

N° d'ordre:

90

---

Cit

# THESE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

LENAY JACQUES

ingénieur ESCIL

---

**Échange isotopique d'oxygène et  
adsorption du butène-1 sur des catalyseurs d'oxydation**

---

Soutenue le 16 Septembre 1976 devant la Commission d'Examen

MM. M. BLANCHARD

Président

R. MAUREL

J.-C. LEYER

J.-M. GOMBERT

} Examineurs

N° CNRS AO 12860

**A ma fille et à mon fils**

**A ma femme toute ma tendresse** .

**A mes parents**

**en témoignage de mon affection.**

En hommage à

Monsieur M. BLANCHARD,  
Professeur à l'Université de Poitiers,

qui a inspiré ce travail

En témoignage de ma reconnaissance

et de mon attachement.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie XI,  
du groupe de recherche sur la catalyse en chimie organique de l'U.E.R.  
des Sciences Fondamentales et Appliquées de Poitiers.

Je remercie très respectueusement Monsieur GOMBERT, Directeur du  
laboratoire d'Analyse et de Contrôle de SIBA-GEIGY qui a bien voulu  
accepter de siéger à ce jury.

Je suis très reconnaissant à Messieurs les Professeurs MAUREL et  
LEYER d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour leur  
aide amicale et leur amitié.

# S O M M A I R E

-:-:-:-:-

Pages

## INTRODUCTION

1

## CHAPITRE I : Echange isotopique d'oxygène Définitions et calculs.

I) Définitions

2

II) Symboles utilisés

3

III) Cinétique

5

IV) Accès au mécanisme

5

## CHAPITRE II : Technique expérimentale et catalyseurs

I) Montage expérimental

7

II) Technique expérimentale

8

III) Préparation des catalyseurs

10

IV) Caractéristiques physiques des catalyseurs

13

## CHAPITRE III : Résultats expérimentaux

I) Echange isotopique sur les oxydes simples

14

II) Echange isotopique sur les oxydes mixtes

17

III) Analyse des résultats

17

**CHAPITRE IV : Mesure de chaleurs d'adsorption**

I) Introduction	21
II) Montage et principe	22
III) Technique expérimentale	23
IV) Préparation des catalyseurs	27

**CHAPITRE V : Résultats expérimentaux**

I) Essai à vide de l'installation	29
II) Résultats expérimentaux	29
III) Analyse des résultats	32

<b>CONCLUSION</b>	<b>37</b>
-------------------	-----------

<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>38-41</b>
----------------------	--------------

## INTRODUCTION

Depuis ces vingt dernières années on cherche les facteurs, qui gouvernent l'activité et la sélectivité des catalyseurs d'oxydation hétérogène.

Ainsi la mobilité de l'oxygène à la surface du catalyseur a été souvent reliée à son activité (1-2-3). Plus récemment LOUGUET (4-5) a mis en évidence sur une série d'oxydes supportés  $V_2O_5-TiO_2$ ,  $V_2O_5-MoO_3$  une corrélation nette entre l'énergie de liaison métal-oxygène du catalyseur et la sélectivité obtenue dans l'oxydation de l'ortho-xylène (13) et du butène 1 (14).

Aussi il est apparu intéressant d'essayer de généraliser cette corrélation sur une série d'oxydes simples et mixtes dont on connaissait par ailleurs certaines propriétés chimiques, pour la réaction modèle d'oxydation du propène, et physiques par des mesures de conductivité, de rayons x, d'infra-rouge et d'ultra violet.

Dans un second temps, quelques études de chaleur d'adsorption ont été réalisées dans le but d'étudier la liaison métal-hydrocarbure sur une série de catalyseurs  $MoO_3$  et  $MoO_3$  supportés connus pour leur sélectivité dans les réactions d'oxydation hétérogène.

Une partie de ce travail a été entrepris dans le cadre d'une A.T.P.

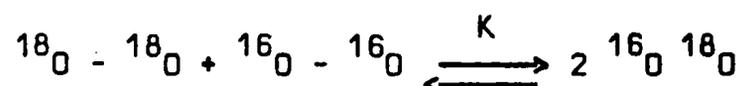
CHAPITRE I -

ECHANGE ISOTOPIQUE D'OXYGENE DEFINITIONS ET CALCULS

L'échange isotopique d'oxygène ayant été très étudié durant ces dernières années tant sur les oxydes simples (2,3,6,7,8,9) que sur les oxydes mixtes (4,10,11) on ne notifiera que les symboles utilisés et le schéma directeur des calculs théoriques.

I) - DEFINITIONS.

La réaction d'échange isotopique de l'oxygène moléculaire peut être représentée par :



où K sera la vitesse d'échange isotopique. Comme cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur, K sera gouverné par le plus lent de ces 4 processus

- la diffusion des réactifs vers la surface du solide
- l'adsorption d'oxygène sous forme d'atomes, d'ions ou de molécules
- la réaction d'échange proprement dite
- désorption sous forme de molécules

En outre on peut distinguer 3 échanges différents :

- un échange isotopique sans participation de l'oxygène du catalyseur (la vitesse de désorption est trop rapide) caractérisé par une vitesse  $K_1$
- un échange isotopique d'un atome de la molécule d'oxygène avec un atome d'oxygène du catalyseur caractérisé par une vitesse  $K_2$

- un échange isotopique de deux atomes ou d'une molécule de la phase gazeuse avec l'oxygène du catalyseur caractérisé par une vitesse  $K_3$

donc 
$$K = K_1 + K_2 + K_3$$

N'ayant accès qu'à la mesure de la concentration en oxygène  $^{18}$  de la phase gaz en fonction du temps d'échange, on mesure une vitesse dite d'échange hétérogène  $R$  qui résulte uniquement des échanges du 2ème et 3ème type.

## II) - SYMBOLES UTILISES

Pratiquement chaque auteur qui a étudié l'échange isotopique a ses propres symboles. Dans ce mémoire on utilisera la notation de MUZYKANTOV, BORESKOV et Coll (3, 11, 15, 15, 17) reprise par LOUGUET (4, 5).

$T$  : temps d'échange en heure ou minute

$N_s$  : nombre d'atomes d'oxygène dans la phase gaz

$N$  : nombre d'atomes d'oxygène échangeables dans le solide

$s$  : surface du catalyseur en  $m^2/g$

$C_{32} - C_{34} - C_{36}$  fractions molaires des formes isotopiques moléculaires.

$\alpha$  : fraction d'atomes  $^{18}O$  dans la phase gaz

$\alpha_s$  : fraction d'atomes  $^{18}O$  dans l'oxygène du solide

$N_i$  : nombre d'atomes ou de molécules de l'espèce  $i$  dans la phase gaz.

$K$  : vitesse d'échange isotopique dans l'oxygène moléculaire

$K_i$  : vitesse d'échange isotopique du type  $i$

$R$  : vitesse d'échange hétérogène qui caractérise l'échange entre l'oxyde et la phase gaz.

0 : utilisé comme indice supérieur caractérise la valeur initiale de la grandeur

\* : utilisé comme indice supérieur caractérise la valeur à équilibre de la grandeur.

Puis on introduira lors des calculs de nouveaux symboles destinés à simplifier l'écriture des équations.

$$\gamma_s = \alpha^* - \alpha_s^* \quad (\text{caractérisant l'équilibre de la manipulation})$$

$$\lambda = \frac{N}{NS}$$

$$y = C_{34}^* - C_{34}$$

$$T = 2R_s \frac{(\lambda+1)}{N} \quad \text{grandeur sans dimension qui permet de supprimer la variable temps}$$

$$Y = \frac{y}{2 (\alpha^* - \alpha_s^*)^2}$$

$$\eta = \frac{K_3}{2R (\lambda^* + s)} \quad \phi = \frac{K}{2R (\lambda^* + 1)}$$

$$H = \frac{\alpha - \gamma s}{\alpha^* - \gamma s}$$

$$r_1 = r (1 + \lambda^*)$$

### III - CINETIQUE

Nous supposerons les hypothèses classiques suivantes :

a) les constantes des vitesses des réactions réversibles sont égales dans un sens comme dans l'autre c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet isotopique.

b) les phénomènes de diffusion sont négligeables du fait du système à circulation employé (voir paragraphe suivant).

c) tous les atomes d'oxygène de l'oxyde solide sont équivalents et bien définis.

BORESKOV (3) et WINTER (7) ont montré que toute réaction d'échange isotopique suit une loi cinétique du premier ordre.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = r (\alpha_s - \alpha) \quad (1)$$

On en déduit facilement la vitesse d'échange hétérogène R définie comme  $R = \frac{1}{2} K_2 + K_3 = r \frac{N^o}{s}$  en atomes d'oxygène  $s^{-1} m^{-2}$

Cette équation (1) a été intégrée par LOUGUET (4,5)

et on obtient 
$$\frac{\alpha - \gamma_s}{\alpha' - \gamma_s} = e^{-r_1 \tau} = H \quad \text{donc} \quad \text{Log } H = \frac{Rs (\lambda^o + 1) \tau}{N^o}$$

Connaissant  $\alpha$  il sera alors aisé de déterminer R en traçant la transformée linéaire  $\text{Log } H = f(\tau)$

### IV - ACCES AU MECANISME (10-4)

Pour cela on détermine l'écart à l'équilibre des formes moléculaires isotopiques y

$$y = C_{34}^* - C_{34}$$

et on en déduit après intégration

$$Y = \frac{\eta}{\phi - 1} (e^{-T} - e^{-\phi T})$$

$$\eta \text{ étant égal à } \frac{K_3}{2R (\lambda^0 + 1)} \quad \text{et} \quad \phi = \frac{K}{2R (\lambda^0 + 1)}$$

sachant que  $R = \frac{1}{2} (K_2 + K_3)$  la participation à l'échange des 3 types sera donné par :

$$\frac{K_1}{K} = \frac{(\lambda^0 + 1) (\phi + \eta) - 1}{(\lambda^0 + 1) \phi}$$

$$\frac{K_2}{K} = \frac{1 - 2 (\lambda^0 + 1) \eta}{(\lambda^0 + 1) \phi}$$

$$\frac{K_3}{K} = \frac{\eta}{\phi}$$

- CHAPITRE II -

TECHNIQUE EXPERIMENTALE ET CATALYSEURS

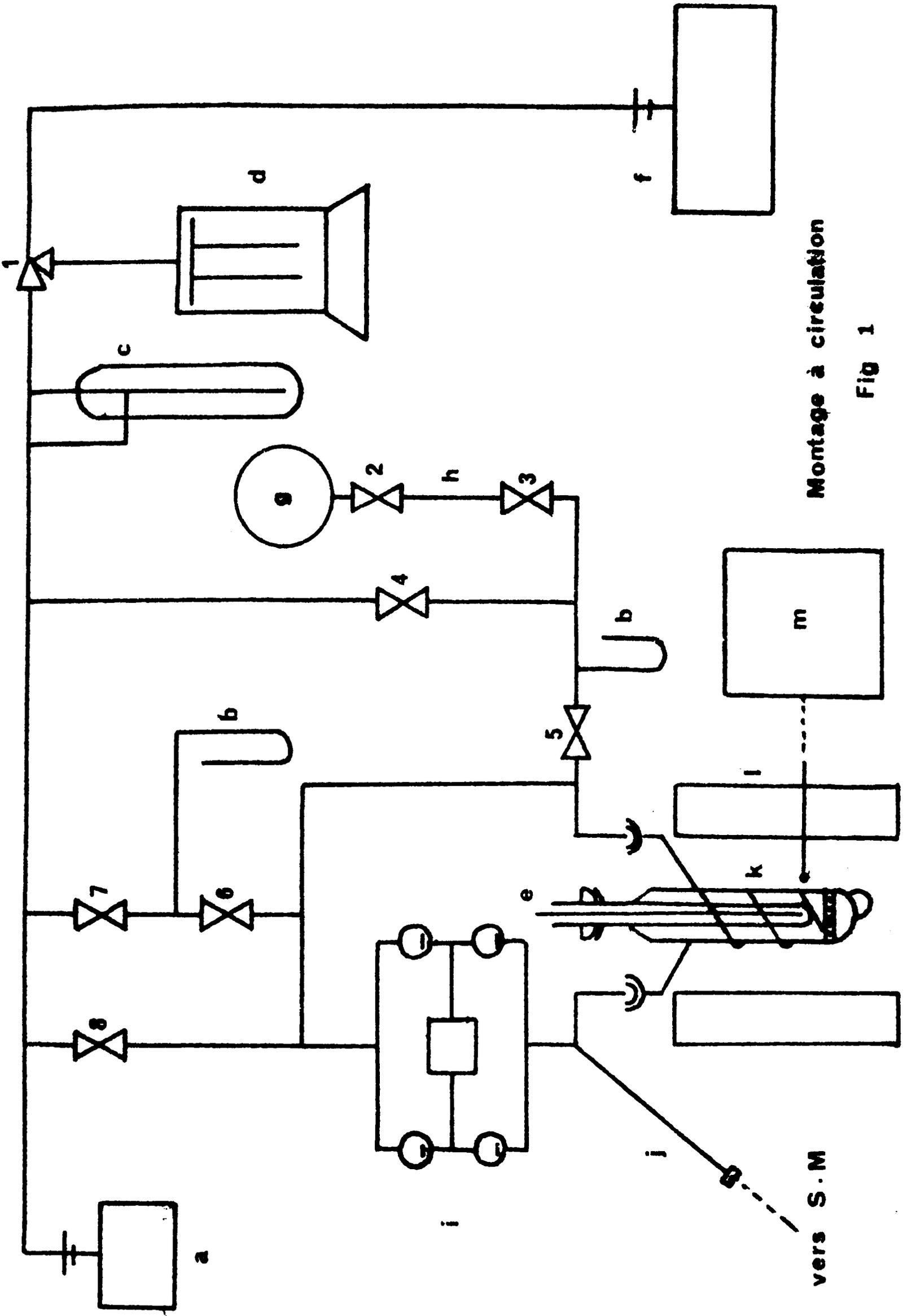
I - MONTAGE EXPERIMENTAL

Il existe deux méthodes amplement décrites dans la littérature. Une dite statique employée par WINTER (7) et JIRU-NOVAKOVA (9) et l'autre dite dynamique utilisée par BORESKOV et Coll (11, 18, 19) qui réduit les problèmes de diffusion. Maint auteurs l'ont reprise, LOUGUET (4,5), CHERKASHIN et SEMIN (20), c'est pourquoi il ne sera fait qu'une description brève du montage dans ce mémoire (voir Fig. 1).

La circulation du mélange gazeux isotopique après introduction par le sas est assurée par une pompe à circulation à quatre soupapes fournie par les établissements PIGNAT de LYON (débit de 200 à 400 litres par heure à la pression atmosphérique).

Le vide partiel dans l'enceinte réactionnelle est réalisé par une pompe primaire à palette à un étage et une pompe à diffusion de mercure à trois étages. Cet ensemble permet de travailler avec un vide conséquent de l'ordre de  $10^{-4}$  mm de mercure au niveau du catalyseur, mesuré par une jauge type PIRANI. Théoriquement on devrait obtenir  $10^{-6}$  mm Hg mais ce seuil ne pourrait être que très difficilement atteint à cause des nombreuses pertes de charges du circuit (robinets vannes, pompe à circulation, coudes ...)

Le réacteur est un cylindre en verre pyrex entouré d'une spirale de pré-chauffage débouchant par le bas sur un verre fritté qui supporte le catalyseur. Il est placé dans un four tubulaire vertical réglé par un



Montage à circulation

Fig 1

LEGENDE FIGURE I

- a      jauge PIRANI
- b      manomètre à mercure
- c      piège à azote liquide
- d      pompe à diffusion de mercure
- e      puis thermométrique avec un thermocouple chromel-alumel
- f      pompe primaire à palettes
- g      réserve d'oxygène 18
- h      sas d'introduction du mélange gazeux isotopique
- i      pompe à circulation
- j      capillaire reliant l'enceinte réactionnelle au spectromètre de masse
- k      réacteur
- l      four
- m      pyrectron
- 1...8    robinets à vide
- S.M.    spectromètre de masse.

pyrectron de type  $KT_2C_4$  à  $1^\circ C$  près. La prise de température au sein de la charge catalytique sera assurée par un thermocouple Chrome-Nickel allié et le catalyseur devra être pastillé pour éliminer les phénomènes de fluidisation.

L'observation de l'échange a été faite par une méthode dynamique décrite par WINTER (7). L'enceinte réactionnelle est reliée à un spectromètre de masse THOMSON THN 205 par un fil capillaire calibré en acier inoxydable (diamètre  $5 \cdot 10^{-2}$  mm, longueur 40 cm). Ce système en continu permet de faire l'analyse de la phase gaz sans modifier les conditions de l'échange, les prélèvements effectués étant négligeables.

## II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Après prétraitement du catalyseur on amène le réacteur à la température de l'expérience puis on introduit le mélange gazeux isotopique (robinets 4,6 et 8 fermés, puis 2 fermé puis 3 et 5 ouverts, puis 3 fermé). Après lecture de la pression d'introduction de la phase gaz la pompe à circulation est mise en route. L'observation de l'échange peut se faire dès  $\tau = 0$  grâce à l'analyse en continue, les pics 32 ( $^{16}O - ^{16}O$ ) 34 ( $^{16}O - ^{18}O$ ) 36 ( $^{18}O - ^{18}O$ ) étant suivis par leur hauteur en fonction du temps (les pics 16 et 18 peuvent aussi être relevés mais ils ne jouent qu'un rôle correctif faible).

A partir de la pression d'introduction on déduit facilement le nombre d'atomes de la phase gaz connaissant le volume de l'enceinte réactionnelle ( $V_r = 300 \text{ cm}^3$  dans le cas de notre montage)

$$N = \frac{2P}{P_0} \times \frac{T_0}{T_0 + t} \times \frac{V_r}{22400} \times 6,023 \cdot 10^{23}$$

$P_0, T_0$  (conditions normales de température et de pression)

$t$  température de l'expérience

$P$  Pression d'introduction du mélange gazeux isotopique

$N$  Nombre d'atomes de la phase gaz.

Puis connaissant  $N$  et la teneur en oxygène  $^{18}$  de la phase gaz en fonction du temps (à partir des pics 32-34-36) on établit la vitesse d'échange hétérogène  $R$  puis l'énergie d'activation de la liaison métal oxygène en portant  $\text{Log } R$  en fonction de l'inverse de la température en degré Kelvin. L'accès au mécanisme majoritaire se fera grâce à l'emploi d'une phase gazeuse riche en  $^{18}\text{O}_2$  (57%).

#### Prétraitement du catalyseur

Le protocole de prétraitement des catalyseurs a été mis au point par LOUGUET (4). Il se décompose en trois phases :

- dégazage de la charge catalytique à la température la plus haute de l'expérience sous  $10^{-4}$  mm Hg.

- puis traitement sous 50 mm Hg avec de l'oxygène pur pour combler les lacunes du catalyseur.

- évacuation du système pendant 3 à 5' (il faut dans la mesure du possible que ce temps soit reproductible. Il représente le temps pour revenir à un vide de  $10^{-4}$  mm Hg dans l'enceinte réactionnelle). Alors on introduit le mélange gazeux isotopique, les durées des deux premières phases sont variables suivant les catalyseurs et sont à ajuster pour avoir une bonne reproductibilité des résultats.

### III - PREPARATION DES CATALYSEURS.

Deux séries de catalyseurs ont été préparées par l'Institut de Recherche sur la catalyse en vue de ce travail de recherche sur la mobilité de l'oxygène des oxydes métalliques.

Le premier groupe de catalyseurs ne comprend que des oxydes simples.

L'oxyde de tungstène  $WO_3$   
-----

100 g d'oxyde de tungstène sont dissous sous agitation dans un mélange de 3350 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante et de 650 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque RP, pendant 15 minutes. La solution obtenue est filtrée à froid puis précipitée sous faible agitation par introduction dans 800 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Les premiers lavages se font par décantation, puis à partir de pH 4, le produit est mis en suspension au moyen d'une turbine, les séparations entre les lavages se faisant par centrifugation. Le produit ainsi obtenu est séché sous vide à 50°C pendant 24 heures puis calciné au four à moufle à 500°C pendant 48 heures.

L'oxyde de molybdène  $MoO_3$   
-----

412 g de paramolybdate d'ammonium en solution dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau sont acidifiés par 1 litre de solution d'acide nitrique à 63° baumé.

Cette phase aqueuse est alors chauffée graduellement jusqu'à la précipitation du monohydrate  $MoO_3 \cdot H_2O$  qui a lieu vers 70°C. Le précipité est alors lavé jusqu'à absence d'ions  $NO_3^-$ , les séparations s'effectuant par centrifugation. On sèche alors le produit à 40°C pendant 24 heures puis deux heures sous vide à 120°C. Il est ensuite stabilisé par traitement sous air à 500°C pendant une journée.

L'oxyde de titane  $TiO_2$

473 cm<sup>3</sup> de  $TiCl_4$  sont hydrolysés en trois heures dans environ cinq litres d'eau maintenues à 0°C. La solution obtenue est portée à ébullition pendant cinq minutes puis refroidie à 0°C avant d'être neutralisée lentement par une solution d'ammoniaque. Après lavages et séparations par centrifugation, le produit obtenu est séché sous vide à température ambiante pendant 24 heures, puis stabilisé sous air à 500°C pendant 48 heures.

L'oxyde d'uranium  $U_3O_8$

Une solution de nitrate d'uranyl à 315 g/l, fournie par le CEA a été séchée à 80°C pendant 48 heures. Le résidu obtenu a été traité à 500°C sous air pendant 48 heures.

L'oxyde d'étain  $SnO_2$

236 cm<sup>3</sup> de  $SnCl_4$  sont hydrolysés en trois heures dans cinq litres d'eau maintenus à 0°C. La solution obtenue est portée à ébullition pendant cinq minutes puis refroidie et maintenue à 0°C pendant sa neutralisation à l'ammoniaque RP. Après lavages et séparations par centrifugation le produit est séché à 80°C pendant 24 heures. Cet oxyde sera ensuite stabilisé sous air à 500°C pendant 48 heures.

L'oxyde de vanadium  $V_2O_5$

Cet oxyde se prépare par l'action de l'acide nitrique sur le métavanadate d'ammonium, 386 g de  $NH_4VO_3$  sont dissous à 70°C dans 4 litres d'eau. Après agitation (1 heure) on porte à ébullition et acidifie par 330 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique. Tout en agitant on refroidit à 30°C. On lave alors le précipité obtenu jusqu'à disparition des ions  $NO_3^-$ , la séparation des phases

étant toujours faite par centrifugation, le produit est alors séché à 80-100°C pendant 24 heures puis stabilisé par calcination sous air à 500°C pendant 48 heures.

L'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_4$

Un mélange équimassique de  $SbCl_3$  et  $SbCl_5$  (250 g chacun) est hydrolysé à 0°C puis porté à ébullition. Le produit est alors redissous dans deux litres d'acide chlorydrique, puis cette solution est diluée par sept litres d'ammoniaque 5N, maintenue à 0°C. On lave le précipité obtenu jusqu'à absence d'ions  $Cl^-$  en séparant à chaque opération les phases par centrifugation. Le séchage est fait à 80°C pendant 24 heures puis l'oxyde est stabilisé sous air à 500°C pendant 48 heures.

L'oxyde de cuivre  $CuO$

Une solution saturée de complexe  $Cu(NH_3)_4^{++}$ , obtenue par dissolution dans l'ammoniaque d'hydroxyde de cuivre fraîchement précipité et lavé jusqu'à l'absence complète d'ions  $Cl^-$  est précipitée par trois volumes d'acétone sous une très forte agitation. L'hydroxyde de cuivre ainsi préparé est lavé jusqu'à l'élimination des ions  $NH_4^+$  puis séché à l'étuve à 40°C. Un traitement sous vide à 60°C pendant 24 heures conduit à l'oxyde  $CuO$  qui est alors stabilisé à 500°C sous air pendant 48 heures.

L'oxyde de bismuth.  $Bi_2O_3$

Cet oxyde n'a pas été préparé au laboratoire mais fourni par un fabricant.

Le deuxième groupe de catalyseurs préparés sont des oxydes mixtes.

Une première série de catalyseurs à base d'antimoine obtenus par passage de  $SbCl_5$  gazeux sur les supports à la température de  $200^\circ C$  puis passage de  $N_2$  à la même température jusqu'à disparition de trace de chlore.

Il a été ainsi préparé

- $Sb/SiO_2$  (carbosil)
- $Sb/Al_2O_3$  (Degussa P)
- $Sb/MgO$  (MgO IRC)

Une deuxième série à base de vanadium sur les mêmes supports à été réalisée par passage de  $VCl_4$  gazeux.

Deux autres catalyseurs à base de vanadium préparés dans le laboratoire de chimie XI ont été étudiés. Ce sont des  $V_2O_5-MoO_3$  obtenus par coprécipitation des oxydes de vanadium et de molybdène.

IV - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES CATALYSEURS

Catalyseurs	Surf. $m^2/g$	R.X.	catalyseurs	Atomes de métal/g de catalyseur % en poids	surface $m^2/g$
$V_2O_5$	1,4	$V_2O_5$	$Sb/MgO$	5	49
$MoO_3$	1,3	Molybdate	$Sb/SiO_2$	0,8	159
$TiO_2$	31,6	anatase 0,6 rutile 0,4	$Sb/Al_2O_3$	1,6	114
$CuO$	8,4	temarite	$V_2O_5/MgO$	8,6	31,6
$U_3O_8$	5,9	Mélange $\neq$ oxydes	$V_2O_5/SiO_2$	1,86	184,6
$WO_3$	15,1	$WO_3$	$V_2O_5/Al_2O_3$	2,21	112
$SnO_2$	24,9	$SnO_2$	$V_2O_5/MoO_3$	33,5 *	1,2
$Bi_2O_3$	0,1	Mélange	$V_2O_5/MoO_3$	50 *	1,7
$Sb_2O_4$	2,75	?			

\*% molaire de  $MoO_3$

### CHAPITRE III

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### I - Echange isotopique sur les oxydes simples

Après avoir vérifié à 550°C qu'il n'y avait aucun échange isotopique sur les parois du réacteur chaque catalyseur a été testé.

Le prétraitement adopté est le suivant :

- 1h de dégazage à la température la plus haute de l'expérience
- 3h de traitement sous 50 mmHg d'O<sub>2</sub> naturel
- 5' d'évacuation avant l'introduction d'<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, sauf pour TiO<sub>2</sub> ou le traitement sous O<sub>2</sub> naturel a été de 24h.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 2 ci-après.

On peut constater une bonne concordance avec les données de la littérature (6) à part pour l'oxyde de bismuth (ceci provient certainement du fait que l'on a réalisé l'échange sur un mélange d'oxydes et non sur Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seul. Cette hypothèse est confirmée par l'étude cristalline du catalyseur aux rayons x (voir chapitre précédent).

L'accès au mécanisme donne un échange majoritaire du type 3 (échange simultané d'une molécule de la phase gaz avec 2 atomes d'oxygène du catalyseur) pour tous les oxydes sauf pour l'oxyde d'étain ce qui est conforme à la littérature ; BORESKOV (6) ayant trouvé un échange majoritaire du type 1 (60%).

Quelques exemples de courbes  $\alpha = f(\tau)$ , de leur transformée  $\text{Log } H = f(\tau)$  et d'accès au mécanisme sont données par les figures 2 à 12.

Tableau : 2

seur cataly-	surface spécif. $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	masse de l'échant. en g	$T^\circ\text{C}$ de l'expér.	$\frac{1}{23} R$ en $\text{mol. d'O}_2\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$P_{\text{O}_2}$ mmHg	$18\%$	Energie d'activa. en Kcal/mole	MECANISME			
								$K_1$	$K_2$	$K_3$	
CuO	8,4	4,62	310 318 329	1,14 1,64 2,52	$10^{11}$	11	56.3	29	0,1	0,3	0,6
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	7,3	480 499 507	1,18 1,64 1,94	$10^{13}$	10	57	30	0-0,1		1-0,9
SnO <sub>2</sub>	24,9	7,1	459 469 482	4,98 7,4 10,7	$10^9$	10	57	37	$K_1 \approx K_2$		$K_3 \approx 0$
TiO <sub>2</sub>	31,6	6,55	501 518 540	2,4 4,5 8,25	$10^9$	10	57	40,5	0,3		0,7
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,4	3,77	480	3,1	$10^{10}$	10	54	47	0,17		0,83
MoO <sub>3</sub>	1,3	7,9	502 508 540	6,17 7,53 2,1	$10^9$	11	57	50			1
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5,9	8,3	384 396 405 437	1,1 2,15 3,75 2,2	$10^{10}$	13	57	51	0,1-0,15	0,05-0	0,85
WO <sub>3</sub>	15,1	6,25	500 517 535	7,2 16,4 33,4	$10^8$	10	57	54,5	$K_3 > K_2, K_1$		
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,75	8	535	0	10	10	57	0,1			0,9

■ (1) ▼ (4)

Tableau : 3

catally- seur	surface spécifique $m^{-2} g^{-1}$	masse de l' échantil.	$T^{\circ}C$ de l'exp.	$\frac{1}{2.3} R$ en molécules d'oxyg. $cm^{-2} s^{-1}$	$Pi^{18}O_2$ mm Hg	$18 O_2 / O_2$ %	$E_a$ en Kcal mole <sup>-1</sup>	MECANISME $\frac{K_1}{K}$ $\frac{K_2}{K}$ $\frac{K_3}{K}$
Sb. MgO 5 %	49	1	540	0	10	57		
Sb. SiO <sub>2</sub> 0.8 %	159	1	540	0	10	57		
Sb. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.6 %	114	1	540	0	10	57		
$\frac{1}{2}O_5$ -MgO 8.6 %	31.5	1.8	570	0	10	57		
$\frac{1}{2}O_5$ -SiO <sub>2</sub> 1.86 %	184.6	1	519 529 540	1.03 1.185 2.49	10 <sup>9</sup>	57	55	$K_3 > K_1$ $K_2 \approx 0$
$\frac{1}{2}O_5$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.21 %	112	105	550 572 585	4.76 9.67 13.9	10 <sup>9</sup>	57	43	$K_3 > K_1$ $K_2 \approx 0$
$\frac{1}{2}O_5$ -MoO <sub>3</sub> 50 %	1.6	1.5	482 539	1 30	10 <sup>10</sup>	57	71	$K_3 > K_1$ $K_2 \approx 0$
$\frac{1}{2}O_5$ -MoO <sub>3</sub> 33.5 %	1.2	1.5	489 490 500 524	10 8.95 22.1 119	10 <sup>10</sup>	57	86	$K_3 > K_1$ $K_2 \approx 0$

## II - Echange isotopique sur les oxydes mixtes.

Le prétraitement suivant a été adopté

- 1h30 de dégazage à la température en plus haute de l'expérience
- 24h de traitement à l'oxygène naturel sous 50 mm de mercure
- 5' d'évacuation du système

Sauf pour la série antimoine supporté qui a été dégazée 6h. Tous les résultats ont été regroupés dans le tableau n° 3. Seuls deux catalyseurs de la série au vanadium ont échangé dans le domaine de température permis par l'appareillage. L'accès au mécanisme a donné comme précédemment un caractère très majoritaire du type 3.

## III - Analyse des résultats

### 1°) oxydes simples

Les résultats d'oxydation du propène et d'échange isotopique sont regroupés dans le tableau 4, on peut y constater que :

- la mobilité de l'oxygène en échange isotopique extrapolée à la température de la réaction d'oxydation varie dans le même sens que l'activité du catalyseur pour cette réaction.

- la sélectivité en acroléine suit le même sens de variation que l'énergie de liaison métal-oxygène pour les catalyseurs qui ont un type d'échange isotopique 3 majoritaire.

- la sélectivité augmente avec la difficulté de réduction du catalyseur.

Ces trois constatations sont bien en accord avec les résultats émis par BORESKOV (21) et SACHTLER (22) (l'énergie de liaison de l'oxygène doit augmenter pour que le catalyseur devienne sélectif) ainsi qu'avec ceux de LOUGUET (4,5), qui sur une série d'oxydes mixtes pour l'oxydation du

Catalyseur	Echange isotopique $\Delta T^{\circ}\text{C}$ Kcal/mole	E littérature Kcal/mole	Rextrapés à $420^{\circ}\text{C}$	activité A oxydat propri à $420^{\circ}\text{C}$	Sélectivité en acroléine
Sb - MgO 8%	540 -			3.5 10 <sup>-9</sup>	
Sb-SiO <sub>2</sub> 9.8%	540 -			1.3 10 <sup>-10</sup>	32
Sh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.5%	540 -			1.1 10 <sup>-9</sup>	
V <sub>2</sub> S - MgO 4.6%	570 -			1.4 10 <sup>-7</sup>	4
V <sub>2</sub> S-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.3%	550 43 585		2.32 10 <sup>7</sup>	7 10 <sup>-8</sup> 8.4 10 <sup>-8</sup>	3 1.7
V <sub>2</sub> S-SiO <sub>2</sub> 3.5%	520 55 540		6.82 10 <sup>8</sup>	2.7 10 <sup>-8</sup>	15
V <sub>2</sub> S-MoO <sub>3</sub> 3.2%	480 71 540	68	1.3 10 <sup>8</sup>		
V <sub>2</sub> S-MoO <sub>3</sub> 3.2%	490 86 525	82	2 10 <sup>8</sup>		

Tableau: 5

butène 1 avait suggéré que la sélectivité du catalyseur dépendait du taux de participation des oxygènes de la couche superficielle de l'oxyde. Donc ce qui suppose que dans une des étapes du mécanisme, la liaison cation - oxygène joue un rôle, et que l'on suit le mécanisme de MARS et VAN KREVELEN (40).

Cependant, quelques oxydes s'écartent de ces règles. Ainsi  $V_2O_5$ ,  $U_3O_8$  et à moindre part  $WO_3$  ont une activité supérieure, une sélectivité inférieure et une température de réduction inférieure, à celles attendues.

Il est alors remarquable de constater que ces trois catalyseurs sont les plus conducteurs de la série, mis à part  $SnO_2$ , les mesures étant effectuées sous vide et sous 10  $\tau$  de pression partielle d'hydrocarbure. Cette forte conductivité pouvant peut être affaiblir la liaison cation - oxygène et ainsi défavoriser la sélectivité.

Les oxydes d'étain et de cuivre ne peuvent entrer dans ce classement, la réaction d'oxydation se produisant en majorité en phase gaz.

## 2°) Oxydes mixtes

Les résultats réunis dans le tableau 5 permettent de voir que pour les deux catalyseurs qui ont un échange isotopique du type 3 et dont les propriétés chimiques pour l'oxydation du propène sont connues, la sélectivité est croissante avec l'énergie de la liaison oxygène-métal.

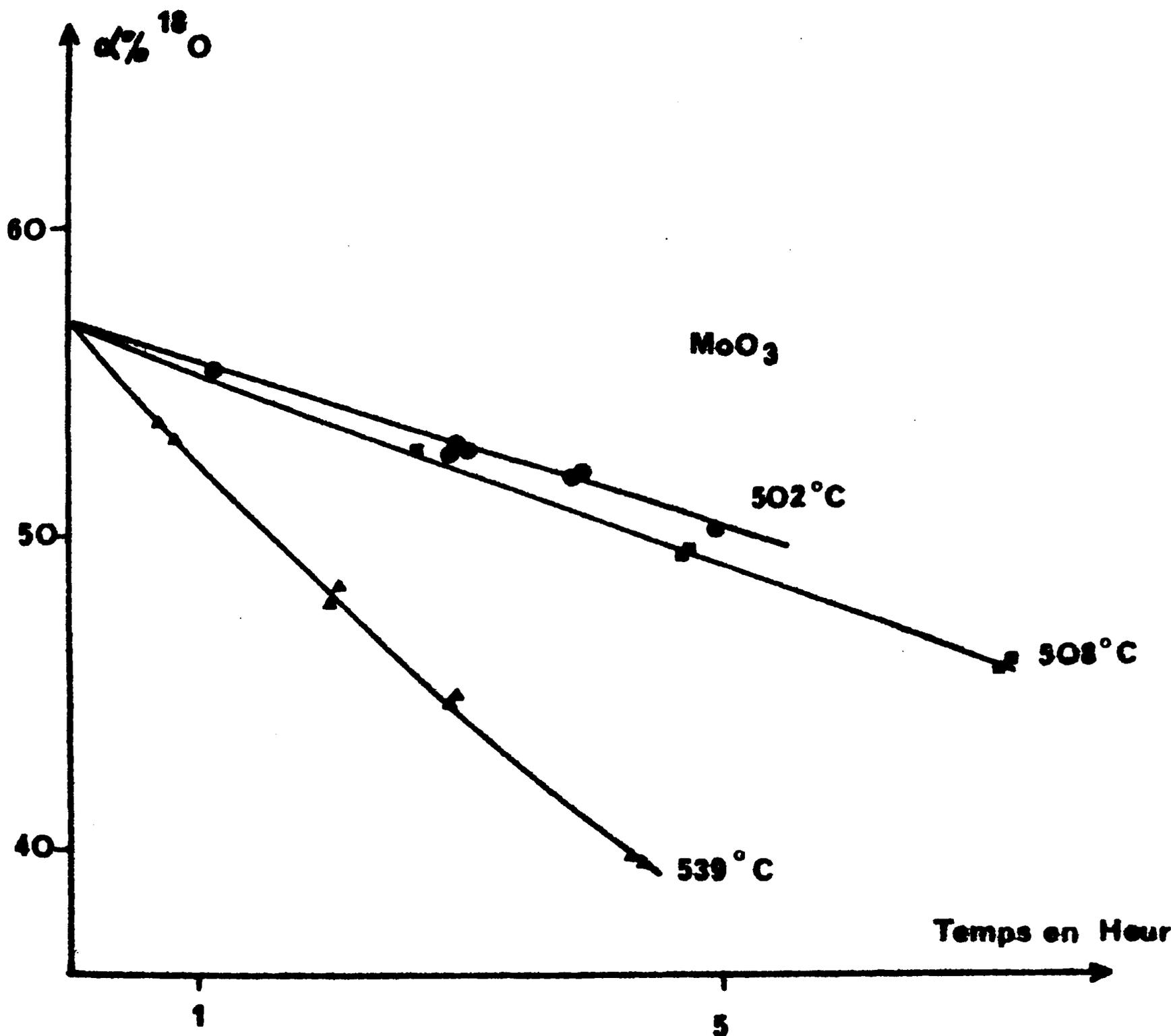


Fig:2

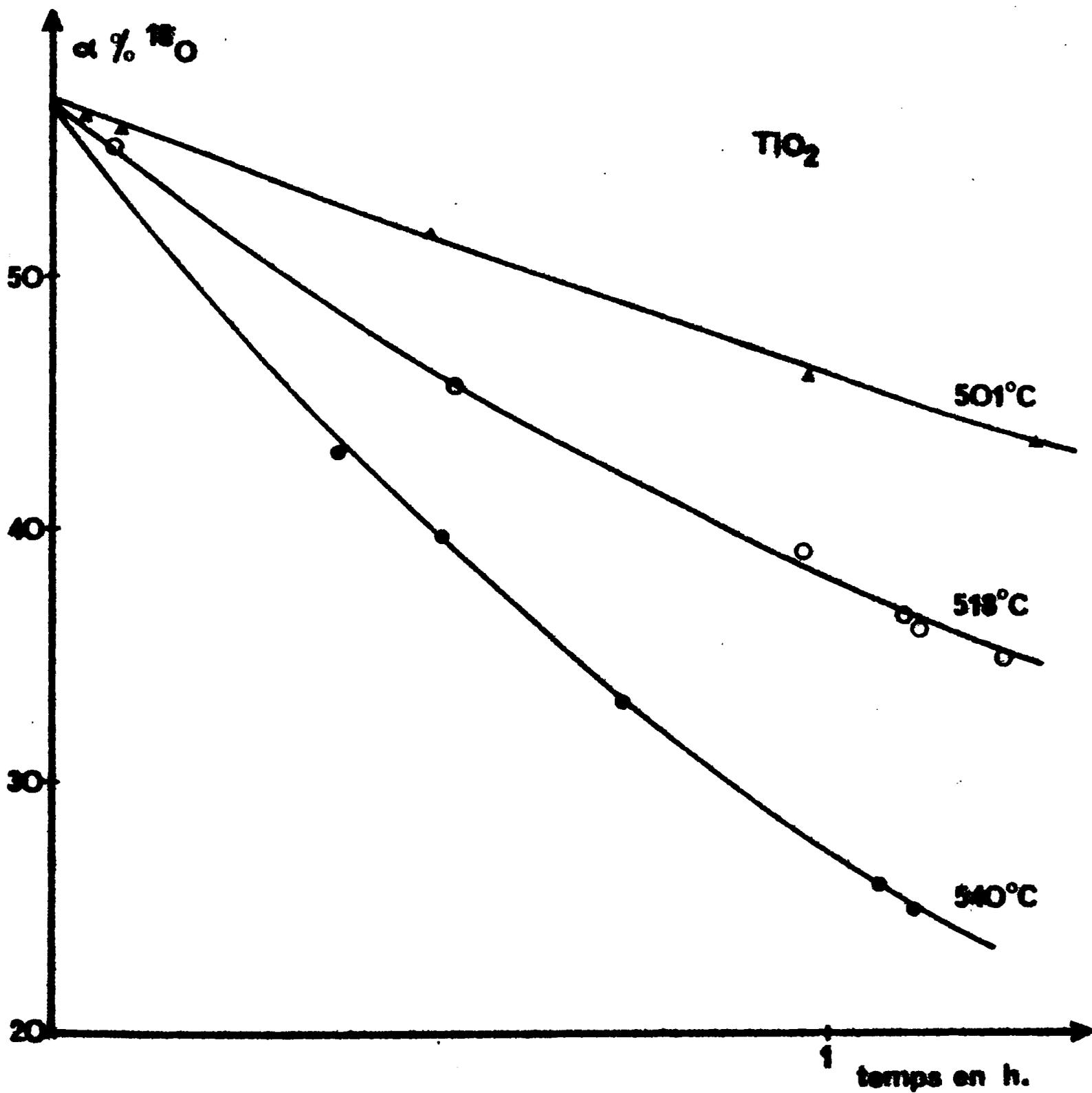


Fig: 3

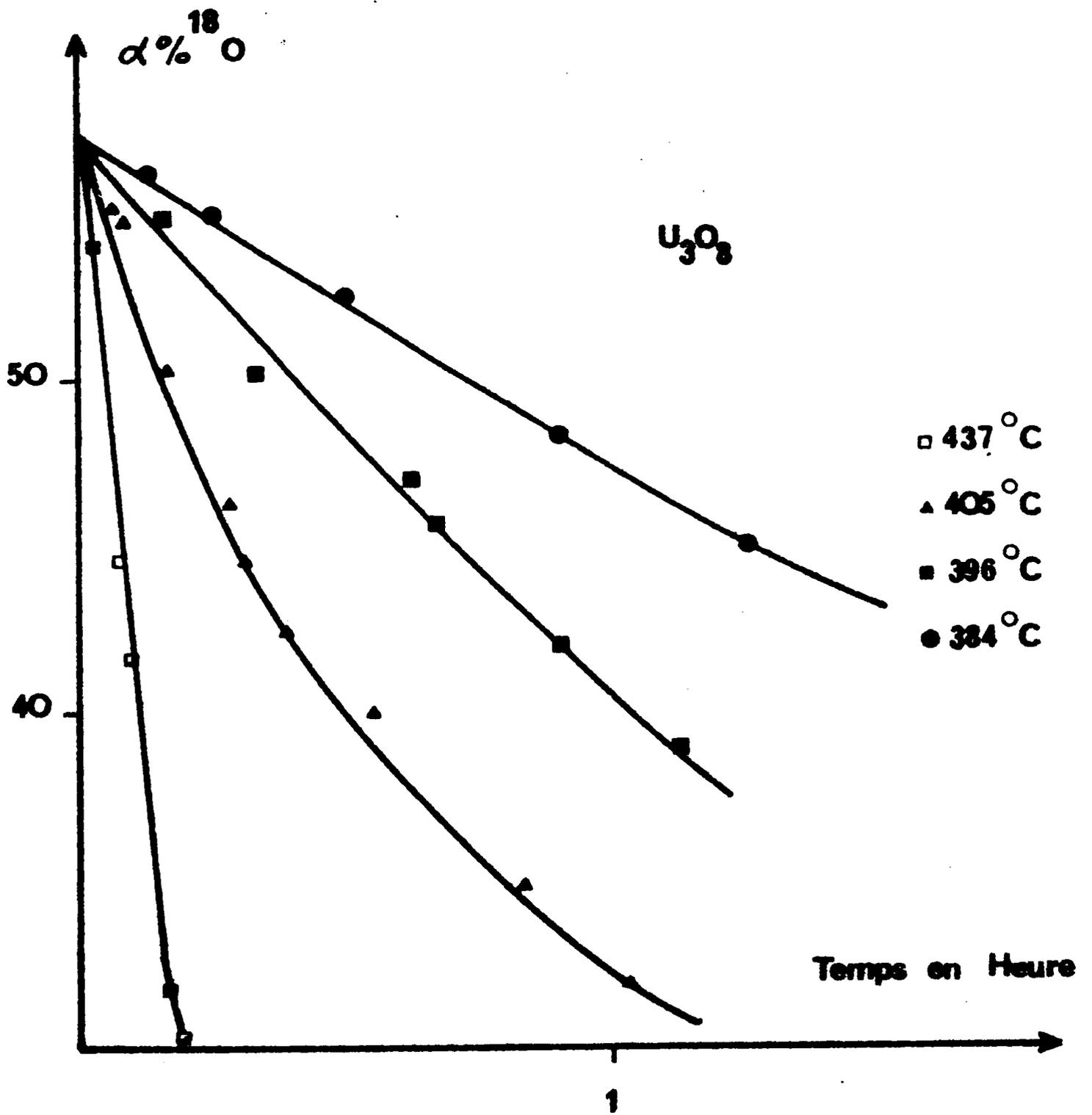
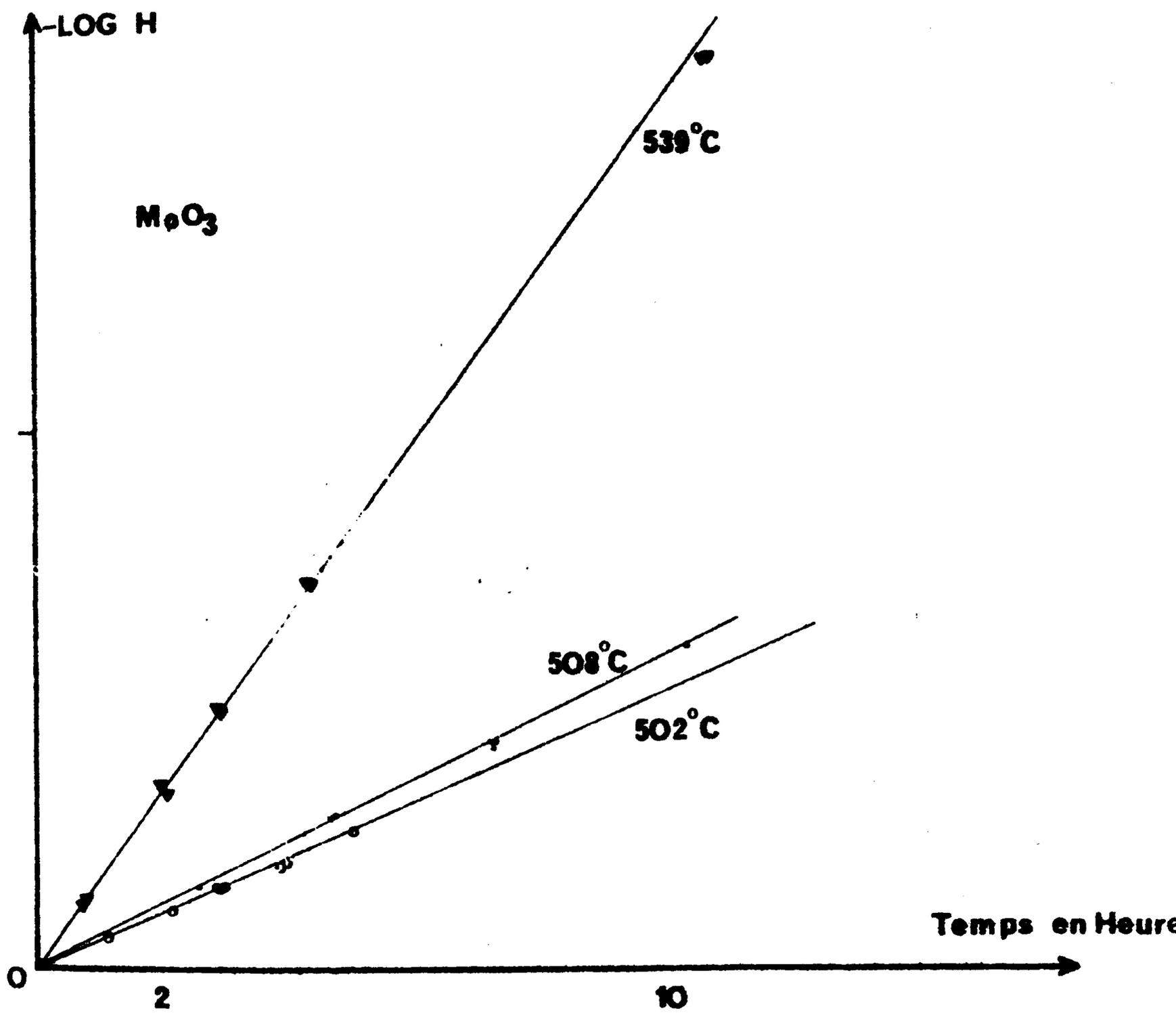


Fig: 4



**Fig: 5**

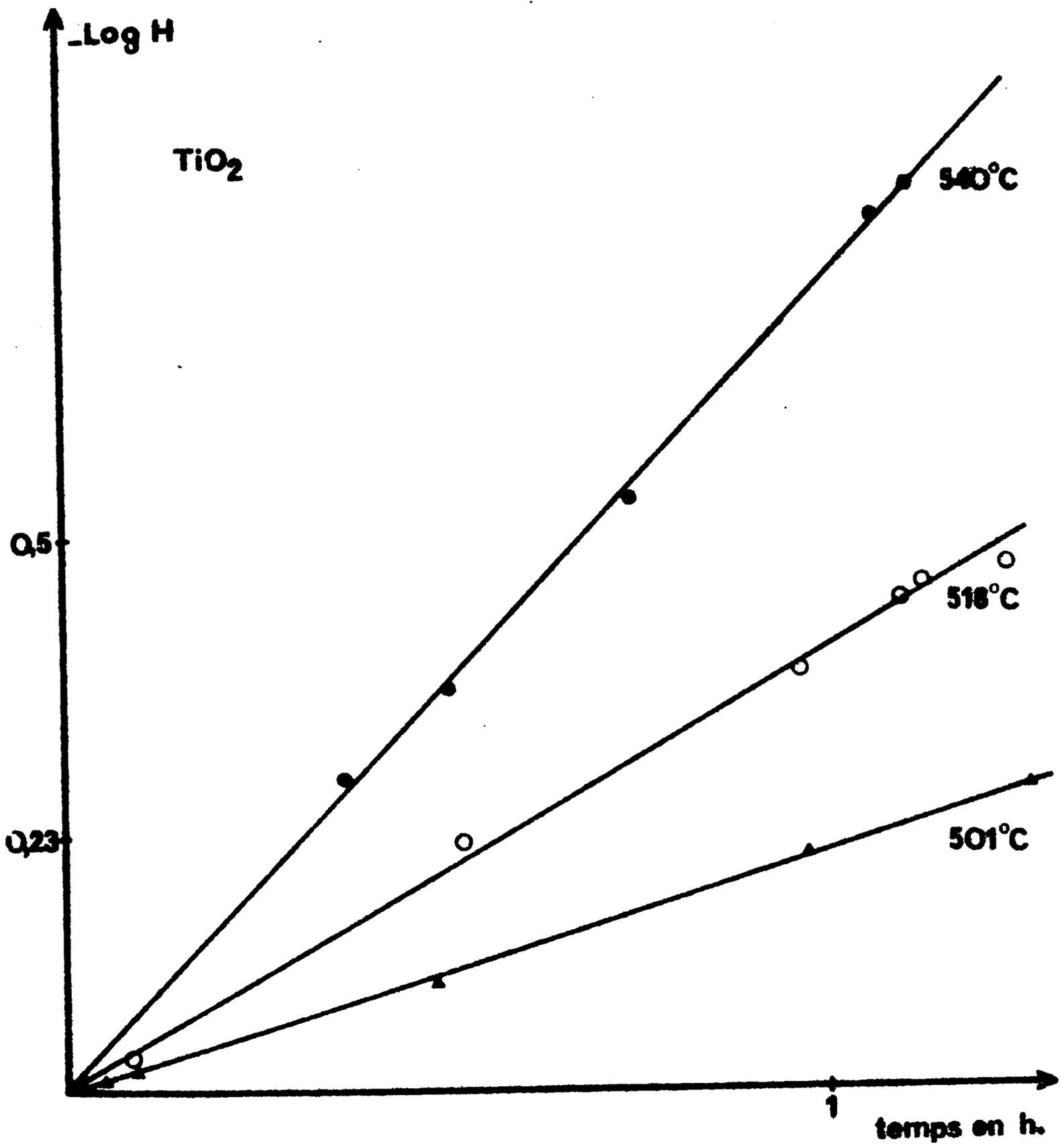


Fig: 6

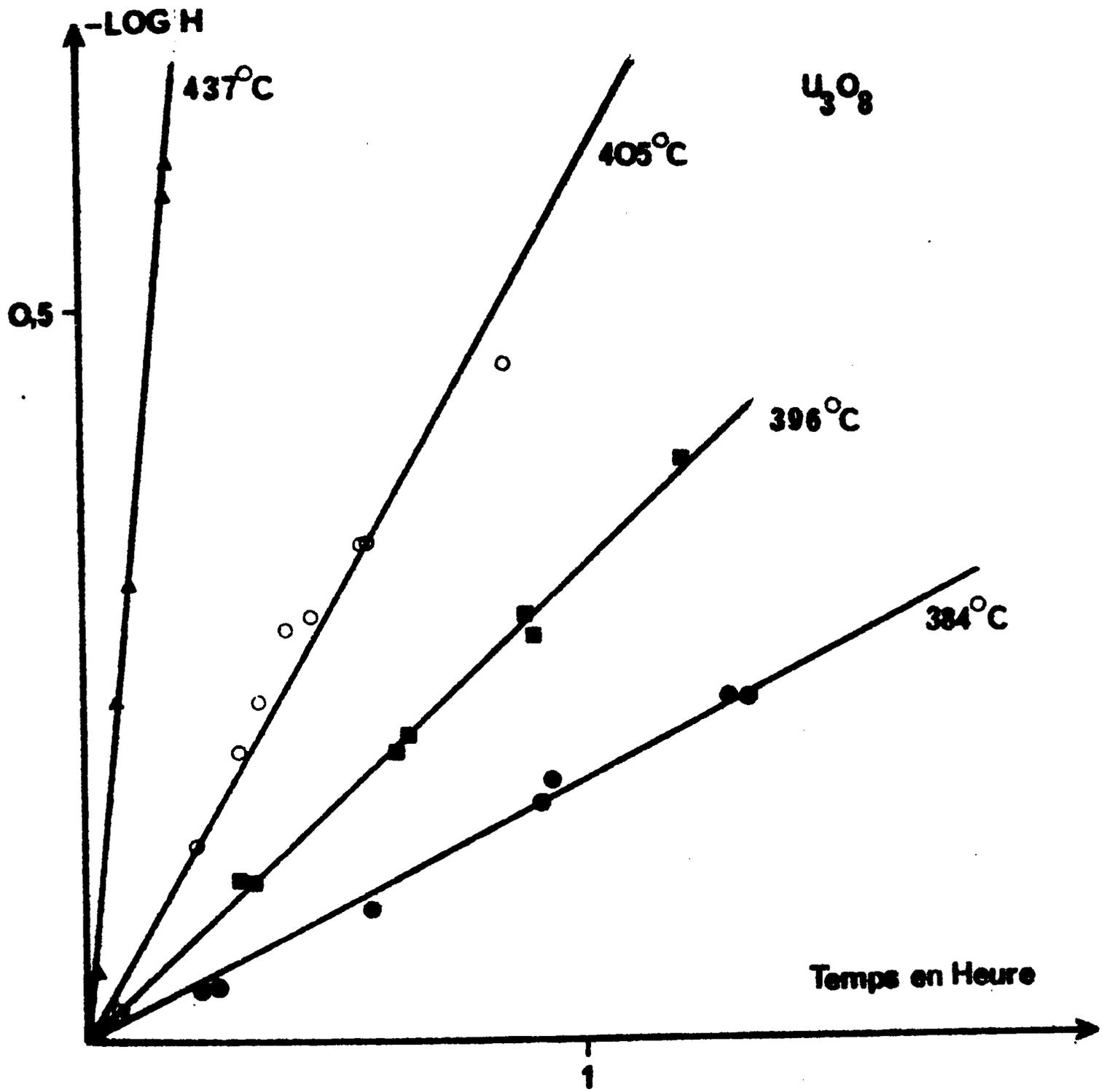


Fig:7

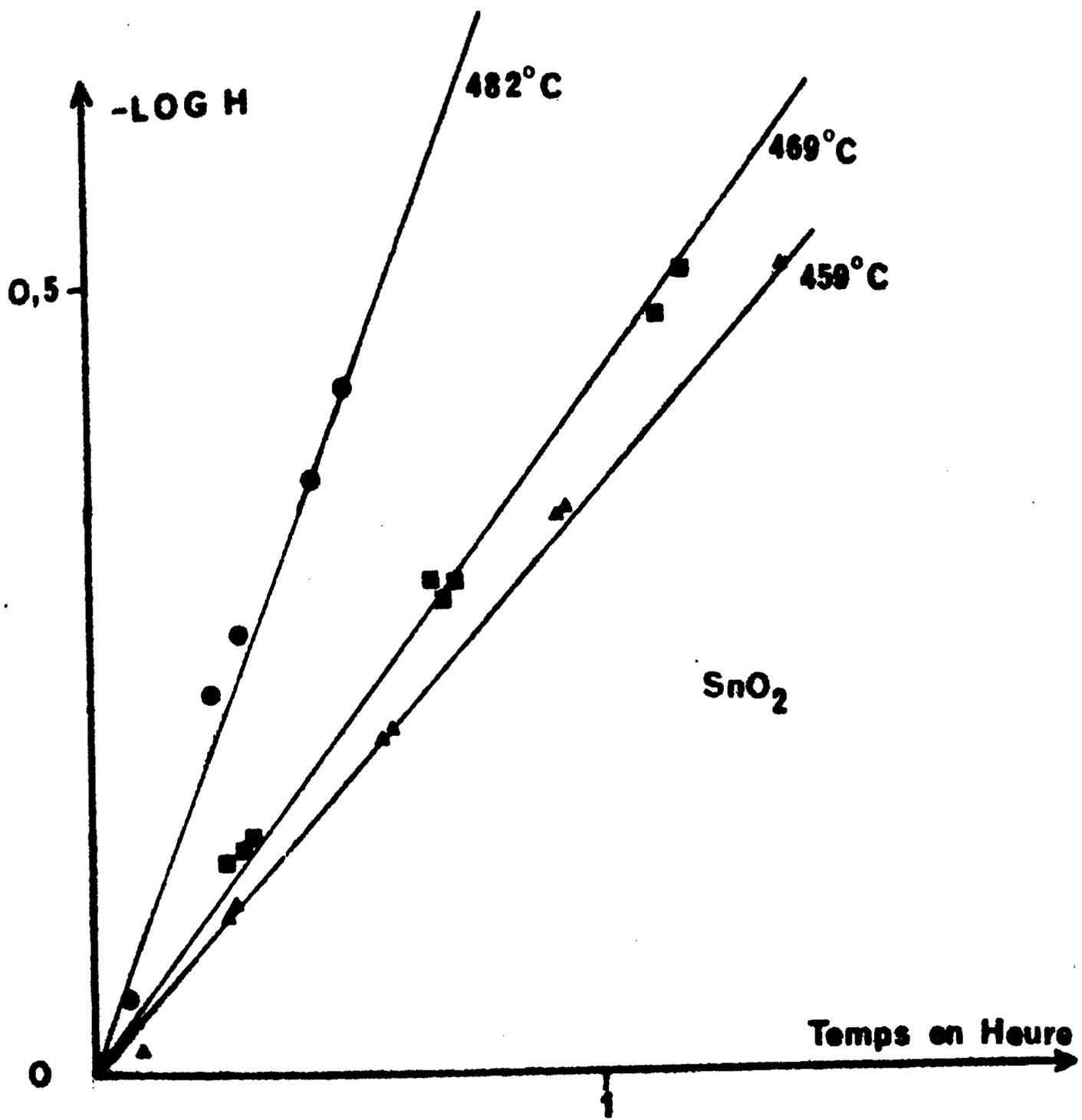


Fig:8

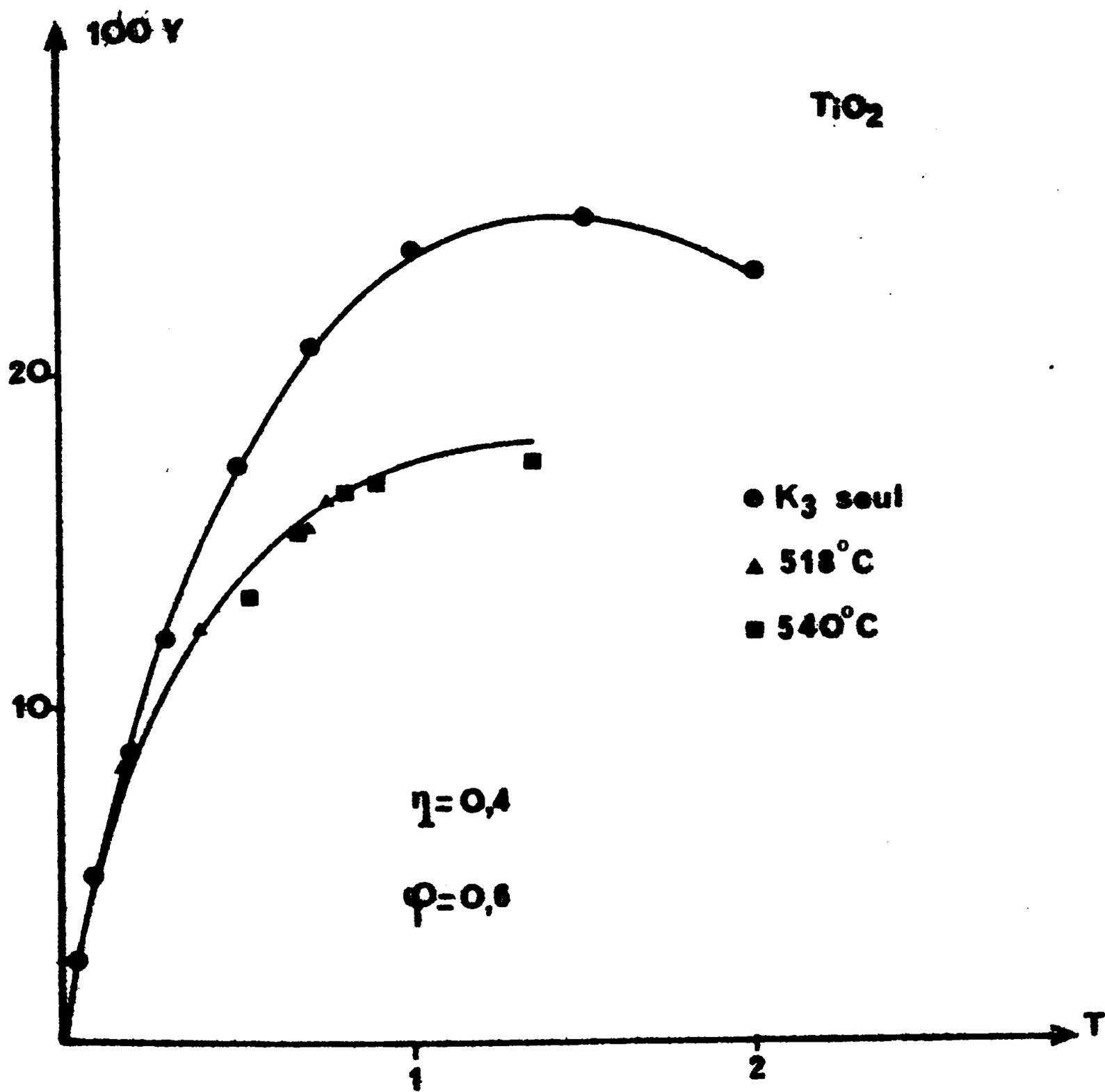
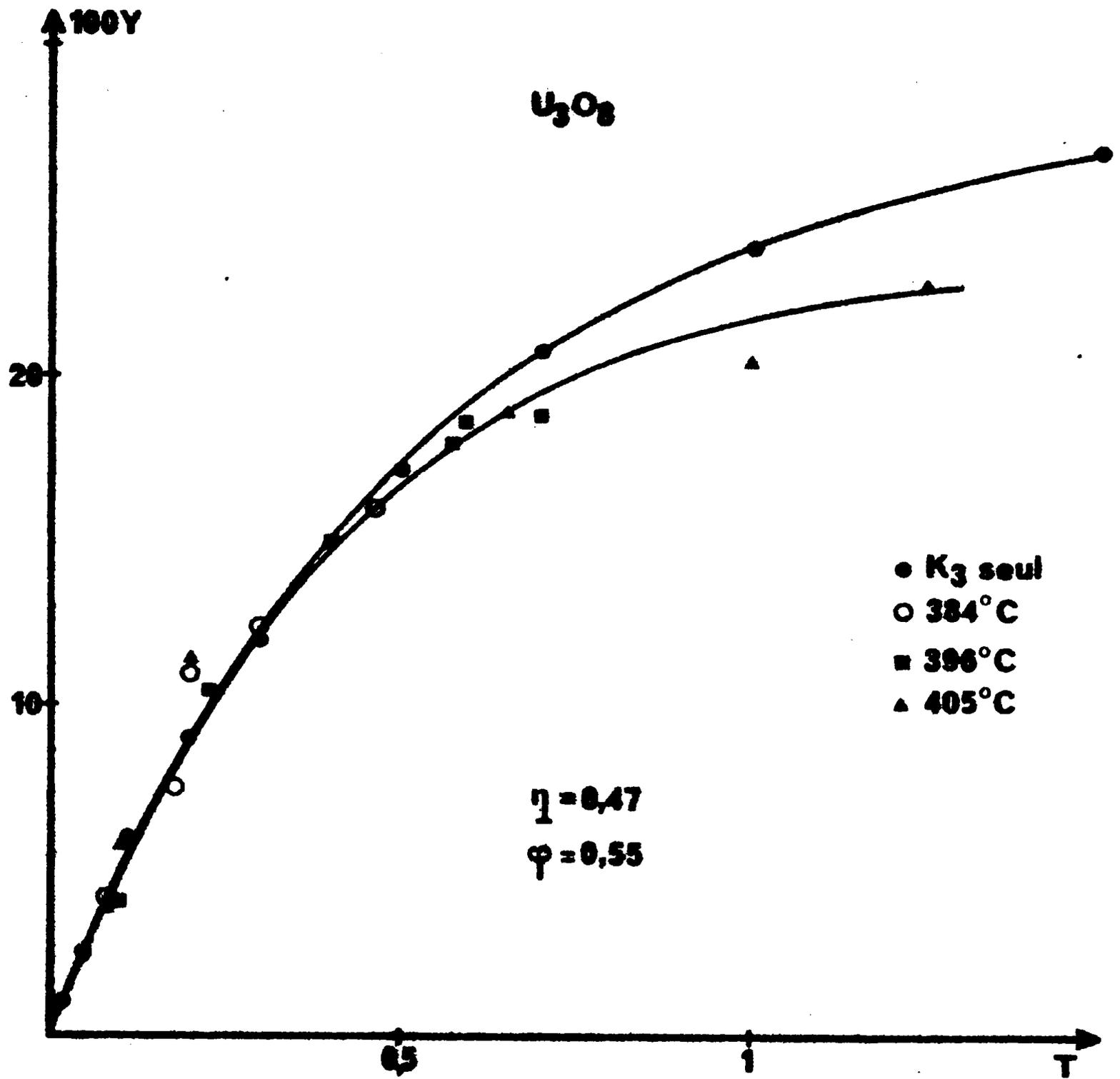


Fig:9



**Fig: 10**

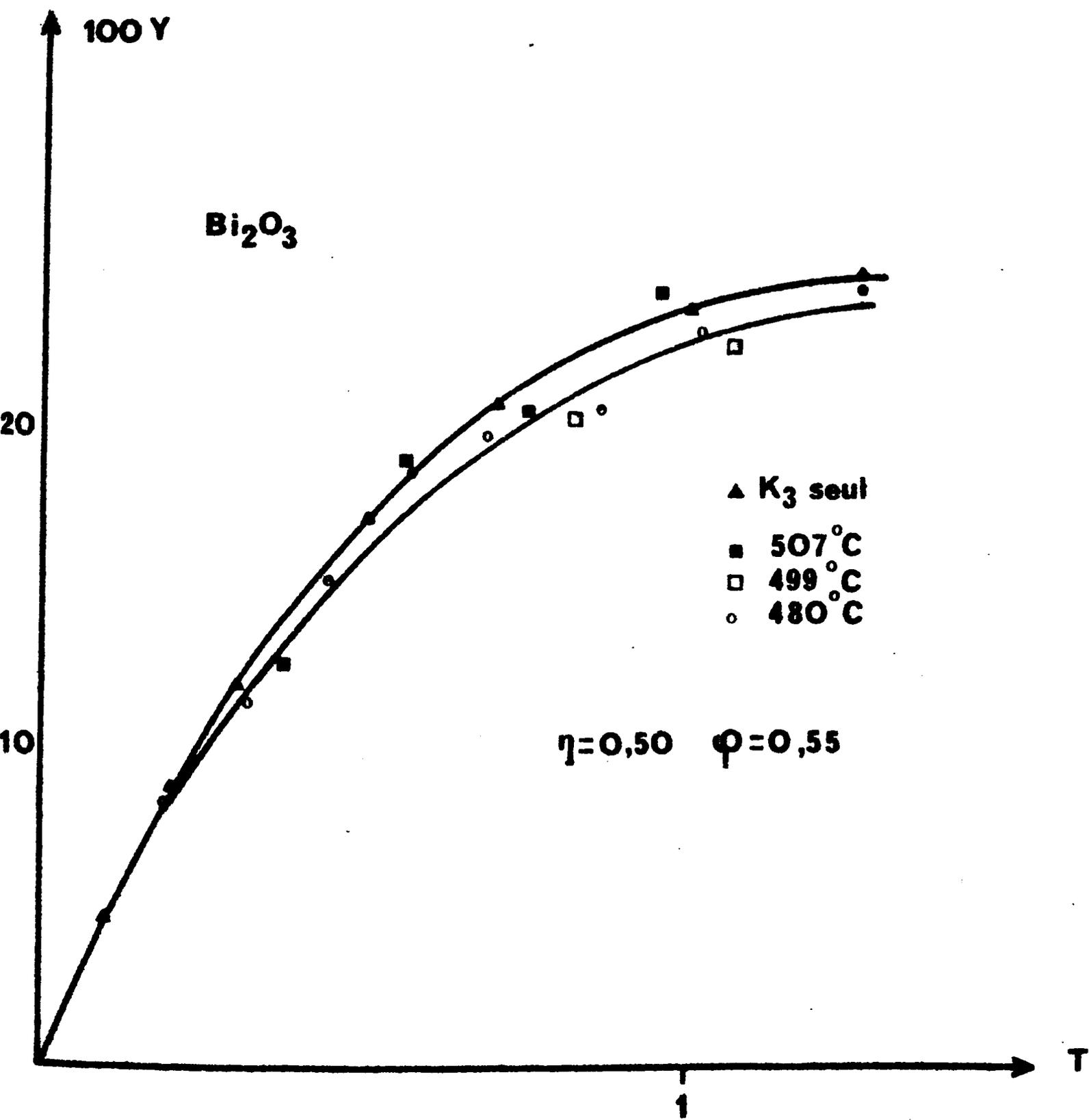


Fig:11

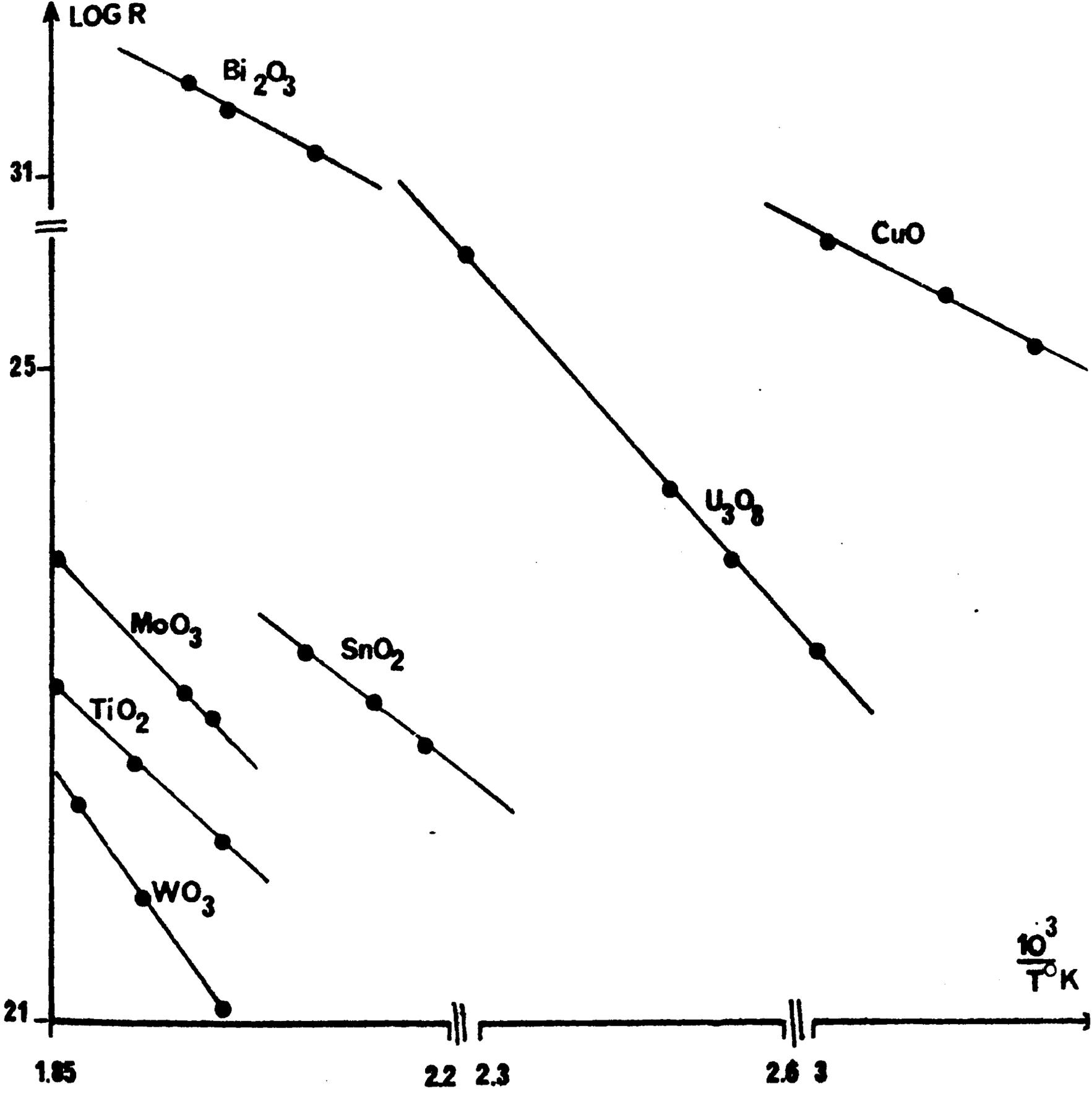


Fig: 12

## CHAPITRE IV

MESURE DE CHALEURS D'ADSORPTIONI - Introduction

La sélectivité d'une réaction d'oxydation d'un hydrocarbure étant apparemment reliée d'une manière directe à l'énergie d'activation de la liaison métal-oxygène du catalyseur, nous avons essayé de déterminer si l'énergie de la liaison métal-hydrocarbure pouvait être aussi un facteur déterminant, quelques études récentes permettant de le penser. MORO-OKA (23) ayant étudié l'adsorption de nombreux hydrocarbures ou des oxydes de cobalt, VANHOVE (24) pour l'oxydation de l'orthoxylène GALLIVET (28) dans le cas de l'isomérisation du cis butène 2 sur des silices alumines, BORESKOV G.K. (29) pour l'oxydation du propylène sur oxyde de cuivre.

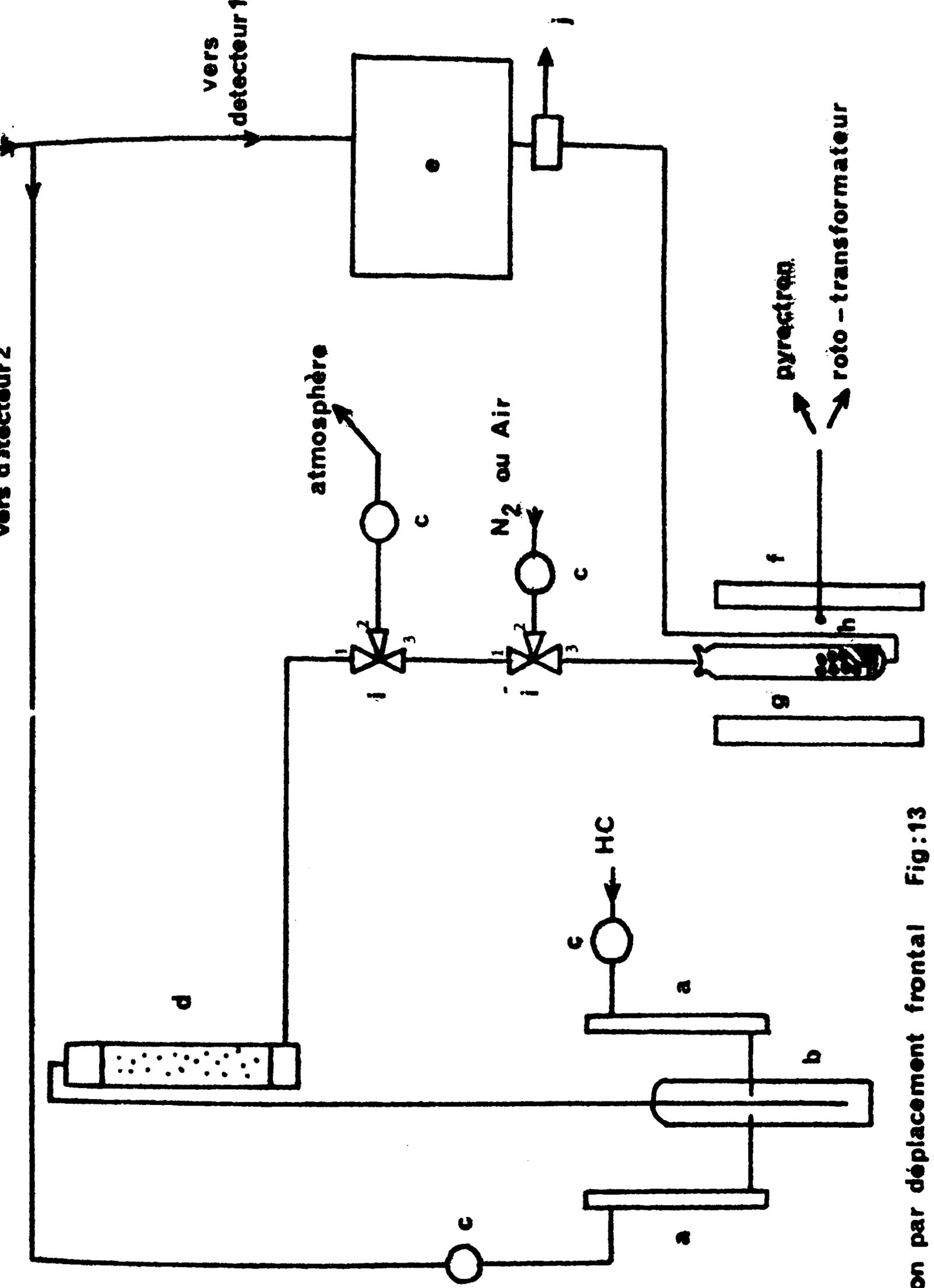
Pour réaliser cette mesure plusieurs voies sont possibles. Une première méthode discontinue dite par pulse et qui utilise les variations du temps de rétention du pic de sortie en fonction de la température de l'expérience (23, 27, 30). Cette technique permet d'aborder en même temps la cinétique de l'échange (31) et l'énergie d'adsorption de la molécule d'hydrocarbure, mais la quantité adsorbée est difficile d'accès. Une deuxième méthode dite thermogravimétrique utilise une thermobalance très sensible qui suit une variation de masse. C'est une technique en continue qui utilise très peu de catalyseurs (33, 34, 35) mais qui demande un matériel assez coûteux. Une troisième méthode dite technique par déplacement frontal à également été utilisée (25,26,29,32,36). C'est cette dernière voie qui a été prise car elle permet normalement d'aborder la chaleur d'adsorption et la cinétique de l'adsorption et de la désorption.

## II - MONTAGE ET PRINCIPE (voir figure 13)

Pour réaliser la technique de déplacement frontal nous avons utilisé un appareil chromatographique double colonne PERKIN ELMER équipé de deux détecteurs à ionisation de flamme, un four de résistance 20 alimenté avec une différence de potentiel réglable (roto transfo) d'une puissance maximale de 450w et un réacteur classique avec emplacement d'un thermocouple et d'un fritté supportant le catalyseur. La température du four est réglée à l'aide d'un pyrectron  $KT_2C_4$  à 1°C près.

Le montage comprend deux circuits indépendants. Le premier servant au cycle d'adsorption de l'hydrocarbure sur le catalyseur, le second au cycle de désorption et au prétraitement du catalyseur.

Le principe de cette technique est de remplacer une des colonnes du chromatographe par un réacteur contenant le catalyseur, et de mesurer la différence des signaux, émis par les deux détecteurs. Pour cela les deux colonnes seront vides et assimilées à deux pertes de charges. (dans notre cas ce seront deux colonnes en aluminium de 10 cm de longueur). Le gaz vecteur qui est l'azote passera normalement sur la première colonne avec un débit de  $20 \text{ cm}^3/\text{mn}$  pour aller au détecteur 1. Par contre on dévie le gaz vecteur avant qu'il n'arrive sur la deuxième colonne pour l'amener dans le circuit réactionnel. Il est alors mélangé avec l'hydrocarbure étudié et le mélange passe sur le catalyseur. A la sortie du réacteur on envoie le gaz sur la colonne n°2. Ainsi le signal enregistré qui est la différence des deux signaux émis par les détecteurs sera dû uniquement à l'hydrocarbure.



Montage d'adsorption par déplacement frontal Fig:13

- LEGENDE FIGURE -

a : débitmètre à film de savon

b : mélangeur

c : vanne edwards

e : appareil chromatographique

f : four

g : réacteur

h : emplacement thermocouple pour la détermination de la température  
du catalyseur

i : robinets trois voies

j : by-pass.

### III - TECHNIQUE EXPERIMENTALE A) Méthode par déplacement frontal

#### 1 - Obtention du flux d'hydrocarbure.

Le débit d'hydrocarbure est mesuré à l'aide d'un débitmètre à film de savon, de même que le flux d'azote provenant du chromatographe. Ces deux flux sont réglés à l'aide de vannes pointeaux.

Le flux d'azote a été fixé à  $50 \text{ cm}^3/\text{mn}$  pour toutes les manipulations (sauf pour  $\text{MoO}_3$ ). Etant donné les faibles pressions partielles utilisées, le débit gazeux réactionnel est envoyé pendant 12 heures en dehors de l'installation, afin d'être sûr de la saturation en hydrocarbure du desséchant et que ce dernier n'influera donc pas sur la pression partielle en hydrocarbure.

#### 2 - Réglage du by-pass.

Avant chaque manipulation le catalyseur étant à la température de l'expérience on envoie seul le courant d'azote et on règle le by-pass de manière à envoyer sur la deuxième colonne un débit similaire à la colonne n° 1. Ainsi les deux détecteurs à l'instant 0 de la manipulation émettent le même signal qui est un flux de gaz vecteur identique. Donc lors de l'expérience le signal émis sera dû uniquement à l'hydrocarbure.

#### 3 - Prétraitement du catalyseur

Le protocole suivant a été adopté :

- 3h de traitement sous air à  $420^\circ\text{C}$  ( $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$ )
- 12h de traitement sous  $\text{N}_2$  à la température de l'expérience et sous  $50 \text{ cm}^3/\text{mn}$ .

Ce prétraitement a été le même pour tous les catalyseurs et a assuré une reproductibilité correcte des mesures. Le traitement sous air étant pour nettoyer la surface du catalyseur et le réoxyder s'il avait été réduit dans la phase de désorption à haute température. Le traitement sous  $N_2$  étant pour saturer la surface du catalyseur d'azote pour être sûr d'enregistrer uniquement le phénomène d'adsorption de l'hydrocarbure.

#### 4 - Mode opératoire (voir figure 14)

On peut considérer deux périodes dans le processus expérimental une fois que les opérations de réglages décrites ci-dessus sont réalisées.

##### a) Période isotherme

Le flux d'hydrocarbure est envoyé en continu sur le catalyseur et la courbe enregistrée représentant l'analyse du flux de sortie nous donne le cycle d'adsorption de l'hydrocarbure. Lorsque la courbe atteint un palier que l'on estime constant on procède au cycle de désorption en envoyant par le 2ème circuit, uniquement de l'azote au débit de  $50 \text{ cm}^3/\text{mn}$ . On obtient ainsi la désorption réversible qui sera terminée quand la courbe rejoindra la ligne de base.

##### b) Montée en température

Elle peut servir pour accélérer la désorption réversible, et mettre en évidence la désorption irréversible si elle existe par une remontée de la courbe expérimentale qui sera significative, de la désorption d'un produit de transformation de l'hydrocarbure, ou de l'hydrocarbure lui-même.

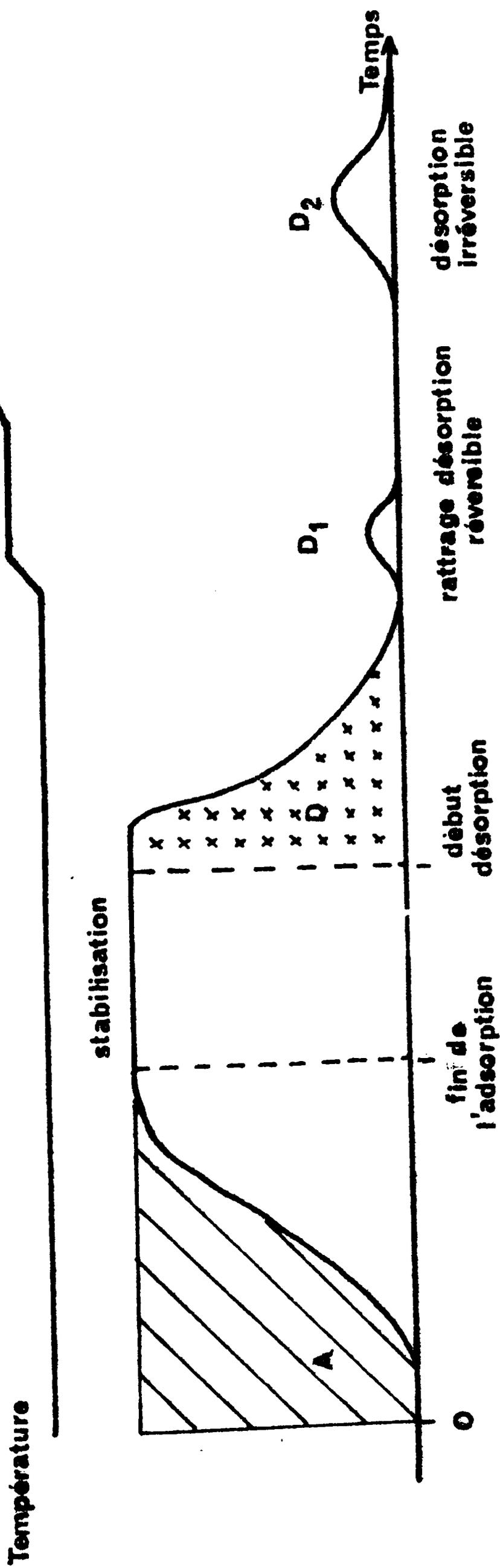
#### 5 - Analyse des résultats a) Quantité adsorbée désorbée.

L'intégration des surfaces A, D,  $D_1$  et  $D_2$  donne les quantités respectivement adsorbées et désorbées telles que :

# Cycle adsorption - désorption

400°C

Fig:14



- quantité adsorbée = A
- quantité désorbée réversiblement  $D + D_1$
- quantité désorbée irréversiblement  $D_2$

Aucun calcul cinétique n'a pu être fait car étant obligé de travailler avec une masse de catalyseur assez forte (plusieurs grammes) le réacteur ainsi réalisé s'est avéré intégral. Les équations différentielles alors obtenues en vue d'estimer la vitesse d'adsorption initiale n'ont pu être résolues.

#### b) Calcul de la chaleur d'adsorption

Les résultats obtenus ont été portés sur un diagramme  $P = f(V \text{ adsorbé/g de catalyseur})$  à température constante suivant la méthode de GLUEKAUF(37) qui porte en ordonnée le volume adsorbé en  $\text{cm}^3$  TPN (température et pression normales), en abscisse la pression partielle d'hydrocarbure en torr. On déduit de ces isothermes un faisceau d'isostères en portant à V constant  $\log P$  en fonction de  $\frac{1}{T^\circ\text{K}}$ .

Les chaleurs isostériques seront calculées à partir des pentes du faisceau d'isostères par :

$$- \Delta H = 4,6 \text{ pente de l'isostère.}$$

#### c) Calcul thermodynamique (entropie d'adsorption)

DE BOER et KRUYER (16) ainsi que KEMBALL et RIDEAL(17) ont développé une théorie permettant de comparer la variation d'entropie expérimentale à la variation théorique dans le passage de l'état gazeux à l'état adsorbé.

Si on appelle :

- g  $S_{tr}$  : entropie de translation des molécules gazeuses
- a  $S_{loc}$  : entropie de localisation à l'état adsorbé
- a  $S_{tr}$  : entropie de translation des molécules adsorbées.

on définit la variation d'entropie pour une phase adsorbée localisée

par 
$$-\Delta S = g S_{tr} - a S_{loc}$$

de même pour une phase mobile

$$-\Delta S = g S_{tr} - a S_{tr}$$

Pour pouvoir effectuer des comparaisons entre ces deux modèles il faut se définir un état de référence, que DE BOER et KRUYER ont choisi ainsi :

Pour le modèle d'adsorption immobile :

- pression à l'état gazeux  $p^{\circ} = 760$  mm de Hg

- à l'état adsorbé  $\theta = \frac{1}{2}$

ce qui donne 
$$S^{\circ}_{loc} = R \ln \frac{\theta}{1-\theta} = 0$$

Pour le modèle d'adsorption mobile :

- pression à l'état gazeux  $P^{\circ} = 760$  mm de Hg

- la distance moyenne entre les molécules adsorbées à  $0^{\circ}\text{C}$

est la même que pour celles à l'état gazeux à cette température ce qui se traduit par une aire disponible à chaque molécule à la température  $T^{\circ}\text{K}$  dans l'état de référence

$$A^{\circ} = 4,08T \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

Ayant défini l'état de référence pour chaque modèle on déduit à partir des isothermes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G$  étant calculé par 
$$\Delta G = RT \ln \frac{p^{\circ}}{p}$$

En réalité  $\Delta H$  est la chaleur différentielle d'adsorption que l'on confondra avec la chaleur isostérique (25).

A partir de la valeur expérimentale  $\Delta S$  on calcule aisément l'état standard par :

$$\Delta S^{\circ}_i = \Delta S - R \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{pour une couche immobile}$$

$$\Delta S^{\circ}_m = \Delta S - R \ln \frac{A^{\circ}}{A} \quad \text{pour une couche mobile}$$

que l'on comparera aux valeurs théoriques, connaissant l'entropie molaire de translation d'un gaz parfait tridimensionnel à l'état standard

$$gS^{\circ}_{tr} = R \ln \{ M^{3/2} T^{5/2} \} - 2,3$$

alors que pour un gaz parfait à l'état bidimensionnel

$$aS^{\circ}_{tr} = \frac{2}{3} gS^{\circ}_{tr} + 1,52 \log T - 2,38$$

#### b) Analyse chromatographique

Il a été fait en parallèle de la méthode frontale pour 3 catalyseurs une analyse chromatographique point par point du flux de sortie en hydrocarbure, pour quelques manipulations. Cette méthode permet une meilleure précision des isothermes d'adsorption et de désorption quand la durée du cycle est long; le prélèvement étant fait au by-pass, (on constate dans les longs cycles un encrassement du détecteur qui perturbe la connaissance exacte de l'adsorption).

#### IV - PREPARATION DES CATALYSEURS

Quatre catalyseurs ont été étudiés : deux précédemment fournis par l'I.R.C et deux catalyseurs à base d'oxyde de molybdène déposé sur  $TiO_2$  et préparé par dissolution de 5,45 g d'acide molybdique dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau auxquels on ajoute 45g de  $TiO_2$  anatase. La masse obtenue est alors évaporée

à sec puis calcinée à 500°C pendant 12 heures, broyée et tamisée. La méthode BET donne une surface spécifique de 12 m<sup>2</sup>/g.

MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> à 10% a été préparé de la même façon à partir de métamolybdate d'ammonium que l'on dépose sur de la silice extrudée.

La surface spécifique mesurée par la méthode BET donne 15,5 m<sup>2</sup>/g.

- CHAPITRE V -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Seule l'adsorption du butène 1 a été étudiée sur les quatre catalyseurs précédemment décrits.

I - ESSAI A VIDE DE L'INSTALLATION

Dans un premier temps l'installation a été testée pour voir si dans le domaine de température utilisé il y avait adsorption sur le réacteur ou sur les parties métalliques du montage. Les résultats trouvés montrent que la correction à apporter sera pratiquement nulle dans le domaine expérimental utilisé (voir figure 15 ). L'énergie d'adsorption de ce phénomène secondaire est de l'ordre de 1,8 kcal/mole, ne perturbera en rien les résultats.

La même réponse a été obtenue avec des essais d'adsorption sur du pyrex pilé tamisé à 400  $\mu$

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les expériences ont été réunies dans les tableaux 6, 7 et les figures 15 à 18. Pour  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  il n'a été constaté qu'une adsorption réversible avec absence de  $\text{CO-CO}_2$  même en désorption à haute température. Pour  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  au contraire on est en présence de deux types d'adsorption, une réversible qui est équivalente à environ 50% de l'adsorption totale et une irréversible qui brûle en  $\text{CO-CO}_2$  à partir de 280°C. D'autre part la portion réversible est désorbée en grande partie sous forme de butène 2.

T °C	P: mmHg	V ads. cm <sup>3</sup> 20°C	V des.rev un <sup>3</sup> 20°C	V <sub>m</sub> cm <sup>3</sup> TPN g <sup>-1</sup> cata.	masse mg g <sup>-1</sup>
98	1.6	11.2	11.75	1.53	3.82
	2.87	20	18	2.53	6.32
	2.87 <sup>■</sup>	19.1	18.9	2.53	6.32
	6.9	40	39.8	5.3	13.27
	6.9 <sup>■</sup>	43.4	40	5.55	13.87
	8.83	50	46.5	6.4	16
	8.83 <sup>■</sup>	45	45	6	15
	9.8	46.2	48	6.3	15.7
	17	59.7	54.4	7.6	19
120	1.6	10	8.6	1.24	3.1
	1.97	10		1.33	3.32
	1.97 <sup>■</sup>	9.5	10.65	1.34	3.35
	2.28	13.8	11.78	1.70	4.25
	2.28 <sup>■</sup>	12	11.64	1.57	3.93
	4.7		20	3.2	8
	9.39	39	39.1	5.2	13
	9.39 <sup>■</sup>	39.15	39.5	5.2	13
150	2.59	11.3	10.4	1.44	3.6
	2.59 <sup>■</sup>	11.25	12.35	1.57	3.9
	5.27	19.5	19.5	2.6	6.5
	5.27 <sup>■</sup>	17.2	20	2.5	6.2
	7.36	28.6	26.3	3.65	9.1
	7.36 <sup>■</sup>	24.1		3.2	8

TiO<sub>2</sub>

Tableau: 6 - méthode par déplacement frontal  
- masse de catalyseur 7g  
- analyse chromatographique

T °C	masse de cata	Pi torr	V ads. en cm <sup>3</sup> 20°C	V des. rev. en cm <sup>3</sup> 20°C	V des. rev. en cm <sup>3</sup> 9-1
92	8	0,7		2,9	0,35
	8	0,7 ■	8,5	4,1	0,5
	8,5	1,06	10	8,2	0,95
	8	1,92	23	11,2	1,3
	8	1,92 ■	24	11,4	1,33
	8,5	2,49	25	15,1	1,65
	8,5	2,75	30	15,3	1,7
105	8,5	1,12	9	4,6	0,5
	8,5	1,3	9	4,9	0,55
	8	2,39	17,1	9,5	1,1
	8	2,39 ■	17,1	9,15	1,06
	8	2,54	17,7	9,6	1,15
	8	2,54 ■	17,7	9,6	1,15
	8,5	3	28	11,45	1,25
	8,5	3,42	28	14,1	1,55
120	8,5	1		1,75	0,2
	8,5	1,2		2,4	0,27
	8,5	3,2	19	5,5	0,6

MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Tableau 7

■ analyse du flux de sortie par chromatographie point par point

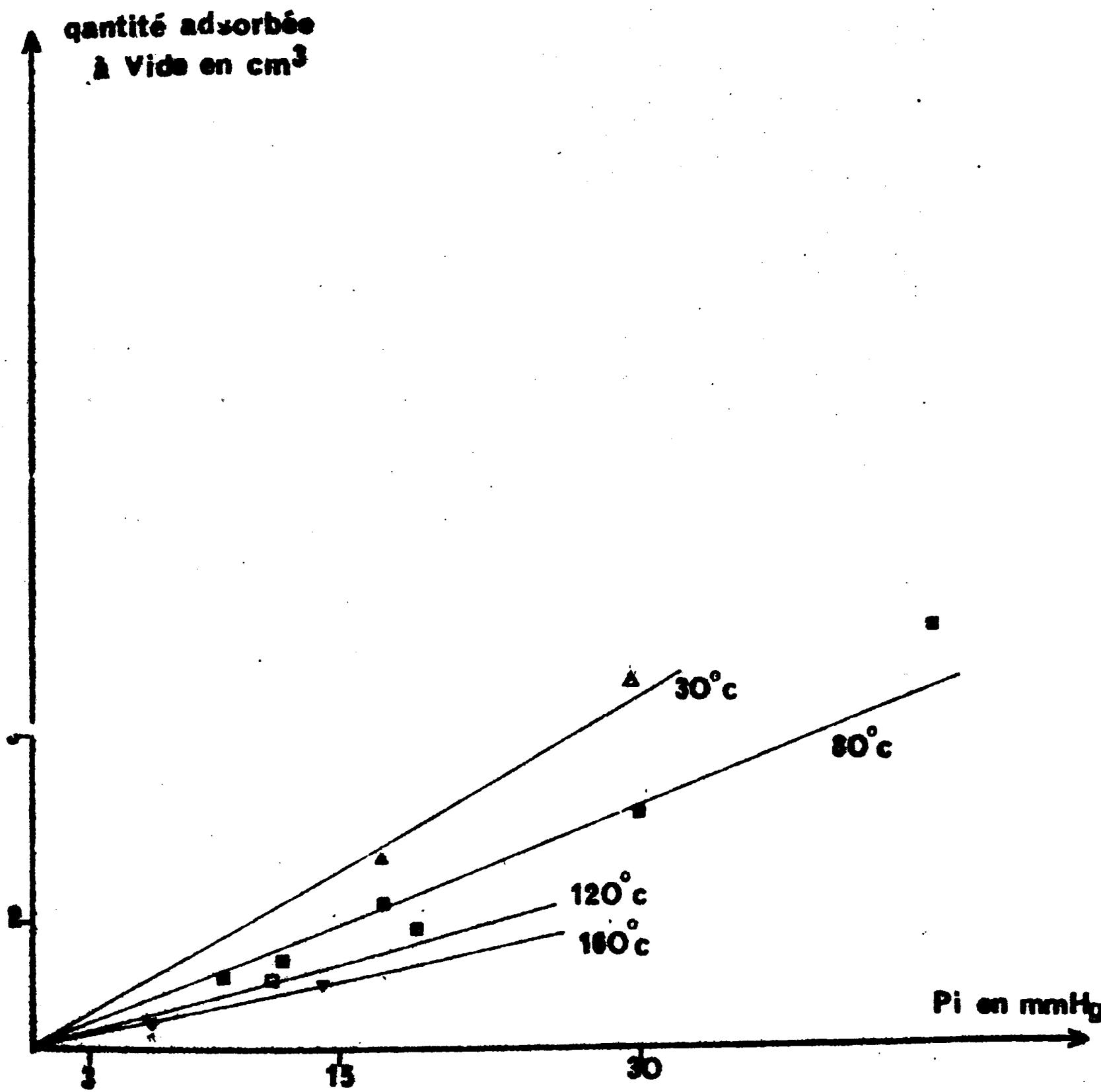


Fig:15

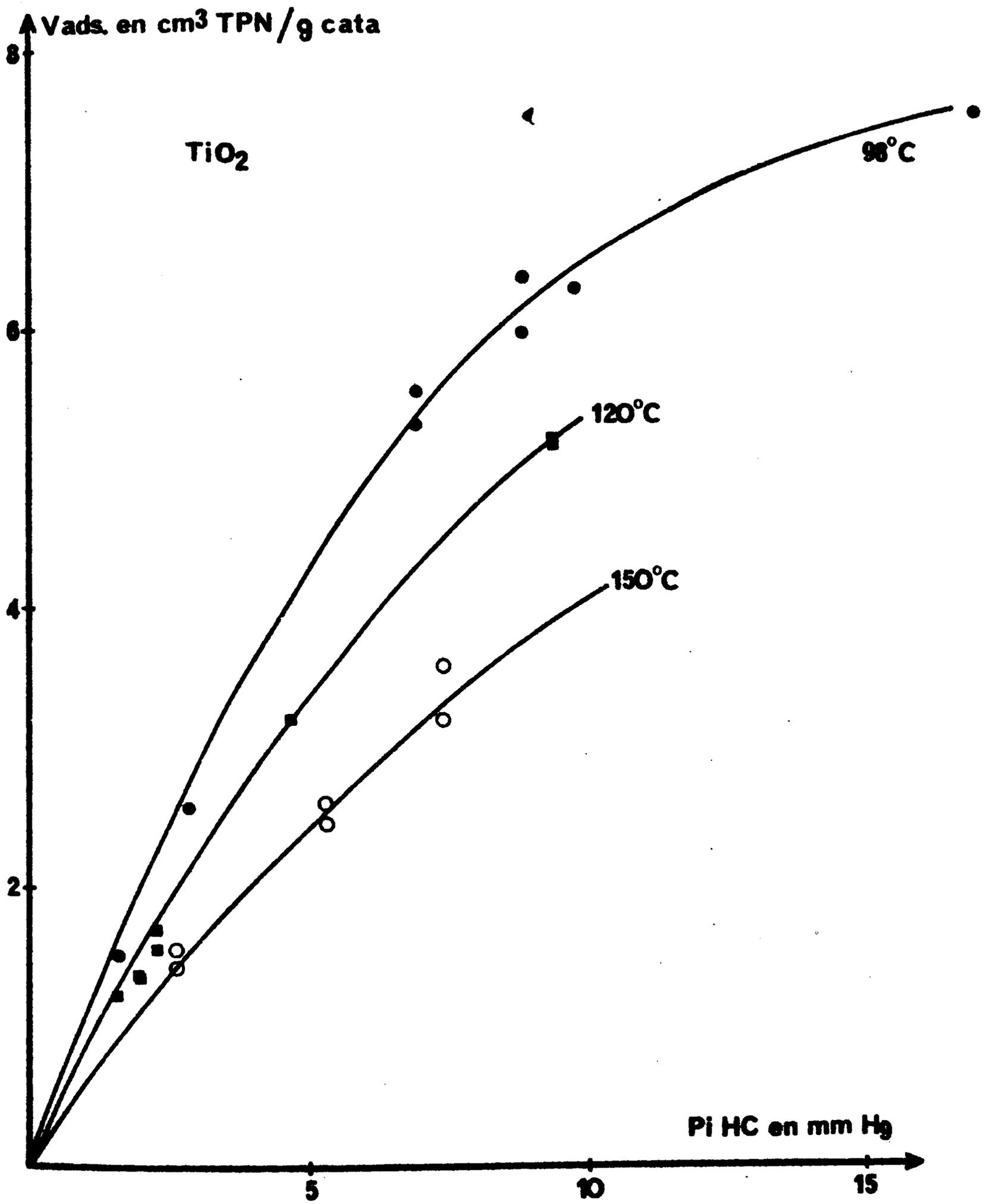


Fig: 16

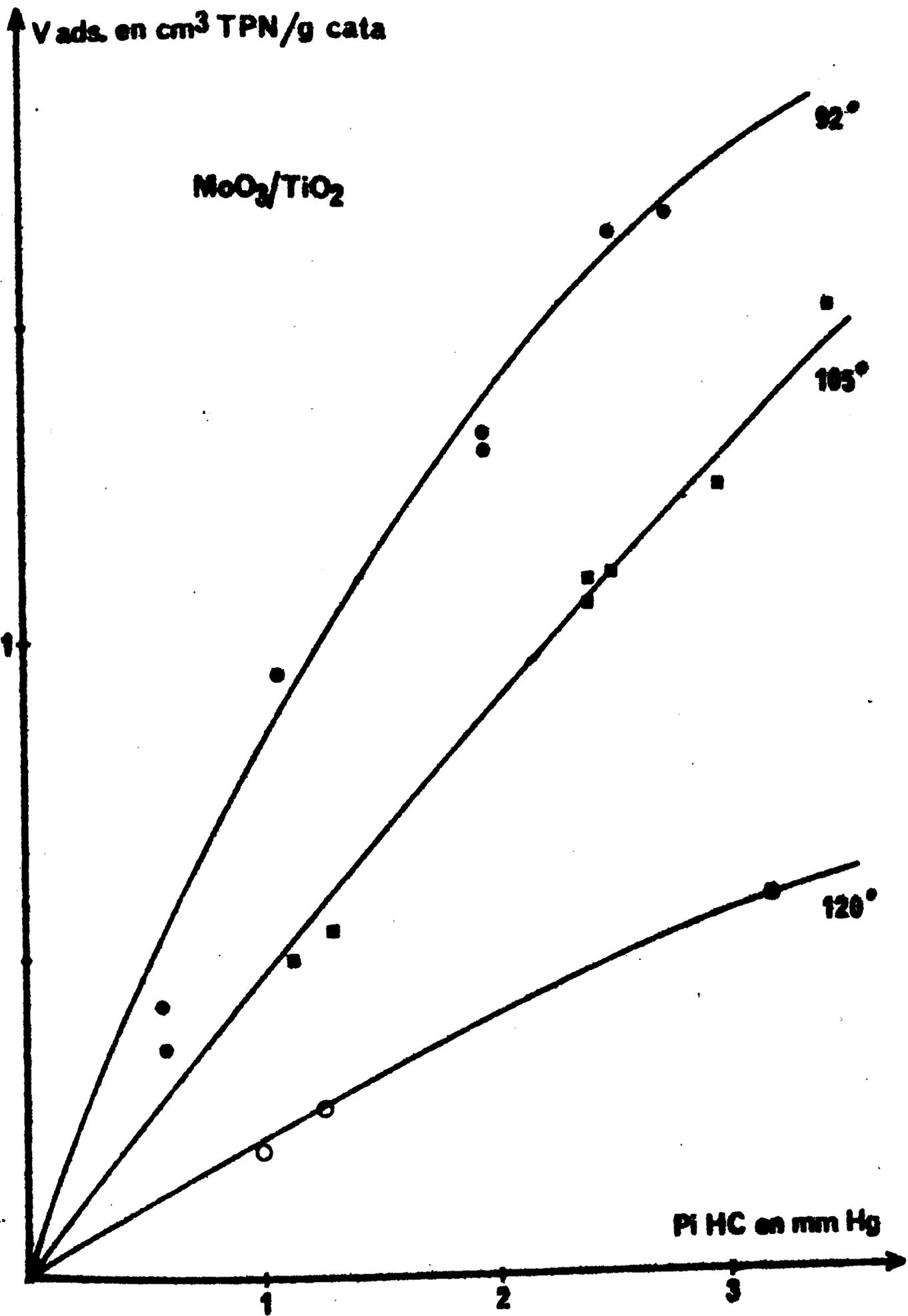
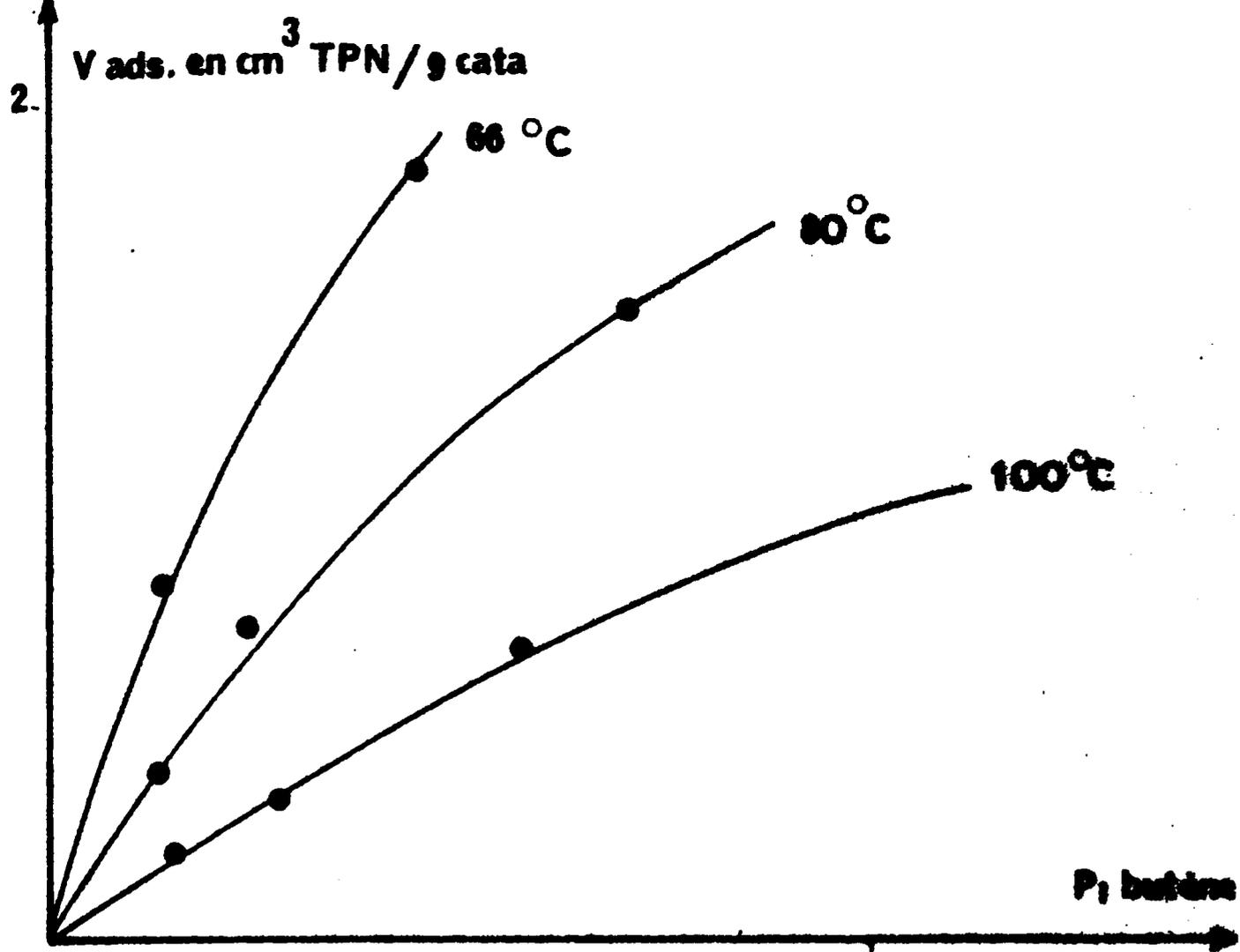
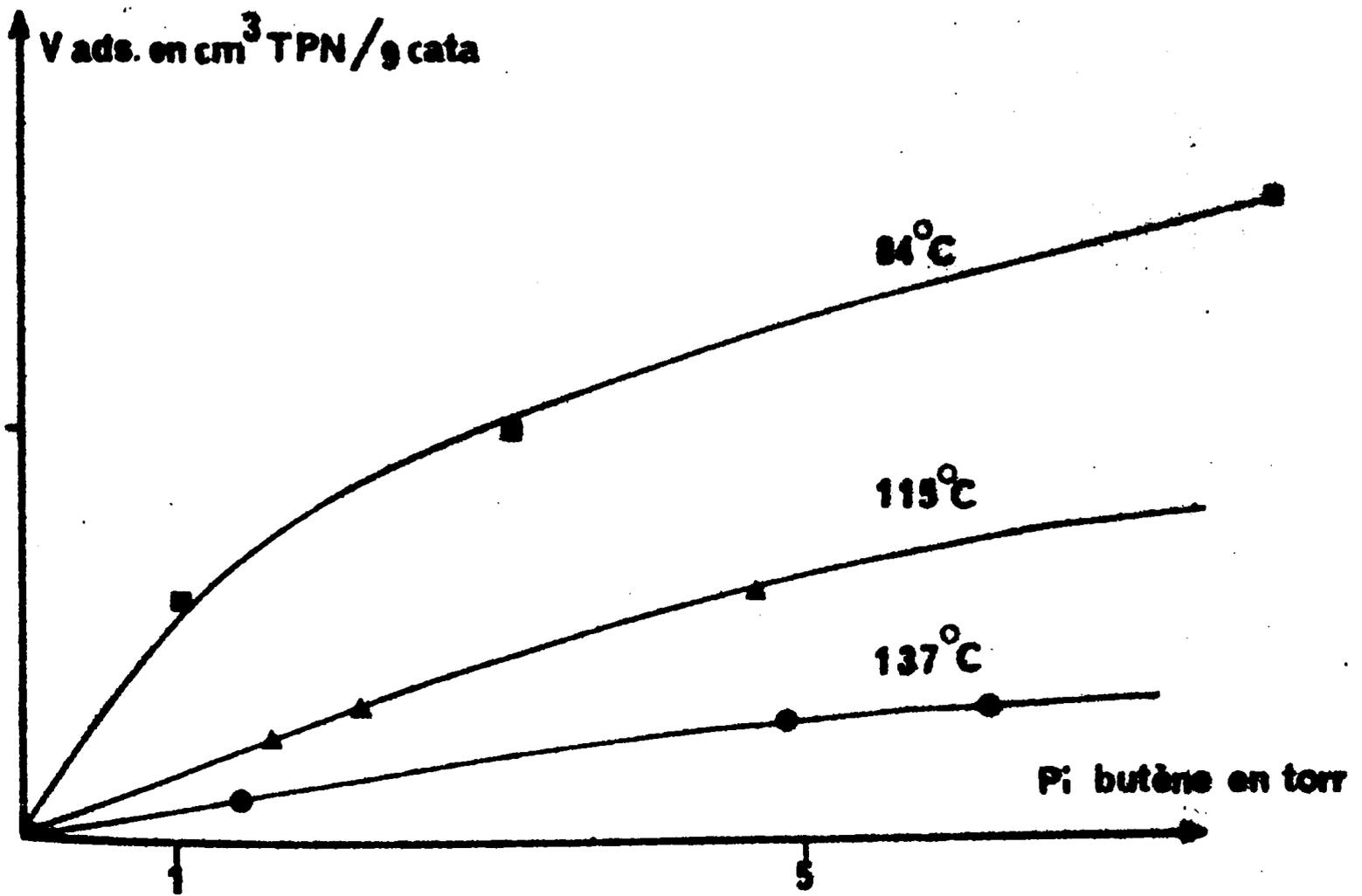


Fig:17



MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Fig:18

5



MoO<sub>3</sub> Fig:19

Une deuxième technique d'analyse a été employée pour les catalyseurs  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  pour vérifier la présence ou non d'adsorption irréversible, car la technique par déplacement frontal conduisait systématiquement à un pic en désorption qui apparaissait 3 à 5' après la montée en température (voir chapitre 4 IIIB). Ainsi on a pu vérifier que ce pic supplémentaire était un pulse de pression conséquent d'une montée trop rapide en température dans le cas de  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .

Les énergies d'adsorption calculées à l'étude des isothermes expérimentaux sont respectivement de :

$\text{MoO}_3$	$-\Delta H$	14 Kcal/mole
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	$-\Delta H$	15,6 Kcal/mole
$\text{TiO}_2$	$-\Delta H$	4,1 Kcal/mole <sup>-</sup>
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	$-\Delta H$	11,2 Kcal/mole

ce qui est en correspondance avec les travaux de OP RITHI (30) qui a déterminé des énergies de -9,1 Kcal/mole pour  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  et  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  par la méthode des temps de rétention.

### III - Analyse des résultats.

Tous les isothermes suivent la loi de Langmuir dans le domaine étudié (voir figure 24) mais la détermination du volume de la monocouche conduit à une aire d'occupation de la molécule d'hydrocarbure de l'ordre de  $10 \text{ \AA}^2$  ce qui indiquerait à priori une adsorption multicouche.

D'autre part au vue des énergies d'adsorption on peut penser que le support n'entre que quantitativement dans le modèle d'adsorption. Ainsi si l'on calcule la quantité absorbée par  $0,1 \text{ MoO}_3 + 0,9 \text{ TiO}_2$  et qu'on

	P = 0,5 τ	1 τ	2 τ	3 τ	
MoO <sub>3</sub>	0,166	0,31	0,685	0,796	T = 120°C
TiO <sub>2</sub>	0,0126	0,025	0,047	0,068	
0,1 MoO <sub>3</sub> + 0,9 TiO <sub>2</sub>	0,028	0,053	0,11	0,14	
MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,024	0,050	0,10	0,15	

	P = 0,5 τ	1 τ	2 τ	3 τ	
MoO <sub>3</sub>	0,37	0,69	1,16	1,52	100°C
TiO <sub>2</sub>	0,017	0,033	0,06	0,085	
0,1 MoO <sub>3</sub> + 0,9 TiO <sub>2</sub>	0,052	0,10	0,17	0,23	
MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> totale	0,042	0,083	0,167	0,25	

	P = 0,5 τ	1 τ	2 τ	3 τ	
MoO <sub>3</sub>	0,58	0,99	1,57	1,97	T = 90°C
TiO <sub>2</sub>	0,023	0,044	0,073	0,093	
0,1 MoO <sub>3</sub> + 0,9 TiO <sub>2</sub>	0,08	0,14	0,22	0,28	
MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,067	0,12	0,22	0,33	

TABLEAU 8 : Adsorption ramenée en cm<sup>3</sup> TNP/g de catalyseur m<sup>2</sup>

la compare à la quantité adsorbée par  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  à 10% de  $\text{MoO}_3$ , les résultats sont à peu près semblables (tableau 8).

De plus, les calculs thermodynamiques donnent une couche mobile sur  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ , un état intermédiaire sur  $\text{TiO}_2$  pour lequel aucun des deux modèles n'est satisfaisant, et une couche localisée dans le cas de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ . L'état intermédiaire obtenu dans le cas de  $\text{TiO}_2$  a été expliqué par DE BOER (38) par le mode d'adsorption par bond suivant : une molécule s'adsorbe et après un court séjour sur la surface se désorbe pour se réadsorber sur un autre centre.

On peut remarquer que le modèle d'adsorption sous forme localisé est obtenu pour le catalyseur réputé, le plus sélectif en oxydation catalytique. D'autre part le fait de déposer du  $\text{MoO}_3$  semble augmenter la variation d'entropie.

Donc, le rôle du support est faible en ce qui concerne la chaleur d'adsorption pour cette série de catalyseur, par contre son rôle est important dans la création de nouveaux sites d'adsorption quand un deuxième oxyde est déposé. Il doit se créer de nouveaux sites beaucoup plus actifs qui seront le lieu de craking de la molécule d'hydrocarbure.  $\text{MoO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  qui ne sont capables uniquement d'adsorption réversible forment un catalyseur à forte proportion d'adsorption irréversible quand ils sont déposés l'un sur l'autre.

T°C	θ	-ΔH Kcal / mole	-ΔS	-ΔS° <sub>1</sub>	g S° <sub>tr</sub>	-ΔS° <sub>m</sub>	g St° <sub>r</sub> - aS° <sub>tr</sub>
98°C	0,15	4,12	- 2,82	3,07		-7,5	
	0,15	4,08	- 0,46	3,01	39,35	-7,35	11,58
	0,25	4,15	0,97	3,17		-6,95	
120°C	0,05	4,12	- 2,65	3,24		-7,37	
	0,15	4,08	- 0,41	3,06	39,64	-7,30	11,65
	0,25	4,15	0,99	3,19		-6,9	
150°C	0,05	4,12	- 2,78	3,10		7,46	
	0,15	4,08	- 0,45	3,02	40,01	-7,34	11,72
	0,25	4,15	+ 1,08	3,28		-6,85	
84°C	0,0517	14,00	21,9	29,3		12,9	
	0,103	13,92	22,95	27,27	39,16	12,4	11,55
	0,155	14	21,94	25,33		10,46	
115°C	0,0517	14,00	21,9	29,3		12,9	
	0,103	13,92	23,16	27,48	39,6	12,6	11,66
	0,155	13,10	21,93	25,32		10,45	
137°C	0,0517	14,00	21,9	29,3		12,9	
	0,103	13,92	22,91	27,23	39,85	12,4	11,69
	0,155	14,	21,94	25,33		10,46	

Calculs thermodynamiques pour déterminer le modèle d'adsorption de l'hydrocarbure.

Suite du Tableau IX :

T°C	$\theta$	$-\Delta H$ Kcal/ mole	$-\Delta S$	$-\Delta S^{\circ}_1$	g $S^{\circ}_{tr}$	$-\Delta S^{\circ}_m$	g $St^{\circ}_r$	$-aSt^{\circ}_r$
92	0,0487	17,28	31,38	37,32	39,27			11,57
	0,0994	15,62	28,3	32,7				
105	0,0487	17,28	31,1	37,04	39,45			11,61
	0,0994	15,62	28,2	32,6				
120	0,0487	17,28	31,37	37,31	39,64			11,65
	0,0994	15,62	28,31	32,71				
66	0,1	11,2	18	22,40	38,9		8,4	11,5
	0,2	11	19,2	22,1				
	0,1	11,2	18,13	22,5				
80	0,1	11,2	18,13	22,5	39,1		8,95	11,53
	0,2	11	19,28	22,1				
100	0,1	11,2	18,2	22,6	39,4		9	11,6
	0,2	11	19,4	22,2				

0<sub>3</sub>  
0<sub>2</sub>

0<sub>3</sub>  
0<sub>2</sub>

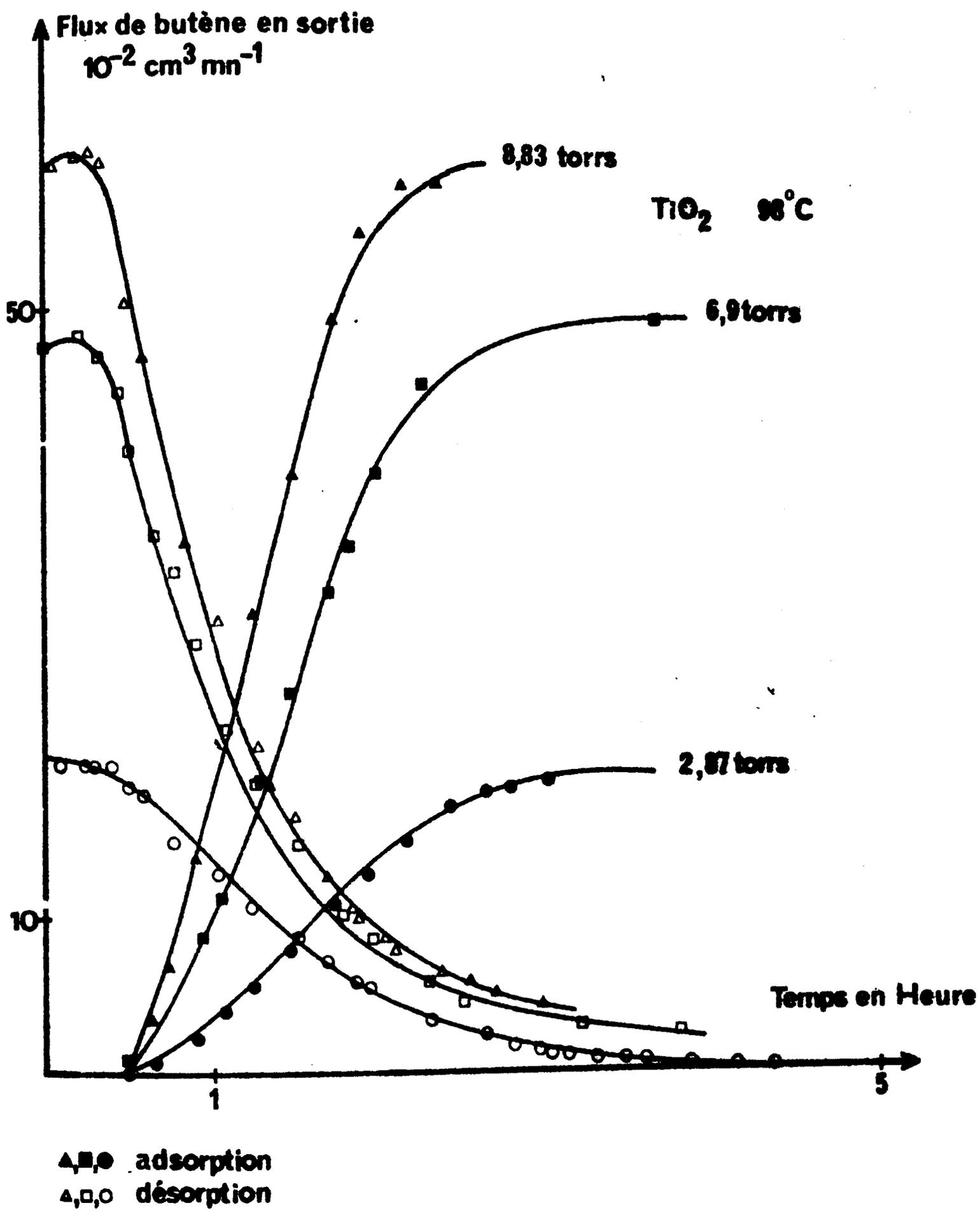


Fig: 20

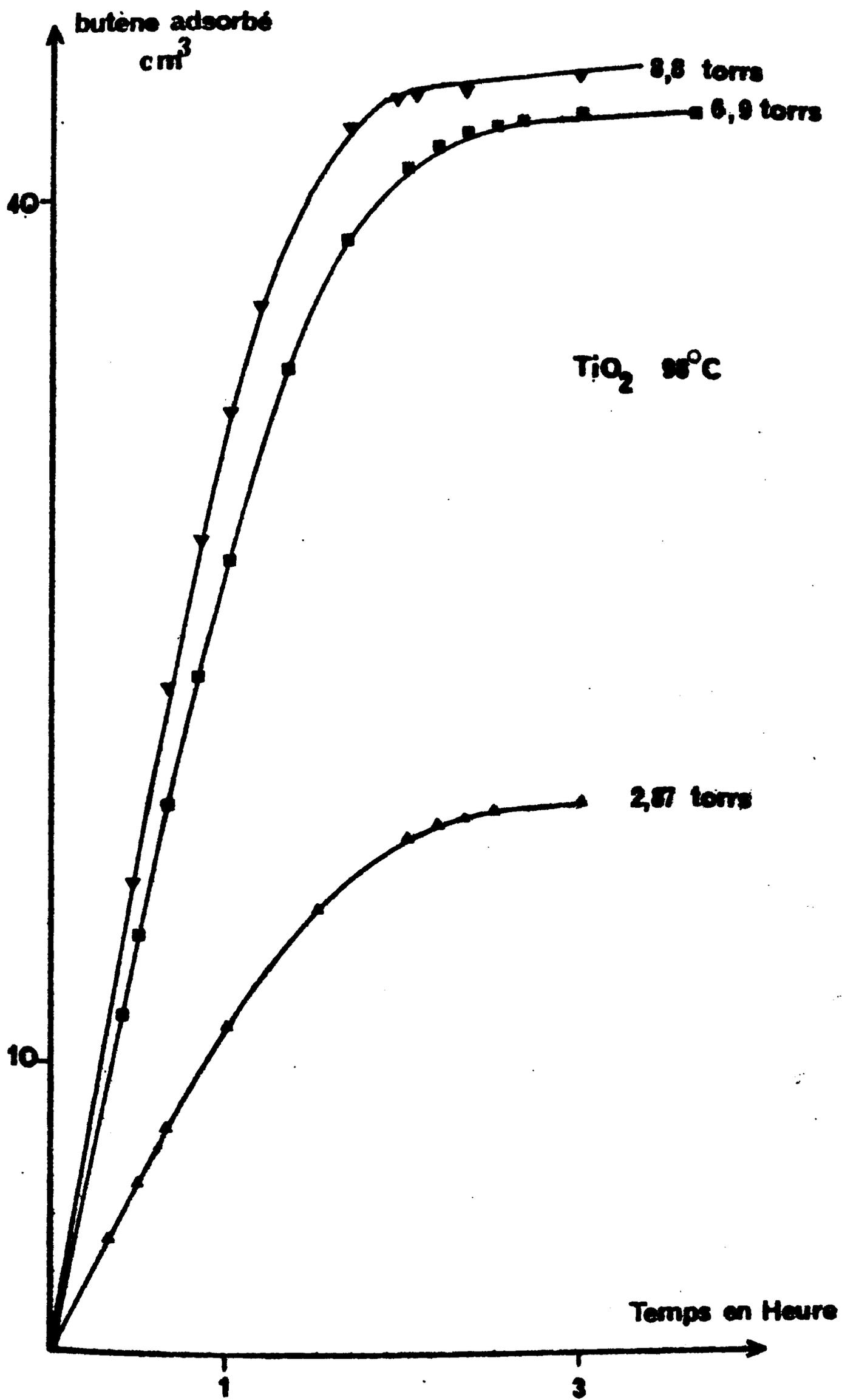


Fig: 21

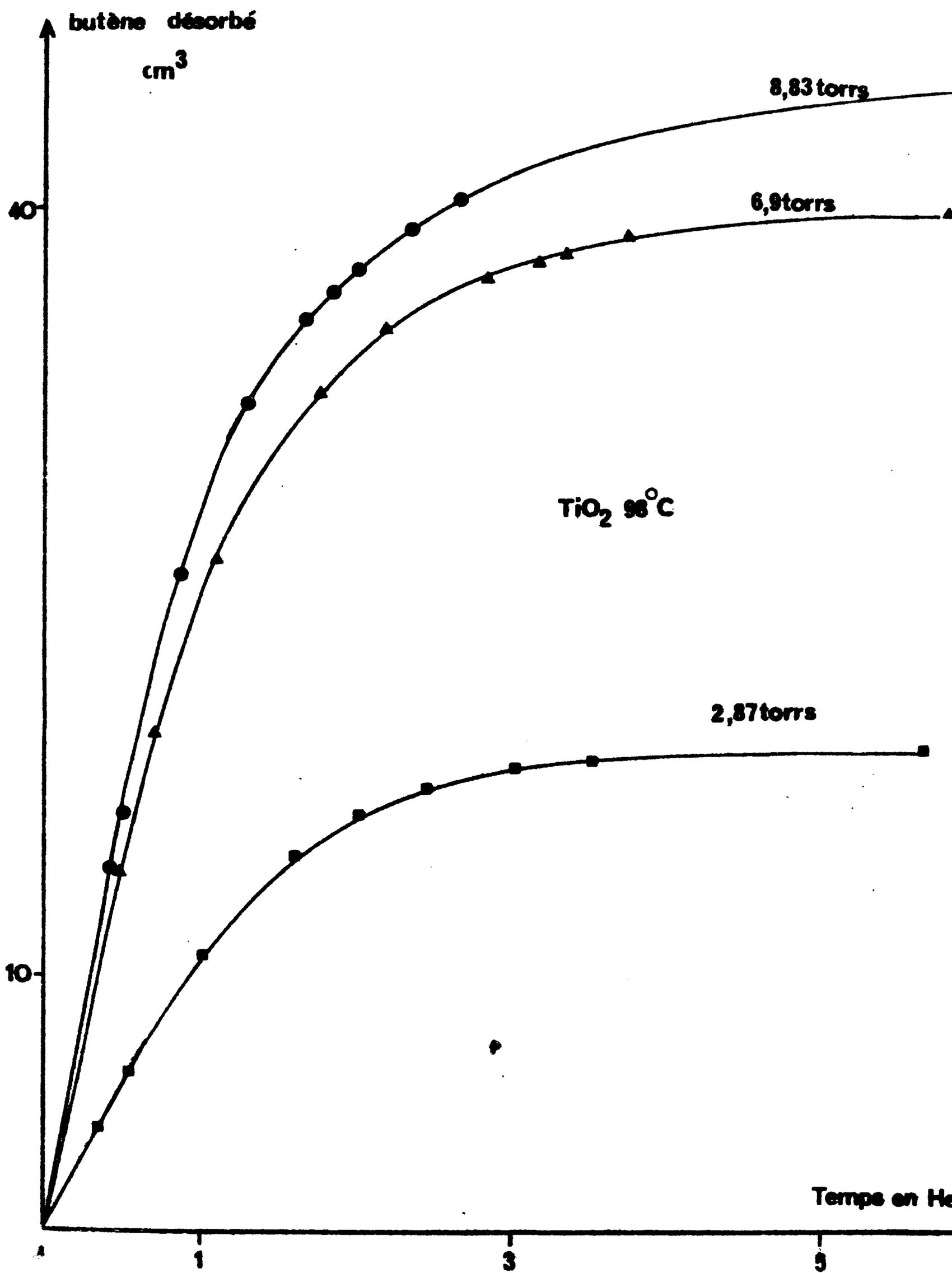
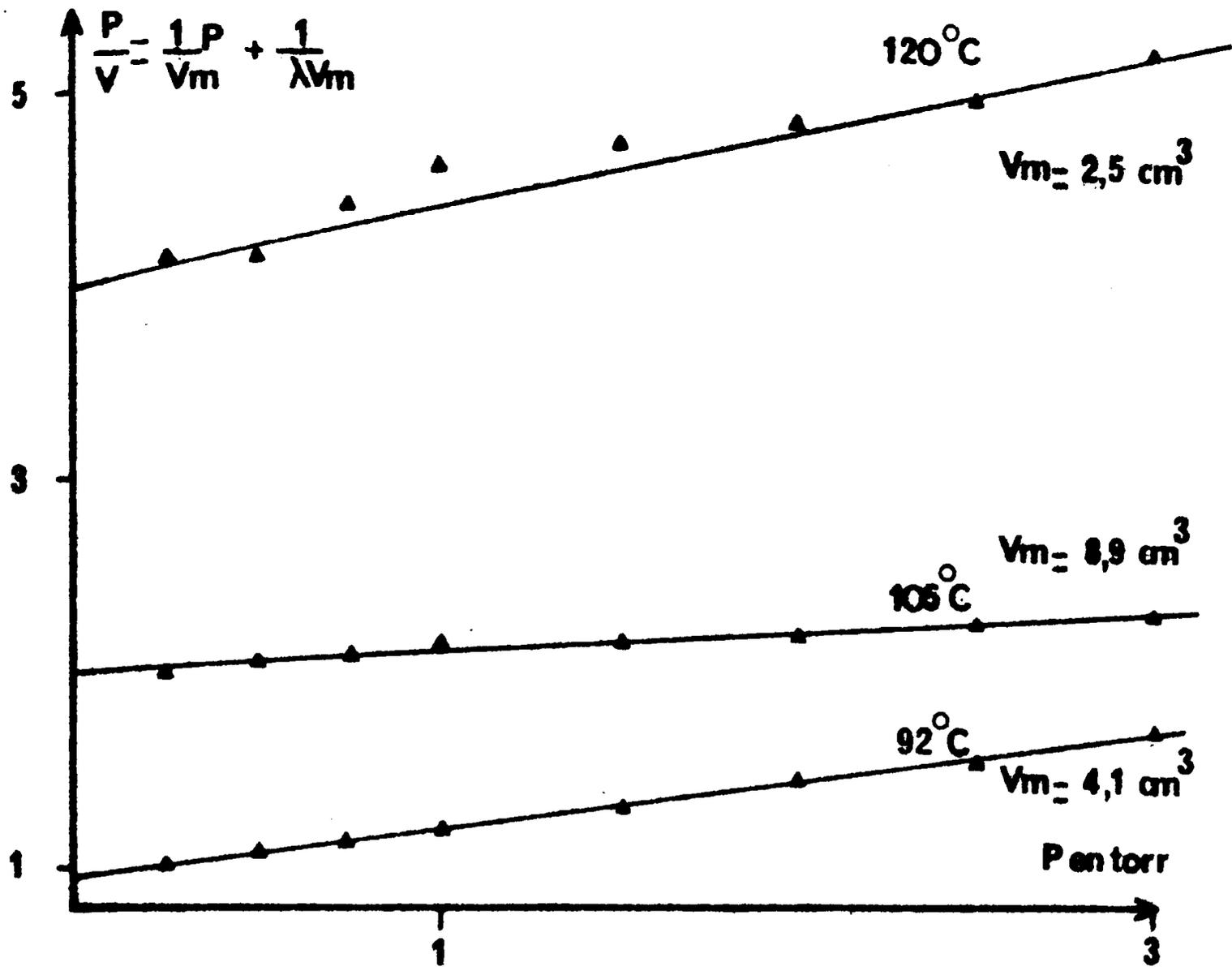
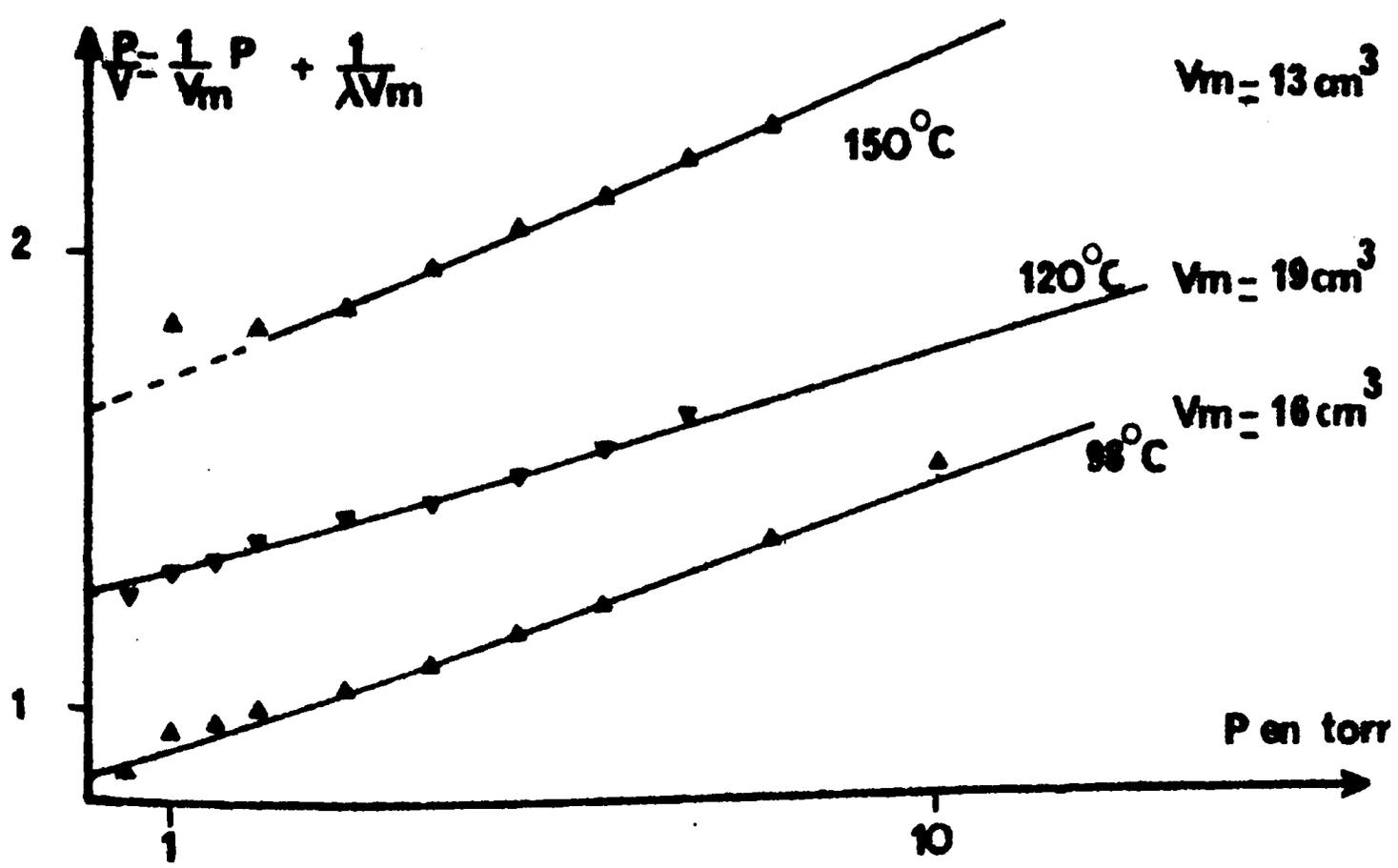


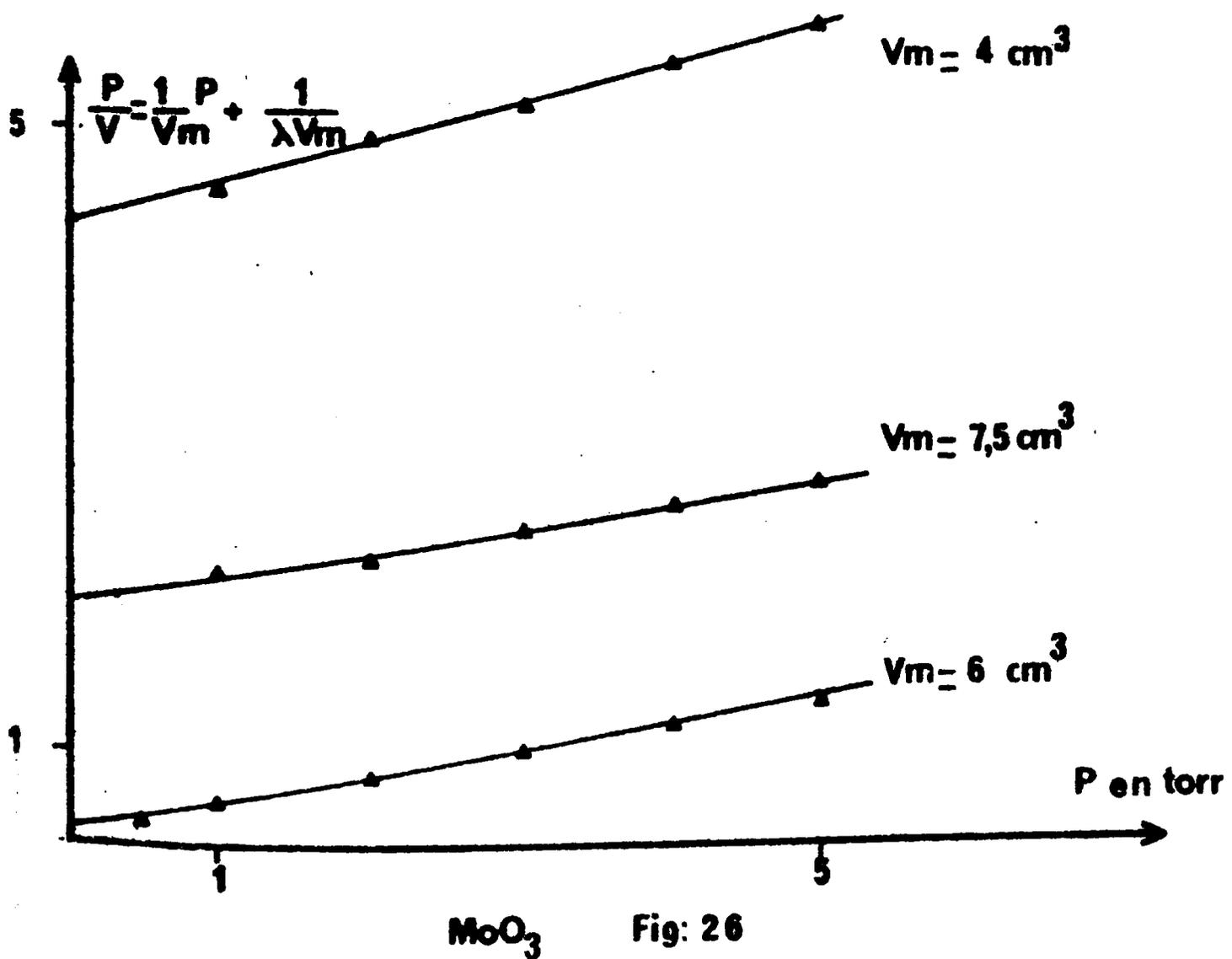
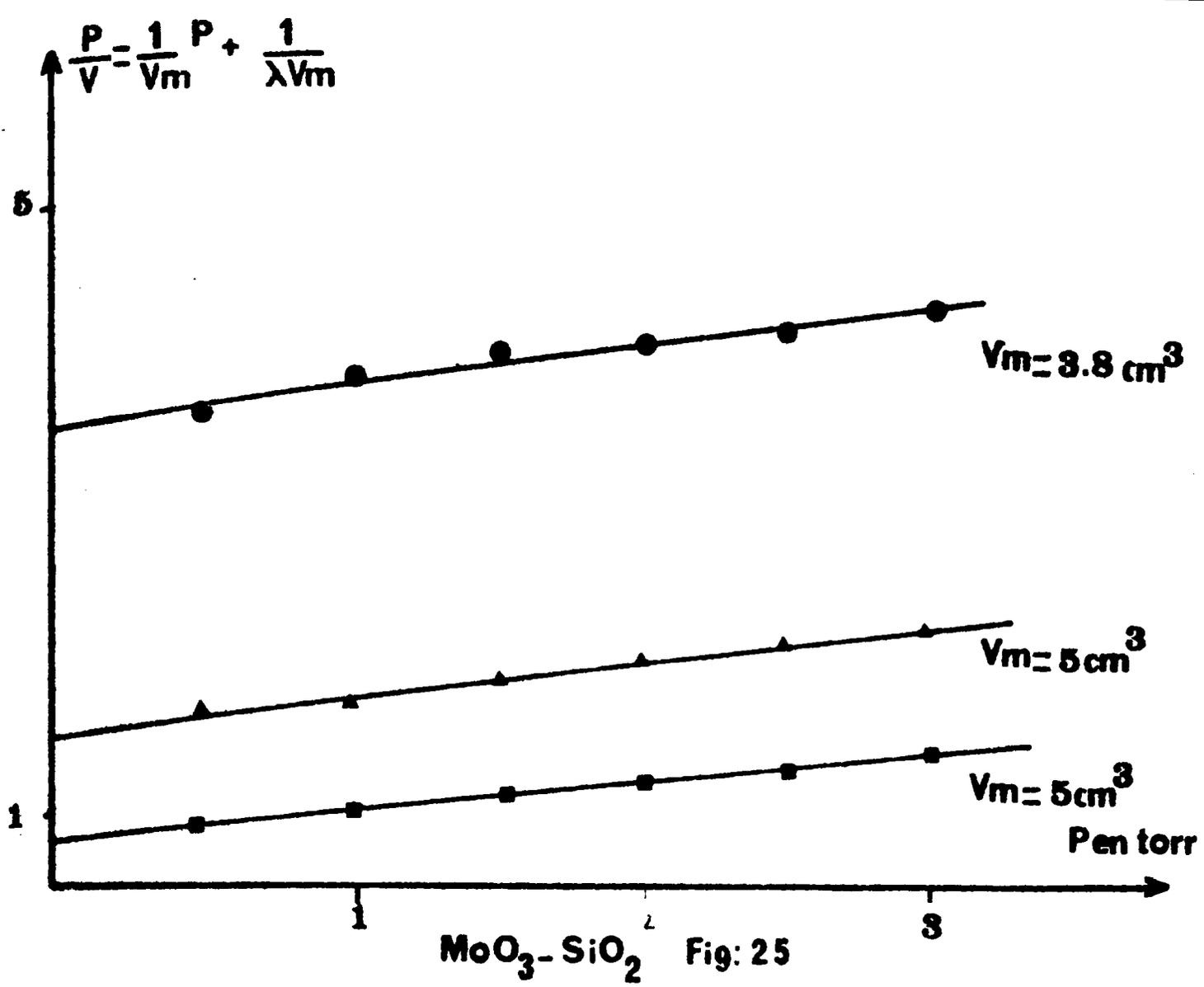
Fig: 22



MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Fig: 23



TiO<sub>2</sub> Fig: 24



- CONCLUSION -

L'énergie de liaison métal-oxygène d'un oxyde simple, dans le cas ou l'échange d'oxygène se produit en faisant intervenir uniquement le catalyseur, permet de prévoir sa sélectivité dans une réaction d'oxydation hétérogène.

D'autre part, la difficulté croissante de réduction en masse d'un catalyseur est un facteur de sélectivité.

L'étude de la liaison métal-hydrocarbure, par la mesure de chaleurs d'adsorption a permis de déterminer que le type d'adsorption était plus important que l'énergie de liaison. Il semblerait que la sélectivité soit liée à la présence de sites d'adsorption irréversible.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) G.K. BORESKOV  
IVème Congrès International de Moscou - Conférence plénière 1968.
- (2) Y. MOROOKA, Y. MORIKAWA, A. OZAKI  
J. of Catalysis, 1967, 7, 23
- (3) G.K. BORESKOV  
Adv. in Catalysis, Academic Press, New York, 1964, 15, 285
- (4) G. LOUGUET  
Thèse Docteur Ingénieur - Poitiers, Mai 1972 n° C.N.R.S. AO 7003
- (5) M. BLANCHARD, G. LOUGUET, G.K. BORESKOV, V.S. MUZYKANTOV, G.I. PANOV  
Bull. Soc. Chim. France, 814 (1971)
- (6) G.K. BORESKOV, V.S. MUZYKANTOV  
Conférence de Novocibirsk Avril 1973 (en russe)
- (7) ERS WINTER  
In advances in Catalysis, Academic Press NEW YORK, 1958, 10, 196
- (8) ERS WINTER  
J. of The Chemical society, 1968, 1, 2889
- (9) K. KLIER, J. NOVAKOVA, P. JIRU  
J. of Catalysis, 1963, 2, 479
- (10) V.S. MUSYKANTOV, G.I. PANOV, and G.K. BORESKOV  
Kinetics and Catalysis, février 1974, pp. 828-834.

- (11) G.K. BORESKOV, V.S. MUSYKANTOV, G.I. PANOV et V.V. POPOVSKII  
Kinetica i Kataliz, 1969, 10, 1043.
- (12) V.S. MUZYKANTOV, G.I. PANOV et G.K. BORESKOV  
Kinetica i Kataliz 1969, 10, 1270.
- (13) D. VANHOVE, M. BLANCHARD  
Bull. Soc. Chim., 1971, 329.
- (14) J.C. DELGRANGE et M. BLANCHARD  
Bull. Soc. Chim., 1969, 1328.
- (15) V.S. MUZYKANTOV, V.V. POPOVSKII et G.K. BORESKOV  
Kinetica i Kataliz 5, 624, (1964)
- (16) V.S. MUZYKANTOV, V.S. POPOVSKII et G.K. BORESKOV  
Recueil de problèmes de cinétique et de catalyse, Sciences  
Moscou 68, 12, 155.
- (17) V.S. MUZYKANTOV, V.S. POPOVSKII, G.K. BORESKOV, and N.I. MIKICHUR,  
Kinetica i Kataliz, 5, 745 (1964).
- (18) A.P. DZIZIAK, G.K. BORESKOV, L.A. KASATKINA et V.E. KOCHURIKIN  
Kinetica i kataliz, 1961, 2, 386.
- (19) V.V. POPOVSKII et G.K. BORESKOV  
Kinetica i Kataliz, 1960, 1, 566.
- (20) G.L. SEMIN, A.E. CHERKASHIN, and N.P. KEIER  
Kinetica i Katalyz, 1972, 13, 1463-1468.
- (21) G.K. BORESKOV  
Recueil de problèmes de cinétique et de catalyse, Sciences  
Moscou 1966, 2, 215.
- (22) W.M.H. SACHTLER et N.H. DEBOER  
Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Congress on Catalysis,  
North Publishing Company, Amsterdam, 1965, 1, 252.

- (23) MORO OKA YOSHIHIKO,  
Trans Faraday Soc, 1971, 3, 67
- (24) D. VANHOVE,  
Thèse Université de Poitiers Juin 1973
- (25) F. FIGUERAS- ROCA, L. DE MOURGUES et Y. TRAMBOUZE,  
Bull. Soc. Chim. 1967, p. 169.
- (26) F. FIGUERAS - ROCA, J. RENARD, L. DE MOURGUES,  
Revue du GAMS, Vol. 4 n° 3 septembre 1968 p. 298.
- (27) A.D. BERMAN, M.I. YANOVSKII and YU A. FRANK,  
Kinetika i Kataliz, 1972, 13 (1) 159.
- (28) D. BALLIVET, D. BARTHOMEUF,  
J. Chim. Physique et de Physicochimie biologique  
1975, 72 (2), 273.
- (29) V.G. MIKHAL, CHENKO, V.D. SOKOLOVSKII and G.K. BORESKOV,  
Kinetika i Kataliz 1973, 14 (3), 698
- (30) OP SAO RITHI,  
D.E.A. Poitiers Juillet 1974.
- (31) SUZUKI et J.M. SMITH,  
Chim. Eng. Sc., 1971, 26, 221.
- (34) G. SANSDTEDE et E. ROBINS  
Chem. Eng. Tech., 1962, 34, 708.
- (33) OP SAO RITHI  
Thèse en cours.
- (32) L. de MOURGUES  
Revue du Gams 1966 n° 3-4 p. 178.

- {35} A.M. RUBINSTEIN  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1963, 3, 580.
- {36} Exposé de Monsieur DE MOURGUES à l'Institut de Recherches sur la  
Catalyse (Villeurbanne)
- {37} E. GLUEEKAUF,  
J. Chem. Soc., 1949, 3268.
- {38} J.H. DE BOER et S. KRUYER,  
Proc. Acad. Sci. Amsterdam 1952, 55B, 451.
- {39} C. KEMBALL et E. RIDEAL,  
Proc. Roy. Soc., 1946, 53A, 536.
- {40} J. MARS et D.W. VAN KREVELEN,  
Chem. Eng. Sci., 3, Supplément, 41 (1954).