

50376
1978
21

N° d'ordre : 673

50376
1978
21

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

Docteur de Spécialité

Mention ~~Chimie~~ Physique



Alain CARETTE

Maître ès Sciences

REALISATION D'UN APPAREILLAGE AUTOMATIQUE DE
MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE - ETUDE DE
L'ACTIVITE DES SPINELLES MIXTES Co-Zn et Co-Al
DANS L'OXYDATION DU BUTENE-1

Soutenue le 8 février 1978, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	J.P. BEAUFILS	Président
	J.P. BONNELLE	Rapporteur
	A. LABLACHE-COMBIER	Examineur
	F. FIGUERAS	Examineur

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

--0000000--

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

et de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, DION, DOLLE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HOCQUETTE, HEIM DE BALZAC, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PEREZ, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, ROUBINE, 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. M. MIGEON.

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. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
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. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
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
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
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. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Gènie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
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 ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
M ^{me} ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A mes Parents

A Martine

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

Je remercie son Directeur, Monsieur le Professeur Jean-Pierre BEAUFILS, de la bienveillance avec laquelle il m'y a accueilli et de l'appui décisif qu'il m'a apporté pour l'obtention d'un contrat.

Je suis très heureux de témoigner à Monsieur Jean-Pierre BONNELLE, Maître de Conférences, ma très sincère reconnaissance pour m'avoir guidé dans ce travail en me faisant partager son enthousiasme pour la recherche.

Je suis très honoré par la présence dans le Jury de Monsieur Alain LABLACHE-COMBIER, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, et de Monsieur François FIGUERAS, Maître de Recherche à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici un témoignage de ma sympathie. Je ne saurais manquer d'évoquer tout particulièrement Monsieur Jean-Claude MARCHAL, Ingénieur C.N.R.S., dont la compétence et le dévouement ont largement contribué au succès de la partie automatisation, Mademoiselle Yolande BARBAUX, Maître-Assistant, pour les conseils et les encouragements qu'elle m'a donnés, Madame Noëlla STRATMAINS pour son précieux concours lors de la réalisation de ce mémoire.

Cette étude a reçu l'aide de la Direction de la Recherche et des Moyens d'Essais.

GALILEE : (...) Tu vois, Sagredo ! Je crois en l'homme, et ça veut dire que je crois en sa raison ! Sans cette croyance, je n'aurais pas la force de me lever le matin de mon lit.

SAGREDO : Alors, je vais te dire quelque chose : moi je n'y crois pas. Quarante années parmi les hommes n'ont cessé de m'enseigner qu'ils ne sont pas accessibles à la raison. Montre-leur la queue rouge d'une comète, insuffle-leur une soude angoissée et ils se précipiteront hors de chez eux et se casseront la jambe. Mais dis-leur une chose raisonnable, donne-leur trente-six explications, et ils se moqueront tout simplement de toi.

GALILEE : C'est complètement faux et c'est une calomnie. Je ne comprends pas comment, croyant une chose pareille, tu peux aimer la science. Il n'y a que les morts que les explications n'atteignent plus !

Bertolt BRECHT, *La Vie de Galilée* (1939).

- Moi, Dieu, je ne sais pas si ça existe ou non. Tout ce que je sais, c'est qu'il y a quelque chose de plus important que moi, que chacun de nous. Tu vois, au fond, il y a deux sortes de gens. Ceux qui ne pensent qu'à eux, et ceux qui pensent aussi aux autres. Et les deuxièmes, ils sentent quelque chose au-dessus de leur tête. Que tu l'appelles Dieu ou que tu l'appelles devoir, dans la pratique, c'est tout un. C'est ça qui compte.

André STIL, *L'ami dans le miroir* (1977).

ERRATA

- page 2 ligne 18 *lire* ... oxydation du méthane²¹.
- page 30 ligne 7 ... ordre apparent dans un programme de corrections
- page 34 ligne 13 ... des graphes des figures 12 et 13.
- page 42 ligne 28 ... mais $A_i = f([Al_i^{3+}] + [Al_S^{3+}])$.
- page 49 ligne 4 ... au site d'oxydation totale initial,



TABLE DES MATIERES

--0000000--

	PAGE
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : PRINCIPE DE LA MESURE D'ACTIVITE CATALYTIQUE...	4
I.1 Définition de l'activité catalytique.....	4
I.2 Comment accéder à l'activité catalytique réelle.....	5
I.3 Réacteur à recyclage externe.....	5
I.4 Sélectivité.....	7
CHAPITRE II : DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.....	8
II.1 Alimentation en gaz réactifs.....	8
II.2 Système microréacteur différentiel - pompe à recyclage.....	9
II.3 Système d'analyse des gaz.....	11
CHAPITRE III : ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES.....	13
III.1 Acquisition des données.....	13
III.2 Programmation des changements de paramètres.....	16
III.3 Traitement des données.....	17
CHAPITRE IV : LES CATALYSEURS.....	21
IV.1 Préparation des catalyseurs.....	21
IV.2 Structure spinelle.....	21
IV.3 Technique du dépôt catalytique.....	22
IV.4 Dosage du dépôt.....	23

CHAPITRE V : DESACTIVATION DES CATALYSEURS - VALIDITE DES MESURES.....	24
V.1 Influence de la désactivation sur la vitesse d'oxydation du méthane.....	25
V.2 Mesure de l'aire spécifique du catalyseur avant et après désactivation.....	27
V.3 Validité des mesures.....	29
V.4 Correction expérimentale de pression partielle de butène.....	30
 CHAPITRE VI : ETUDE DES CATALYSEURS SPINELLES : Co_3O_4 PUR ET OXYDES MIXTES Co-Zn ET Co-Al.....	31
VI.1 Catalyseur Co_3O_4	31
VI.2 Catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$	33
VI.3 Catalyseurs $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$	35
VI.3.1 Imprégnés.....	35
VI.3.2 Coprécipités.....	38
VI.4 Catalyseur CoAl_2O_4	39
 CHAPITRE VII : DISCUSSION.....	41
VII.1 Rôle des deux types de cations du réseau.,	41
VII.1.1 Effet des ions aluminium.....	41
VII.1.2 Effet des ions zinc.....	44
VII.2 Essai de définition des sites.....	45
VII.3 Essai de définition des mécanismes.....	45
 CONCLUSION.....	50
 BIBLIOGRAPHIE	
 ANNEXE I : LES CONVERTISSEURS ANALOGIQUE-DIGITAL	
ANNEXE II: LES PROGRAMMES DE TRAITEMENT DES DONNEES	
ANNEXE III: DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ADSORPTION RELATIFS LORS DE L'OXYDATION COMPETITIVE DE DEUX HYDROCARBURES	

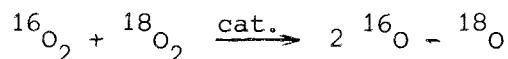
I N T R O D U C T I O N

--0000000--

La plupart des réactions d'oxydation sont effectuées industriellement sur des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition massiques ou supportés^{1 2 3}.

Parmi ces catalyseurs, l'oxyde de cobalt, Co_3O_4 occupe une place de choix puisqu'il est l'oxyde le plus actif de la première période des métaux de transition pour des réactions aussi diverses que :

- l'échange isotopique homomoléculaire d'oxygène⁴ :



- l'oxydation d'hydrogène en eau⁵,
- l'oxydation du monoxyde de carbone en anhydride carbonique^{6 7 8},
- l'oxydation du méthane en CO_2 et eau^{9 10 11},
- l'oxydation de l'ammoniac en azote, oxydes d'azote et eau^{12 13 14}.

Ce catalyseur a connu, ces dernières années, un net regain d'intérêt en raison de son emploi dans la lutte contre les pollutions atmosphériques : traitement des gaz d'échappement automobile et des produits malodorants¹⁵.

La réaction d'oxydation du méthane, à cause de sa facilité de mise en oeuvre, du petit nombre de produits formés et de son intérêt pratique (élimination des vapeurs d'hydrocarbures dans l'air), a été la première réaction modèle étudiée au laboratoire sur Co_3O_4 ¹⁶. De 350 à 450°C, l'ordre de la réaction par rapport au méthane est voisin de 1 et par rapport à l'oxygène voisin de 0,2¹¹. L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du méthane est de 17,5 kcal.mole⁻¹.

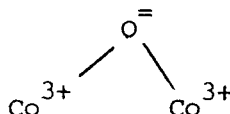
Durant de nombreuses années, l'étude des spectres d'activité des oxydes de métaux de transition, c'est-à-dire de l'activité catalytique en fonction de la position de l'élément dans une période du tableau de Mendéléev, a été à la base des travaux tendant à définir des règles de sélection des catalyseurs^{17 18}. Malheureusement, quand on passe d'un oxyde à un autre, de TiO_2 à V_2O_5 , puis de V_2O_5 à Cr_2O_3 e.g., un grand nombre de paramètres varient : structure, dimension et valence des cations, remplissage de la couche d, type de conductivité ; de sorte que ces spectres d'activité sont difficilement utilisables.

Les solutions solides d'oxydes dans lesquelles on peut faire varier continuellement les teneurs en oxydes constitutifs permettent de surmonter cet inconvénient. Or, les spinelles Co_3O_4 , $CoAl_2O_4$ et $ZnCo_2O_4$ forment entre eux des solutions qui conservent la structure spinelle normale avec des paramètres du réseau peu modifiés^{19 20}. La substitution d'ions Co^{2+} ou Co^{3+} de Co_3O_4 par des ions Zn^{2+} ou Al^{3+} n'a qu'un effet électronique.

Comme Co_3O_4 , les spinelles mixtes $Zn_x^{2+} Co_{1-x}^{2+} [Co_2^{3+}]_4$ et $Co^{2+} [Al_y^{3+} Co_{2-y}^{3+}]_4$, où les cations en position octaédrique sont représentés entre crochets, ont été étudiés dans l'oxydation du méthane²². Au terme de cette étude, il est apparu que :

- la teneur en zinc ne modifiait guère l'activité catalytique, sauf au voisinage de $x = 0,37$,
- l'activité décroissait lorsque la teneur en aluminium augmentait.

Les travaux de TELLIEZ²⁰ et LANCRENON²² portant sur l'étude magnétochimique et cinétique de l'oxydation du butène-1 sur Co_3O_4 ont conduit à postuler l'existence de deux sortes de sites pour les oxydations totale et ménagée. Le premier site peut être schématisé par :



L'oléfine s'adsorbe sous forme de complexe π (oléfine donatrice) sur les deux sites ; cependant l'adsorption est plus forte sur les sites d'oxydation totale que sur ceux d'oxydation ménagée.

Parallèlement à ces travaux, HONORE²³ puis LANCRENON²² ont mis au point un premier système d'automatisation électromécanique de certaines mesures répétitives sur l'appareillage d'étude,

Notre travail a consisté à développer l'automatisation de l'appareillage, puis à étudier Co_3O_4 , les spinelles mixtes Co-Zn et Co-Al, vis-à-vis des oxydations totale et ménagée du butène et cherchant à élucider les phénomènes de désactivation et à préciser la nature des sites par rapport aux cations métalliques présents.

--oooOooo--

C H A P I T R E I

PRINCIPE DE LA MESURE D'ACTIVITE CATALYTIQUE

-ooooo--

I.1 DEFINITION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

L'activité catalytique est définie, quantitativement, comme la vitesse d'une réaction donnée au contact d'une masse ou d'une surface connue de catalyseur et dans des conditions définies de température et de pressions partielles des réactifs. Deux grandeurs sont utilisées à cet effet :

- l'activité spécifique : nombre de moles d'un réactif disparues ou d'un produit formées par unité de temps et de masse du catalyseur :

$$A_S = \frac{1}{m} \frac{dn_i}{dt} = \frac{V}{m}$$

- l'activité intrinsèque ; vitesse de la réaction au contact d'une surface donnée de catalyseur :

$$A_I = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} = \frac{V}{S}$$

La surface S du catalyseur étant égale au produit de sa masse m par son aire spécifique S , on a :

$$A_I = \frac{V}{S} = \frac{V}{m S} = \frac{A_S}{S}$$

Le système d'unités utilisé est consacré par l'usage :

- aire spécifique S en $m^2 \cdot g^{-1}$,
- vitesses de réaction V en $mol \cdot h^{-1}$
- masses de catalyseur en g

L'aire spécifique des catalyseurs a été déterminée par la méthode de BRUNAUER et coll. dite méthode B.E.T.²⁴ qui consiste à déterminer -dans notre cas par gravimétrie- l'isotherme d'adsorption de l'argon à la température de l'azote liquide. La précision de cette mesure dépend évidemment de l'importance de la surface mesurée, elle est généralement de l'ordre de 2%.

La masse de catalyseur utilisée, environ 5 mg, est trop faible pour être mesurée par simple pesée ; nous avons utilisé la mesure colorimétrique du complexe tétrathyocyanate cobalt (II), $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$, dans la propanone^{25 26}.

I.2 COMMENT ACCEDER A L'ACTIVITE CATALYTIQUE REELLE ?

Lorsque l'on étudie une réaction chimique hétérogène, il faut tenir compte des facteurs qui perturbent les mesures cinétiques : gradients de température et de concentration à proximité immédiate du catalyseur. On peut distinguer deux classes de réacteurs dynamiques²⁷ :

- les réacteur intégraux dans lesquels les concentrations du mélange gazeux évoluent le long du réacteur ; ces variations rendent difficile la mesure de l'ordre initial ou ordre vrai²⁸ car on ne mesure qu'une vitesse moyenne, Les produits sont formés en grande quantité ; leur analyse en est facilitée.
- les réacteurs différentiels qui travaillent dans des conditions où la composition des gaz entrant est très peu différente de celle des gaz sortant, ce qui implique une faible masse de catalyseur et des débits importants. Dans ces conditions de faible taux de transformation, les méthodes d'analyse doivent être très sensibles. Ces réacteurs permettent de s'affranchir des perturbations dues au transport de chaleur et de matière et d'accéder directement aux ordres vrais.

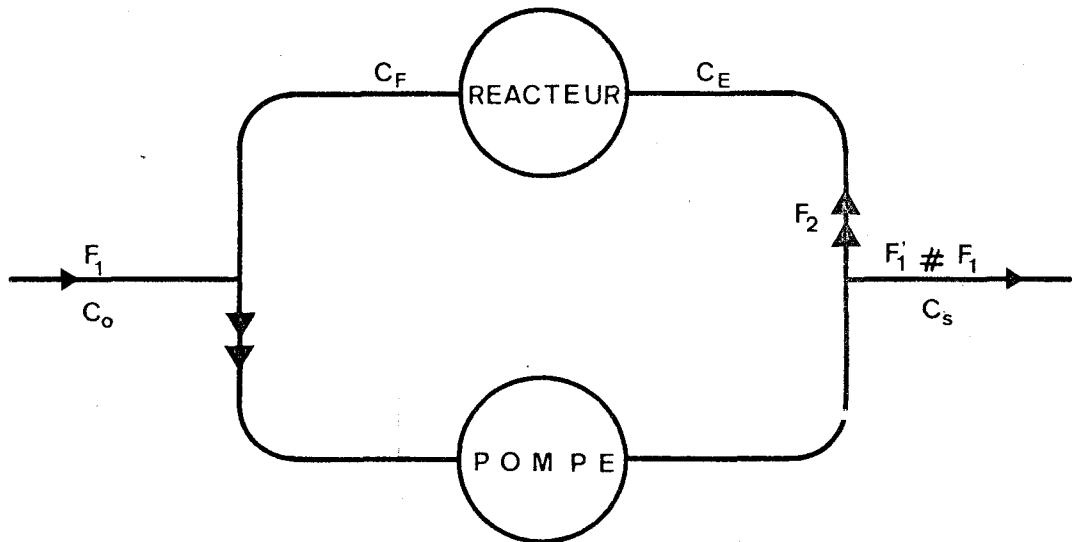
I.3 LE REACTEUR A RECYCLAGE EXTERNE

I.3.1 Principe

En utilisant un réacteur différentiel et en recyclant la plus grande partie du flux gazeux de sortie -une petite quantité de réactifs étant sans cesse ajoutée tandis qu'une petite quantité de gaz est extraite du système- on obtient un réacteur à recyclage externe. La grande vitesse de passage des gaz à la surface du catalyseur tend à éliminer toute influence de la diffusion externe et

facilite l'évacuation thermique par convection^{29 30}

I.3.2. Mise en équation



F_1 : débit à l'entrée du système

F'_1 : débit à la sortie du système

F_2 : débit de recyclage

C_0 : concentration initiale en hydrocarbure

C_E : concentration en hydrocarbure à l'entrée du réacteur

C_S : concentration en hydrocarbure à la sortie du système

C_F : concentration en hydrocarbure à la sortie du réacteur

Le taux de conversion par passe ou taux de conversion local τ est défini par :

$$\tau = \frac{C_E - C_F}{C_E}$$

Au cours de nos mesures, τ est constamment resté inférieur à 2%. Le taux de conversion global T est défini par :

$$T = \frac{C_0 - C_S}{C_0}$$

La vitesse de réaction peut s'écrire de deux manières :

$$V = (C_E - C_F) F_2 = (C_O - C_S) F_1$$

$$V = C_E \tau F_2 = C_O T F_1$$

En maintenant F_1 constant, on vérifie que V atteint une valeur maximum lorsque l'on augmente le débit de recyclage F_2 ; cette valeur plafond de la vitesse indique, expérimentalement, que la diffusion n'est plus limitante, c'est-à-dire que l'on a atteint le régime d'agitation parfaite. Pour des débits F_2 élevés, il suffit donc de modifier F_1 pour faire varier le taux de conversion global T .

I.4 SELECTIVITE

Comme dans les études précédentes^{22 23} nous utiliserons les grandeurs suivantes :

- taux de transformation utile :

$$T.T.U. = \frac{\text{Quantité de butène consommé pour obtenir un produit}}{\text{Quantité de butène introduit}}$$

- sélectivité :

$$\Delta = \frac{T.T.U.}{T}$$

--oooOooo--

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

--00000000--

Le montage expérimental schématisé sur la figure 1 et dont la photo 1 donne une vue d'ensemble peut être décomposé en trois sous-ensembles :

- les circuits d'introduction et de purification des gaz,
- le système microréacteur différentiel-pompe à recyclage,
- les appareils d'analyse des gaz après réaction.

II.1 ALIMENTATION EN GAZ REACTIFS

Les symboles littéraux et numériques renvoient respectivement aux schémas et photos.

II.1.1 L'air synthétique et l'azote

L'air synthétique (1) est fourni par la Société "L'AIR LIQUIDE" en bouteilles B50. Sa composition est $80,0 \pm 0,6\%$ d'azote R ($O_2 < 10$ vpm, $H_2O < 10$ vpm) et $20,0 \pm 0,6\%$ d'oxygène N45 ($H_2O < 5$ vpm, $H_2 < 0,2$ vpm, $CO < 0,2$ vpm, $CH_4 < 0,5$ vpm, $O_2 > 99,995\%$). Pour les mesures d'ordre par rapport à l'oxygène, l'air synthétique peut être dilué par de l'azote U ($O_2 < 5$ vpm, $H_2O < 5$ vpm).

II.1.2 Le butène-1

Le butène-1 est fourni en bouteilles B20 ("L'AIR LIQUIDE") de qualité N20 (butène-1 $> 99\%$, isobutène + butadiène-1,3 $< 1\%$). Le circuit de butène est muni d'une vanne à gaz "tout ou rien" de sécurité (7, VTR) commandé par un manomètre à mercure à contacts électriques (10, ΔP).

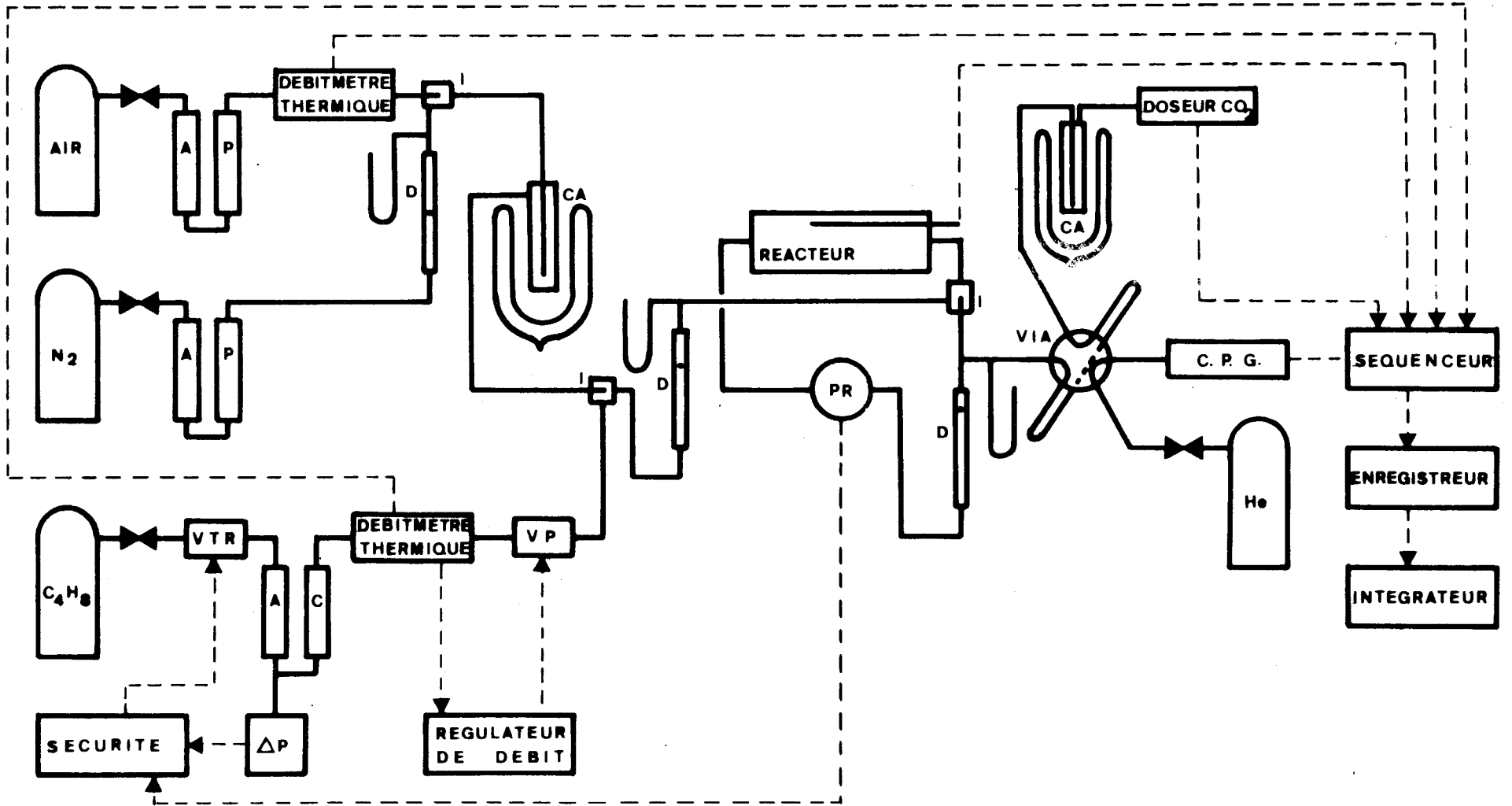
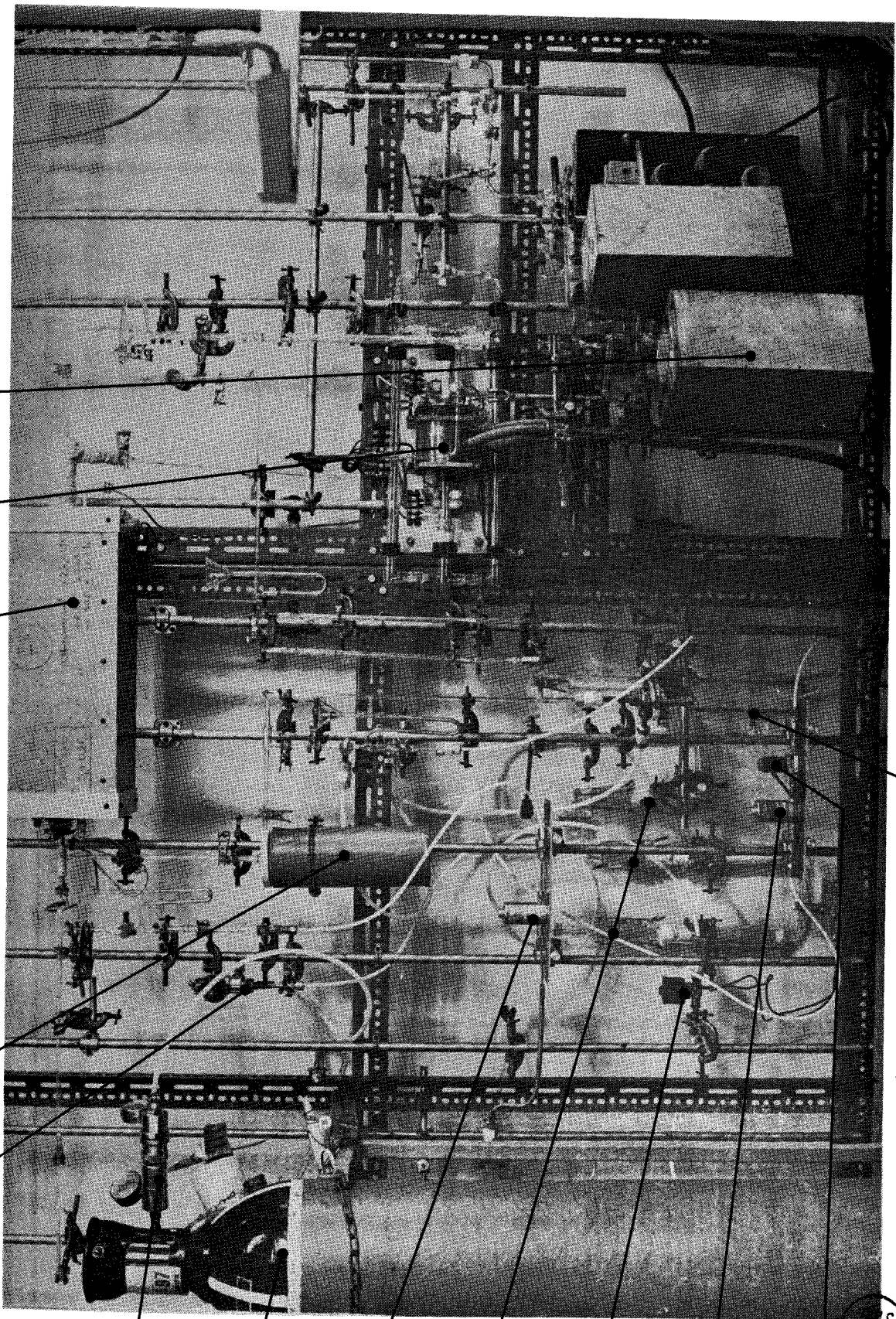


FIG.1 SCHEMA DE L'APPAREILLAGE





13

12

11

4

3

2

1

5

6

7

8

9

10

S S LILLE

photo 1

II.1.3 Les trains de purification

Les traces de CO_2 et H_2O résiduels de l'air synthétique et de l'azote sont éliminées respectivement par des pièges à Ascarite ou amiante sodée (A) et à anhydride phosphorique (P) ; un dernier piège refroidi à -80°C par le mélange acétone-carboglace (4, CA) élimine les dernières traces d' H_2O .

Le train de purification du butène-1 (6) utilise également l'Ascarite mais l'anhydride phosphorique est un excellent catalyseur d'isomérisation des alcènes, est remplacé par le chlorure de calcium (C) qui ne possède pas cette propriété.

II.1.4 La régulation et la mesure des débits

Après détente, le débit d'azote est réglé à l'aide d'une microvanne "EDWARDS" et mesuré par un débitmètre à flotteur "ROTA" (D).

Les circuits d'air et de butène-1 sont munis de débitmètres thermiques "EMERSON-BROOKS" (5) (8), les régulations de débit s'effectuent par vannes proportionnelles asservies (9, VP), ce qui procure une excellente précision.

II.2 LE SYSTEME MICROREACTEUR DIFFERENTIEL - POMPE A RECYCLAGE

II.2.1 Le microréacteur différentiel (Fig. 2)

Il s'agit d'un modèle mis au point au laboratoire^{16b 16c}. Le réacteur est constitué de trois tubes concentriques, les gaz entrants circulent entre les deux tubes intérieurs et sont préchauffés par les gaz sortants qui circulent entre le second tube et la paroi extérieure. Le tube intérieur est bouché, il a pour fonction de réduire le volume mort du réacteur et donc le temps de mise en régime stationnaire. Les gaz viennent ensuite lécher les parois de la sonde sur lesquelles le catalyseur a été déposé, au niveau du catalyseur, la section de la couronne laissant passer les gaz est d'environ 20 mm^2 .

La surface sur laquelle se fait le dépôt de catalyseur est d'environ 20 cm^2 , la masse déposée est de 4 à 5 mg. La paroi de la sonde est en verre pyrex très mince, à l'intérieur on place un thermocouple enrobé d'une feuille d'or qui améliore le contact thermique : on mesure ainsi une température très proche de celle du lit catalytique.

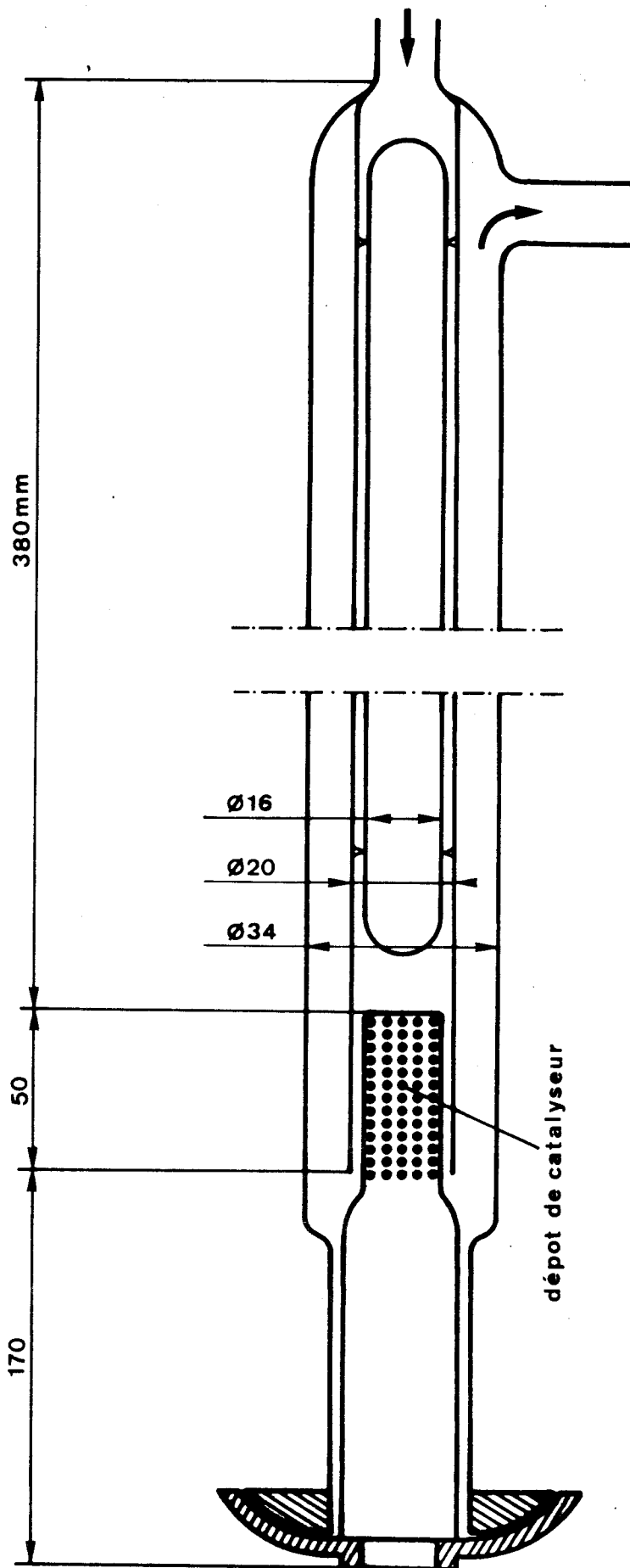


FIG.2 LE REACTEUR ET SA SONDE



II.2.2. La pompe à recyclage

Bien que beaucoup d'auteurs s'accordent à reconnaître l'intérêt des réacteurs à recyclage externe, peu de travaux utilisant cette technique sont publiés. En effet, une difficulté importante apparaît : mettre au point une pompe à recyclage présentant une grande inertie chimique et réalisant des débits importants. La plupart des pompes à recyclage décrites dans la littérature dérivent du modèle à axe vertical de PORTER et coll.³¹ dans lequel un barreau magnétique enrobé est actionné d'un mouvement alternatif par un champ solénoïdal. Des améliorations ont été apportées par les auteurs soviétiques²⁹ et américains^{32 33}. La pompe que nous avons utilisée (fig. 3, photo 2) est fondée sur le même principe. C'est une pompe à piston, à double effet, à corps et soupapes (14) en pyrex. Le piston (20) qui se déplace horizontalement est constitué d'un barreau de fer doux entouré d'une gaine de polytétrafluoréthylène.

L'originalité de ce modèle réalisé par MARCHAL, BAILLY-LACRESSE et D'HUYSSER est d'être autosynchronisé : deux cellules photoélectriques (16) placées de part et d'autre de la bobine principale (18) commandent son alimentation, le piston est rappelé chaque fois qu'il coupe un des faisceaux lumineux (15). La bobine secondaire (19) ne sert qu'au positionnement du piston lors de la mise en marche.

La fréquence de déplacement du piston est réglable de 5 à 8 Hz à l'aide de la différence de potentiel appliquée à la bobine. Nous avons utilisé un débit de recyclage supérieur à 200 l.h^{-1} .

Deux robinets "TORION" (22) permettent de fixer le débit de recyclage. Le dégagement de chaleur par effet Joule et courants de Foucault nécessite un refroidissement par l'air comprimé (17).

II.2.3 Le four

Nous avons utilisé un four ouvrant à trois colliers chauffants (11) d'une puissance totale de 600 W alimenté par un régulateur électronique (35) fixant la température à $\pm 1^\circ\text{C}$.

II.2.4 Le contrôle des débits

Les débits à l'entrée et à la sortie du système sont contrôlés à l'aide de débitmètres à flotteur "ROTA" (21).

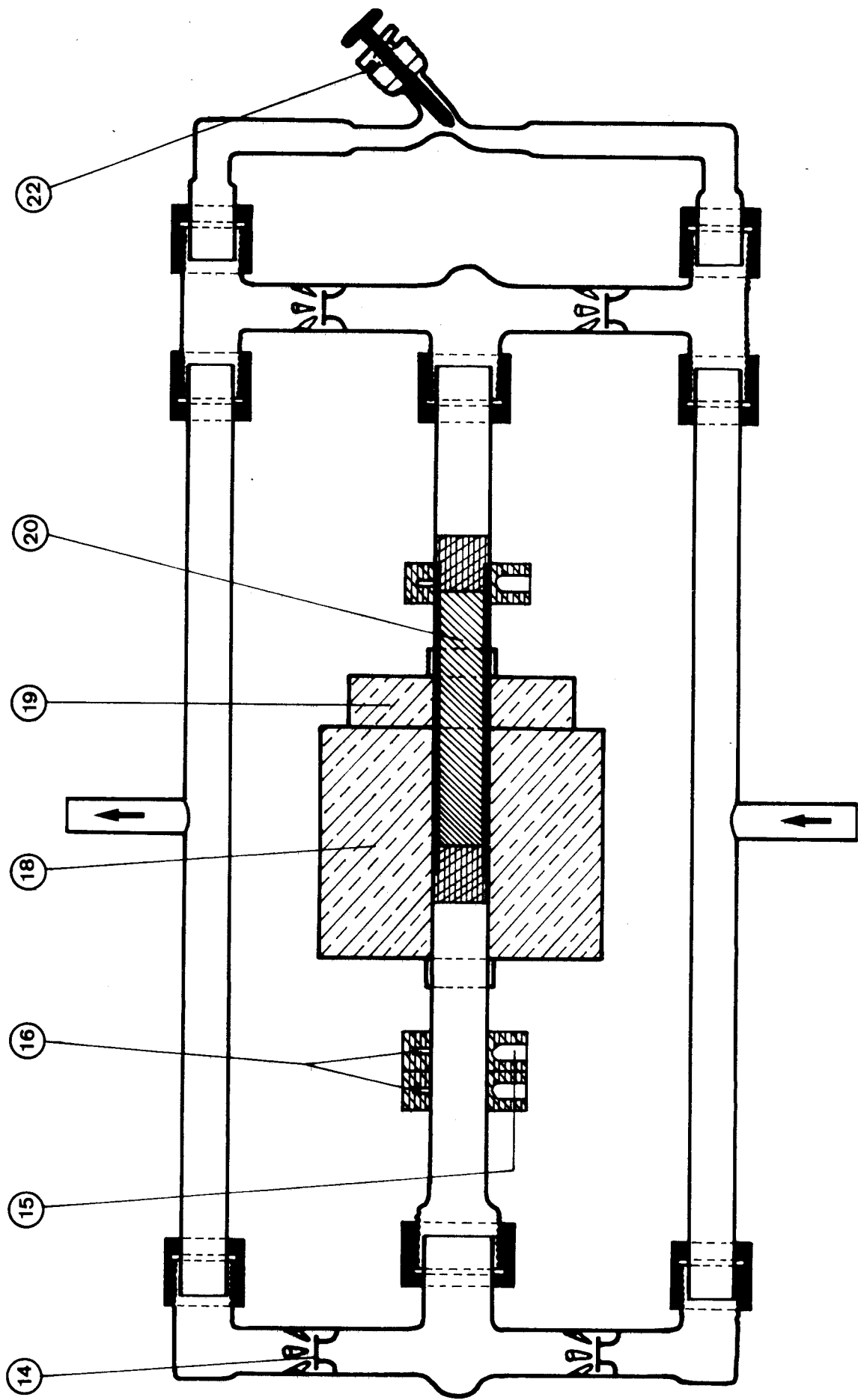
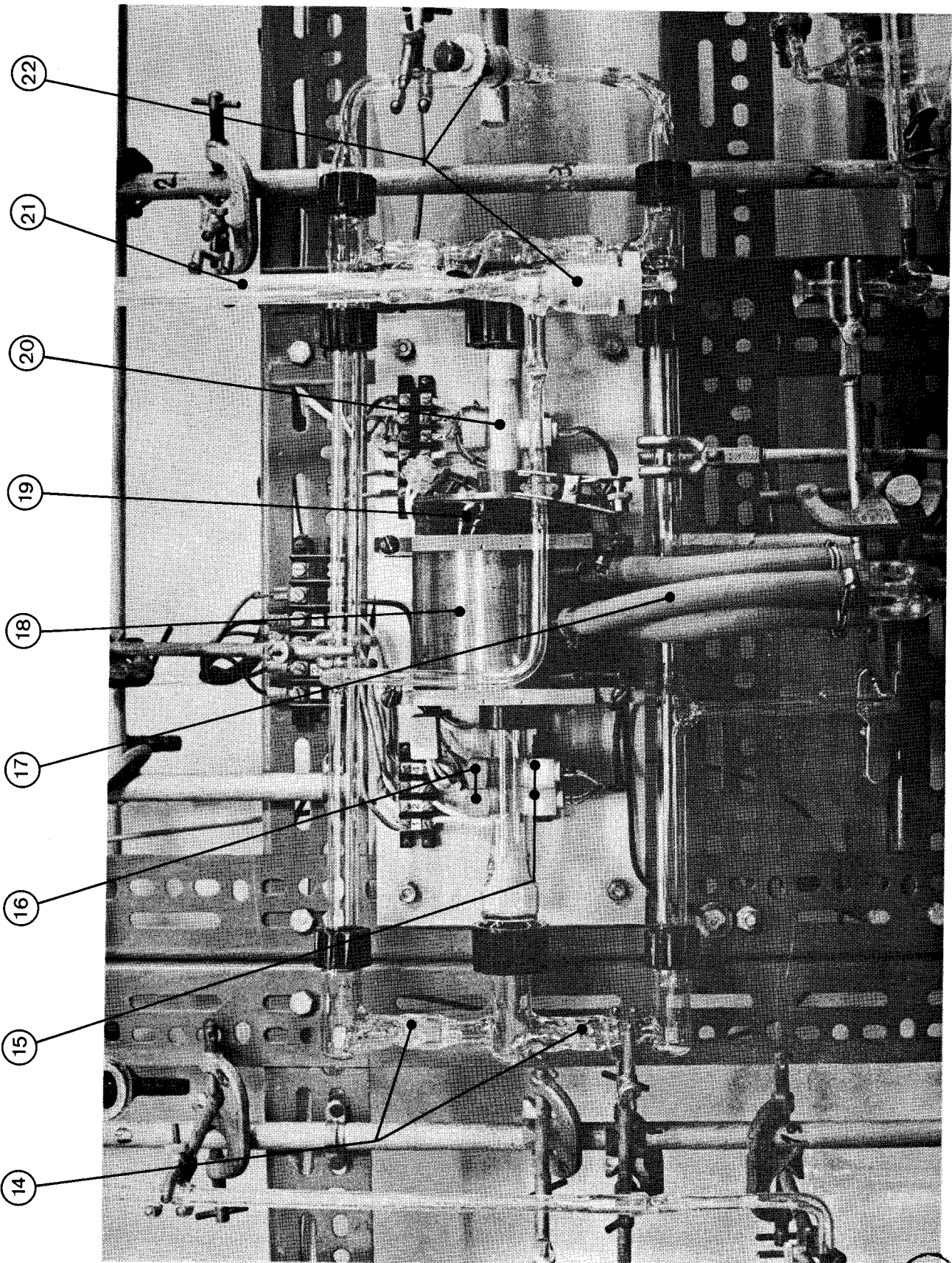


FIG.3 LA POMPE A RECYCLAGE EXTERNE





BUS
LILLE

photo 2

II.3 LE SYSTEME D'ANALYSE DES GAZ

Comme on le voit sur la figure 1, le système d'analyse des gaz est double :

- doseur de CO₂ en continu
- analyseur chromatographique

Une vanne à gaz "PERKIN-ELMER" (28, VIA) commandée par le séquenceur (cf. chapitre III) permet d'envoyer périodiquement une quantité connue de gaz à analyser dans le chromatographe.

II.3.1 Doseur de CO₂ (37)

C'est un appareil fabriqué par la Société "LE CONTROLE DE CHAUFFE" (groupe "SCHLUMBERGER") sous licence "O.N.E.R.A.", il permet le dosage de CO₂ en continu par mesure de l'absorption du rayonnement d'une source infra-rouge. Théoriquement, seul l'affaiblissement des raies caractéristiques de CO₂ est mesuré ; pratiquement, il convient cependant de piéger (13) les hydrocarbures et la vapeur d'eau avant l'entrée des gaz dans l'appareil.

II.3.2 Analyseur chromatographique (CPG)

II.3.2.1 Colonne de séparation

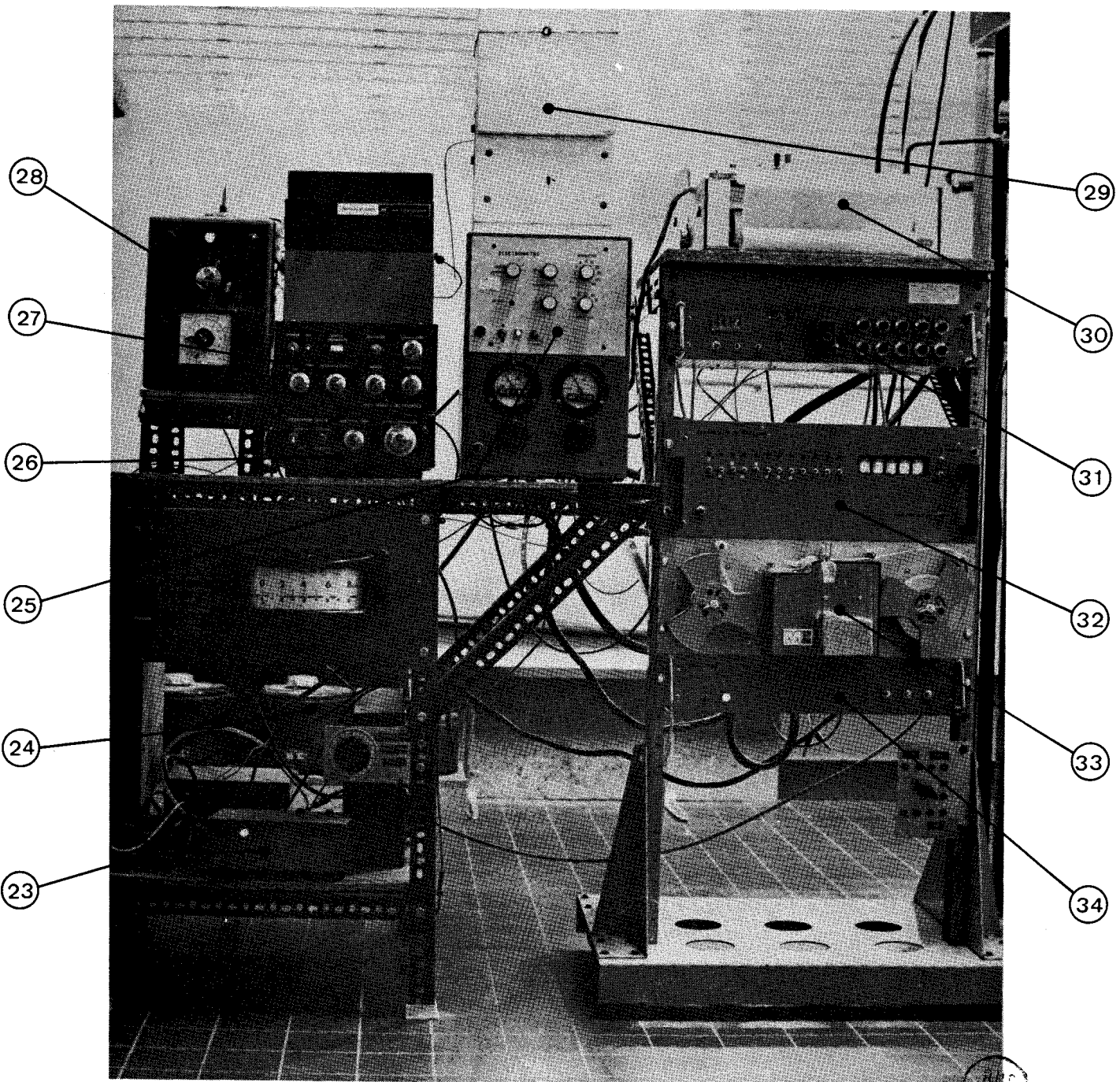
La colonne de séparation a été mise au point par LANCRENON²² en s'inspirant de travaux antérieurs³⁴ :

- longueur : 11 m
- tube : inox, diamètre 1/8" (3,175 mm)
- support : chromosorb G, granulation 60/80 Mesh (0,18/0,25 mm)
- phase stationnaire : diméthylsulfolane (10%)
- température de travail : 20°C
- gaz vecteur : hélium, pression : 190 kPa

Cette colonne permet une bonne séparation des hydrocarbures en C₄ (butane, butène-1, butènes-2 cis et trans, isobutène, butadiène-1,3).

II.3.2.2 Détecteur catharométrique (27)

C'est un détecteur "PERKIN-ELMER" de type F 11 qui convient pour la mesure de la quantité de CO₂, de butène et de butadiène, mais présente une faible sensibilité. Cet appareil ne demeure sur le montage que pour pallier aux



28

27

26

25

24

23

29

30

31

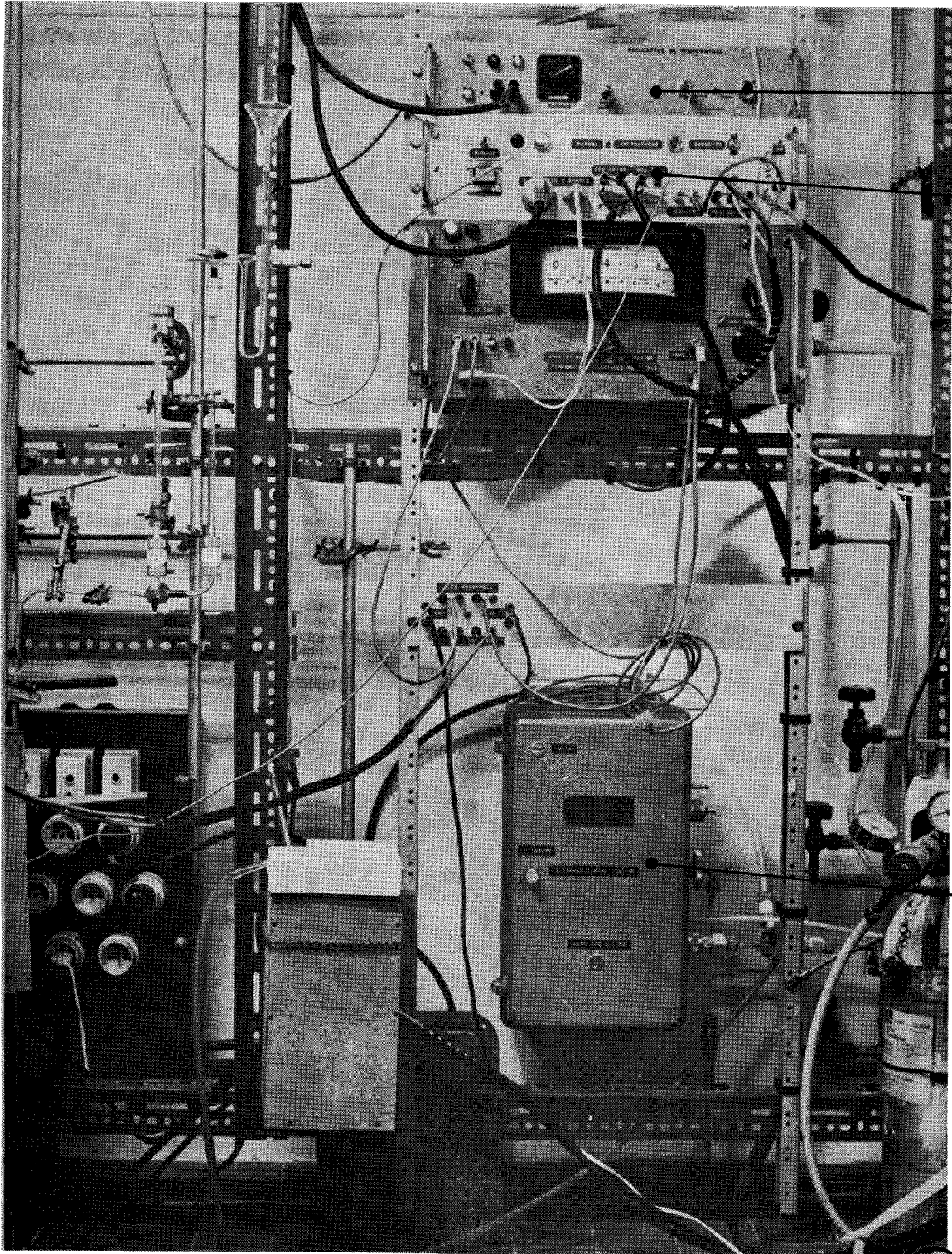
32

33

34

THIS SIDE

photo 3



35

36

37

BUS
LILLE

photo 4

pannes éventuelles du doseur de CO₂ ou du F.I.D..

II.3.2.3 Détecteur à ionisation de flamme

Un nouvel F.I.D. de marque "INTERSMAT"(25) (29) a été adapté à l'appareillage et a permis d'augmenter la précision des mesures (le F.I.D. d'origine doté d'un amplificateur à tubes électroniques présentait une dérive thermique incompatible avec le système automatique). Le F.I.D. permet le dosage des hydrocarbures avec une sensibilité 10^3 à 10^4 fois plus grande que le catharomètre. L'isomérisation ayant toujours été négligeable, nous nous sommes servis du F.I.D. pour le dosage du butadiène produit et du butène-1 restant.

--oooOooo--

C H A P I T R E I I I

ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES

--0000000--

Le déroulement d'une expérience cinétique amène nécessairement la répétition à intervalles réguliers de la mesure des différents paramètres. La partie algorithmique du comportement de l'opérateur peut être programmée sur un automate. Ce chapitre traitera donc de l'automatisation de l'appareillage et du traitement des données.

III.1 ACQUISITION DES DONNEES

HONORE²³, puis LANCRENON²² ont successivement entrepris d'élaborer un système permettant l'acquisition automatique des données. Ce système initial présentait certains inconvénients et, en définitive, fut peu utilisé. Partant d'un principe différent nous avons réalisé, avec l'aide de MARCHAL, un nouvel intégrateur séquenceur (32) que nous allons brièvement décrire et discuter.

III.1.1 Les séquenceurs

III.1.1.1 Définition

Le séquenceur permet, sans intervention de l'opérateur, de mesurer les différents paramètres de l'expérience en produisant la succession automatique des différentes phases d'un cycle de mesure.

III.1.1.2 Le combinateur mécanique de l'ancien modèle

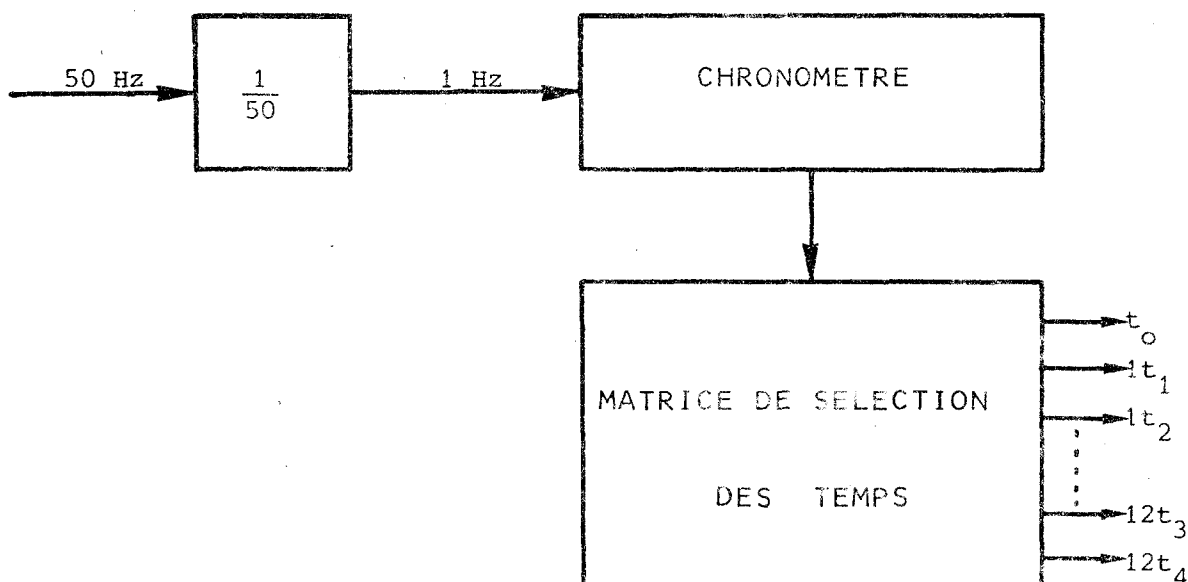
Dans le système initial, c'est un combinateur "CROUZET" qui a été utilisé pour définir la succession des mesures. Des cames réglables solidaires d'un axe entraîné par un moteur synchrone agissent sur des interrupteurs, commandant la commutation des différents appareils et l'intégration des signaux

envoyés sur le convertisseur A- Δ t-D.

III.1.1.3 Le nouveau séquenceur (Fig. 4)

Le combinateur mécanique "CROUZET" a été remplacé par un système entièrement électronique : le séquenceur, qui permet de commander 12 relais et, ainsi, de relier successivement 12 appareils de mesure différents à l'intégrateur. La vanne à gaz est déclenchée au temps t_0 qui constitue à la fois l'origine des temps de rétention de la chromatographie et l'origine des temps du séquenceur. La mesure du signal provenant d'un appareil nécessite 4 impulsions de commande : au total, il faut donc sélectionner 48 temps différents.

Le séquenceur est constitué de trois parties :



- une base de temps de 1 Hz obtenue par division de la fréquence du réseau EdF,
- trois décades de comptage qui, montées en série, constituent un chronomètre de 0 à 999 secondes,
- une matrice (48,30) qui engendre des impulsions lors de la concordance des temps sélectionnés avec les temps à la sortie du chronomètre.

Les numéros 1 à 12 des temps correspondent aux différents relais.

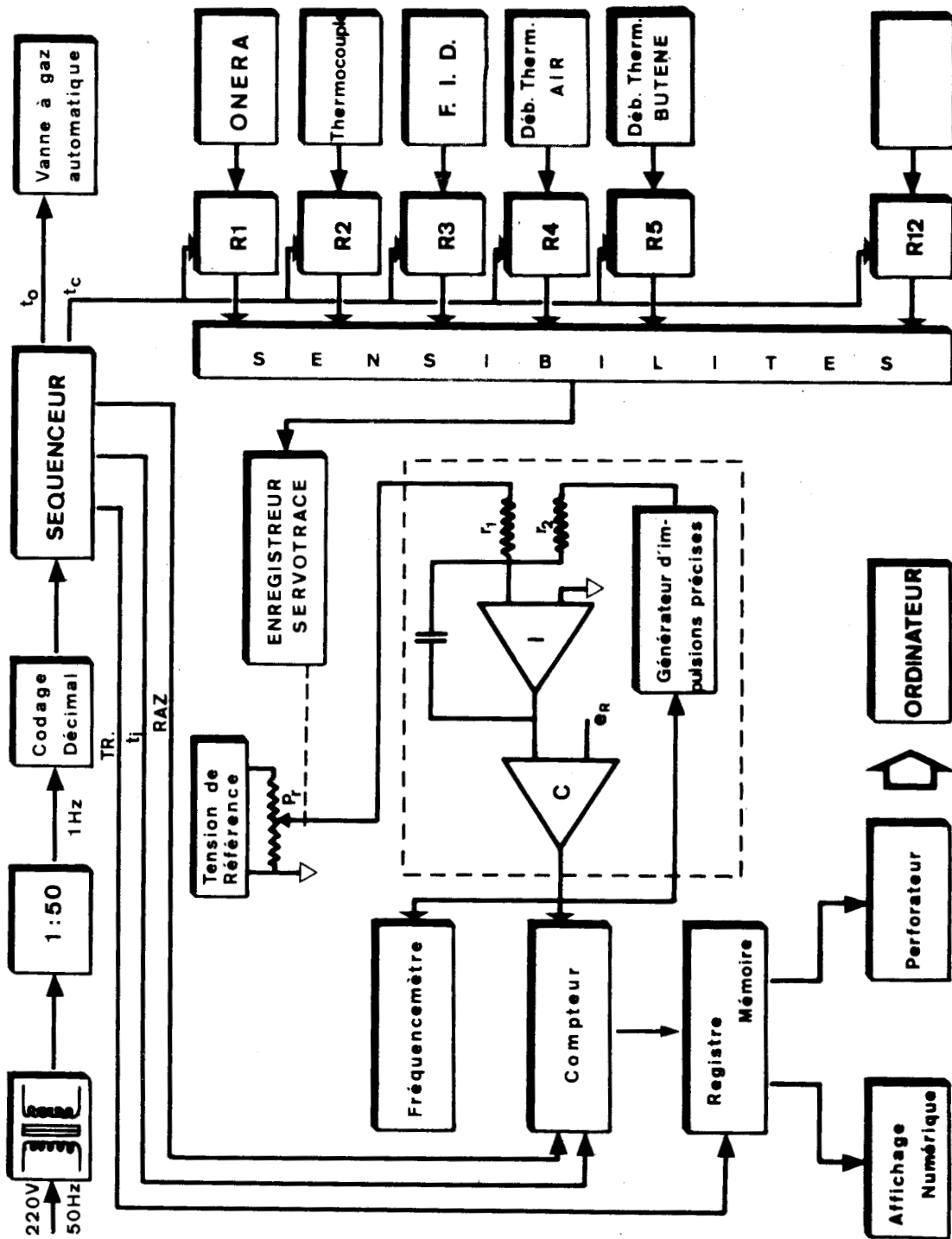
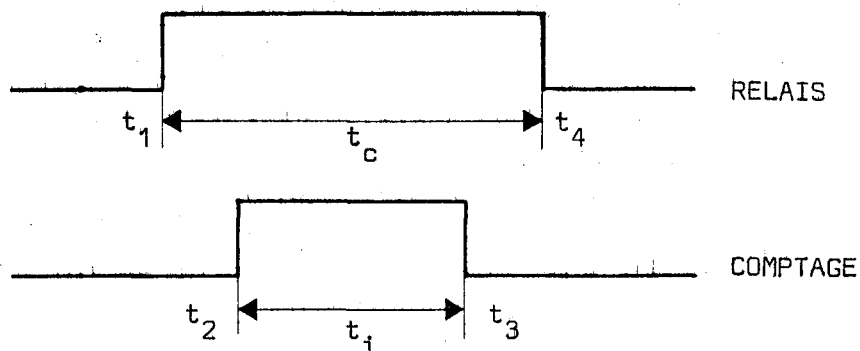


FIG.4 SCHEMA DU SEQUENCEUR-INTEGRATEUR A C.V.F.



Les indices 1 à 4 des temps correspondent successivement à l'enclenchement du relais, au début de l'intégration, à la fin de l'intégration et enfin au déclenchement du relais :



où t_c et t_i représentent respectivement les temps de commutation et d'intégration.

III.1.1.4 Avantages du nouveau séquenceur

- Réglages des temps de seconde en seconde à $\pm 0,02$ s.
- Séparation des signaux de commutation des relais et de comptage.
- Facilité de réglage des sensibilités (les 12 entrées sont réglables sur les sensibilités 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 et 1024 mV du "SERVOTRACE") à l'aide d'une matrice.
- Possibilité d'enregistrer les signaux provenant de 12 appareils différents.

III.1.2 Les intégrateurs

Les descriptions des deux types de convertisseur utilisés en intégrateurs et la discussion de leurs qualités respectives se feront en annexe I.

III.1.3 Compteur - Affichage - Perforateur de bandes

Les impulsions qui apparaissent à la sortie de l'intégrateur sont comptées durant les temps $t_i = t_3 - t_2$; le contenu du compteur est ensuite transféré (signal TR sur la figure 4) vers le système d'affichage numérique d'une part et d'autre part vers le perforateur de bandes (33) (via un registre à écriture parallèle et lecture série³⁵).

III.2 LA PROGRAMMATION DES CHANGEMENTS DE PARAMETRES

A ce stade les différents paramètres sont enregistrés automatiquement sur bandes perforées ; l'accumulation des données est aisée, mais les changements de température ou de pressions partielles de réactifs nécessitent l'intervention de l'opérateur. Le fonctionnement en continu (24h sur 24) n'est utilisé que pour les mesures de désactivation.

Un nouveau développement de l'automatisation a été la réalisation du programmeur. Un modèle assez semblable de programmeur a été décrit récemment³⁶.

II.2.1 Principe du programmeur

Les régulateurs de débits de réactifs et de température fonctionnent sur le même principe : une tension proportionnelle à la grandeur à mesurer (viz. température ou débit gazeux) est comparée à une tension dite de consigne fixée par une résistance ajustable. La programmation des paramètres se résume à la commutation successive de différentes résistances variables.

II.2.2. Réalisation (Fig. 5)

Un des potentiomètres P_1 à P_{10} est commuté durant un laps de temps fixé synchroniquement avec le séquenceur. Chaque cycle du séquenceur dure 1000 s ; les réglages du programmeur (effectués à l'aide des roues codées binaires RCB 1 à 3) permettent de fixer :

- + le nombre de cycle d'une phase "régulation" R (changement de débit ou de température) pendant laquelle un signal inhibe la perforation (SIP),
- le nombre de cycle d'une phase "mesure" M (température ou débits constants),
- le nombre total de Régulation/Mesure ; le numéro de la phase en cours est affiché (Aff). Lorsque le nombre voulu est atteint, un signal force la remise à zéro du séquenceur (SRAZ).

Les potentiomètres P_1 à P_{10} sont munis de cadrans digitaux gradués de 0 à 1000.

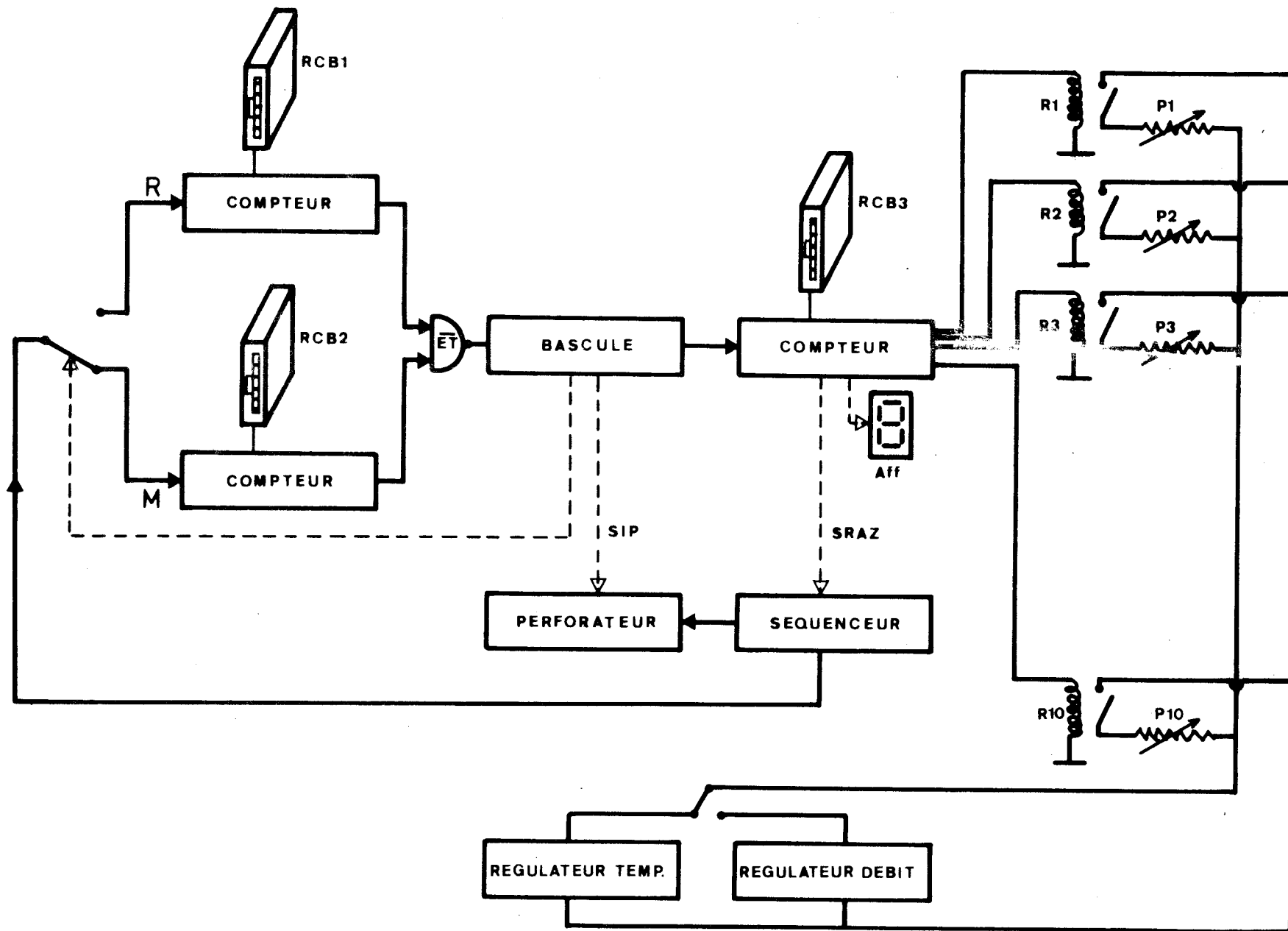


FIG. 5 SCHEMA DU PROGRAMMATEUR



Au cours de la présente étude, les ordres par rapport à l'oxygène n'ont pas été mesurés à l'aide du programmeur car, pour ce faire, il aurait été nécessaire d'avoir un système qui permette d'augmenter le débit d'azote tout en diminuant le débit d'air synthétique à l'aide de deux vannes proportionnelles couplées.

III.3 LE TRAITEMENT DES DONNEES

Nous venons de voir que les différents paramètres sont enregistrés sur bande perforée. L'étape suivante consiste à traiter ces données à l'aide d'un ordinateur ou plus exactement d'un terminal travaillant en télétraitement et en temps partagé afin d'obtenir les grandeurs cinétiques qui nous intéressent (activité, énergie d'activation, ordre e.g.).

Nous avons créé trois programmes dont nous présentons les résultats dans ce paragraphe, le listage et le mode d'emploi de ces programmes est donné à l'annexe II.

II.3.1 Le programme RESPERFO

A partir des données enregistrées sur bande perforée

- tension de sortie du doseur de CO_2 ,
- tensions de sorties des débitmètres thermiques,
- ddp du thermocouple,
- valeurs intégrées des lignes de base, pics du butène-1 et du butadiène de la CPG,

le programme RESPERFO calcule

- la température en °C,
- le % de CO_2 produit,
- les débits de butène et d'air en l.h^{-1} ,
- le % de butadiène produit,
- le % de butène restant,
- la sélectivité,

[CARRUN2
 [PAGES=?[20
 [NOMLM=?[LMPERF
 EXECUTION 17*34*
 NOMBRE DE CYCLES
 ?06
 DONNEES

?1000 02137,07802,51429,64748,41739,05875,19121,05410,
 ?1008 02140,08793,53466,65062,36802,05911,21001,05408,
 ?1016 02138,10546,55380,63233,35893,05834,24131,05410,
 ?1024 02149,13716,57535,63582,37364,05536,26808,05392,
 ?1032 02150,19502,59858,64203,30515,05091,25892,05391,
 ?1040 02144,28719,62592,60689,33074,04512,26105,05384,

I CYCLE I	% CO2 I	TEMP. I	DEBITS EN L/H I		% B2N I	% BUT I	SELECT. I
I NUMER. I	I	I	I BUT I	I AIR I	I	I RESTANT I	I EN % I
I 1000 I	.12 I	284.7 I	.191 I	22.41 I	.0132 I	.806 I	31.3 I
I 1008 I	.17 I	296.1 I	.191 I	22.52 I	.0205 I	.812 I	32.1 I
I 1016 I	.29 I	306.9 I	.191 I	21.88 I	.0281 I	.793 I	28.2 I
I 1024 I	.45 I	319.0 I	.190 I	22.00 I	.0333 I	.745 I	22.7 I
I 1032 I	.73 I	332.0 I	.190 I	22.22 I	.0359 I	.667 I	16.4 I
I 1040 I	1.17 I	347.5 I	.190 I	20.99 I	.0351 I	.566 I	10.7 I

AUTRES DONNEES (OUI : T)
 ?F
 GOOD BYE
 STOP 0

III.3.2 Le programme ENACTIVE

A partir des données : température, % de CO₂, % de butadiène et débit à l'entrée du système réacteur-pompe, le programme ENACTIVE calcule :

- l'inverse des températures absolues en °K⁻¹,
- les vitesses d'oxydations totale et ménagée, ainsi que leurs logarithmes,
- l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation totale à l'aide d'une procédure "droite moyenne-moindre carrés".

En option, ce programme peut calculer les activités spécifiques et les log correspondants.

[CARRUN2
[PAGES=?[20
[NOMLM=?[LMENAC
EXECUTION 17*36*

*****ENERGIE D'ACTIVATION*****

ACTIVITES INTRINSEQUES (OUI : T)

?T
NOMBRE DE DONNEES
?06

T	CO2	B2N	F1
XXX.X	X.XX	.XXXX	XX.XX
?284.7	0.12	.0132	22.60
?296.1	0.17	.0205	22.70
?306.9	0.29	.0281	22.10
?319.0	0.45	.0333	22.20
?332.0	0.73	.0359	22.40
?347.5	1.17	.0351	21.20

I	T =	I	1/T =	I	CO2 =	I	VOT =	I	LOG(VOT)	I	B2N =	I	VOM =	I	LOG(VOM)
I	557.7	I	.0017931	I	.12	I	.0271	I	-1.5667	I	.0132	I	.0030	I	-2.5253
I	569.1	I	.0017572	I	.17	I	.0386	I	-1.4135	I	.0205	I	.0047	I	-2.3322
I	579.9	I	.0017244	I	.29	I	.0641	I	-1.1932	I	.0281	I	.0062	I	-2.2069
I	592.0	I	.0016892	I	.45	I	.0999	I	-1.0004	I	.0333	I	.0074	I	-2.1312
I	605.0	I	.0016529	I	.73	I	.1635	I	-.7864	I	.0359	I	.0080	I	-2.0947
I	620.5	I	.0016116	I	1.17	I	.2480	I	-.6055	I	.0351	I	.0074	I	-2.1284

ENERGIE D'ACTIVATION = 25.00 KILOCALORIES PAR MOLE

MASSE DU CATALYSEUR EN MG (XX.XX)
?05.47
AIRE SPECIFIQUE EN M2/G (XX.X)
?24.5

I	I	CO2			I	BUTADIENE			I				
I	I	I.....			I	I.....			I				
I	1/T =	I	AC.SP.	I	AC.INT.	I	LOG(ACIN)	I	AC.SP.	I	AC.INT.	I	LOG(ACIN)
I	.0017931	I	.221E 001	I	.009029	I	-2.0444	I	.24E-011	I	.00099	I	-3.0030
I	.0017572	I	.315E 001	I	.012847	I	-1.8912	I	.38E-011	I	.00155	I	-2.8099
I	.0017244	I	.523E 001	I	.021336	I	-1.6709	I	.51E-011	I	.00207	I	-2.6846
I	.0016892	I	.815E 001	I	.033258	I	-1.4781	I	.60E-011	I	.00246	I	-2.6039
I	.0016529	I	.133E 011	I	.054437	I	-1.2641	I	.66E-011	I	.00268	I	-2.5723
I	.0016116	I	.202E 011	I	.082575	I	-1.0831	I	.61E-011	I	.00243	I	-2.6060

AUTRES DONNEES
?F



III.3.3 Le programme ORD

Ce programme permet de calculer les ordres apparents par rapport à l'oxygène ou au butène. Pour ce faire, on introduit les débits, les pourcentages de produits ainsi que les températures du lit catalytique et l'énergie d'activation. En effectuant la correction de température, ce programme calcule les vitesses d'oxydation totale et ménagée, les pressions partielles des réactifs ainsi que les log de ces données. En option, ce programme peut calculer les inverses des vitesses, données nécessaires à la vérification de la validité de certains mécanismes.

```
[CARRUN2
[PAGES=?[20
[NOMLM=?[LMORD
EXECUTION 17*42*
ORDRE PAR RAPPORT A L'OXYGENE : T
                        AU BUTENE   : F
?F
NOMBRE DE DONNEES
?06
ENERGIE D'ACTIVATION EN XX.XX KCAL/MOLE
?25.00
```

```
DEBUT DEBAIR TEMPR %B2N %CO2
X.XXX XX.XX XXX.X .XXXX X.XX
?0.045 21.40 308.7 .0109 0.27
?0.061 21.40 308.2 .0135 0.27
?0.080 21.70 309.6 .0160 0.28
?0.097 21.70 309.0 .0188 0.29
?0.112 21.65 309.2 .0198 0.30
?0.127 21.45 309.3 .0225 0.30
```

***** ORDRE PAR RAPPORT AU BUTENE *****

IPRES.BUT.(ATM)	LOG10(VOT)	LOG10(VOM)	LOG10(PBU)	1/PBU
I .210E-02 I	-1.2373 I	-2.6312 I	-2.6781 I	476.555 I
I .284E-02 I	-1.2289 I	-2.5299 I	-2.5463 I	351.819 I
I .367E-02 I	-1.2293 I	-2.4723 I	-2.4350 I	272.250 I
I .445E-02 I	-1.2040 I	-2.3923 I	-2.3516 I	224.711 I
I .515E-02 I	-1.1932 I	-2.3737 I	-2.2885 I	194.304 I
I .589E-02 I	-1.1986 I	-2.3235 I	-2.2302 I	169.898 I

TRANSFORMEES LINEAIRES

```
?F
AUTRES DONNEES
?F
*STOP* 0
```


C H A P I T R E I V

L E S C A T A L Y S E U R S

--00000000--

Les catalyseurs que nous avons utilisés Co_3O_4 , $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ (par la suite y' désignera la composition superficielle des catalyseurs imprégnés) sont tous de structure spinelle. Dans ce chapitre, nous indiquerons successivement leur mode de préparation, leur structure, la technique du dépôt catalytique et, enfin, le dosage du dépôt.

IV.1 PREPARATION DES CATALYSEURS

les catalyseurs Co_3O_4 , $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ sont préparés par décomposition thermique de carbonate de cobalt seul, de carbonates de cobalt et de zinc ou de cobalt et d'aluminium coprécipités selon une technique mise au point au laboratoire³⁷. Les catalyseurs $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ sont préparés par imprégnation^{16d} de Co_3O_4 puis recuits à 500°C.

Le composé CoAl_2O_4 a été préparé par le laboratoire du Professeur DELMON à Louvain³⁸.

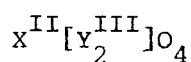
IV.2 LA STRUCTURE SPINELLE

Les spinelles doivent leur nom au minéral MgAl_2O_4 qui cristallise dans le système cubique. Ils constituent une classe importante de composés ayant la même structure cristalline tels que VMn_2O_4 , NiLi_2F_4 , MoAg_2O_4 , CrAl_2S_4 , CuCr_2O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La plus petite maille du réseau spinelle présentant la symétrie cubique contient huit fois la formule : $[\text{XY}_2\text{Z}_4]_8$. Les ions Z peuvent être

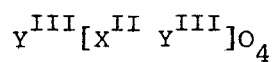
$S^{=}$, $Se^{=}$, $Te^{=}$, CN^{-} , F^{-} ou $O^{=}$; les exemples cités montrent que les couples (X,Y) peuvent avoir les valences (4,2), (2,1), (6,1) ou (2,3). Seul le cas du spinelle naturel dans lequel $Z = O^{=}$ (oxyde) et les ions X et Y sont respectivement di- et tri-valents nous intéresse.

Les ions $O^{=}$ forment un réseau c.f.c. comportant deux sortes de sites intersticiels : 64 tétraédriques et 32 octaédriques par maille, limités respectivement par 4 et 6 ions $O^{=}$. Seuls 8 sites tétraédriques (appelés A) et 16 sites octaédriques (appelés B) sont occupés. D'après³⁹ la structure spinelle peut être représentée (figure 6) par huit octants alternés : 4 tétraèdres AO_4 et quatre cubes B_4O_4 . Dans chaque octant les 4 oxygènes ont la même orientation et forment un réseau c.f.c.. Les "octants B" contiennent donc 16 O et 16 B, les "octants A" 16 O et 4 A. Les octants se placent à l'intérieur d'un grand réseau c.f.c. d'ions sis en A et d'arête de longueur double de celle du réseau d'oxygènes.

Dans un spinelle (2,3), deux distributions des ions par rapport aux sites peuvent exister. La structure de $MgAl_2O_4$ est dite normale : les ions divalents occupent les sites A, les ions trivalents les sites B. Lorsque les ions divalents occupent la moitié des sites B, la structure est dite inverse :



spinelle (2,3) normale



spinelle (2,3) inverse

Par convention, les sites octaédriques sont représentés entre crochets. Seule la théorie du champ cristallin⁴⁰ permet de rendre compte de l'inversion d'un grand nombre de spinelle (2,3).

Les mesures cristallographiques⁴¹ et magnétiques^{19 20} permettent d'attribuer à Co_3O_4 et aux solutions solides $Co_{3-x}Zn_xO_4$ et $Co_{3-y}Al_yO_4$ une structure spinelle normale.

IV.3 LA TECHNIQUE DU DEPOT CATALYTIQUE

Les catalyseurs sont déposés en fine couche par pulvérisation d'une suspension des solides dans un agent mouillant (propanol-2^{16b} ou méthyl-2 butanol-2⁴²) sur l'extrémité de la sonde animée d'un mouvement de rotation devant un épiradiateur à infra-rouge.

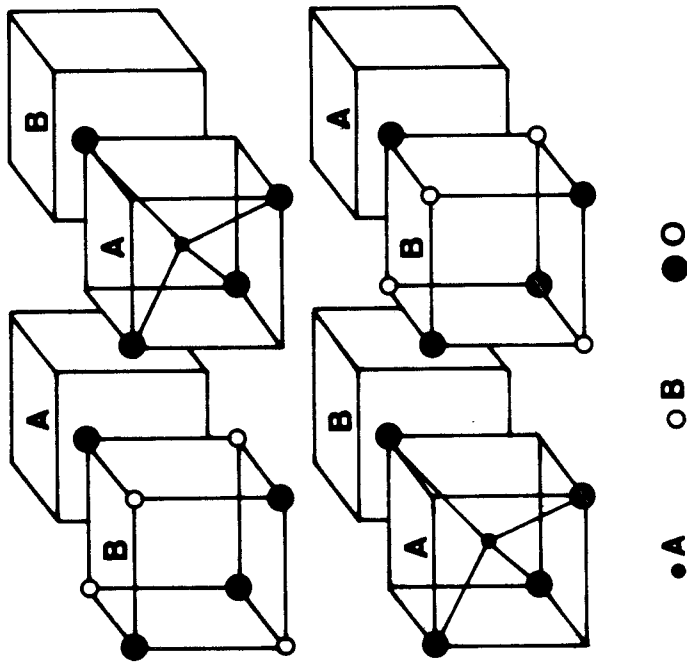
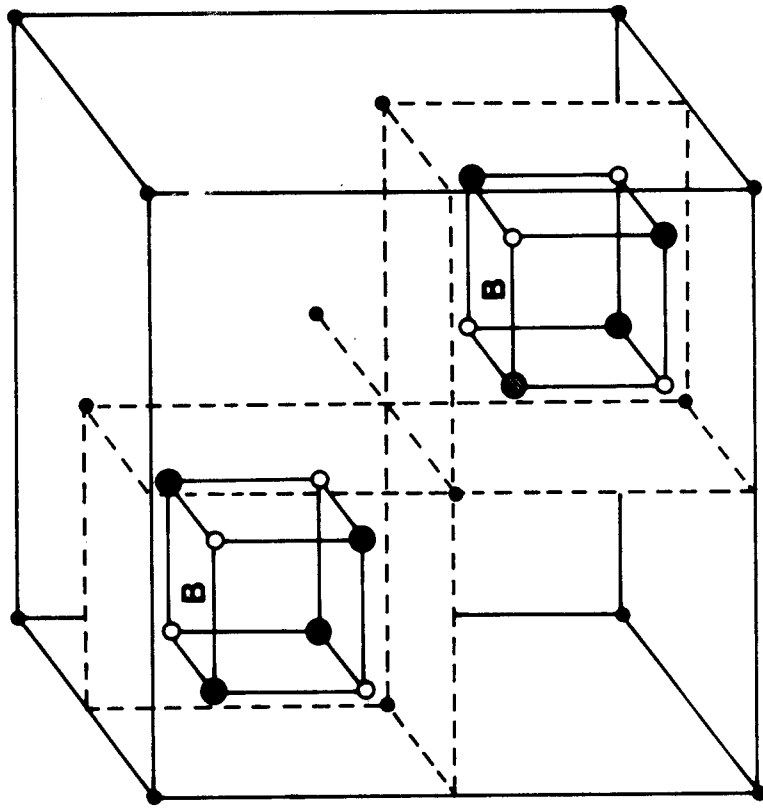


FIG. 6 LA STRUCTURE SPINELLE



IV.4 DOSAGE DU DEPOT

La formule exacte des catalyseurs est déterminée après mise en solution dans l'acide sulfurique (où tout le cobalt passe à l'état de Co^{2+}) :

- par dosage titrimétrique des ions Zn^{2+} par l'E.D.T.A. en présence de Noir d'Eriochrome T⁴³,
- par dosage spectrophotométrique des ions Co^{2+} sous forme de complexe tétrathiocyanate cobalt (II), $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ à 6250 \AA^{25} ,
- par dosage d'absorption atomique des ions Al^{3+} (à 3093 \AA) avec une flamme acétylène-protoxyde d'azote⁴⁴.

Cette formule étant connue, nous nous sommes contentés de doser Co^{2+} par spectrophotométrie pour connaître la masse de catalyseur déposée.

--=0000000--

C H A P I T R E V

DESACTIVATION DES CATALYSEURS - VALIDITE DES MESURES

--=oooOooo=-

Les études antérieures^{7 22 23} ont mis en évidence le phénomène de désactivation de l'oxyde de cobalt lorsqu'il catalyse l'oxydation des oléfines. L'oxydation du méthane, par contre, ne produit quasiment pas de désactivation.

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour rendre compte de ce phénomène :

- L'élévation de la température en surface pourrait produire un frittage et réduire l'aire spécifique. La différence de comportement du catalyseur vis-à-vis des oxydations du méthane ou du butène proviendrait alors de la différence de chaleur de combustion, l'oxydation du butène étant beaucoup plus exothermique que celle du méthane.
- Une modification chimique : par exemple, la diminution du nombre de défauts. LE COUSTOMER⁴² a montré que Co_3O_4 possède des lacunes cationiques et que la vitesse d'oxydation du méthane est proportionnelle au carré de la concentration en défauts ; cependant, l'état différent de la surface, selon que Co_3O_4 oxyde le méthane ou le butène, ne permet pas de transposer, ex abrupto, les résultats obtenus avec le premier hydrocarbure au second cas.

Deux questions se posent alors :

- La désactivation observée durant l'oxydation du butène affecte-t-elle la vitesse d'oxydation du méthane ?
- L'aire spécifique du catalyseur est-elle modifiée par la désactivation ?

Nous allons tenter d'y répondre.

V.1 INFLUENCE DE LA DESACTIVATION SUR LA VITESSE D'OXYDATION DU METHANE

V.1.1 Etude par alternance des phases d'oxydation du butène et du méthane

Durant les 30 à 40 premières heures de travail, en oxydation du butène-1, les catalyseurs Co_3O_4 pur et spinelles mixtes Co-Zn se désactivent fortement (Fig. 7). Par contre, l'oxydation du méthane ne donne lieu qu'à une désactivation inférieure à 10% de l'activité initiale^{16c}. En alternant ces deux types d'expériences sur Co_3O_4 pur, nous pouvons observer l'influence de la désactivation (due à l'oxydation du butène-1) sur la vitesse d'oxydation du méthane (Fig. 8).

Les paramètres des phases sont :

- Oxydation du méthane (parties A de la figure 8) :
 - . Température = 465°C
 - . $P_{\text{CH}_4} = 4.10^{-2}$ atm
 - . $P_{\text{O}_2} = 96.10^{-2}$ atm
 - . Débit à l'entrée du réacteur ; 12,5 l.h⁻¹

- Oxydation du butène-1 (parties B de la figure 8) :
 - . Température du four = 360°C
 - . $P_{\text{Bu}} = 8,5.10^{-3}$ atm
 - . $P_{\text{O}_2} = 0,2$ atm
 - . $P_{\text{N}_2} = 0,8$ atm
 - . Débit à l'entrée du réacteur : 27 l.h⁻¹

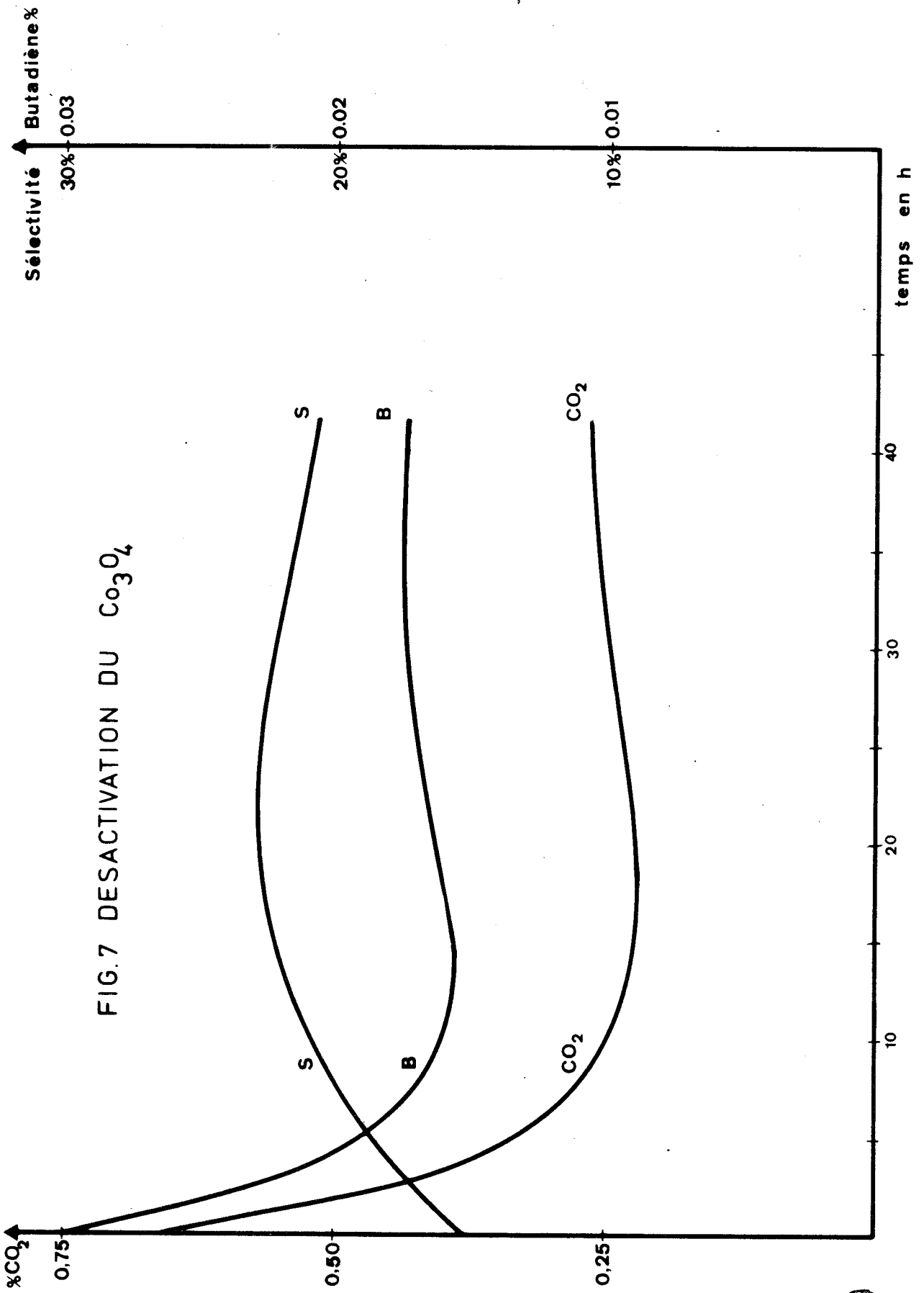


FIG.7 DESACTIVATION DU Co_3O_4

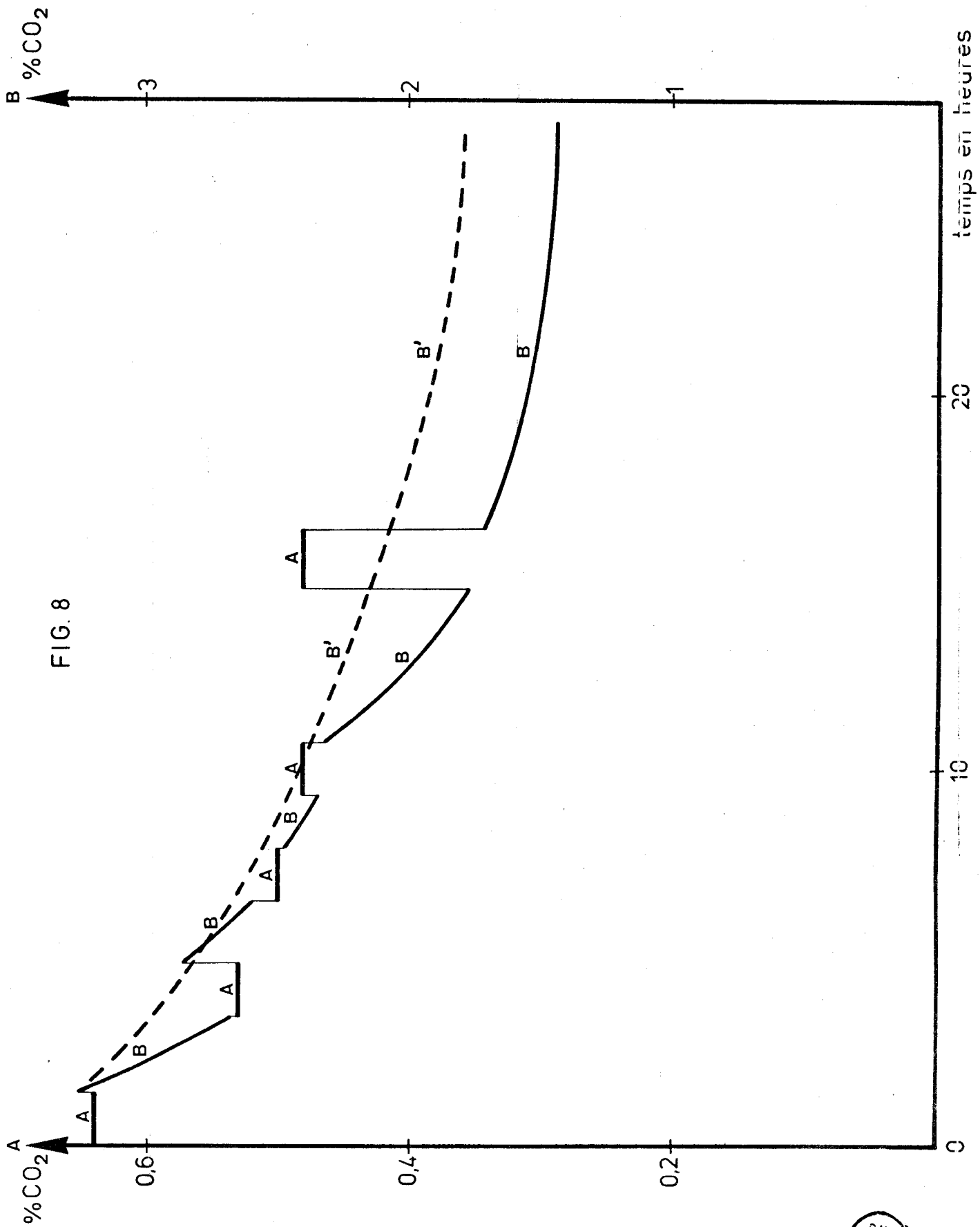


FIG. 8



On obtient ainsi une courbe qui montre que :

- Les périodes A ne modifient pas l'activité d'oxydation totale du butène ou du méthane.
- Les périodes B entraînent une désactivation à l'égard des deux réactions ; la désactivation est moins importante pour le méthane (de 0,64% à 0,48% de CO₂ produit) pour que le butène-1 (de 3,4% à 1,4% de CO₂ produit).

V.1.2 Influence de la température du lit catalytique

Le fort taux de transformation du butène en anhydride carbonique et la valeur élevée de la chaleur de combustion entraînent, au niveau du lit catalytique, un dégagement de chaleur important qui ne peut être totalement dissipée.

L'oxydation du butène-1 (périodes B) s'effectue avec une température affichée (température du four) de 360°C. En fait, la température mesurée au niveau du lit catalytique décroît de 374°C à 368°C entre le début et la fin de la désactivation. Au cours de l'oxydation du méthane, la température reste égale à 465°C.

L'énergie d'activation étant connue (30 kcal.mole⁻¹ pour l'oxydation totale du butène sur Co₃O₄), nous pouvons calculer k_{th} , coefficient représentant la baisse d'activité due à la baisse de température mesurée au niveau du lit catalytique entre le début et la fin des périodes B.

Soient V_1 et V_2 les vitesses d'oxydation totale aux températures initiale T_1 (374°C) et finale T_2 (368°C).

$$\text{Log}_e \frac{V_2}{V_1} = \frac{E}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T_2} = -0,218 \quad \text{d'où} \quad k_{th} = \frac{V_2}{V_1} \neq 0,80$$

La désactivation mesurée pour l'oxydation du butène est le reflet d'une baisse d'activité réelle et de la baisse de température.

$$k_{\text{mesuré}} = k_{\text{réel}} k_{th} \neq 0,40 \quad \text{d'où} \quad k_{\text{réel}} \neq \frac{1}{2}$$

Donc, en présence de mélange réactionnel butène + oxygène, le catalyseur se désactive et cette désactivation affecte aussi l'oxydation du méthane. L'oxydation du butène étant fortement exothermique, il faut tenir compte de la température réelle du catalyseur ; après avoir effectué la correction de température, on constate que la désactivation du butène ($k_{\text{réel}} = 0,50$) est nettement plus grande que celle du méthane ($k_{\text{réel}} = \frac{0,48}{0,64} = \frac{3}{4}$).

Nous avons tenu compte de la correction apportée par ce facteur thermique : la courbe B corrigée, c'est-à-dire ramenée à 374°C est représentée en pointillés (B') sur la figure 8.

D'autres dépôts catalytiques ont été étudiés du point de vue de la désactivation et il semble que $k_{\text{réel}}$ puisse dépendre des conditions expérimentales de l'étude. Cependant, l'incertitude sur l'activité initiale est grande car le temps de mise en régime stationnaire du système réacteur-pompe à recyclage est de l'ordre de 30 minutes, les différences observées sur $k_{\text{réel}}$ ne permettent donc pas de conclusions certaines.

A ce stade, il convient d'examiner le paramètre aire spécifique qui pourrait être responsable de la désactivation observée.

V.2 MESURE DE L'AIRES SPECIFIQUE DU CATALYSEUR AVANT ET APRES DESACTIVATION

La technique B.E.T. utilisée pour la mesure de l'aire spécifique nécessite au minimum 50 mg de catalyseur pour obtenir une précision acceptable. En déposant 12 à 15 mg de Co_3O_4 sur la sonde de mesure -valeur déjà importante pour notre appareillage- il a été nécessaire d'effectuer quatre dépôts qui, après 50 heures de travail sous mélange réactionnel, sont grattés et réunis. Les aires spécifiques mesurées sont :

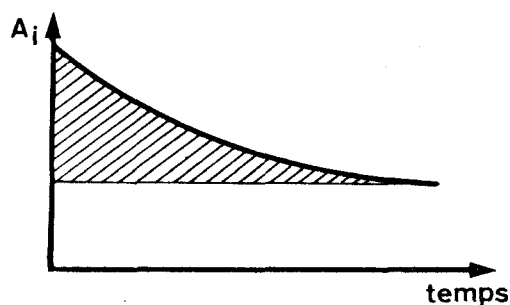
- $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le catalyseur frais
- $17,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le catalyseur désactivé.

Aux erreurs expérimentales près, l'aire spécifique de Co_3O_4 n'évo- lue donc pas durant la désactivation.

La désactivation ne pouvant être expliquée par une modification physique de la surface (frittage), il nous faut examiner l'hypothèse de modification chimique liée à la réduction du catalyseur. Les travaux de Melle BARBAUX⁴⁶

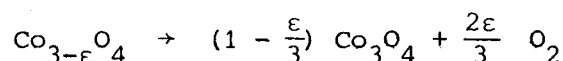
montrent que sous mélange butène-oxygène, le potentiel de surface de l'oxyde de cobalt est nettement supérieur à la valeur critique au-delà de laquelle la réduction de l'intérieur est observée sous vide. Certes, ces conditions expérimentales sont différentes : présence d'oxygène ou vide ; cependant, l'hypothèse de la réduction du catalyseur ne peut être écartée. Trois cas peuvent être imaginés :

1° - L'oxygène extrait du solide serait responsable de la production de CO_2 en excédent par rapport à l'activité du catalyseur stabilisé. Le CO_2 de "suractivité" correspondant à l'aire hachurée :



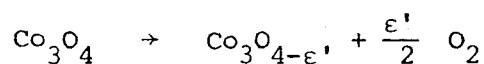
serait produit par l'oxygène du solide. Le calcul de $\int A_i dt$ conduit à une quantité de CO_2 correspondant à 0,17 atome-gramme d'oxygène, lequel nécessiterait la réduction de 40 g de Co_3O_4 si nous admettons que cette réduction se poursuive jusque CoO . Le dépôt effectué étant d'environ 5 mg, cette hypothèse ne tient pas.

2° - La disparition des lacunes cationiques suivant la réaction :



La similitude des courbes A et B' de la figure 18, durant les dix premières heures de travail, serait due à la même cause : la disparition de l'oxygène en excédent par rapport à la stoechiométrie qui affecterait de la même manière les vitesses d'oxydation du butène et du méthane.

3° - La création de nouveaux défauts, lacunes anioniques cette fois, pourrait prolonger la réaction précédente selon :



L'apparition du palier représentant l'activité constante se produit plus tôt pour l'oxydation du méthane que pour celle du butène, ce fait est cohérent avec l'existence présumée de cette seconde étape. Cependant, la rapidité avec laquelle Co_3O_4 réduit se réoxyde^{45 46} devrait lui permettre de se régénérer durant les phases d'oxydation du méthane à 465°C. Or, la désactivation sous butène est irréversible : on n'observe plus de pics après les périodes A du palier sous méthane. Il est peu vraisemblable qu'une partie de la désactivation puisse être due à la création de lacunes anioniques.

Au terme de cette discussion, il est légitime de penser que la disparition des lacunes cationiques joue un rôle dans la désactivation, mais que ce seul facteur ne puisse expliquer son amplitude dans le cas de l'oxydation du butène. Le dosage des défauts par gravimétrie⁴² qui nous fournirait une preuve directe de leur rôle ne peut être envisagé à cause de la faible sensibilité de cette technique. L'influence des produits de réaction conduisant à une carbonatation de la surface n'est pas exclue.

Sauf indication contraire, nous ne considérerons dans la suite de ce travail que les catalyseurs stabilisés pour lesquels nous pouvons admettre que le nombre de sites actifs est constant et que la réactivité n'est fonction que des conditions de travail imposées (température, pressions partielles des réactifs).

V.3 VALIDITE DES MESURES

En travaillant dans les conditions définies par HONORE²³ et LANCRENON²² pour l'oxydation du butène :

- débit F_1 d'entrée dans le circuit de recyclage $> 20 \text{ l.h}^{-1}$
- débit F_2 de recyclage $> 200 \text{ l.h}^{-1}$
- taux T de transformation global lors des mesures d'ordres et pour les comparaisons d'activité $\neq 10\%$.

la vitesse de réaction n'est pas sensible à l'influence des produits (H_2O , CO_2 , butadiène) et le régime d'agitation parfaite est atteint. La température mesurée est très proche de celle du lit catalytique.

V.4 CORRECTION EXPERIMENTALE DE PRESSION PARTIELLE DE BUTENE

La pression partielle de butène "vue" par le catalyseur diminue lorsque le taux de conversion augmente. Pour chaque cycle de mesure nous disposons de la valeur de la pression de butène restant à la sortie du réacteur ; en régime stationnaire c'est cette pression qui est "vue" par le catalyseur. Pour le calcul des activités d'oxydation ménagée, ces pressions ont été introduites en même temps que les valeurs de l'ordre apparent dans le programme LMENAC : les valeurs présentées dans la suite de ce travail ont toujours subi cette correction expérimentale.

C H A P I T R E VI

ETUDE DES CATALYSEURS SPINELLES : Co_3O_4 PUR

OU OXYDES MIXTES, $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ET $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

--ooooOooo--

Les catalyseurs dérivés de l'oxyde de cobalt sont essentiellement utilisés en raison de leur important pouvoir oxydant qui conduit généralement à une oxydation totale des réactifs. Dans le cas de l'oxydation du butène-1, il existe, toutefois, une oxydation ménagée de ce produit en butadiène-1,3, ce qui, a priori, est surprenant.

Dans ce chapitre nous décrivons un certain nombre de faits expérimentaux permettant de caractériser au mieux les sites catalytiques responsables de la production de butadiène et de l'oxydation totale en CO_2 . L'analyse d'un modèle sera faite au chapitre VII.

VI.1 CATALYSEUR Co_3O_4

Les travaux de HONORE²³ et LANCRENON²² ont conduit aux résultats suivants sur Co_3O_4 pur :

VI.1.1 Ordre apparent par rapport au butène

Pour définir la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis des pressions partielles des réactifs nous utiliserons l'appellation "ordre apparent" bien que cette notion n'ait pas de sens au niveau des mécanismes, comme l'a montré Melle BARBAUX⁴⁶. Cette notion permet cependant d'apprécier

l'influence des réactifs dans les différents domaines d'étude.

Pour l'oxydation totale, l'ordre apparent par rapport au butène croît avec la température :

0,05 à 336°C

0,17 à 353°C

0,29 à 376°C

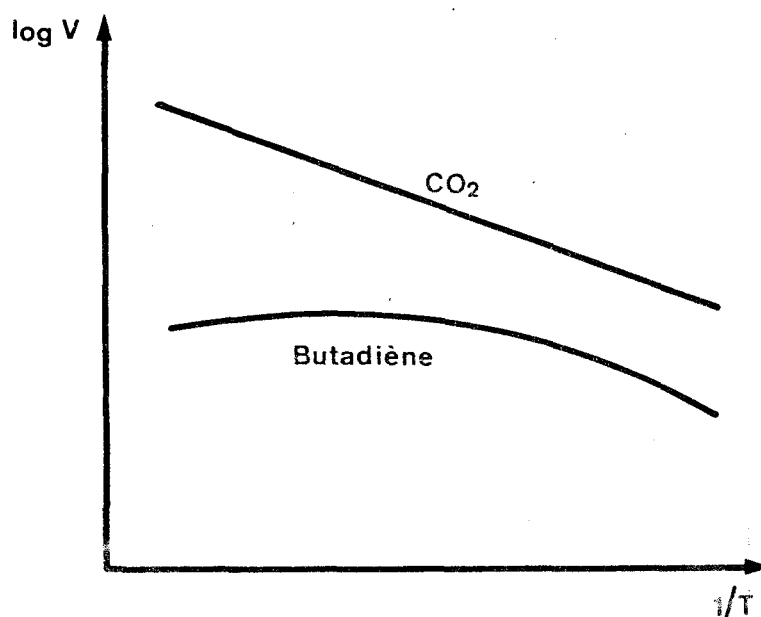
0,33 à 399°C

Pour l'oxydation ménagée, l'ordre apparent par rapport au butène reste compris entre 0,5 et 1.

VI.1.2 Ordre apparent par rapport à l'oxygène

Par rapport à l'oxygène, la réaction d'oxydation totale conduit à une pente du graphe $\log V = f(\log P_{O_2})$ comprise entre 0,5 et 0,3 ; l'ordre apparent a tendance à décroître avec l'augmentation de la pression d'oxygène.

VI.1.3 Infléchissement de la production de butadiène aux hautes températures



Lorsque la température croît, on peut observer un maximum dans la production de butadiène. Sur Co_3O_4 pur, la température correspondant à ce maximum est de l'or-

dre de 380-390°C.

VI.2 CATALYSEURS $Zn_x^{2+} Co_{1-x}^{2+} [Co_2^{3+}] O_4$

VI.2.1 Activités intrinsèques - Energies d'activation

Les catalyseurs spinelles mixtes cobalt-zinc, pour lesquels (dans la masse du solide) Zn^{2+} remplace Co^{2+} dans les sites tétraédriques, présentent tous une désactivation comparable à celle de Co_3O_4 .

La figure 9 représente les graphes d'Arrhénius des catalyseurs $x = 0 - 0,255 - 0,37 - 0,46$ et $0,96$ après stabilisation, c'est-à-dire après 35 à 40 heures de travail. Le tableau I résume les principaux résultats obtenus.

On constate que la présence d'ions zinc diminue légèrement l'énergie d'activation pour l'oxydation totale. Par contre, pour l'oxydation ménagée, il n'est pas possible de définir une énergie d'activation car l'activité passe par un maximum comme dans le cas de Co_3O_4 pur. La température correspondant à ce maximum décroît en fonction de la teneur en zinc.

VI.2.2 Comparaison des activités

Pour comparer les activités des différents catalyseurs nous avons pris comme références des pressions partielles d'oxygène et de butène de 0,2 atm et 8.10^{-3} atm dans un circuit d'azote à 364°C et 315°C.

Les figures 10 et 10bis représentent -respectivement à 364°C et 315°C- les activités intrinsèques pour l'oxydation totale en fonction de x , teneur en ions Zn^{2+} . On constate que la production de CO_2 est très peu sensible à la substitution d'ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} avec toutefois un maximum (1,7 à 2 fois l'activité de Co_3O_4 pur) pour $x = 0,37$.

Par contre, l'activité intrinsèque des catalyseurs, relativement à l'oxydation ménagée, dépend fortement de la présence d'ions Co^{2+} (fig. 11). La décroissance d'activité en fonction de x n'est pas linéaire mais présente une pente maximale au voisinage de $x = 0,37$.

L'influence de la teneur en zinc est plus forte à 364°C qu'à 315°C.

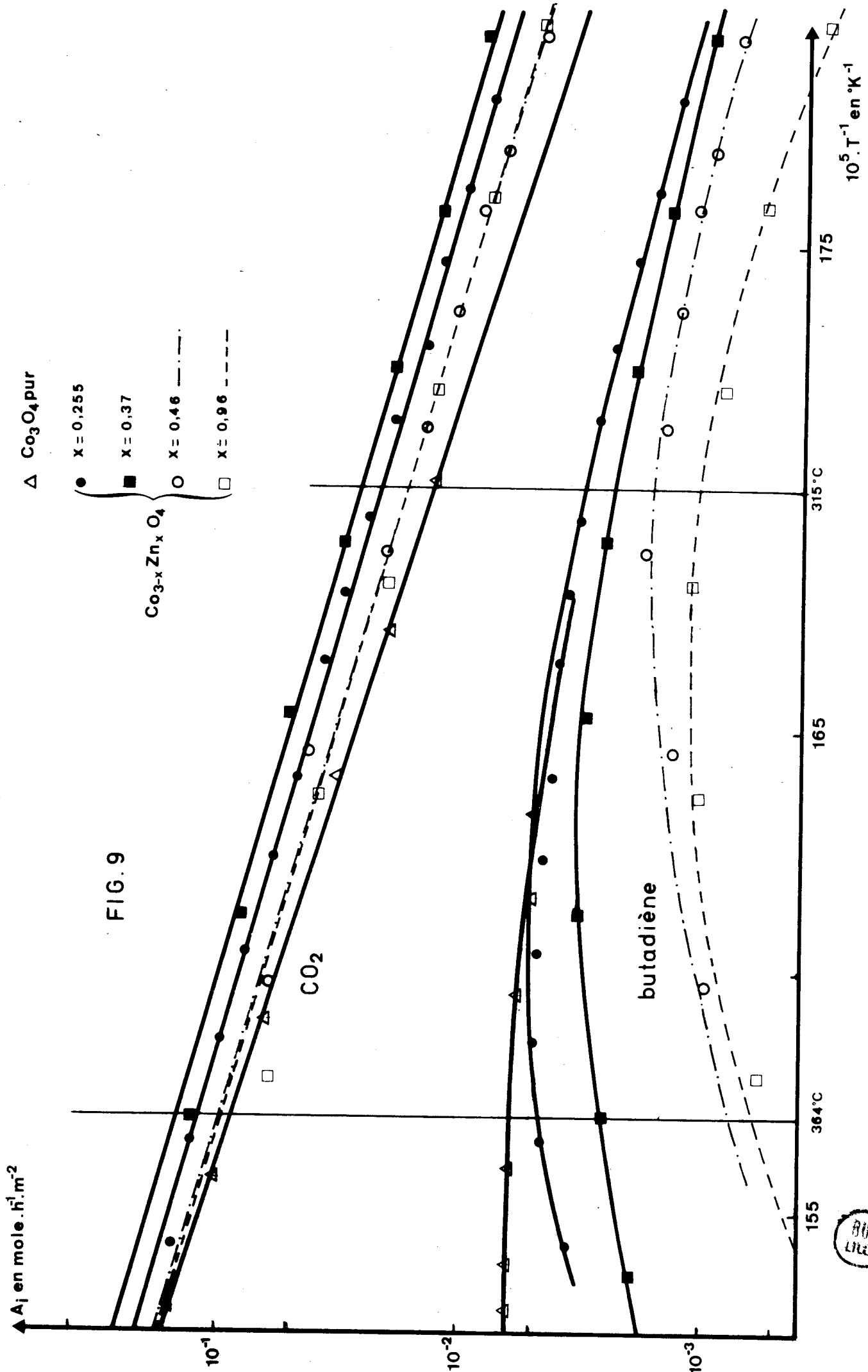


FIG. 9



T A B L E A U I

Catalyseurs	A.S.	Energie d'activation	Activités intrinsèques en mole.h ⁻¹ .m ⁻²			
Zn _x Co _{3-x} O ₄	en m ² .g ⁻¹	pour la formation de	à 364°C			
x =	CO ₂	CO ₂ en kcal/mole	à 315°C			
			Butadiène			
			CO ₂			
			Butadiène			
0	20,0	29,0	8,81.10 ⁻²	6,50.10 ⁻³	1,38.10 ⁻²	3,6 ± 0,3.10 ⁻³
0,255	30,5	25,0	11,60.10 ⁻²	4,80.10 ⁻³	2,24.10 ⁻²	3,24.10 ⁻³
0,37	24,5	25,1	14,60.10 ⁻²	2,63.10 ⁻³	2,69.10 ⁻²	2,40.10 ⁻³
0,46	32,8	24,7	9,88.10 ⁻²	7,94.10 ⁻⁴	1,78.10 ⁻²	1,66.10 ⁻³
0,96	22,7	25,0	9,77.10 ⁻²	6,31.10 ⁻⁴	1,74.10 ⁻²	1,07.10 ⁻³



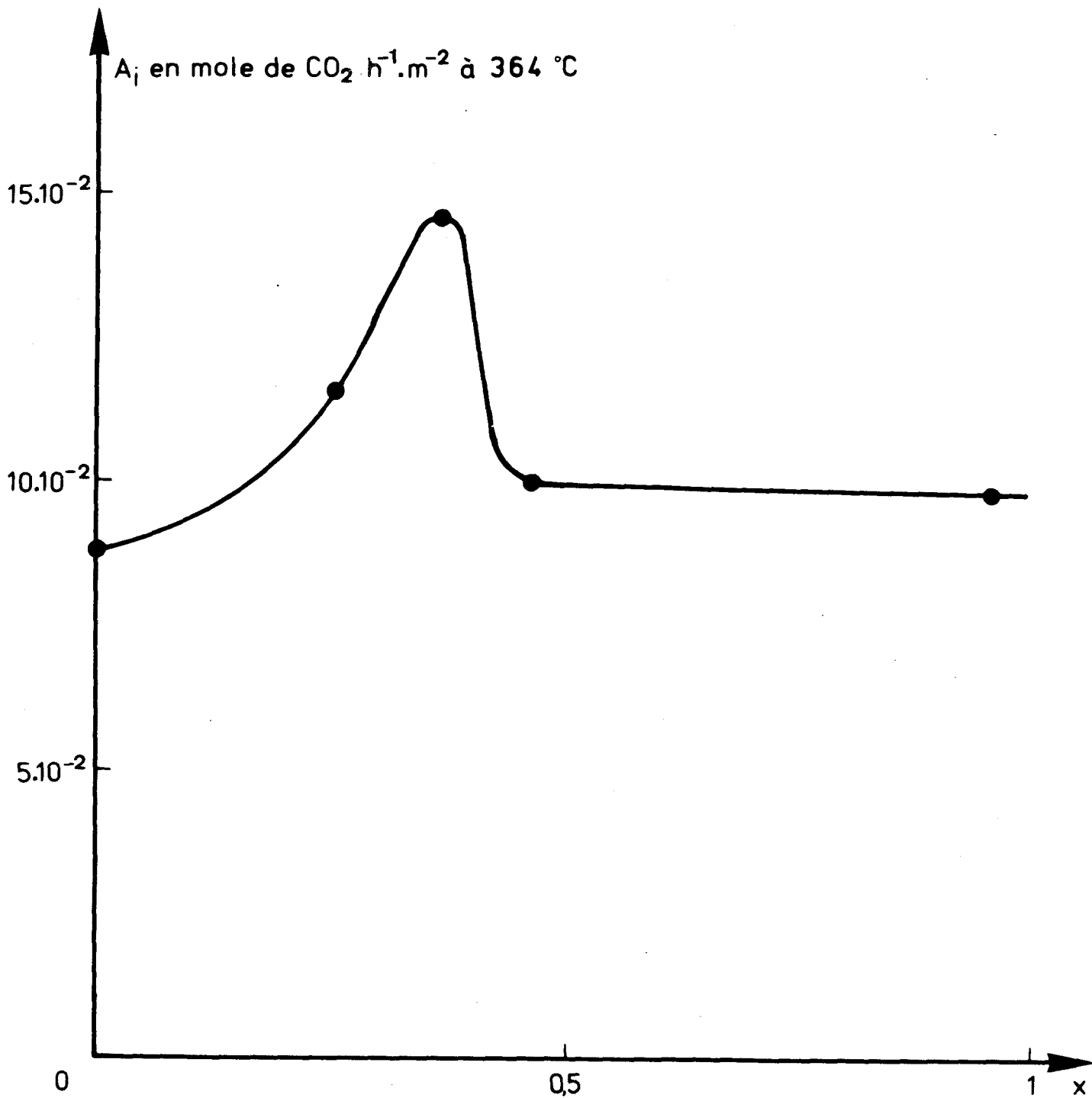


FIG. 10



A_i en mole de $\text{CO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ à 315°C

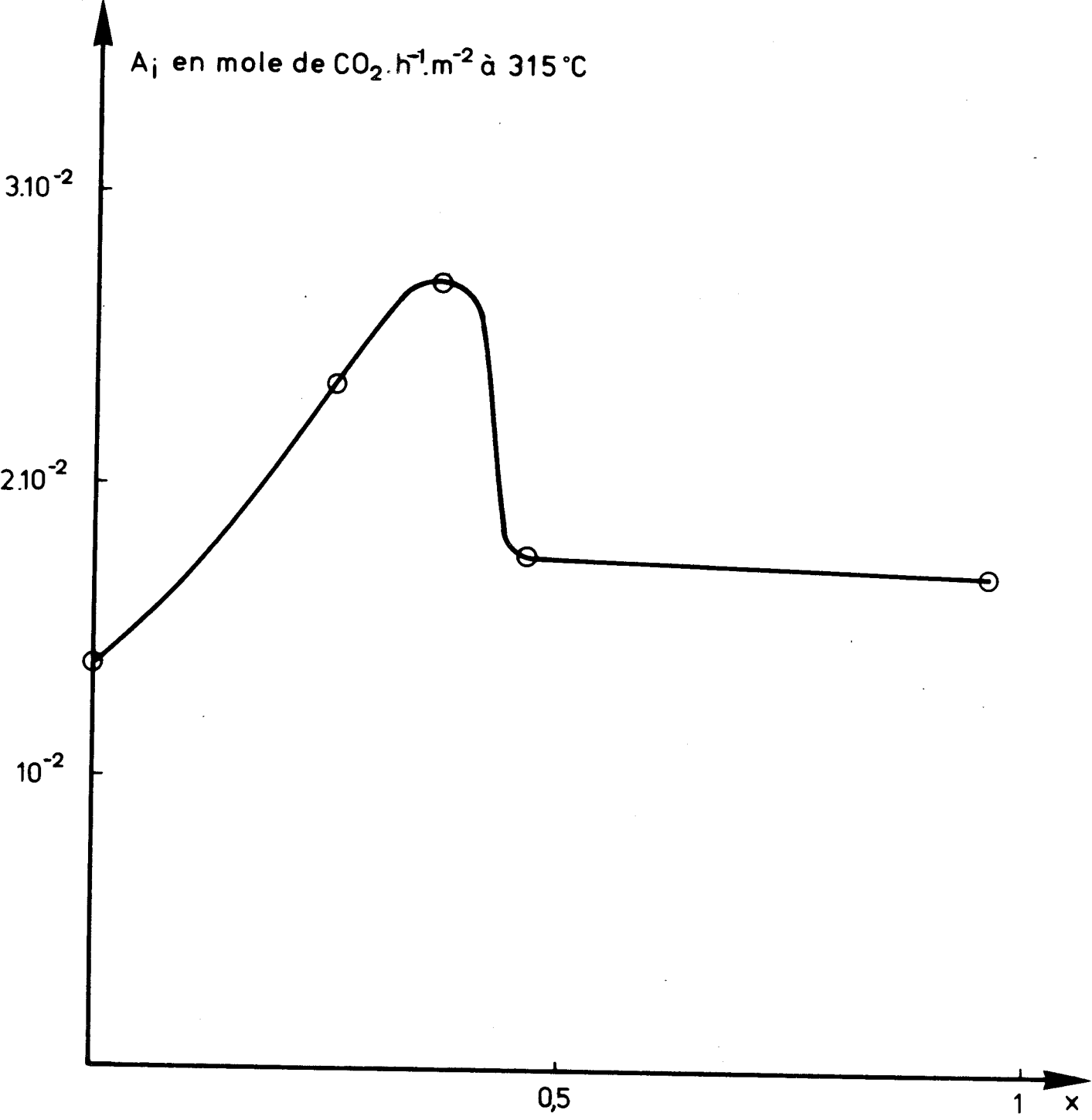


FIG. 10 bis



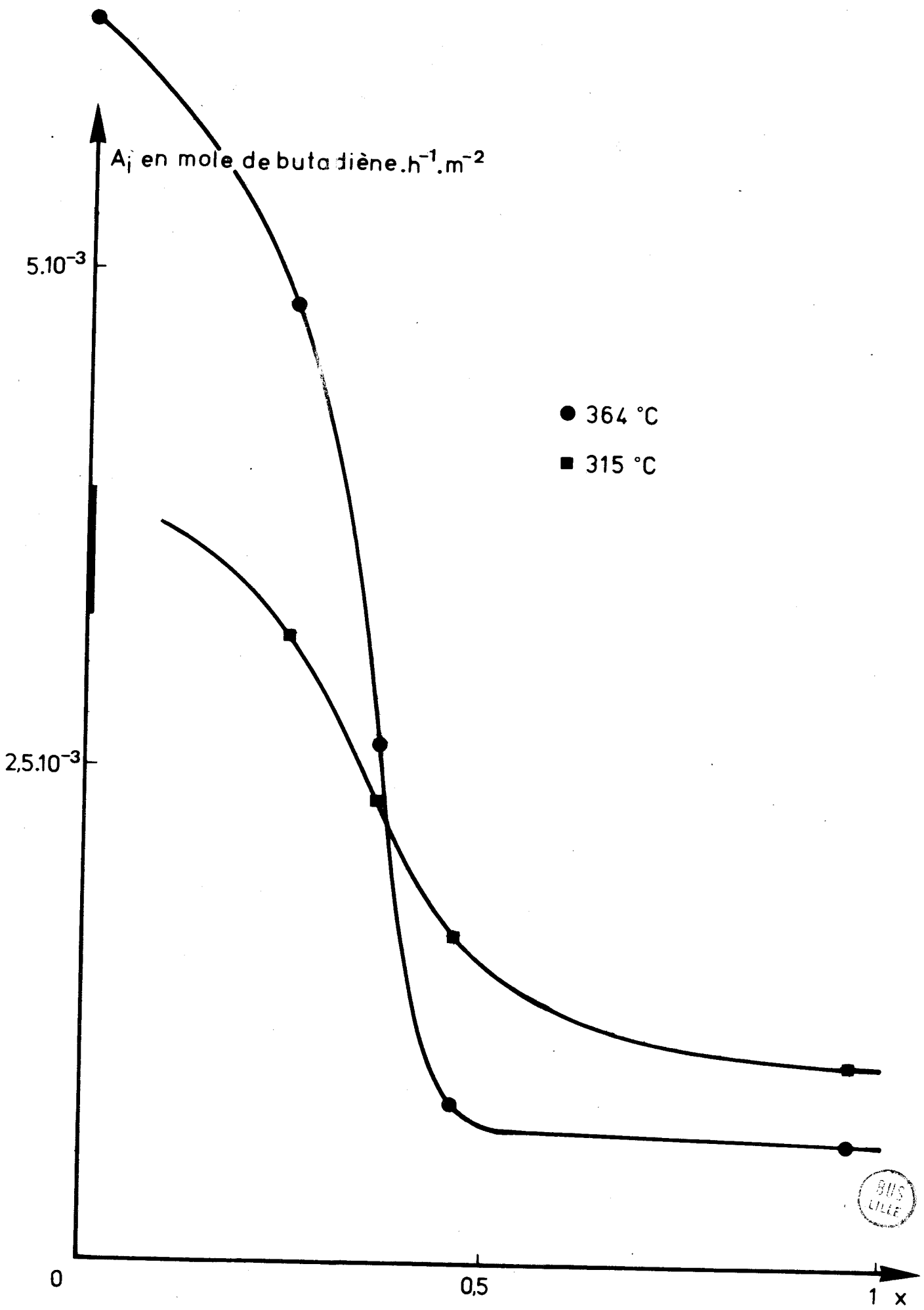


FIG. 11

VI.2.3 Etude des ordres apparents par rapport aux réactifs

Nous avons étudié les lois de dépendance cinétique par rapport aux réactifs ou ordres apparents à basse température, donc à faible taux de transformation global afin d'éliminer l'influence des produits de réaction, notamment du butadiène qui entre en compétition avec le butène sur les sites d'oxydation totale²². Les taux de transformation faibles permettent de négliger la variation de la pression partielle de l'un des réactifs lorsque l'on fait varier la pression partielle de l'autre. Enfin, nous avons tenu compte de la température réelle du lit catalytique en effectuant la correction idoine (la valeur de l'énergie d'activation est réinjectée dans le programme de calcul des ordres).

Le tableau suivant indique les ordres apparents ou les tendances (droites moyennes) des graphes des figures 11.

CATALYSEURS	OXYDATION TOTALE		OXYDATION MENAGEE	
	Ordre/Butène	Ordre/Oxygène	Ordre/Butène	Ordre/Oxygène
x = 0,255	0,02 à 327°C	0,20 à 328°C	0,60 à 327°C	0,17 à 328°C
x = 0,37	0,07 à 308°C	0,22 à 308°C	0,60 à 308°C	0,11 à 308°C
x = 0,46	0,00 à 304°C	0,35 à 300°C	0,61 à 304°C	0,00 à 300°C
x = 0,96	0,12 à 320°C	0,36 à 320°C	0,46 à 320°C	0,24 à 320°C

Remarque : LANCRENON avait mis en évidence un mécanisme Redox du même type que celui découvert par MARS et VAN KREVELEN⁴⁷. Ce mécanisme met en jeu deux étapes : l'une d'oxydation de l'hydrocarbure par le catalyseur, l'autre de réoxydation des sites catalytiques par l'oxygène gazeux. Le traitement mathématique des équations cinétiques conduit à vérifier la validité de ce mécanisme à l'aide des familles de graphes :

$$\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{P_{\text{Butène}}}\right) \text{ à } P_{\text{O}_2} \text{ fixe}$$

$$\text{et } \frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}\right) \text{ à } P_{\text{Butène}} \text{ fixe}$$

qui doivent être des droites parallèles lorsque le mécanisme est vérifié.

Nous avons systématiquement tracé ces graphes pour chaque mesure d'ordre : on n'obtient généralement pas des droites. Dans nos conditions réactionnelles, différentes de celles de LANCRENON, le mécanisme de MARS et VAN KREVELEN n'est pas vérifié.

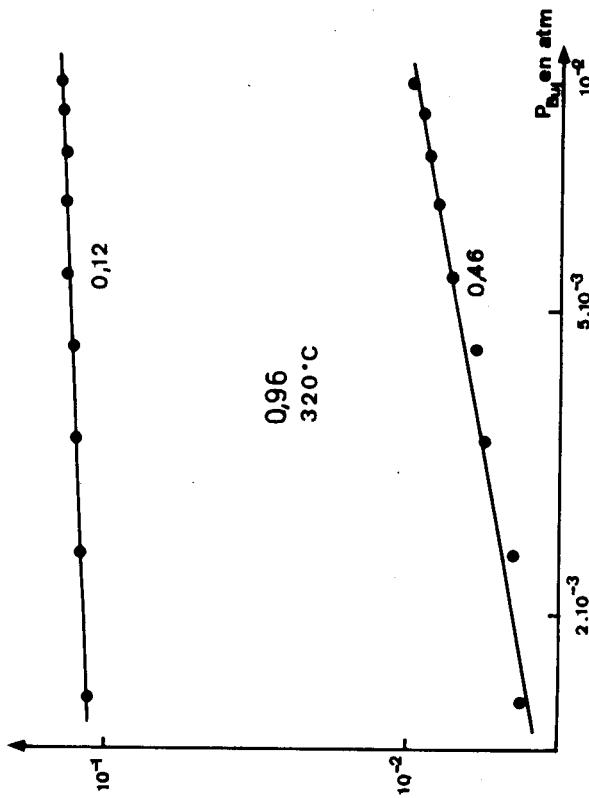
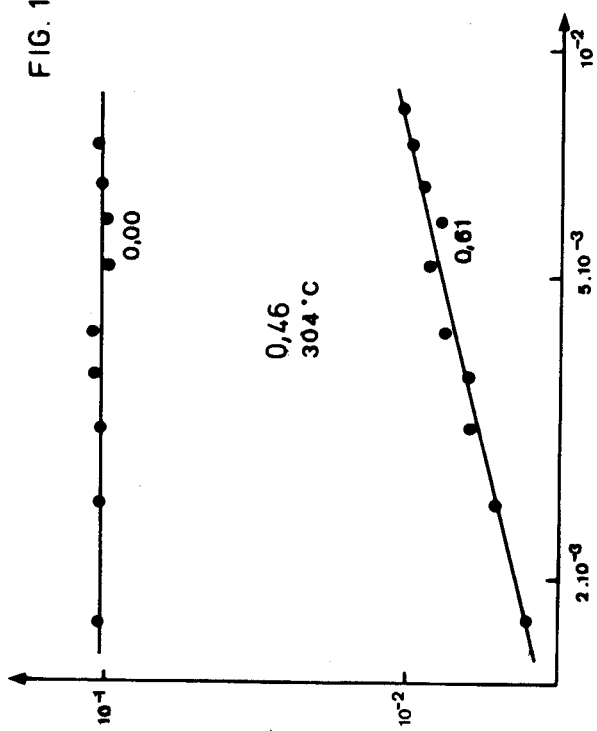
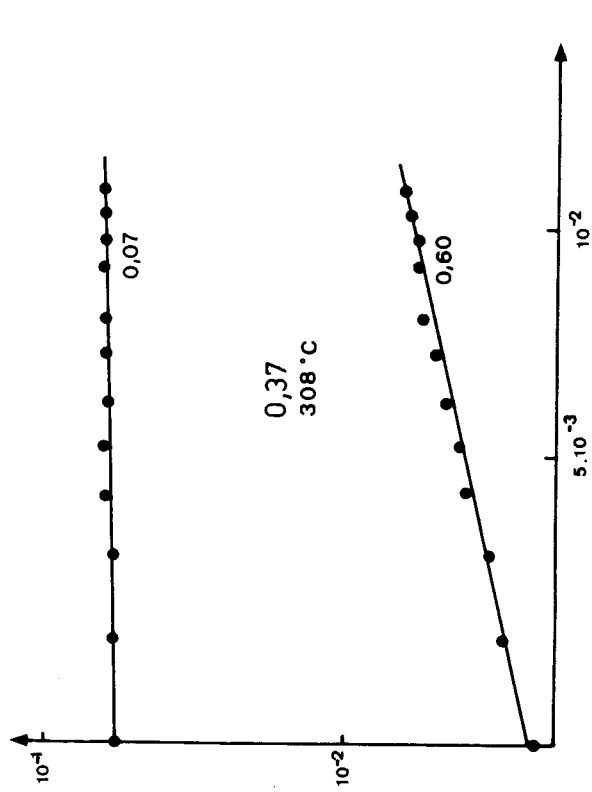
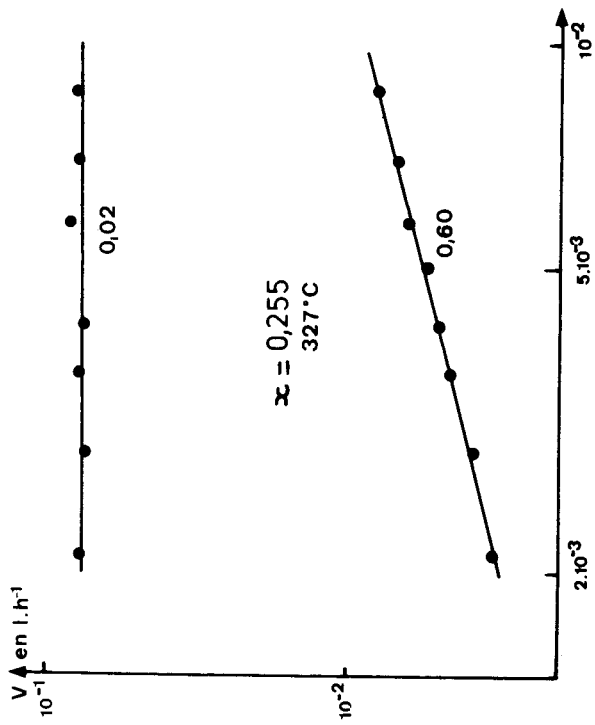


FIG. 12



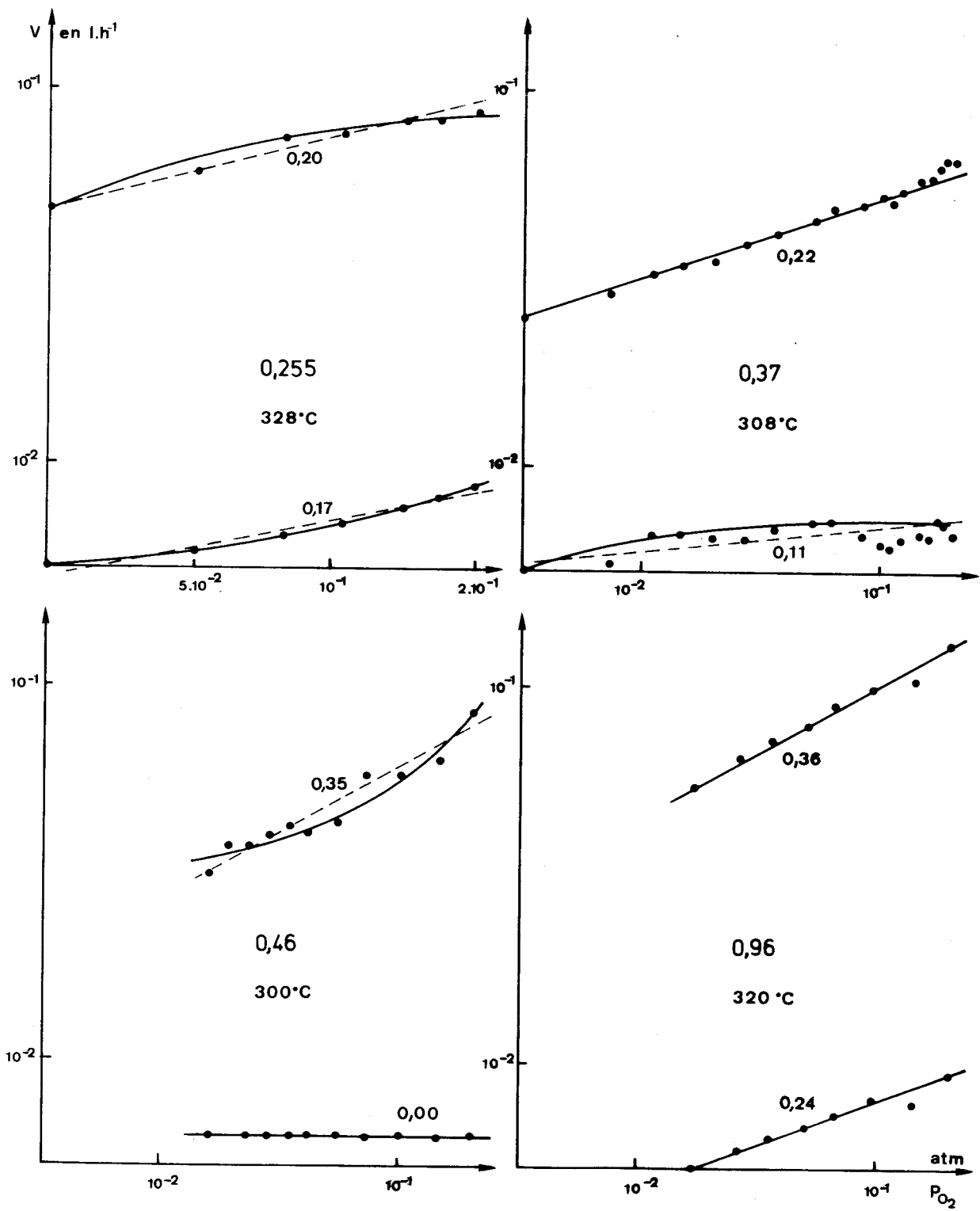


FIG. 13



Nos mesures de l'ordre apparent par rapport au butène dans la réaction d'oxydation totale sont en accord avec celles de HONORE²³ : aux faibles températures (300 à 340°C), la production de CO₂ dépend peu de la pression de butène (ordre apparent quasi-nul). Par contre, HONORE avait mesuré un ordre apparent de la réaction d'oxydation totale par rapport à l'oxygène proche de 0,50 à 400°C ; nous trouvons toujours des ordres apparents plus faibles (0,20 à 0,36), mais à température plus basse.

Enfin, l'oxydation ménagée semble dépendre peu de la pression d'oxygène, mais fortement de celle de butène (ordre apparent \neq 0,60). Les mécanismes classiques de RIDEAL ou de LANGMUIR, ou le mécanisme Redox de MARS et VAN KREVELEN ne rendent pas compte de l'oxydation totale. Par contre, le mécanisme de l'oxydation ménagée semble plus simple.

VI.3 CATALYSEURS Co²⁺[Al_y³⁺, Co_{2-y}³⁺]O₄

VI.3.1 Catalyseurs préparés par imprégnation de l'oxyde Co₃O₄

VI.3.1.1 Mode de calcul de la quantité de solution d'imprégnation à utiliser

Les catalyseurs imprégnés sont préparés à partir de Co₃O₄ pur recuit à 500°C par dépôt superficiel (évaporation jusqu'à siccité d'une solution de nitrate d'aluminium), puis décomposition et recuit à 450°C. Cette préparation est fondée sur les hypothèses suivantes :

- tout l'aluminium déposé reste en surface,
- la structure spinelle est conservée en surface,
- les ions Al³⁺ se mettent dans les mêmes sites octaédriques que les ions Co³⁺.

Les catalyseurs préparés par imprégnation sont désignés par une teneur en aluminium superficiel y'. Le calcul, a priori, des quantités d'aluminium nécessaires à la réalisation de catalyseur ayant un y' donné n'est pas possible : l'aire occupée par un site octaédrique superficiel n'est pas connue avec précision. En examinant les différents plans d'une maille spinelle nous pouvons émettre l'hypothèse d'une aire comprise entre 10 et 20 Å², soit 8,5 à 17.10¹⁹ sites octaédriques de surface par gramme pour le catalyseur Co₃O₄ pur ayant une aire spécifique de 17 m²/g. Nous avons préparé des catalyseurs recouverts par 2-4-6 et 8.10¹⁹ ions Al³⁺ par gramme ; ces préparations sont répertoriées r = 1,2,3

et 4 en unités arbitraires de recouvrement.

VI.3.1.2 Influence de l'imprégnation sur l'aire spécifique des catalyseurs

Co_3O_4 pur a une aire spécifique de $17 \text{ m}^2/\text{g}$. Les catalyseurs $r = 1$, $r = 3$ et $r = 4$ présentent tous trois une aire spécifique de $19 \text{ m}^2/\text{g}$. Le catalyseur $r = 2$ avec une aire spécifique de $26 \text{ m}^2/\text{g}$ n'a pas été retenu : sa structure superficielle étant trop bouleversée.

VI.3.1.3 Influence de l'imprégnation sur l'activité

Contrairement à ce qui passait sur Co_3O_4 pur et sur les spinelles mixtes Co-Zn, les catalyseurs spinelles mixtes Co-Al préparés par imprégnation n'ont pas présenté de désactivation sensible vis-à-vis des oxydations totale et ménagée du butène-1. La stabilité de la liaison oxygène-métal est plus grande pour l'aluminium que pour le cobalt, c'est-à-dire que Al^{3+} est plus difficile à réduire que Co^{3+} . Les ions Al^{3+} de surface tendent à maintenir leur environnement en oxygène créant ainsi une structure superficielle plus résistante chimiquement dont on peut penser qu'elle gêne la diffusion des défauts de l'intérieur ou la création de nouveaux défauts.

Les graphes d'Arrhénius de Co_3O_4 pur (frais et stabilisé) et des catalyseurs imprégnés sont indiqués par la figure 14. En reportant, pour la température de référence 364°C , les activités intrinsèques d'oxydation totale en fonction de la teneur en aluminium (unités arbitraires), on obtient une droite (fig. 15). L'extrapolation à abscisse nulle permet de retrouver sensiblement l'activité de Co_3O_4 pur non désactivé. L'imprégnation stabilise donc les catalyseurs à une activité supérieure à celle à laquelle parvient Co_3O_4 pur au terme de sa désactivation. Le spinelle CoAl_2O_4 , dont nous avons vérifié l'inactivité vis-à-vis de l'oxydation totale du butène-1 en CO_2 , à 364°C , est représenté par l'intersection de la droite d'activité et de l'axe des abscisses. A partir de ce point ($y = y' = 2$), nous pouvons obtenir l'échelle des y' ; ce qui nous permet de déterminer le nombre d'ions Al^{3+} de surface d'un catalyseur complètement inactif : $y' = 2$ représente 7,81 unités arbitraires soit $15,62 \cdot 10^{19}$ ions Al^{3+} de surface par gramme. L'aire occupée par un site octaédrique superficiel est donc égale à 11 \AA^2 , résultat très proche de ceux obtenus précédemment par VAN ASSCHE^{16d} et LE COUSTOMER⁴², à savoir 12 \AA^2 .

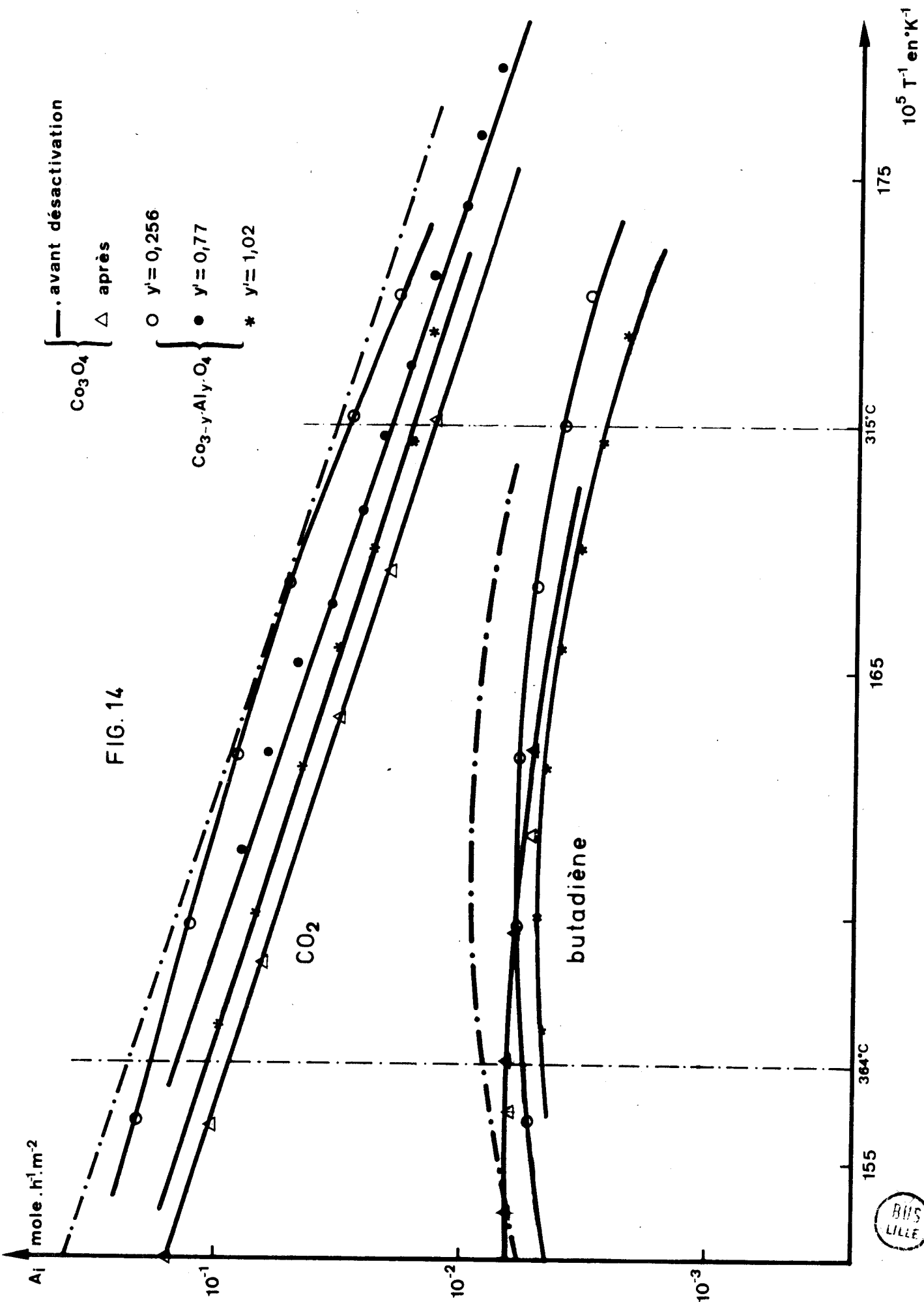


FIG. 14



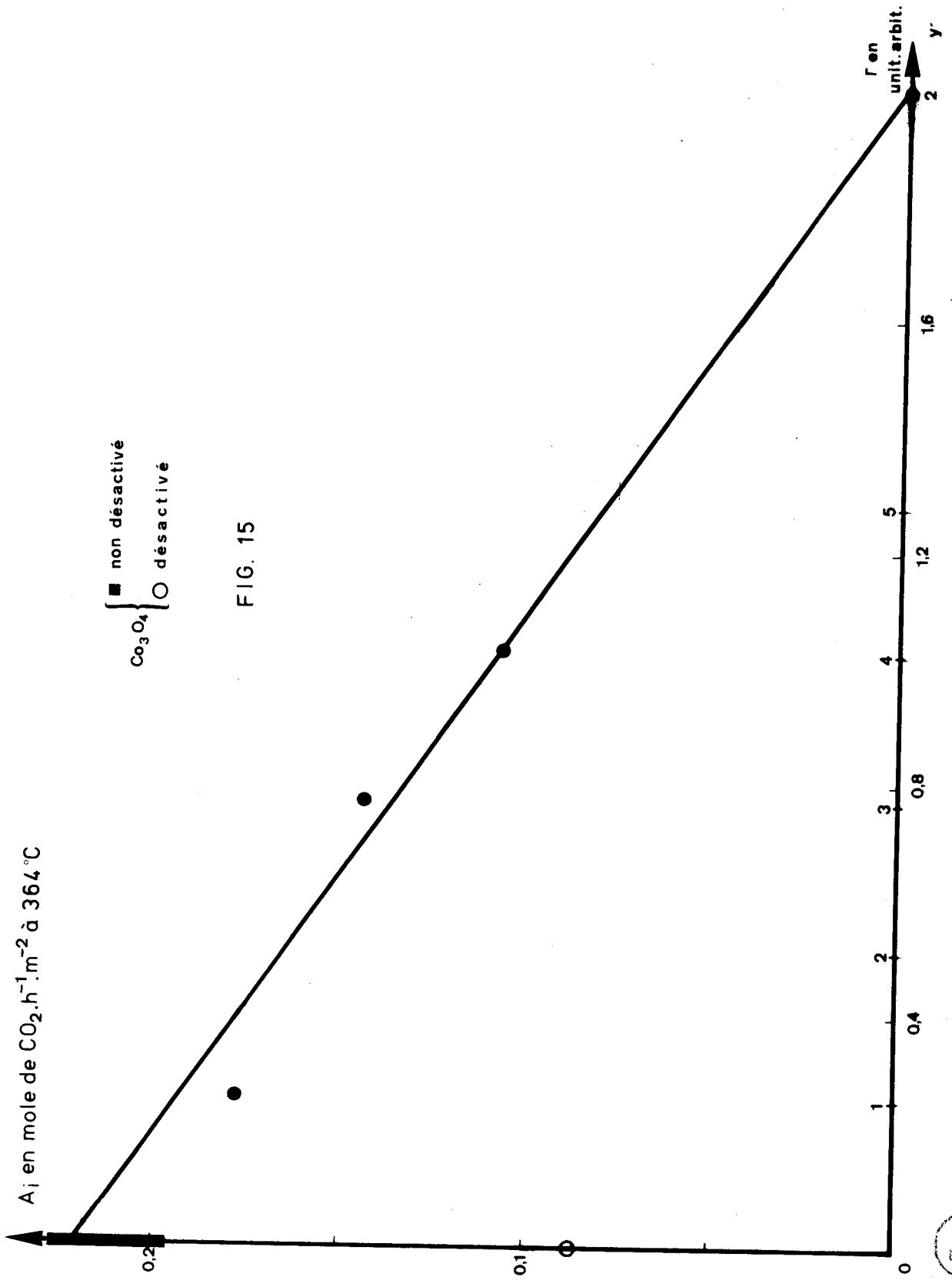


FIG. 15



L'allure de la courbe $A_1 = f(y')$ est la même à 315°C (figure 15bis).

Tout se passe donc comme dans le cas de l'oxydation du méthane : les ions " Co_O^{3+} de surface" sont nécessaires à l'oxydation totale du butène.

VI.3.1.4 Influence de l'imprégnation sur les ordres de réaction

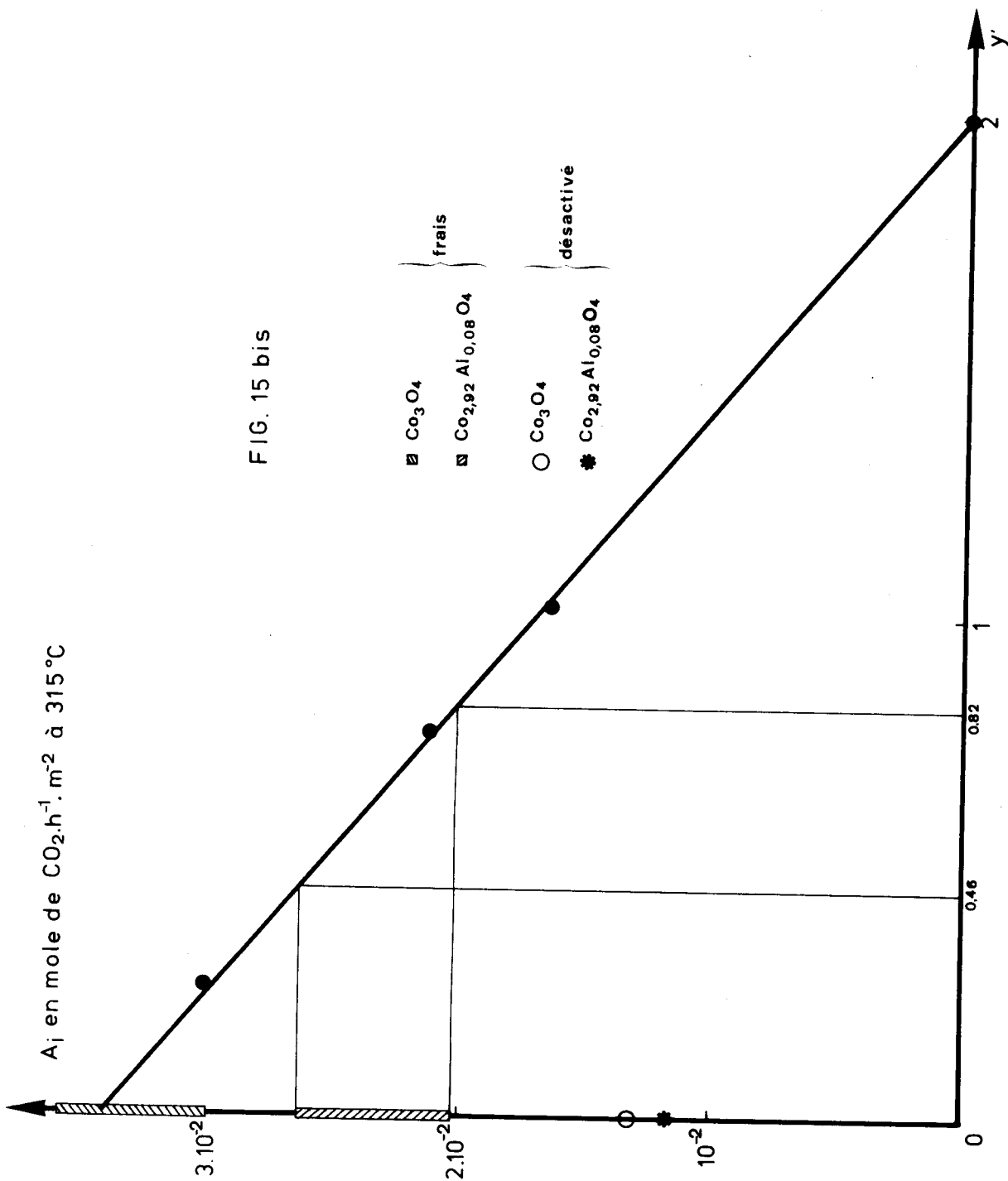
Les masses de catalyseurs déposées ayant, en général, été plus faibles pour les spinelles mixtes Co-Al que pour les spinelles mixtes Co-Zn, les ordres ont pu être étudiés à des températures plus élevées (pour un même taux de transformation global : $T \neq 10\%$). Le tableau suivant résume les résultats obtenus (fig. 16 et 17).

CATALYSEURS	OXYDATION TOTALE		OXYDATION MENAGEE	
	Ordre/Butène	Ordre/Oxygène	Ordre/Butène	Ordre/Oxygène
$y' = 0,256$	0,16 à 355°C	0,34 à 340°C	1,00 à 355°C	0,04 à 340°C
$y' = 0,77$	0,21 à 334°C	0,23 à 330°C	1,05 à 334°C	-0,15 à 330°C
$y' = 1,02$	0,06 à 355°C	0,11 à 354°C	0,97 à 355°C	0,00 à 354°C
CoAl_2O_4	-	-	1,05 à 474°C	0,5 → 0 à 474°C

Les ordres apparents par rapport au butène sont un peu plus grands que dans le cas des spinelles mixtes Co-Zn. Il semble que la cinétique d'oxydation ménagée soit assez bien représentée par une loi de la forme :

$$V_{OM} = k P_{Bu}$$

dans les conditions expérimentales d'études des catalyseurs Co-Al ; l'ordre apparent par rapport à l'oxygène étant toujours resté très faible.



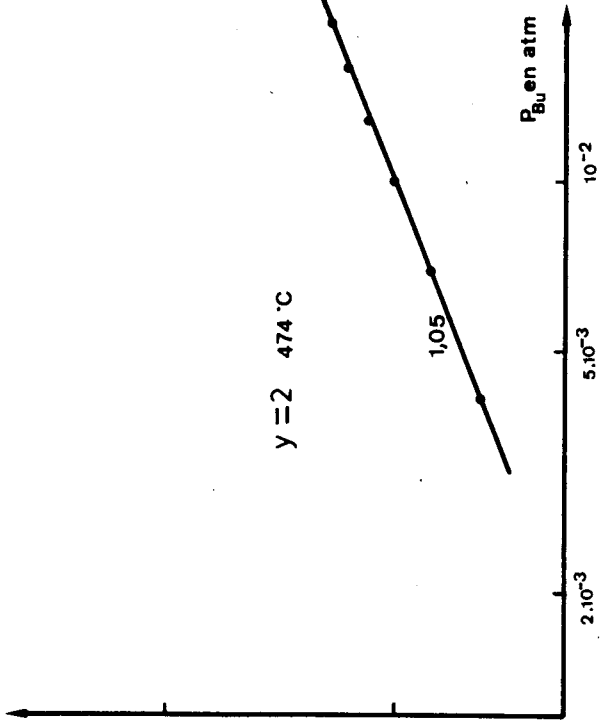
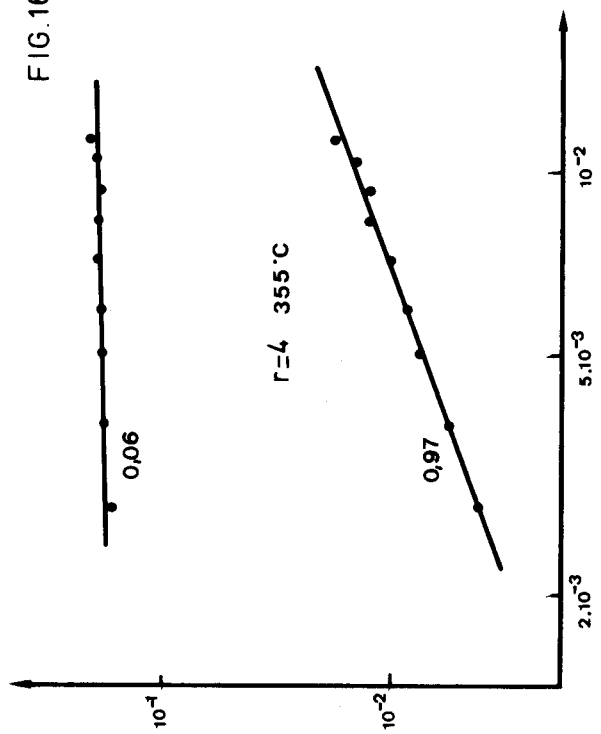
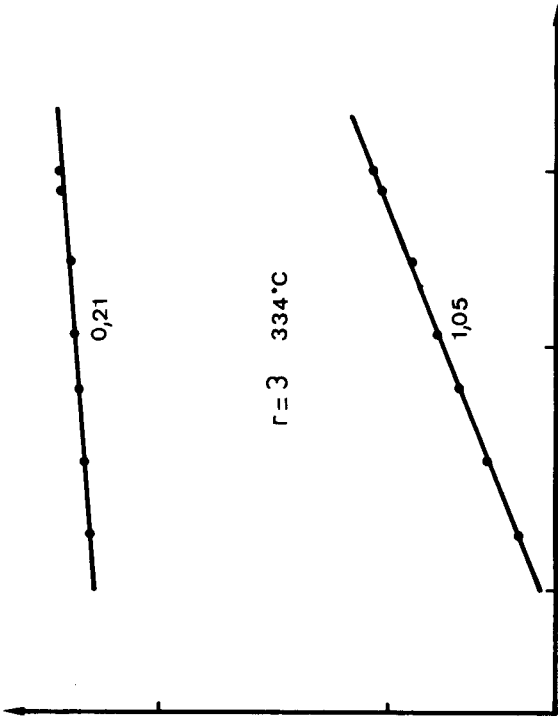
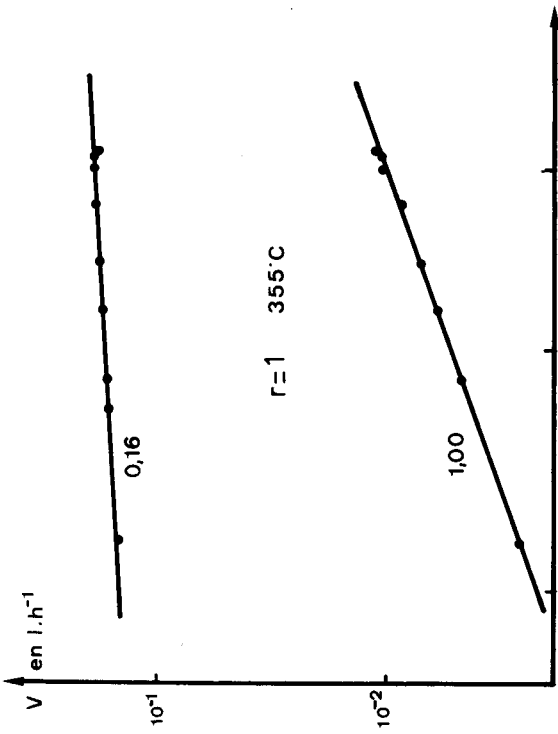


FIG.16



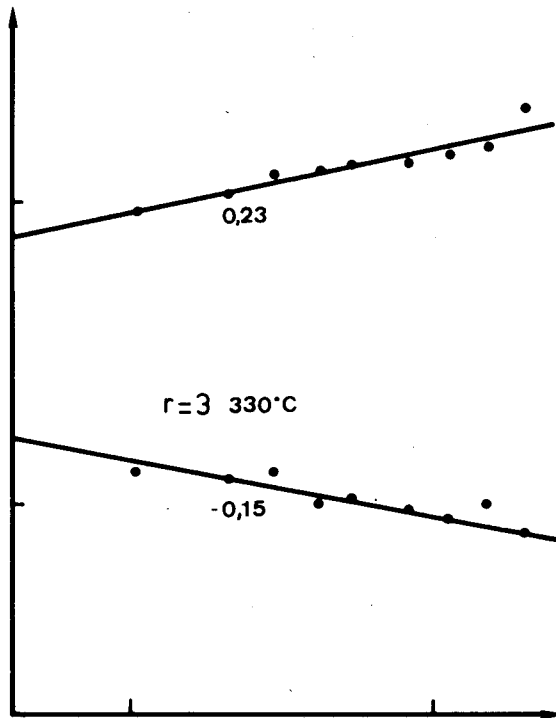
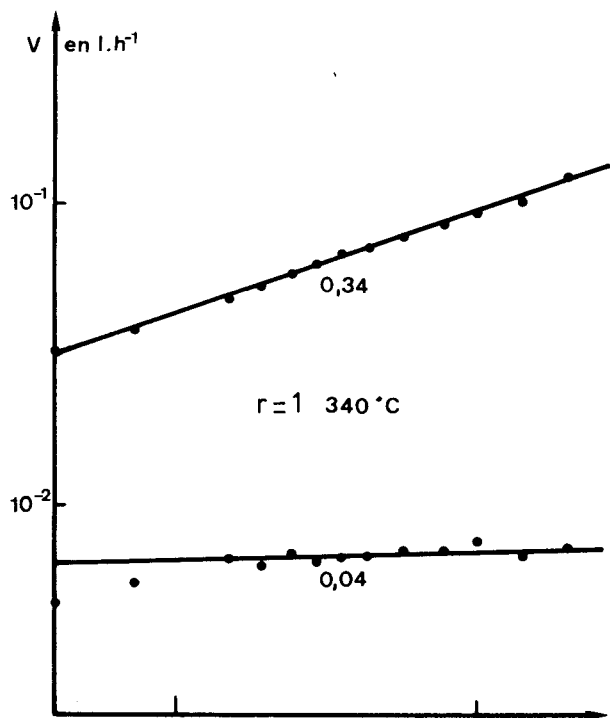
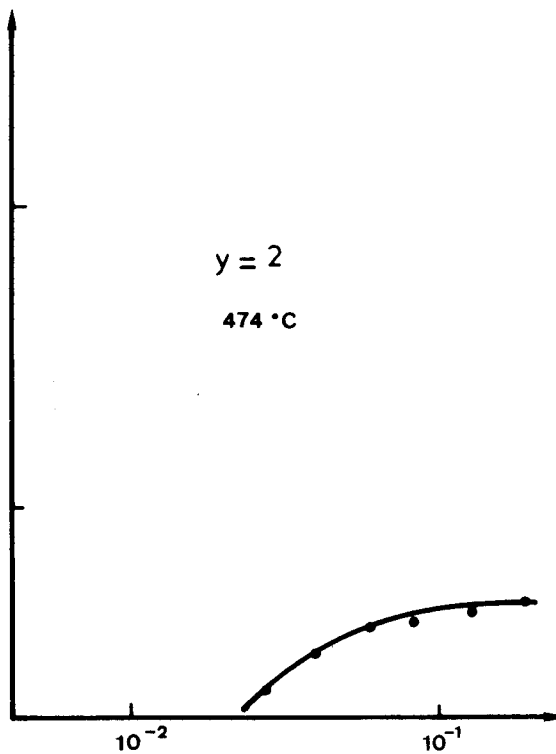
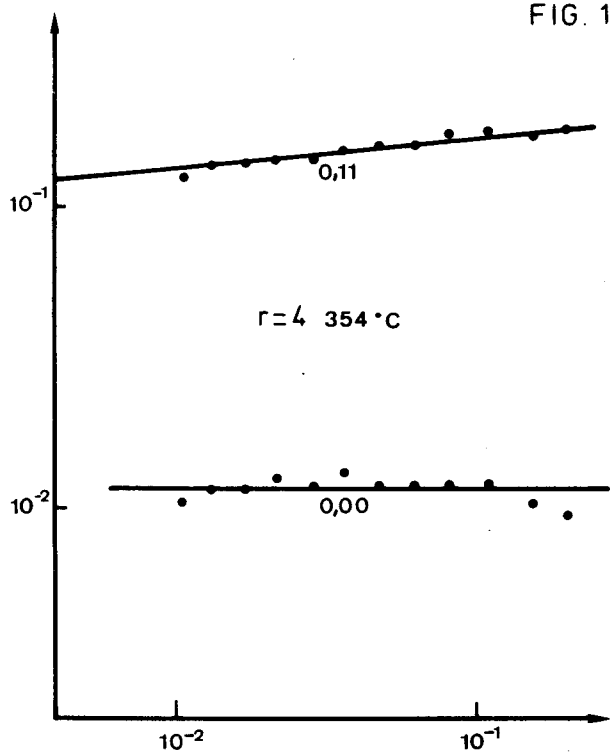


FIG. 17



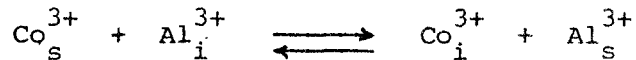
P_{O2} en atm



VI.3.2 Catalyseurs préparés par coprécipitation

Nous avons étudié deux catalyseurs préparés par coprécipitation de carbonates de cobalt et d'aluminium décomposés sous courant d'oxygène et recuits à 500°C. Ces catalyseurs ont pour formule brute $\text{Co}_{2,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$ et $\text{Co}_{2,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_4$.

La figure 18 représente le graphe d'Arrhénius pour le catalyseur $y = 0,08$ entre 300 et 375°C ; l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation totale est de 25 kcal/mole. La désactivation de ce catalyseur est semblable à celle de Co_3O_4 . En reportant sur le graphe de la figure 15bis l'activité intrinsèque initiale du catalyseur $y = 0,08$ à 315°C et en tenant compte de la grande incertitude sur la mesure de cette activité initiale, on constate que ce catalyseur, avant désactivation, a une activité comparable aux catalyseurs imprégnés dont y' serait compris entre 0,46 et 0,82. Le fait, apparemment surprenant, que $y' \gg y$ a été observé par VAN ASSCHE lors de l'étude de l'oxydation du méthane. L'hypothèse de l'existence d'un équilibre entre les espèces Co^{3+} et Al^{3+} de surface et de l'intérieur :



permet de rendre compte des faits expérimentaux. Calculons les valeurs de la constante d'équilibre auxquelles conduisent nos valeurs de y et de y' .

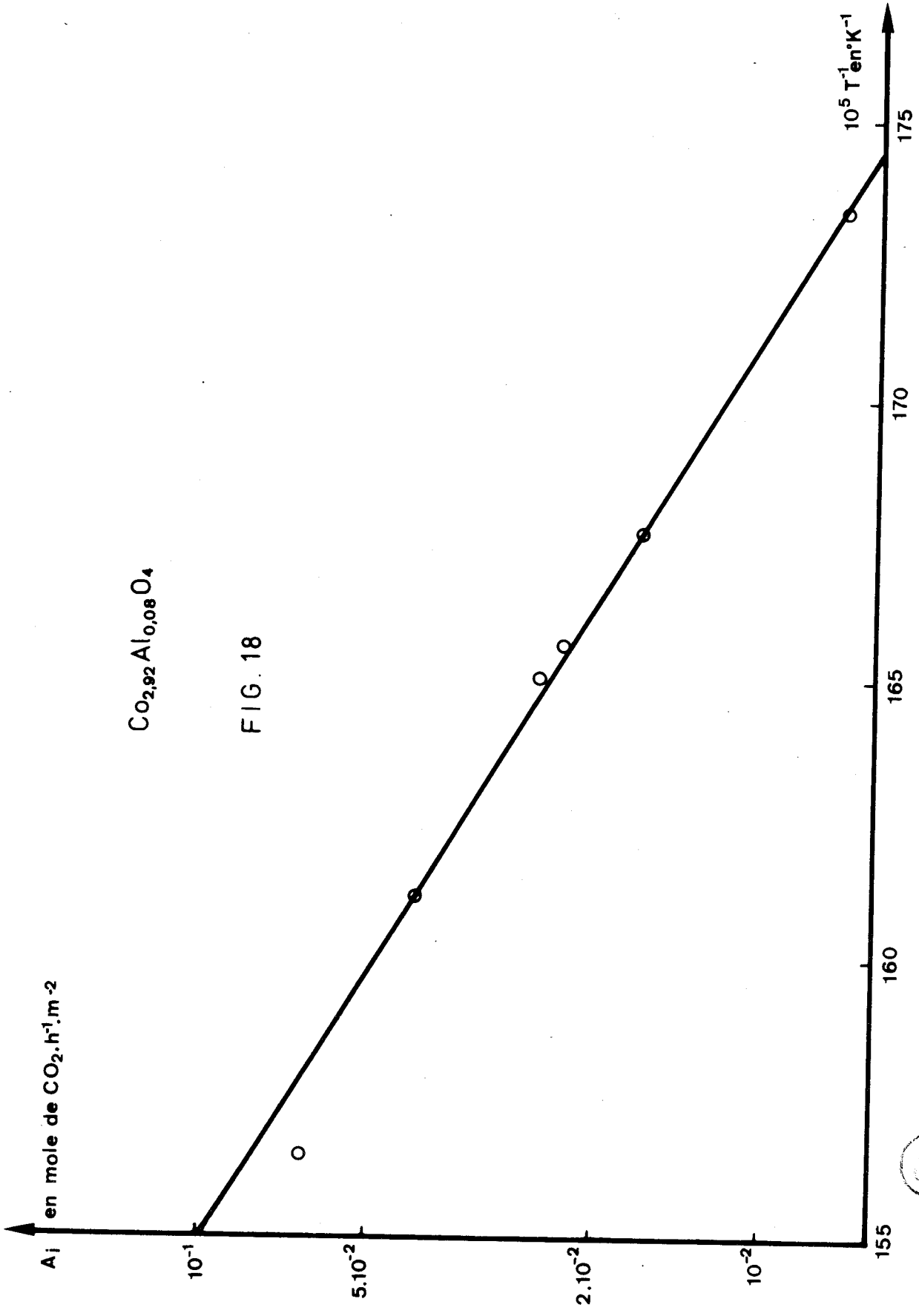
Soient :

- α le nombre de sites octaédriques de l'intérieur (par g)
- β le nombre de sites octaédriques superficiels = $1,56 \cdot 10^{20}$ sites/g
- M la masse molaire de $\text{Co}_{2,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4 = 238,24$ g
- N_A le nombre d'Avogadro

Nous avons les équations suivantes :

$$\alpha + \beta = \frac{2 N_A}{M} = 50,56 \cdot 10^{20}$$

$$y' = \frac{2[\text{Al}_s^{3+}]}{\beta} \quad \text{et} \quad y = \frac{2([\text{Al}_s^{3+}] + [\text{Al}_i^{3+}])}{\alpha + \beta}$$



Ainsi, $y' = 0,46$ conduit à $K \# 8,50$
 $y' = 0,82$ $K \# 23,90$

soit $K = 16 \pm 8$, valeur en accord avec celle mesurée sur un ensemble de catalyseurs coprécipités par rapport aux catalyseurs imprégnés dans le cas de l'oxydation du méthane ; l'absence de désactivation conduisait dans ce cas à une détermination plus précise, viz. $K = 20 \pm 5$ ⁷².

Ces valeurs élevées de K expriment que l'équilibre est fortement déplacé vers la droite i.e. que la concentration superficielle en aluminium est beaucoup plus grande que celle de l'intérieur.

Les résultats obtenus avec le catalyseur $y = 0,25$ ne sont pas indiqués, car ce catalyseur a présenté une désactivation de type particulier : après 150 h de travail, son activité continuait à diminuer tandis que son énergie d'activation apparente vis-à-vis de l'oxydation totale évoluait de 25 à 33 kcal/mole. Les graphes d'Arrhénius de ce catalyseur à différents temps de travail convergent vers la température isocinétique de 540°C, vérifiant ainsi une loi de compensation. Ce phénomène n'a pas reçu d'explication satisfaisante ; l'hypothèse selon laquelle la forte teneur en aluminium de ce catalyseur ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique lors du recuit à 500°C et que l'aluminium continue à migrer avec une vitesse non négligeable entre 300 et 400°C est cependant vraisemblable.

VI.4 CATALYSEUR CoAl_2O_4

Ce catalyseur, de structure spinelle lui aussi, nous a été aimablement fourni par le Professeur DELMON de Louvain (Belgique). CoAl_2O_4 a été préparé à haute température³⁸.

Jusqu'à 480°C nous avons vérifié que la production de CO_2 était inférieure à la limite de détection de notre appareillage (0,1 à 0,2%). Par contre, la production de butadiène n'est pas négligeable (fig. 19) et se caractérise par l'existence d'une énergie d'activation de l'ordre de 26 kcal/mole⁻¹.

Bien qu'il soit délicat de comparer quantitativement ce catalyseur dont la structure et la stoechiométrie sont parfaitement définies et qui comporte, comme l'alumine- γ , beaucoup d'ions OH^- en surface⁴⁵ - à nos autres catalyseurs, il est intéressant de noter :

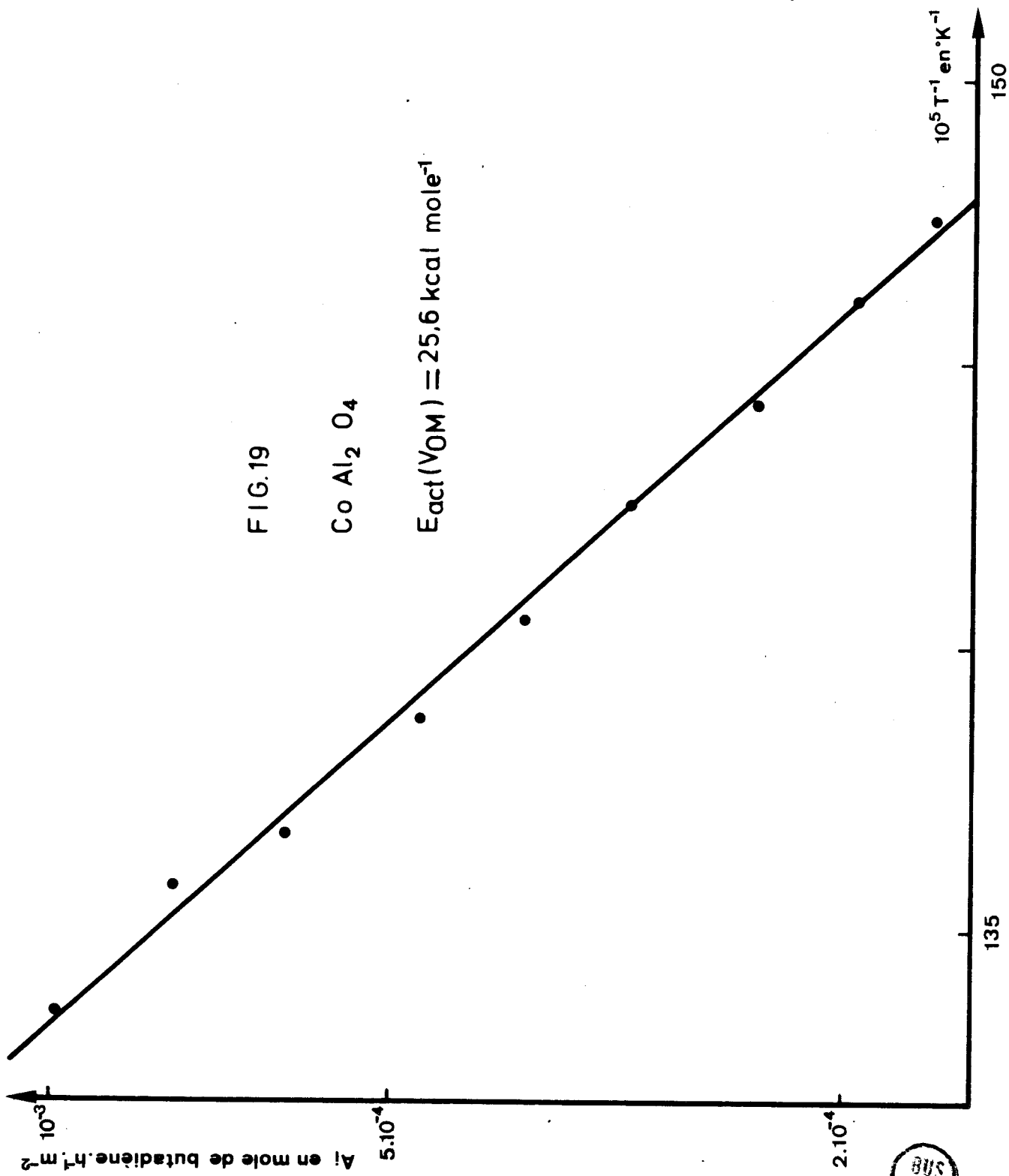


FIG.19



- que CoAl_2O_4 comporte des sites d'oxydation ménagée et pas de sites d'oxydation totale,
 - que la réaction d'oxydation ménagée est activée, c'est-à-dire ne présente pas de courbure aux hautes températures,
 - que la quantité de butadiène fournie est nettement inférieure à celle des autres catalyseurs : en extrapolant à 364°C , la production en butadiène de CoAl_2O_4 serait de $5,10^{-5} \text{ mole.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ soit environ 100 fois moindre que celle des spinelles mixtes Co-Al à même température.
-

C H A P I T R E VII

DISCUSSION

--oo00oo--

VII.1 ROLE DES DEUX TYPES DE CATIONS DU RESEAU

VII.1.1 Effet des ions aluminium

VII.1.1.1 Résumé des résultats expérimentaux

L'imprégnation de Co_3O_4 pur par des ions Al^{3+} entraîne une diminution de l'activité d'oxydation totale proportionnelle à la quantité d'aluminium déposé.

Il existe un équilibre entre les espèces Co^{3+} et Al^{3+} de la surface et de l'intérieur ; cet équilibre est fortement déplacé dans le sens de la production d'ions Al^{3+} de surface.

VII.1.1.2 Confirmations issues de la littérature

La diminution de l'activité catalytique des spinelles mixtes Co-Al imprégnés ou coprécipités^{16d} et l'existence d'un équilibre entre les espèces Co^{3+} et Al^{3+} de surface et de l'intérieur^{42 72} sont corroborées par les travaux de WHEELER et BETTMAN⁵⁰. Ces auteurs ont étudié Co_3O_4 supporté sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par I.S.S. (Ion Scattering Spectrometry) afin d'expliquer pourquoi l'activité de ces catalyseurs est plus faible que celle de Co_3O_4 pur dans l'oxydation de CO et des hydrocarbures. Ils ont constaté que la concentration en aluminium est importante en surface et décroît avec le décapage de Co_3O_4 ; c'est la migration des ions aluminium à la surface qui explique la diminution d'activité de Co_3O_4 supporté.

Ces travaux confirment :

- la préférence marquée des ions Al^{3+} pour les sites superficiels,
- l'importance catalytique des ions cobalt qui, en surface, sont remplacés par des ions Al^{3+} .

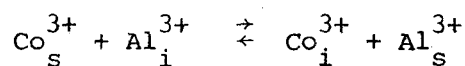
VII.1.1.3 Nature des catalyseurs Co-Al imprégnés

La préparation des catalyseurs imprégnés est fondée sur l'hypothèse selon laquelle tout l'aluminium déposé resterait en surface. D'après LE COUSTOMER⁴² ce n'est qu'en recuisant les catalyseurs imprégnés pendant 6 h à 500°C que l'on peut, à partir de la mesure d'activité intrinsèque dans l'oxydation du méthane, vérifier que l'aluminium commence à diffuser vers l'intérieur. Dans les conditions de préparation que nous avons adoptées -recuit de 4 h à 450°C- nous admettons que l'aluminium déposé reste en surface.

La comparaison des mesures de conductivité électrique et d'activité catalytique effectuée sur les spinelles mixtes Co-Al préparés par coprécipitation implique l'hypothèse de l'existence d'une couche isolante, alumine ou CoAl_2O_4 , séparant plus ou moins les grains. Sur les catalyseurs Co-Al imprégnés, au contraire, ces mesures sont cohérentes avec un modèle ne faisant pas intervenir cette couche isolante. L'existence d'alumine en surface se concrétiserait par une isomérisation butène-1 \rightleftharpoons butène-2, que nous n'avons pas observée.

La linéarité des courbes $A_i = f(y')$ fournit un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse qui étaye la fabrication des catalyseurs imprégnés :

- si l'aluminium diffusait, l'existence de l'équilibre :



entraînerait une courbure du graphe représentant $A_i = f(\text{Al})$; en effet, on tracerait non plus $A_i = f([\text{Al}_s^{3+}])$, mais $A_i = f([\text{Al}_s^{3+}] + [\text{Al}_i^{3+}])$.

De plus l'extrapolation a abscisse nulle ne permettrait pas de retrouver l'activité de Co_3O_4 pur non désactivé.

- si l'aluminium n'avait pour effet que de masquer la surface sous forme d'ilôts d'alumine ou de CoAl_2O_4 , là non plus la linéarité ne pourrait être expliquée.

En ce qui concerne les sites cristallographiques dans lesquels se placent les ions Al^{3+} , leur taille aussi bien que la stabilisation énergétique due au champ cristallin^{19 73} montrent que, à l'intérieur Al^{3+} , comme Co^{3+} , se place dans les sites B d'environnement octaédrique. La stabilisation est beaucoup plus grande pour Co_O^{3+} que pour Al_O^{3+} , ce qui explique que l'aluminium se trouve préférentiellement en surface. En surface, les sites B_S -qui s'ils étaient à l'intérieur seraient octaédriques- ont un environnement incomplet et les considérations de champ cristallin ne peuvent être transposées simplement. Seul le critère de continuité intérieur-surface nous permet de penser que les ions Al^{3+} de surface se trouveront dans les sites B_S .

Dans la suite de cette discussion nous appellerons : Co_B les ions cobalt situés dans les sites superficiels B_S et qui peuvent être remplacés par des ions Al^{3+} . En effet, rien ne nous permet de préjuger de la charge de ces ions qui seraient Co^{3+} s'ils étaient dans un environnement octaédrique complet.

La valeur de l'aire d'un site B_S calculée à partir du recouvrement en Al^{3+} de surface, à savoir 11 \AA^2 , montre que les ions Al^{3+} produisent un recouvrement moins important que la seule substitution des ions cobalt de surface chimisorbant le butène. Une autre technique, la mesure gravimétrique du recouvrement maximal par le butène, conduit à une valeur de l'aire du site responsable de l'adsorption du butène beaucoup plus grande : 48 \AA^2 ⁴⁶. Ainsi, tous les ions Al^{3+} déposés ne se placent pas dans des positions équivalentes aux ions Co_B (par exemple, l'imprégnation et le recuit peuvent créer de nouveaux sites B_S) ; il existe une simple relation de proportionnalité entre la quantité d'ions Al^{3+} déposée et le nombre d'ions Co_B qui, remplacés ou dissimulés, ne peuvent plus intervenir dans le processus d'oxydation totale.

VII.1.1.4 Le catalyseur CoAl_2O_4

Nous avons vérifié que CoAl_2O_4 était inactif vis-à-vis de l'oxydation totale du butène, ce qui corrobore les travaux de YAO⁷ qui avait remarqué cette inactivité catalytique dans les réactions d'oxydation de l'éthy-

lène et du monoxyde de carbone.

VII.1.1.5 Conclusion : importance des ions Co_{B_S} dans le processus d'oxydation totale

L'ensemble de nos mesures, les travaux antérieurs effectués au laboratoire et les données de la littérature nous amènent à conclure à la nécessité de la présence d'ions Co_{B_S} pour catalyser l'oxydation totale du butène, comme des autres hydrocarbures.

VII.1.2 Effet du zinc

VII.1.2.1 Résumé des résultats expérimentaux

L'oxydation du butène sur les spinelles mixtes $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ montre que :

- l'activité d'oxydation totale est peu affectée par la teneur en zinc avec, toutefois, une "bosse" culminant à $x = 0,37$
- l'activité d'oxydation ménagée décroît continuellement mais non linéairement en fonction de x .

VII.1.2.2 Nature des catalyseurs Co-Zn coprécipité

Comme dans le cas de l'aluminium, l'énergie de stabilisation du champ cristallin montre et les mesures magnétiques confirment que, dans la masse du solide, les ions Zn^{2+} , comme les ions Co^{2+} , se trouvent dans les sites A. Nous appellerons A_S , les sites de surface qui, s'ils étaient à l'intérieur du solide, seraient tétraédriques. Comme précédemment, Co_{A_S} désignera un ion cobalt sis dans un site superficiel A_S . En raison du critère de continuité précédemment évoqué, nous estimons que les ions Zn^{2+} de surface se trouveront dans les sites A_S .

Enfin, la présence d'ilôts de ZnO en surface n'est pas compatible avec nos résultats puisque, dans les réactions d'oxydation de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures, ZnO présente une activité nettement plus faible que Co_3O_4 ¹⁷.

VII.1.2.3 Importance des ions Co_{As} dans l'oxydation ménagée

Le catalyseur CoAl_2O_4 , nous l'avons vu, ne produit pas d'oxydation totale. Par contre, ce catalyseur, qui contient des ions Co_{As} , catalyse la production de butadiène. A l'inverse, le catalyseur $\text{Co}_{2,04}\text{Zn}_{0,96}\text{O}_4$ conduit à une sélectivité très faible en butadiène : les ions Co_{As} jouent un rôle dans l'oxydation ménagée.

La forme sigmoïdale des courbes de production de butadiène en fonction de la teneur en zinc laisse penser qu'à l'effet linéaire de substitution des ions Co_{As} se superpose un effet collectif que nous ne pouvons préciser pour l'instant.

VII.2 ESSAI DE DEFINITION DES SITES

VII.2.1 Les sites d'oxydation totale

Les travaux de Melle BARBAUX⁴⁶ montrent que l'espèce oxygène adsorbée à température supérieure à 200°C est O^- et que cette espèce est responsable de l'oxydation totale. Ces conclusions vont dans le même sens que les multiples travaux de BORESKOV^{48 49 66}. Cette espèce est créée sur les ions Co_{Bs} .

VII.2.2 Les sites d'oxydation ménagée

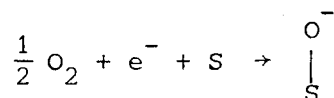
HABER⁵¹ attribue aux ions O^- la responsabilité de l'oxydation ménagée sur différents oxydes de cobalt dont Co_3O_4 . Les sites d'oxydation ménagée feraient intervenir à la fois ces ions O^- et les ions Co_{As} .

VII.3 ESSAI DE DEFINITION DES MECANISMES

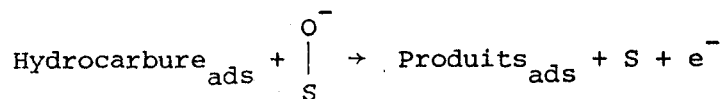
VII.3.1 Mécanisme d'oxydation totale

D'après les mesures de potentiel de surface, le mécanisme d'oxydation totale est du type Redox et peut s'écrire :

- étape d'oxydation des sites



- étape de réduction des sites



La première étape conduit à la vitesse v_{ox} , la seconde à v_{red} :

$$v_{\text{ox}} = k_1 \sqrt{P_{\text{O}_2}} [\text{S}] \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$v_{\text{red}} = k_2 [\text{O}^-] [\text{hydrocarbure}_{\text{ads}}]$$

A l'état stationnaire $v = v_{\text{ox}} = v_{\text{red}}$ et le potentiel est alors égal à :

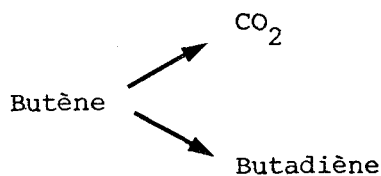
$$V = \frac{kT}{e} \text{Log} \frac{k_1 \sqrt{P_{\text{O}_2}} [\text{S}]}{k_2 [\text{O}^-] [\text{hydrocarbure}_{\text{ads}}]}$$

Aux fortes pressions de butène, l'ordre 0,5 par rapport à l'oxygène est vérifié²² ; aux faibles pressions d'hydrocarbure les vitesses d'adsorption du butène et de l'oxygène sont du même ordre de grandeur et l'ordre $\frac{1}{2}$ n'est plus vérifié.

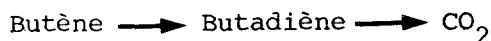
VII.3.2 Mécanisme d'oxydation ménagée

VII. 3.2.1 Travaux antérieurs

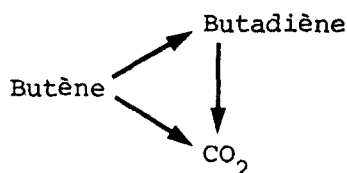
LANCRENON²² avait retenu l'hypothèse de réactions jumelles aux basses températures.



et de l'intervention d'une compétition entre le butène et le butadiène sur les sites d'oxydation totale. Cette compétition, importante à haute température, conduit à écrire deux réactions successives :



c'est-à-dire, en définitive, au schéma



Nous allons examiner si cette compétition entre les deux hydrocarbures sur les sites d'oxydation totale peut rendre compte de nos mesures.

VII.3.2.2 Corrections à effectuer pour l'oxydation ménagée

Aux températures les plus hautes, les taux de transformation deviennent élevés et nécessitent deux corrections à effectuer sur les mesures des vitesses d'oxydation ménagée.

VII.3.2.2.1 Pression partielle de butène restant

Cette correction de nature expérimentale a été décrite du § V.4.

VII.3.2.2.2 Compétition entre le butène et le butadiène

En utilisant la méthode des réactions compétitives décrite en annexe III, LANCRENON a mesuré à 367°C un coefficient d'adsorption 1,8 fois plus élevé pour le butadiène que pour le butène sur les mêmes sites d'oxydation totale.

D'après le mécanisme décrit en VII.3.1 pour l'oxydation totale des hydrocarbures, le butène et le butadiène peuvent tous deux réagir avec les espèces O^- , d'où

$$v = (k_{\text{Butène}} [\text{Butène}_{\text{ads}}] + k_{\text{Butadiène}} [\text{Butadiène}_{\text{ads}}]) [O^-]$$

Les constantes de vitesses sont dans le même rapport que les coefficients d'adsorption. v est égale à la vitesse de formation de CO_2 ; on peut distinguer $[CO_2]_{\text{Butène}}$ provenant de l'oxydation du butène et $[CO_2]_{\text{Butadiène}}$ provenant de l'oxydation du butadiène :

$$[CO_2]_{\text{Butène}} = K_{\text{Butène}} P_{\text{Butène}} [O^-]$$

$$[CO_2]_{\text{Butadiène}} = K_{\text{Butadiène}} P_{\text{Butadiène}} [O^-]$$

$$\frac{K_{\text{Butadiène}}}{K_{\text{Butène}}} = \frac{\lambda_{\text{Butadiène}}}{\lambda_{\text{Butène}}} = 1,8$$

$$\text{d'où } [\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{O}^-] K_{\text{Butène}} (P_{\text{Butène}} + 1,8 P_{\text{Butadiène}})$$

enfin,

$$[\text{CO}_2]_{\text{Butadiène}} = \frac{1,8 \frac{P_{\text{Butadiène}}}{P_{\text{Butène}}}}{1 + 1,8 \frac{P_{\text{Butadiène}}}{P_{\text{Butène}}}} [\text{CO}_2]_{\text{Total}}$$

La quantité de butadiène consommé par oxydation totale est égale à $\frac{1}{4} [\text{CO}_2]_{\text{Butadiène}}$.
 Connaissant $P_{\text{Butène}}$, $P_{\text{Butadiène}}$ et $[\text{CO}_2]_{\text{Total}}$, nous pouvons calculer la correction dite de compétition. La figure 21 représente, pour le même catalyseur $x = 0,96$, les trois courbes d'Arrhénius : sans aucune correction, avec correction de pression partielle de butène restant (dite correction d'ordre) et avec les deux corrections.

Les figures 22 et 22bis représentent les graphes d'Arrhénius -avec corrections d'ordre et de compétition- pour les spinelles mixtes Co-Zn et Co-Al respectivement. On constate que les tendances exprimées au chapitre VI sont bien conservées.

Malgré ces corrections, il apparaît que la production de butadiène s'infléchit aux hautes températures pour tous les catalyseurs étudiés.

Tout se passe comme si le nombre de sites d'oxydation ménagée diminue lorsque la température augmente.

VII.3.2.3 Hypothèse de la participation des sites (d'oxydation totale) réduits à l'oxydation ménagée

L'hypothèse selon laquelle le site responsable de l'oxydation totale, renfermant un ou plusieurs Co_B , conduirait au terme de la réaction de production de CO_2 à un site réduit équivalent au site d'oxydation ménagée permet d'expliquer :

- la courbure de la production de butadiène aux hautes températures,
- l'influence de l'aluminium sur l'oxydation ménagée,

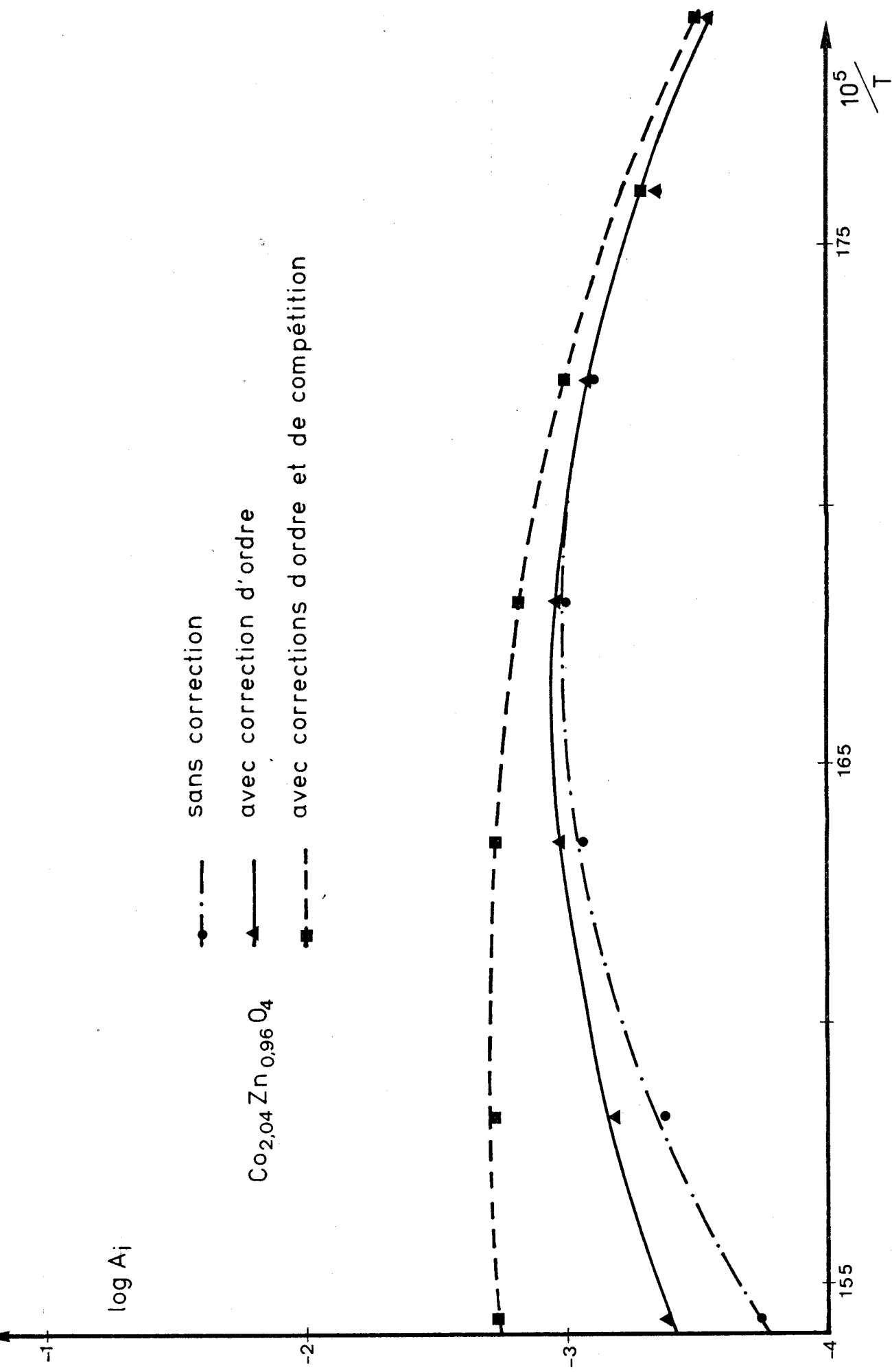


FIG. 21



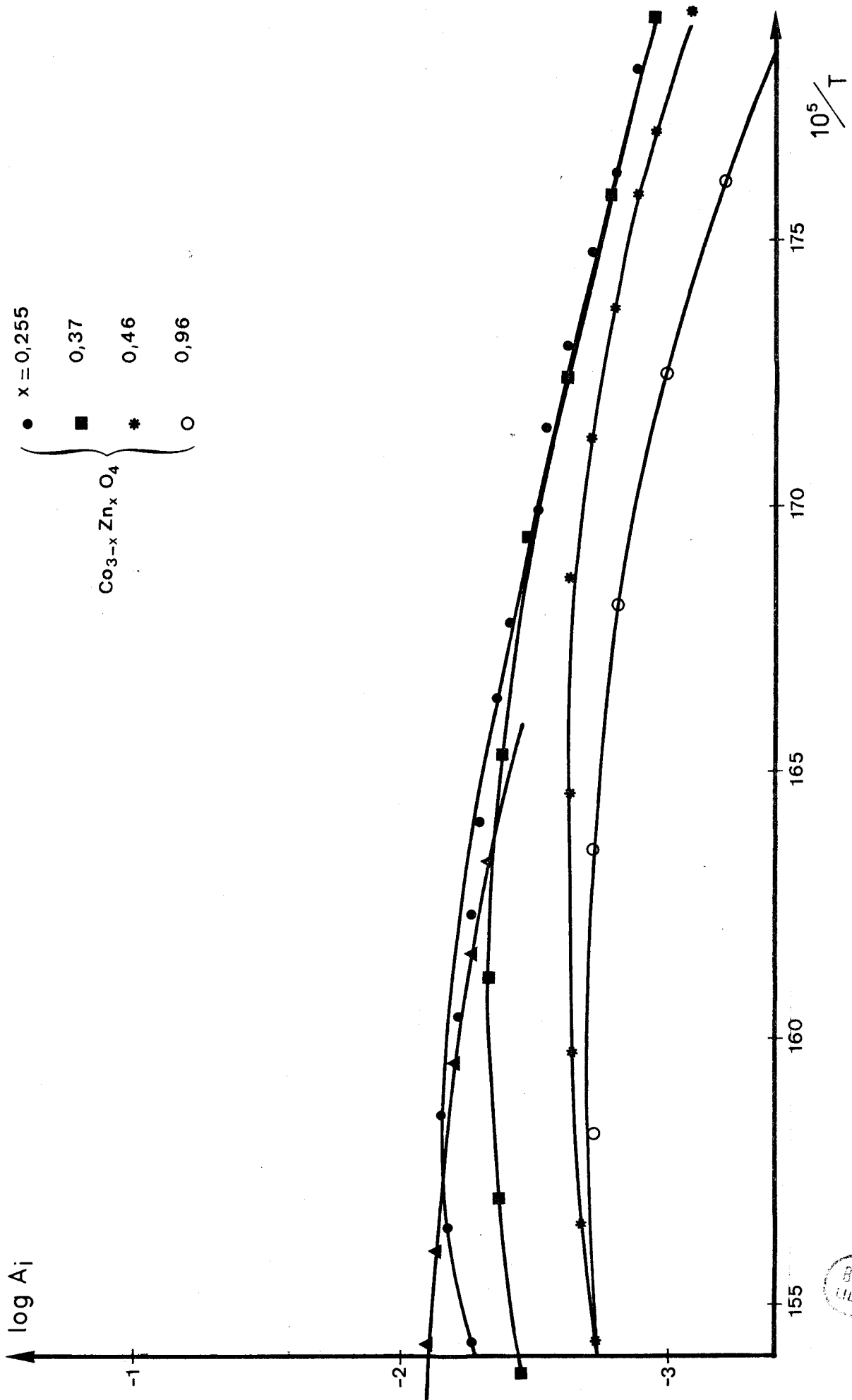


FIG. 22

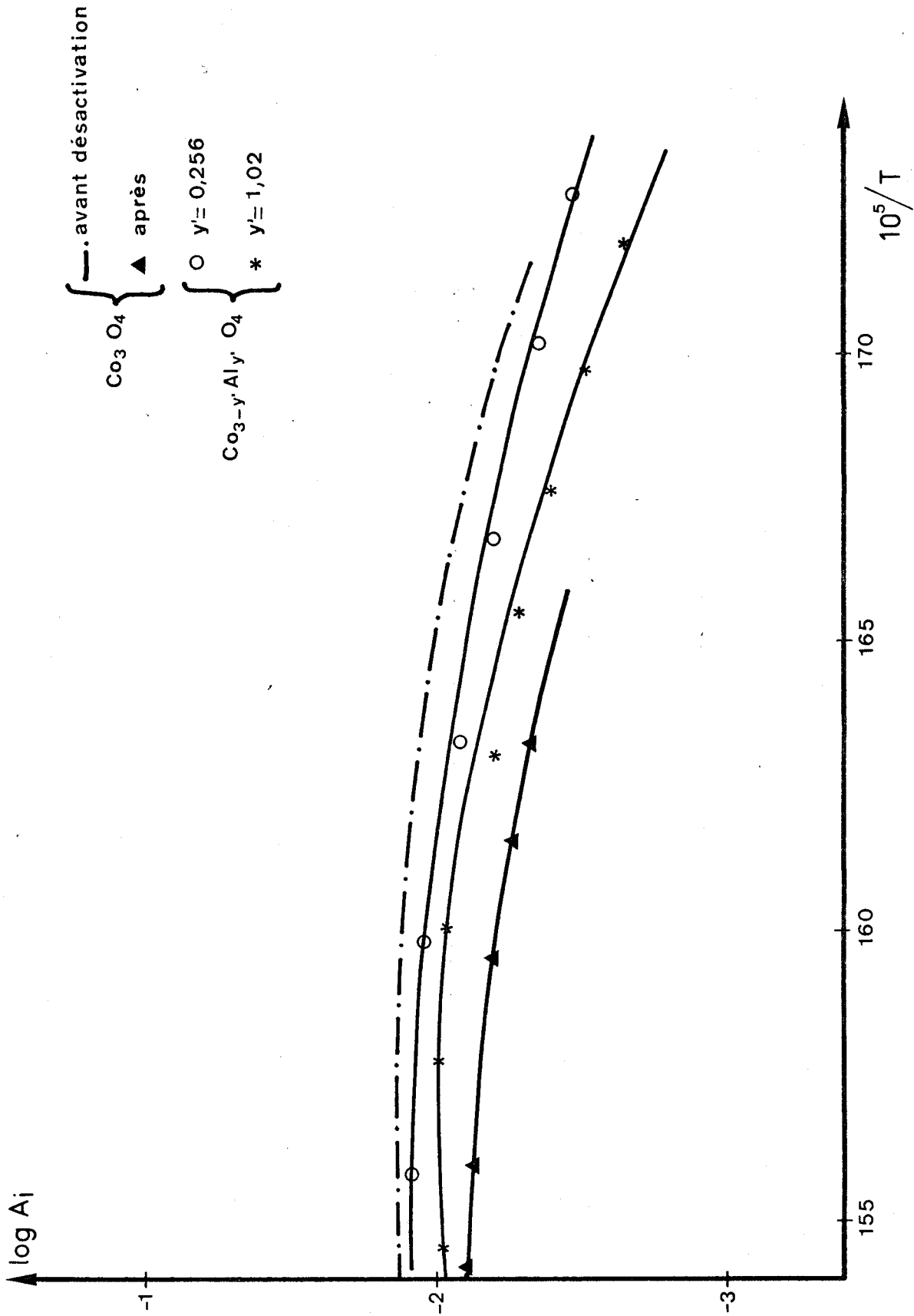


FIG. 22 bis

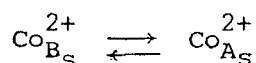
- l'influence du zinc sur l'oxydation ménagée plus grande à 364°C qu'à 315°C.

En effet, le site réduit peut conduire, par réoxydation du site d'oxydation totale initial, ou provoquer l'oxydation ménagée ; il y a compétition entre l'oxygène et le butène pour réagir avec ce site. D'après les mesures de potentiel de surface, la vitesse de réoxydation des sites augmente avec la température. A haute température, l'intervention des Co_{B_S} initiaux qui, réduits, participent à l'oxydation ménagée, pourra devenir négligeable et on aura alors deux sites distincts et deux réactions concurrentes.

Ainsi, l'influence des ions Zn^{2+} est plus grande à haute température : en effet, Zn^{2+} ne peut substituer que les ions Co_{A_S} présents dans Co_3O_4 lors de la fabrication du catalyseur. L'oxydation ménagée se produit sur ces sites Co_{A_S} initiaux et sur les sites réduits ; la première catégorie de sites est constante, la seconde diminue quand la température augmente. Les ions zinc ne se substituant qu'aux sites de la première espèce, leur influence sera la plus grande quand la concentration en sites réduits sera plus petite.

Un raisonnement analogue explique que la substitution par l'aluminium tende à amoindrir l'activité d'oxydation ménagée.

Co_{B_S} initial peut être réduit, il s'agit vraisemblablement d'un ion Co^{3+} qui, par réduction, conduit à $Co_{B_S}^{2+}$. Les sites d'oxydation ménagée initiaux sont, dans cette hypothèse, des ions $Co_{A_S}^{2+}$. Durant l'acte catalytique il y a modification de l'environnement en ions oxygène, $O^=$ et O^- et la réaction :



est possible; elle est d'autant plus facile que les environnements de A_S et de B_S sont incomplets. Cependant, la charge des ions Co_{A_S} et Co_{B_S} ne peut être démontrée par leur seule substitution par des ions respectivement di- et trivalents et nous ne discuterons pas cette hypothèse.

Aucune preuve directe de la participation des sites d'oxydation totale (dans leur état réduit) à l'oxydation ménagée n'existe; cependant cette hypothèse permet de rendre compte de plusieurs faits expérimentaux incompatibles avec le schéma simple de sites indépendants.



C O N C L U S I O N

--0000000--

La réalisation d'un appareillage de saisie automatique des données cinétiques comportant un séquenceur-intégrateur et un programmeur d'expériences permet l'étude des réactions catalytiques, particulièrement l'oxydation des hydrocarbures, avec une intervention très réduite de l'opérateur. La sécurité et la précision des mesures ont été développées; les résultats enregistrés sur bandes perforées sont traités par ordinateur à l'aide de différents programmes conduisant aux grandeurs cinétiques intéressantes : énergie d'activation, ordres apparents par rapport aux réactifs.

D'autre part, l'utilisation d'un système microréacteur différentiel-pompe à recyclage permet d'accéder à des grandeurs non ambiguës car affranchies des limitations liées aux transports de matière et de chaleur. Le couplage de ce système de mesure avec l'appareillage automatique rendra désormais l'étude des spectres d'activité plus facile et plus rapide.

L'étude de l'oxydation catalytique du butène-1 sur des spinelles mixtes $Zn_x^{2+}Co_{1-x}^{2+}[Co_2^{3+}]O_4$ et $Co^{2+}[Al_y^{3+},Co_{2-y}^{3+}]O_4$ a permis de mettre en évidence deux espèces cobalt superficielles appelées Co_{A_s} et Co_{B_s} et situées respectivement dans des environnements tétraédriques et octaédriques incomplets. Les ions Zn^{2+} se substituent aux ions Co_{A_s} , on vérifie ainsi le rôle de cette espèce dans l'oxydation ménagée du butène-1 en butadiène-1,3. L'imprégnation de Co_3O_4 par des ions Al^{3+} met en évidence le rôle de Co_{B_s} dans l'oxydation totale.

La nature de la désactivation de Co_3O_4 pur durant l'oxydation du butène-1 a été précisée : elle ne modifie pas l'aire spécifique du catalyseur. Une diminution du nombre de lacunes cationiques rend compte de la plus grande partie de la désactivation. L'imprégnation de Co_3O_4 suivie par un recuit stabilise le catalyseur à une activité nettement supérieure à celle de Co_3O_4 désactivé.

L'hypothèse selon laquelle l'espèce $\text{Co}_{\text{B}_\text{S}}$ après réduction est équivalente à l'espèce $\text{Co}_{\text{A}_\text{S}}$ et participe à l'oxydation ménagée a été formulée; elle permet de rendre compte des faits expérimentaux incompatibles avec le schéma simple de deux sites indépendants.

Des expériences nouvelles devront être effectuées afin de confirmer l'interprétation résultant de cette hypothèse. La complexité des mécanismes proposés devrait conduire à un modèle assez sophistiqué pouvant justifier une simulation sur ordinateur.

--ooo0ooo--

BIBLIOGRAPHIE

--=00000000=-

1. J.E. GERMAIN
Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Academic Press ed., Londres (1969).
2. D.J. HUCKNALL
Selective Oxidation of Hydrocarbons, Academic Press ed., Londres (1974).
3. S. CARRA et P. FORZATTI
Catal. Rev., 15, 1 (1977).
- 4.a) A.P. DZISIAK, G.K. BORESKOV et L.A. KASATKINA
Kinet. Katal., 3, 81 (1962), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 3, 65 (1962).
b) G.K. BORESKOV, A.P. DZISIAK et L.A. KASATKINA
Kinet. Katal., 4, 388 (1963), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 4, 335 (1963).
- 5.a) V.V. POPOVSKII et G.K. BORESKOV
Probl. Kinet. Katal., Akad. Nauk SSSR, 10, 67 (1960).
Chem. Abstr., 55, 11040 (1961).
b) E.A. MAMEDOV, V.V. POPOVSKII et G.K. BORESKOV
Kinet. Katal., 11, 979 (1970), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 11, 807 (1970).
6. J.K. DIXON et J.E. LONGFIELD
Catalysis, P.H. Emmett ed., 7, 304, Reinhold, New York (1960).
7. Y. Yu. YAO
J. Catal., 33, 108 (1974).
8. D. POPE, D.S. WALKER et R.L. MOSS
J. Catal., 47, 33 (1977).
9. R.B. ANDERSON, K.C. STEIN, J.J. FEENAN et L.J.E. HOFER
Ind. Eng. Chem., 53, 809 (1961).
10. T.V. ANDRUSHKEVICH, V.V. POPOVSKII et G.K. BORESKOV
Kinet. Katal., 6, 860 (1965), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 6, 777 (1965).

11. J.E. GERMAIN, P. SPENDER et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. Fr., 3158 (1965).
12. N. GIORDANO, E. CAVATERRA et D. ZEMA
Chim. Ind. (Milan), 45, 15 (1963).
13. T.F. POPOVA
Dokl. Bolg. Akad. Nauk, 27, 495 (1974).
14. N.I. IL'CHENKO et G.I. GOLODETS
J. Catal., 39, 57 (1975).
15. D. POPE, D.S. WALKER et R.L. MOSS
Atmos. Environ., 10, 951 (1976).
16. *Thèses de 3ème Cycle et Ingénieur-Docteur*
 - a) P. SPENDER, Lille (1964).
 - b) J.F. BAILLY-LACRESSE, Lille (1967).
 - c) A. D'HUYSSER, Lille (1968).
 - d) S. VAN ASSCHE, Lille (1972).
17. G.K. BORESKOV
3rd. Int. Cong. Catal., Amsterdam (1964), North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1, 163 (1965).
18. G.K. BORESKOV
Kinet. Katal., 11, 5 (1970), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 11, 1 (1970).
19. P. COSSEE
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 75, 1086 (1956).
20. J.P. TELLIEZ
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1972).
21. J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ et J.P.A. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. Fr., 35 (1969).
22. B. LANCRENON
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1972).
23. G. HONORE
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1969).
24. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).

25. F.D. SNELL et C.T. SNELL
Colorimetric methods of analysis, D. Van Nostrand ed., New York (1949).
26. G. CHARLOT
Les méthodes de la chimie analytique, p. 711, Masson et Cie ed., Paris (1961).
27. L.K. DORAYSWAMY et D.G. TAJBL
Catal. Rev., 10, 177 (1975).
28. M. LETORT
J. Chim. Phys., 34, 206 (1937).
- 29.a) M.I. TEMKIN, S.L. KIPERMAN et L.I. LUKYANOVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 74, 763 (1950)
- b) G.P. KORNEICHUK et M. Ya. RUBANIK
Kinet. Katal., 2, 633 (1961), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 2, 572 (1961).
- c) G.K. BORESKOV
Kinet. Katal., 3, 470 (1962), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 3, 415 (1962).
- d) M.I. TEMKIN
Kinet. Katal., 3, 509 (1962), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 3, 448 (1962).
- e) G.P. KORNEICHUK
Kinet. Katal., 3, 518 (1962), trad. angl., *Kinet. Catal.*, 3, 454 (1962).
- 30.a) O.A. HOUGEN
Chem. Eng. Prog., Monogr. Ser., 47, n° 1 (1951).
- b) T.K. PERKINS et H.F. RASE
Am. Inst. Chem. Eng. J., 4, 351 (1958).
- c) J.B. BLUTT, H. BLISS et C.A. WALKER
ibid., 8, 42 (1962).
- d) C.N. SATTERFIELD et G.W. ROBERTS
ibid., 14, 159 (1968).
31. F.P. PORTER, D.C. BARDWELL et S.C. LIND
Ind. Eng. Chem., 18, 1086 (1926).
32. R.P. CHAMBERS, N.A. DOUCHARTY et M. BOUDART
J. Catal., 4, 625 (1965).
33. F.V. HANSON et J.E. BENSON
ibid., 31, 471 (1973).
34. L.S. ETTRE et N. BRENNER
J. Chromatog., 3, 524 (1960).

35. R. DAMAYE
Logique électronique et circuits intégrés numériques, éditions Radio, Paris (1970).
36. M. FORISIER, A. LARCHIER, L. de MOURGUES, M. PERRIN et J.L. PORTEFAIX
Rev. Phys. Ap., 11, 639 (1976).
- 37.a) J. HARDY
Travaux non publiés.
- b) M. GUILBERT
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1969).
38. P. COURTY, H. AJOT, C. MARCILLY et B. DELMON
Powd. Technol., 7, 21 (1973).
39. N.N. GREENWOOD
Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry, Butterworths and Co. Ltd., ed., Londres (1968).
- 40.a) J.D. DUNITZ et L.E. ORGEL
J. Phys. Chem. Solids., 3, 20 (1967).
- b) D.S. McLURE
ibid., 3, 311 (1957).
- c) J.D. DUNITZ et L.E. ORGEL
ibid., 3, 318 (1957).
- d) L. SUCHOW
J. Chem. Ed., 53, 560 (1976).
41. E.J.W. VERWEY et J.H. DE BOER
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 55, 531 (1936).
42. R.L. LE COUSTOMER
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1974).
43. H. FLASCHKA
Z. anal. Chem., 138, 332 (1953).
44. W.T. ELWEEL et J.A.F. GIDLEY
Atomic Absorption Spectrophotometry, Pergamon Press ed., Oxford, (1962).
45. J. GRIMBLLOT et A. D'HUYSSER
Communication personnelle.
46. Y. BARBAUX
Communication personnelle.

47. P. MARS et D.W. VAN KREVELEN
Chem. Eng. Science, Supplement, 3, 41 (1954).
48. V.P. SCHUKIN, S.A. VEN'YAMINOV et G.K. BORESKOV
Kinet. Katal., 12, 621 (1971), trad. angl., *Kinet. Catal.* 12, 547 (1971).
49. G.K. BORESKOV, S.A. VEN'YAMINOV, N.N. SAZONOVA, Yu. D. PANKRAT'EV et
A.N. PITAEVA
Kinet. Katal. 16, 1442 (1975), trad. angl., *Kinet. Catal.* 16, 1253 (1975).
50. M.A. WHEELER et M. BETTMAN
J. Catal. 40, 124 (1975).
51. Z. DZIEWIECKI, J. HABER et E. MIELCZARSKA
React. Kinet. Catal. Lett. 3, 55 (1975).
52. W.L. SMITH et A.D. HOBSON
Acta Cryst. B29, 362 (1973).
53. H. SOUBIES-CAMY
Acquisition et traitement des données, Editions Radio, Paris (1970).
54. N. STEINBERG
Machines analogiques et hybrides, Armand Colin, éd., Paris (1969).
55. H.V. MALMSTADT et C.G. ENKE
Digital Electronics for Scientists, W.A. Benjamin Inc., ed., New York
(1969).
56. J.M. FONT
L'Informatique, Filipacchi, éd., Paris (1973).
57. J.M. FONT et J.C. QUINIOU
Les ordinateurs, mythes et réalités, Collection Idées, Gallimard, éd.,
Paris (1968).
58. J. VIGNES et M. LA PORTE
Théorie et Pratique de la Programmation FORTRAN, Editions Technip,
Paris (1969).
59. M. DREYFUS
FORTRAN IV, Dunod, éd., Paris (1972).
60. J.P. LAMOITIER
Le langage FORTRAN IV, Dunod, éd., Paris (1973).

61. FORTRAN sous CIRIS 7/SIRIS 8 Temps Partagé
Compagnie Internationale pour l'Informatique, éd., Ref. 3807 E/FR
et 4043 E/FR, Louveciennes (1972).
62. Th. GIRARD et P. PRUVOST
FORTRAN BATCH, Publication du C.I.T.I., Lille.
63. Langage de commande sous SIRIS 7/SIRIS 8
C.I.I., éd., Ref. 3619 E/FR, Louveciennes (1972).
64. Editeur de Liens sous SIRIS 7/SIRIS 8
C.I.I., éd., Ref. 3629 E/FR, Louveciennes (1972).
65. Terminologie du traitement de l'information
I.B.M. France, éd., Ref. NF 2-0001-1, Paris (1970).
66. T.V. ANDRUSHKEVICH, G.K. BORESKOV, Yu. D. PANKRATIEV, G. Ya. POPOVA,
O.N. KOZMENKO et A.R. KULIEV
React. Kinet. Catal. Lett., 7, 187 (1977).
67. A.D. AMMOV, L.A. SAZONOV et S.A. VEN'YAMINOV
Kinet. Katal., 12, 608 (1971), trad. angl., Kinet. Catal. 12, 536 (1971).
68. H.A. SMITH et W.E. CAMPBELL
3rd Int. Cong. Catal., Amsterdam (1964), North Holland Publ. Comp.,
éd., Amsterdam, 2, 1373 (1965).
69. Y. MORO-OKA et A. OZAKI
J. Am. Chem. Soc., 89, 5124 (1967).
70. Y. MORO-OKA, M. OTSUKA et A. OZAKI
Trans. Faraday Soc., 67, 877 (1971).
71. A. ANDREEV, N. KOTSEV, N. NESHEV et D. SHOPOV
Kinet. Katal., 13, 1241 (1972), trad. angl., Kinet. Catal., 13, 1111
(1972).
72. L.R. LE COUSTUMER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys., 6, 756 (1975).
73. J. GRIMBLLOT
Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Lille (1977).

ANNEXE I

LES CONVERTISSEURS ANALOGIQUE-DIGITAL

--0000000--

AI.1 LE CONVERTISSEUR TENSION-TEMPS PAR RAMPE LINEAIRE

Le coeur de l'ancien modèle d'intégrateur (figure 20) était constitué par un convertisseur tension-temps à rampe linéaire. Le principe d'un tel convertisseur $A-\Delta t$ est le suivant⁵³ : le signal d'entrée (tension E') est atténué puis comparé à une tension en forme de rampe. A la sortie du comparateur C on obtient une impulsion dont la durée t_1 est proportionnelle à la tension E' . Le générateur de rampe de tension délivre un second signal qui est une tension carrée positive de durée égale à celle de la rampe.

La porte de commande, schématisée par un ET logique, reçoit les signaux provenant du générateur de rampe, du comparateur et de l'oscillateur local de fréquence étalon (1 MHz), on obtient à la sortie du ET un train d'impulsions dont le nombre est proportionnel à la durée du signal provenant du comparateur, c'est-à-dire à la tension E' .

Le nombre d'impulsions est compté, puis un oscillateur dit "d'échantillonnage" commande le transfert du résultat dans un registre mémoire, remet le compteur à zéro et commande, enfin, le début d'une nouvelle mesure. L'affichage des valeurs mémorisées permet le fonctionnement de ce convertisseur en voltmètre digital. Pour faire fonctionner ce système en intégrateur, il suffit d'additionner les valeurs numériques successivement obtenues à la sortie du compteur et ce pendant la durée du phénomène à mesurer (pic de chromatographie e.g.).

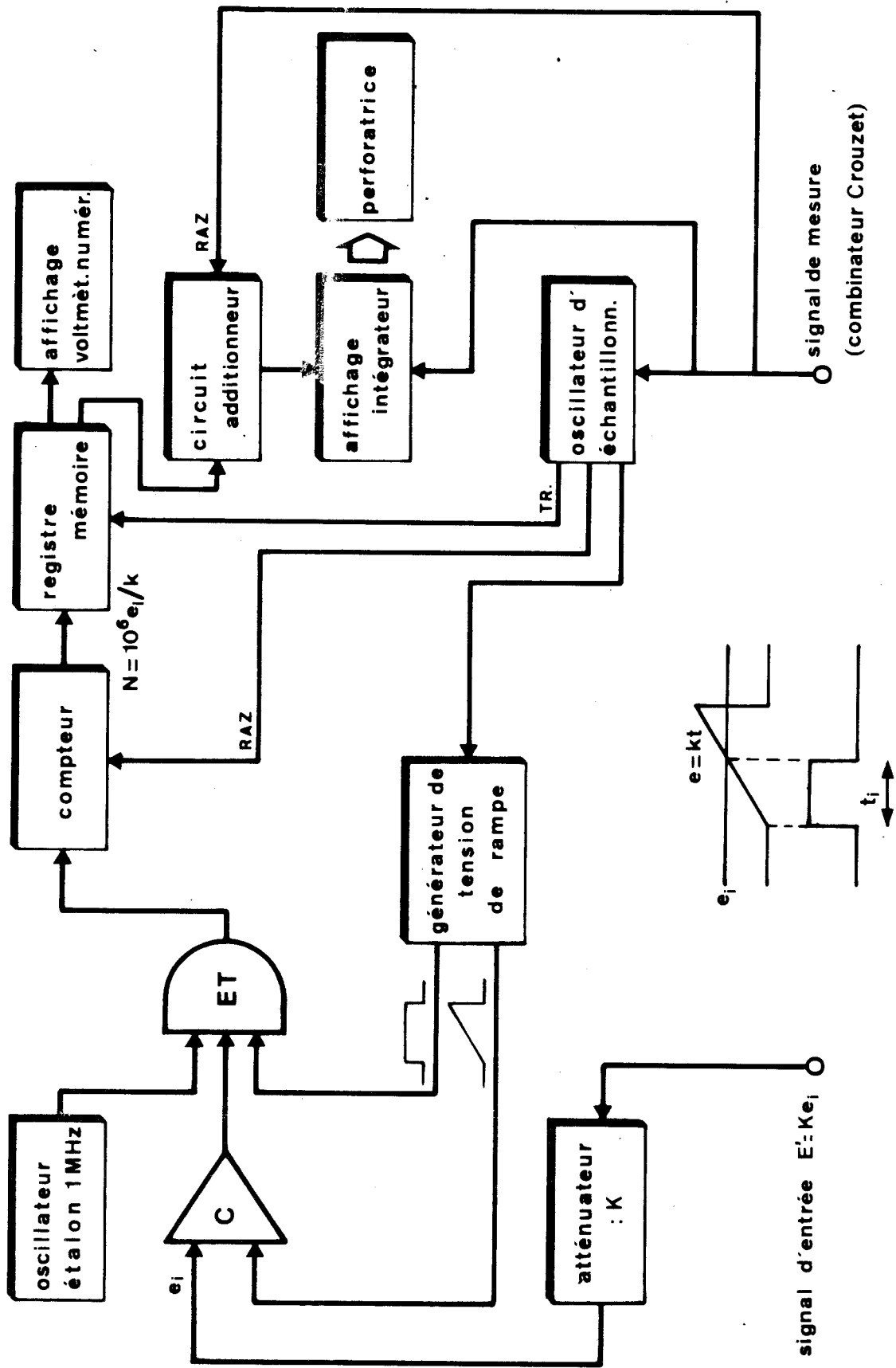


FIG.20 SCHEMA DE L'INTEGRATEUR A CONVERTISSEUR A-Dt



AI.2 LE CONVERTISSEUR TENSION-FREQUENCE (C.V.F.)^{54 55}

La partie intégrateur du système que nous avons mis au point est, essentiellement, constituée par un C.V.F. suivi d'un compteur (figure 4).

Le C.V.F. est un montage constitué de deux amplificateurs opérationnels (OA). Le premier OA est utilisé en montage intégrateur (I sur la figure 4), la tension e_s à sa sortie est de la forme :

$$e_s = \frac{1}{r_1 C} \int e_i dt$$

où e_i est la tension à l'entrée de I.

Le second OA (C sur la figure 4) est utilisé en comparateur. Lorsque la tension e_s devient égale à la tension de référence e_R , le comparateur bascule : sa tension passe rapidement de la tension nulle à la tension de niveau 1. Ce basculement déclenche une impulsion qui décharge rapidement le condensateur.

On obtient à la sortie de C un train d'impulsions dont la fréquence est directement proportionnelle à la tension e_i . Le C.V.F. utilisé ("TRANCHANT ELECTRONIQUE" TB 05) a pour caractéristiques :

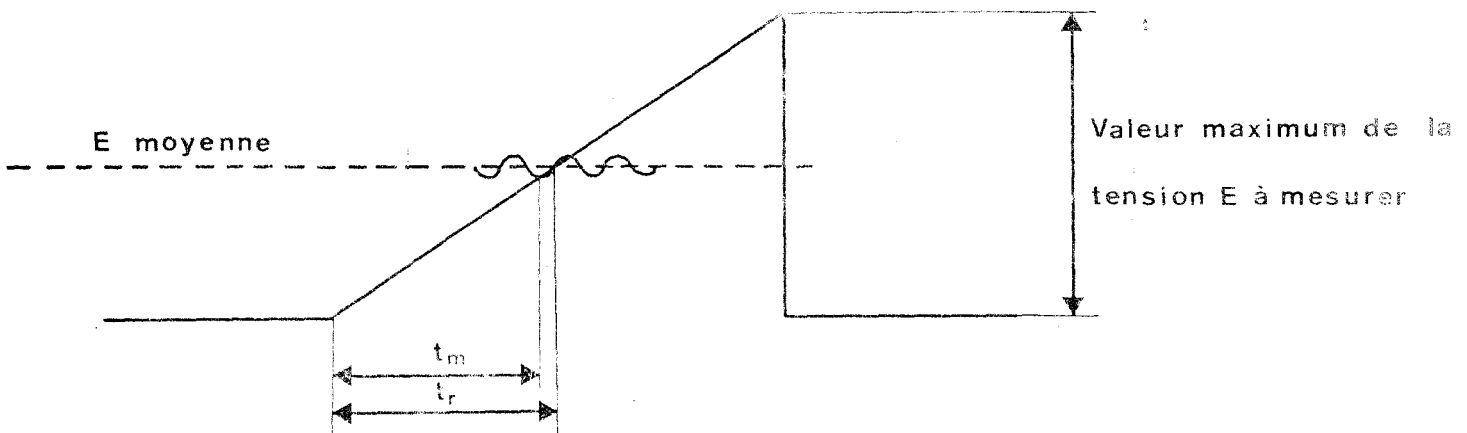
$$f = k e_i \text{ avec } k = 100 \text{ Hz/mV et } \frac{\Delta k}{k} < 3.10^{-3}$$

AI.3 DISCUSSION

AI.3.1 Inconvénients du convertisseur A-Δt

a) Précision limitée par la fréquence d'échantillonnage : le générateur de rampe balaye toujours toute la gamme de mesure. Avec le voltmètre numérique "SCHNEIDER" VT 300 utilisé, la fréquence d'échantillonnage était 10 Hz.

b) Grande sensibilité au bruit de fond :



Considérons une tension continue avec superposition d'une tension alternative de bruit (50 Hz provenant du rayonnement des canalisations électriques du réseau EdF e.g.) ; nous constatons que la durée de l'impulsion à la sortie du comparateur est très sensible au bruit. t_m et t_R représentent les temps mesuré et réel.

c) Erreur systématique de principe : L'intégration est ici assimilable à la méthode des rectangles et ne donne, par principe, qu'une valeur approchée des aires à mesurer (pics de chromatographie e.g.).

AI.3.2 Avantages du C.V.F.

- Insensibilité au bruit de fond de valeur moyenne nulle.
- Intégration réelle.

-=0000000=-

A N N E X E II

LES PROGRAMMES DE TRAITEMENT DES DONNEES

--0000000--

L'appareillage automatique décrit précédemment (cf. chapitre III) enregistre les données expérimentales sur bandes perforées. Arrivés à ce stade, il nous a paru intéressant de compléter la saisie automatique par un traitement automatique des informations. Les bandes perforées sont donc lues sur un télétype constituant un terminal d'ordinateur. Les programmes créés et les moyens de les mettre en oeuvre sont décrits ici.

L'utilisateur qui désirerait non seulement employer mais aussi comprendre ces programmes, aurait tout intérêt à se reporter aux ouvrages suivants :

- généralités sur l'informatique^{56 57},
- utilisation du langage FORTRAN IV^{58 à 62},
- langage de commande^{63 64},
- correspondance des termes français et anglais⁶⁵.

Quelques rappels sont nécessaires à une bonne compréhension de cette partie.

AII.1 DEROULEMENT D'UN TRAVAIL

Un travail (JOB) s'effectue en plusieurs étapes :

AII.1.1 La compilation

Le programme tel qu'il est réalisé par l'utilisateur en langage évolué (le FORTRAN IV dans notre cas) est appelé programme-source ; sa syntaxe, proche de celle de la langue humaine, n'est pas compréhensible par la machine ; une traduction est nécessaire : c'est la compilation.

La compilation produit un programme-objet (appelé GO) écrit en langage binaire, le langage machine.

AII.1.2 L'édition de liens

Le programme-objet ne peut être implanté directement en mémoire centrale, il faut le mettre en forme et lui adjoindre des sous-programmes externes permettant son bon fonctionnement. L'éditeur de liens (LINKAGE EDITOR) réalise cette étape et produit un module de chargement exécutable (LMEX).

AII.1.3 L'exécution

C'est le chargement et le lancement du programme.

AII.2 LES COMMANDES SECONDAIRES CATALOGUEES

AII.2.1 Définition

La réalisation et l'enchaînement des différentes étapes sont confiés à des programmes écrits en langage de commande (langage de contrôle des travaux).

L'utilisateur travaillant en multiprogrammation peut créer des sous-programmes particuliers réalisant une ou plusieurs étapes avec des paramètres qu'il aura choisis. Ces sous-programmes s'utilisent comme des macro-instructions et font appel à :

- un fichier SI (Symbolic Input) contenant le programme-source pour réaliser les étapes 1, 2 et 3,
- un fichier GO contenant le programme-objet, pour réaliser les étapes 2 et 3,
- un LMEX pour réaliser l'étape 3.

AII.2.2 Commandes créées

AII.2.2.1 F4CLE

Lors de la mise au point, les programmes-sources sont les plus faciles à corriger ; il est donc utile de disposer d'une commande qui réalise les trois étapes. Nous avons appelé cette commande F4CLE (pour FORTRAN IV, Compilation, Linkage, Exécution).

AII.2.2.2 EXGO

Les programmes mis au point, mais ne servant pas fréquemment, sont stockés sous forme de programmes-objets en langage-machine. Nous avons créé la commande EXGO (Exécution à partir d'un fichier GO) qui réalise les étapes 2 et 3.

AII.2.2.3 CARRUN2

Les programmes les plus utilisés sont conservés par l'ordinateur sous forme de LMEX que l'on peut utiliser avec la commande CARRUN2. Cette commande est très rapide mais le stockage des LMEX prend beaucoup de place sur le volume utilisateur.

AII.2.3 Listage des commandes secondaires cataloguées

```
[COMMAND
*KU
USER SECONDARY COMMANDS
CARRUN      CARRUN2      EXGO          F4CLE          SUP

*L/F4CLE/U
!JOB,T F4CLE\\X09J,0308,(ESCA,ADD)
!LIMIT (CORE,35)
!ASSIGN USER,FIL,(NAM,%NOMFI CH)
!SFORTRAN
!ASSIGN L,FIL,(NAM,F4LIB),(STS,OLD),(UNT,AC,:SYS)
!SLINK UNSAT/L
!RUN

*L/EXGO/U
!JOB,T EXGO\\X09J,0308,(ESCA,ADD)
!LIMIT (CORE,35)
!ASSIGN GO,FIL,(NAM,%NOMGO),(STS,OLD)
!ASSIGN L,FIL,(NAM,F4LIB),(STS,OLD),(UNT,AC,:SYS)
!SLINK UNSAT/L,%OPTIONS
!RUN

*L/CARRUN2/U
!JOB,T CARRUN2\\X09J,0308,(ESCA,ADD)
!LIMIT (CORE,%PAGES)
!ASSIGN LM,FIL,(NAM,%NOMLM),(STS,OLD)
!RUN
```


AII.3 LES PROGRAMMES

Nous avons vu (chapitre III) quels étaient les programmes créés : leur fonction, ainsi que les formats d'entrées des données et de sortie des résultats.

Ce paragraphe est constitué par le listage des instructions des trois programmes.

AII.3.1 RESPERFO/LMPERF

```

!LIMIT (CORE,50)
!FORTRAN SI,LS,GO
COMMENTAIRE : VERSION DE RESPERFO A UTILISER AVEC LA COMMANDE
C          SECONDAIRE CATALOGUEE CARRUN
LOGICAL L
INTEGER T(8,100),NC(100)
DIMENSION TC02(16,2),C02(100),TEMP(100),DEBAIR(100),
&LDB(100),BUT(100),B2N(100),DEBUT(100),SEL(100)
DATA TC02/1.00,1.25,1.40,1.60,1.75,1.90,2.10,2.25,2.40,
&2.70,3.75,4.75,6.00,7.50,8.50,10.00,0.00,0.085,0.13,
&0.18,0.23,0.27,0.32,0.36,0.40,0.46,0.69,0.905,1.17,
&1.475,1.68,2.00/
1 PRINT 100
  READ(105,200)N
  PRINT 101
  DO 2 I=1,N
    READ(105,201)NC(I),(T(J,I),J=1,8)
    C02(I)=1.7757E-04*(1.25*T(2,I)-T(1,I))
    C02(I)=YENFX(TC02,C02(I))
    TEMP(I)=5.6333E-03*(T(3,I)-1.5*T(1,I))+13.
    DEBAIR(I)=3.5426E-04*(T(4,I)-T(1,I))-0.65
    LDB(I)=2.6424E-06*T(5,I)-1.1098E-05*T(1,I)
    BUT(I)=2.3676E-03*T(6,I)-1.4205E-03*T(1,I)
    BUT(I)=7.41E-02*(BUT(I)-LDB(I))
    B2N(I)=2.2259E-06*T(7,I)-6.3597E-07*T(5,I)-6.2208E-07*
&(T(6,I)-0.6*T(1,I))
    DEBUT(I)=1.7284E-05*(2.*T(8,I)-T(1,I))+0.040922
2  SEL(I)=400.*B2N(I)/(C02(I)+4.*B2N(I))
  PRINT 102
  PRINT 103,(NC(M),C02(M),TEMP(M),DEBUT(M),DEBAIR(M),
&B2N(M),BUT(M),SEL(M),M=1,N)
  PRINT 104
  READ(105,202)L
  IF(L)GO TO 1
  PRINT 105
100 FORMAT('NOMBRE DE CYCLES')
101 FORMAT('DONNEES')
102 FORMAT(1X/1X/69(1H-)/1HI,1X,5HCYCLE,1X,1HI,1X,5H% C02,
&1X,1HI,1X,5HTEMP.,1X,1HI,1X,'DEBITS EN L/H I % B2N I '
&,' % BUT I SELECT. I'/3(1HI,7X),1HI,2X,'BUT',2X,1HI,
&2X,'AIR',2X,1HI,7X,1HI,' RESTANT I ',9X,1HI/69(1H-))
103 FORMAT(1HI,1X,I4,2X,1HI,1X,F4.2,2X,1HI,1X,F5.1,1X,1HI,
&1X,F5.3,1X,1HI,1X,F5.2,1X,1HI,1X,F5.4,1X,1HI,2X,F5.3,2X
&,1HI,2X,F4.1,3X,1HI)

```



104 FORMAT(69(1H-)/1X/1X/'AUTRES DONNEES (OUI : T)')
105 FORMAT('GOOD BYE')
200 FORMAT(I2)
201 FORMAT(I4,8(1X,15),1X)
202 FORMAT(L1)

A₈

STOP
END
FUNCTION YENFX(XY,XM)
DIMENSION XY(16,2)
IF(XM.GT.10.)GO TO 7
IF(XM.GT.XY(1,1))GO TO 3
YENFX=XY(1,2)
RETURN
3 DO 4 K=2,16
IF(XY(K,1)-XM)4,5,6
4 CONTINUE
5 YENFX=XY(K,2)
RETURN
6 X1=XY(K-1,1)
Y1=XY(K-1,2)
X2=XY(K,1)
Y2=XY(K,2)
A=(Y2-Y1)/(X2-X1)
B=(X2*Y1-X1*Y2)/(X2-X1)
YENFX=A*XM+B
RETURN
7 YENFX=.21*(XM-10.)+2.
RETURN
END

!ASSIGN LM,FIL,(NAM,LMPERF)
!ASSIGN L,FIL,(NAM,F4LIB),(STS,OLD),(UNT,AC,:SYS)
!LINK
:OPTION (UNSAT,L)
!EOD

AII.3.2 ENACTIVE/LMENAC

!LIMIT (CORE,50)
!FORTRAN
COMMENTAIRE : CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION, DES VITESSES
C ET DES ACTIVITES AVEC CARRUN
LOGICAL L1,L2,L3
REAL MASSE
DIMENSION T(15),C02(15),VOT(15),X(15),Y(15),B2N(15),
&VOM(15),Z(15),AS1(15),AS2(15),AI1(15),AI2(15),U(15),
&V(15),F1(15)
PRINT 200
READ(105,100)L1
L2=.NOT.L1
1 PRINT 201
READ(105,101)N
PRINT 202
DO 2 I=1,N
2 READ(105,102)T(I),C02(I),B2N(I),F1(I)
PRINT 203
DO 3 I=1,N
VOT(I)=0.01*F1(I)*C02(I)
VOM(I)=0.01*F1(I)*B2N(I)
T(I)=T(I)+273.;X(I)=1/T(I)
Y(I)=ALOG10(VOT(I));Z(I)=ALOG10(VOM(I))
3 PRINT 204,T(I),X(I),C02(I),VOT(I),Y(I),B2N(I),VOM(I),
&Z(I)



```

PRINT 205
SX=SY=SXY=SX2=0.
DO 4 I=1,N
SX=SX+X(I); SY=SY+Y(I)
SX2=SX2+X(I)**2; SXY=SXY+X(I)*Y(I)
4 CONTINUE
FN=N; D=FN*SX2-SX**2
A=(FN*SXY-SX*SY)/D
C=-4.574394E-03*A
PRINT 206,C
IF(L2)GO TO 5
PRINT 207
READ(105,103)MASSE
PRINT 208
READ(105,104)AIRE
PRINT 209
F=22.414E-03*MASSE; S=F*AIRE
DO 6 I=1,N
AS1(I)=VOT(I)/F; AS2(I)=VOM(I)/F
AI1(I)=VOT(I)/S; AI2(I)=VOM(I)/S
U(I)=ALOG10(AI1(I)); V(I)=ALOG10(AI2(I))
6 PRINT 210,X(I),AS1(I),AI1(I),U(I),AS2(I),AI2(I),V(I)
PRINT 205
5 PRINT 211
READ(105,100)L3
IF(L3)GO TO 1
100 FORMAT(L1)
101 FORMAT(I2)
102 FORMAT(F5.1,1X,F4.2,1X,F5.4,1X,F5.2)
103 FORMAT(F4.2)
104 FORMAT(F4.1)
200 FORMAT(1X/1X/25(1H*),' ENERGIE D''ACTIVATION',26(1H*)/1X
&/'ACTIVITES INTRINSEQUES (OUI : T)')
201 FORMAT('NOMBRE DE DONNEES')
202 FORMAT(3X,'T C02 B2N F1'/1X,'XXX.X X.XX .XXXX',
&' XX.XX')
203 FORMAT(71(1H-)/1HI,2X,'T =',2X,1HI,3X,'1/T=',3X,1HI,
&1X,'C02=',1X,1HI,1X,'VOT =',1X,1HI,1X,'LOG(VOT)',
&1HI,1X,'B2N =',1X,1HI,1X,'VOM =',1X,1HI,1X,'LOG(VO',
&'M)',1HI/71(1H-))
204 FORMAT(1HI,1X,F5.1,1X,1HI,1X,F8.7,1X,1HI,1X,F4.2,
&1X,1HI,1X,F5.4,1X,1HI,1X,F7.4,1X,1HI,1X,F5.4,1X,1HI,
&1X,F5.4,1X,1HI,1X,F7.4,1X,1HI)
205 FORMAT(71(1H-))
206 FORMAT(1X/1X/11X,' ENERGIE D''ACTIVATION = ',F5.2,
&' KILOCALORIES PAR MOLE'/1X/1X/1X/)
207 FORMAT('MASSE DU CATALYSEUR EN MG (X.XX)')
208 FORMAT('AIRE SPECIFIQUE EN M2/G (XX.X)')
209 FORMAT(71(1H-)/1HI,10X,1HI,13X,'C02',13X,1HI,10X,
&' BUTADIENE',9X,1HI/1HI,10X,1HI,58(1H.),1HI/1HI,3X,
&'1/T=',3X,1HI,1X,2('AC.SP.',1X,1HI,1X,'AC.INT.',1X,
&1HI,1X,'LOG(ACIN)',1HI)/71(1H-))
210 FORMAT(1HI,1X,F8.7,1X,1HI,E8.3,1HI,1X,F7.6,1X,1HI,2X,
&F7.4,1X,1HI,E7.2,1HI,2X,F6.5,1X,1HI,2X,F7.4,1X,1HI)
211 FORMAT('AUTRES DONNEES')
STOP
END
!ASSIGN LM,FIL,(NAM,LMENAC)
!ASSIGN L,FIL,(NAM,F4LIB),(STS,OLD),(UNT,AC,:SYS)
!LINK
:OPTION (UNSAT,L)
!EOD

```



AII.3.3 ORD/LMORD

!LIMIT (CORE,50)

!FORTRAN

COMMENTAIRE : CALCUL DES ORDRES ET DES TRANSFORMEES LINE-
C : AIRES AVEC LA COMMANDE CARRUN

```

LOGICAL L1,L2,L3,L4
DIMENSION TQN(16,2),DEBUT(25),DEBAIR(25),F1(25),B2N(25)
&,C02(25),QN(25),PBU(25),P02(25),A(25),B(25),C(25),D(25)
&,E(25),F(25),DT(25),TEMP(25)
DATA TQN/0.,3.,4.,4.5,5.,5.9,6.5,7.,8.,9.,10.,11.1,13.5
&,15.9,18.1,20.,0.,2.8,4.4,5.5,6.4,8.6,10.25,11.6,14.2,
&16.9,19.7,22.6,29.,35.6,41.8,48.4/
1 PRINT 100
  READ(105,200)L1
  PRINT 101
  READ(105,201)N
  IF(N.GT.25)GO TO 999
  PRINT 116
  READ(105,205)ENAC
  IF(L1)GO TO 3
  PRINT 102
  DO 2 I=1,N
    READ(105,202)DEBUT(I),DEBAIR(I),TEMP(I),B2N(I),C02(I)
    TEMP(I)=TEMP(I)+273.16
    DT(I)=0.21858E03*ENAC*(1./TEMP(I)-1./TEMP(I))
    F1(I)=DEBUT(I)+DEBAIR(I);PBU(I)=DEBUT(I)/F1(I)
    A(I)=ALOG10(0.01*F1(I)*C02(I))+DT(I)
    B(I)=ALOG10(0.01*F1(I)*B2N(I))+DT(I)
    C(I)=ALOG10(PBU(I));D(I)=1./PBU(I)
2  CONTINUE
  PRINT 103
  PRINT 104,(PBU(I),A(I),B(I),C(I),D(I),I=1,N)
  PRINT 105
  GO TO 5
3  PRINT 106
  READ(105,203)G
  PRINT 107
  READ(105,204)(QN(I),DEBAIR(I),TEMP(I),B2N(I),C02(I),
&I=1,N)
  PRINT 108
  DO 4 I=1,N
    TEMP(I)=TEMP(I)+273.16
    DT(I)=0.21858E03*ENAC*(1./TEMP(I)-1./TEMP(I))
    QN(I)=YENFX(TQN,QN(I));F1(I)=QN(I)+DEBAIR(I)+G
    P02(I)=0.2*DEBAIR(I)/F1(I);C(I)=ALOG10(P02(I))
    D(I)=1./SQRT(P02(I))
    A(I)=ALOG10(0.01*F1(I)*C02(I))+DT(I)
    B(I)=ALOG10(0.01*F1(I)*B2N(I))+DT(I)
4  PRINT 109,P02(I),A(I),B(I),C(I),D(I)
  PRINT 105
5  PRINT 110
  READ(105,200)L2
  L4=.NOT.L2
  IF(L4)GO TO 7
  PRINT 111
  DO 6 I=1,N
    E(I)=1./10.**A(I);F(I)=1./10.**B(I)
6  PRINT 113,E(I),F(I)
  PRINT 112

```



```

7 PRINT 114
  READ(105,200)L3
  IF(L3)GO TO 1
100 FORMAT('ORDRE PAR RAPPORT A L''OXYGENE : T'/18X,'AU BU'
&,'TENE',3X,': F')
101 FORMAT('NOMBRE DE DONNEES')
102 FORMAT(3(1X/),1X,'DEBUT DEBAIR TEMPR %B2N %CO2'/1X,
&'X.XXX XX.XX XXX.X .XXXX X.XX')
103 FORMAT(1X/1X/13(1H*),5X,'ORDRE PAR RAPPORT AU',
&' BUTENE',5X,14(1H*)/1X/1X/64(1H-)/'I PRES.BUT.(ATM)I ',
&'LOG10(VOT)I LOG10(VOM)I LOG10(PBU)I 1/PBU I'/
&1HI,14(1H-),4(1HI,11(1H-)),1HI)
104 FORMAT(1HI,2X,E10.3,2X,1HI,2X,F7.4,2X,1HI,2X,F7.4,
&2X,1HI,2X,F7.4,2X,1HI,2X,F7.3,2X,1HI)
105 FORMAT(64(1H-))
106 FORMAT(3(1X/),1X,'DEBIT DE BUTENE EN X.XXX L/H')
107 FORMAT(2X,'QN DEBAIR TEMP B2N CO2'' XX.X XX.XX XXX'
&,'.X .XXXX X.XX')
108 FORMAT(1X/1X/12(1H*),5X,'ORDRE PAR RAPPORT A L''',
&'OXYGENE',5X,13(1H*)/1X/1X/64(1H-)/'I PRES.O2(ATM) ',
&'I LOG10(VOT)I LOG10(VOM)I LOG10(P02)I(P02)**-1/2I'/
&1HI,14(1H-),4(1HI,11(1H-)),1HI)
109 FORMAT(1HI,2X,E10.3,2X,1HI,4(2X,F7.4,2X,1HI))
110 FORMAT('TRANSFORMEES LINEAIRES')
111 FORMAT(1X/1X/23(1H-)/1HI,2X,5HI/VOT,3X,1HI,2X,5HI/VOM,
&3X,1HI/1HI,2(10(1H-),1HI))
112 FORMAT(23(1H-))
113 FORMAT(1HI,2X,F6.3,2X,1HI,2X,F6.2,2X,1HI)
114 FORMAT('AUTRES DONNEES')
115 FORMAT('DEBAIR EN XX.XX L/H')
116 FORMAT('ENERGIE D''ACTIVATION EN XX.XX KCAL/MOLE')
200 FORMAT(L1)
201 FORMAT(I2)
202 FORMAT(F5.3,1X,F5.2,1X,F5.1,1X,F5.4,1X,F4.2)
203 FORMAT(F5.3)
204 FORMAT(F4.2,1X,F5.2,1X,F5.1,1X,F5.4,1X,F4.2)
205 FORMAT(F5.2)
999 STOP
  END
  FUNCTION YENFX(XY,XM)
  DIMENSION XY(16,2)
  DO 8 J=1,16
  IF(XY(J,1)-XM)8,9,10
  8 CONTINUE
  9 YENFX=XY(J,2)
  RETURN
  10 X1=XY(J-1,1);Y1=XY(J-1,2);X2=XY(J,1);Y2=XY(J,2)
  A=(Y2-Y1)/(X2-X1);B=(X2*Y1-X1*Y2)/(X2-X1);YENFX=A*XM+B
  RETURN
  END
!ASSIGN LM,FIL,(NAM,LMORD)
!ASSIGN L,FIL,(NAM,F4LIB),(STS,OLD),(UNT,AC,:SYS)
!LINK
:OPTION (UNSAT,L)
!EOD

```

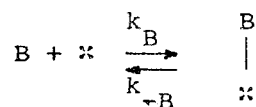
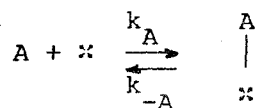


A N N E X E III

DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ADSORPTION RELATIFS
LORS DE L'OXYDATION COMPETITIVE DE DEUX HYDROCARBURES

--0000000--

OZAKI et Coll.⁷⁰ ont montré que, pour obtenir des valeurs quantitatives des forces d'adsorption relatives, l'isotherme de LANGMUIR pouvait être utilisé pour exprimer la concentration superficielle des hydrocarbures adsorbés. Considérons les équilibres d'adsorption :



L'expression mathématique de ces équilibres conduit à :

$$k_A P_A \theta_o = k_{-A} \theta_A$$

et $k_B P_B \theta_o = k_{-B} \theta_B$

où P sont les pressions partielles, θ_A et θ_B les taux de recouvrement superficiel en espèces A et B, θ_o la fraction de sites vacants.

Nous appellerons $\lambda_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$ les coefficients d'adsorption.

Les équations précédentes conduisent à :

$$\theta_A = \lambda_A P_A \theta_O$$

$$\theta_B = \lambda_B P_B \theta_O$$

puisque $\theta_O + \theta_A + \theta_B = 1$, on obtient :

$$\theta_O = \frac{1}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B}$$

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B}$$

Lorsque les espèces adsorbées $\begin{matrix} A & B \\ | & | \\ * & * \end{matrix}$ et $\begin{matrix} A & B \\ | & | \\ * & * \end{matrix}$ réagissent avec une troisième

espèce superficielle, O^- par exemple, pour l'oxydation totale sur Co_3O_4 , on obtient :

$$v_A = K [O^-] \theta_A = K [O^-] \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B}$$

Dans le cas de l'oxydation de la seule espèce A, la vitesse peut s'écrire :

$$(v_A)_O = K [O^-] \theta_A = K [O^-] \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A}$$

à ordre nul par rapport à l'hydrocarbure A, $\theta_O \ll \theta_A$, $\lambda_A P_A \gg 1$ et $(v_A)_O \neq K [O^-]$

$$v_A \neq (v_A)_O \frac{\lambda_A P_A}{\lambda_A P_A + \lambda_B P_B}$$

expression qui peut être modifiée :

$$\frac{1}{v_A} = \frac{1}{(v_A)_O} \left(1 + \frac{\lambda_B P_B}{\lambda_A P_A} \right)$$

LANCRENON a appliqué cette méthode à la détermination de $\frac{\lambda_{\text{Butadiène}}}{\lambda_{\text{Butène}}}$

sur Co_3O_4 . v_A étant la vitesse de disparition du butène et P_B/P_A le rapport $P_{\text{Butadiène}}/P_{\text{Butène}}$. Le graphe $\frac{1}{v_A} = f\left(\frac{P_B}{P_A}\right)$ de pente $p = \frac{1}{(v_A)_0} \frac{\lambda_B}{\lambda_A}$ est représenté figure 23 ; on obtient :

$$\frac{\lambda_B}{\lambda_A} = \frac{\lambda_{\text{Butadiène}}}{\lambda_{\text{Butène}}} = 1,8$$

OZAKI et Coll. ont mesuré le même rapport des coefficients d'adsorption de ces deux hydrocarbures sur l'oxyde de nickel, NiO^{69} .

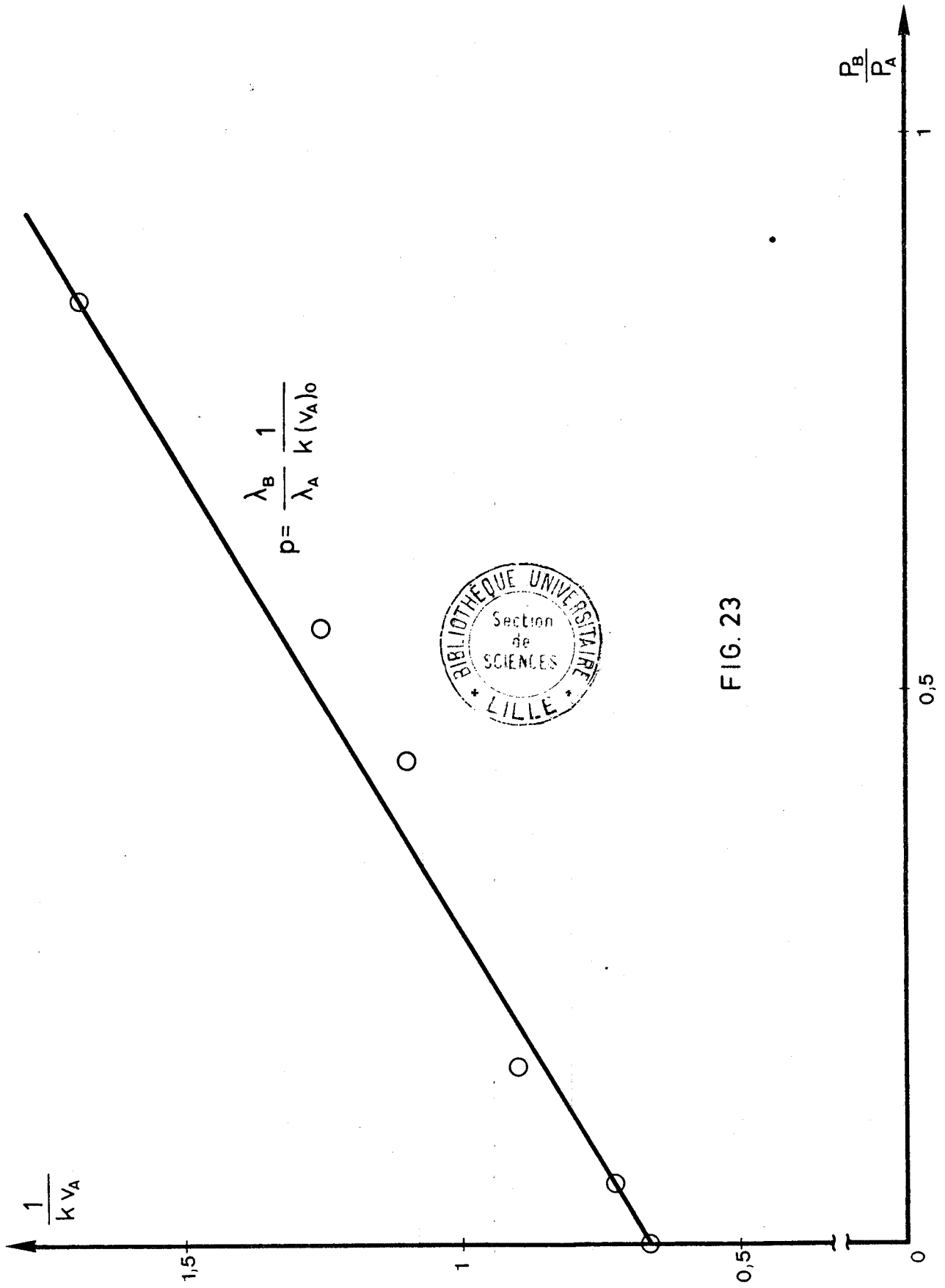


FIG. 23