

50376
1987
61

50376
1987
61

N° d'ordre : 109

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

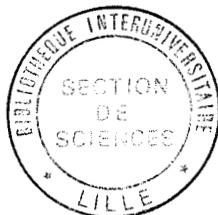
pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention Spectrochimie

par

ELAMRANI ELHASSANI Abderrafih



**PHASES SUPERFICIELLES A BASE DE MOLYBDENE DEPOSE
SUR SILICE : CARACTERISATION ; ACTIVITE DANS
L'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE PAR O₂ ET N₂O**

Soutenue le 6 mai 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	J.P. BONNELLE	Président et Rapporteur
	G. HERVE	Rapporteur
	Y. BARBAUX	Rapporteur
	B. GRZYBOWSKA	Examineur
	S. DELAVARENNE	Examineur
	J. GRIMBLOT	Examineur

A mes Parents, à mes Frères et Soeur.

A Ouafae, à Mehdi.

Toute mon affection.

A tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

J'exprime mes vifs remerciements à son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je ne saurais oublier la confiance qu'il m'a toujours témoignée et les discussions enrichissantes qui ont poussé à fond la réalisation de cette thèse.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Mademoiselle Y. BARBAUX, Maître de Conférences, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles elle a suivi cette étude. De plus, je lui suis très reconnaissant pour l'aide morale et scientifique qu'elle m'a apportée.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur G. HERVE, Professeur à l'Université de PARIS VI, pour avoir bien voulu examiner de façon très approfondie ce travail et participer au Jury de cette thèse.

Je suis très honoré de la présence, dans ce Jury, de Madame B. GRZYBOWKA, Professeur à l'Université de CRACOVIE (Pologne), que je remercie particulièrement pour la sympathie qu'elle m'a témoignée à travers de nombreuses discussions et pour sa participation au Jury.

Je suis heureux de remercier Monsieur S. DELAVARENNE, Directeur de Recherche à C.D.F. CHIMIE, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur J. GRIMBLLOT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, pour avoir aimablement accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur au C.N.R.S. au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, pour son aide précieuse pour l'utilisation des spectromètres S.P.X. ; à Monsieur E. PAVEN, Maître de Conférences, pour la réalisation des spectres Raman et, plus particulièrement, à Monsieur R. HUBAUT pour sa fructueuse et amical collaboration.

La réalisation dactylographique de cette thèse a été faite conjointement de façon harmonieuse, par Madame F. TAILLY et le tirage par Madame L. SAINLEGER ; qu'elles trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Enfin, il m'est également agréable d'associer à ces remerciements toutes les personnes que j'ai pu connaître au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, pour leur coopération et leur sympathie.

--0000000--

PLAN GENERAL

--0000000--

	Page
INTRODUCTION GENERALE.....	1
PREMIERE PARTIE : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ESPECES MOLYBDENE DEPOSEES SUR SILICE.....	
INTRODUCTION.....	3
CH. I. PREPARATION.....	5
CH. II. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE LA SERIE.A.....	13
CH. III. PROPOSITION D'UN MODELE DE REPARTITION DES DIFFERENTES ESPECES OU PHASES A BASE DE MOLYBDENE SUR SILICE.....	33
CH. IV. EXTENSION DU MODELE AUX ECHANTILLONS PREPARES EN MILIEU BASIQUE SERIE.B.....	37
CH. V. MODE DE FIXATION DES ENTITES ASM SUR LA SILICE.....	49
CONCLUSION.....	58
BIBLIOGRAPHIE.....	59
DEUXIEME PARTIE : OXYDATION DU METHANE SUR LES CATALYSEURS Mo/SiO ₂ : ETUDE CATALYTIQUE ET MECANISTIQUE.....	
INTRODUCTION	63
BIBLIOGRAPHIE.....	65
CH. I. OXYDATION CATALYTIQUE DU METHANE SUR LES CATALYSEURS Mo/SiO ₂	67
CH. II. PRINCIPES GENERAUX DE L'APPLICATION DE LA MESURE DU POTENTIEL DE SURFACE A LA DETERMINATION DU MECANISME DES REACTIONS D'OXYDATION CATALYTIQUE DES HYDROCARBURES.....	97
CH. III. ETUDE MECANISTIQUE DE L'OXYDATION DU METHANE SUR LES CATALYSEURS Mo/SiO ₂	107
CONCLUSION GENERALE.....	209
ANNEXES.....	211

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le gaz naturel constitue la principale source de méthane avec 40 à 95 % en volume de méthane. L'utilisation du méthane pour d'autres intérêts que la combustion directe destinée au chauffage est limitée à cause de la difficulté de stockage et de transport. C'est pourquoi il devient extrêmement intéressant de valoriser le méthane par sa conversion en combustibles fluides facilement transportables, ou en grands intermédiaires des spécialités chimiques tels que le méthanol et formol.

L'oxydation directe du méthane par l'air a été activement étudiée durant les années 1930-40. Conversions et sélectivités mesurées sont cependant très faibles. L'avancement scientifique dans le domaine de la catalyse hétérogène se traduit dans la littérature de ces dernières années par l'apparition de nombreuses publications relatives à l'oxydation partielle du méthane. Dans ces recherches la conversion du méthane est développée en suivant : soit la voie du couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène sur des solides à base de MgO , oxydes de terre rares ou PbO/Al_2O_3 ; soit l'oxydation partielle du méthane en méthanol et formol par utilisation de protoxyde d'azote.

Dans leur récents travaux, LUNSFORD (1,2) et SOMORJAI (3,4) considèrent que le problème d'activité des hydrocarbures est lié à l'activation de la liaison C-H. L'étude entreprise par ces auteurs montre que seul le molybdène ou le vanadium supportés sur silice catalysent l'oxydation sélective du méthane. Le mécanisme d'oxydation par le protoxyde d'azote n'a pas été étudié ; et l'espèce O^- est postulée comme l'espèce intermédiaire active.

Sur le plan fondamental, deux questions essentielles sont posées,

1° - Quelle est la nature des phases oxydes supportées, leur dispersion et leur rôle dans l'oxydation du méthane en présence des agents oxydants oxygène ou protoxyde d'azote.

2 - Quel est le rôle spécifique de l'agent protoxyde d'azote dans l'oxydation partielle du méthane en formol. Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de disposer de catalyseurs bien définis.

Notre travail de thèse concerne l'étude de l'influence de chaque phase oxyde de molybdène déposée sur les propriétés catalytiques d'oxydation du méthane et d'en déduire le mécanisme d'oxydo-réduction en présence d'oxygène ou de protoxyde d'azote. Il comprend deux parties principales :

I - La préparation des catalyseurs Mo/SiO_2 et la caractérisation des différentes phases oxydes déposées pour des teneurs en molybdène allant de 0 à 15 %, suivie d'une modélisation et de l'analyse du mécanisme de greffage.

II - Cette partie comporte deux chapitres :

1° L'étude de la réactivité des catalyseurs Mo/SiO_2 imprégnés en milieu acide et basique, de la silice pure et de l'oxyde MoO_3 massique dans la réaction d'oxydation du méthane en présence d'oxygène et de protoxyde d'azote. Cette étude permet de déduire le rôle spécifique de chaque phase oxyde supportée ainsi que l'influence de la vapeur d'eau sur le rendement en produit d'oxydation partielle.

2° La mesure des variations du potentiel de surface des différentes phases de l'oxyde de molybdène déposé permettra de déterminer la nature des espèces oxygène qui interviennent dans le mécanisme d'oxydation du méthane en présence d'oxygène d'une part, et de protoxyde d'azote d'autre part, et de corrélérer la nature des espèces oxygène aux résultats catalytiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.-S.LIU, M.IWAMOTO et J.H.LUNSFORD
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 78(1982).
- 2 - H.F.LIU, R.-S.LIU, K.Y.LIEW, R.E.JOHNSON et J.H.LUNSFORD
J.Am.Chem.Soc., 106,4117(1984).
- 3 - K.J.ZHEN, M.M.KHAN, C.H.MAK, K.B.LEWIS et G.A.SOMORJAI
J.Catal., 94,501(1985).
- 4 - M.MKHAN et G.A.SOMORJAI
J.Catal., 91,263(1985).

PREMIERE PARTIE

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION .
DES ESPÈCES MOLYBDÈNE DÉPOSÉES SUR SILICE.

INTRODUCTION

Il apparaît dans l'ensemble de la littérature que la préparation des catalyseurs Mo/SiO₂ par imprégnation dépend de plusieurs paramètres expérimentaux.

Ainsi, le pH influe directement sur la nature des espèces molybdène qui se trouvent en solution et sur la force de leur interaction avec le support utilisé (1-4). On retrouve également dans les travaux de TYTKO (5, 6) que la polycondensation des espèces Mo₇O₂₄⁶⁻ dépend à la fois du pH, de la concentration et de la température de la solution (7,8).

En ce qui concerne la nature de la phase déposée, certains auteurs tels que HALL (9) et OHLMANN (10) ont constaté que sur des catalyseurs Mo/SiO₂ calcinés à 500° C sous air humide il apparaît une coloration bleue caractéristique des hydroxydes de molybdène à valence mixte avec présence à la fois d'ions Mo⁶⁺ et Mo⁵⁺. Dans une publication plus ancienne (11), il a été montré qu'au cours de la préparation des catalyseurs Mo/SiO₂ par imprégnation il y avait formation d'une coloration jaune attribuée à la présence d'acide silicomolybdique (ASM).

Récemment les travaux de CASTELLAN (12) confirment par dosage acido-basique la formation de l'ASM et de polymolybdates (PM) à la surface des catalyseurs Mo/SiO₂ préparés par imprégnation. D'autres travaux (13, 14) utilisant des techniques spectroscopiques telles que ; ESCA, ISS, Raman, UV et IR à transformée de Fourier révèlent la présence de l'ASM et des cristallites de l'oxyde MoO₃.

La nature des espèces actives à la surface des catalyseurs à base d'oxydes supportés est d'une grande importance en catalyse hétérogène (15, 16). Ces phases peuvent être : soit des phases séparées, soit des solutions solides, soit de nouveaux composés formés par combinaison avec le support. Récemment, la présence de phases bien dispersées sous forme de monocouche a été mise en évidence à la surface de la silice (17, 18).

Le but de ce chapitre est d'étudier et de caractériser les composés à base d'oxydes de molybdène déposés à la surface de la silice.

L'évolution de la teneur en ASM sera déterminée sur les échantillons préparés à différents pH par dosage acido-basique. L'application de la technique SPX donnera l'évolution de la stoechiométrie ($n_{\text{Mo}}/n_{\text{Si}}$) de surface. Des mesures de potentiel

de surface nous renseigneront sur la dispersion et la nature des phases supportées. Enfin la spectroscopie Raman permettra d'identifier les différentes phases présentes à la surface du support.

La combinaison de l'ensemble de ces résultats nous conduira à proposer un modèle rendant compte de la nature et de la forme des phases présentes à la surface des catalyseurs à base de Mo/SiO_2 .

CHAPITRE I

PREPARATION

--0000000--

	Page
I. 1 - PREPARATION.....	7
I. 2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS Mo/SiO ₂ -SERIE.A.....	7
I. 3 - PREPARATION DES ECHANTILLONS Mo/SiO ₂ -SERIE.B.....	7
I. 4 - PREPARATION DE MoO ₃ MASSIQUE.....	9
I. 5 - PREPARATION DE L'ASM PUR ET DEPOSE SUR SILICE.....	9
I. 6 - TRAITEMENTS DES CATALYSEURS.....	9
6.1 - Séchage	9
6.2 - Calcination.....	11
I. 7 - CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS PREPARES.....	11

PRÉPARATION

Les solides ont été préparés au laboratoire. Ils sont obtenus par imprégnation de la silice par une solution d'heptamolybdate d'ammonium (HPM).

I.1 - SUPPORT.

La silice utilisée est l'aérosil 200 Degussa. Elle est livrée sous forme de poudre extrêmement fine de très faible densité apparente (la taille des grains est de l'ordre de 200 Å), son volume poreux étant nul, l'aérosil 200 permet de limiter les phénomènes de diffusion lors de l'imprégnation. Avant utilisation, la silice est préalablement agglomérée par lavage à l'eau, évaporation de cette eau, puis séchage à l'étuve à 110° C.

Les propriétés principales de la silice utilisée sont reportées dans le tableau 1.

I.2 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS Mo/SiO₂ - Série .A.

Pour cette série, le support est noyé dans deux fois son volume d'eau bidistillée, le pH mesuré est de l'ordre de 4,7. On ajoute ensuite 50 cc. de solution (HPM) $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, dont la concentration est calculée en fonction de la teneur finale désirée. Cette teneur est exprimée en pourcentage en poids de molybdène par rapport au poids total. Le pH final de la solution aqueuse varie de 3,9 jusqu'à 4,9 en fonction du pourcentage de Mo considéré (figure 1). On constate que d'une part l'ajout de HPM à la solution contenant la silice entraîne la chute du pH du mélange et que d'autre part, la phase aqueuse prend une coloration jaune dont l'intensité diminue pour des teneurs en poids de molybdène supérieures à 6 %.

I.3 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS Mo/SiO₂ - SÉRIE -B-

Afin de mettre en évidence le rôle du pH d'imprégnation, les catalyseurs de cette série sont préparés à pH égal à 11. Ce pH est imposé par ajout d'une solution d'ammoniaque R.P diluée 10 fois (d = 0,9 à 28 %) au mélange "HPM+SiO₂".

TABLEAU 1. Caractéristiques du support

Supports	Aérosil 200 Degussa
. Aire B.E.T. (g/cm^2)	130 ± 10
. Granulométrie (Å)	120
. Volume poreux (cm^3/g)	nul
. % SiO_2	99,8
. % Al_2O_3	0,05
. % Fe_2O_3	0,003
. % TiO_2	0,03

Heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Impuretés :

$\text{N} > 99\%$; $\text{Cl}^- < 0,0005\%$

$\text{NO}_3^- < 0,002\%$; $\text{SO}_4^{2-} < 0,011\%$

$\text{PO}_4^{3-} < 0,0005\%$



La coloration jaune de la solution est moins intense que dans le cas de la série A.

I.4 - PREPARATION DE MoO_3 MASSIQUE.

L'oxyde MoO_3 est obtenu, suivant la référence (19), par précipitation à 20° C de 600 cm³ d'une solution de HPM . 0,7 M avec 20 cc d'acide nitrique (R.P.) sous agitation continue. Durant la précipitation le pH varie de 6,5 à 2,3. Le précipité est lavé avec deux volumes d'eau (environ 200 cm³), séché à 80° C pendant 16 heures et calciné à 405° C sous flux d'air sec durant 4 heures.

I.5 - PREPARATION DE L'ASM PUR ET DEPOSE SUR SILICE.

a) - L'ASM pur a été préparé au laboratoire par P. SARRAZIN suivant le procédé donné par Tsigdinos (20).

Ce procédé consiste à dissoudre dans 50 cm³ d'eau 2 g de NaSiO_3 et 27,372 g de molybdate de sodium. La solution obtenue est ensuite fortement acidifiée avec de l'acide nitrique et sulfurique concentré (98 %). Le mélange est traité dans une ampoule à décanter avec de l'éther. La phase étherate est récupérée et l'éther est évaporé au bain de sable. Le résidu obtenu est de l'ASM.

b) - L'échantillon de ASM/SiO_2 a été préparé par S. KASZTELAN.

Dix grammes de la silice (Grace-Davison: grade 400) sont imprégnés avec 20 cm³ de solution ASM (Pressure Chemical Co.), le pH mesuré est de 2-3. La teneur en poids de molybdène par rapport au poids total est de 3,7 %. L'eau de la solution est évaporée par séchage à 80° C, le solide obtenu est calciné à 300° C pendant 2 heures.

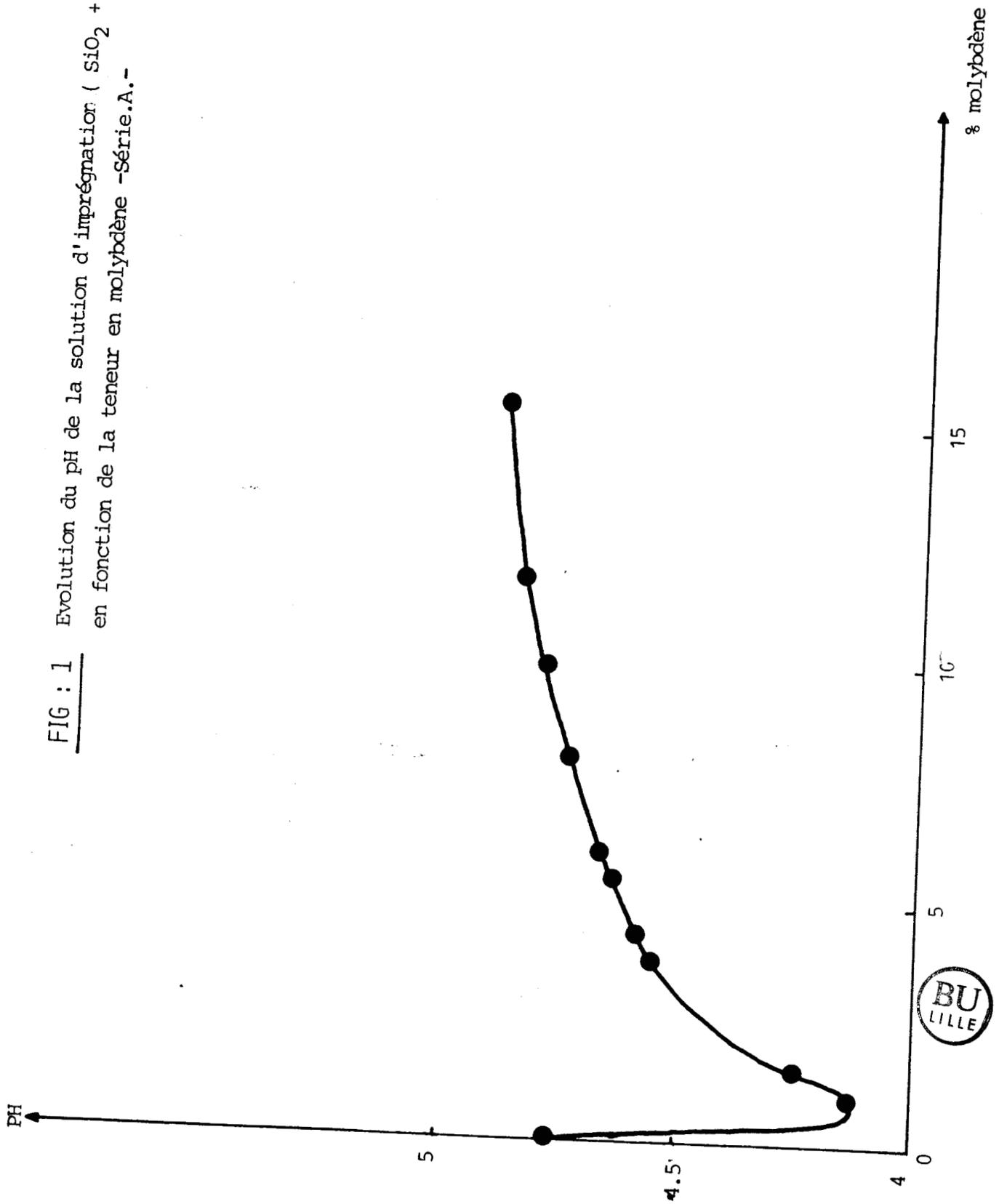
I.6 - TRAITEMENTS DES CATALYSEURS.

Les catalyseurs sont traités en respectant pour tous le même protocole expérimental.

6.1 - Séchage.

L'eau de la solution d'imprégnation est évaporée lentement par chauffage au bain de sable (80° C) sous agitation jusqu'à obtention d'une poudre sèche.

FIG : 1 Evolution du pH de la solution d'imprégnation (SiO_2 + HPMo)
en fonction de la teneur en molybdène -Série.A.-



Le solide ainsi obtenu est ensuite séché à l'étuve pendant 16 heures à 110° C.

6.2 - Calcination.

La phase déposée après imprégnation est calcinée à 500° C sous air sec à débit total de 2 l/h pendant 16 heures ; la montée en température est fixée à 250° C/h.

I.7 - CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS PREPARES.

La teneur en molybdène est donnée par le service central d'analyse du C.N.R.S.

L'analyse est faite par spectroscopie d'émission de plasma. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2. Les aires spécifiques mesurées par la méthode BET par adsorption d'argon, sont également reportées sur le tableau 1.

TABLEAU 2

* Série A

Référence	% Mo	Aire spécifique (m ² /g)
A.1	1,1	117
A.2	2,0	121
A.3	3,4	110
A.4	3,8	111
A.5	4,3	99
A.6	5,9	93
A.8	8,0	92
A.10	9,9	90
A.12	11,8	83
A.15	15,5	72

* Série B

B.2	2,0	82
B.5	4,7	75
B.8	8,0	65



CHAPITRE II

CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE LA SERIE.A.

--0000000--

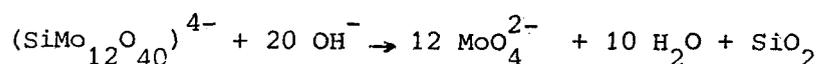
	Page
II.1 - DOSAGE DE L'ASM.....	15
1. PARTIE EXPERIMENTALE.....	15
2. RESULTATS.....	15
3. INTERPRETATION.....	17
II.2 - TECHNIQUE SPX.....	19
1. RESULTATS.....	19
1.1- Stoechiometrie de surface.....	19
1.2- Environnement chimique.....	20
2. INTERPRETATION.....	24
II.3 - MESURE DE POTENTIEL DE SURFACE PDS.....	25
1. RESULTATS.....	25
2. INTERPRETATION.....	28
II.4 - SPECTROSCOPIE RAMAN.....	29
1. RESULTATS.....	29
2. INTERPRETATION.....	31

CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS DE LA SÉRIE A.

II.1 - DOSAGE DE L'ASM.

La quantité d'ASM présent dans les échantillons calcinés est déterminée par dosage protométrique.

La courbe de neutralisation par la soude présente un premier point d'inflexion à pH = 4,5 correspondant à la formation du sel $\text{Na}_4 (\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$ (12, 21) et le deuxième à pH = 10 correspondant à la décomposition de l'anion silicomolybdique suivant :



1 - PARTIE EXPERIMENTALE.

Quelque soit la teneur en molybdène, une masse de l'ordre de 0,5 g de chaque échantillon est mise en suspension dans le méthanol de grande pureté (98 %) ; le méthanol présente l'avantage de solubiliser les différentes phases polymolybdates parmi lesquelles l'ASM à l'exception du composé MoO_3 et de la silice.

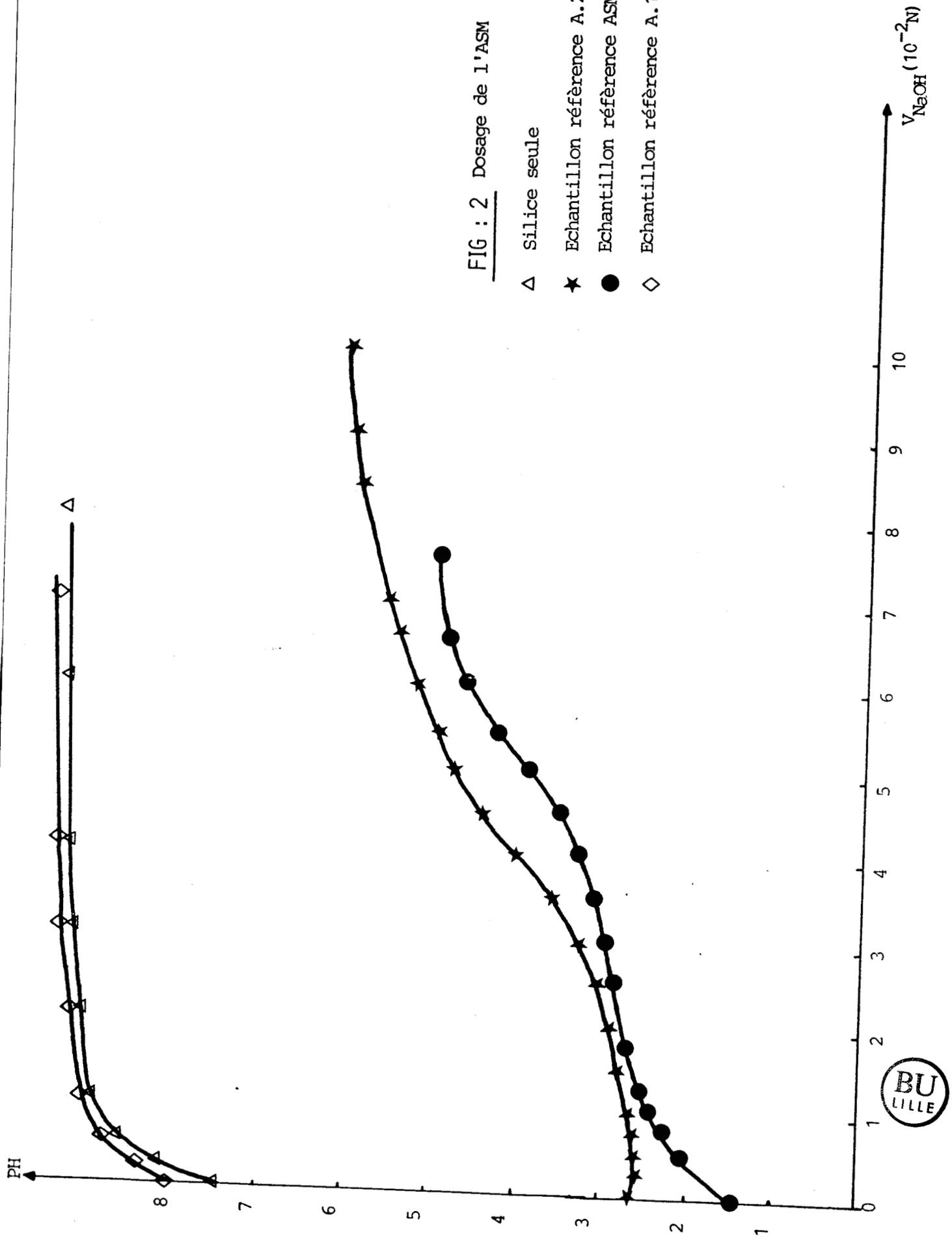
Le dosage est suivi par pH-métrie à l'aide d'une électrode verre-calomel, seule la zone de pH 0-8 est exploitée, au-delà de pH 8 la basicité du milieu introduit d'autres phénomènes tels que les équilibres entre les espèces chimiques de polymérisation des molybdates et la décomposition de $(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$.

2 - RESULTATS.

Les courbes de dosage de la référence ASM/ SiO_2 et de deux échantillons de teneur différentes de la série A sont présentés sur la figure 2. Afin d'écartier la possibilité de la contribution de l'acidité de la silice au dosage de l'ASM nous avons porté sur la même figure l'évolution du pH d'une solution de SiO_2 obtenue dans les mêmes conditions. L'examen de cette figure montre pour les échantillons de teneur inférieure à 15 % la présence d'un point d'inflexion à pH voisin de 4 correspondant à la neutralisation de l'ASM.

FIG : 2 Dosage de l'ASM

- △ Silice seule
- ★ Echantillon référence A.2
- Echantillon référence ASM/SiO₂
- ◇ Echantillon référence A.15



La détermination de la quantité X exprimant le nombre de moles d'ASM pour 1 g de catalyseur est donnée par la formule suivante :

$$X = \frac{V \cdot N_B \cdot 10^{-3}}{4 \cdot m}$$

où V = volume de NaOH à l'équivalence
N_B = normalité de la solution de NaOH (10⁻² N)
m = masse de catalyseur utilisée.

En parallèle le facteur R exprimant le rapport entre le nombre de moles de Mo dans l'ASM et celui de l'échantillon est donné par l'équation suivante :

$$R = \frac{V \cdot N_B \cdot 10^{-3} \cdot 95,94 \cdot 12}{4 \cdot x \cdot m}$$

où x = pourcentage massique en molybdène.

L'ensemble des résultats obtenus sont reportés sur les figures 3.a et 3.b représentant l'évolution à la fois de la teneur en ASM et celle du facteur R en fonction du pourcentage en poids de Mo.

3 - INTERPRETATION.

La chute de pH observée au cours de la préparation des échantillons après ajout de la solution d'HPM est due à la formation d'ASM. La coloration jaune de la phase aqueuse montre la formation et la stabilité de l'ASM dès l'étape d'imprégnation, ceci est confirmé par les résultats de la littérature (12, 21).

L'examen des résultats concernant la distribution de la quantité d'ASM en fonction de la teneur en poids de Mo montre clairement l'existence de 4 domaines :

1er domaine :

Il représente les échantillons à teneur comprise entre 0 et 4,5 % en poids de Mo. Dans cette zone l'ASM est en nombre de moles la phase majoritaire, soit 90 % sur l'échantillon à 2 % et 99,0 % dans le cas de l'échantillon à 4,5 % en poids de Mo.

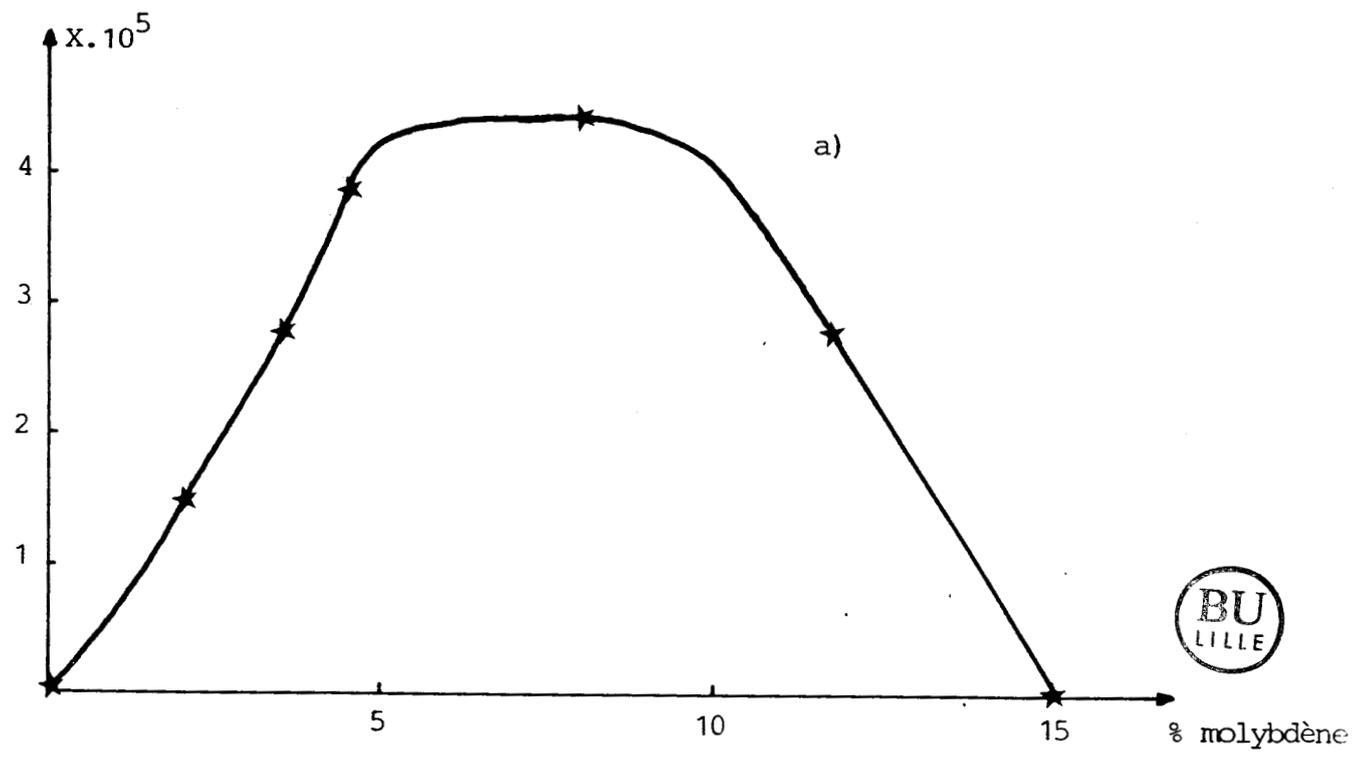
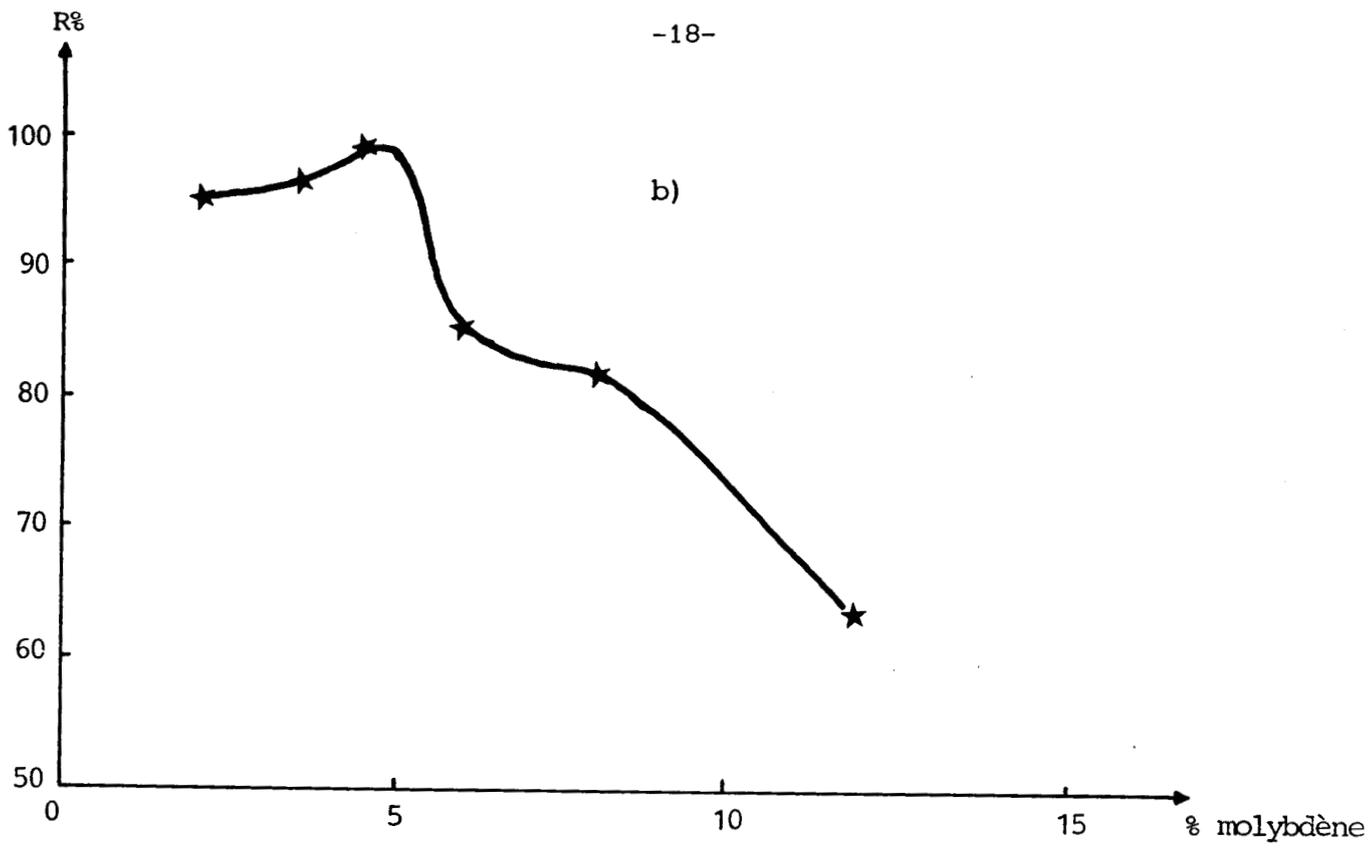


FIG : 3

- a) Evolution de la teneur en ASM (mol.g^{-1} de catalyseur) en fonction du pourcentage en poids de molybdène.
- b) Evolution du rapport R entre le nombre de moles de molybdène dans l'ASM et le nombre de moles de molybdène total.

2e domaine :

Il constitue le cas des solides comportant entre (4,5-10 %) en poids de Mo. On note que la quantité d'ASM demeure constante sur toute la zone étudiée. L'excès de molybdène se trouve donc sous une forme différente dont la quantité augmente avec le pourcentage en molybdène déposé.

3e domaine :

Au-delà de 10 % la quantité d'ASM chute au fur et à mesure que la teneur en Mo augmente, pour enfin devenir nulle au voisinage de 15 %.

4e domaine :

C'est la zone à teneur en Mo dépassant 15 %. Elle est caractérisée par l'absence d'acidité, les valeurs du pH de départ mesurée (voir figure 2) indiquent l'absence totale d'ASM.

II.2 - TECHNIQUE SPX.

La spectroscopie de photoélectrons a été adoptée afin de :

- suivre l'évolution de la concentration relative des éléments Mo et Si, en particulier comparer les stoechiométries de surface et de volume.
- Mesurer l'énergie de liaison du molybdène en fonction de sa teneur.

1 - RESULTATS,

1.1 - Stoechiométrie de surface.

Nous avons montré dans l'annexe 1 que le rapport des intensités des pics SPX du molybdène et de la silice permettait de déterminer le rapport des concentrations superficielles des deux éléments :

$$\left(\frac{I_{\text{Mo}_{3d}}}{I_{\text{Si}_{2p}}}\right)_{\text{SPX}} = 0,11 \cdot \left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)$$

Le rapport ainsi obtenu est comparé à celui calculé à partir de la composition chimique globale, c'est à dire :

$$\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{stoe}} = \frac{a_{\text{Mo}}}{a_{\text{Si}}}$$

où ; a_i représente la teneur en nombre de moles de l'élément i pour 1 g d'échantillon.

Nous avons reporté sur la figure 4 la courbe représentant l'évolution du rapport des concentrations superficielles (SPX) en fonction du rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)$ correspondant à la composition globale. Comme dans le cas des dosages d'acidité, cette courbe peut être décomposée en 4 domaines :

1er domaine :

Il correspond aux composés de rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{stoe}}$ compris entre 0 et $3,5 \cdot 10^{-2}$ ou 5 % en poids de Mo. Les points expérimentaux donnent une droite très proche de la première bissectrice, ceci montre que la distribution du molybdène à la surface est parfaitement uniforme.

2e domaine :

Il représente les composés de rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{stoe}}$ compris entre $3,5 \cdot 10^{-2}$ et $7,3 \cdot 10^{-2}$ soit 5 % et 10 % en poids de Mo, on observe un plateau. Ceci montre que bien que la quantité de molybdène déposée augmente, la quantité superficielle détectée par SPX reste constante, ce qui correspond à la formation de multicouches de molybdène.

3e domaine :

Il correspond aux teneurs en molybdène comprises entre 10% et 15%, le rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{SPX}}$ de surface augmente de nouveau, il reste néanmoins nettement inférieur au rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{Stoe}}$. Cette croissance du rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{SPX}}$ montre un autre type de répartition du molybdène qui masque la silice.

4e domaine :

Il est caractérisé par un rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{SPX}}$ constant, montrant la formation de multicouches de molybdène sur les dépôts Si_{SPX} déjà formés.

1.2 - Environnement chimique.

Pour mettre en évidence l'effet de l'environnement chimique sur l'espèce molybdène, nous avons choisi l'évolution des largeurs à mi-hauteur et la position en énergie cinétique des pics $\text{Mo}_{3d_{3/2}}$, $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$ (figure 5) et O_{1s} (tableau 3).

De plus la position de ces raies a été comparée à celle des électrons 2p du silicium dont l'énergie cinétique est supposée constante quelque soit

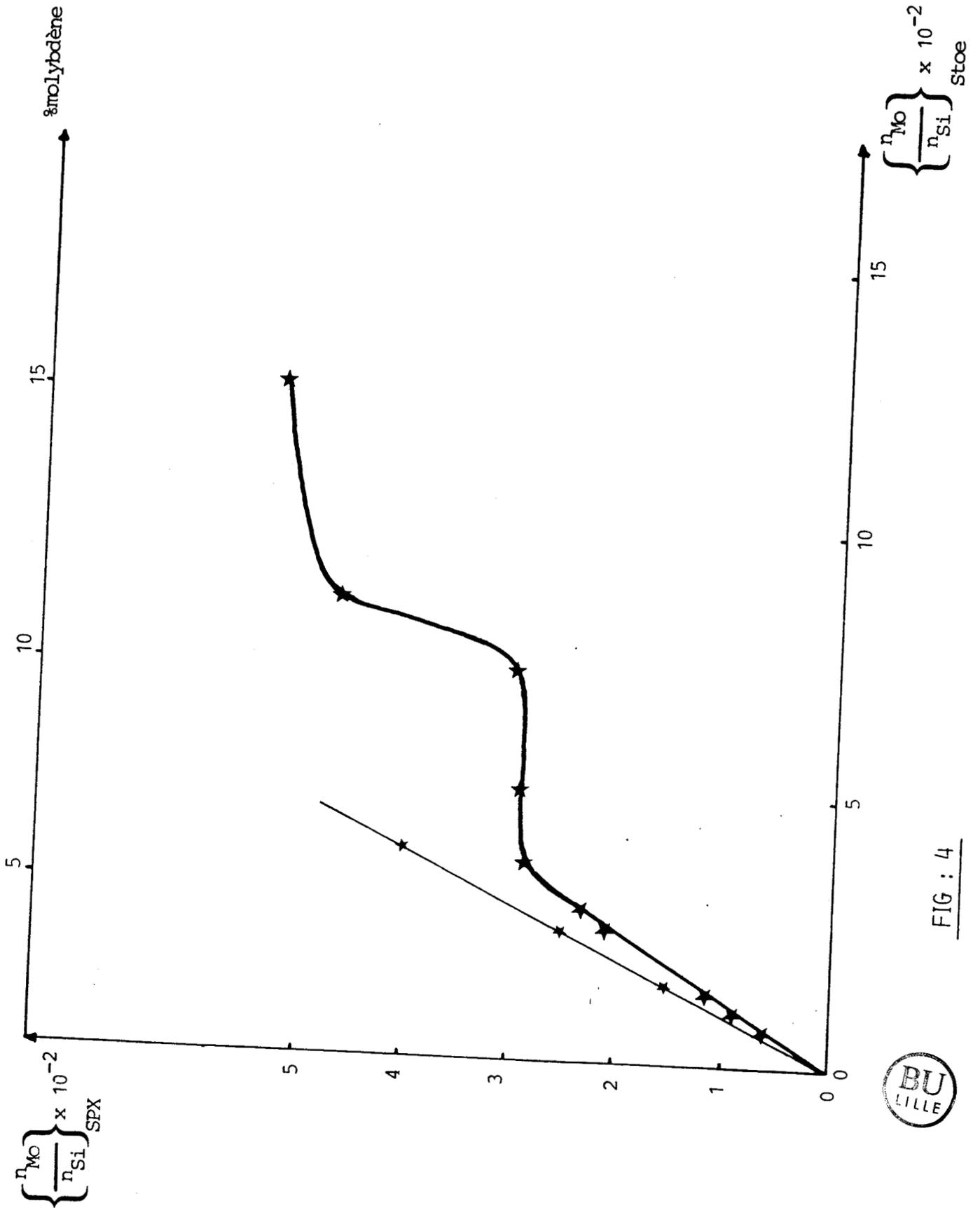


FIG : 4

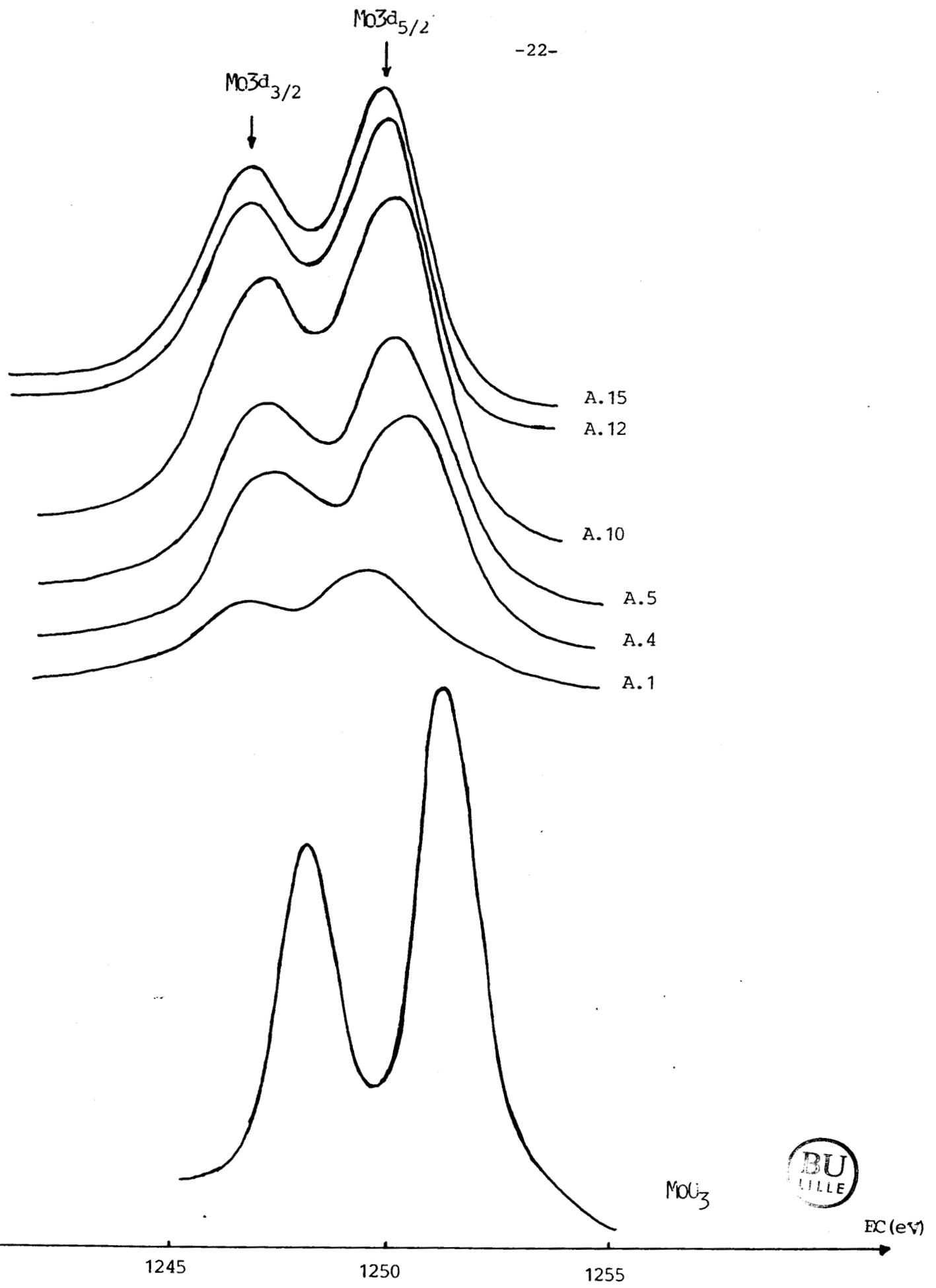


FIG : 5 Spectres de photoélectrons Mo3d_{3/2} et Mo3d_{5/2} des composés de la Série-A.

TABLEAU 3

Référence	$E_{C_{Mo3d_{3/2}}}$ (eV)	ΔE (eV)	$E_{C_{Mo3d_{5/2}}}$ (eV)	ΔE (eV)	ΔE_{O1s} (eV)
MoO ₃	1248,2	1,7	1251,3	1,7	2,1
A.1	1246,5	2,0	1249,6	3,5	2,4
A.5	1247,0	2,3	1250,2	3,1	2,4
A.6	1247,2	2,5	1250,3	2,8	2,5
A.10	1247,0	2,5	1250,1	2,6	2,5
A.12	1246,8	2,6	1249,9	2,2	2,4
A.15	1246,8	2,6	1249,9	2,2	2,3
SiO ₂	-	-	-	-	2,4

les échantillons. Ceci est raisonnable dans la mesure où seule une très petite proportion des éléments silicium est perturbée par les phases supportées :

$$\Delta E_{c_{Mo_{3d_{5/2}}}} = E_c(Si_{2p}) - E_c(Mo_{3d})$$

$$\Delta E_{c_{O_{1s}}} = E_c(Si_{2p}) - E_c(O_{1s})$$

Nous constatons figure 6 que pour les solides à teneur en molybdène allant jusqu'à 4,5 %, $\Delta E_{c_{Mo_{3d_{5/2}}}}$ reste constant : soit $(129,4 \pm 0,1 \text{ eV})$.

Au delà de 4,5 %, $\Delta E_{c_{Mo_{3d_{5/2}}}}$ diminue au fur et à mesure que la teneur en molybdène augmente pour atteindre $128,4 \pm 0,1 \text{ eV}$ à 15,5 % en poids de molybdène. Sur la même figure on voit que $E_{c_{O_{1s}}}$ garde la même valeur que pour SiO_2 pure ceci pour la totalité des échantillons. On a donc une confirmation de l'hypothèse de départ, les électrons 2p de silicium et ceux de l'oxygène 1s, correspondent en majeure partie à la silice support et ne sont pas perturbés par la phase supportée.

On constate que, par rapport à la référence Si_{2p} l'énergie de liaison des électrons $3d_{5/2}$ du molybdène : soit ; $233,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ correspond à une zone où en principe on a des ions Mo^{6+} .

En examinant, tableau 3 les valeurs des largeurs à mi-hauteur de la raie $Mo_{3d_{5/2}}$ nous constatons que par rapport à MoO_3 massique ($1,7 \pm 0,1 \text{ eV}$) ces valeurs sont grandes et qu'au fur et à mesure que la teneur en Mo augmente tendent à rejoindre celles de MoO_3 massique.

2 - INTERPRETATION.

La corrélation entre les résultats du dosage de l'ASM (CF.FIG 3a) et ceux de l'SPX est en accord avec une distribution uniforme des unités d'ASM qui constituent la phase majoritaire pour les échantillons à teneur en poids de molybdène inférieure à 4,5 %.

La saturation (en unités d'ASM) de la surface des échantillons à teneur comprise entre 4,5 et 10 % ainsi que la présence d'un palier sur la courbe SPX montrent bien que l'excès de molybdène recouvre l'ASM déposé.

Dans le troisième domaine de la courbe SPX, l'augmentation de rapport $\left(\frac{n_{Mo}}{n_{Si}}\right)$ de surface et la diminution de la teneur en ASM montrent que dans les composés à teneur comprise entre 10 et 15 %, le molybdène qu'on rajoute recouvre l'ASM et la silice.

L'apparition d'un nouveau plateau à teneur en molybdène dépassant 15 % s'explique par la formation de multicouches de molybdène. Quand on prend la variation de l'énergie de liaison de $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$ ainsi que l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$, on retrouve que :

- Dans le premier domaine, la présence des ions Mo^{6+} dans un même environnement qui est celui des unités d'ASM, donne une même énergie de liaison des électrons $3d_{5/2}$.

- Au-delà de 4,5 % on observe une diminution de l'énergie de liaison qui tend à rejoindre celle de MoO_3 massique et la forme du pic pour un pourcentage en molybdène de 15 % se rapproche de celle de MoO_3 massique.

On peut faire des constatations similaires pour ce qui concerne la largeur à mi-hauteur de la raie $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$. Elle diminue lorsque la concentration en ions molybdène supportés augmente en particulier la vallée entre les deux pics $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ se creuse pour tendre vers celle observée dans le cas de l'oxyde MoO_3 massique.

II.3 - MESURE DE POTENTIEL DE SURFACE PdS.

La description de la technique PdS est proposée en détail dans l'annexe 2.

1 - RESULTATS.

Toutes les valeurs de potentiel ont été mesurées à 500° C sous flux d'argon et d'oxygène (pression partielle d'oxygène égale à 0,05 atm).

Remarque.

Le potentiel maximum de l'ASM pur a été obtenu à 300° C, température au-delà de laquelle commence sa décomposition thermique. L'évolution du potentiel de surface sous oxygène en fonction de la teneur en poids de molybdène supporté sur silice est représentée sur la figure 7.

Comme dans le cas des résultats SPX la courbe comporte trois parties:

- la première partie située entre [0-4 % en Mo] dans laquelle on note une évolution quasi-linéaire entre le potentiel de surface et la teneur en molybdène.

- dans la deuxième partie [4 - 10 % Mo] on observe une brusque décroissance du potentiel dont la valeur limite est située vers 1200 mV.

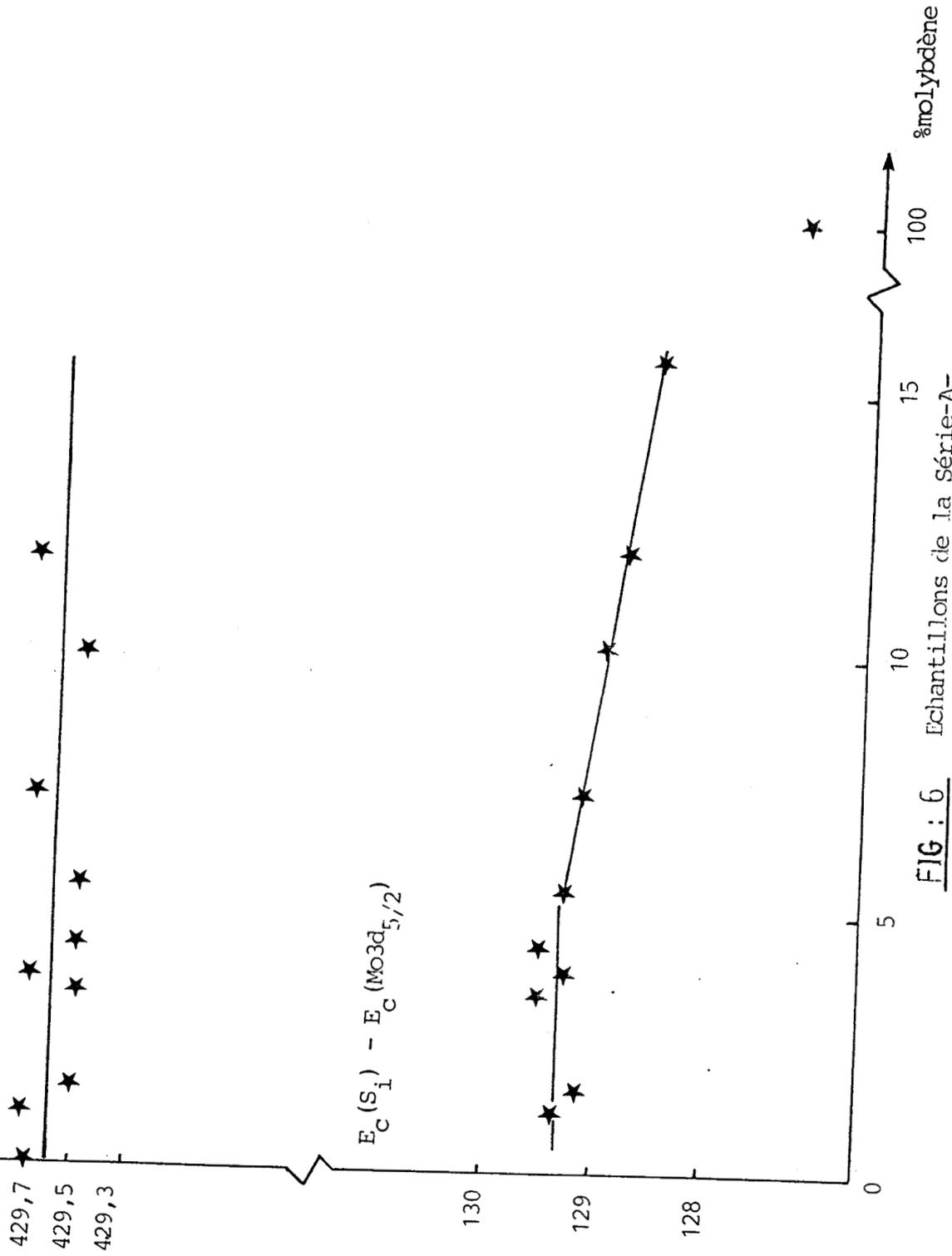


FIG : 6 Echantillons de la Série-A-

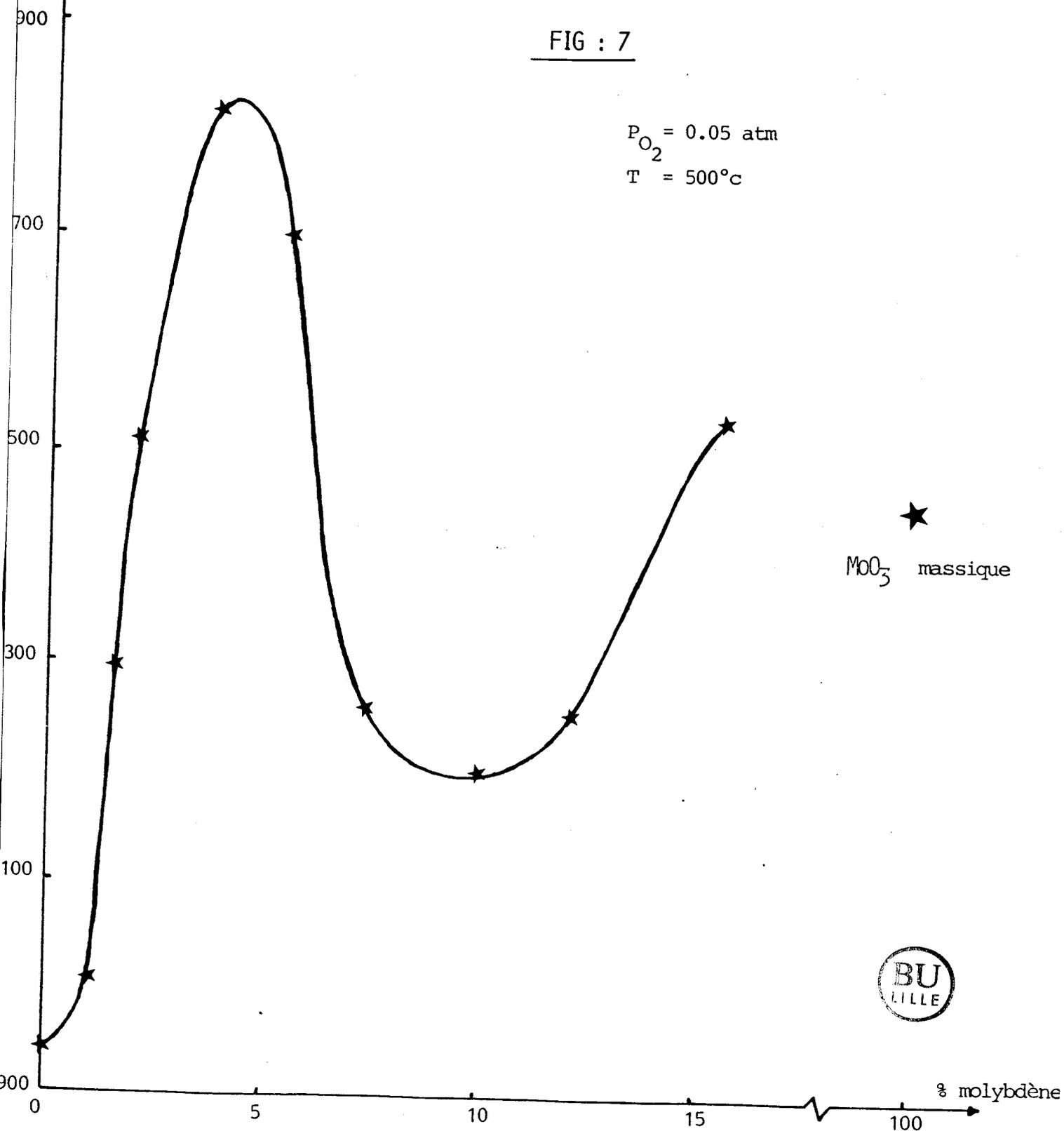


V (mV)

▲ → V = 2080 mV (Température = 280°C)
ASM pur

FIG : 7

$P_{O_2} = 0.05 \text{ atm}$
 $T = 500^\circ\text{C}$



★
MoO₃ massique



- Dans la troisième partie (10 - 15 % Mo) le potentiel augmente de nouveau et tend vers une valeur proche de celle de l'oxyde MoO_3 massique soit 1450 mV.

2 - INTERPRETATION.

L'étude de l'évolution du potentiel obtenue sur nos échantillons met en évidence deux transitions importantes à 4,5 % et 10 % en poids de Molybdène. La linéarité entre le potentiel mesuré et la teneur en molybdène entre 0 et 4,5 % confirme la répartition uniforme des unités d'ASM déjà montrée par SPX. On retrouve que chaque unité d'ASM contribue au potentiel global par son propre moment dipolaire (μ_{ASM}).

Leur contribution V au potentiel est proportionnelle au recouvrement suivant la relation :

$$V = \theta V_{\text{ASM}} + (1 - \theta) V_{\text{SiO}_2} \quad \text{où :}$$

V_{ASM} = potentiel de l'ASM pur

V_{SiO_2} = potentiel de la surface active de la silice

θ = recouvrement de la surface active de la silice par l'ASM.

Au-delà de 4,5 % la chute de potentiel observée indique que le molybdène en excès qui recouvre l'ASM a un potentiel plus petit.

La présence de l'ASM à teneur fixe entre 4,5 et 10 %, nous conduit à établir la relation ci-dessous dans laquelle on a supposé le recouvrement total des sites actifs de la silice par l'ASM puis combinaison entre la phase ASM et celle du molybdène en excès :

$$V = \theta' V_{\text{Mo}} + (1 - \theta') V_{\text{ASM}}$$

avec ; V_{Mo} = potentiel de la phase molybdène déposée en excès par rapport à la quantité nécessaire pour saturer la surface de la silice en espèces ASM : soit ; 4,5 %

V_{ASM} = potentiel de l'ASM

θ' = recouvrement de la surface de l'ASM par l'excès de molybdène.

Notons enfin que, sur les échantillons à teneur dépassant 10 % en poids de molybdène, les valeurs de potentiel mesurées tendent à se rapprocher de celles de l'oxyde MoO_3 massique.

II.4 - SPECTROSCOPIE RAMAN.

Grâce à la grande sensibilité de la spectroscopie Raman aux différents types de liaison (Annexe 3) il était intéressant de tenter une identification des différentes phases présentes dans les trois domaines de recouvrement de la silice par le molybdène proposés précédemment.

1 - RESULTATS.

On sait par ailleurs que la phase MoO_3 massique présente des raies très facilement identifiables (22) 820 et 1000 cm^{-1} .

Dans le but toujours de référencer les spectres observés sur les échantillons de molybdène supporté sur silice, les spectres de l'ASM pur, puis déposé par imprégnation sur la silice à 3,7 % en poids de molybdène, ainsi que celui de la silice pure ont été enregistrés. Les spectres de trois échantillons de la série A caractéristiques de chaque domaine et les trois spectres précédents ont été obtenus sous air dans la cellule déjà décrite (Annexe 3) sans aucun traitement préalable ; ils sont reportés sur la figure 8. La partie exploitée est celle comprise entre 700 et 1100 cm^{-1} et les principales raies observées sont reportées dans le tableau 4.

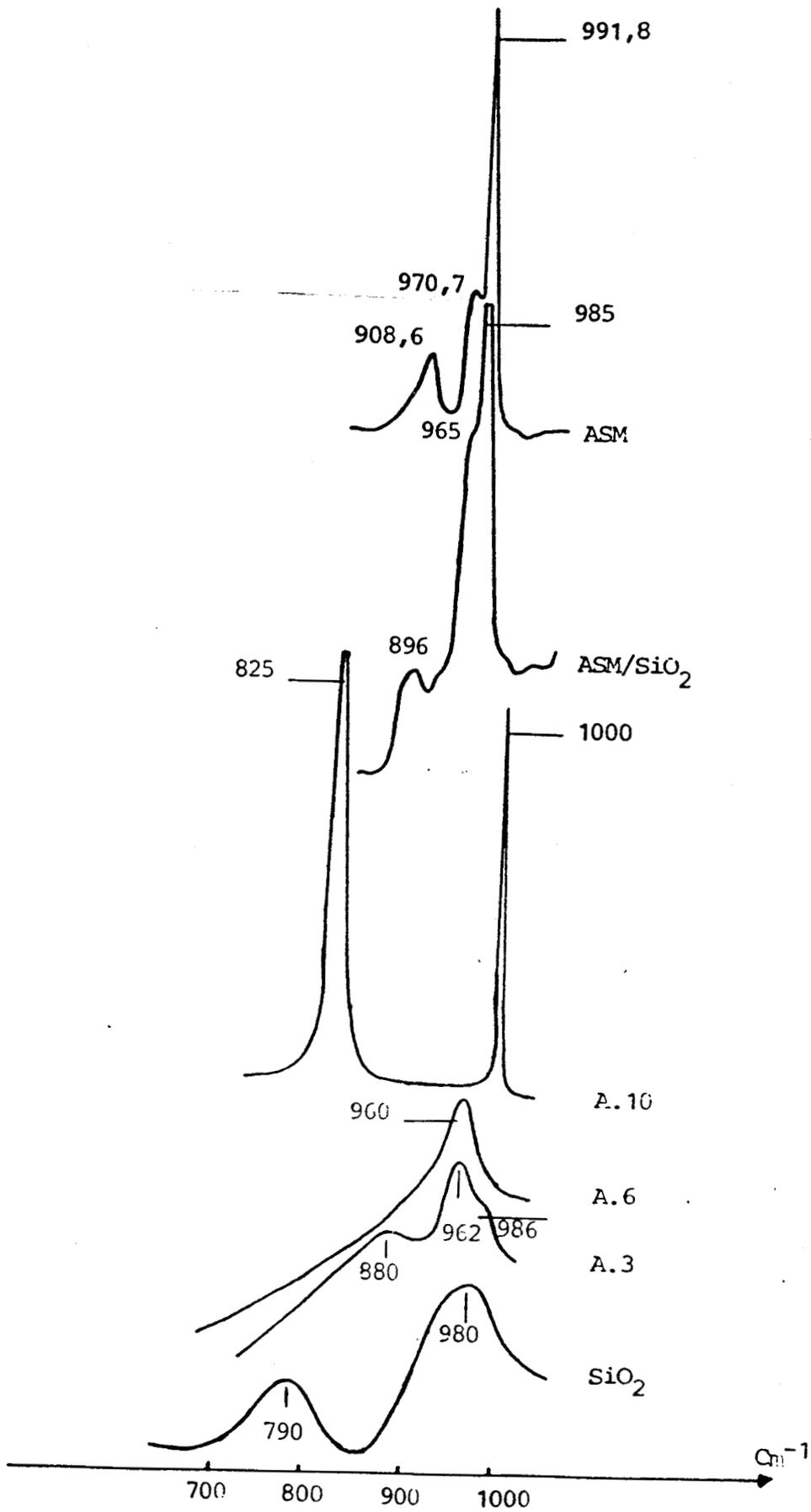


FIG : 8



Tableau 4.

Référence	Raies Raman observées (cm^{-1})		
SiO_2	790		980
MoO_3	820		1000
ASM	908,6	970,7	994,8
ASM/ SiO_2	896	965	985
A.3	880	962	986
A.6		960	
A.10	825		1000

2 - INTERPRETATION.

Dans le cas de l'échantillon A.3 on retrouve bien les trois raies (880, 962 986 cm^{-1}) qui peuvent être attribuées à l'ASM supporté mais les variations des intensités ne sont pas reportées et la raie à 880 cm^{-1} est large. Néanmoins les deux bandes à 962 et 986 cm^{-1} ont été également observées, par STENCEL (13,14) sur des échantillons molybdène supporté sur silice préparés par imprégnation et l'auteur les associe à la présence d'entités d'ASM. Cette observation serait donc en accord avec les résultats précédemment exposés.

L'échantillon A.6 représentatif du domaine 2 donne une seule bande intense et large à 960 cm^{-1} qui a été fréquemment observée dans le cas de polymolybdates supportés (23, 24).

Ceci montre que l'excès de molybdène qui recouvre l'ASM dans cette zone est probablement sous forme de polymolybdates.

Enfin, dans le troisième domaine, pour des teneurs en molybdène supporté supérieures à 10 % les deux bandes facilement identifiables et caractéristiques de la phase MoO_3 massive sont observées. Ceci signifie donc la présence de cristallites de MoO_3 supportés sur la silice.

A ce stade une remarque s'impose, il semble que les espèces ASM soient tout de même moins bien définies que lorsqu'on imprègne directement la silice par l'ASM.

CHAPITRE III.

PROPOSITION D'UN MODÈLE DE RÉPARTITION
DES DIFFÉRENTES ESPÈCES OU PHASES
A BASE DE MOLYBDÈNE SUR LA SILICE.

A partir de l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres précédents, nous pouvons proposer un modèle qui rend compte de la nature des phases ou espèces présentes à la surface des catalyseurs Mo/SiO₂ préparés en milieu acide ainsi que de leur répartition sur la silice.

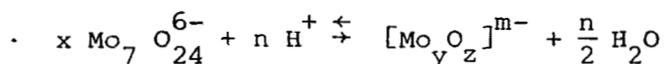
1er domaine : (teneur en molybdène supportée sur silice comprise entre 0-4,5 %).

Le dosage acido-basique montre que 95 % du molybdène se trouve sous forme d'espèces acides assimilées à des espèces ASM à la surface de la silice. Ces résultats sont en accord avec ceux de CASTELLAN (12) qui assimile la majeure partie des espèces molybdène à des espèces ASM et le reste à des anions Mo₂O₇²⁻. Les mesures du potentiel de surface et de SPX confirment tout à fait cette description et précisent que les espèces acides sont très bien dispersées à la surface de la silice.

En spectroscopie Raman les principales raies de l'ASM sont présentes mais le spectre est toutefois assez fortement déformé.

2eme domaine : (teneur en molybdène supporté sur silice comprise entre 4,5 - 10 %).

Dans le cas des échantillons à teneur allant de 4,5 % à 10 % en poids de molybdène, la quantité d'espèces acides par gramme de catalyseur demeure constante et les résultats de l'analyse Raman montrent que l'excès de molybdène est présent sous forme de polymolybdates. L'origine de la formation des PM est probablement due à la condensation (5,7) au cours de l'étape de calcination de l'excès d'heptamolybdate non transformé en ASM suivant l'équation :



La chute du potentiel de surface ainsi que la présence d'un rapport $(\frac{n_M}{n_{Si}})_{SPX}$ constant, sont en accord avec le recouvrement des unités ASM par les cristallites de polymolybdates.

Par rapport aux échantillons du premier domaine, la chute de l'énergie de liaison des électrons $3d_{5/2}$ du molybdène et celle de la largeur à mi-hauteur de la raie $Mo_{3d_{5/2}}$, montrent bien que la phase ASM est masquée par les polymolybdates.

3e domaine : (teneur en molybdène supportée sur silice comprise entre 10-15%).

Entre 10 et 15 % en poids de molybdène, la disparition des unités d'ASM observée par dosage est accompagnée par l'apparition de cristallites de MoO_3 . La formation de ces cristallites est montrée à la fois par les valeurs du potentiel et de l'énergie de liaison des électrons $3d_{5/2}$ du molybdène qui se rapprochent de celles de la phase MoO_3 massique et par la présence des bandes Raman caractéristiques de l'oxyde MoO_3 . L'augmentation du rapport $(\frac{n_{Mo}}{n_{Si}})_{SPX}$ observée dans ce domaine montre que les cristallites de MoO_3 formés restent petits et sont relativement bien dispersés à la surface de la silice.

Au-delà de 15 % en poids de molybdène on constate l'absence totale d'entités d'ASM, soit uniquement la présence de cristallites de MoO_3 . Le rapport $(\frac{n_{Mo}}{n_{Si}})_{SPX}$ reste alors constant, ce qui est en accord avec un fort grossissement des cristallites d'oxyde MoO_3 déjà existants. De même les caractéristiques de la raie Mo_{3d} SPX se rapprochent fortement de celles de la phase MoO_3 massique.

L'ensemble de ces interprétations est représenté schématiquement sur la figure 9.

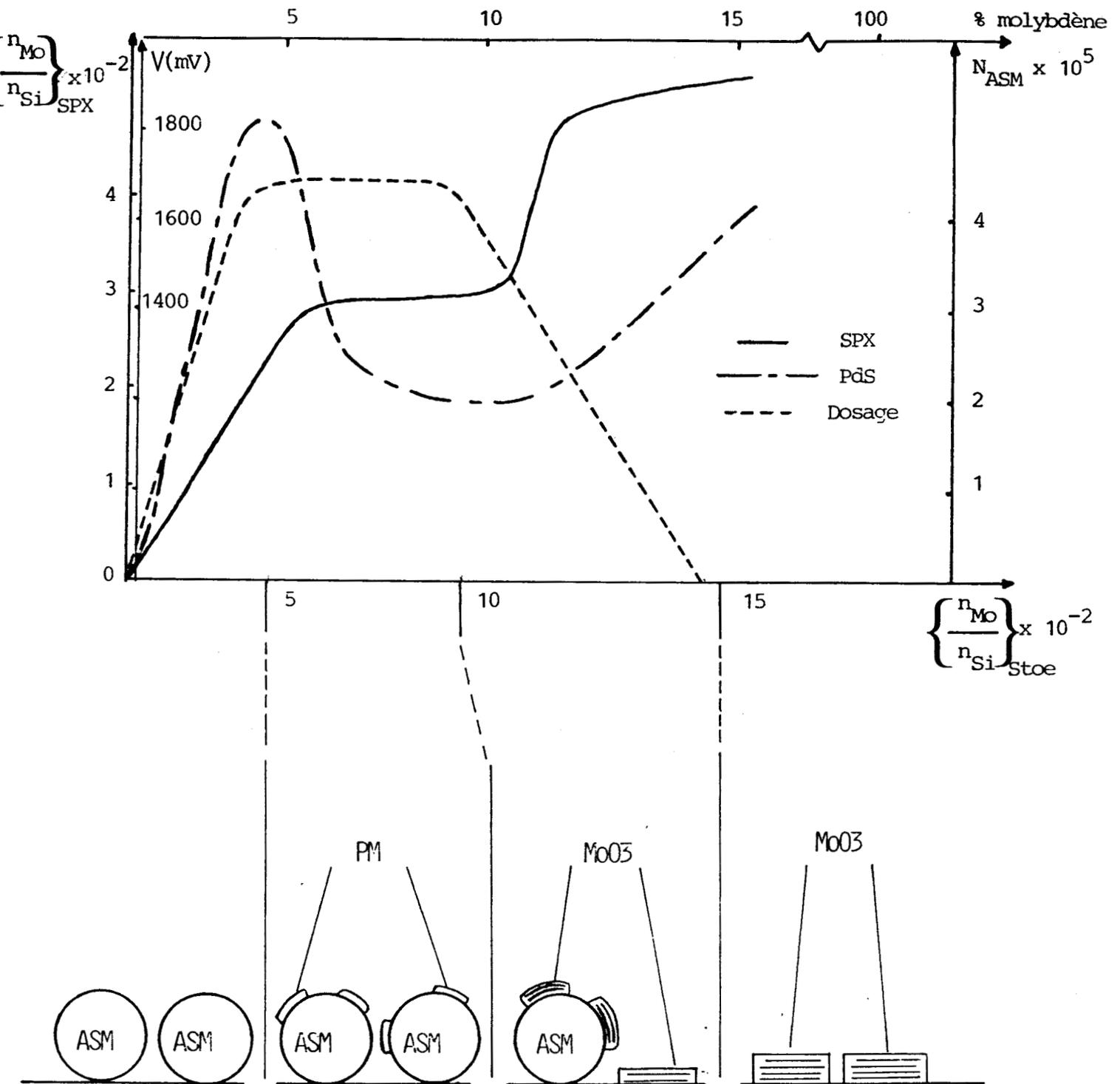


FIG : 9 Résultats (SPX, PdS, Dosage Acido-basique) et modèle de la répartition des phases ASM, PM, oxyde MoO3 à la surface de la silice.



CHPITRE IV

EXTENSION DU MODELE AUX ECHANTILLONS PREPARES EN MILIEU BASIQUE SERIE,B.

--0000000--

	Page
IV.1 - RESULTATS.....	39
1.1 - MESURE D'ACIDITE.....	39
1.2 - RESULTATS SPX.....	39
1.3 - RESULTATS PDS.....	42
1.4 - RESULTATS RAMAN.....	42
IV.2 - INTERPRETATION.....	47
IV.3 - CONCLUSION.....	48

EXTENSION DU MODÈLE AUX ÉCHANTILLONS PRÉPARÉS EN MILIEU BASIQUE - SÉRIE B.

L'étude considérée dans ce chapitre porte sur la caractérisation des échantillons de la série B préparés en milieu basique.

La nature des espèces molybdène déposées sera déterminée sur la base du modèle proposé précédemment pour les échantillons préparés en milieu acide.

IV.1 - RESULTATS.

Pour faciliter l'interprétation des résultats obtenus sur la série B, nous avons reporté sur certaines figures ceux de la série A.

1.1 - Mesure d'acidité.

Compte-tenu des résultats représentés sur la figure 10 le passage de la série A à la série B indique une diminution de la quantité d'ASM pour une teneur donnée de molybdène supportée, sauf pour les échantillons à teneur en molybdène inférieure à 1,5 %. Toutefois la quantité d'ASM croît avec la teneur en molybdène pour les échantillons testés (1,5 à 8 %).

1.2 - Résultats SPX.

L'examen de la figure (11.a) montre que le rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{SPX}}$:

- augmente avec la teneur en poids de Molybdène
- demeure inférieur à celui des solides de la série A.

En outre, la figure (11.b) représente l'évolution de $\Delta E_{\text{c}}^{\text{Mo}}_{3d_{5/2}}$, cet écart est constant, est égal à $(128,8 \pm 0,1 \text{ eV})$.

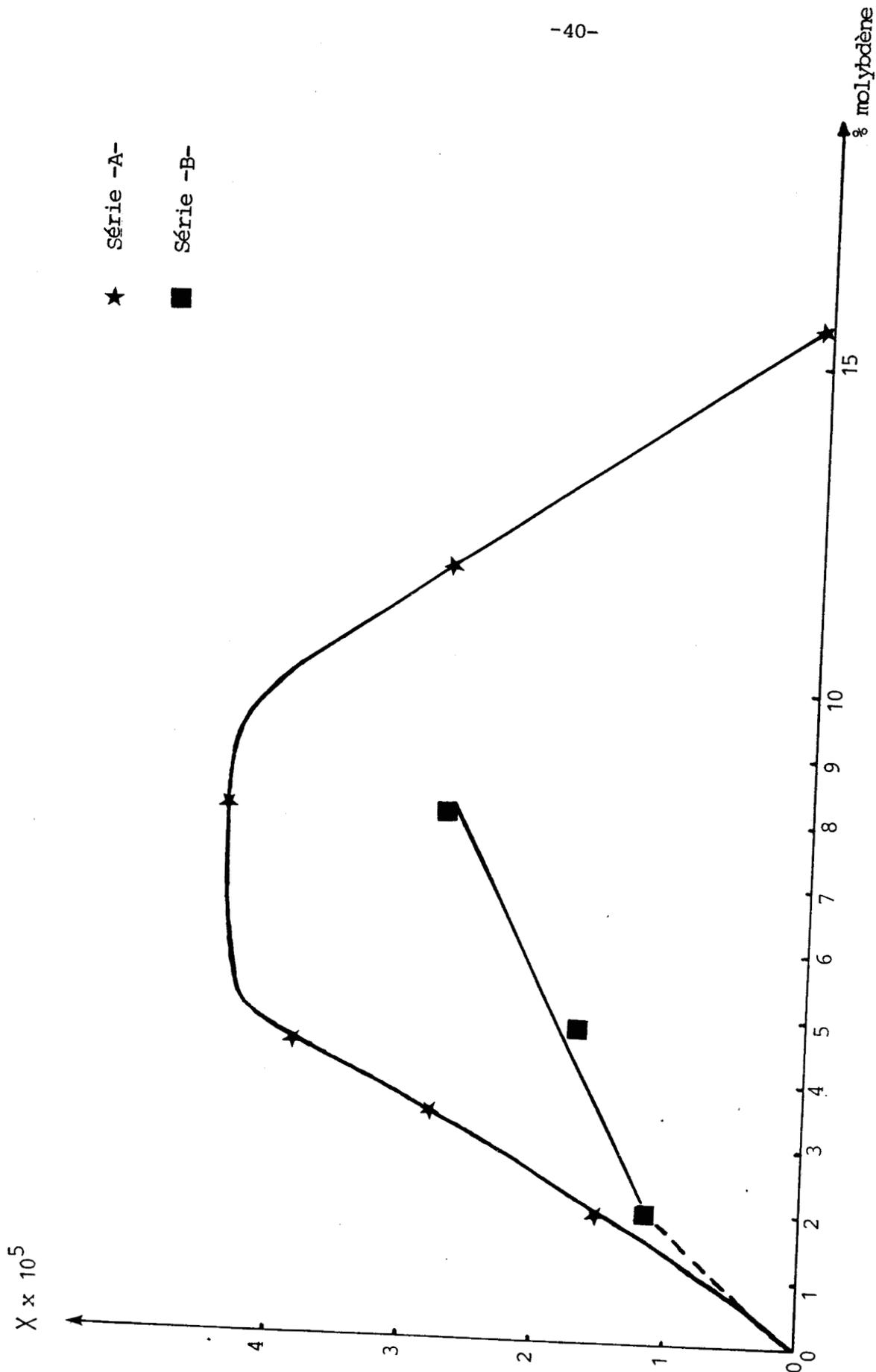


FIG : 10 Résultats de dosage de l'acide silicomolybdique (ASM)

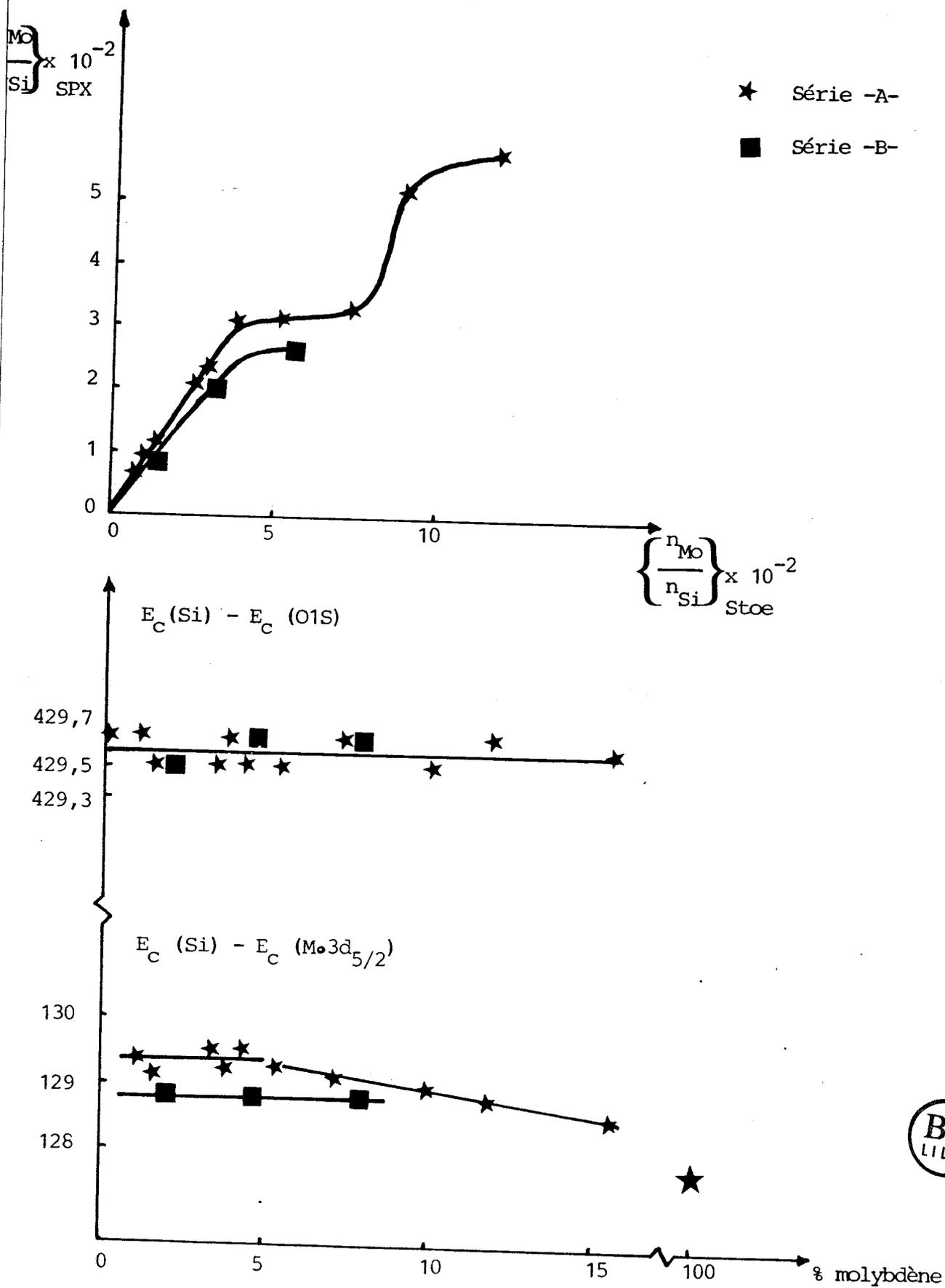


FIG : 11

La figure 12 donne l'allure des spectres Mo_{3d} , des trois échantillons étudiés et de MoO_3 massique. Les valeurs caractéristiques, telles que la largeur à mi-hauteur (voir tableau 4) sont comparables à celles des composés situés dans le troisième domaine de notre modèle.

1.3 - Résultats PdS.

Nous avons reporté sur la figure 13 l'évolution du potentiel des solides de la série B en fonction de la teneur en poids de molybdène. Cette figure montre que :

- au-dessous de 1,5 % molybdène, le potentiel mesuré correspond à celui des échantillons de la série A.

- au-dessus de 1,5 % en poids de molybdène le potentiel de surface croît sans atteindre la valeur maximale de la série A. Pour une teneur de 8 % il atteint une valeur intermédiaire entre celle du maximum précédemment cité et celle de la phase MoO_3 massique.

1.4 - Résultats Raman.

Les bandes principales de l'échantillon (B.4) sont représentées sur la figure 14. On note la présence de la raie à 850 cm^{-1} caractéristique des ions MoO_4^{2-} (24). On note également la présence des deux raies à 820 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} attribuées à la phase MoO_3 .

Entre les raies observées sur l'échantillon (B.4) et celles de l'échantillon A.3 (tableau 6). On retrouve les bandes à 986 cm^{-1} et 950 cm^{-1} caractéristiques de l'ASM.

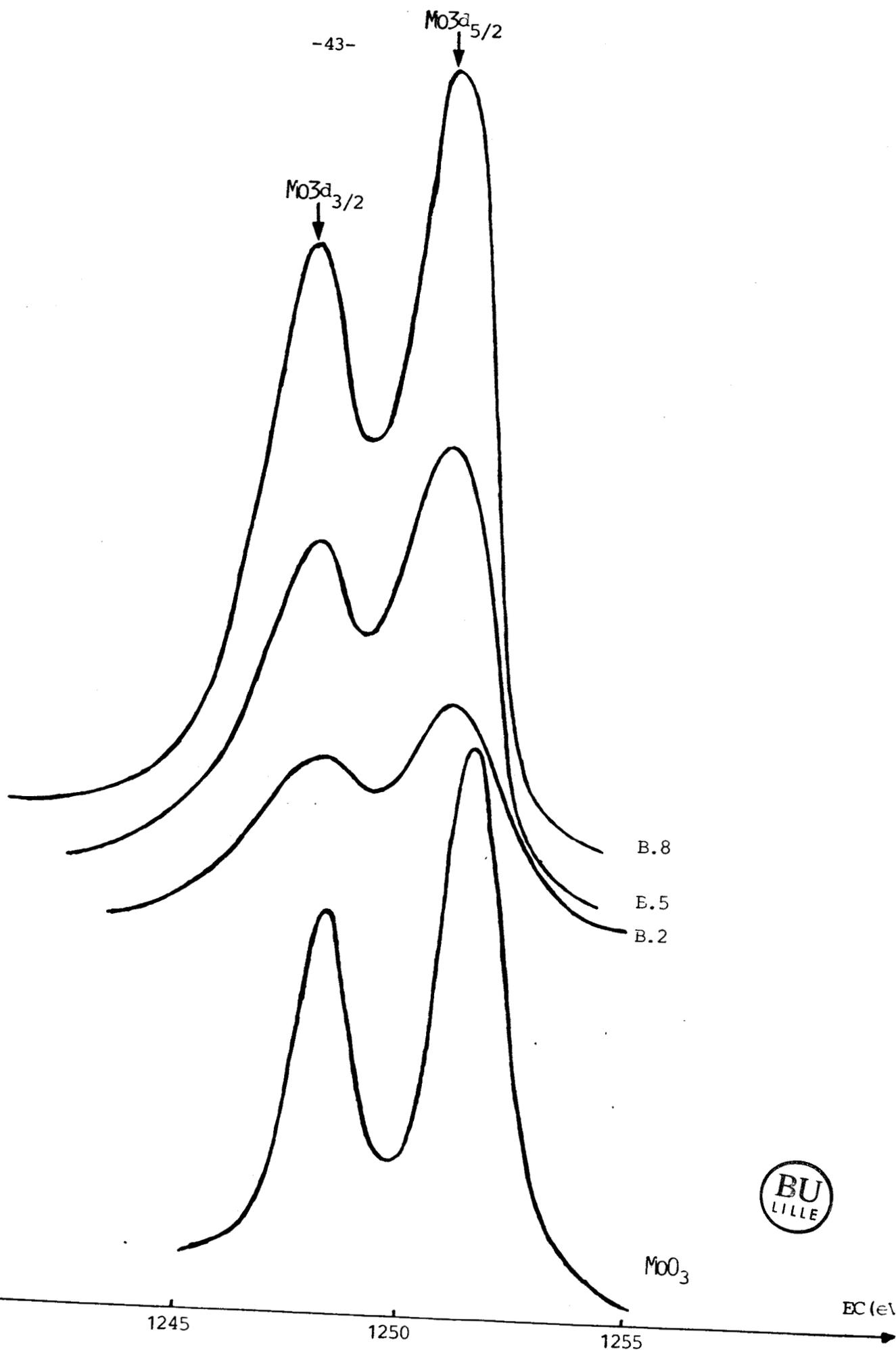


FIG : 12

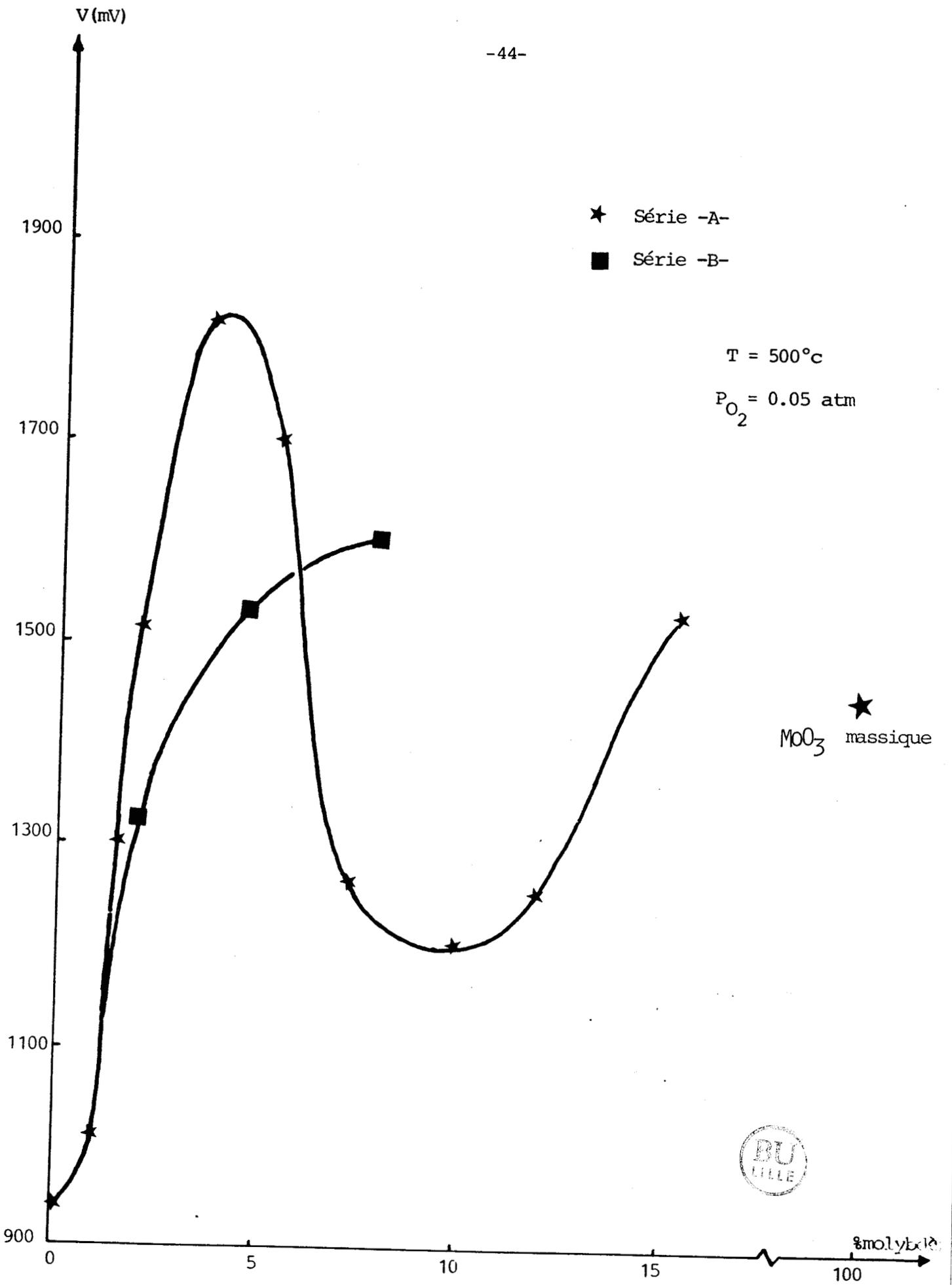


FIG : 13



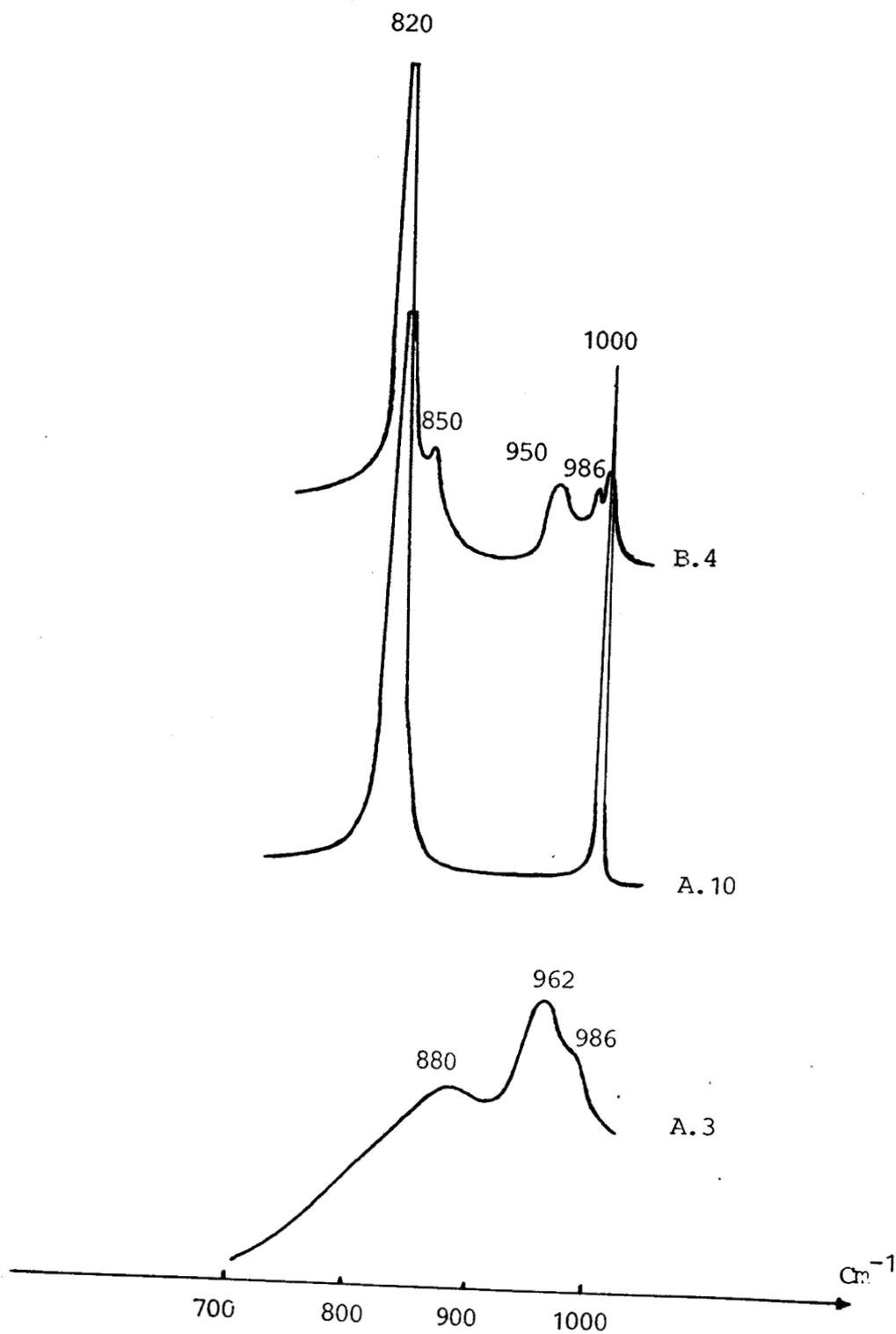


FIG : 14 Spectres Raman



TABLEAU 6 : Spectres RAMAN - Effet du pH d'imprégnation

Référence	Raies Raman observées	
A.3	880	960 986
B.4.	820 850	950 986 1000
A.10	825	1000

MoO₃ "libre"
ASM

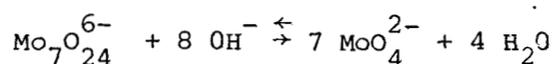


Tableau 5

Référence	$EC_{Mo3d_{3/2}}$ (eV)	ΔE (eV)	$EC_{Mo3d_{5/2}}$ (eV)	ΔE (eV)	ΔE_{O1S} (eV)
B.2	1247,7	2,8	1250,8	2,8	2,4
B.5	1247,5	2,6	1250,6	2,4	2,3
B.8	1247,4	2,2	1250,5	2,2	2,2

IV,2 - INTERPRETATION.

La diminution de la teneur en ASM sur les échantillons de la série B à teneur supérieure à 1,5 % Mo montre bien que le pH basique entraîne la modification de la nature des espèces présentes en équilibre dans la solution d'imprégnation (26, 27, 12, 21). Ceci est en accord avec la transformation de l'espèce $Mo_7O_{24}^{6-}$ en ions MoO_4^{2-} suivant l'équation :



En effet, on retrouve dans le spectre Raman l'apparition de la bande à 850 cm^{-1} correspondant à l'ion MoO_4^{2-} (24) probablement lié à la surface de la silice. Sur le même spectre Raman l'apparition des deux raies à 820 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} caractéristiques de MoO_3 montre que le pH basique favorise la formation des cristallites d'oxyde MoO_3 . Par rapport à la série A.

La diminution du rapport $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}}\right)_{\text{SPX}}$ observée sur les échantillons de la série B à même teneur en poids de molybdène s'explique par une mauvaise dispersion du molybdène à la surface de la silice.

La présence d'une énergie de liaison des électrons $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$ constante et en même temps comparable à celle des solides de la série A situés dans le troisième domaine, est en accord avec la coexistence d'entités ASM et de cristallites de MoO_3 à la surface de la silice.

Cette hypothèse est confirmée par les résultats de PdS où on retrouve que les valeurs de potentiel ainsi que l'allure de leur variation sont celles des échantillons du troisième domaine de notre modèle dont la phase déposée est constituée de cristallites de MoO_3 et d'entités ASM plus au moins recouvertes par la phase oxyde.

IV.3 - CONCLUSION.

L'extension du modèle proposé aux résultats obtenus sur la série B montre que, le pH d'imprégnation influe directement sur la nature et la dispersion des espèces molybdène supportées sur silice.

Ainsi, nous avons pu montrer que ; le pH basique favorise la prédominance de la phase MoO_3 par rapport à celle de l'ASM ; les échantillons préparés en milieu basique (1,5 - 8 %) sont comparables à ceux préparés en milieu acide et situés dans le troisième domaine de notre modèle (10 - 15 %).

CHAPITRE V

MODE DE FIXATION DES ENTITES
ASM SUR LA SILICE

=+0000000-=-

	Page
V.1- ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	51
V.2- MODE OPERATOIRE ET RESULTATS.....	52
V.3- INTERPRETATION.....	52
CONCLUSION.....	58
BIBLIOGRAPHIE.....	59

MODE DE FIXATION

DES ENTITÉS ASM SUR LA SILICE.

-

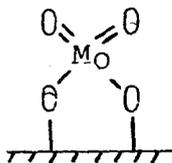
Les résultats présentés jusqu'à maintenant montrent que l'entité ASM est sans doute en très forte interaction avec la silice.

Dans ce chapitre on va s'intéresser au mode d'accrochage des unités ASM sur la silice, on va donc essayer d'évaluer le nombre et la nature des sites de greffage.

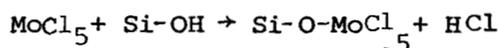
Grâce à des mesures de potentiel de surface en atmosphère réductrice, on va montrer que l'on peut avoir une bonne visualisation de l'existence et du nombre de ces sites d'accrochage sur la silice.

V.1 - ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.

Dans la littérature, on retrouve quelques indications concernant le nombre de liaisons entre le support et les ions supportés. En général, il est souvent admis, malheureusement sans aucune preuve expérimentale, que pour les catalyseurs oxydes préparés par imprégnation, le molybdène est fixé au support par deux liaisons (28, 29, 30), le modèle proposé d'une part par DUFAUX et COLL (31) et d'autre part par LIPSCH (32) est le suivant :



L'étude faite par C. LOUIS (33) sur le greffage par réactions des groupements hydroxyles avec MoCl₅ en phase vapeur montre que la silice possède un nombre très restreint d'ions hydroxyles capables de lier fortement MoCl₅ au support selon le mécanisme suivant :



La teneur en molybdène fixé de cette façon ne dépasse guère 0,6 % à 1 % en poids de Molybdène pour une silice de 400 m²/g. Ce même phénomène a été signalé dans les travaux de IWASAWA (34) et YOUCHANG (15) dont les résultats montrent que la monocouche dans le système Mo/SiO₂ est attribuée à l'utilisation de 20 % à 23 % du total des hydroxyles de la silice.

Dans les travaux de LIPATKINA (25,35) ces sites sont visualisés sous forme de radicaux $\equiv \text{Si O}_2^\cdot$ observés par RPE. Un dosage de ces sites, toujours par RPE, donne une valeur comprise entre 3.10^{13} et $1,4.10^{12}/\text{cm}^2$.

V.2 - MODE OPERATOIRE ET RESULTATS.

Les échantillons de la série A situés dans le premier domaine de notre modèle sont calcinés in-situ dans la cellule de potentiel à 500° C sous flux d'argon-oxygène ($P_{\text{O}_2} = 0,05 \text{ atm}$) puis remis sous flux d'argon pur toujours à 500° C. L'étude cinétique de la réduction est alors réalisée à 500° C sous flux d'argon-hydrogène ($P_{\text{H}_2} = 0,13 \text{ atm}$). Les cinétiques de réduction de certains solides de la série A et de la silice sont rassemblés dans la figure 15. On note en particulier dans le cas de la silice la présence d'une seule vague de réduction ; alors que dans le cas des échantillons de la série A, on observe deux vagues bien distinctes. Les amplitudes de ces deux vagues en fonction de la teneur en molybdène sont représentées sur la figure 16. L'examen de cette figure montre que, au fur et à mesure que la teneur en ASM augmente, l'amplitude de la première vague diminue en faveur de celle de la deuxième vague pour ainsi devenir nulle au voisinage de teneur en poids de molybdène égale à 4,8 %.

V.3 - INTERPRETATION.

De cette étude quantitative, nous déduisons que deux types de sites différents existent à la surface des échantillons de la série A à teneur inférieure à 5 %, le site avant accrochage de l'ASM et le site constitué par l'entité ASM elle-même après greffage. En effet, l'apparition d'une part de deux vagues de potentiel sur les cinétiques de réduction et d'autre part la diminution de l'amplitude de l'une en faveur de l'autre chaque fois que la teneur en ASM augmente laissent penser que l'on visualise bien les sites de fixation de l'ASM (vacants ou occupés). L'exploitation de la courbe PdS montre que la totalité des sites de la silice susceptibles d'être réduits disparaît lorsqu'elle

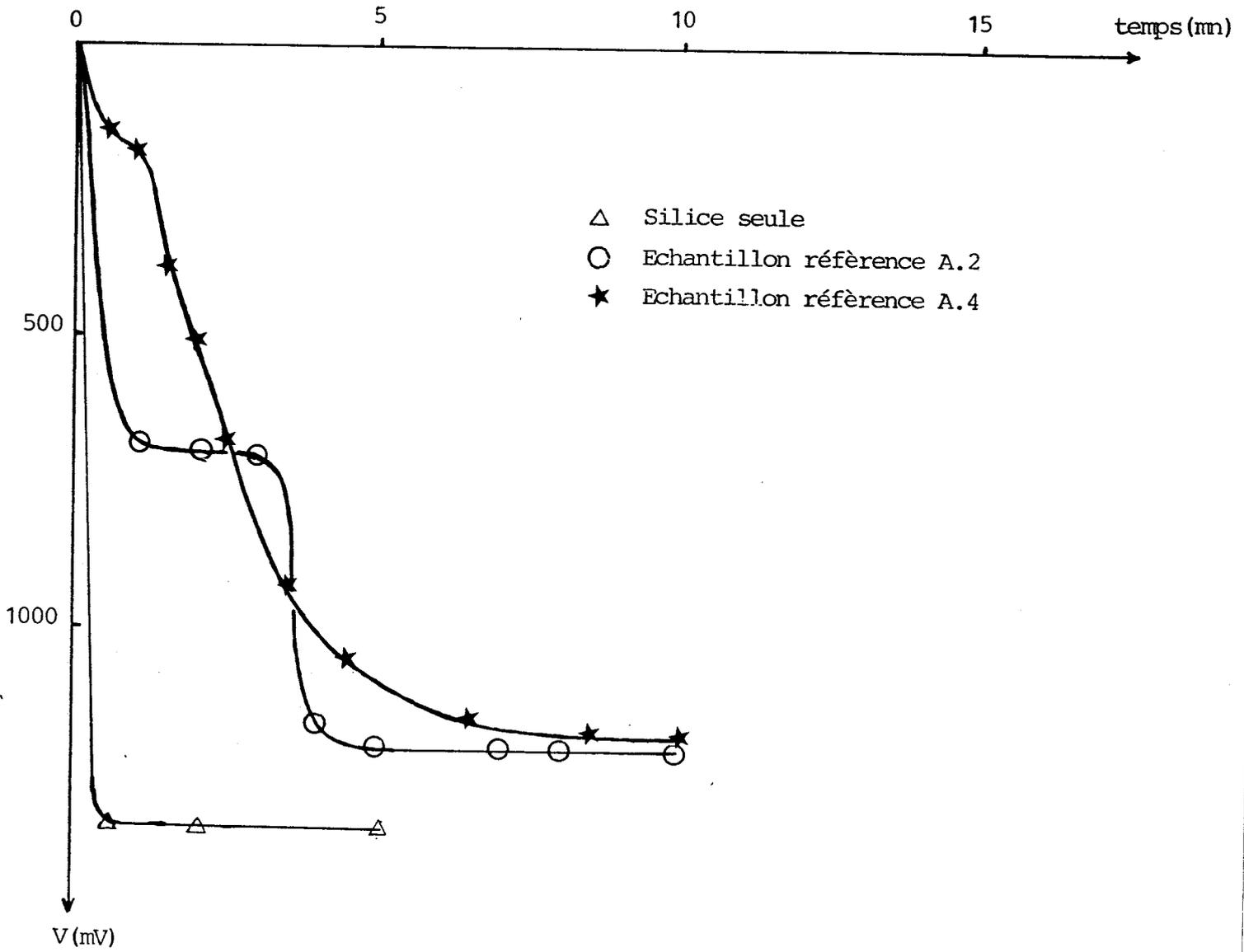


FIG : 15

Cinétique de réduction à 500°C et $P_{H_2} = 0.05$ atm



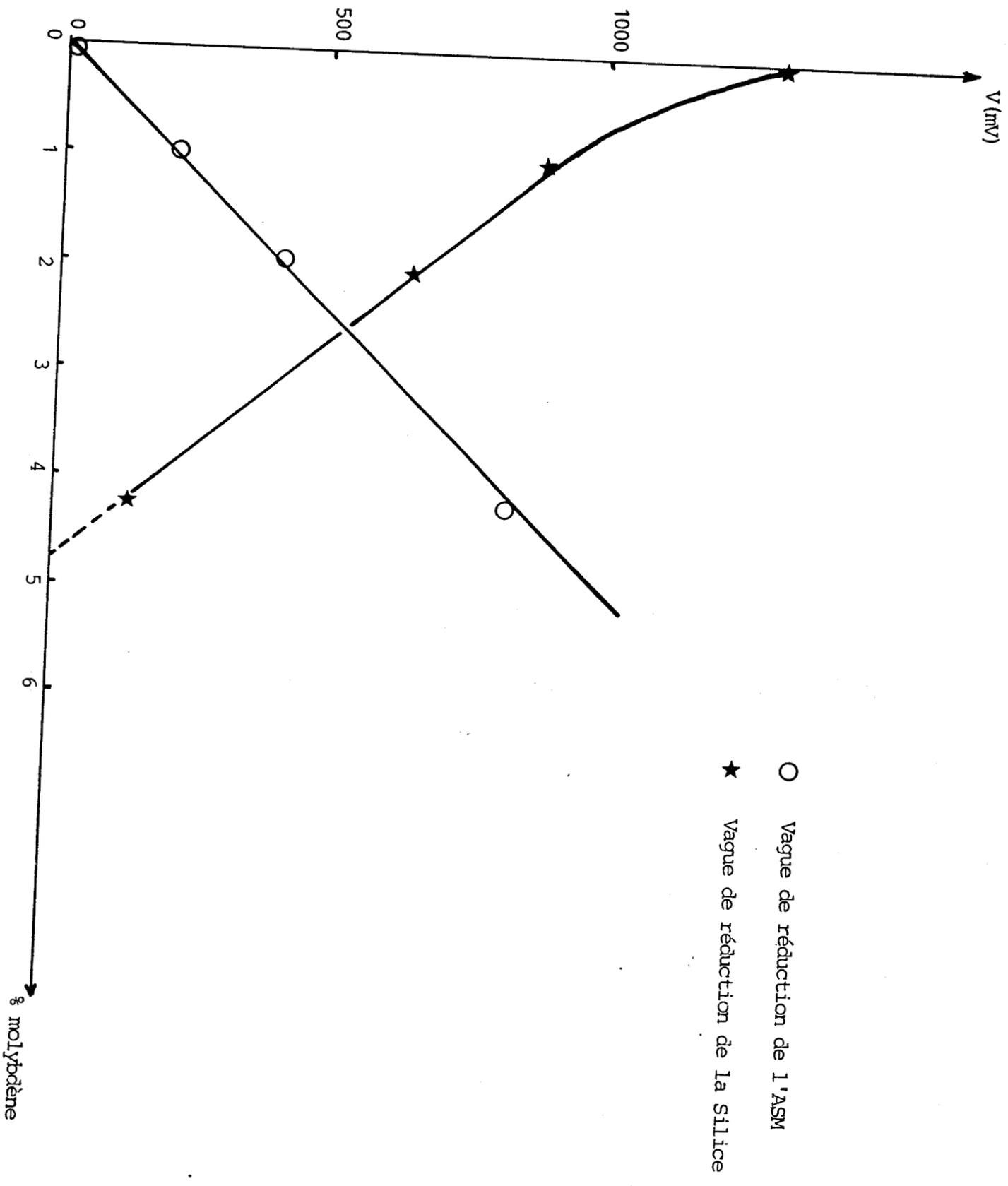


FIG. 16

est recouverte par 4,8 % en poids de molybdène.

Le calcul du nombre de sites à la surface de l'aérosil sera donc basé sur les résultats du dosage de l'ASM obtenu pour un recouvrement de 4,8 % en poids de molybdène ; soit = $4,1 \cdot 10^{-5}$ moles/g de catalyseur.

Le calcul de ce nombre de sites est donné par la relation suivante :

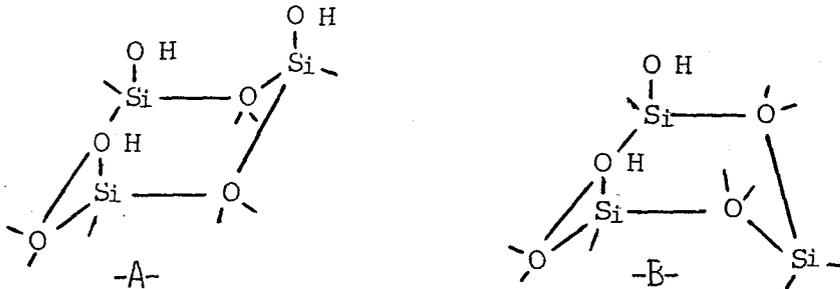
$$N = \frac{X \cdot N}{S} \quad \text{où ; } N = \text{nombre d'Avogadro}$$

N = nombre de sites pour 1 cm^2 de la silice

X = nombre de moles d'ASM/g de catalyseur, correspondant à la teneur maximale obtenue sur la série A.

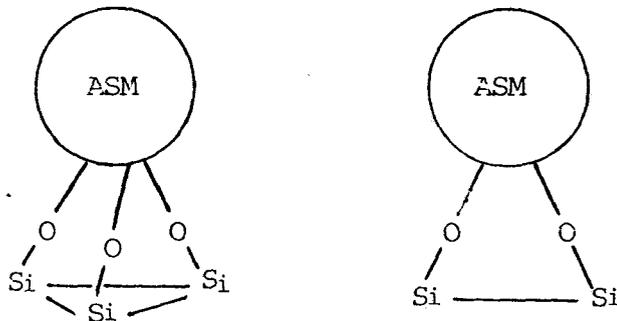
S = aire spécifique de la silice ($130 \text{ m}^2/\text{g}$).

Le nombre de liaisons susceptibles d'exister entre une molécule d'ASM et la silice, soit : 1, 2 ou 3, peuvent résulter à la fois de la structure de la silice dont les deux formes possibles sont les suivantes :



et de la forme sphérique de la molécule ASM. On peut cependant constater que la fixation de la sphère d'ASM doit probablement se faire sur deux ou trois groupements OH de la silice.

Le modèle ainsi proposé est le suivant :



L'application de ce modèle au cas de l'aérosil nous donne un nombre de sites compris entre $3,8 \cdot 10^{13}$ et $5,7 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$. Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux observés par RPE sur un échantillon de quartz soit : $3 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$.

Sur la base de la littérature mais avec différentes silice, les résultats concordent avec deux liaisons mais on ne peut pas compte tenu de la précision dire si c'est 2 ou 3.

La linéarité entre le potentiel mesuré et la teneur en poids de molybdène (CF II Fig. 7) nous permet de recalculer la teneur limite pour laquelle on aura le recouvrement total des sites de la silice. La variation du potentiel en fonction du recouvrement en ASM est donnée par la relation :

$$V = \theta V_{\text{ASM}} + (1 - \theta) V_{\text{SiO}_2} \quad (1) \quad \text{où}$$

V_{ASM} = potentiel de l'ASM pur

V_{SiO_2} = potentiel des sites actifs de la silice

θ = recouvrement des sites actifs de la silice par l'ASM.

La relation (1) exprimée en fonction de la teneur en pourcentage en poids de molybdène, devient :

$$V = a \cdot \% \text{ Mo} + b \quad (2)$$

L'application de la relation (2) aux variations du PdS en fonction du % Mo donne ; $a = 269 \text{ mV}$ et $b = 928 \text{ mV}$.

A recouvrement total ($\theta = 1$), si on admet que le potentiel de l'ASM mesuré à 280° C ($V = 2080 \text{ mV}$) et le même à 500° C , la teneur en poids de Mo calculée à partir de la relation (2) correspond à 4,3 %. On s'aperçoit que la teneur ainsi obtenue concorde bien avec les précédents résultats et que le potentiel de l'ASM pur est aligné avec la droite PdS en fonction de la teneur en molybdène.

L'extrapolation de ces conclusions à notre modèle confirme une fois de plus la répartition uniforme des unités d'ASM à la surface de la silice.

Chaque unité contribue au potentiel global par son propre moment dipolaire (μ_{ASM}).

Leur contribution ΔV au potentiel est proportionnelle au recouvrement suivant la relation :

$$V = \mu_{ASM} \cdot \frac{N}{\epsilon} \cdot \theta + \mu_{SiO_2} \cdot \frac{N'}{\epsilon} (1 - \theta) \quad \text{où :}$$

μ_{ASM} = moment dipolaire moyen d'une unité d'ASM

μ_{SiO_2} = moment dipolaire d'un site actif de la silice

N = nombre d'unités ASM par unité de surface

N' = nombre de sites actifs de la silice par unité de surface

θ = recouvrement des sites actifs de la silice par l'ASM

ϵ = la constante diélectrique.

Au-delà de 4,8 % de molybdène la chute de potentiel observée est signe de la présence de la phase polymolybdate. Les valeurs de potentiel montrent bien que l'addition de cette phase masque la surface des unités d'ASM avec un moment dipolaire inférieur. L'existence de l'ASM à teneur fixe entre 4,8 et 10 %, nous conduit à établir la relation ci-dessous dans laquelle on a tenu-compte de la combinaison de deux phases :

$$V = \mu_{ASM} \cdot \frac{N}{\epsilon} \cdot \theta' + \mu_{PM} \cdot \frac{N'}{\epsilon} \cdot (1 - \theta') \quad \text{où :}$$

μ_{ASM} = moment dipolaire moyen d'une unité ASM

μ_{PM} = moment dipolaire moyen d'une unité PM

N = nombre d'unités ASM par unité de surface

N' = nombre d'unités PM par unité de surface

θ' = recouvrement des unités ASM par les unités PM

ϵ = la constante diélectrique.

CONCLUSION.

L'application des différentes techniques mises en oeuvre dans cette étude appuyées en parallèle par le dosage chimique de l'ASM nous a permis d'aboutir dans le cas des Mo/SiO₂ préparés par imprégnation en milieu acide à un modèle qui rend compte de la nature et de la dispersion des espèces molybdène à la surface de la silice.

Nous avons ainsi retrouvé dans le cas des échantillons imprégnés en milieu acide les faits suivants :

- Entre 0 et 4,8 % en poids de molybdène, le molybdène est sous forme d'ASM bien dispersé sur la surface de la silice.

- A teneur comprise entre 4,8 % et 9 % en poids de molybdène la phase oxyde déposée est constituée à la fois d'ASM et de polymolybdates déposés sur l'ASM.

- Dans le cas des composés à teneur en poids de molybdène comprise entre 10 % et 15 % la surface est composée d'ASM recouvert par des cristallites de l'oxyde MoO₃.

- Au delà de 15 %, il n'y a plus que des agrégats de l'oxyde MoO₃.

L'extension du modèle proposé aux composés imprégnés en milieu basique à teneur comprise entre 2 % et 8 % en poids de molybdène montre que les caractéristiques de ces solides les classent dans le troisième domaine de notre modèle. Ce qui veut bien dire que le pH basique favorise la transformation de l'ASM en l'oxyde MoO₃.

Enfin, la discussion sur le mode de fixation de l'ASM par la silice nous a permis de constater que :

- le nombre de sites actifs de la silice "aérosil" est estimé entre 4.10^{13} et $6.10^{13}/\text{cm}^2$.

- l'ASM est probablement fixé à la surface de la silice à raison de deux à trois groupements OH par unité d'ASM.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - L. WANG et W.K. HALL
J. Catal., 66, 251 (1980).
- 2 - L. WANG et W.K. HALL
J. Catal., 77, 232 (1982).
- 3 - F.A. COTTON et J. WILKINSON
Advanced Inorganic chemistry, 3 rd eds.,
Interscience, New-York, (1972).
- 4 - G. JOHANSSON, L. PETTERSON et N. INGRI
Acta Chemica Scandinavica, A 33, 305 (1979).
- 5 - K.H. TYTKO, O. GLEMSER
Adv. Inorg. Chem. Radiochem ; 19, 239 (1976).
- 6 - K.H. TYTKO, B. SCHONFELD
Z.Naturforsch., 306,471 (1975).
- 7 - P. SOUCHAY
"Polyanions-polycations", Masson, Paris (1961).
- 8 - P. SOUCHAY
"Ions minéraux condensés", Masson, Paris (1969).
- 9 - C. HEITNER-WIRGUIN et D. HALL
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 3870 (1974).
- 10 - R. FRICKE, W. HANKE et G. OHLMANN
J. Catal., 79, 1 (1983).

- 11 - S.F. WEST et L.F. AUDRIETH
J. Phys. Chem., 59, 1069 (1955).
- 12 - A. CASTELLAN, J.C.J. BART, A. VAGHI et N. GIORDANO
J. Catal., 42, 162 (1976).
- 13 - L. RODRIGO, K. MARCINKOWSKA, A. ADNOT, P.C. ROBERGE, S. KALIAGUINE,
J.M. STENCEL, L.E. MAKOVSKY et J.R. DIEHL
J. Phys. Chem., 90, 2690 (1986).
- 14 - J.M. STENCEL, J.R. DIEHL, J.R. D'ESTE, L.E. MAKOVSKY, L. RODRIGO,
K. MARCINKOWSKA, A. ADNOT, et S. KALIAGUINE
J. Phys. Chem., 90, 4739 (1986).
- 15 - X. YOUCHANG, G. LINLIN, L. YINGIUN
8e Congrès de catalyse, V. 147, Berlin (1984).
- 16 - J.L. GRACIA FIERRO, S. MENDIOROC, J.A. PAJARES, S.W. WELLE
J. Catal., 65, 263 (1980).
- 17 - R. THOMAS, E.M. WANDERS, V.H.J. DE BEER et J.A. MOULIJN
J. Catal., 84, 275 (1983).
- 18 - Y.C. LIU, G.L. GRIFFIN, S.S. CHAN et I.E. WACHS
J. Catal., 94, 108 (1985).
- 19 - K.C. PRATT, J.V. SANDERS et N. TAMP
J. Catal., 25, 66 (1980)
- 20 - G.A. TSIGDINOS
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 13 (4), 267 (1974)
- 21 - J. LAMATHE et R. HAUTOBOUT
Analysis, 13 (9), 420 (1985)
- 22 - E. PAYEN
Thèse d'Etat, Lille, n° 603 (1983).

- 23 - J.M. STENCEL, L.E. MAKOVSKY, T.A. SARKUS, J. de VRIES, R. THOMAS,
J.A. MOULIJN
J. Catal. 90, 314 (1984).
- 24 - C.P. CHENG et G.L. SCHRADER
J. Catal., 60, 276 (1979).
- 25 - N.I. LIPATKINA, V.E. SHUBIN, V.A. SHVETS, N.D. CHUVYLKIN, et
V.B. KAZANSKI
Kinet. Katal., 23 (3), 670 (1982).
- 26 - S. KASTELAN, Thèse de troisième cycle, Lille, n° 349 (1984).
- 27 - P. DHAMELLAINCOURT,
Thèse d'Etat, Lille, n° (1979).
- 28 - F.E. MASSOTH
J. Catal., 30, 204 (1973)
- 29 - T.A. PATTERSON, J.C. CARVER, D.E. LEVDEN et D.M. HERCULES
J. Phys. Chem., 80, 1700 (1976).
- 30 - W.K. HALL et M. Lo JACONO
Proc. Int. Cong. Catal., 6th, 1976 (1), 246 (1977).
- 31 - M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE
J. Chim., Phys., 67, 527 (1970)
- 32 - J.M. J.G. LIPSCH
Ph. D. Thesis, Tech. Univ Eindhoven, The Netherlands (1968)
- 33 - C. LOUIS
Thèse d'Etat Paris.VII (1985)
- 34 - Y. IWASAWA, M. YAMAGISHI, et S. OGASAWARA
J. C. S. Chem. Comm., 871 (1980).
- 35 - V.A. RADTSIG
Kinet. Katal., 20, 456 (1979).

DEUXIÈME PARTIE

OXYDATION DU MÉTHANE
SUR
LES CATALYSEURS Mo/SiO_2 :

ÉTUDE CATALYTIQUE ET MÉCANISTIQUE.

INTRODUCTION

Le molybdène déposé sur silice est l'un des solides les plus étudiés actuellement dans le domaine de la catalyse hétérogène d'oxydation des hydrocarbures (1,6). En effet, la plupart des auteurs mettent en évidence les propriétés particulières des catalyseurs Mo/SiO₂ à faibles teneurs en molybdène préparés par imprégnation dans l'oxydation du méthane en formol et méthanol par le protoxyde d'azote; LUNSFORD et coll(5) ainsi que KASANSKY et coll(7) montrent d'autre part que lorsque l'agent oxydant est l'oxygène, il y'a formation des radicaux types RO₂[•] qui sont à l'origine de la formation des produits de l'oxydation totale. Les derniers travaux de KALIAGUINE et coll(8) indiquent que, l'acide silicomolybdique (ASM) formé à la surface des catalyseurs Mo/SiO₂ a un rôle intermédiaire dans le mécanisme d'oxydation partielle photocatalytique de certains hydrocarbures. En outre le développement des calculs de HUCKEL(9) laissent supposer l'existence d'une proportionnalité entre l'activité en oxydation et la charge ionique périphérique de la liaison Mo-O de l'unité d'ASM.

Ceci nous a amené dans un premier temps à suivre séparément la réactivité à la fois de la silice pure et l'oxyde massique MoO₃ ainsi que celle des différentes phases oxydes du molybdène déposées à la surface de la silice dans le cas des catalyseurs Mo/SiO₂ et ceci dans le cadre de la réaction d'oxydation du méthane par l'oxygène et le protoxyde d'azote.

Il est très généralement admis dans les études mécanistiques de l'oxydation des hydrocarbures saturés(10,4,11-14) que ce sont les espèces O₂⁻, O⁻ et O²⁻ adsorbées à la surface des catalyseurs qui jouent l'intermédiaire dans le processus d'oxydo-réduction. La participation des espèces O²⁻ à l'oxydation des hydrocarbures conduisant généralement à l'oxydation partielle(15).

Ceci nous conduit dans le dernier chapitre de cette partie à déduire par application de la technique du potentiel de surface (PdS), la nature des espèces adsorbées à la surface de la silice, de l'oxyde MoO₃ et les différentes phases (ASM, PM, MoO₃) des catalyseurs Mo/SiO₂ sous oxygène et sous protoxyde d'azote. L'étude mécanistique suivie par la même technique sous mélange réactionnel permettra de déterminer le rôle joué par chaque phase dans l'oxydation du méthane et de révéler la différence de réactivité entre l'agent oxygène et protoxyde d'azote sur chacune des phases.

Ainsi, la corrélation entre les résultats de la catalyse et ceux de la technique de PdS permettra de révéler le rôle précis des espèces O⁻ et O²⁻ dans l'oxydation catalytique du méthane.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.-S.LIU, M.IWAMOTO et J.H.LUNSFORD
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 78(1982).
- 2 - K.J.ZHEN, M.M.KHAN, C.H.MAK, K.B.LEWIS et G.A.SOMORJAI
J.Catal., 94,501(1985).
- 3 - M.M.KHAN et G.A.SOMORJAI
J.Catal., 91,263(1985).
- 4 - L.MENDELOVICI et J.H.LUNSFORD
J.Catal., 94,37(1985).
- 5 - T.J.YANG et J.H.LUNSFORD
J.Catal., 63,505(1980).
- 6 - D.J.DRISCOLL et J.H.LUNSFORD
J.Phys.Chem., 89(21), (1985).
- 7 - S.KALIAGUINE, B.N.SHELIMOV et V.B.KAZANSKY
J.Catal., 55,384(1979).
- 8 - K.MARCINKOWSKA, S.KALIAGUINE et P.C.J.ROBERGE
J.Catal., 49,90(1984).
- 9 - J.B.MOFFAT
J.Mol.Catal., 26,385(1984).
- 10 - M.B.WARD, M.J.LIN et J.H.LUNSFORD
J.Catal., 50,306(1977).
- 11 - J.H.LUNSFORD, M.B.WARD et T.J.YONG
The Chemistry and Uses of molybdenum, Ed.H.F. BARRY. P.C.H. Mitchell;166(1979)
- 12 - M.AIKA et J.H.LUNSFORD
J.Phys.Chem., 81,1393(1977).

- 13 - M.AKIMOTO et E.ECHIGOYA
Bull.Chem.Soc.Jap., 46,1908(1973).
- 14 - M.AKIMOTO et E.ECHIGOYA
J.Catal., 29,191(1973).
- 15 - A.BIELANSKI et J.HABER
Catal.Rev.Sc.Eng., 19,1(1979).

CHAPITRE I

OXYDATION CATALYTIQUE DU METHANE SUR DES CATALYSEURS Mo/SiO₂

=-0000000=-

	Page
I.1- PRESENTATION DES RESULTATS.....	69
A- LES CONDITIONS OPERATOIRES.....	69
B- CALCULS DU TAUX DE TRASFORMATION ET DES SELECTIVITES.....	70
I.2- RESULTATS.....	73
A- PROPRIETES CATALYTIQUE DE LA SILICE.....	73
1- RESULTATS.....	73
1.1- Réaction CH ₄ - O ₂	73
1.2- Réaction CH ₄ - N ₂ O.....	73
2- DISCUSSION.....	73
B- PROPRIETES CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE MOLYBDENE.....	75
1- RESULTATS.....	75
1.1- Réaction CH ₄ - O ₂	75
1.2- Réaction CH ₄ - N ₂ O.....	75
2- DISCUSSION.....	77
C- ETUDE DES CATALYSEURS MO/SiO ₂	79
1- PROPRIETES CATALYTIQUES DES ENTITES ASM SUPPORTEES SUR SILICE(DOMAINE I).....	79

.....

1.1- Réaction $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O}$	79
1.1.1- Mise en régime des catalyseurs.....	79
1.1.2- Dosage des catalyseurs après travail.....	79
1.1.3- Evolution des activités et des sélectivités avec la température.....	79
1.1.4- Effet de l'eau.....	83
1.1.5- Influence de la teneur en ASM.....	83
1.1.6- Discussion.....	87
1.2- Réaction $\text{CH}_4 - \text{O}_2$	87
2- PROPRIETES CATALYTIQUE DE LA PHASE(ASM + PM) DEPOSEE SUR SILICE (DOMAINE II).....	89
2.1- Mise en régime du catalyseur.....	89
2.2- Nature et dosage du molybdène après travail.....	89
2.3- Résultats de la catalyse.....	91
3- PROPRIETES CATALYTIQUE DE LA PHASE(ASM + MoO_3) DEPOSEE SUR SILICE (DOMAINE III).....	91
4- PROPRIETES CATALYTIQUE DES ECHANTILLONS DE LA SERIE.B. A BASE DE(ASM + MoO_3).....	91
I.3- CONCLUSION.....	93
B I B L I O G R A P H I E.....	95

OXYDATION CATALYTIQUE DU MÉTHANE SUR LES CATALYSEURS Mo/SiO₂

-

Ce chapitre a pour but l'étude de la réactivité des catalyseurs Mo/SiO₂ préparés par imprégnation lors de l'oxydation du méthane.

Sur la base de la nature et de la répartition des espèces déposées sur la silice dont une modélisation a été proposée dans la première partie de ce travail, nous allons tenter de mettre en évidence les différences d'activité et de sélectivité des phases supportées (ASM, PM, MoO₃) dans l'oxydation catalytique du méthane. Dans ce but deux agents oxydants ont été choisis : l'oxygène et le protoxyde d'azote. Les modifications de la réactivité et de la sélectivité en fonction de la température, et de la présence d'eau dans la phase gazeuse ont été étudiées sur les différents échantillons préparés par imprégnation. La même étude a été effectuée sur le support SiO₂ aérosil 200 et sur un échantillon de MoO₃ massique afin de séparer les propriétés catalytiques des seules phases supportées.

I.1- PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.

Les mesures d'activité sont effectuées après deux heures de réaction (les mesures sont alors reproductible à 1 % près). La désactivation des catalyseurs est suivie par mesure directe de l'évolution du taux de conversion du méthane jusqu'à l'état stationnaire.

A- Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pression atmosphérique
- température de la réaction : 480° C à 630° C
- composition du mélange réactionnel exprimée en pressions partielles des différents réactifs (atm) :

* avec H₂O (CH₄ : 0,11, O₂ ou N₂O : 0,35,
H₂O : 0,22, He : 0,32)

* sans H₂O (CH₄ : 0,13, O₂ ou N₂O : 0,42,
He : 0,45)

- * débit total : 1,30 ml/s

- * masse du catalyseur voisine de 1 g (de 0,8 à 1 cm³)

- * temps de contact de 0,8 s.

Remarque :

Les conditions choisies correspondent à celles couramment utilisées dans la littérature (1,2).

Avant chaque réaction, les échantillons sont prétraités sous flux hélium-oxygène (PO₂ : 0,13 atm) à 500° C pendant 30 mn et ensuite sous mélange hélium-hydrogène (PH₂ : 0,13 atm) à 500° C pendant 30 mn.

B - Calculs du taux de transformation et des sélectivités.

- taux de transformation.

Si Q_{CH_4} , Q_{OX} et Q_{He} sont les débits (exprimés en moles/h) des gaz à l'entrée du réacteur ; le débit molaire total entrant (Q_T) est égal à :

$$Q_T = Q_{CH_4} + Q_{OX} + Q_{He}$$

et le débit molaire total sortant Q'_T est :

$$Q'_T = \sum Q'_i + Q'_{CH_4} + Q'_{OX} + Q_{He}$$

l'indice i indique un débit en sortie de réacteur et Q'_i le débit molaire du produit i formé dans le réacteur.

Si n_i est le nombre de carbone du produit i , alors :

$$\sum n_i Q_i = Q_{\text{CH}_4} - Q'_{\text{CH}_4}$$

le taux de transformation du méthane en produit i s'exprime par la relation :

$$\text{TT}_i (\%) = \frac{n_i Q_i}{Q_{\text{CH}_4}} \times 100$$

Le taux de transformation global, représentant le pourcentage de méthane consommé, s'exprime par :

$$\text{TTG} (\%) = \frac{Q_{\text{CH}_4} - Q'_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{CH}_4}} \times 100$$

Les résultats donnés par l'analyse chromatographique sont exprimés en fractions molaires (x). La fraction molaire du méthane à l'entrée du réacteur est

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{Q_{\text{CH}_4}}{Q_T}, \text{ celle d'un produit } i \text{ en sortie du réacteur est } x'_i = \frac{Q'_i}{Q'_T}.$$

Si l'on reprend l'expression donnant le TTG, elle devient :

$$\text{TTG} (\%) = \left(1 - \frac{x'_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CH}_4}} \times \frac{Q_T}{Q'_T} \right)$$

Lorsque le taux de transformation est faible, la variation globale du débit molaire au cours de la réaction est négligeable, de sorte que :

$$Q_T \approx Q'_T$$

$$\text{et TTG} (\%) = \left(1 - \frac{x'_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CH}_4}} \right) \times 100.$$

- Sélectivité.

Les problèmes de sensibilité de mesure nous ont conduit à mesurer en parallèle, d'une part les sélectivités en produits gazeux tels que CO , CO_2 , C_2H_4 et

C_2H_6 et d'autre part celle de la phase condensée constituée par le formol.

La sélectivité des gaz est définie par :

$$S_i = n_i \cdot \frac{x_i'}{x_{CH_4} - x_{CH_4}'} \times 100$$

Dans le cas du formol la sélectivité est définie à partir d'un bilan global obtenu par condensation des produits pendant environ 1 heure de réaction.

On note que la phase liquide est toujours récupéré dans une masse d'eau voisine de 1 g. Les valeurs des sélectivités sont données par :

$$S_{CH_2O} = \frac{C_{CH_2O} \times m}{TTG \times Q_{CH_4} \times tr} \quad \text{où ;}$$

C_{CH_2O} = la concentration molaire du formol (exprimée en moles/g)

m = la masse totale de condensat (g)

tr = le temps de la réaction (h)

- Nombre de rotations par unités de temps.

Il est spécialement calculé sur les produits de la réaction d'oxydation du méthane par N_2O dans le cas de la série A. ou le recouvrement en ASM est connu.

La vitesse de formation d'un produit i, correspond au nombre de moles de i produites par unité de temps et par mole d'ASM. Elle est donnée par la relation suivante :

$$R = \frac{S_i \times TTG \times Q_{CH_4}}{N}$$

exprimée par mol. (ASM)⁻¹.S⁻¹.

N = nombre de moles d'ASM à l'état stationnaire pour 1 g de catalyseur.

I.2- RÉSULTATS

A - PROPRIETES CATALYTIQUES DE SiO_2 .

1 - Résultats.

Dans les deux réactions étudiées $\text{CH}_4\text{-O}_2$ et $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ les régimes stationnaires sont obtenus immédiatement, la silice ne présente donc aucun phénomène de désactivation.

1.1. - Réaction $\text{CH}_4\text{-O}_2$.

Les résultats des mesures catalytiques sont représentés dans le tableau I.1. On note que dans les conditions choisies la conversion du méthane n'apparaît de façon appréciable qu'au delà de 500°C . Les produits obtenus sont uniquement ceux provenant de l'oxydation totale CO , CO_2 et H_2O ; aucun produit d'oxydation ménagée tel que CH_2O ou CH_3OH n'est observé. L'introduction de vapeur d'eau se traduit par une diminution du taux de transformation (TTG) et une légère augmentation de la sélectivité en CO .

On constate également que la réaction est fortement activée, le passage de 500°C à 530°C est suffisant pour porter le TTG de zéro à 25 %.

1.2 - Réaction $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$.

Les résultats présentés dans le tableau I.1 montrent que le taux de transformation du méthane est beaucoup plus faible que dans le cas de l'oxydation par l'oxygène, il faut atteindre la température à 600°C , au lieu de 530°C , pour obtenir un TTG notable. Le seul produit formé est le monoxyde de carbone. L'introduction de l'eau a pour effet de diminuer le TTG sans modifier la sélectivité. Dans les deux cas ; avec eau et sans eau, aucun produit d'oxydation ménagée n'est décelé ce qui est confirmé par le bilan carbone.

2 - DISCUSSION.

Dans le domaine de température utilisé la silice catalyse l'oxydation totale du méthane, résultats déjà montrés dans la littérature (1,3). Cependant, on note que la silice utilisée dans ce travail est beaucoup plus active et

TABLEAU I.1. Réactions effectuées sur silice pure type (aérosil 200, AS = 130 m²/g)

P _{CH₄} / P _{N₂O} ou P _{O₂}	P _{H₂O}	Température °C	T.T.G. %	Sélectivités %		Réaction étudiée
				CO	CO ₂	
0,31	-	600	9	100	-	CH ₄ -N ₂ O
0,39	0,22	600	2	100	-	
0,31	-	530	25	76	24	CH ₄ -O ₂
0,33	0,22	530	15	100	-	
0,31	-	600	90	50	50	
0,33	0,22	600	87	60	40	



que l'utilisation de l'oxygène comme agent oxydant donne un TTG 10 fois supérieur à celui obtenu avec le protoxyde d'azote.

B - PROPRIETES CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE MOLYBDENE.

1 - RESULTATS.

Comme dans le cas de la silice, l'oxyde de molybdène ne présente aucun phénomène de désactivation. Cependant on constate que l'introduction de vapeur d'eau entraîne le départ du molybdène qui se dépose à la sortie du réacteur mais sans modification du taux de transformation et de la sélectivité.

1.1 - Réaction $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O}$.

L'utilisation de l'agent oxydant N_2O se distingue par un TTG nul dans la zone de températures allant jusqu'à des températures légèrement inférieures à 600°C . Un TTG notable a été obtenu à 600°C , les seules produits détectés sont CO et H_2O (Tableau I.2).

1.2 - Réaction $\text{CH}_4 - \text{O}_2$.

Les résultats reportés dans le tableau I.2 montrent qu'en plus des produits de l'oxydation totale il y a formation en quantité non négligeable des produits du couplage oxydant, tels que C_2H_6 , C_2H_4 et C_3H_8 .

- Effet de la température.

L'effet de la température sur le système catalytique peut être résumé par les deux points suivants :

- 1 - le solide ne devient actif qu'à partir de 530°C .
- 2 - la sélectivité en produits du couplage oxydant (figure I.1a) chute au fur et à mesure que la température augmente, par contre le TTG augmente régulièrement.

TABLEAU I.2.

Température °C	T.T.G. %	Sélectivités %					Réaction étudiée
		CO	CO ₂	C ₂ H ₆ C ₂ H ₄	> C ₂	CH ₂ O	
600	0,2	100	-	-	-	-	CH ₄ /N ₂ O
540	12,4	67	-	29	4	-	CH ₄ /O ₂
560	26	87	-	9	4	-	
600	69	71	26	2,6	0,4	-	
540	20	83	-	10	7	ε	CH ₄ /O ₂ /H ₂ O
560	64	43	9	43	4	ε	
600	69	72	22	4	2	-	



- Effet de l'eau.

De même, l'effet de la présence de vapeur d'eau se manifeste par les trois faits suivants :

1 - sa présence favorise la formation des produits du couplage oxydant et la sélectivité maximale se situe à 560 ° C (figure I.1.a).

2 - Des traces de formol ont été détectées.

3 - Dans la zone de température comprise entre 540° C et 560° C le taux de transformation augmente d'un facteur 3.

2 - DISCUSSION.

Le protoxyde d'azote est un agent oxydant capable de transformer le méthane en produits d'oxydation totale. Cependant lorsque l'agent oxydant est l'oxygène le TTG devient 100 fois supérieur à celui obtenu avec le protoxyde d'azote et la distribution des produits de la réaction montre qu'on a formation en quantité non négligeable des produits du couplage oxydant tels que C_2H_6 , C_2H_4 et C_3H_8 .

L'ensemble des résultats ainsi obtenus, est en accord avec la participation directe de la molécule oxygène dans l'orientation du mécanisme catalytique. En effet on retrouve dans les travaux (4, 5) que, lors de l'oxydation des hydrocarbures saturés par l'oxygène on a formation des radicaux peroxydes (RO_2^*) dont la décomposition donne des produits de l'oxydation totale, on note également dans les références (6, 7, 8) que la possibilité de l'oxydation des radicaux CH_3^* par les espèces O^- ou O_3^- est à envisager.

La formation des produits du couplage oxydant sur le solide MoO_3 indique un comportement comparable à celui des catalyseurs MgO , oxydes de terres rares ou PbO/Al_2O_3 cités dans la littérature (9, 10, 11) comme catalyseurs de l'oxydation déshydrogénante du méthane. Dans ces références les auteurs attribuent la formation de C_2H_4 et C_2H_6 à la combinaison des radicaux type CH_3^* dont l'origine est liée à l'abstraction de l'hydrogène de la molécule CH_4 par les espèces O^- .

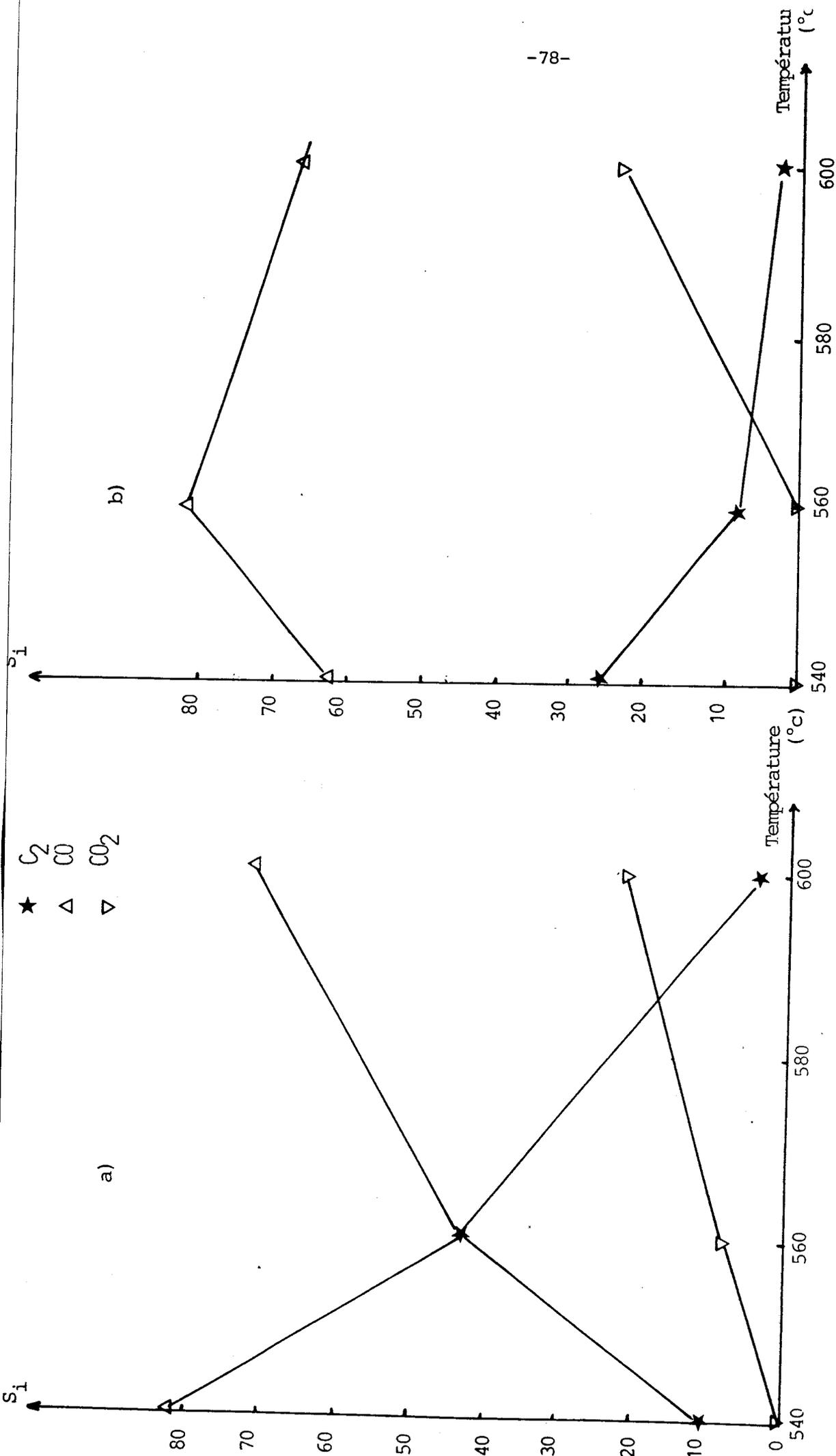


FIG : I.1. Evolution de la sélectivité en fonction de la température

a) Réaction $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

b) Réaction $\text{CH}_4 - \text{O}_2$



Enfin on note que la présence de vapeur d'eau à températures supérieures à 540° C entraîne l'augmentation du taux de transformation du méthane et améliore la sélectivité en produits du couplage oxydant.

C - ETUDE DES CATALYSEURS Mo/SiO₂.

1 - PROPRIETES CATALYTIQUES DES ENTITES ASM SUPPORTEES SUR SILICE.(domaine I).

1.1. - Réaction CH₄ - N₂O.

1.1.1 - Mise en régime des catalyseurs.

L'examen des résultats obtenus (figure I.2b) sur l'échantillon A.2, montre que le taux de transformation chute légèrement au début du fonctionnement du catalyseur et qu'il devient relativement stable après 2 heures de réaction. La même remarque est faite sur l'échantillon A.4 (figure I.2a) mais on constate que la diminution du TTG est nettement plus importante.

Sur le tableau I.3, on retrouve, dans le cas de l'échantillon A.4 que les sélectivités sont elles aussi affectées ; le début de la réaction est caractérisé par une sélectivité en CO égale à 60 % et celle en CH₂O égale à 10 %, alors qu'en régime stationnaire ces deux sélectivités deviennent respectivement égales à 35 % et 60 %.

1.1.2 - Dosage des catalyseurs après travail.

La teneur en poids de molybdène et le nombre de moles d'ASM par gramme de catalyseur obtenus avant et après test catalytique sont donnés dans le tableau I.4. L'examen de ces résultats indique à la fois une perte en molybdène et en entités ASM après chaque test catalytique. Cette perte est surtout accentuée sur les solides à forte teneur en molybdène et pour les réactions effectuées en présence de vapeur d'eau.

1.1.3 - Evolution des activités et sélectivités avec la température.

Il apparaît dans les résultats obtenus sur l'échantillon A.5 que l'augmentation de la température (tableau I.3) se traduit par un accroissement du taux de transformation de CH₄ et une diminution de la sélectivité en formol qui passe de 100 % à 30 % dans la gamme de température comprise entre 480 - 590° C. La proportion du monoxyde de carbone dans les produits

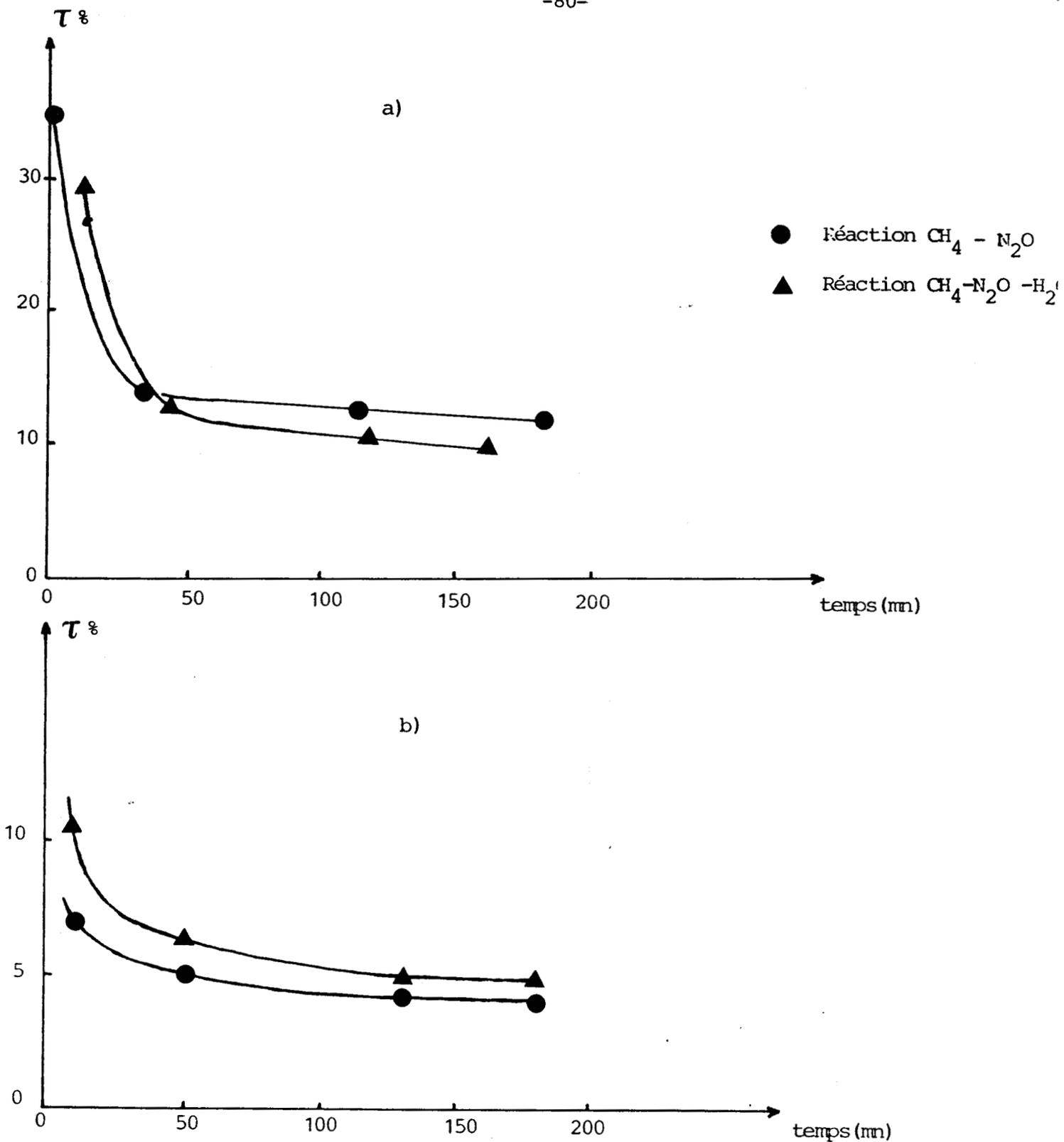


FIG : I.2.

Evolution du taux de transformation du méthane en fonction du temps de réaction à 590°C.

a) Echantillon référence A.4

b) Echantillon référence A.2



TABLEAU I.3. Etude de la réaction $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$

Référence	% Mo	Température °C	T.T.G. %	Sélectivités			Temps de la réaction	
				CO	CO ₂	CH ₂ O C ₂		
A.4.	3,8	540	30	60	30	10	ε	5 minutes
A.4	3,8	540	0,8	35	5	60	-	3 heures
A.4	3,8	560	16	82	3	15	ε	10 minutes
A.4	3,8	560	6	25	15	60	-	3 heures
A.5.	4,3	480	0,02	-	-	100	-	3 heures
A.5.	4,3	500	0,1	8	6	86	-	3 heures
A.5	4,3	540	4	5	20	75	ε	3 heures
A.5	4,3	590	8	60	10	30	ε	3 heures



TABLEAU I.4.

	Référence	% en poids de Mo avant test	% en poids de Mo après test	10^{-5} mol. ASM g^{-1} cata. avant test	10^{-5} mol. ASM g^{-1} cata. après test
ASM/SiO ₂	A.1*	1,1	1,0	0,8	0,7
	A.2	2,0	1,8	1,5	1,4
	A.2*	2,0	1,6	1,5	1,3
	A.3	3,4	2,8	2,75	2,2
	A.3*	3,4	2,4	2,75	2,1
ASM/HPM/SiO ₂	A.6	6,0	5,1	4,3	2,55
	A.6*	6,0	3,9	4,3	2,1
ASM+MoO ₃ /SiO ₂	B.2	2,0	1,7	1,25	-
	B.2*	2,0	1,5	1,25	0,7
	B.5	4,7	3,6	1,6	-
	B.5*	4,7	2,7	1,6	0,75

Effet du test catalytique sur la teneur en molybdène et en ASM. Réaction CH₄/N₂O effectuée à 590°C

(*) cas de la réaction CH₄/N₂O/H₂O



de transformation devient très importante à 590° C (60 %).

1.1.4 - Effet de l'eau.

Nous constatons en général (tableau I.5) que la présence de vapeur d'eau dans la réaction entraîne une diminution modérée du taux de transformation au maximum de 8 % à 5 % dans le cas de l'échantillon A.2. L'amélioration de la sélectivité en formol est également générale elle passe par exemple de 6 % à 29 % toujours pour l'échantillon A.2.

On remarque également que la sélectivité en production de CO₂ reste faible autour de 10 % alors que celle en CO est largement supérieure à 50 %.

1.1.5 - Influence de la teneur en ASM.

Examinons à présent l'effet de la teneur en ASM exprimée en nombre de moles "pour 1 g de catalyseur" présent sous régime catalytique sur le taux de transformation et la sélectivité lorsque la réaction est effectuée à 590° C.

Sur les figures I.3.a et I.3.b nous avons reporté les résultats obtenus quand la réaction est effectuée sans ou avec eau. On constate que :

- Il y a augmentation du taux de transformation du méthane et de la sélectivité en production de formol lorsque le recouvrement de la silice en entités ASM augmente, ceci dans les deux cas.

- Il faut également noter que la présence de vapeur d'eau favorise la sélectivité en production de formol.

La figure I.4 montre que le rendement en formol est quasiment proportionnel au nombre d'entités ASM supportées sur silice. On peut donc calculer un nombre de rotation par unité de temps. En effet, la pente des deux droites moyennes nous conduit à un nombre de rotation par unité de temps égal respectivement à $0,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol. ASM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque la réaction est effectuée en absence de vapeur d'eau et $0,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol. ASM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ cas de la réaction effectuée en présence de vapeur d'eau.

Il apparaît donc que la présence d'eau est tout à fait favorable à l'oxydation partielle du méthane.

TABLEAU I.5.

Référence	Teneur en ASM après test (10^{-5} mol.g $^{-1}$ cata.)	T°C	T.T.G. %	Sélectivités				Rendement en CH ₂ O %
				CO	CO ₂	CH ₂ O	C ₂	
A.1	0,74	600	6,6	90	6	3	1	0,20
* A.1	0,70	600	6	73	14	11	1	0,66
A.2	1,4	590	8	84	10	6	-	0,48
* A.2	1,3	590	5	58	8	29	5	1,45
A.4	2,2	590	9,9	67	13,3	11	8	1,09
* A.4	2,1	590	8,8	63	5	32	-	2,82

(*) Réaction CH₄/N₂O effectuée en présence de vapeur d'eau.



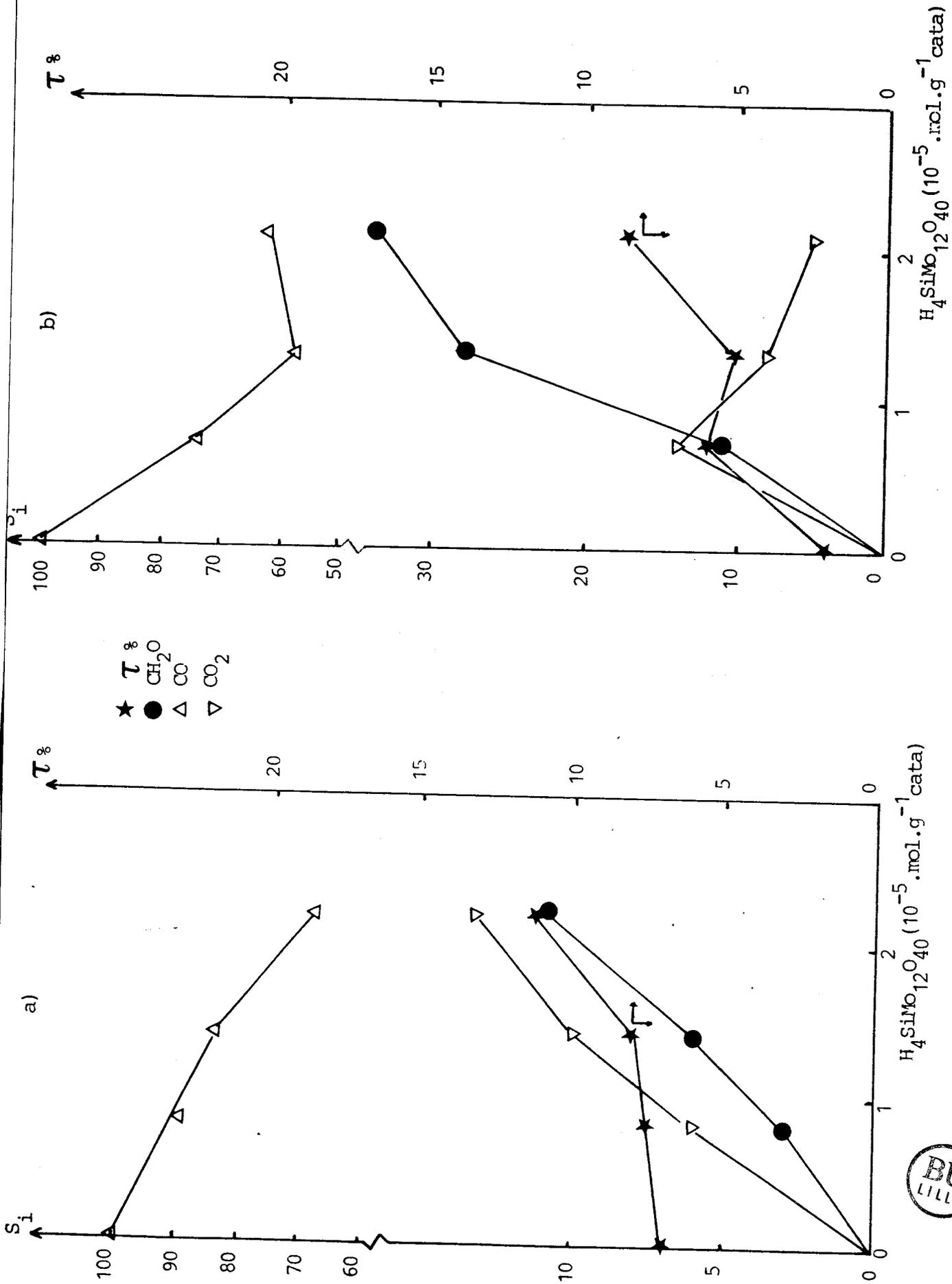


FIG : 1.3.



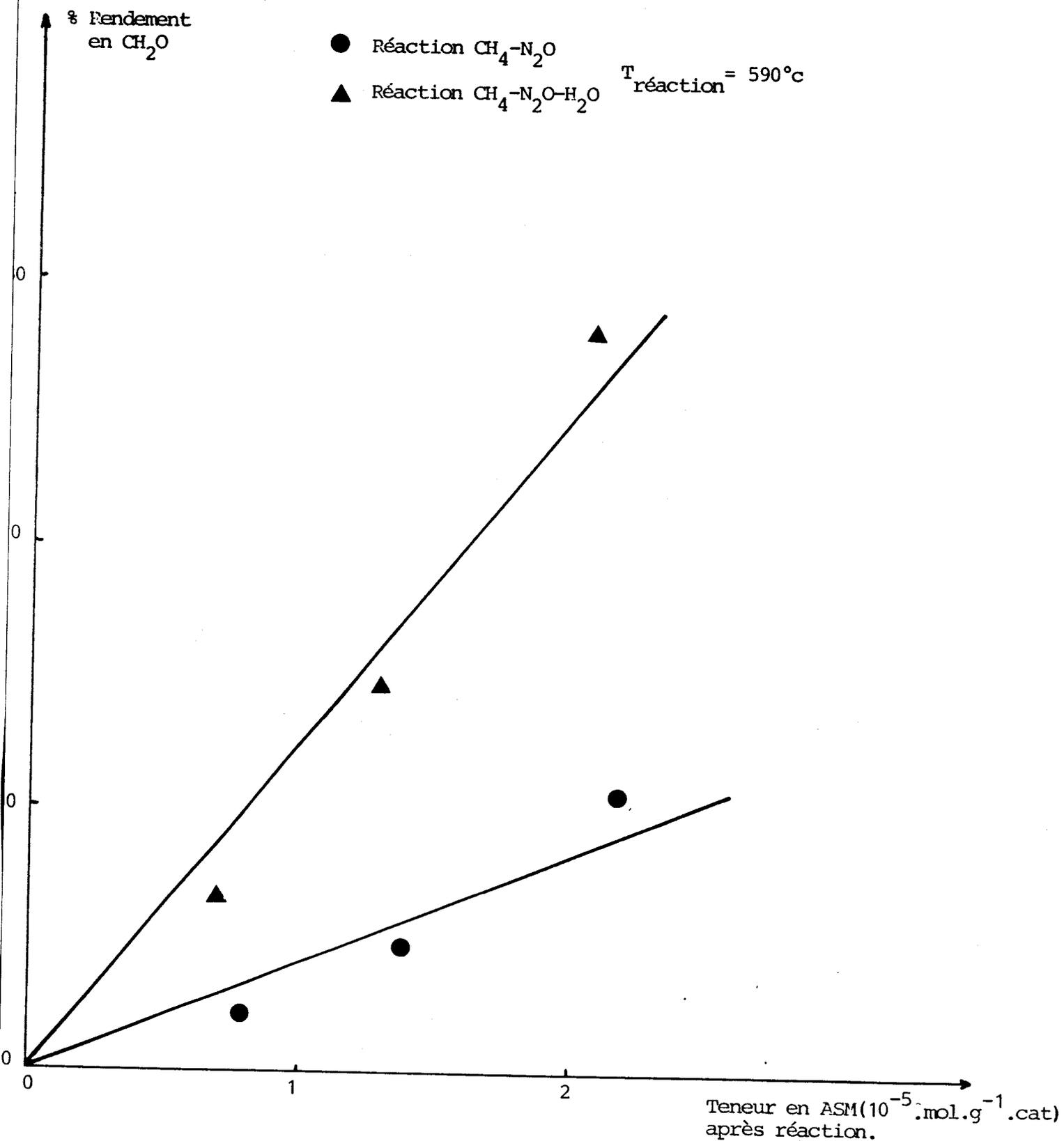


FIG : I,4. Evolution du rendement en formol avec la teneur en acide silicomolybdique (ASM).



1.1.6 - Discussion.

On a montré dans la première partie de ce travail que le recouvrement de la silice par les entités ASM se fait au détriment de la présence des sites adsorbant l'oxygène ou le protoxyde d'azote et par la même supposés actifs pour l'oxydation totale du méthane. Un premier modèle consisterait donc à diviser la surface de l'échantillon catalyseur en deux parties : l'une correspondant à la silice libre ($1-\theta$) l'autre aux entités ASM (θ). Les entités ASM en première approximation ne conduiraient qu'à l'oxydation partielle et les sites restant sur la silice à l'oxydation totale ce qui est en accord avec une production de formol proportionnelle à la quantité de sites ASM greffés.

La chute de la teneur en ASM après chaque test catalytique est probablement liée à la transformation thermique de quelques entités ASM en MoO_3 (12, 13, 14). Ces cristallites MoO_3 conduisent alors à l'oxydation totale.

L'introduction de vapeur d'eau dans un tel système entraîne à la fois le départ du composé MoO_3 formé et l'augmentation du rendement en formol. La plupart des auteurs (15, 16, 17) proposent une régénération des hydroxyles mobiles à la surface de la silice pour expliquer l'amélioration de la sélectivité en formol. Une autre explication serait le maintien des protons H^+ dans l'entité ASM supportée (18) mais pour l'instant le mécanisme réactionnel n'est pas connu et il est difficile de trancher entre les deux hypothèses.

1.2 - Réaction CH_4-O_2 .

Sur le tableau I.6 on note en fonction de l'augmentation de la température :

- l'augmentation du taux de transformation du méthane.
- La diminution des traces de formol observées à basses températures.

On constate également que la sélectivité en produits du couplage oxydant reste très faible.

TABLEAU I.6

Référence	% Mo	Test	T°C	τ %	S_{CO}	S_{CO_2}	S_{CH_2O}	S_{C_2}	$S_{>C_2}$
A.5	4,3	CH ₄ /O ₂	550	43	95	3	ε	2	-
A.5	4,3	CH ₄ /O ₂	580	67	68	24	-	8	-
A.5	4,3	CH ₄ /O ₂	600	92	39	50	-	11	-
A.5	4,3	CH ₄ /O ₂ /H ₂ O	520	7	94	2	2	2	-
A.5	4,3	CH ₄ /O ₂ /H ₂ O	550	19	80	15	ε	5	-
A.5	4,3	CH ₄ /O ₂ /H ₂ O	580	59	71	25	ε	4	-
A.5	4,3	CH ₄ /O ₂ /H ₂ O	610	82	57	39	-	4	-



La présence d'eau entraîne une nette diminution du taux de transformation mais ne bouleverse pas de manière très sensible la répartition des produits de la réaction.

En conclusion, l'utilisation de l'oxygène dans l'oxydation catalytique du méthane donne des taux de transformation nettement supérieurs à ceux obtenus avec le protoxyde d'azote. Les produits de la réaction sont ceux de l'oxydation totale ; de très faibles sélectivités en CH_2O et C_2H_6 sont obtenues ; leur origine est probablement liée à la présence de radicaux CH_3 signalés dans certains travaux (15, 19).

2 - PROPRIETES CATALYTIQUE DE LA PHASE (ASM+PM) DEPOSEE SUR SILICE (domaine II).

Seule la réaction $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ a été effectuée sur l'échantillon A.6 représentant le deuxième domaine de notre modèle.

2.1 - Mise en régime du catalyseur.

Nous avons représenté sur la figure I.5 l'évolution du taux de transformation au cours du temps.

L'examen de cette figure montre que le début de la réaction est marqué par une forte diminution du taux de transformation surtout dans le cas où la réaction est effectuée en présence d'eau, puis une légère désactivation se poursuit en régime catalytique.

2.2. - Nature et dosage du molybdène après travail.

Les résultats du dosage du molybdène et de l'ASM présentés dans le tableau I.4 montrent que par rapport aux solides à base d'ASM déposé sur silice, la perte en molybdène et en ASM est fortement accentuée. Cette perte croît surtout lorsque la réaction est effectuée en présence de vapeur d'eau. L'examen de l'évolution de la teneur en ASM : soit ; $2,1 \cdot 10^{-5}$ moles/g. Cata ; Cela au lieu de $2,55 \cdot 10^{-5}$ moles/g. Cata ; et de la teneur en poids de molybdène : soit, 3,9 % au lieu de 5,09 % ; montre que l'eau favorise plus particulièrement le départ de la phase PM.

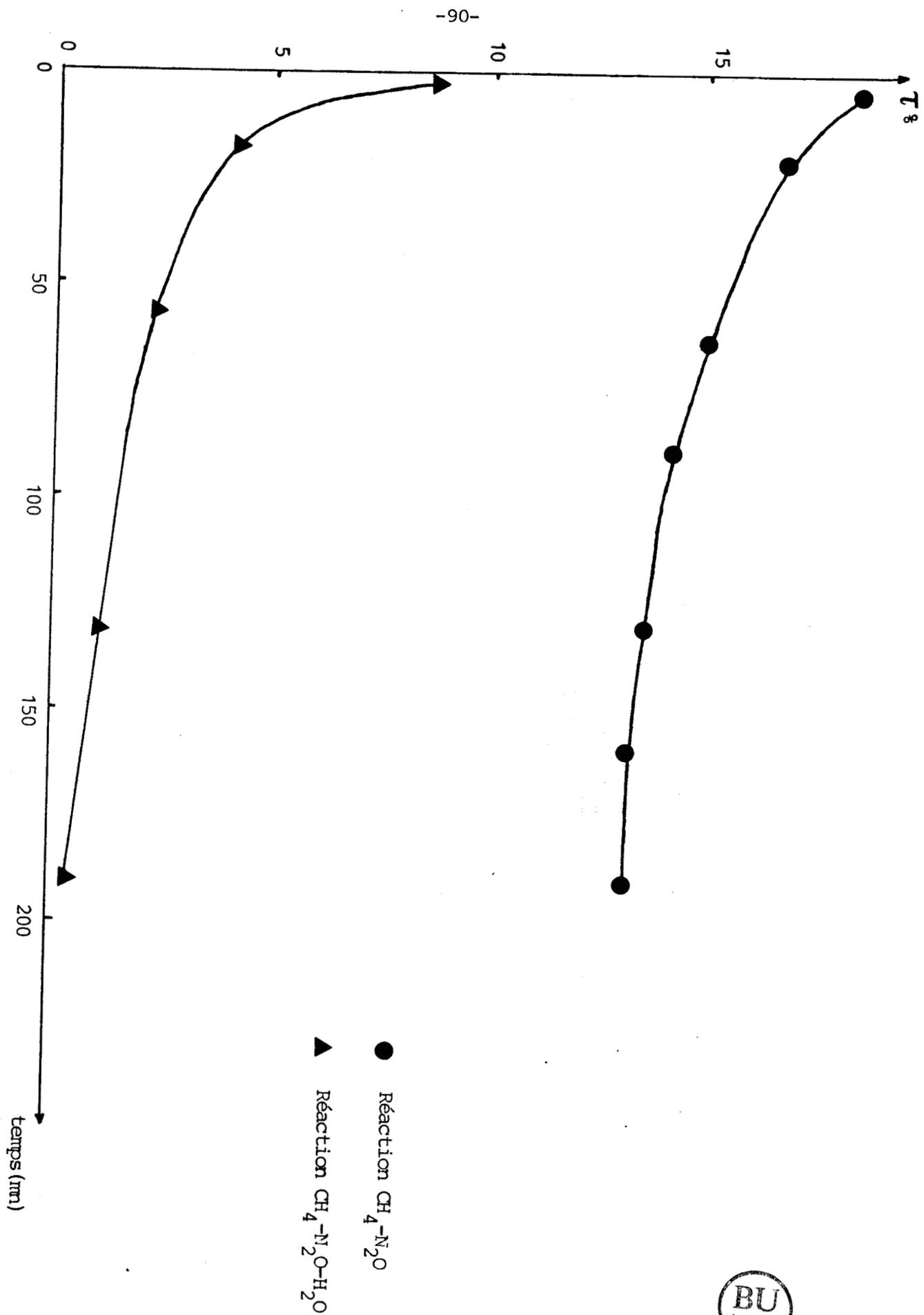


FIG : 1.5.

Evolution du taux de transformation du méthane en fonction du temps de réaction à 590°C; Echantillon référence A.6

2.3 - Résultats de la catalyse.

Dans le tableau I.7 est reportée la sélectivité des produits à l'état stationnaire pour le catalyseur A6. On peut constater :

- que le système (ASM + PM) est peu sélectif en formol.

- Que le monoxyde de carbone constitue le produit majoritaire.

- Que la présence de vapeur d'eau entraîne une forte chute du taux de transformation soit ; 3,1 % au lieu de 16,1 % ; cependant la sélectivité en formol est nettement améliorée : soit ; 17 % au lieu de 6 %.

Par rapport aux résultats précédents avec uniquement la phase ASM on peut dire que la phase PM favorise l'oxydation totale du méthane en présence de protoxyde d'azote.

3 - PROPRIETES CATALYTIQUE DE LA PHASE (ASM + MoO₃) DEPOSEE SUR SILICE (domaine III)

Dans le tableau I.7, les résultats obtenus avec l'échantillon de la référence A15 montrent que quelque soit l'agent oxydant la sélectivité en formol est nulle.

Cependant on note que l'utilisation de l'oxygène augmente le taux de transformation du méthane et donne de faibles sélectivités en produits de couplage oxydant.

Les composés à base de (ASM+MoO₃) déposées sur silice présentent un comportement catalytique comparable à celui de MoO₃ massique. Cependant, il faut remarquer que par rapport à MoO₃ massique la bonne dispersion des cristallites de MoO₃ permet d'obtenir des taux de transformation plus élevés.

4 - PROPRIETES CATALYTIQUES DES ECHANTILLONS DE LA SERIE-B-A BASE DE (ASM + MoO₃).

Par rapport aux échantillons de la série A. à même teneur en poids de molybdène ; la perte en molybdène et en ASM tableau 4. est accentuée pour les solides de la série B.

TABLEAU I.7.

Référence	% Mo	Réaction	T°C	τ %	S _{CO} %	S _{CO₂} %	S _{CH₂O} %	S _{C₂} %	Rendement en CH ₂ O	
Domaine 2	A.6	6,0	CH ₄ /N ₂ O	590	16,1	72	12	6	12	0,97
	A.6	6,0	CH ₄ /N ₂ O/H ₂ O	590	3,1	68	12	17	3	0,53
Domaine 3	A.15	15,0	CH ₄ /N ₂ O/H ₂ O	580	3	49	46	-	4	-
	A.15	15,5	CH ₄ /O ₂	600	79	68	23	-	7	-
	A.15	15,5	CH ₄ /O ₂ /H ₂ O	600	83	73	16	-	6	-

TABLEAU I.8.

B.2	2,0	CH ₄ /N ₂ O	590	3,1	91,7	5	3	0,3	0,09
B.2.	2,0	CH ₄ /N ₂ O/H ₂ O	590	2,6	81	4	15	ε	0,39
B.5	4,7	CH ₄ /N ₂ O	590	7,2	95,6	4	0,4	ε	0,03
B.5.	4,7	CH ₄ /N ₂ O/H ₂ O	590	5	88	2	10	ε	0,50



Au sein de la série B on retrouve que la décroissance en molybdène et en ASM augmente avec la présence de vapeur d'eau et sur les solides à forte teneur en molybdène.

On peut observer dans le tableau I.8 que :

- la réaction est très sélective en monoxyde de carbone.
- la présence de vapeur d'eau entraîne à la fois la chute du taux de transformation du méthane et l'amélioration de la sélectivité en formol.

La comparaison entre les solides de même teneur en molybdène série A et série B montre que la présence des cristallites de MoO_3 conduit à une augmentation de la combustion totale du méthane et que leur départ en présence d'eau accroît la sélectivité en production de formol.

I.3 - CONCLUSION,

De manière générale, il apparaît que l'emploi de l'oxygène comme agent oxydant donne des taux de transformation nettement supérieurs à ceux obtenus avec le protoxyde d'azote.

On a montré que : - l'oxydation partielle du méthane en formol nécessite à la fois l'utilisation du protoxyde d'azote et la présence de la phase ASM.

- le rendement ainsi que la sélectivité en formol augmente avec le recouvrement de la surface de la silice par des entités ASM.

- Contrairement aux résultats donnés par LUNSFORD (1, 15) et SOMORJAI (2, 10) aucune trace de méthanol n'a été détectée. La comparaison entre le dispositif expérimental adopté par ces auteurs et le nôtre (voir annexe 4) montre que la forme de notre réacteur ainsi que sa position dans le four favorisent le temps de séjour des produits dans le volume post réactionnel, ce qui, très probablement conduit à l'oxydation du méthanol. On retrouve effectivement que le rendement en formol et méthanol obtenu par ces auteurs est du même ordre de grandeur que celui en formol observé dans notre cas.

- La présence des polymolybdates et du composé MoO_3 à la surface des catalyseurs conduit à l'oxydation totale ; on note également que la silice ainsi que MoO_3 massique présentent le même comportement catalytique.

- La présence de vapeur d'eau entraîne en général une diminution du taux de transformation mais améliore notablement la sélectivité en formol.

- Les phases PM et MoO_3 sont instables à la périphérie des unités d'ASM ou à la surface de la silice particulièrement en présence d'eau.

Dans le chapitre suivant une étude mécanistique réalisée par mesure de potentiel de surface de nos échantillons en présence des différents réactifs va permettre de mieux cerner les actions des phases et des sites actifs présents à la surface de la silice.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - L. MENDELOVICI et J.H. LUNSFORD
J. Catal., 94, 37 (1985).
- 2 - M.M. KHAN et G.A. SOMORJAI
J. Catal., 91, 263 (1985).
- 3 - S.S. SHEPELEV et K.G. IONE
Kinet. Katal. ; 25 (2), 347 (1984).
- 4 - T.J. YANG, J.H. LUNSFORD
J. Catal., 63, 505 (1980).
- 5 - S.L. KALIAGUINE, B.N. SHELIMOV et V.B. KAZANSKY
J. Catal., 55, 384 (1979).
- 6 - M. IWAMOTO et J.H. LUNSFORD
J. Phys. Chem., 84, 3079 (1980).
- 7 - B.N. SHEMILOV, C. NACCACHE et M. CHE
J. Catal., 37, 279 (1975).
- 8 - M. AIKA et J.M. LUNSFORD
J. Phys. Chem. 81, 1393 (1977).
- 9 - M. IWAMATO, T. TAGA et S. KAGAN
Bull. Chem. Soc. Jpn, 1469 (1982).
- 10 - K.J. ZHEN, M.M. KHAN, C.H. MAK, K.S. LEWIS et G.A. SAMORJAI
J. Catal. 94, 501 (1985).
- 11 - T. ITO, Ji-X. WANG, C.H. LIN, J.H. LUNSFORD
J. Am. Chem. Soc., 106, 4117 (1984).
- 12 - M.P. RABETTE et D. OLIVIER
Proc., 1 st Int. Conférence on Molybdenum, 159 (1973).

- 13 - M.P. RABETTE et D. OLIVIER
Revue de Chimie Minérale, 7, 181 (1970).
- 14 - N.N. CHUMENCHENKO, T.M. YURIEVA, D.V. TARASOVA et G.I. ALESHINA
Réact. Kinet. Catal. Lett. ; 14 (1), 87 (1980).
- 15 - R.S. LIU, M. IWAMOTO et J.H. LUNSFORD
J. Chem. Soc., 78 (1982).
- 16 - H.F. LIU, R.S. LIU, K.Y. LIEW, R.E. JOHNSON et J.H. LUNSFORD
J. Am. Chem. Soc., 106 (15), 4117 (1984).
- 17 - M. GIOROANO, M. MEAZZA, A.A. CASTELLAN, J.C. BART et V. RAGAINI
J. Catal., 50, 342 (1977).
- 18 - O.I. GONCHAROVA, A.A. DAVYDOV, T.M. YUR'EVA et T.K. KHOKHIREVA
Kinet. Katal. 24 (3), 683 (1983).
- 19 - C.F. CULLIS et D.E. KEENE
J. Catal. 19, 378 (1970).

CHAPITRE II

PRINCIPES GENERAUX DE L'APPLICATION DE LA MESURE DU POTENTIEL DE SURFACE A LA DETERMINATION DU MECANISME DES REACTIONS D'OXYDATION CATALYTIQUE DES HYDROCARBURES

--0000000--

	Page
II.1- ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE DU CATALYSEUR-OXYGENE.....	99
A- ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	99
B- DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES OXYGENE ADSORBEES,	99
C- ETUDE DES CINETIQUES D'ADSORPTION DES ESPECES OXYGENE....	101
a- Mode opératoire.....	101
b- Exploitation des résultats cinétiques.....	101
II.2- ETUDE DE L'INTERACTION SURFACE-PROTOXYDE D'AZOTE.....	103
A- ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	103
B- ETUDE EN FONCTION DE LA PRESSION DE PROTOXYDE D'AZOTE....	103
a- Equilibres.....	103
b- Etat stationnaire.....	104
II.3- MECANISME D'OXYDO-REDUCTION SOUS MELANGE CATALYTIQUE.....	104
A- MECANISME CLASSIQUE DE L'ETAT STATIONNAIRE DES SITES OXYDES,	104
B- MECANISME D'OXYDO-REDUCTION AVEC BARRIERE DE POTENTIEL...	105

La mesure du potentiel de surface donne directement les variations de la charge de la surface d'un catalyseur soumis à différents traitements (Cf annexe 2). Le but de ce chapitre est de donner le principe de l'exploitation des mesures du potentiel obtenues dans certaines conditions expérimentales (température, pression partielle des gaz) et de dégager les informations utiles pour la compréhension du mécanisme catalytique.

II.1- ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE DU CATALYSEUR-OXYGENE.

Les réactions d'oxydation catalytique des hydrocarbures par l'oxygène font intervenir des espèces adsorbées négativement O_2^- , O^- et O^{2-} (1, 2, 3). L'adsorption de ces espèces se traduit par une variation importante du potentiel de surface qui devient plus négatif. Ces espèces existent à la surface des oxydes dans des domaines de températures de plus en plus élevées au fur et à mesure que la charge par atome d'oxygène croît (2, 4, 5).

A - ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.



Pendant la mesure le solide à étudier est placé sous flux d'oxygène pur ou en mélange avec l'argon, la température est augmentée par paliers de l'ambiante jusqu'à 500° C et la réversibilité des phénomènes observés est vérifiée en faisant décroître la température.

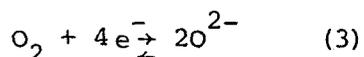
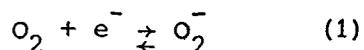
La charge des espèces oxygène croît dans l'ordre O_2^- , O^- et O^{2-} . On verra par la suite que le domaine d'existence de chaque espèce se traduit par un palier dans la courbe des variations du potentiel en fonction de la température. Entre chaque palier un saut de potentiel apparaît sur la courbe.

B - DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES OXYGENE ADSORBÉES

Chaque palier obtenu sur la courbe du potentiel à l'équilibre en fonction de la température, indique la prédominance d'une espèce oxygène, l'étude en fonction de la pression partielle d'oxygène à température constante permet d'identifier l'espèce.

L'échantillon est placé sous flux oxygène-argon à la température désirée. Les variations du potentiel de surface sont mesurées en fonction de pressions partielles d'oxygène croissantes puis décroissantes, ceci afin de suivre la réversibilité des mesures et de vérifier que la surface est bien en équilibre avec la phase gaz.

La chimisorption ionique de l'oxygène est caractérisée par les équations suivantes :



L'application de la loi d'action de masse à l'équilibre (1) donne :

$$\frac{[O_2^-]}{P_{O_2}} = K' \cdot \exp \left(- \frac{eV}{kT} \right) \quad (1)$$

où V est le potentiel de surface et k la constante de Boltzmann.

A partir de cette dernière équation on déduit V :

$$V = \frac{kT}{e} \ln [O_2^-] + \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante} \quad (2)$$

Selon le modèle d'adsorption proposé (voir annexe 2) on aura les deux relations suivantes :

$$V = a [O_2^-] \text{ d'où } V = - \frac{kT}{e} \ln V + \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

$$V = b [O_2^-]^2 \text{ d'où } V = \frac{kT}{2e} \ln V + \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante.}$$

Pour des valeurs de V qui ne sont pas proches de zéro, les variations de $\ln V$ seront négligeables devant V.

Le même raisonnement appliqué aux équations (2) et (3) nous conduit à l'équation générale suivante :

$$V = \frac{kT}{ne} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

n = nombre d'électrons échangés par molécule oxygène.

On peut donc à partir des variations du potentiel de surface en fonction de la pression partielle de l'oxygène pour une température donnée, déterminer la valeur de n donc la nature de l'espèce oxygène adsorbée :

n = 1 correspond à O_2^-

n = 2 correspond à O^-

n = 4 correspond à O^{2-}

C - ETUDE DES CINÉTIQUES D'ADSORPTION DES ESPÈCES OXYGÈNE.

a) - Mode opératoire.

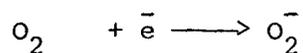
Avant chaque étude cinétique le solide doit subir un traitement afin de désorber les espèces oxygène de la surface, le traitement sous argon ($P_{O_2} = 5.10^{-6}$ atm) à 500° C permet de désorber une partie de l'oxygène chimisorbé sans réduire le réseau de l'oxyde.

Les variations du potentiel de surface obtenues au cours de l'adsorption à température constante de l'oxygène sont enregistrés en fonction du temps.

b) - Exploitation des résultats cinétiques.

Comme dans le cas de toute étude cinétique, le but est de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au réactif et d'établir un mécanisme d'adsorption rendant compte des lois observées.

Dans le cas de la réaction :



La vitesse de la formation de l'espèce O_2^- s'écrit :

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = K' \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

suivant la relation liant V à $[O_2^-]$, deux équations sont possibles :

$$v = a \left[O_2^- \right] + v_0, \quad \frac{dv}{dT} = a K' \cdot P_{O_2} \cdot \exp \left(- \frac{eV}{kT} \right)$$

$$v = b \left[O_2^- \right]^2 + v_0, \quad \frac{dv}{dT} = 2 \cdot b^{1/2} \cdot K \cdot P_{O_2} (v - v_0)^{1/2} \exp \left(- \frac{eV}{kT} \right)$$

En négligeant les variations $(v - v_0)^{1/2}$ devant celles de l'exponentielle on aura la même équation de type Elovich :

$$\frac{dv}{dT} = A \cdot K' \cdot P_{O_2} \cdot \exp \left(- \frac{eV}{kT} \right)$$

qui après intégration donne :

$$v = \frac{kT}{e} \ln (t + t_0) - \frac{kT}{e} \ln t_0$$

avec :

$$t_0 = \frac{k \cdot T \cdot A}{e \cdot K' \cdot P_{O_2}}$$

D'une façon générale l'équation cinétique d'adsorption d'une espèce oxygène chargée s'écrit :

$$\frac{dv}{dT} = A \cdot K' \cdot P_{O_2}^\alpha \cdot \exp \left(- \beta \frac{eV}{kT} \right)$$

. α est l'ordre de la réaction d'adsorption par rapport à l'oxygène.

. β est le nombre d'électrons mis en jeu dans le mécanisme d'adsorption.

- Si p est la pente de la droite $v = f(\ln(t + t_0))$ le rapport $\frac{kT}{ep}$ vaut β .

- L'ordre α est déterminé par l'une des deux façons suivantes :

- soit la pression de l'oxygène est augmentée successivement quatre fois ou plus pendant l'adsorption, ce qui permet de tracer la droite

$$\ln \left(\frac{dv}{dt} \right) + \beta \frac{eV}{kT} = f(\ln P_{O_2}) \text{ dont la pente vaut } \alpha.$$

- soit on réalise une adsorption de l'oxygène pour chaque pression partielle choisie pour l'étude. On trace alors les valeurs de $\ln(t + t_0)$ mesurées pour une même valeur particulière du potentiel en fonction de $\ln P_{O_2}$.

II.2- ETUDE DE L'INTERACTION SURFACE - N₂O.

L'étude par mesure du potentiel de surface des équilibres et des cinétiques d'adsorption du protoxyde d'azote n'a jamais été réalisée. Le problème est beaucoup plus complexe que dans le cas de l'oxygène. En effet l'adsorption du protoxyde d'azote sur la surface peut produire des espèces O⁻ et de l'azote gazeux comme il a été montré sur de nombreux oxydes par R.P.E. (6, 7). Les espèces O⁻ peuvent se combiner et donner des espèces O₂⁻ puis de l'oxygène gazeux, le phénomène d'adsorption n'est donc pas un équilibre comme dans le cas de l'oxygène, mais un état stationnaire de la surface. Les interprétations des mesures ne peuvent donc être basées que sur les cinétiques.

A - ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

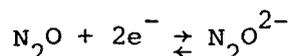
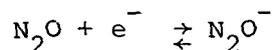
La procédure est la même que celle utilisée dans le cas de l'oxygène. Le protoxyde d'azote peut produire des espèces N₂O⁻, N₂O²⁻, O₂⁻, O⁻ ou O²⁻. Chaque espèce aura un domaine d'existence caractérisé par un palier sur la courbe donnant les variations du potentiel en fonction de la température. Entre chaque palier on observera un saut de potentiel indiquant le changement de type d'interaction de la surface avec la phase gazeuse.

B - ETUDE EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE N₂O.

Deux cas peuvent se produire: équilibre ou état stationnaire.

a) - Equilibres :

Les seuls équilibres pouvant se produire sont



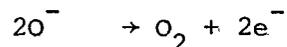
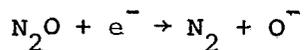
L'application de la loi d'action de masse à ces deux équilibres conduit aux lois de variations de V avec la pression de N₂O suivants :

$$V = \frac{kT}{e} \ln P_{N_2O} + \text{constante "pour } N_2O^- \text{"}$$

$$V = \frac{kT}{2e} \ln P_{N_2O} + \text{constante "pour } N_2O^{2-} \text{"}$$

b) - Etat stationnaire.

Si l'adsorption de N_2O est accompagnée de la rupture de la liaison N-O, les espèces oxygène formées pourront se combiner selon par exemple :



Dans ce cas la loi de variation du potentiel avec P_{N_2O} sera complexe. Cependant l'étude du début de la cinétique d'adsorption de N_2O avant que la combinaison ne se produise à vitesse appréciable, pourra être exploitée comme dans le cas de l'oxygène et renseignera sur le nombre d'électrons mis en jeu.

II.3- MECANISME D'OXYDO-REDUCTION SOUS MELANGE CATALYTIQUE.

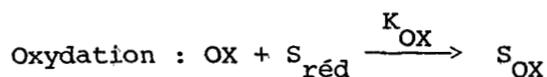
Les mesures de potentiel de surface peuvent être effectuées dans toutes les conditions de température et de pression et notamment dans les conditions catalytiques. Il faut cependant apporter une restriction, l'isolement électrique devant toujours être assuré, la pression partielle de produits fortement polaires tels que l'eau doit rester faible.

Lors d'une réaction d'oxydation catalytique, l'agent oxydant produit à la surface des espèces oxygène chargées négativement, l'hydrocarbure réagit avec ces espèces pour donner des produits et restituer les électrons au solide. L'état stationnaire des sites oxydés est le mécanisme qui décrit classiquement le phénomène, il est appelé mécanisme de Mars et Van Krevelen [8] si l'espèce oxygène mise en jeu est l'oxygène réticulaire ou mécanisme de Langmuir-Hinshelwood si l'oxygène est chimisorbé.

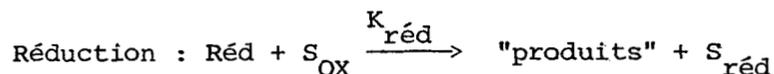
Les variations du potentiel de surface étant le reflet de la variation de la charge superficielle, nous allons montrer comment les mécanismes précédents peuvent être adaptés aux résultats des mesures :

A- Mécanisme classique de l'état stationnaire des sites oxydés.

Le mécanisme s'écrit :



(I)



La notation $\text{S}_{\text{réd}}$ et S_{OX} exprime le même site respectivement réduit et oxydé. Le mécanisme suppose que l'évolution et la désorption des produits sont très rapides et que donc la totalité des sites actifs se retrouve sous forme soit oxydée soit réduite.

(II)

$$[\text{S}_{\text{T}}] = [\text{S}_{\text{réd}}] + [\text{S}_{\text{OX}}]$$

A l'état stationnaire, la vitesse de réduction des sites est égale à la vitesse de réoxydation.

Nous pouvons donc écrire :

$$(III) \quad v = K_1 \cdot P_{\text{OX}} \cdot [\text{S}_{\text{réd}}] = K_2 \cdot P_{\text{réd}} \cdot [\text{S}_{\text{OX}}]$$

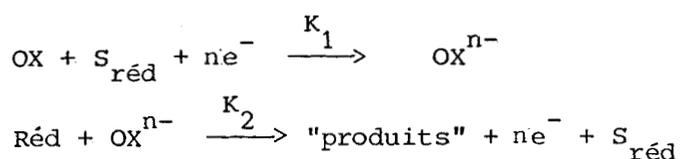
Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$(IV) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{[\text{S}_{\text{T}}]} \left(\frac{1}{K_1 \cdot P_{\text{OX}}} + \frac{1}{K_2 \cdot P_{\text{réd}}} \right)$$

B- Mécanisme d'oxydo-réduction avec barrière de potentiel.

Nous avons vu précédemment que la vitesse d'adsorption d'une espèce oxygène chargée négativement nécessite le transfert d'un électron du solide vers la surface. La cinétique d'oxydation des sites est donc plus complexe que celle utilisée dans le paragraphe précédent, puisque l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation fait intervenir la barrière de potentiel.

Le mécanisme s'écrit :



En régime stationnaire, les vitesses sont égales, on a donc :

$$(I) \quad K_{OX} \cdot P_{OX}^{\alpha} \cdot [S_{\text{réd}}] \cdot \exp\left(-\frac{\beta eV}{kT}\right) = K_{\text{réd}} P_{\text{réd}} \cdot [OX^{n-}]$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$(II) \quad V = \frac{kT}{\beta e} \ln \frac{P_{OX}^{\alpha}}{P_{\text{réd}}} + \frac{kT}{\beta e} \ln \frac{[S_{\text{réd}}] \cdot K_{OX}}{[OX^{n-}] \cdot K_{\text{réd}}}$$

Si on retire le cas limite où $[S_{\text{réd}}]$ ou $[OX^{n-}]$ sont proches de 0, on voit que les variations du deuxième terme de l'équation (II) sont négligeables devant celle de V , l'équation (II) peut s'écrire sous la forme générale :

$$V = \frac{kT}{\beta e} \ln \frac{P_{OX}^{\alpha}}{P_{\text{réd}}} + \text{constante}$$

La connaissance de la loi des variations de V avec les pressions partielles de l'oxydant et du réducteur permet de déterminer β et α et de déterminer quelle espèce oxygène adsorbée intervient dans le mécanisme catalytique.

CHAPITRE III

ETUDE MECANISTIQUE DE L'OXYDATION DU METHANE SUR LES CATALYSEURS Mo/SiO₂

--0000000--

	Page
III.1- ETUDE DE LA SILICE.....	111
A- INTERACTION SILICE-OXYGENE : NATURE DES ESPECES PRESENTES A LA SURFACE DE LA SILICE.....	111
1- Etude du potentiel stationnaire en fonction de la température.....	111
2- Nature des espèces oxygène.....	111
3- Cinétique d'adsorption des espèces oxygène.....	113
4- Conclusion.....	118
B- MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR L'OXYGENE SUR LA SILICE.....	119
1- Variations du potentiel avec la température.....	119
2- Cinétique de la réaction du méthane avec les espèces de surface.....	119
3- Mécanisme de l'oxydation du méthane.....	122
4- Conclusion.....	122
C- INTERACTION SILICE -PROTOXYDE D'AZOTE.....	124
1- Evolution du potentiel en fonction de la température	124
2- Variation du potentiel avec la pression du protoxyde d'azote.....	124
3- Cinétique d'adsorption du protoxyde d'azote.....	125
4- Conclusion.....	129
D- MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR LE PROTOXYDE D'AZOTE SUR LA SILICE.....	129

1-	Variations du potentiel avec la température.....	129
2-	Mécanisme de l'oxydation du méthane par le protoxyde d'azote.....	131
3-	Conclusion.....	132
E-	COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA CATALYSE.....	135
F-	CONCLUSION.....	135
III,2-	ETUDE DE L'OXYDE DE MOLYBDENE.....	137
A-	INTERACTION OXYDE DE MOLYBDENE-OXYGENE.....	137
1-	Evolution du potentiel de surface en fonction de la.. température.....	137
a-	Solide chauffé à 500°C sous argon pur.....	137
b-	Solide réduit sous hydrogène.....	137
2-	Equilibre avec l'oxygène.....	139
3-	Cinétique d'adsorption d'oxygène.....	140
4-	Conclusion.....	144
B-	MECANISME D'OXYDATION DU METHANE.....	145
C-	INTERACTION OXYDE DE MOLYBDENE-PROTOXYDE D'AZOTE.....	149
1-	Evolution du potentiel de surface avec le température. a- Solide chauffé à 500°C sous argon pur.....	149
b-	Solide réduit sous hydrogène.....	149
2-	Variation du potentiel de surface avec la pression partielle du protoxyde d'azote.....	152
3-	Cinétique d'adsorption du protoxyde d'azote.....	152
4-	Conclusion.....	155
D-	MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR LE PROTOXYDE D'AZOTE.....	155
1-	Variations du potentiel avec la température.....	155
2-	Mécanisme d'oxydation du méthane.....	158
E-	CONCLUSION.....	160
III,3-	ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE ASM DEPOSE SUR SILICE.....	162
A-	INTERACTION ASM/SiO ₂ -OXYGENE.....	162
1-	Evolution du potentiel de surface en fonction de la température.....	162
a-	Solide chauffé sous oxygène à 500°C.....	162
b-	Solide réduit sous hydrogène.....	162
2-	Equilibre avec l'oxygène.....	164
3-	Cinétique d'adsorption des espèces oxygène.....	166

4- Conclusion.....	171
B- MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR L'OXYGENE SUR ASM/SiO ₂	171
1- Variations du potentiel avec la température.....	171
2- Cinétique de la réaction du méthane avec les espèces oxygène de surface.....	172
3- Mécanisme de l'oxydation du méthane.....	175
4- Conclusion.....	176
C- ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'ADSORPTION D'OXYGENE ET CORRELATION AVEC LES RESULTATS DU POTENTIEL.....	178
D- INTERACTION ASM/SiO ₂ -PROTOXYDE D'AZOTE.....	180
1- Evolution du potentiel de surface en fonction de la température.....	180
a- Solide chauffé à 500°C sous argon pur.....	180
b- Solide réduit sous hydrogène.....	180
2- Variations du potentiel de surface avec la pression du protoxyde d'azote.....	182
3- Cinétique d'adsorption du protoxyde d'azote.....	182
4- Conclusion.....	185
E- MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR LE PROTOXYDE D'AZOTE.....	185
1- Variation du potentiel avec la température.....	185
2- Cinétique de la réaction du méthane avec les espèces oxygène de surface.....	187
3- Mécanisme de l'oxydation du méthane.....	189
4- Conclusion.....	191
F- ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU PROTOXYDE D'AZOTE ET CORRELATION AVEC LES RESULTATS DE POTENTIEL..	192
G- CORRELATION ACTIVITE-POTENTIEL ET LA TENEUR EN ACIDE SILICOMOLYBDIQUE DEPOSEE.....	192
H- DISCUSSION.....	195
K- CONCLUSION.....	196
BIBLIOGRAPHIE.....	197
CONCLUSION GENERALE.....	199

III.1- ETUDE DE LA SILICE.

La technique de mesure des potentiels de surface ne peut théoriquement pas s'appliquer aux matériaux isolants. Les essais effectués sur la silice ont montré qu'il était possible de mesurer le potentiel de surface et de suivre son évolution sans problème ceci peut s'expliquer par le fait que la silice utilisée possède une grande aire spécifique, elle doit donc posséder des défauts dont la présence est suffisante pour lui donner un caractère de semi-conducteur extrinsèque de type n.

A - INTERACTION SILICE OXYGENE : NATURE DES ESPECES OXYGENE PRESENTES A LA SURFACE DE LA SILICE.

1 - Etude du potentiel stationnaire en fonction de la température.

Les valeurs du potentiel de surface de la silice évoluent au cours du temps. Il a donc été nécessaire de trouver un traitement de standardisation préalable à toute mesure afin d'obtenir des résultats reproductibles. Ce traitement consiste en un chauffage à 550° C sous flux d'argon pur pendant 16 heures. Les valeurs du potentiel de différents dépôts sont reproductibles à 20 mV près.

La courbe V en fonction de la température obtenue sous flux argon-oxygène ($P_{O_2} = 0,05 \text{ atm}$) est reproduite sur la figure III.1.a, les variations obtenues pour des températures croissantes et décroissantes sont identiques, ce qui indique que la surface est en équilibre avec la phase gazeuse.

La courbe présente deux paliers : le premier correspondant à des températures comprises entre 120 et 200° C, le second pour des températures supérieures à 260° C.

2 - Nature des espèces oxygène.

Dans chaque domaine de température indiqué dans le paragraphe précédent, le potentiel varie réversiblement avec la pression d'oxygène, les lois de variations sont les suivantes :

$$120^\circ \text{ C} < T < 200^\circ \text{ C} \quad v = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2}$$

$$T > 260^\circ \text{ C} \quad v = \frac{kT}{2e} \ln P_{O_2}$$

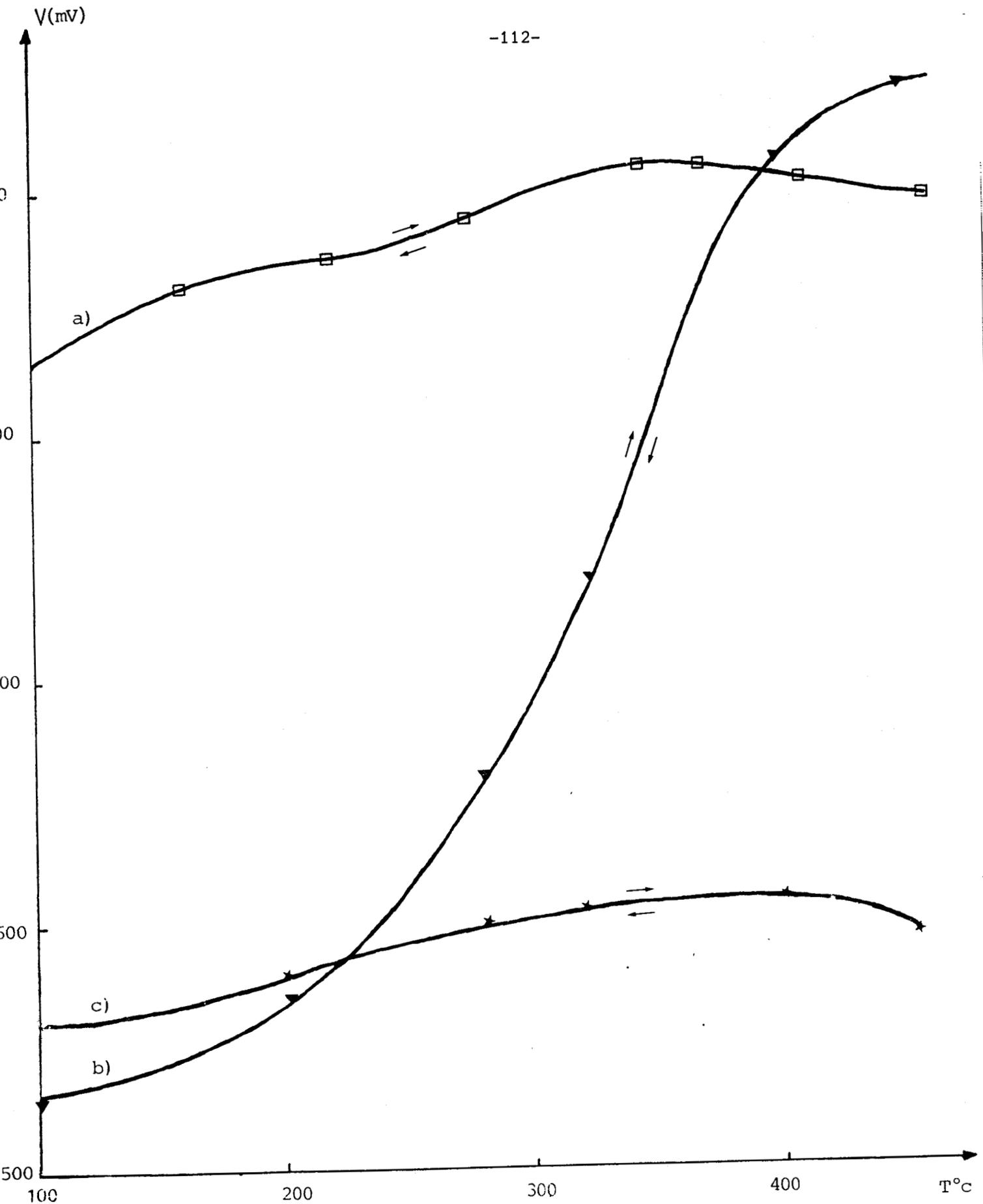
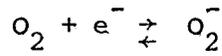


FIG -III-1.

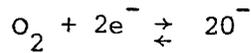
- PO₂ = 0,05atm
- ▼ PN₂O = 0,05atm
- ★ PAr = 0,05atm



Les valeurs de n égales à $\frac{kT}{ep}$, avec p pente des droites V en fonction de $\ln P_{O_2}$ sont données dans le tableau III.1., elles sont proches de 1 pour des températures comprises entre 120° C et 200° C, ce qui correspond à l'équilibre :



et 2 pour des températures supérieures à 300° C, ce qui correspond à l'équilibre suivant :



Il faut noter que pour des températures inférieures à 100° C, il est possible de suivre les variations du potentiel avec la pression d'oxygène, on trouve que la loi est la même que celle obtenue à des températures comprises entre 130° C et 200° C, mais les équilibres sont très longs à atteindre.

Tableau III.1.

Température °C	130	160	280	350	/	400	456
n	1,1	1,2	1,9	2	/	1,9	2,2
FIG N°		a II.2		b II.2	/		

3 - Cinétique d'adsorption des espèces oxygène.

Avant chaque étude cinétique la silice est préalablement chauffée sous flux d'argon à 500° C et refroidie sous flux d'argon jusqu'à la température désirée. Les lois cinétiques de variation du potentiel obtenues sont d'après le tableau III.2 et III.3 :

α - intervalle 100° C < T < 200° C

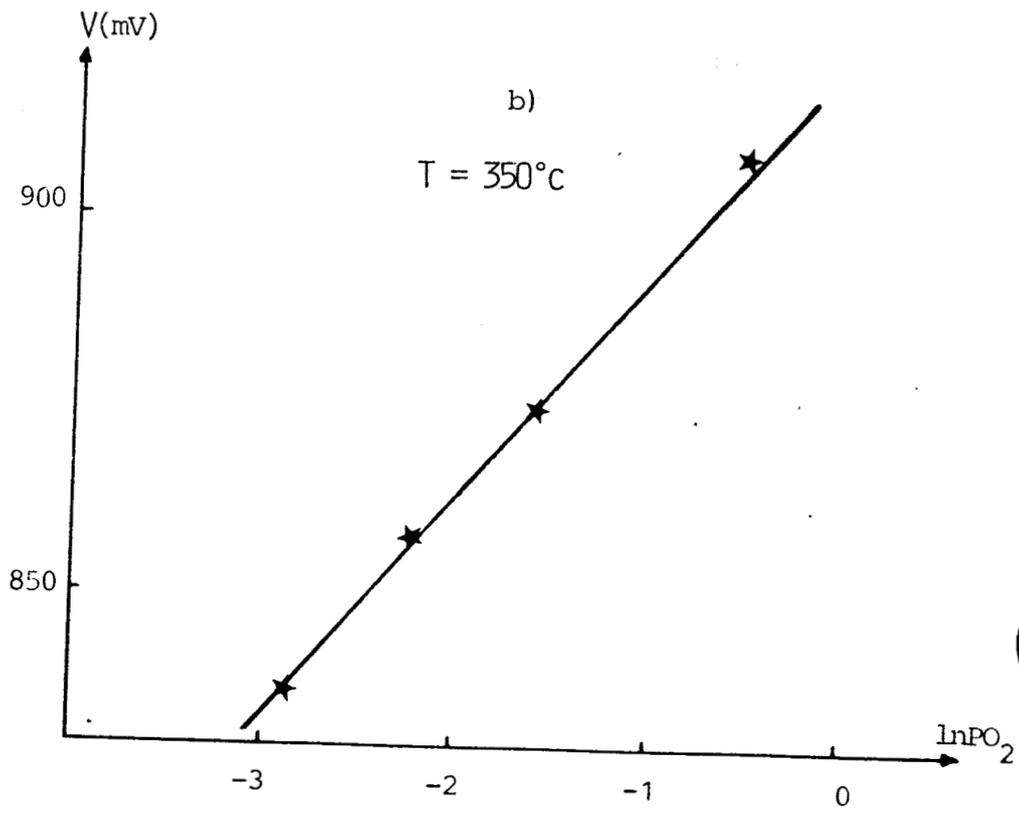
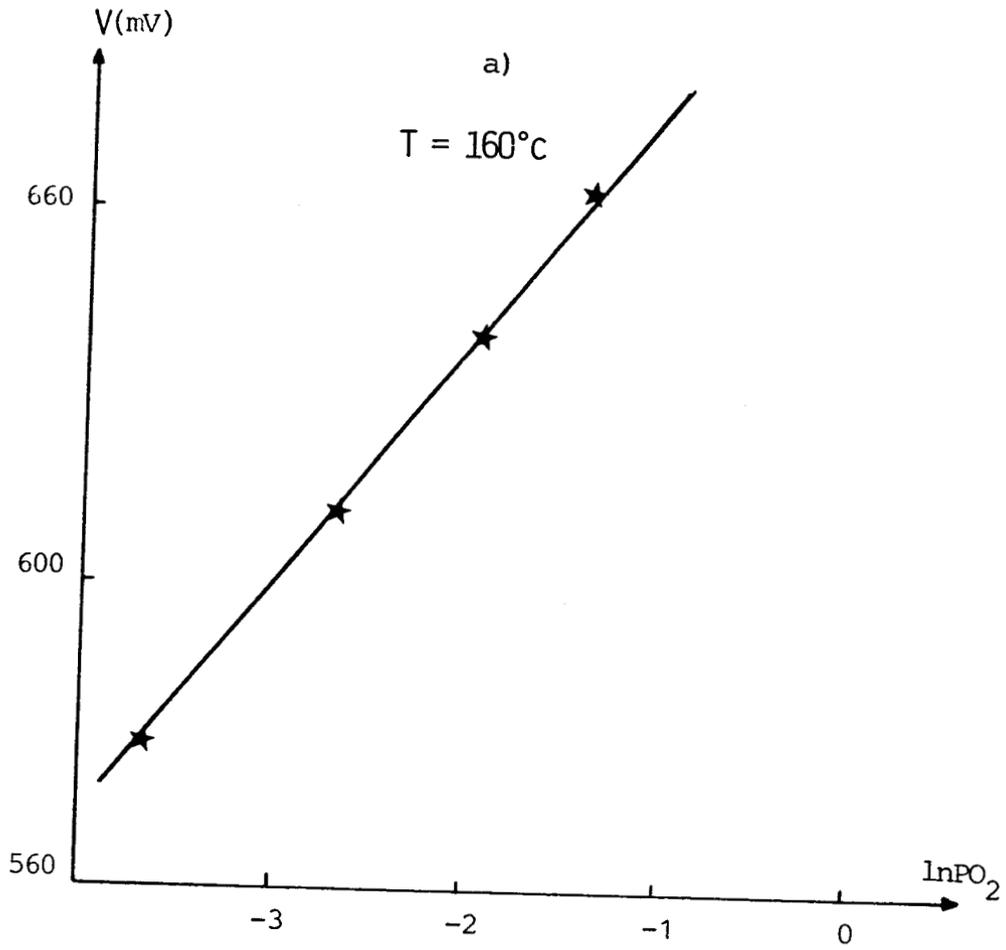


FIG -III-2.

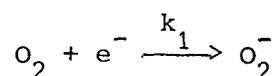
La loi cinétique expérimentale trouvée est :

$$\frac{dV}{dt} = K \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

soit sous forme intégrée ; $V = \frac{kT}{e} \ln(t+t_0) + \text{constante}$

L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène est égal à 1 (voir tableau III.3).

Dans ce domaine de température on a vu que l'espèce O_2^- est en équilibre avec l'oxygène gazeux. Sa réaction de formation s'écrit :



ce qui donne ;

$$\frac{dV}{dt} = A \cdot \frac{d[O_2^-]}{dt} = A \cdot k_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

loi trouvée expérimentalement avec ; $K = A \cdot k_1$.

β - Températures comprises entre 260° C et 400° C.

La loi cinétique de variation du potentiel est la même que celle obtenue à basse température :

$$\frac{dV}{dt} = K' \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

ce qui correspond à la formation des espèces O_2^- . L'étude des équilibres montre cependant que dans ce domaine de température l'espèce O^- se forme et elle est en équilibre avec l'oxygène gazeux.

Le mécanisme probable s'écrit :



L'application de l'état stationnaire à l'espèce O_2^- nous permet d'écrire :

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = k_2[O_2^-] \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - k_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \approx 0$$

$$\text{d'où } [O_2^-] = \frac{k_1}{k_2} \cdot P_{O_2}$$

La loi cinétique résultant de ce mécanisme est :

$$\frac{dV}{dt} = A' \cdot k_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

loi trouvée expérimentalement ; avec, $K' = A' \cdot k_1$

γ - Température supérieures à 400° C.

Dans ce domaine la loi cinétique trouvée par l'expérience devient :

$$\frac{dV}{dt} = K'' \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

Dans ce domaine l'espèce en équilibre avec l'oxygène gazeux est toujours O_2^- .

Le mécanisme proposé est le suivant :



De ces deux équations et avec l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre (1) on déduit donc :

$$\frac{dV}{dt} = A' \cdot k_2 \cdot K_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-2\frac{eV}{kT}\right)$$

on retrouve la loi cinétique expérimentale, avec : $K'' = A' \cdot K_1 \cdot k_2$.

FIG -III-3.

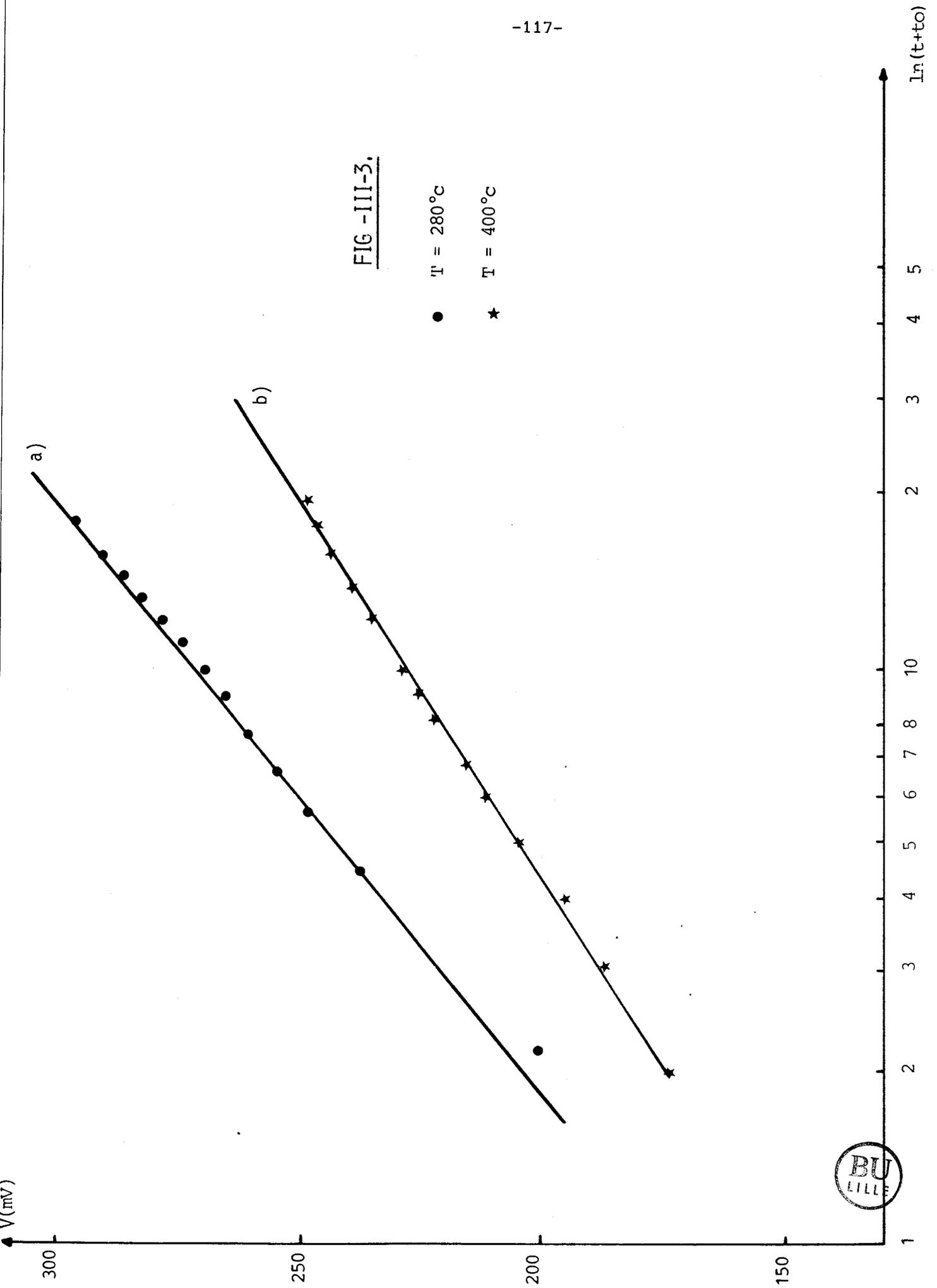


Tableau III.2

Température ° C	130	160	280	350	400
β	0,9	1,1	0,9	1,0	1,8
FIG N°			III.3 a)		III.3 b)

Tableau III.3

Température °C	160	200	400
α	1,2	1,1	0,9

4. CONCLUSION.

L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.4

Tableau III.4

Zone de température °C	Loi cinétique d'adsorption d'oxygène	Equilibre avec l'oxygène
$100^{\circ} \text{ C} < T < 200^{\circ} \text{ C}$	$\frac{dV}{dt} = K \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	$\text{O}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^-$
$260^{\circ} \text{ C} < T < 400^{\circ} \text{ C}$	$\frac{dV}{dt} = K' \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	$\text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{O}^-$
$T = 400^{\circ} \text{ C}$	$\frac{dV}{dt} = K'' \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$	$\text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{O}^-$



B - MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR L'OXYGENE SUR LA SILICE.

1 - Variations du potentiel avec la température.

Nous avons reproduit sur la figure III.4. l'évolution du potentiel de la silice sous mélange méthane ($P_{\text{CH}_4} = 0,1 \text{ atm}$), oxygène ($P_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ atm}$), le rapport $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2}$ égal à 4 est le même que celui utilisé dans le test catalytique.

Nous constatons que de 150° C à 250° C, le potentiel sous mélange est le même que sous oxygène seul, le méthane ne réagit donc pas avec les espèces O_2^- . La réduction n'apparaît qu'à température supérieure à 230° C domaine d'existence des espèces O^- , elle augmente avec la température. Le niveau sous mélange est toujours supérieur au potentiel sous argon.

Les variations obtenues pour des températures croissantes et décroissantes sont proches l'une de l'autre, ce qui indique que dans tout le domaine de température, l'état stationnaire de la surface est atteint.

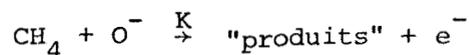
2 - Cinétique de la réaction du méthane avec les espèces oxygène de surface.

L'introduction à 500° C du méthane sur une surface couverte d'espèces O^- produit une variation de potentiel positive suivant une loi de Langmuir :

$$\ln(V - V_0) = -Kt + \text{constante (figure III.5).}$$

avec $V_0 = -560 \text{ mV}$.

Cette cinétique peut s'interpréter par la réaction du méthane avec les espèces O^- présentes à la surface selon :



La vitesse de cette réaction est :

$$v = - \frac{d[\text{O}^-]}{dt} = -A \cdot \frac{dV}{dt} = K \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot [\text{O}^-]$$

Où V est proportionnel à O^- . Si V_0 est la valeur du potentiel pour un recou-

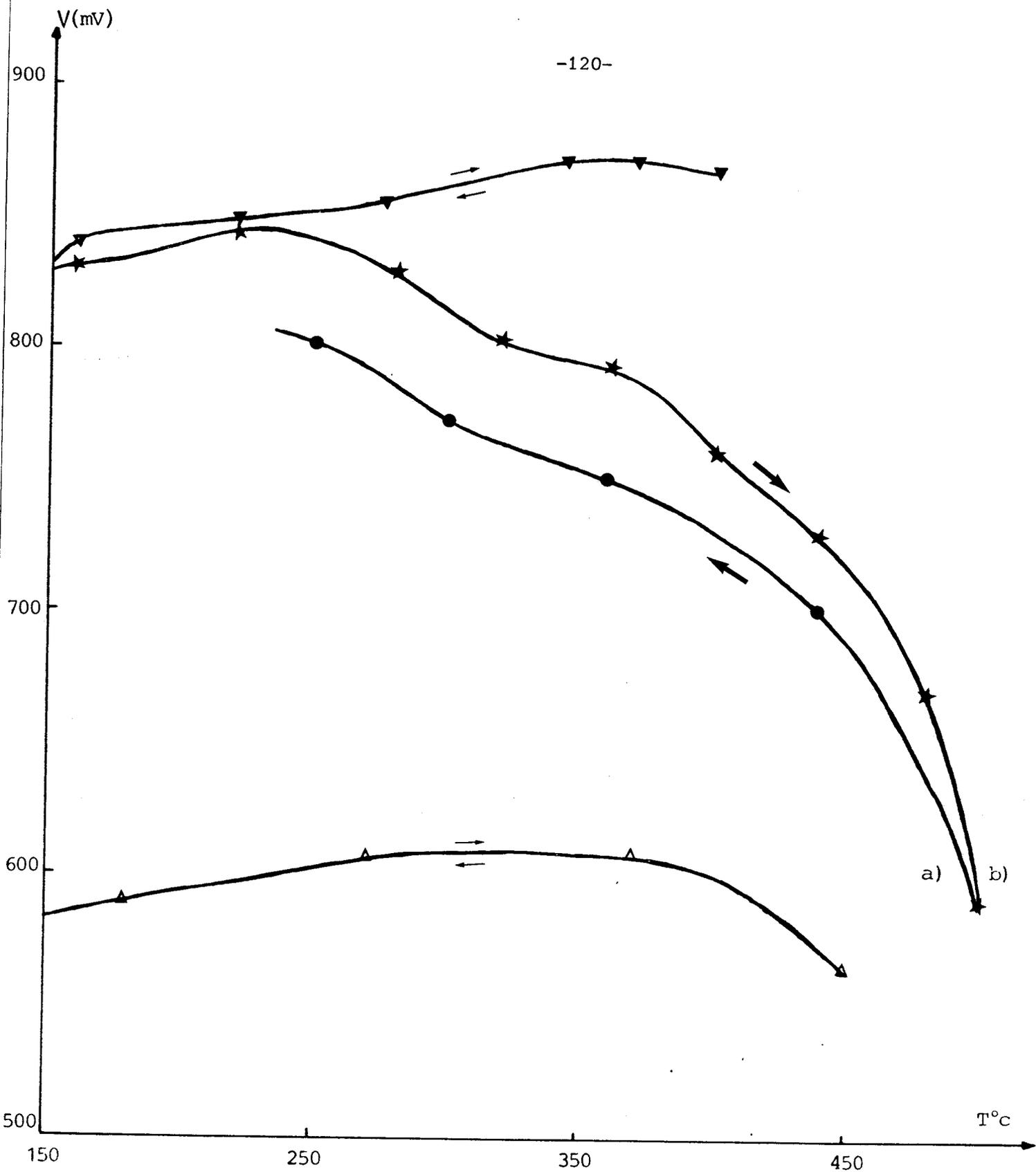


FIG -III-4.



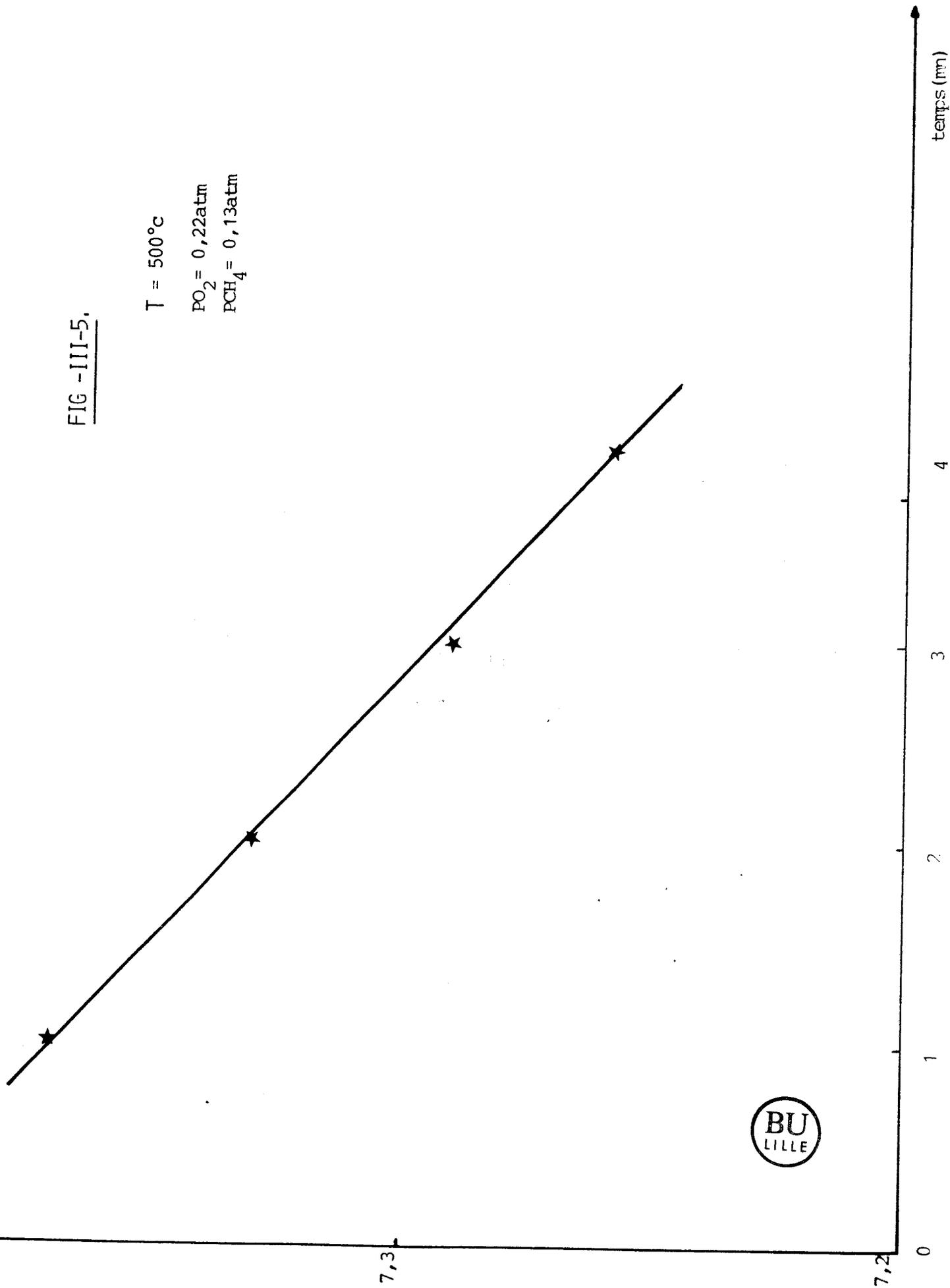
- ▼ $PO_2 = 0,05 \text{atm}$
- ▲ $PAR = 1 \text{atm}$
- ★ $PO_2/PCH_4 = 4$ (température croissante) $PO_2 = 0,4 \text{atm}; PCH_4 = 0,1 \text{at}$
- $PO_2/PCH_4 = 4$ (température décroissante)

FIG -III-5.

T = 500°C

PO₂ = 0,22atm

PCH₄ = 0,13atm



vement nul en O^- , on a :

$$A(V - V_0) = [O^-]$$

en reportant la valeur de $[O^-]$ dans l'équation cinétique on obtient :

$$-\frac{dV}{dt} = K.P_{CH_4} \cdot (V - V_0)$$

qui par intégration donne la loi trouvée expérimentalement, soit :

$$\ln(V - V_0) = -K.P_{CH_4} \cdot t + \text{constante}$$

La valeur de V_0 ajustée pour que les points représentatifs de $\ln(V - V_0)$ en fonction du temps alignés est égale à -560 mV. Cette valeur correspond à celle obtenue sous hydrogène seul -560 mV.

Le potentiel stationnaire sous mélange réactionnel (600 mV à 500° C) correspond à une surface très oxydée.

3 - Mécanisme de l'oxydation du méthane.

La valeur du potentiel stationnaire à température constante 500° C dépend des pressions partielles d'oxygène et de méthane, les variations sont réversibles.

La figure III.6 montre les variations de V en fonction de $\ln PO_2$ à 500° C et pour P_{CH_4} égale à 0,1 atm, la pente de la droite obtenue est égale à $\frac{kT}{2e}$ soit :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln P_{O_2} + \text{constante.}$$

Ces résultats montrent que l'oxydation du méthane par l'oxygène sur la silice procède par l'intermédiaire des espèces O^- .

4 - Conclusion..

L'oxydation du méthane par l'oxygène sur la silice ne produit que des oxydes de carbone et de l'eau. L'oxydation procède par l'intermédiaire des espèces O^- créées par l'adsorption de l'oxygène sur les sites de la silice et l'attaque de ces espèces par la molécule de méthane. La silice peut donc être

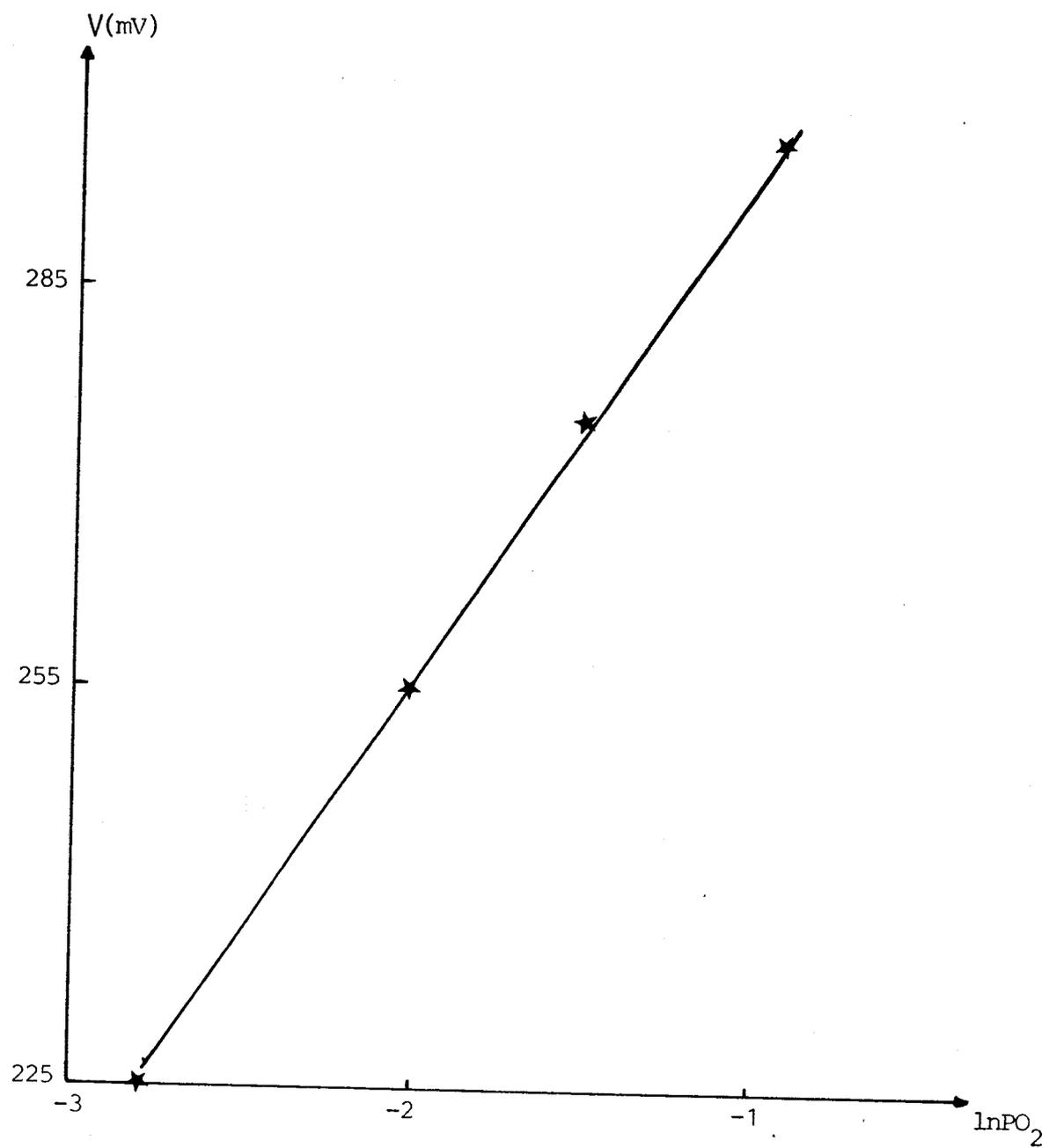


FIG -III-6.

$P_{CH_4} = 0,1 \text{ atm}$

$T = 500^\circ \text{C}$



considérée dans la classification de BIELANSKI et HABER (3) comme un catalyseur de l'oxydation totale.

C - INTERACTION SILICE-PROTOXYDE D'AZOTE.

1 - Evolution du potentiel en fonction de la température.

Les variations du potentiel de surface de la silice en fonction de la température sont représentées sur la figure(III.1.b). Nous avons également reproduit sur cette figure les variations obtenues sous argon et sous argon-oxygène ($P_{O_2} = 0,05 \text{ atm}$).

A température inférieure à 220° C, le potentiel sous protoxyde d'azote est plus faible que sous argon.

Dans la région comprise entre 220 et 380° C, le potentiel croît pour atteindre la valeur mesurée sous oxygène.

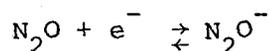
A température supérieure à 400° C, la valeur sous protoxyde d'azote est légèrement supérieure à la valeur obtenue sous oxygène (elle reste constante jusqu'à 600° C).

2 - Variation du potentiel avec la pression du protoxyde d'azote.

Les expériences effectuées à température constante et pression de N_2O variable montrent l'existence de trois domaines de températures :

1er domaine. Température comprise entre 100° C et 220° C.

L'introduction de protoxyde d'azote conduit tout d'abord à la diminution du potentiel de surface très probablement à cause de la désorption des espèces O_2^- présentes à la surface sous argon. Les variations du potentiel avec la pression partielle de N_2O indiquent la présence de l'équilibre suivant :



2er domaine. Température comprise entre 220°c et 590°c.

Dans ce domaine la valeur du potentiel est indépendante de la pression de N_2O . Cependant si le flux de N_2O est coupé, le potentiel rejoint la valeur sous argon seul. Le potentiel dépend du débit total argon-protoxyde d'azote utilisé pour une même pression partielle de N_2O , il est plus élevé lorsque le débit total est plus faible, Ceci montre que différents phénomènes adsorption - désorp-

tion d'espèces chargées négativement se produisent à la surface.

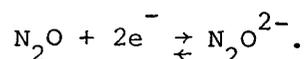
3^e domaine. Température supérieure à 590° C.

Le potentiel varie réversiblement avec la pression partielle de N₂O. Les résultats obtenus à 590° C (figure III.7) nous donnent une pente égale à $\frac{kT}{2e}$.

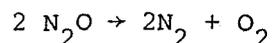
Les variations suivent la loi :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln P_{N_2O} + \text{constante.}$$

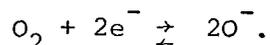
Dans l'hypothèse d'un équilibre entre le protoxyde d'azote gazeux et des espèces adsorbées négatives, cette loi conduirait à l'équilibre :



Cet équilibre est peu probable, le transfert électronique devant s'accompagner de la coupure de la molécule N₂O. L'analyse de la phase gazeuse montre que le protoxyde d'azote est décomposé en partie en azote et oxygène. On est dans le domaine de la décomposition thermique du protoxyde d'azote. La loi de variation de potentiel obtenue peut s'interpréter par :



l'oxygène produit est en équilibre avec la surface selon :



Les variations de potentiel avec la pression d'oxygène suivent ;

$$V = \frac{kT}{2e} \ln P_{N_2O} + \text{constante}$$

3 - Cinétique d'adsorption du protoxyde d'azote.

Les cinétiques de variation du potentiel lors de l'introduction du protoxyde d'azote à température constante ont été enregistrées.

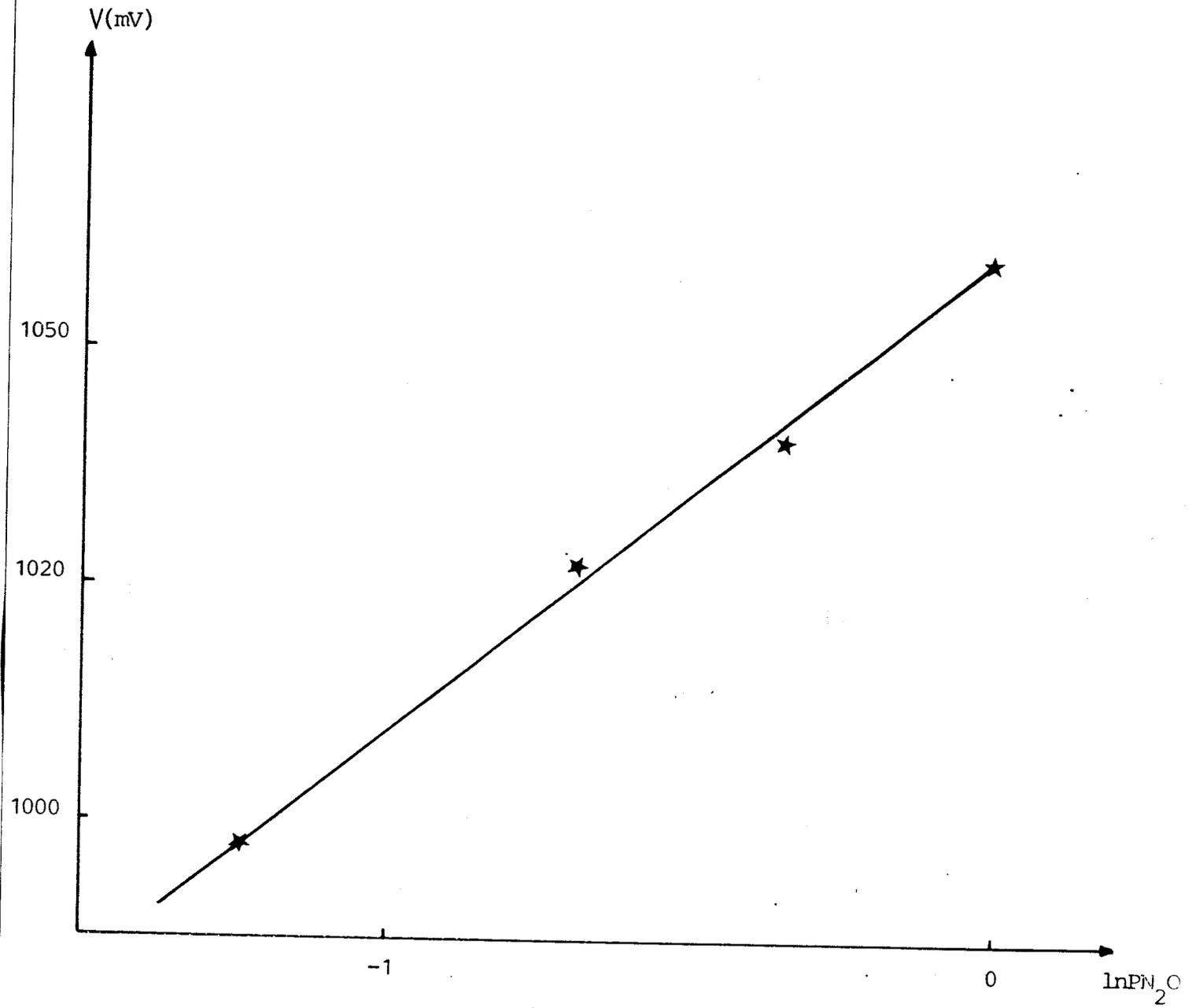


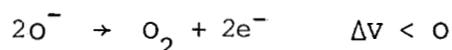
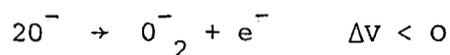
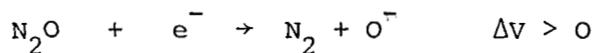
FIG -III-7.

$T = 590^\circ\text{C}$



-A température inférieure à 220° C, l'introduction de N₂O sur une surface chargée par les espèces O₂⁻ conduit à la réduction de la surface.; dans ces conditions la cinétique est complexe puisqu'on a à la fois désorption des espèces O₂⁻ et adsorption des espèces N₂O⁻ qui possèdent un moment dipolaire inférieur à celui des espèces O₂⁻.

-A température comprise entre 220° C et 400° C, les cinétiques ne sont pas simples, elles ne peuvent être interprétées ni par les lois d'ELOVICH ni de LANGMUIR. L'adsorption de N₂O s'accompagne de la création d'espèces oxygène O⁻, ces espèces pouvant se combiner plus ou moins selon la température considérée pour donner O₂⁻ ou de l'oxygène gazeux. Les cinétiques observées sont donc la somme de variations de signe opposé telles que :



-A température supérieure à 400° C, la cinétique suit la loi d'ELOVICH :

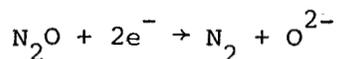
$$v = \frac{kT}{2e} \ln(t+t_0) + \text{constante} \quad (\text{figure III.8}).$$

L'ordre de la réaction par rapport à N₂O est égal à 1.

Sous forme différentielle, les variations sont donc :

$$\frac{dv}{dt} = K \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

Cette équation peut être interprétée par la réaction :



La présence de O²⁻ non décelée dans les équilibres silice-oxygène, pouvant expliquer le fait que le potentiel sous protoxyde d'azote est plus élevé que celui observé sous oxygène à température supérieure à 400° C (voir figure III.1).

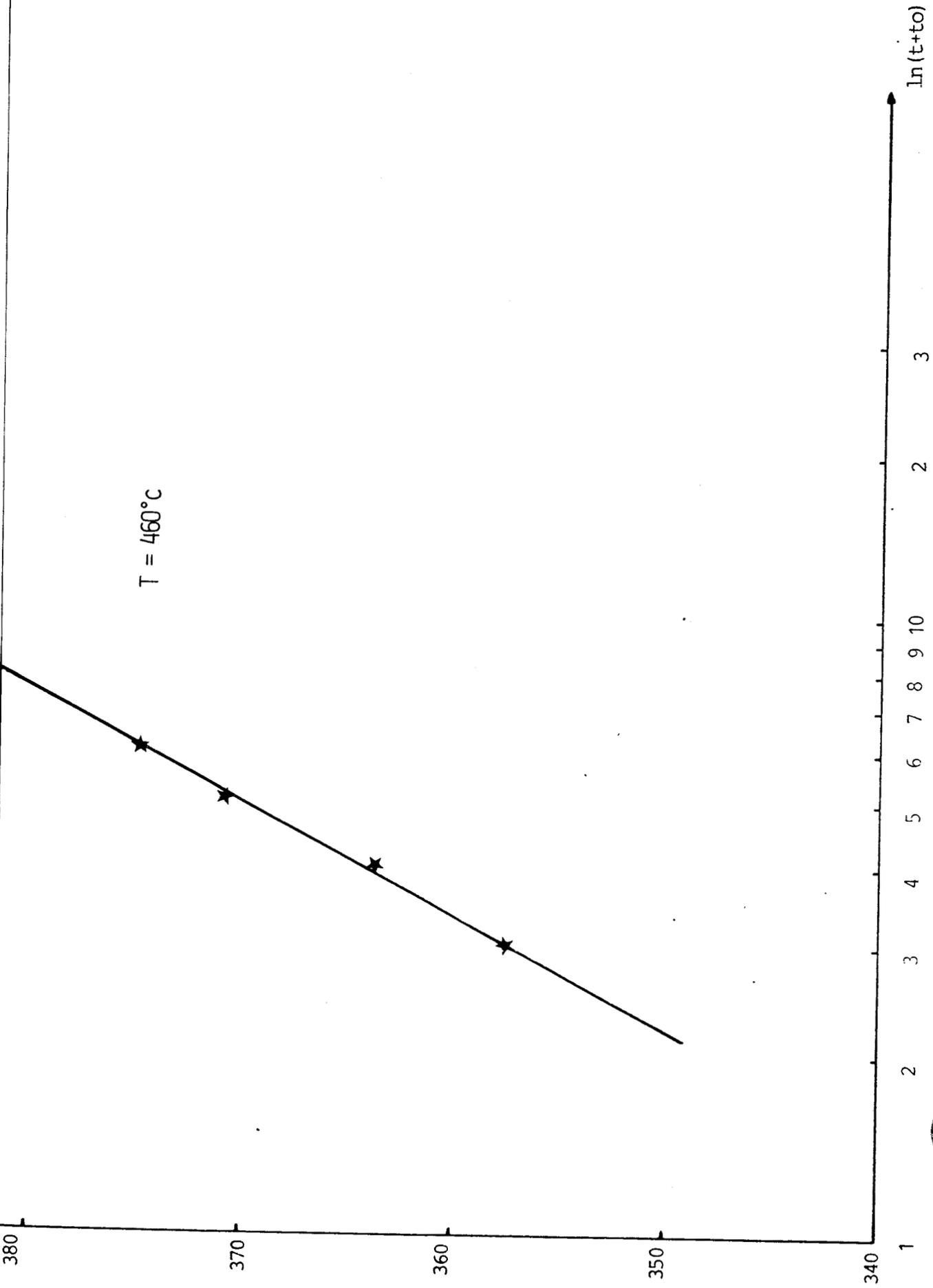


FIG - III-8.

4 - Conclusion.

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus sous protoxyde d'azote et oxygène nous permettent de déterminer les espèces oxygène produites sur la silice par adsorption de protoxyde d'azote. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.5. suivant :

Tableau III.5

zone de température	Loi cinétique d'adsorption de N ₂ O	Nature des espèces adsorbées
100° < T < 220°	—	N ₂ O ⁻
220° < T < 380°	—	O ⁻
T > 420°	$\frac{dV}{dt} = K \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$	O ²⁻

D - MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR LE PROTOXYDE D'AZOTE SUR LA SILICE.

1 - Variations du potentiel avec la température.

Nous présentons sur la figure III.9, l'évolution du potentiel sous mélange CH₄-N₂O, nous avons également reproduit sur cette figure l'évolution du potentiel sous protoxyde d'azote seul dans les mêmes conditions de débit total. Nous constatons sur cette figure que le potentiel sous mélange est identique à celui sous N₂O jusqu'à 230° C. Il reste stable jusqu'à 380° C et décroît fortement à 400° C.

La courbe obtenue pour des températures décroissantes est proche de celle correspondant aux températures croissantes.

Dans le domaine de température supérieures à 380° C, le potentiel sous mélange CH₄ - N₂O est beaucoup plus faible que sous CH₄-O₂ indiquant que la surface est beaucoup plus réduite dans le premier cas que dans le second.

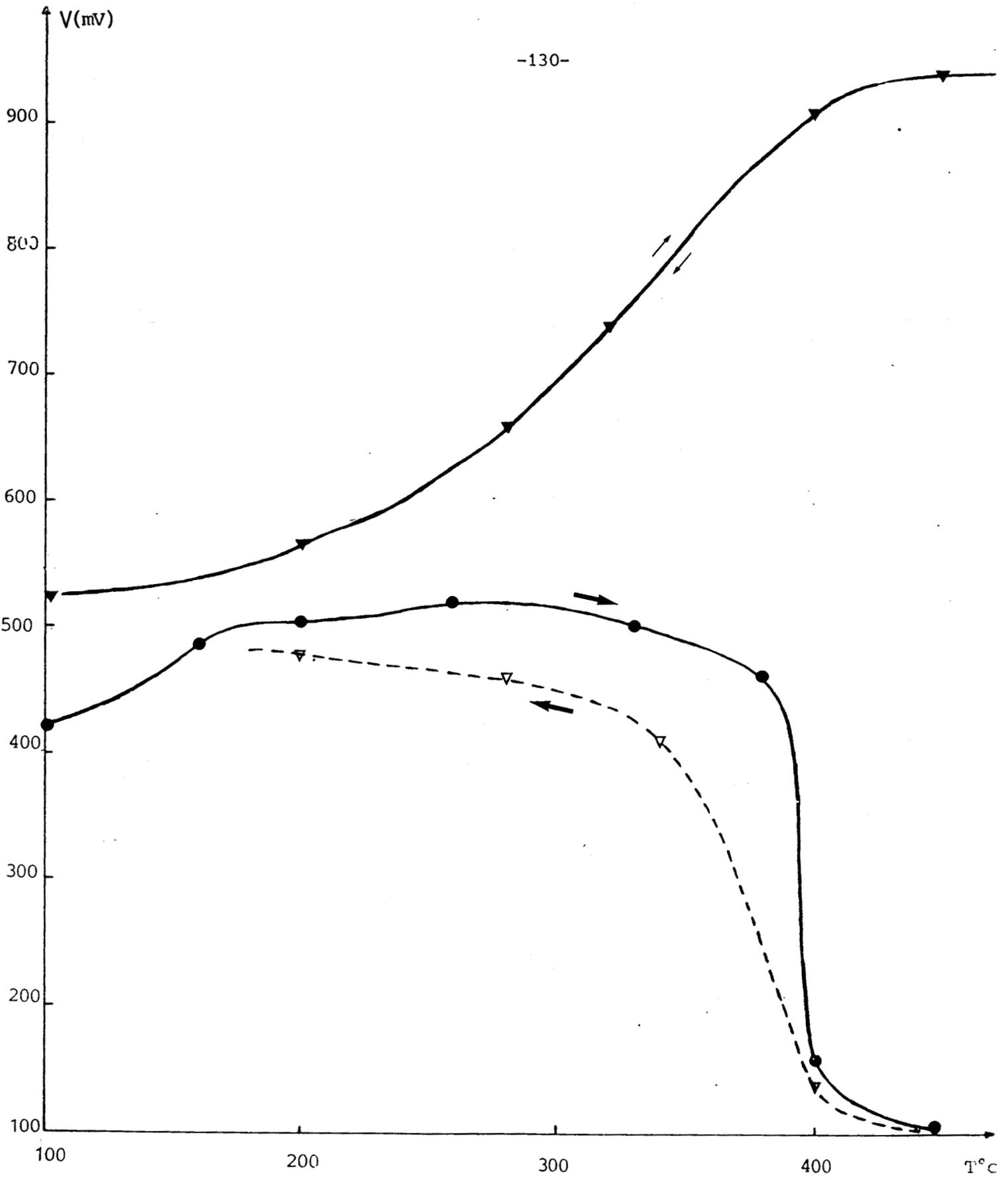


FIG -III-9.



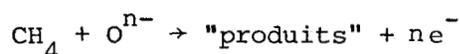
- ▼ $PN_2O = 0,05atm$
- $PN_2O = 0,4atm ; PCH_4 = 0,1atm$ (température croissante)
- ▽ $PN_2O = 0,4atm ; PCH_4 = 0,1atm$ (température décroissante)

2 - Mécanisme de l'oxydation du méthane par le protoxyde d'azote.

Comme dans le cas de l'étude des cinétiques deux domaines de températures peuvent être distingués : $T < 380^\circ \text{C}$ et $T > 420^\circ \text{C}$. entre ces deux domaines, le potentiel sous mélange réactionnel présente un saut important de 300 mV signe d'un changement de mécanisme. Comme dans le cas de l'oxygène, la cinétique de décroissance du potentiel par introduction du méthane suit une loi de LANGMUIR :

$$\ln (V - V_0) = -kt + \text{constante avec } V_0 = -560 \text{ mV}$$

montrant que le méthane attaque des espèces oxygène superficielles soit :

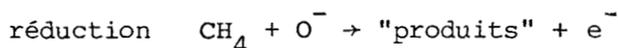
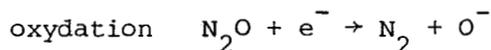


1er domaine : Température inférieure à 380°C .

La loi expérimentale de variation du potentiel avec les pressions partielles de N_2O et de méthane est la suivante :

$$V = \frac{kT}{e} \ln \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{P_{\text{CH}_4}} + \text{constante (figure III.10.a) III.10.b)}$$

Cette loi peut être interprétée par le mécanisme suivant faisant intervenir les espèces O^- :



Les lois expérimentales d'oxydation et de réduction de la surface trouvées précédemment sont :

$$v_{\text{OX}} = k_{\text{OX}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$v_{\text{réd}} = k_{\text{réd}} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot [\text{O}^-]$$

à l'état stationnaire les vitesses sont égales et on a :

$$v = v_{\text{OX}} - v_{\text{réd}} = k_{\text{OX}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) = k_{\text{réd}} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot [\text{O}^-]$$

Soit la loi trouvée expérimentalement :

$$V = \frac{kT}{e} \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}} + \left(\frac{kT}{e} \ln \frac{k_{OX}}{k_{réd.} [O^{2-}]} \approx \text{constante} \right)$$

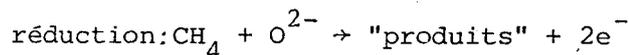
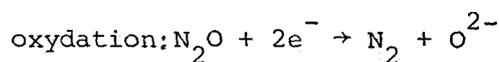
2e domaine : Température supérieure à 420° C.

La loi expérimentale est :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}} + \text{constante (figure III.11.a) - III.11.b)}$$

Cette fois la pente de la droite V en fonction de $\ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}}$ égale à $\frac{kT}{2e}$ montre que deux électrons sont concernés dans la réaction.

Le mécanisme permettant de rendre compte de cette loi fait intervenir des espèces O^{2-} déjà mises en évidence par l'étude de la cinétique d'adsorption de N_2O :



$$v_{OX} = k_{OX} \cdot P_{N_2O} \cdot \exp \left(- \frac{2eV}{kT} \right)$$

$$v_{réd} = k_{réd} \cdot P_{CH_4} \cdot [O^{2-}]$$

en appliquant l'état stationnaire, on trouve la loi expérimentale :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}} + \left(\frac{kT}{2e} \ln \frac{k_{OX}}{k_{réd.} [O^{2-}]} \approx \text{constante} \right)$$

3 - Conclusion.

L'étude sous mélange CH_4-N_2O confirme les résultats des mesures cinétiques, l'espèce O^{2-} intervient dans la réaction d'oxydation du méthane dans le domaine de température 220-380° C. Tandis que O^{2-} est l'espèce réactive pour des températures supérieures à 420° C.

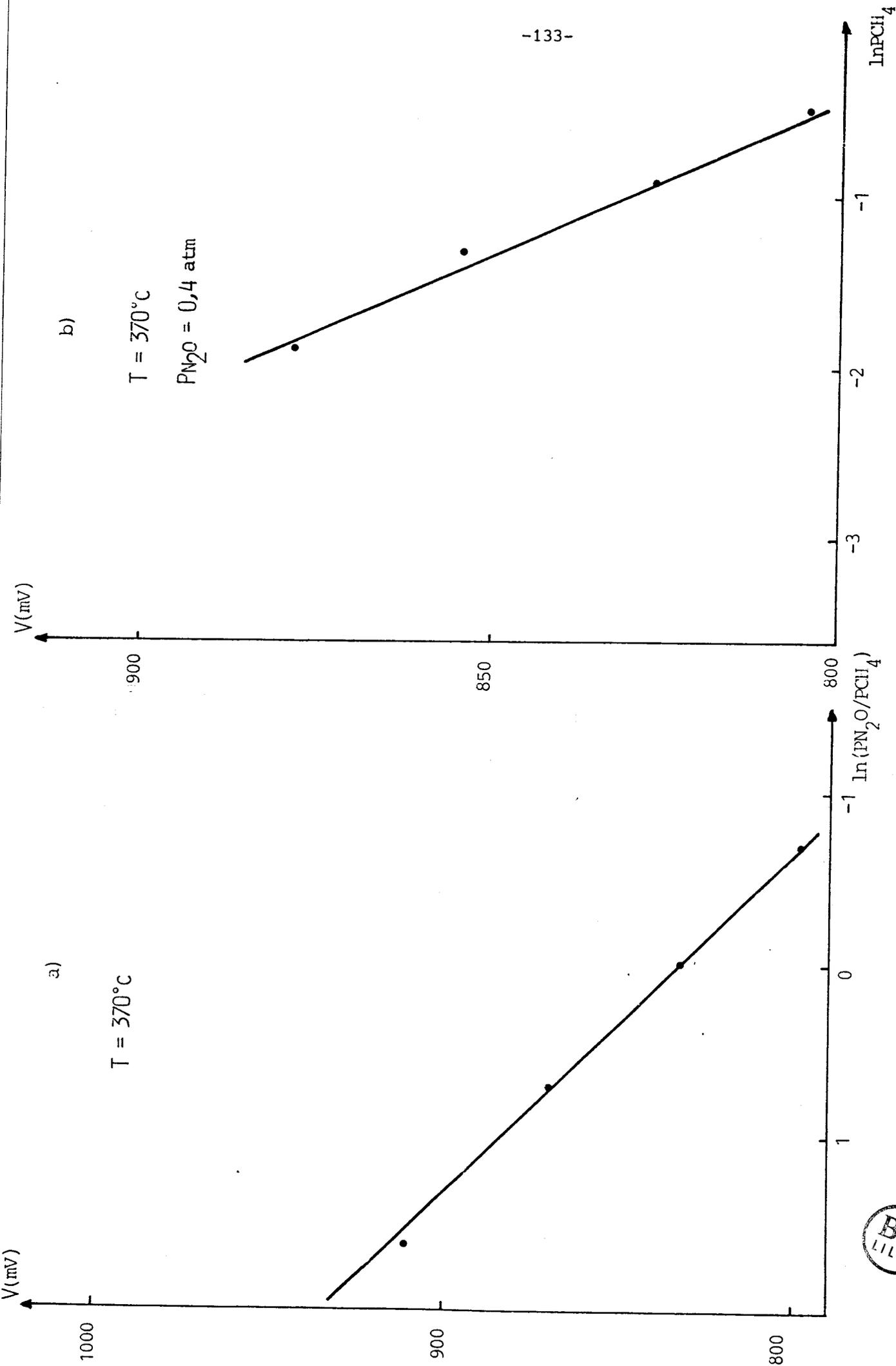


FIG -III-10.



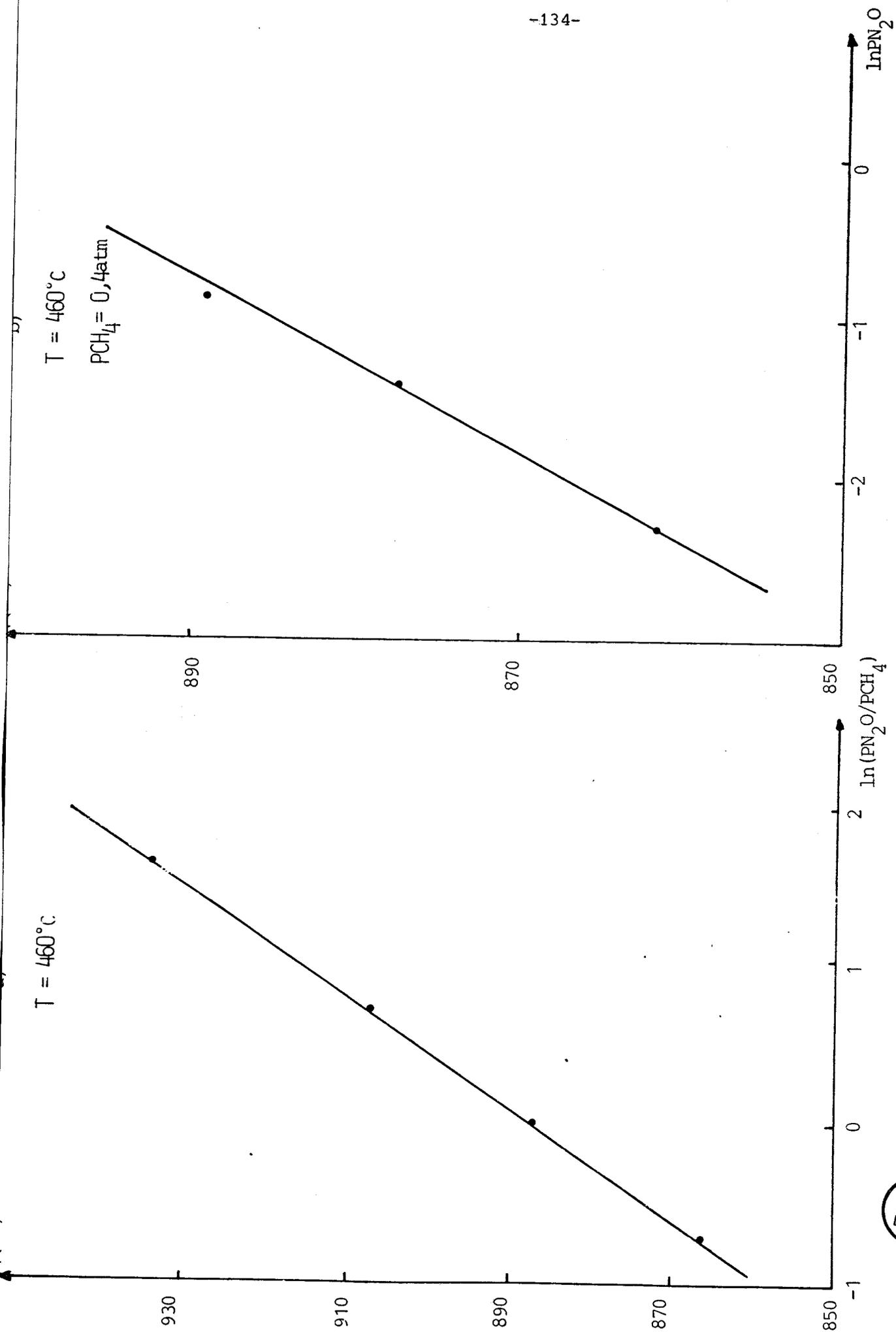


FIG -III-11.



E - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA CATALYSE.

La corrélation effectuée entre les mesures d'activité et les mesures de potentiel de surface montre que lorsque l'agent oxydant est l'oxygène les espèces actives sont les O^- et les produits de la réaction sont ceux de l'oxydation totale. La grande sensibilité de la technique de PdS indique que la réduction par CH_4 de la surface de la silice démarre à $230^\circ C$, cependant sous les mêmes conditons les mesures d'activité ne deviennent appréciables qu'au delà de $500^\circ C$. Lorsque la réaction est effectuée en présence de N_2O , le produit majoritaire est du monoxyde de carbone et les taux de transformation ne sont mesurables qu'au delà de $590^\circ C$, cependant en potentiel la réduction de la silice sous mélange CH_4-N_2O démarre à $230^\circ C$. En parallèle l'étude mécanistique suivie par mesures de potentiel de surface montre que ce sont les espèces O^- qui conduisent à l'oxydation de CH_4 à températures inférieures à $380^\circ C$; au delà de $380^\circ C$ et jusqu'au voisinage de $580^\circ C$ ce serait plutôt les espèces O^{2-} avec probablement une très faible vitesse d'oxydo-réduction des sites actifs étant donné qu'aucune activité n'a été décelée ; au delà de $580^\circ C$, c'est certainement la molécule O_2 formée à partir de la décomposition thermique de N_2O qui favorise l'oxydation totale du méthane.

F. CONCLUSION.

Il apparaît dans l'ensemble des résultats obtenus que pour des températures allant jusqu'au voisinage de $200^\circ C$ la silice est capable d'adsorber des espèces types O_2^- et N_2O^- à sa surface. L'existence de ces espèces a été postulée par de nombreux auteurs (6, 7, 9, 10), par application de la technique RPE, ainsi l'adsorption de N_2O est affirmée dans la référence (11) par l'existence du signal ($\equiv SiONN^\circ$). Au point de vue catalytique la présence de CH_4 dans ce domaine de température ne révèle aucune réactivité.

Lorsque la température croît la transformation est limitée à l'espèce O^- sous oxygène, par contre l'étude cinétique de l'adsorption de N_2O avant sa décomposition thermique ($T \approx 590^\circ C$), est en accord avec la possibilité de formation des espèces O^{2-} . L'étude mécanistique effectuée par PdS montre que ce sont ces deux espèces qui conduisent à l'oxydation de CH_4 , cependant un taux de transformation nul sous mélange CH_4-N_2O , et un taux de transformation de l'ordre de 25 % mesuré sous mélange CH_4-O_2 , rend bien compte de la différence qui existe entre l'activité des espèces O^{2-} et celle des espèces O^- . La grande activité

en présence des espèces O^- est probablement favorisée par la formation des radicaux O_3^- ou (RO_2^-) qui sont souvent cités dans la littérature (12, 13). Comme intermédiaires favorisant l'oxydation totale des hydrocarbures.

Dans le cas de N_2O , sa décomposition partielle à partir de $590^\circ C$ en N_2 et O_2 , montre que l'activité mesurée à $600^\circ C$; soit : 9 % est certainement celle liée à la quantité d'oxygène formée.

III.12- ETUDE DE L'OXYDE DE MOLYBDENE.

A - INTERACTION OXYDE DE MOLYBDENE-OXYGENE.

1 - Evolution du potentiel de surface en fonction de la température.

a) - Solide chauffé à 500° C sous argon pur.

L'échantillon étudié est préalablement chauffé sous flux d'argon pur à 500° C ensuite refroidi jusqu'à 100° C. La figure III.12, représente les variations du potentiel de surface sous flux Argon-Oxygène ($P_{O_2} = 0,05 \text{ atm}$) pour des températures croissantes de 100° C à 450° C, puis décroissantes. Sur la courbe (a) de cette figure on observe deux vagues de potentiel situées dans les intervalles de températures 140 - 240° C et 240° - 400° C, la deuxième vague présente un saut de potentiel de 150 mV.

Au delà de 400° C les phénomènes sont plus complexes et peuvent faire intervenir une oxydation de l'électrode de graphite avec production de CO pouvant réduire l'oxyde MoO_3 .

Dans le cas des températures décroissantes courbe (b), on retrouve l'allure de la courbe (a) mais avec une amplitude plus faible. L'expérience montre que cette irréversibilité dépend de la température maximale atteinte: les variations sont parfaitement réversibles si la température maximale n'excède pas 360° C.

En conclusion, on note la présence de trois domaines de températures intéressants :

- 1° domaine : intervalle de température en ° C (140 - 200)
- 2° domaine : intervalle de température en ° C (200 - 360)
- 3° domaine : températures supérieures à 360° C

b) - Solide réduit sous hydrogène.

Avant étude l'échantillon est préalablement réduit sous flux argon-hydrogène ($P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$) pendant 30 minutes à 500° C ensuite refroidi sous flux d'argon pur jusqu'à 80° C.

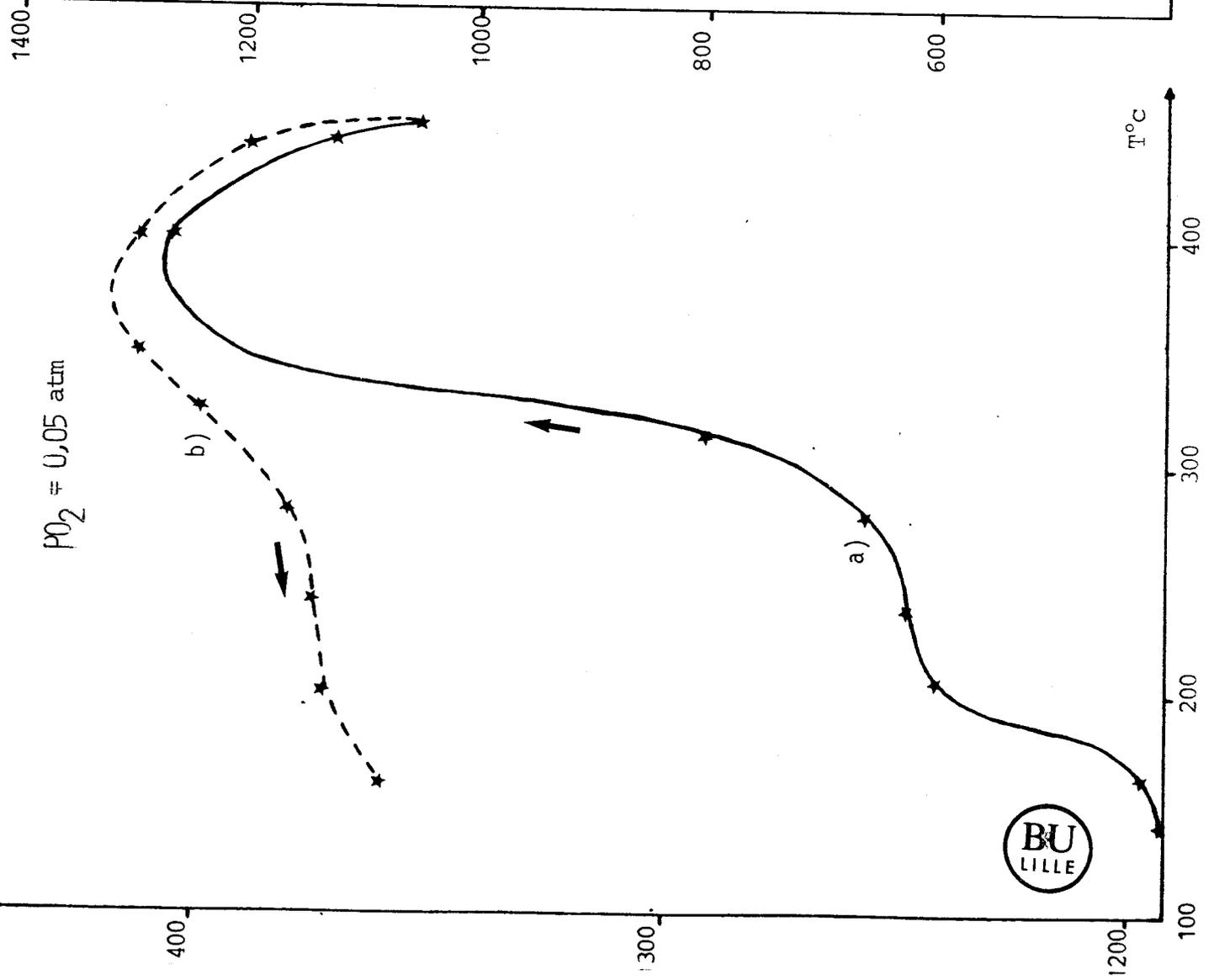
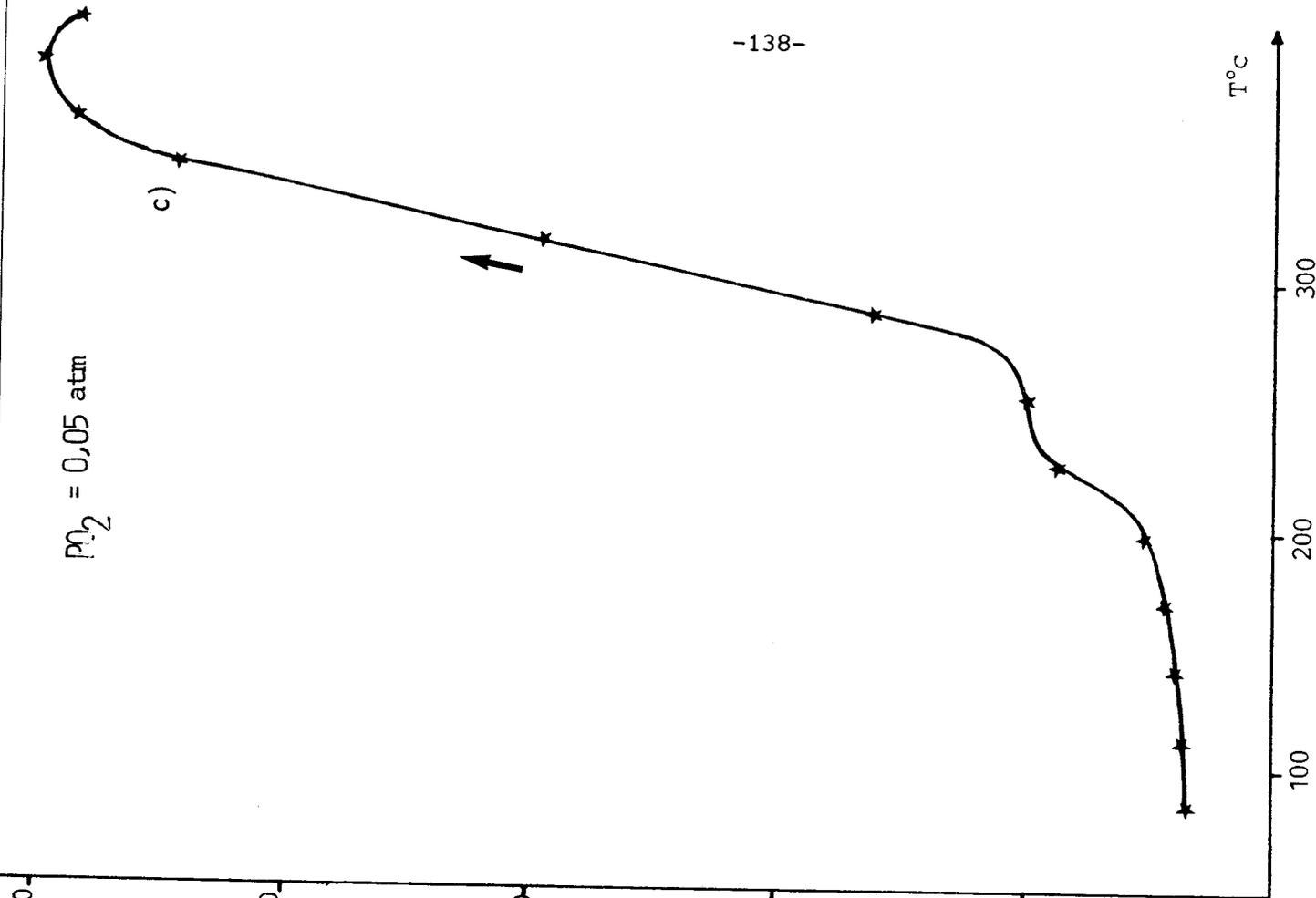


FIG - III- 12.

L'allure de la courbe représentant les variations de potentiel de surface sous flux d'argon-oxygène ($P_{O_2} = 0,05 \text{ atm}$) courbe (c) est comparable à celle obtenue pour le solide oxydé ; on note cependant les différences suivantes :

- le niveau de potentiel de la deuxième vague est décalé vers les potentiels positifs.

- l'amplitude de la deuxième vague augmente avec le degré de réduction, ainsi une chute de 900 mV se traduit par une augmentation de 800 mV. Par contre, on retrouve que le potentiel maximum obtenu vers 400° C est indépendant du traitement effectué.

- La réduction préalable entraîne le décalage des deux vagues de potentiel obtenues lors de la réoxydation vers les hautes températures, 180 ° C et 280° C alors, qu'on observe 140° C et 240° C respectivement lorsque l'oxyde n'est pas réduit sous hydrogène.

2 - Equilibre avec l'oxygène.

Les résultats sont obtenus sur le solide déjà chauffé à 450° C sous flux d'argon pendant 16 heures. Les valeurs du nombre d'électrons (n) mis en jeu dans les équilibres avec l'oxygène dans les trois domaines définis précédemment sont données dans le tableau III.6 :

1er domaine : à des températures inférieures à 200° C, la présence de O_2^- peut être postulée.

Cependant, dans cette zone les variations du potentiel en fonction de la pression partielle d'oxygène sont lentes et très faibles, ce qui montre que l'équilibre $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ ne s'établit que très lentement.

2e domaine : Entre 200° C et 300° C, l'oxygène de la phase gaz est totalement en équilibre avec l'espèce O^- ;

L'équilibre est : $O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2O^-$.

3ème domaine : à température supérieure à 360° C, l'équilibre devient :

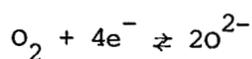


Tableau III.6

Température °C	200	260	296	330	340	350	370	400
"n"	1,7	1,9	1,8	2,6	3,1	3,9	4,3	4
FIG N°		a III. 13				b III. 13		

3.- Cinétique d'adsorption d'oxygène.

Avant chaque étude cinétique le solide est préalablement chauffé sous flux d'Argon pur à 500° C pendant 1 heure ensuite refroidi sous flux d'argon jusqu'à la température désirée.

Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau III.7 et III.8 (pour la signification de α et β . voir chapitre I de la deuxième partie).

Tableau III.7

Température °C	140	160	200	296	330	250	370	402	457
β	0,9	1,0	2,5	2,3	1,8	2,0	1,8	0,8	0,6
FIG N°						III. 14.a			

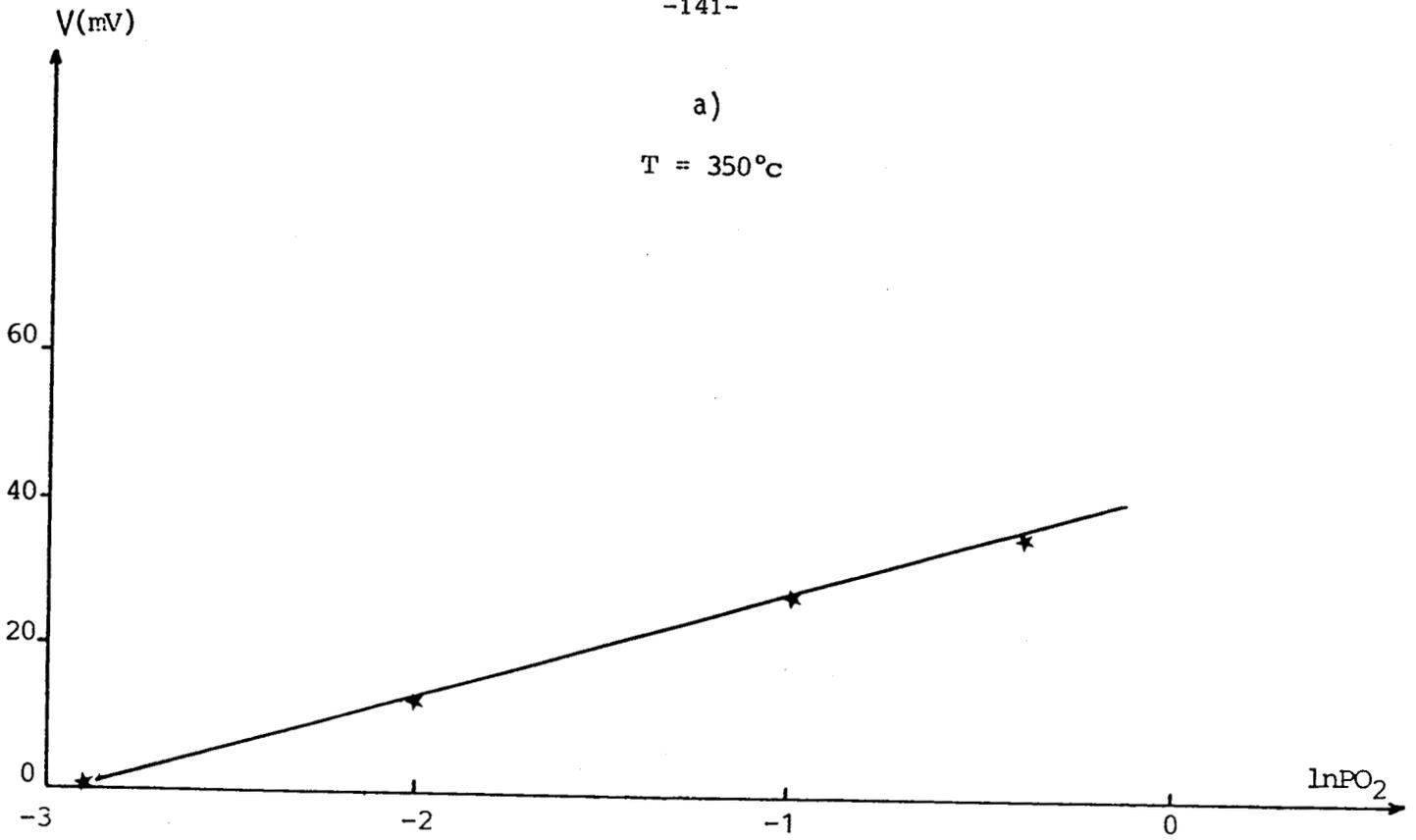
Tableau III.8

Température °C	160	200	240	310	350
α	1,1	1,2	0,9	1,3	0,6
Fig. N°				III. 14 b	



a)

T = 350°C



b)

T = 260°C

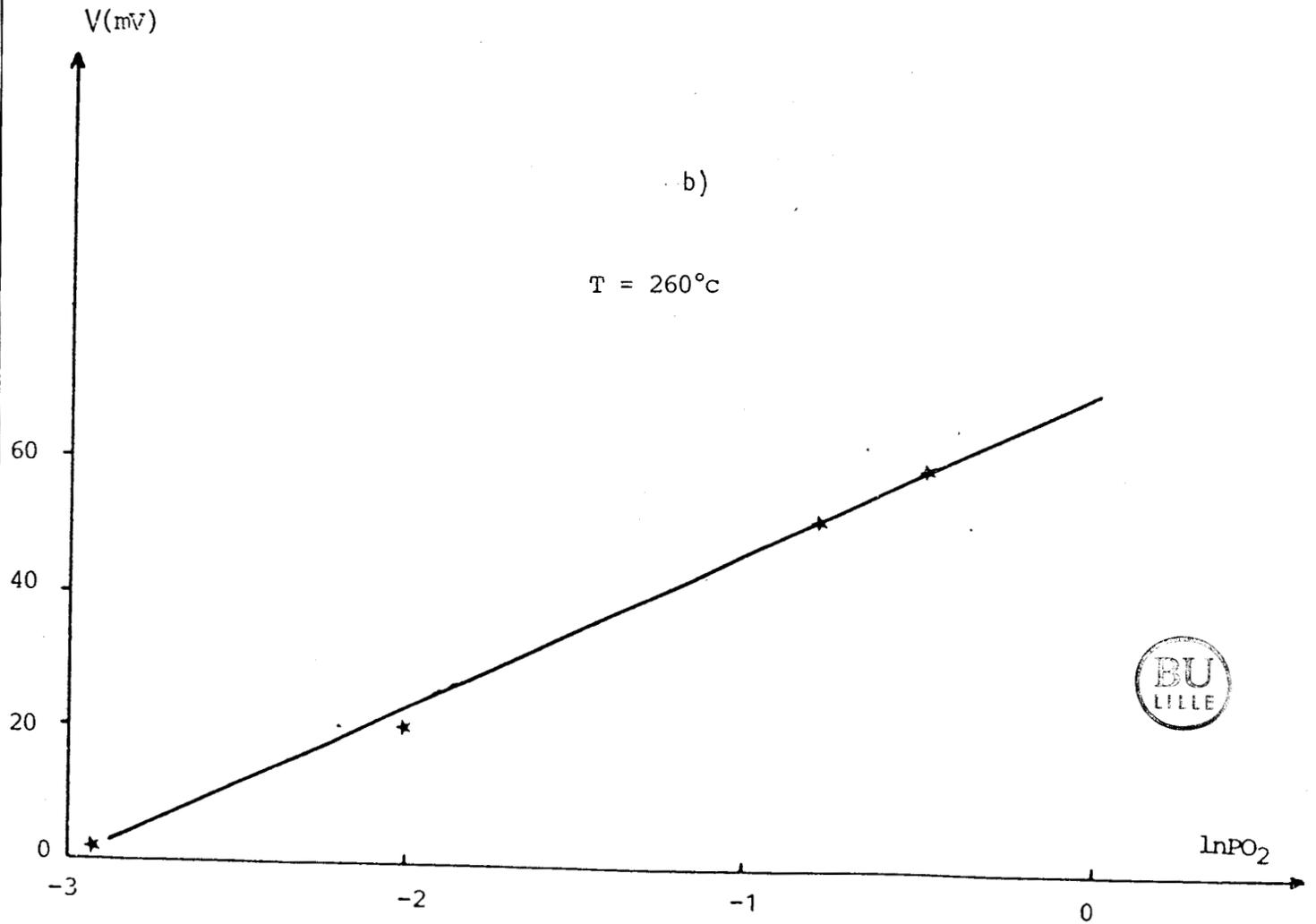


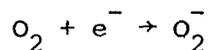
FIG -III-13.

Les lois cinétiques obtenues dans les trois domaines sont les suivants :

1^{er} domaine : température inférieure à 200°C.

Les variations du potentiel suivent la loi $\frac{dV}{dt} = K_0 \cdot P_{O_2} \cdot \exp(-\frac{eV}{kT})$.

La réaction pouvant rendre compte de cette cinétique est :



L'espèce O_2^- n'a pas pu être mise en évidence par l'étude de l'équilibre avec la pression d'oxygène ; ce qui probablement est dû à des problèmes de cinétique. Ce fait a été déjà observé sur les catalyseurs étudiés au laboratoire tels CO_3O_4 (4), V_2O_5 (1), $Bi_2Mo_3O_{12}$ et Bi_2O_3 (2).

2^{ème} domaine : température comprise entre 200° C et 300° C.

La loi cinétique expérimentale est :

$$\frac{dV}{dT} = K_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp(-\frac{2eV}{kT}) \quad \text{tableau III.7 et III.8}$$

Dans cette zone, les espèces O^- sont en équilibre avec l'oxygène gazeux.

Le mécanisme d'adsorption de l'oxygène sous forme O^- rendant compte de la loi cinétique observée est le suivant :



En effet, la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (1) nous donne :

$$[O_2^-] = K' \cdot P_{O_2} \cdot \exp(-\frac{eV}{kT})$$

et

$$\frac{d[O^-]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot K' \cdot P_{O_2} \cdot \exp(-\frac{2eV}{kT})$$

sachant que :

$$\frac{dV}{dt} = A \cdot \frac{d[O^-]}{dt}$$

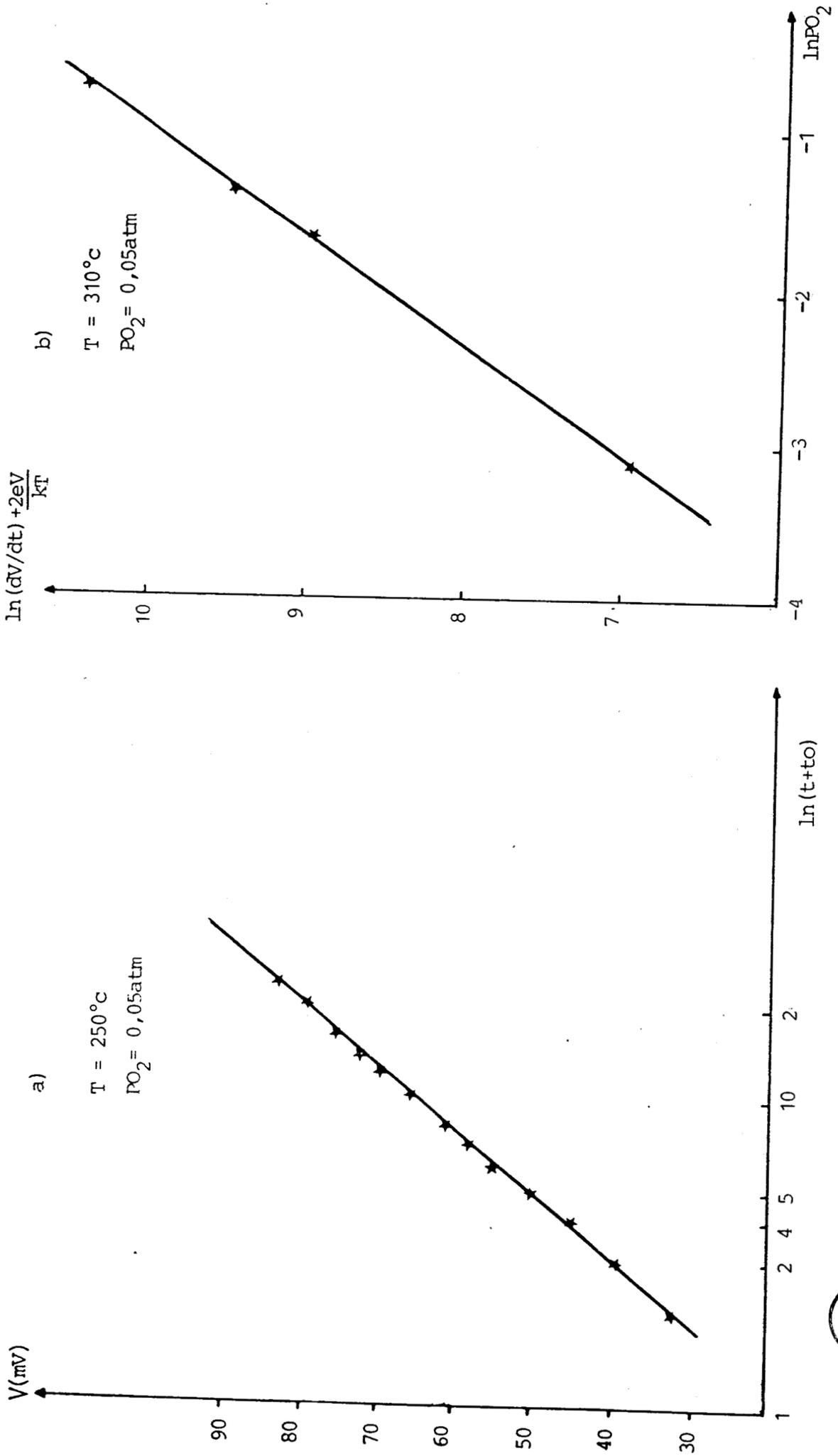


FIG - III-14.



$$\frac{dV}{dt} = A \cdot \frac{d[O^-]}{dt} = K_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

3ème domaine : températures comprises entre 340° et 400° C.

Dans ce domaine on a :

$$\frac{dV}{dt} = K_2 \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right) \quad \text{"tableau III.7 et III.8"}$$

On a vu par l'étude des équilibres que l'espèce O^{2-} était majoritaire. Le mécanisme expliquant la loi expérimentale est le suivant :



L'application de la loi d'action de masse aux équilibres (1) et (2) permet de calculer $[O^-]$:

$$O^- = K \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$\frac{d[O^{2-}]}{dt} = k_2 \cdot K \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

La loi cinétique de variation du potentiel de surface est alors :

$$\frac{dV}{dt} = K_2 \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

Remarque. A températures supérieures à 400 ° C les cinétiques sont beaucoup trop rapides pour être exploitées.

4. CONCLUSION.

L'ensemble de résultats obtenus est rassemblé dans le tableau III.9 suivant :

Tableau III.9

Zone de température ° C	Loi cinétique d'adsorption d'oxygène	Equilibre avec l'oxygène
$T < 200$	$\frac{dV}{dt} = K_0 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	espèce O_2^-
200 - 340	$\frac{dV}{dt} = K_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$	$O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2O^-$
340 - 400	$\frac{dV}{dt} = K_2 \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$	$O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$

B - MECANISME D'OXYDATION DU METHANE.

A température inférieure à 320° C, les valeurs de potentiel sous mélange CH_4-O_2 sont identiques à celles obtenues sous O_2 seul ce qui indique que le méthane ne réagit pas.

Au-delà de 320° C, on s'aperçoit que le potentiel varie positivement, le solide se réduit d'autant plus que la température est élevée. L'étude des variations du potentiel de surface en fonction de la pression partielle d'oxygène et de méthane (figure III.15), conduisent à l'équation suivante :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}} + \text{constante}$$

Dans ce domaine de température, l'étude des équilibres et des cinétiques d'adsorption de l'oxygène montrent que l'espèce O^{2-} peut se former. L'attaque de cette espèce O^{2-} par le méthane conduirait au mécanisme :

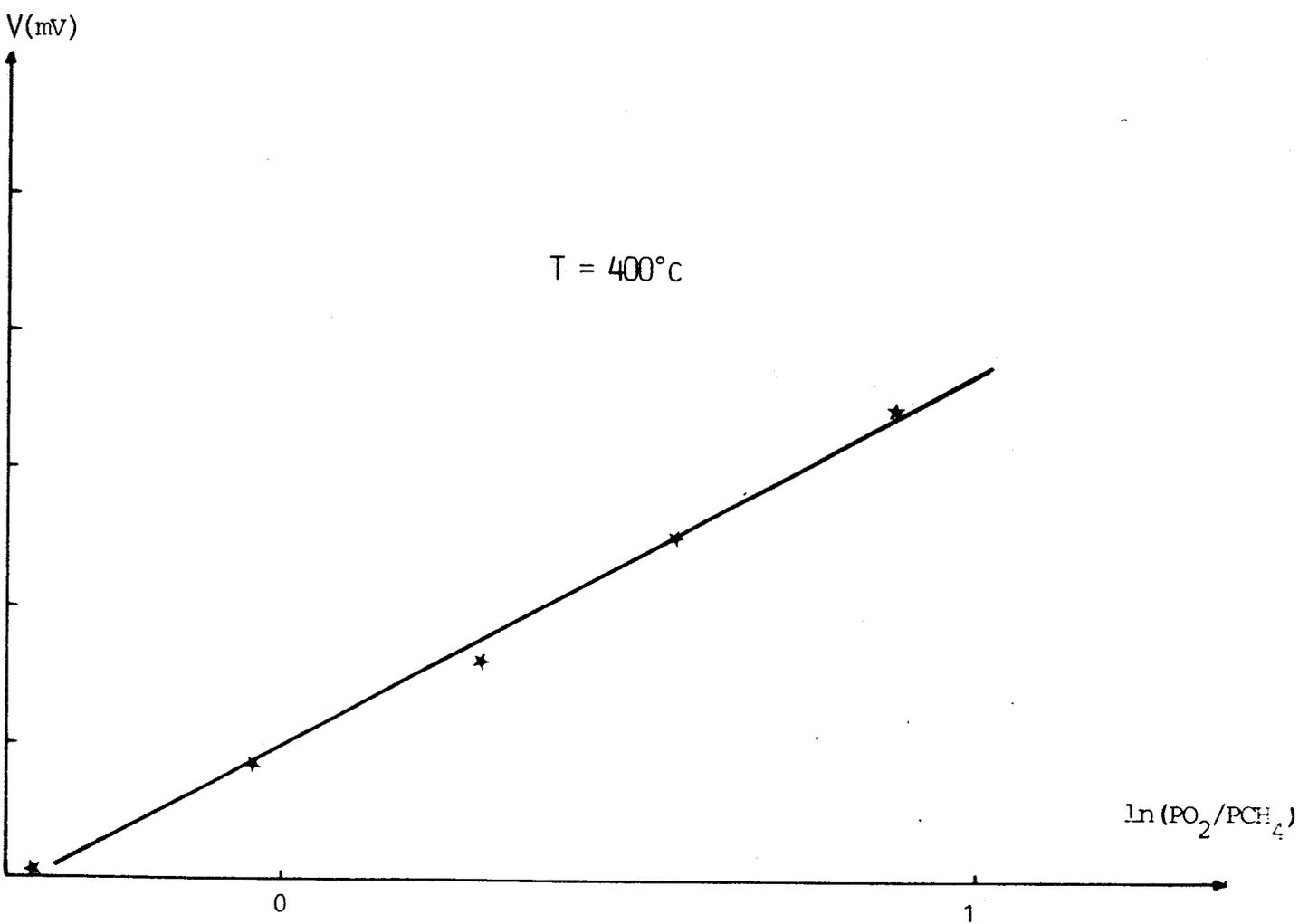
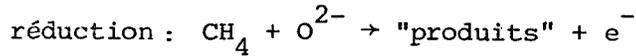
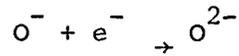
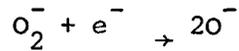
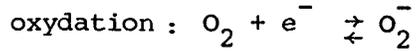


FIG -III-15.





Les vitesses d'oxydation et de réduction sont les suivantes :

$$v_{OX} = K_{OX} \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

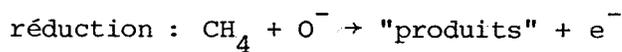
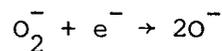
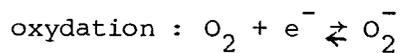
$$v_{red} = K_{red} \cdot P_{CH_4} \cdot [O^{2-}]$$

A l'état stationnaire les vitesses sont égales ce qui conduit aux variations de V suivantes :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{O_2}^{0,5}}{P_{CH_4}} + \text{constante}$$

Cette loi n'est pas la loi trouvée expérimentalement, le potentiel dépend de $\ln \frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}}$.

L'espèce O^{2-} n'est donc pas l'espèce active dans la réaction d'oxydation du méthane mais il est possible que l'espèce O^- formée transitoirement soit impliquée directement dans le mécanisme :



Les lois cinétiques expérimentales d'oxydation et de réduction de la surface trouvées précédemment sont :

$$v_{\text{OX}} = K_{\text{OX}} \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

$$v_{\text{réd}} = K_{\text{réd}} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot (V - V_0)$$

à l'état stationnaire les vitesses sont égales $v_{\text{OX}} = v_{\text{réd}}$ ce qui conduit à :

$$v = \frac{kT}{2e} \ln \frac{K_{\text{OX}} \cdot P_{\text{O}_2}}{K_{\text{réd}} \cdot P_{\text{CH}_4} (V - V_0)}$$

Le potentiel stationnaire est tel que $(V - V_0)$ est supérieur à 800 mV, les variations de $\ln(V - V_0)$ sont négligeables devant celles de V : on retrouve donc la loi expérimentale :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CH}_4}} + \left(\frac{kT}{2e} \ln \frac{K_{\text{OX}}}{K_{\text{réd}} (V - V_0)} \approx \text{constante}\right)$$

Au-delà de 450° C, le potentiel sous mélange réactionnel diminue lentement au cours du temps.

Ce phénomène est irréversible, un traitement prolongé sous oxygène ne restaure pas la valeur initiale.

Cette décroissance est due au départ du molybdène sous forme du composé $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ sublimable (14), qui se condense sur l'électrode de graphite. Le nettoyage de la surface du graphite permet de retrouver les valeurs du potentiel sous oxygène.

Il est cependant possible de vérifier que dans ce domaine de température le potentiel suit la même loi ;

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CH}_4}} + \text{constante}$$

à condition d'effectuer les mesures suffisamment rapidement afin de ne pas être gêné par ce phénomène parasite.

En conclusion, dans tout le domaine de température exploré $320 < T < 500^\circ \text{C}$, l'espèce active dans l'oxydation du méthane par l'oxygène est O^- .

C - INTERACTION OXYDE DE MOLYBDENE-PROTOXYDE D'AZOTE.

1 - Evolution du potentiel de surface en fonction de la température.

a) - Solide chauffé à 500° C sous argon pur.

Le solide étudié est préalablement chauffé sous flux d'argon pur à 500° C ensuite refroidi toujours sous argon jusqu'à la température désirée.

Dans le cas du protoxyde d'azote, il a été préférable de travailler sous flux de N_2O seul afin d'éliminer l'effet des traces d'oxygène présentes dans l'argon. La courbe (figure III.16) indique la présence de deux sauts de potentiel d'amplitude comparable dans les intervalles [80 - 200° C] et [200 - 400° C] . A partir de 340° C le potentiel se stabilise. On n'observe aucune réversibilité dans le cas des températures décroissantes, le potentiel reste pratiquement constant.

b) - Solide réduit sous hydrogène.

Le solide étudié est préalablement réduit sous flux d'Argon-hydrogène ($P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$) à 500° C pendant 30 minutes et refroidi sous flux d'argon pur jusqu'à la température désirée.

Nous constatons que l'évolution du potentiel de surface dépend à la fois de l'état de réduction préalable et du débit total utilisé, pour la réoxydation sous ($P_{N_2O} = 0,05 \text{ atm}$) la comparaison entre la figure III.17.a) et III.17.b) indiquée une différence nette dans la zone de température comprise entre 240-360° C, on note ainsi une chute de potentiel sur le solide réduit et soumis à fort débit total ; soit : 10 l/h, par contre lorsque le solide est soumis à la même pression partielle de protoxyde d'azote mais à faible débit total : soit : 1 l/h ; on retrouve une seule vague de potentiel située dans la zone comprise entre [150 - 360° C]. On retrouve dans les deux cas la présence d'un saut de potentiel situé au voisinage de 360° C.

L'examen de l'ensemble des figures obtenues montre que l'effet de la réduction se traduit, comme dans le cas de la réoxydation par l'oxygène par :

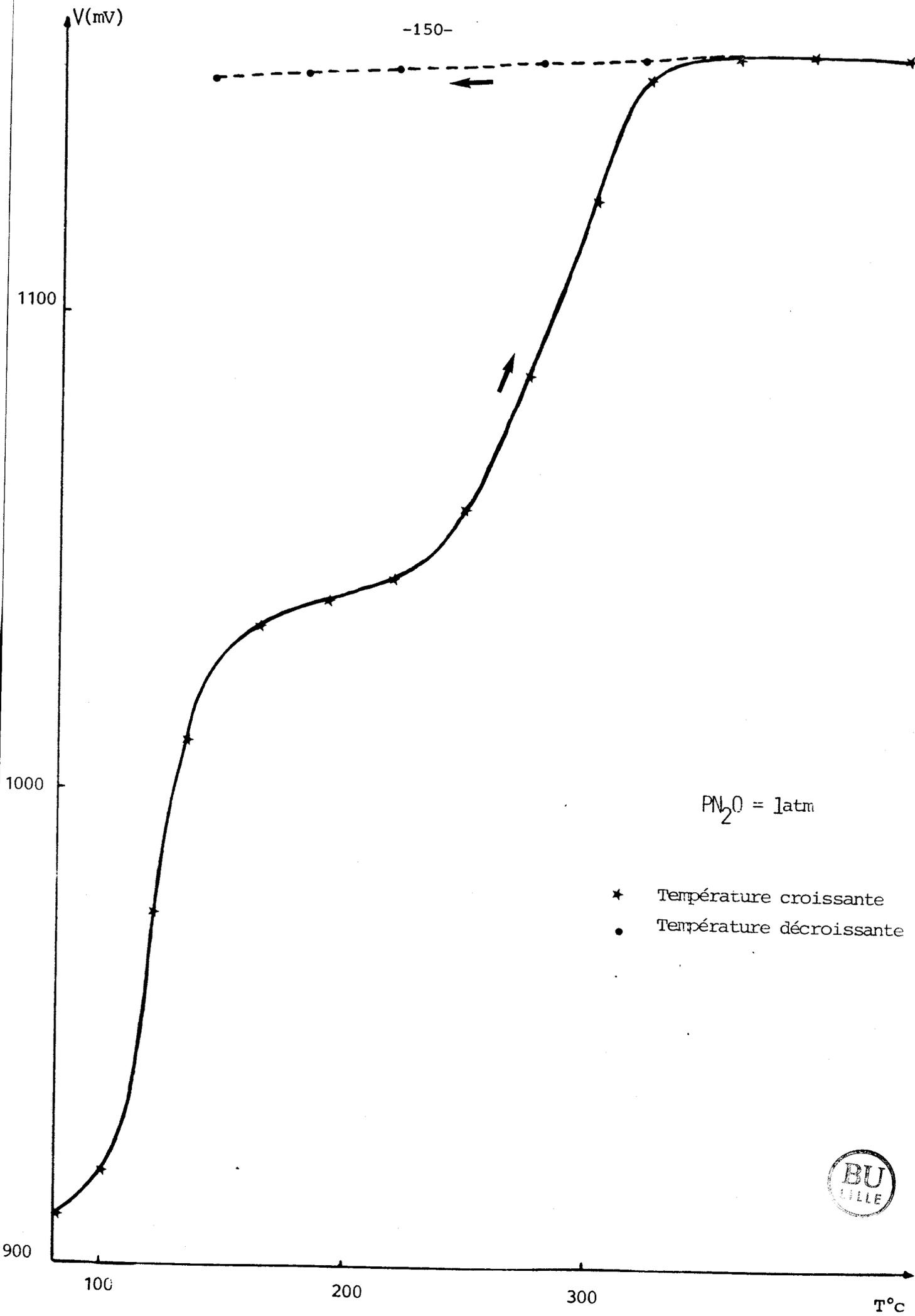
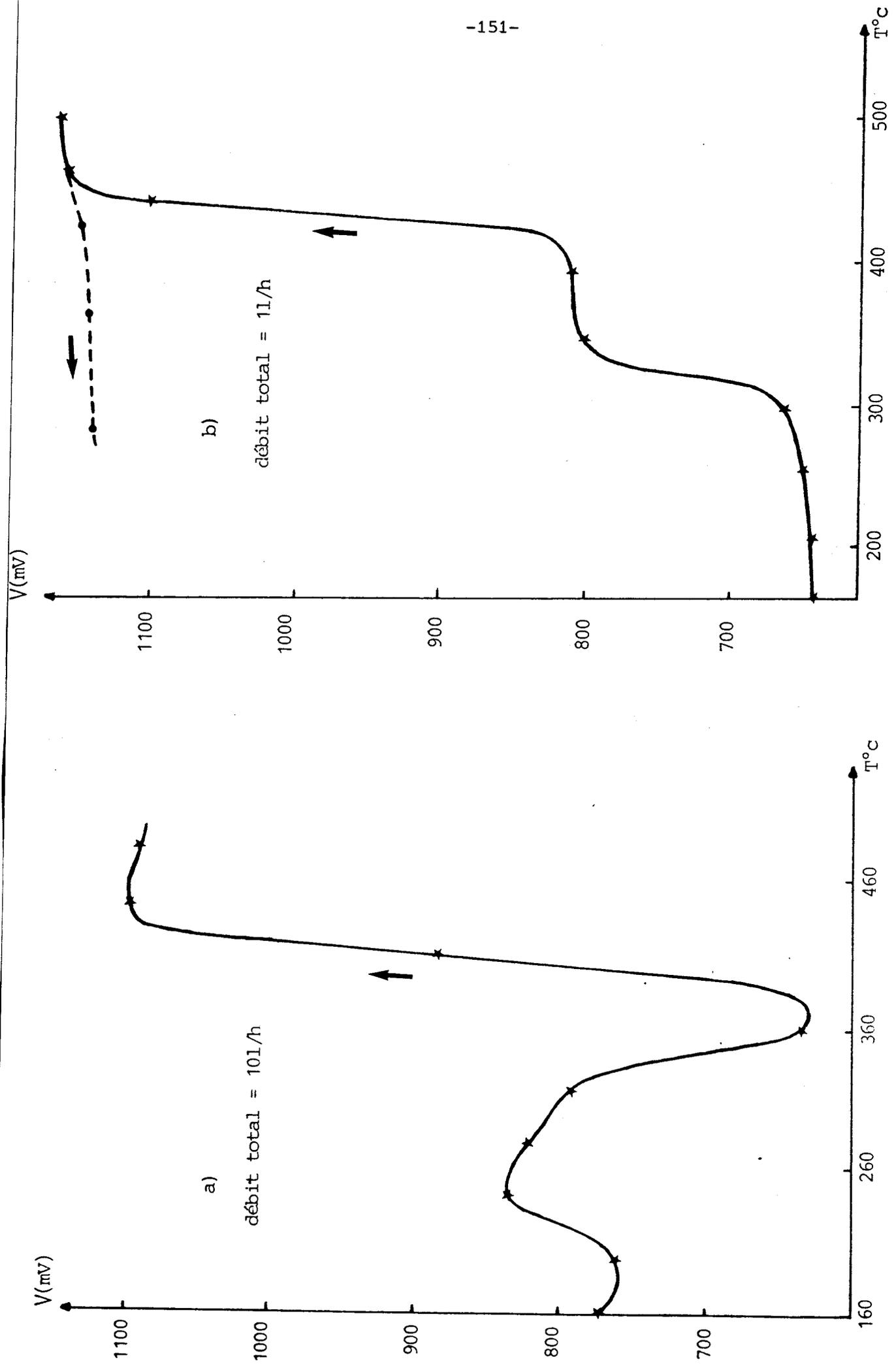


FIG -III-16.



★ Température croissante
● Température décroissante

FIG - III - 17.



- un décalage des vagues de potentiel vers les hautes températures, 280 ° C et 380° C alors, que l'on avait 80° C et 220° C respectivement lorsque l'oxyde n'était pas réduit sous hydrogène.

- une augmentation de l'amplitude de la deuxième vague.

2 - Variation du potentiel de surface avec la pression partielle du protoxyde d'azote.

Dans toute la gamme de température étudiée, on constate que le potentiel mesuré est indépendant de la pression partielle du protoxyde d'azote. Cependant, le potentiel dépend du débit total ; le passage d'un faible à un fort débit conduit à la réduction de la surface.

3 - Cinétique d'adsorption du protoxyde d'azote.

Comme dans le cas de l'oxygène, l'étude cinétique est faite sur l'oxyde préalablement traité, à 500° C sous flux d'argon puis ensuite refroidi jusqu'à la température désirée.

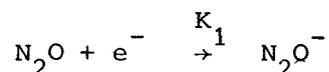
Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.10. Deux domaines de températures sont à distinguer :

1er domaine : températures inférieures à 240° C.

La loi cinétique d'adsorption du protoxyde d'azote obtenue expérimentalement est la suivante :

$$\frac{dV}{dt} = K' \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad \text{"tableau III.10"}$$

Une réaction pouvant rendre-compte de cette équation est :



en effet on a :

$$\frac{d[N_2O^-]}{dt} = \alpha \cdot \frac{dV}{dt} = K \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Cette réaction ne peut cependant pas expliquer le fait que V ne dépend pas de la pression partielle du protoxyde d'azote lorsque l'équilibre est atteint, il faudrait dans ce cas admettre une saturation des sites par Les espèces N_2O^- ne pouvant évoluer chimiquement, cependant le potentiel à saturation dépend du débit total ce qui est en contradiction avec des espèces figées.

Les seules réactions pouvant rendre compte de la loi expérimentale de variation du potentiel sont :



Au début de l'introduction du protoxyde d'azote, la cinétique correspondant à l'évolution du potentiel est liée seulement à l'équation (1) dont la loi cinétique est la suivante :

$$\frac{dV}{dt} = a \cdot \frac{d[O^-]}{dt} = a \cdot K_1 \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Le potentiel tend vers une valeur limite qui ne dépend pas de la pression partielle de N_2O , ce qui indique l'établissement d'un état stationnaire dans lequel la réaction (2) intervient et ceci seulement lorsque le recouvrement de la surface par les espèces O^- est suffisant. A faible débit total les espèces O^- peuvent être en équilibre avec l'oxygène formé, à fort débit l'oxygène est éliminé rapidement, on a réellement un état stationnaire.

2e domaine : températures comprises entre 240° C et 400° C.

On retrouve la loi cinétique suivante :

$$\frac{dV}{dt} = K'' \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Cette loi est la même que celle obtenue à des températures inférieures à 240° C cependant le potentiel est beaucoup plus élevé et on peut postuler que l'espèce O^{2-} se forme. Le mécanisme proposé dans cet intervalle de température, est :





On sait que : $v = a [O^-] + b [O^{2-}]$ (4)

On peut donc écrire :

$$\frac{dv}{dt} = a \cdot \frac{d[O^-]}{dt} + b \frac{d[O^{2-}]}{dt}$$

l'état stationnaire appliqué à l'espèce O^- nous conduit à :

$$v_1 - v_2 - v_3 = \frac{d[O^-]}{dt} \approx 0 \Rightarrow v_3 = v_1 - v_2$$

et

$$[O^-] = \frac{K_1 K_3 P_{N_2O} \cdot \exp(-\frac{eV}{kT})}{\exp(\frac{eV}{kT}) - \frac{K_2}{K_3}} \quad (5)$$

A partir de l'équation (4), on a :

$$\frac{dv}{dt} = b \cdot \frac{d[O^{2-}]}{dt} \quad \text{avec} \quad \frac{d[O^-]}{dt} \approx 0$$

et

$$\frac{d[O^{2-}]}{dt} = K_3 \cdot [O^-] \cdot \exp(-\frac{eV}{kT})$$

d'où

$$\frac{dv}{dt} = \frac{b \cdot K_1 \cdot P_{N_2O} \cdot \exp(-\frac{2eV}{kT})}{\exp(-\frac{eV}{kT}) - \frac{K_2}{K_3}} \quad (6)$$

Lorsqu'on suppose que la vitesse de désorption des ions O^- est très faible devant celle de leur transformation en O^{2-} "hypothèse probable surtout au début de l'introduction du protoxyde d'azote" on peut négliger le rapport K_2/K_3 devant l'exponentielle, on retrouve ainsi notre loi expérimentale, avec $K'' = b.K_1$:

Pour les températures supérieures à $400^\circ C$ les cinétiques sont beaucoup trop rapides pour être exploitées.

Tableau III.10

Température °C	160	200	260	320
β	0,9	1,1	1,2	1,0
α	1,0	1,2	0,9	1,1

4 - CONCLUSION.

L'ensemble des résultats obtenu est récapitulé dans le tableau III.11 suivant :

Tableau III.11

Zone de température °C	Cinétique d'adsorption de N_2O	Nature des espèces présente
< 240	$\frac{dV}{dt} = a.K_1.P_{N_2O} \cdot \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$	O^-
> 240	$\frac{dV}{dt} = b.K_1.P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	O^{2-}

D - Mécanisme de l'oxydation du méthane par le protoxyde d'azote.



1 - Variations du potentiel avec la température.

Nous avons reproduit sur la figure III.18 l'évolution du potentiel de

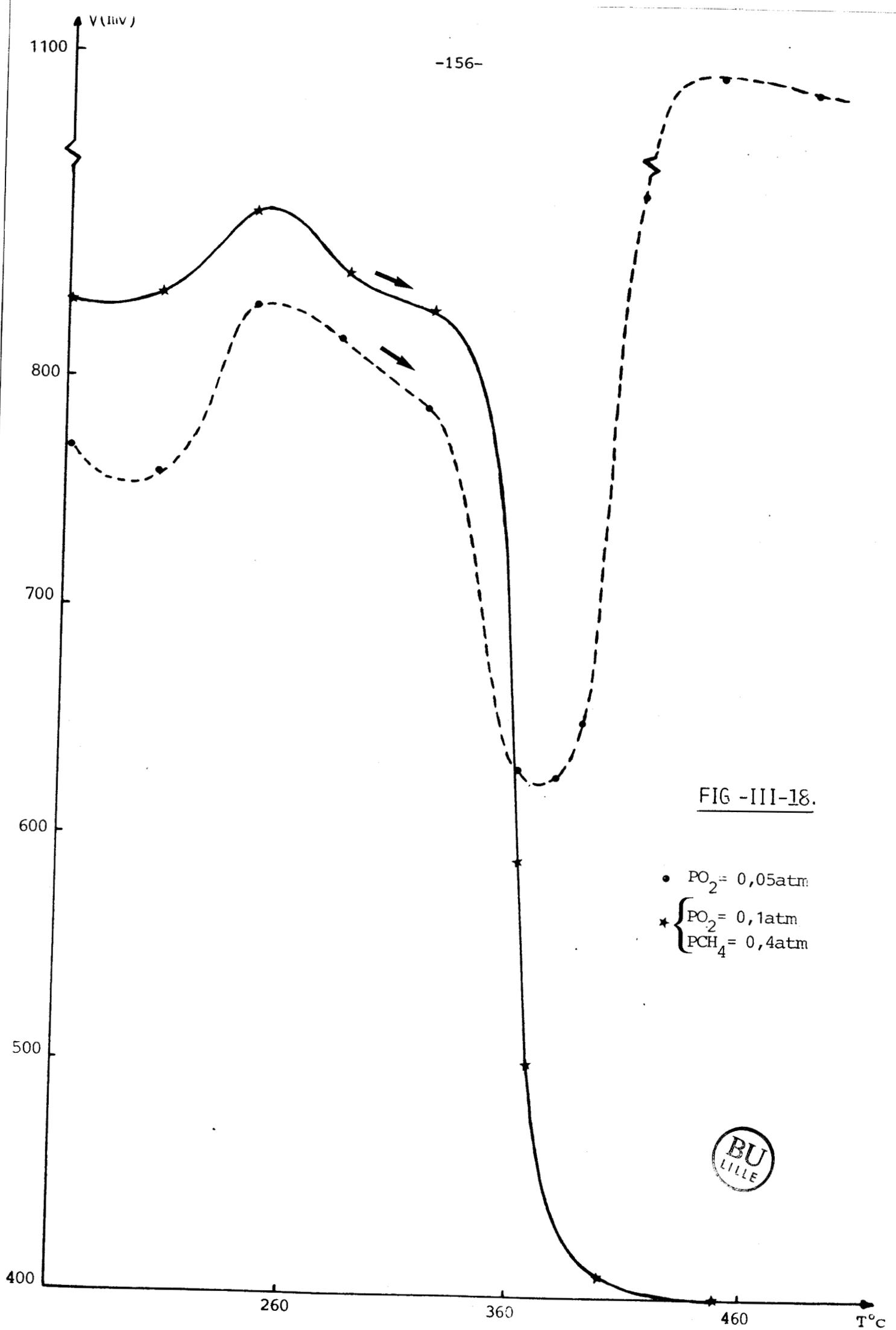
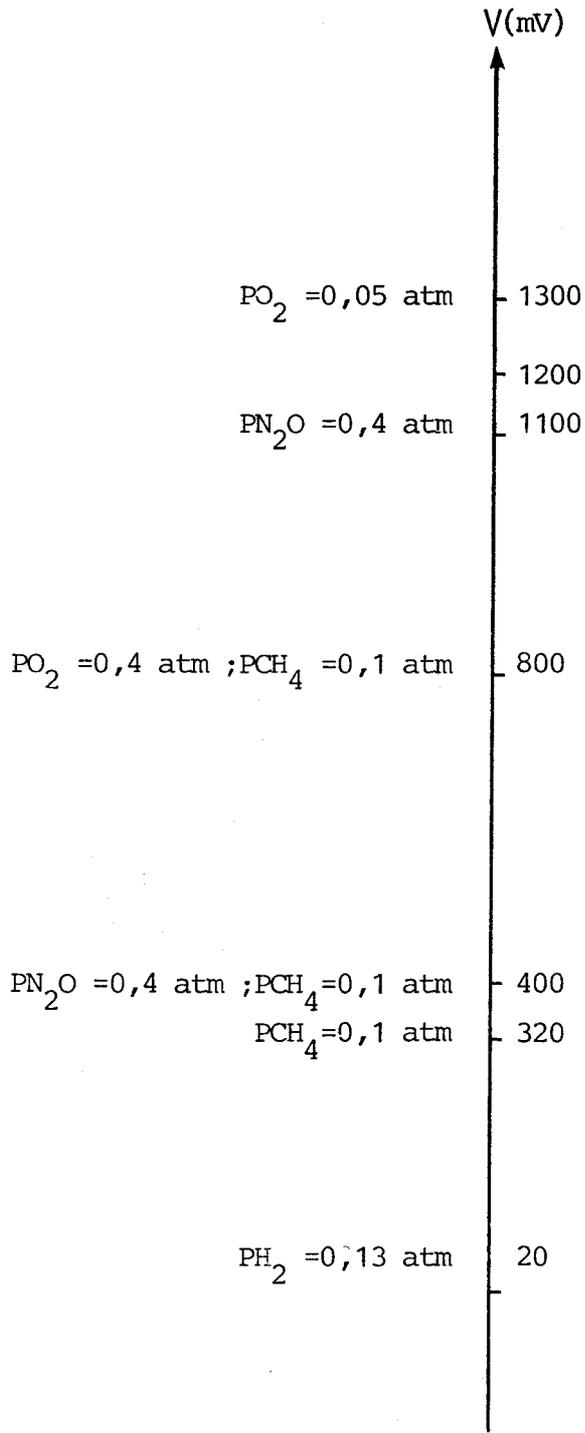


FIG -III-18.

- $PO_2 = 0,05atm$
- ★ $\begin{cases} PO_2 = 0,1atm \\ PCH_4 = 0,4atm \end{cases}$





T = 500°C

FIG -III-19.



MoO_3 massique sous mélange méthane ($P = 0,1 \text{ atm}$), protoxyde d'azote ($P = 0,4 \text{ atm}$), soit un rapport $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{N}_2\text{O}}$ identique à celui utilisé dans le test catalytique.

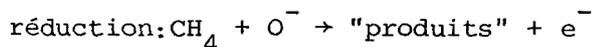
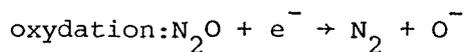
Nous constatons que de 150° C à 360° C , le potentiel sous mélange est le même que sous protoxyde seul (courbe n° b), le méthane ne réagit donc pas avec les espèces O^- . Par contre au-delà de 360° C on a disparition de la vague observée sous protoxyde d'azote seul caractéristique de l'existence des espèces O^{2-} . La valeur limite du potentiel obtenue à 500° C (400 mV) (voir figure III.19) est proche de celle du solide réduit sous P_{CH_4} égale à $0,1 \text{ atm}$ (320 mV), et la comparaison avec celle obtenue sous mélange méthane-oxygène (800 mV) montre que le solide est plus réduit lorsque l'agent oxydant utilisé est le protoxyde d'azote.

2 - Mécanisme d'oxydation du méthane.

Au-delà de 360° C , les variations du potentiel de surface en fonction de la pression partielle de protoxyde d'azote et de méthane (figure III.20) suivent la loi suivante :

$$v = \frac{kT}{e} \ln \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{P_{\text{CH}_4}} + \text{constante}$$

Dans ce domaine de température, l'étude des cinétiques d'adsorption de protoxyde d'azote montre que l'espèce O^{2-} peut se former et le potentiel mesuré est de 1100 mV . A l'état stationnaire le potentiel sous mélange réactionnel est beaucoup plus bas (400 mV) (figure III.19). Ceci montre que l'espèce active est probablement O^- formée transitoirement, le mécanisme s'écrit :



l'application de l'état stationnaire conduit à :

$$v_{\text{OX}} = K_{\text{OX}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) = v_{\text{red}} = K_{\text{red}} \cdot P_{\text{CH}_4} [\text{O}^-]$$

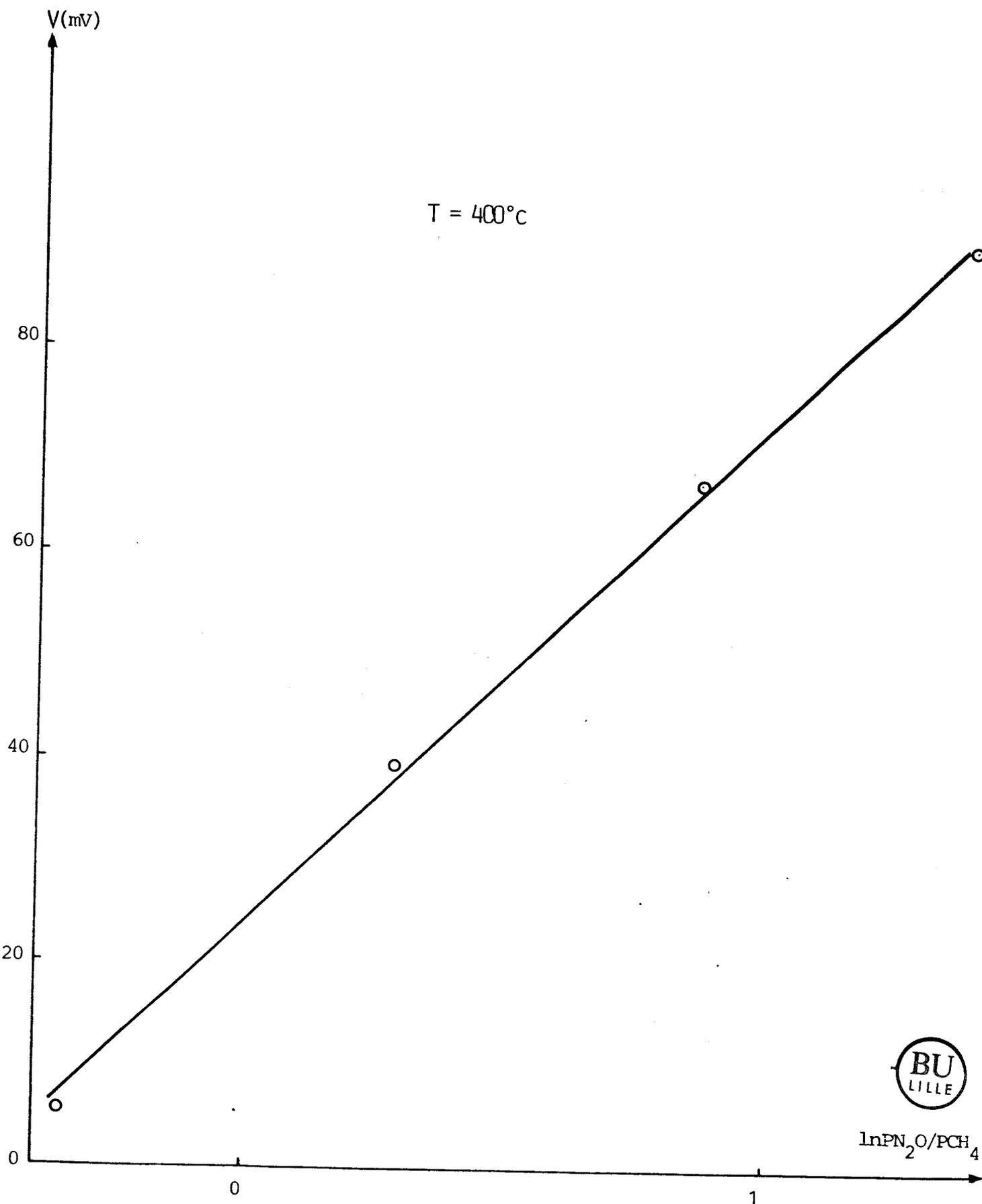


FIG -III-20.

soit ;

$$V = \frac{kT}{e} \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}} + \text{constante}$$

Au delà de 450° C, le potentiel sous mélange réactionnel diminue lentement au cours du temps.

Ce même phénomène a été signalé sous mélange CH₄-O₂ et a été interprété par le départ du molybdène qui se condense sur l'électrode de graphite. Cependant, il est possible de vérifier dans ce domaine de température que le potentiel suit la loi signalée précédemment ;

$$V = \frac{kT}{e} \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}} + \text{constante}$$

à la condition d'effectuer les mesures suffisamment rapidement afin de ne pas être gêné par ce phénomène parasite.

En conclusion, dans tout le domaine de température exploré 360 < T < 500° C l'espèce active dans l'oxydation du méthane par N₂O est O⁻.

E - CONCLUSION.

Les conclusions faites à partir de l'étude des cinétiques et des équilibres sont en accord avec l'évolution du potentiel de surface de MoO₃ en fonction de la température qui montre sous oxygène la présence d'une vague caractéristique de la formation des espèces O⁻ dans le domaine de température compris entre 200° C et 350° C, des espèces O²⁻ (15, 16) au delà de 350° C dont la vague est associée à celle des espèces O⁻. Dans le cas du protoxyde d'azote on retrouve deux vagues correspondant à la formation des espèces O⁻ et O²⁻. Par rapport au cas de l'oxygène l'adsorption de N₂O présente deux vagues bien distinctes et la formation de l'espèce O²⁻ apparaît à 240° C au lieu de 360° C.

Du point de vue catalytique lorsque l'agent oxydant est l'oxygène, les mesures d'activité sont mesurables à partir de 520° C et la réduction de MoO₃ suivie par mesure de PdS commence à 320° C, par contre lorsque c'est le protoxyde d'azote, ces deux températures deviennent respectivement égales à 590° C et 360° C.

La combinaison des résultats de mesures d'activité et ceux de l'étude mécanistique montrent que :

- sous oxygène l'étude mécanistique est en accord avec la participation des espèces O^- à l'oxydation du méthane ; les produits de la réaction sont ceux de l'oxydation totale tels que CO et CO_2 , plus ceux de la dimérisation du méthane.

- sous protoxyde d'azote, on constate que au-dessous de $600^\circ C$ on n'obtient pas de produits pourtant on observe des variations de potentiel qui indiquent l'oxydation du méthane par les espèces O^- . L'attaque des espèces O^- devrait normalement conduire uniquement à la dimérisation du méthane. En effet, un niveau de potentiel sous mélange CH_4-N_2O de 400 mV au lieu de 800 mV sous CH_4-O_2 montre bien que le nombre de sites O^- responsables de l'oxydation est plus faible sous protoxyde d'azote, ce qui par conséquent réduit considérablement la vitesse de réaction.

Au-delà de $600^\circ C$, la formation d'oxygène au cours de la décomposition partielle thermique du protoxyde d'azote favorise probablement la présence des radicaux O_3^- ou RO_2^- qui sont à l'origine de l'oxydation du méthane en monoxyde de carbone.

III.3 - ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE ASM DEPOSE SUR SILICE.

A - INTERACTION ASM/SiO₂ - OXYGENE.

1 - Evolution du potentiel de surface en fonction de la température.

a) Solide chauffé sous oxygène à 500° C.

L'échantillon est préalablement calciné sous flux d'argon-oxygène ($P_{O_2} = 0,13 \text{ atm}$) pendant 30 minutes à 500° C et refroidi sous flux d'argon pur jusqu'à 80° C. Les variations de potentiel obtenues sous flux d'argon-oxygène ($P_{O_2} = 0,05 \text{ atm}$) sur l'échantillon A.4 indiquent sur la figure III.21.a) la présence de trois vagues de potentiel situées dans les intervalles de températures [180 - 300° C], [300 - 400° C] et [400 - 500° C].

Les variations en fonction de la température sont parfaitement réversibles

b) Solide réduit sous hydrogène.

L'échantillon A.4 est préalablement réduit sous flux d'argon-hydrogène ($P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$) durant 30 minutes à 500° C et refroidi sous flux d'argon pur jusqu'à 80° C. La figure (III.21.b)) représente les variations de potentiel obtenues sous flux d'argon-oxygène ($P_{O_2} = 0,05 \text{ atm}$) . On constate que :

- à basse température l'introduction d'oxygène conduit à un grand saut de potentiel soit : 920 mV mesuré à 140° C.

- entre 140° C et 220° C on observe une chute de potentiel dû probablement à la désorption d'eau.

- la position en température et l'amplitude de la deuxième vague observée sur le solide calciné n'ont pas été modifiée.

- l'amplitude de la deuxième vague située entre 380 - 500° C devient sept fois plus grande que celle observée sur le solide calciné.

On note également que quelque soit le traitement de départ le potentiel maximum atteint à 500° C est toujours le même et les variations du potentiel dans le sens de température décroissantes sont celles du solide calciné.

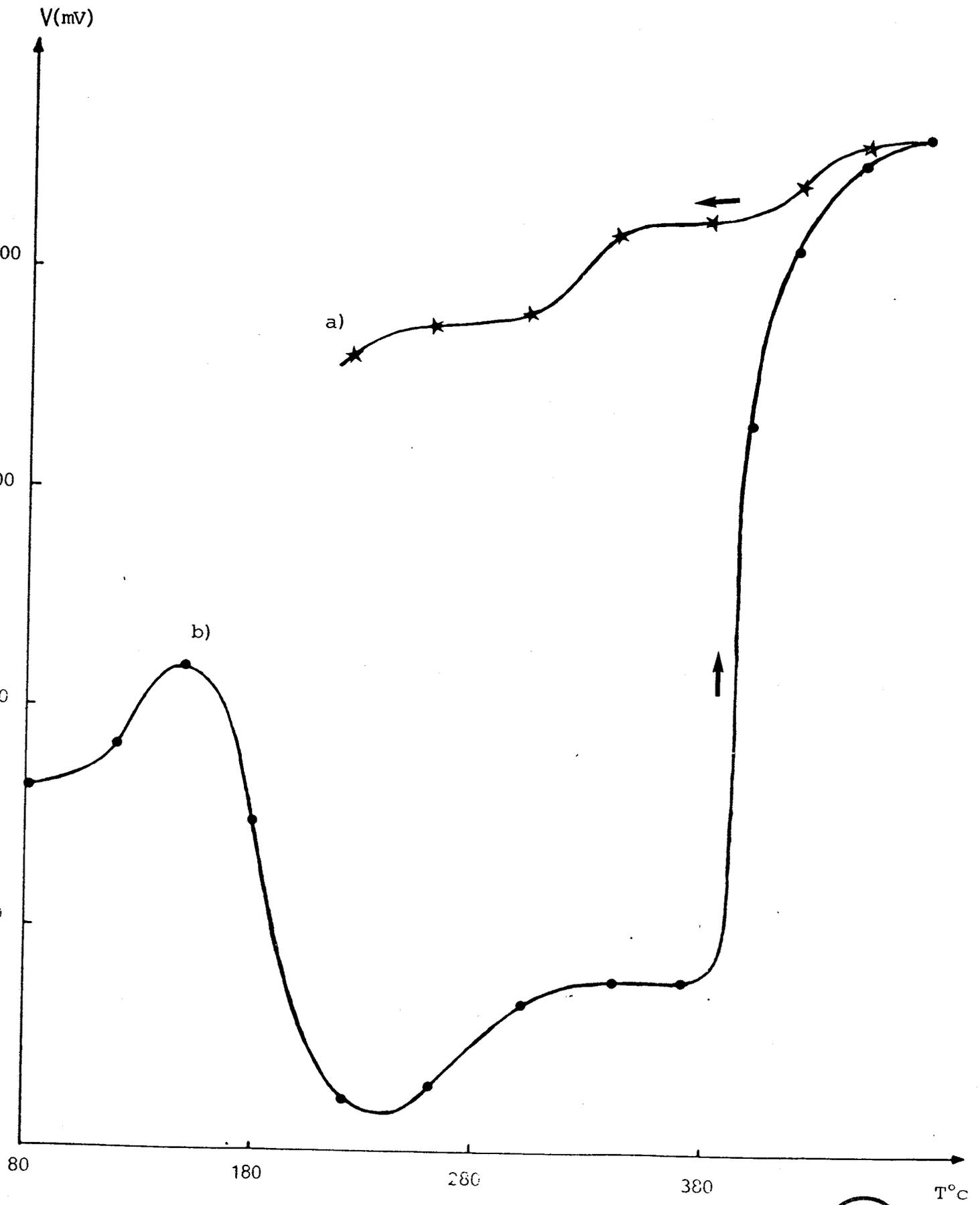


FIG -III-21.

- ★ Echantillon oxydé
- Echantillon réduit



2 - Equilibre avec l'oxygène.

L'étude est faite sur l'échantillon à 1,5 % en poids de molybdène. Avant chaque étude le solide est chauffé sous flux d'argon pur à 500° C durant 1 heure ensuite refroidi jusqu'à la température désirée.

Dans la gamme de température indiquée sur le tableau III.12 les variations de potentiel sont réversibles et reproductibles avec la pression partielle d'oxygène.

Tableau III.12

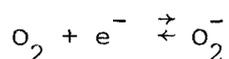
Température °C	170	240	283	330	350	378	460
n	0,9	1,4	0,7	2,1	1,8	2	4
Figures N° FIG N°		III. 22.a			III. 22.b		III. 22.c

Trois domaines de températures à exploiter :

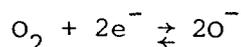
1er domaine : entre 170° C et 300° C, la loi de variation du potentiel est la suivante :

$$V = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

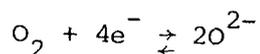
ce qui indique la présence de l'espèce O_2^- , donc l'équilibre ;



2eme domaine : entre 330° C et 380° C, la loi de variation de V en fonction de la pression d'oxygène a une pente égale à $\frac{kT}{2e}$, ce qui correspond à l'équilibre :



3eme domaine : au delà de 400°c, les résultats indiquent la présence de l'espèce O^{2-} en équilibre avec l'oxygène gaz; soit:



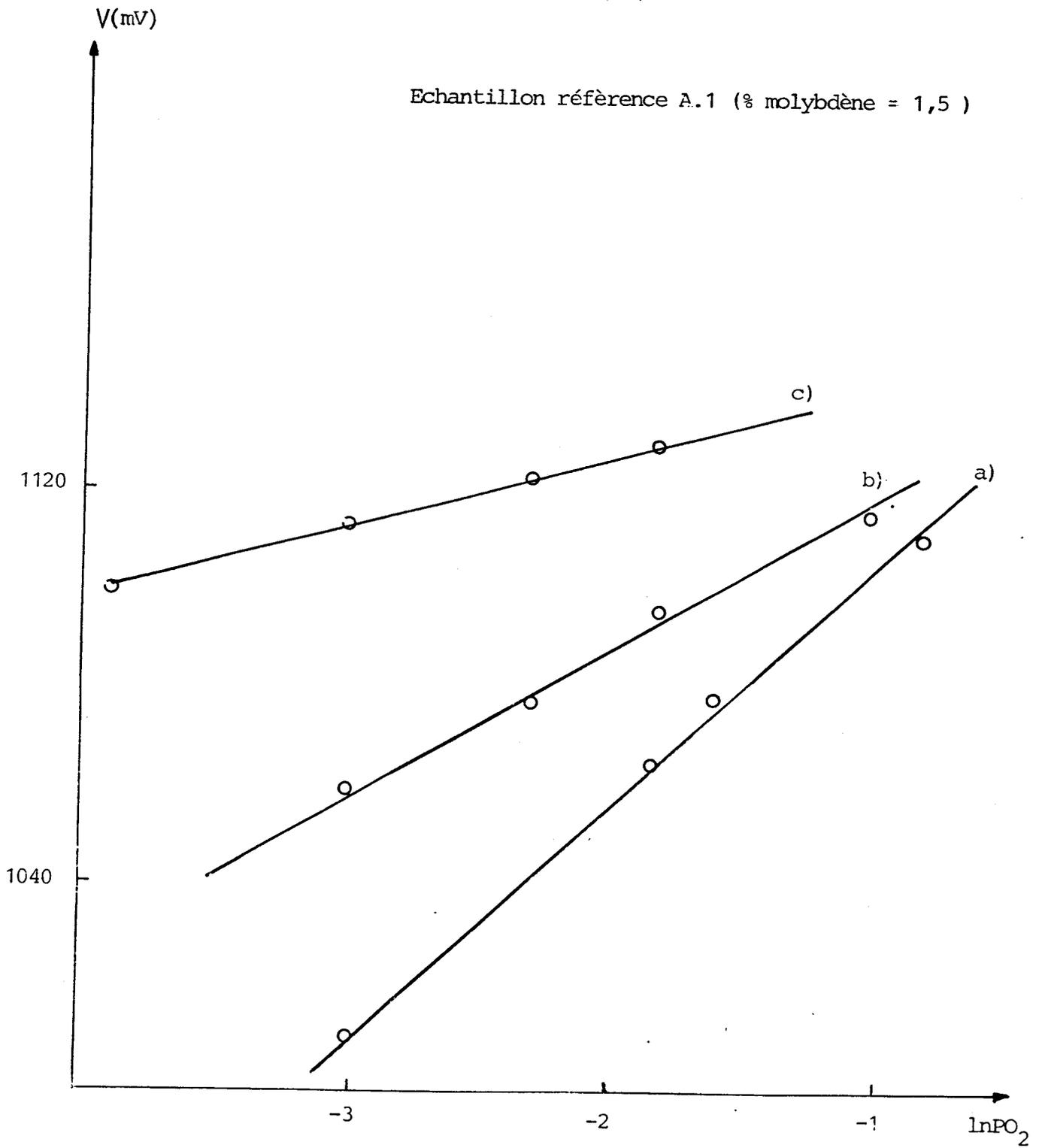


FIG -III-22.

- a) $T = 240^{\circ}C$
- b) $T = 350^{\circ}C$
- c) $T = 460^{\circ}C$



3 - Cinétique d'adsorption des espèces oxygène.

Les valeurs de β et α indiquées dans le tableau III.13 et III.14 sont déterminées à partir de la pente des courbes; (pour la signification de α et β voir ch. III de la deuxième partie).

$$V = f(\ln t) \quad \text{pour } \beta$$

et

$$\left[\ln \left(\frac{dv}{dt} + \frac{eV}{kT} \right) \right] = f(\ln P_{O_2}) \quad \text{pour } \alpha$$

Tableau III.13

Température °C	170	200	230	280	350	386	378	420
β	0,9	1,2	1	1,1	2	1,7	2	0,95
Fig. N°				III. 23 a)			III 23 b)	

Tableau III.14

Température ° C	280	340	420
α	0,8	1,3	1,1
FIG N°	III 24a)		III 24 b)



Avant chaque étude cinétique le solide est préalablement chauffé sous flux d'argon à 500° C est refroidi sous flux d'argon jusqu'à la température désirée.

$PO_2 = 0,1 \text{ atm}$

Echantillon référence A.1 (% MO = 1,5)

▲ T = 280°C

■ T = 378°C

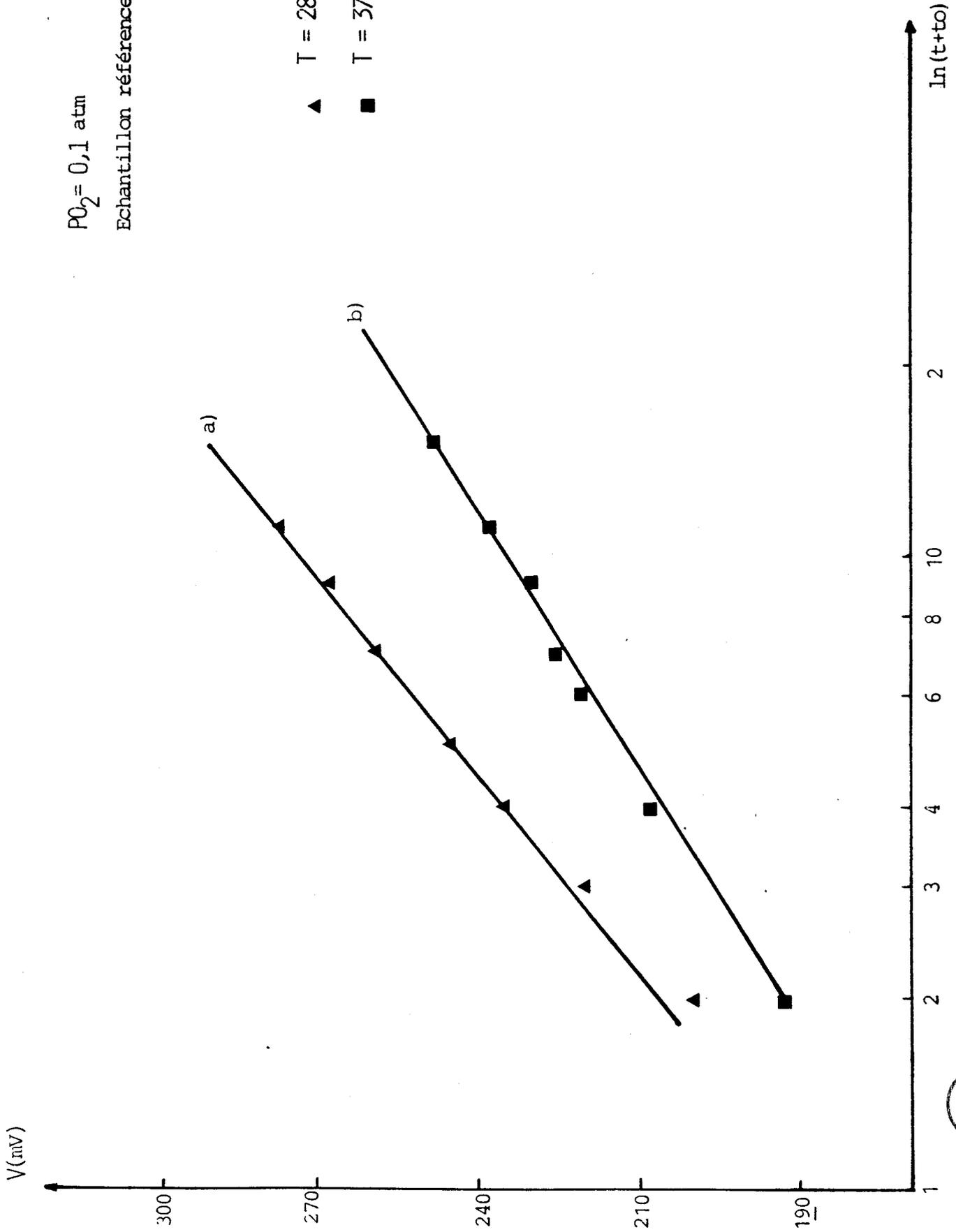


FIG -III-23,



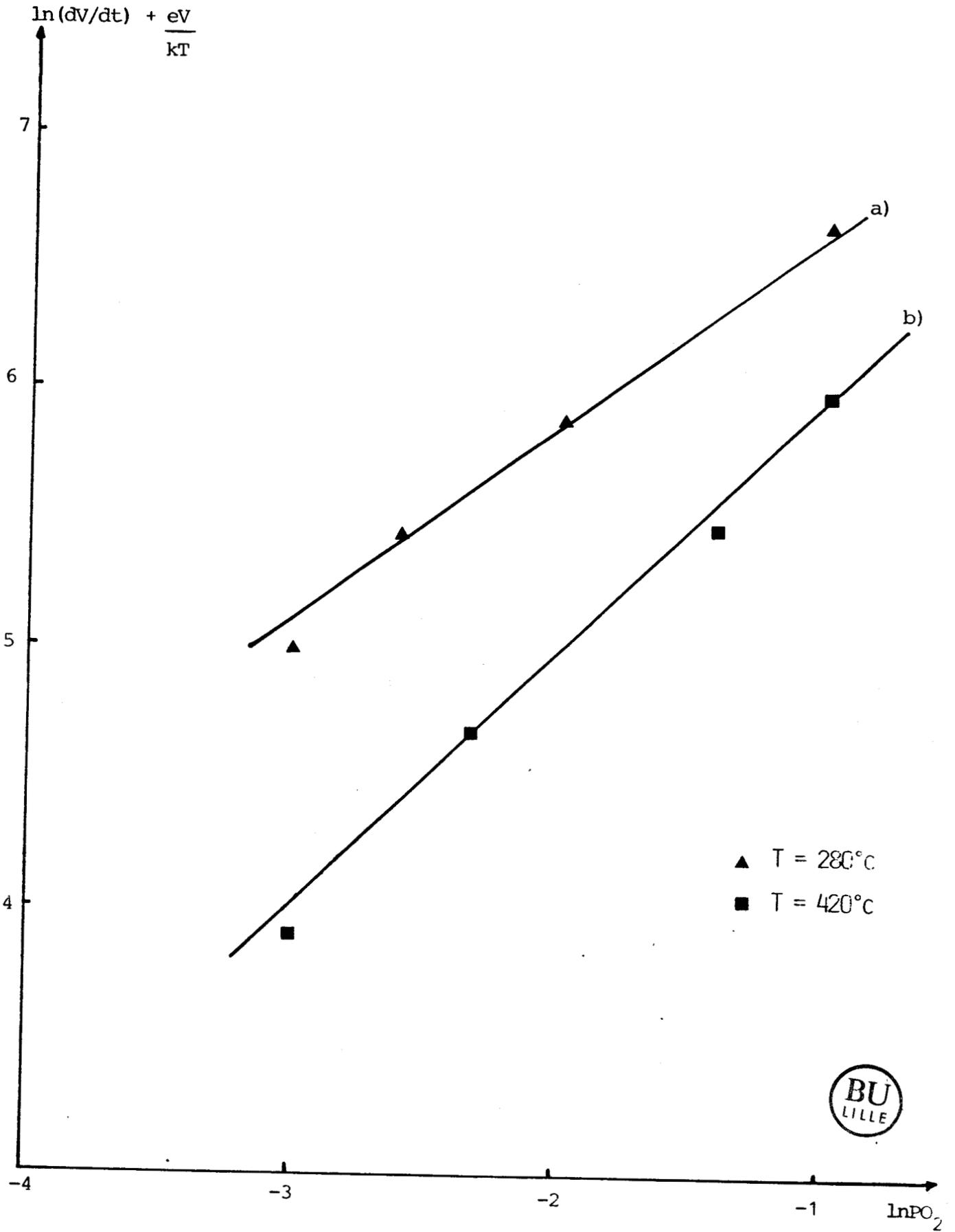


FIG -III-24.

Dans les trois domaines de température déjà signalés dans l'étude des équilibres correspondent trois lois cinétiques d'adsorption d'oxygène :

1er domaine. $170^{\circ} \text{ C} < T < 300^{\circ} \text{ C}$

Suivant les résultats indiqués dans le tableau III.14 on trouve:

$$\frac{dV}{dt} = A \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

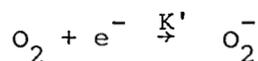
soit sous forme intégrée :

$$V = \frac{kT}{e} \ln(t+t_0) + \text{constante.}$$

L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène est égal à 1 (voir tableau III.14).

Dans ce domaine de température on a vu que l'espèce O_2^- est en équilibre avec l'oxygène gazeux.

Sa réaction de formation s'écrit :



Soit l'équation théorique correspondante :

$$\frac{dV}{dt} = K' \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

2e domaine : $330^{\circ} \text{ C} < T < 380^{\circ} \text{ C}$

La valeur de β est égale à 2 (tableau III.13), l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène est proche de 1 (tableau III.14), ce qui donne la loi cinétique expérimentale suivante :

$$\frac{dV}{dt} = A' \cdot P_{\text{O}_2}^2 \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

L'étude des équilibres montre que dans ce domaine de température l'espèce O^- se forme et elle est en équilibre avec l'oxygène gazeux.

Le mécanisme probable s'écrit :



Des deux équations (1) et (2) on déduit :

$$\frac{dV}{dt} = A \cdot \frac{d[O^-]}{dt} = 2 \cdot A \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

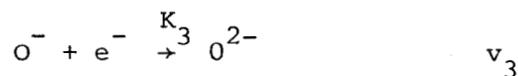
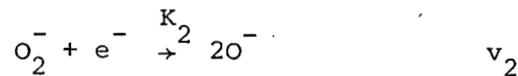
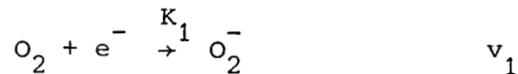
3° domaine : $T < 400^\circ C$

Dans ce domaine la loi cinétique trouvée par l'expérience devient :

$$\frac{dV}{dt} = A'' \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Dans ce domaine l'espèce en équilibre avec l'oxygène gazeux est l'espèce O^{2-} .

Le mécanisme probable compte-tenu de ce que nous avons obtenu expérimentalement peut s'écrire :



Dans ce mécanisme, nous tirons par application du principe de l'état stationnaire aux espèces intermédiaires O_2^- et O^- , hypothèse justifiée par la grande variation de potentiel observée au début de l'introduction d'oxygène.

$$[O_2^-] \approx 0 \text{ et } [O^-] \approx 0$$

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = v_1 - v_2 \approx 0 \text{ et } \frac{d[O^-]}{dt} = 2v_2 - v_3 \approx 0$$

d'où $v_3 = 2v_2$ avec $v_1 = K_1 \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$

La loi cinétique résultante de ce mécanisme est :

$$\frac{dV}{dt} = A'' \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right).$$

4 - CONCLUSION.

L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblé dans le tableau (III.15) suivant :

Tableau III.15

Zone de température °C	Loi cinétique d'adsorption d'oxygène	Equilibre avec l'oxygène
170 < T < 300	$\frac{dV}{dt} = A \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$
300 < T < 380	$\frac{dV}{dt} = A' \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$	$O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2O_2^-$
T > 400	$\frac{dV}{dt} = A'' \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	$O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O_2^{2-}$

B - MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR L'OXYGENE SUR ASM/SiO₂.

1 - Variations du potentiel avec la température.

A température inférieure à 250° C, les valeurs de potentiel sous mélange CH₄-O₂ sont identiques à celles obtenues sous O₂ seul, ce qui indique que le méthane ne réagit pas.

On note que pour des températures comprises entre 250° C et 340° C les variations de potentiel sont lentes et l'introduction de CH₄ conduit à une augmentation du potentiel qui passe par un maximum ensuite chute pour ensuite se stabiliser à un niveau plus bas que celui sous oxygène seul.

Au-delà de 380° C la présence du méthane conduit directement à la réduction de la surface. On atteint par conséquent sous mélange CH₄-O₂ (figure III.25) un état stationnaire intermédiaire d'oxydation de la surface.

On constate que dans la zone de température dépassant 560° C le fait de laisser le solide sous CH₄ - O₂ s'accompagne d'une chute lente due, comme cela a été déjà expliqué dans le cas MoO₃ massique par la condensation du molybdène volatile MoO₂(OH)₂ sur la surface de l'électrode de graphite.

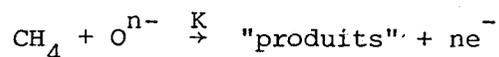
2 - CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DU MÉTHANE AVEC LES ESPÈCES OXYGÈNE DE SURFACE.

L'introduction à 500° C du méthane sur une surface couverte d'espèces oxygénées produit une variation de potentiel positive suivant une loi de Longmuir :

$$\ln (V - V_0) = - Kt + \text{constante (figure III.26)}$$

avec V₀ = 400 mV.

Cette cinétique peut s'interpréter par la réaction du méthane soit avec les espèces O⁻ ou les espèces O²⁻ présentes à la surface selon :



La vitesse de cette réaction est :

$$v = - \frac{d[\text{O}^{n-}]}{dt} = - A \cdot \frac{dV}{dt} = K \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot [\text{O}^{n-}]$$

Où V est proportionnel à [Oⁿ⁻]. Si V₀ est la valeur du potentiel pour un recouvrement nul en Oⁿ⁻, on a :

$$A(V - V_0) = [\text{O}^{n-}]$$

En portant la valeur de [Oⁿ⁻] dans l'équation cinétique on obtient :

$$- \frac{dV}{dt} = K \cdot P_{\text{CH}_4} (V - V_0)$$

qui par intégration donne la loi trouvée expérimentalement, soit :

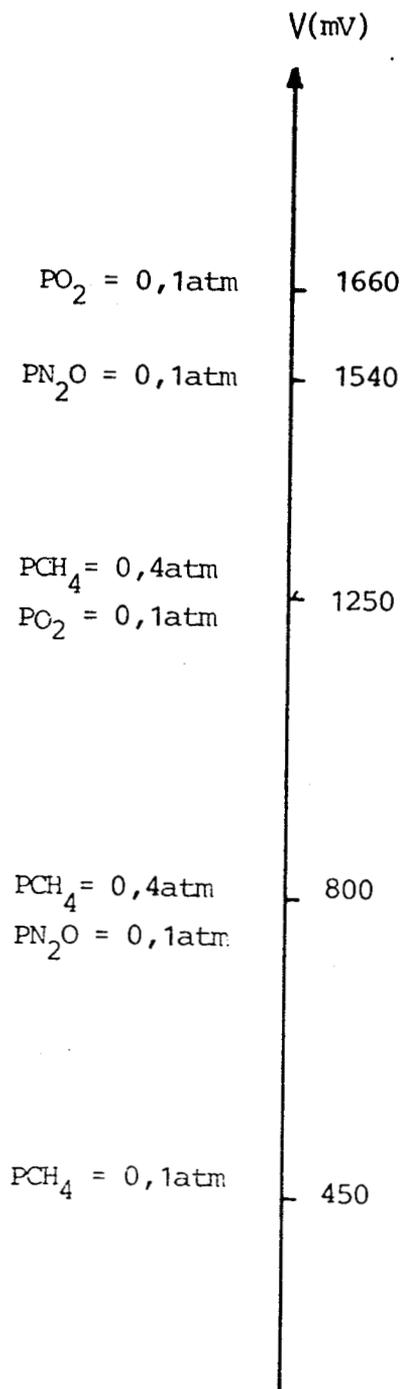


FIG -III-25.

Echantillon référence A.4 (% molybdène = 3,8)

$\text{PN}_2\text{O} = 0,05 \text{ atm}$



Echantillon référence A.4 (% molybdène = 3,8)

T = 500°C

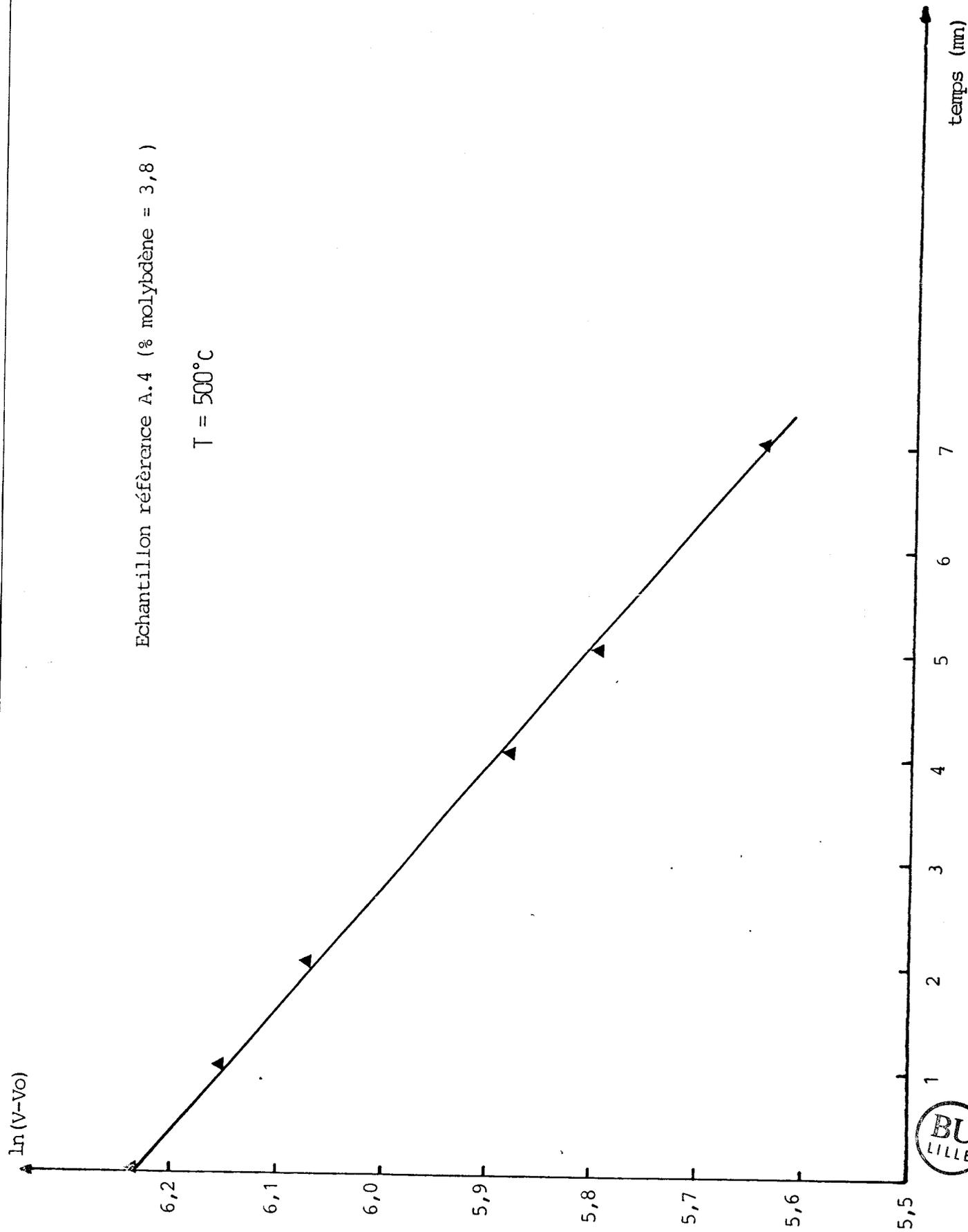


FIG -III-26.

$$\ln(V-V_0) = -K \cdot P_{CH_4} \cdot t + \text{constante}$$

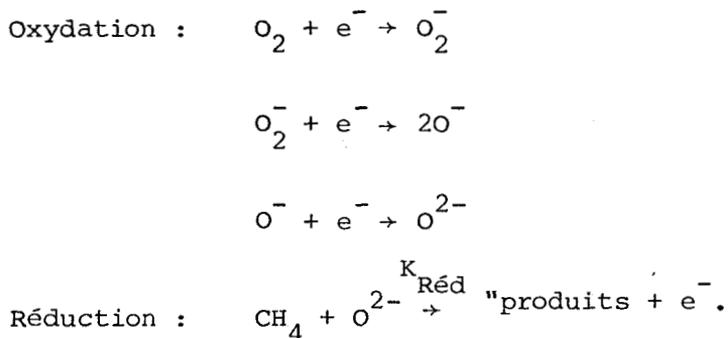
Le potentiel stationnaire sous mélange réactionnel (1250 mV à 500° C) correspond à une surface très oxydée.

3 - MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE.

L'étude des variations du potentiel de surface à l'état stationnaire en fonction de la pression partielle d'oxygène et du méthane (tableau III.16) conduisent à l'équation suivante :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}} + \text{constante}$$

Comme dans le cas de l'oxyde MoO_3 , l'étude des équilibres et des cinétiques d'adsorption de l'oxygène montrent que l'espèce O^{2-} peut se former. L'attaque de cette espèce O^{2-} par le méthane conduirait au mécanisme :



Les vitesses d'oxydation et de réduction sont les suivantes :

$$v_{OX} = K_{OX} \cdot P_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$v_{\text{réd}} = K_{\text{réd}} \cdot P_{CH_4} \cdot [O^{2-}]$$

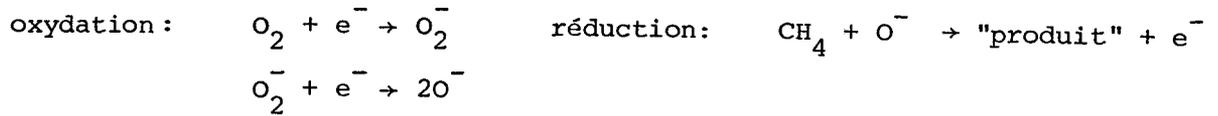
A l'état stationnaire les vitesses sont égales, ce qui conduit aux variations de V suivantes :

$$V = \frac{kT}{e} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}} + \text{constante}$$

Cette loi n'est pas la loi expérimentalement trouvée, les variations de V en fonction de $\ln \frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}}$ donne une pente égale à $\frac{kT}{2e}$.

L'espèce O^{2-} n'est donc pas l'espèce active, l'espèce O^- formée transi-

toirement peut elle aussi être l'espèce active, le mécanisme s'écrit :



Les lois cinétiques expérimentales d'oxydation et de réduction de la surface trouvées précédemment sont :

$$v_{\text{OX}} = K_{\text{OX}} \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

$$v_{\text{réd}} = K_{\text{réd}} \cdot P_{\text{CH}_4} (V - V_0)$$

à l'état stationnaire les vitesses sont égales $v_{\text{OX}} = v_{\text{réd}}$. Ce qui conduit à

$$V = \frac{kT}{2e} \cdot \ln \frac{K_{\text{OX}} \cdot P_{\text{O}_2}}{K_{\text{réd}} \cdot P_{\text{CH}_4} (V - V_0)}$$

Le potentiel stationnaire est tel que $(V - V_0)$ est supérieure à 800 mV, les variations de $\ln(V - V_0)$ sont négligeable devant celles de V : on retrouve donc la loi expérimentale ;

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CH}_4}} + \left(\frac{kT}{2e} \ln \frac{K_{\text{OX}}}{K_{\text{réd}} \cdot (V - V_0)} \approx \text{constante}\right)$$

4 - CONCLUSION.

Il ressort de cette étude mécanistique que sur toute la zone de température comprise entre 250° C et 560° C l'oxydation du méthane par l'oxygène sur la phase ASM déposée sur silice procède par l'intermédiaire des espèces O^- .

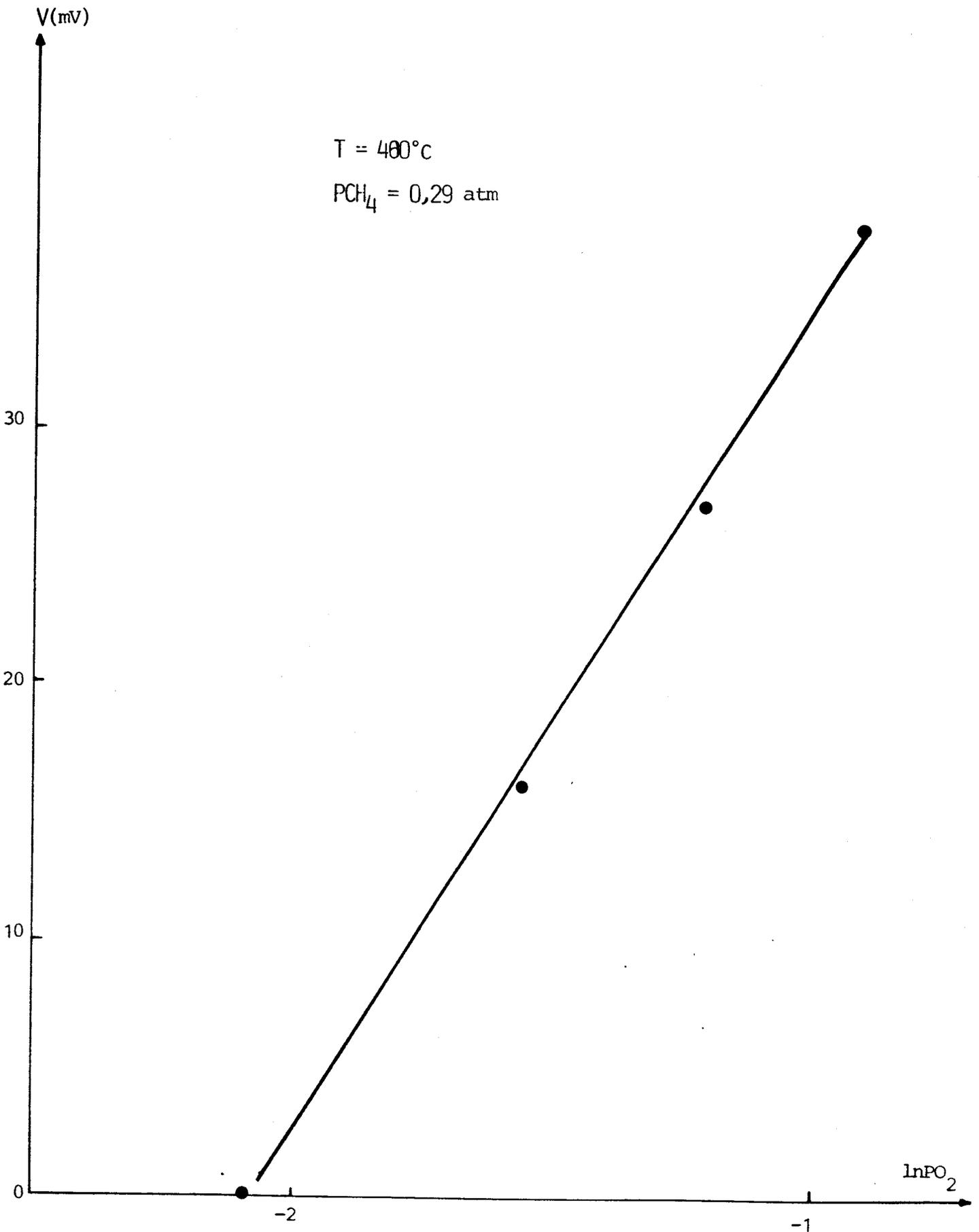


FIG -III-27.



Tableau III.16

Variations étudiées	Température °C	P _{O₂} atm	P _{CH₄} atm	$\frac{kT}{ne}$	Fig. N°
$V = f\left(\ln \frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}}\right)$	500	—	—	$\frac{kT}{2e}$	—
$V = f(\ln P_{O_2})$	480	—	0,29	$\frac{kT}{2e}$	III.27
$V = f(\ln P_{CH_4})$	460	0,25	—	$\frac{kT}{2e}$	—

C - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'ADSORPTION D'OXYGENE ET CORRELATION AVEC
LES RESULTATS DE POTENTIEL.

L'adsorption d'oxygène a été réalisée sur environ 100 mg du catalyseur à 4,27 % en poids de molybdène. Le solide subit le même traitement réducteur que dans la cellule de potentiel. Avant réoxydation l'échantillon est refroidi sous flux d'argon jusqu'à 180° C.

L'évolution de la masse adsorbée en fonction de la température représentée sur la figure III.28, indique la présence de deux vagues situées entre [25-380°C] et [400-480° C]. L'examen de la première vague montre que, à partir de la température ambiante et jusqu'au voisinage de 200° C on a augmentation de la masse adsorbée. Au delà de 200° C et jusqu'à 380° C la masse reste constante. Dans le deuxième saut de masse on retrouve une amplitude plus faible dont le maximum est située à 440° C.

La corrélation faite entre les résultats de la thermogravimétrie (figure III.28 a) et ceux du potentiel de surface (figure III.28 b)) conduit à l'existence de trois phénomènes intéressants :

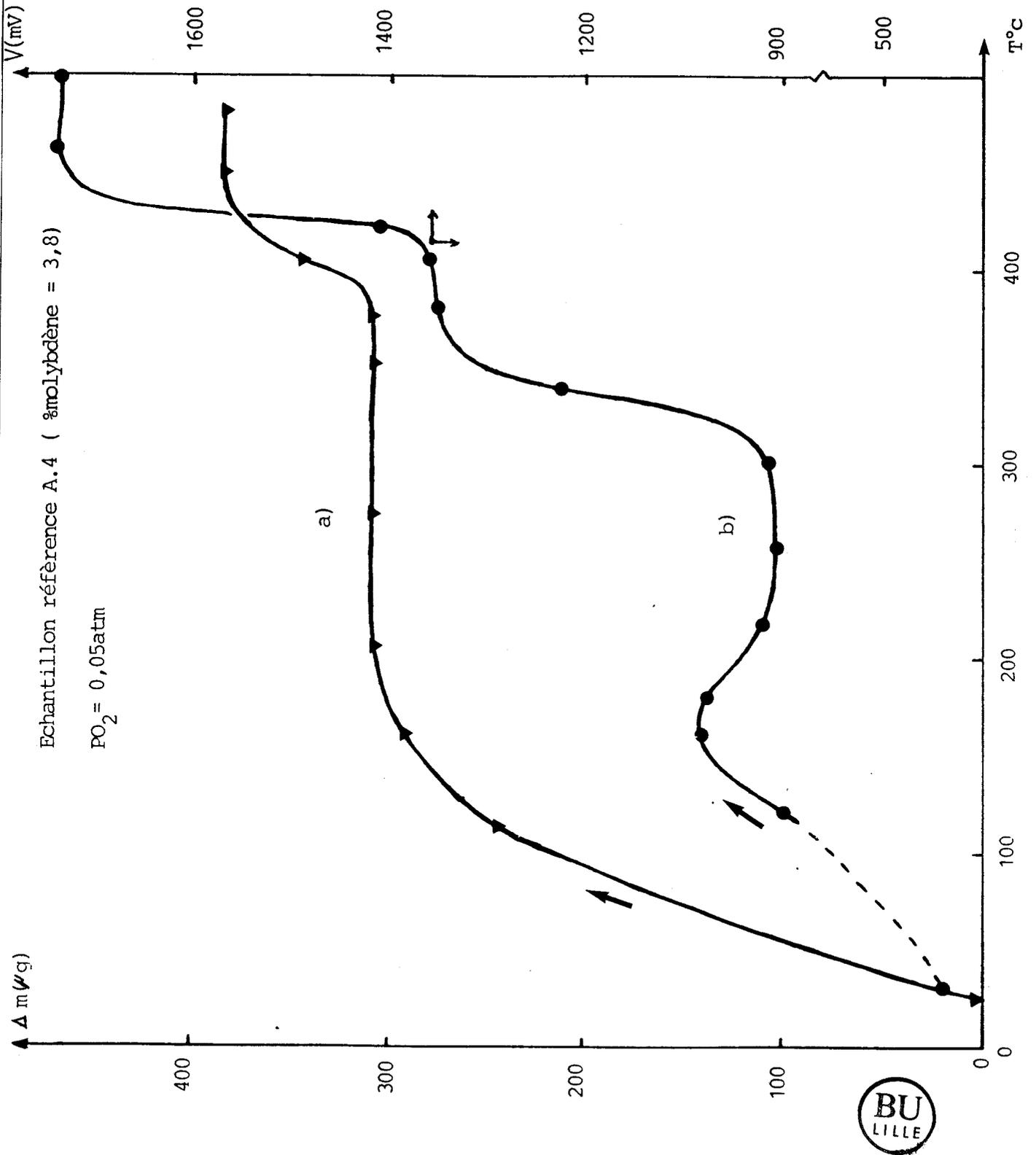


FIG - III-28.

1er phénomène : Entre 25° C et 200° C l'adsorption de l'oxygène sous forme d'espèces O_2^- conduit à la fois à l'augmentation du potentiel et celle de la masse.

2eme phénomène : Dans la région comprise entre 200° C et 380° C la transformation des espèces O_2^- en O^- présente un saut de potentiel, cependant la masse ne varie pas.

3ème phénomène : Au delà de 380° C la formation des espèces O^{2-} observées en potentiel, se traduit en thermogravimétrie par leur insertion dans les lacunes superficielles de la phase ASM.

D - INTERACTION ASM/SiO₂ - protoxyde d'azote.

1 - Evolution du potentiel de surface en fonction de la température.

a) - Solide chauffé à 500° C sous argon pur.

L'échantillon A.4 étudié est préalablement chauffé sous flux d'argon à 500° C afin de retirer une partie des espèces oxygène adsorbées.

L'examen de la figure III.29.a) indique la présence de deux vagues de potentiel dont la première est située entre 120° C et 240° C et la deuxième entre 240° C et 360° C. On constate dans le cas des températures décroissantes (figure III.29.b)) que les variations de potentiel ne sont pas réversibles ainsi la valeur atteinte à 360° C reste pratiquement la même sur toute la zone de température étudiée.

b) - Solide réduit sous hydrogène.

Le solide étudié est préalablement réduit sous flux d'argon-hydrogène ($P_{H_2} = 0,13$ atm) à 500° C pendant 30 minutes et refroidi sous flux d'argon pur jusqu'à 40° C.

On peut remarquer sur la figure III.29.C que pour le solide réduit la présence de protoxyde d'azote conduit à un saut de potentiel dont la valeur maximale, soit : 800 mV se situe au voisinage de 120° C. Comme dans le cas de l'oxygène entre 120° C et 240° C on a chute de potentiel due probablement à la désorption des molécules d'eau. On retrouve entre 240° C et 340° C la

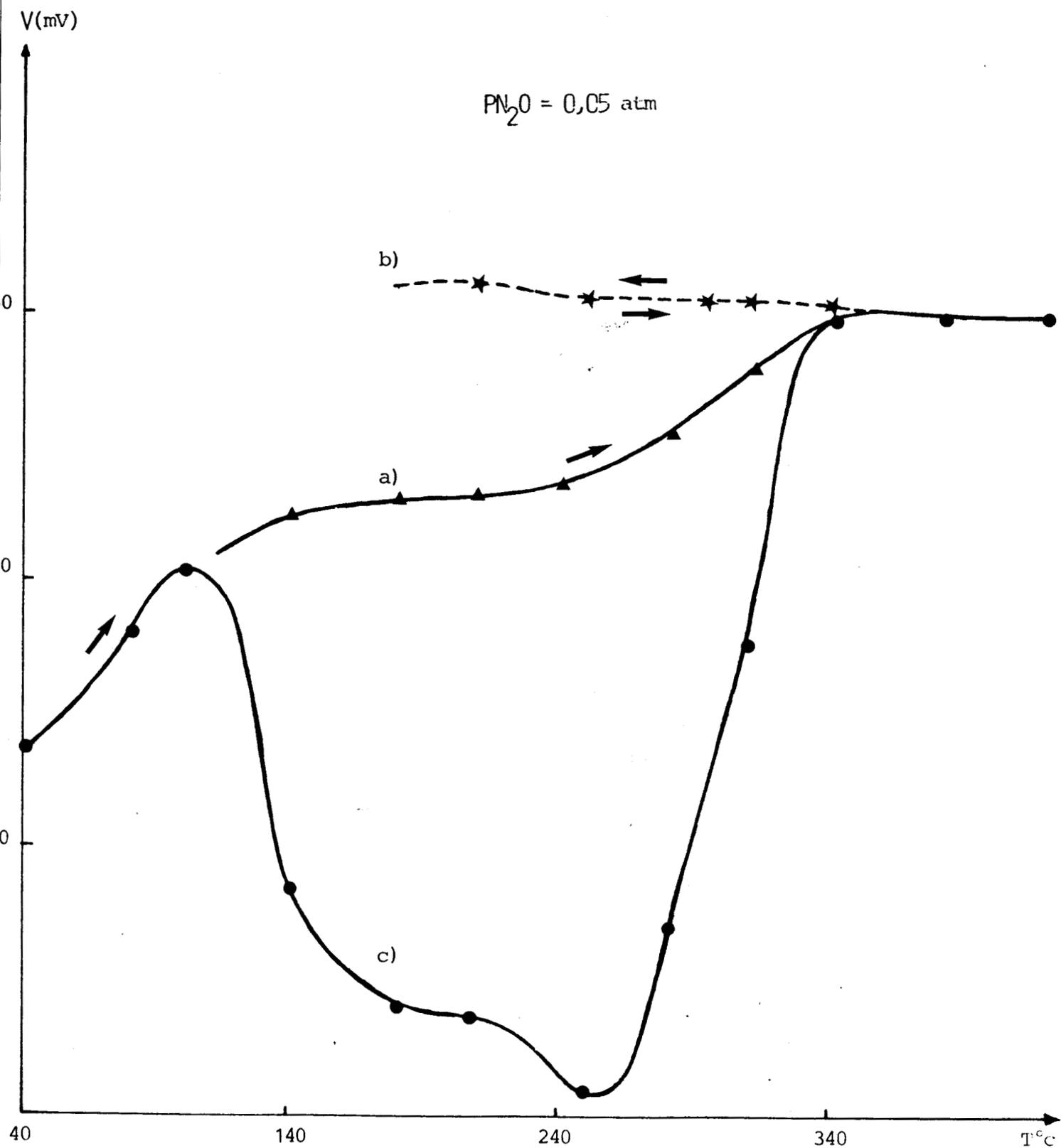


FIG -III-29.

- ▲ Echantillon oxydé (Température croissante)
- ★ Echantillon oxydé (Température décroissante)
- Echantillon réduit (Température croissante)

vague de potentiel signalée sur le solide traité sous argon mais avec une amplitude 5 fois plus grande. On retrouve également l'irréversibilité des variations de potentiel à températures décroissantes.

2 - Variations du potentiel de surface avec la pression partielle du protoxyde d'azote.

Dans toute la gamme de température étudiée, on constate que le potentiel mesuré est indépendant de la pression partielle du protoxyde d'azote. Cependant le potentiel dépend du débit total, le passage d'un faible débit à un fort débit conduit à la réduction de la surface.

3 - Cinétique d'adsorption du protoxyde d'azote.

L'adsorption est faite sur des échantillons préalablement dégazés sous flux d'argon à 500° C et refroidistoujours sous argon jusqu'à la température désirée.

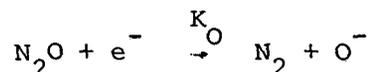
Tableau III.17

Température °C	$P_{N_2O_{atm}}$	β	Figure N°	α
240	0,05	1,05	—	0,9
320	0,05	0,94	—	1,1
400	0,05	1,04	III.30	—

Les résultats des différentes mesures sont rassemblés dans le tableau III.17. Trois domaines sont à distinguer :

1er domaine : pour des températures inférieures à 140° C l'introduction de protoxyde d'azote conduit à une légère chute de potentiel due très probablement à la désorption des espèces O_2^- dont l'origine est les traces d'oxygène contenues dans l'argon.

2e domaine. Entre 140° C et 240° C le nombre d'électrons mis en jeu dans le mécanisme d'adsorption est voisin de 1. Ceci est en accord avec la loi cinétique suivante :



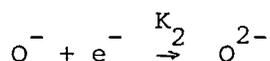
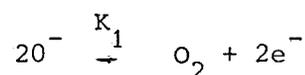
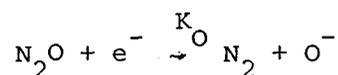
avec :

$$\frac{dV}{dt} = K_0 \cdot P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

3e domaine. A température comprises entre 240° C et 400° C la loi cinétique expérimentale est donnée par :

$$\frac{dV}{dt} = K'' \cdot P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Cette loi est la même que celle obtenue à températures inférieures à 240° C cependant le potentiel est beaucoup plus élevé et on peut postuler que l'espèce O^{2-} se forme. Le mécanisme proposé dans cet intervalle de température, est :



Sur la base de la démonstration faite dans (CF III C.3), on déduit la loi cinétique suivante :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{b' \cdot K_0 \cdot P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - \frac{K_1}{K_2}}$$

Lorsqu'on suppose que la vitesse de désorption des espèces O^- est très faible devant celle de leur transformation en O^{2-} , le rapport $\frac{K_1}{K_2}$ devient négligeable devant $\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$. On retrouve ainsi notre loi expérimentale :

$$\frac{dV}{dt} = b' \cdot K_0 \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

avec ;

$$K'' = b' \cdot K_0$$

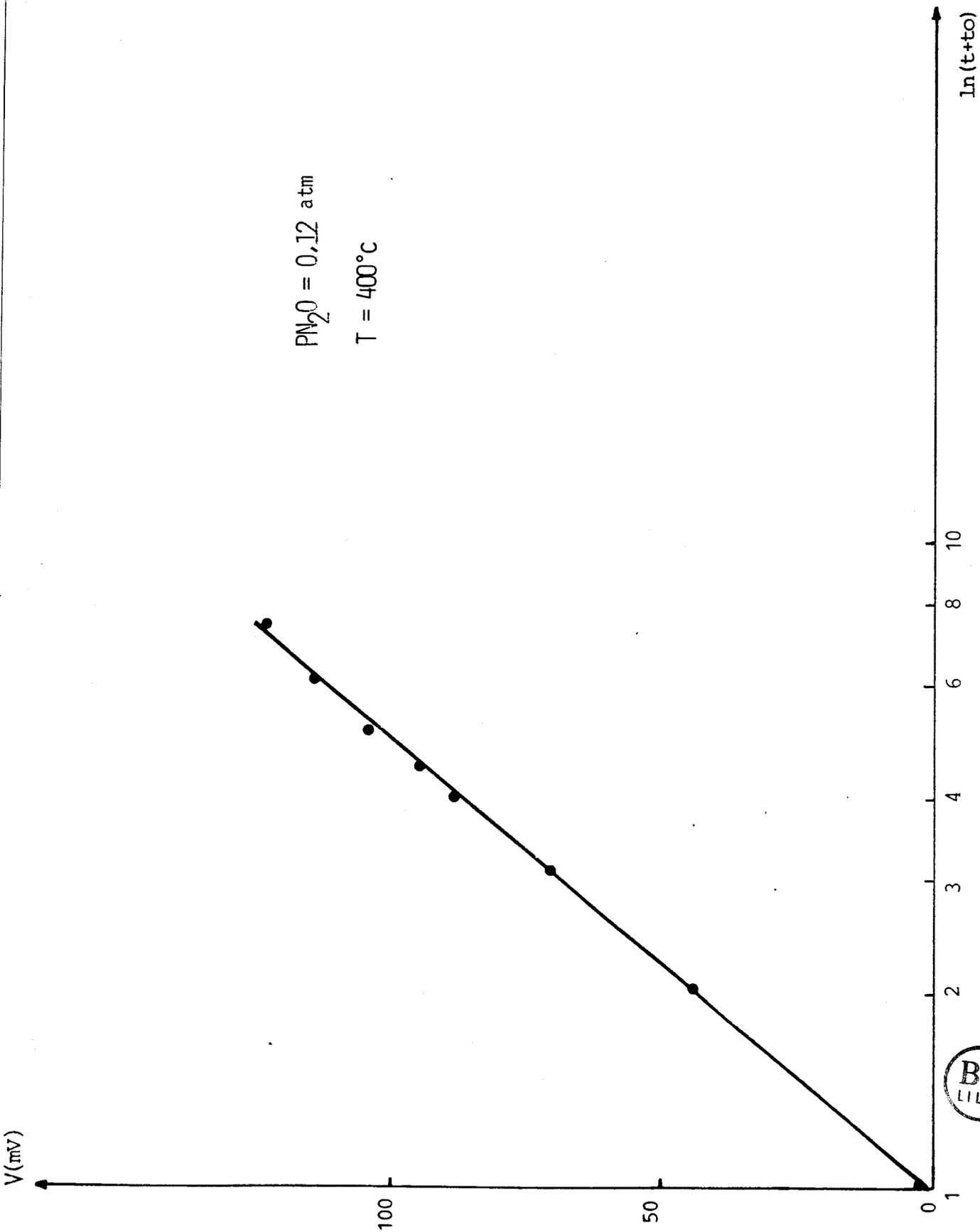


FIG -III-30.



- A des températures supérieures à 400° C les cinétiques sont beaucoup trop rapides pour être exploitées.

4 - Conclusion.

L'ensemble de résultats obtenus est résumé dans le tableau III.18.

Tableau III.18

Zone de température °C	Cinétique d'adsorption de N ₂ O	Nature des espèces présentes
< 240	$\frac{dV}{dt} = a \cdot K' \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	O ⁻
> 240	$\frac{dV}{dt} = b' \cdot K_o \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	O ²⁻

E - MECANISME DE L'OXYDATION DU METHANE PAR LE PROTOXYDE D'AZOTE.

1 - Variation du potentiel avec la température.

Dans des conditions comparables à celles de la catalyse, soit :

$$(P_{CH_4} = 0,1 \text{ atm}) \text{ et } (P_{N_2O} = 0,4 \text{ atm})$$

on a suivi (figure III.31.b) la variation de potentiel pour des températures allant de 100° C jusqu'à 500° C sur l'échantillon référence A.4 (3,76 % de Mo) préalablement réduit sous flux d'argon-hydrogène ($P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$) à 500° C pendant 30 minutes, ensuite refroidi sous flux d'argon jusqu'à 100 °C. On constate l'existence des trois zones suivantes :

1er zone : comprise entre 100° C et 280° C le potentiel de surface est le même que sous protoxyde seul (courbe n° a)).

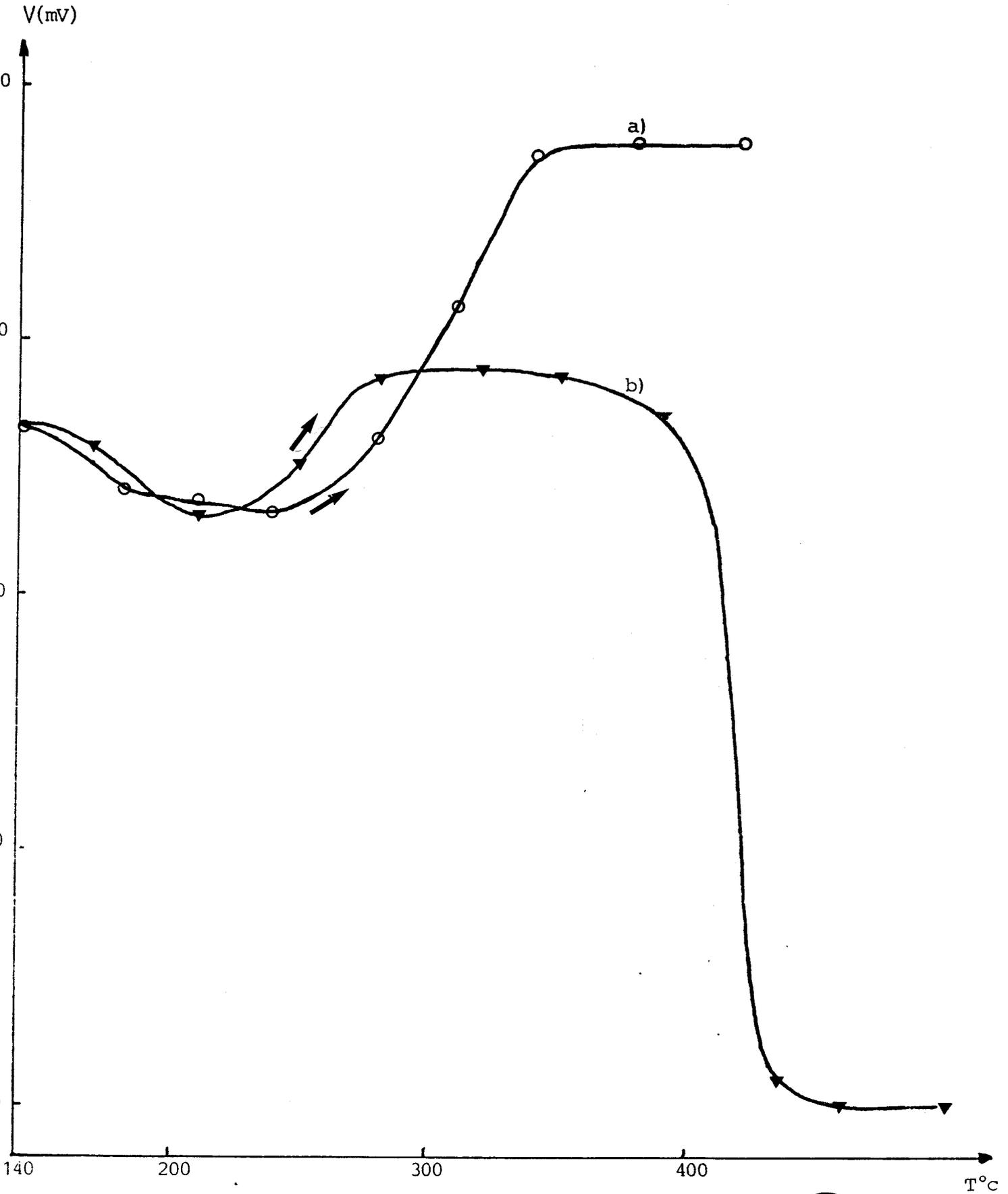


FIG -III-31.



Echantillon référence A.4
○ $\text{PN}_2\text{O} = 0,1\text{atm}$
▼ $\text{PN}_2\text{O} = 0,4\text{atm}; \text{PCH}_4 = 0,1\text{atm}$

2e zone : comprise entre 280° C et 390° C, on note que par rapport aux variations du potentiel sous protoxyde seul on a disparition de la vague caractéristique de la formation des espèces O^{2-} . Cependant le potentiel sous mélange CH_4-N_2O demeure constant (environ 1400 mV) sur toute la zone étudiée.

3e zone : Au-delà de 390° C le potentiel de surface chute fortement et atteint une valeur limite à 500° C (800 mV). La comparaison entre le potentiel sous méthane seul 450 mV (figure III.25) et celle sous mélange CH_4-N_2O montre bien que le recouvrement en espèces négatives n'est pas nul.

Remarque. A 400° C l'arrêt de flux de méthane entraîne de nouveau la réoxydation du solide par le protoxyde d'azote, on rejoint ainsi la valeur de départ, soit : 1550 mV.

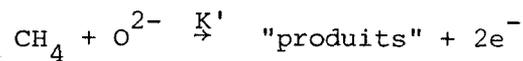
2 - Cinétique de la réaction du méthane avec les espèces oxygène de surface.

L'étude faite à 500° C montre que l'introduction du méthane sur une surface couverte d'espèces O^{2-} produit une variation de potentiel positive (figure III.32) suivant une loi de Langmuir :

$$\ln(V-V_0) = -Kt + \text{constante}$$

avec ; $V_0 = 400$ mV.

Cette cinétique est interprété par la réaction du méthane avec les espèces O^{2-} présentes à la surface selon :



la vitesse de cette réaction est :

$$v = - \frac{d[O^{2-}]}{dt} = - B. \frac{dV}{dt} = K'.P_{CH_4} [O^{2-}]$$

Où V est proportionnel à $[O^{2-}]$. Si V_0 est la valeur du potentiel pour un recouvrement nul en O^{2-} , on a :

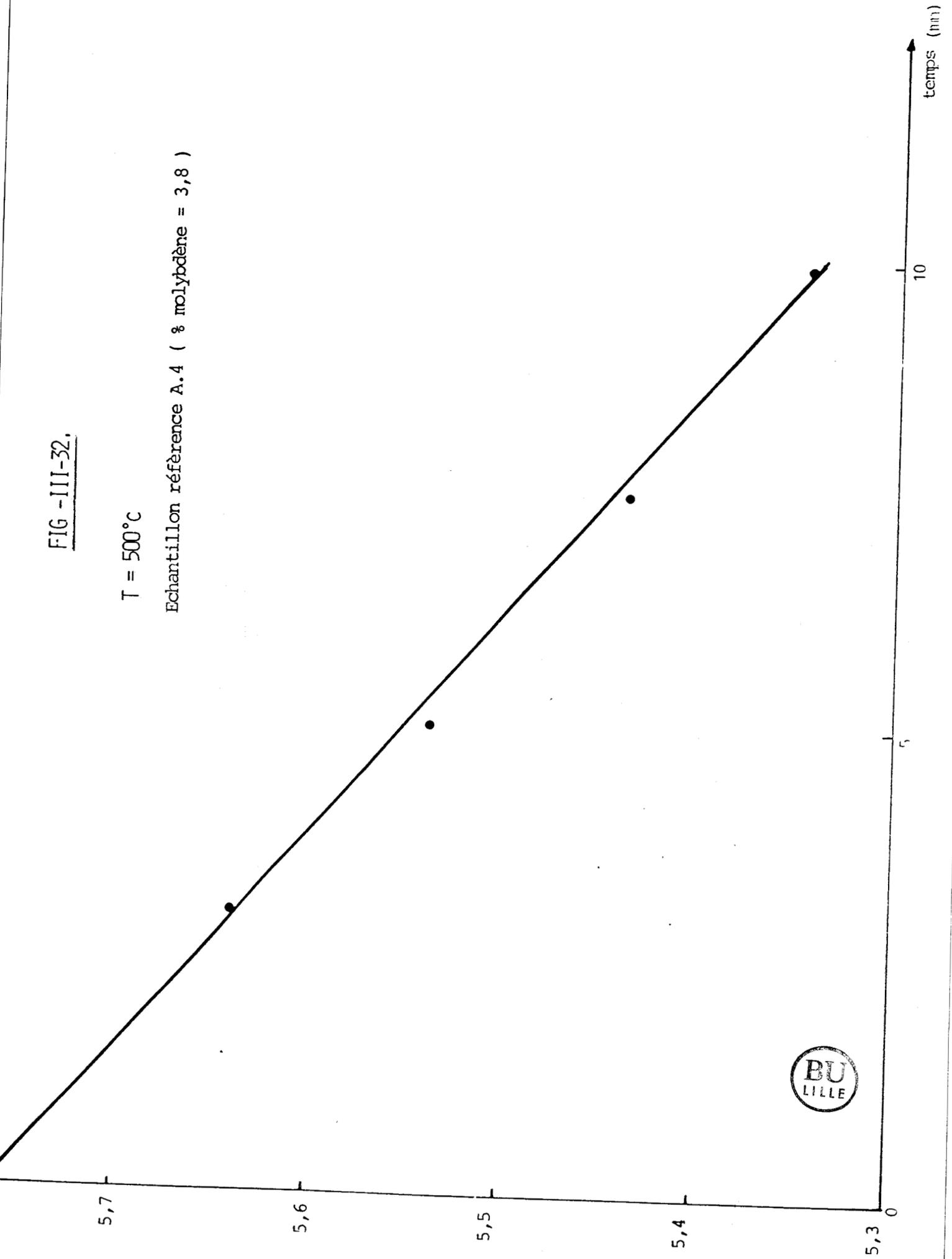
$$B(V-V_0) = [O^{2-}]$$

en reportant la valeur de $[O^{2-}]$ dans l'équation cinétique on obtient :

FIG -III-32.

T = 500°C

Echantillon référence A.4 (% molybdène = 3,8)



$$-\frac{dV}{dt} = K' \cdot P_{CH_4} (V - V_0)$$

qui par intégration donne la loi trouvée expérimentalement, soit :

$$\ln (V - V_0) = -K' \cdot P_{CH_4} \cdot t + \text{constante.}$$

3 - Mécanisme de l'oxydation du méthane.

De préférence les températures d'études choisies sont celles les plus proches de la catalyse.

Contrairement au cas de l'étude sous mélange CH_4-O_2 , les variations de potentiel observées sous mélange CH_4-N_2O à températures supérieures à $560^\circ C$ sont moins marquées par la chute lente et continue au cours du temps ; ceci est en bon accord avec les résultats de la catalyse (chapitre I, 2e partie) qui indiquent que la quantité d'eau responsable du départ de molybdène et son dépôt sur l'électrode de graphite est plus faible au cours de la réaction CH_4-N_2O . Certains résultats obtenus dans la zone de températures comprise entre $280^\circ C$ et $560^\circ C$ sont rassemblés dans le tableau III.19.

Tableau III.19

Variations étudiées	Température °C	P_{N_2O} atm	P_{CH_4} atm	$\frac{kT}{ne}$	FIG N°
$V = f\left(\ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}}\right)$	540	—	—	$\frac{kT}{2e}$	—
$V = f(\ln P_{N_2O})$	500	—	0,27	$\frac{kT}{2e}$	III.33.a
$V = f(\ln P_{CH_4})$	500	0,21	—	$\frac{kT}{2e}$	III.33.b

Les résultats ainsi obtenus à l'état stationnaire nous donne la loi expérimentale suivante :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}} + \text{constante.}$$



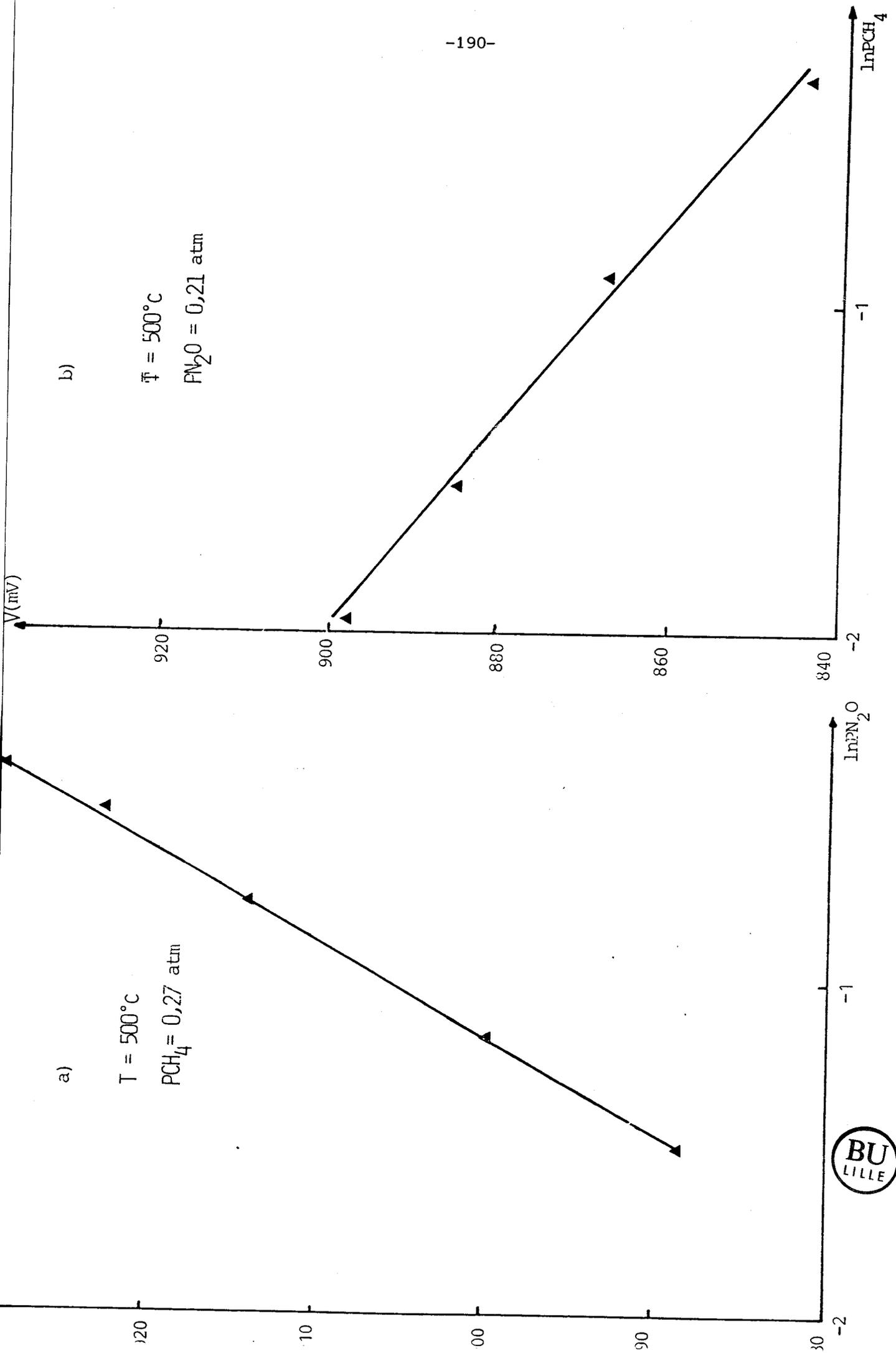
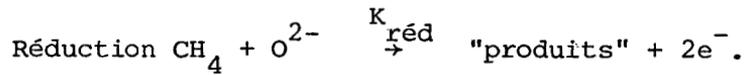
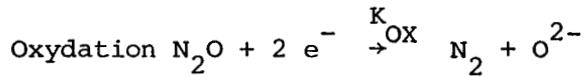


FIG -III-33.



Ceci montre que l'espèce active est probablement O^{2-} , le mécanisme s'écrit :



L'application de l'état stationnaire conduit à :

$$v_{OX} = K_{OX} \cdot P_{N_2O} \cdot \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right) = v_{red} = K_{red} \cdot P_{CH_4} \cdot O^{2-}$$

soit :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{CH_4}} + \left(\frac{kT}{2e}\right) \ln \frac{K_{OX}}{K_{red} \cdot [O^{2-}]} = \text{constante}$$

On constate que, à l'état stationnaire la présence d'un état de surface plus réduit sous mélange réactionnel (800 mV à 500° C) abaisse la barrière de potentiel, ce qui par conséquent accélère les transferts électroniques. Ainsi, le nombre d'électrons mis en jeu dans la cinétique d'adsorption du protoxyde devient égal à 2 au lieu de 1 sur une surface très oxydée et sa chimisorption donne directement O^{2-} sans faire appel à l'intermédiaire O^- .

4 - Conclusion.

L'oxydation du méthane par le protoxyde d'azote sur la phase ASM déposée sur silice procède par l'intermédiaire des espèces O^{2-} créées à la surface de l'ASM, et ceci sur toute la gamme de température allant de 280° C jusqu'au voisinage de 560° C.

F - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU PROTOXYDE D'AZOTE ET CORRELATION AVEC LES RESULTATS DE POTENTIEL.

Les conditions opératoires sont celles adoptées dans le cas de l'étude de l'adsorption d'oxygène. L'étude est effectuée sur l'échantillon à 4,27% en poids de molybdène. Nous avons représenté sur la figure III.34 les variations de la masse adsorbée (courbe a) et du PdS (courbe b) en fonction de la température. L'examen de cette figure montre que:

1. Entre 60°C et 120°C; le saut de potentiel correspondant à l'adsorption des espèces O^- se traduit en thermogravimétrie par une augmentation de la masse adsorbée. L'exploitation quantitative effectuée à ce stade donne un nombre d'atomes oxygène adsorbé par unité d'ASM égal à 4; La comparaison avec les résultats obtenus dans le cas de la réoxydation par l'oxygène montre que le nombre de sites responsables de l'adsorption de l'oxygène sous forme O_2^- (2 sites/ O_2^-) et le protoxyde d'azote sous forme O^- (1 site/ O^-) à la surface de l'ASM ne dépend ni de la nature de l'oxydant ni de l'état de réduction de départ.

2. Au delà de 120°C et jusqu'au voisinage de 240°C la forte baisse de potentiel et une faible diminution de masse est probablement le reflet de la contribution de plusieurs phénomènes comme: La désorption de molécules d'eau de la surface de la silice; Le départ des espèces O^- soit de la surface de la silice soit de la surface de l'ASM sous la forme d'oxygène moléculaire.

3. A partir de 240°C, l'augmentation de la masse de l'échantillon est en accord avec la transformation des espèces O^- en O^{2-} observée en potentiel. Cette augmentation de masse est d'autant plus grande que l'état de réduction préalable de l'échantillon est important. Ceci montre que plus le solide est réduit plus on favorise la création de lacunes responsables de l'insertion des espèces O^{2-} au moment de leur formation.

G - CORRELATION ACTIVITE-POTENTIEL A LA TENEUR EN ACIDE SILICOMOLYBDIQUE DEPOSEE.

Les résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons de la série A situés dans le premier domaine de notre modèle montrent que le mécanisme d'oxydo-réduction du méthane est indépendant de la teneur en ASM. Cependant, il y a corrélation entre l'amplitude de la vague caractéristique de la formation des espèces O^{2-} et la teneur en ASM déposée.

En effet, nous avons représenté sur la figure III.35.b) l'évolution de l'amplitude de la vague des espèces O^{2-} obtenue après réoxydation par N_2O en fonction de la teneur en ASM. La courbe obtenue est une droite passant par l'origine, il existe donc une proportionnalité entre la teneur en ASM et le nombre de lacunes types $Mo-\square-Mo$

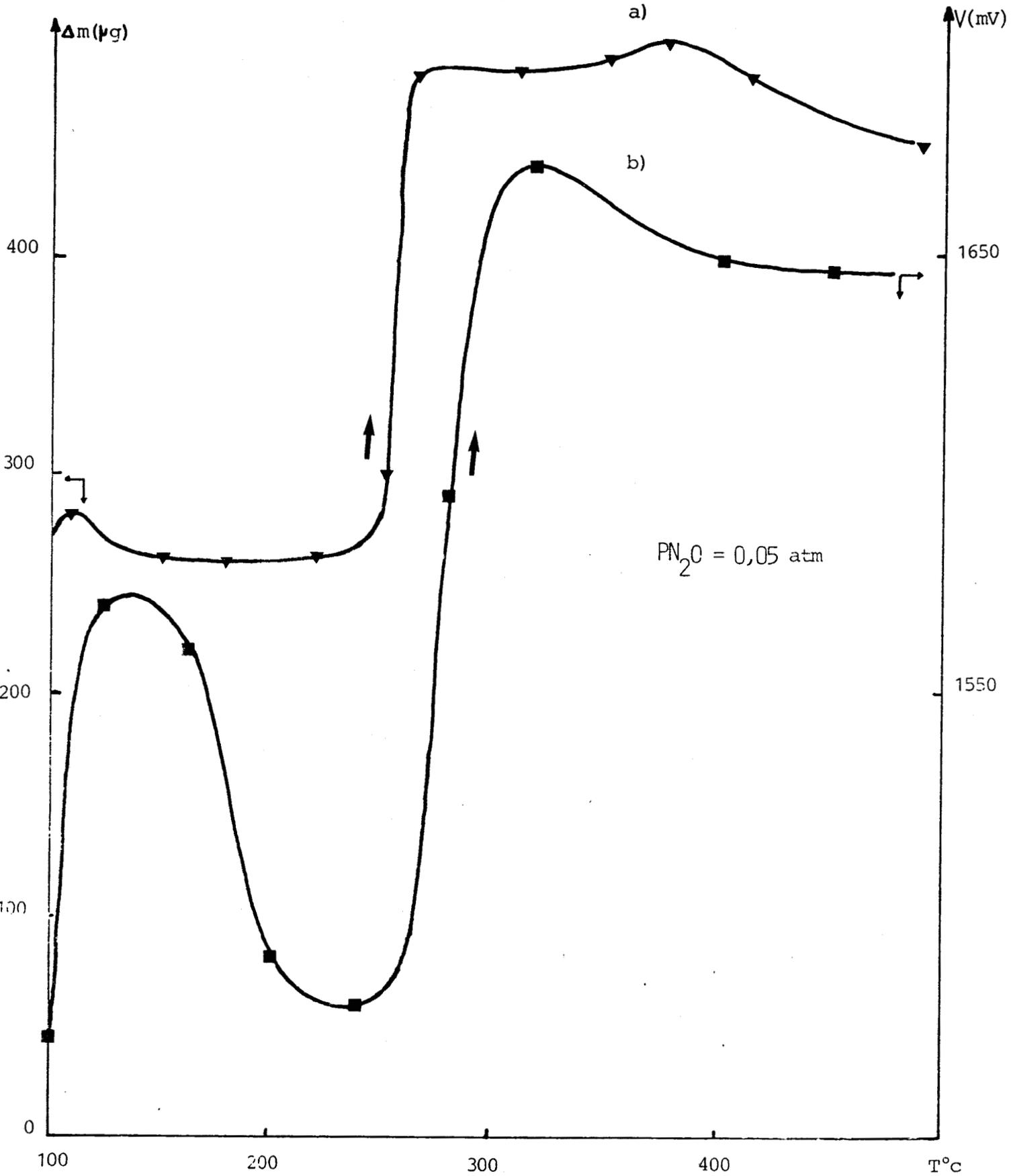


FIG -III-34.



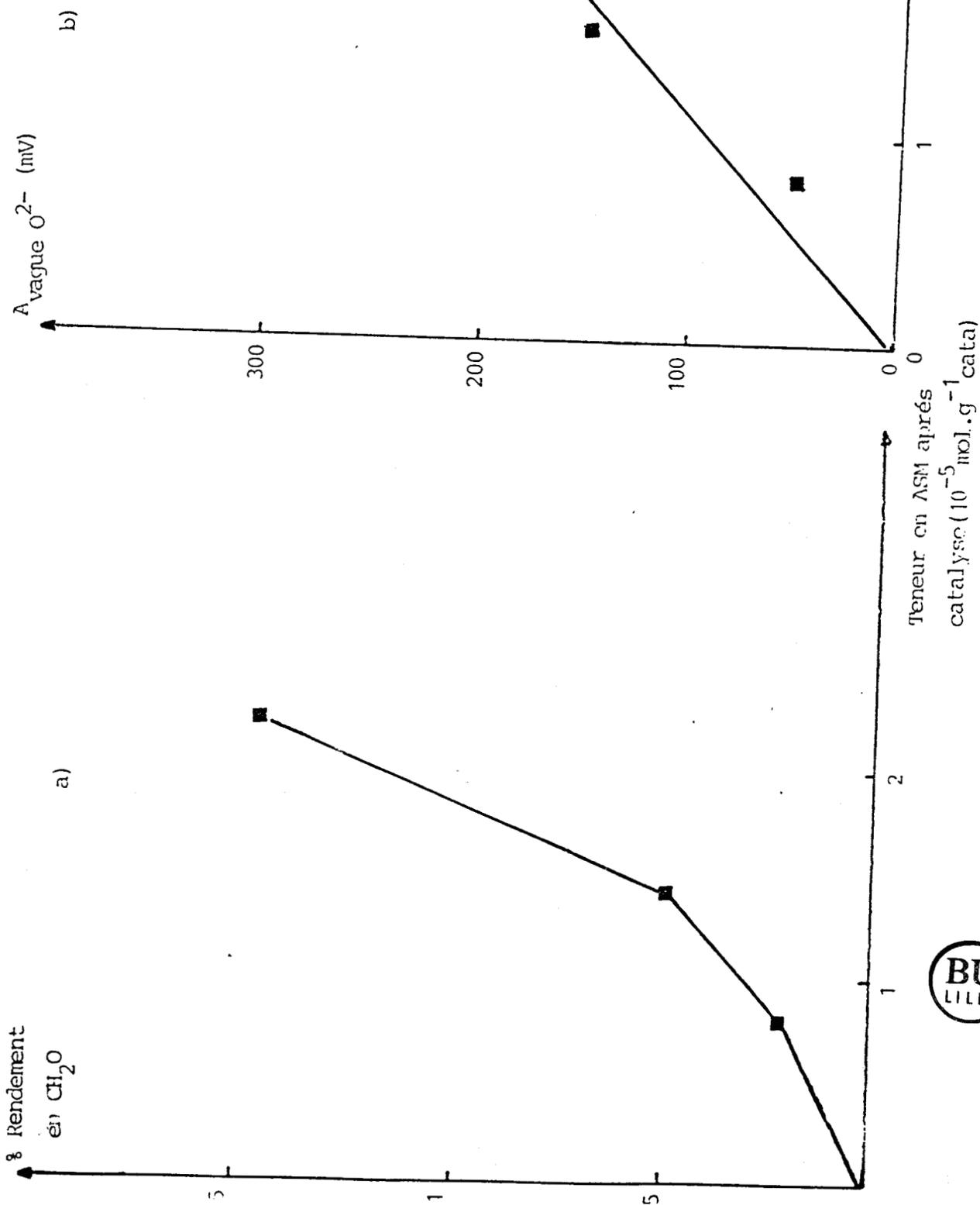


FIG -III-35.

Teneur en ASM avant catalyse (10⁻⁵ mol.g⁻¹ cata)

créées à la surface des entités d'ASM réduites. L'évolution du rendement en formol en fonction de la teneur en ASM (figure III.35.a) est une preuve supplémentaire permettant d'affirmer la participation des espèces O^{2-} à l'oxydation ménagée du méthane par le protoxyde d'azote.

H - DISCUSSION

L'application de la technique du potentiel de surface nous a permis de confirmer la présence à basse température des espèces O_2^- et O^- adsorbées sous atmosphère d'oxygène et de protoxyde d'azote, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus en R.P.E cités dans les références (17,18,19).

Les mesures de potentiel effectuées à températures allant jusqu'au voisinage de 600°C ont permis:

- De montrer la transformation de l'espèce O_2^- en O^- à 300°C et O^- en O^{2-} à partir de 380°C dans le cas de l'oxygène.

- de montrer la formation dans le cas du protoxyde d'azote des espèces O^{2-} à plus basse température; soit: 240°C.

Les conclusions extraites de la description qualitative sont confirmées par l'étude thermogravimétrique où on a montré que la formation des espèces O^{2-} sur la surface réduite conduit à leur incorporation dans les lacunes superficielles type Mo-□-Mo présentes à la surface de l'ASM (20,21,22).

La comparaison entre les cinétiques et les équilibres observés à la surface de l'oxyde MoO_3 et l'ASM déposé sur la silice, nous permet de constater que:

- les vitesses d'adsorption et de désorption des espèces O^- sont plus grandes sur la phase ASM que sur les autres phases étudiées.

- l'équilibre $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ supposé à la surface de l'oxyde MoO_3 est facilement observé à la surface de l'ASM.

- contrairement à l'oxyde MoO_3 la formation des espèces O^{2-} à la surface de l'ASM présente une vague nette et bien distincte de celle des espèces O^- , que l'amplitude de cette vague augmente avec le degré de réduction et la teneur en ASM déposée à la surface de la silice.

L'ensemble de ces conclusions montre que les transferts électroniques sont plus faciles à la surface de l'ASM que sur la surface de l'oxyde MoO_3 .

Du point de vue catalytique, bien que l'étude cinétique et des équilibres sous oxygène et protoxyde d'azote indiquent la formation des ions O^{2-} à haute température, il apparaît d'après l'étude mécanistique que sous oxygène ce sont les espèces O^- qui interviennent dans l'oxydation catalytique du méthane. Cependant,

lorsque l'agent oxydant est le protoxyde d'azote on trouve que ce sont les espèces O^{2-} qui conduisent à l'oxydation du méthane. Par rapport à l'oxygène, l'absence de la molécule d'oxygène ainsi que la présence d'un état de surface plus réduit sous régime catalytique peuvent rendre compte de la participation des ions O^{2-} dans l'oxydation du méthane en présence de protoxyde d'azote.

L'augmentation de l'amplitude de la vague attribuée aux espèces O^{2-} et celle du rendement en formol pour des teneurs en ASM croissantes confirment la participation des espèces O^{2-} à l'oxydation partielle du méthane en formol.

K - CONCLUSION

L'ensemble des résultats observés dans ce paragraphe montre que la nature de l'espèce oxygène adsorbée ainsi que la nature de l'agent oxydant et la phase ASM déposée orientent fortement la réaction catalytique.

- Dans le cas où l'agent oxydant est l'oxygène, il y a réaction des espèces O^- avec la molécule du méthane pour former CO , CO_2 et H_2O , et ceci pour toute la gamme de température comprise entre $250^\circ C$ et $500^\circ C$.

- Dans le cas de l'oxydation par le protoxyde d'azote, la réaction de la molécule du méthane avec les espèces O^{2-} de la phase ASM donne de l'oxydation ménagée avec une sélectivité en formol de 100% à $480^\circ C$, à haute température la décomposition thermique du protoxyde d'azote avec formation de traces d'oxygène oriente la réaction vers l'oxydation totale.

BIBLIOGRAPHIE

-

- 1 - B.GRZYBOWSKA, Y.BARBAUX et J.P.BONNELLE
J.Chem.Research(S) ., 47(1981) .
- 2 - J.M.LIBRE, Y.BARBAUX, P.CONFLANT et J.P.BONNELLE
Applied Catalysis ., 6,315(1983)
- 3 - A.BIELANSKI et J.HABER
Catal.Rev.Sc.Eng. ., 19,1(1979) .
- 4 - Y.BARBAUX, J.P.BONNELLE et J.P.BEAUFILS
J.Chem.Research(S) ., 47(1979) .
- 5 - J.M.LIBRE, Y.BARBAUX, B.GRZYBOWSKA et J.P.BONNELLE
React.Kinet.Catal.lett. ., 20(3) ,249(1982) .
- 6 - N.I.LIPATKINA, V.E.SHUBIN, V.A.SHVETS, N.D.CHUVYLKIN et V.B.KAZANSKY
Kinet.Katal. ., 23(3) ,670(1982) .
- 7 - N.B.WONG, Y.BEN TAARIT et J.H.LUNSFORD
J.Phys.Chem. ., 60(5) ,2148(1974) .
- 8 - P.MARS et D.W.VAN KREVELEN
Chem.Eng.Sc. (Suppl.1985) ., 41(1954) .
- 9 - A.MASAKAZU, N.AIKAWA et Y.KUBOKAWA
J.Chem.Soc.Chem.Commun. ., 644(1984) .
- 10 - A.SUHEIL, R.F.HOWE, W.K.HALL
J.Phys.Chem. ., 82(8) ,969(1978) .
- 11 - KRYLON
Catalysis par non métaux ., p(188) .

- 12 - M.IWAMOTO et J.H.LUNSFORD
J.Phys.Chem., 84,3079(1980).
- 13 - B.N.SHEMILOV, C.NACCACHE et M.CHE
J.Catal., 37,279(1975).
- 14 - I.NICOLAU, A.AGUILO et P.B.De GROOT
The chemistry and Uses of molybdenum,Ed,H.F. BARRY. P.C.H. Mitchell; 234(1982).
- 15 - J.N.ALLISON et W.A.GODDARD III
J.Catal., 92,127(1985).
- 16 - J.HABER
The chemistry and Uses of molybdenum,Ed,H.F. BARRY. P.C.H. Mitchell; 114(1979).
- 17 - L.A.GAMBURO et J.L.G.FIERRO
React.Kinet.Catal.lett., 18(3),495(1981).
- 18 - M.B.WARD, M.J.LIN et J.H.LUNSFORD
J.Catal., 50,306(1977).
- 19 - A.K.KOLOSOV, V.A.SHVETS et V.B.KAZANSKY
Chem.Phys.Letters., 34(2), (1975).
- 20 - S.BIALAS et J.NOWOTNY
Bull.acad.Pol.Sci.Ser.Sci.Chim., 21,923(1973).
- 21 - J.NOWOTNY
Bull.acad.Pol.Sci.Ser.Sci.Chim., 21,743(1973).
- 22 - J.NOWOTNY
Bull.acad.Pol.Sci.Ser.Sci.Chim., 21,815(1973).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de ce travail était de préparer des catalyseurs Mo/SiO₂ par imprégnation en milieu acide et basique, ensuite caractériser la nature des différentes phases oxydes supportées et leur dispersion à la surface de la silice, évaluer le rôle de chaque phase oxyde présente dans l'orientation de la réaction d'oxydation du méthane en présence d'oxygène et du protoxyde d'azote.

L'analyse par dosage protométrique corrélée aux résultats Raman effectuée sur les catalyseurs des deux séries, montre que l'imprégnation en milieu acide favorise la transformation de la majorité du molybdène en ASM et ceci pour la teneur en poids de molybdène n'excédant pas 5 %. Grâce aux corrélations que nous avons établies entre les mesures SPX et les mesures de PdS, nous avons mis en évidence la bonne dispersion des unités d'ASM à la surface de la silice. Cette analyse nous a alors permis de confirmer la présence à la surface de la silice d'un nombre restreint de sites actifs, soit, $5.10^{13}/\text{cm}^2$, qui sont à l'origine de l'adsorption de l'oxygène et de protoxyde d'azote et qui deviennent au cours de l'étape d'imprégnation et de calcination les sites de fixation des unités ASM.

A partir de ces mêmes techniques, nous avons montré que pour les imprégnés en milieu acide à teneur en poids de molybdène comprise entre 5 % et 10 % la quantité de molybdène sous forme d'ASM reste constante tandis que le reste se transforme en polymolybdates étalés à la surface des unités d'ASM. Au-delà de 10 %, la teneur en ASM diminue pour devenir nulle à 15 % en poids de molybdène et le complément se retrouve sous forme de multicouches de cristallites d'oxyde de molybdène (MoO₃) occupant le reste de la surface libre de la silice.

En parallèle, l'analyse des catalyseurs préparés en milieu basique indique que ces solides possèdent une surface comparable à celle des imprégnés en milieu acide à teneur en molybdène dépassant 10 %, ceci montre que l'imprégnation en milieu basique défavorise la formation d'ASM au profit des cristallites d'oxyde de molybdène.

Enfin, grâce aux résultats de la catalyse concernant l'oxydation du méthane, nous avons montré que ; le couplage oxydant de la molécule CH₄ est favorisé sur l'oxyde de molybdène massique ; l'oxydation partielle du méthane en formol nécessite à la fois la présence de l'ASM et l'utilisation du protoxyde d'azote ; le rendement en formol augmente avec la teneur en ASM et la présence de vapeur d'eau. Nous avons également montré que quelque soit l'agent oxydant utilisé, les phases PM et MoO₃ déposées sur silice conduisent à l'oxydation totale du méthane.



L'étude des variations du potentiel de surface a permis l'identification des espèces O_2^- , O^- et O^{2-} adsorbées à la surface des catalyseurs Mo/SiO₂ sous atmosphère oxygène et protoxyde d'azote et ceci dans la gamme de température comprise entre 160 - 500° C.

Nous avons pu montrer que la formation des espèces O^{2-} est favorisée sous atmosphère du protoxyde d'azote ; soit : 240° C au lieu de 380° C sous atmosphère oxygène.

Au cours de l'oxydation du méthane, la surface des catalyseurs est partiellement réduite, mais elle est cependant plus réduite dans le cas du protoxyde d'azote que dans le cas d'oxygène.

La corrélation effectuée entre les résultats de la catalyse et ceux de l'étude mécanistique suivie par la technique PdS a montré que quelque soit la phase oxyde présente à la surface de la silice au cours de l'oxydo-réduction du méthane par l'oxygène, l'espèce active est l'ion O^- et les produits formés sont CO et CO₂. Cependant lorsque l'agent oxydant est le protoxyde d'azote et la phase oxyde est l'ASM les espèces négatives qui prennent part dans la réaction sont les espèces O^{2-} et le formol est formé avec une bonne sélectivité.

A N N E X E S

= 0 0 0 0 0 =

	Page
A N N E X E S 1 : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X.....	203
1 - PRINCIPE.....	203
2 - APPAREILLAGE.....	203
2.1- SOURCE.....	205
2.2- L'ANALYSEUR.....	205
2.3- LE DETECTEUR.....	205
2.4- LE VIDE.....	205
2.5- MISE EN OEUVRE DE L'ECHANTILLON.....	205
3 - RAPPELS THEORIQUES.....	206
3.1- ANALYSE QUALITATIVE.....	206
3.2- ANALYSE QUANTITATIVE.....	206
3.2.1- EXPRESSION DE L'INTENSITE.....	206
3.2.2- EXPRESSIONS DE L'ENERGIE DE LIAISON.....	208
A N N E X E 2 : LA TECHNIQUE DE POTENTIEL DE SURFACE(P.D.S).....	211
1 - RAPPELS THEORIQUES.....	211
1.1- POTENTIEL DE SURFACE.....	211
1.1.1- TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE.....	211
1.1.2- MESURE DU TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE.....	212
1.1.3- CAUSES DES VARIATIONS DU POTENTIEL DE VOLTA.....	213
1.1.4- CONSEQUENCES DE LA BARRIERE DE POTENTIEL.....	213
1.1.5- MODELE D'ADSORPTION DES ESPECES ET FORMULATION MATHEMATIQUE.....	213
A- MODELE D'ADSORPTION DIPOLAIRE.....	213
B- MODELE DE LA CHARGE D'ESPACE.....	214

2 - DESCRIPTION DE LA METHODE DE KELVIN.....	215
3 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.....	216
3.1- CELLULE.....	216
3.2- ELECTRODE DE MESURE.....	216
3.3- ELECTRODE DE REFERENCE.....	217
3.4- CIRCUIT GAZEUX.....	217
 ANNEXE 3 : LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....	 221
1 - PRINCIPE.....	221
2 - APPAREILLAGE.....	221
3 - ANALYSE QUALITATIVE.....	223
 ANNEXE 4 : TEST CATALYTIQUE.....	 225
1- REACTEUR.....	225
2- ALIMENTATION.....	225
3- DETECTION.....	226
3.1- CONDITIONS D'ANALYSE.....	226
3.2- ETALONNAGES.....	226
 ANNEXE 5 : LES MESURES GRAVIMETRIQUES.....	 231
 BIBLIOGRAPHIE.....	 233

ANNEXE 1.

SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (S. P. X.)

-

1 - PRINCIPE.

La spectroscopie de photoélectrons induits par RX consiste à irradier un matériau par un faisceau de rayons X et à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par photoémission. La formule reliant l'énergie cinétique d'un électron à l'énergie de liaison d'un niveau (i), est en première approximation donnée par la formule suivante :

$$E_{C_i} = h\nu - E_{l_i} \quad (I)$$

Avec, E_{C_i} : l'énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné

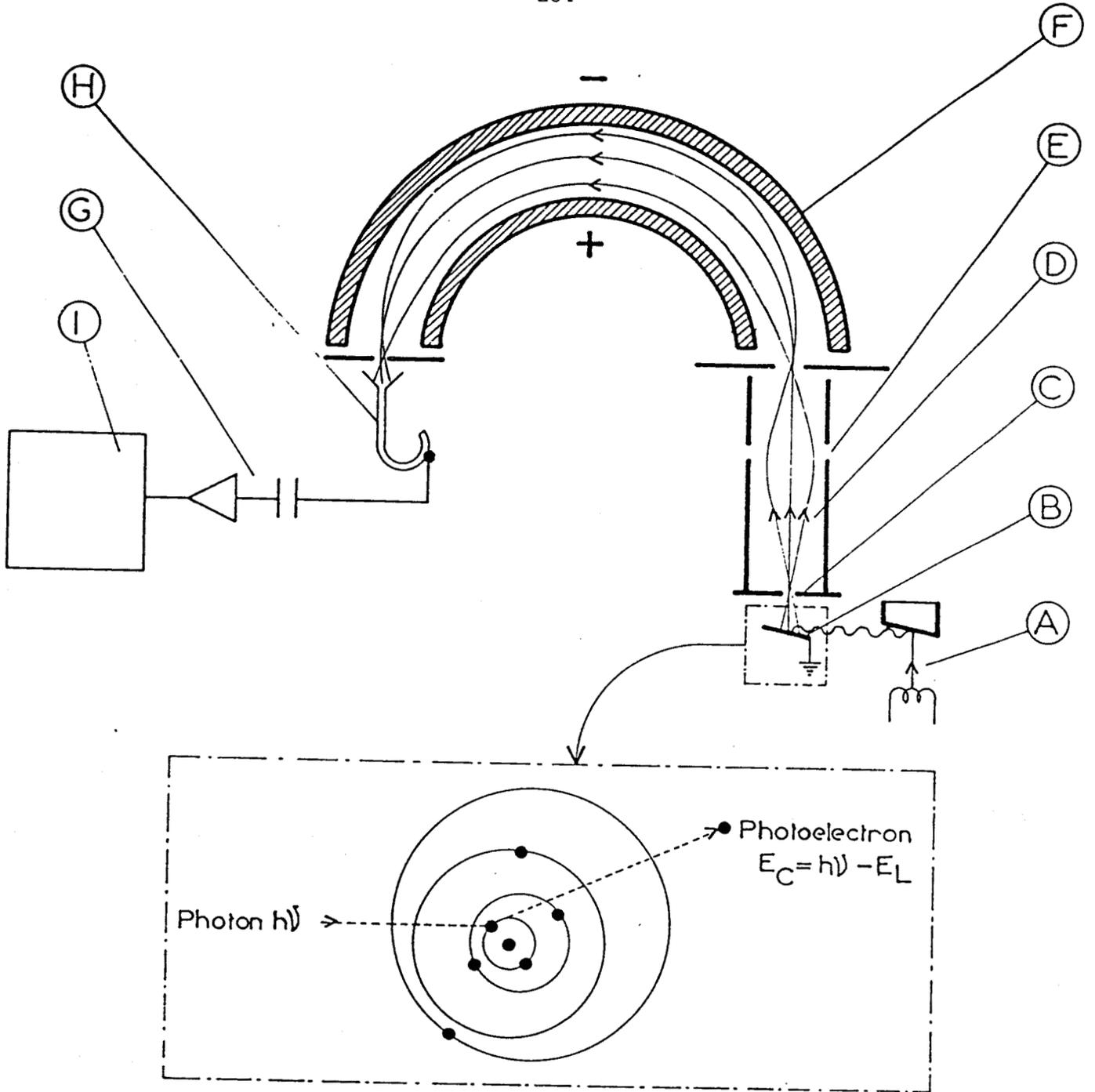
$h\nu$: l'énergie d'un photon X incident

E_{l_i} : l'énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

La S.P.X. consiste donc à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par le matériau étudié.

2 APPAREILLAGE.

L'appareil utilisé est un A.E.I. de type ES 200 B. Il se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le schéma de principe est reporté sur la figure A.1.



- (I) Enregistreur
- (H) Multiplicateur d'électrons
- (G) Amplification et comptage
- (F) Analyseur d'énergie
- (E) Lentille
- (D) Photoelectrons
- (C) Fente
- (B) Echantillon
- (A) Générateur de rayons X



FIG : A.1

Principe et schéma
d'un spectrometre d'
photoelectrons

2.1 - Source.

La source de R.X. utilisée est la raie K $\alpha_{1.2}$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV.

L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayons X et l'angle d'éjection des électrons font chacun 45° par rapport au plan de l'échantillon.

2.2 - L'analyseur.

L'analyseur est du type dispersif électrostatique hémisphérique, constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable v .

2.3 - Le détecteur.

Les électrons provenant à la sortie de l'analyseur sont ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Leur nombre est très faible. Il est amplifié par un multiplicateur d'électrons avant mesure.

2.4 - Le vide.

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photoélectrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-7} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

2.5 - Mise en oeuvre de l'échantillon.

Les échantillons étudiés sont ceux obtenus après calcination à 500° C sous air durant 16 heures. Aucun traitement in-vitro n'a été effectué. Après broyage, la poudre obtenue est pressée sur un porte échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon. Cette méthode ne permet pas le chauffage de l'échantillon.

3 - RAPPELS THEORIQUES.

3.1 - Analyse qualitative.

La relation (I) montre que l'on peut recueillir tous les électrons issus des niveaux dont l'énergie est inférieure à l'énergie incidente $h\nu$. En SPX celle-ci est de l'ordre de 1500 eV permettant d'atteindre les niveaux de coeur dont l'énergie est caractéristique d'un atome donné.

Les niveaux électronique particulièrement étudiés pour les catalyseurs Mo/SiO₂ sont :

- le doublet Mo_{3d}_{3/2,5/2}
- Si_{2p} et/ou Si_{2s}
- O_{1s}.

3.2 - Analyse quantitative.

3.2.1 - Expression de l'intensité.

L'intensité d'un signal S.P.X, dépend à la fois de la concentration de l'élément considéré et d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux elle s'écrit :

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T. (1 - \exp (- \frac{Z}{\lambda \sin\theta})). \quad (II)$$

- avec
- F : flux de photons incidents
 - n : nombre d'électrons par unité de l'élément.
 - σ : section de capture.
 - λ : libre parcours moyen.
 - T : facteur de transmission de spectromètre.
 - Z : profondeur analysée.
 - θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

L'expression (II) dans le cas d'un matériau d'épaisseur infinie s'écrit d'après la référence (1)

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T$$

Le rapport d'intensité des pics correspondant aux deux éléments (Mo et Si) appartenant au même matériau, est donné par :

$$I_{\text{Mo}_{3d}} / I_{\text{Si}_{2p}} = \frac{A_{\text{Mo}} \cdot \sigma_{\text{Mo}} \cdot \lambda_{\text{Mo}} \cdot T_{\text{Mo}}}{A_{\text{Si}} \cdot \sigma_{\text{Si}} \cdot \lambda_{\text{Si}} \cdot T_{\text{Si}}} \quad (\text{III})$$

Pour les libres parcours moyens, les calculs théoriques (2) conduisent à l'expression :

$$\lambda(E) = \frac{E}{a + (\text{Log } E + b)}$$

où, a et b sont des paramètres dépendant de la concentration des électrons et E l'énergie cinétique. $\lambda(E)$ est souvent exprimé par l'expression empirique donnée par EBEL (3) :

$$\lambda(E) = a.E^{0,77}$$

où a est une constante qui dépend du matériau.

Pour notre spectromètre le facteur de transmission s'écrit :

$$T(E) \approx E$$

et dans la mesure où les échantillons étudiés ont des compositions chimiques très proches, le rapport :

$$\frac{\sigma_{\text{Mo}} \cdot \lambda_{\text{Mo}} \cdot T_{\text{Mo}}}{\sigma_{\text{Si}} \cdot \lambda_{\text{Si}} \cdot T_{\text{Si}}}$$

est constant égal à 0,11 avec ;

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Si}2p} &= 0,817 & ; & & E_{\text{Si}2p} &= 1378 \text{ eV} \\ \sigma_{\text{Mo}3d} &= 9,50 & ; & & E_{\text{Mo}3d5/2} &= 1248 \text{ eV} \end{aligned}$$

On aboutit donc à l'équation suivante :

$$\frac{I_{\text{Mo}3d}}{I_{\text{Si}2p}} = 0,11 \frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Si}}} \quad (\text{IV})$$

Le rapport des intensités mesurées à partir des spectres S.P.X. permet donc de déterminer le rapport des concentrations.

3.2.2 - Expressions de l'énergie de liaison.

Par définition l'énergie de liaison d'un électron est l'énergie nécessaire pour l'amener à l'infini avec une énergie cinétique nulle. Soit $E_1^V(K)$ cette énergie :

$$E_1^V(K) = E_f(K) - E_i \quad (\text{V})$$

v : signifie que le niveau de référence de l'énergie de liaison est le niveau du vide, quand on a un atome ou une molécule libre.

$E_f(K)$: énergie totale de l'atome dans l'état final atteint par photoionisation, c'est à dire une vacance due au départ d'un photoélectron K .

E_i : énergie totale de l'atome dans l'état initial avant irradiation.

La variation permettant de lier l'énergie cinétique des photoélectrons émis et leur énergie de liaison dans le cas des gaz est la suivante :

$$h\nu = E_c - E_1^V(K) \quad (\text{VI})$$

Dans le cas des solides cette expression devient :

$$h = E_c - E_1^F(K) + \phi_{sp} \quad (\text{VII})$$

L'indice F indique que le niveau de Fermi est choisi comme référence.

ϕ_{sp} est le travail d'extraction encore appelé fonction de travail du spectromètre : c'est l'énergie minimale nécessaire à un électron pour sortir du spectromètre.

Dans le cas des échantillons qui sont peu conducteurs, le processus de photoéjection des électrons, crée des charges électriques superficielles qui ralentissent les photoélectrons et entraînent le déplacement des pics vers les plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est résolue en prenant comme référence le niveau Si_{2p} élément stable et insensible chimiquement.

ANNEXE 2.

LA TECHNIQUE DE POTENTIEL DE SURFACE (P.D.S)

1 - RAPPELS THEORIQUES.

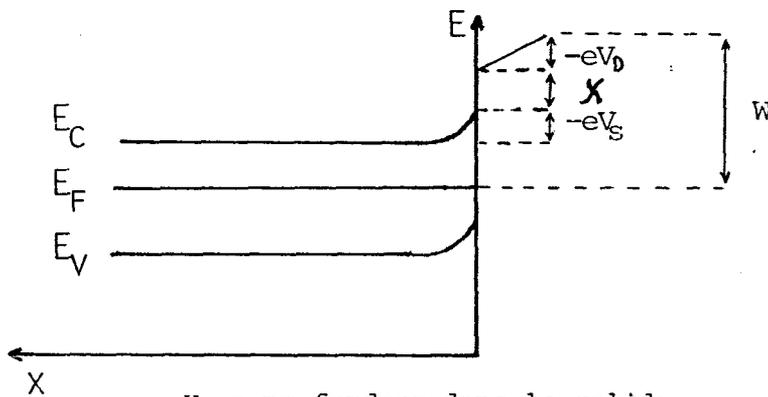
1.1 - Potentiel de surface.

1.1.1. - Travail d'extraction électronique.

Il représente la quantité d'énergie à fournir pour extraire un électron de l'intérieur jusqu'à un point situé près de la surface au voisinage du solide.

Le schéma représentatif de ce transfert électronique est le suivant :

Diagramme de bande d'un semi-conducteur de type-n



X = profondeur dans le solide

E_C = énergie du bas de la bande de conduction

E_F = niveau de Fermi

E_V = énergie du haut de la bande de valence

V_S = barrière de potentiel

X = affinité d'un électron pour le réseau du solide étudié

V_D = différence de potentiel créée par l'adsorption d'une espèce possédant un moment dipolaire.

L'expression mathématique du travail d'extraction électronique (W) est donné par ;

$$W = (E_C - E_F) - eN_S - eN_D + X \quad (I)$$

L'équation (I) sous sa forme simple nous conduit à :

$$W = -eV_e - \bar{\mu} \quad (II)$$

e = charge de l'électron

V_e = potentiel électrostatique dans le vide au voisinage de la surface.

$\bar{\mu}$ = potentiel électrochimique des électrons dans le solide.

1.1.2 - Mesure du travail d'extraction électronique.

Un grand nombre de méthodes ont été proposées, dont la plupart nécessitent des conditions éloignées de la catalyse. La technique du condensateur vibrant présente l'avantage de permettre la mesure du travail d'extraction à toute température et sous toutes atmosphères.

Considérons un condensateur dont les armatures sont constituées de matières différentes ; le travail d'extraction électronique de chaque matériau est le suivant :

$$W_1 = -eV_{e1} - \bar{\mu}_1$$

$$W_2 = -eV_{e2} - \bar{\mu}_2$$

A l'équilibre thermodynamique les potentiels électrochimiques des électrons dans les deux armatures sont égaux et ;

$$\Delta W = -e(V_{e1} - V_{e2}) = -e\Delta V = W_1 - W_2$$

où, ΔV est appelé différence de potentiel de Volta. Si l'un des deux matériaux est tel que, dans les conditions expérimentales, son travail d'extraction électronique reste constant, la d.d.p. de Volta devient :

$$\Delta W = -\frac{W_1}{e} + \text{constante}$$

La mesure des variations du potentiel de Volta donne donc directement les variations du travail d'extraction électronique du matériau considéré. Il est cependant nécessaire de disposer d'une référence dont le travail d'extraction reste stable au cours des différents traitements.

Le graphite est une bonne référence dans nos conditions opératoires (4).

1.1.3 - Causes des variations du potentiel de Volta.

Pour ce qui a trait aux propriétés d'adsorption, la théorie électronique des semi-conducteurs nous montre que toute modification de la répartition des charges à la surface, amène une variation du potentiel de surface. Les mécanismes de la catalyse hétérogène mettent souvent en jeu les étapes suivantes :

- adsorption d'espèces chargées positivement ou négativement
- diffusion des défauts de l'intérieur vers la surface ou inversement.

Ces deux phénomènes se traduisent donc par une variation du potentiel de Volta.

1.1.4. - Conséquences de la barrière de potentiel.

En général, pour que les électrons passent de la bande de conduction aux niveaux accepteurs superficiels, ils doivent acquérir une énergie égale à la hauteur de la barrière ($-eV_S + X - eV_D$).

Cette énergie représentera l'énergie d'activation d'un électron dans le cas d'une cinétique faisant intervenir le passage d'un électron du solide vers la surface.

1.1.5 - Modèle d'adsorption des espèces et formulation mathématique.

- a - Modèle d'adsorption dipolaire.

Les variations du potentiel de surface sont liées à la quantité de charges adsorbées, la force des interactions entre le moment dipolaire de l'espèce adsorbée et le champ créé par les dipôles voisins. Dans le cas où le moment dipolaire est indépendant du recouvrement, on a :

$$\Delta V = \frac{N \cdot \mu}{\epsilon}$$

b.1 - Supposons que dans (IV), N_d soit prépondérant, l'intégration de (III), nous conduit à :

$$V_S = - \frac{Q_S^2}{2 \cdot \epsilon \cdot e \cdot N_d} = - Q_S^2 \cdot \text{constante.}$$

Il s'agit de la barrière de SCHOTTKY,

b.2 - Modèle plus élaboré qui tient compte de la conduction des électrons dans la zone de charge d'espace, soit :

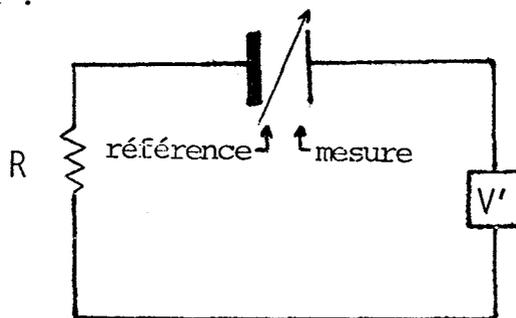
$$V_S = \sqrt{\frac{kT}{2 e^2 \cdot \epsilon \cdot n_d}} \times Q_S = Q_S \cdot \text{constante}$$

avec, n_d = nombre de charges négatives à l'intérieur du solide ; il s'agit d'une barrière de MOTT.

On retrouve dans ce cas une proportionnalité entre le potentiel de surface et la charge superficielle.

2 - DESCRIPTION DE LA METHODE DE KELVIN.

Le principe est le suivant : on intercale entre les deux solides, dont on veut mesurer la différence de potentiel de volta, une force électromotrice V' suivant le schéma :



Le condensateur dont les armatures sont les deux solides a comme charge

$$Q = C(V + V').$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité C varie de façon périodique ainsi que la charge, produisant un courant alternatif sinusoïdal détecté aux bornes de R. En pratique, V' est une F.e.m qui s'ajuste automatiquement grâce à un système d'asservissement jusqu'à annulation du signal détecté aux bornes de R. La charge est alors nulle et $V + V' = 0$.

Ce procédé employé permet l'enregistrement continu des variations du potentiel de surface.

3 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

3.1 - Cellule.

La cellule est en acier inoxydable, elle est constituée de deux parties (figure A.2) :

- un plateau sous lequel sont soudées trois brides. La bride A reçoit le support de l'électrode vibrante. Sur la bride B sont soudés d'une part, un passage céramique haut isolement pour le raccordement électrique de l'électrode vibrante, et d'autre part, deux bagues en céramique à travers lesquelles passent le conducteur chauffant de l'électrode fixe, ainsi que le thermocouple.

- Un couvercle en forme de cloche muni de deux brides dont l'axe est parallèle au plan des faces des électrodes et situées à mi-hauteur. Ces brides permettent le passage du gaz. Sur la partie inférieure de la cloche est usinée une bride permettant la fixation sur le plateau. L'étanchéité est assurée par l'écrasement d'un joint de cuivre.

3.2 - Electrode de mesure.

L'électrode est fixée sur un support en forme de L dont la partie horizontale coulisse dans une rainure usinée sur le plateau de la cellule, une vis de serrage permet de caler l'électrode à la position choisie.

L'ensemble four-électrode est constitué d'une boîte parallélépipédique en acier inoxydable dans laquelle est enroulé le conducteur chauffant "themocoax".

La face externe d'épaisseur 1 mm est lisse, elle reçoit la feuille d'or porte échantillon. Sur sa face interne est usinée une petite rainure destinée à recevoir le thermocouple "themocoax" pour la mesure et la régulation de la température.

L'échantillon mis en suspension dans l'alcool amylique tertiaire est déposé sur la feuille d'Or. Compte-tenu de la mauvaise conductibilité thermique de l'acier inoxydable, un étalonnage est effectué afin de corriger l'écart entre la température mesurée à l'intérieur de l'électrode et celle de l'échantillon.

3.3. - Electrode de référence.

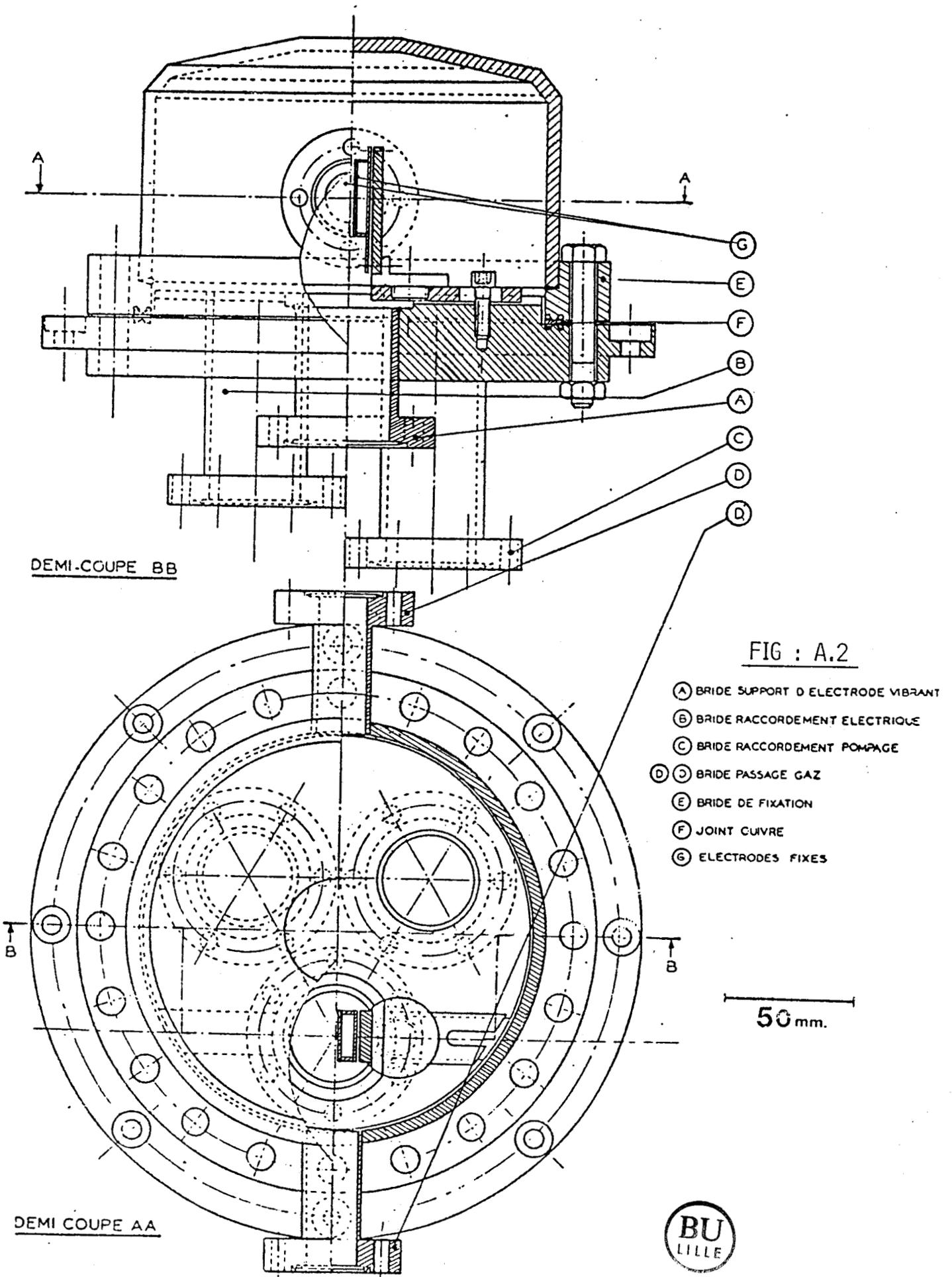
Le dessin du support utilisé est présenté sur la figure A.3. Le vibreur est un vibreur de haut-parleur transmettant les vibrations à une tige de laiton horizontale. Cette tige s'articule perpendiculairement à une autre tige fixée sur l'axe du support de l'électrode. Un soufflet assure la mobilité de l'ensemble. Le mouvement de vibration se transmet à l'électrode autour d'un point fixe situé à mi-distance entre l'axe du vibreur et l'électrode.

L'électrode proprement dite est fixée sur ce support, elle est constituée d'une plaque de graphite de 3 mm d'épaisseur.

L'isolement électrique est assuré par une bague de stéatite.

3.4. - Circuit gazeux.

Il est présenté figure A.4, il permet de mélanger de façon homogène un ou deux gaz au gaz vecteur.



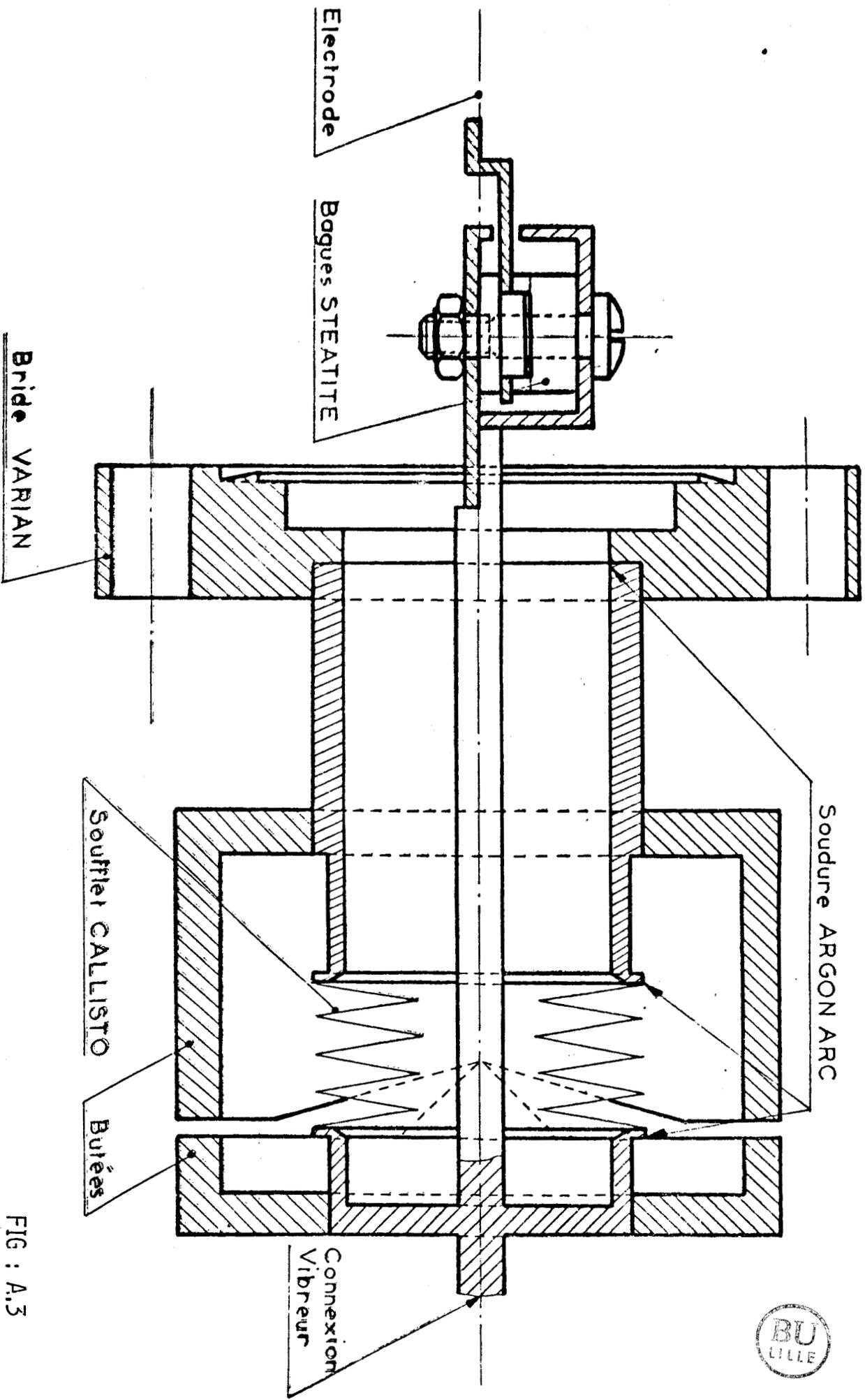


FIG : A.3

Eschelle 2

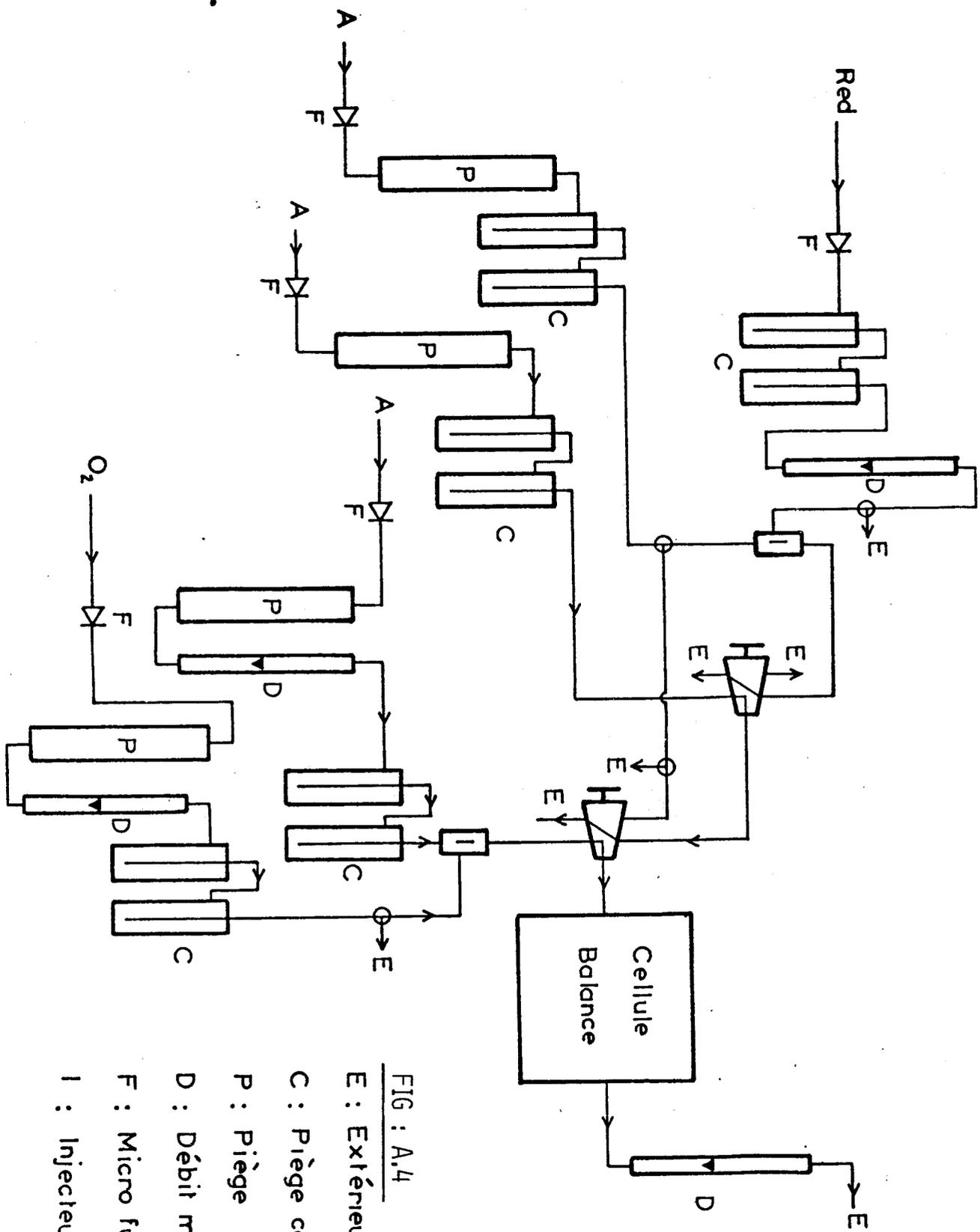


FIG : A.4

- E : Extérieur
- C : Piège carboglace
- P : Piège P₂O₅
- D : Débit mètre
- F : Micro fuite
- I : Injecteur

ANNEXE 3.

LA SPECTROSCOPIE RAMAN.

-

1 - PRINCIPE.

Un milieu matériel éclairé par une lumière monochromatique $h\nu_0$ peut diffuser celle-ci de manière élastique (diffusion Rayleigh, $h\nu_0$) et inélastique/diffusion Raman, $h\nu_1$). Dans ce dernier cas, l'écart en énergie $h\nu_0 - h\nu_1$ représente une modification de l'énergie vibrationnelle interne et/ou rotationnelle de la molécule, dans la mesure où la radiation excitatrice n'est pas suffisamment énergétique pour provoquer des transitions électroniques. Le décalage en énergie peut être positif (diffusions Raman Anti-Stokes) ou négatif (diffusion Raman Stokes). La différence de fréquence entre une raie Raman et la radiation incidente permet d'exprimer l'écart énergétique entre les deux niveaux de vibrations considérés, soit :

$$E_i = h\nu_i = \frac{hc}{\lambda_i}.$$

On exprime cet écart énergétique en nombre d'onde,

$$\bar{\nu}_i = 1/\lambda_i$$

La spectroscopie Raman Laser (SRL) consiste donc à enregistrer le spectre en énergie des photons diffusés.

2 - APPAREILLAGE.

Un spectromètre Raman est composé d'une source lumineuse monochromatique, d'un monochromateur, d'un détecteur (photomultiplicateur) et d'un système d'acquisition. L'appareil qui a été utilisé est un spectromètre classique, type RAMANOR HG2, le schéma de principe est reporté sur la figure A.5.

Monochromateur double à réseaux holographiques concaves

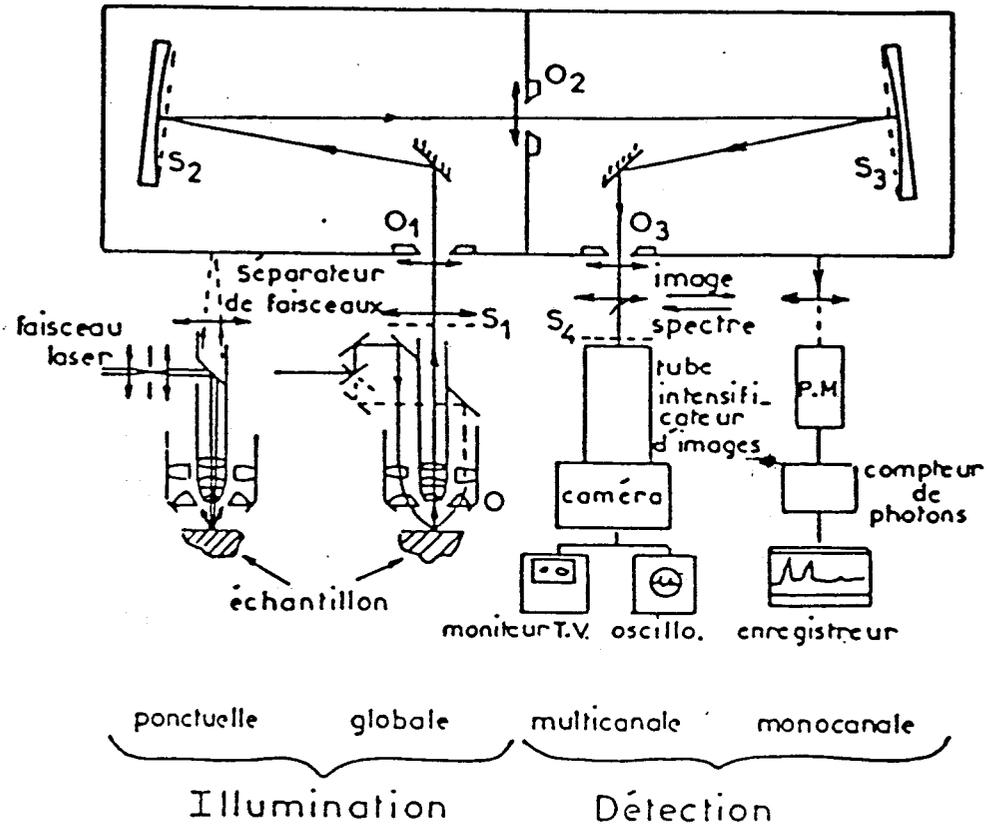


FIG:A.5

Schéma optique simplifié rappelant le principe des principaux modes de fonctionnement

La radiation lumineuse monochromatique incidente est émise par un laser à Ar^+ à une longueur d'onde de 488 nm.

Les échantillons préalablement calcinés à 500° C sous air durant 16 heures, ont été analysés sous air. L'échantillon en poudre est disposé sur une platine porte-échantillon. Il est éclairé par le faisceau préalablement focalisé par une lentille. La lumière diffusée est collectée à 90° par rapport à la radiation laser incidente. La détection se fait par un photomultiplicateur muni d'un compteur de photons.

3 - ANALYSE QUALITATIVE.

Une molécule donne un spectre Raman lorsque sa polarisabilité varie pendant la vibration de celle-ci. Si tel est le cas, chaque molécule ayant son propre mode de vibration-rotation, un spectre caractéristique est obtenu. A partir de composés de référence, les espèces présentes sur un matériau peuvent être identifiées. Les spectres Raman de l'ensemble des échantillons Mo/SiO₂, des deux références ASM pur et ASM/SiO₂, ont été obtenus par E. Payen.

ANNEXE 4.

TEST CATALYTIQUE.

-

Le montage expérimental schématisé sur la figure A.6, est constitué :

- d'un réacteur
- d'un circuit d'alimentation en réactifs
- d'un chromatographe en phase gaz et d'un intégrateur.

1 - REACTEUR.

Les réactions sont effectuées dans un réacteur dynamique en quartz (figure A.7) sous flux, le catalyseur est déposé sur une plaque de quartz. A la sortie du réacteur les gaz passent dans un piège plongé dans un mélange acétone azote liquide à une température voisine de -10° C, puis vont vers l'analyse chromatographique. Le réacteur est placé dans un four équipé d'un programmeur-régulateur de température. La température du four tubulaire, est réglée à 2° C près sur une plage isotherme d'une hauteur de 20 cm.

2 - ALIMENTATION EN REACTIF.

Avant d'entrée dans le réacteur, chaque gaz passe dans un circuit de purification (figure A.6) comportant :

- pour l'hélium un tube rempli de Pt/Zéolithe qui sert à éliminer les traces d'oxygène, ce piège est régénéré régulièrement par passage d'hydrogène à 300° C.

- Pour les autres gaz, un piège à carboglace-acétone ($T \approx -80^{\circ}$ C) est suffisant pour éliminer les impuretés telles que l'eau. Les débits gazeux sont réglés à l'aide d'une vanne microfuite, l'alimentation en eau bidistillée est obtenue grâce à une pompe seringue.

La pureté des réactifs gazeux est la suivante :

Hélium : 99,95 % ; Oxygène : 99,99 %
N₂O : 99,99 % ; CH₄ : 99,99 %

3 - DETECTION.

L'analyse des produits est effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

3.1 - Conditions d'analyse.

Les conditions d'analyse dépendent de la phase analysée (tableau A.1). Une analyse du flux gazeux, en amont ou en aval du réacteur, sur la porapak Q permet de doser le mélange réactif avant et après réaction, cette analyse permet surtout de calculer la conversion totale du méthane. Une autre analyse de la phase gazeuse à la sortie du réacteur permet de calculer la sélectivité en monoxyde de carbone et dioxyde de carbone ; elle est faite sur une colonne carbosieve S. La dernière analyse de la phase condensée permet de déterminer la sélectivité en formol et méthanol.

Le détecteur utilisé est à conductibilité thermique.

3.2 - Etalonnages.

Les étalonnages ont été effectués en injectant les divers constituants en mélange binaire avec l'hélium, à débits connus et constants et dans les mêmes conditions expérimentales que pour réaliser les réactions d'oxydations notamment à même pression partielle. Les courbes donnant la surface relative de chaque produit en fonction de son pourcentage molaire permettent de calculer les coefficients de réponse.

Pour la phase liquide constituée généralement d'eau et de formol, le coefficient de réponse du formol est calculé à partir de la pente de la courbe (figure A.8) qui représente les pourcentages de formol données par l'intégrateur en fonction du pourcentage massique de solutions étalons.

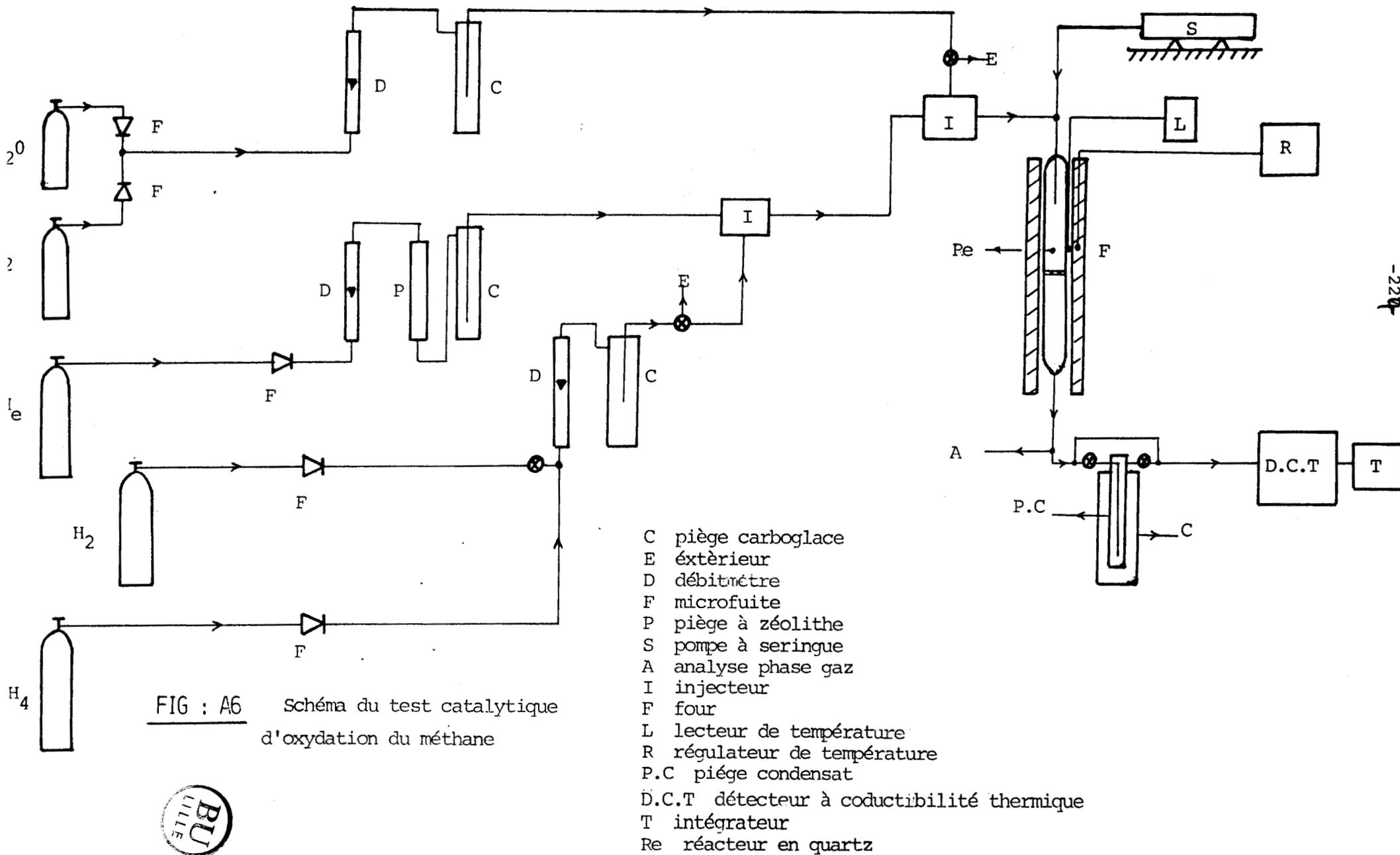
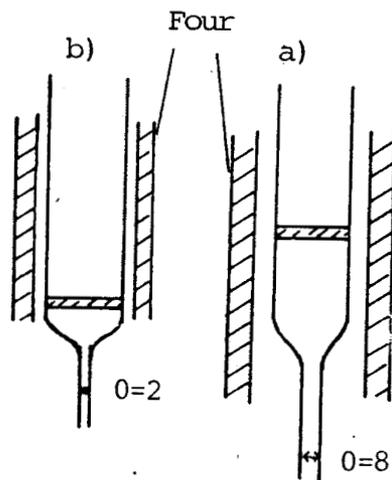
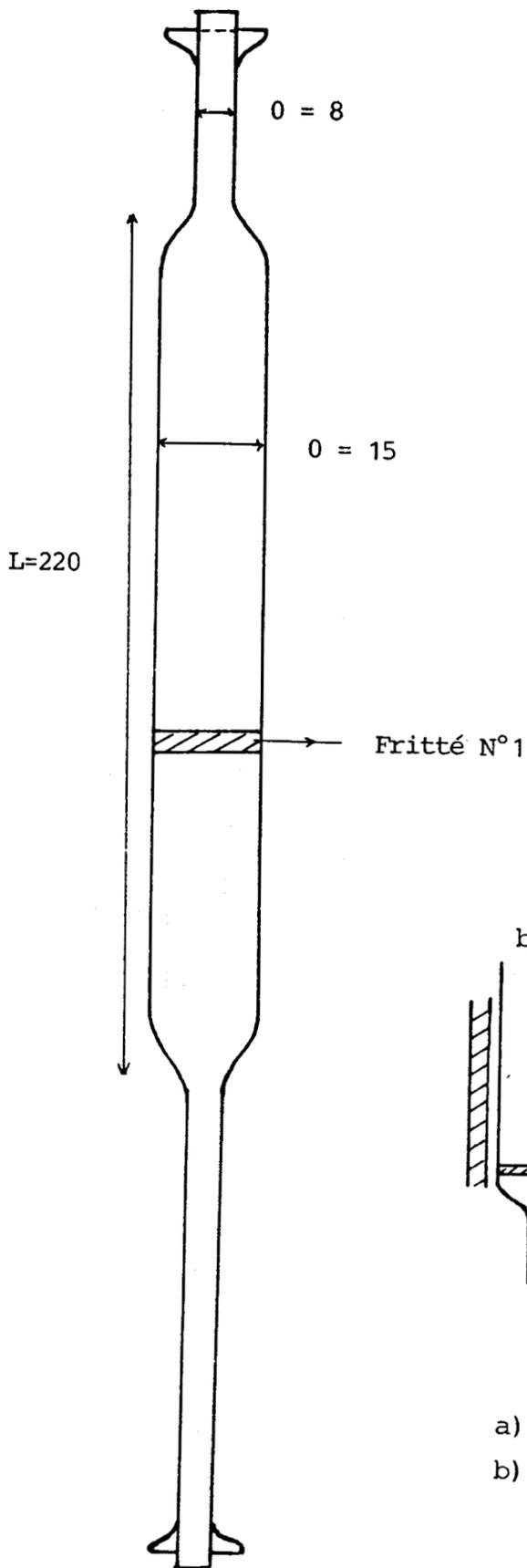


FIG : A6 Schéma du test catalytique d'oxydation du méthane





- a) notre dispositif
- b) dispositif adopté par LUNSFORD

-B-

FIG : A7

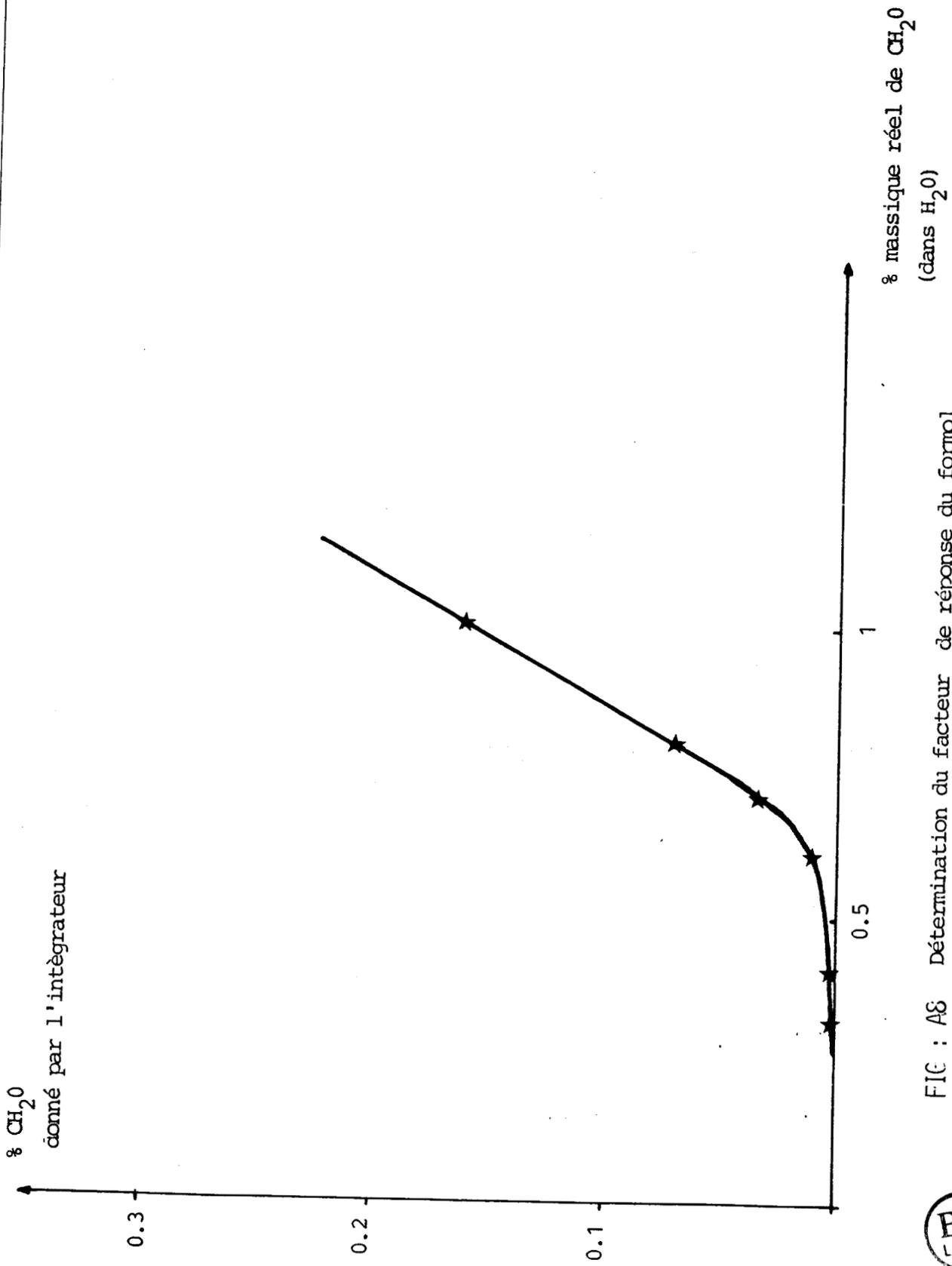


FIG : A8 Détermination du facteur de réponse du formol



TABLEAU A.1.1: Conditions d'analyse

Colonne (phase)	Longueur (m)	(pouce)	T° du four (°C)	T° du détecteur (°C)	Gaz vecteur	Ordre d'élution
Porapak Q	3	1/8	30	150	H ₂	He, (O ₂ , N ₂), CO, CH ₄ , (C ₂ H ₆ , CO ₂), N ₂ O, C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈
Porapak Q	3	1/8	70	150	H ₂	He, (O ₂ , N ₂ , CO), CH ₄ , (C ₂ H ₆ , CO ₂), H ₂ O, CH ₂ O, CH ₃ OH
Carbosière S	3	1/8	80	150	H ₂	He, (O ₂ , N ₂), CO, CH ₄ , CO ₂ , N ₂ O



ANNEXE 5.

LES MESURES GRAVIMÉTRIQUES.

-

Les mesures gravimétriques ont été réalisées sur une balance électronique "SARTORIUS". La sensibilité sous courant gazeux est de $\pm 1 \mu\text{g}$.

Le fléau est en quartz, la cage du fléau est en acier inoxydable, les deux nacelles sont en aluminium, les fils de suspension sont en cupron de diamètre 0,05 mm.

Le chauffage des deux tubes en verre est assuré par deux fours identiques, pour éviter les corrections de poussée d'Archimède, le catalyseur est déposé dans une des nacelles et dans l'autre, on met des billes de verre et de l'or de telle sorte que les masses et les volumes soient très proches de part et d'autre.

Le circuit gazeux est identique à celui utilisé pour la mesure des potentiels de surface.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - P.E. LARSON
Anal. Chem., 44, 1678 (1972).
- 2 - S. EVANS, R.G. PRITCHARD, et J.N. THOMAS
J. Electr. Spectr. Relat. Phenom., 14, 341 (1978).
- 3 - M. EBEL
Surf. Interf. Anal.; 2, 173 (1980).
- 4 - Y. BARBAUX, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. ; 73, 25 (1976).
- 5 - P. MARK,
Surf. Sci., 25, 192 (1971).

