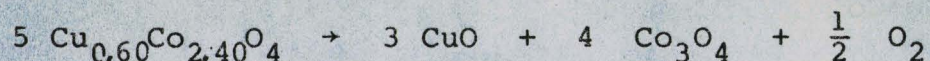
a) aux températures inférieures à 1073°K :



soit pour le tétroxyde ( $x = 0,40$ ) relatif à la courbe (1)

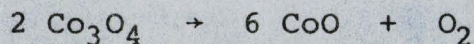


avec pour limite à 1053°K :



en accord avec ANDRUSHKEVITCH et BORESKOV (2).

b) de 1073 à 1173°K, la réduction du tétroxyde de cobalt



Soit  $n$  et  $n'$  le nombre de moles d'oxygène perdues par  $Cu_{0,60}Co_{2,40}O_4$  respectivement entre 293 et 1053°K et entre 1053 et 1173°K. Le rapport  $\frac{n}{n'}$ , obtenu est supérieur à  $\frac{1}{4}$ , valeur théorique de la dégradation proposée. Nous ne pouvons retenir ce mécanisme de réduction, seule une étude systématique du ternaire Cu-Co-O nous permettra de formuler un schéma réactionnel correct.

Remarquons toutefois sur la figure 16 que dans le mélange ( $\tau = \frac{1}{3}$ ) CuO-spinelle, ce dernier est plus riche en cuivre que  $Cu_{0,60}Co_{2,40}O_4$  car la libération d'oxygène est plus importante.



L'examen du ternaire Cu-Co-O, pour les rapports  $\frac{\text{oxygène}}{\text{métal}}$  compris entre 4/3 et 1, fait apparaître deux comportements selon leur taux de cuivre :

- Pour  $\tau > 0,1$ , l'indépendance de  $P_{O_2}$  vis à vis du rapport des phases en présence indique un système monovariant.

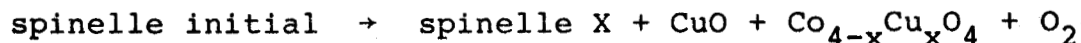
L'analyse radiocristallographique du produit final met en évidence la présence de 3 phases :

- spinelle

- monoclinique CuO

- cubique de type NaCl. Cette phase, signalée par C. DELORME (14) et I. RASINES (3), peut être définie comme une solution solide de CuO dans CoO cubique à faces centrées de formule  $Co_{4-x}Cu_xO_4$  ( $x \leq 1$ ).

Nous proposons la réduction suivante :

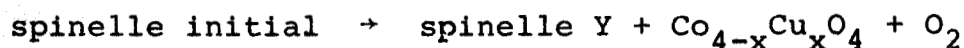


Le système proposé est monovariant si l'on admet que la composition du spinelle X est imposée par la pression d'oxygène, elle-même fonction de la température.

Il faut admettre l'existence d'une solution solide (Z) de CoO dans CuO monoclinique de très faible rapport  $\frac{Co}{Cu}$ .

Nous portons sur le diagramme ternaire Cu-Co-O (fig. 17) des domaines triphasés de type A, correspondant en isotherme à une pression constante : la pression d'oxygène d'équilibre à la température choisie du spinelle X.

- Pour  $\tau \leq 0,1$ , le système est divariant. Nous proposons en accord avec l'analyse X la réduction suivante :



Le taux de substitution du spinelle Y, inférieur à celui du spinelle initial, est caractéristique de  $P_{O_2} \cdot Co_{4-x}Cu_xO_4$  ( $x < 1$ ) est une phase cubique de type NaCl.

Nous avons représenté, à titre d'exemples, sur la figure 17, les produits de dégradation à 973°K correspondant aux isobares  $P_{O_2} = 60$  et 100 torr.

### Conclusion

Selon la teneur en cuivre, deux schémas de réduction des tétr oxydes doivent être envisagés.

L'établissement du diagramme ternaire Co-Cu-O nous a permis de montrer que :

- la dégradation des tétr oxydes est difficilement réversible.
- les réductibilités des spécimens augmentent avec le taux de substitution en cuivre.

### III.- ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS

La présente étude concerne les oxydes  $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$  ( $x \geq 0,28$ )  $Co_3O_4$  et CuO "ex oxalates". Un dégazage préalable des échantillons est nécessaire. Nous avons donc observé le comportement des spécimens lors du traitement.

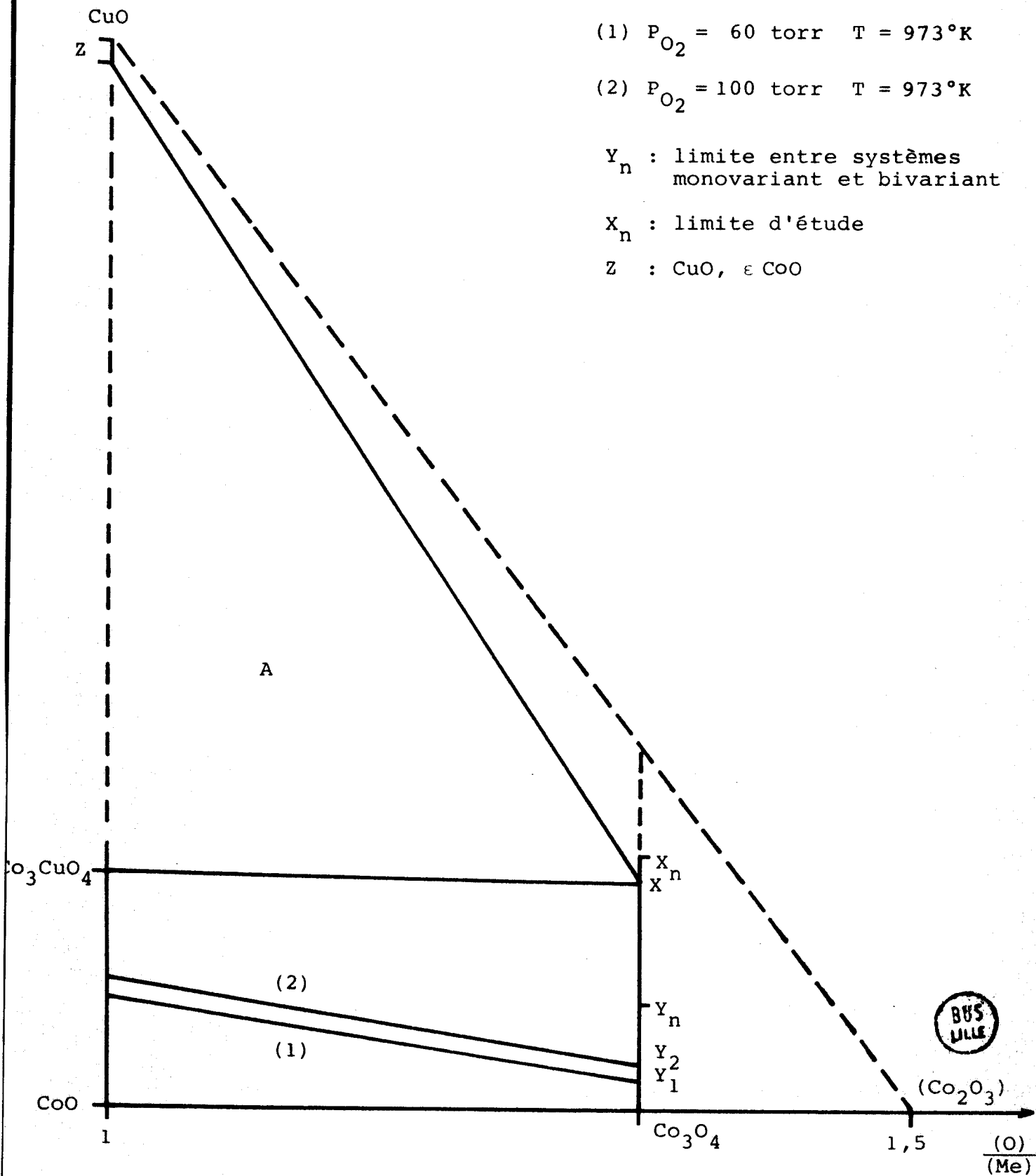
#### III - 1) Stabilité de $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ sous vide

Les limites de stabilité des catalyseurs seront déterminées par des analyses thermogravimétriques sous diverses pressions d'oxygène.

##### 1-a) conditions expérimentales

Les mesures sont réalisées à la microbalance "CAHN" (modèle (RH)). Les travaux antérieurs (35), (36), (37) montrent que la principale

Figure 17



difficulté expérimentale réside dans la dissymétrie thermique de l'appareillage. Dans le montage commercial, la tare se trouve hors du four. Il en résulte un déséquilibre thermique avec l'échantillon, ce qui entraîne une erreur systématique sur la mesure des variations de poids.

Nous avons réalisé un montage symétrique avec chauffage simultané de l'échantillon et de la tare. Les deux tubes de la balance baignent dans un four de diamètre important (fig. 18). Ce four à double bobinage est commandé par un régulateur avec action intégrale, proportionnelle et différentielle.

Le montage est complété par :

- une unité de contrôle de poids
- une unité d'enregistrement des variations de masse et de température en fonction du temps
- une unité de vide comprenant un groupe primaire et secondaire et un système de mesure des pressions d'expérience (tube en U de 10 à 760 torr, manomètre à compression de  $10^{-5}$  à 80 torr). Un système de vannes et de réserves permet une introduction de gaz de très faible pression.

Dans le montage ainsi réalisé, le volume de l'appareillage est très important par rapport au volume chauffé, donc les fluctuations des pressions locales sont facilement absorbées et peuvent être négligées.

Les mesures sont réalisées pour une vitesse de chauffe constante et égale à  $150^{\circ}\text{C}$  par heure dans le domaine de température  $20-400^{\circ}\text{C}$ . Nous avons opté pour des sensibilités comprises entre 4 et 10 mg pour 200 mg d'échantillon.

Des essais préliminaires, effectués sur 200 mg d'alumine calcinée, permettent :

- de rejeter les expériences sous vide dynamique, la dérive observée étant très importante

- d'obtenir des courbes de référence à partir desquelles nous réaliserons les corrections (fig. 19).

La figure 20 représente les thermogrammes relatifs au tétroxyde  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  :

- sous une pression d'oxygène de 20 torr (courbe 1)
- sous une pression d'oxygène de 50 torr (courbe 2)
- sous une pression d'oxygène de 20 torr, mais après un dégazage initial à 20°C.

#### 1-b) Résultats et discussion

L'oxyde  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  est stable dans l'intervalle de température étudié sous une pression d'oxygène de 50 torr. Par contre, il se dégrade dès 280°C sous  $P_{\text{O}_2} = 20$  torr.

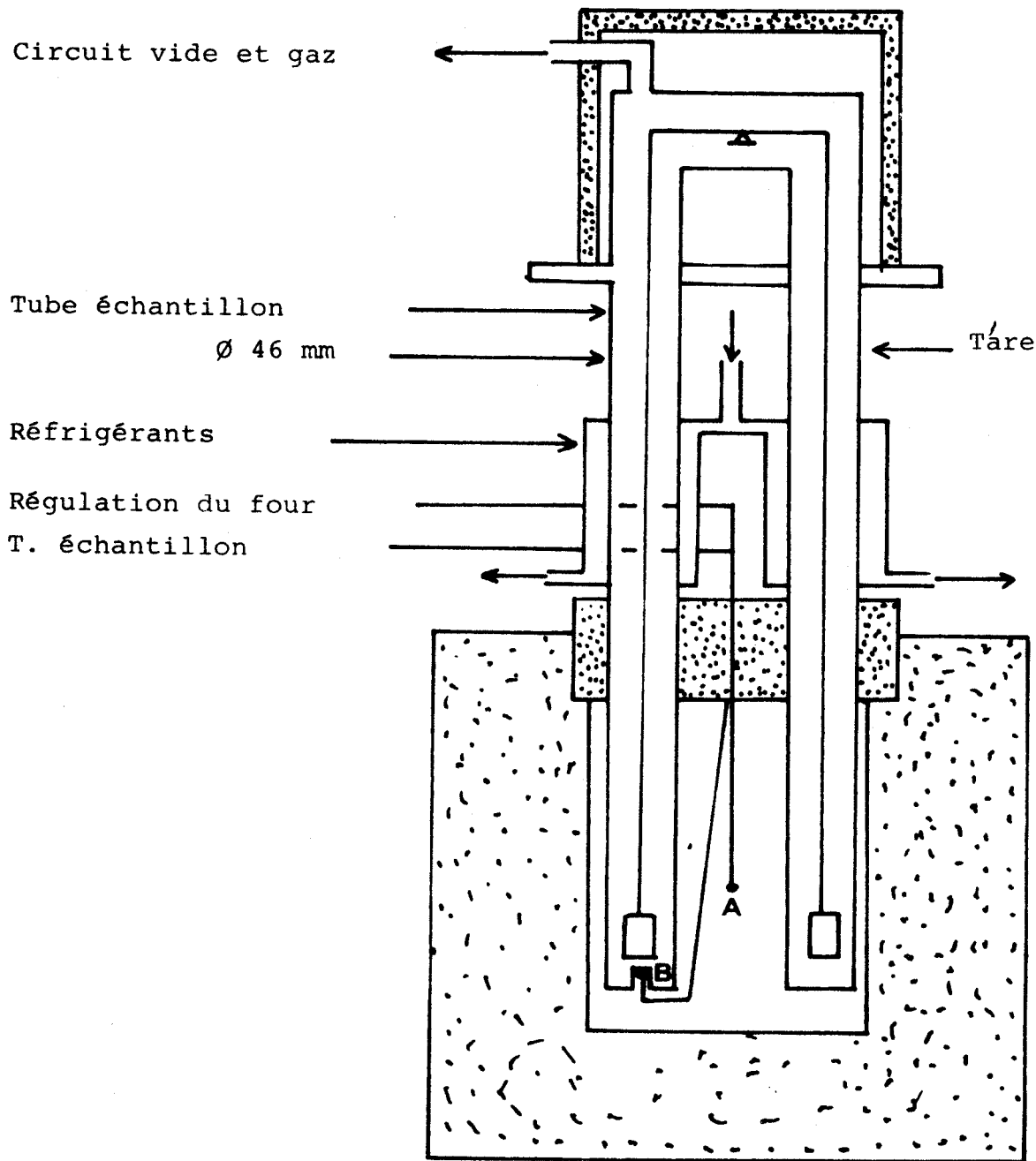
La courbe 3 relative à cet oxyde préalablement traité pendant 24 heures sous vide primaire à 20°C, ne présente aucun phénomène entre 20 et 400°C sous 20 torr d'oxygène. Il faut donc admettre que la dégradation de  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  s'effectue lors du dégazage à l'ambiante.

La fragilité des tétroxydes interdit toutes analyses nécessitant des dégazages préalables, la détermination de leur texture n'est donc pas envisageable. Seuls,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CuO}$  se prêteront parfaitement à l'étude texturale.

### III - 2) Etude texturale de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et $\text{CuO}$

#### Rappels

Les études antérieures de la texture de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et des tétroxydes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  (12), effectuées par la détermination volumétrique de la quantité de gaz adsorbée à la surface des échantillons, indiquent des isothermes d'adsorption-désorption du type II selon la classification de BRUNAUER (38). La présence d'un point B nettement marqué a permis la confirmation réciproque des méthodes B.E.T. et du point B.



**Coupe: Four et Balance**

Figure 18



Figure 19 : Alumine calcinée

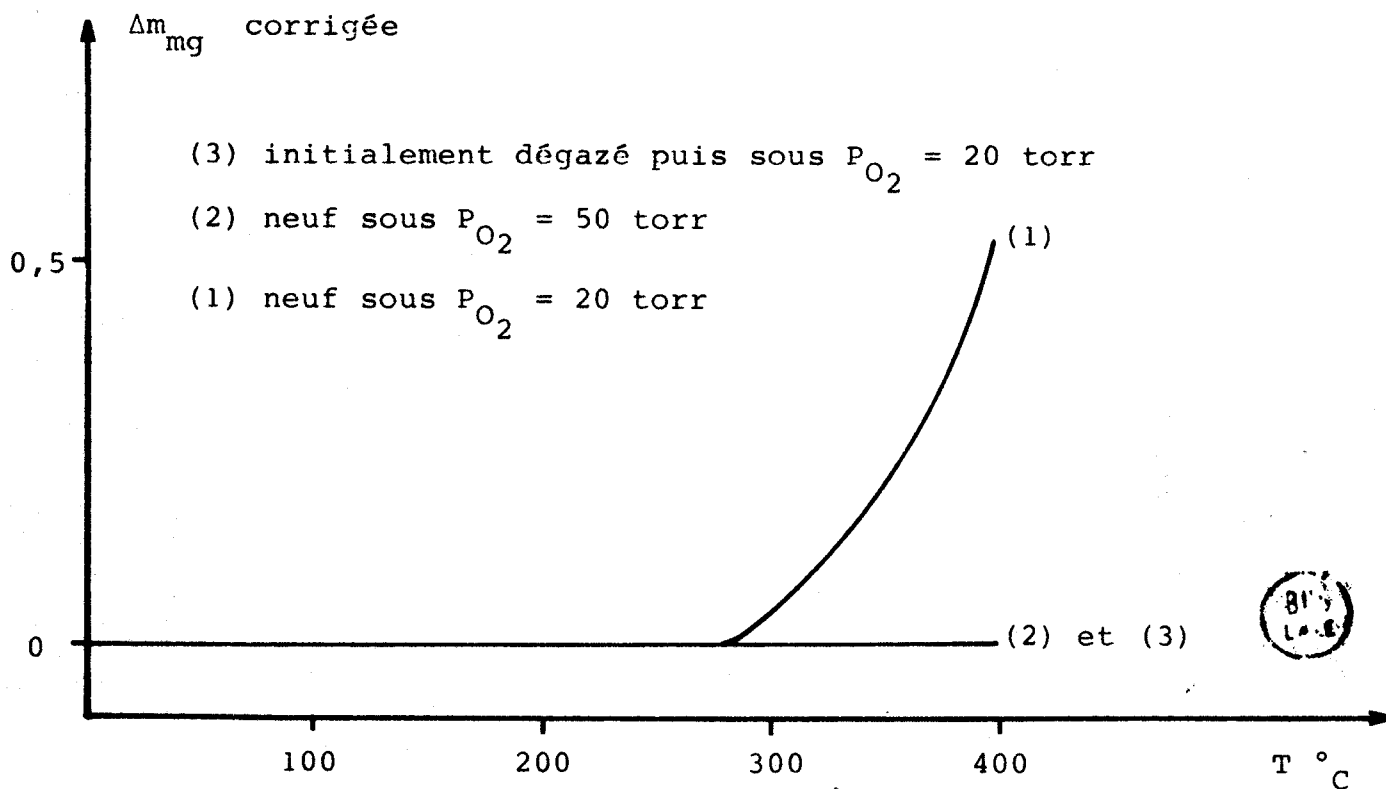
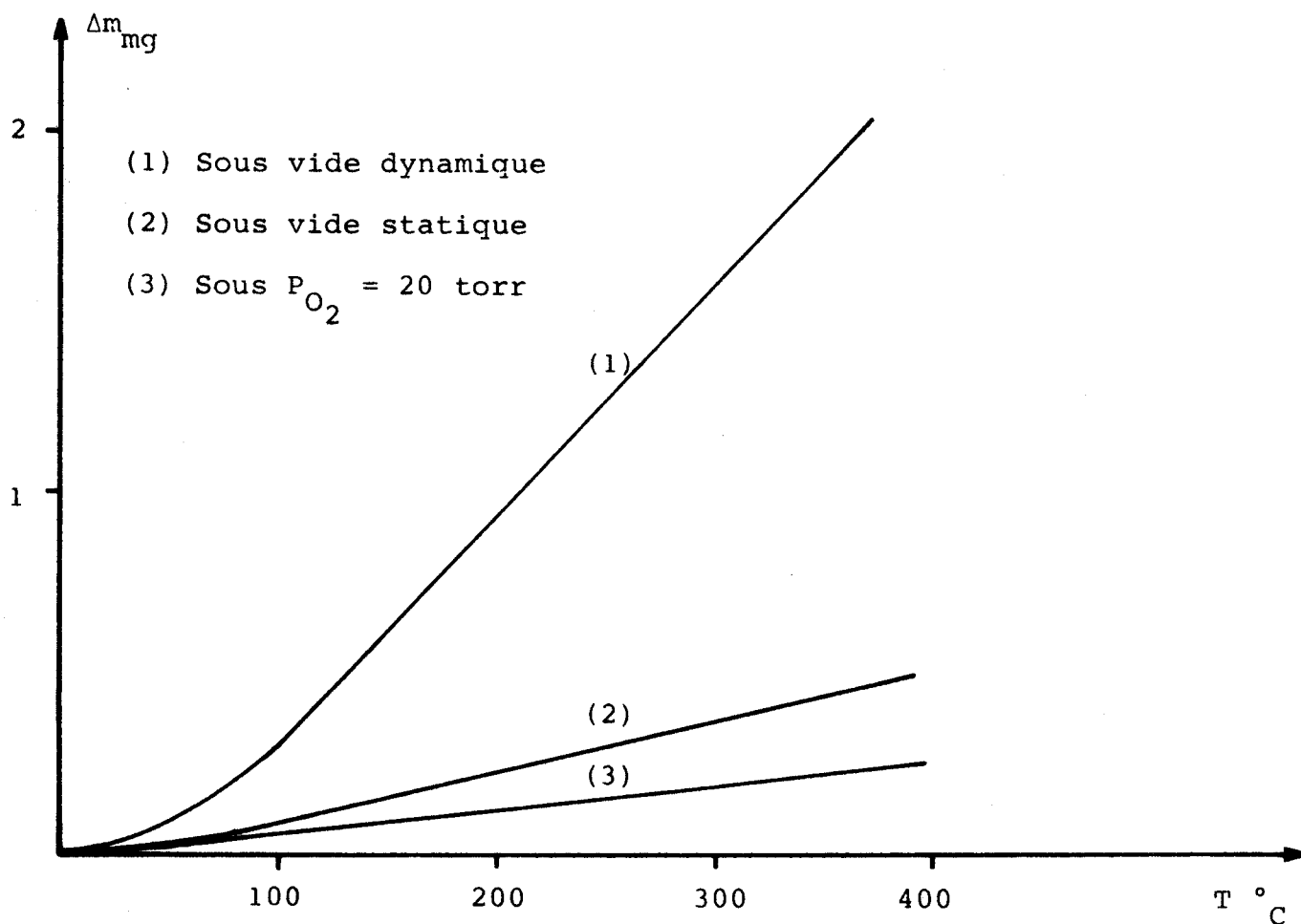


Figure 20 :  $Cu_{0,24}Co_{2,76}O_4$

Le traitement thermique des spécimens entraîne un frittage des composés qui peuvent alors présenter une microporosité caractérisée par une courbe du type IV dans la classification de BRUNAUER.

#### Techniques expérimentales

L'adsorption et la désorption d'azote sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CuO}$ , réalisées à la température de l'azote liquide ( $77^\circ\text{K}$ ), sont suivies à l'aide d'un appareil semi automatique SORPTOMATIC CARLO-ERBA.

Les échantillons sont soumis à un dégazage préalable à  $150^\circ\text{C}$ , sous vide primaire.

#### Résultats expérimentaux et discussion

##### CuO :

La valeur de la surface spécifique est trop faible (inférieure à  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pour obtenir des résultats satisfaisants avec l'appareil utilisé.

##### $\text{Co}_3\text{O}_4$ :

La figure 21 présente en fonction du rapport  $P_a/P_o$ , la variation du volume d'azote adsorbé ( $V_a$ ) et désorbé par gramme de tétr oxyde, avec :

- $P_o$ , la pression de saturation de l'azote
- $P_a$ , la pression d'azote correspondant à chaque adsorption.

La courbe obtenue est une isotherme de type IV, caractéristique de composés présentant des rayons de pores compris entre 25 et  $250 \text{ \AA}$ .

La transformée linéaire de l'isotherme (fig. 21) permet d'atteindre la valeur de la surface spécifique :  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La courbe différentielle de distribution (fig. 22) présente trois maxima pour respectivement  $R = 80, 150$  et  $210 \text{ \AA}$ , en bon accord avec une isotherme de type IV.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de surface spécifique faible, possède donc une texture intermédiaire entre micro et macroporeux.



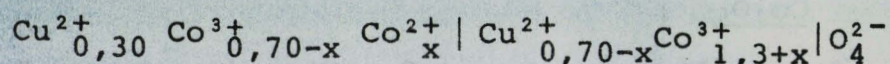
Cette texture est vraisemblablement due aux traitements thermiques prolongés auxquels est soumis l'oxyde lors de sa synthèse et aux choix des matériaux de départ. En effet, les études entreprises au laboratoire sur les diverses préparations de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont permis de relier la surface spécifique des composés finals à l'exothermicité de dégradation des sels initiaux (12).

### CONCLUSION

Les oxydes mixtes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $x \geq 0,28$ ) sont de structure spinelle. Deux types de composés sont observés selon la variation de  $x$  :

a) pour  $x \geq 0,70$ , les spinelles sont normaux. Leur dégradation conduit à une phase spinelle moins riche en cuivre et à une phase protoxyde.

b) pour  $0,70 > x \geq 0,28$ , les spinelles présentent une structure désordonnée :



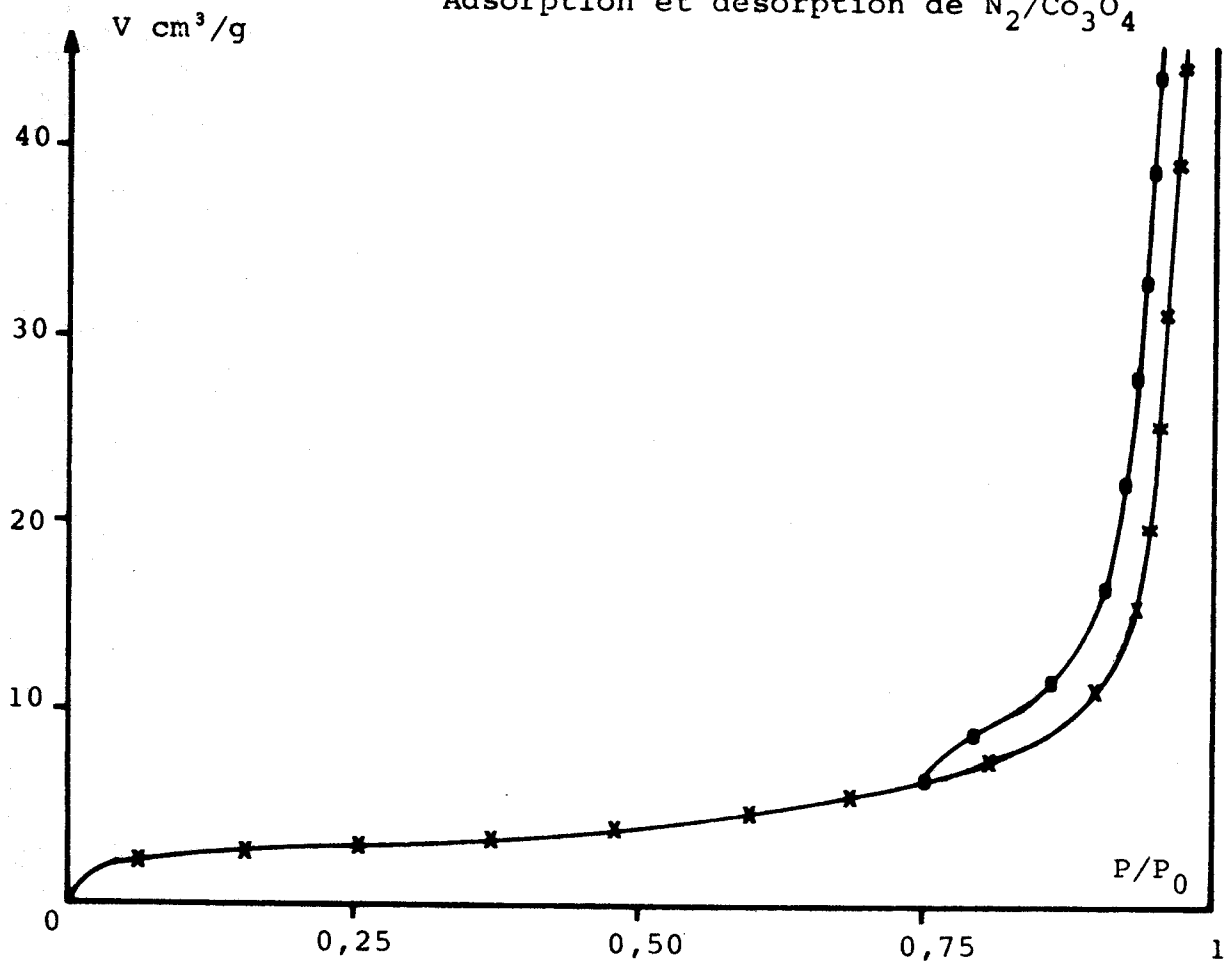
Leur facile dégradation conduit à trois phases oxydes : un spinelle plus riche en cobalt, une solution monoclinique et une solution solide  $\text{CuO-CoO}$  de type  $\text{NaCl}$ .

Les fragilités thermiques des oxydes mixtes ne permettent pas la détermination de leur texture. L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de faible surface spécifique est caractérisé par une isotherme de type IV confirmée par la courbe de répartition des rayons de pores.



Figure 21

Adsorption et désorption de  $N_2/Co_3O_4$



Transformée linéaire BET

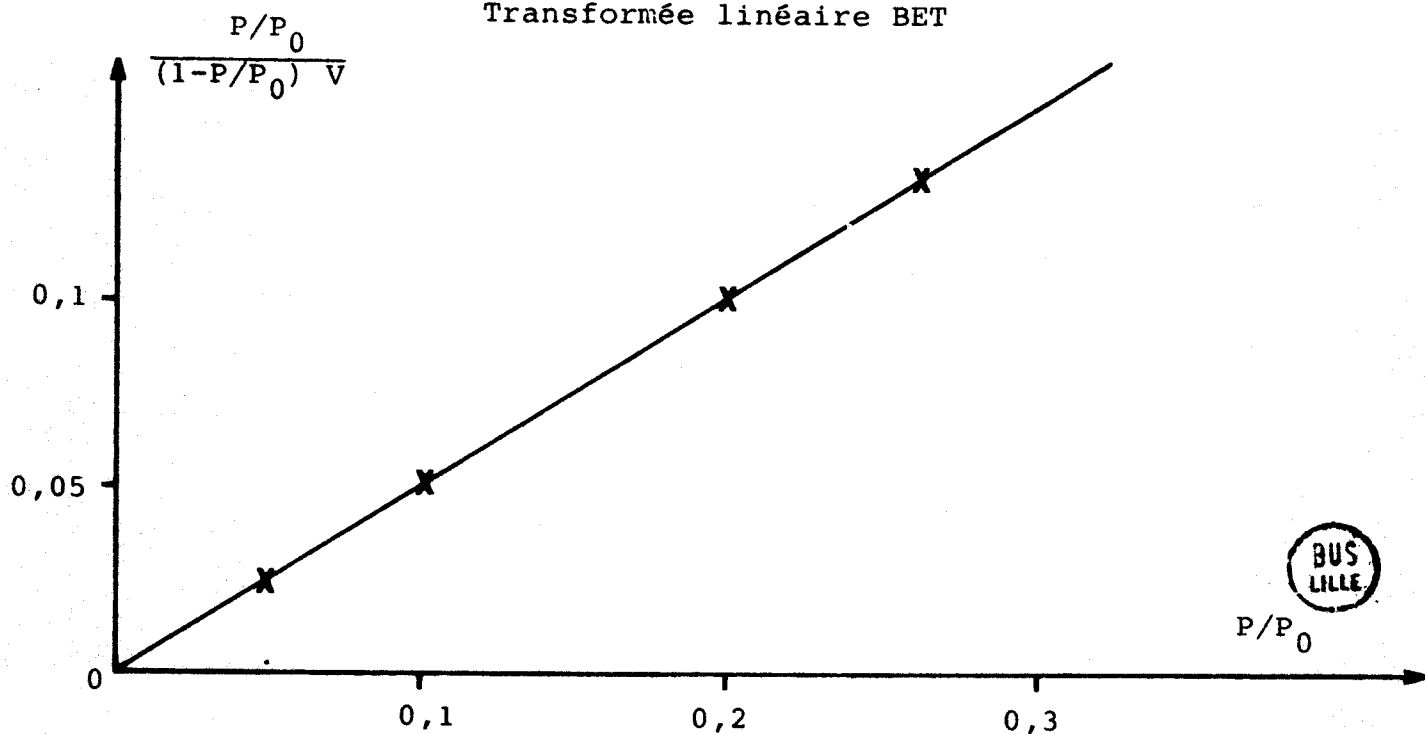
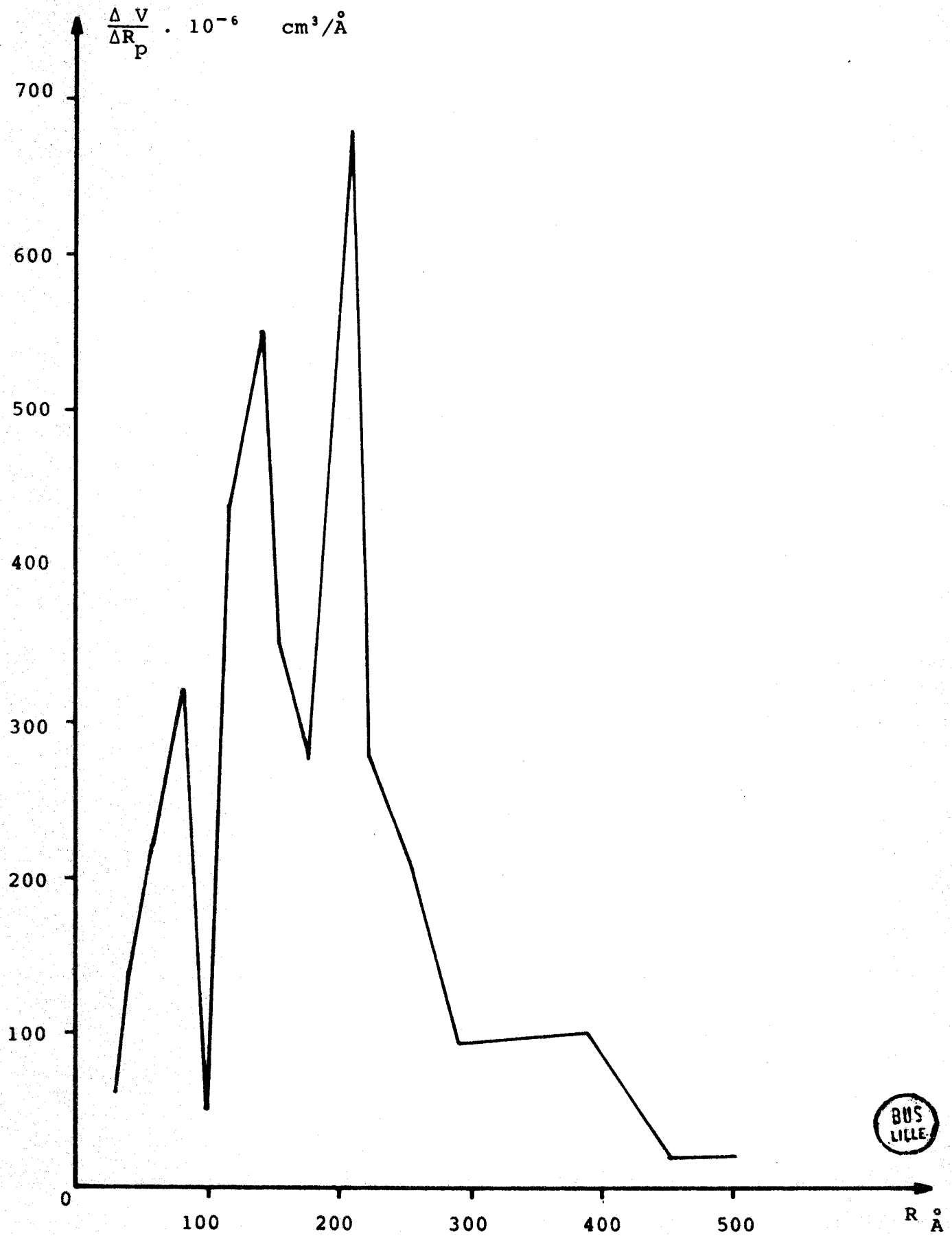


Figure 22 : Répartition des pores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$



BUS  
LILLE

### CHAPITRE III

Propriétés catalytiques de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$

Recherche du mécanisme réactionnel

Les propriétés catalytiques des oxydes  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  sont comparées dans la réaction d'oxydation du propylène.

La technique du microréacteur pulsé chromatographique nous permet de fixer les limites du domaine "significatif", de définir l'activité des divers oxydes et leur sélectivité en fonction des paramètres : composition des mélanges réactionnels et température.

L'étude infra-rouge "in situ" de l'interaction catalyseur-oxygène-propylène permet de caractériser les espèces de surface et de tenter une approche du mécanisme réactionnel.

#### I.- ACTIVITE CATALYTIQUE DES OXYDES $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$

Cette partie de l'étude consiste en une simple comparaison de l'activité des divers catalyseurs oxydesmixtes.

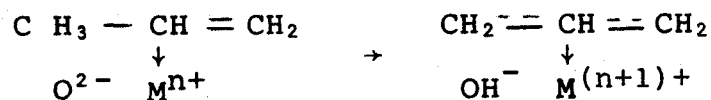
##### I - 1) Rappels bibliographiques

Les oxydes simples ou mixtes sont communément utilisés comme catalyseurs d'oxydation des hydrocarbures. Une classification de ces divers catalyseurs selon leur activité et leur sélectivité, pour l'oxydation du propylène, a été effectuée par J.E.GERMAIN (41) : l'auteur signale que l'activité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est supérieure à celles des oxydes de cuivre, mais la sélectivité pour la production d'acroléine est inférieure.

Pour éviter toute ambiguïté, nous rappelons que l'activité est définie comme la vitesse d'une réaction catalysée, dans des conditions bien déterminées, rapportée soit à l'unité de masse, soit à l'unité de surface du catalyseur (42). La sélectivité est la fraction du gaz réactant qui est convertie en un produit d'oxydation partielle donné (41). Les sélectivités les plus significatives sont celles observées initialement lors des basses conversions.

J.E. GERMAIN lie l'activité à la mobilité des ions  $\text{O}^{2-}$  du réseau et montre qu'il existe une relation entre la mobilité et la chaleur de désorption de l'oxygène (respectivement 16 et 18 Kcal/mole pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CuO}$ ).

Pour BAPTIST (43) et KEISER (44), la sélectivité est due essentiellement à la première étape de l'oxydation :

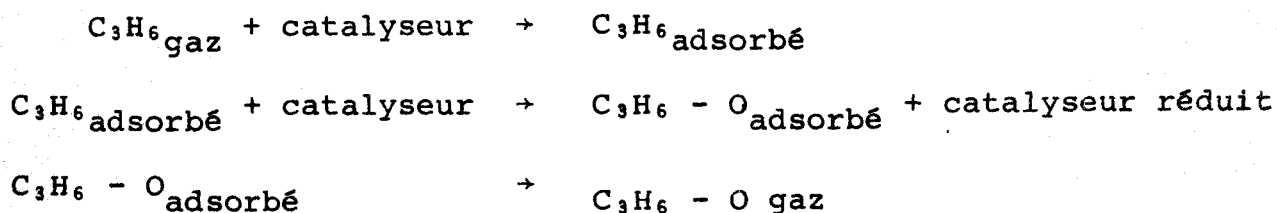


Selon HABER (45), un catalyseur sélectif dans une oxydation allylique, ne doit pas contenir d'espèces oxygène adsorbées en surface.

INAMI (46) rend l'ion  $\text{Cu}^+$  responsable de la sélectivité des catalyseurs chromites de cuivre  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pour la formation de l'acroléine. Cette affirmation est en accord avec le fait que les cations  $d^{10}$  et  $d^0$  ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ) des métaux de transition sont plus sélectifs que les cations  $d^5$  à  $d^8$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) (41) (47).

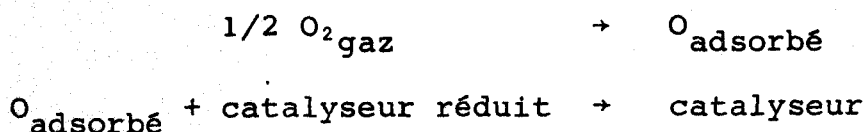
Le mécanisme de l'oxydation catalytique communément admis est celui proposé par MARS et VAN KREVELEN (48,49) :

a) 1ère étape : Réduction du catalyseur par le propylène :



avec  $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{O}$  : les produits d'oxydation du propylène.

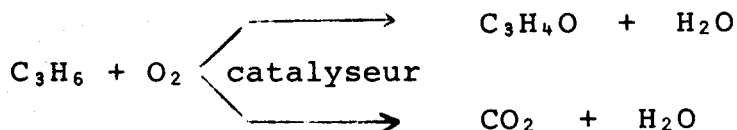
b) 2e étape : Réoxydation du propylène :



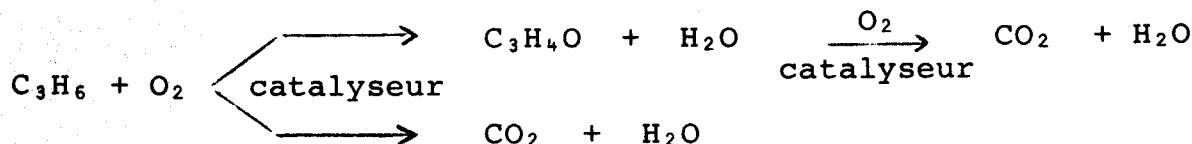
J.E. GERMAIN (50) propose un schéma "rateau" plus élaboré. L'oxydation se fait au niveau des produits chimisorbés par une série d'espèces intermédiaires qui, à leur tour, s'oxydent. Le gaz carbonique est le résultat final de cette série d'oxydations. La sélectivité

est fonction du rapport des vitesses de désorption d'une des espèces intermédiaires et de la réaction d'oxydation des espèces au niveau du catalyseur.

Selon une deuxième hypothèse (41), avancée par ISAEV (51), l'oxydation catalytique du propylène s'effectue par des réactions parallèles :



ou consécutives :



Les réactions consécutives, observées aux températures supérieures à 300°C, sont liées à une augmentation rapide du taux de conversion (52). Ceci implique l'existence d'un phénomène thermique du type FRANK KAMENETSKI (53). Dans un processus exothermique, l'état d'équilibre est atteint lorsque la quantité de chaleur émise est égale à la chaleur perdue. Les pertes se produisent de la surface du solide au courant gazeux. FRANK KAMENETSKI (53) propose une représentation graphique du phénomène (fig. 23).



Pour une concentration donnée de réactifs, la courbe de production de chaleur en fonction de la température du lit catalytique est sigmoïde, celle de perte de chaleur est linéaire.

Quatre cas sont envisageables selon la température initiale du catalyseur :

1)  $T_{O_1}$  : le point  $A_1$  représente l'état stable dans le domaine cinétique.

2)  $T_{O_2}$  : les points  $A_2$  et  $B_2$  correspondent respectivement aux états stables dans les domaines cinétique et diffusionnel, le point  $C_2$  représentant un état transitoire instable.

3)  $T_{O_3}$  : l'état critique est observé au point  $A_3$ , où les deux courbes sont tangentes. La température relative au point  $A_3$ , dite température minimale d'allumage, correspond à la transition rapide jusqu'au point  $B_3$ , représentant l'état stable du domaine "diffusionnel".

4)  $T_{O_4}$  :  $B_4$  est le seul point d'état stable dans le domaine "diffusionnel".

Dans le domaine "significatif", les effets thermiques diffusionnels sont négligeables. Dans cette zone de contrôle cinétique, il est possible de comparer valablement les diverses mesures d'activité et de sélectivité.

L'élévation de la température provoque dans la zone "diffusionnelle" deux types de phénomènes :

1) le mélange gazeux réagit sans intervention du catalyseur. Pour l'oxygène et le propylène, la réaction en chaîne initiée par des radicaux libres débute dès  $400^\circ\text{C}$  (54) (41)

2) le catalyseur subit des modifications structurales et texturales en présence du mélange réactionnel.

A notre connaissance, les oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  n'ont jamais fait l'objet d'étude comme catalyseurs d'oxydation du propylène. Seul, le mélange spinelle -  $\text{CuO}$  a été testé (2) (3).

## I - 2) Techniques expérimentales

### a) Etude de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs au microréacteur pulsé chromatographique

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



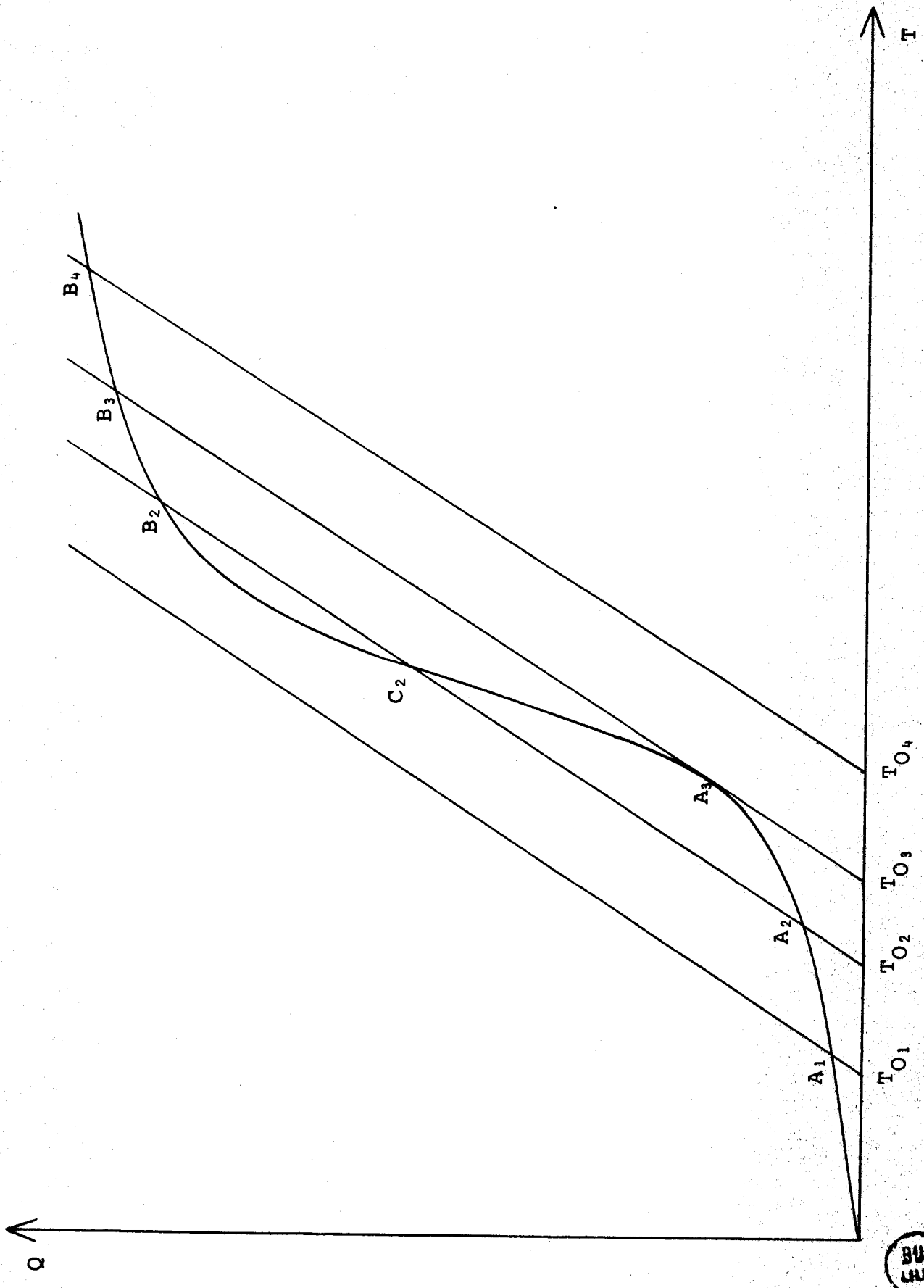


Figure 23

a-1) appareillage :

Un circuit d'alimentation permet de faire passer dans le réacteur le mélange de gaz ( $O_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $N_2$ ) de composition connue.

Ce dernier est intégré dans un chromatographe BECKMAN G.C.5 (fig. 24) spécialement aménagé pour permettre l'introduction d'un volume déterminé ( $10\text{ cm}^3$ ) du mélange réactionnel.

Le four entourant le réacteur est réglé à  $\pm 1^\circ\text{C}$ , un thermocouple placé au niveau du lit catalytique permet de définir avec précision la température d'expérience.

a-2) analyse chromatographique :

Le problème consiste à séparer les gaz permanents ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) des produits organiques (propylène, éthylène, acétylène, éthanal, éthanol, acétone, acroléine, acides divers) et de l'eau. L'analyse est effectuée à l'aide d'une colonne PORAPAK Q d'une longueur de 2 m (grains de dimension 100 à 120 mesh). La programmation de température adéquate (55) est réalisée manuellement.

L'hélium, choisi comme gaz vecteur, est admis sous 4 bars, à un débit de  $3,6 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3/\text{h}$ . L'analyse est réalisée par la méthode différentielle avec un détecteur à conductivité thermique maintenu à  $170^\circ\text{C}$  et parcouru par un courant de pont de 250 mA. Un exemple de chromatogramme est donné sur la figure 25.

L'analyse quantitative n'est possible que pour  $CO_2$  et  $C_3H_6$ . En effet, VERHAAR (55) et KAISER (56) propose des coefficients, d'ailleurs différents, pour relier les surfaces des pics et les concentrations en acroléine et en acétaldéhyde; mais nos conditions expérimentales ne correspondent pas à celles des auteurs. Cependant, nous avons utilisé ces coefficients pour obtenir les concentrations approximatives des espèces oxydées.

Dans le tableau suivant sont définies les caractéristiques de la programmation et les valeurs exploitables obtenues :

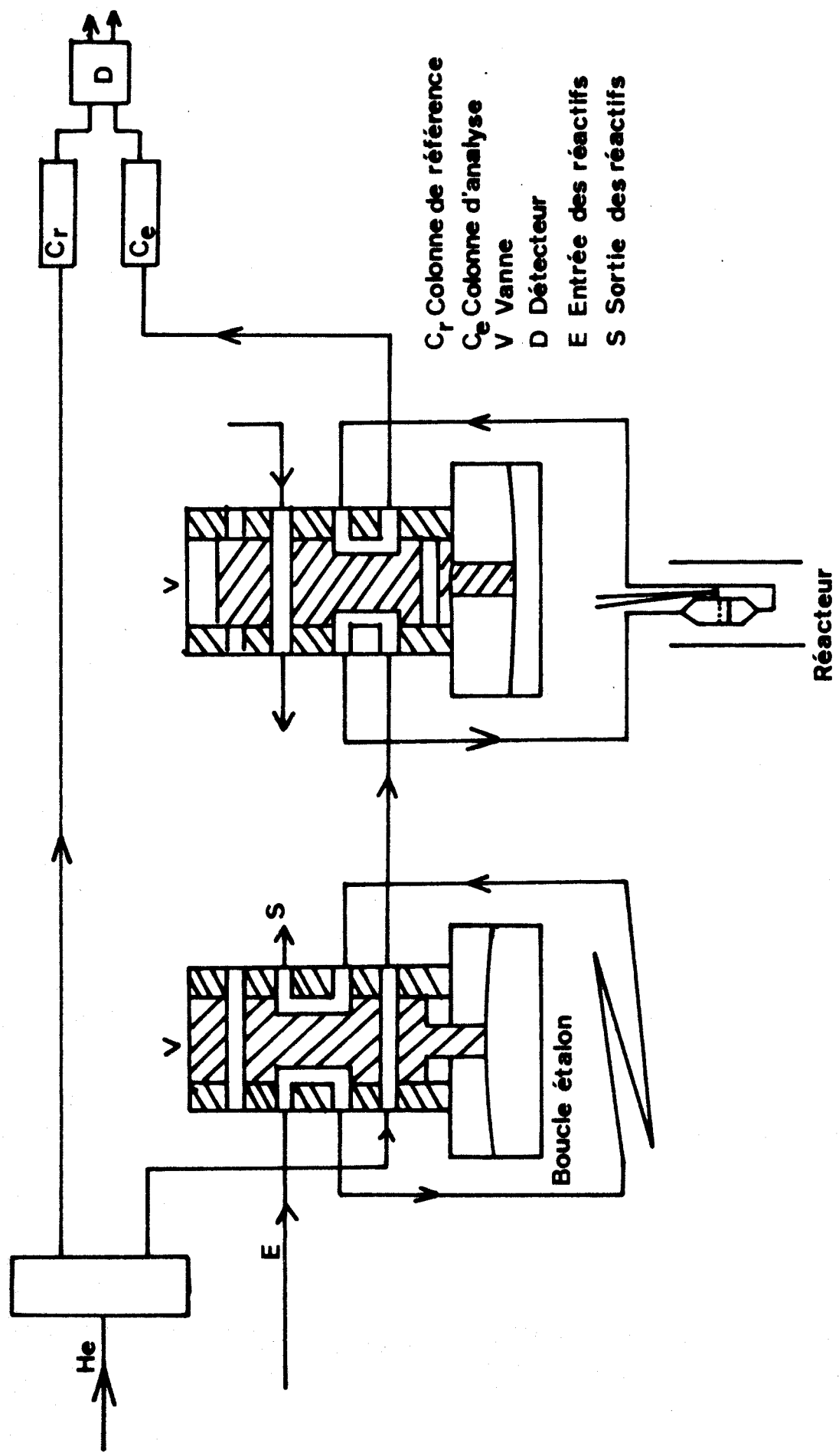
Produits	T Colonne °C	Durée du palier isotherme	Résultats
CO <sub>2</sub>	30	3 mn 30	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> → τ <sub>CO<sub>2</sub></sub> %
éthylène			négligeable
H <sub>2</sub> O	60	6 mn	S <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> → τ de conversion global %
CH <sub>3</sub> CHO	100	2 mn	S <sub>éthanal</sub>
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	150	2 mn 30	S <sub>acétone</sub>
CH <sub>2</sub> =CH-CHO	180	3 mn	S <sub>acroléine</sub>

La détermination des surfaces des pics, attribués à CO<sub>2</sub> et à C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, permet de calculer le taux de conversion pour l'oxydation totale du propylène et le taux global.

Le taux utile est défini comme la somme des taux de conversion du propylène en produits d'oxydation ménagée.

La précision des analyses quantitatives par chromatographie en phase gazeuse est assez controversée. Elle varie selon les auteurs de 0,1 à 5 % mais elle est surtout fonction de la mesure des aires des pics et des variations des conditions opératoires en cours d'analyse. L'expérience nous conduit à admettre une incertitude relative de 4 %.

Le but de l'étude est de suivre l'évolution des taux de conversion en fonction soit de la température de réaction, soit de la composition du mélange réactionnel, pour les divers catalyseurs :



- Cr Colonne de référence
- Ce Colonne d'analyse
- V Vanne
- D Détecteur
- E Entrée des réactifs
- S Sortie des réactifs

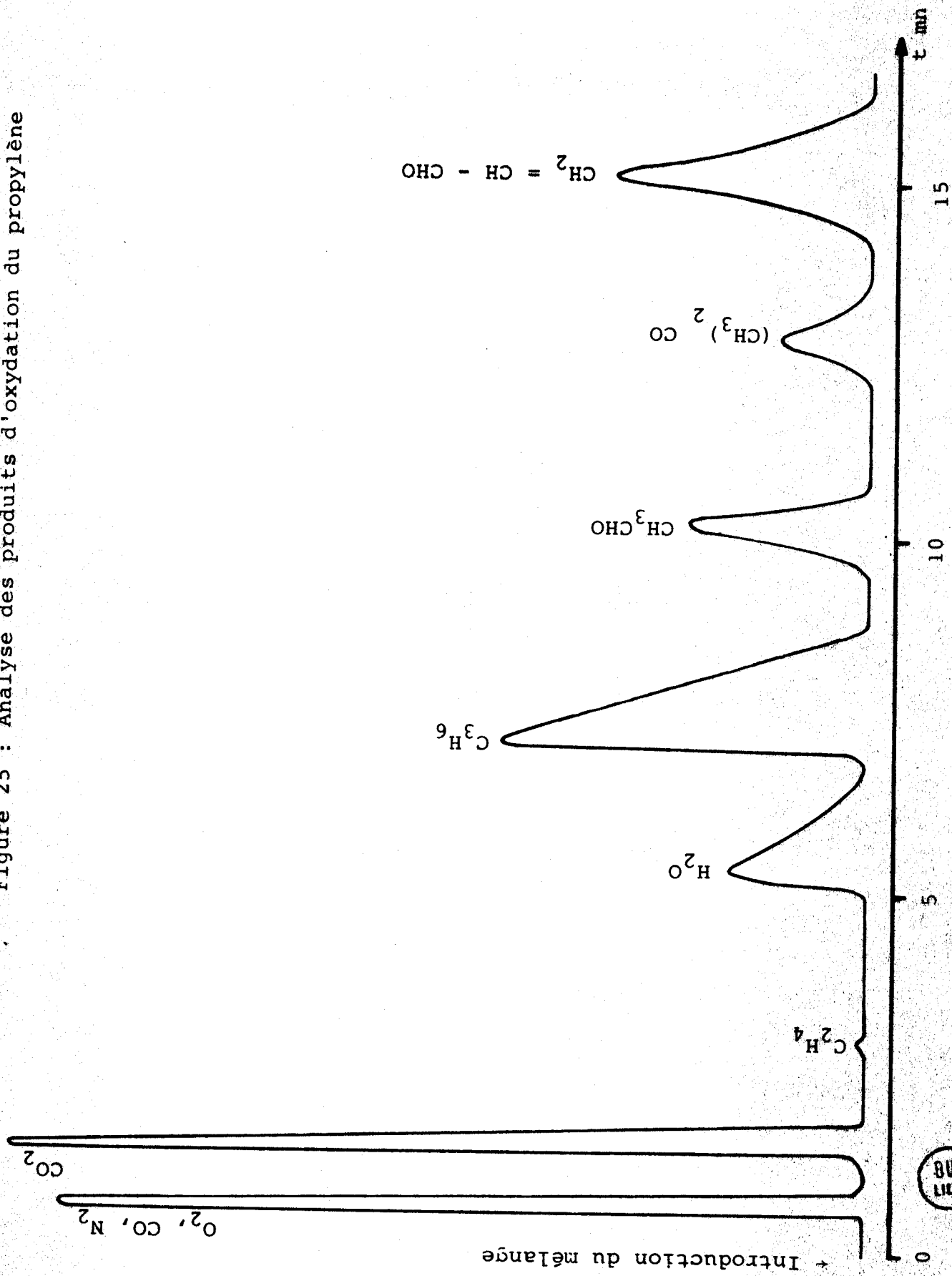
Réacteur

Boucle étalon

Figure 24



Figure 25 : Analyse des produits d'oxydation du propylène



→ Introduction du mélange

$\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,09}\text{Co}_{2,91}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,36}\text{Co}_{2,64}\text{O}_4$ ,  
 $\text{Cu}_{0,54}\text{Co}_{2,46}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,60}\text{Co}_{2,40}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$  et le mélange  
spinelles-CuO de rapport  $\tau = 0,33$ .

a-3) Choix de la quantité de catalyseur

L'évolution du taux de conversion est suivie en fonction de la masse de catalyseur introduite dans le réacteur. Les autres paramètres expérimentaux sont évidemment constants. A  $230^\circ\text{C}$ , les phénomènes de diffusion sont évités avec moins de 50 mg d'échantillon. Les études seront effectuées avec 40 mg de catalyseur.

a-4) Limite de la méthode

La technique permet des explorations multiples et rapides. En particulier, l'analyse des produits étant immédiate, la sélectivité du catalyseur est obtenue facilement.

Par contre, l'état stationnaire n'a pas le temps de s'établir pendant la traversée du lit catalytique. De plus, la forme du signal d'injection est quelconque et les pressions partielles sont mal définies dans le temps et varient en chaque point du réacteur. Ceci ne permet pas de définir la vitesse de réaction et surtout la loi cinétique. Le taux de conversion observé est de l'ordre de grandeur de l'activité des spécimens. Nous assimilerons arbitrairement activité et taux de conversion.

b) Analyse thermogravimétrique de l'interaction catalyseur-mélange réactionnel

La pression totale dans l'enceinte de la microthermo-  
balance "CAHN" est maintenue à 50 torr pour des rapports  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}}$   
variant de 0 à 4.

L'échantillon est porté à  $400^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $150^\circ\text{C}/\text{h}$ , puis la température est maintenue constante jusqu'à la fin du phénomène. L'étape de réoxydation est réalisée à la même température ( $400^\circ\text{C}$ ) sous  $P_{\text{O}_2} = 50$  torr.

I - 3) Résultats expérimentaux

3-a) Définition du domaine significatif

Réaction thermique

En l'absence de catalyseur, le comportement du mélange gazeux ( $O_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $N_2$ ) est suivi, en fonction de la température du réacteur, pour les différents rapports  $\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}}$  utilisés lors des études ultérieures:

Dans ces conditions, l'oxydation du propylène débute dès  $370^\circ C$ . Au dessus de  $400^\circ C$ , le taux de conversion croît rapidement. Les produits d'oxydation sont principalement  $CO_2$ , l'acroléine, l'acétaldéhyde. L'acétone n'est détectable qu'à des températures supérieures à  $450^\circ C$ . Le tableau ci-dessous donne l'ordre de grandeur des phénomènes pour le rapport  $\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}} = 4$ .

Température °C	$\tau_T CO_2$ %	$\tau_T$ "utile" %
400	0,5	0,5
450	1,5	0,65
500	3,6	2,10

En admettant une relation d'additivité entre la réaction en phase homogène et l'oxydation catalytique, le taux de conversion corrigé s'écrit  $\tau_C = \tau - \tau_T$ .

Mise en régime des catalyseurs

Deux comportements sont observés selon la température de travail :

- Pour des températures inférieures à 250°C, et quel que soit le rapport  $\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}}$ , il n'apparaît pas de phénomène de désactivation et les catalyseurs "usagés" sont identiques aux "neufs"

- Pour des températures supérieures à 250°C, une désactivation des échantillons apparaît pour les rapports  $\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}} < 4$ .

Quels que soient les spécimens, l'équilibre n'est jamais atteint après 12 injections. La désactivation semble liée à la réduction du catalyseur observée par analyse X.

#### Influence de la température

L'examen des spectres X montre que les échantillons restent apparemment inchangés dans le domaine de température étudié sous un débit de  $12\text{ l.h}^{-1}$  de gaz composé de 30 % en azote, 14 % en propylène et 56 % en oxygène (% en volume), soit  $\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}} = 4$ .

#### 1 - Taux de conversion global

Les figures 26 et 27 représentent les courbes des variations du taux de conversion global corrigé en fonction de la température pour l'ensemble des catalyseurs étudiés.

Le monoxyde de cuivre (II) présente une activité faible et pratiquement constante dans la gamme des températures considérées.

Par contre, le taux global relatif aux spinelles augmente brutalement à une température  $T_i$ . La figure 28 représente l'évolution de cette température  $T_i$  en fonction de la composition du catalyseur.

Deux types de comportements sont mis en évidence selon le degré de substitution en cuivre des échantillons :

a) catalyseurs avec  $1 \geq x \geq 0,76$  :

-  $T_i$  croît de 275 à 400°C



- l'activité catalytique globale des échantillons est pratiquement identique à 250°C, mais elle décroît avec le degré de substitution lorsque le phénomène d'emballement de la réaction est observé.

b) catalyseurs avec  $0,76 > x \geq 0,28$  :

-  $T_i$  décroît de 400 à 210°C

- l'activité catalytique globale des spécimens est similaire lorsque le phénomène d'emballement est observé.

Seul le mélange d'oxydes ne peut être classé.

Les travaux ultérieurs porteront sur les composés  $Cu_{0,24}Co_{2,76}O_4$  et  $Cu_{0,72}Co_{2,28}O_4$  qui présentent les propriétés catalytiques limites pour les deux classes de catalyseurs définies ci-dessus. L'étude sera effectuée par comparaison avec les oxydes  $CuO$  et  $Co_3O_4$ .

2 - Evolution du taux de conversion utile en fonction de la température.

CuO

L'oxydation du propylène conduit principalement à l'acroléïne. Le taux utile qui est en fait le taux de conversion en acroléïne croît régulièrement de 200 à 400°C.

Le tableau suivant rassemble les résultats des oxydations totales et ménagées du propylène sur CuO en fonction de la température

T °C	$\tau_{CO_2}$ %	$\tau$ utile %
200	$\epsilon$	0,09
300	0,09	4,80
400	1,25	7,80

Figure 26

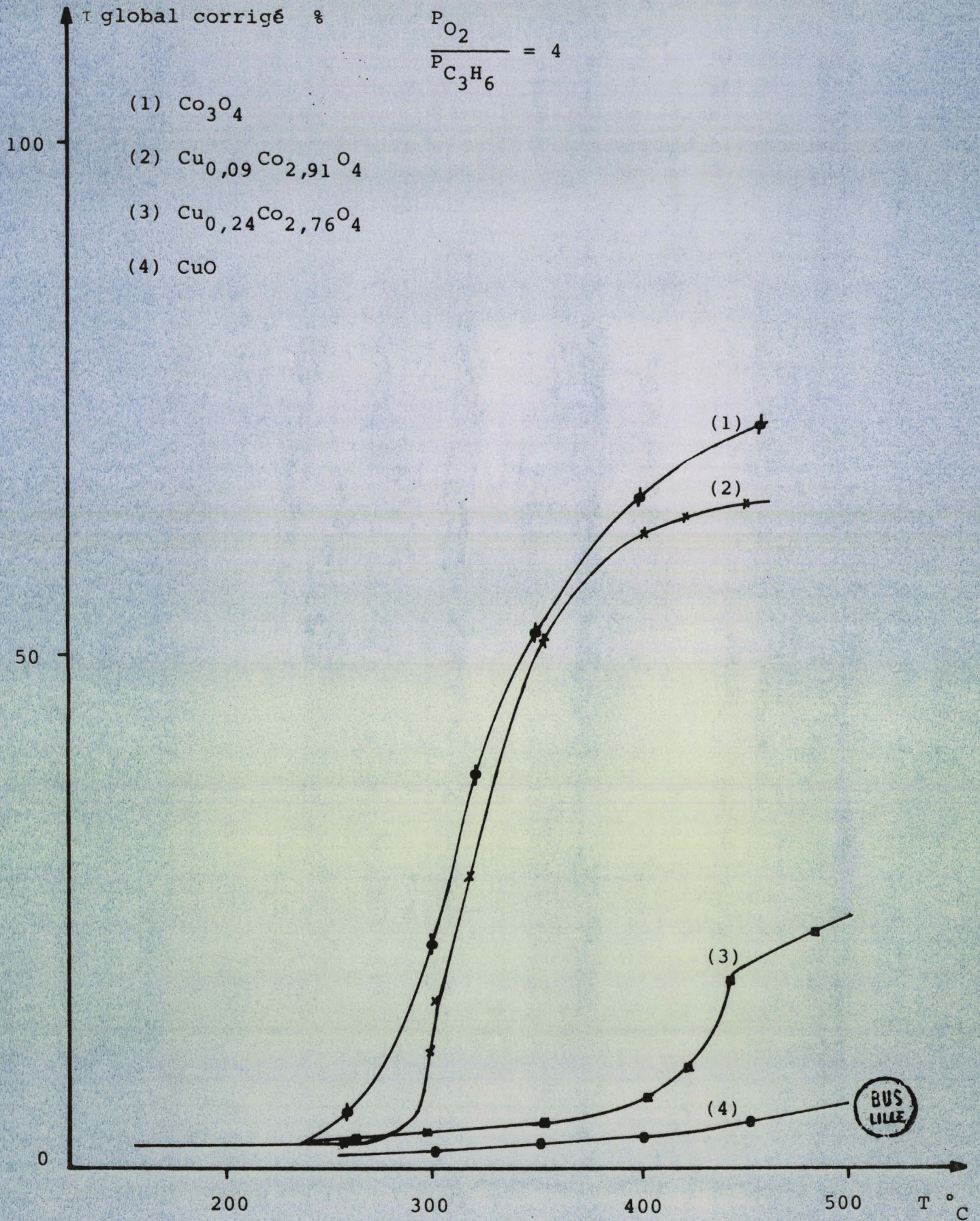


Figure 27

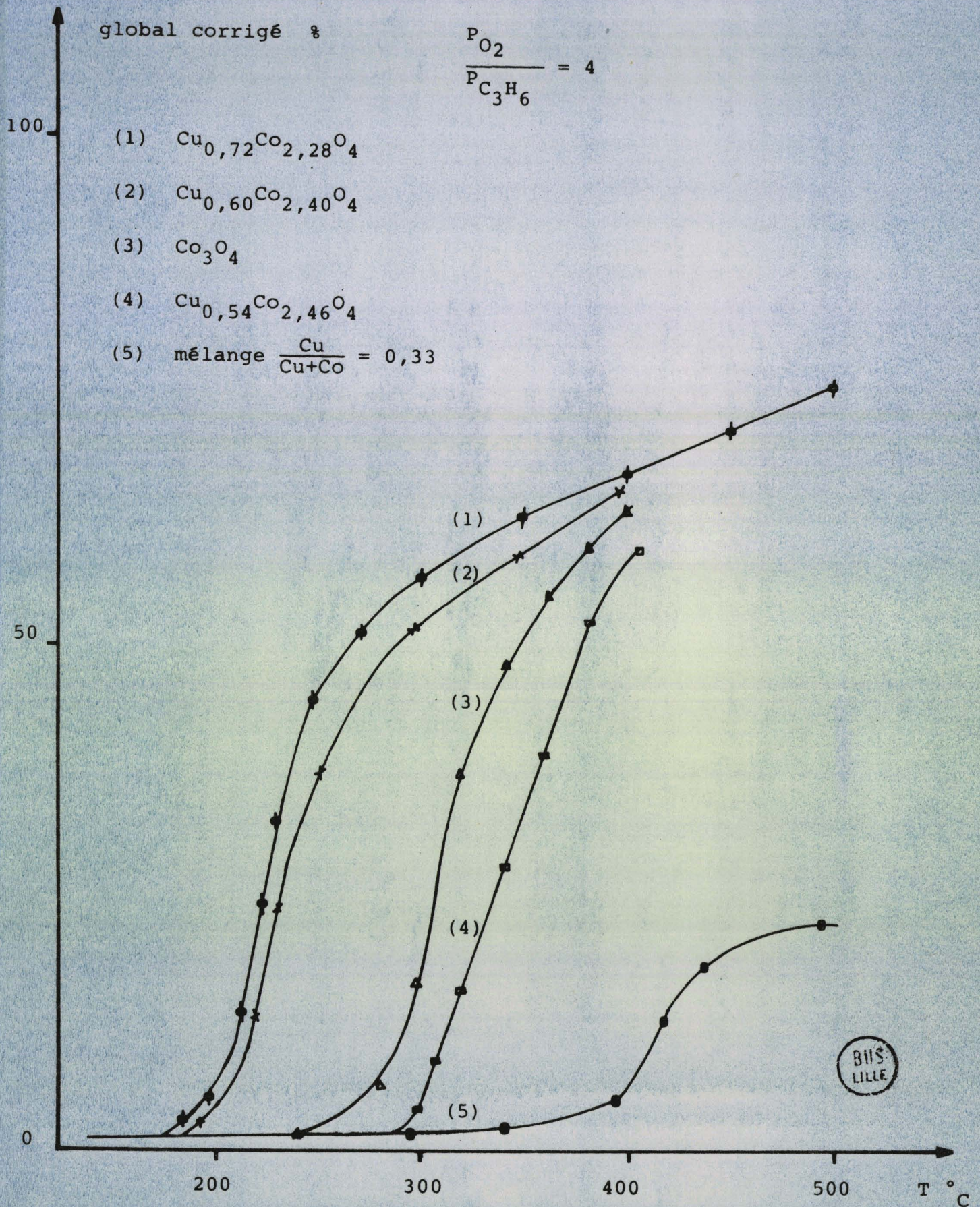
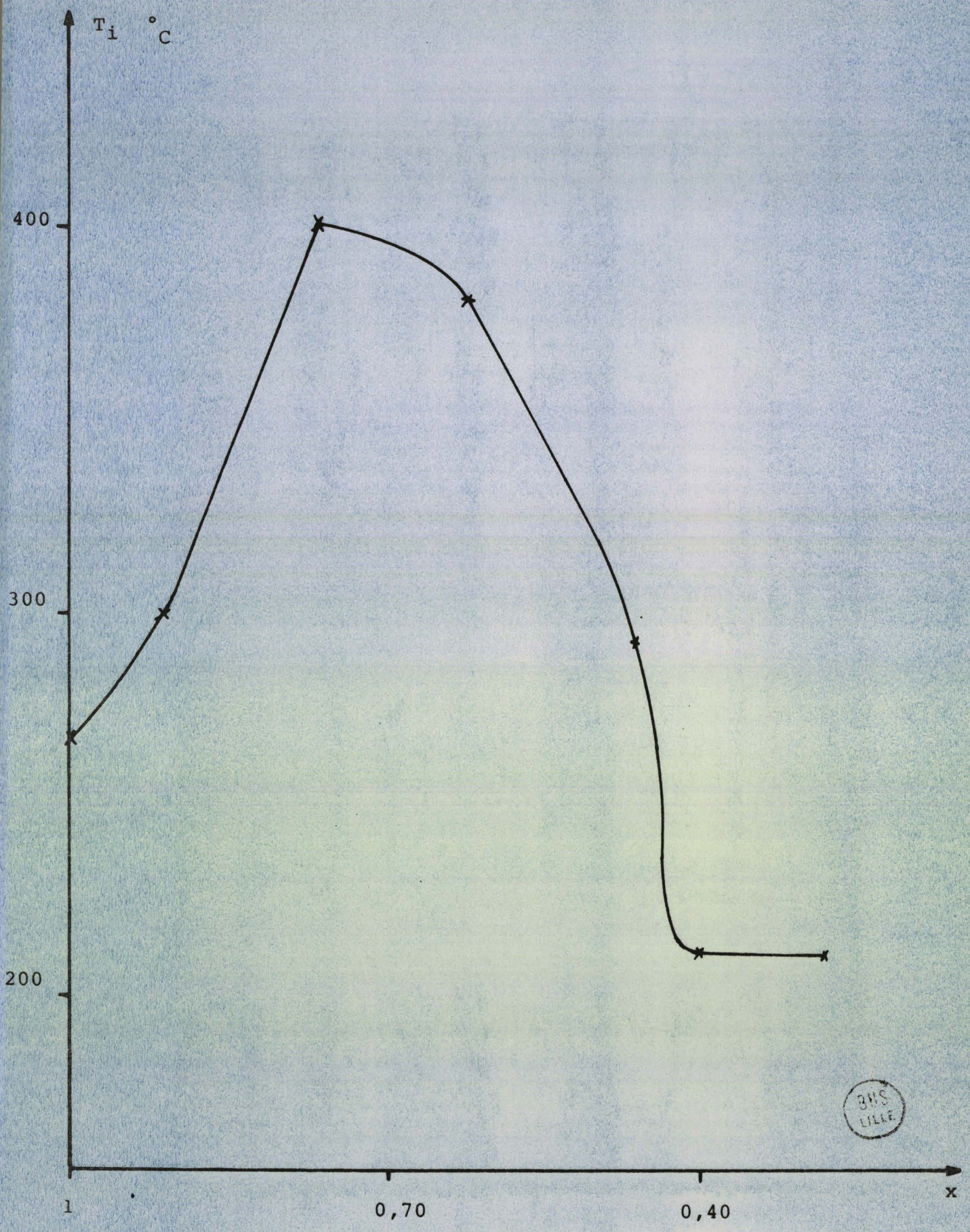
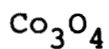


Figure 28

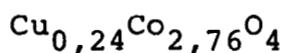


BNS  
LILLE



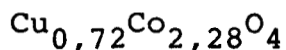
La figure 29 représente l'évolution du taux de conversion utile et du taux de conversion en  $\text{CO}_2$  en fonction de la température. La variation de surface des pics correspondant à l'acroléine et l'acétaldéhyde, principaux produits de l'oxydation ménagée, est reportée sur la figure 30.

Un accroissement brutal et un palier des taux de conversion et des surfaces des pics sont respectivement observés à  $300^\circ\text{C}$  et entre  $300$  et  $340^\circ\text{C}$



Nous avons reproduit sur les figures 31 et 32 les résultats des mêmes études, réalisées cette fois sur l'oxyde mixte  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$ . L'oxydation ménagée de  $\text{C}_3\text{H}_6$  conduit principalement à l'acroléine et l'acétaldéhyde.

Le taux de conversion utile diminue après  $250^\circ\text{C}$ . Ceci correspond au début d'une oxydation totale du propylène qui croît ensuite brutalement dans la zone de réaction thermique.



Pour ce spécimen, le principal produit de l'oxydation ménagée est l'acétone (fig. 34). Cependant, l'acétaldéhyde et l'acroléine sont toujours présents.

Le taux de conversion en  $\text{CO}_2$  s'accroît brutalement à  $220^\circ\text{C}$  (fig. 33). Les conversions en produits d'oxydation ménagée passant toutes par un maximum vers  $320^\circ\text{C}$  (fig. 34).

#### Discussion

La température  $T_1$ , notée pour chaque spécimen sur la figure 28, correspond vraisemblablement à la température de transition entre les domaines cinétique et "diffusionnel".  $T_1$  correspond alors à la limite supérieure apparente du domaine "significatif".

Cependant, la désactivation à  $T_d = 250^\circ\text{C}$  des catalyseurs  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$  implique une modification de surface des échantillons, attribuable au travail des catalyseurs dans le domaine "non significatif".

### 3-b) Influence de la transition domaine "significatif"-domaine "diffusionnel" sur la structure des catalyseurs

L'étude gravimétrique permet de relier les modifications structurales des oxydes à l'emballlement des conversions ou à la désactivation des catalyseurs, observés respectivement aux températures  $T_i$  et  $T_d = 250^\circ\text{C}$ .

#### CuO

La réduction lente de l'oxyde CuO commence dès  $280^\circ\text{C}$  sous propylène ou sous le mélange de rapport  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}} = 1$  (fig. 35). La réoxydation est initialement rapide, puis diminue pour atteindre l'équilibre au bout de quatre heures. Entre le catalyseur "neuf" et "usagé", une différence de 0,18 mole d'oxygène par mole de monoxyde est constatée.

#### $\text{Co}_3\text{O}_4$

Sous propylène seul, une réduction rapide débute dès  $320^\circ\text{C}$  ; mais, sous atmosphère oxygène-propylène, deux réductions consécutives sont observées (fig. 36). La première à  $260^\circ\text{C}$  est suivie d'une réoxydation partielle puis d'une nouvelle réduction à  $325^\circ\text{C}$  pour aboutir à l'équilibre à  $375^\circ\text{C}$ , au bout de deux heures.

Le tableau suivant rassemble les résultats expérimentaux :

avec :  $T_{R_1}$  : Température de la première dégradation

$T_{R_2}$  : Température de la seconde réduction

$n_{R_1}\text{O}_2$  : Nombre de moles d'oxygène perdu par mole de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lors de la première réduction

Figure 29

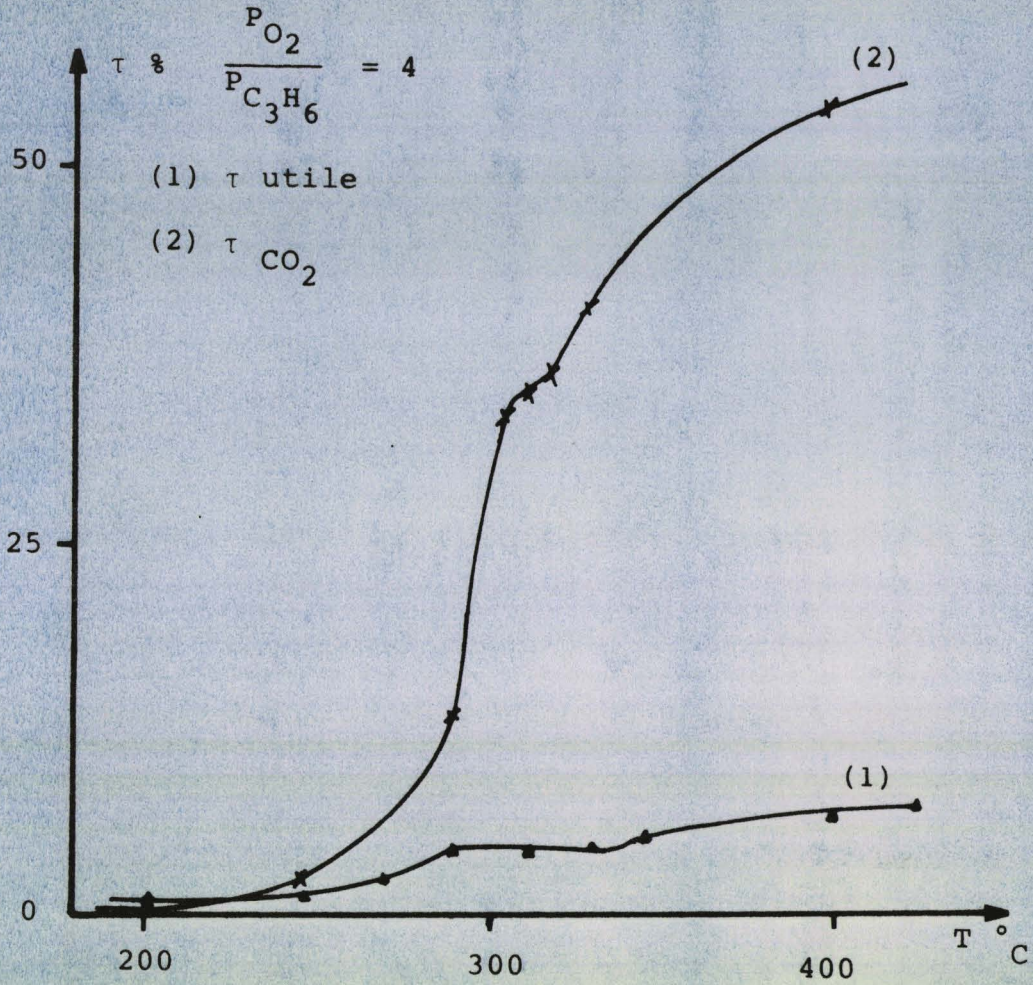
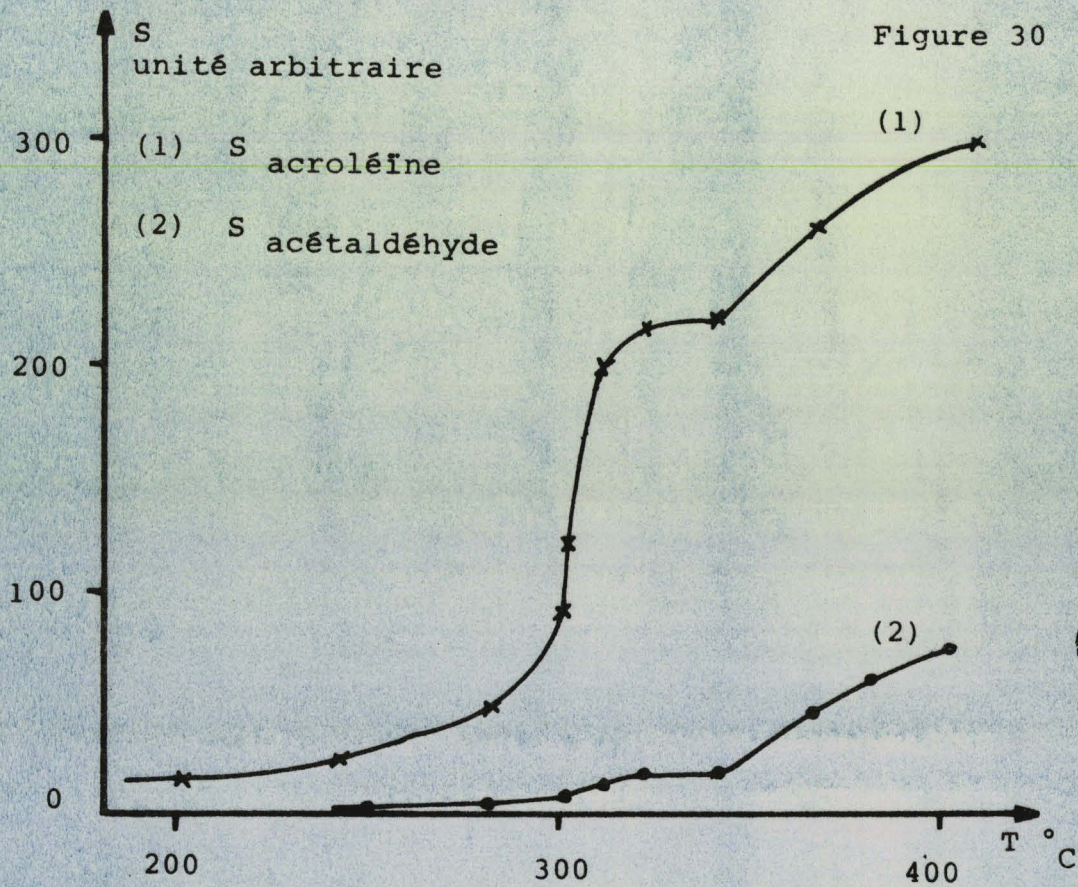


Figure 30



Conversion sur catalyseur  $Co_3O_4$  en fonction de la température

Figure 31

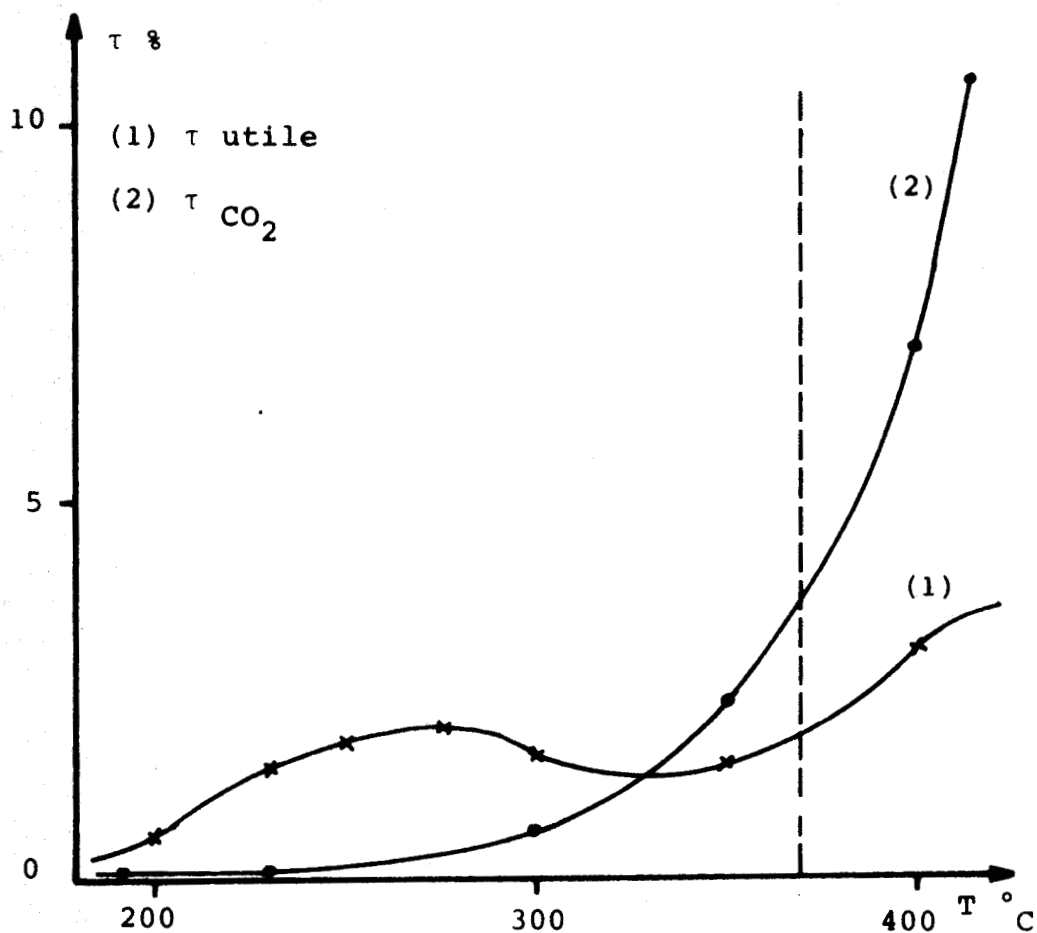
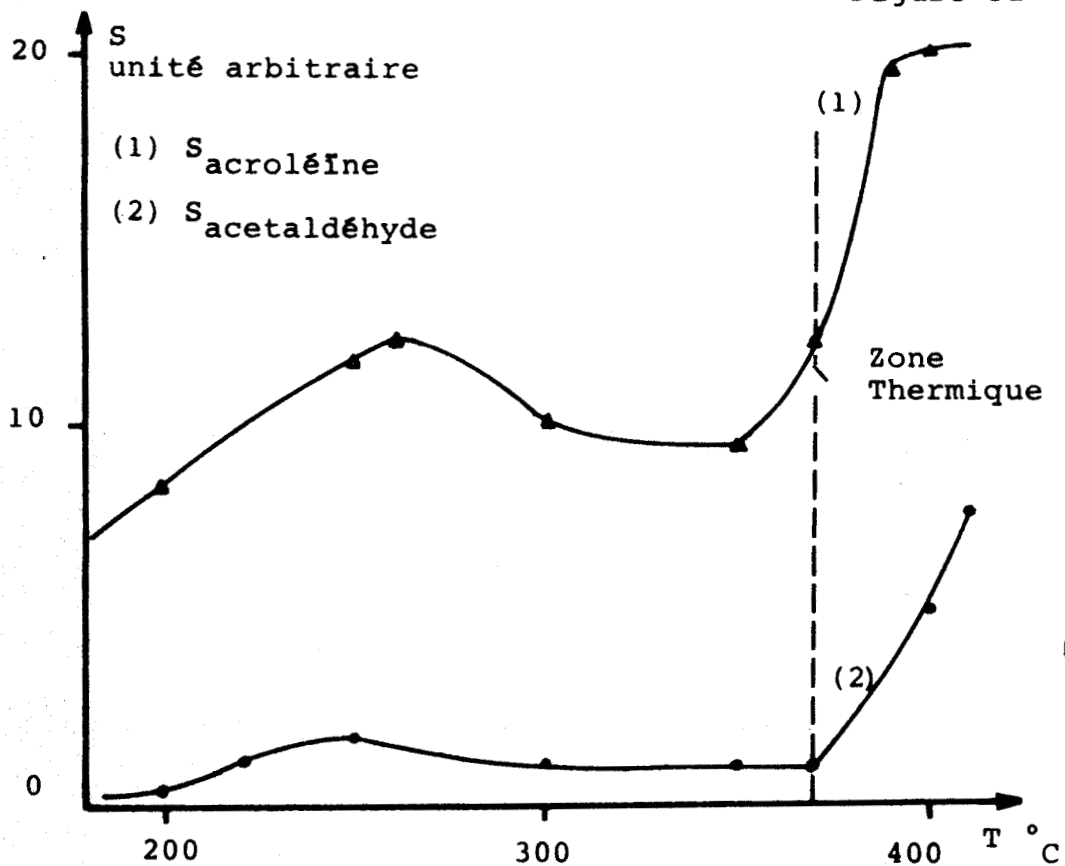


Figure 32



Conversion sur catalyseur  $\text{Cu}_{0,24} \text{Co}_{2,76} \text{O}_4$  en fonction de la température



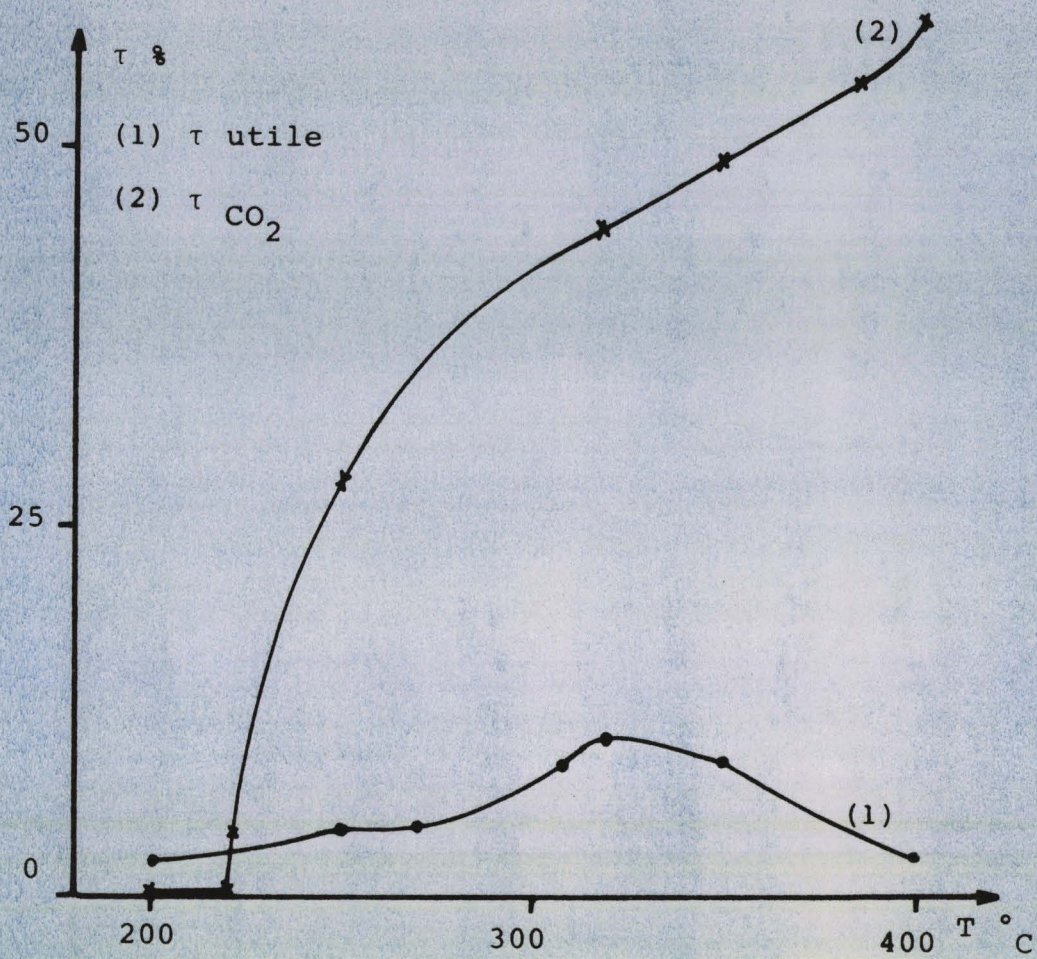
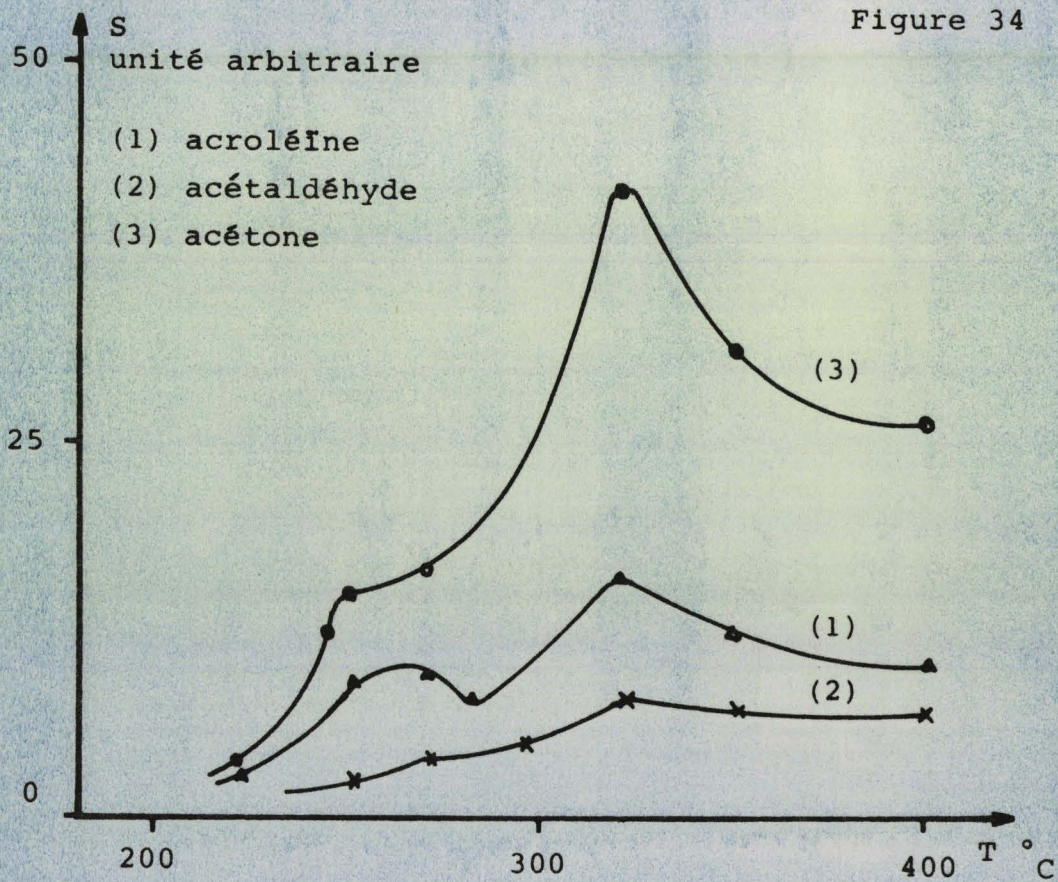


Figure 34



Conversion sur catalyseur de  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$  en fonction de la température

Figure 35 : Réduction et réoxydation de CuO

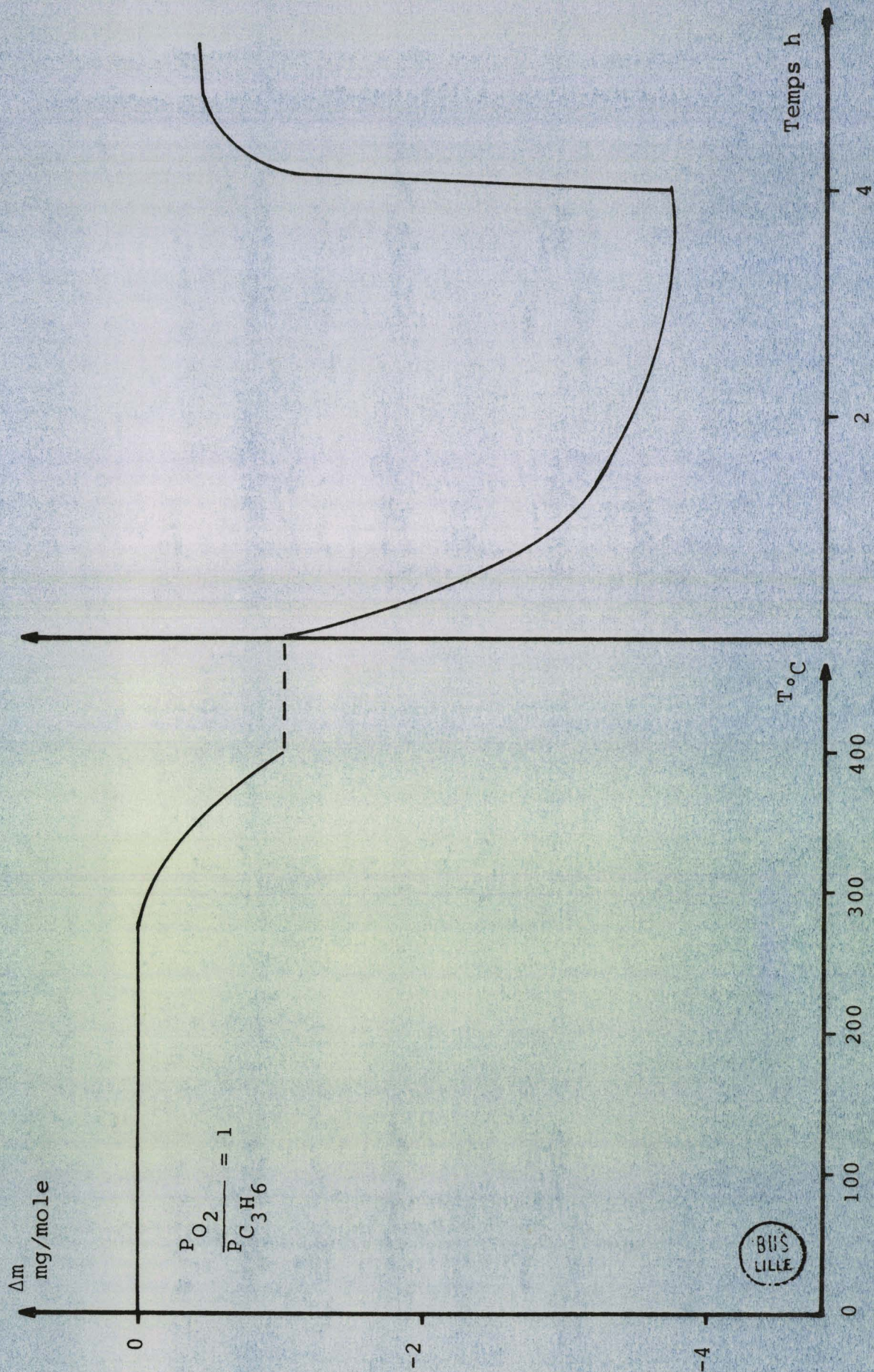
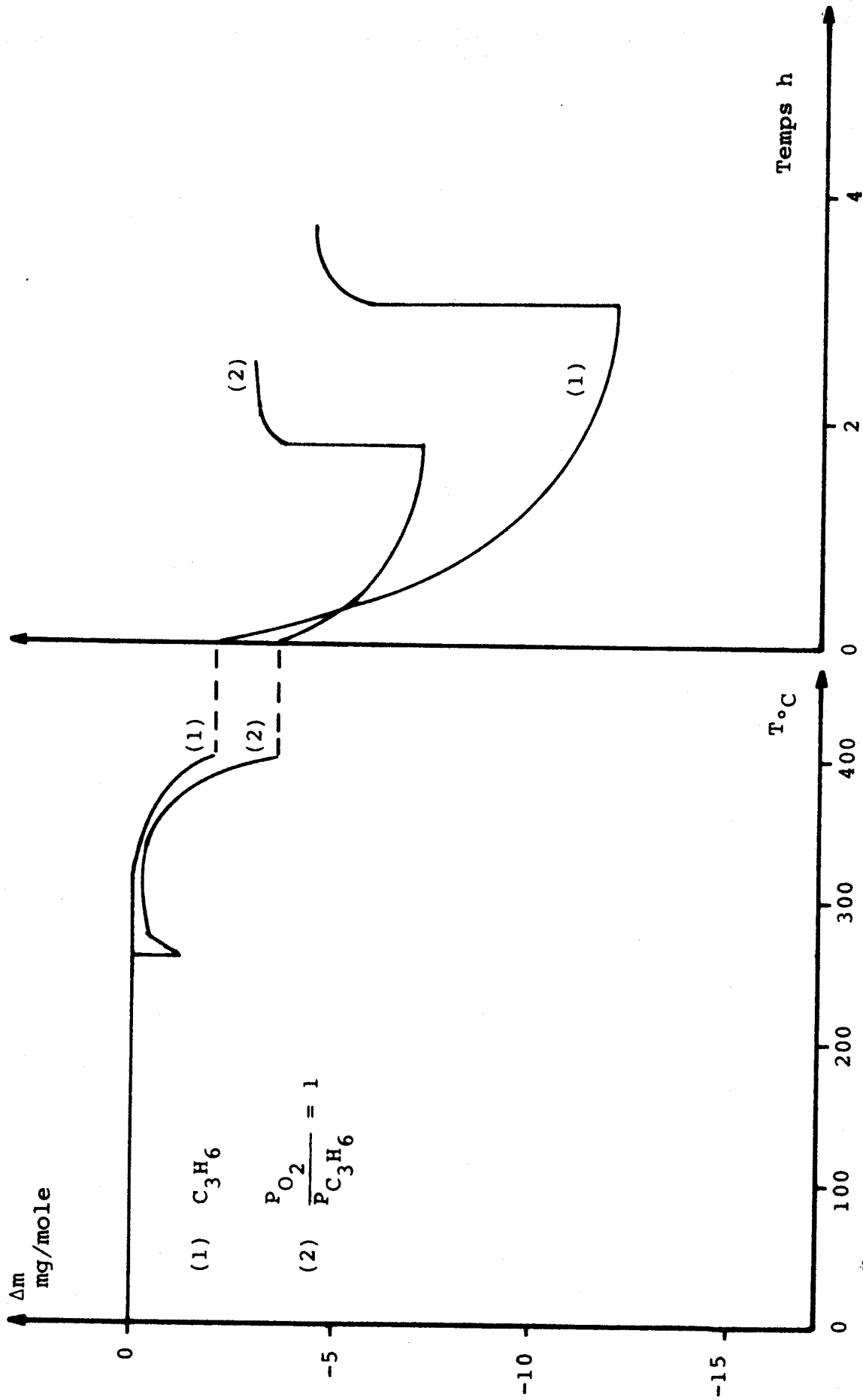


Figure 36 : Interaction  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - ( $\text{O}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ )



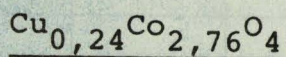
BUS  
LILLE

$n_{R_2} O_2$  : Nombre de moles d'oxygène perdu par mole d'oxyde lors de la seconde réduction à 375°C

$n_{Ox} O_2$  : Nombre de moles d'oxygène par mole de  $Co_3O_4$  participant à la réoxydation à 375°C.

$P_{O_2} / P_{C_3H_6}$	$T_{R_1}$ °C	$n_{R_1} O_2$	$T_{R_2}$ °C	$n_{R_2} O_2$	$n_{Ox} O_2$
0		non observé	320	0,3812	0,2438
1	260	0,0261	325	0,20	0,169
2	260	0,0180	325	0,187	0,170
4		non observé	335	0,004	faible

Remarquons que l'oxydation rapide après  $R_1$  ne conduit pas au spécimen de départ.



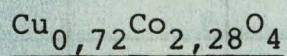
Des dégradations identiques à celles de  $Co_3O_4$  sont observées. Le tableau suivant rassemble les résultats expérimentaux (fig. 37).

$P_{O_2} / P_{C_3H_6}$	$T_{R_1}$ °C	$n_{R_1} O_2$	$T_{R_2}$ °C	$n_{R_2} O_2$	$n_{Ox} O_2$
0		non observé	315	0,5	0,3625
1	250	0,053	310	0,11	0,075
4	260	faible		non observé	faible

La dégradation à 250°C est suivie d'une réoxydation du spécimen par le mélange réactionnel (fig. 37) mais l'oxyde de départ n'est pas réobtenu.

L'analyse radiocristallographique du catalyseur réduit à la température  $T_{R_2}$ , fait apparaître les phases spinelle et protoxyde.

Cette technique ne permet pas de définir la phase réduite lors de la première dégradation. Le phénomène ne touche pas l'ensemble du catalyseur, seule la composition de quelques grains est modifiée.



Le tableau présente les phénomènes observés (fig. 38) :

$P_{O_2}/P_{C_3H_6}$	$T_{R_1}$ °C	$n_{R_1}$ O <sub>2</sub>	$T_{R_2}$ °C	$n_{R_2}$ O <sub>2</sub>	$n_{Ox}$ O <sub>2</sub>
0		non observé	275	0,3375	0,2978
1/2	251	0,0094	320	0,2187	0,2031
1	250	0,050	310	0,2087	0,200
2	250	0,046	320	0,2094	0,2062
4	250	0,0075	375	0,0115	0,0115

La première réduction n'est jamais suivie de la réoxydation partielle de l'échantillon à la température  $T_{R_1}$ , lors d'un chauffage croissant ou isotherme. La dégradation  $R_1$  est observée pour chaque introduction de mélange sur le catalyseur à 250°C, mais une réoxydation partielle se produit dès la seconde injection. La réoxydation finale ne permet pas de revenir à l'oxyde de départ.

figure 37 : Interection  $\text{Cu}_{0,24}\text{CO}_{2,76}\text{O}_4 - (\text{O}_2-\text{C}_3\text{H}_6)$

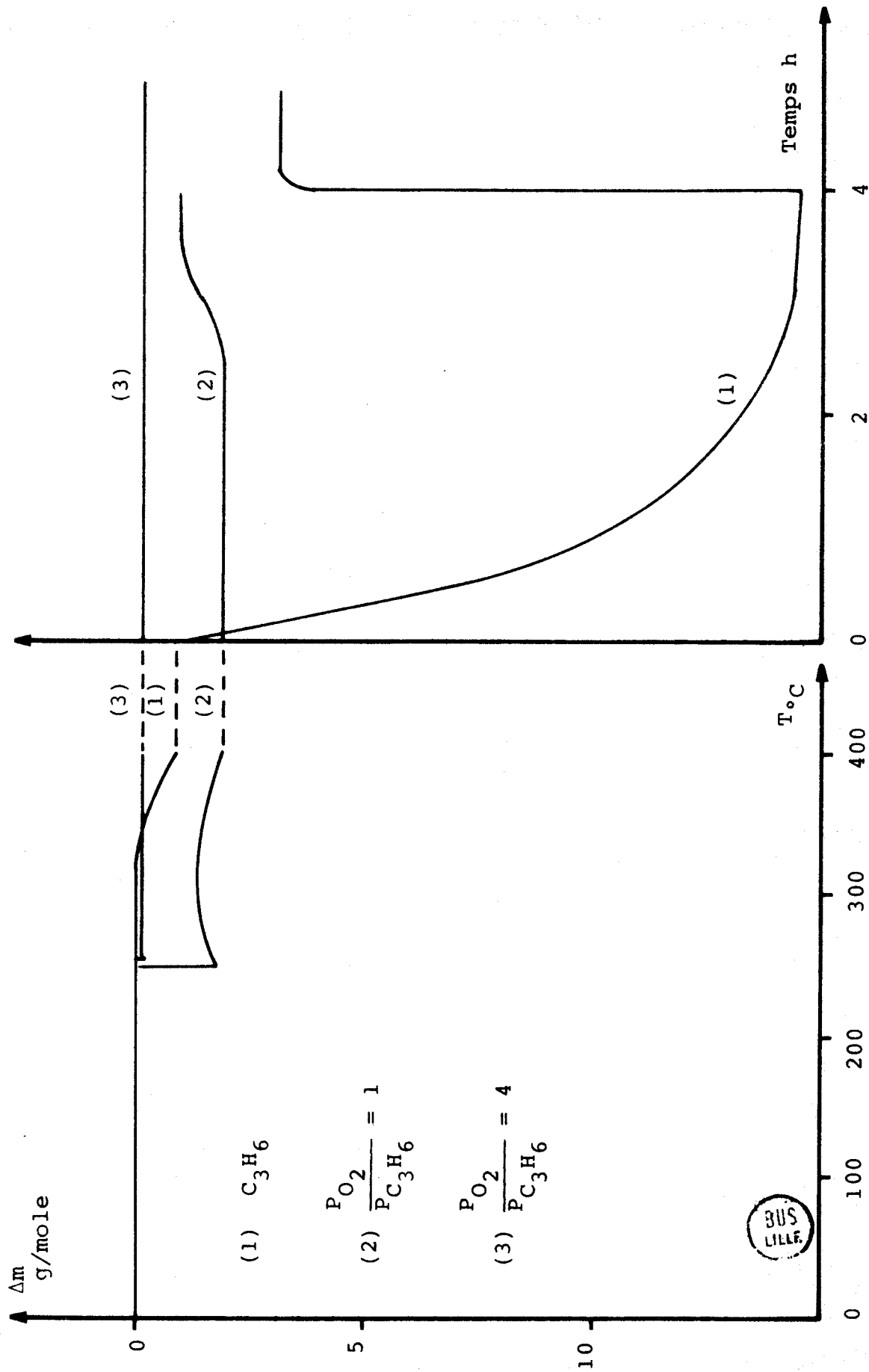
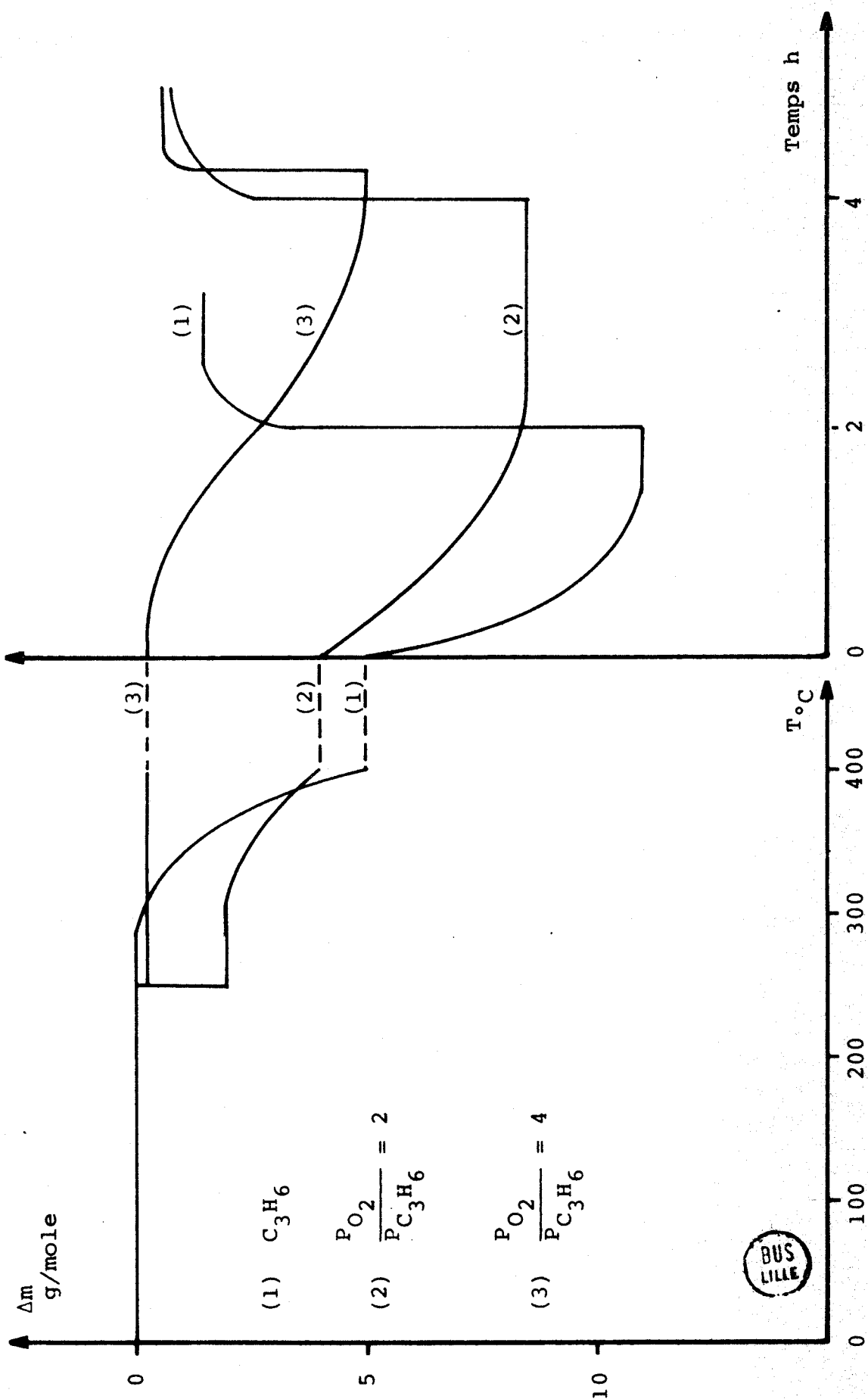


Figure 38 : Interaction  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4 - (\text{O}_2 - \text{C}_3\text{H}_6)$

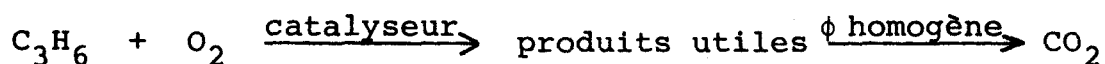


L'analyse X fait apparaître :

- après la réduction  $R_2$  :  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , les phases protoxydes et un spinelle
- après réoxydation, une phase spinelle et  $\text{CuO}$ .

### Discussion

Les températures  $T_{R_1}$  et  $T_i$  sont reportées, sur la figure 39, en fonction de  $x$ . Les valeurs de  $T_{R_1}$  sont différentes de celles de  $T_i$  pour les oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  sauf pour  $x = 1$ , c'est-à-dire  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Elles correspondent à la décroissance des taux de conversion utile observée sur les composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  (fig. 31 et fig. 33). Ces diminutions sont liées au passage dans la zone de contrôle diffusionnel qui favorise la seconde des réactions consécutives :



Les deux études permettent donc de définir la borne supérieure du domaine "significatif" :

- 260°C pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- 250°C pour  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $x \geq 0,46$ )
- 210°C pour  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  ( $0,28 < x < 0,46$ )

Pour  $\text{CuO}$ , on ne peut mettre en évidence une zone "non significative" car le catalyseur est actif seulement dans un état réduit.

### 3-c) Influence des paramètres expérimentaux

#### Composition des échantillons

Les propriétés catalytiques des échantillons sont comparées, dans les conditions opératoires déjà précisées, pour une température du réacteur de 240°C.

Le tableau suivant rassemble les résultats.



Echantillons	$\tau_{CO_2}$ %	S acroléine	S acétaldéhyde (unité arbitraire)	S acétone	taux utile %
$Co_3O_4$	0,61	10	0,5		0,52
$Cu_{0,09}Co_{2,91}O_4$	0,70	9,5	2,5		0,53
$Cu_{0,24}Co_{2,76}O_4$	0,05	35	3,5		1,55
$Cu_{0,36}Co_{2,64}O_4$	0,25	19	2,8		1,45
$Cu_{0,54}Co_{2,46}O_4$	3,15	5,5	1,1		0,56
$Cu_{0,60}Cu_{2,46}O_4$	23,4	65	25	25	4,32
$Cu_{0,72}Cu_{2,28}O_4$	26,3	37	14,5	76	4,24
CuO	$\epsilon$	25	0,5	$\epsilon$	1,30

$Co_3O_4$  et les spinelles  $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$  ( $x \geq 0,76$ ) sont peu actifs à 240°C. Un maximum de sélectivité globale est observé pour le composé  $Cu_{0,24}Co_{2,76}O_4$ . Si nous définissons par le rapport taux de conversion en produits utiles / taux de conversion global le rendement des catalyseurs, ce dernier est maximal pour le même échantillon (fig. 40).

Pour les spinelles dont x est compris entre 0,46 et 0,76, la sélectivité et le rendement diminuent avec x; par contre, l'activité augmente.

Il est impossible d'inclure les oxydes  $Cu_{0,60}Co_{2,40}O_4$  et  $Cu_{2,72}Co_{2,28}O_4$  dans cette comparaison des échantillons à 240°C. Le tableau suivant rassemble les résultats à 210°C dans le domaine "significatif".

figure 39

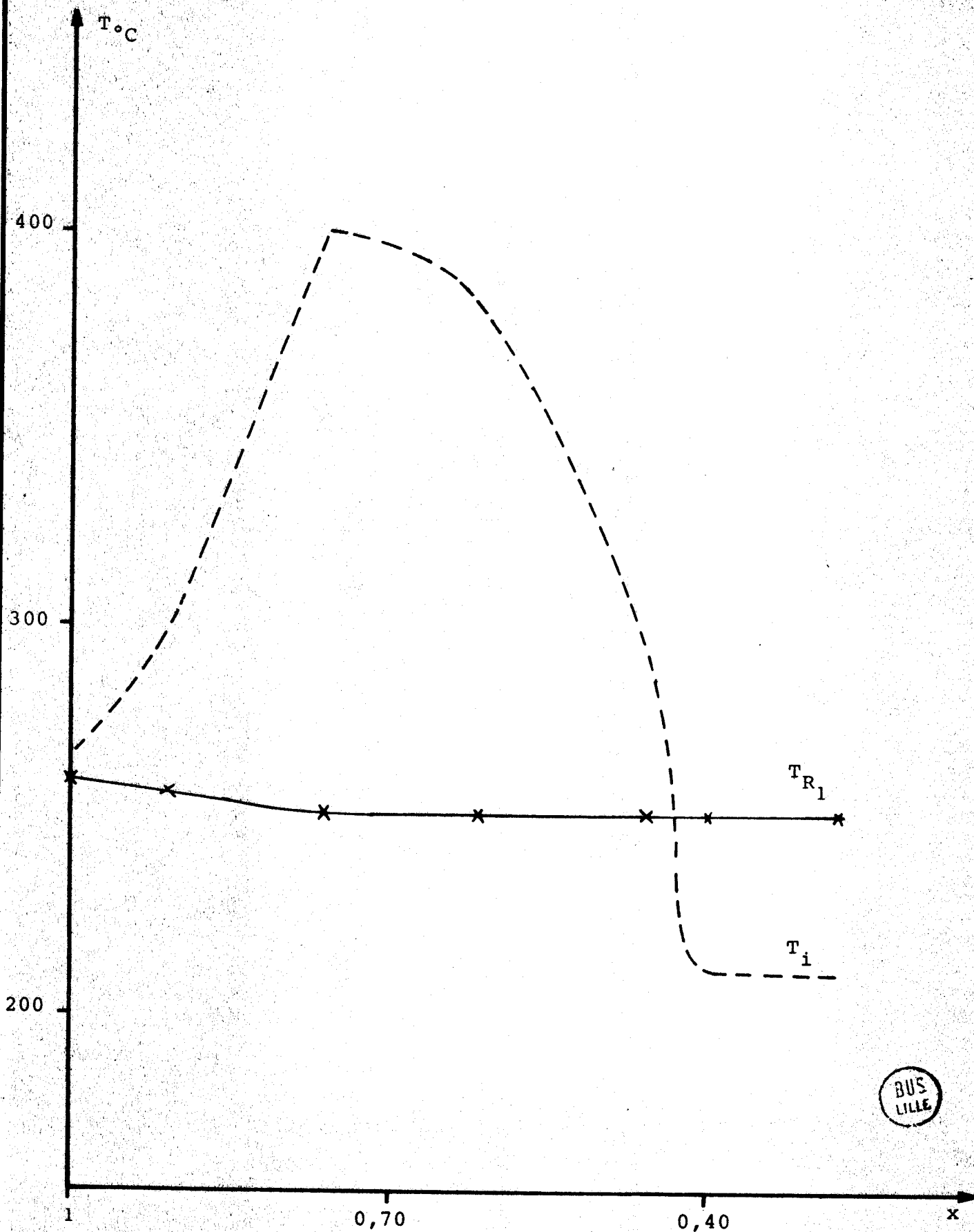
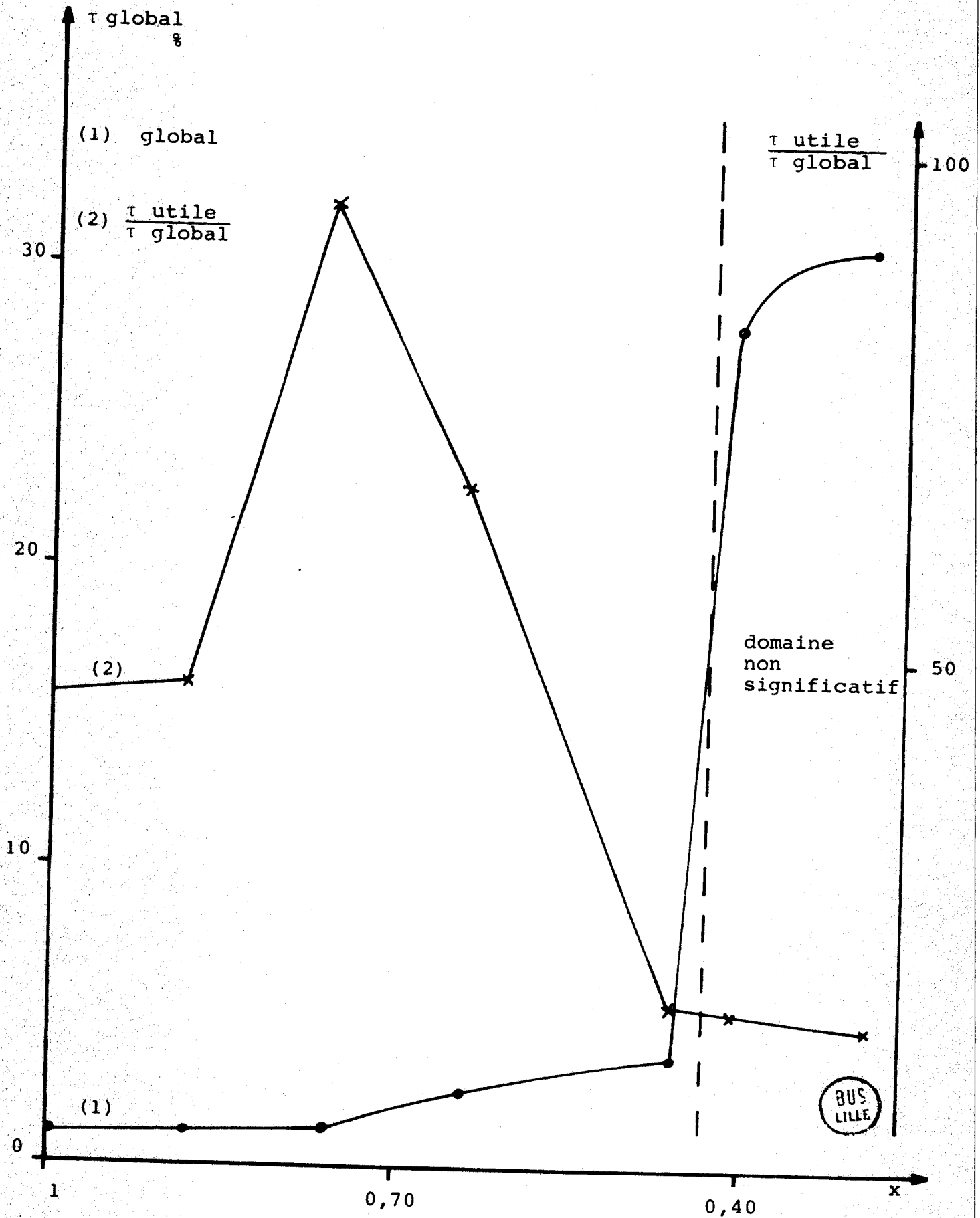


Figure 40



Echantillons	$\tau_{CO_2}$ %	S acroléine	S acétaldéhyde (unité arbitraire)	S acétone	$\tau_{utile}$ %
$Cu_{0,60}Co_{2,40}O_4$	2,25	17	2,5	1,4	1,02
$Cu_{0,72}Co_{2,28}O_4$	1,65	10	1,5	9,4	1,13

Les deux échantillons sont relativement actifs mais possèdent un "mauvais" rendement.

#### Influence de la composition du mélange réactionnel

Les propriétés des catalyseurs  $Cu_{0,24}Co_{2,76}O_4$  et  $Cu_{0,72}Co_{2,28}O_4$  sont étudiées sous des rapports de gaz réactants égaux à  $\frac{\text{pression partielle d'O}_2}{\text{pression partielle de C}_3\text{H}_6} = 0, 1/2, 1, 2, 3 \text{ et } 4$ . Le débit gazeux global reste fixé arbitrairement à 12 litres par heure. Le mélange réactionnel contient 30 % d'azote en volume, l'oxygène et le propylène constituant les 70 % restant, sauf pour le rapport  $\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}} = 0$  où  $P_{C_3H_6} = 76$  torr et  $P_{N_2} = 684$  torr. L'emploi d'un volume constant de gaz permet un temps de contact identique du mélange sur le catalyseur.

Les mesures sont effectuées pour des températures de micro-réacteur inférieures à 250°C.

#### Interaction catalyseur - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

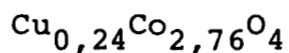
Le mélange des gaz ( $N_2, C_3H_6$ ) est introduit sur les catalyseurs à 350°C.

$Co_3O_4$  présente initialement un taux de conversion global faible (0,5 %) qui décroît rapidement en fonction du nombre d'injections. Le comportement de  $Cu_{0,24}Co_{2,76}O_4$  est similaire à celui de  $Co_3O_4$ , mais le taux global atteint (0,85 %) est constant lors des

trois premières injections, puis décroît lentement. Le taux de conversion en produits carboxylés est stable jusqu'à la 6e injection.



Les résultats sont donnés en moles de propylène oxydé sur 40 mg de catalyseur, par injection.

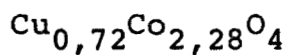


L'activité de l'échantillon présente un maximum pour le rapport  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}} = 1$  (fig. 41) alors que le rendement de la réaction pour l'oxydation ménagée, maximal à basse température, semble favorisé, au-delà de 230°C, pour des rapports  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}}$  élevés (fig. 42).

A 230°C, deux comportements sont observés (fig. 43) :

- Pour  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}}$  croissant de 1/2 à 1, on note une chute brutale de la conversion en CO<sub>2</sub>, liée à l'augmentation de la conversion en produits carboxylés

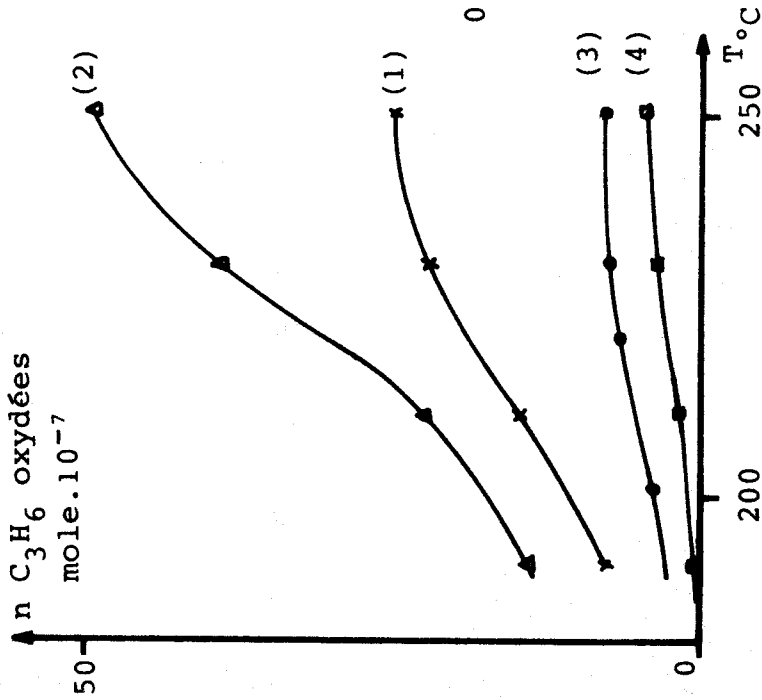
- Pour  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}}$  croissant de 1 à 4, l'activité globale décroît.



La limite supérieure du domaine "significatif" est inférieure à 250°C et dépend de la composition du mélange réactionnel (fig. 44). Le rendement décroît en fonction du rapport des pressions

partielles  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}}$  (fig. 45). Cette chute est liée à la diminution de l'activité du spinelle pour l'oxydation ménagée du propylène (fig. 46). En effet, l'activité pour l'oxydation totale reste sensiblement constante pour  $1/2 \leq \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}} \leq 2$  et augmente avec les rapports supérieurs, pour lesquels l'emballement de la réaction est déjà amorcé à 210°C.

figure 41



$$\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}} = 1/2$$

- (1) = 1
- (2) = 3
- (3) = 3
- (4) = 4



figure 42

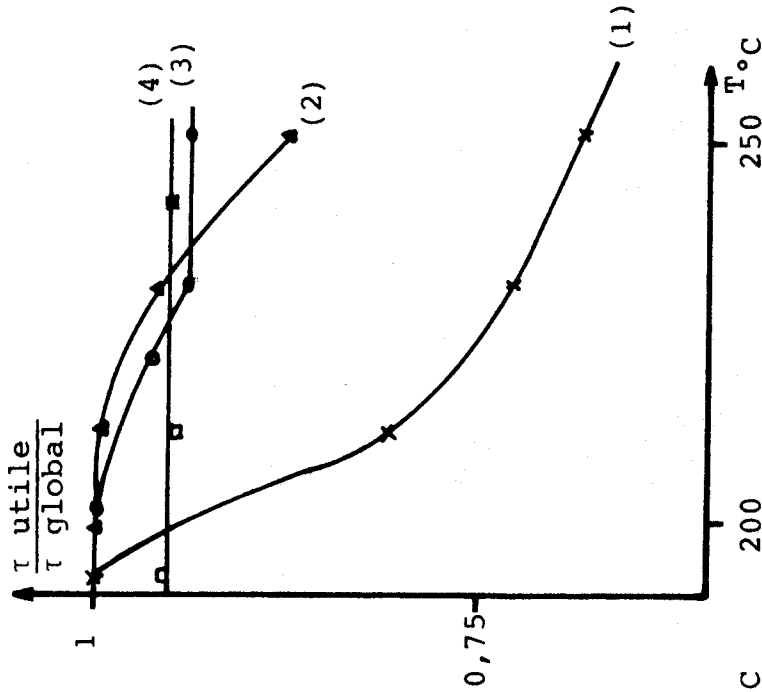
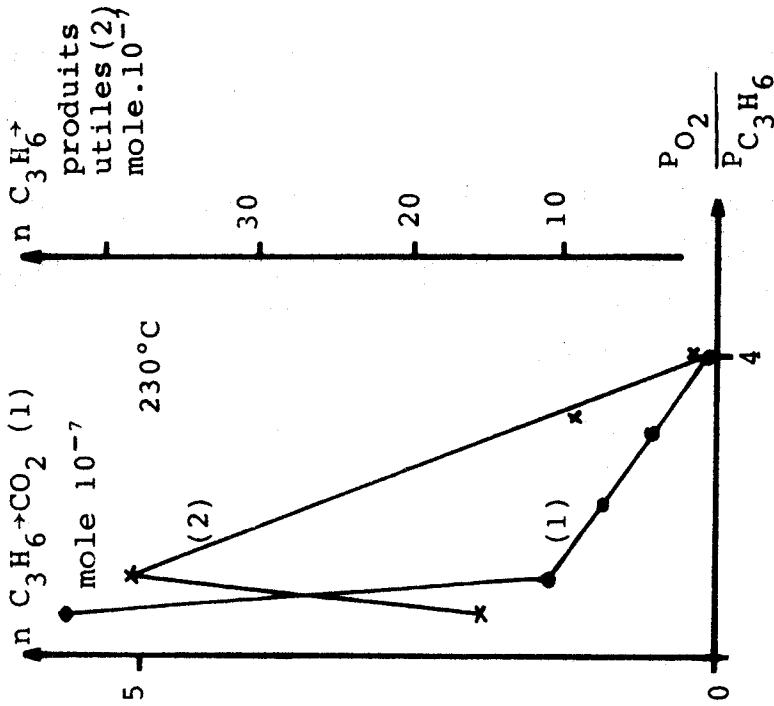


figure 43



Comportement de  $Cu_{0,24}CO_{2,76}O_4$



Figure 44

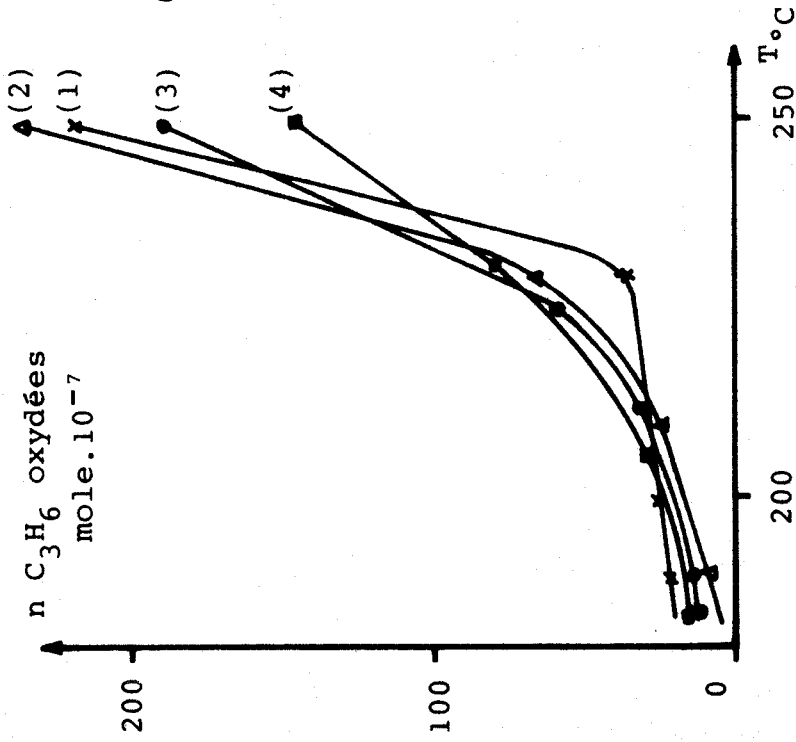


Figure 45

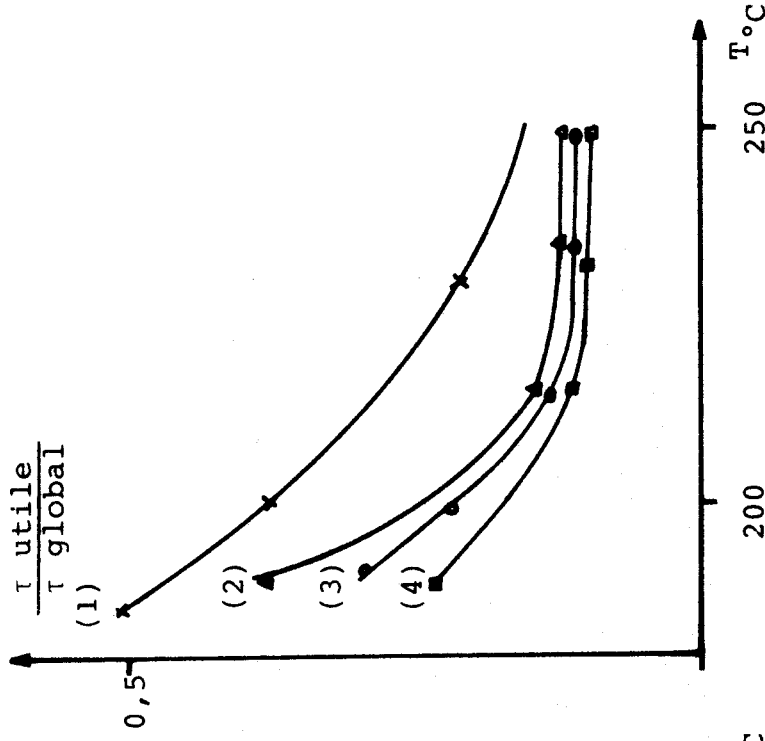
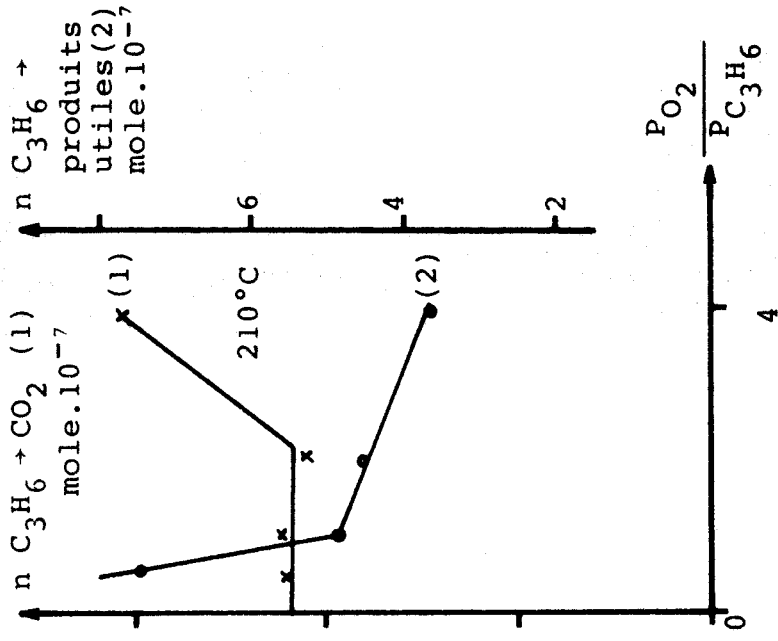


Figure 46



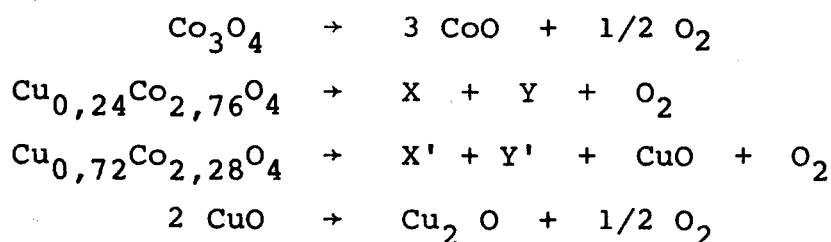
Comportement de  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$





#### I-4) Discussion et conclusion

La réaction thermique en phase homogène n'intervient pas dans le domaine d'étude du comportement des spinelles. L'allure des courbes  $\tau = f(T)$  implique l'existence d'un phénomène diffusionnel. Selon FRANK KAMEMETSKY, ceci conduit à une augmentation de température à la périphérie des grains de catalyseur qui entraîne une dégradation irréversible de la surface :



avec X et X' : phase de type spinelle dont la teneur en cuivre est inférieure à celle du composé de départ

Y et Y' : phase protoxyde  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{3+x}\text{O}_4$

L'augmentation de la température provoque d'autre part :

- une réaction des gaz réactants en phase homogène
- une désactivation des catalyseurs due, soit à un empoisonnement de surface des spécimens, soit à la formation d'une phase réduite peu "active".

L'étude gravimétrique, liée à l'analyse des taux de conversion en fonction de la température, permet de définir le domaine "significatif". Dans cette zone, les spinelles ne sont ni dégradés, ni désactivés par les produits de la réaction.

La zone "diffusionnelle" n'est pas mise en évidence pour le monoxyde de cuivre (II). L'activité de l'oxyde semble liée à sa réduction par le mélange réactionnel : la présence des ions  $\text{Cu}^+$  serait responsable de la sélectivité dans l'oxydation du propylène.

On distingue deux types de comportements des composés

$\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  selon les valeurs de x :

- pour  $x \geq 0,70$ , l'activité globale est constante et égale à celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

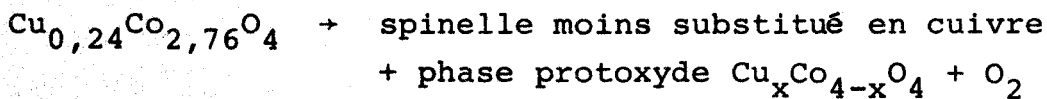
- pour  $x < 0,70$ , l'activité globale croît avec la substitution.

Les composés  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,36}\text{Co}_{2,64}\text{O}_4$  possèdent cependant des taux en  $\text{CO}_2$  inférieurs à ceux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et des sélectivités optimales dans la série ( $1 \geq x \geq 0,28$ ). Ces oxydes présentent un minimum d'oxygènes non stoechiométriques.

Deux hypothèses sont émises :

(a) selon HABER (45), la sélectivité est inversement proportionnelle au nombre des oxygènes fixés à la surface du catalyseur "neuf". Les oxydes considérés présentent bien un minimum d'oxygènes non stoechiométriques liés, dans la série, à des sélectivités optimales

(b) Selon J.E. GERMAIN (41), S.M. INAMI (46) et R.D. BACH (47) les cations  $\text{Cu}^+$  de surface sont responsables de la sélectivité. L'état initial des catalyseurs favoriserait éventuellement la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  de surface. Une sélectivité maximale est effectivement notée pour les mélanges gazeux les plus riches en propylène. Néanmoins le mélange de rapport  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}}$  : 1/2 provoque la chute brutale de la sélectivité de  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  ; le phénomène est attribuable à la dégradation du catalyseur en surface selon :



Nous n'avons jamais enregistré ce comportement pour le catalyseur  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$ .

Dans la seconde série de catalyseurs ( $x < 0,70$ ), le nombre des oxygènes fixés en surface croît avec le taux en cuivre. Apparemment, pour ces échantillons, les oxygènes sont responsables de la chute de sélectivité, associée à la diminution du "rendement". Nous avons alors démontré, pour  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$ , que l'enrichissement du mélange réactionnel en oxygène correspond bien à une perte de "rendement".

La réduction et la réoxydation du catalyseur, selon un schéma de type MARS et VAN KREVELEN, s'effectue donc préférentiellement au niveau des oxygènes de surface.

Pour tous les catalyseurs testés, les oxygènes du réseau semblent ne jouer aucun rôle en accord avec l'analyse de J.E. GERMAIN (41) pour l'interaction catalyseur -  $C_3H_6$  concernant la réaction d'oxydation totale.

L'étude ne permet pas de déterminer le rôle des ions  $Co^{3+}$  dans les différents sites. L'hypothèse d'une activité liée à des défauts de type lacunaire, ne peut être retenue car elle implique selon K. AYKAN (57) une sélectivité importante jointe à une activité élevée.

En conclusion,  $Co_3O_4$  et les composés  $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$  sont des catalyseurs d'oxydation totale. Seuls les composés très voisins de  $Cu_{0,24}Co_{2,76}O_4$  répondent à la définition des catalyseurs sélectifs (41), à savoir : présenter pour une activité faible une sélectivité élevée, alliée à un bon "rendement".

Le rôle des cations dans les divers sites cristallins n'a pu être mis en évidence. Les oxygènes de surface et éventuellement des cations  $Cu^+$ , participent à la réaction catalytique.

## II.- RECHERCHE DU MECANISME REACTIONNEL

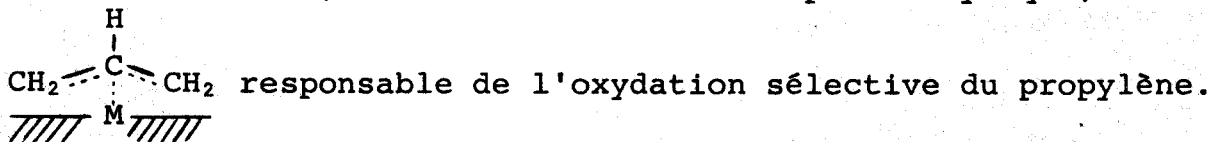
L'examen du rôle joué par les solides constitue la première étape dans la recherche du mécanisme réactionnel. La suite de l'étude concerne les interactions de surface réactifs-catalyseur. Elle a été entreprise par spectroscopie infrarouge qui permet, en particulier, de mettre en évidence les espèces chimisorbées.

### II-1) Rappels bibliographiques

- oxydation ménagée du propylène

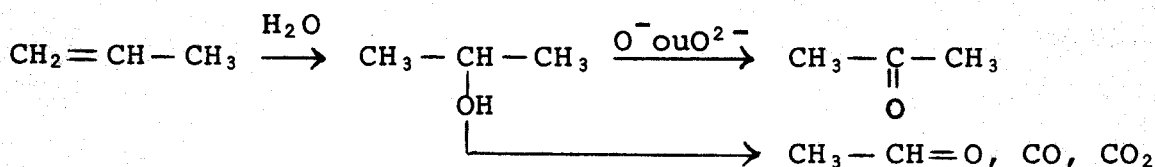
J.E. GERMAIN (41) propose un mécanisme d'oxydation "rateau" par des espèces oxydées fixées au catalyseur qui subissent ultérieurement

soit une désorption, soit une oxydation plus poussée. En accord avec O.V. KRYLOV (58), l'auteur définit une espèce allylique, notée I,

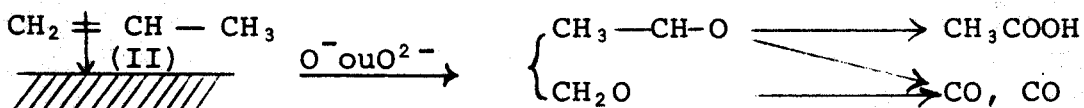


Trois mécanismes de formation des produits d'oxydation ménagée des oléfines sont avancés par S. TAN (59). Les réactions ont lieu indépendamment les unes des autres :

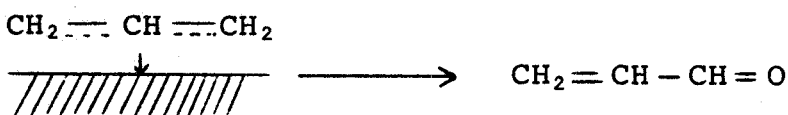
(a) obtention de l'acétone par un intermédiaire alcoolique



(b) obtention de l'acétaldéhyde, l'oléfine est adsorbée sous forme d'un complexe  $\pi$ , noté II, sans délocalisation de la double liaison qui cède ses électrons à la surface de l'oxyde

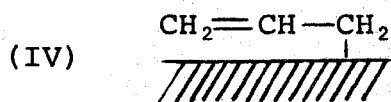
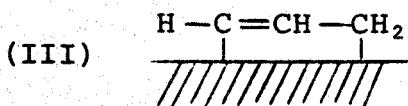


(c) le complexe allylique participe uniquement à l'oxydation du propylène en acroléine



L'auteur signale que l'oxydation ménagée enacétone se produit sur des sites acides obtenus par combinaison de deux oxydes, par exemple :  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$ .

T.Z. TABASARANSKAYA (60) propose pour l'adsorption du propylène à la surface de MgO et NiO, les complexes catalyseur- $\text{C}_3\text{H}_6$  de types III et IV :



Les espèces III et IV provoquent une diminution de fréquence des maximums d'absorption attribuables aux vibrations de la double liaison (de 1660 à 1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

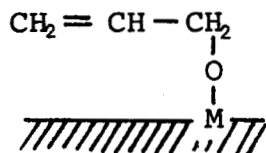
L'espèce de type IV est signalée par J. HABER (45) comme intermédiaire d'oxydation du propylène sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Selon A.L. DEND (61), le complexe allylique de type I est caractérisé par un maximum à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Les espèces II, faiblement chimisorbées par l'intermédiaire de la liaison  $\pi$ , absorbent dans le domaine 1610-1625  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques disparaissent à des températures supérieures à 250°C. Les espèces allyliques, par contre, sont stables jusque 600°C.

- oxydation totale du propylène

J. HABER (45) classe  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans les catalyseurs d'oxydation totale et mentionne l'espèce de type IV comme intermédiaire de

réaction :



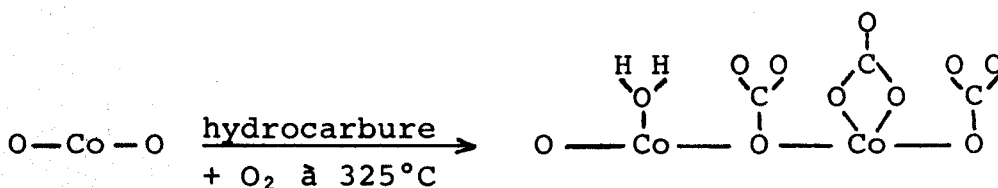
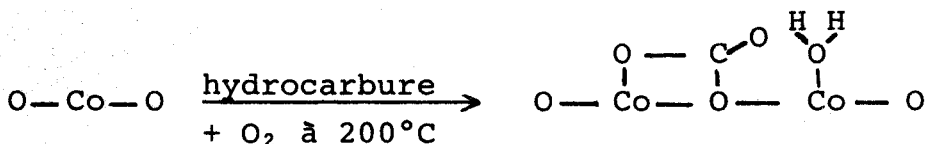
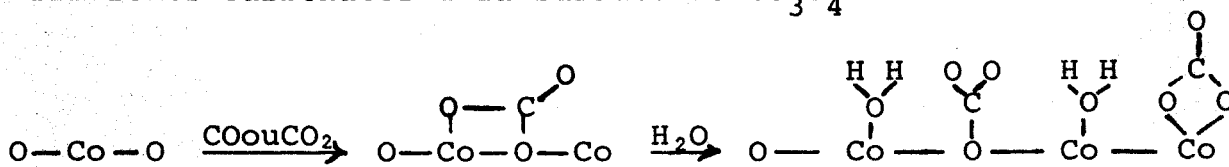
Il est évident que la désorption entraîne la production d'acroléine et la rupture de la double liaison la formation de produits monocarbonés liés à l'oxyde.

Dans la littérature, la formation de groupements carbonates est considérée comme une étape intermédiaire de l'oxydation totale des éthyléniques. W. HERTL (62) répertorie les espèces :



Le complexe bidentate, formé à partir du monodentate, provient d'une affinité de la surface du catalyseur pour l'oxygène. Les groupements carbonyles  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$  et la forme adsorbée de  $\text{CO}_2$  sont également cités par l'auteur.

A.J. GOODSEL (63) propose des schémas de formation de différents carbonates à la surface de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  :



$\text{O}-\text{Co}-\text{O}$  : surface hypothétique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

A l'aide de tous ces travaux, nous avons recensé les produits d'oxydation du propylène dans le tableau 6. Dans les tableaux 7 et 8, sont rassemblées les diverses espèces susceptibles d'être présentes sur catalyseurs  $\text{CuO}$  (tableau 7),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (tableau 8) et  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  (tableau 7 et 8).

Pour tous les produits ou espèces, nous avons fait figurer les fréquences I.R. caractéristiques (64).

## II-2) Techniques expérimentales

L'appareil est constitué d'un spectromètre PERKIN ELMER 21 à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de  $4000$  à  $700 \text{ cm}^{-1}$  et d'une cellule réalisée au laboratoire (65) (fig. 47).

Les conditions expérimentales ont déjà fait l'objet de descriptions (66). L'étude est effectuée en isotherme à  $200^\circ\text{C}$ , température où les phénomènes diffusionnels et thermiques en phase homogène sont négligeables. Les spectres sont tracés, soit directement à  $200^\circ\text{C}$ , soit à  $20^\circ\text{C}$  après trempe du système.

Tableau 6

Produits d'oxydation	Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) I.R.
OH	3710-3790
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$ groupement OH	2500-2700
CO <sub>2</sub>	2390-2410
Co	2200
Ethylène carbonate	1880-1910
Esters	1790-1870
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{O} \\ \text{R}'-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C}=\text{O}$ groupement de C=O	1740-1790
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C}=\text{O}$ "	1735-1740
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C}=\text{O}$ "	1725-1735
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C}=\text{O}$ "	1705-1710
cétones et aldéhydes non saturées ) acroléine )	1680-1700
H <sub>2</sub> O	1600-1640
$\begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$	( 1565-1560 ( ( 1490-1500
CH <sub>2</sub> =CH-R double liaison	965 - 970
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{O} \\ \text{R}'-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C}=\text{O}$	775 - 810



Tableau 7

Espèces liées au cuivre et à CuO	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> adsorbé	2390-2410
Cu-O≡C≡O	2300-2360
Cu-C≡O	2080-2175
Cu-C(=O) <sub>2</sub>	1555
Cu---O≡C(=O) <sub>2</sub>	( 1520-1530 ( 1325-1350 ( 1040-1050
carbonates non coordonnés	( 1400-1410 ( 740 - 745

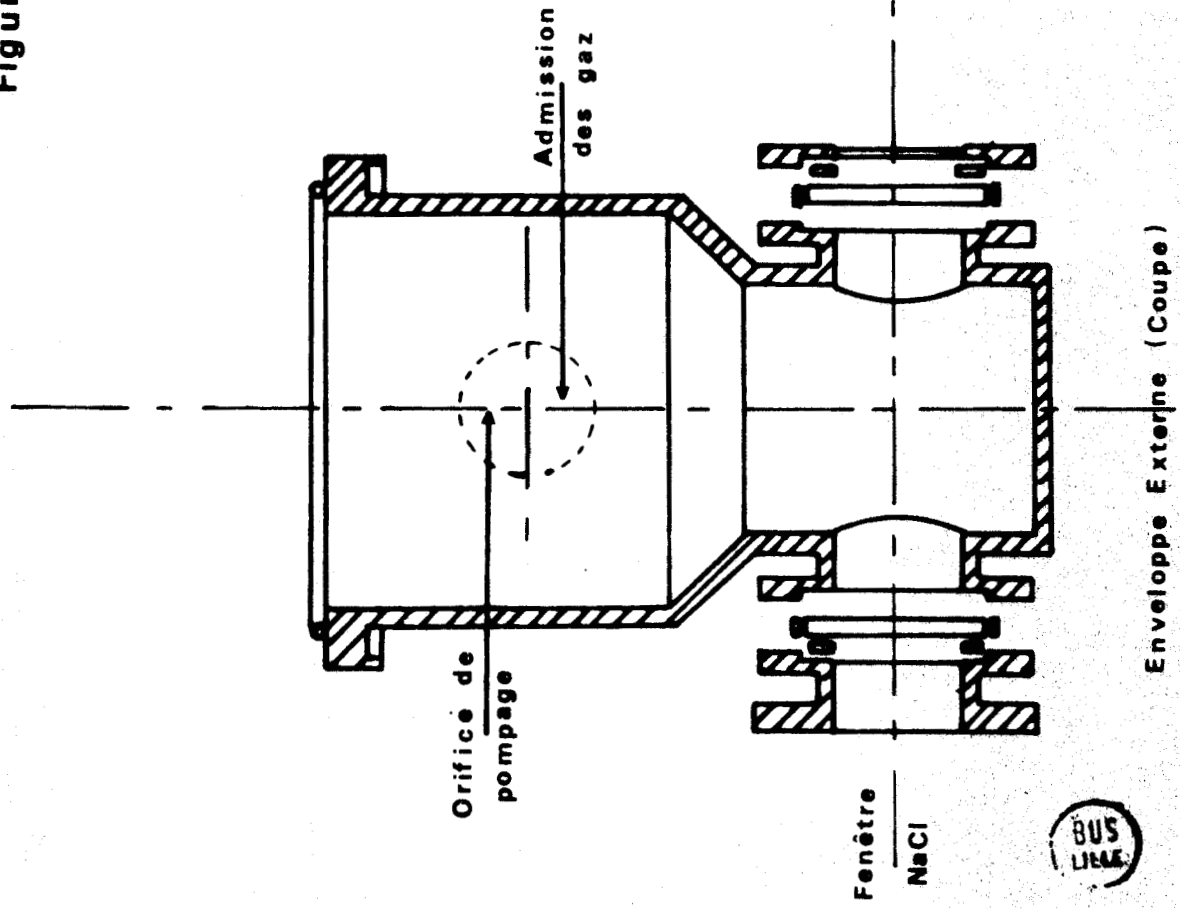
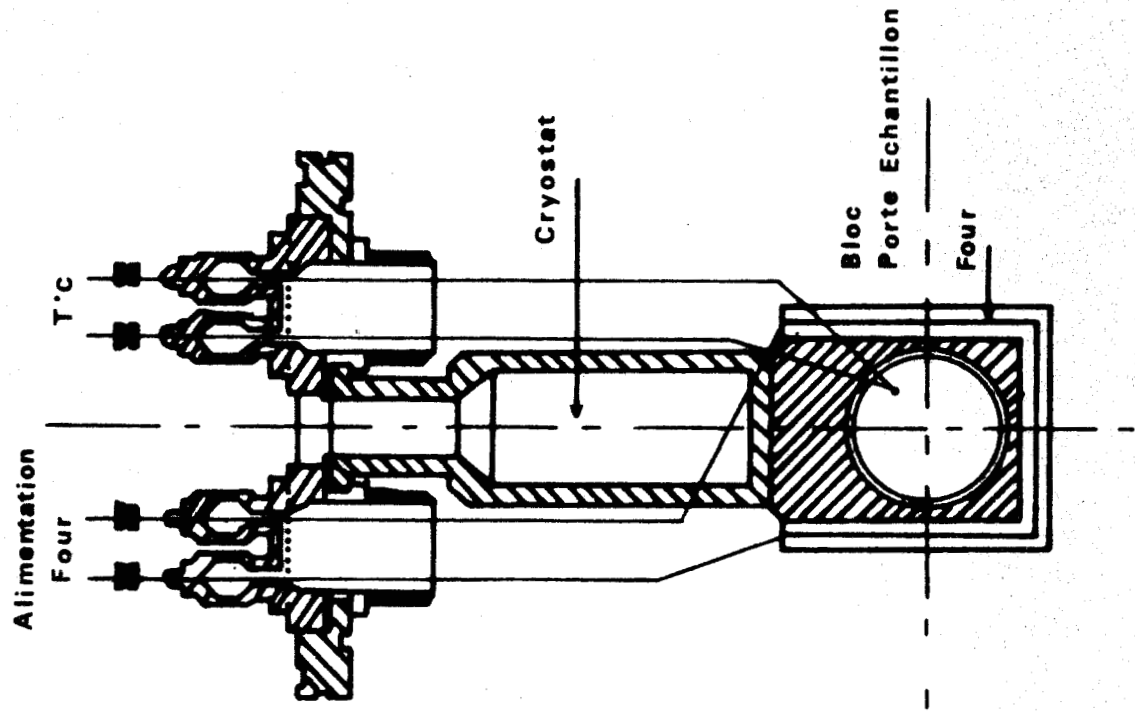
Tableau 8

Espèces liées au cobalt	Fréquence
OH	3580-3680
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : vibration CH et CH	3300-3340
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : vibration CH	3200-3250
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1600-1700
CO <sub>2</sub> adsorbé	2320-2370
CO---O≡C≡O	2130-2310
Co-C≡O	2030-2080
Co-O-C(=O) <sub>2</sub>	( 1590-1630 ( 1285-1280 ( 1020-1050 ( 835 ( 745 - 760
Co---O≡C(=O) <sub>2</sub>	( 1540-1550 ( 1340-1350 ( 1020-1050 ( 810 - 820 ( 745 - 760
carbonates non coordonnés	( 1410-1170 ( 1150-1170 ( 835

BUS  
LILLE



Figure 47



CELLULE INFRAROUGE

Quatre échantillons :  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$ , sont examinés.

### II-3) Résultats expérimentaux

#### Partenaires de la réaction

Les spectres I.R. des spinelles et de  $\text{CuO}$ , reportés sur la figure 12, ne présentent pas de bande d'absorption dans la gamme spectrale considérée.

Dans ce domaine, quatre zones caractérisent l'hydrocarbure :

- de  $850$  à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  : les maximums à  $1040$ ,  $980$  et  $915 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation de la liaison hors du plan. Le massif disparaît partiellement à  $200^\circ\text{C}$ , mais les maximums restent cependant nettement marqués

- de  $1350$  à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation du groupe  $\text{CH}_2$  voisin de la double liaison

- de  $1600$  à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  : vibration de valence de la double liaison

- de  $2950$  à  $3300 \text{ cm}^{-1}$  : les maximums à  $2960$  et  $3100 \text{ cm}^{-1}$  sont relatifs aux vibrations de la liaison covalente des groupements  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}$ .

Le domaine d'absorption  $1750-1950 \text{ cm}^{-1}$ , peu intense, n'est observé qu'à température ambiante.

#### Interaction $\text{CuO}$ - gaz partenaires

##### a) $\text{CuO}$ - $\text{C}_3\text{H}_6$

Le spectre du propylène reste inchangé. Aucun des produits d'oxydation n'est caractérisé, aucune espèce "propylène chimisorbée" n'est mise en évidence après mise sous vide de l'enceinte.

##### b) $\text{CuO}$ - ( $\text{C}_3\text{H}_6$ + $\text{O}_2$ )

Les vibrations caractéristiques des produits de la réaction non liés au catalyseur sont rassemblées dans le tableau 9. Nous n'avons pas fait figurer les bandes relatives au propylène gaz.

Tableau 9

Produits non liés	Fréquences observées (cm <sup>-1</sup> )
OH	3670-3770
CO <sub>2</sub>	2380-2420
CO	2190-2220
esters	1825-1870 (maxima à 1825 et 1865)
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{O} \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$	1765-1770
CH <sub>3</sub> -CH=O	1720-1735
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	1675-1685
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	

Les espèces liées au monoxyde et observées à 200°C, sont répertoriées dans le tableau 10. La mise sous vide de l'enceinte entraîne la disparition totale des bandes d'absorption des produits et des espèces observés.

c) CuO - séquence C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - O<sub>2</sub>

Après traitement à 250°C, CO<sub>2</sub> est observé sous les deux formes : gaz et adsorbé.

d) CuO - séquence O<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

On ne note pas la présence d'un produit peroxydé.

Interaction Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - gaz partenaires

Le tableau 11 rassemble les espèces liées à l'oxyde selon le processus opératoire adopté.

Tableau 10

"Espèces" liées à CuO

Espèces Processus opérateur	CO <sub>2</sub> gaz	CO <sub>2</sub> adsorbé	Cu---O=C=O	Cu-C≡O	Cu-C $\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$	Cu-O=C $\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$	carbonate non coordonné
Interaction CuO-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> à 200°C	0	0	0	0	0	0	0
Interaction CuO-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> à 200°C mise sous vide traitement par O <sub>2</sub> à 200°C	0	0	0	0	0	0	0
Interaction CuO-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> à 200°C traitement par O <sub>2</sub> à 250°C	f	f	0	0	0	0	0

0 : absorption nulle  
 f : faible  
 m : moyenne  
 F : forte



Tableau 10 (suite)

Processus opératoire \ Espèces	CO <sub>2</sub> gaz	CO <sub>2</sub> adsorbé	Cu---O≡C≡O	Cu-C≡O	Cu-C $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	Cu---O=C $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	carbonate coordonné non coordonné
Interaction CuO-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -O <sub>2</sub> ) à 200°C	F	m	f	f	f	f	f
Interaction CuO-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -O <sub>2</sub> ) à 200 °C mise sous vide à 200°C	0	0	0	0	0	0	0
Interaction CuO-O <sub>2</sub> à 200°C mise sous vide Introduction de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> à 200°C	0	0	0	0	0	0	0



Tableau 11

"Espèces" liées à  $\text{Co}_3\text{O}_4$

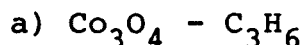
Processus opératoire \ Espèces	$\text{Co}-\text{OH}$ $\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6$ ( $\text{CH}_2$ , $-\text{CH}=\text{}$ ) 2	$\text{C}_3\text{H}_6$ ( $\text{CH}_3$ ) 3	$\text{C}_3\text{H}_6$ ( $\text{C}=\text{C}$ )	$\text{CO}_2$ gaz	$\text{CO}_2$ adsorbé	$\text{Co}\cdots\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{Co}-\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{Co}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}=\text{O}$	$\text{Co}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}\equiv\text{O}$
Interaction $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{C}_3\text{H}_6$ à 200°C		F	F	F	m	m	m	f	f	f
Interaction $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{C}_3\text{H}_6$ à 200°C mise sous vide		m		m						
Interaction $\text{Co}_3\text{O}_4-(\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2)$ à 200°C $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}} < 2$	f	F	F	F	F	m	f	f	F	m



Tableau 11 (suite)

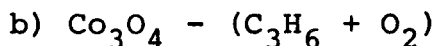
Processus opératoires \ Espèces	Co   OH H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (CH <sub>2</sub> , -CH=)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> )	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (C=C)	CO <sub>2</sub> gaz	CO <sub>2</sub> adsorbé	Co---O≡C≡O	Co-C≡O	Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C=O	Co-O≡C≡O
Interaction Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> ) à 200°C mise sous vide	f	m		m						
Interaction Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> ) à 200°C $\frac{P_{O_2}}{P_{C_3H_6}} > 2$	f	F	F	F	F	m	f		F	m
Interaction Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> à 200°C mise sous vide traitemant sous C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> à 200°C		F	F	F	m	m	m	f	f	f
Interaction Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> à 200°C mise sous vide traitement sous C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> à 200°C		f		f	m	f	f			





On observe les bandes attribuables aux liaisons OH non liées au solide et les maximums d'absorption caractéristiques d'esters et du groupement  $\text{C}=\text{O}$  de l'acétaldéhyde et l'acroléine.

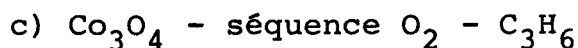
Après mise sous vide de l'enceinte, seules les bandes du propylène sont enregistrées. La fréquence de vibration de la liaison covalente est augmentée.



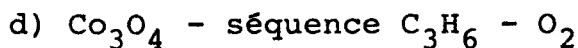
On observe les vibrations caractéristiques des  $\text{CO}_2$  gaz,  $\text{CO}$  gaz,  $\text{H}_2\text{O}$ , acétaldéhyde, produits carboxylés non saturés, esters, carbonates organiques et carbonates non coordonnés.

$\text{CO}$  et  $\text{Co}-\text{C}\equiv\text{O}$  sont présents uniquement pour les rapports  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}} \ll 2$ .

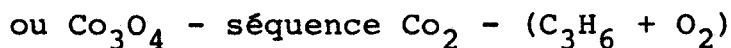
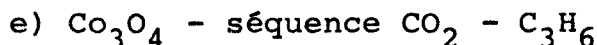
La mise sous vide de la cellule entraîne la disparition de toutes les espèces oxygénées.



Les espèces mises en évidence correspondent à celles provenant de l'interaction  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{C}_3\text{H}_6$ .



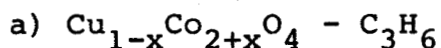
Un traitement oxydant (500 torr d'oxygène à  $300^\circ\text{C}$ ) est nécessaire pour faire disparaître les bandes relatives à l'hydrocarbure.



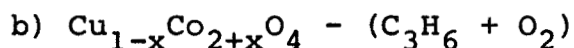
Les phénomènes préalablement observés ne sont pas modifiés. Les carbonates non coordonnés se forment par action de  $\text{CO}_2$  gaz sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Interaction  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  - gaz partenaires



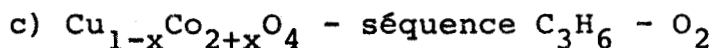
Les produits et espèces mis en évidence sont identiques à ceux obtenus avec  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les études sous faible pression de propylène n'ont jamais permis d'enregistrer un déplacement des maximums d'absorption attribués aux liaisons C-H.



En plus des produits et espèces observés avec  $\text{CuO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans ce type de séquences, nous remarquons le maximum dû au formaldéhyde (maximum à  $1735-1740 \text{ cm}^{-1}$ ) et les maximums des groupements formiates (à  $1580-1595 \text{ cm}^{-1}$  et  $1375-1380 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les espèces monodentates et carbonates non coordonnés sont présentes avec  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$ . Par contre, les carbonates du type bidentates n'apparaissent pas avec le deuxième catalyseur.

Après mise sous vide de l'enceinte, seul le spectre initial du catalyseur est observable.



La mise sous vide de la cellule, après traitement sous propylène, entraîne la disparition des bandes caractéristiques de l'hydrocarbure. L'admission d'oxygène provoque l'apparition des maximums d'absorption de  $\text{CO}_2$  gaz et  $\text{CO}_2$  absorbé. Les intensités des pics restent cependant faibles par rapport à celles observées avec  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , lors de cette séquence.

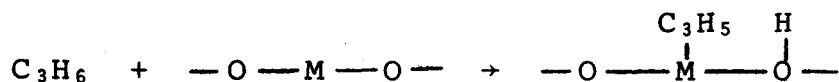
II-4) Discussion et conclusion

a) chimisorption du propylène

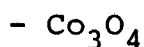
Les séquences  $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{O}_2$  mettent en évidence l'absorption du propylène sur les divers catalyseurs, mais en quantité plus importante sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que sur  $\text{CuO}$  et sur les tétr oxydes mixtes. Cette étape paraît prépondérante. L'introduction d'oxygène dans le réacteur entraîne ensuite l'apparition des espèces oxydées.

La technique utilisée ne permet pas de caractériser l'espèce présente sur CuO. La quantité du gaz réactant est apparemment très faible.

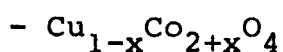
Les vibrations des groupements hydroxyles liés aux cations ne sont pas observables après la chimisorption de l'hydrocarbure. Cependant divers auteurs (60) (61) proposent un schéma de formation d'un complexe allylique sur les oxydes des métaux de transition



en précisant que les OH ne sont pas caractérisés par une bande d'absorption dans la gamme de fréquences habituelle, mais à  $680 \text{ cm}^{-1}$ .



L'absorption caractéristique du complexe de type I à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  n'a jamais été observée. Le déplacement des bandes de vibration des liaisons C-H du propylène vers des fréquences plus élevées peut correspondre à la disparition du groupement méthyl au profit d'un groupement  $\text{CH}_2$  vinylique terminal. L'hypothèse de la chimisorption du propylène sous la forme d'espèces allyliques, en accord avec la présence des  $\text{CH}_2$  vinyliques à  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , peut être retenue.



Le spectre du propylène ne subit pas de modification. Nous proposons un complexe de type II dont la stabilité est inférieure à celle des espèces allyliques.

b) espèces oxydées monocarbonées intermédiaires

Sous propylène seul, la présence de l'espèce  $\text{M---O}^{\ominus}=\text{C}=\text{O}$  sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$ , est observée respectivement dès  $180$ ,  $160$  et  $140^\circ\text{C}$ . Ce phénomène est en accord avec la réductibilité des oxydes. Le rôle de l'oxygène du catalyseur est prouvé, mais la technique ne permet pas de préciser sa forme ( $\text{O}^{2-}$  du réseau,  $\text{O}^{2-}$  de surface,  $\text{O}^-$  de surface,  $\text{O}_2$  fixé en surface).

La formation du  $\text{CO}_2$  gaz et du  $\text{CO}_2$  faiblement adsorbé s'effectue au détriment de cette espèce  $\text{M---O}^{\ominus}=\text{C}=\text{O}$ .

Les carbonates mono et bidentates sont mis en évidence. Par contre, l'interaction catalyseur - CO<sub>2</sub> ne conduit pas à ces espèces, nous pouvons donc les considérer comme les intermédiaires de la réaction d'oxydation totale. L'existence de tels groupements implique la participation de l'oxygène du solide (62) (67) (68).

L'espèce  $M-O-C(=O)_2$  est observée avec les quatre catalyseurs mais le bidentate  $M-O-C(=O)-O-C(=O)-O$  apparaît uniquement avec les catalyseurs d'oxydation totale.

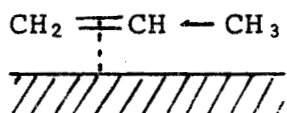
L'espèce bidentate joue un rôle prépondérant dans l'oxydation du propylène en CO<sub>2</sub>.

c) mécanisme réactionnel.

Nous proposons un mécanisme réactionnel en trois étapes :

(1) Adsorption du propylène

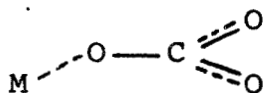
- sous la forme allylique, vraisemblablement du type I sur Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- sous la forme schématisée :



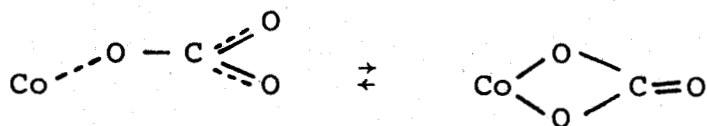
avec réduction simultanée du catalyseur Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub>.

(2) Formation de produits carboxylés avec intervention de l'oxygène de surface des oxydes.

- sans rupture de la chaîne carbonée : formation d'acroléine
- avec rupture de la chaîne carbonée : formation d'acétaldéhyde, de formiate et du composé intermédiaire monocarboné :

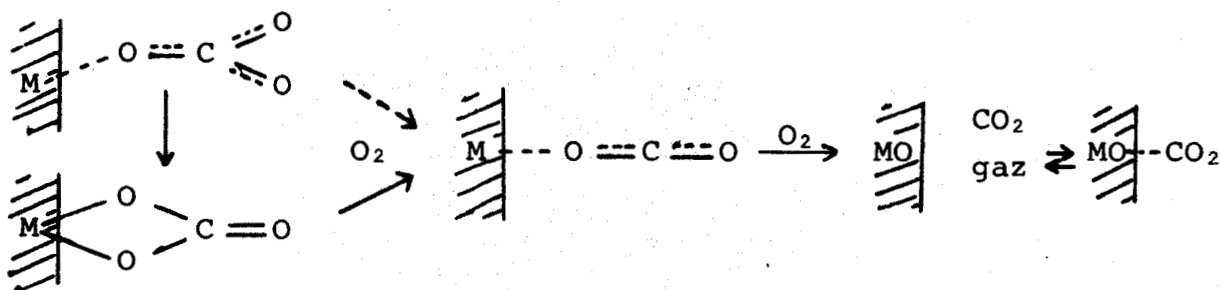


Cette espèce monodentate se transforme en carbonate bidentate sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$  :



Il semble que la vitesse de désorption de cette espèce soit rapide, ce qui explique les propriétés catalytiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$ .

(3) Destruction des intermédiaires par l'oxygène de la phase gaz et réoxydation du spinelle :



RESUME ET CONCLUSIONS

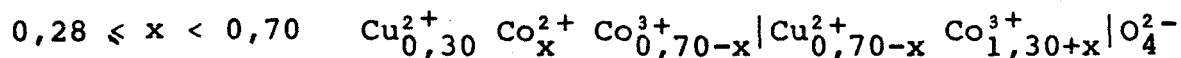
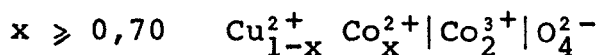
Le présent travail a pour but, d'une part de définir les caractéristiques physicochimiques des composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ , d'autre part, de déterminer leurs activités catalytiques dans la réaction d'oxydation du propylène, afin de tenter une corrélation entre ces deux types de propriétés.

Les échantillons sont synthétisés par calcination à  $450^\circ\text{C}$ , sous oxygène, des oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CuO}$ . Dans ces conditions opératoires, une limite de substitution est observée pour  $x = 0,28$ .

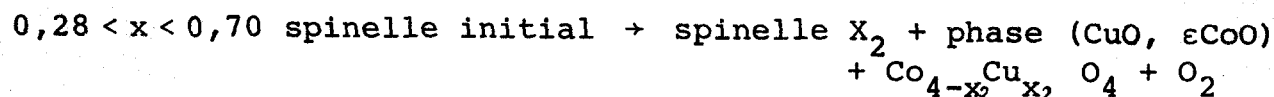
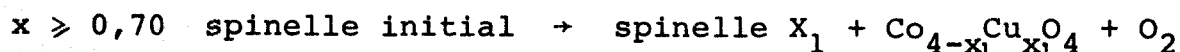
Après détermination de la composition, l'homogénéité des spécimens est vérifiée à l'aide d'une méthode couplant microsonde et microscope électronique.

Les spectres RAMAN des divers oxydes mettent en évidence la répartition désordonnée des cations dans le site A. La spectroscopie I.R. montre que la substitution du  $\text{Co}^{2+}$  par le  $\text{Cu}^{2+}$  s'effectue en site A jusqu'à l'occupation de 30 % du site, puis en site B.

L'étude magnétique confirme cette évolution de la substitution en fonction de  $x$ . En admettant la présence de lacunes peu nombreuses en site A, les formulations suivantes permettent l'accord entre moments théoriques et expérimentaux :



La stabilité thermique des oxydes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  croît avec :  
L'établissement du diagramme  $\text{CuO-CoO-Co}_3\text{O}_4 - \text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  nous a permis de proposer les réactions de dégradation thermique correspondant à chaque série :



La teneur en cuivre de la phase spinelle X est inférieure à celle du spinelle initial.

La texture des échantillons ( $x \neq 1$ ) n'a pu être déterminée vu leur dégradation sous vide à la température de dégazage.

L'étude au microréacteur pulsé chromatographique montre :

- une diminution monotone de l'activité entre  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$

- une augmentation de l'activité entre  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{0,72}\text{Co}_{2,28}\text{O}_4$ .

Seuls les échantillons proches de  $\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_{2,76}\text{O}_4$  présentent les critères des "catalyseurs sélectifs". Le rôle des oxygènes non stoechiométriques est bien mis en évidence, mais celui des cations métalliques ne peut être défini.

De même, l'étude des interactions catalyseurs-gaz partenaire ne permet pas d'attribuer de rôle aux cations, cependant le mécanisme est précisé:

- adsorption du propylène sur les catalyseurs, sous la forme, soit d'un complexe allylique sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , soit d'une espèce peu stable sur les oxydes mixtes, avec réduction des catalyseurs

- formation de produits carboxylés, par intervention de l'oxygène des catalyseurs, avec ou sans rupture de la chaîne carbonée

La formation des espèces  $\text{M} \cdots \text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$  et  $\text{M} < \text{O} \rightleftharpoons \text{C} = \text{O}$  est mise en évidence, le bidentate joue un rôle prépondérant dans la réaction d'oxydation totale

- destruction des espèces intermédiaires et réoxydation du catalyseur par l'oxygène de la phase gaz.

En conclusion, des corrélations du type :

activité - nature du cation dans un site donné

activité - stabilité thermique

sélectivité - teneur en cuivre

n'ont pu être établies pour les catalyseurs  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  dans la réaction test d'oxydation du propylène.

Il semble donc impossible actuellement de généraliser les conclusions des diverses études menées sur des catalyseurs précis.

Néanmoins le présent travail a montré la participation, lors de l'acte catalytique, d'espèces de surface mettant en jeu les oxygènes du catalyseur. Il apparaît intéressant de s'attacher tout particulièrement à la définition de l'origine de l'oxygène libéré par le solide, notamment par des études gravimétriques associées à des mesures de conductivité électrique des catalyseurs "au travail".



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - V.S. HOLGERSSON et A. KARLSSON, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 183, 1928, p. 384-394.
- 2 - T.V. ANDRUSHKEVICH, G.K. BORESKOV, T.V. POPOWSKI, L.M. PLYASOVA, L.G. KARACHIEV et A.A. OSPAN'KOVICH, *Kinet. Katal*, 9 (6) 1968, p. 1244-1252.
- 3 - I. RASINES, *J. App. Cristallogr.*, 6, 1972, p. 11-13.
- 4 - J. ROBIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 1079-1084.
- 5 - C. HORN, *Amer. Chem. J.*, 1908, p. 37-77.
- 6 - FOMIN et SIN'KOVSKI, *Z. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 2316.
- 7 - J.J. LINGUANE, *Anal. Chim. Acta.*, 30, 1964, p. 319.
- 8 - F.V.S. TOERIENS, *Analyst.*, 84, 1959, p. 565.
- 9 - G. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *la thermochimie en métallurgie*, 1964, Gauthiers Villars ed.
- 10 - DAVID, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 719.
- 11 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, *Congrès de Chimie Physique pure et appliquée*, BUCAREST, 1, 1970, p. 60.
- 12 - H. BAUSSART, thèse LILLE, 1976.
- 13 - R. COLLONGUES, *la non-stoechiométrie*, Masson et Cie ed., 1971.
- 14 - C. DELORME, *Bull. Soc. Franç. Miné. Crist.*, 81, 1958, p. 19-28
- 15 - M. ROBBINS et L. DARCY, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 741.
- 16 - M. ROBBINS et P.K. BALTZER, *J. App. Phys.*, 36, 1965, p. 1039.
- 17 - H. OHNISHI et T. TERANISHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p.35.
- 18 - Y. OBI et H. SAITO, *Phys. State Solid*, 16, 1973, K 9-13.
- 19 - B.A. DE ANGELIS, V.G. KERAMIDAS et W.B. WHITE, *J. Solid. State Chem.*, 3, 1971, p. 358-363.
- 20 - W.B. WHITE et B.A. DE ANGELIS, *Spectrochim. Acta*, A 23, 1967, p. 985.
- 21 - P. TARTE et J. PREUDHOMME, *Spectrochim. Acta*, 1971, p. 1817-1837.

- 22 - S. HAFNER, *Zeit. Krist.*, 115, 1961, p. 331-358.
- 23 - L. NEEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.
- 24 - A. HERPIN, *Théorie du magnétisme*, Presse Universitaire de France, 1968.
- 25 - MERCK et WEDELING, *Zeit. Anorg. Chem.*, 186, 1930, p. 67-73.
- 26 - RICHARDSON et VERNON, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1153.
- 27 - R. PERTHEL et H. JAHN, *Phys. Stat. Solid.*, 5 (3), 1964, p. 563-568.
- 28 - C. WAGNER et E. KOCH, *Zeit. Phys. Chem. Abst.*, B 32, 1936, p. 436-446.
- 29 - G. BLIZNAKOV et D. KLISSURSKI, *Bulgarian Acad. Sc. Com. Dep. Chem.*, 2 (2), 1969, p. 165-171.
- 30 - B.M. ARGHIROPOULOS, *Thèse Lyon*, 1962.
- 31 - G. FRANCOIS, *Thèse Lille*, 1973.
- 32 - V.L. SMIRNOV, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1, 1957, p. 97-100.
- 33 - KNOP., OSWALD et REIDKIG, *Canadian J. Chem.*, 46 (22), 1968, p. 3463-3476.
- 34 - H.M. O'BRYAN et G. PARRAVANO, *Inter. Sym. React. Solid. 5 th*, Munich, 1964, p. 256-268.
- 35 - *Vacuum Micro Balance Technic*, 1, 2, 3, 4, 5 et 6, Plenum Press.
- 36 - L. CAHN, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 1729.
- 37 - J.H. ATKINS, *Cabot. Corporation*, Cambridge Mass.
- 38 - S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING, E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1723.
- 39 - S.J. GREGG et K.S.W. SING, *Absorption Surface area and Porosity* Academic Press, Londres et New-York, 1967, p. 121.
- 40 - C.G. SCHULL, P.B. ELKIN et L.C. ROESS, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
- 41 - J.E. GERMAIN, *Intra Sc. Chem. Rep.*, 6 (3), 1972, p. 101-134.

- 42 - J.E. GERMAIN et B. CLAUDEL, la catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Masson ed., Paris, 1967.
- 43 - P.A. BATIST, B.C. LIPPENS et G.C.A. SCHUIT, J. Catal., 5, 1966, p.55.
- 44 - K. KEISER, P.A. BATIST et G.C.A. SCHUIT, J. Catal., 15, 1969, p. 256.
- 45 - J. HABER et B. GRYBOWSKA, J. Catal., 28, 1973, p. 489-509.
- 46 - S.M. INAMI et H. WISE, J. Catal., 18, 1970, p. 343-360.
- 47 - R.D. BACH et H.F. HENNEIKE, j. An. Chem. Soc., 92, 1970, p. 5589.
- 48 - P. MARS et D.W. VAN KREVELEN, Chem. Eng. Soc. Suppl., 3, 1954, p. 41-59.
- 49 - F. WEISS, J. MARION, J. METZGER et J.M. COGNION, Kin. Katal., 14, 1973, p. 45-72.
- 50 - J.E. GERMAIN, catalytic Conversion of hydrocarbons, Academic Press, Londres et New York, 5, 1969, p. 259.
- 51 - O.V. ISAEV, L. Ya. MARGOLIS et I.S. SAZONOVA, Doklady. Akad. Nauk. S.S.S.R., 129, 1959, p. 141.
- 52 - V.M. BELOUSEV, Ya.B. GOROKHOVATSKII, M.Ya. RUBANIC et A.V. GERSHINGORINA, Doklady. Akad. Nauk. S.S.S.R., 132 (5), 1960, p. 1125-1128.
- 53 - FRANK KAMENETSKY, Diffusion et tranfert de chaleur en cinétique chimique, Akad. Nauk. S.S.S.R., Moscou, 1948.
- 54 - S. MALINOWSKI et T. KOBYLINSKI, Roczn. Chem., 34, 1960, p. 863.
- 55 - L.A.Th. VERHSAR et S.P. LANKHUIJZEN, J. Chromatogr. Sc., 8, 1970, p. 457.
- 56 - R. KAISER, "Gaz Phase Chromatography", Butterworths ed., Londres, III, 1973.
- 57 - K. AYKAN, A.W. SLEIGHT et D.B. ROGERS, J. Catal. 29 (1), 1973, p. 185-187.
- 58 - O.V. KRYLOV, Kin. Katal., 14 (1), 1973, p. 35-44.

- 59 - S. TAN, Y. MORO-OKA et A. OZAKI, J. Catal., 17 (2), 1970, p. 132-142.
- 60 - T.Z. TABASARANSKAYA et A.A. KADUSHIN, Kin. Katal., 13 (1) 1972, p. 143.
- 61 - A.L. DEND et R.J. KOKES, J. Am. Chem. Soc., 92, 1972, p. 1092.
- 62 - W. HERTL, J. Catal., 31 (2), 1973, p. 231-242.
- 63 - A.J. GOODSEL, J. Catal., 30 (2), 1973, p. 175-186.
- 64 - L.H. LITTLE, Infrared spectra and absorbed species, Academic Press, Londres et New York, 1966.
- 65 - M. VALDELIEVRE, G. DECHY et J.M. LEROY, C.R. Acad. Sc. Paris, C-276, 1973, p. 1179-1182.
- 66 - G. DECHY, Thèse Lille, 1972.
- 67 - H. BAUSSART et J.M. LEROY, Soc. Chim. de Belgique, Assemblée annuelle, Bruxelles, 1974.
- 68 - E.V. ROZHKOVA, S.V. GEREI et Ya.B. GOROKHOVATSKY, J. Catal., 29, 1973, p. 1-7.

