



HAL
open science

Évolution texturale d'oxydes divisés de titane et de cérium en présence de chlorure d'hydrogène.

Modélisation

Frédéric Gruy

► **To cite this version:**

Frédéric Gruy. Évolution texturale d'oxydes divisés de titane et de cérium en présence de chlorure d'hydrogène. Modélisation. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1991. Français. NNT : b1991INPG4203 . tel-00844573

HAL Id: tel-00844573

<https://theses.hal.science/tel-00844573>

Submitted on 15 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Presentée par

Frédéric GRUY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**EVOLUTION TEXTURALE D'OXYDES DIVISES DE TITANE ET
DE CERIUM EN PRESENCE DE CHLORURE D'HYDROGENE.
MODELLISATION**

Soutenue à Saint-Etienne le 25 novembre 1991

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	P. COURTINE M. RENAUD	Rapporteurs
Madame Messieurs	M. PISOLAT C. MAGNIER M. PRIMET	Examinateurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

THESE

Présentée par

Frédéric GRUY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**EVOLUTION TEXTURALE D'OXYDES DIVISES DE TITANE ET
DE CERIUM EN PRESENCE DE CHLORURE D'HYDROGENE.
MODELISATION**

Soutenue à Saint-Etienne le 25 novembre 1991

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	P. COURTINE M. RENAUD	Rapporteurs
Madame Messieurs	M. PIJOLAT C. MAGNIER M. PRIMET	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. Philippe SAINT RAYMOND
Directeur délégué à la recherche : M. Michel DARRIEULAT
Directeur des études et de la formation : M. Jean-Pierre LOWYS
Secrétaire général : M. Jean.Claude PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Matériaux
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMET	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURLOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERI E	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSPG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSPG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Héïène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORNY	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean		30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.....		30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles		30/09/1991

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
d'habilitation à diriger des recherches**

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUDIER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE
(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc

Laboratoire extérieurs :

<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves
-----------------	--	--------------------------------------

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Ce travail a été réalisé dans le Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur de ce Département, pour ses nombreux conseils et éclairantes remarques.

Que Madame M. PIJOLAT trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier entre autres de ses grandes qualités d'expérimentatrice.

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs M. RENAUD de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et P. COURTINE de l'Université Technologique de Compiègne d'avoir accepté d'être rapporteurs et membres du jury.

Je suis très reconnaissant à Messieurs MAGNIER et PRIMET qui, en participant à ce jury, apportent la compétence de leur spécialité.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle N. BERNE pour sa patience envers un texte truffé de cascades d'indices.

Un tel travail ne peut se réaliser sans l'aide de tout le personnel de ce laboratoire, qu'il trouve ici le témoignage de toute ma gratitude.

SOMMAIRE

Introduction	1
I. Description et validation du réacteur, techniques expérimentales	3
1. Description générale du montage	5
2. Circuit distributeur de gaz	5
3. Ensemble four et réacteur	5
3.1. Description	
3.2. Etude du transfert thermique fluide-parois	
3.2.1. <i>Equations générales</i>	
3.2.2. <i>Echauffement d'un gaz par les parois isothermes d'un tube</i>	
3.2.3. <i>Echauffement d'un mélange de gaz par les parois non isothermes d'un four</i>	
3.3. Etude du transfert de matière	
3.3.1. <i>Diffusion du mélange gazeux dans le lit de poudre</i>	
3.3.2. <i>Diffusion de la chaleur dans le lit de poudre</i>	
3.3.3. <i>Transfert de matière fluide-lit de poudre</i>	
3.3.4. <i>Conclusion</i>	
4. Analyse des gaz à la sortie du réacteur	25
5. Mode opératoire d'une calcination	27
5.1. Installation de l'échantillon	
5.2. Préliminaires à une calcination	
5.3. Conduite d'une calcination	
5.4. Arrêt d'une calcination	
5.5. Exploitation des mesures stockées par l'ordinateur	
6. Caractérisation des poudres calcinées	29
6.1. Généralités	

6.2. Dosage des ions chlorures fixés par les oxydes métalliques

6.2.1. Anatase

6.2.1.1. Influence de la nature de la solution sur l'extraction des ions chlorures adsorbés

6.2.1.2. Comparaison avec les résultats de fluorescence X

6.2.1.3. Comparaison avec la méthode du bilan de quantité de matière

6.2.2. Cérine

6.2.2.1. Influence de la nature de la solution sur l'extraction des ions chlorures adsorbés

6.2.2.2. Comparaison avec les résultats de fluorescence X

6.2.2.3. Comparaison avec la méthode du bilan de quantité de matière

II. Etude préliminaire des calcinations en présence du mélange HCl, H₂O, O₂ et He 39

1. Généralités sur les deux dioxydes métalliques utilisés 41

1.1. Anatase

1.2. Cérine

2. Choix des conditions opératoires 43

2.1. Anatase

2.1.1. *Température de calcination*

2.1.2. *Influence de la masse d'échantillon et du débit total*

2.1.3. *Etendue de variation des pressions partielles des différents gaz*

2.2. Cérine

2.2.1. *Température de calcination*

2.2.2. *Etendue de variation des pressions partielles des différents gaz*

2.2.3. *Choix de la masse d'échantillon et du débit total*

3. Résultats qualitatifs 48

3.1. Réaction en phase gazeuse

3.2. Réactions à l'interface solide-gaz

3.3. Adsorption

3.3.1. *Nature de l'adsorption*

3.3.1.1. Anatase

3.3.1.2. Cérine

3.3.2.	<i>Etude bibliographique de l'adsorption pour des systèmes (MO, HCl, H₂O)</i>	
3.3.3.	<i>Nature des espèces adsorbées</i>	
3.3.3.1.	Spectroscopie infrarouge	
3.3.3.1.1.	<u>Anatase</u>	
3.3.3.1.2.	<u>Cérine</u>	
3.3.3.2.	Thermodésorption programmée	
3.3.3.2.1.	<u>Anatase</u>	
3.3.3.2.2.	<u>Cérine</u>	
4.	Conclusion	78
III.	Etude quantitative de l'adsorption du mélange (HCl, H₂O, O₂) sur l'anatase et la cérine	79
1.	Adsorption de vapeur d'eau et de chlorure d'hydrogène sur TiO₂ anatase	81
1.1.	<i>Adsorption de vapeur d'eau sur l'anatase</i>	
1.2.	<i>Adsorption du chlorure d'hydrogène sur l'anatase</i>	
1.3.	<i>Adsorption de chlorure d'hydrogène et de vapeur d'eau sur l'anatase</i>	
2.	Adsorption de chlorure d'hydrogène sur la cérine	95
2.1.	<i>Etude des premiers instants de l'adsorption</i>	
2.2.	<i>Etude de l'état stationnaire</i>	
2.2.1.	<i>Diffusion du chlore dans le réseau cristallin de la cérine</i>	
2.2.2.	<i>Production de chlore Cl₂</i>	
2.2.3.	<i>Modélisation de l'état stationnaire</i>	
2.3.	<i>Etude générale de la cinétique d'adsorption du chlorure d'hydrogène sur la cérine</i>	
IV.	Etude de la chute de surface spécifique	117
1.	Etude bibliographique de la chute de surface spécifique d'oxydes métalliques	119
1.1.	<i>Influence de l'atmosphère environnante sur le grossissement de grains</i>	

1.2.	<i>Influence de l'atmosphère environnante sur le préfrittage</i>	
1.3.	<i>Mûrissement d'Ostwald</i>	
2.	Chute de surface spécifique de l'anatase	132
2.1.	Résultats expérimentaux	
2.1.1.	<i>Choix d'une loi d'évolution $S = f(t)$</i>	
2.1.2.	<i>Vitesse expérimentale en fonction des pressions partielles</i>	
2.1.3.	<i>Recherche d'une loi de vitesse expérimentale</i>	
2.2.	Interprétation	
2.2.1.	<i>Chute de surface spécifique sous vapeur d'eau</i>	
2.2.2.	<i>Chute de surface spécifique sous chlorure d'hydrogène</i>	
2.2.3.	<i>Chute de surface spécifique sous chlorure d'hydrogène et vapeur d'eau</i>	
2.2.3.1.	<i>Lois de vitesse expérimentales</i>	
2.2.3.2.	<i>Modélisation 1</i>	
2.2.3.3.	<i>Modélisation 2</i>	
2.2.3.4.	<i>Conclusion</i>	
3.	Chute de surface spécifique de la cérine	153
3.1.	<i>Influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau</i>	
3.2.	<i>Influence du chlorure d'hydrogène</i>	
3.2.1.	<i>Résultats expérimentaux</i>	
3.2.2.	<i>Interprétation</i>	
3.2.3.	<i>Conclusion</i>	
	Conclusion générale	163
	Notations	167
	Annexe 1 : Etude du transfert thermique parois-fluide pour un système à symétrie cylindrique	171
	Annexe 2 : Etude du transfert de matière fluide-solide dans le cas d'une adsorption très rapide	175

Annexe 3 : Techniques de caractérisation des poudres	177
Annexe 4 : Résumé de la bibliographie relative à l'adsorption et aux réactions pour les systèmes (MO, HCl, H₂O)	181
Annexe 5 : Etude bibliographique de la coadsorption d'un mélange gazeux à la surface d'un solide	189
1. Cas de la monocouche mobile	
1.1. <i>Phase superficielle : gaz réel</i>	
1.1.1. Monocouche mobile idéale	
1.1.2. Monocouche mobile non idéale	
1.1.3. Extension à l'adsorption d'un mélange	
1.2. <i>Phase superficielle : film liquide</i>	
2. Cas de la monocouche localisée	
2.1. <i>Monocouche localisée idéale</i>	
2.2. <i>Monocouche localisée non idéale</i>	
2.2.1. Approximation de Bragg-Williams	
2.2.2. Approximation quasi-chimique	
2.2.3. Modèle d'Ising	
2.3. <i>Monocouche localisée avec adsorption dissociative</i>	
2.4. <i>Monocouche localisée avec surface hétérogène</i>	
2.5. <i>Cinétique de réaction de surface</i>	
3. Conclusion	
Annexe 6 : Modélisation d'une cinétique mixte d'adsorption-diffusion	209
Bibliographie : Chapitre I, annexe 1, annexe 2, annexe 3	213
Bibliographie : Chapitre II, annexe 4	214
Bibliographie : Chapitre III, annexe 5, annexe 6	217
Bibliographie : Chapitre IV	219



Introduction

Les poudres d'oxydes métalliques divisés peuvent être préparées avec une grande surface spécifique et sont donc utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseurs.

La recherche de matériaux performants a conduit à examiner leur instabilité dimensionnelle, qui se traduit quantitativement par une décroissance de leur surface spécifique en fonction du temps (qui sera nommée préfrittage dans ce travail).

Il a été remarqué que l'atmosphère gazeuse exerçait une influence appréciable sur ce phénomène. Ces matériaux catalysant de nombreuses réactions en phase gazeuse, le choix de molécules pouvant être impliquées dans le préfrittage s'est porté sur les espèces le plus souvent rencontrées dans ces réactions ou en interaction fréquente avec le solide : oxygène, vapeur d'eau, dioxyde de carbone. Ainsi dans notre laboratoire, J.L. Hébrard⁽¹⁾ a étudié l'influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur le dioxyde de titane anatase, M. Dauzat⁽²⁾ sur les alumines de transition, M. Prin⁽³⁾ sur le dioxyde de cérium et A. Méthivier⁽⁴⁾ sur le dioxyde de zirconium.

Alors que l'effet de l'oxygène est faible, la vapeur d'eau accélère souvent la chute de surface spécifique. Dans certains cas^(1, 2) il a été montré que l'adsorption dissociative des molécules d'eau précédait la diffusion des ions hydroxyles ainsi formés, cette deuxième étape limitant la vitesse du préfrittage. Le mécanisme de ce dernier était déduit des expressions expérimentales de la vitesse de chute de surface spécifique en fonction des pressions partielles en oxygène et vapeur d'eau et non de la concentration en ions hydroxyles à la surface du matériau difficilement mesurable.

La chute de surface spécifique du solide peut être fortement modifiée par la présence de cations étrangers^(1, 2), certains provoquant sa stabilisation. Ces supports dopés sont généralement préparés par une technique d'imprégnation utilisant des chlorures ou des nitrates métalliques. Il a été alors montré que l'influence de l'anion, en particulier l'ion chlorure, apporté lors de ce dopage, ne pouvait être négligée. Cependant ce mode de préparation, ainsi que les conditions de calcinations ultérieures, ne permettent pas de contrôler la teneur en ion chlorure au cours du processus et donc d'en comprendre le rôle.

D'autre part, les ions chlorures sont présents comme impuretés dans les supports de catalyseurs, ceux-ci étant souvent préparés par hydrolyse d'un chlorure ou d'un oxychlorure métallique. Leur influence sur le préfrittage de l'anatase a été étudié en les introduisant préalablement par adsorption à 298 K en phase liquide⁽⁵⁾. Ils provoquent une chute de surface

spécifique à des températures inférieures à 873 K. Cependant les auteurs n'ont pas proposé de mécanisme.

Nous avons donc entrepris d'étudier la chute de surface spécifique en présence de chlorure d'hydrogène gazeux. Sa pression partielle a été maintenue constante pendant les calcinations des poudres d'oxydes métalliques, fixant ainsi les potentiels chimiques de l'élément chlore en phase gazeuse et superficielle. La vitesse de préfrittage a pu être mesurée en fonction du contenu surfacique en ion chlorure, grandeur plus facilement accessible que celui en ion hydroxyle. Les pressions partielles en oxygène et en vapeur d'eau ont été fixées de façon à contrôler les concentrations des espèces de surface.

Nous avons choisi deux oxydes de type MO_2 , dont le comportement, représentatif de l'ensemble des bioxydes, est attendu être différent : les dioxydes de titane anatase et de cérium.

En effet, l'atmosphère très réactive peut conduire à la formation de chlorure, hydroxychlorure, oxychlorure métalliques. Ceux-ci ne sont volatils que dans le cas des dioxydes de titane ou de zirconium.

D'autre part, les propriétés oxydantes de ces deux oxydes montrent que la valence +4 du titane est beaucoup plus stable que celle du cérium.

Nous avons réalisé une étude comparative de ces deux oxydes, quant à la chute de surface spécifique en présence de chlorure d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'oxygène. Ce mélange gazeux très corrosif interdisant l'utilisation de matériel non conçu pour lui (thermobalance, par exemple), nous a conduit à la construction d'un appareillage décrit dans le chapitre I. Le chapitre II, après avoir défini les conditions opératoires, donne les principaux résultats qualitatifs relatifs aux systèmes (MO_2 , HCl, H_2O , O_2). Le chapitre III traitera l'adsorption du mélange gazeux à la surface des deux oxydes métalliques. Le chapitre IV utilisera les résultats de l'étude de l'adsorption, y inclura ceux de la chute de surface spécifique, pour proposer une modélisation de cette dernière.

- (1) J.L. Hébrard,
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- (2) M. Dauzat,
Thèse, Saint-Etienne, 1989
- (3) M. Prin,
Thèse, Saint-Etienne, 1991
- (4) A. Méthivier,
D.E.A., Saint-Etienne, 1989
- (5) A.G. Shastri, A.K. Datye, J. Schwank, Appl. Catal., 14, 119, 1985.

CHAPITRE I

DESCRIPTION ET VALIDATION DU REACTEUR ;

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous décrivons dans ce chapitre d'une part le montage qui permet de réaliser des calcinations d'oxydes dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau, du chlorure d'hydrogène et de l'oxygène, d'autre part les modes opératoires développés pour l'analyse des ions chlorures fixés par les échantillons.

1. Description générale du montage

Celui-ci comprend un circuit de distribution de gaz, un four contenant le réacteur, un ensemble permettant la mesure de la quantité de gaz sortant du réacteur. La figure 1.1. représente une vue générale de l'appareillage.

2. Circuit distributeur de gaz

Le gaz vecteur, diluant la vapeur d'eau, le chlorure d'hydrogène et l'oxygène est l'hélium. Ce gaz inerte a été retenu, compte-tenu principalement de sa grande conductivité thermique.

L'alimentation primaire en chlorure d'hydrogène se fait à partir de sources de titres molaires différents (100 % ; 5 % ; 0,5 %). La vapeur d'eau est produite à partir d'un ballon thermostaté contenant de l'eau. L'hélium entraîne la vapeur d'eau.

Le montage, contenu dans une enceinte susceptible d'être chauffée jusqu'à 353 K, permet d'obtenir des pressions partielles en vapeur d'eau comprises entre 0 et 20000 Pa.

La fragilité des capteurs à vapeur d'eau exclut leur utilisation en aval du ballon, même si le chlorure d'hydrogène ne parcourt pas cette partie du circuit. Des essais effectués sans chlorure d'hydrogène montrent que l'écart, Δ , entre la température de l'enceinte et celle de l'eau du ballon est un paramètre important pour l'établissement de la pression partielle en vapeur d'eau dans le circuit : si Δ est supérieur à 10 K, celle-ci atteindra la valeur attendue en moins de 10 minutes. Il convient donc de respecter cet écart pendant une calcination.

Les débits des différents gaz sont contrôlés par des rotamètres de marque BROOKS. Le débitmètre afférent au chlorure d'hydrogène possède un embout en KYNAR et un joint en VITON. Tous les rotamètres sont étalonnés sur place à l'aide d'un débitmètre à bulles. Quand la source de chlorure d'hydrogène est le gaz pur, l'étalonnage se fait à l'aide d'un débitmètre massique.

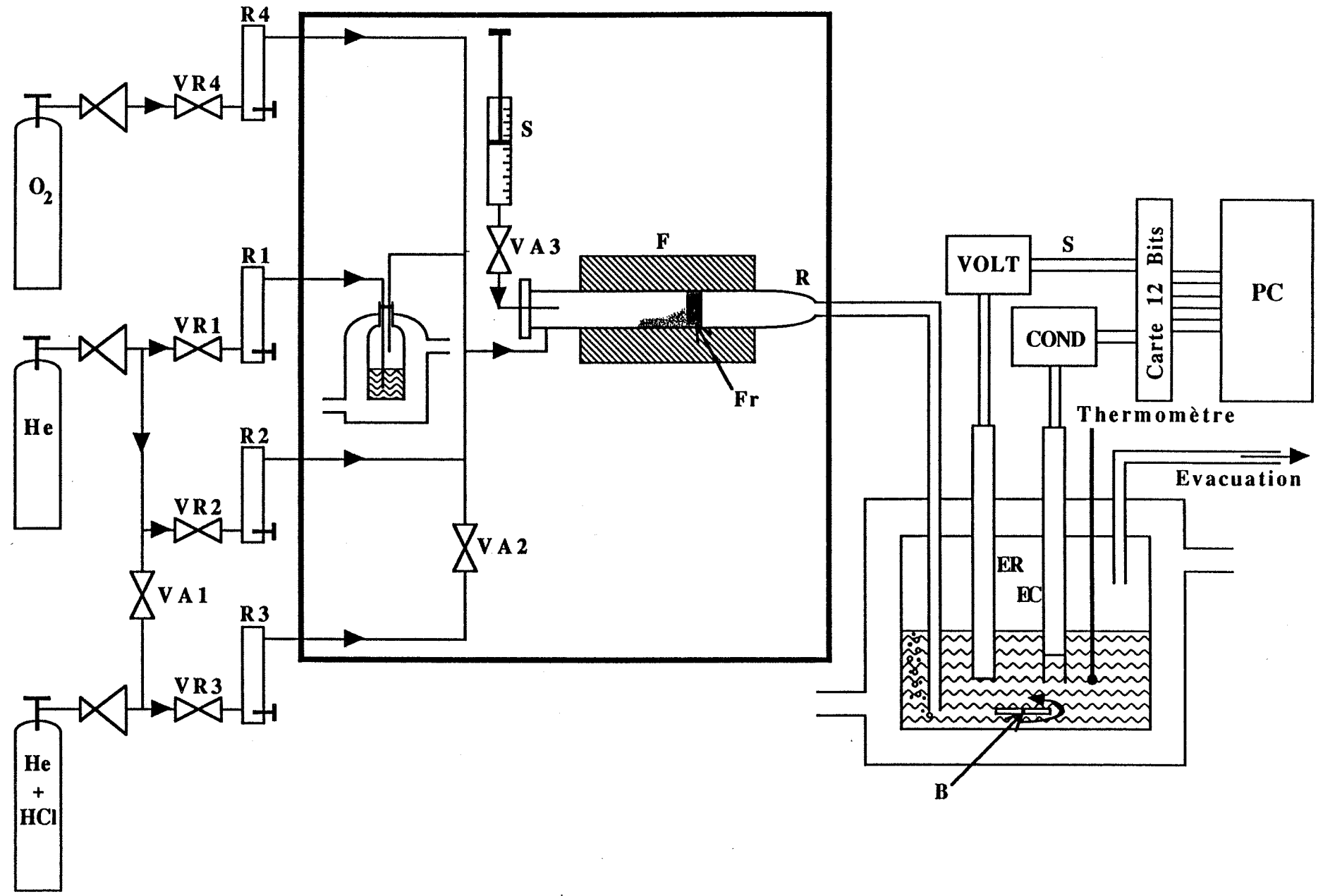
Toute la tuyauterie est en TEFLON.

3. Ensemble four et réacteur

3.1. Description

Les calcinations sont réalisées dans un four de marque HERMANN-MORITZ. Celui-ci est tubulaire et ouvrant. Les résistances chauffantes sont disposées le long du demi-cylindre intérieur. Le four sera donc disposé horizontalement, les résistances situées vers le bas. Le chauffage et la régulation sont réalisés par une unité de puissance UPS et un régulateur numérique MINICOR de la Société CORECI.

Figure 1.1.



Légende de la figure 1.1. :

VR1, VR2, VR3, VR4 :	vannes de réglage
R1, R2, R3, R4 :	rotamètres BROOKS de type SHORATE 150 avec tube SR R2 15 et flotteur verre taille 2
VA1 :	vanne d'arrêt ; son ouverture permet la purge par l'hélium du circuit contenant le chlorure d'hydrogène
VA2, VA3 :	vannes d'arrêt
S :	seringue à gaz calibrée pour l'injection rapide d'une quantité importante de chlorure d'hydrogène
F :	four HERMANN-MORITZ type JF01 de diamètre extérieur 72 mm, intérieur 21 mm, de longueur isotherme 6 cm
Fr :	fritté
R :	réacteur en quartz de diamètre 18 mm
VOLT :	voltmètre KEITHLEY 177 microvolt DMM
COND :	conductimètre TACUSSEL type CD 810
ER :	électrode redox combinée : Pt et électrode de référence Ag/AgCl/KCl
EC :	cellule conductimétrique
S :	sortie analogique du voltmètre
CARTE :	carte d'acquisition NAUTIL type ANA 12-T : carte analogique numérique 16 voies-12 bits et Timer pour IBM-PC
PC :	IBM-PC
B :	barreau aimanté pour agitateur magnétique

Le ballon générateur de vapeur d'eau et l'enceinte de dissolution des gaz sont maintenus à température constante à l'aide d'un bain thermostaté LAUDA MGW RMS.

Le réacteur cylindrique est en quartz. Un verre fritté le divise en deux. L'échantillon est déposé à l'intérieur du réacteur sur le verre fritté. Le réacteur sera disposé horizontalement dans le four. Nous avons choisi de ne pas mettre de thermocouple à l'intérieur du réacteur, n'étant pas assuré de positionner celui-ci toujours au même endroit. La régulation de température se fait à l'aide d'un thermocouple situé entre le réacteur et les résistances chauffantes du four.

Une série d'essais a néanmoins été réalisée avec un thermocouple placé à l'intérieur du four pour mesurer la température de la poudre et quantifier l'influence de la composition du mélange sur celle-ci.

3.2. Etude du transfert thermique (parois-fluide)

3.2.1. Equations générales

D'une façon générale, un gaz ou un mélange de gaz (phase gazeuse) s'écoulant dans un tube obéit à l'équation suivante en régime stationnaire :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho c_p T \vec{v} + \vec{q}) = 0 \quad (\text{Eq. 1.1.})$$

- ρ : masse volumique du fluide
- c_p : capacité calorifique massique à pression constante
- T : température du fluide
- \vec{v} : vitesse d'écoulement
- \vec{q} : flux de chaleur conductif.

Le flux de chaleur obéit à la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -k \vec{\nabla} T \quad (\text{Eq. 1.2.})$$

k : conductivité thermique.

En conséquence :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho c_p T \vec{v} - k \vec{\nabla} T) = 0 \quad (\text{Eq. 1.3.})$$

ρ , v , c_p et k étant supposés constants, exprimons cette équation en coordonnées cylindriques :

$$\rho c_p v \frac{\partial T}{\partial z} = k \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad (\text{Eq. 1.4.})$$

Adimensionnons cette équation en posant :

$$T = \theta T', \quad r = R r', \quad z = L z'$$

θ : température caractéristique
 R : rayon du tube
 L : longueur du tube.

Avec ces nouvelles variables, nous obtenons :

$$\frac{R^2 \rho c_p v}{kL} \frac{\partial T'}{\partial z'} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial T'}{\partial r'} \right) + \frac{R^2}{L^2} \frac{\partial^2 T'}{\partial z'^2} \quad (\text{Eq. 1.5.})$$

Appliquons cette équation à l'écoulement de gaz froid dans les tuyaux contenus dans une enceinte chauffée.

En prenant les valeurs suivantes pour les différents paramètres : $R = 3.10^{-3}$ m, $\rho = 1 \text{ kg.m}^{-3}$, $c_p = 836 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, $k = 0,0493 \text{ J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $L = 0,5$ m, alors :

$$\frac{R^2 \rho c_p v}{kL} = 0,0275 \quad \text{et} \quad \frac{R^2}{L^2} = 3,6.10^{-5}$$

Nous pouvons estimer la longueur uL (avec $u < 1$) parcourue par le gaz pour que l'écart entre la température de la paroi T_0 et sa température moyenne T_m soit égal à 2,5 % de l'écart entre la température de la paroi et sa température à l'entrée du tube T_e .

La comparaison des différents termes de l'équation 1.5. nous conduit à négliger le terme $(\partial^2 T' / \partial z'^2)$ devant les autres :

$$\frac{R^2 \rho c_p v}{kL} \frac{\partial T'}{\partial z'} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial T'}{\partial r'} \right)$$

ou :

$$\frac{R^2 \rho c_p v}{kL} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial T}{\partial r'} \right) \quad (\text{Eq. 1.6.})$$

or, $(\partial T / \partial z')$ peut être approché par l'expression $(T_c - T_e) / u$.

Le profil de température $T(r')$ le plus simple dans une section du tube est parabolique ; il doit vérifier les équations suivantes :

$$r' = 1 \quad T = T_0 ; \quad r' = 0 \quad T = T_c ; \quad \text{et, } (\partial T / \partial r) = 0 \quad \text{pour } r = 0$$

d'où :

$$T_0 - T(r') = (T_0 - T_c) (1 - r'^2)$$

avec T_0, T_e, T_c : les températures du gaz sur la paroi, à l'entrée du tube, au centre du tube à la section considérée.

On en déduit :

$$u = \frac{R^2 \rho c_p v}{kL} \frac{T_c - T_e}{4(T_0 - T_e)}$$

avec $T_c = 2T_m - T_0$, T_m étant la température moyenne.

Soit :

$$u = \frac{R^2 \rho c_p v}{8kL} \left(\frac{T_0 - T_e}{(T_0 - T_m)} - 2 \right)$$

Application numérique : $u = 0,13$, donc $uL : 6,5 \cdot 10^{-2}$ m.

Les gaz sont donc portés à la température de l'enceinte quasi-instantanément.

Ce raisonnement ne permet pas de déterminer précisément la longueur que doit parcourir le fluide pour que sa température soit voisine de celle de l'enceinte.

Une approche macroscopique, faisant intervenir la notion de coefficient de transfert thermique, est suffisamment précise et prédictive pour nos applications : le tube transmet la puissance calorifique Q au fluide le faisant passer de la température moyenne T_1 à la température T_2 . Par définition du coefficient de transfert thermique, nous pouvons écrire :

$$Q = h_{1n} 2\pi R L \frac{(T_{0_1} - T_1) - (T_{0_2} - T_2)}{\ln \left(\frac{T_{0_1} - T_1}{T_{0_2} - T_2} \right)} = \rho \pi R^2 v c_p (T_2 - T_1) \quad (\text{Eq. 1.7.})$$

h_{1n} : coefficient de transfert thermique
 T_1, T_2 : température du fluide aux points notés 1 et 2
 T_{0_1}, T_{0_2} : température de la paroi aux points notés 1 et 2
 L : distance entre les points 1 et 2.

En prenant $T_{0_1} = T_{0_2} = T_0$, on obtient :

$$\ln \frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2} = \frac{h_{1n} 2\pi R L}{\rho \pi R^2 v c_p} \quad (\text{Eq. 1.8.})$$

On introduit le nombre de Nusselt Nu , nombre sans dimension caractéristique des échanges thermiques :

$$Nu_{1n} = \frac{h_{1n} 2R}{k}$$

Le nombre de Nusselt peut être calculé avec précision à l'aide des corrélations de Graetz : Nu_{in} est fonction du produit :

$$Re Pr \frac{2R}{L}$$

où Re et Pr sont les nombres respectivement de Reynolds et Prandtl.

Ainsi pour un écoulement laminaire à l'intérieur d'un tube cylindrique :

si $Re Pr \frac{2R}{L} > 10$:

$$Nu_{in} = 1,62 \left(Re Pr \frac{2R}{L} \right)^{1/3}$$

si $Re Pr \frac{2R}{L} < 10$:

$$Nu_{in} = 3,657$$

avec :

$$Re Pr \frac{2R}{L} = \frac{v 2R \rho c_p \mu}{\mu} \frac{2R}{L} = \frac{v \rho c_p (2R)^2}{kL}$$

Une justification de cette démarche est proposée et discutée en annexe 1.

3.2.2. Echauffement d'un gaz par les parois isothermes d'un tube

Effectuons l'application numérique dans le cas de l'écoulement d'un gaz froid dans un tuyau contenu dans une enceinte chauffée, avec :

$$c_p = 836 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} \quad \rho = 1 \text{ kg.m}^{-3} \quad v = 9 \text{ cm.s}^{-1} \quad k = 0,0493 \text{ J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad R = 0,3 \text{ cm}$$

$$2R \frac{v \rho c_p}{k} = 9,1$$

Puisque $2R$ est inférieur à L , $(Re Pr (2R/L))$ sera inférieur à 10. En conséquence Nu_{in} sera pris constant et égal à 3,657.

Nous pouvons donc écrire :

$$\ln \frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2} = Nu_{in} \frac{\pi k L}{\rho \pi R^2 v c_p}$$

avec $Nu_{in} = 3,657$.

En appelant D_m , le débit massique :

$$\ln \frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2} = Nu_{\ln} \frac{\pi k L}{D_m c_p} \quad (\text{Eq. 1.9.})$$

Si T_0 est égale à 333 K, T_1 à 293 K, T_2 sera égale à 332 K quand la distance parcourue L sera égale à 1,4 cm.

Nous confirmons donc que la température des gaz est portée à la température de l'enceinte très rapidement.

3.2.3. Echauffement d'un mélange de gaz par les parois non isothermes d'un four

Considérons maintenant l'échauffement du mélange de gaz pénétrant dans le four à la température $T_2 = T_0$.

Les équations sont les mêmes que dans le cas précédent, les grandeurs relatives à un seul constituant étant étendues à un mélange de gaz.

Ayant déjà fait remarquer l'importance de l'expression $(kL/\rho \pi R^2 v c_p)$ pour un constituant pur, étendons celle-ci à un mélange :

$$\rho \pi R^2 v = \frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^N M_i \frac{dn_i}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{M_i p_i}{R_p T_1} D_v = \frac{D_v}{RT_1} \sum_{i=1}^N M_i p_i$$

La capacité calorifique molaire et la conductivité thermique du mélange sont données avec une bonne précision par :

$$C_p = \sum_{i=1}^N x_i C_{p_i} \quad (\text{règle de Kopp}) \quad k = \sum_{i=1}^N x_i k_i$$

La capacité calorifique massique sera donc :

$$c_p = \frac{\sum_{i=1}^N x_i C_{p_i}}{\sum_{i=1}^N x_i M_i}$$

Chaque constituant i est caractérisé par :

- x_i : fraction molaire
- k_i : conductivité thermique
- C_{p_i} : capacité calorifique molaire
- M_i : masse molaire
- n_i : nombre de moles
- p_i : pression partielle

et :

D_v : débit volumique

N : nombre de constituants du mélange

p : pression totale à T_1 (au niveau des rotamètres)

R_p : constante des gaz parfaits.

En conséquence :

$$\frac{kL}{\rho \pi R^2 v c_p} = \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i k_i \right) \left(\sum_{i=1}^N x_i M_i \right)}{\left(\sum_{i=1}^N M_i p_i \right) \left(\sum_{i=1}^N x_i C_{p_i} \right)} \frac{L R_p T_1}{D_v}$$

Sachant que x_i est égale à p_i/p :

$$\frac{kL}{\rho \pi R^2 v c_p} = \frac{\sum_{i=1}^N p_i k_i}{\sum_{i=1}^N p_i C_{p_i}} \frac{L R_p T_1}{p D_v} \quad (\text{Eq. 1.10.})$$

La température T_0 de la paroi du réacteur varie linéairement de $T_{0_2} = 580$ K à l'entrée de celui-ci à $T_{0_3} = 690$ K au centre du réacteur. La température T_3 du mélange gazeux au centre du réacteur sera obtenue à partir de l'équation 1.7. :

$$\frac{T_3 - T_2}{(T_{0_2} - T_2) - (T_{0_3} - T_3)} \ln \frac{T_{0_2} - T_2}{T_{0_3} - T_3} = Nu_{\ln} \pi \frac{L R_p T_1}{p D_v} \frac{\sum_{i=1}^N p_i k_i}{\sum_{i=1}^N p_i C_{p_i}} \quad (\text{Eq. 1.11.})$$

Estimons le nombre sans dimension ($Re Pr (2R/L)$) pour choisir l'expression adéquate de Nu_{\ln} . Nous prendrons l'exemple du cas limite du constituant pur :

$$Re Pr \frac{2R}{L} = 2R \frac{v \rho C_p 2R}{k L}$$

avec :

$$c_p = 836 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} \quad \rho = 1 \text{ kg.m}^{-3} \quad v = 1,3 \text{ cm.s}^{-1} \quad k = 0,0493 \text{ J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad R = 1 \text{ cm.}$$

On constate que là encore ($Re Pr (2R/L)$) est inférieur à 10.

Nu_{in} sera donc pris constant et égal à 3,657.

Les caractéristiques physicochimiques d'un mélange (He, HCl, H₂O, O₂) sont données dans le tableau 1.1. :

	HCl	H ₂ O	O ₂	He
i	4	3	2	1
M _i	36,5 10 ⁻³	18 10 ⁻³	32 10 ⁻³	4 10 ⁻³
C _{p,i}	29,1	33,2	29,1	20,8
k _i	4,55 10 ⁻²	5,72 10 ⁻²	4,93 10 ⁻²	27,8 10 ⁻²

$$M_i \text{ en kg.mole}^{-1} ; C_{p,i} \text{ en J.deg}^{-1}.\text{mole}^{-1} ; k_i \text{ en J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Tableau 1.1. :

Caractéristiques physico-chimiques des constituants d'un mélange He, HCl, H₂O et O₂.

Nous pouvons donc évaluer l'effet de la composition d'un mélange sur sa température.

Ainsi, avec les valeurs suivantes :

$$T_{0_2} = 580 \text{ K} ; T_{0_3} = 673 \text{ K} ; L = 1,7 \text{ cm} ; T_2 = 293 \text{ K} ; p = 1 \text{ atm.}$$

Nous pouvons calculer la température d'un mélange en fonction de sa composition et du débit volumique. Celui-ci a été fixé à 2 valeurs : 1,72 cm³.s⁻¹ et 4,1 cm³.s⁻¹.

L'oxygène, la vapeur d'eau et le chlorure d'hydrogène ont sensiblement les mêmes constantes thermiques notées C_{p2} et k₂, lesquelles sont nettement différentes de celles de l'hélium notées C_{p1} et k₁.

On peut donc écrire sans faire une grande erreur :

$$\frac{T_3 - T_2}{(T_{0_2} - T_2) - (T_{0_3} - T_3)} \ln \frac{T_{0_2} - T_2}{T_{0_3} - T_3} = \pi Nu_{in} \frac{LR_p T_1}{p D_v} \frac{k_2 p' + k_1 (p - p')}{C_{p_2} p' + C_{p_1} (p - p')} \quad (\text{Eq. 1.12.})$$

$$\text{avec } p' = p_2 + p_3 + p_4.$$

La figure 1.2. représente $\Delta T = T_{03} - T_3$ en fonction de p' pour les deux valeurs du débit volumique.

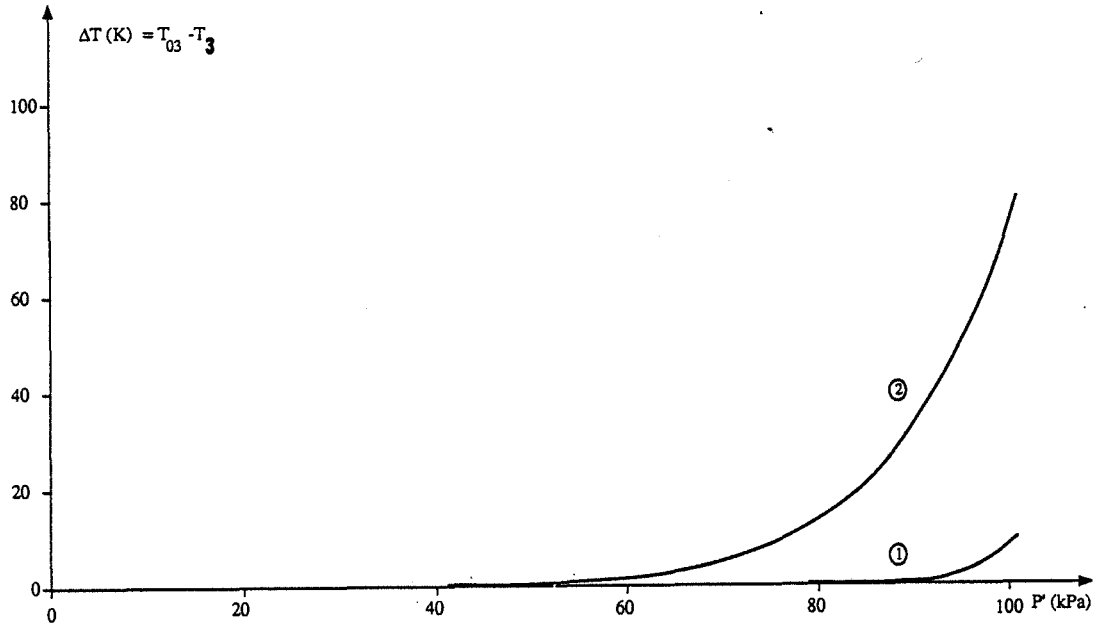


Figure 1.2. :
 $T_{03} - T_3$ en fonction de p' pour les deux valeurs du débit volumique :
 1 : $D_b = 1,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 2 : $D_b = 4,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

1.2.): Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes (d'après l'équation 1.12. et la figure

- du fait de sa grande conductivité thermique, l'hélium seul est à la température de la paroi, pour les deux valeurs du débit
- les autres constituants utilisés seuls conduisent à une température de 15 K inférieure à celle de la paroi pour un débit de $1,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- dans les conditions courantes de calcination ($D_v = 4,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $p_2 = 16000 \text{ Pa}$; $p_3 < 9000 \text{ Pa}$; $p_4 < 15000 \text{ Pa}$), la température du mélange est très proche de la température de la paroi
- pour certaines calcinations, la pression partielle en chlorure d'hydrogène a été choisie entre 15000 et 43000 Pa ; la température du mélange peut être alors inférieure à celle de la paroi de 8 K
- la température de l'enceinte T_2 n'a que peu d'influence sur la température du mélange dans le four.

Tous ces résultats ont été confirmés ponctuellement en plaçant un thermocouple à l'intérieur du four et en remplaçant le chlorure d'hydrogène par du dioxyde de carbone qui a les mêmes caractéristiques thermiques sans être corrosif.

3.3. Etude du transfert de matière

3.3.1. Diffusion du mélange gazeux dans le lit de poudre

Intéressons-nous désormais à l'écoulement du mélange dans le lit de poudre d'oxyde. Celles-ci, comme le montreront les études de l'espace poreux, ont une distribution bimodale (poudre formée de grains ou agrégats eux-mêmes constitués de cristallites). Le réacteur étant horizontal, le lit de poudre ne représente qu'une petite partie de la section du tube. Offrant par nature une forte résistance à l'écoulement, la couche d'oxyde est léchée par le fluide. La figure 1.3. représente l'échantillon dans le réacteur :

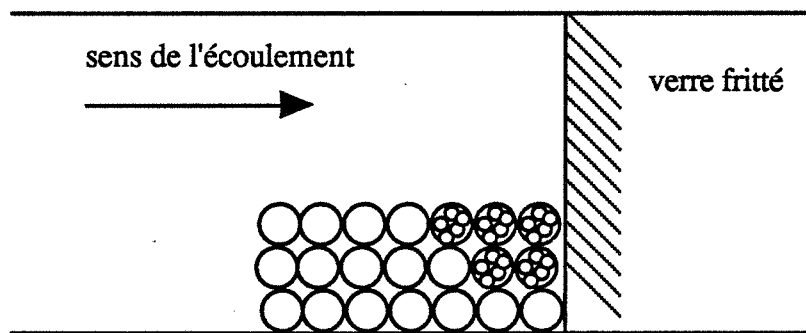


Figure 1.3. :
Position du lit de poudre dans le réacteur.

En général, les équations de transport de matière sont les suivantes :

sur Σ_1 (surface limitant le lit de poudre) :

$$c_i = c_{i1} \quad (\text{Eq. 1.13.})$$

dans Ω_1 (espace poreux entre les grains) :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i1} \vec{\nabla} c_i) \quad (\text{Eq. 1.14.})$$

sur Σ_2 (surface limitant le grain) :

$$D_{i1} \left(\frac{\partial c_i}{\partial n} \right)_{\Sigma_2} = k_{i,c} (c_i - c_{i\Sigma_2}) \quad (\text{Eq. 1.15.})$$

dans Ω_2 (espace poreux entre les cristallites d'un grain) :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i2} \vec{\nabla} c_i) \quad (\text{Eq. 1.16.})$$

sur Σ_3 (surface de la cristallite) :

$$-D_{i2} \left(\frac{\partial c_i}{\partial n} \right)_{\Sigma_3} = V_i \quad (\text{Eq. 1.17.})$$

c_i : concentration du constituant i

D_{i1} : coefficient de diffusion du constituant i dans l'hélium contenu dans l'espace poreux Ω_1

D_{i2} : coefficient de diffusion du constituant i dans l'hélium contenu dans l'espace poreux Ω_2

V_i : vitesse d'adsorption et de désorption du constituant i sur la cristallite

Les équations des lits fixes (2, 3, 4, 5) ne s'appliquant pas avec les conditions aux limites de notre problème, nous nous contenterons de déterminer les temps d'accès τ_1 et τ_2 du mélange gazeux à la surface du grain et à la surface de la cristallite respectivement.

Ces temps d'accès sont obtenus en adimensionnant les équations différentielles aux dérivées partielles correspondantes.

En notant :

$$c_i = c_i' c_{i0} \quad t = t' \tau_j \quad r = r' R_j T_j$$

c_{i0} , τ_j , R_j sont la concentration, le temps, la longueur caractéristiques dans Ω_j de tortuosité T_j .

Dans Ω_j :

$$\frac{\partial c_i'}{\partial t'} = \frac{D_{ij} \tau_j}{(R_j T_j)^2} \Delta c_i'$$

Il est d'usage de définir un temps d'accès τ_j , en égalant à 1 le terme adimensionné : par conséquent :

$$\tau_j = \frac{(R_j T_j)^2}{D_{ij}} \quad (\text{Eq. 1.18.})$$

Dans Ω_1 la diffusion est dite normale. La diffusivité est donnée par la relation :

$$D_{AB} = 0,0043 \frac{T^{3/2}}{P \left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right)^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.19.})$$

D_{AB} : coefficient de diffusion de A dans B en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
 T : température en K
 M_A, M_B : masse molaire en g.mole^{-1}
 V_A, V_B : volume molaire en $\text{cm}^3.\text{mole}^{-1}$
 P : pression totale en atm.

Le gaz vecteur étant l'hélium, on calculera le coefficient de diffusion du chlorure d'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau dans l'hélium.

R_1 correspond à l'épaisseur du lit de poudres, soit 0,5 cm.

T_1 sera prise égale à $\pi/2$, tortuosité d'un ensemble de grains sphériques.

Nous pouvons donc construire le tableau suivant (Tableau 1.2.), contenant la diffusivité dans l'hélium et le temps d'accès à la surface du grain des différents solutés.

		i	O ₂	H ₂ O	HCl
dans Ω_1					
	à 690 K	$D_{i\text{He}}$	2,34	2,45	1,85
		τ_1	0,26	0,25	0,33
à 900 K		$D_{i\text{He}}$	3,48	3,64	2,76
		τ_1	0,18	0,17	0,223

$D_{i\text{He}}$ en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; τ_1 en s

Tableau 1.2. :
Diffusivité et temps d'accès à la surface des grains des différents solutés.

Le temps caractéristique τ_1 est donc inférieur à 0,5 s., valeur beaucoup plus petite que celle de la durée d'une calcination.

Dans Ω_2 , la diffusion est dite de Knudsen. La diffusivité est donnée par la relation(7) :

$$D_{i_2} = D_{ki} = \frac{2}{3} r \left(\frac{8R_p T}{\pi M_i} \right)^{1/2} \frac{2-f}{f} \quad (\text{Eq. 1.20.})$$

r représente le rayon du capillaire cylindrique représentant l'espace poreux entre les cristallites ; f est un coefficient de réflexion compris entre 0 et 1 et pris en général à 1.

R_2 correspond au rayon d'un grain. Les mesures obtenues par porosimétrie au mercure et par microscopie électronique à balayage montrent que R_2 est en moyenne égal à 10 μm .

T_2 , comme T_1 , sera prise égale à $\pi/2$.

Le rayon du capillaire cylindrique est obtenu à partir de mesures d'adsorption-désorption à l'azote sur nos échantillons ; r sera pris égal à 3 nm, ce qui représente un rayon minimal dans le cas d'un espace poreux qui évolue.

Nous pouvons donc construire le tableau suivant (Tableau 1.3.) contenant la diffusivité et le temps d'accès à la surface de la cristallite des différents solutés.

		i	O ₂	H ₂ O	HCl
dans Ω_2	à 690 K	D_{ki}	1,35 10 ⁻²	1,8 10 ⁻²	1,26 10 ⁻²
		τ_2	1,82 10 ⁻⁴	1,37 10 ⁻⁴	1,96 10 ⁻⁴
	à 900 K	D_{ki}	1,54 10 ⁻²	2,05 10 ⁻²	1,44 10 ⁻²
		τ_2	1,6 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻⁴	1,71 10 ⁻⁴

D_{ki} en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; τ_2 en s

Tableau 1.3. :
Diffusivité et temps d'accès à la surface des cristallites des différents solutés.

On constate encore que le temps caractéristique τ_2 est inférieur à 0,2 ms, valeur très petite devant celle de la durée d'une calcination (quelques heures).

Dans la majorité des systèmes réels, le fluide dans sa totalité s'écoule à travers le lit de poudre par convection forcée. Le coefficient de transfert k_{ic} de l'équation (Eq. 1.15.) est relié à la vitesse de l'écoulement et aux paramètres physicochimiques du fluide par la relation de Froessling⁽¹⁾ ou de Petrovic-Thodos⁽⁸⁾. Dans notre cas, le réacteur étant horizontal, le fluide ne fait que lécher le lit de poudre sans le traverser. On a donc convection libre dans celui-ci. Négligeant l'influence de la gravité, le coefficient de transfert de matière est tout simplement

égal à D_{i1}/R_2 . La vitesse de l'écoulement n'ayant pas au 1er ordre d'influence sur $c_i(x, y, z, t)$, les remarques concernant les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 n'en sont pas modifiées.

Nous n'avons pas tenu compte d'un transport de solutés par diffusion de surface sur les cristallites, ce mode de transport n'étant prépondérant que pour les solides à très grande surface spécifique, tels les charbons activés. Ce dernier ne ferait que réduire le temps caractéristique τ_2 calculé précédemment.

Nous pouvons donc conclure que dans nos conditions expérimentales, l'apport de matière au niveau de la cristallite est quasi-instantané, si la concentration dans la phase gaz au niveau du lit de poudre est constante.

3.3.2. Diffusion de la chaleur dans le lit de poudre

Les équations de transfert de chaleur sont très voisines de celles de transport de matière.

Nous écrivons les équations relatives au gaz et au solide. Nous négligerons l'effet régulateur du transfert de chaleur vers les parois.

Plaçons-nous dans Ω_2 .

En appelant T_g , T_s les températures du gaz et du solide, nous pouvons écrire d'après Huang⁽⁸⁾ :

$$\varepsilon c C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = k \varepsilon \Delta T_g - h \alpha_p (1 - \varepsilon) (T_g - T_s) \quad (\text{Eq. 1.21.})$$

et :

$$\frac{\rho_s}{M_s} C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_p (1 - \varepsilon) \left[h (T_g - T_s) + \sum_i \Delta H_{ads}^i \frac{\partial q_i}{\partial t} \right] \quad (\text{Eq. 1.22.})$$

α_p : surface des particules par unité de volume de particules

ε : porosité dans Ω_1

k : conductivité thermique du mélange gazeux

C_{pg} , C_{ps} : capacité calorifique molaire à pression constante du gaz et du solide respectivement

ΔH_{ads}^i : chaleur d'adsorption molaire du constituant i à la surface du solide

h : coefficient de transfert de chaleur de la particule vers le fluide

q_i : quantité molaire adsorbée par unité de surface.

L'équation relative au solide ne contient pas la variable d'espace. La température T_s du solide est supposée la même partout du fait de la grande conductivité des solides par rapport au gaz.

S'agissant de convection libre, le coefficient de transfert de chaleur h est égal à k/R_2 . Les conditions aux limites sont $T_g = T_0$ sur Σ_1 . Les conditions initiales sont $T_g = T_s = T_0$ dans Ω_1, Ω_2 .

Adimensionnons l'équation en posant :

$$q_i = q_i' q_{i_0} \quad \text{et} \quad t = t' \tau_1 \quad T_s = T_s' T_0 \quad T_g = T_g' T_0$$

Les variables primées sont sans dimension, alors :

$$\frac{\rho_s C_{ps}}{M_s T_1} T_0 \frac{\partial T_s'}{\partial t'} = \alpha_p (1 - \varepsilon) \left[\frac{k}{R_2} T_0 (T_g' - T_s') + \sum_i \Delta H_{ads}^i \frac{q_{i_0}}{\tau_1} \frac{\partial q_i'}{\partial t'} \right] \quad (\text{Eq. 1.23.})$$

En prenant les valeurs courantes suivantes pour les différents paramètres :

$$\Delta H_{ads}^i = 100 \text{ kJ.mole}^{-1} ; q_{i_0} = 5.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2} ; \varepsilon = 0,5 ; T_0 = 700 \text{ K} ; R_2 = 10 \text{ } \mu\text{m}$$

$$k = 27,8.10^{-2} \text{ J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1} ; \tau_1 = 0,5 \text{ s} ; \alpha_p = 5.10^8 ; \rho_s = 5000 \text{ kg.m}^{-3}$$

Nous trouvons que :

$$\frac{\Delta H_{ads}^i q_{i_0} R_2}{\tau_1 k T_0} = 5.10^{-8}$$

et :

$$\frac{\alpha_p (1 - \varepsilon) \frac{k}{R_2}}{\frac{\rho_s C_{ps}}{M_s \tau_1}} = 3.10^6$$

On en conclut que très vite $T_g' = T_s' = T_0' = 1$. L'évacuation de la chaleur d'adsorption par l'hélium est très rapide. On peut donc considérer que dans notre réacteur, l'adsorption et la chute de surface spécifique sont isothermes.

3.3.3. Transfert de matière fluide - lit de poudre

Après s'être assuré que la diffusion des solutés entre les grains et les cristallites était très rapide, il est nécessaire de calculer le flux de soluté à travers la surface Σ_1 limitant le lit de poudre, sachant que seule une partie du soluté parcourant le réacteur diffuse à travers l'échantillon.

L'équation de conservation de la matière pour le soluté i passant sur la poudre est :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_i = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = +\vec{\nabla} \cdot (D_{i \text{ He}} \vec{\nabla} c_i) \quad (\text{Eq. 1.24.})$$

L'état stationnaire étant atteint extrêmement vite, $\partial c_i / \partial t$ est égal à 0.

D'où :

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_i = D_{i \text{ He}} \Delta c_i \quad (\text{Eq. 1.25.})$$

Le lit de poudre de faible épaisseur (1,5 mm) est disposé très régulièrement sur la partie inférieure du réacteur. Pour simplifier la résolution de l'équation aux dérivées partielles, nous considérons une section du réacteur rectangulaire (Figure 1.4.).

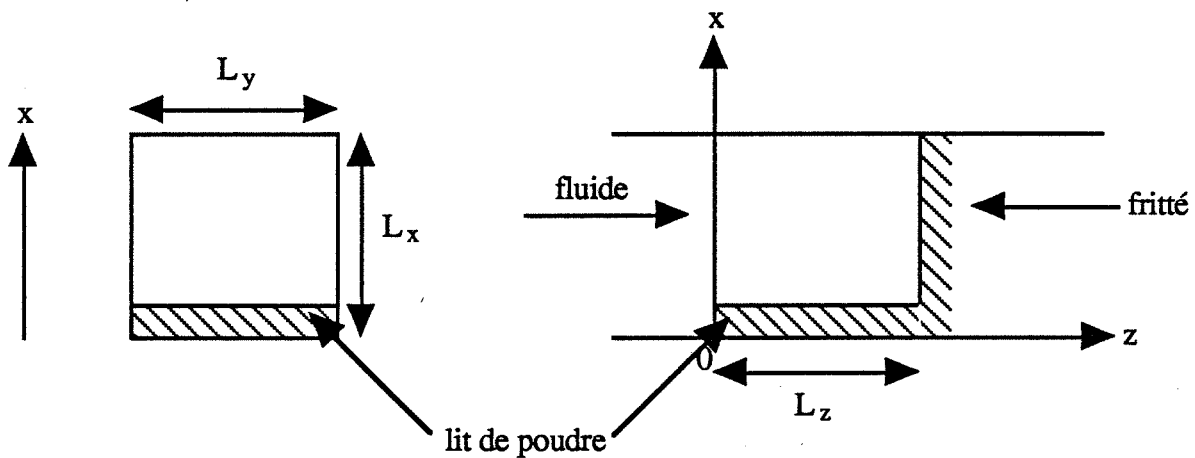


Figure 1.4. :
Coupe du réacteur modèle contenant le lit de poudre.

Par conséquent, dans le système de coordonnées indiqué sur la figure 1.4., la concentration du soluté i $c_i(x, z)$ obéit à l'équation :

$$v \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{i \text{ He}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 1.26.})$$

les conditions aux limites sont :

$$z = 0 \quad c_i(x, 0) = c_{i0}$$

$$x = 0 \quad c_i(0, z) = 0$$

$$x = L_x \quad \left| \frac{\partial c_i(x, z)}{\partial x} \right|_{x=L_x} = 0$$

La deuxième condition correspond à une adsorption instantanée du soluté i à la surface de la cristallite.

La solution de cette équation est (annexe 2) :

$$\frac{c_i}{c_{i_0}} = 1 - \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{2 L_x (k+1) - x}{2 \sqrt{\frac{D}{v} z}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x + 2 k L_x}{2 \sqrt{\frac{D}{v} z}} \right) \right] \quad (\text{Eq. 1.27.})$$

La quantité de soluté i coupant Σ_1 par unité de temps est :

$$\frac{dn_i}{dt} = \int_0^{L_z} |J|_{x=0} L_y dz = \int_0^{L_z} D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} L_y dz = \int_0^{L_z} L_y \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_i v}{z} \right)^{1/2} dz$$

Soit :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (D_i v L_z)^{1/2} L_y \frac{P_i}{R_p T}$$

Et donc :

$$n_i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (D_i v L_z)^{1/2} L_y \frac{P_i}{R_p T} t \quad (\text{Eq. 1.28.})$$

puisque à $t = 0$, n_i est égal à 0.

n_i représente aussi le nombre de moles du soluté i adsorbé sur une masse m d'oxyde métallique de masse molaire M .

En appelant X' , le nombre de mole de chlorure d'hydrogène adsorbé par mole d'oxyde métallique, nous avons par définition : $X' = (n_{\text{HCl}} (M/m))$, et donc :

$$X' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{M}{m} (D_{\text{HCl}} v L_z)^{1/2} L_y \frac{P_{\text{HCl}}}{R_p T} t \quad (\text{Eq. 1.29.})$$

avec: $L_y = L_z = 0,7 \text{ cm}$; $L_x = 1,4 \text{ cm}$.

Si tout le chlorure d'hydrogène entrant dans le réacteur était adsorbé sur la poudre, alors en utilisant la loi des gaz parfaits nous pourrions écrire :

$$X'_{\text{th}} = \frac{M P_{\text{HCl}} v L_x L_y}{m R_p T} t \quad (\text{Eq. 1.30.})$$

Par conséquent, la fraction ϕ de chlorure d'hydrogène transférée vers la poudre contenue dans le réacteur modèle est :

$$\phi = \frac{dX'/dt}{(dX'/dt)_{th}} = \frac{X'}{X'_{th}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_{HCl} L_z}{v L_x^2} \right)^{1/2}$$

et donc, le nombre X de moles de chlorure d'hydrogène adsorbé par moles d'oxyde métallique dans le réacteur réel est :

$$X = \phi \frac{P_{HCl} v \pi R^2}{R_p T} \frac{M}{m} t \quad (\text{Eq. 1.31.})$$

Avec les conditions opératoires suivantes :

CeO_2 ; $T = 900 \text{ K}$; $D_{HCl} = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $v = 0,075 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $m = 0,3 \text{ g}$; $M = 172 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$

$$X/X_{th} = 0,4$$

$$X = 4 \cdot 10^{-7} P_{HCl} t \quad (\text{Eq. 1.32.})$$

TiO_2 ; $T = 690 \text{ K}$; $D_{HCl} = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $v = 0,0575 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $m = 0,265 \text{ g}$; $M = 80 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$

$$X/X_{th} = 0,38$$

$$X = 1,8 \cdot 10^{-7} P_{HCl} t \quad (\text{Eq. 1.33.})$$

Nous concluons en faisant remarquer que 39 minutes sont théoriquement nécessaires pour atteindre une valeur de X égale à 0,03 mole HCl/mole CeO_2 sous une pression partielle $P_{HCl} = 32 \text{ Pa}$. Sous faible pression partielle en chlorure d'hydrogène la cinétique de l'apport de matière peut être un phénomène limitant.

Nous utiliserons les résultats théoriques établis précédemment, une fois décrites les différentes méthodes de mesure de n_i .

3.3.4. Conclusion

Les propriétés thermiques du mélange gazeux sont telles que sa température est très voisine de la paroi. La chaleur dégagée par d'éventuelles réactions et par l'adsorption est rapidement évacuée. La température à la surface du solide sera donc constante.

Le transfert de matière à l'intérieur du lit de poudre par diffusion est très rapide. Par contre, le transfert des différents constituants de la phase fluide vers le solide n'est ni total, ni instantané. Le temps nécessaire, pour obtenir une quantité suffisante de matière à la surface du solide, n'est pas négligeable devant la durée d'une calcination. Il faudra en tenir compte.

4. Analyse des gaz à la sortie du réacteur

Le mélange gazeux, en sortie du réacteur, est constitué des gaz présents en entrée et de chlore, dont la provenance sera discutée plus loin. Les gaz analysés en sortie seront le chlorure d'hydrogène et le chlore.

Cette partie du montage est constituée d'une cellule conductimétrique thermostatée à 293 K, contenant :

- 100 ml d'une solution d'iodure de potassium 10^{-2} M
- une électrode redox avec sa référence
- une électrode de conductimétrie reliée à un conductimètre.

Les signaux électriques générés par l'électrode redox et par la sortie analogique du conductimètre sont reçus par une carte d'acquisition NAUTIL, elle-même reliée à un micro-ordinateur IBM-PC.

L'iodure de potassium réagit complètement et très rapidement suivant la réaction :



L'électrode redox mesure le potentiel du couple I_2/I^- .

Suivant la formule de Nernst, celui-ci est donné par :

$$E = E_0 + 0,029 \log \frac{(\text{I}_2)}{(\text{I}^-)^2} \quad (\text{Eq. 1.34.})$$

où E et E_0 sont respectivement le potentiel redox et le potentiel normal du couple. (I_2) et (I^-) sont les activités en iode et en ion iodure.

L'iodure de potassium étant en grand excès comparé à la quantité de chlore réagissant, la concentration en ion iodure est sensiblement constante.

Il faut remarquer que l'iode est en fait sous forme d'ion periodure I_3^- formé suivant l'équilibre :



La mesure de E permet de calculer la concentration en iode $[\text{I}_2]$ et donc la quantité de chlore formée dans le réacteur. En principe la connaissance du potentiel normal E_0 suffit à la détermination de celle-ci. Néanmoins l'erreur sur $[\text{I}_2]$ sera moins grande en dosant en fin de calcination la quantité d'iode contenue dans la solution de potentiel E par une solution de thiosulfate de sodium.

La connaissance à l'instant final t_f de $E_{(t_f)}$ et $[I_2] (t_f)$ permet de calculer E_0 et de remonter ainsi à $[I_2] (t_i)$ connaissant $E_{(t_i)}$.

La mesure indirecte de $[I_2]$ par potentiométrie a été choisie pour sa grande dynamique, même si une méthode colorimétrique eut été plus précise.

Nous avons vérifié la validité de cette méthode de la façon suivante : dans les mêmes conditions expérimentales de calcination, le chlore réagit avec les ions iodures d'une solution contenant aussi une quantité connue de thiosulfate de sodium.

Celui-ci est consommé au fur et à mesure. Sa disparition totale correspond à l'apparition d'un excès d'iode, qui est facilement détecté. L'instant de cet événement est noté. On verse de nouveau une quantité connue de thiosulfate de sodium. En répétant l'opération, on obtient $[I_2]$ en fonction du temps.

La comparaison des résultats de la première méthode utilisée pour l'acquisition automatique de la quantité de chlore formée à ceux de la deuxième méthode précise, mais destructive, nous a permis de retenir la première.

La mesure de la conductivité de la solution permet de connaître la quantité de chlorure d'hydrogène dissous en fonction du temps.

Le tableau 1.4. représente les différents ions en solution ainsi que leur conductivité équivalente⁽⁹⁾.

ion	H_3O^+	K^+	Cl^-	I^-	I_3^-
Λ_0 à 293 K	325	66,6	69	69,5	38,2

Tableau 1.4. :
Conductivité équivalente des différents ions en solution à 293 K.

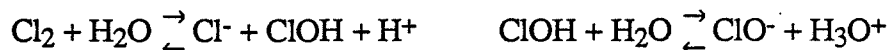
Du point de vue de la conductivité, la réaction d'oxydo-réduction remplace un ion iodure par un ion chlorure de même conductivité équivalente. Elle ne perturbera donc pas la conductivité de la solution.

Par contre, l'équilibre 1.1. remplace l'ion iodure par l'ion periodure dont la conductivité équivalente est 0,55 fois celle de I^- .

Dans nos conditions expérimentales, le pourcentage de chlorure d'hydrogène transformé en chlore est inférieur à 15 %. Dans le cas le plus défavorable où tout l'iode est transformé en periodure, la modification de la conductivité due à l'équilibre 1.1. et à la réaction 1.1. est inférieure à 0,5 %.

On peut justifier l'utilisation d'une solution d'iodure de potassium en notant qu'en l'absence de celle-ci :

- le débit total de gaz conduit à une dissolution partielle du chlore dans l'eau (< 30 %)
- la dissolution du chlore dans l'eau conduit aux équilibres :



Cette solution complexe possède une conductivité et un potentiel redox difficiles à calculer et à contrôler.

La force ionique de la solution croissant avec le temps, la conductivité équivalente varie avec celui-ci. Rappelons quelques éléments de conductimétrie.

La définition de la conductivité équivalente Λ est :

$$\Lambda = 1000 \frac{\gamma}{c} = F (u + v) \quad (\text{Eq. 1.35.})$$

où c est la concentration du soluté, u et v les mobilités des ions du soluté, γ la conductivité et F le Faraday.

Quand c tend vers 0, Λ tend vers Λ_0 telle que $\Lambda_0 = F (u_0 + v_0)$. Quand c ne tend pas vers 0, Λ obéit à la théorie d'Onsager, dérivée de la théorie de Debye-Hückel⁽⁹⁾ :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{B_1 \Lambda_0 + B_2}{1 + B a \sqrt{I}} \sqrt{I} \quad (\text{Eq. 1.36.})$$

où : I est la force ionique de la solution : $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$
 z_i étant la charge de l'ion i de concentration C_i
 B_1, B_2, B sont des constantes⁽⁹⁾ égales à 293 K à 0,228 ; 53,73 ; 0,327
 a et Λ_0 sont égaux à 4,3 et 394 pour le chlorure d'hydrogène.

Par conséquent, pour obtenir la valeur correcte de la concentration en chlorure d'hydrogène dissous à partir de la conductivité, il faudra tenir compte de l'équation 1.36. Le facteur correctif dû à la force ionique représente moins de 5 % de la conductivité totale.

Parallèlement dans la formule de Nernst apparaît l'activité de l'ion iodure. Même si la concentration molaire en ion iodure est sensiblement constante, son activité diminuera légèrement avec le temps par effet d'ion secondaire du fait de la forte dissolution de chlorure d'hydrogène.

Un facteur correctif utilisant la relation de Debye-Hückel pour les coefficients d'activité sera nécessaire.

5. Mode opératoire d'une calcination

Nous allons décrire complètement une expérience de calcination dans notre montage dans les conditions courantes. Nous précisons, s'il y a lieu, les modifications apportées au montage nécessaires à d'autres conditions opératoires.

5.1. Mise en place de l'échantillon

Une masse égale à 0,265 g pour l'anatase ou à 0,3 g pour la cérine est disposée dans le réacteur horizontal près du fritté. La disposition de la poudre sera la plus proche possible de celle indiquée sur la figure 1.3.

5.2. Préliminaires à une calcination

Avant toute calcination d'une série d'échantillons, il convient d'abord de bien étuver les circuits de gaz en y faisant passer de l'hélium sec, la température de l'enceinte étant fixée à 333 K. Toute trace d'humidité doit être éliminée, en particulier dans la portion de circuit contenant le chlorure d'hydrogène. L'appareillage sera ensuite parcouru par un mélange constitué d'hélium, de chlorure d'hydrogène et d'oxygène pendant 15 minutes.

5.3. Conduite d'une calcination

De même les circuits entre le réacteur et la cellule conductimétrique doivent être parfaitement étuvés. Le tube plongeant dans celle-ci doit être en verre, de façon à sécher correctement, et de diamètre suffisant (6 mm et non 3 mm) pour éviter des remontées capillaires pouvant entraîner des absorptions parasites de chlorure d'hydrogène avant la cellule.

Ayant fixé la température de consigne sur le régulateur ($T = 690$ K pour l'anatase, $T = 900$ K pour la cérine), l'échantillon est parcouru par un courant d'hélium sec pendant la montée en température et sa période de stabilisation, l'ensemble durant une demi-heure. Son débit est fixé à $6,2 \text{ l.h}^{-1}$. Pendant cette période, l'échantillon perd l'eau adsorbée à sa surface.

A l'issue de celle-ci, le mélange gazeux est envoyé. L'ordre d'introduction des gaz est d'abord l'oxygène, puis la vapeur d'eau et enfin le chlorure d'hydrogène de façon à éviter la pollution de certains circuits par ce dernier.

L'envoi du chlorure d'hydrogène correspond à l'instant initial.

Au même moment, l'acquisition est déclenchée sur le micro-ordinateur.

5.4. Arrêt d'une calcination

A la fin d'une calcination, le chauffage du four est coupé. On cesse d'alimenter le réacteur en chlorure d'hydrogène d'abord, puis en vapeur d'eau et enfin en oxygène. Un courant d'hélium, dont le débit est $6,2 \text{ l.h}^{-1}$, est maintenu pendant 10 minutes. La poudre est ensuite extraite du réacteur. Dans le même temps, l'acquisition est stoppée. La solution d'iode obtenue est dosée par une solution de thiosulfate de sodium $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, puis par une solution de soude 10^{-2} M pour vérifier que la quantité de chlorure d'hydrogène déduite de la mesure conductimétrique n'est pas erronée du fait d'un vieillissement des électrodes.

5.5. Exploitation des mesures stockées par l'ordinateur

L'enregistrement de la conductivité et du potentiel redox en fonction du temps permet de déterminer les quantités molaires de chlorure d'hydrogène et de chlore en fonction du temps.

On peut en conséquence vérifier à tout instant si la quantité molaire de chlorure d'hydrogène est bien celle attendue.

On réalisera deux calcinations dans les mêmes conditions de pressions partielles et de température, l'une sans échantillon, l'autre avec.

La différence entre les quantités molaires de chlorure d'hydrogène (et de chlore) absorbé mesurées pour les deux calcinations correspond aux quantités retenues par l'oxyde métallique.

Les quantités fixées étant faibles comparées à celles traversant le réacteur d'une part, mais variant assez peu avec la pression partielle en chlorure d'hydrogène P_{HCl} d'autre part, nous n'effectuerons cette différence que pour des calcinations où P_{HCl} est faible. Pour des raisons pratiques liées à la source primaire de chlorure d'hydrogène, la limite supérieure de la valeur de P_{HCl} a été fixée à 230 Pa.

Cette méthode est particulièrement intéressante pour étudier les premiers instants de l'évolution du système en continu.

6. Caractérisation des poudres calcinées

6.1. Généralités

Les poudres calcinées sont caractérisées par les méthodes suivantes utilisées dans leurs conditions habituelles :

- mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote à 77 K et évaluation de celle-ci par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) en 10 points
- étude de l'espace poreux par porosimétrie au mercure et adsorption-désorption d'azote à 77 K
- étude qualitative des espèces adsorbées par thermodésorption programmée et par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
- identification de nouvelles phases par diffraction des rayons X
- morphologie de l'espace granulaire par microscopie électronique à transmission
- mesure de grandeurs thermodynamiques par microcalorimétrie
- mesure des pertes de masse sous vide ou des gains de masse d'un échantillon en présence de gaz par analyse thermogravimétrique.

Le descriptif de ces techniques et des appareillages utilisés est reporté à l'annexe 3.

6.2. Dosage des ions chlorures fixés par les oxydes métalliques

La mesure du contenu en ion chlorure des échantillons a donné lieu à la mise en oeuvre de méthodes particulières que nous allons décrire :

- la première est celle que nous avons décrite dans le paragraphe 5.5., elle sera référencée comme la méthode liée au bilan. Elle mesure les ions chlorures adsorbés à la surface de l'échantillon et ceux qui ont pénétré dans la cristallite ;

- la deuxième est la fluorescence X. Elle permet le dosage non destructif de traces d'éléments dans des poudres. Des étalons sont fabriqués à partir d'oxyde métallique et de chlorure de sodium ajouté par imprégnation à sec.

200 mg du produit calciné, préalablement rebroyé, ou des étalons, sont pressés sous 600 MPa pour fabriquer une pastille. Le dosage de l'élément chlore nécessite l'utilisation d'un cristal PE, d'une tension de 40 kV, d'un courant de 70 mA, le pic étudié se situe à $2\theta = 65,4^\circ$. Il y a proportionnalité entre la hauteur du pic et la quantité d'élément chlore. On pourra le doser dans des matrices d'oxyde métallique contenant au moins 0,001 mole de chlore par mole d'oxyde. Cette méthode ne peut être utilisée que ponctuellement, comme confirmation de résultats obtenus par ailleurs (en particulier par la première méthode).

Une précision inférieure à 10 % est illusoire du fait de la dégradation de la matrice par effritement.

- la troisième méthode sera utilisée systématiquement pour chaque échantillon. 70 mg de poudre calcinée sont dispersés dans 25 ml d'une solution dont le pH est fixé, avec agitation pendant 30 minutes à 298 K. Il n'y a pas dissolution de la matrice, mais seulement passage des ions adsorbés en solution. La solution est ensuite analysée par chromatographie ionique. L'appareil utilisé est un DIONEX QIC Analyser constitué de :

- une colonne HPIC AS4A
- un surpresseur AMMS
- une cellule de conductivité jouant le rôle de détecteur.

L'éluant est une solution aqueuse de carbonate, hydrogénocarbonate de sodium.

La dispersion de l'échantillon a fait l'objet de plusieurs essais. Le résultat de l'analyse du filtrat par chromatographie ionique a été comparé à celui obtenu par fluorescence X ou à partir du bilan de quantité de matière. La méthode du bilan ou la fluorescence X permettent de doser la quantité totale en chlorure d'hydrogène fixé alors que la chromatographie ionique (C.I. en abrégé) ne va mesurer que la partie fixée à la surface des grains de poudre. Nous allons illustrer cette étude par quelques exemples. Dans la suite, X est la quantité d'ion chlorure fixée par mole d'oxyde, Z est la quantité d'ion chlorure fixée par unité de surface d'oxyde.

6.2.1. Anatase

6.2.1.1. Influence de la nature de la solution sur l'extraction des ions chlorures adsorbés

Des solutions de pH différents ont été testées. Nous montrons dans le tableau 1.5. les résultats de mesures pour deux solutions de pH différents contenant des échantillons calcinés sous trois pressions partielles en chlorure d'hydrogène P_{HCl} .

P_{HCl} (Pa) \ pH	3	11
230	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$
2100	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$
12600	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$$

Tableau 1.5. :
Valeur de $X_{\text{C.I.}}$ en mole HCl/mole TiO_2 en fonction du pH et de P_{HCl} .

On constate qu'un pH élevé favorise le passage en solution des ions chlorures, mais que dans le cas de l'anatase, cet effet est faible.

Le contenu de la solution extractante peut avoir une influence sur la valeur de $X_{\text{C.I.}}$. Il est connu(10, 11, 12) que les ions phosphates H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} s'adsorbent très fortement sur l'anatase et sont susceptibles de déplacer des anions déjà adsorbés.

Le tableau 1.6. représente les valeurs du contenu en ion chlorure $X_{\text{C.I.}}$ mesuré en utilisant trois solutions aqueuses extractantes.

solution extractante	H_2O	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{K}^+ 10^{-2} \text{ M}$	$\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$X_{\text{C.I.}}$ mole HCl/mole TiO_2	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$

Tableau 1.6. :
Valeur de $X_{\text{C.I.}}$ pour un échantillon calciné sous les conditions suivantes :

$$P_{\text{HCl}} = 4000 \text{ Pa} ; P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 ; P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$$

Les ions phosphates ne jouent aucun rôle dans la mise en solution des chlorures adsorbés. En conclusion une solution de pH 11 sera utilisée pour leur extraction.

6.2.1.2. Comparaison avec les résultats de fluorescence X

Nous avons comparé les résultats obtenus par la méthode précédente $X_{\text{C.I.}}$ à ceux issus de mesures de fluorescence X, X_{F} , pour des échantillons calcinés sous différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène P_{HCl} (Tableau 1.7.).

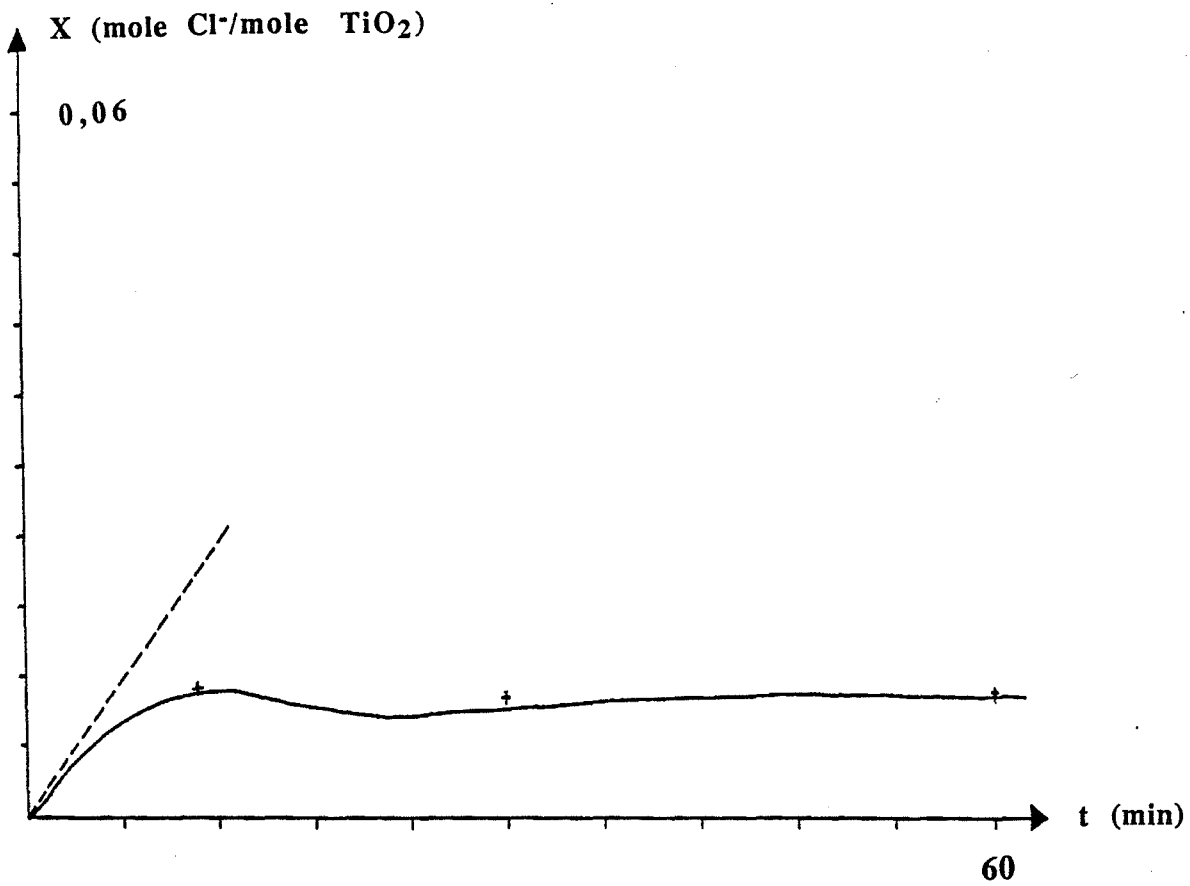


Figure 1.5. : X en fonction de t pour $P_{HCl} = 230$ Pa

- + : points expérimentaux obtenus par chromatographie ionique
- : courbe obtenue par la méthode du bilan
- : droite correspondant au transfert de matière fluide - lit de poudre (Eq 1.33)

P_{HCl}	137 t = 1 h	137 t = 4 h	616 t = 1 h	616 t = 4 h	2100 t = 1 h	2100 t = 4 h
X_{Cl}	$0,99 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
X_{F}	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$

Tableau 1.7. :
 $X_{\text{C.I.}}$ et X_{F} en mole Cl/mole TiO_2 en fonction de t et de P_{HCl} .

Les 2 méthodes donnent des résultats voisins. Les différences observées sont dues à la présence d'un pic parasite généré par l'appareillage de fluorescence X et probablement à une morphologie de la pastille mal contrôlée.

D'autre part, nous avons constaté qu'un échantillon calciné sous une pression partielle en chlorure d'hydrogène égale à 2100 Pa, dispersé en solution pour en extraire les ions chlorures puis filtré et séché, ne présente plus d'ions chlorures détectables par fluorescence X.

6.2.1.3. Comparaison avec la méthode du bilan de quantité de matière

La figure 1.5. représente X en fonction du temps t pour une calcination sous une pression partielle en chlorure d'hydrogène égale à 230 Pa. On trouvera sur la même figure $X_{\text{C.I.}}$, mesures obtenues après dispersion et analyse par chromatographie ionique.

La partie croissante de la courbe correspond au transport du chlorure d'hydrogène du fluide vers la poudre d'anatase. Elle suit l'équation 1.33.

Nous en concluons que le contenu en ion chlorure mesuré après refroidissement, mise à l'air, dispersion de l'échantillon et dosage des ions chlorures du filtrat correspond bien à celui déduit du bilan de quantité de matière au cours de la calcination. La dispersion dans une solution n'altérant pas la matrice d'anatase, tous les ions chlorures introduits pendant la calcination de l'anatase resteront en surface.

6.2.2. Cérine

6.2.2.1. Influence de la nature de la solution sur l'extraction des ions chlorures adsorbés

Les valeurs du contenu en ions chlorures extraits par différentes solutions sont consignées dans les tableaux 1.8. et 1.9.

contenu de la solution	H ₂ SO ₄ 5 10 ⁻³ M	H ₂ O pure	NaOH 2 10 ⁻⁴ M	NaOH 8 10 ⁻⁴ M
X _{C.I.} mole HCl/mole CeO ₂	1,81 10 ⁻²	1,55 10 ⁻²	1,82 10 ⁻²	2,78 10 ⁻²

contenu de la solution	NaOH 2 10 ⁻³ M	NaOH 3,5 10 ⁻³ M	NaOH 10 ⁻² M	NaOH 4 10 ⁻² M
X _{C.I.} mole HCl/mole CeO ₂	2,7 10 ⁻²	2,63 10 ⁻²	2,33 10 ⁻²	1,41 10 ⁻²

Tableau 1.8. :
Valeur de X_{C.I.} pour un échantillon calciné sous les conditions suivantes :

$P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$; $P_{H_2O} = 715 \text{ Pa}$; $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$
en fonction du pH

solution extractante	H ₂ O	H ₂ PO ₄ ⁻ K ⁺ 10 ⁻² M	NaOH 2 10 ⁻³ M
X _{C.I.} mole HCl/mole CeO ₂	3,06 10 ⁻²	4,19 10 ⁻²	4,44 10 ⁻²

Tableau 1.9. :
Valeur de X_{C.I.} pour un échantillon calciné sous les conditions suivantes :

$P_{HCl} = 2100 \text{ Pa}$; $P_{H_2O} = 715 \text{ Pa}$; $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$
suivant la nature de la solution extractante

X_{C.I.} est beaucoup plus sensible à la nature de la solution extractante qu'il n'était avec l'anatase. L'influence du pH de la solution sur la valeur de X_{C.I.} est grande.

Nous avons choisi d'utiliser une solution de concentration en hydroxyde de sodium égale à 2.10⁻³ M pour extraire les ions chlorures de la surface de la cérine.

6.2.2.2. Comparaison avec les résultats de fluorescence X

Il est beaucoup plus difficile, dans le cas de la cérine, de comparer les pics des différents échantillons chlorés.

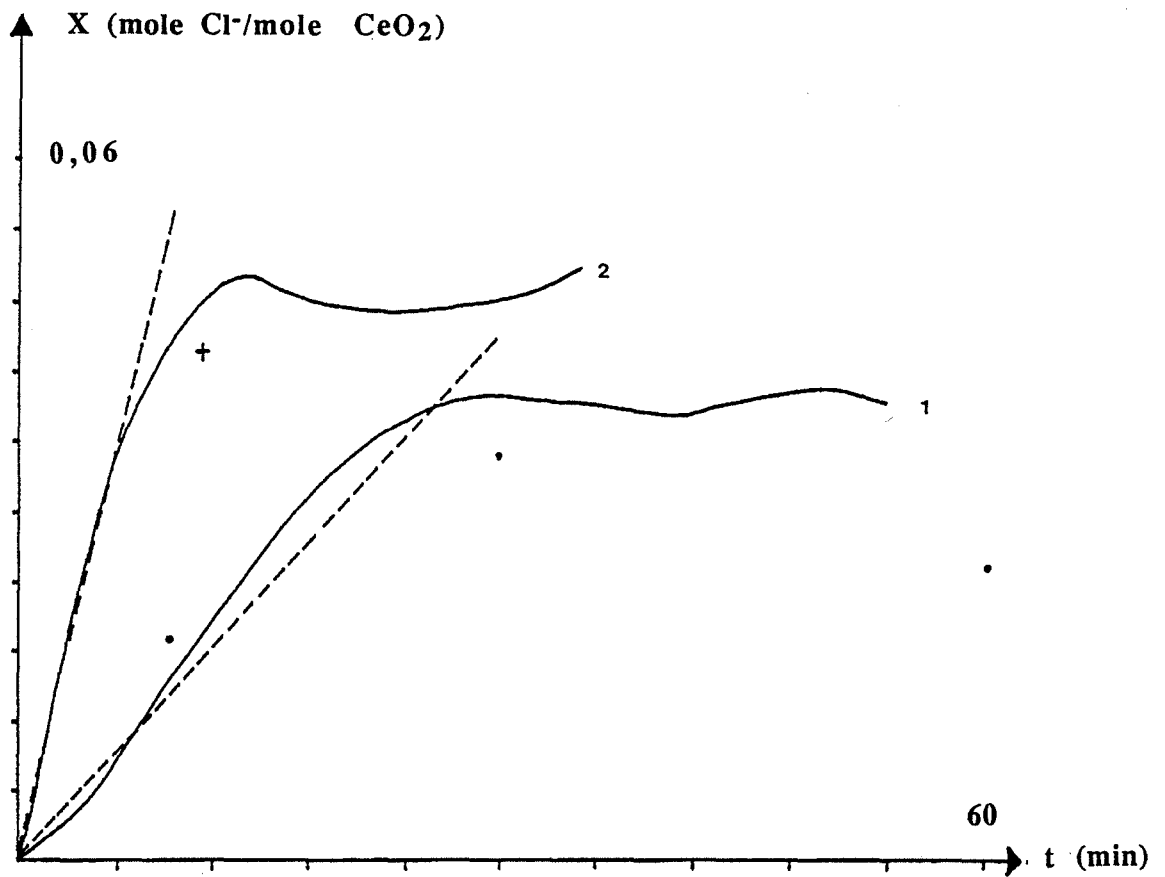


Figure 1.6. : X en fonction de t pour $\text{PHCl} = 63 \text{ Pa}$ (1)
 et pour $\text{PHCl} = 230 \text{ Pa}$ (2)

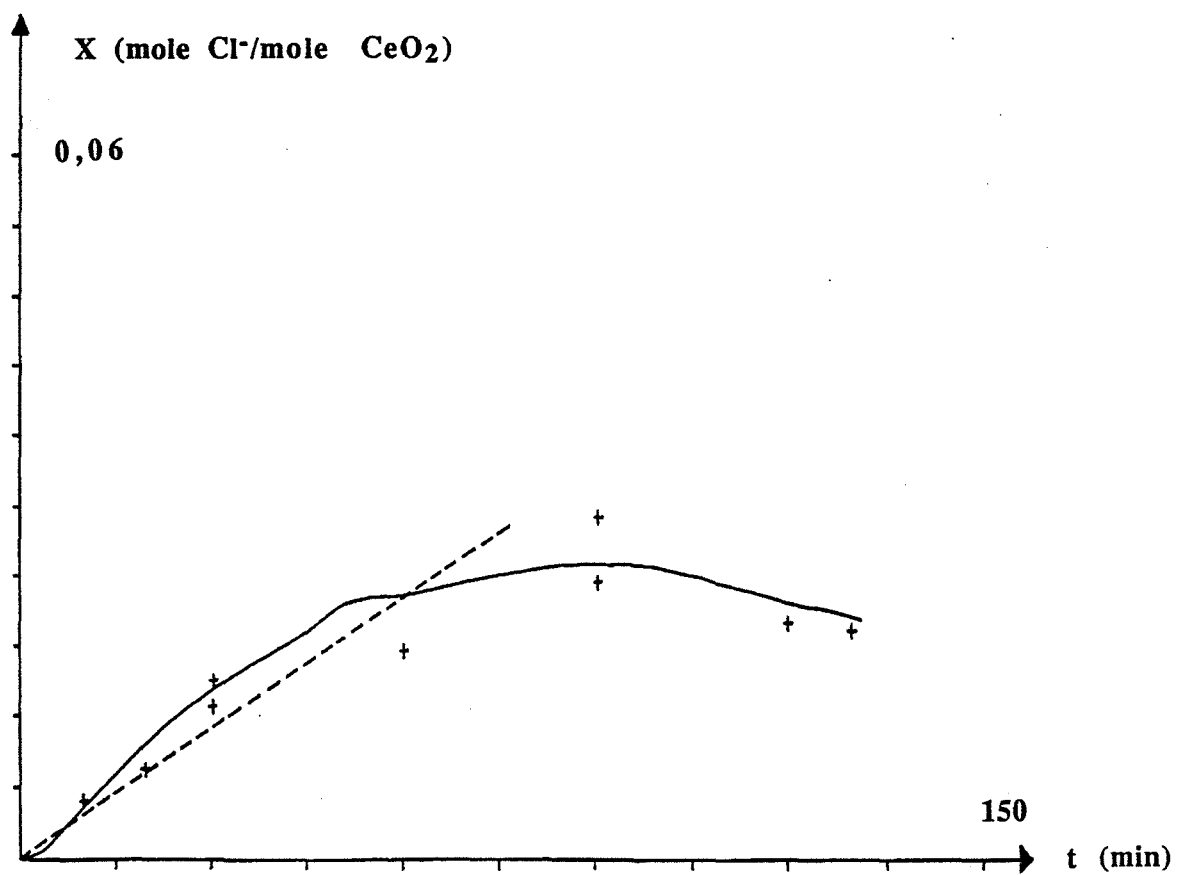


Figure 1.6.bis : X en fonction de t pour $\text{PHCl} = 15 \text{ Pa}$

Le tableau 1.10. représente la hauteur du pic (en kcps) I pour 4 situations :

	1	2	3	4
I (en kcps)	0,8	1,4	1,4	1,7

1 : sans échantillon

2 : CeO_2

3 : CeO_2 calcinée sous $P_{\text{HCl}} = 230 \text{ Pa}$, refroidie, mise en solution, filtrée, séchée

4 : CeO_2 calcinée sous $P_{\text{HCl}} = 230 \text{ Pa}$ ($X_{\text{C.I.}} = 0,027 \text{ mole Cl/mole CeO}_2$)

Tableau 1.10. :

Hauteur du pic de fluorescence X pour 4 situations.

L'incertitude sur I est 0,1 kcps. Le contenu en chlore de l'échantillon 3 est inférieur au tiers de celui de l'échantillon 4. Il se peut qu'une partie des ions chlorures fixés pendant la calcination ne soit pas extraite après la dispersion dans une solution aqueuse.

6.2.2.3. Comparaison avec la méthode du bilan de quantité de matière

Les figures 1.6. et 1.6bis. représentent X en fonction du temps t pour des calcinations sous des pressions partielles en chlorure d'hydrogène égales à 230 Pa, 63 Pa, 15 Pa. Comme dans le cas de l'anatase, la partie croissante de la courbe correspond au transport de chlorure d'hydrogène du fluide vers la poudre de cériine. Toutes les courbes présentent un maximum ou un palier dont les coordonnées seront notées (X_{max} , t_{max}).

Le tableau 1.11. compare les valeurs de X_{max} obtenues par les méthodes du bilan de quantité de matière et de la dispersion dans une solution aqueuse :

P_{HCl}	15	63	230
t_{max} (min)	90	26	11
X_{max} bilan	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-2}$
$X_{\text{C.I., max}}$	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$$

Tableau 1.11. :

Valeurs de X_{max} et t_{max} en fonction de P_{HCl} .

La coïncidence des deux séries de mesures montre la validité de la méthode par dispersion dans une solution aqueuse.

Néanmoins, l'étude de la cérine se faisant à des pressions partielles suffisamment faibles pour donner des mesures assez précises de X par la méthode du bilan, celle-ci remplaçant l'analyse par fluorescence X , nous comparerons toujours les résultats obtenus par les méthodes du bilan et de la dispersion dans une solution aqueuse.

CHAPITRE II

ETUDE PRELIMINAIRE DES CALCINATIONS EN PRESENCE

DU MELANGE HCl, H₂O, O₂, He

Ce chapitre est consacré :

- à des généralités sur les deux oxydes métalliques
- au choix des conditions opératoires
- aux résultats qualitatifs relatifs au système hétérogène (MO₂, HCl, H₂O, O₂) qui peut être le siège de :
 - * réaction en phase gazeuse
 - * adsorption-désorption de molécules à la surface de l'oxyde métallique
 - * réaction à l'interface solide-gaz

1. Généralités sur les deux dioxydes métalliques utilisés

1.1. Anatase

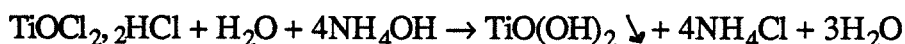
Le dioxyde de titane existe sous trois variétés cristallographiques, dont les formes anatase et rutile sont les plus répandues. L'anatase, dont la surface spécifique peut être beaucoup plus élevée que celle du rutile, sert de support de catalyseurs, voire de catalyseur de certaines réactions chimiques (déshydrogénation, déshydratation, oxydation).

L'anatase cristallise dans un système quadratique où les ions titane sont par rapport aux ions oxygène en sites octaédriques (Figure 2.1.). Les octaèdres sont irréguliers et disposés les uns par rapport aux autres en chaînes zig-zag. Le sous-réseau des ions oxygène est un système pseudocubique faces centrées. Les paramètres du réseau sont $a = 5,36 \text{ \AA}$ et $c = 9,53 \text{ \AA}$. Sa masse volumique est 3820 kg.m^{-3} .

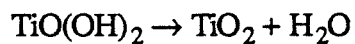
L'anatase, sous stoechiométrie en oxygène, est un semi-conducteur de type n. Les défauts de structure sont essentiellement :

- les lacunes d'oxygène
- des ions Ti³⁺ en positions substitutionnelles
- des ions Ti³⁺ interstitiels à basse température et sous atmosphère réductrice, et des ions Ti⁴⁺ interstitiels à haute température et sous atmosphère oxydante⁽⁶¹⁾.

Parmi les nombreuses préparations de l'anatase de grande surface spécifique^(43, 44, 45, 46, 47) nous avons retenu la synthèse par hydrolyse de l'oxychlorure de titane :



- pour préparer 200 g de TiO₂, nous plaçons 0,93 l d'oxychlorure de titane dans un récipient de 10 l avec 1,93 l d'eau
- un volume égal à 0,93 l d'ammoniaque à 20 % est ajouté progressivement afin de ramener le pH à 7,8. La précipitation nécessite un moteur d'agitation efficace. La température dans le réacteur monte jusqu'à 323 K
- une forte agitation pendant 30 mn permet d'obtenir un liquide blanc laiteux
- ce liquide est filtré sous vide sur fritté n° 3
- le gâteau (gel) est lavé avec 7 l d'eau pour éliminer les ions chlorures
- le produit est étuvé une nuit à 393 K, puis calciné 3h à 673 K ; la réaction suivante se produit :



L'analyse par diffraction des rayons X permet de confirmer qu'il s'agit bien d'anatase. Sa surface spécifique est $107,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le contenu en ion chlorure est $6 \cdot 10^{-4}$ mole Cl/mole TiO_2 .

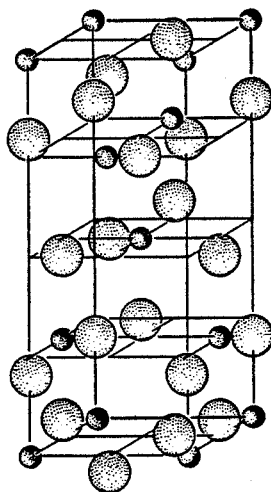


Figure 2.1. :
Maille élémentaire de l'anatase.

1.2. Cérite

Le dioxyde de cérium n'existe que sous une seule forme. Sa structure est cubique à faces centrées avec un paramètre égal à $5,41 \text{ \AA}$. Sa masse volumique est égale à $7210 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Sa structure est représentée sur la figure 2.2.

Les atomes de cérium sont au centre d'un cube dont les sommets sont des atomes d'oxygène. L'atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre d'atomes de cérium.

Le dioxyde de cérium, comme l'anatase, est sous-stoechiométrique en oxygène. Ses défauts de structure sont :

- des lacunes d'oxygène
- des ions céreux Ce^{3+} en positions substitutionnelles

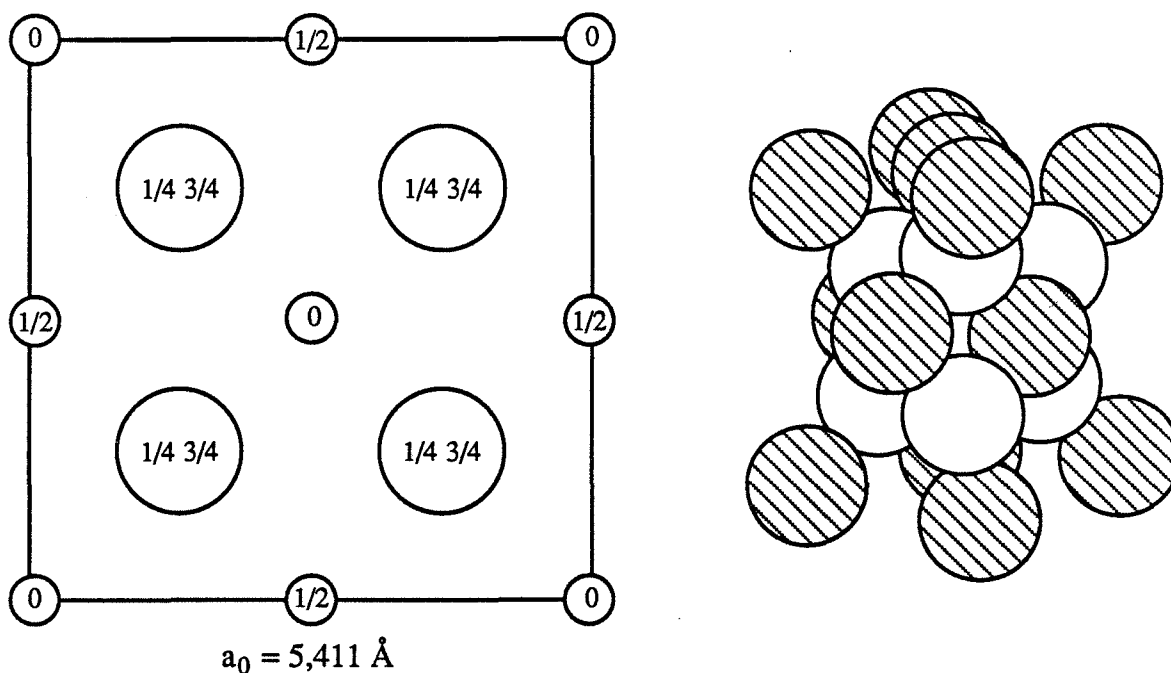


Figure 2.2. :
Maille élémentaire du dioxyde de cérium.

La cérine utilisée est obtenue par hydrolyse d'un nitrate de cérium. Elle nous a été fournie par la Société Rhône-Poulenc.

Elle a été recalcinée 5 h à 793 K sous air pour éliminer et décomposer les traces d'ions chlorure et nitrate. Elle contient alors $7 \cdot 10^{-4}$ mole Cl/mole CeO_2 et $3 \cdot 10^{-5}$ mole NO_3^- /mole CeO_2 . Sa surface spécifique est $118 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2. Choix des conditions opératoires

Nous allons justifier dans ce paragraphe le choix de la température de calcination, de la masse d'échantillon, du débit total et de l'étendue de variation des pressions partielles des différents gaz.

2.1. Anatase

2.1.1. Température de calcination

Hébrard⁽⁴⁸⁾ a montré que la chute de surface spécifique de l'anatase catalysée par la vapeur d'eau était importante dès 848 K. Une première calcination à cette température en présence de chlorure d'hydrogène provoque l'apparition de fumées blanches de tétrachlorure de titane TiCl_4 . Cette réaction est à l'origine de la préparation à basse température de monocristaux d'anatase^(9, 10, 11) : le tétrachlorure de titane, produit à partir d'oxyde de titane à $T_2 = 1173 \text{ K}$ dans un courant de chlorure d'hydrogène, se redécompose dans une zone de température $T_1 < 973 \text{ K}$ en anatase.

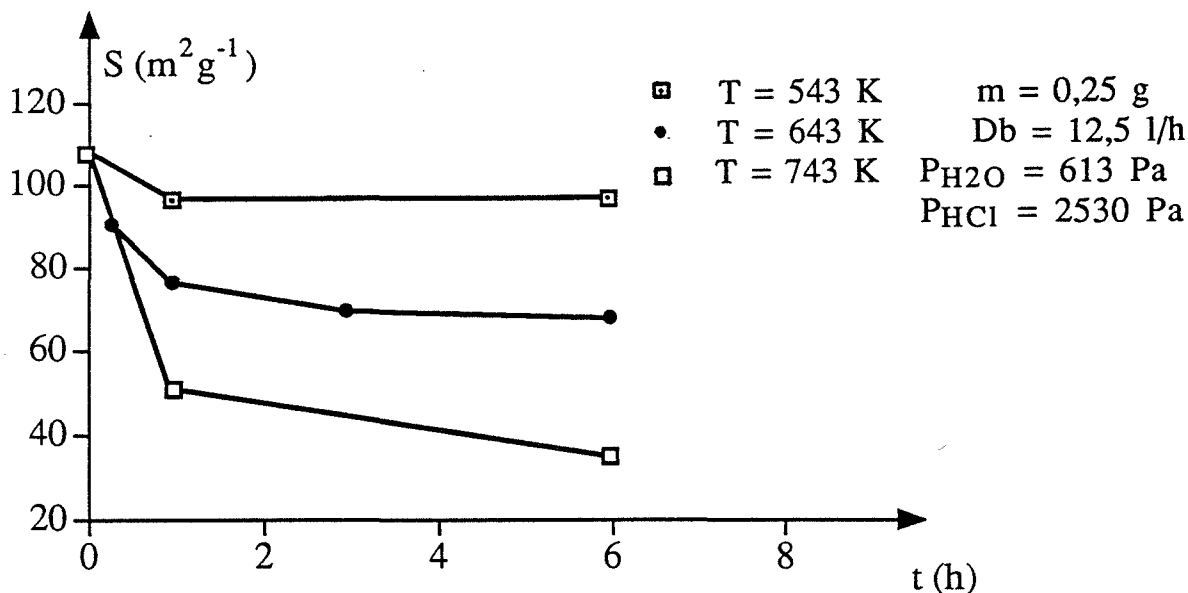


Figure 2.3. :
Influence de la température sur la chute de surface spécifique.

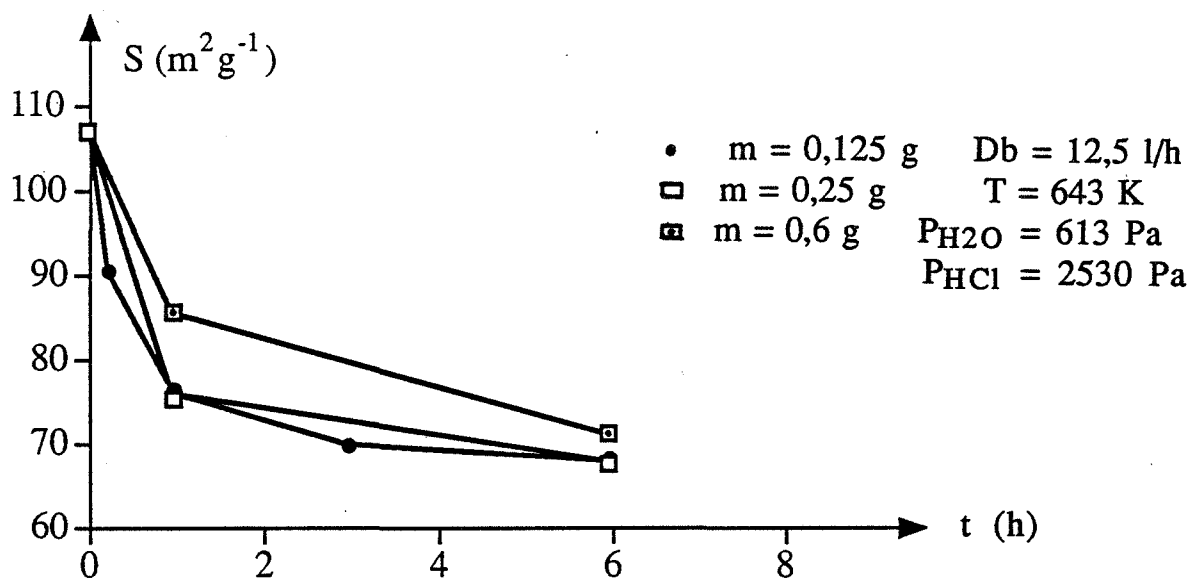


Figure 2.4. :
Influence de la masse d'échantillon sur la chute de surface spécifique.

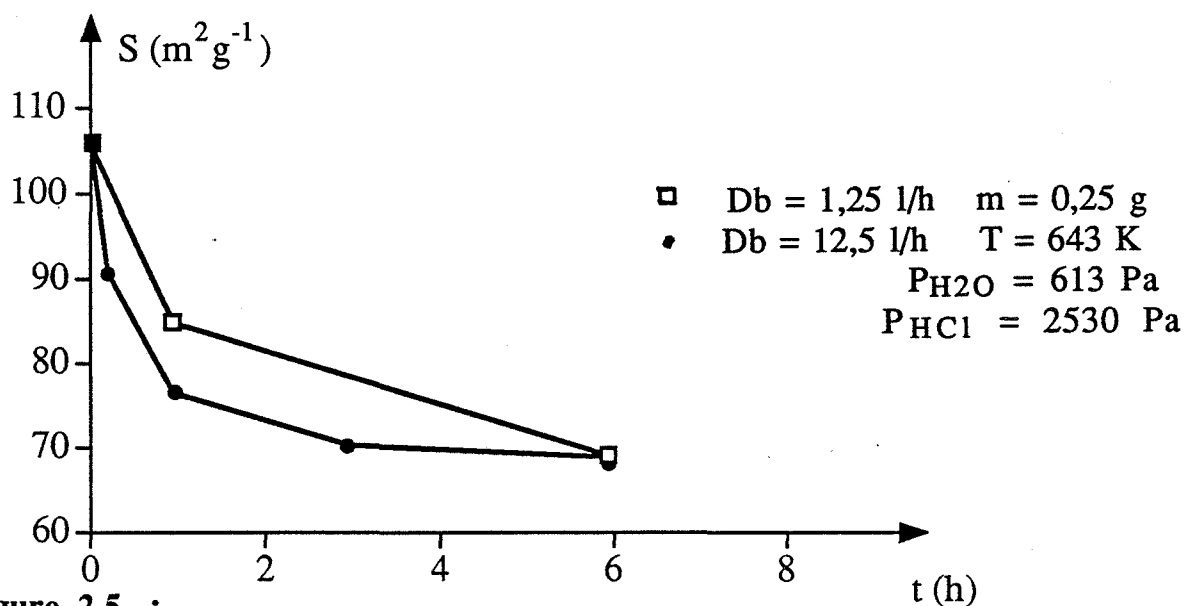
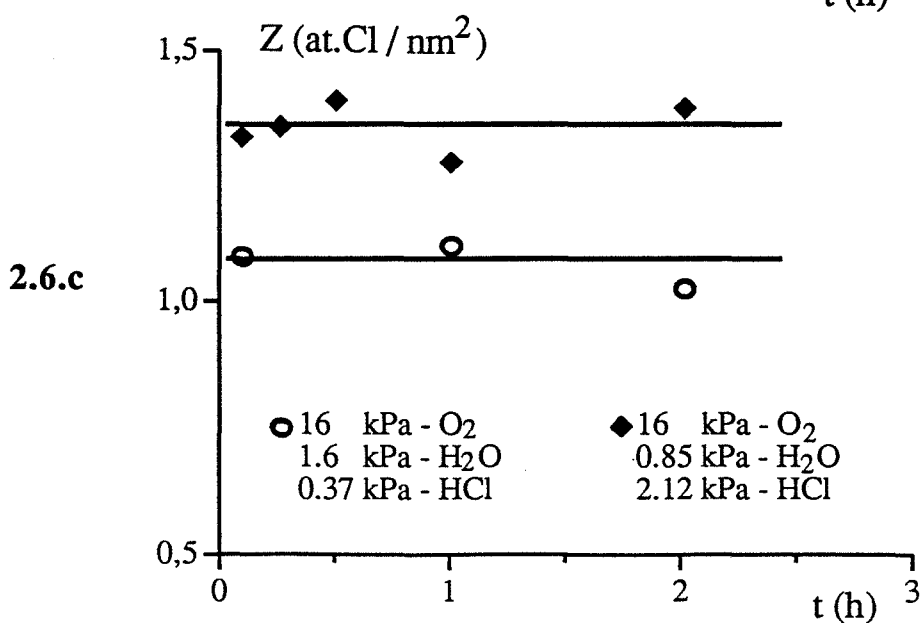
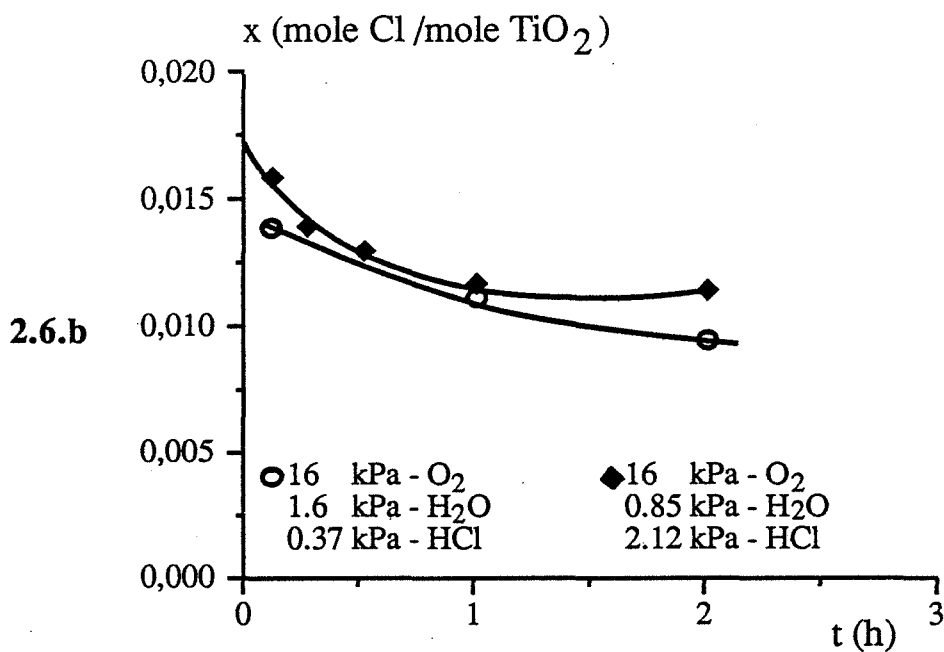
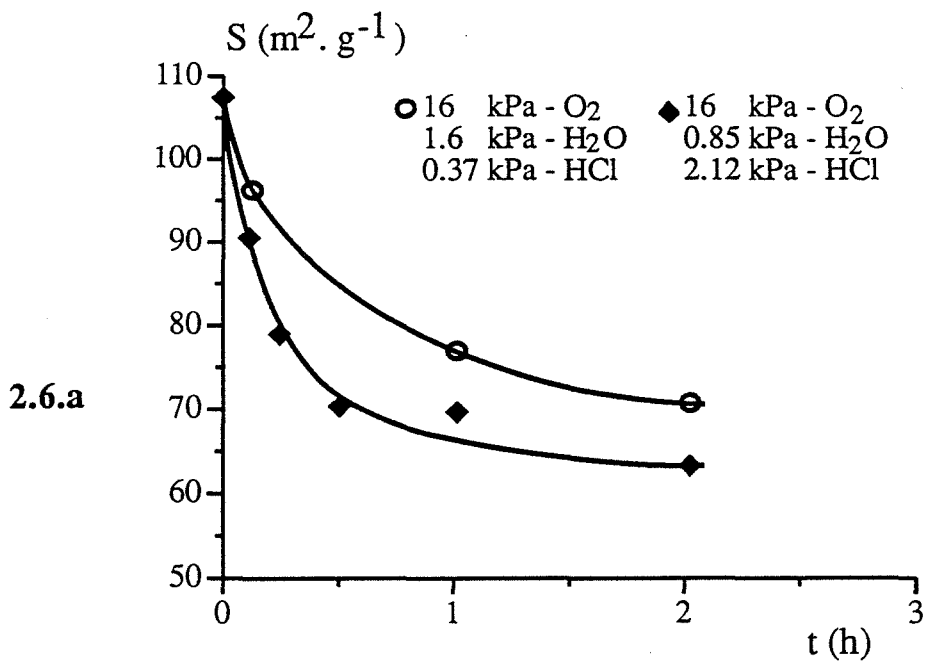


Figure 2.5. :
Influence du débit total sur la chute de surface spécifique.



Figures 2.6.a,b,c : S,X,Z en fonction de t

Pour éviter ce transport de matière, nous avons fixé la température de calcination à une valeur plus basse et avons mesuré la surface spécifique S en fonction du temps t pour les températures T égales à 543 K, 643 K, 743 K (Figure 2.3.).

On observe une chute de surface spécifique importante en présence de chlorure d'hydrogène à une température inférieure à 773 K, où l'effet de la vapeur d'eau est peu important. Une température élevée favorise la chute de surface spécifique. Nous avons choisi une température de travail de 690 K (consigne du régulateur du four à 723 K).

2.1.2. Influence de la masse d'échantillon et du débit total

Nous avons examiné l'influence de la masse m de l'échantillon (Figure 2.4.) et du débit total Db (Figure 2.5.) à température fixée sur la chute de surface spécifique. Les bornes entre lesquelles m et Db varient sont liées à des contraintes de l'appareillage :

- la masse maximale (0,5 g) correspond à un lit de poudre de température uniforme. La masse minimale (0,125 g) est la quantité nécessaire à la caractérisation de la poudre.
- les débits minimal et maximal sont fixés par les rotamètres.

Nous pouvons en conclure d'une part que si la masse d'échantillon est inférieure à 0,25 g, les courbes représentant S en fonction de t sont confondues, et d'autre part que le débit total a peu d'importance sur celles-ci.

Nous avons toujours utilisé la même masse d'échantillon fixée à 0,250 g et le même débit total fixé à 14,8 l.h⁻¹.

2.1.3. Etendue de variation des pressions partielles des différents gaz

L'effet de l'oxygène⁽⁴⁸⁾ étant faible, les pressions partielles appliquées seront comprises entre 0 et 20 kPa. Il en sera de même pour la vapeur d'eau.

La figure 2.6.a. représente la surface spécifique en fonction du temps pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène. Le domaine de variation de celle-ci sera compris entre 0 et 40 kPa.

2.2. Cérine

2.2.1. Température de calcination

M. Prin⁽⁴⁹⁾ a montré que la chute de surface spécifique de la cérine était importante à 943 K en présence d'oxygène et de vapeur d'eau. La figure 2.7. représente celle-ci pour trois températures de calcination : 690 K, 800 K, 900 K (en présence de chlorure d'hydrogène).

On constate que la chute de surface spécifique, plus importante à 800 K et 900 K, y sera plus aisée à étudier.

La température choisie sera 900 K.

2.2.2. Etendue de variation des pressions partielles des différents gaz

La figure 2.7. nous montre qu'au-delà d'une pression partielle en chlorure d'hydrogène égale à 230 Pa, les variations de la chute de surface spécifique en fonction du temps sont sensiblement les mêmes.

Les pressions partielles appliquées seront donc la plupart du temps comprises entre 0 et 230 Pa.

Les valeurs des pressions partielles en oxygène et vapeur d'eau seront discutées plus loin.

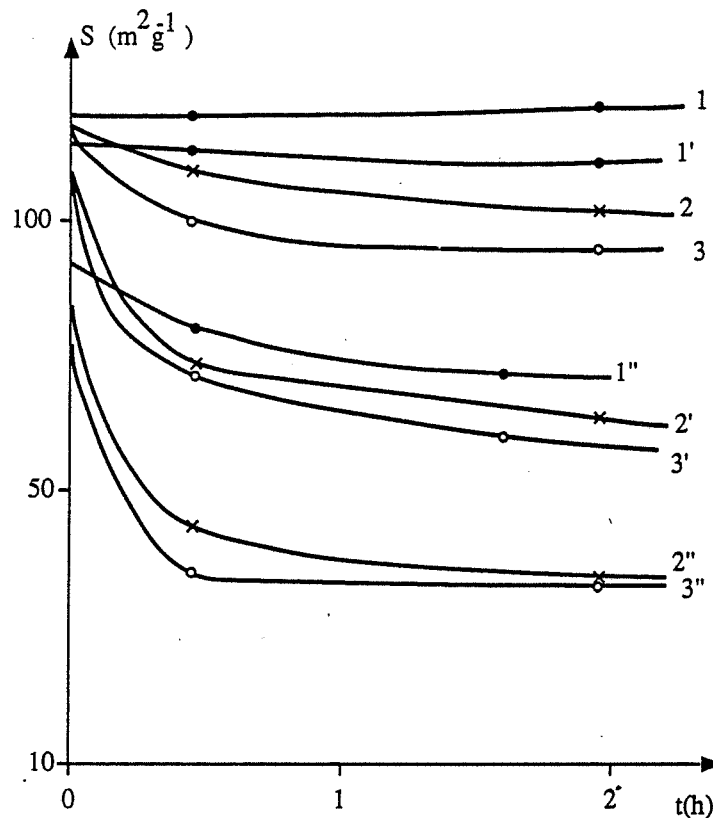


Figure 2.7. :

1 $P_{\text{HCl}} = 0$	1, 2, 3	$T = 690 \text{ K}$
2 $P_{\text{HCl}} = 230 \text{ Pa}$	1', 2', 3'	$T = 800 \text{ K}$
3 $P_{\text{HCl}} = 2100 \text{ Pa}$	1'', 2'', 3''	$T = 900 \text{ K}$

2.2.3. Choix de la masse d'échantillon et du débit total

Ceux-ci seront choisis de façon à obtenir la meilleure précision possible pour les mesures de pressions partielles, de surface spécifique et du contenu en ion chlorure. La masse d'échantillon est prise égale à 0,3 g et le débit total à $14,8 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$.

Nous résumons les conditions expérimentales de calcination des deux oxydes dans le tableau 2.1. :

oxyde	T	m	Db	P _{HCl}	P _{H₂O}	P _{O₂}
TiO ₂	690 K	0,25 g	14,8 l.h ⁻¹	0 → 40 kPa	0 → 20 kPa	0 → 20 kPa
CeO ₂	900 K	0,3 g	14,8 l.h ⁻¹	0 → 0,230 kPa	0 → 20 kPa	0 → 20 kPa

Tableau 2.1. :
Conditions expérimentales de calcination.

3. Résultats qualitatifs

3.1. Réaction en phase gazeuse

La présence de chlorure d'hydrogène et d'oxygène conduit à la formation de chlore suivant la réaction :



Cette réaction à l'origine du procédé Deacon de fabrication du chlore évolue vers un équilibre dont la constante dépend de la température.

C'est une réaction lente dont le catalyseur courant est le chlorure cuivrique CuCl₂ ou le chlorure de potassium KCl.

Les constantes d'équilibre sont 0,68 à 900 K et 81,7 à 690 K.

Le tableau 2.2. contient pour une température et une pression partielle en chlorure d'hydrogène données, la pression partielle en chlore mesurée et calculée en considérant la réaction à l'équilibre.

oxyde	T (K)	P _{HCl} (Pa)	P _{Cl₂} (Pa) calculée	P _{Cl₂} (Pa) mesurée
CeO ₂	900	2100	434	413
CeO ₂	900	230	17,2	15,5
CeO ₂	800	2100	585	358
CeO ₂	690	2100	768	197
TiO ₂	690	2100	768	15
TiO ₂	690	230	59	1
sans oxyde	900	230	17,2	15,5
sans oxyde	690	230	59	1

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa} \quad P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$$

Tableau 2.2. :
P_{Cl₂} mesurée et calculée pour différentes conditions opératoires.

L'examen du tableau 2.2. montre que :

- l'équilibre est atteint à 900 K mais pas à 800 K et 690 K
- à 690 K, la cérine, contrairement à l'anatase, catalyse la formation de chlore
- à 690 K, la faible quantité de chlore formé nous permet de ne pas tenir compte de celui-ci lors de l'étude de la chute de surface spécifique de l'anatase
- en étudiant la chute de surface spécifique de la cérine à 900 K, nous écartons le problème de la cinétique de formation du chlore, l'équilibre étant atteint très rapidement. En fait, les calcinations de la cérine se feront, à cette température, à pression partielle en chlore fixée, qui dépend de celle en chlorure d'hydrogène
- la loi d'action des masses appliquée à cet équilibre montre qu'à P_{H_2O} et P_{O_2} élevées, P_{Cl_2}/P_{HCl} est une fonction croissante de P_{HCl} . On a donc tout intérêt à calciner la cérine à faible pression partielle en chlorure d'hydrogène, de façon à avoir une pression partielle en chlore très faible. Ce sera le cas puisque nous avons vu précédemment que la pression partielle en chlorure d'hydrogène était fixée (pour d'autres raisons) à une valeur inférieure à 230 Pa.

En conclusion, l'étude de la formation du chlore par la réaction (R.2.1.), confirme nos choix en ce qui concerne les températures de calcination des deux oxydes.

3.2. Réactions à l'interface solide-gaz

En cours de calcination de l'anatase en présence de chlorure d'hydrogène, il est apparu, à 7 cm en aval du réacteur, un dépôt blanc en forme d'anneau révélateur d'une condensation. Il n'a pas été possible d'identifier la nature de ce dépôt. Ce phénomène n'existe pas dans le cas de la cérine.

Les oxydes métalliques réagissent avec le chlorure d'hydrogène. Chaleroix⁽¹⁾ en fait une étude exhaustive par une méthode gravimétrique.

Son étude concernait essentiellement la formation de chlorures métalliques à basse température.

Hagenmuller⁽²⁾ indique qu'à 773 K, la réaction suivante se produit :



A cette température, le dihydroxydichlorure de titane est volatil.

Walter-Levy⁽⁵¹⁾ a caractérisé ce dernier par cristallographie.

Il a étendu son étude aux composés de formule générale $TiCl_n(OH)_{4-n}$; $Ti(OH)_3Cl$ existe, mais sous forme d'association. $Ti(OH)_2Cl_2$ est assez stable ; il est néanmoins instable dans l'air et se décompose en dioxyde de titane et chlorure d'hydrogène. $Ti(OH)Cl_3$ existe, mais est très instable.

Une étude théorique⁽⁵²⁾ montre que dans ce dernier composé la liaison entre l'atome de titane et l'hydroxyle est très forte ($E = 453 \text{ kJ.mole}^{-1}$, $d = 1,83 \text{ \AA}$).

Kasaoka⁽⁵³⁾ en réalisant la calcination de l'anatase en présence de chlorure d'hydrogène à une température inférieure à 773 K, n'a pas détecté de chlore et de dichlorure de titane.

Mittasch⁽⁵⁴⁾ montre l'influence de la taille des grains sur l'équilibre d'une réaction chimique en prenant l'exemple de la réaction de formation du nickel tétracarbonyl :



Il montre que la loi de variation de la constante d'équilibre K avec le rayon r des grains de nickel est :

$$\ln \frac{K}{K_0} = \frac{\Omega}{RT} \frac{2\sigma}{r}$$

où Ω est le volume molaire du nickel, σ la tension superficielle du nickel et K_0 la valeur de la constante d'équilibre quand le nickel est massif.

On constate que plus le rayon du grain est petit, plus l'équilibre est déplacé vers la formation du nickel tétracarbonyl.

Il en est de même pour la réaction de formation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, que la très faible taille des cristallites d'anatase favorise.

A température plus élevée, on peut avoir formation d'autres composés du titane, comme l'indique le diagramme de Readey⁽⁷⁾ pour $P_{\text{HCl}} = 10^5 \text{ Pa}$ sans vapeur d'eau.

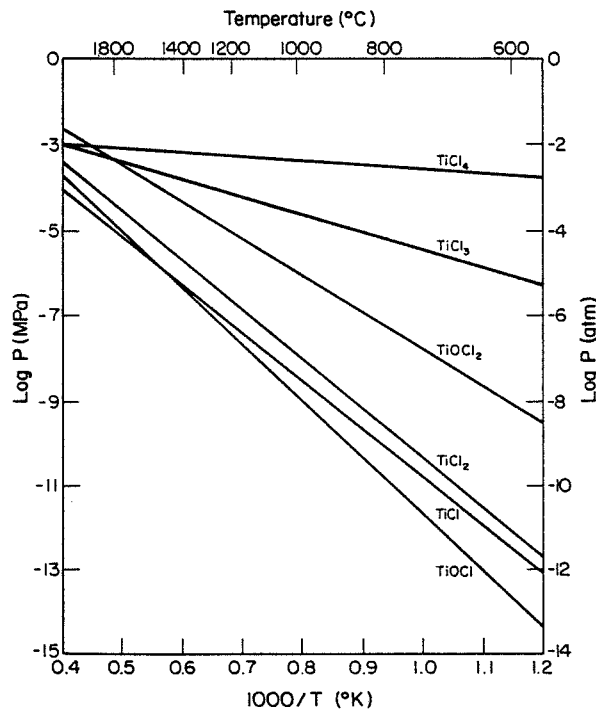


Figure 2.8. :
Pression partielle à l'équilibre de différents composés chlorés du titane en fonction de $1/T$ pour $P_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ MPa}$.

En présence de vapeur d'eau, sous des pressions partielles en chlorure d'hydrogène beaucoup plus faible et à une température de 690 K, la pression partielle en tétrachlorure de titane sera très faible.

A 690 K, la constante de l'équilibre de formation du tétrachlorure de titane est $K_0 = 2,6 \cdot 10^{-8}$ (50).

En tenant compte de l'effet de la taille des cristallites sur la valeur de la constante d'équilibre, celle-ci devient $K = 85,2 \cdot 10^{-8}$ avec $r = 10^{-8}$ m, $\Omega = 2 \cdot 10^{-5}$ m³.mole⁻¹, $\sigma = 5$ J.m⁻².

σ est une valeur élevée pour une tension interfaciale(59, 60) ; sa valeur pour les métaux et les oxydes métalliques est typiquement 1J.m⁻².

Le tableau 2.3. représente les valeurs de la pression partielle en tétrachlorure de titane pour différentes valeurs de P_{H_2O} et P_{HCl} avec K et K_0 .

	$P_{HCl} = 12000$ Pa $P_{H_2O} = 0$ Pa	$P_{HCl} = 12000$ Pa $P_{H_2O} = 715$ Pa	$P_{HCl} = 2100$ Pa $P_{H_2O} = 0$ Pa	$P_{HCl} = 2100$ Pa $P_{H_2O} = 715$ Pa
K_0	17,7 Pa	0,01 Pa	1,7 Pa	10^{-5} Pa
K	56,6 Pa	0,33 Pa	5,4 Pa	$3 \cdot 10^{-4}$ Pa

Tableau 2.3. :
Pression partielle en $TiCl_4$ pour différentes valeurs de P_{H_2O} et P_{HCl} .

En conséquence même dans les conditions les plus favorables à la formation du tétrachlorure de titane, sa pression partielle est très faible.

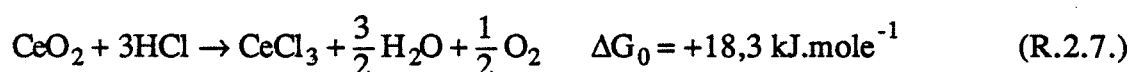
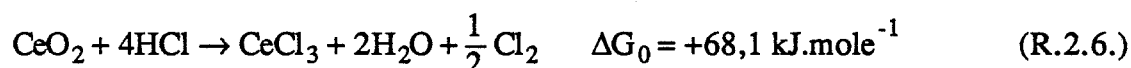
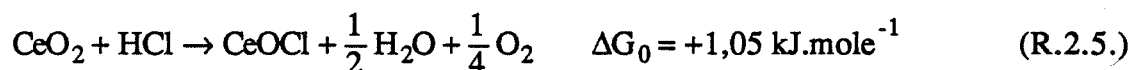
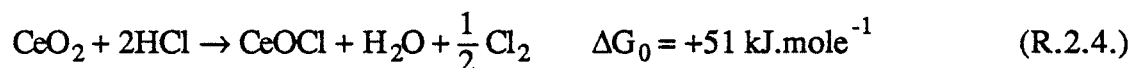
A température plus élevée ($T > 1373$ K), le grossissement des grains de dioxyde de titane en présence de chlorure d'hydrogène se fait par le transport de tétrachlorure de titane dans la phase gazeuse(7). Il en est de même pour le dioxyde de zirconium, où le tétrachlorure de zirconium est l'espèce participant au grossissement des grains(8).

Les clichés de diffraction par les rayons X ne révèlent pas de nouvelle phase qui pourrait correspondre à un dérivé chloré cristallisé du titane. Readey(7, 8) ne détectait pas non plus la présence de dérivés chlorés du titane et du zirconium par la même méthode, bien que prévue théoriquement.

Nous concluons donc en attribuant le dépôt en aval du lit de poudre d'anatase à du dioxyde de titane issu de la décomposition de $Ti(OH)_2Cl_2$.

Les dérivés chlorés issus de la cérine CeO_2 sont peu nombreux ; le trichlorure de cérium $CeCl_3$ soluble dans l'eau sans être hydrolysé et l'oxychlorure de cérium $CeOCl$ insoluble dans l'eau(55).

On peut envisager les réactions suivantes à l'interface cérique-phase gazeuse :



Les valeurs des variations d'enthalpie libre standard calculées à 900 K montrent que la formation de l'oxychlorure et du trichlorure de cérium n'est pas favorisée.

Les conditions expérimentales font que les pressions partielles en chlore, vapeur d'eau, oxygène et chlorure d'hydrogène sont fixées. Les réactions précédentes n'atteignant pas l'équilibre, nous avons calculé leur affinité chimique (Tableau 2.4.). Les valeurs obtenues négatives montrent que ces réactions ne se font pas.

Réactions	$P_{\text{HCl}} = 2100 \text{ Pa}$	$P_{\text{HCl}} = 230 \text{ Pa}$
R.2.4.	-63	-75
R.2.5.	-13,8	-25,9
R.2.6.	-112,5	-149
R.2.7.	-60	-96,2
R.2.8.	-292,7	-292,7
R.2.12.	-97,6	-121,7
R.2.13.	-224,6	-297

$$P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$$

Tableau 2.4. :
Tableau des affinités des réactions en kJ.mole^{-1} .

Si les calcinations sont réalisées en l'absence d'oxygène, la pression partielle calculée de chlore à l'équilibre (R.2.4. ; R.2.6. ; R.2.8.) est très inférieure à 1 Pa quand celles de la vapeur d'eau et de chlorure d'hydrogène sont fixées à 715 Pa et 2100 Pa.

La pression partielle expérimentale de chlore est 40 Pa.

En résumé, nous pensons que la formation de nouvelles phases, trichlorure de cérium ou oxychlorure de cérium, n'a pas lieu. Nous n'excluons pas, par contre, des réactions entre espèces adsorbées, qui conduiraient par exemple à la formation de chlore.

Templeton⁽⁵⁷⁾ a synthétisé l'oxychlorure de cérium à partir de dioxyde de cérium et d'un mélange de vapeur d'eau et de chlorure d'hydrogène à température élevée.

Kasaoka⁽⁵³⁾, à propos d'une étude thermodynamique des dichlorures métalliques, mentionne la formation du dichlorure de cérium suivant la réaction :



Les seuls chlorures divalents de terres rares sont ceux du samarium, de l'ytterbium et de l'euporium. Nous excluons donc la formation de ce composé.

Shimakage⁽⁵⁶⁾ a étudié la réaction entre le chlore et la cérine en présence de carbone ; celui-ci en se combinant avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone favorise la formation d'oxychlorure de cérium :



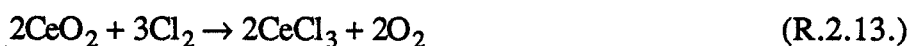
La formation d'oxychlorure de cérium commence dès 210°C.

En fait, ce dernier n'est pas observé sur les clichés de diffraction des rayons X. Seul CeCl_3 est bien identifié. Sa réaction de formation est :



La courbe cinétique de cette réaction est sigmoïdale.

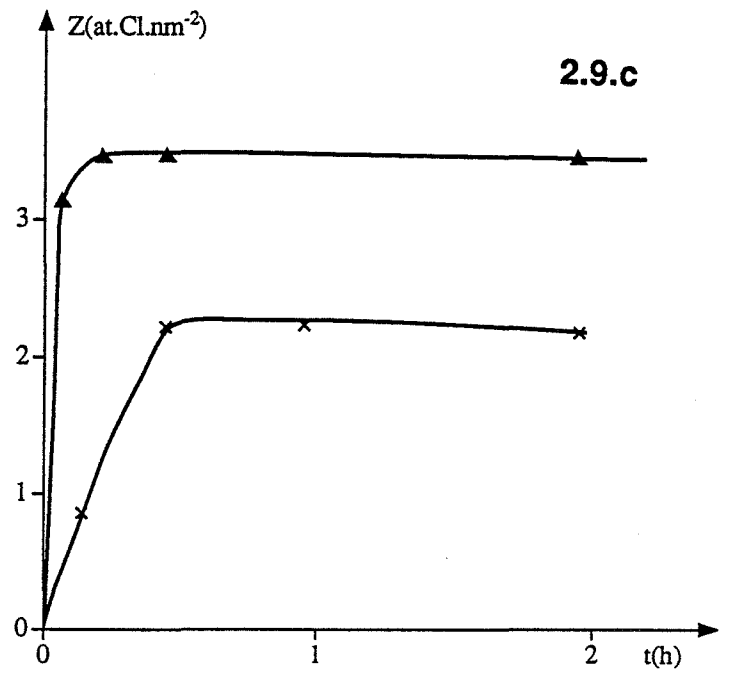
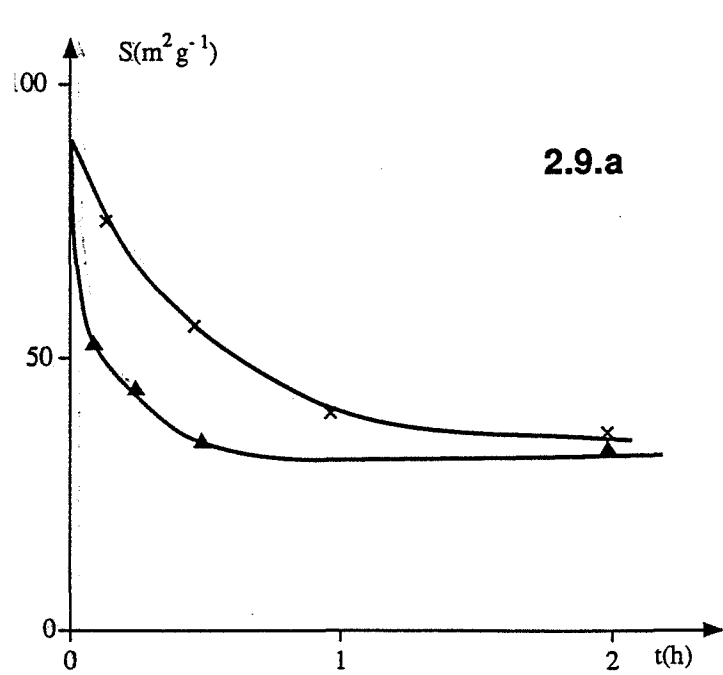
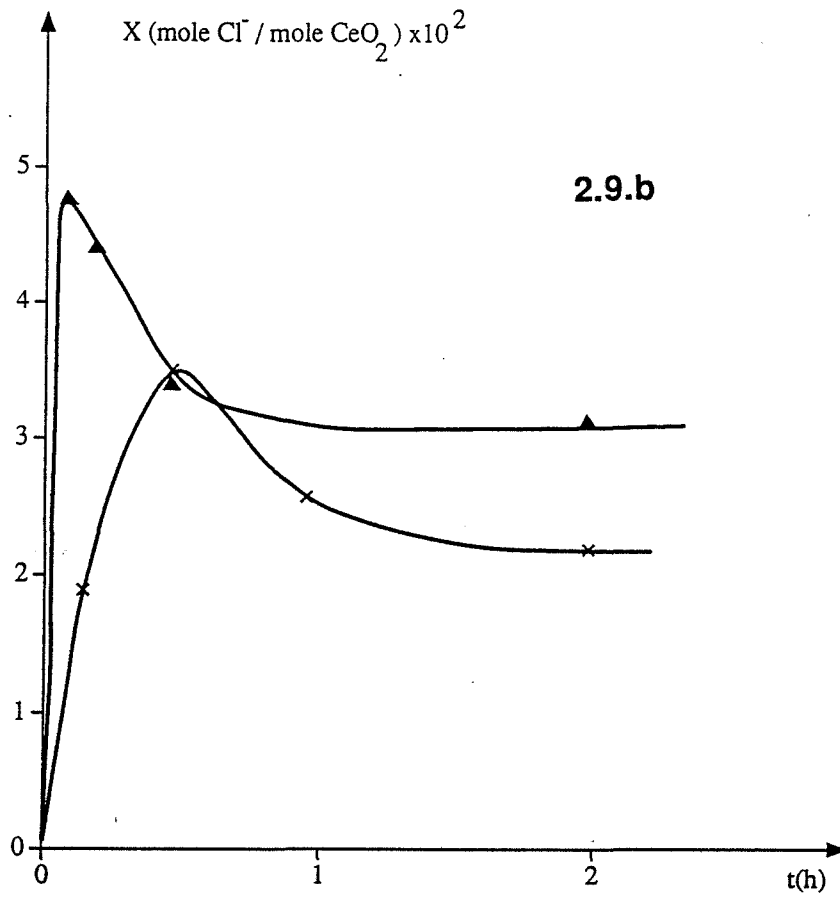
La présence de carbone est déterminante. Les réactions :



qui ont pour enthalpie libre standard + 70,6 kJ.mole⁻¹ et +130 kJ.mole⁻¹, ne sont pas favorisées.

De plus, la pression partielle en oxygène fixant, par l'équilibre du procédé Deacon, celle en chlore, l'équilibre ne peut être atteint (Tableau 2.4.).

Les clichés de diffraction par les rayons X ne révèlent pas de nouvelle phase pouvant correspondre à l'oxychlorure et au trichlorure de cérium.



Figures 2.9.a,b,c : S,X,Z en fonction de t
 $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$ $P_{H_2O} = 715 \text{ Pa}$
 \times : $P_{HCl} = 63 \text{ Pa}$ \blacktriangle : $P_{HCl} = 2100 \text{ Pa}$

3.3. Adsorption

3.3.1. Nature de l'adsorption

S'agissant d'un phénomène de surface, la variable caractérisant le contenu en ion chlorure de la surface sera Z , quantité d'ion chlorure par unité de surface (en at.Cl.nm^{-2}). Z est donc égale à :

$$Z = \frac{X N_a}{S M 10^{18}}$$

X : est le contenu molaire en ion chlorure (en mole Cl/mole d'oxyde métallique) mesuré par la méthode de la mise en solution

S : est la surface spécifique de la poudre (en m^2/g) mesurée par la méthode B.E.T.

M : est la masse molaire de l'oxyde métallique (en g.mole^{-1})

N_a : est le nombre d'Avogadro.

Les figures 2.6.a., 2.6.b., 2.6.c. et 2.9.a., 2.9.b. 2.9.c. représentent S , X , Z en fonction du temps t pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène et pour les deux oxydes métalliques.

La valeur de Z atteint un palier après une période dépendant de l'oxyde et de la pression partielle en chlorure d'hydrogène. La constance de Z correspond soit à un état d'équilibre, soit à un état stationnaire.

Pour lever cette indétermination, nous avons réalisé des calcinations en partant d'états initiaux distincts, c'est-à-dire d'échantillons ayant des contenus en ions chlorures différents, sous les mêmes pressions partielles en chlorure d'hydrogène, vapeur d'eau et oxygène.

3.3.1.1. Cas de l'anatase

La figure 2.10. représente le contenu surfacique en ion chlorure en fonction du temps quand un échantillon calciné 30 mn en présence de chlorure d'hydrogène $P_{\text{HCl}} = 370$ Pa (respectivement 2100 Pa) est ensuite soumis à une pression partielle $P_{\text{HCl}} = 2100$ Pa (respectivement 370 Pa). On constate que la concentration surfacique en ion chlorure rejoint en moins d'une demi-heure la valeur qu'elle prendrait en calcinant un échantillon sans ion chlorure.

Nous en concluons que le palier observé précédemment correspond donc à un état d'équilibre d'adsorption.

3.3.1.2. Cas de la cérine

La figure 2.11. représente le contenu surfacique en ions chlorure en fonction du temps quand un échantillon calciné 10 mn en présence de chlorure d'hydrogène de pression partielle $P_{\text{HCl}} = 230$ Pa (respectivement 0 Pa) est ensuite soumis à une pression partielle $P_{\text{HCl}} = 63$ Pa ou 15 Pa.

Les calcinations avec $P_{\text{HCl}} = 15$ Pa semblent avoir un palier commun, mais celui-ci est atteint au bout de 90 mn quel que soit l'état initial.

Une autre procédure pour obtenir un contenu surfacique en ions chlorure différent de zéro à l'état initial a été testée : une quantité de chlorure d'hydrogène calibré est injectée en 1

minute à l'aide d'une seringue. Cette technique a l'avantage sur la précédente d'introduire dans le réacteur une quantité de chlorure d'hydrogène équivalente dans un temps beaucoup plus court, maintenant ainsi une surface spécifique plus grande ($72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ au lieu de $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Les résultats de cette nouvelle procédure sont consignés sur la figure 2.12. ensemble avec ceux correspondant à un état initial où la cérine ne contient pas d'ion chlorure.

Il est clair que le palier atteint dans les figures 2.11. et 2.12. ne correspond pas à un état d'équilibre.

D'autre part, des calcinations réalisées en l'absence d'oxygène montrent la présence de chlore en sortie du réacteur. Le dégagement de chlore est lié à l'adsorption du chlorure d'hydrogène. Pendant les premières minutes le contenu en ion chlorure croît jusqu'à une valeur limite. La formation de chlore ne devient significative qu'une fois cette limite atteinte. La production de chlore n'est donc pas due à la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'oxygène issu de la réaction :



Le chlore se formant quand le contenu en ion chlorure à la surface de la cérine est constant, nous incite à penser que celui-ci correspond à un état stationnaire.

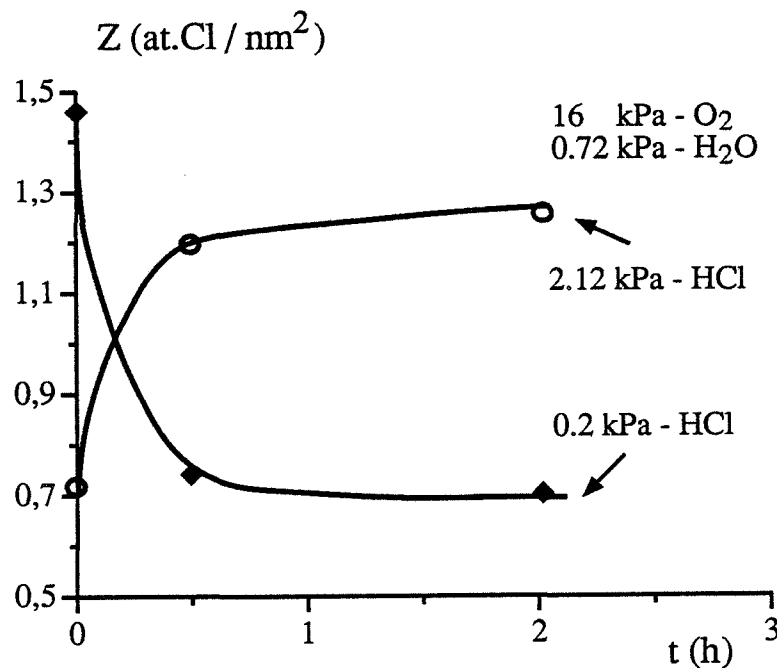


Figure 2.10. :
Z en fonction de t pour deux états initiaux différents.

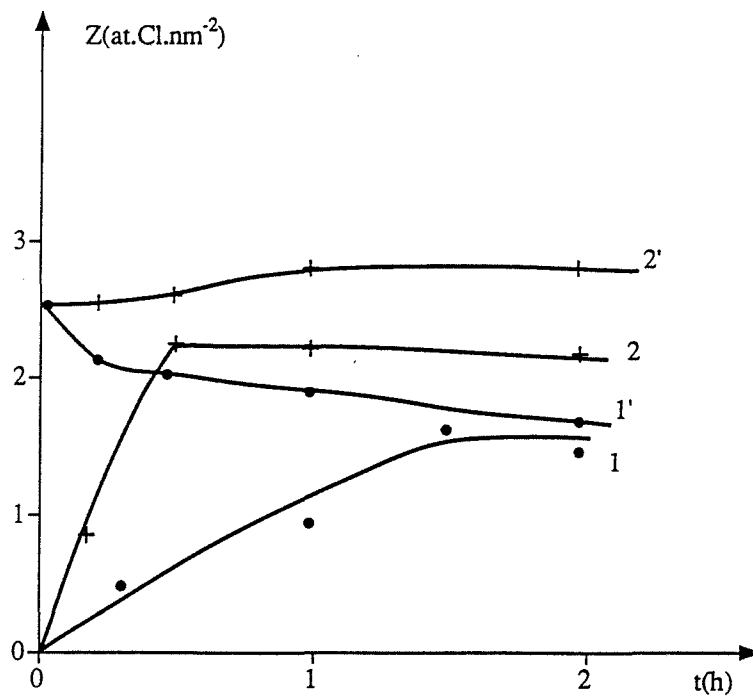


Figure 2.11. : Z en fonction de t pour deux états initiaux différents
 $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$ $P_{H_2O} = 715 \text{ Pa}$
 1,1' : $P_{HCl} = 15 \text{ Pa}$
 2,2' : $P_{HCl} = 63 \text{ Pa}$

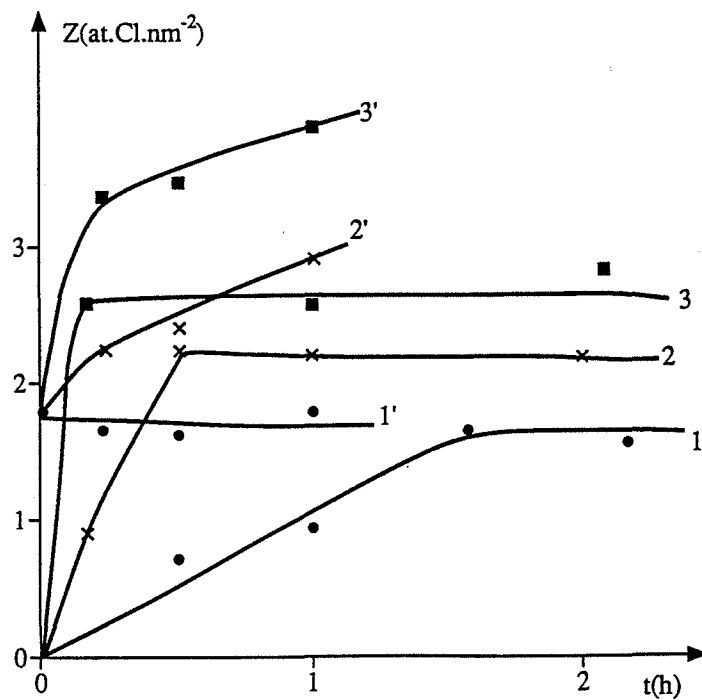


Figure 2.12. : Z en fonction de t pour deux états initiaux différents
 $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$ $P_{H_2O} = 715 \text{ Pa}$
 1,1' : $P_{HCl} = 15 \text{ Pa}$
 2,2' : $P_{HCl} = 63 \text{ Pa}$
 3,3' : $P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$

3.3.2. Etude bibliographique de l'adsorption pour des systèmes (MO, HCl, H₂O)

L'annexe 4 contient un résumé de 42 articles relatifs aux systèmes contenant un oxyde métallique et un gaz qui peut être le chlorure d'hydrogène, la vapeur d'eau ou le chlore.

On constate que les conditions expérimentales et les phénomènes sont de trois types :

- adsorption à température ambiante
- adsorption et réaction entre 673 K et 973 K
- réaction et frittage au-delà de 973 K.

Nous examinerons dans ce paragraphe plus particulièrement l'adsorption. Les systèmes suivants ont été étudiés (Tableau 2.9.).

Système	Références
TiO ₂ , H ₂ O ou ROH	4, 13, 24, 28, 31, 36, 37 (A) ; 38, 39, 40, 26, 32 (R)
TiO ₂ , HCl	13, 25 (A)
TiO ₂ , SO ₂ ou RSH	5, 27 (A)
TiO ₂ , CO	35 (A)
Al ₂ O ₃ , H ₂ O	12, 22, 42
Al ₂ O ₃ , HCl	12, 16, 19, 20, 21, 22, 42
Al ₂ O ₃ , Cl ₂ ou COCl ₂	17, 29
CeO ₂ , HCl	14
SiO ₂ , H ₂ O	23
SiO ₂ , HCl	23

A : anatase
R : rutile

Tableau 2.9. :
Références bibliographiques relatives à quelques systèmes.

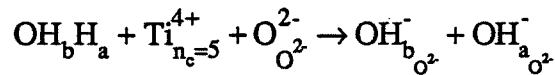
Potman⁽¹⁴⁾ montre que l'adsorption de chlorure d'hydrogène sur la cérine dépend très peu de son mode de préparation. A 473 K, l'équilibre est atteint en moins de 5 minutes. L'isotherme d'adsorption n'est pas de type Langmuir.

Wightman a examiné l'adsorption de vapeur d'eau et de chlorure d'hydrogène sur SiO_2 (23), Al_2O_3 (12), TiO_2 (13) à une température inférieure à 323 K.

Les isothermes d'adsorption des alumines α et γ sont de type Langmuir. La capacité d'adsorption est $2,7 \text{ at.Cl nm}^{-2}$ pour l'alumine γ et $5,42 \text{ at.Cl nm}^{-2}$ pour l'alumine α . Fleming(19) trouve à 300 K une capacité d'adsorption égale à $2,9 \text{ at.Cl nm}^{-2}$. Santacesaria(16) mesure à 503 K une capacité d'adsorption égale à $2,7 \text{ at.Cl nm}^{-2}$. Massoth(20) l'évalue à une température comprise entre 748 K et 1143 K à $1,8 \text{ at.Cl nm}^{-2}$. Dans ce dernier cas, l'adsorption se produit conjointement à une chute de surface spécifique.

La capacité d'adsorption est donc fonction de la température ou/et d'une évolution dimensionnelle de la poudre.

On peut résumer l'adsorption d'eau sur le rutile(26, 38, 39, 40) de la façon suivante : l'adsorption dissociative se fait sur le plan d'indices 110 (prédominant) suivant :



Il lui correspond une capacité d'adsorption de $2,5 \text{ mol.H}_2\text{O nm}^{-2}$ et un pic de désorption (analyse par thermodésorption programmée) à 643 K.

La chimisorption non dissociative, liaison de coordination entre H_2O et Ti^{4+} , se fait sur les plans d'indices 100, 101 et 110 avec une capacité de $2,5 \text{ mol.H}_2\text{O nm}^{-2}$ et un pic de thermodésorption à 523 K.

L'attribution de sites à des plans réticulaires particuliers est différente suivant les auteurs ; ceux-ci justifient cet état de fait par la diversité des produits de départ.

La physisorption de l'eau caractérisée par la liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène de la surface et l'eau, correspond à $3 \text{ mol.H}_2\text{O nm}^{-2}$.

La capacité d'adsorption relative aux espèces fixées fortement est donc comprise entre $4,5$ et $5 \text{ mol.H}_2\text{O nm}^{-2}$ à 300 K(38, 39, 13).

Les caractéristiques de l'adsorption d'eau sur l'anatase sont les suivantes : Munuera(36, 37) a mesuré une capacité d'adsorption de l'eau égale à environ $2 \text{ mol.H}_2\text{O nm}^{-2}$; l'eau est liée aux ions titane de coordinance 4 du plan d'indices 111 par une liaison de coordination. Il en est de même pour l'adsorption de molécules du type RSH (27).

D'après Tanaka(24) les sites de coordinance 4 accueillent les hydroxyles et les molécules d'eau, alors que ceux de coordinance 5 uniquement les hydroxyles.

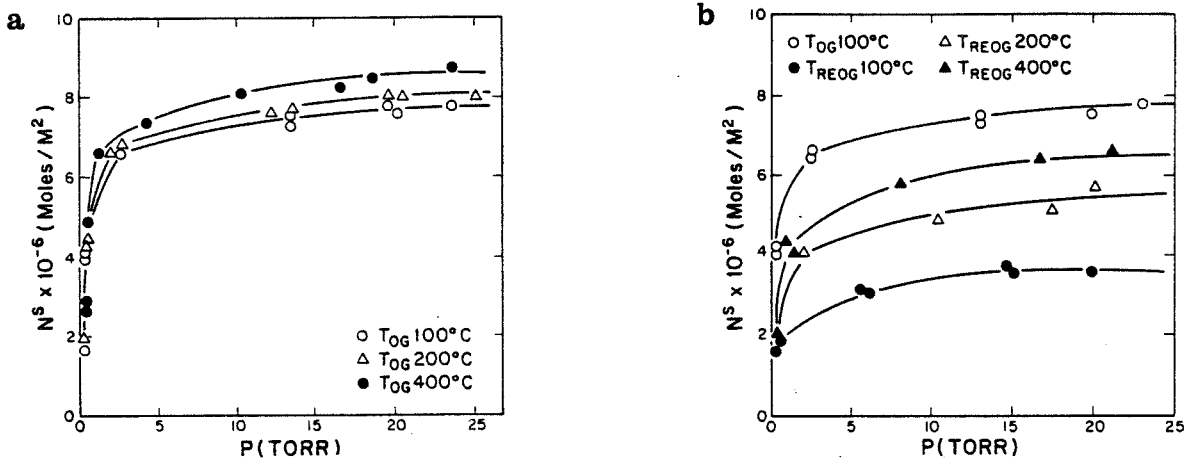
Il y a deux sites pour H_2O (plans d'indices 100 et 010), les hydroxyles se trouvant sur les plans 001, 100, 010.

Pour Busca(28), les plans d'indices 110 et 111 contiennent des sites à double coordination et des sites acides de Lewis forts (coordinance 4), les plans d'indices 011, 001, 010 des sites acides de Lewis faibles (coordinance 5).

Bolis⁽³⁵⁾ suggère que les sites de coordinance 4 sont les arêtes des plans prédominants d'indices 011 et 001.

L'adsorption du chlorure d'hydrogène sur le rutile à 300 K⁽¹³⁾ a les caractéristiques suivantes : la capacité d'adsorption est fortement dépendante de la température du dégazage précédant l'adsorption. Celle-ci est réversible.

Les isothermes d'adsorption du chlorure d'hydrogène sur l'anatase^(13, 25) dépendent peu de la température de dégazage. L'adsorption est partiellement irréversible : la capacité d'adsorption passe ainsi de 4,8 at.Cl nm⁻² à 2,4 at.Cl nm⁻² quand l'échantillon est redégazé à 423 K après adsorption (Figure 2.13.).



(d'après Siriwardane et Wightman⁽¹³⁾)

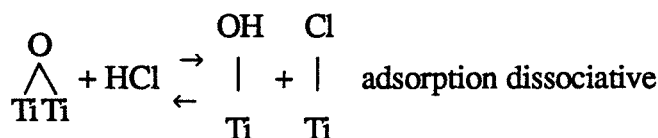
1 Torr = 133,3 Pa ; 10^{-6} mole.m⁻² = 0,602 at.Cl.nm⁻².

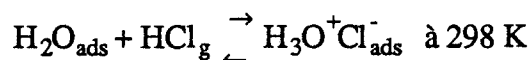
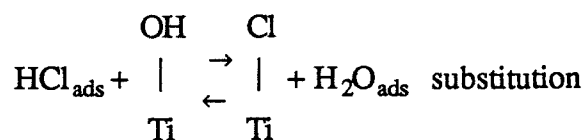
Figure 2.13. :

a) Isothermes d'adsorption à 303 K pour HCl sur l'anatase à différentes températures de dégazage T_{OG} .

b) Isothermes d'adsorption-réadsorption à 303 K pour HCl sur l'anatase dégazée à 373 K et redégazée à différentes températures T_{REG} .

Primet⁽²⁵⁾ puis Wightman⁽¹³⁾ ont montré que trois mécanismes d'adsorption étaient possibles :





Wightmann⁽¹³⁾ a souligné l'absence de corrélation entre le nombre d'hydroxyles à la surface de l'anatase et sa capacité d'adsorption en chlorure d'hydrogène. Potman⁽¹⁴⁾ a fait la même remarque à propos du système CeO₂, HCl.

Les seuls exemples de coadsorption de chlorure d'hydrogène et de vapeur d'eau sont relatifs à l'alumine⁽²²⁾ et au platine⁽³⁰⁾. Wagner⁽³⁰⁾ y souligne l'effet du chlorure d'hydrogène adsorbé sur la stabilité de l'eau adsorbée.

3.3.3. Détermination de la nature des espèces adsorbées

Deux techniques de caractérisation des poudres ont été utilisées pour déterminer la nature des espèces adsorbées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la thermodésorption programmée.

3.3.3.1. Spectroscopie infrarouge

3.3.3.1.1. Anatase

L'anatase^(25, 13) possède les bandes de vibration suivantes caractérisées par leur nombre d'onde $\bar{\nu}$ (Tableau 2.5.).

groupe fonctionnel	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensité	nature de la vibration
OH	3665	pic intense	valence OH liés
OH	3715	pic moyen	valence OH isolés
H ₂ O	1630	pic moyen	cisaillement H ₂ O liées
H ₂ O	1605	pic moyen	cisaillement H ₂ O isolées
H ₂ O	2800-3400	massif	valence) eau fixée sur un valence) groupe hydroxyle
H ₂ O	3630	pic intense	

Tableau 2.5. :
Bandes de vibration de l'anatase.

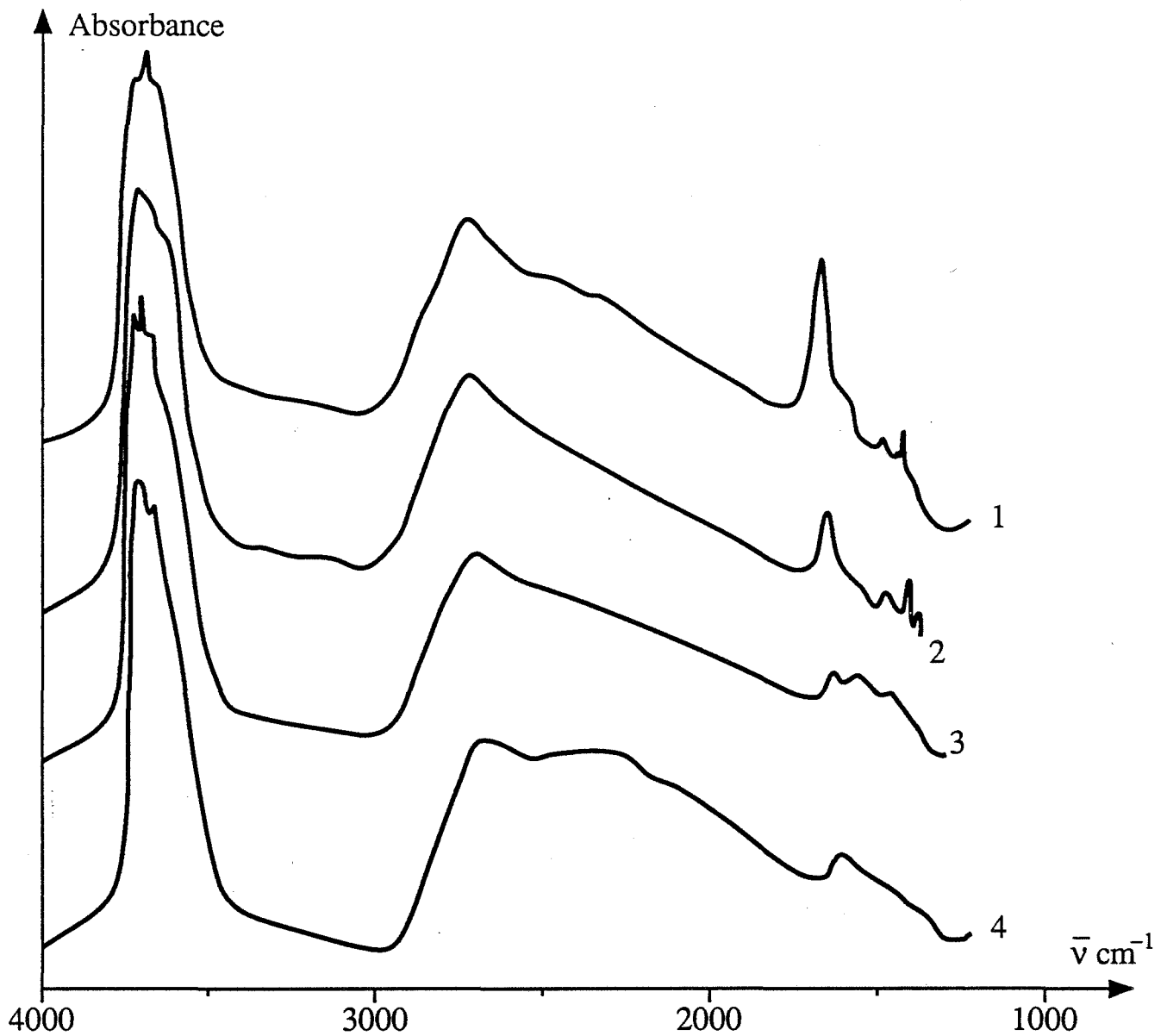


Figure 2.14. : spectre d'absorption infrarouge de l'anatase de référence pour différentes températures de dégazage T_{OG}

1 : $T_{OG} = 310 \text{ K}$ 2 : $T_{OG} = 430 \text{ K}$
 3 : $T_{OG} = 570 \text{ K}$ 4 : $T_{OG} = 670 \text{ K}$

Un échantillon^(25, 13), ayant subi un dégazage à 473 K, l'adsorption de chlorure d'hydrogène puis de nouveau un dégazage à 473 K, présente les bandes d'adsorption suivantes (Tableau 2.6.).

groupe fonctionnel	$\bar{\nu}$	intensité	nature de la vibration
OH	3550	pic intense	valence
H ₂ O	3000-3440	massif	valence
H ₂ O	1600	pic moyen	cisaillement H ₂ O isolée

Tableau 2.6. :
Bandes de vibration de l'anatase mise en présence de chlorure d'hydrogène.

La figure 2.14. représente les spectres d'absorption d'anatase pure dégazée à différentes températures de dégazage.

On constate un léger affinement du massif correspondant aux vibrations de valence des hydroxyles entre 3500 et 3800 cm^{-1} , une diminution importante du pic correspondant à la vibration de cisaillement de l'eau non liée et à la disparition du massif de faible intensité dû à la vibration de valence de l'eau liée aux hydroxyles de surface.

Le massif situé entre 3500 et 3800 cm^{-1} montre que l'échantillon d'anatase contient essentiellement des groupements hydroxyles liés situés sur une surface hétérogène. Le petit massif entre 3000 et 3500 cm^{-1} associé à un pic intense à 1615 cm^{-1} signifie que l'eau adsorbée à la surface de l'anatase est liée à un ion titane Ti^{4+} et non à un groupement hydroxyle. On remarque qu'il reste de l'eau adsorbée quand la température de dégazage est égale à 673 K. Ce phénomène avait déjà été signalé par Carrizosa et Munuera⁽³⁶⁾.

La figure 2.15. représente les spectres d'absorption d'anatase pure et d'anatase calcinée en présence de chlorure d'hydrogène puis dégazées à 673 K. Cette dernière contient beaucoup moins d'ion chlorure qu'avant dégazage. Cependant les spectres d'absorption sont peu sensibles à la température de dégazage.

La présence des ions chlorures modifie peu le massif situé entre 3600 et 3750 cm^{-1} caractéristique de l'anatase pure. Une bande d'absorption apparait autour de 3550 cm^{-1} comme l'avait déjà constaté Primet⁽²⁵⁾.

On en conclut que le chlorure d'hydrogène ne modifie pas beaucoup l'état d'hydroxylation de l'anatase pure à 690 K. A cette température, l'adsorption du chlorure d'hydrogène se fait sur d'autres sites.

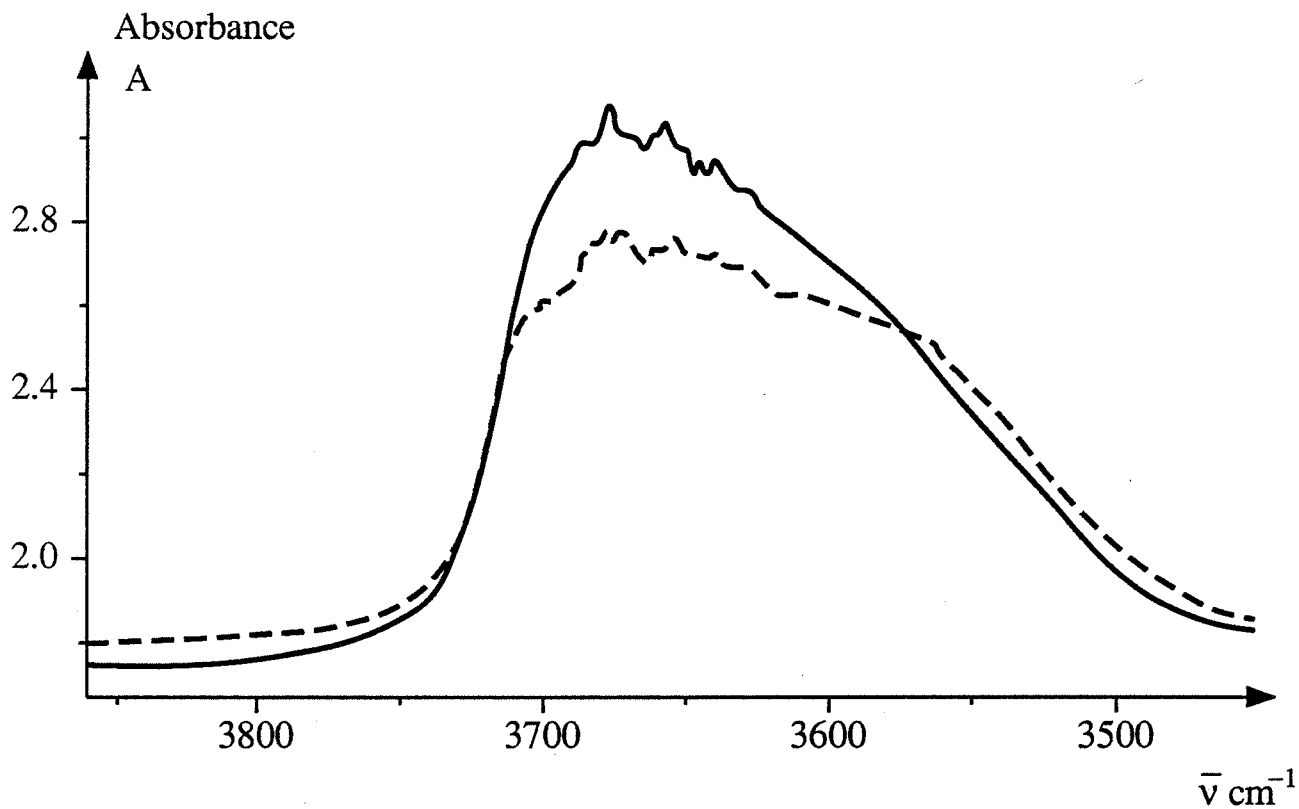


Figure 2.15. :
Spectre d'absorption infrarouge de l'anatase :
 — : référence
 --- : calciné $P_{\text{HCl}} = 370 \text{ Pa}$ $P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ Pa}$.

3.3.3.1.2. Cérine

La cérine, ne présentant pas de microporosité⁽⁶¹⁾, possède les bandes de vibration suivantes, caractérisées par leur nombre d'onde $\bar{\nu}$ (tableau 2.5. bis).

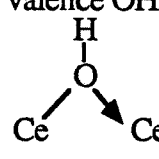
groupe fonctionnel	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensité	nature de la vibration
OH	3650	pic intense	valence OH 
OH	3634	pic intense	
CO ₃ ²⁻	1330	pic intense	
CO ₃ ²⁻	1068	pic intense	

Tableau 2.5. bis :
Bandes de vibration de la cérine non microporeuse.

La bibliographie ne comporte pas de spectre infrarouge de dioxyde de cérium calciné en présence de chlorure d'hydrogène. Perrichon, Lavalley et coll.⁽⁶²⁾ ont étudié l'adsorption de l'hydrogène sur la cérine à une température supérieure à 473 K. Le produit obtenu possède les bandes de vibration suivantes (Tableau 2.6. bis).

groupe fonctionnel	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensité	nature de la vibration
OH	3680	pic moyen	valence
OH	3642	pic moyen	valence
OH	3450	massif	valence OH liés
CO	2127	pic moyen	valence
CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻	1490 1375	pic moyen	

Tableau 2.6. bis :
Bandes de vibration de la cérine hydrogénée.

Les figures 2.16 et 2.17 représentent les spectres d'absorption de la cérine pure et calcinée en présence de chlorure d'hydrogène. Les échantillons ont été dégazés préalablement 30 minutes à 773 K. La comparaison des figures 2.16, 2.17 et des tableaux 2.5. bis et 2.6. bis nous conduit aux conclusions suivantes, quant à nos échantillons :

- la cérine utilisée dans ce travail ne présente pas de microporosité. Les deux bandes correspondant aux groupements hydroxyles sont légèrement décalées vers les grands nombres d'onde
- les cérines pure et calcinée en présence de chlorure d'hydrogène contiennent des ions carbonates en surface

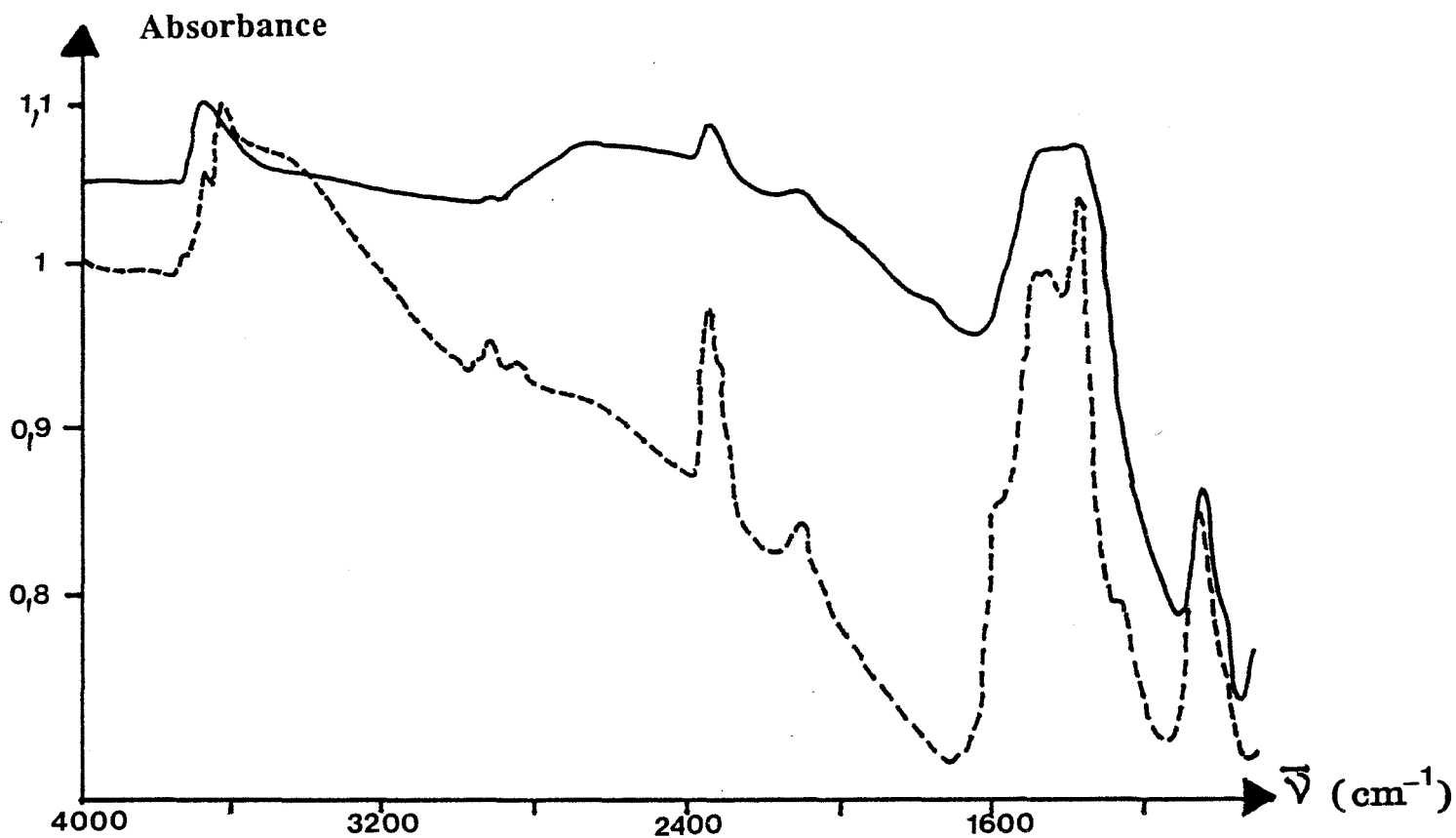


Figure 2.16. : spectre d'absorption infrarouge de la cérine

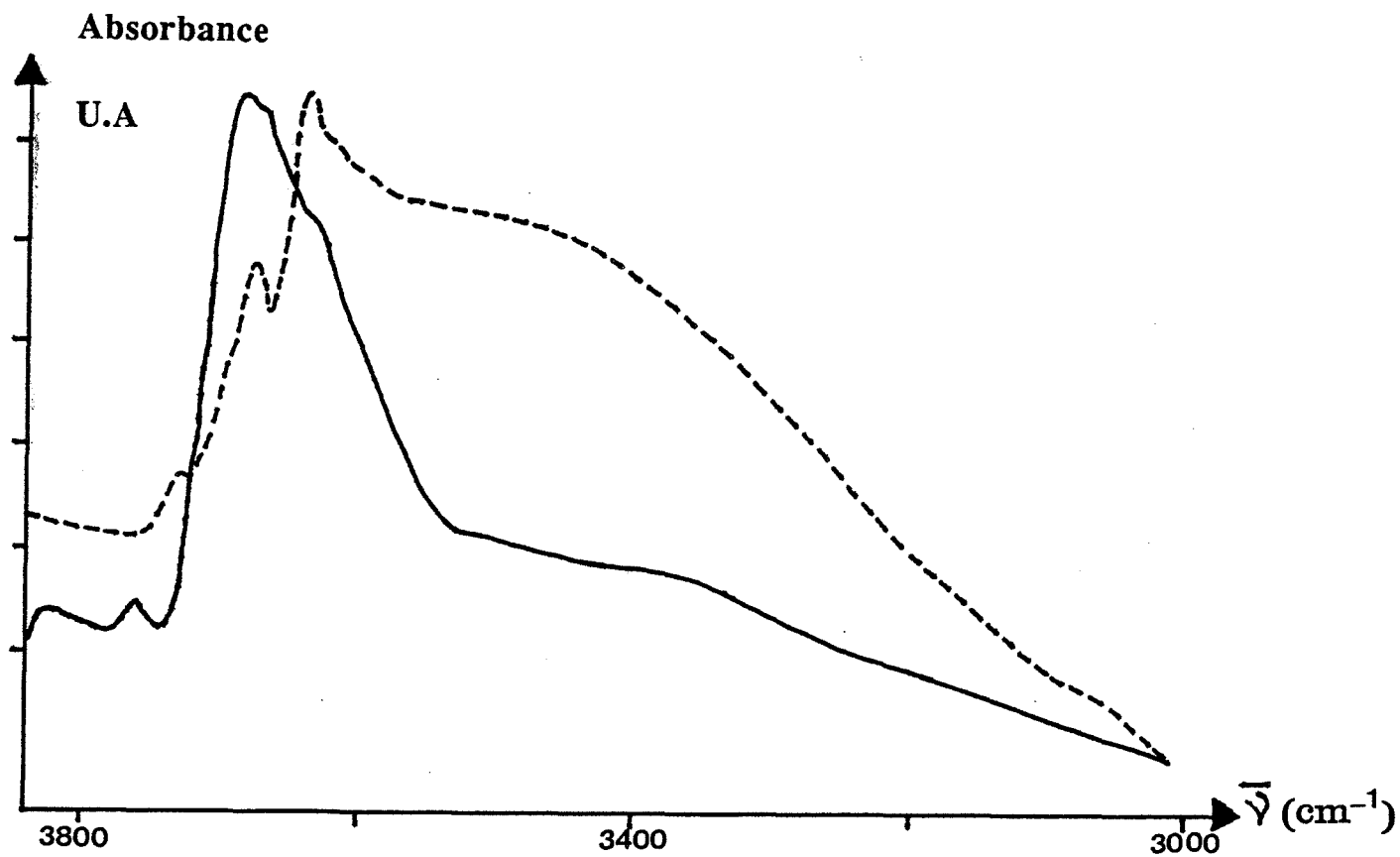


Figure 2.17. : spectre d'absorption infrarouge de la cérine

— : référence

---- : calciné $P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$ $P_{H_2O} = 715 \text{ Pa}$

- les spectres de la cérine calcinée en présence de chlorure d'hydrogène ou d'hydrogène⁽⁶¹⁾ sont très voisins. Perrichon⁽⁶¹⁾ attribue le massif à 3450 cm⁻¹ à la dissociation de l'hydrogène à la surface de l'oxyde conduisant à la formation d'ions hydroxyles liés (par des liaisons hydrogène). De même, nous associons le massif à 3450 cm⁻¹ à des groupements hydroxyles issus de l'adsorption dissociative du chlorure d'hydrogène proches les uns des autres⁽¹³⁾. Le pic de grande intensité à 3640 cm⁻¹ pourrait être attribué à des groupements hydroxyles isolés issus de la dissociation du chlorure d'hydrogène.

Une façon simple d'expliquer ces résultats expérimentaux serait d'envisager l'existence de deux types de site à la surface de la cérine, l'un associé au pic à 3640 cm⁻¹, l'autre au massif centré en 3450 cm⁻¹.

3.3.3.2. Thermodésorption programmée

Le tracé systématique des courbes paramétrées $I = f(T, m/e)$, où I est l'intensité du pic du fragment ionisé, T la température de désorption et m/e le rapport de masse de l'ion à la charge (variant de 1 à 200 en unité de masse atomique), montre que seuls se désorbent le chlorure d'hydrogène, l'eau, l'oxygène et le chlore.

3.3.3.2.1. Anatase

Les spectres relatifs à l'oxygène ne présentent pas de différence que l'échantillon soit de l'anatase pure ou calcinée en présence de chlorure d'hydrogène.

Le spectre relatif au chlore présente les mêmes pics que celui du chlorure d'hydrogène (présenté ci-dessous), mais avec une intensité 10^{-3} plus faible. Le départ de chlore est donc négligeable.

Les figures 2.18. et 2.19. représentent les spectres relatifs au départ d'eau. Ceux-ci comportent trois pics aux températures de désorption 523 K, 573-593 K, 673 K.

Le premier pic est de loin le plus important. Ramenée à l'unité de surface, la hauteur de ce pic est sensiblement la même quel que soit l'échantillon.

Les échantillons calcinés en présence de chlorure d'hydrogène présentent un petit pic à 673 K ; une forte pression partielle en vapeur d'eau est liée à l'apparition d'un épaulement à 573 K.

La figure 2.20. représente le spectre relatif au chlorure d'hydrogène pour différentes P_{HCl} , en maintenant P_{H_2O} constante.

Ceux-ci comportent un pic fin à 523 K, un massif entre 573 K et 723 K, un épaulement à 823 K.

Quand P_{HCl} et donc Z croissent, l'ensemble des pics fait de même de façon homothétique.

Quand on fait varier P_{H_2O} en maintenant constante P_{HCl} , l'ensemble des pics est peu modifié (Figures 2.21. et 2.22.). Néanmoins quand P_{H_2O} croît, l'épaulement à 823 K est plus important, les pics entre 523 K et 593 K perdent en intensité relative.

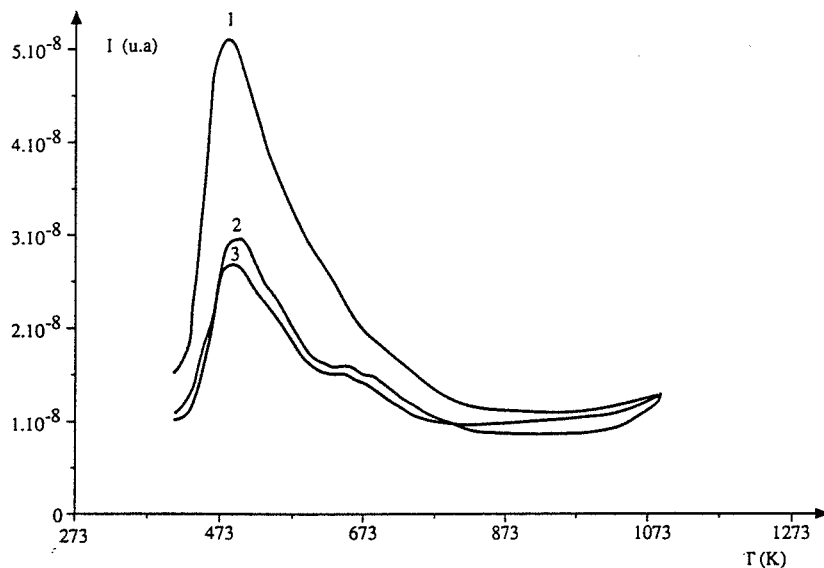


Figure 2.18.: spectre de thermodésorption relatif à H₂O

- | | | | |
|------------|----------------------------------|--|------------------|
| 1 : | P_{HCl} = 0 Pa | P_{H₂O} = 0 Pa | S = 107,8 |
| 2 : | P_{HCl} = 370 Pa | P_{H₂O} = 930 Pa | S = 69,2 |
| 3 : | P_{HCl} = 2094 Pa | P_{H₂O} = 0 Pa | S = 59 |

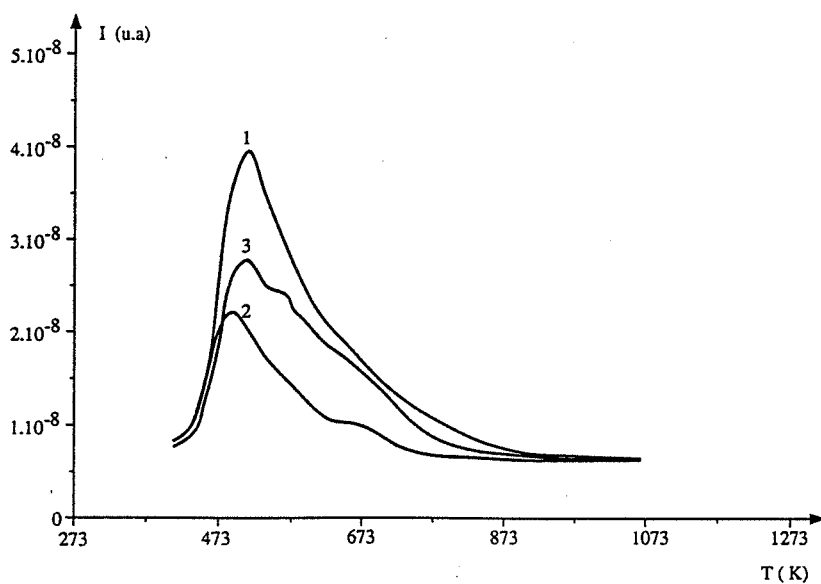


Figure 2.19.: spectre de thermodésorption relatif à H₂O

- | | | | |
|------------|----------------------------------|---|------------------|
| 1 : | P_{HCl} = 0 Pa | P_{H₂O} = 0 Pa | S = 107,8 |
| 2 : | P_{HCl} = 2100 Pa | P_{H₂O} = 0 Pa | S = 59 |
| 3 : | P_{HCl} = 2100 Pa | P_{H₂O} = 8300 Pa | S = 62 |

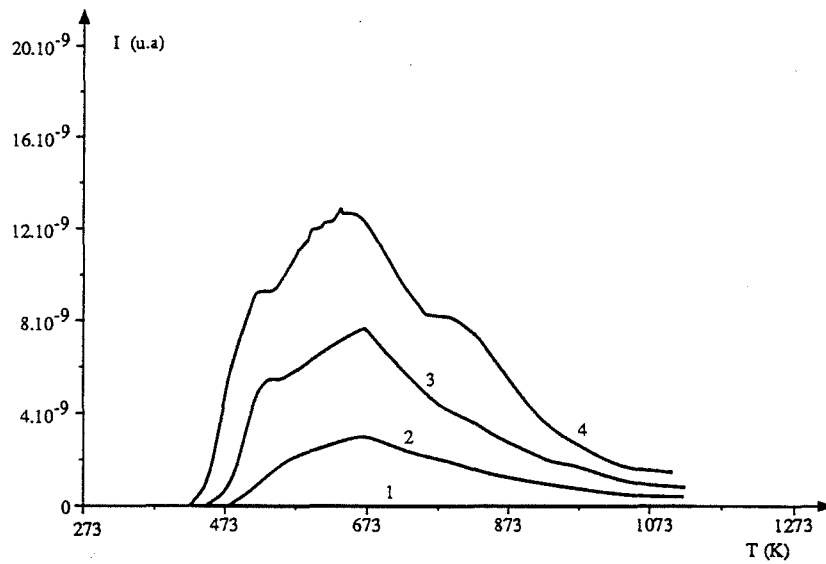


Figure 2.20.: spectre de thermodésorption relatif à HCl

1 :	P_{HCl} = 0 Pa	P_{H₂O} = 0 Pa	S = 107,8
2 :	P_{HCl} = 616 Pa	P_{H₂O} = 640 Pa	S = 72,8
3 :	P_{HCl} = 2120 Pa	P_{H₂O} = 640 Pa	S = 63,3
4 :	P_{HCl} = 11300 Pa	P_{H₂O} = 640 Pa	S = 56,3

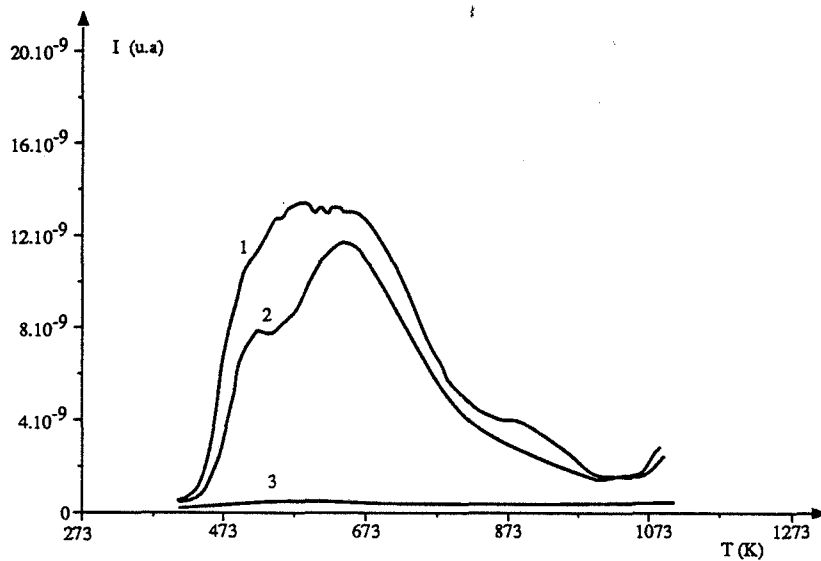


Figure 2.21.: spectre de thermodésorption relatif à HCl

1 :	P_{HCl} = 2100 Pa	P_{H₂O} = 860 Pa	S = 76,5
2 :	P_{HCl} = 2100 Pa	P_{H₂O} = 8300 Pa	S = 62
3 :	P_{HCl} = 0 Pa	P_{H₂O} = 0 Pa	S = 107,8

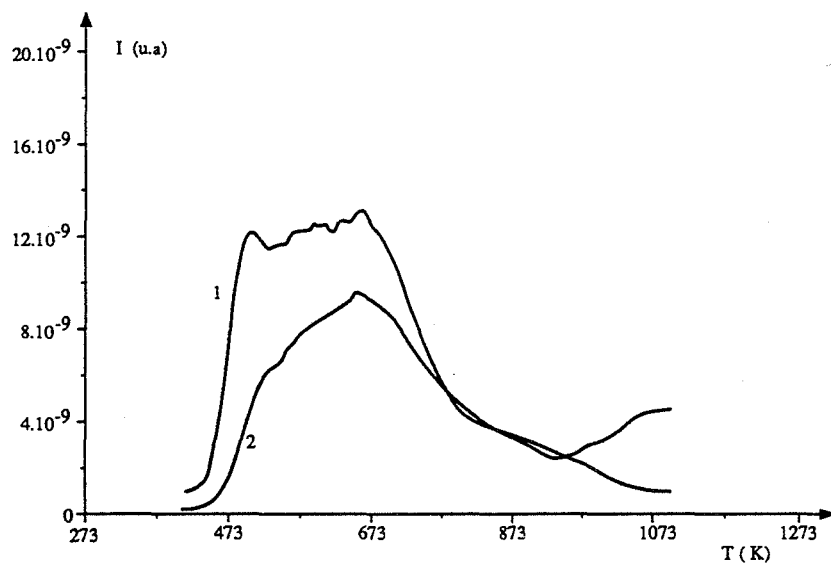


Figure 2.22.: spectre de thermodésorption relatif à HCl
1 : $P_{\text{HCl}} = 12600 \text{ Pa}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ Pa}$ $S = 63,1$
2 : $P_{\text{HCl}} = 370 \text{ Pa}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 930 \text{ Pa}$ $S = 69,2$

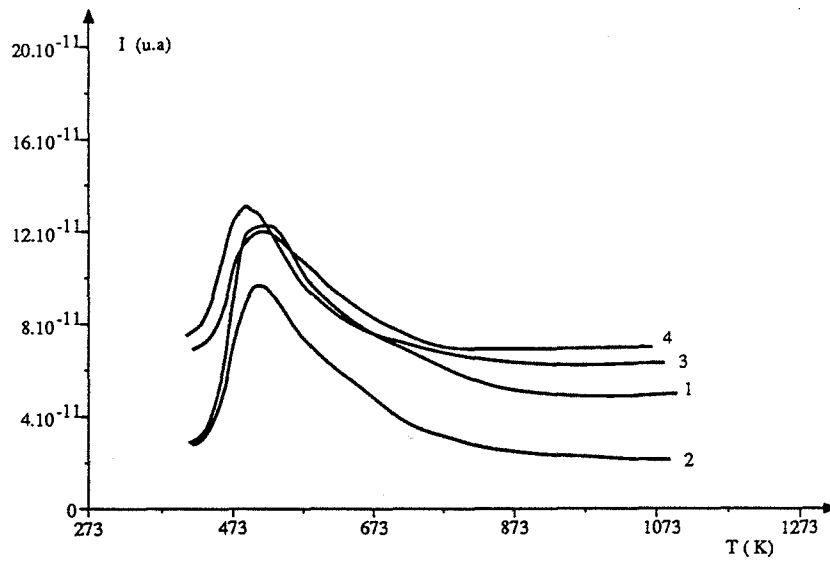


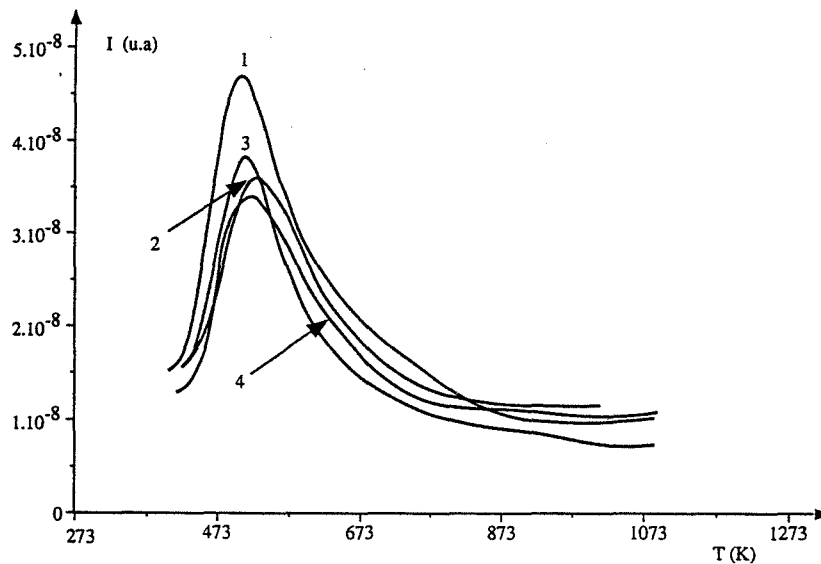
Figure 2.23.: spectre de thermodésorption relatif à D₂O

1 : Référence

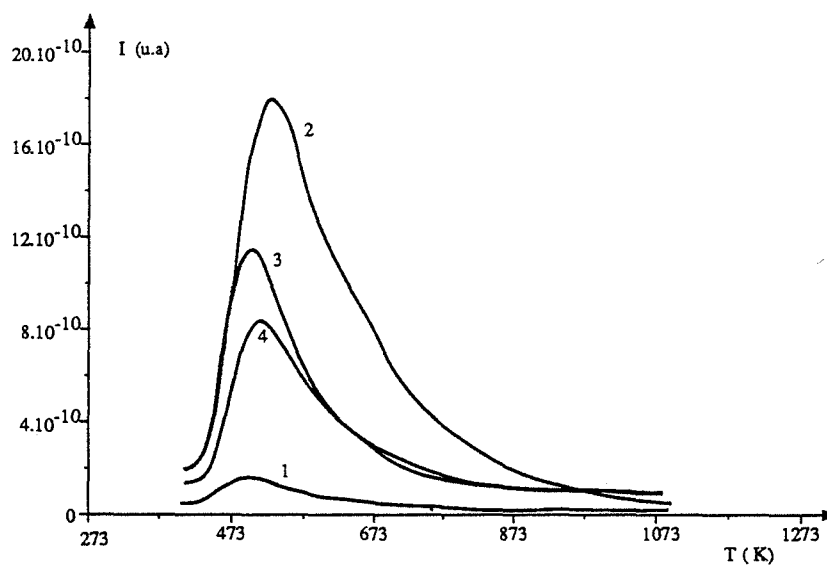
2 : P_{HCl} = 0 Pa P_{D2O} = 9000 Pa

3 : P_{HCl} = 370 Pa P_{D2O} = 900 Pa

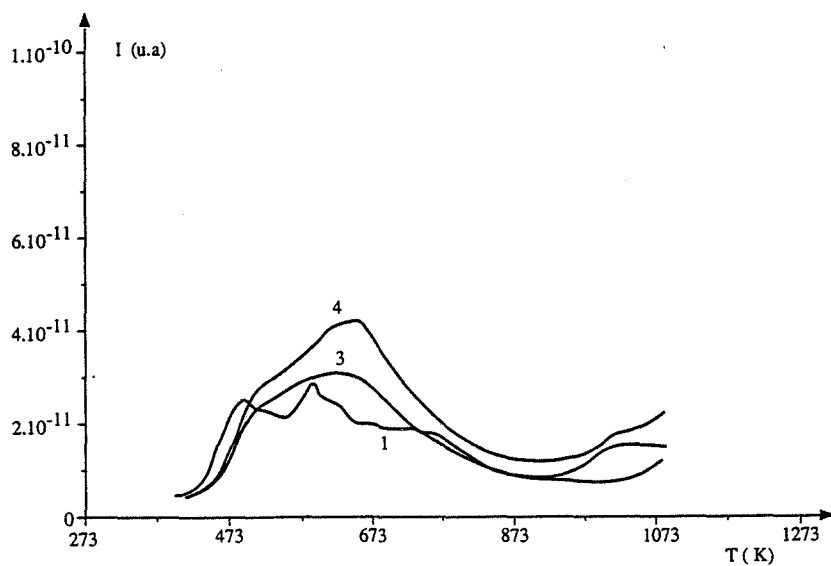
4 : P_{HCl} = 370 Pa P_{D2O} = 9000 Pa



**Figure 2.24.: spectre de thermodésorption relatif à H₂O
même légende**



**Figure 2.25.: spectre de thermodésorption relatif à HDO
même légende**



**Figure 2.26.: spectre de thermodésorption relatif à D³⁷Cl
même légende**

cette figure est à comparer avec la figure 2.22 (courbe 2) relative à H³⁵Cl
($I_{H^{37}Cl} = 0,33 I_{H^{35}Cl}$)

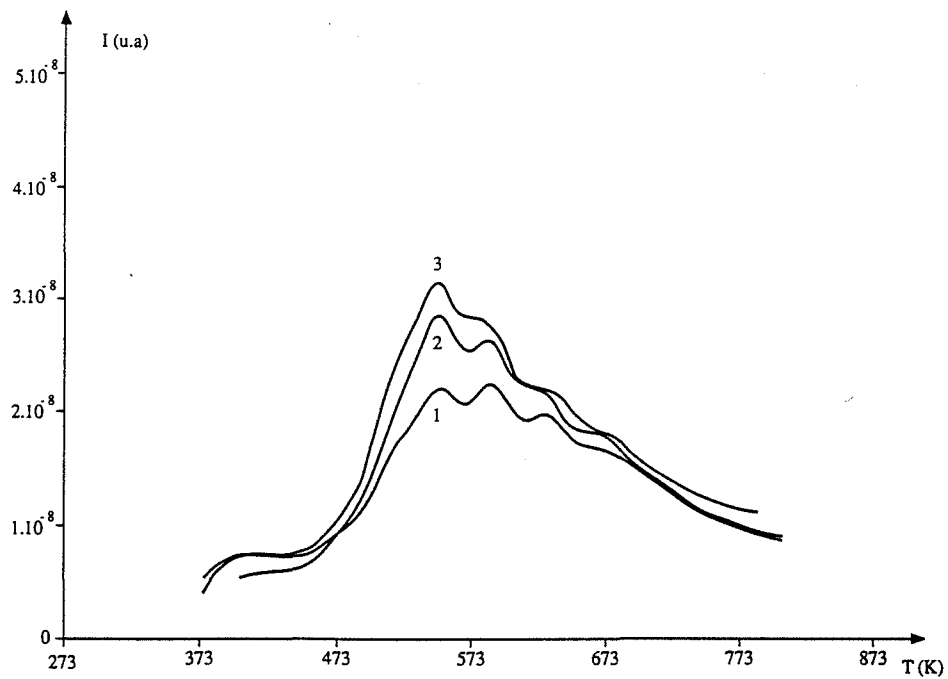


Figure 2.27.: spectre de thermodésorption relatif à H_2O
 $P_{HCl} = 0 \text{ Pa}$ $P_{D_2O} = 8320 \text{ Pa}$
 1 : 0,25 h 2 : 60 h 3 : 240 h

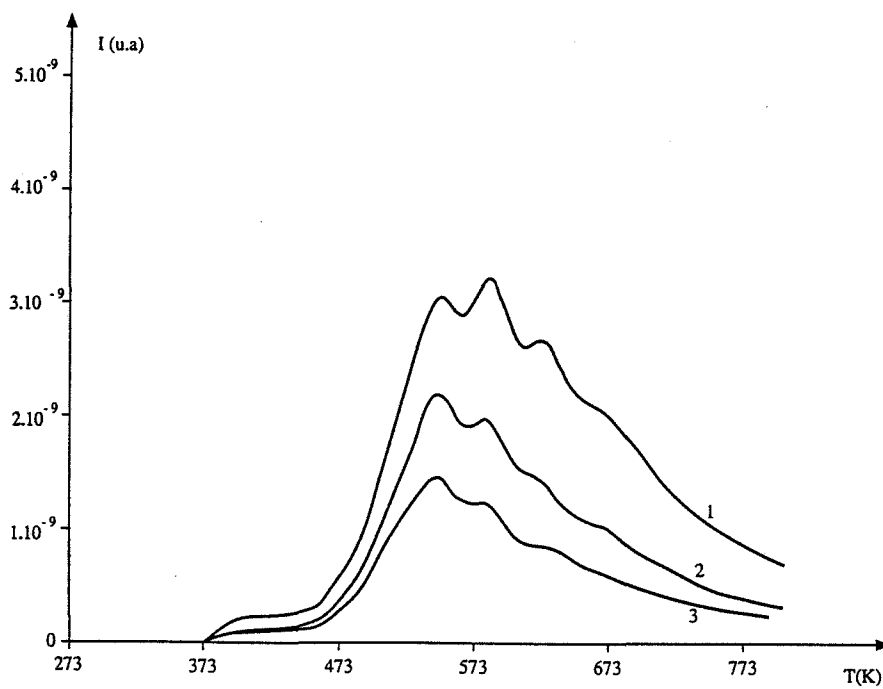


Figure 2.28.: spectre de thermodésorption relatif à HDO
 même légende

De façon à obtenir des renseignements sur l'adsorption de la vapeur d'eau à la surface de l'anatase à 690 K, nous avons remplacé l'eau légère H₂O par de l'eau lourde D₂O dans le générateur de vapeur d'eau. Nous avons ensuite effectué les spectres de thermodésorption relatifs à H₂O, D₂O, DHO, HCl et DCl.

Les figures 2.23., 2.24., 2.25., 2.26. représentent les spectres d'échantillons sous différentes pressions partielles de chlorure d'hydrogène et de vapeur d'eau.

On retrouve sur tous les spectres relatifs à H₂O, un pic aigu à 523 K. Il y a un pic équivalent à 398 K relatif à de l'eau moins liée. Son origine est attribuée à l'adsorption de vapeur d'eau lors de la remise à l'air de l'échantillon calciné. Par analyse thermogravimétrique, nous avons pu évaluer la concentration surfacique d'eau réadsorbée à 9,5 molécules nm⁻².

L'absence de D₂O (intensité du pic très petite devant celle d'H₂O, HDO), la faiblesse des pics relatifs à HDO, DCl devant ceux relatifs à H₂O, HCl, montrent que D₂O s'adsorbe peu pendant la calcination de l'anatase.

Les pics négligeables relatifs à DCl suggèrent l'absence d'échange d'hydrogène entre le chlorure d'hydrogène et l'eau lourde adsorbés.

Nous avons estimé l'ordre de grandeur de l'eau lourde adsorbée. Nous nous sommes d'abord assurés que l'intensité du pic relatif à HDO (à 523 K) décroissait lentement avec le temps (Figures 2.27., 2.28. et tableau 2.7.).

t	0,25	60	240
I	2,83.10 ⁻⁹	2,07.10 ⁻⁹	1,35.10 ⁻⁹

t : temps séparant la calcination de la mesure en heures

I : intensité du pic relatif à HDO à 523 K.

Tableau 2.7. :

Evolution du pic relatif à HDO avec le temps d'exposition à l'air de l'anatase préalablement calcinée en présence d'eau lourde.

Nous attribuons ce pic à un échange entre les hydroxyles deutérés OD adsorbés pendant la calcination et les molécules d'eau adsorbées pendant la remise à l'air de l'échantillon.

Suivant Tanaka⁽²⁴⁾, le pic relatif à la désorption de l'eau à 523 K correspond à des molécules d'eau liées à des ions titane Ti⁴⁺ que nous noterons H₂O_O. La surface de l'anatase est donc le siège de la réaction :



Celle-ci est extrêmement rapide comme l'a suggéré Vaghjiani⁽⁵⁸⁾, lors de l'étude de la réaction radicalaire en phase gazeuse :



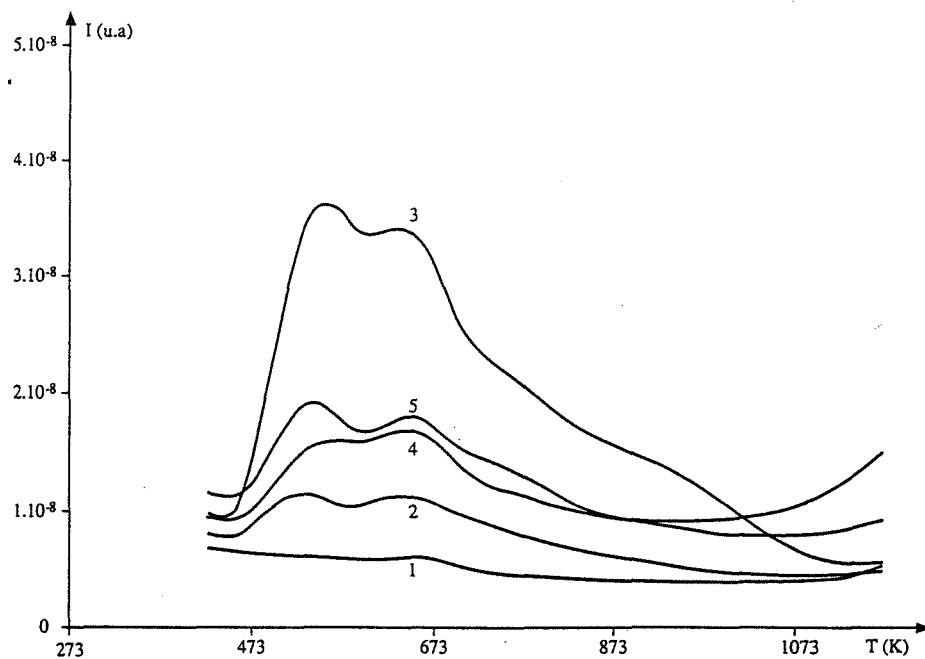
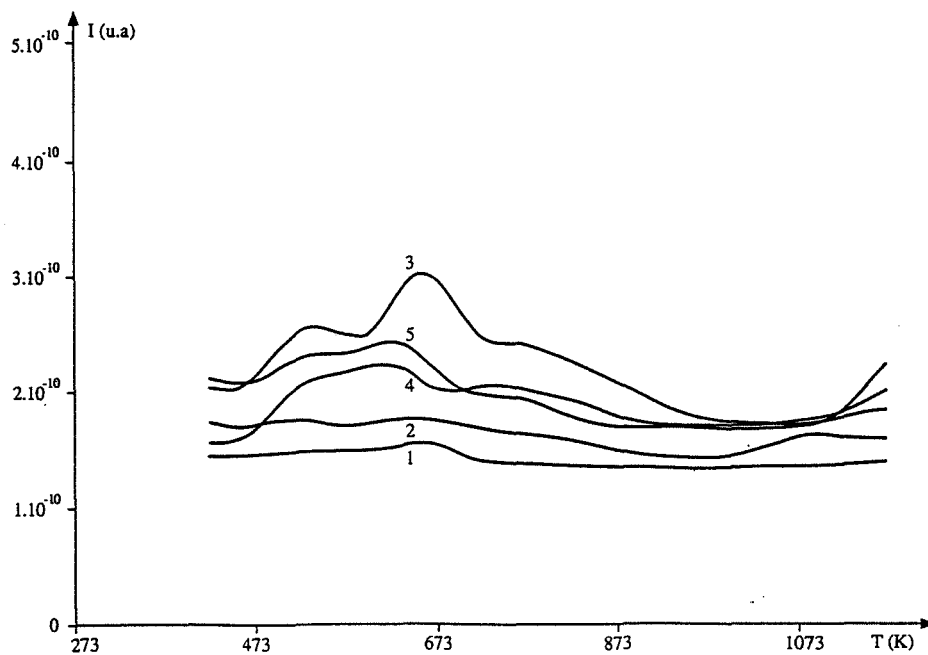
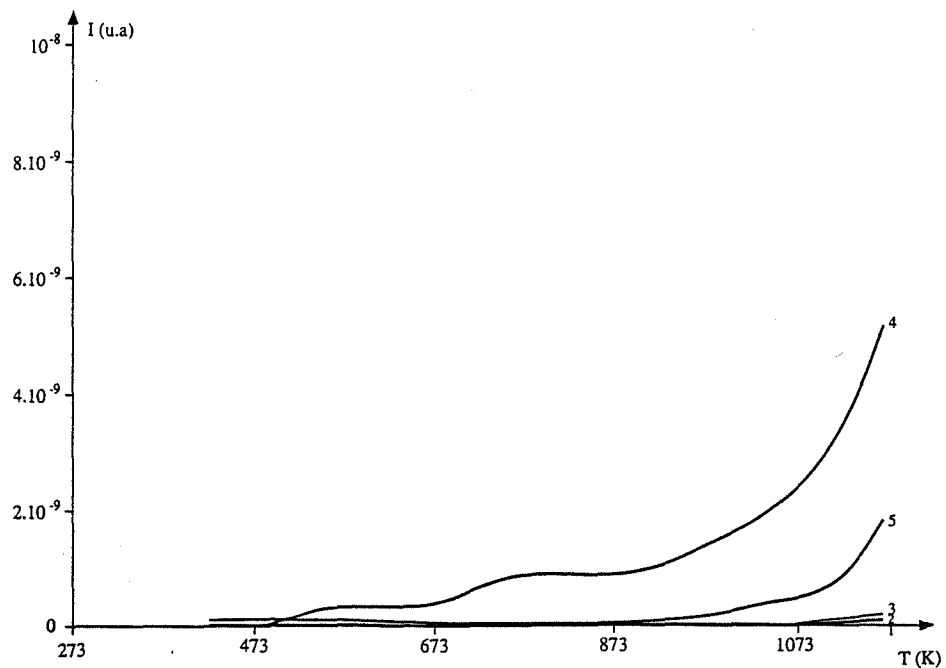


Figure 2.29.: spectre de thermodésorption relatif à H₂O

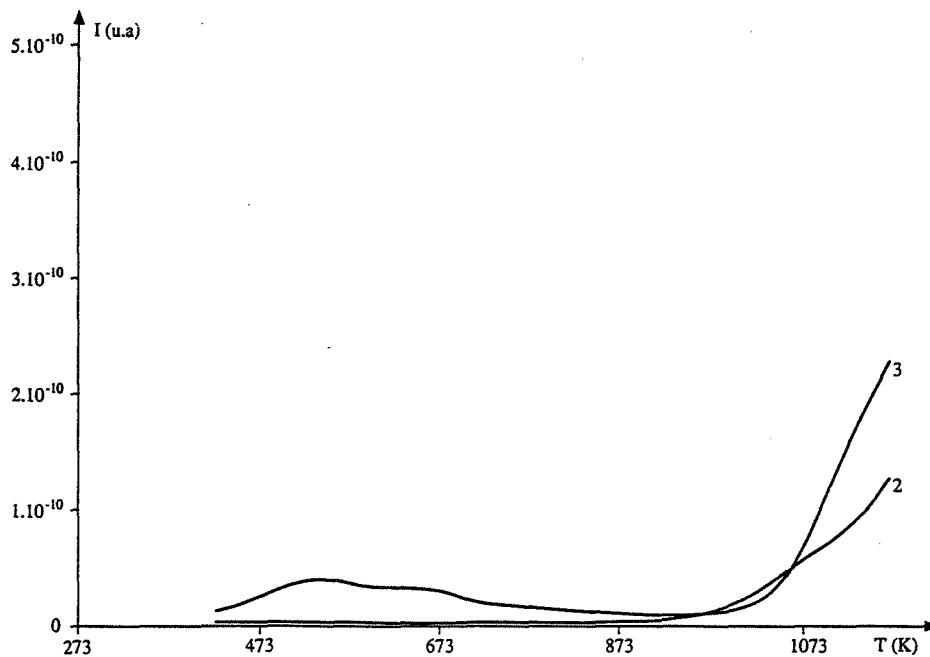
- 1 : sans dioxyde de cérium**
- 2 : P_{HCl} = 31,6 Pa t = 2,25 h**
- 3 : P_{HCl} = 31,6 Pa t = 0,16 h**
- 4 : P_{HCl} = 2100 Pa t = 2 h**
- 5 : P_{HCl} = 63 Pa t = 1 h**



**Figure 2.30.: spectre de thermodésorption relatif à O₂
même légende**



**Figure 2.31.: spectre de thermodésorption relatif à HCl
même légende**



**Figure 2.32.: spectre de thermodésorption relatif à HCl
même légende , mais échelle différente**

La concentration surfacique en hydroxyle deutéré [OD] sera donnée par la relation :

$$[\text{OD}] = \frac{I_2}{I_1} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{I_2}{I_1} \times 9,5 \text{ (nm}^{-2}\text{)}$$

où I_2 et I_1 sont les intensités des pics de thermodésorption à 523 K de respectivement HDO et H₂O.

Utilisant la relation précédente nous avons construit le tableau 2.8. :

P_{HCl} (Pa)	$P_{\text{D}_2\text{O}}$ (Pa)	[OD] (nm ⁻²)
0	9000	1,1
370	900	0,77
370	9000	0,57

Tableau 2.8. :
Concentration surfacique en hydroxyle deutéré pour des échantillons d'anatase calcinée en présence de D₂O et HCl.

Bien que la thermodésorption ne soit pas une méthode quantitative, nous pouvons en conclure que :

- l'adsorption d'eau sur l'anatase à 690 K est faible
- en présence de chlorure d'hydrogène l'adsorption d'eau est sensiblement plus faible
- le rôle de l'oxygène présent dans l'atmosphère de calcination est négligeable
- une pression partielle élevée en eau favorise les espèces HCl fortement adsorbées ($T_{\text{des}} = 823 \text{ K}$) aux dépens de celles moins liées ($523 \text{ K} < T_{\text{des}} < 593 \text{ K}$). Les interactions latérales entre l'eau et le chlorure d'hydrogène retarderont la désorption de celui-ci. Les espèces HCl associées au pic principal ($T_{\text{des}} = 673 \text{ K}$) ne sont pas affectées par la vapeur d'eau
- les échanges d'hydrogène entre l'eau et le chlorure d'hydrogène adsorbés sont pratiquement inexistantes.

3.3.3.2.2. Cérine

Les désorptions d'eau, de chlore et d'oxygène sont négligeables au-dessus de 773 K, la température de calcination étant 900 K (Figures 2.29. et 2.30.).

Le spectre de thermodésorption relatif au chlorure d'hydrogène (Figures 2.31. et 2.32.) montre que celui-ci se désorbe à une température bien supérieure à la température de

calcination ; ce n'était pas le cas pour l'anatase où la plupart des molécules de chlorure d'hydrogène désorbait avant la température de calcination.

L'énergie d'activation de désorption du chlorure d'hydrogène sur CeO_2 est donc beaucoup plus importante que sur TiO_2 .

L'apparition d'épaulements vers les basses températures ($T_{\text{dés}} < 1073 \text{ K}$) pour les échantillons caractérisés par une concentration surfacique élevée est probablement liée aux interactions répulsives entre molécules adsorbées.

4. Conclusion

Nous résumerons les principaux résultats dans un tableau comparant les deux dioxydes métalliques.

	TiO_2	CeO_2
Température de calcination	690 K	900 K
Réaction en phase gazeuse	néant	DEACON $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Réaction à l'interface solide-gaz	Formation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ volatil	Formation de Cl_2 sans création de nouvelles phases solides
Nature du palier d'adsorption	équilibre	cinétique conduisant à un état stationnaire
Etat de surface avant introduction des gaz	surface très hydroxylée, hydroxyles n'intervenant pas ultérieurement	surface peu hydroxylée
Nature des espèces susceptibles de s'adsorber et de se désorber	HCl adsorption faible d' H_2O	HCl adsorption faible d' H_2O
Energie d'activation de désorption d'HCl	faible	élevée
Echange d'H entre $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ adsorbées	non	?
Effet d' H_2O sur la liaison HCl/solide	stabilisant	?

CHAPITRE III

ETUDE QUANTITATIVE DE L'ADSORPTION DU MELANGE

(HCl, H₂O, O₂) SUR L'ANATASE ET LA CERINE

Nous exposons et comparons dans l'annexe 5 les principales théories relatives à l'adsorption d'un gaz ou d'un mélange de gaz sur un solide. Parmi celles-ci, nous avons choisi le modèle des solutions associées pour décrire l'adsorption d'un mélange (HCl, H₂O, O₂) sur l'anatase et la cérine.

1. Adsorption de vapeur d'eau et de chlorure d'hydrogène sur TiO₂ anatase

L'adsorption de la vapeur d'eau et du chlorure d'hydrogène à 690 K se fait conjointement à la chute de surface spécifique. Ayant montré que l'équilibre d'adsorption était atteint très rapidement, nous avons étudié successivement les isothermes d'adsorption des constituants du mélange séparément et l'isotherme d'adsorption du chlorure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau sur l'anatase.

1.1. Adsorption de vapeur d'eau sur l'anatase

Les isothermes d'adsorption ont été déterminés par thermogravimétrie. Une masse d'anatase égale à 0,3 g est soumise à un vide statique à 690 K pendant 30 min. La température est ensuite fixée à la valeur à laquelle l'adsorption est étudiée. La vapeur d'eau est alors introduite. En moins d'une minute un palier est atteint, la surface spécifique n'ayant pas encore chuté. Le gain de masse est alors mesuré. Les expériences ont été faites en absence d'oxygène. Des essais ont montré que celui-ci, seul, n'occasionne pas de prise de masse. Une introduction d'oxygène précédant celle de vapeur d'eau ralentissait fortement la prise de masse du fait de la diffusion gazeuse de la vapeur d'eau et donc laissait le temps à la surface spécifique de décroître. L'introduction d'oxygène après celle de vapeur d'eau ne modifie pas les résultats obtenus avec la vapeur d'eau seule.

L'adsorption de vapeur d'eau est renversible. Pour la contrôler, on construit les isothermes en mesurant les variations de masse pour des pressions partielles en vapeur d'eau croissantes et décroissantes.

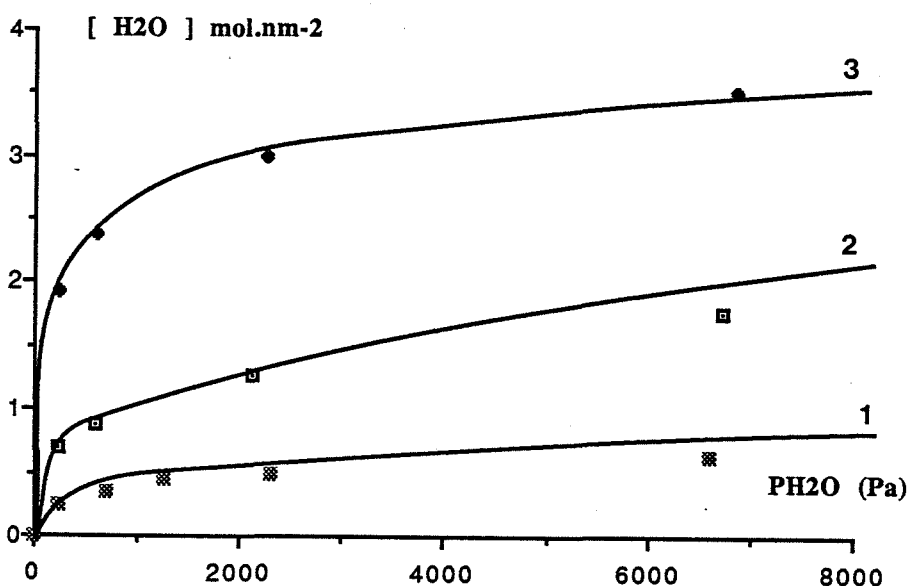


Figure 3.1. :
 Isotherme d'adsorption de l'eau sur l'anatase à :
 1. 690 K 2. 573 K 3. 473 K.
 Points expérimentaux et courbes issues de la modélisation.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à trois températures différentes 473 K, 573 K, 690 K (Figure 3.1.). L'allure des courbes, à 690 K et à 473 K et en particulier le pseudo-palier atteint dès $P_{H_2O} = 2000$ Pa pour 690 K indique la présence d'au moins 2 sites,

- à 690 K, la plupart des molécules d'eau occuperaient le site conduisant à une liaison forte adsorbant-adsorbat, vraisemblablement sous forme dissociée,
- à 573 K, les molécules d'eau occuperaient 2 sites, dont celui décrit précédemment,
- à 473 K, ces deux sites sont occupés dès $P_{H_2O} = 2000$ Pa. La forme non-Langmuirienne de l'isotherme indique le début du remplissage d'un troisième site.

En conséquence, les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide de l'équation donnant la concentration surfacique en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau P :

$$[H_2O] = \sum_{i=1}^3 \frac{K_i P a_i}{1 + K_i P} \quad (\text{Eq. 3.1.})$$

L'adsorption sur chaque site a été supposée de type Langmuir. a_i et K_i représentent la valeur de saturation et la constante d'équilibre respectivement relatives à l'adsorption de vapeur d'eau sur le site i. Cette relation est un cas particulier de A5.30 avec :

$$X(\epsilon) = \sum_{i=1}^3 \delta(\epsilon - E_i)$$

$\delta(\epsilon)$ représentant une fonction de Dirac.

Les valeurs permettant la meilleure adéquation avec les points expérimentaux (P_{H_2O} , $[H_2O]$) sont reportées dans le tableau 3.1. Points expérimentaux et résultats de la modélisation sont réunis sur la figure 3.1.

T (K)	a_1	K_1	a_2	K_2	a_3	K_3
690	0,5	0,003	2,2	$5 \cdot 10^{-6}$	2,5	\
573	0,5	\	2,2	$2 \cdot 10^{-4}$	2,5	\
473	0,5	\	2,2	$4 \cdot 10^{-3}$	2,5	$3 \cdot 10^{-5}$

Tableau 3.1. :
Valeurs de saturation et constantes d'équilibre relatives aux trois sites à trois températures différentes.

La valeur attribuée à a_3 a été donnée à titre indicatif, puisque la saturation de ce troisième site n'a pas été atteinte. Elle a été estimée à partir de la quantité d'eau perdue par l'échantillon lors d'une calcination de 298 K à 690 K. Certaines valeurs de K_i ont été omises faute de précision.

L'enthalpie standard d'adsorption relative au site 2, calculée à partir de l'équation de Van t'Hoff, a pour valeur -80 kJ.mole^{-1} . La valeur relativement faible pour une chimisorption, laisse supposer une adsorption non dissociative sous forme d'une liaison de coordination entre l'ion titane et l'oxygène d'une molécule d'eau.

Les spectres de thermodésorption relatifs à un échantillon calciné sous vapeur d'eau lourde conduisaient à une estimation de la quantité fixée, égale à $0,55 \text{ nm}^{-2}$ pour $P_{D_2O} = 9000 \text{ Pa}$. Nous trouvons par thermogravimétrie $0,82 \text{ nm}^{-2}$.

La thermodésorption nous donnant seulement un ordre de grandeur, le résultat qui en est issu est acceptable. Néanmoins, la différence peut être attribuée à un état de surface différent avant l'introduction de la vapeur d'eau : dans un cas l'échantillon est soumis 30 min dans le réacteur à un courant d'hélium, dans l'autre (thermodésorption) à un vide secondaire.

On conclura en notant qu'à la température de calcination de l'anatase, l'eau s'adsorbe peu, et principalement sur le site noté 1 dont la valeur de saturation est $0,50 \text{ nm}^{-2}$.

1.2. Adsorption du chlorure d'hydrogène sur l'anatase

La figure 3.4. ($P_{H_2O} = 0$) représente l'isotherme d'adsorption du chlorure d'hydrogène sur l'anatase à 690 K , obtenue par mesure de la concentration surfacique en ion chlorure d'un échantillon, calciné dans le réacteur, à l'aide de la méthode de la dispersion.

La concentration surfacique de chlorure d'hydrogène présente une valeur de saturation égale à $2,5 \text{ at.Cl.nm}^{-2}$ (figure 3.4., $P_{H_2O} = 0$) qui n'est pas sans rappeler le site, noté 2, d'adsorption de la vapeur d'eau. Aussi pense-t-on que le chlorure d'hydrogène s'adsorbe principalement sur ce site. Il ne nous a pas été possible de prouver cette assertion. En effet, quand on met en contact un échantillon, ayant été calciné préalablement en présence de chlorure d'hydrogène, avec de la vapeur d'eau à une température où l'adsorption de vapeur d'eau sur le site noté 2 est importante, nous obtenons les résultats suivants (Tableau 3.2.).

T (K)	$[\text{H}_2\text{O}]$ Z = 0	$[\text{H}_2\text{O}]$ Z \neq 0	$Z_{T=298 \text{ K}}$	Z_T
473	2,77	3,24	1,91	1,33
573	1,48	2,24	2,3	0,68

$$P_{H_2O} = 6700 \text{ Pa}$$

Tableau 3.2. :
Quantité de vapeur d'eau adsorbée sur l'anatase précalcinée en présence de chlorure d'hydrogène.

$Z_{T=298 \text{ K}}$ (en at.Cl.nm^{-2}) est le contenu en ion chlorure de l'échantillon.

Z_T est le contenu en ion chlorure de l'échantillon, ayant subi le dégazage sous vide secondaire à la température T, au moment de l'introduction de la vapeur d'eau.

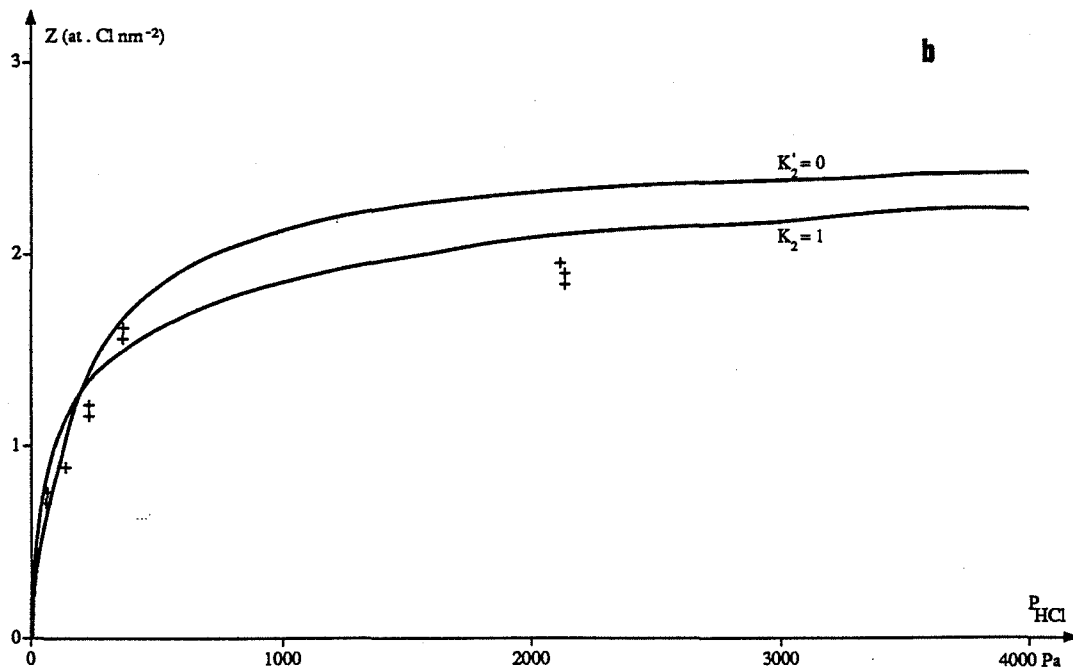
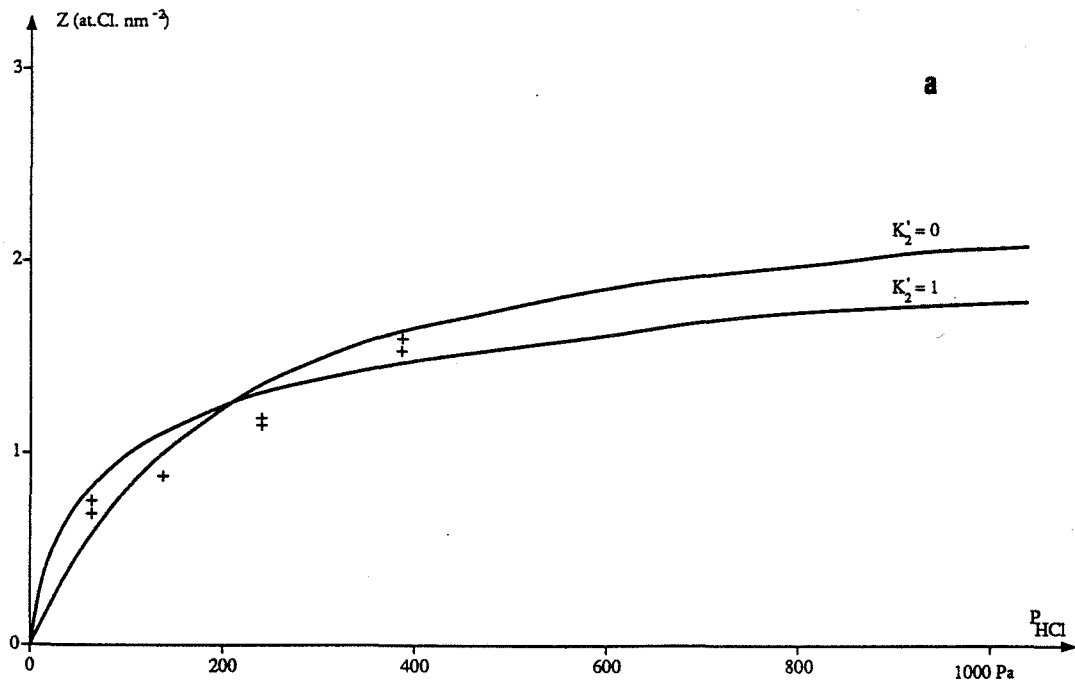
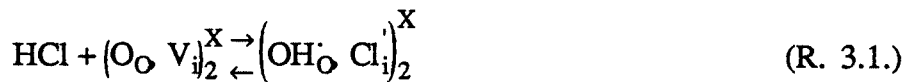


Figure 3.2.a,b: concentration surfacique en Cl en fonction de P_{HCl}
pour $P_{O_2} = 16000$ Pa et $P_{H_2O} = 0$ Pa
+ : points expérimentaux
— : courbes issues d'une modélisation
 $K_2' = 0$ (isotherme de Langmuir)
 $K_2' = 1$ (avec interactions latérales)

Si les sites d'adsorption étaient différents, le contenu surfacique en vapeur d'eau serait le même, en présence ou non de chlorure d'hydrogène préadsorbé. Si ce sont les mêmes, le contenu surfacique en vapeur d'eau de l'anatase contenant déjà des ions chlorures serait plus petit qu'en leur absence. On constate l'effet inverse : l'adsorption de vapeur d'eau est favorisée par la présence d'ions chlorures en surface.

La présence d'ions chlorures en surface peut conduire à la formation de liaisons hydrogène entre ceux-ci et la vapeur d'eau ou de liaisons de coordination entre la vapeur d'eau et un ion titane portant déjà un ion chlorure. Carrizosa et Munuera⁽²⁹⁾ ont montré l'importance des effets inductifs sur l'adsorption de vapeur d'eau ou d'alcool sur des sites titane de coordinance 4.

Les spectres de thermodésorption relatifs à un échantillon calciné sous vapeur d'eau lourde et chlorure d'hydrogène n'ayant pas montré d'échange isotopique entre les 2 espèces adsorbées, on considèrera que le chlorure d'hydrogène adsorbé peut être représenté par un défaut associé, ainsi que le montre l'équilibre quasi-chimique suivant, en utilisant le formalisme de Kröger :



l'indice 2 est relatif au site 2.

V_i représente un site anionique sur un ion titane de coordinance 4 ou 5.

Nous noterons :

$$s_2^{\circ} = [(\text{O}_{\text{O}} \text{V}_{\text{i}2}^{\text{X}})] \quad \text{et} \quad s_2 = [(\text{OH}_{\text{O}} \text{Cl}_{\text{i}2}^{\text{X}})]$$

L'étude bibliographique montre que les sites de coordinance 4, où ne règne pas de gêne stérique, sont des acides de Lewis forts. Le site 2 peut être de ce type. La valeur de saturation en chlorure d'hydrogène à 690 K est en accord avec les résultats de Wightmann sur la quantité d'ions chlorures fixée irréversiblement.

La forme de l'isotherme (Figure 3.4., $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 0$) suggère une adsorption de type Langmuir avec une valeur de saturation $a_2 = 2,5 \text{ at.Cl.nm}^{-2}$, dont l'équation serait :

$$K_2 = \frac{s_2}{s_2^{\circ} \text{P}_{\text{HCl}}} = \frac{Z}{(a_2 - Z) \text{P}_{\text{HCl}}}$$

avec :

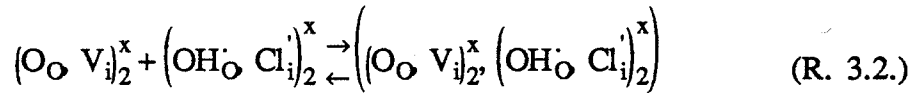
$$Z = [(\text{OH}_{\text{O}} \text{Cl}_{\text{i}2}^{\text{X}})] = s_2$$

Les figures 3.2.a. et 3.2.b. comparent l'isotherme de Langmuir de constante d'équilibre $K_2 = 5.10^{-3}$ ($K_2' = 0$) approchant au mieux les résultats expérimentaux à ceux-ci.

La coïncidence n'est bonne qu'à faible pression partielle en chlorure d'hydrogène. A forte pression partielle en HCl, la concentration surfacique en ion chlorure est plus basse que

celle attendue à partir d'une isotherme de type Langmuir. L'écart à celle-ci peut être attribué soit à une interaction répulsive dipôle-dipôle entre molécules de chlorure d'hydrogène adsorbées, soit à la présence de plusieurs sites d'adsorption.

Utilisant le modèle des solutions associées, l'interaction répulsive peut être modélisée par un équilibre.



de constante K'_2 .

Notant s'_2 la concentration de cette dernière espèce, Z la concentration surfacique mesurée et donc totale.

Nous avons à résoudre le système de 4 équations à 4 inconnues (s_2° , s_2 , s'_2 , Z):

$$K_2 = \frac{s_2}{s_2^\circ P_{\text{HCl}}} ; K'_2 = \frac{s'_2}{s_2 s_2^\circ} ; Z = s_2 + s'_2 ; a_2 = s_2^\circ + s_2 + 2 s'_2$$

soit :

$$Z = s_2^\circ K_2 P_{\text{HCl}} + K'_2 K_2 P_{\text{HCl}} (s_2^\circ)^2 \quad (\text{Eq. 3.2.})$$

avec :

$$2 K'_2 K_2 P_{\text{HCl}} (s_2^\circ)^2 + (1 + K_2 P_{\text{HCl}}) s_2^\circ - a_2 = 0 \quad (\text{Eq. 3.3.})$$

Cette expression analytique, testée en prenant la valeur 1 pour K'_2 , correspond mieux à la réalité expérimentale que l'équation de Langmuir (Figures 3.2.a. et 3.2.b.).

Nous pouvons aussi imaginer que l'adsorption du chlorure d'hydrogène se fait sur deux sites.

Si les sites s_i susceptibles de l'accueillir suivent individuellement des isothermes de Langmuir (saturation a_i , constante d'équilibre K_i), alors :

$$Z = \sum_1^2 \frac{a_i K_i P_{\text{HCl}}}{1 + K_i P_{\text{HCl}}} \quad (\text{Eq. 3.2.})$$

Cette relation semblable à celle suggérée pour expliquer l'adsorption de la vapeur d'eau nous conduit à attribuer les valeurs suivantes :

$$a_1 \approx 0,4 \quad a_2 \approx 2,2$$

La valeur de a_1 un peu plus faible dans ce cas est due à un état de surface légèrement différent.

A 690 K, le site, noté 3, n'est pas occupé ($K_3 \approx 0$).

Les spectres de thermodésorption relatifs au chlorure d'hydrogène (Figures 2.20., 2.21. et 2.22.) ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses. L'aspect étendu de ceux-ci entre 523 K et 673 K indiquerait la présence d'interactions latérales, mais l'existence d'un pic fin à 523 K corrélée à la présence de vapeur d'eau prouverait celle d'un site de faible capacité où le chlorure d'hydrogène serait moins lié.

A titre de comparaison, nous avons confronté les expressions des isothermes d'adsorption de différents auteurs aux données expérimentales que nous avons obtenues. Le tableau 3.3. contient le libellé ou l'origine de l'isotherme, l'expression analytique, le nombre de paramètres ajustables, la valeur de ceux-ci quand on tient compte de nos données expérimentales.

Origine	Equation	Nombre de paramètres ajustables	K_1	K_2	y	Saturation
Langmuir	$\theta = \frac{K_1 P}{1 + K_1 P}$	1	0,005			2,5
Munuera	$\theta = \frac{K_1 P}{1 + K_1 P} + \frac{K_2 P}{1 + K_2 P}$	2	0,02	8.10^{-4}		1,25
Fowler (Bragg-Williams)	$P = \frac{K_1 \theta}{1 - \theta} e^{y K_2 \theta}$	3	200	0,31	4	2,5
FH.VSM	$P = \frac{K_1 \theta}{1 - \theta} \frac{K_2^2 \theta}{e^{1 + K_2 \theta}}$	2	200	1,2		2,5
Approximation quasi-chimique	$P = \frac{K_1 \theta}{1 - \theta} \left(\frac{2 - 2\theta}{1 + \beta - 2\theta} \right)^y$ avec : $\beta = \left[1 - 4\theta (1 - \theta) (1 - e^{-K_2}) \right]^{1/2}$	3	100	0,43	4	2,5
Solution associée (Eq. 3.2. et Eq. 3.3.)	$K_1 P = \frac{-K_1 P + \sqrt{(K_1 P)^2 + 4K_2 K_1 P \theta}}{2K_2 (1 - 2\theta) - K_1 P + \sqrt{(K_1 P)^2 + 4K_2 K_1 P \theta}}$	2	0,005	2		2,5
Sips distribution gaussienne d'énergie de sites	$\theta = \frac{K_1 P^y}{1 + K_1 P^y}$	2	0,005		0,5	2,5
Toth	$\theta = \frac{K_1 P}{(1 + (K_1 P)^y)^{1/y}}$	2	0,02		2	2,5
2 sites	$z = \frac{a_1 K_1 P}{1 + K_1 P} + \frac{a_2 K_2 P}{1 + K_2 P}$	4	0,005	0,0004		$a_1 = 2,1$ $a_2 = 0,4$

Tableau 3.3. :
Application de différents modèles d'adsorption au système (TiO₂, HCl).

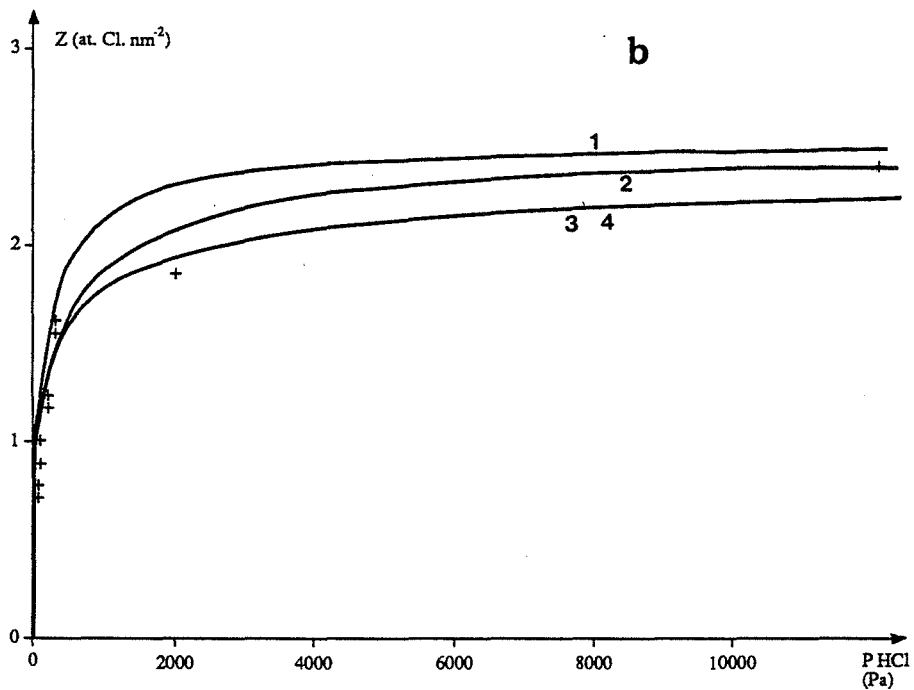
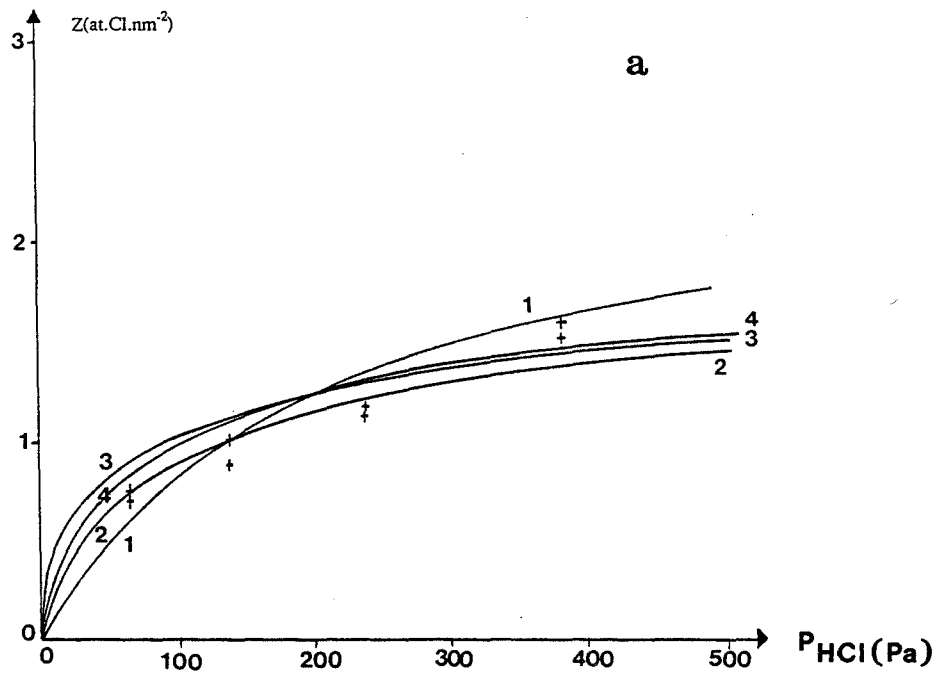


Figure 3.3.a,b: concentration surfacique en Cl en fonction de P_{HCl}
pour $P_{O_2} = 16000$ Pa et $P_{H_2O} = 0$ Pa
+ : points expérimentaux
— : courbes issues d'une modélisation
1 : Langmuir
2 : Munuera , Approximation quasichimique
3 : Sips
4 : Modèle des solutions associées

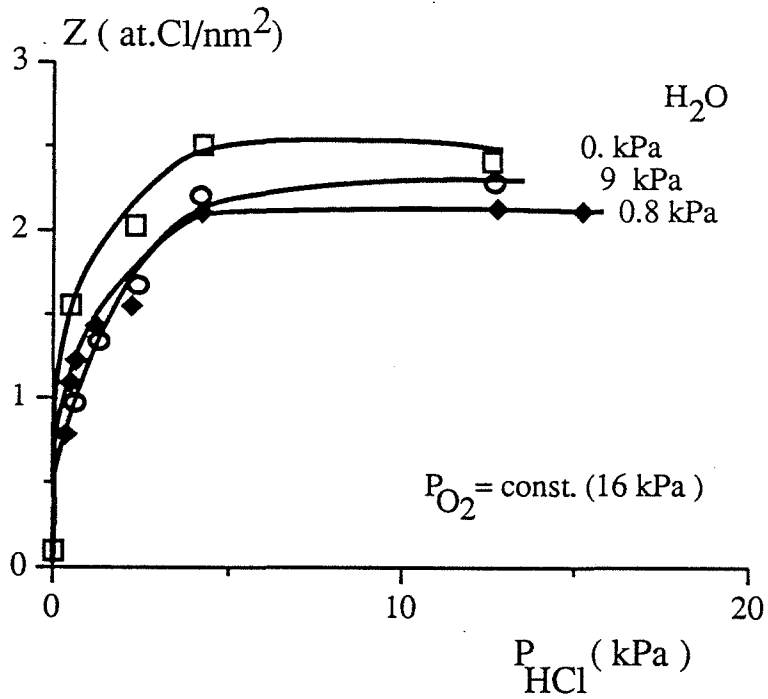


Figure 3.4. : concentration surfacique en Cl en fonction de P_{HCl} pour trois jeux de pressions partielles :

- : $P_{O_2} = 16000$ Pa , $P_{H_2O} = 0$ Pa
- ◆ : $P_{O_2} = 16000$ Pa , $P_{H_2O} = 800$ Pa
- : $P_{O_2} = 16000$ Pa , $P_{H_2O} = 9000$ Pa

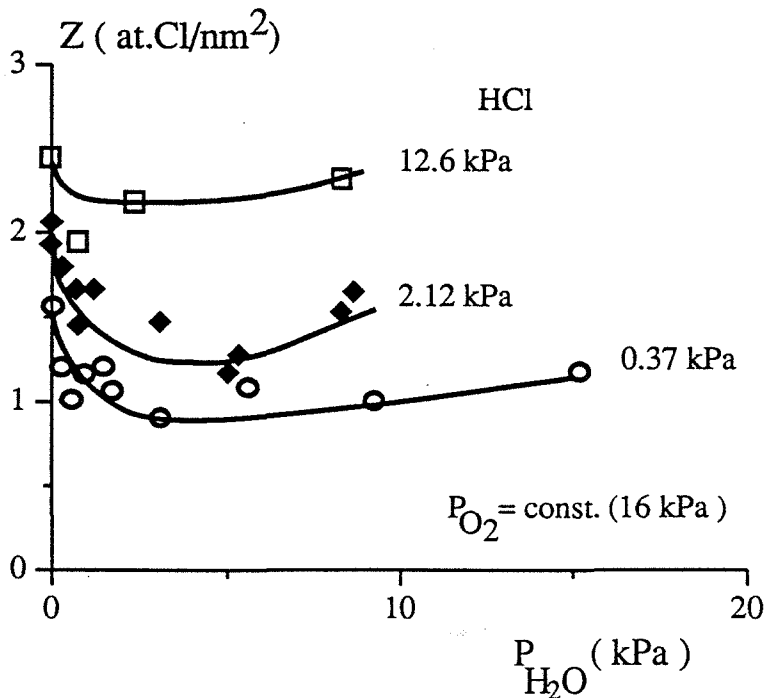


Figure 3.5. : concentration surfacique en Cl en fonction de P_{H_2O} pour trois jeux de pressions partielles :

- : $P_{O_2} = 16000$ Pa , $P_{HCl} = 370$ Pa
- ◆ : $P_{O_2} = 16000$ Pa , $P_{HCl} = 2120$ Pa
- : $P_{O_2} = 16000$ Pa , $P_{HCl} = 12600$ Pa

La valeur de saturation pour le contenu surfacique en ion chlorure n'a pas été comptée dans le nombre des paramètres ajustables. Dans l'approximation quasi-chimique et dans celle de Bragg-Williams, y représente le nombre des plus proches voisins d'un site donné (en général $y = 4$) et K_2 est l'énergie d'interaction V divisée par kT .

Les valeurs de K_2 obtenues nous permettent de dire que $V \approx +0,4 kT$. En fait l'équation de Fowler ne contient que deux paramètres ajustables, K_1 et K_2y .

L'équation, que nous avons attribuée à Munuera, correspond à l'adsorption sur deux sites de même capacité d'adsorption, mais de constantes d'équilibre très différentes.

Les figures 3.3.a. et 3.3.b. représentent les isothermes de Langmuir, Munuera, Sips, dans l'approximation quasi-chimique et dans l'approximation des solutions associées. On constate que compte-tenu de la précision de nos mesures les isothermes de Munuera, celles obtenues dans les approximations quasi-chimiques et des solutions associées donnent des résultats satisfaisants.

Nous continuerons la modélisation dans l'approximation des solutions associées, puisqu'elle ne fait pas d'hypothèse structurale sur le nombre de voisins d'un site donné.

1.3. Adsorption simultanée de chlorure d'hydrogène et de vapeur d'eau sur l'anatase

Ne pouvant mesurer la quantité de vapeur d'eau adsorbée en présence de chlorure d'hydrogène, nous n'avons construit que les isothermes d'adsorption de ce dernier (à partir de la mesure de la concentration surfacique en ion chlorure d'un échantillon, calciné dans le réacteur, à l'aide de la méthode de la dispersion).

La figure 3.4. représente le contenu surfacique en ion chlorure en fonction de la pression partielle en chlorure d'hydrogène en maintenant constante celle de vapeur d'eau. On constate que la vapeur d'eau a un faible effet sur le contenu surfacique en ion chlorure.

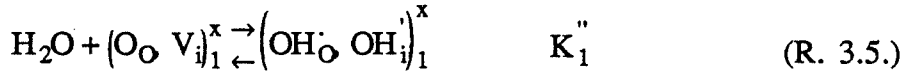
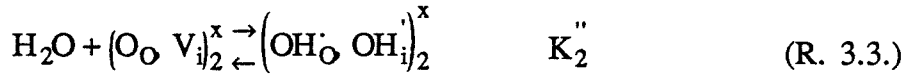
La figure 3.5. représente le contenu surfacique en ion chlorure en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau en maintenant constante celle du chlorure d'hydrogène. Dans tous les cas, on constate une diminution brutale de Z de l'ordre de 0,4 à 0,5 at.Cl.nm⁻² quand P_{H_2O} varie de 0 à 1000 Pa, puis une faible croissance.

Ceci est à rapprocher des résultats obtenus lors de l'adsorption de vapeur d'eau seule sur l'anatase, où le contenu surfacique en eau croît rapidement jusqu'à une valeur de 0,4 nm⁻² pour $P_{H_2O} = 1000$ Pa à 690 K.

On a donc compétition sur le site noté 1 entre la vapeur d'eau et le chlorure d'hydrogène. Le site noté 1 a plus d'affinité pour les molécules d'eau probablement du fait de l'encombrement moindre de celles-ci comparé au chlorure d'hydrogène. L'adsorption du chlorure d'hydrogène sur le site 1 ($P_{H_2O} = 0$) est liée à l'apparition de pics de thermodesorption à des températures comprises entre 523 K et 593 K. Ces faibles températures attestent de la liaison relativement faible adsorbant-adsorbat.

Le chlorure d'hydrogène s'adsorbe majoritairement sur le site 2, qui pourrait être un ion titane de coordinance 4, où la compétition avec la vapeur d'eau est faible à 690 K.

Nous avons donc les équilibres suivants :



Notons :

$$s_j^\circ = [(\text{O}_\text{O} \text{V}_i)_j^x] \quad s_j = [(\text{OH}_\text{O} \text{Cl}_i)_j^x] \quad s_j'' = [(\text{OH}_\text{O} \text{OH}_i)_j^x]$$

Appliquons la loi d'action des masses à chaque équilibre :

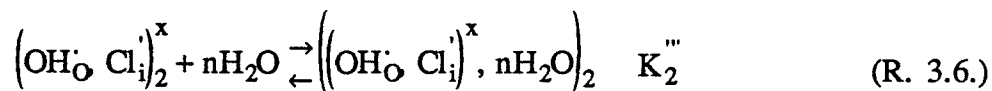
$$\frac{s_2^\circ}{s_2 P_{\text{HCl}}} = K_2 \quad \frac{s_2''}{s_2 P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_2'' \quad \frac{s_1^\circ}{s_1 P_{\text{HCl}}} = K_1 \quad \frac{s_1''}{s_1 P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_1''$$

Les valeurs de K_1 , K_1'' , K_2 , K_2'' ont été déterminées lors de l'étude de l'adsorption de la vapeur d'eau seule et du chlorure d'hydrogène seul.

Quand la pression partielle en vapeur d'eau est élevée, la fonction Z ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) devient légèrement croissante. Ce comportement n'est pas étonnant. En effet, nous avons déjà observé que le spectre relatif à la thermodesorption du chlorure d'hydrogène était décalé vers les hautes températures quand la pression partielle en vapeur d'eau était grande, indiquant la formation d'espèces plus liées à la surface.

Ceci indique l'existence d'une interaction attractive entre le chlorure d'hydrogène et la vapeur d'eau. Nous avons vu aussi par thermogravimétrie que le chlorure d'hydrogène déjà adsorbé favorisait l'adsorption de vapeur d'eau. Wagner(Chap. II.30) et Marco(Chap. II.42) ont observé des phénomènes similaires.

Nous proposons donc l'équilibre d'association suivant :



La concentration de cette dernière entité sera notée s_2''' .

Appliquons la loi d'action des masses à cet équilibre :

$$\frac{s_2'''}{s_2 P_{H_2O}^n} = K_2'''$$

Pour le site noté 2, nous avons :

$$a_2 = s_2^\circ + s_2'' + s_2''' + s_2'''$$

soit :

$$a_2 = s_2^\circ \left(1 + K_2 P_{HCl} + K_2'' P_{H_2O} + K_2''' K_2' P_{HCl} P_{H_2O}^n \right)$$

Pour le site noté 1, nous avons :

$$a_1 = s_1^\circ + s_1'' + s_1'''$$

soit :

$$a_1 = s_1^\circ \left(1 + K_1 P_{HCl} + K_1'' P_{H_2O} \right)$$

Le contenu surfacique en ion chlorure sera donc égal à :

$$Z = s_1 + s_2 + s_2''' = s_1^\circ K_1 P_{HCl} + s_2^\circ K_2 P_{HCl} \left(1 + K_2''' P_{H_2O}^n \right)$$

soit :

$$Z = \frac{a_1 K_1 P_{HCl}}{1 + K_1 P_{HCl} + K_1'' P_{H_2O}} + \frac{a_2 K_2 P_{HCl} \left(1 + K_2''' P_{H_2O}^n \right)}{1 + K_2 P_{HCl} + K_2'' P_{H_2O} + K_2''' K_2' P_{HCl} P_{H_2O}^n} \quad (\text{Eq. 3.5.})$$

En tenant compte des interactions répulsives représentées par l'équilibre (R. 3.2.), nous avons :

$$a_2 = s_2^\circ + s_2'' + s_2''' + s_2'' + 2s_2'$$

et :

$$Z = s_1 + s_2 + s_2''' + s_2'$$

d'où :

$$a_2 = s_2^\circ \left(1 + K_2 P_{HCl} + K_2'' P_{H_2O} + K_2''' K_2' P_{HCl} P_{H_2O}^n \right) + 2K_2' K_2 P_{HCl} \left(s_2^\circ \right)^2 \quad (\text{Eq. 3.6.})$$

et :

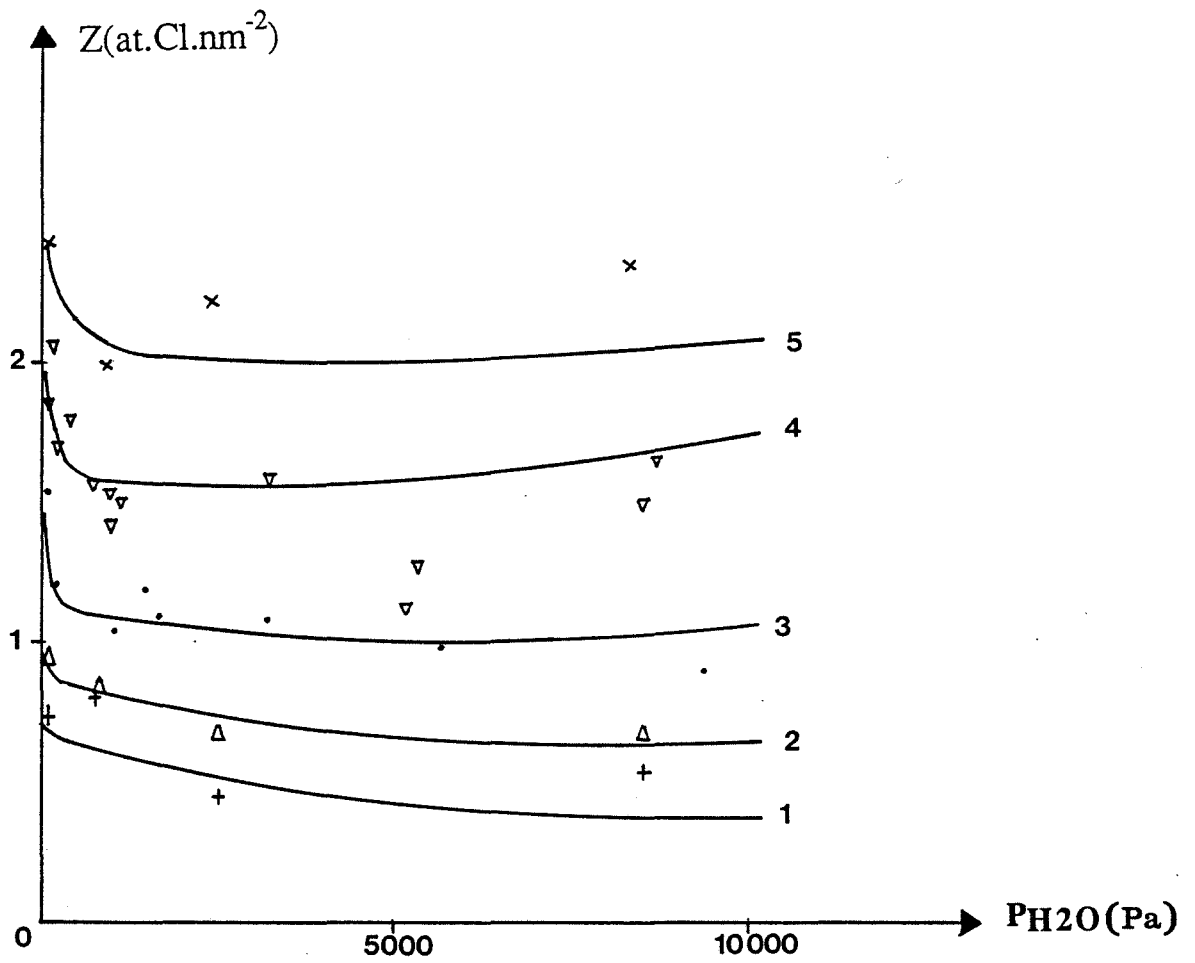


Figure 3.6. : concentration surfacique en Cl en fonction
 de P_{H_2O} pour différentes pressions partielles en HCl :
 1, + : $P_{HCl} = 63$ Pa 2, Δ : $P_{HCl} = 134$ Pa 3, • : $P_{HCl} = 370$ Pa
 4, ∇ : $P_{HCl} = 2100$ Pa 5, \times : $P_{HCl} = 12000$ Pa
 $K_1 = 0,003$; $K''_1 = 0,1$; $K_2 = 0,003$; $K''_2 = 0,0002$
 $K'_2 = 2$; $K'''_2 = 1,5 \cdot 10^{-8}$; $a_1 = 0,4$; $a_2 = 2,2$

$$Z = \frac{a_1 K_1 P_{\text{HCl}}}{1 + K_1 P_{\text{HCl}} + K_1'' P_{\text{H}_2\text{O}}} + s_2^\circ K_2 P_{\text{HCl}} \left(1 + K_2''' P_{\text{H}_2\text{O}}^n \right) + (s_2^\circ)^2 K_2' K_2 P_{\text{HCl}} \quad (\text{Eq. 3.7.})$$

La figure 3.6. représente le contenu surfacique en ion chlorure Z en fonction de la pression partielle en H₂O pour différentes pressions partielles en HCl (points expérimentaux et courbes théoriques d'après Eq. 3.6., Eq. 3.7.).

L'accord entre courbes théoriques et points expérimentaux ne sera convenable que si les 2 conditions suivantes sont respectées :

- un exposant n compris entre 1 et 2
- les constantes d'équilibre d'adsorption de l'eau K₁'' et K₂'' sont beaucoup plus grandes en présence de chlorure d'hydrogène.

Utiliser les valeurs des constantes d'équilibre d'adsorption de l'eau seule conduit à une mauvaise représentation de Z = f (P_{H₂O}) pour les faibles valeurs de P_{H₂O}.

2. Adsorption de chlorure d'hydrogène sur la cérine

L'adsorption de chlorure d'hydrogène sur le dioxyde de cérium a été réalisée en présence d'oxygène dont la pression partielle a été fixée à 16000 Pa comme dans le cas de l'anatase. La pression partielle en vapeur d'eau a été fixée à 715 Pa.

Les figures 3.7. et 3.8. représentent les contenus molaire X et surfacique Z en ion chlorure en fonction du temps à 900 K pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène P_{HCl} .

Les courbes X (t) présentent une partie croissante et une partie décroissante. Les courbes Z (t) présentent une partie croissante, puis un palier qui correspond à la partie décroissante des courbes X (t). Nous allons d'abord nous préoccuper de la partie croissante des courbes X (t) et Z (t).

2.1. Etude des premiers instants de l'adsorption

Nous allons déterminer lequel ou lesquels des processus qui suivent permet d'expliquer la partie croissante des courbes X (t) et Z (t) :

- apport insuffisant de matière
- diffusion lente dans l'espace poreux
- cinétique d'adsorption-désorption lente.

Potman^(II.14) a montré qu'à 473 K l'équilibre d'adsorption était atteint en moins de 5 minutes. A 690 K, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 3.4.

P_{HCl} (Pa)	t (min)	S ($m^2.g^{-1}$)	X (mole Cl/mole CeO_2)	Z (at.Cl.nm ⁻²)
0	0	118	0	0
0	129	119	0	0
230	30	108,9	0,0918	2,95
230	120	99	0,127	4,49
2100	30	98	0,104	3,72
2100	120	92	0,127	4,8

Tableau 3.4. :
Valeurs de S, X, Z pour différentes valeurs de P_{HCl} et t à 690 K.

A cette température, l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint au bout de 30 minutes. L'apport insuffisant de matière ne peut pas être seul mis en cause, puisque le phénomène est observé pour des pressions partielles P_{HCl} élevées.

Des mesures calorimétriques (Figure 3.9.) sur l'anatase et la cérine à 673 K confirment ce résultat. Le dégagement de chaleur qui a lieu en moins de 10 minutes pour l'anatase se poursuit au-delà de 30 minutes pour le dioxyde de cérium.

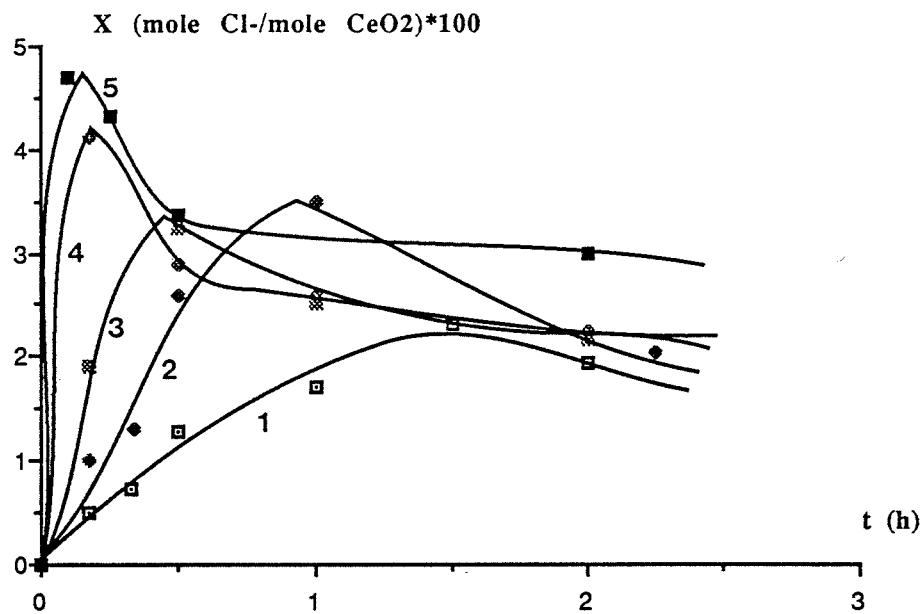


Figure 3.7. : contenu en Cl , X , en fonction du temps t
pour différentes pressions partielles en HCl :
1 : $P_{HCl} = 14,9$ Pa 2 : $P_{HCl} = 31,6$ Pa 3 : $P_{HCl} = 63$ Pa
4 : $P_{HCl} = 230$ Pa 5: $P_{HCl} = 2100$ Pa

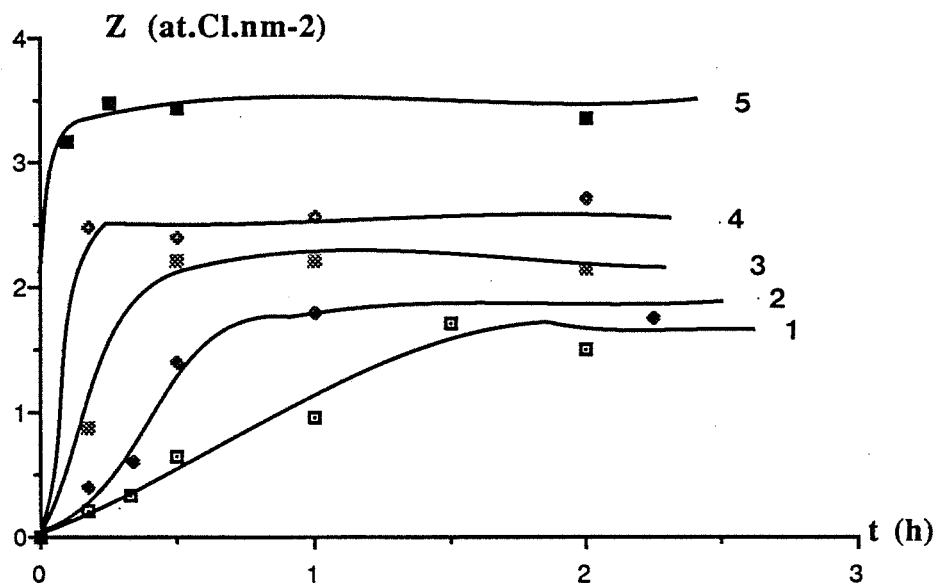
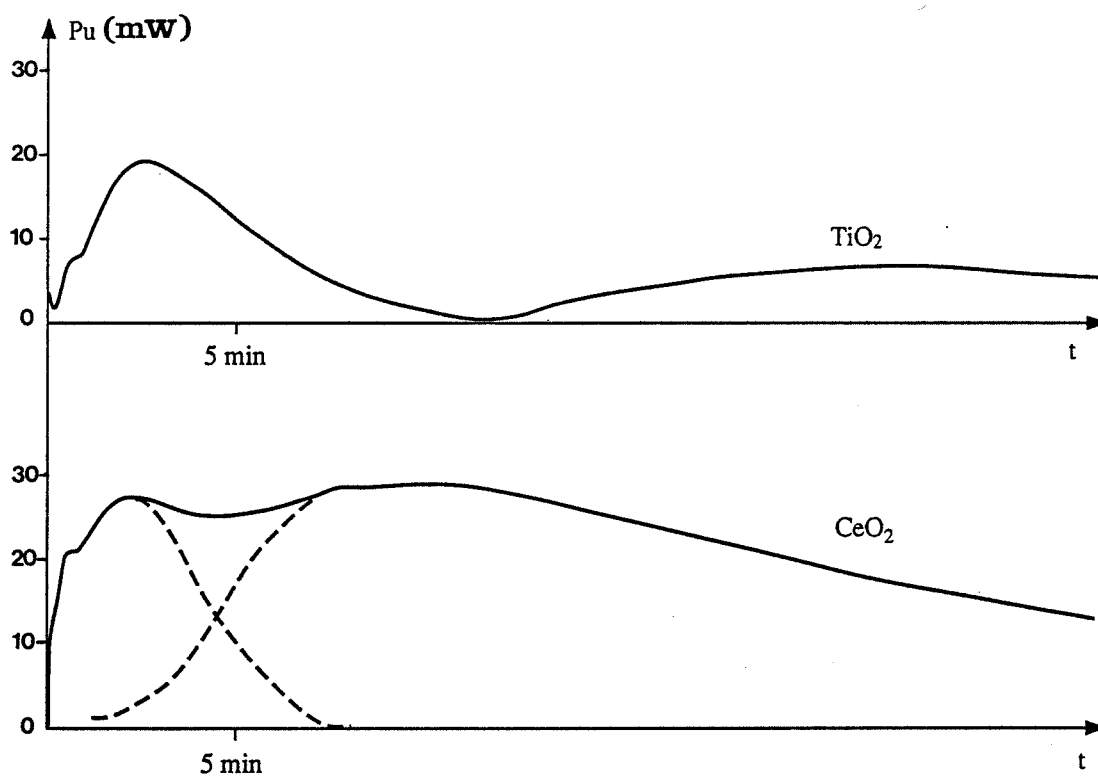


Figure 3.8. : concentration surfacique en Cl , Z , en fonction de t
pour différentes pressions partielles en HCl :
1 : $P_{HCl} = 14,9$ Pa 2 : $P_{HCl} = 31,6$ Pa 3 : $P_{HCl} = 63$ Pa
4 : $P_{HCl} = 230$ Pa 5: $P_{HCl} = 2100$ Pa



**Figure 3.9. : Thermogrammes relatifs à l'adsorption de HCl sur TiO₂ et CeO₂ effectués dans les conditions :
 $m = 0,4 \text{ g}$; $Db = 15 \text{ l/h}$; $T = 673 \text{ K}$; $P_{H_2O} = 0$; $P_{O_2} = 0$
 $P_{HCl} = 500 \text{ Pa}$**

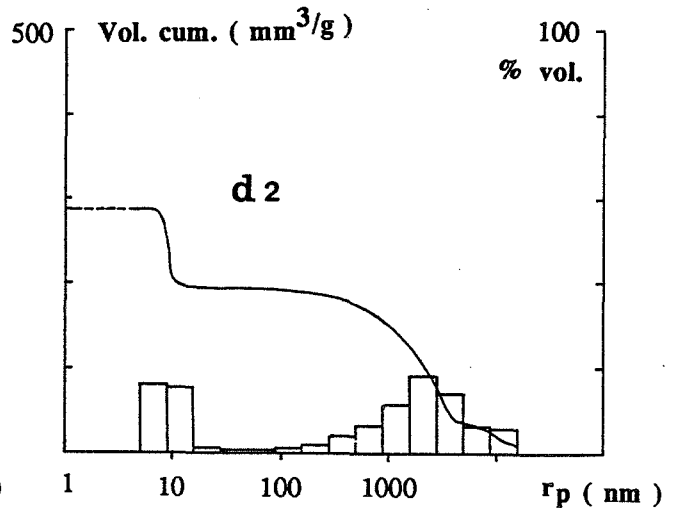
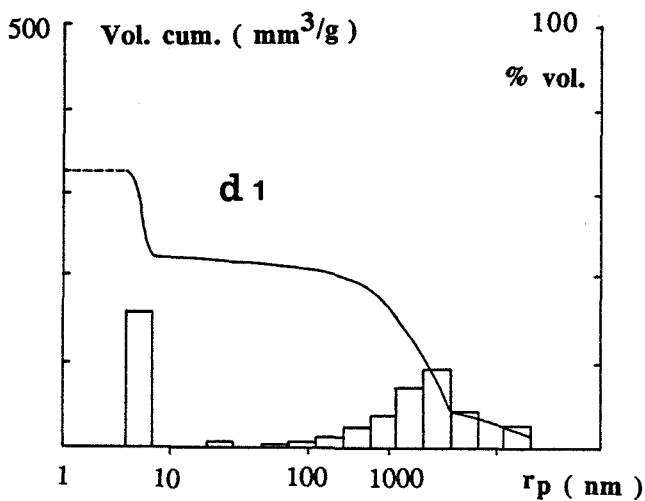
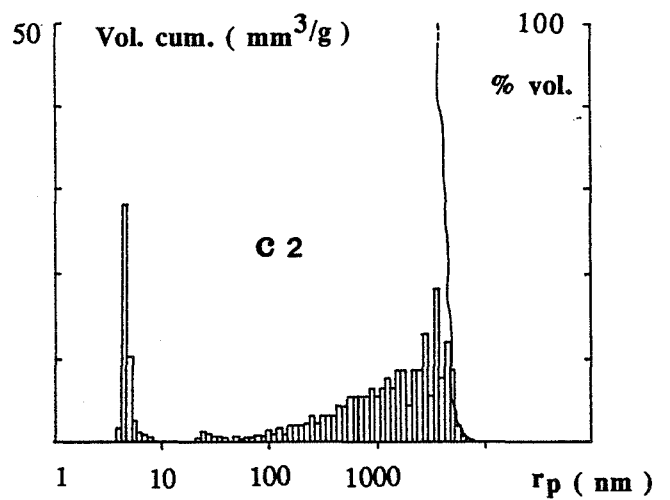
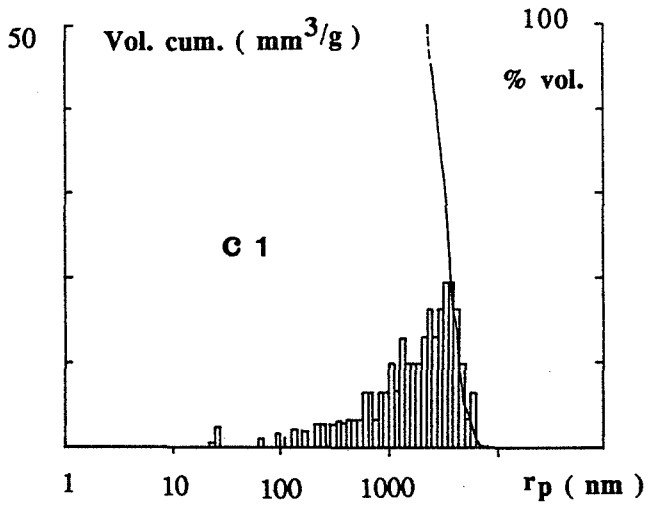
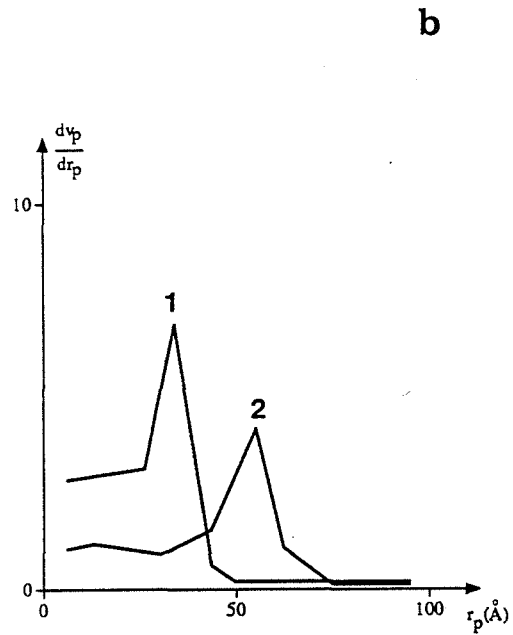
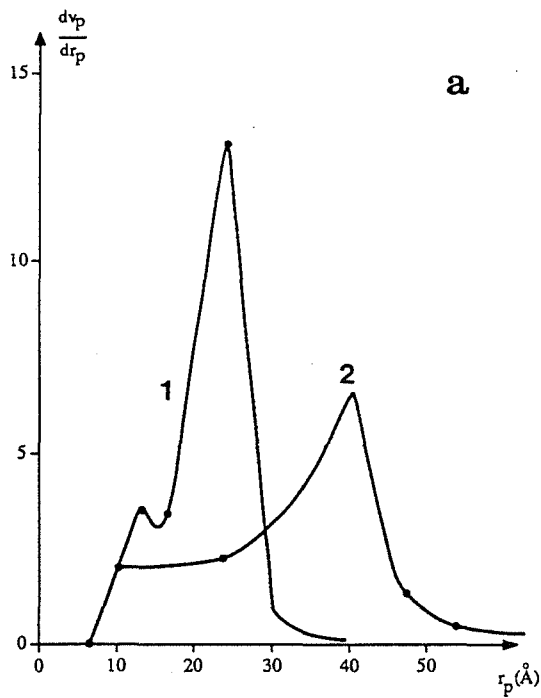


Figure 3.10.a,b. : Distribution de pores obtenue par adsorption - desorption d'azote à 77 K :
 1 : référence 2 : échantillon calciné en présence de HCl
 a : TiO2 b : CeO2

Figure 3.10.c,d. : Distribution de pores obtenue par porosimétrie au mercure :
 1 : référence 2 : échantillon calciné en présence de HCl
 c : TiO2 d : CeO2

On peut imputer la cinétique apparente d'adsorption à une diffusion lente des réactifs dans l'espace poreux inter -ou intra- particulaire. Ce dernier a été déterminé par porosimétrie au mercure et adsorption-désorption d'azote à 77 K, à la fois pour l'anatase et le dioxyde de cérium.

Les données issues du porosimètre à mercure sont consignées dans les figures 3.10.c. et 3.10.d. et résumées dans le tableau 3.5. Il existe deux domaines de tailles de pores, l'un attribué habituellement à l'espace interparticulaire, l'autre à l'espace intraparticulaire.

Echantillon	rayon du pore (μm) espace interparticulaire	rayon du pore (nm) espace intraparticulaire
TiO ₂ Ref	3	< 5
TiO ₂ calciné avec HCl	3	5
CeO ₂ Ref	3	5
CeO ₂ calciné avec HCl	2,7	9

Tableau 3.5. :
Rayons moyens des pores pour différents échantillons.

Les figures 3.10.a. et 3.10.b. représentent la distribution de tailles de pores issue des isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les deux oxydes.

L'ensemble de ces résultats nous montre que l'espace poreux du dioxyde de cérium est très proche de celui du dioxyde de titane, pour lequel la diffusion des adsorbats est très rapide.

L'espace granulaire a été étudié par microscopie électronique à transmission. Une comparaison des clichés (Figure 3.10.e et 3.10.f.) relatifs à TiO₂ et CeO₂, pour un conditionnement de l'échantillon voisin, montre aussi que l'écoulement des gaz doit se faire aussi bien dans les agrégats de CeO₂ que dans ceux de TiO₂.

La cinétique d'adsorption (fixation) du chlorure d'hydrogène sur le dioxyde de cérium semble donc en partie responsable de la lenteur du phénomène à 690 K.

Pour confirmer ceci, nous avons examiné l'effet de la valeur de la surface initiale S_0 et de la masse de l'échantillon sur le contenu en ion chlorure de la cérine (Tableau 3.6. et 3.7.).

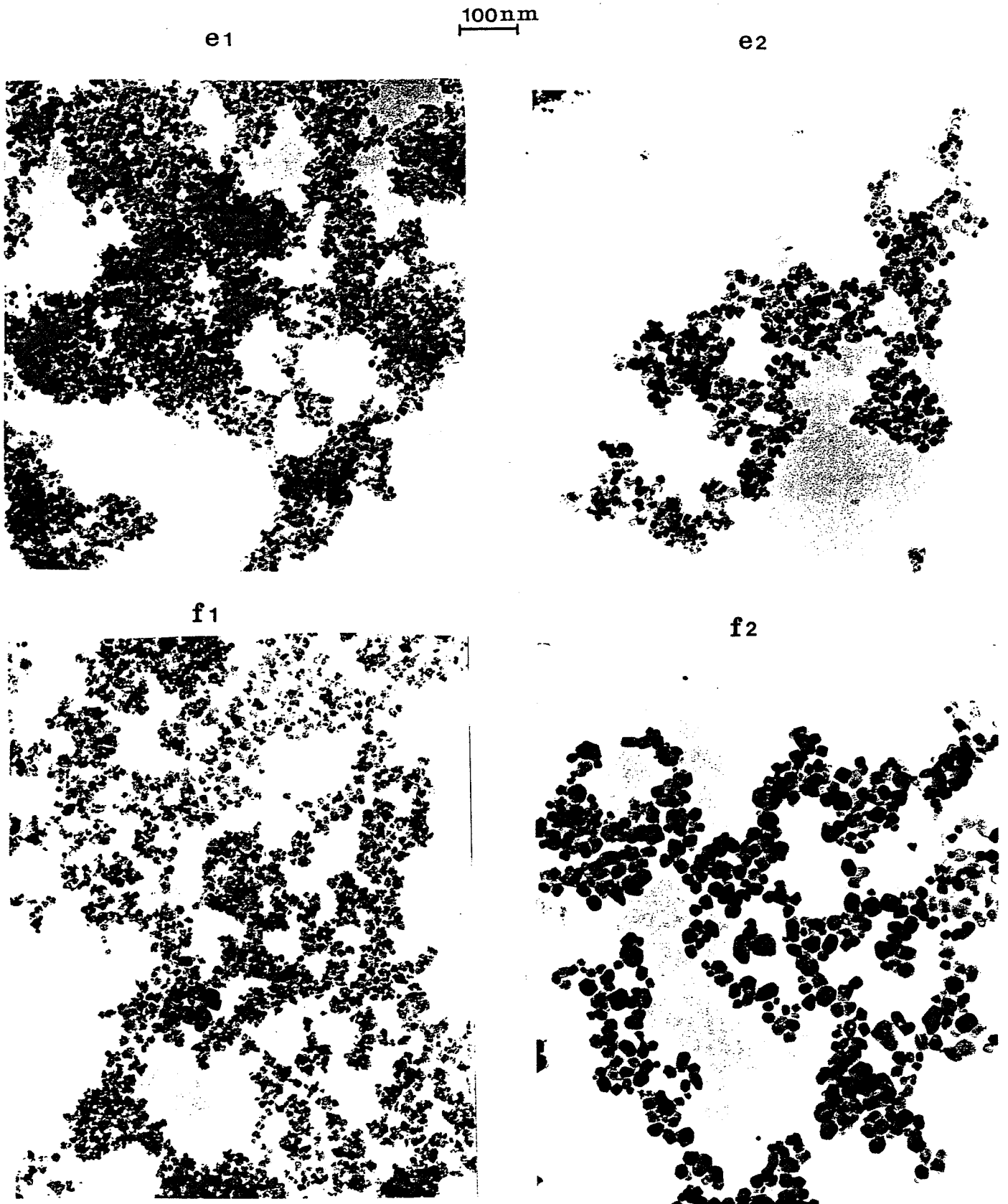


Figure 3.10.e,f. : clichés obtenus par microscopie électronique à transmission
 1 : référence 2 : échantillon calciné en présence de HCl
 e : TiO₂ f : CeO₂

t (min)	X ₁	X ₂	S ₁	S ₂	Z ₁	Z ₂
10	0,01	0,0099	86,5	51	0,405	0,68
30	0,026	0,018	65,4	50,3	1,39	1,25
120	0,0205	0,0166	40,9	33,4	1,75	1,74

1 : $S_0 = 92,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

2 : $S_0 = 51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (référence calcinée 24 h à 900 K)

$P_{\text{HCl}} = 31,6 \text{ Pa}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$; $P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$; $T = 900 \text{ K}$

Tableau 3.6. :

Valeurs de S, X, Z pour différentes valeurs de S₀ et t.

m (g)	S ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	X (mole Cl/mole CeO ₂)	Z (at.Cl.nm ⁻²)
0,148	68,8	0,0288	1,465
0,3	66	0,026	1,4
0,603	72,2	0,018	0,87

$P_{\text{HCl}} = 31,6 \text{ Pa}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$; $P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$; $t = 30 \text{ min}$; $T = 900 \text{ K}$

Tableau 3.7. :

Valeurs de S, X, Z pour différentes masses de poudre utilisées pour les calcinations.

Quand on calcine deux échantillons de surfaces initiales différentes sous une pression partielle P_{HCl} faible, les contenus massiques en Cl⁻, X, coïncident au début, puis diffèrent de telle sorte que ce sont alors les contenus surfaciques Z qui deviennent les mêmes (Tableau 3.6.). C'est donc l'apport insuffisant de chlorure d'hydrogène qui fixe X et donc Z au début. Au-delà de 30 minutes alors que l'apport de matière est suffisant, Z n'a pas tout à fait atteint la valeur stationnaire correspondante $Z = 1,75 \text{ at.Cl.nm}^{-2}$, montrant ainsi une adsorption qui n'est pas instantanée. La cinétique d'adsorption n'est pas liée à la surface spécifique initiale, puisqu'elle se produit sur un échantillon de faible surface ($S_0 = 51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) de la même façon que sur l'échantillon d'origine de surface $S_0 = 92,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

L'effet de la masse de l'échantillon (Tableau 3.7.) sur X et Z confirme cette interprétation. Dans les conditions de calcination indiquées, il faut une masse d'échantillon m inférieure à 0,3 g pour que X et Z soient indépendantes de m, autrement dit pour que l'apport de matière ne soit plus le facteur limitant.

La partie croissante de X (t) et Z (t) est donc principalement due à un apport insuffisant de matière, auquel se superpose la fixation rapide, sans être immédiate, de l'adsorbat.

La modélisation de l'apport de chlorure d'hydrogène à la couche de cérine nous a conduit (Chapitre I.3.3.3.) aux résultats suivants :

$$X = 4.10^{-7} P_{\text{HCl}} t \quad (\text{Eq. 1.32.})$$

et :

$$\frac{X}{X_{\text{th}}} = 0,4$$

où : X : est le contenu (en mole HCl/mole CeO₂) en chlorure d'hydrogène de la poudre.

X_{th} : est le contenu théorique, c'est-à-dire dans le cas où tout le chlorure d'hydrogène passant dans le réacteur s'adsorbait sur la poudre.

La validité de ce modèle peut être testée sur les courbes expérimentales obtenues à partir de la mesure de la conductivité de la solution dans laquelle se dissout le chlorure d'hydrogène. A titre d'exemple, la figure 3.11. représente la conductivité γ de la solution en fonction du temps quand le réacteur contient ou non la poudre de dioxyde de cérium.

Avant d'atteindre un maximum pour X (un palier pour Z), les courbes γ (t) peuvent être assimilées à des droites. Le rapport (X/X_{th}) est égal à :

$$\frac{X}{X_{\text{th}}} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \quad (\text{Eq. 3.8.})$$

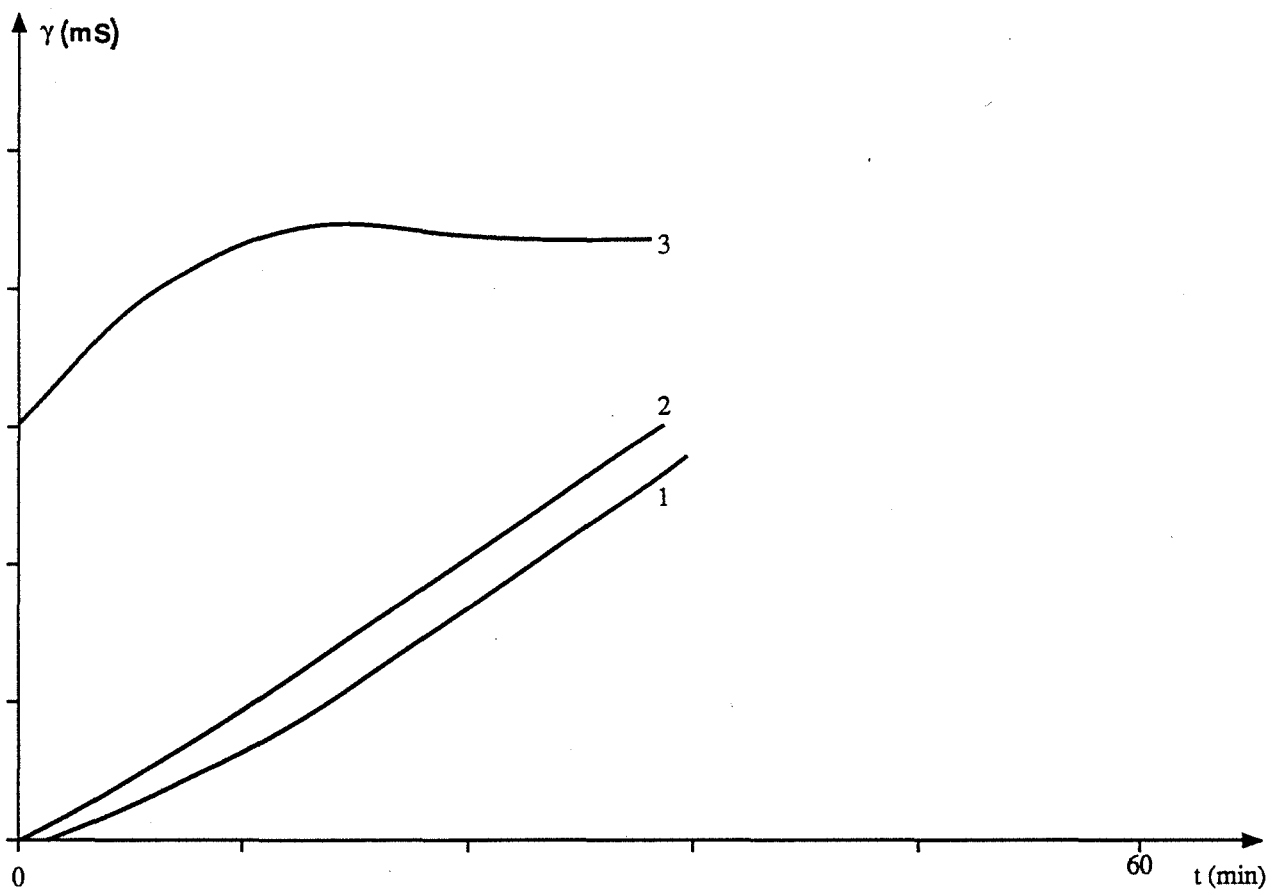
où γ_0 (γ (t)) représente la conductivité de la solution en l'absence (la présence) de dioxyde de cérium dans le réacteur.

Le tableau 3.8. contient les valeurs (X/X_{th}) expérimentales pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène, calculées à partir de la relation ci-dessus. Les valeurs théoriques sont quelque peu inférieures aux valeurs expérimentales pour P_{HCl} < 230 Pa.

P _{HCl}	15	32	63	230
$\frac{X}{X_{\text{th}}}$	0,45	0,42	0,47	0,4

Tableau 3.8. :
Valeurs de X/X_{th} pour différentes valeurs de P_{HCl}.

Les courbes expérimentales X (t) ont été comparées à la relation (Eq. 1.32.) (Figures 1.6. et 1.6. bis.). Droite théorique et courbe expérimentale coïncident avant le maximum pour P_{HCl} = 230 Pa.



**Figure 3.11. : conductivité électrique de la solution
en fonction du temps ($P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$) :**
1 : avec CeO_2 dans le réacteur
2 : sans CeO_2 dans le réacteur
3 : $((2) - (1)) * 5$

La modélisation du chapitre I explique donc correctement les résultats expérimentaux, compte-tenu des hypothèses de travail simplificatrices.

Avant d'examiner la cinétique de la fixation du chlorure d'hydrogène, nous allons étudier l'état stationnaire.

2.2. Etude de l'état stationnaire

Nous avons établi au chapitre II.3.3.1.2. l'existence d'un état stationnaire par rapport à Z, il peut être une conséquence de la simultanéité de divers processus, dont les suivants :

- adsorption de chlorure d'hydrogène
- désorption de chlorure d'hydrogène
- une pénétration d'atome de chlore dans la cristallite
- production du chlore gazeux

Nous allons montrer l'existence et éventuellement l'importance de certains de ces phénomènes dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Diffusion du chlore dans le réseau cristallin de la cérine

Cette pénétration, qui n'a pas été identifiée par fluorescence X, peut être déduite des courbes X (t) obtenues par mesure de la quantité de chlorure d'hydrogène en aval du réacteur (mesure de la quantité d'ions chlorures totale fixée). La comparaison de celles-ci avec les valeurs de X (t) mesurées à partir de la mise en solution de la poudre et analyse des ions chlorures (ions chlorures fixés en surface) le montre (Figure 3.12.). Il faut noter néanmoins que la précision sur les valeurs de X (t) diminue quand le temps et la pression partielle en HCl croissent, puisque celles-ci sont calculées à partir de la différence pratiquement constante entre deux conductivités électriques de plus en plus grandes.

2.2.2. Production de chlore gazeux

La production de chlore a été suivie en calcinant la cérine en l'absence d'oxygène. La figure 3.13. représente la quantité de chlore mesurée en aval du réacteur en fonction du temps. La formation du chlore est liée à la présence de chlorure d'hydrogène adsorbé, comme l'indique la forme initiale (phase 1) des deux courbes. La partie croissante (phase 2) qui la suit est due au départ du chlore conjoint à la chute de surface spécifique. Enfin, la partie plus faiblement croissante (phase 3) est due à la formation du chlore à surface quasi-constante. La vitesse de formation du chlore ($d n_{Cl_2}/dt$) est alors constante.

Le tableau 3.9. contient la vitesse de formation du chlore ($(1/Sm) ((d n_{Cl_2}/dt))$ mesurée (en molécule.nm⁻².h⁻¹), la vitesse de formation du chlore corrigée et le contenu surfacique en ion chlorure pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène. La vitesse de formation du chlore corrigée est la vitesse réelle de production de chlore, sachant que celui-ci réagit immédiatement avec la vapeur d'eau pour former du chlorure d'hydrogène et de l'oxygène. La correction est réalisée à partir de la loi d'action des masses relative à l'équilibre précédent (procédé DEACON).

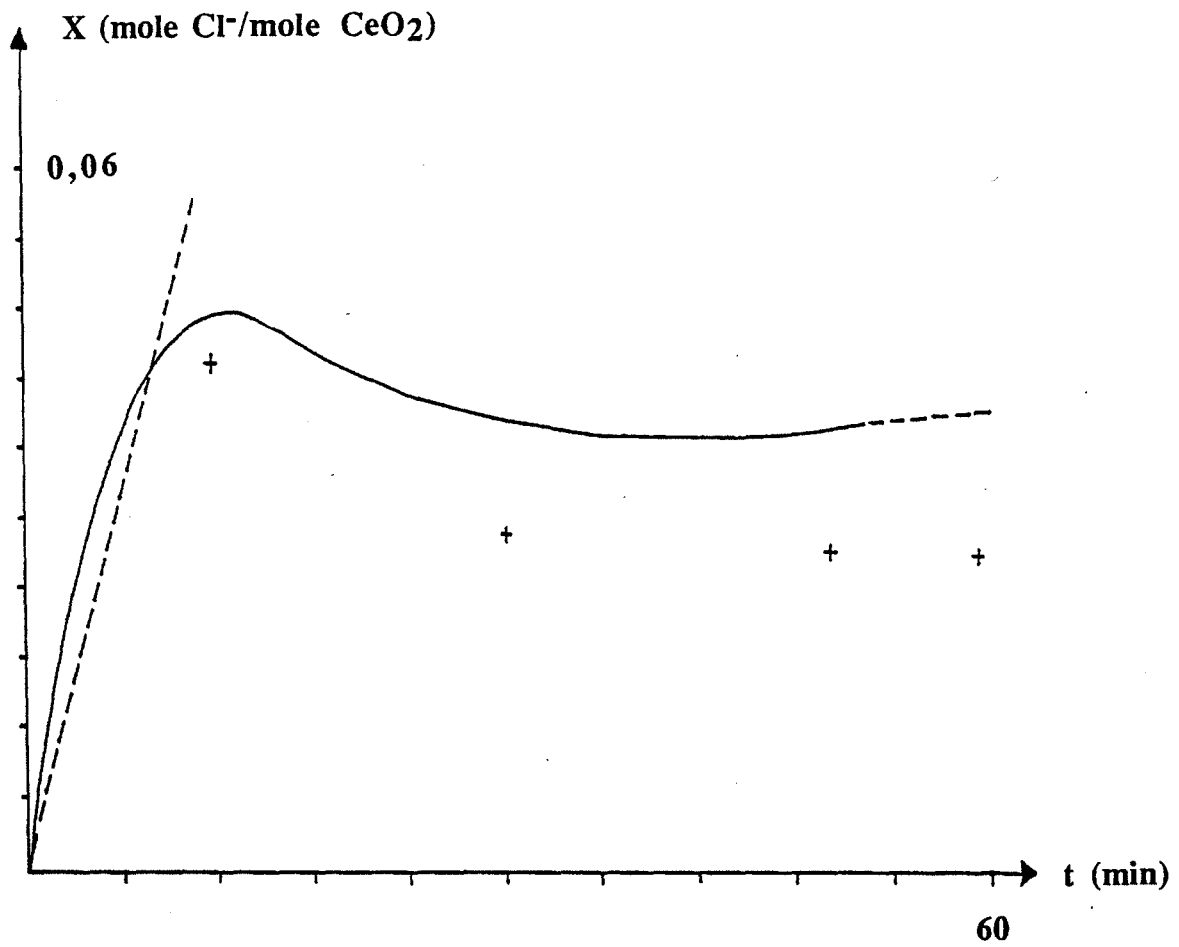


Figure 3.12. : contenu en Cl , X , en fonction du temps
 $P_{\text{HCl}} = 230 \text{ Pa}$ $P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$

- + : points expérimentaux obtenus par chromatographie ionique
- : courbe obtenue par la méthode du bilan
- : droite correspondant au transfert de matière fluide - lit de poudre
(Eq 1.32)

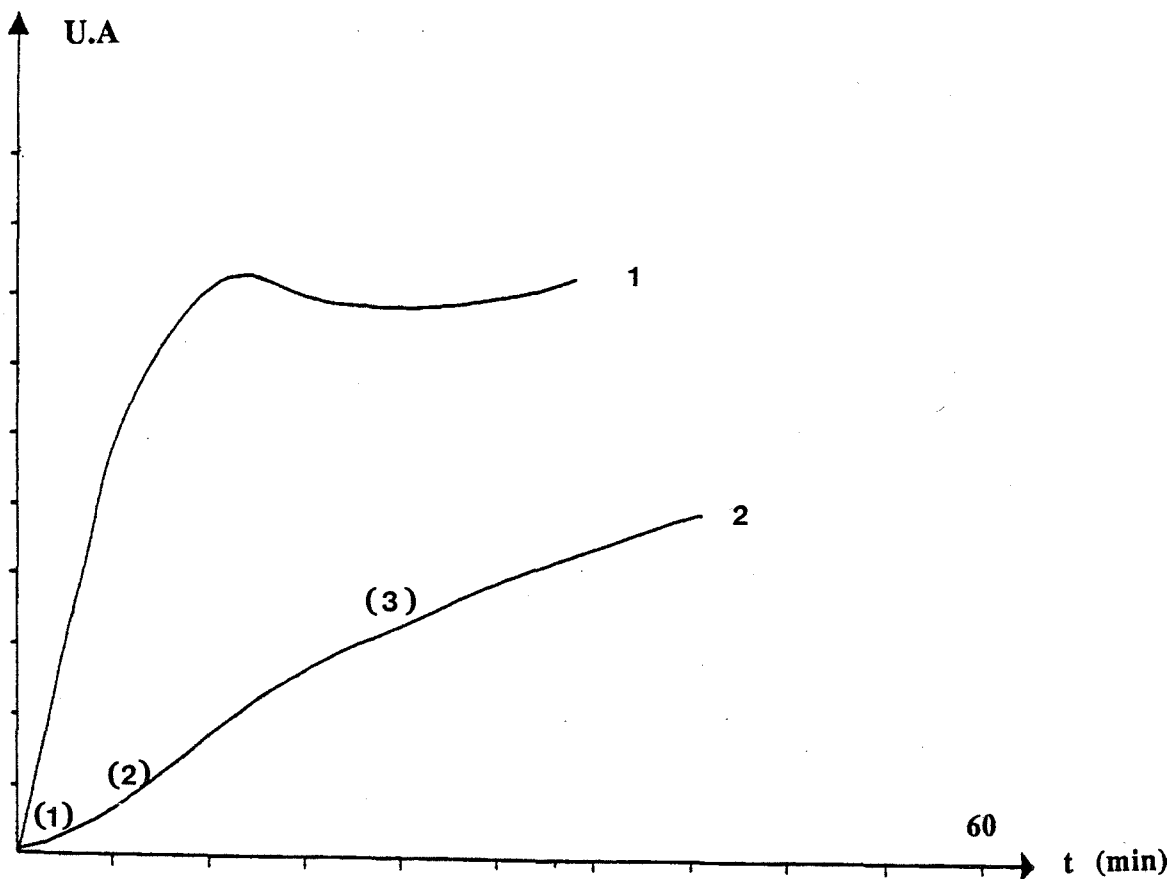


Figure 3.13. : 1 : quantité de HCl mesurée en aval du réacteur
 2 : quantité de Cl₂ mesurée en aval du réacteur
 $P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 0 \text{ Pa}$ $P_{H_2O} = 715 \text{ Pa}$

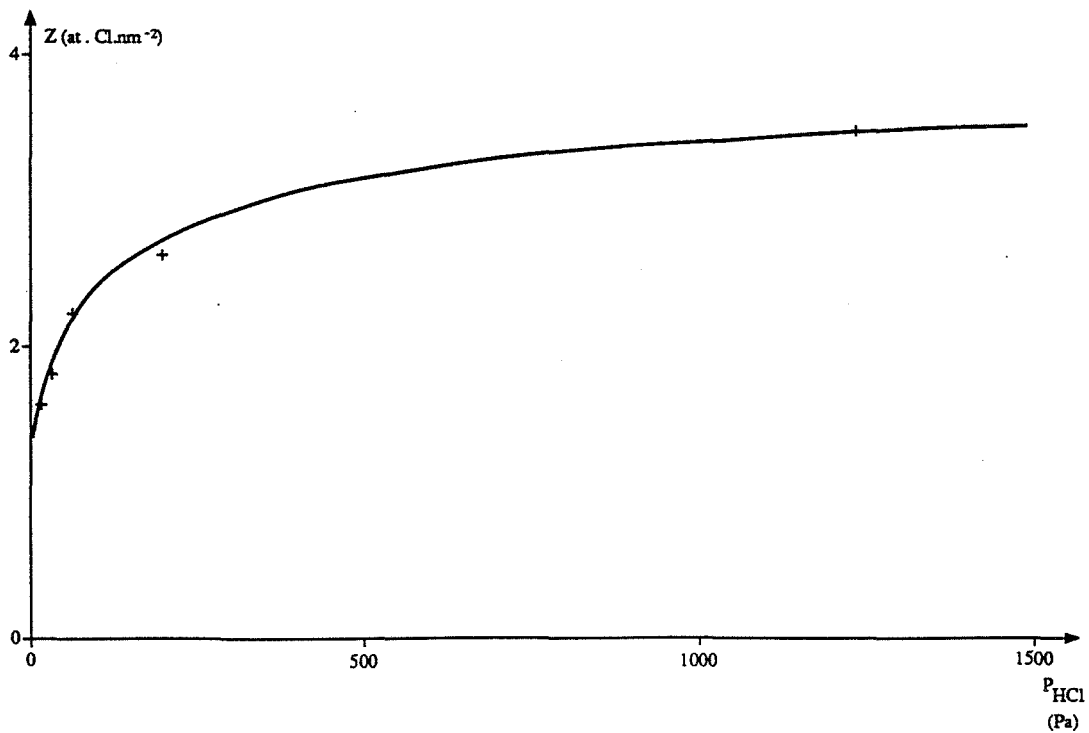


Figure 3.14. : Z en fonction de P_{HCl} à l'état stationnaire

P_{HCl}	Z	$\frac{1}{S_m} \frac{d n_{\text{Cl}_2}}{dt}$ mesurée	$\frac{1}{S_m} \frac{d n_{\text{Cl}_2}}{dt}$ corrigée
230	2,6	0,5	7,6
2100	3,45	18	20,7

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$$

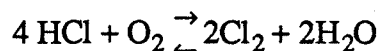
Tableau 3.9. :
Valeurs de la vitesse de formation de chlore pour différents Z et P_{HCl} .

La formation de chlore peut avoir plusieurs causes. Nous allons les examiner successivement (a, b, c, d) :

a. L'équilibre entre la cérine et l'oxygène peut s'écrire :



Ce dernier peut réagir avec le chlorure d'hydrogène pour donner du chlore. A partir de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre :



avec $K = 0,68$ à 900 K,

nous pouvons calculer la pression partielle en oxygène et donc la vitesse de formation de l'oxygène ($(1/S_m) (d n_{\text{O}_2}/dt)$).

pour $P_{\text{HCl}} = 2100 \text{ Pa} : P_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$ et $\frac{1}{S_m} \frac{d n_{\text{O}_2}}{dt} = 13 \text{ molécule.nm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

pour $P_{\text{HCl}} = 230 \text{ Pa} : P_{\text{O}_2} = 27 \text{ Pa}$ et $\frac{1}{S_m} \frac{d n_{\text{O}_2}}{dt} = 8,2 \text{ molécule.nm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

Pour vérifier la capacité de la cérine à perdre de telles quantités d'oxygène, nous avons suivi la perte de masse du dioxyde de cérium par analyse thermogravimétrique. Un échantillon de ce dernier est porté à 900 K sous vide secondaire. Il est ensuite reoxydé sous $P_{\text{O}_2} = 7000 \text{ Pa}$. La perte de masse est suivie en fonction du temps quand l'échantillon est soumis de nouveau à un vide secondaire. Une masse $m = 0,287 \text{ g}$ de dioxyde de cérium (de surface $92 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) perd 0,15 mg d'oxygène en une heure à 900 K.

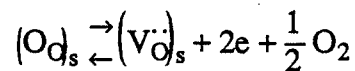
La vitesse de formation d'oxygène réelle, donnée par :

$$\frac{1}{S_m} \frac{d n_{\text{O}_2}}{dt} = 0,11 \text{ O}_2 \text{ nm}^{-2}.\text{h}^{-1}$$

est nettement inférieure à celle obtenue si l'oxygène était la cause de la production de chlore.

Ce résultat est confirmé par l'examen du diagramme donnant la pression partielle en oxygène en fonction de x à différentes températures (II.49). Il indique que P_{O_2} est probablement inférieure à 1 Pa.

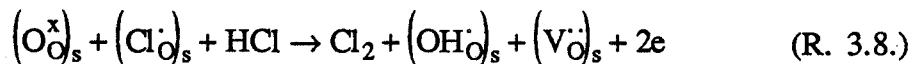
- b. L'oxygène peut venir d'un échange entre un oxygène du réseau et un atome de chlore pénétrant dans celui-ci suivant l'équilibre :



s : surface
v : volume.

Cette hypothèse conduirait dans le cas où P_{HCl} est égale à 230 Pa, à une quantité d'ions chlorures dans le réseau égale à $X = 0,19$ mole de Cl/mole de CeO_2 . Cette valeur est très supérieure à celle évaluée à partir de la quantité de chlorure d'hydrogène dissous en aval du réacteur. Par conséquent, la formation de chlore est un phénomène de surface, mettant en jeu directement le chlorure d'hydrogène en phase adsorbée ou gazeuse.

- c. La formation de chlore peut suivre un mécanisme de type Rideal-Eley :



dont la vitesse est $v = k Z P_{HCl}$.

Mais ce dernier n'a été rencontré que lors de l'atomisation et la recombinaison de molécules diatomiques à la surface de métaux.

- d. La production de chlore peut être une désorption suivant un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood :



La vitesse de formation de chlore serait égale à $V = k Z^2$.

L'examen du tableau 3.9. semble montrer que la formation de chlore suit ce mécanisme. Nous y reviendrons après une étude plus précise de l'adsorption.

2.2.3. Modélisation de l'état stationnaire

Nous allons utiliser les résultats précédents pour modéliser l'état stationnaire en Z.

Le tableau 3.10. résume les données expérimentales relatives à celui-ci, compte-tenu du fait que la pression partielle en chlorure d'hydrogène dans le réacteur à 900 K est différente

de celle à l'entrée (à 300 K). Elle doit être corrigée en utilisant la loi d'action des masses relative à l'équilibre de formation du chlore, toutes les calcinations se faisant avec $P_{O_2} = 16000$ Pa et $P_{H_2O} = 715$ Pa.

P_{HCl} (Pa) entrée	15	32	63	230	2100
P_{HCl} (Pa) réacteur	15	31	59,4	196	1230
Z (at.Cl.nm ⁻²)	1,6	1,8	2,2	2,6	3,45
$\frac{1}{S_m} \frac{dn_{Cl_2}}{dt_{corrigée}}$	~0	~0	~0	7,6	20,7

Tableau 3.10. :
Grandeurs expérimentales à l'état stationnaire.

A l'état stationnaire, la concentration en ion chlorure à la surface est constante, soit :

$$\frac{dZ}{dt} = v_{ads} - v_{des} - v_p - 2v_{Cl_2} = 0$$

où v_{ads} , v_{des} , v_p , v_{Cl_2} sont les vitesses d'adsorption, de désorption de HCl, de pénétration de Cl⁻ et de formation superficielle de chlore.

Pour $P_{HCl} = 230$ Pa, la vitesse de pénétration v_p , obtenue à partir des courbes de conductimétrie, est inférieure à $2Cl.nm^{-2}.h^{-1}$. Nous la négligerons dans la discussion suivante ($v_p \ll 2v_{Cl_2}$).

L'examen des couples (P_{HCl} , Z) montre que la quantité adsorbée est importante dès $P_{HCl} = 15$ Pa ; elle ne fait que croître faiblement après cette valeur. L'origine peut en être les interactions latérales entre molécules de chlorure d'hydrogène adsorbées, mais celles-ci seraient beaucoup plus fortes qu'avec l'anatase. L'adsorption peut se faire aussi sur plusieurs sites.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'extraction de tous les ions chlorures adsorbés se fait avec une solution de pH égale à 11.

Quand le pH de la solution est inférieur à 11, l'extraction est partielle et sensiblement indépendante du pH. Le tableau 3.11. regroupe quelques valeurs de X et Z obtenues à partir de solutions de pH 11 et 7.

P_{HCl}	t	pH = 11 X	pH = 11 Z	pH = 7 X	pH = 7 Z	$X_{11} - X_7$	$Z_{11} - Z_7$
2100	15	0,0435	3,49	0,0307	2,46	0,0128	1,03
230	11	0,043	2,56	0,0238	1,42	0,0192	1,14
230	30	0,032	2,56	0,0196	1,6	0,0124	0,96
230	60	0,027	2,56	0,0157	1,51	0,0113	1,05
32	30	0,0257	1,36	0,00814	0,43	0,0176	0,93
15	90	0,023	1,58	0,0087	0,60	0,0143	0,98

Z_{11} : Z quand pH = 11 ; Z_7 : Z quand pH = 7

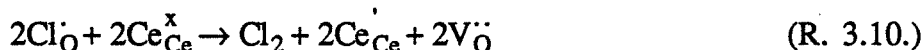
Tableau 3.11. :
Valeurs de X et Z obtenues à partir de solutions de pH 11 et 7.

Quelle que soit la pression partielle, $Z_{11} - Z_7$ est égale à $1,05 \pm 0,1$ at.Cl.nm⁻². En conséquence, les ions hydroxydes de la solution basique permettent l'extraction d'une même quantité d'ions chlorures plus fortement liés que les autres.

Il est donc raisonnable de penser que l'adsorption du chlorure d'hydrogène a lieu sur deux sites :

- l'un de capacité $a_1 = 1,05$ at.Cl.nm⁻² sur lequel l'adsorption est forte. Les spectres de thermodésorption montrent que les espèces adsorbées sur ce site quittent la surface de la cérine quand la température est supérieure à 1123 K. Ceci traduit une énergie d'activation de désorption très importante, qui rend irréversible l'adsorption de chlorure d'hydrogène sur ces sites. Remarquons d'ailleurs que la concentration surfacique en ion chlorure d'un échantillon de dioxyde de cérium contenant à l'origine 1,7 at.Cl.nm⁻², placé sous un courant d'hélium, tend vers 1 at.Cl.nm⁻².
- l'autre, de capacité a_2 à déterminer, sur lequel la liaison adsorbant-adsorbat est un peu plus faible. Les espèces adsorbées sur ce site ont aussi une énergie d'activation de désorption importante.

Le départ de chlore Cl₂ sera favorisé par rapport à la désorption de HCl, puisque le cérium tétravalent se réduit très facilement en cérium trivalent :



L'existence de deux sites est confirmée par des mesures calorimétriques (Figure 3.9.) faites à 673 K (la chute de surface spécifique γ est faible), où apparaissent deux massifs.

La vitesse de désorption du chlorure d'hydrogène v_{des} est donc petite et négligeable devant v_{ads} et v_{Cl_2} . En conséquence, à l'état stationnaire, le contenu surfacique Z sera la somme de deux termes Z_1 et Z_2 tels que :

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (\text{Eq. 3.10.})$$

avec $Z_1 \approx a_1 = 1,05 \text{ at.Cl.nm}^{-2}$

et :

$$\frac{dZ_2}{dt} = k_2 P_{\text{HCl}}(a_2 - Z_2) - 2k_2' Z_2^2 = 0 \quad (\text{Eq. 3.11.})$$

soit :

$$Z = a_1 + \frac{-k_2 P_{\text{HCl}} + \sqrt{(k_2 P_{\text{HCl}})^2 + 8k_2' k_2 P_{\text{HCl}} a_2}}{4k_2'} \quad (\text{Eq. 3.12.})$$

Sachant que $a_1 = 1,05 \text{ at.Cl.nm}^{-2}$ et reprenant les résultats du tableau 3.10., nous pouvons évaluer k_2' (Tableau 3.12.).

P_{HCl}	Z	Z_2	Z_2^2	v_{Cl_2}	k_2'
230	2,6	1,55	2,4	7,6	3,17
2100	3,45	2,4	5,76	20,7	3,59

Tableau 3.12. :

Evaluation de k_2' .

On vérifie ainsi que la vitesse de formation du chlore est approximativement proportionnelle à Z_2^2 , k_2' est égal à environ 3,4 (molécule.nm⁻².h)⁻¹.

La figure 3.14. représente Z en fonction de P_{HCl} à l'état stationnaire. Elle confronte les points expérimentaux à la courbe de la fonction $Z = f(P_{\text{HCl}})$ donnée par l'équation précédente (Eq.3.12). La capacité d'adsorption du site noté 2 est comprise entre 2,7 et 3 at.Cl.nm⁻².

Nous terminerons cette discussion par la remarque suivante : lors des calcinations sous oxygène, il n'a pas été possible de détecter avec certitude la formation de chlore (R. 3.10.). En effet, prenons le cas où les pressions partielles à l'entrée du réacteur ($T = 300 \text{ K}$) sont $P_{\text{HCl}} = 230 \text{ Pa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa}$, $P_{\text{Cl}_2} = 0$. Le tableau 3.13. contient les pressions partielles des gaz dans le réacteur à 900 K obtenues :

- en l'absence de dioxyde de cérium (1)
- avec désorption de chlore du dioxyde de cérium (2)
- avec adsorption de chlorure d'hydrogène et désorption de chlore (3)

	P_{HCl}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P_{O_2}	P_{Cl_2}
	230	715	16000	0
(1)	196	732	16000	17
(2)	230	715	16000	25
(3)	196	708	16000	17

Tableau 3.13. :
Valeurs de P_{HCl} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{O_2} et P_{Cl_2} pour trois situations notées 1, 2 et 3.

On constate que l'adsorption de HCl et la désorption conjointe de Cl_2 ne modifient pas leurs pressions partielles dans le mélange gazeux.

2.3. Etude générale de la cinétique d'adsorption du chlorure d'hydrogène sur la cérine

L'unification des deux phases de l'adsorption dans un traitement unique est difficile.

Nous reprenons l'équation de bilan de la matière relatif au chlorure d'hydrogène :

$$v \frac{\partial P}{\partial z} = D_{\text{He,HCl}} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 1.26.})$$

La pression partielle en chlorure d'hydrogène P , est fonction des variables d'espace.

Les première et troisième conditions aux limites sont inchangées, c'est-à-dire :

$$z = 0 : P(x) = P_0 = P_{\text{HCl}} \quad ; \quad x = 1 = L_x : \partial P / \partial x = 0$$

La seconde doit être modifiée compte-tenu de la cinétique de l'adsorption. En effet, nous avons supposé une adsorption rapide, qui est traduite par :

$$P(z) = 0 \quad \text{pour } x = 0.$$

L'adsorption sur le site noté 2 accompagnée d'une désorption de plus en plus importante modifie la condition aux limites :

$$\text{pour } x = 0 : \frac{\partial Z_2}{\partial t} = k_2(a_2 - Z_2)P - 2k_2' Z_2^2 \quad (\text{Eq. 3.13.})$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial t} = k_1 (a_1 - Z_1) P \quad (\text{Eq. 3.14.})$$

Cette condition aux limites dépendant du temps, un traitement rigoureux nécessiterait la résolution de l'équation de bilan de matière dépendant du temps (régime non stationnaire) :

$$\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial z} = D_{\text{He,HCl}} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 3.15.})$$

avec compte-tenu des notations du chapitre I :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M}{m R_p T_0} \int_0^{L_z} D_{\text{He,HCl}} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{x=0} L_y dz \quad \text{et} \quad X_{\text{loc}} = S (Z_1 + Z_2) \frac{M 10^{18}}{N_a}$$

La surface spécifique S dépend du temps.

Nous proposons une simplification qui permet une résolution simple tout en conduisant à un résultat conforme à l'expérience (pour souligner la difficulté du problème exposé, il est proposé en annexe 6 une résolution rigoureuse dans le cas où l'adsorption se fait sur une poudre de surface spécifique constante ne comprenant qu'un seul type de site).

Considérons la cinétique de l'apport de matière indépendante de la cinétique d'adsorption-désorption, l'équation cinétique correspondant au premier phénomène est alors :

$$X = a P_{\text{HCl}} t \quad (\text{Eq. 1. 30.})$$

soit :

$$X = S Z \frac{M}{N_a} 10^{18} = a P_{\text{HCl}} t \quad (\text{Eq. 3.16.})$$

D'autre part, l'intégration des équations cinétiques d'adsorption pour les sites 1 et 2 donne :

$$Z_1 = a_1 (1 - e^{-k_1 P t}) \quad P = P_{\text{HCl}} \quad (\text{Eq. 3.17.})$$

et :

$$Z_2 = \frac{1 - e^{-(r^+ - r^-) 2k_2 t}}{\frac{1}{r^+} - \frac{1}{r^-} e^{-(r^+ - r^-) 2k_2 t}} \quad (\text{Eq. 3.18.})$$

avec :

$$r^{\pm} = \frac{-\frac{k_2 P}{2k_2} \pm \sqrt{\left(\frac{k_2 P}{2k_2}\right)^2 + 2 \frac{k_2}{k_2} a_2 P}}{2} \quad (\text{Eq. 3.19.})$$

On détermine par une méthode numérique le temps t_1 pour lequel les vitesses des deux phénomènes deviennent égales :

$$\frac{d(Z_1 + Z_2)}{dt} = \frac{a P_{\text{HCl}} N_a}{M 10^{18}} d\left(\frac{t}{S}\right) \quad (\text{Eq. 3.20.})$$

avec Z_1, Z_2 calculés avec les relations précédentes.

Pour $t < t_1$ c'est l'apport de matière qui limite le phénomène, on a alors :

$$Z = \frac{N_a}{M 10^{18} S(t)} a P_{\text{HCl}} t \quad (\text{Eq. 3.21.})$$

Pour $t > t_1$, l'adsorption-désorption devient le processus limitant :

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (\text{Eq. 3.10.})$$

Il est nécessaire dans les calculs précédents de connaître la fonction $S(t)$ pour $t < t_1$, c'est-à-dire pendant les premiers instants. Elle peut être obtenue :

- soit directement à partir des points expérimentaux (S, t)
- soit en anticipant les résultats de l'étude de la chute de surface spécifique. En effet, nous avons montré que pour $60 < S < 92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $(-dS/dt = f(S) P_{\text{HCl}})$. Un développement limité au 1er ordre donnera une expression analytique de la surface spécifique au voisinage de la surface spécifique initiale S_0 :

$$S(t) = S_0 (1 - b P_{\text{HCl}} t) \quad (\text{Eq. 3.22.})$$

où b est une constante déterminée à partir des courbes expérimentales $S(t)$.

La figure 3.15. représente le contenu surfacique en ion chlorure Z en fonction du temps pour différentes pressions partielles en HCl , obtenu par la méthode précédente, ainsi que les points expérimentaux.

L'accord entre théorie et expérience justifie a posteriori la méthode utilisée.

Nous concluons en faisant remarquer que la lenteur de l'adsorption (en particulier sur le site noté 2) peut être comprise en se référant à la théorie de Wolkenstein sur la physicochimie de la surface des semi-conducteurs⁽³⁰⁾. Le transfert électronique des molécules de chlorure d'hydrogène vers les ions cériques de la cérine conduit à l'apparition d'un potentiel de surface, fonction du nombre de molécules de chlorure d'hydrogène adsorbé, qui s'ajoute à l'énergie d'activation classique de chimisorption. Wolkenstein a montré que la vitesse d'adsorption pouvait alors décroître exponentiellement avec la concentration surfacique en adsorbat. La

modélisation de l'adsorption que nous avons proposée est une forme simplifiée et discontinue de la théorie de Wolkenstein : nous considérons deux régimes d'adsorption, l'un rapide (sur le site noté 1), l'autre lent (sur le site noté 2) applicables dans des domaines distincts de concentration surfacique :

site noté 1 : $0 < Z \leq 1$
 site noté 2 : $1 \leq Z < 3,7$.

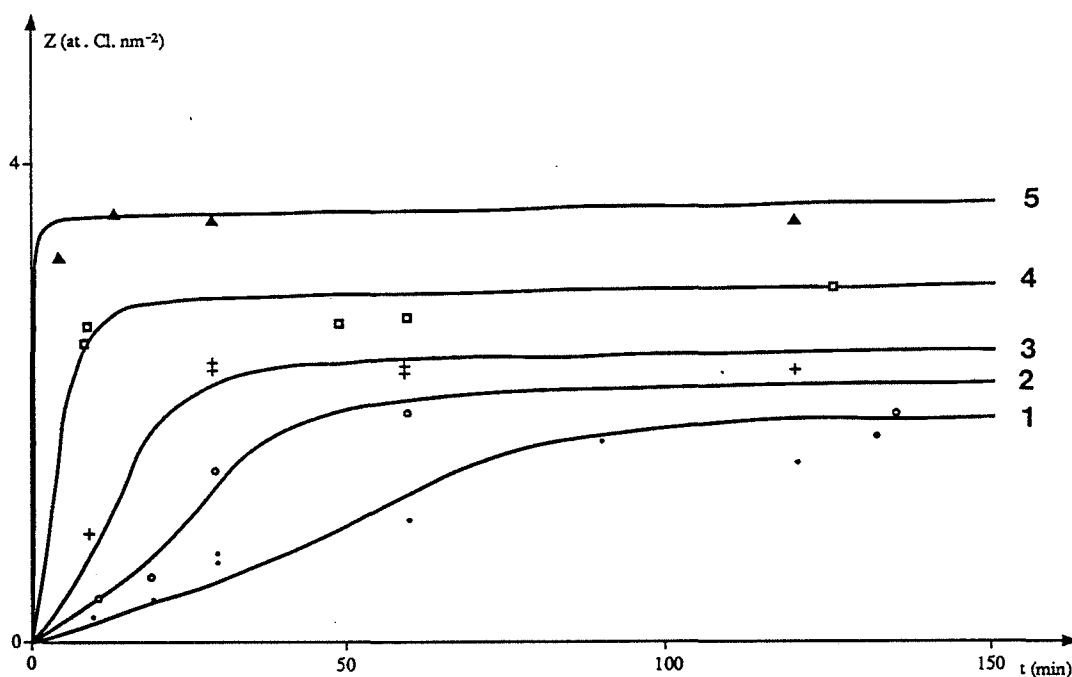


Figure 3.15. : Z en fonction du temps t pour différentes pressions partielles :
 1 : $\text{PHCl} = 14,9 \text{ Pa}$ 2 : $\text{PHCl} = 31,6 \text{ Pa}$ 3 : $\text{PHCl} = 63 \text{ Pa}$
 4 : $\text{PHCl} = 230 \text{ Pa}$ 5 : $\text{PHCl} = 2100 \text{ Pa}$
 + : points expérimentaux
 — : courbes issues de la modélisation

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE

1. Etude bibliographique de la chute de surface spécifique d'oxyde métallique

L'interprétation du préfrittage s'inspire des études relatives au grossissement des grains d'oxydes métalliques, utilisés pour l'obtention de céramiques ; aussi une rapide bibliographie de l'influence des gaz sur ce dernier peut aider à la compréhension du préfrittage.

1.1. Influence de l'atmosphère environnante sur le grossissement de grains

Le chlorure d'hydrogène inhibe la densification du dioxyde de titane⁽⁵⁾, mais accélère le grossissement de grains à 1273 K. Le transport de matière se fait par la phase vapeur. L'espèce migrante est le tétrachlorure de titane. Readey⁽³⁾, observant le même phénomène, propose la loi de grossissement suivante, assimilant celui-ci à un mûrissement d'Ostwald, dont l'étape limitante est la diffusion gazeuse :

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \frac{8 D \gamma \Omega^2}{9 (R_p T)^2} P_0 t \quad (\text{Eq. 4.1.})$$

avec : Ω : volume molaire de TiO_2
 γ : tension superficielle
 D : coefficient de diffusion
 P_0 : pression partielle en TiCl_4
 \bar{R} : rayon moyen des particules
 t : temps.

Il en est de même pour le frittage de la zircone ZrO_2 en présence d' HCl , où ZrCl_4 joue le rôle de TiCl_4 ⁽⁴⁾.

Le même auteur⁽⁶⁾ a étudié le frittage de l'oxyde de zinc en présence d'hydrogène à une température supérieure à 1223 K. La réaction suivante se produit :



Là aussi, la densification ralentie fait place à un grossissement important obéissant à la loi exprimée par l'équation Eq. 4.1. Pour Readey, l'étape limitante est la diffusion gazeuse à haute température, le mouvement du joint de grain contrôlé par une diffusion en volume (mécanisme de Greskovich-Lay) à basse température, selon le schéma ci-dessous :

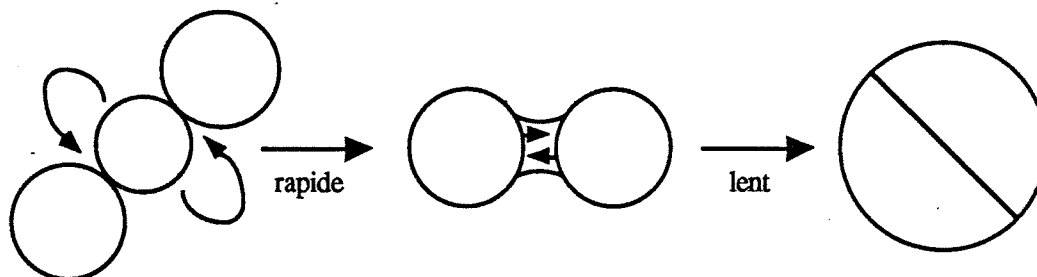


Figure 4.1. :
Mécanisme de Greskovich-Lay.

Readey⁽⁷⁾ donne d'autres exemples d'atmosphère gazeuse favorisant le transport en phase vapeur :



Il définit un certain rayon critique R_c , tel que si :

$$R < R_c, \text{ alors } J_r \ll J_g$$

si :

$$R > R_c, \text{ alors } J_g \ll J_r \\ \text{et } J_v \text{ tend vers } 0.$$

où J_r , J_g , J_v sont les flux correspondant à la réaction de surface, à la diffusion en phase gazeuse et à la diffusion en phase solide.

Il confirme donc que pour des particules (cristallites) très petites la réaction de surface est l'étape limitante de leur grossissement.

Le mûrissement d'Ostwald a été mis en évidence dans un autre cas⁽⁸⁾ : la croissance de grain d'oxyde de zinc a lieu par diffusion de surface suivant une loi phénoménologique $\bar{R}^n - \bar{R}_0^n = kt$ avec $n = 3,7$. Si on lui ajoute de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , qui a un point de fusion faible, on procédera à un frittage en phase liquide caractérisé par $n = 5$. La croissance est alors contrôlée par le transport de l'oxyde des petits grains vers les gros grains par un processus de dissolution-précipitation dont l'étape limitante est la réaction à l'interface solide-liquide. La vitesse de plus en plus faible avec le temps est due à une porosité qui se développe.

1.2. Influence de l'atmosphère environnante sur le préfrittage

La chute de surface spécifique précède le frittage. Elle concerne des particules dont le rayon, inférieur à 50 nm, est bien plus petit que celui, supérieur à 1000 nm, des grains subsistant le frittage. L'instabilité de tels systèmes conduit à une évolution rapide dès 700 K, alors que le frittage ne se produit qu'à partir de 1300 K.

L'analyse morphologique utilisée pour l'étude du frittage, microscopie électronique à balayage et à transmission associées à l'analyse d'images, permet de calculer un rayon moyen de particules \bar{R} et une distribution de taille de particules en fonction du temps. Cette méthode, difficile à utiliser pour des grains ou des cristallites très petits, est remplacée par la mesure de la surface spécifique S , conduisant à un rayon moyen égal à $3/\rho S$, où ρ est la masse volumique de la cristallite supposée sphérique.

Ruckenstein⁽⁹⁾ a été le premier à étudier le passage du phénomène cinétique microscopique caractérisé par une vitesse de coalescence locale à la variation d'une grandeur macroscopique globale, la surface spécifique, en fonction du temps : il a étudié ainsi la cinétique du frittage d'un catalyseur métallique supporté $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

appelant c_k le nombre de cristallites par unité de volume constituées de k atomes de platine de rayon r_k , la vitesse de formation de telles cristallites est égale à :

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik} c_i$$

L'auteur montre que K_{ij} peut toujours se mettre sous la forme :

$$K_{ij} = K \left((r_i^3)^m + (r_j^3)^m \right)$$

avec $m = -2/3, -1/3, 0, 1/3, 2/3$.

par passage du discontinu au continu :

$$\frac{\partial c(v,t)}{\partial t} = \frac{K}{2} \int_0^v c(\tilde{v},t) c(v-\tilde{v},t) [\tilde{v}^m + (v-\tilde{v})^m] d\tilde{v} - Kc(v,t) \int_0^v c(\tilde{v},t) (v^m + \tilde{v}^m) d\tilde{v} \quad (\text{Eq. 4.2.})$$

où v et \tilde{v} sont les volumes de deux particules.

En intégrant par rapport au volume des particules, nous obtenons la variation du nombre total de particules par unité de volume C en fonction du temps :

$$\frac{dC}{dt} = \int_0^{\infty} \frac{\partial c(v,t)}{\partial t} dv = -\frac{K}{2} \int_0^{\infty} \int_0^v c(v,t) c(\tilde{v},t) (\tilde{v}^m + v^m) dv d\tilde{v}$$

La technique de la transformation de similarité⁽⁹⁾ conduit à :

$$\frac{dC}{dt} = -b_1 C^{2-m}$$

où b_1 est une constante.

D'autre part, la surface spécifique est égale à :

$$S = b_2 \int_0^{\infty} v^{2/3} c(v,t) dv = b_3 C^{1/3}$$

où b_2 est un facteur géométrique et b_3 une constante ; d'où :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{b_3}{3} C^{-2/3} \frac{dC}{dt} = -\frac{b_3}{3} C^{-2/3} b_1 C^{2-m}$$

soit :

$$\frac{dS}{dt} = -b_4 S^{4-3m} \quad (\text{Eq. 4.3.})$$

m est l'exposant contenu dans l'expression de $K(v, \tilde{v})$; $K(v, \tilde{v})$ est la vitesse microscopique de réaction entre deux cristallites de volume v et \tilde{v} .

De façon similaire, Hashimoto⁽¹⁰⁾ définit $3m$ comme l'exposant du rayon moyen :

$$r_m = 2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^{-1}$$

dans l'expression de la vitesse de réaction entre deux particules de rayon r_1 et r_2 . Cet exposant dépend de la nature du mécanisme de la réaction.

On obtient ainsi une loi de chute de surface spécifique dépendant du mécanisme de coalescence microscopique à travers m et b_4 .

Hashimoto a étudié ainsi l'influence de la vapeur d'eau sur le préfrittage de la silice supportée par l'alumine. L'auteur fait intervenir la réaction suivante :



Cheng⁽¹¹⁾ avait montré préalablement par une étude gravimétrique que la vitesse de disparition de la silice était :

$$V = k P_{\text{H}_2\text{O}}^{4/3}$$

La réaction de surface et non la diffusion contrôlait la vitesse à 1073 K. Hashimoto suppose que dans ses conditions expérimentales, l'équilibre est atteint rapidement. En appelant P_0 et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ les pressions partielles en Si(OH)_4 et H_2O , la loi d'action des masses conduit à :

$$\frac{P_0}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K$$

La croissance du volume du col au contact de deux cristallites se fait par dépôt de Si(OH)_4 , lui-même formé sur une cristallite et diffusant dans la phase gazeuse. La vitesse de croissance est égale d'après Langmuir :

$$\frac{dV_c}{dt} = S_c r_D = S_c \frac{\omega}{d} \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} (P_{\text{conv}} - P_{\text{conc}})$$

où : V_c : volume du col
 S_c : surface du col
 r_D : vitesse spécifique de déposition
 ω : fraction de Si(OH)_4 déposée au col
 $P_{\text{conv}}, P_{\text{conc}}$: pression d'équilibre à la surface convexe et concave (col).

Or, d'après la loi de Kelvin :

$$\ln \frac{P_{\text{conc}}}{P_0} = \frac{M \gamma}{d RT} \left(\frac{1}{r_{\text{conc}}} - \frac{1}{\rho} \right) \quad \text{et} \quad \ln \frac{P_{\text{conv}}}{P_0} = \left(\frac{M \gamma}{d RT} \right) \frac{2}{r_m}$$

avec : M : masse molaire de l'espèce diffusante
 γ : tension superficielle
d : densité
 r_{conc}, ρ : rayons principaux du col.

Un raisonnement basé sur des considérations géométriques conduit aux relations :

$$\rho = \frac{1}{2} \frac{r_{\text{conc}}^2}{r_m} \quad ; \quad V_c = \frac{\pi r_{\text{conc}}^4}{2r_m} \quad \text{et} \quad S = \frac{\pi r_{\text{conc}}^3}{r_m}$$

ρ étant petit devant r_m et r_{conc} , la loi de Kelvin conduit en première approximation à :

$$\frac{P_{\text{conv}} - P_{\text{conc}}}{P_0} \approx \frac{M \gamma}{d RT} \frac{1}{\rho}$$

d'où :

$$\frac{dV_c}{dt} = S_c \frac{\omega}{d} \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \frac{M \gamma}{d RT} P_0 \frac{1}{\rho}$$

Utilisant les relations géométriques précédentes et posant ($\xi = r_{\text{conc}}/r_m$), Hashimoto obtient :

$$\frac{d\xi}{dt} = f(\xi) K P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \frac{1}{r_m}$$

L'auteur considère sans justification que la vitesse de réaction entre deux particules est inversement proportionnelle au temps requis pour atteindre un rayon critique du col et donc une valeur ξ_c de ξ ; d'où :

$$v_c = \frac{1}{\tau_c} = g(\xi_c) K P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \frac{1}{r_m}$$

qui conduit, d'après l'équation 4.3., à la loi de chute de surface spécifique :

$$-\frac{dS}{dt} = k P_{\text{Si(OH)}_4} S^6 = k' P_{\text{H}_2\text{O}}^2 S^6 \quad (\text{Eq. 4.4.})$$

Si l'étape limitante du préfrittage⁽¹²⁾ est la diffusion superficielle de Si(OH)_4 , alors :

$$v_c = g(\xi_c) [\text{Si}(\text{OH})_4] \frac{1}{r_m}$$

avec $[\text{Si}(\text{OH})_4]$: concentration en espèces mobiles ;

$$\text{et donc : } -\frac{dS}{dt} = k [\text{Si}(\text{OH})_4] S^8 \quad (\text{Eq. 4.5.})$$

En fait, cette loi en S^8 serait valable quelle que soit l'espèce diffusante, à condition toutefois que l'étape limitante du phénomène en soit la diffusion.

Expérimentalement, les auteurs⁽¹²⁾ proposent la loi suivante :

$$-\frac{dS}{dt} = K_V P_{\text{H}_2\text{O}}^2 S^6 + K_S P_{\text{H}_2\text{O}}^{2,73} S^8 \quad (\text{Eq. 4.6.})$$

Etendons ce raisonnement au cas où l'étape limitante est la réaction de surface :

La vitesse de formation du col sera :

$$\frac{dV_c}{dt} = v_r S$$

avec : $S = 4\pi r_m^2$
 v_r : vitesse spécifique de réaction de surface.

V_c étant égal à :

$$\pi r_m^3 \xi^4 \left(1 - \frac{\pi}{4} \xi \right)$$

nous obtenons :

$$\frac{d\xi}{dt} = f(\xi) \frac{v_r}{r_m}$$

soit :

$$v_c = g(\xi_c) \frac{v_r}{r_m}$$

Par conséquent, la vitesse de chute de surface spécifique est égale à :

$$-\frac{dS}{dt} = K v_r S^5 \quad (\text{Eq. 4.7.})$$

Le tableau 4.1. résume les différentes lois de chute de surface spécifique pour différentes étapes limitantes.

Etape limitante	Lois de vitesse
Diffusion en phase gazeuse de X formé à la surface	$-\frac{dS}{dt} = k P_X S^6$
Diffusion superficielle d'une espèce X	$-\frac{dS}{dt} = k [X] S^8$
Réaction de surface de vitesse locale v_r	$-\frac{dS}{dt} = k v_r S^5$

Tableau 4.1. :
Lois de chute de surface spécifique pour différentes étapes limitantes.

En conséquence à degré d'avancement constant ($\xi = S/S_0$) (S_0 : surface spécifique initiale), la vitesse de chute de surface spécifique est proportionnelle à :

- P_X si l'étape limitante est la diffusion en phase gazeuse en X
- $[X]$ si l'étape limitante est la diffusion superficielle de X
- v_r si l'étape limitante est la réaction de surface.

Autrement dit, la vitesse de chute de surface spécifique à degré d'avancement constant est proportionnelle à la vitesse de l'étape limitante (locale) :

- vitesse de diffusion de X en phase gaz : $v = k P_X$. Cette expression est la forme simplifiée de la première loi de Fick ($v = k \vec{\nabla} P_X \approx k \frac{P_X}{L}$) avec L longueur de diffusion constante
- vitesse de diffusion superficielle de X : $v = kX$. Cette expression est celle de la première loi de Fick dans l'approximation de Wagner et de longueur constante
- vitesse de réaction de surface $v = v_r$.

Hébrard⁽¹⁷⁾ obtenait le même résultat par un raisonnement entre grandeurs macroscopiques, en écrivant :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dn} \frac{dn}{dt}$$

V : volume de l'espace granulaire ; n : nombre de moles

où $\frac{dS}{dV}$ est un facteur géométrique ne dépendant que de S
 $\frac{dV}{dn}$ est le volume molaire
 $\frac{dn}{dt}$ est la vitesse de transport de la matière conduisant au frittage.

Soit :

$$\frac{dS}{dt} = f(S) \Omega v$$

Wu⁽¹³⁾ a étudié le frittage du Pt supporté par SiO₂. L'originalité de ce travail provient du suivi de la distribution de taille de particules, et non du rayon moyen, en fonction du temps. Ils en déduisent que la croissance des grandes particules se fait aux dépens des petites. Elle correspond à un déplacement du pic de la distribution granulométrique des grandes particules associé à une faible diminution des petites, sans formation de particules de taille moyenne.

Borgwardt⁽¹⁴⁾ a étudié le préfrittage de l'oxyde de calcium CaO en présence d'azote. Utilisant la loi de German et Munir⁽²⁸⁾ :

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0}\right)^\gamma = Kt \quad \left(\text{pour } \frac{S_0 - S}{S_0} < 0,5\right) \quad (\text{Eq. 4.8.})$$

avec : $\gamma = 1,1$: pour un écoulement plastique
2,7 : pour une diffusion volumique
3,3 : pour une diffusion à travers le joint de grain
3,5 : pour une diffusion en surface.

A $T = 1300$ K, γ étant égal à 2,7, le mécanisme de préfrittage est une diffusion volumique.

Le même auteur⁽¹⁵⁾ a étudié le préfrittage de CaO dans une atmosphère contenant H₂O et CO₂. Il propose une formule empirique permettant la prédiction quantitative, sans en donner l'interprétation. La vapeur d'eau accélère un peu plus la chute de surface spécifique que le dioxyde de carbone. L'effet conjugué des deux gaz est plus fort que celui de chaque gaz pris séparément. L'auteur attribue ses résultats à un mécanisme faisant intervenir la surface ou les joints de grain.

Massoth⁽¹⁶⁾ a étudié le préfrittage d'une alumine de transition en présence de chlorure d'hydrogène, le gaz diluant étant l'hydrogène, par une méthode thermogravimétrique à 838 K. La pression partielle de chlorure d'hydrogène est 4000 Pa ou 20000 Pa. Son adsorption très rapide est terminée en moins de cinq minutes. Quand le temps s'écoule la concentration volumique en Cl⁻ diminue, sa concentration surfacique augmente, la concentration surfacique en ion hydroxyle OH⁻ diminue fortement. Le préfrittage est associé à une désorption de vapeur d'eau. Le schéma général du phénomène est alors : adsorption rapide d'HCl, diffusion assez lente des ions hydroxydes ainsi formés, désorption rapide d'H₂O et diffusion d'ions aluminium.

Hébrard⁽¹⁷⁾ a étudié l'influence de la vapeur d'eau sur le préfrittage de l'anatase. Une diffusion lente des ions hydroxydes fait suite à une adsorption rapide d'H₂O. La désorption d'eau et la diffusion des ions titane sont rapides. Son mécanisme sera détaillé lors de la discussion de nos résultats expérimentaux, qui font suite à ses travaux.

La présence dans l'atmosphère de préfrittage de gaz réactifs conduit souvent à la formation d'espèces volatiles, responsables de celui-ci par mûrissement d'Ostwald. Aussi est-il intéressant de faire une brève bibliographie relative à ce phénomène.

1.3. Mûrissement d'Ostwald

D'une façon générale, il s'agit d'une évolution particulière d'un système polygranulaire, où les gros grains grossissent aux dépens des petits.

La modélisation en a été amorcée par I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov⁽¹⁸⁾ et parallèlement par C. Wagner⁽¹⁹⁾. Le phénomène a été étudié initialement dans des solutions liquides sursaturées.

Le principe en est le suivant :

D'après la loi de Gibbs-Thomson, la relation liant la concentration d'équilibre c_R^{eq} d'un soluté au voisinage d'un grain sphérique (du solide correspondant) au rayon R de ce dernier est :

$$c_R^{eq} = c_{\infty}^{eq} e^{\frac{2\gamma\Omega}{R_p T}} \quad (\text{Eq. 4.9.})$$

où : γ : est la tension superficielle
 Ω : le volume molaire

c_{∞}^{eq} : la concentration d'équilibre quand l'interface est plane.

Considérons 2 grains (de rayons $R_1 > R_2$) séparés par une distance assez grande d ($d \gg R_1, R_2$) plongeant dans un milieu contenant le soluté à concentration c, telle que $c_{R_1}^{eq} < c < c_{R_2}^{eq}$. Le grain de rayon R_2 va alors se dissoudre au profit du grain de rayon R_1 via la solution.

Les hypothèses de Lifshitz et Slyozov étaient les suivantes :

- $(2\gamma\Omega/R_p T)$ petit devant R
- grande distance entre les grains comparée à leur rayon
- évolution contrôlée par la diffusion du soluté en solution
- concentration en soluté, dans le liquide loin des grains, indépendante de la position.

Les équations de base sont alors :

- un développement limité au 1er ordre de la loi de Gibbs-Thomson :

$$c_R^{eq} = c_{\infty}^{eq} + \frac{\alpha}{R} \quad (\text{Eq. 4.10.})$$

avec $\alpha = (2\gamma\Omega c_{\infty}^{eq}/R_p T)$

- la loi de Fick, appliquée à l'interface grain de rayon R - solution :

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{(r=R)} = D \frac{c - c_R^{eq}}{R} = \frac{dR}{dt} \frac{1}{\Omega} \quad (\text{Eq. 4.11.})$$

- l'équation de continuité appliquée à la fonction de distribution de taille de particules $f(R,t)$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R^3} \left(f \frac{dR^3}{dt} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 4.12.})$$

- l'équation de conservation de la matière :

$$n_0 = V c + \frac{\rho}{M} \int_0^\infty f \frac{4}{3} \pi R^3 dR \quad (\text{Eq. 4.13.})$$

où n_0 et V sont le nombre de moles total de soluté (solution et solide) et le volume de la solution.

C'est un système d'équations très difficile à résoudre. Les auteurs ont néanmoins donné une solution asymptotique (quand le temps tend vers l'infini) pour $f(R,t)$:

- la relation liant le rayon moyen \bar{R} au temps t est alors :

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \frac{4}{9} D \alpha t \quad (\text{Eq. 4.14.})$$

- la fonction de distribution asymptotique $f_\infty(R,t)$ est indépendante de la distribution initiale :

$$f(R,t) = f_0 e^{-\ln\left(\frac{R_c(t)}{R_c}\right)^3} g\left(\frac{R}{R_c(t)}\right) \quad (\text{Eq. 4.15.})$$

où $R_c(t)$ est le rayon critique défini par l'équation ($dR/dt = 0$), et f_0 une constante.

Les auteurs montrent que ces conclusions restent valables pour des particules non sphériques.

La contribution de Wagner est d'avoir introduit réaction et diffusion comme étapes limitantes dans le cas de la stationnarité ; l'équation (Eq. 4.11.) est alors remplacée par :

$$\frac{dn}{4\pi R^2 dt} = D \frac{c - c_R}{R} = k (c_R - c_R^{eq}) \quad (\text{Eq. 4.16.})$$

où c_R est la concentration réelle de soluté à l'interface et k la constante de vitesse, soit :

$$\frac{dR}{dt} = - \frac{k D \Omega}{kR + D} (c_R^{eq} - c)$$

Sugimoto^(20, 21) montre que pour un mûrissement contrôlé par la réaction (si le système est agité ou si le rayon des particules est très petit) les relations suivantes sont valables :

$$\bar{R}^{v+1} - \bar{R}_0^{v+1} = \left(\frac{v}{v+1} \right)^v k_2 \alpha^v \Omega t \quad (\text{Eq. 4.17.})$$

k_2 : constante de vitesse de croissance

v : ordre de la réaction.

v est en général égal à 1.

Ces résultats ont été étendus au cas où le volume des grains n'est plus négligeable devant le volume total. Pour une évolution contrôlée par la réaction, la vitesse de grossissement est indépendante de la fraction volumique ϕ . Pour une évolution contrôlée par la diffusion, Wynblatt⁽²²⁾ montre que l'effet de ϕ est faible et que les résultats de la théorie LSW (Lifshitz, Slyozov, Wagner) sont toujours utilisables.

L'effet de ϕ est obtenu en modifiant l'équation (Eq. 4.11.), qui exprime le flux de matière échangé par un grain :

$$v(R,t) = \frac{1}{4\pi R} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{\Omega} \frac{dR}{dt}$$

$v(R,t)$ est toujours mis sous la forme :

$$v(R,t) = \frac{D \bar{k}^{-2}}{4\pi R} (c - c_R^{eq}) \quad (\text{Eq. 4.18.})$$

où \bar{k}^{-2} dépend de ϕ .

Asimov⁽²³⁾ et Ardell⁽²⁴⁾ introduisent la notion de sphère d'influence de rayon R_f , sphère au-delà de laquelle le grain n'échange plus de matière.

\bar{k}^{-2} se met sous la forme :

$$\bar{k}^{-2} = \frac{4\pi R}{1 - \frac{R}{R_f}} \quad (\text{Eq. 4.19.})$$

avec R_f fonction de ϕ .

Asimov propose la relation très simple pour R_f :

$$R_f = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

où n est le nombre de grains par unité de volume.

Ardell montre de façon beaucoup plus rigoureuse que :

$$R_f = R + \bar{R} e^{8\phi} \frac{\Gamma(\phi)}{6\phi^{1/3}}$$

où \bar{R} est le rayon moyen des particules, avec :

$$\Gamma(\phi) = \int_{\phi_0}^{\infty} x^{-2/3} e^{-x} dx$$

L'application de la théorie LSW avec ces nouvelles expressions de la vitesse conduit à une loi du même type :

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = k(\phi) t$$

Récemment Kawasaki^(25, 26) et coll. ont abordé ce problème (équation générale tenant compte de ϕ) de façon plus globale. Tenant compte des effets coopératifs entre grains, ils montrent que l'équation cinétique relative à $f(R, t)$ doit posséder deux nouveaux termes notés B et C faisant intervenir ϕ :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{D}{R^2} \left(A + \frac{\bar{R}}{l} (B + C) \right) \right] \quad (\text{Eq. 4.20.})$$

où : A : est le terme de la théorie classique LSW

B : est un terme de perturbation sans collision

C : est un terme de collision

\bar{R} : est le rayon moyen d'une sphère

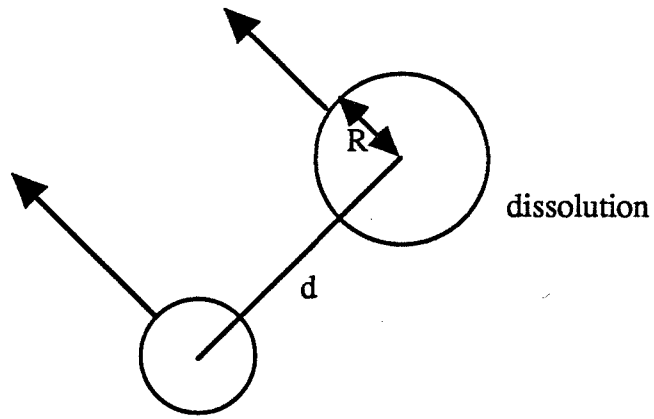
l : est une longueur dite d'écrantage délimitant les interactions diffusionnelles entre sphères.

Le résultat final est un résultat voisin de celui de la théorie LSW.

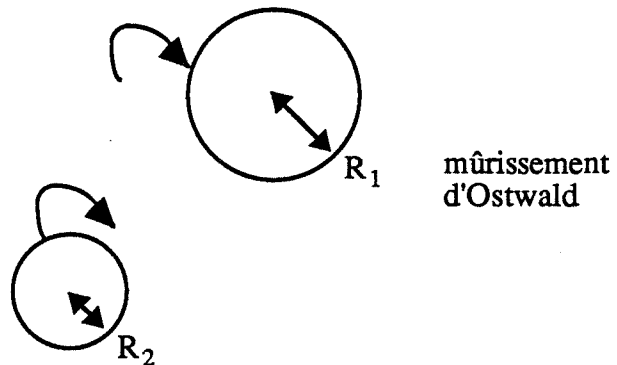
Le mûrissement d'Ostwald n'a lieu en principe que dans des solutions sursaturées ; on peut néanmoins envisager un mûrissement dans des solutions, en-dessous de la saturation, à condition que les grains soient très proches l'un de l'autre⁽²⁷⁾.

On a donc trois situations schématisées sur la figure 4.2. :

$$C < C_R^{eq} \quad \forall R \quad \text{et} \quad d \gg R$$



$$C_{R_1}^{eq} < C < C_{R_2}^{eq} \quad \text{et} \quad d \gg R_1, R_2$$



$$C < C_R^{eq}$$

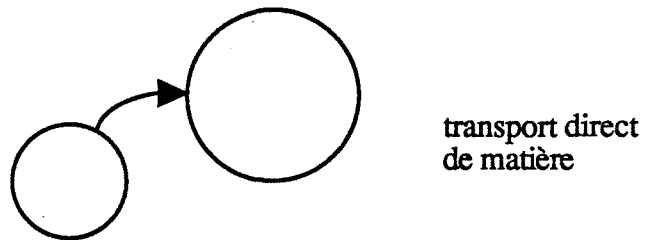


Figure 4.2. :
Différentes évolutions d'un système grain + grain + solution.

Ruckenstein⁽²⁷⁾ a donné une condition pour que le transport de matière se fasse directement :

$$\frac{R_1 R_2}{R_1 - R_2} \ln \frac{d_{12}}{R_1} < \frac{2\gamma \Omega}{kT}$$

Cette inégalité est vérifiée pour un système subissant le préfrittage.

Nous concluons en notant que si, indubitablement, le mûrissement d'Ostwald est un phénomène majeur lors du préfrittage et du frittage d'oxydes métalliques dans certaines atmosphères (la solution liquide est alors remplacée par la phase vapeur et les solubilités par les pressions de vapeur saturantes), l'utilisation systématique^(3, 6, 7) des lois LSW dans l'interprétation des résultats nous semble sujette à caution ; il suffit de rappeler que la fraction volumique ϕ peut être supérieure à 0,5 dans ces systèmes.

2. Chute de surface spécifique de l'anatase

2.1. Résultats expérimentaux

Nous avons étudié la chute de surface spécifique de l'anatase en fonction du temps en fixant les pressions partielles des constituants du mélange gazeux. Hébrard⁽¹⁷⁾ a montré que la vapeur d'eau catalysait celle-ci à 823 K.

La figure 4.3. montre que le chlorure d'hydrogène a le même effet à une température plus basse encore. Plus la pression partielle en HCl est élevée, plus rapide est la chute de surface spécifique.

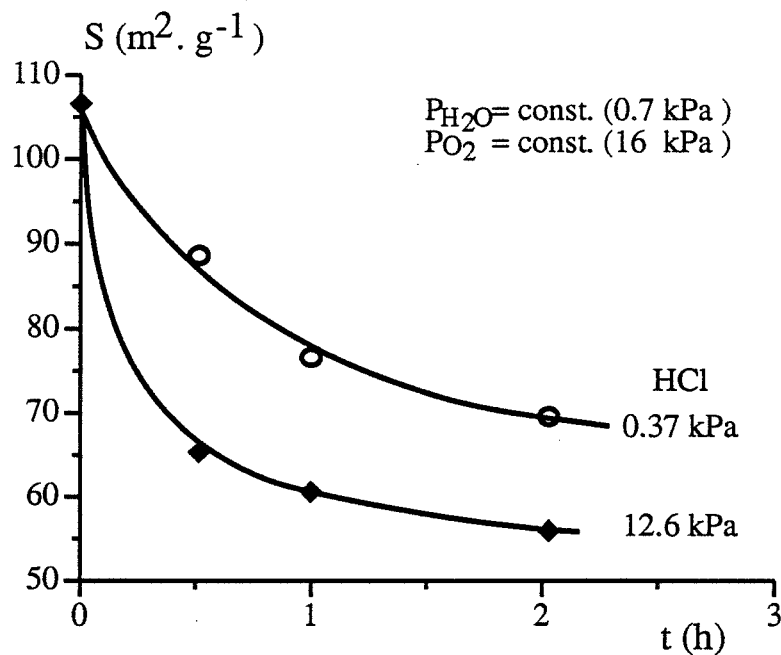


Figure 4.3. :
Surface spécifique, S, en fonction du temps t.

2.1.1. Choix d'une loi d'évolution $S = f(t)$

La première étape dans l'analyse des résultats expérimentaux est le choix d'une fonction $S = f(t)$ à pressions partielles fixées.

Les relations proposées par la littérature sont du type :

$$\frac{S}{S_0} = (1 + At)^{-1/n}$$

où S_0 est la surface spécifique initiale, A et n des coefficients ajustables.

Nous avons testé celle-ci, ainsi que des relations du type :

$$\frac{S - S_a}{S_0 - S_a} = (1 + At)^{-1/n}$$

où S_a est une valeur asymptotique de la surface spécifique.

En effet, la surface spécifique tend vers une telle valeur, quand on examine les courbes $S = f(t)$ à différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène (Figure 4.3.).

D'autre part, des calcinations de longue durée à P_{HCl} élevée ($t = 9$ h ; $P_{HCl} = 12000$ Pa) montrent que la surface spécifique tend vers $S_a = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Nous avons défini des critères objectifs, quant au choix d'une loi d'évolution :

pour chaque série de calcinations à pressions partielles fixées référée j , constituée de 4 couples (S, t) , y compris l'origine $(S_0, 0)$, et pour chaque loi indiquée n , nous avons recherché la valeur de A qui minimise le critère :

$$\sigma_{j_n} = \left[\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{S_{cal} - S_{exp}}{S_{exp}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.21.})$$

où S_{exp} est la surface spécifique mesurée, S_{cal} celle calculée à partir de la loi supposée.

Le critère de choix pour l'ensemble des données, correspondant à J séries ($J > 30$) sera :

$$\sigma_n = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \sigma_{j_n}^{\min}$$

Suivant ce critère, l'expression indiquée ci-dessous s'est révélée celle approchant au mieux les données expérimentales :

$$\frac{S - S_a}{S_0 - S_a} = (1 + At)^{-1/2} \quad (\text{Eq. 4.22.})$$

Elle présente l'avantage de rester la même pour tout le domaine de pression partielle en chlorure d'hydrogène concerné ; à l'opposé, avec les expressions du type :

$$\frac{S}{S_0} = (1 + At)^{-1/n}$$

quand les pressions partielles sont inférieures à 400 Pa (supérieures à 1000 Pa respectivement) un exposant $n = 4$ ($n = 8$) convient.

2.1.2. Vitesse expérimentale en fonction des pressions partielles

La vitesse de chute de surface spécifique est donc :

$$-\frac{dS}{dt} = +\frac{1}{2}(S_0 - S_a) A (1 + At)^{-3/2} = \frac{1}{2}(S_0 - S_a) \left(\frac{S - S_a}{S_0 - S_a}\right)^3 A$$

En appelant ξ le degré d'avancement du processus :

$$\xi = \frac{S_0 - S}{S_0 - S_a}$$

pour $S = S_0$, $\xi = 0$ et pour $S = S_a$ $\xi = 1$.

Nous obtenons :

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}(S_0 - S_a) (1 - \xi)^3 A \quad (\text{Eq. 4.23.})$$

En conséquence, la vitesse à degré d'avancement constant est proportionnelle à A, lui-même fonction des pressions partielles des différents constituants du mélange gazeux.

A, représentant la vitesse à degré d'avancement constant, nous avons recherché sa relation avec les pressions partielles.

Remarque :

Sachant que : $S_0 = 107,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $S_a = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, nous avons :

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_\xi = A$$

pour $S = 69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, soit : $\xi = 0,67$.

Les figures 4.4., 4.5., 4.6. représentent la vitesse de chute de surface spécifique (ou A) en fonction de P_{HCl} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ et P_{O_2} respectivement.

La comparaison des figures (4.4., 4.5.) et (3.4., 3.5.) montre une corrélation très nette entre vitesse et contenu surfacique en ion chlorure, confirmant qu'il s'agit d'un phénomène de surface limitant.

La figure 4.5. montre aussi l'effet accélérateur de la vapeur d'eau sur la chute de surface spécifique.

L'effet de l'oxygène est très faible sur celle-ci. La pression partielle en oxygène n'est donc pas une variable, mais un paramètre fixé à 16000 Pa.

Les variables pertinentes expliquant le phénomène seront les contenus surfaciques en ion chlorure Z, en ion hydroxyle et en vapeur d'eau. N'ayant pas accès à ces deux derniers (en présence de chlorure d'hydrogène), les variables choisies seront Z et $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Les résultats expérimentaux (P_{HCl} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{O_2} , t, S, Z) étant nombreux, nous utiliserons une méthode statistique pour déterminer une loi de vitesse expérimentale.

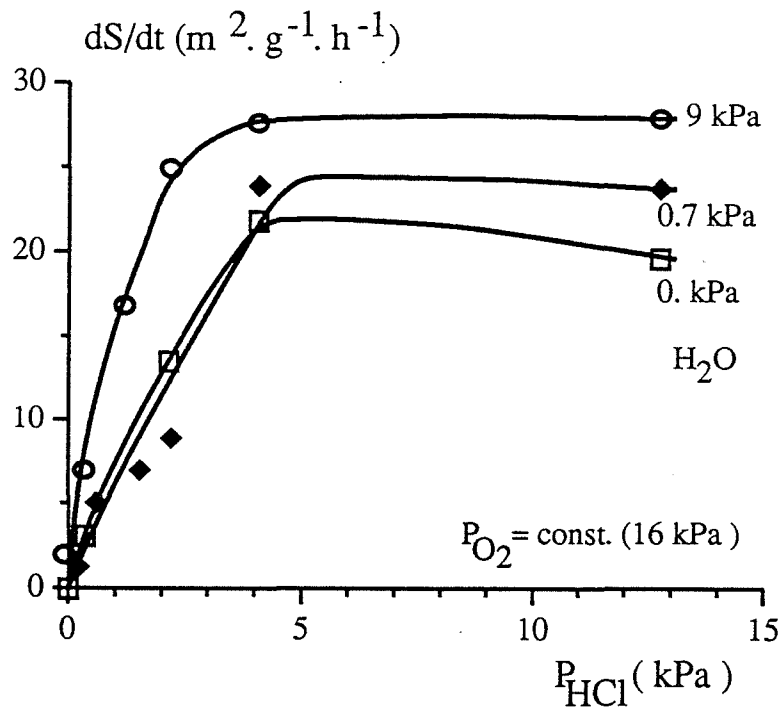


Figure 4.4. : Vitesse de chute de surface spécifique en fonction de P_{HCl} pour différentes pressions partielles en H_2O

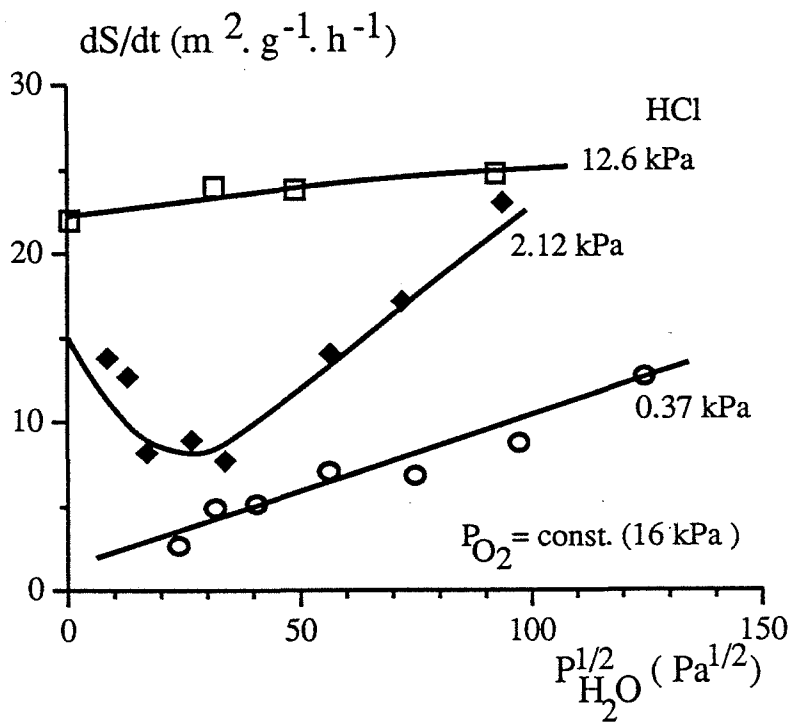


Figure 4.5. : Vitesse de chute de surface spécifique en fonction de $P_{H_2O}^{1/2}$ pour différentes pressions partielles en HCl

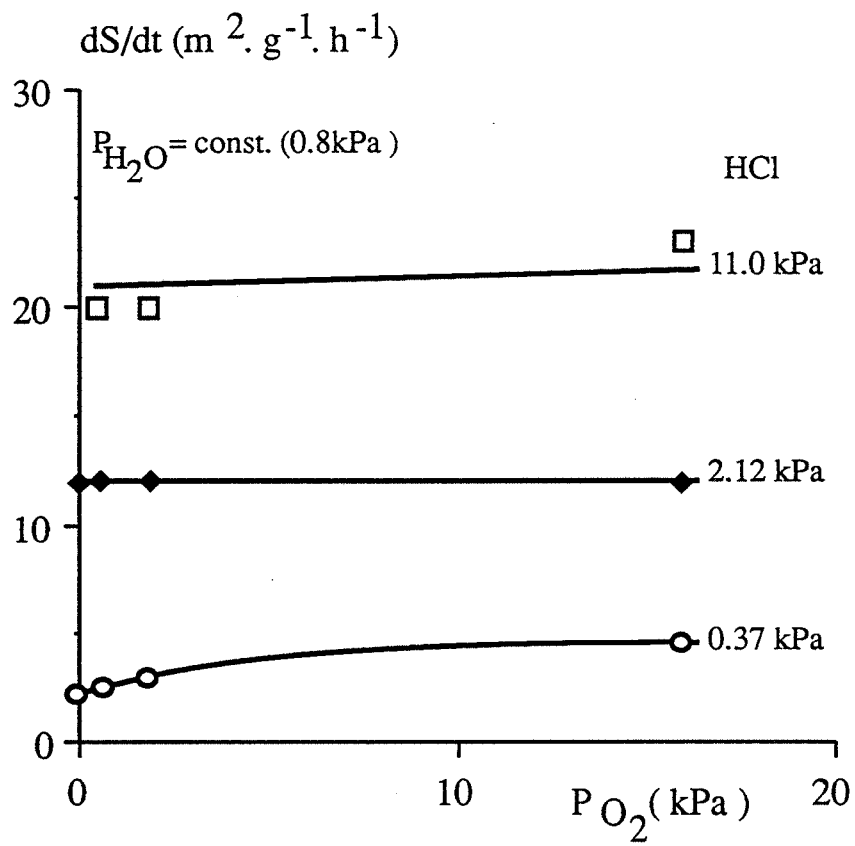


Figure 4.6. : Vitesse de chute de surface spécifique en fonction de P_{O_2} pour différentes pressions partielles en HCl

2.1.3. Recherche d'une loi de vitesse expérimentale

La fonction recherchée $A(Z, P_{H_2O})$ doit être compatible avec les relations obtenues quand l'atmosphère de préfrittage est constituée d'un seul gaz.

Ainsi quand P_{HCl} tend vers 0, Hébrard⁽¹⁷⁾ a montré que :

$$A = a P_{H_2O}^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.24.})$$

Quand P_{H_2O} tend vers 0, la vitesse dépend uniquement du contenu surfacique en chlorure d'hydrogène Z . Z est alors la seule variable, le chlorure d'hydrogène adsorbé restant

sous forme associée $[Cl_i, OH_O]^x$. Nous chercherons dans un premier temps à exprimer la vitesse sous la forme d'une loi de puissance, laquelle est suggérée par les études précédentes^(11, 12, 17) :

$$A = b Z^n \quad (\text{Eq. 4.25.})$$

En présence de deux gaz, nous introduirons dans l'expression de la loi de vitesse un terme correctif, s'annulant quand P_{HCl} ou P_{H_2O} tendent vers 0, sous la forme d'une loi de puissance :

$$A = a P_{H_2O}^{1/2} + b Z^n + c Z^p P_{H_2O}^q \quad (\text{Eq. 4.26.})$$

Le premier terme du membre de droite est toujours petit devant les autres à 690 K. Le deuxième terme est le terme principal. Le troisième terme n'intervient que quand la pression partielle en vapeur d'eau est importante (supérieure à environ 1000 Pa).

Pour chaque triplet (n, p, q) constitué d'entiers ou de demi-entiers, nous avons calculé les coefficients a, b, c qui minimisent le critère :

$$\sigma_A = \left[\frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \left(\frac{A_{\text{cal},j} - A_{\text{exp},j}}{A_{\text{exp},j}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.27.})$$

Les coefficients a, b, c ainsi obtenus sont introduits dans l'expression :

$$\sigma_S = \left[\frac{1}{3J} \sum_{i=1}^{3J} \left(\frac{S_{\text{cal},i} - S_{\text{exp},i}}{S_{\text{exp},i}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

avec :

$$\frac{S - S_a}{S_0 - S_a} = (1 + At)^{-1/2}$$

Les deux critères σ_A (qui permet de calculer a, b, c) et σ_S (qui permet de comparer valeurs calculées et expérimentales de la grandeur réellement mesurée) seront utilisés pour choisir le triplet (n, p, q) approchant au mieux les données expérimentales.

La forme de l'expression (Eq. 4.26.) permet le calcul de a, b et c d'une façon simple et rapide :

Pour une série j donnée et donc un couple (Z, P_{H₂O}) donné, notons :

$$d(1, j) = P_{H_2O}^{1/2} \quad d(2, j) = Z^n \quad d(3, j) = Z^p P_{H_2O}^q$$

Nous avons alors : $A = a d(1, j) + b d(2, j) + c d(3, j)$.

Nous cherchons les coefficients a, b, c qui minimisent :

$$\sigma_A = \left[\frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \left(\frac{a d(1, j) + b d(2, j) + c d(3, j) - A_{exp, j}}{A_{exp, j}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Autrement dit, tels que :

$$\frac{\partial \sigma_A}{\partial a} = \frac{\partial \sigma_A}{\partial b} = \frac{\partial \sigma_A}{\partial c} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \sigma_A^2}{\partial a} = \frac{\partial \sigma_A^2}{\partial b} = \frac{\partial \sigma_A^2}{\partial c} = 0$$

En notant e (1) = a, e (2) = b, e (3) = c, nous avons :

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \frac{1}{A_{exp, j}^2} \left(\sum_{k=1}^3 e(k) d(k, j) - A_{exp, j} \right)^2$$

et :

$$\frac{\partial \sigma_A^2}{\partial e(1)} = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \frac{1}{A_{exp, j}^2} 2 \left(\sum_{k=1}^3 e(k) d(k, j) - A_{exp, j} \right) d(1, j)$$

l = 1, 2, 3.

Par conséquent, annuler cette dernière expression conduit à :

$$\sum_{k=1}^3 e(k) \left[\sum_{j=1}^J \frac{d(k, j) d(l, j)}{A_{exp, j}^2} \right] = \sum_{j=1}^J \frac{d(l, j)}{A_{exp, j}} \quad (\text{Eq. 4.28.})$$

pour l = 1, 2, 3.

Ce système de 3 équations linéaires à 3 inconnues e (1), e (2), e (3) a pour solution :

$$\vec{e} = M^{-1} \vec{u}$$

Les vecteurs \vec{e} et \vec{u} ont pour composantes :

$$e(k) \quad \text{et} \quad \sum_{j=1}^J \frac{d(k,j)}{A_{\text{exp},j}}$$

La matrice M a pour élément :

$$m_{lk} = \sum_{j=1}^J \frac{d(k,j) d(l,j)}{A_{\text{exp},j}^2}$$

Cette technique appliquée au cas où les calcinations sont réalisées en l'absence de vapeur d'eau donne les résultats consignés dans le tableau 4.2.

n	1	2	3	3,5	4
σ_S	0,227	0,11	0,063	0,06	0,064
σ_A	0,6	0,5	0,34	0,302	0,371

Tableau 4.2. :

Valeurs de σ_S et σ_A relatives à Eq. 4.25. ($P_{H_2O} = 0$).

L'exposant de l'expression 4.25. donnant la meilleure coïncidence avec les résultats expérimentaux est donc compris entre 3 et 4.

En présence de chlorure d'hydrogène et de vapeur d'eau, nous avons calculé pour chaque triplet (n, p, q) les valeurs de σ_S et σ_A (les valeurs les plus faibles et donc les plus intéressantes se trouvent dans le tableau 4.3.).

n	p	q	σ_A	σ_S
3	0,5	1	0,408	0,0729
3	1	1	0,401	0,0706
3	1	2	0,403	0,0726
3	2	1	0,389	0,0674
3,5	2	1	0,37	0,066
4	2	1	0,382	0,069

Tableau 4.3. :

Valeurs de σ_S et σ_A relatives à Eq. 4.26.

Le triplet donnant les valeurs les plus petites de σ_A et σ_S est (3,5 ; 2 ; 1).

L'expression générale du coefficient A, représentant la vitesse, est donc :

$$A = b Z^{3,5} + a P_{H_2O}^{1/2} + c Z^2 P_{H_2O} \quad (\text{Eq. 4.29.})$$

avec $b = 1,1$ $a = 1,05 \cdot 10^{-2}$ $c = 4,36 \cdot 10^{-4}$.

2.2. Interprétation

Nous allons tenter une interprétation des résultats expérimentaux de chute de surface spécifique en utilisant les conclusions de l'étude de l'adsorption.

L'analyse statistique fournit un résultat sans se préoccuper de sa signification physique. Nous allons d'abord rappeler le mécanisme de chute de surface spécifique proposé par Hébrard⁽¹⁷⁾.

2.2.1. Chute de surface spécifique en présence de vapeur d'eau

Dans ce cas, le phénomène de préfrittage se produit grâce à la diffusion de la matière d'une zone de rayon de courbure positif ($R > 0$) vers des zones de rayon de courbure négatif ($R < 0$), représentée sur la figure 4.7. Cette représentation des zones réactionnelles lors du contact de deux particules n'est en fait qu'une schématisation simplificatrice, le modèle cinétique ne faisant appel à aucune hypothèse géométrique.

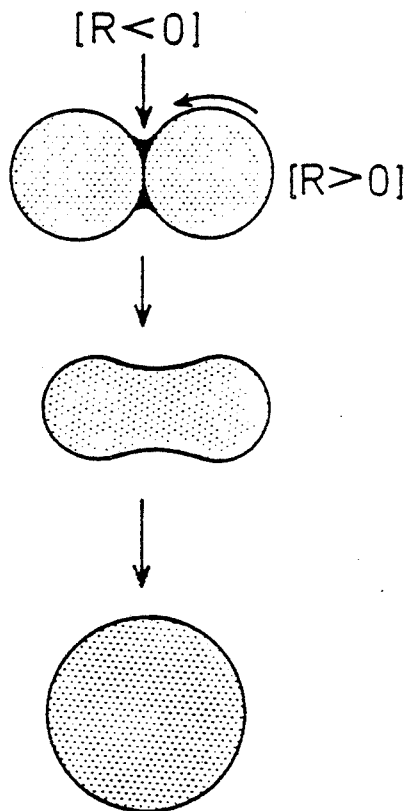


Figure 4.7. : Evolution de deux grains élémentaires au cours du processus de frittage.

La vitesse de chute de surface spécifique est telle que :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dn} \frac{dn}{dt}$$

A un degré d'avancement fixé, dS/dV est une constante. dV/dn représente le volume molaire de l'anatase et dn/dt le nombre d'unités de construction transportées de la surface ($R > 0$) vers la surface ($R < 0$) par unité de temps.

La loi de vitesse expérimentale étant :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = k P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$$

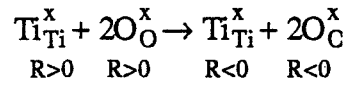
la vitesse de transport $(dn/dt)_{\xi}$ sera telle que :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\xi} = k' P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12} \quad (\text{Eq. 4.30.})$$

Hébrard⁽¹⁷⁾ a proposé un mécanisme composé des 6 étapes élémentaires suivantes pour expliquer celle-ci :

- (1) $H_2O + O_O^x + V_O^{\cdot\cdot} \xrightarrow{R>0} 2OH_O^{\cdot}$ adsorption dissociative de la vapeur d'eau
 $R>0 \quad R>0 \quad R>0$
- (2) diffusion des ions hydroxyles OH_O^{\cdot} des régions $R > 0$ aux régions $R < 0$
- (3) $2OH_O^{\cdot} + 2OH_O^{\cdot} \xrightarrow{R<0} 4OH_O^{\cdot} + V_{Ti}^{\text{''''}} + 2V_O^{\cdot\cdot}$ création d'une lacune cationique
 $R<0 \quad R<0 \quad R<0 \quad R<0 \quad R<0$
- (4) $OH_O^{\cdot} + OH_O^{\cdot} \xrightarrow{R<0} H_2O + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^x$ désorption de la vapeur d'eau
 $R<0 \quad R<0 \quad R<0 \quad R<0 \quad R<0$
- (5) diffusion des ions titane Ti_{Ti}^x des régions $R > 0$ aux régions $R < 0$
- (6) $V_{Ti}^{\text{''''}} + 2V_O^{\cdot\cdot} \xrightarrow{R>0} 0$ réaction de Schottky
 $R>0 \quad R>0$

La somme de ces six équations quasi-chimiques (en multipliant la seconde par 2) conduit à :



En prenant la diffusion des ions hydroxyles comme étape limitante du préfrittage, le modèle permet d'expliquer la loi de vitesse expérimentale.

2.2.2. Chute de surface spécifique en présence de chlorure d'hydrogène

Les conclusions des chapitres 2 et 3 laissent supposer qu'elle est liée à la formation d'un composé volatil.

Celle-ci se ferait préférentiellement sur les grains les plus petits, suivant les travaux de Mittasch déjà cités. Le composé volatil ainsi formé se déposerait et se décomposerait, d'une manière similaire au mûrissement d'Ostwald, sur une cristallite plus grosse.

La figure 4.8. montre l'influence du débit sur la chute de surface spécifique. Comme nous l'avons déjà noté, celle-ci est très faible. Néanmoins un débit plus fort l'accélère un peu. Ceci corroborerait un mécanisme par la voie gazeuse.

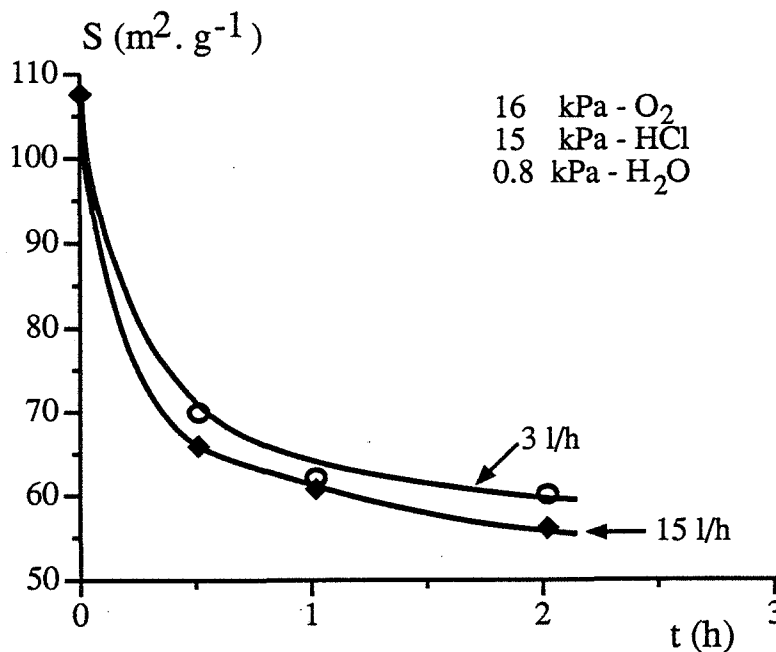
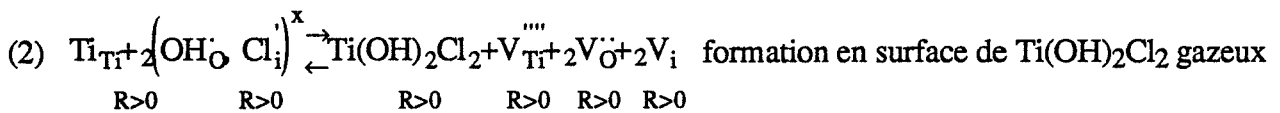


Figure 4.8. :
Surface spécifique, S, en fonction du temps t pour différents débits.

L'étude bibliographique d'une part, la très faible influence de l'oxygène d'autre part, nous montre que l'espèce mise en cause est $Ti(OH)_2Cl_2$, plutôt que $TiCl_4$ ou $TiOCl_2$.

D'après les conclusions du paragraphe III.1.2., l'adsorption du chlorure d'hydrogène a lieu sur 2 sites notés 1 et 2. La capacité d'adsorption du site 1 est très petite devant celle du site 2. Sans que cette simplification porte préjudice aux résultats précédents, nous supposons que l'adsorption du chlorure d'hydrogène a lieu sur un seul site (noté 2) de capacité $2,5 \text{ at.Cl.nm}^{-2}$. L'interaction entre molécules de chlorure d'hydrogène adsorbées est répulsive.

Le mécanisme suivant peut donc être proposé :



(4) diffusion en phase gazeuse de $Ti(OH)_2Cl_2$ de régions ($R > 0$) aux régions ($R < 0$)

Les étapes (5), (6), (7) seront les étapes inverses relatives à des surfaces à rayon de courbure négatif de (3), (2), (1).

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'étape d'adsorption est à l'équilibre. Il en est de même pour la création et l'annihilation de lacunes (Schottky) comme l'a montré Hébrard⁽¹⁷⁾.

Si la diffusion de $Ti(OH)_2Cl_2$ en phase gazeuse était l'étape limitante du processus, les étapes précédentes considérées à l'équilibre conduiraient à une pression partielle en $Ti(OH)_2Cl_2$ à la surface du grain proportionnelle à P_{HCl}^2 . Donc la vitesse de chute de surface spécifique serait proportionnelle à P_{HCl}^2 . La figure 4.4., représentant dS/dt en fonction de P_{HCl} , écarte cette éventualité.

L'étape limitante du phénomène doit donc être la réaction de formation de $Ti(OH)_2Cl_2$, en présence ou non de vapeur d'eau.

L'analyse statistique nous a montré que l'ordre de la réaction par rapport à Z était voisin de 3. La réaction de formation de $Ti(OH)_2Cl_2$ est bimoléculaire. L'ordre de celle-ci devrait être 2 par rapport à Z, si les interactions entre réactifs étaient négligées ou si les réactifs étaient en solution diluée (distribution aléatoire des molécules de chlorure d'hydrogène). Ce

n'est donc pas le cas de notre système. Nous allons rechercher une loi de vitesse tenant compte des interactions entre particules en milieu concentré.

Appliquons la théorie de Tovbin (Annexe V.2.5.) à la réaction entre 2 espèces distinctes A et B en supposant, pour simplifier, l'égalité des paramètres d'interaction entre les espèces i (dans le complexe activé ou à l'état fondamental) et j :

$$E_{ij}^* = E_{ij}$$

En conséquence :

$$S_i = \sum_{j=1}^s t_{ij} = \sum_{j=1}^s \frac{\theta_{ij}}{\theta_i} = 1$$

La vitesse de réaction devient alors :

$$V = k e^{+\beta E_{AB}} \theta_{AB}$$

Si A et B sont identiques :

$$V = k e^{+\beta E_{AA}} \theta_{AA}$$

Par convention, E_{AA} est prise positive, quand l'interaction de type AA est de nature répulsive.

Nous avons d'autre part :

$$\frac{\theta_{A0}^2}{\theta_{00} \theta_{AA}} = e^{\beta E_{AA}} \quad \text{et} \quad \theta_{AA} + \theta_{A0} = \theta_A \quad \theta_{00} + \theta_{0A} = 1 - \theta_A \quad \theta_{A0} = \theta_{0A}$$

0 représentant un site libre. Les énergies d'interaction E_{A0} et E_{00} sont évidemment nulles. En posant $u = e^{\beta E_{AA}}$, nous en déduisons :

$$\theta_{AA}^2 (1 - u) + [2 \theta_A (u - 1) - u] \theta_{AA} + \theta_A^2 = 0$$

et l'expression de la vitesse de réaction :

$$V = k u \left[\frac{-[2 \theta_A (u - 1) - u] - \sqrt{(2 \theta_A (u - 1) - u)^2 - 4 \theta_A^2 (1 - u)}}{2 (1 - u)} \right] = k T(\theta_A) \quad (\text{Eq. 4.31.})$$

où T est la fonction de Tovbin.

Quand E_{AA} ou θ_A tend vers 0, la vitesse tend vers $k \theta_A^2$.

La relation (Eq. 4.31.) est la plus simple qui rende compte de l'interaction entre molécules adsorbées. Nous l'avons appliquée à la réaction de formation de $Ti(OH)_2Cl_2$ où θ_A est égal à Z/a_2 .

Nous avons calculé pour différentes valeurs de u , les critères σ_S et σ_A (Tableau 4.4.) :

u	σ_A	σ_S
5	0,35	0,066
10	0,267	0,0608
20	0,3	0,0614

Tableau 4.4. :
 σ_A et σ_S pour différentes valeurs de u (Eq. 4.31.).

On constate que les valeurs de σ_A et σ_S sont plus basses que celles correspondant à l'exposant $n = 3,5$ de la loi de puissance $V = b Z^n$ (cf. Tableau 4.2.).

La relation de Tovbin, avec $V = E_{AA} \approx 2,3 k_B T$, représente mieux les données expérimentales qu'une loi de puissance et donne une explication à celles-ci. La valeur de u supérieure à 1 reflète une interaction répulsive entre molécules de chlorure d'hydrogène, déjà rencontrée à propos de son adsorption.

La constante de vitesse k est égale à 21,7.

La figure 4.9., représentant la vitesse théorique obtenue à partir de l'équation de Tovbin en fonction de la vitesse expérimentale, montre l'intérêt d'une telle approche.

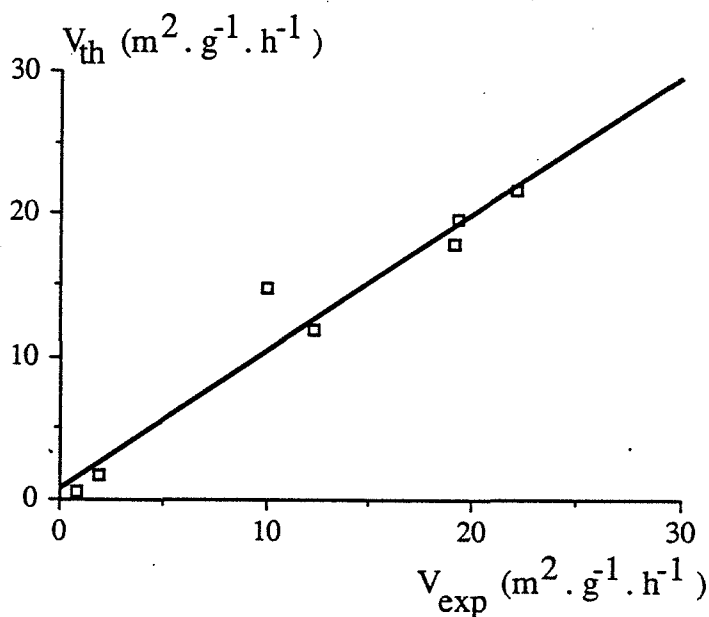


Figure 4.9. :
Vitesse théorique en fonction de la vitesse expérimentale pour $P_{H_2O} = 0$ et $u = 10$.

2.2.3. Chute de surface spécifique en présence de chlorure d'hydrogène et de vapeur d'eau

2.2.3.1. Lois de vitesses expérimentales

L'expression générale de la vitesse expérimentale (cf. paragraphe 2.1.3.) dS/dt est :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = a P_{H_2O}^{1/2} + b Z^{3,5} + c Z^2 P_{HCl} \quad (\text{Eq. 4.29.})$$

avec $\sigma_A = 0,37$ et $\sigma_S = 0,066$.

Le premier terme est dû à la contribution de la diffusion des ions hydroxyles à la vitesse de chute de surface spécifique. Les ions hydroxyles proviennent de l'adsorption dissociative de vapeur d'eau sur le site noté 1. La faible participation de ce terme ne nous permet pas d'aller plus loin.

La forme des courbes de la figure 4.5. montre l'existence de deux domaines de pressions partielles de vapeur d'eau : de 0 à 1000 Pa et de 1000 Pa à 10000 Pa.

Nous avons donc recherché l'expression expérimentale de la vitesse dans chacun de ces domaines ; ainsi deux fonctions différentes de Z et P_{H_2O} sont obtenues :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = a P_{H_2O}^{1/2} + b Z^{3,5} \quad \text{à } P_{H_2O} < 1000 \text{ Pa}$$

avec $\sigma_A = 0,371$; et :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = a P_{H_2O}^{1/2} + b' Z^{2,5} P_{H_2O}^{1/2} \quad \text{à } P_{H_2O} > 1000 \text{ Pa}$$

avec $\sigma_A = 0,383$.

Quand la pression partielle en vapeur d'eau est inférieure à 1000 Pa, la vapeur d'eau, s'adsorbant essentiellement sur le site noté 1, participe à la chute de surface suivant le mécanisme décrit par Hébrard. Quand elle est supérieure à 1000 Pa, la vapeur d'eau, tout en continuant à participer au mécanisme précédent, accélère la formation de $Ti(OH)_2Cl_2$ à travers la présence de molécules d'eau adsorbées sur le même type de site que le chlorure d'hydrogène.

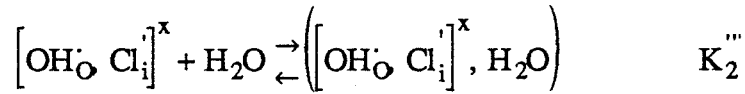
Cet effet accélérateur peut avoir plusieurs causes :

- un rapprochement de deux molécules de chlorure d'hydrogène favorisé par le voisinage immédiat d'une molécule d'eau (modélisation 1)
- un apport d'ion hydroxyle, groupement nécessaire à la formation de $Ti(OH)_2Cl_2$ (modélisation 2).

Ces deux types de modélisation vont être décrits dans les paragraphes suivants.

2.2.3.2. Modélisation 1

Le premier cas peut être modélisé de la façon suivante :



Nous ne précisons pas le site d'adsorption de la vapeur d'eau, les résultats de thermogravimétrie nous montrent que cette association est réelle (cf. paragraphe III.1.2.).

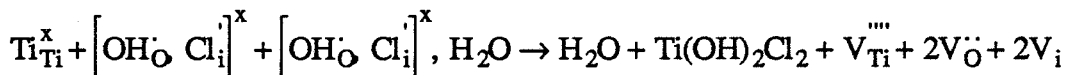
La loi d'action des masses appliquée à cet équilibre, en notant :

$$s_2''' = \left[\left(\left[\text{OH}_{\text{O}} \text{Cl}_i \right]^x, \text{H}_2\text{O} \right) \right]$$

conduit à l'expression suivante :

$$\frac{s_2'''}{s_2 P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_2'''$$

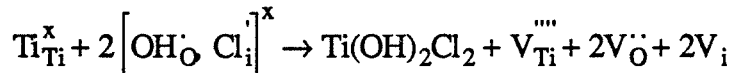
La formation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ se produit par la réaction :



et la vitesse de réaction est alors égale à :

$$V = k' s_2 s_2''' = k' K_2''' s_2^2 P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Parallèlement, la réaction déjà envisagée se produit :



dont la vitesse est $V = k s_2^2$.

La vitesse de formation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ est donc :

$$V = k s_2^2 + k' K_2''' s_2^2 P_{\text{H}_2\text{O}}$$

avec $k' \gg k$.

L'étude de l'adsorption nous a montré que s_2 était la concentration surfacique en ion chlorure mesurée Z. Par conséquent :

$$V = k Z^2 + k' K_2''' Z^2 P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 4.32.})$$

Cette loi de vitesse est à comparer à la loi expérimentale correspondante :

$$V_{\text{exp}} = b Z^{3,5} + c Z^2 P_{\text{H}_2\text{O}}$$

On constate que l'exposant de Z dans le premier terme n'est pas le même. En effet, nous avons négligé l'influence des interactions latérales entre espèces $[\text{OH}'_{\text{O}} \text{Cl}'_{\text{i}}]^x$ lors de la détermination de la loi de vitesse théorique (Eq. 4.32.). Le deuxième terme est correct, puisqu'il contient explicitement l'interaction ici attractive entre espèces réagissantes.

Pour tenir compte de la répulsion entre espèces $[\text{OH}'_{\text{O}} \text{Cl}'_{\text{i}}]^x$ nous avons remplacé la fonction puissance par la fonction de Tovbin : $T(Z/a_2)$:

$$V = kT \left(\frac{Z}{a_2} \right) + k' K_2''' Z^2 P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 4.33.})$$

Quand $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est égale à 0, nous obtenons bien la loi de vitesse déjà discutée dans le paragraphe précédent.

Cette approche, compatible avec les résultats de l'adsorption, ne fait intervenir que des espèces associées $[\text{OH}'_{\text{O}} \text{Cl}'_{\text{i}}]^x$. Elle a l'avantage de nous conduire à une expression globale de la vitesse, sans avoir à déterminer une loi de vitesse pour chaque domaine de pression partielle en vapeur d'eau.

La figure 4.10. représente la vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène. Les courbes correspondent à la loi de vitesse théorique :

$$V = a P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} + kT \left(\frac{Z}{a_2} \right) + k' K_2''' Z^2 P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 4.34.})$$

Son adéquation aux valeurs expérimentales est convenable, l'erreur sur la mesure de la vitesse étant importante. Les valeurs des critères σ_A et σ_S respectivement égales à 0,354 et 0,0649, sont plus faibles que celles données pour la loi de vitesse expérimentale (Eq. 4.29.).

2.2.3.3. Modélisation 2

L'autre cause de l'effet accélérateur de la vapeur d'eau sur la formation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ pourrait être l'apport d'ion hydroxyle. Ceci peut être modélisé de la façon suivante.

A $P_{\text{H}_2\text{O}}$ faible, l'espèce adsorbée est $[\text{OH}'_{\text{O}} \text{Cl}'_{\text{i}}]^x$, la loi de vitesse est la même que dans les cas précédents.

A $P_{\text{H}_2\text{O}}$ élevée, l'espèce associée neutre pourrait se dissocier en OH'_{C} et Cl'_{i} sous l'influence de OH'_{C} provenant de l'adsorption de la vapeur d'eau.

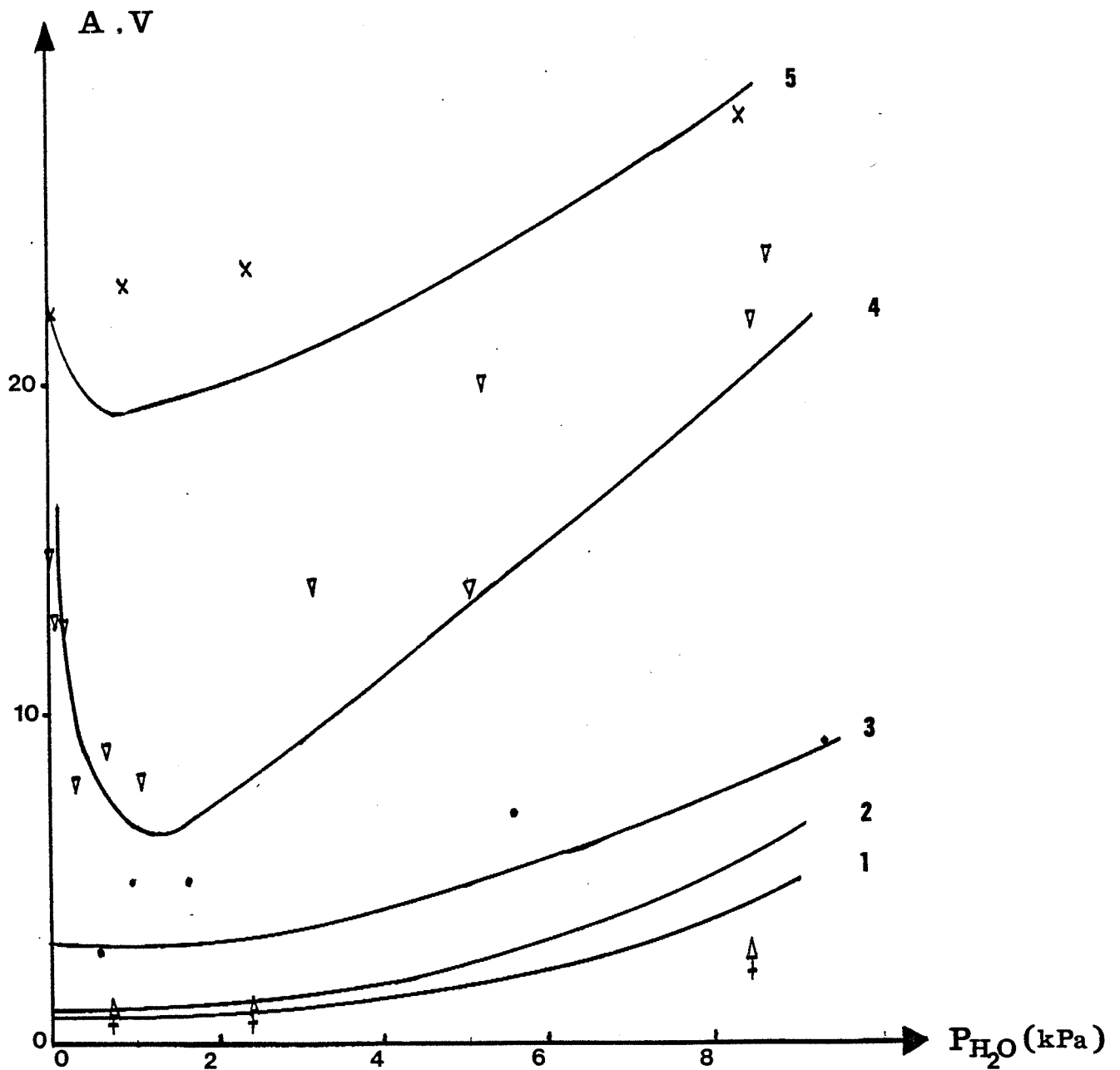
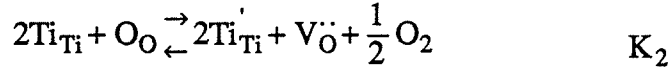
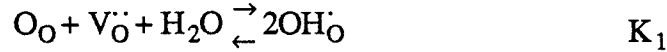


Figure 4.10. : vitesse de chute de surface spécifique V représentée par $A.V$ en fonction de P_{H_2O} pour différentes pressions partielles en HCl :
 1, + : $P_{HCl} = 63 \text{ Pa}$ 2, Δ : $P_{HCl} = 134 \text{ Pa}$ 3, • : $P_{HCl} = 370 \text{ Pa}$
 4, ∇ : $P_{HCl} = 2100 \text{ Pa}$ 5, x : $P_{HCl} = 12000 \text{ Pa}$
 — : courbes issues de la modélisation (Eq 4.34.)

Tenant compte des équilibres suivants (d'après Hébrard⁽¹⁷⁾) :



et sachant que les activités des espèces O_O et Ti_{Ti} sont constantes, nous avons :

$$K_1 = \frac{[OH_O]^2}{[V_O] P_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 4.35.})$$

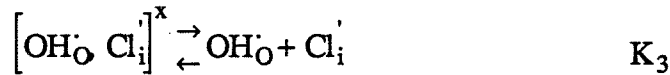
et :

$$K_2 = P_{O_2}^{1/2} [V_O] [Ti'_{Ti}]^2 \quad (\text{Eq. 4.36.})$$

L'équation d'électroneutralité appliquée aux espèces chargées est :

$$[Ti'_{Ti}] + [Cl_i] = 2[V_O] + [OH_O] \quad (\text{Eq. 4.37.})$$

L'équilibre de dissociation de l'espèce $[OH_O Cl_i]^x$ s'écrit :



Appliquons lui la loi d'action des masses :

$$\frac{[Cl_i]^x [OH_O]^x}{[OH_O Cl_i]^x} = K_3 \quad (\text{Eq. 4.38.})$$

L'équation de conservation de la matière relative aux ions chlorures est :

$$Z = [Cl_i] + x [OH_O Cl_i]^x \quad (\text{Eq. 4.39.})$$

Pour chaque cas de Brouwer :

$$[Ti'_{Ti}] = [OH_O] ; [Ti'_{Ti}] = 2[V_O] ; [Cl_i] = [OH_O] ; [Cl_i] = 2[V_O]$$

et pour les deux cas limites :

$$Z = [\text{Cl}_i] = Z_i \quad \text{et} \quad Z = \left[[\text{OH}_O \text{Cl}_i]^x \right] = Z_A$$

nous avons calculé la vitesse de formation de l'espèce $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ en fonction de Z et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ sachant que :

$$V = k \left[[\text{OH}_O \text{Cl}_i]^x \right]^2$$

Le tableau 4.5. regroupe les différentes lois de vitesse.

	$Z = Z_i$ $[\text{Ti}_{\text{Ti}}] = [\text{OH}_O]$	$Z = Z_i$ $Z_i = [\text{OH}_O]$	$Z = Z_A$ $[\text{Ti}_{\text{Ti}}] = [\text{OH}_O]$	$Z = Z_A$ $Z_i = [\text{OH}_O]$
V	$k \frac{(K_1 K_2)^{1/2}}{K_3^2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} Z^2 P_{\text{O}_2}^{-1/4}$	$k \frac{Z^4}{K_3^2}$	$k Z^2$	$k Z^2$
	$Z = Z_i$ $[\text{Ti}_{\text{Ti}}] = 4[\text{V}_O]$	$Z = Z_i$ $Z_i = 4[\text{V}_O]$	$Z = Z_A$ $[\text{Ti}_{\text{Ti}}] = 4[\text{V}_O]$	$Z = Z_A$ $Z_i = 4[\text{V}_O]$
V	$\frac{k}{K_3^2} K_1 \left(\frac{K_2}{4}\right)^{1/3} Z^2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2}^{-1/6}$	$k \frac{K_1}{2K_3^2} Z^3 P_{\text{H}_2\text{O}}$	$k Z^2$	$k Z^2$

Tableau 4.5. :
Lois de vitesse pour différents cas limites.

La comparaison des lois calculées avec les lois expérimentales (pour $P_{\text{H}_2\text{O}} > 1000$ Pa et $P_{\text{H}_2\text{O}} < 1000$ Pa) nous montre que le défaut anionique prédominant serait l'ion hydroxyle et que les ions chlorures seraient individualisés ($Z = Z_i$).

Une expression unique valable quelle que soit la pression de vapeur d'eau peut être proposée en reprenant l'équation d'électroneutralité sous la forme intermédiaire entre deux cas de Brouwer :

$$[\text{Ti}_{\text{Ti}}] + [\text{Cl}_i] = [\text{OH}_O] \quad \text{et} \quad Z = Z_i$$

Elle conduit à l'expression de la vitesse :

$$V = \frac{k}{2K_3^2} \left(Z^2 + 2a + Z \sqrt{Z^2 + 4a} \right) Z^2 \quad (\text{Eq. 4.40.})$$

avec :

$$a = (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} P_{H_2O}^{1/2}$$

Les valeurs de σ_A et σ_S obtenues pour celle-ci sont respectivement 0,47 et 0,081. Elles sont bien supérieures à celles calculées lors de la modélisation 1 ($\sigma_A = 0,354$; $\sigma_S = 0,0649$).

Des valeurs voisines de σ_S (ou σ_A), caractérisant deux modélisations distinctes correspondent à une grande différence dans leur adéquation à la réalité.

A P_{H_2O} faible, voire nulle, la vitesse est une fonction puissance de Z .

A P_{H_2O} élevée, l'adéquation aux résultats expérimentaux nécessite :

$$Z = Z_i \quad \text{et} \quad [Ti_{Ti}] = [OH_O]$$

Ces conditions ne sont pas compatibles avec les résultats de l'adsorption : en effet, elles sous-tendent l'adsorption importante de vapeur d'eau sur un site différent de celui du chlorure d'hydrogène :

$$([OH_O] = [Ti_{Ti}] \gg [Cl_i])$$

qui n'a pas été observée. Elles supposent aussi, du fait de la dissociation de l'espèce associée, un seul type d'ion hydroxyle adsorbé. Cela entraînerait un échange de proton entre H_2O et HCl adsorbées, qui n'a pas été détecté. En outre elles n'expliquent pas les résultats d'adsorption dans leur ensemble.

Nous rejetons donc cette approche et attribuons l'effet accélérateur de la vapeur d'eau sur la vitesse de chute de surface spécifique en présence de chlorure d'hydrogène à la première cause évoquée, c'est-à-dire au rapprochement de deux molécules de chlorure d'hydrogène favorisé par le voisinage immédiat d'une molécule d'eau.

2.2.3.4. Conclusion

En résumé, l'expression de la vitesse de chute de surface spécifique en fonction de Z et P_{H_2O} est donnée par l'équation 4.34. Le contenu surfacique en ion chlorure, Z , est lui-même obtenu à l'aide des équations 3.6. et 3.7. La vapeur d'eau et le chlorure d'hydrogène s'adsorbent principalement sur les sites notés 1 et 2 respectivement. La chute de surface spécifique est due :

- à un transport superficiel de matière dont l'étape limitante est la diffusion des ions hydroxydes, dont l'origine est la vapeur d'eau adsorbée sur le site noté 1. Ce mécanisme est secondaire à 690 K, comparé au suivant ;

- à un transport par la voie gazeuse de $Ti(OH)_2Cl_2$, dont l'étape limitante est la formation de ce composé. La vapeur d'eau accélère cette dernière en facilitant le rapprochement des réactifs, c'est-à-dire des molécules de chlorure d'hydrogène.

3. Chute de surface spécifique de la cérine

Une étude préliminaire a porté sur l'influence des pressions partielles en oxygène et vapeur d'eau sur la chute de surface spécifique.

3.1. Influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau

La figure 4.11. représente la surface spécifique S en fonction du temps pour différentes pressions partielles. L'oxygène et la vapeur d'eau ont tous deux un effet accélérateur. Il faut noter que l'échantillon n'est pas complètement stabilisé puisque les températures de calcination de synthèse et de travail sont respectivement 823 K et 900 K.

Les courbes $S = f(t)$ expérimentales peuvent être approchées par la relation :

$$S - S_a = (S_0 - S_a)(1 + At)^{-1/2}$$

avec $S_0 = 92,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $S_a = 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La vitesse de chute de surface spécifique à degré d'avancement constant est représentée par A (Chapitre IV.2.1.2.). Le tableau 4.6. contient les valeurs de A pour différentes pressions partielles.

$P_{H_2O} \backslash P_{O_2}$	0	1150	16000
0	0,45		
109		0,5	0,7
714		0,7	1
1775			1,6
4220			1,3
8340		1,6	2,5

Tableau 4.6. :
Valeurs de A pour différentes valeurs de P_{H_2O} et P_{O_2} .

L'effet accélérateur de l'oxygène et de la vapeur d'eau nous suggère selon Hébrard⁽¹⁷⁾ un mécanisme de chute de surface dont l'étape limitante est la diffusion des ions cériques Ce^{4+} .

La figure 4.12. représente A , proportionnel à la vitesse expérimentale, en fonction de la concentration calculée en lacunes d'ions cérium.

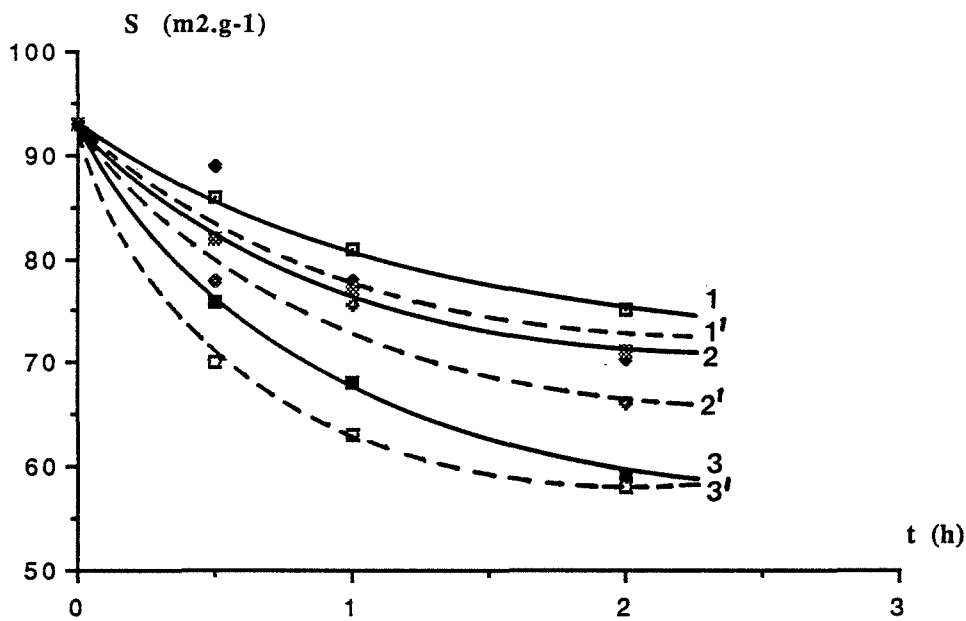


Figure 4.11. : surface spécifique en fonction du temps pour :
 $P_{H_2O} = 109 \text{ Pa}$; 1 : $P_{O_2} = 1150 \text{ Pa}$; 1' : $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$
 $P_{H_2O} = 714 \text{ Pa}$; 2 : $P_{O_2} = 1150 \text{ Pa}$; 2' : $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$
 $P_{H_2O} = 8340 \text{ Pa}$; 3 : $P_{O_2} = 1150 \text{ Pa}$; 3' : $P_{O_2} = 16000 \text{ Pa}$

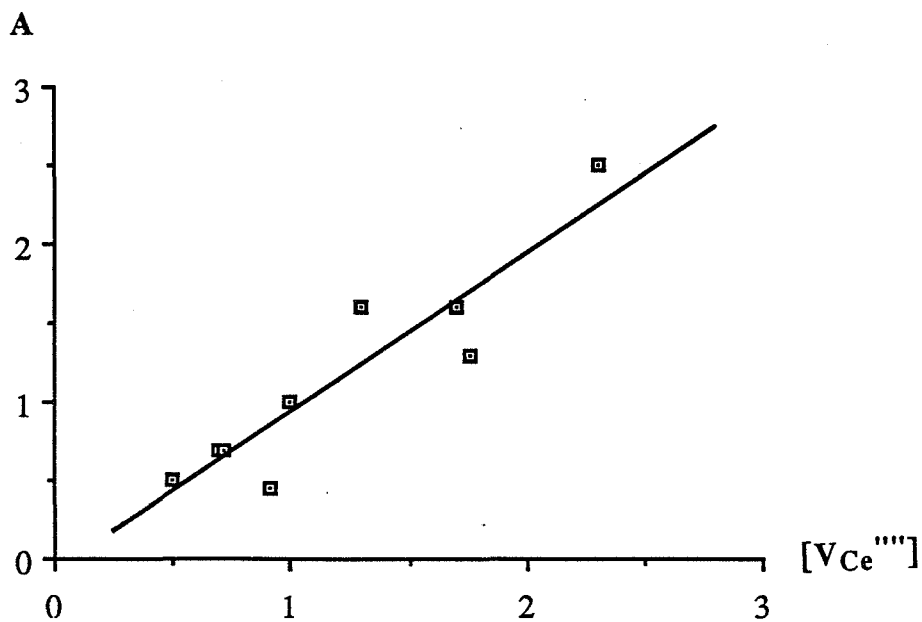
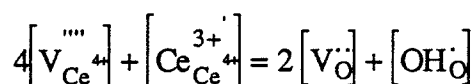


Figure 4.12. : vitesse de chute de surface spécifique représentée par A en fonction de la concentration en lacunes de cérium

Pour ce faire, l'équation d'électroneutralité n' a pas été simplifiée :



Comme il est attendu, l'étape limitante est la diffusion des ions cériques, puisque la vitesse est sensiblement proportionnelle à la concentration en lacunes de cérium⁽¹⁷⁾.

3.2. Influence du chlorure d'hydrogène

3.2.1. Résultats expérimentaux

La figure 4.13. représente la surface spécifique en fonction du temps pour quelques pressions partielles en chlorure d'hydrogène, celles en vapeur d'eau et en oxygène ayant été fixées à 715 Pa et 16000 Pa respectivement.

L'effet du chlorure d'hydrogène est bien plus important que celui de la vapeur d'eau.

La décroissance rapide de la surface spécifique et la proximité des différentes courbes empêchent l'étude du faible effet de la vapeur d'eau en présence de chlorure d'hydrogène.

Bien que la méthode BET soit adaptée à la mesure de la surface spécifique, dans notre cas la constante C, reflétant l'énergie d'interaction entre la molécule d'azote et le solide, n'est pas constante et suit grossièrement les variations de S. Sa valeur était égale à 40 ± 10 dans le cas de l'anatase. La figure 4.14 représente C en fonction du temps pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène. Elle chute brutalement pendant les premiers instants de la calcination jusqu'à $C = 40 \pm 10$.

Cette première phase correspondant au passage de la surface $S = 92,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à environ $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ est probablement liée à une légère modification des états de surface. Elle coïncide aussi au remplissage du site noté 1. Néanmoins cette modification de l'état de surface n'est pas une perte de microporosité, le diamètre des cristallites mesuré par élargissement de raies de diffraction des rayons X étant égal à celui obtenu à l'aide de la méthode BET⁽²⁾. La chute de surface spécifique en l'absence d'HCl correspond à cette phase. Nous ne distinguerons pas celle-ci de la suivante dans le traitement théorique, la modification de l'état de surface des premiers instants étant un phénomène du second ordre par rapport à la chute de surface spécifique elle-même. Des clichés (Figure 3.10.f.) d'échantillons de grains de cérine réalisés par microscopie électronique à transmission montrent que la chute de surface spécifique correspond à un grossissement des cristallites.

3.2.2. Interprétation

L'absence de formation de composé volatil du cérium nous indique que le mécanisme de préfrittage mettra en jeu des diffusions d'espèces en surface des cristallites plutôt qu'un transfert de matière par voie gazeuse.

Kiviat et Massoth⁽¹⁶⁾, en étudiant le préfrittage de l'alumine γ en présence de chlorure d'hydrogène, ont proposé un mécanisme dont les étapes étaient : adsorption de chlorure d'hydrogène, diffusion en surface des ions hydroxyles, départ de vapeur d'eau et diffusion des ions aluminium.

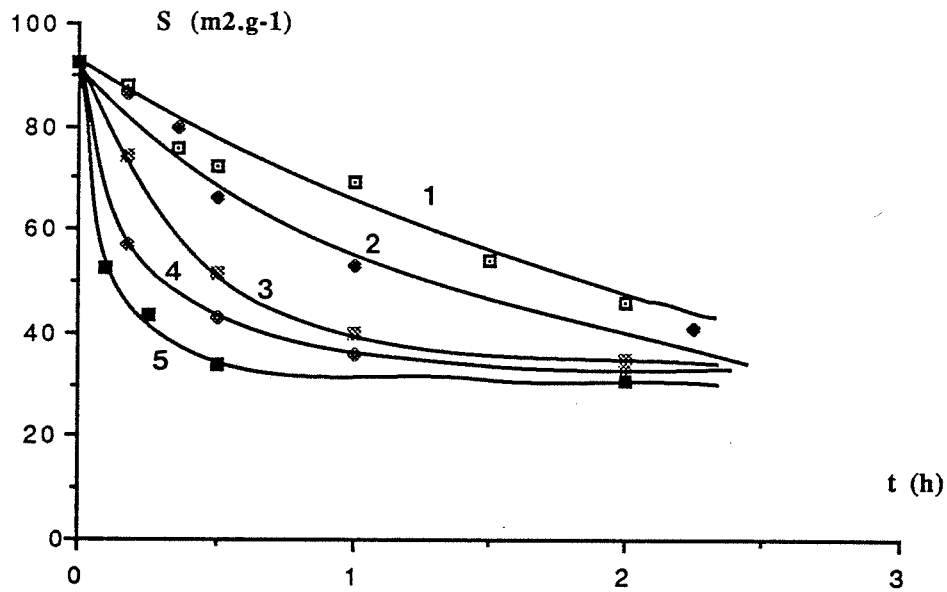


Figure 4.13. : surface spécifique en fonction de t
pour différentes pressions partielles en HCl :
1 : $P_{HCl} = 14,9 \text{ Pa}$ 2 : $P_{HCl} = 31,6 \text{ Pa}$ 3 : $P_{HCl} = 63 \text{ Pa}$
4 : $P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$ 5: $P_{HCl} = 2100 \text{ Pa}$

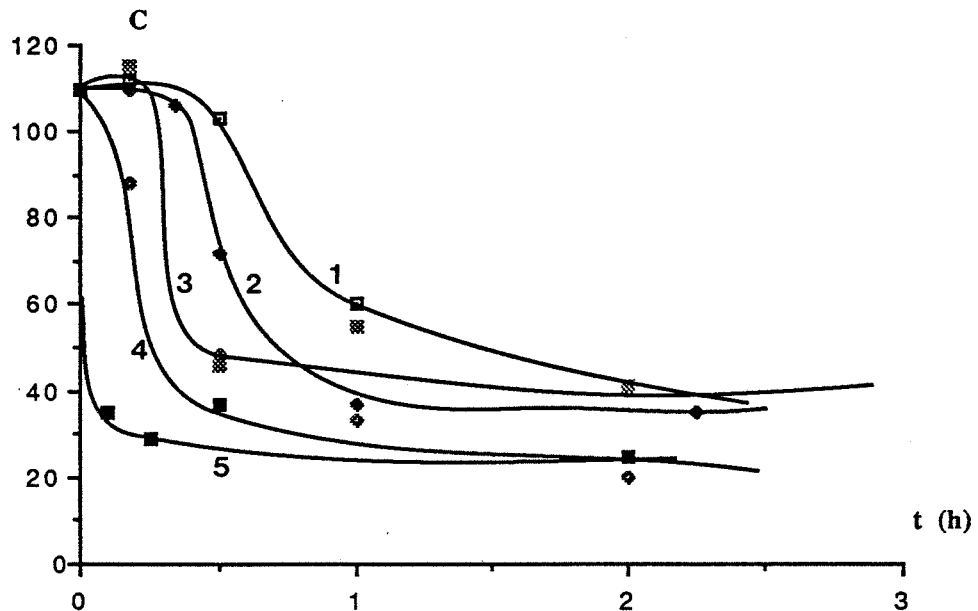
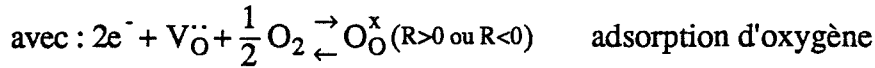
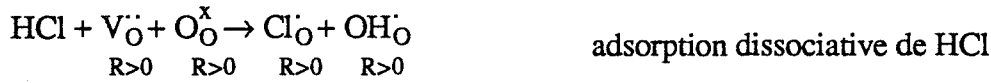


Figure 4.14. : constante C (de la méthode BET) en fonction de t
pour différentes pressions partielles en HCl :
1 : $P_{HCl} = 14,9 \text{ Pa}$ 2 : $P_{HCl} = 31,6 \text{ Pa}$ 3 : $P_{HCl} = 63 \text{ Pa}$
4 : $P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$ 5: $P_{HCl} = 2100 \text{ Pa}$

Utilisant le formalisme d'Hébrard⁽¹⁷⁾, nous proposons un mécanisme dont les principales étapes seraient :



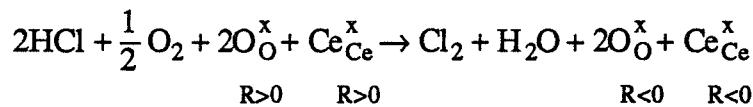
diffusion des ions hydroxyles $\text{OH}\overset{\cdot}{\text{O}}$ des régions (R > 0) aux régions (R < 0)



diffusion des ions cérium des régions (R > 0) aux régions (R < 0)



En multipliant la première étape par 2 et en faisant la somme membre à membre, nous obtenons le bilan :



En régime stationnaire, d'après ce modèle, le préfrittage est accompagné de la réaction du procédé Deacon.

Les deux premières étapes du mécanisme, adsorption d'HCl et désorption de Cl_2 , sont rapides. Les étapes suivantes, qui correspondent au préfrittage, (diffusion des ions hydroxyles, désorption d'eau, diffusion d'ions cériques et annihilation des lacunes) peuvent être plus lentes ou beaucoup plus rapides que les 2 premières étapes.

Prenons le cas le plus simple, où le préfrittage est limité par la formation des ions hydroxyles et donc par la cinétique d'apport et d'adsorption de chlorure d'hydrogène, par l'intermédiaire de la première étape du mécanisme précédent.

Nous avons donc (Chapitre IV.1.2.) :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dn} \frac{dn}{dt}$$

où n est le nombre de moles d'HCl parvenu et adsorbé à la surface par unité de masse de dioxyde de cérium.

Si seul l'apport de matière est limitant (premiers instants de la calcination) :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dX}{dt}$$

où M est la masse molaire du dioxyde de cérium.

Nous avons montré (Eq. 1.32.) que :

$$X = 4.10^{-7} P_{\text{HCl}} t$$

En conséquence :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dn} \frac{1}{M} 4.10^{-7} P_{\text{HCl}}$$

soit :

$$\frac{dS}{dt} = f(S) \frac{1}{M} 4.10^{-7} P_{\text{HCl}}$$

Si maintenant l'adsorption du chlorure d'hydrogène est l'étape limitante :

$$\frac{dn}{dt} = [k_1 (a_1 - Z_1) P_{\text{HCl}} + k_2 (a_2 - Z_2) P_{\text{HCl}}] \frac{10^{18}}{N_a} S$$

L'adsorption du chlorure d'hydrogène sur le site 1 étant très rapide, Z_1 est égal à a_1 dans cette phase, d'où :

$$\frac{dn}{dt} = k_2 (a_2 - Z_2) P_{\text{HCl}} \frac{10^{18}}{N_a} S$$

et :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dn} k_2 (a_2 - Z_2) P_{\text{HCl}} \frac{10^{18}}{N_a} S$$

soit :

$$\frac{dS}{dt} = f(S) k_2 (a_2 - Z_2) P_{\text{HCl}} \frac{10^{18}}{N_a} S$$

Pour tester ce modèle, nous allons calculer pour différents degrés d'avancement ξ (pour différentes valeurs de la surface spécifique) la vitesse $(dS/dt)_\xi$ pour différentes pressions partielles en chlorure d'hydrogène (Tableau 4.7.).

$(S ; \xi)$ \ P_{HCl}	15	31	59,4	196	1230
80 ; 0,2	48	67	115	308	> 800
70 ; 0,36	20	43	88	210	> 800
60 ; 0,52	19	28	53	96	310
50 ; 0,68	< 15	15	32	49	67

Tableau 4.7. :

Valeurs de $\left(\frac{dS}{dt}\right)_\xi$ en $m^2 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ pour différentes valeurs de P_{HCl} .

$$\text{avec } \xi = \frac{S_0 - S}{S_0 - S_a}, \quad S_0 = 92,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{et } S_a = 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

P_{HCl} : pression partielle en chlorure d'hydrogène dans le réacteur à $T = 900 \text{ K}$

Les figures 4.15. et 4.16. représentent $(dS/dt)_\xi$ en fonction de P_{HCl} pour $S = 80, 70, 60, 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et de $(a_2 - Z_2) P_{HCl}$ pour $S = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Nous voyons que pour $S \geq 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $(dS/dt)_\xi$ est sensiblement proportionnelle à P_{HCl} ; pour $S < 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $(dS/dt)_\xi$ n'est plus une fonction linéaire de P_{HCl} , mais de $(a_2 - Z_2) P_{HCl}$. Quand la surface spécifique de la poudre est égale à $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, l'état stationnaire défini lors de l'étude de l'adsorption est atteint :

$$\frac{dZ_2}{dt} = k_2(a_2 - Z_2)P_{HCl} - 2k_2 Z_2^2 = 0$$

Pour preuve supplémentaire de ce mécanisme, un échantillon de dioxyde de cérium, calciné 10 minutes en présence de chlorure d'hydrogène avec $P_{HCl} = 230 \text{ Pa}$, est ensuite calciné sous trois pressions partielles différentes : 15 Pa, 63 Pa, 230 Pa.

A l'instant $t = 0$, l'échantillon a une surface spécifique égale à $58,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un contenu surfacique en ion chlorure égal à $2,56 \text{ at.Cl.nm}^{-2}$.

Le tableau 4.8. contient pour $S = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et pour chaque pression partielle $(dS/dt)_\xi$, Z_2 , $(a_2 - Z_2) P_{HCl}$.

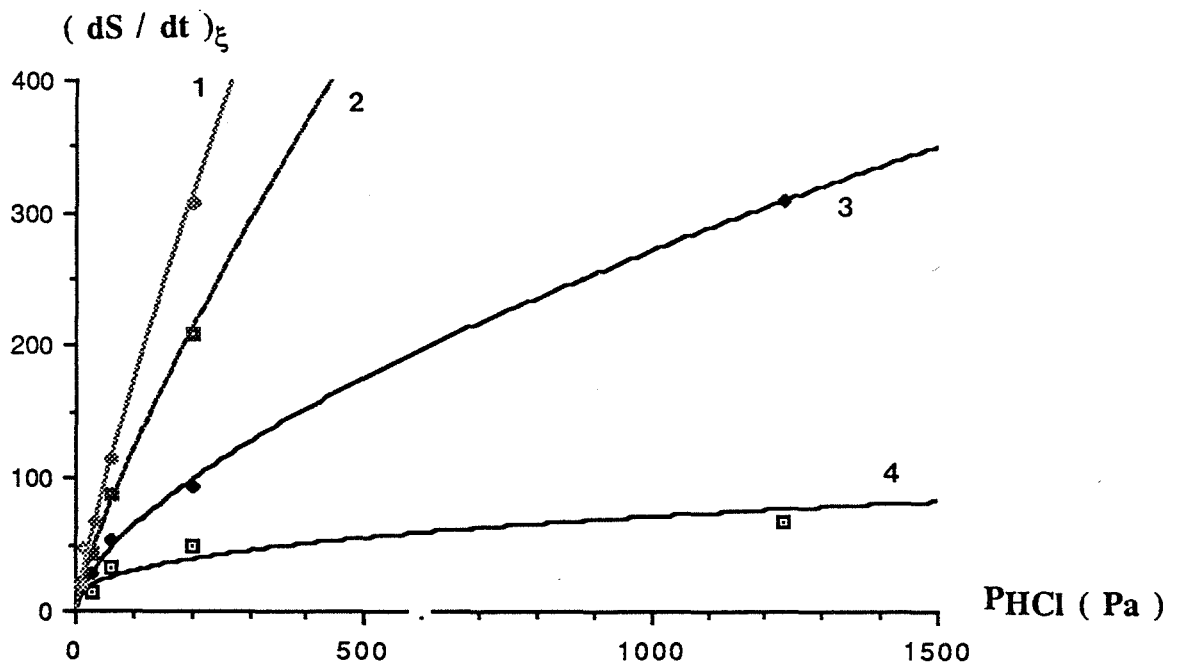


Figure 4.15. : vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la pression partielle en HCl pour différents degrés d'avancement ξ :

- | | |
|---|---|
| 1 : $S = 80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $\xi = 0,2$ | 2 : $S = 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $\xi = 0,36$ |
| 3 : $S = 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $\xi = 0,52$ | 4 : $S = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $\xi = 0,68$ |

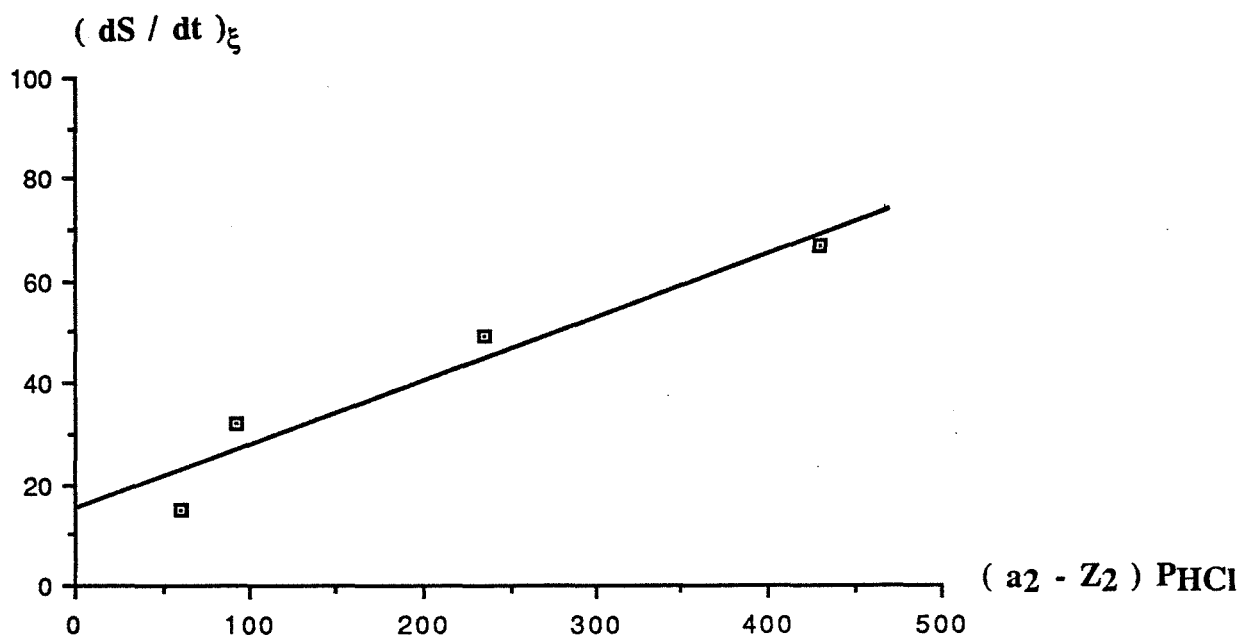


Figure 4.16. : vitesse de chute de surface spécifique en fonction de $(a_2 - Z_2) \text{ PHCl}$ pour $S = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $\xi = 0,68$

P_{HCl}	< 15	59,4	196
$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi}$	11	25	49
Z_2	0,95	1,55	1,55
$(a_2 - Z_2) P_{\text{HCl}}$	26,3	68	225
$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} - \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi, P_{\text{HCl}} \approx 0}$	0	14	38

$$P_{\text{O}_2} = 16000 \text{ Pa} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 715 \text{ Pa}$$

Tableau 4.8. :

Valeurs de $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi}$, Z_2 , $(a_2 - Z_2) P_{\text{HCl}}$ pour différentes valeurs de P_{HCl} .

La surface d'un échantillon continue de décroître en présence d'une très faible pression partielle de chlorure d'hydrogène ($P_{\text{HCl}} < 15 \text{ Pa}$). Nous avons donc soustrait cette vitesse résiduelle à la vitesse mesurée pour une pression partielle donnée.

On constate que :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} - \left(\frac{dS}{dt}\right)_{P_{\text{HCl}} \approx 0} \approx (a_2 - Z_2) P_{\text{HCl}}$$

3.2.3. Conclusion

Les résultats expérimentaux peuvent donc être expliqués par un mécanisme dérivé de ceux de Kiviat, Massoth et Hébrard, où le processus limitant est le transfert du chlorure d'hydrogène depuis la phase gazeuse sur la surface du dioxyde de cérium. Les diffusions superficielles d'espèces ioniques sont rapides comparées à celui-ci.

Le préfrittage de la cériine en l'absence de chlorure d'hydrogène a été réalisé à des pressions partielles en vapeur d'eau et d'oxygène telles que l'apport de matière est très rapide. La chute de surface obtenue correspond à celle provoquée par le chlorure d'hydrogène dans les premiers instants. La modélisation montrait que l'étape limitante était la diffusion des ions cérium.

L'adsorption de chlorure d'hydrogène conduit à des concentrations surfaciques en ions hydroxyles beaucoup plus importantes qu'avec la vapeur d'eau. Le gradient de leur concentration n'en est que plus grand. Il en est donc de même pour les ions cériques. Leur diffusion est donc plus rapide. La vitesse de préfrittage n'est alors limitée que par l'apport "en amont" de chlorure d'hydrogène.

Massoth et Kiviat ont étudié le préfrittage d'une alumine de transition à 838 K sous $P_{\text{HCl}} = 20000 \text{ Pa}$ et $P_{\text{H}_2} = 80000 \text{ Pa}$ par analyse thermogravimétrique. L'adsorption de chlorure d'hydrogène était instantanée ; pendant la chute de surface spécifique, le contenu molaire en

ions chlorures diminuait légèrement tandis que le contenu surfacique augmentait sensiblement. La désorption de HCl était donc moins rapide que la chute de surface spécifique.

Ces résultats ne sont pas en contradiction avec les autres : l'adsorption est ici très rapide du fait d'une pression partielle en HCl très élevée. Un état stationnaire n'est pas atteint : les propriétés d'oxydo-réduction de l'aluminium ne permettent pas le départ de Cl_2 , la désorption d'HCl est trop lente (comme sur le dioxyde de cérium) pour en maintenir la concentration surfacique constante.

Conclusion générale

L'objet de ce travail était l'étude de l'évolution texturale de poudres d'oxydes métalliques, calcinées dans une atmosphère complexe constituée de chlorure d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'oxygène. L'idée initiale était d'étudier expérimentalement l'influence **d'anions** sur la chute de surface spécifique d'un oxyde. Afin de maintenir constante la teneur en anions (par exemple en ions chlorures Cl^-) au cours de l'évolution, ceux-ci ayant tendance à quitter le solide, la pression partielle (en chlorure d'hydrogène) est fixée dans la phase gazeuse. Etant donné que lors de travaux antérieurs ou en cours au laboratoire, une connaissance de base avait pu être acquise sur le comportement de certains oxydes, nous avons pu sélectionner l'anatase TiO_2 et la cérine CeO_2 .

L'appareillage utilisé est constitué d'un réacteur horizontal, contenant le lit de poudre. Les pressions partielles en chlorure d'hydrogène, vapeur d'eau et oxygène sont fixées pendant toute la durée d'une calcination. Le contenu en ions chlorures de la poudre est mesuré par trois méthodes différentes:

- bilan de matière sur la quantité de chlorure d'hydrogène au cours de la calcination
- fluorescence X
- refroidissement rapide de la poudre suivi de sa dispersion dans une solution aqueuse de pH fixé et de la mesure de la quantité d'ions chlorures ainsi extraits

Il est montré que les deux premières méthodes mesurent la quantité totale d'ions chlorures retenus par la poudre, la troisième la quantité d'ions fixés à la surface des cristallites constituant la poudre.

La phase gazeuse est le siège d'une réaction entre l'oxygène et le chlorure d'hydrogène conduisant à la formation de chlore. La température de calcination de l'anatase (690 K) est telle que la formation de chlore, très lente, sera négligée. A la température de calcination de la cérine (900 K), cette réaction est à l'équilibre, lequel est très déplacé vers la formation du chlorure d'hydrogène ; il y aura peu de chlore formé. Aucune nouvelle phase solide n'est détectée dans les deux cas.

Un transport de matière par la phase gazeuse est observé au cours de la calcination de l'anatase. Il est attribué à la formation et à la diffusion de dihydroxydichlorure de titane.

L'adsorption du mélange gazeux sur l'anatase est très rapidement à l'équilibre. Le chlorure d'hydrogène n'est pas lié très fortement à sa surface. Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'anatase montrent l'existence de trois sites, dont deux sont susceptibles d'être occupés à la température de calcination. Sur le site noté 1 et de capacité d'adsorption $0,4 \text{ nm}^{-2}$ l'adsorption est dissociative. Sur le site noté 2 et de capacité d'adsorption $2,2 \text{ nm}^{-2}$, les molécules d'eau sont liées aux ions titane par une liaison de coordination. Ce site ne sera occupé qu'aux pressions partielles élevées en vapeur d'eau. Le chlorure d'hydrogène occupe ces deux sites. Le modèle des solutions associées permet de mettre en évidence l'existence d'une interaction répulsive entre molécules adsorbées. La caractérisation quantitative de cette dernière est difficile : le potentiel d'interaction entre deux molécules de chlorure d'hydrogène est un potentiel de Stockmayer perturbé par le champ de forces du solide; il contient un terme lié aux forces de Van der Waals et un autre lié aux interactions dipôle-dipôle nécessitant la connaissance de l'orientation relative des molécules de chlorure d'hydrogène adsorbées.

L'étude de l'adsorption simultanée de vapeur d'eau et de chlorure d'hydrogène montre que :

- le chlorure d'hydrogène adsorbé garde son unité en étant sous forme associée $[\text{OH}^{\circ}_\text{O}, \text{Cl}^{\circ}_\text{i}]^x$
- le site noté 1 est préférentiellement occupé par les molécules d'eau, le site noté 2 par les molécules de chlorure d'hydrogène
- les fortes pressions partielles en vapeur d'eau favorisent l'adsorption du chlorure d'hydrogène par la formation d'entités associant molécules d'eau et de chlorure d'hydrogène adsorbées.

La chute de surface spécifique de l'anatase en présence de vapeur d'eau, d'oxygène et de chlorure d'hydrogène peut être expliquée par deux mécanismes parallèles :

- l'un, dont la contribution est mineure à 690 K, fait intervenir un transfert de matière, à la surface des cristallites, de régions à rayon de courbure R positif vers d'autres à R négatif. L'étape limitante de ce phénomène est la diffusion superficielle des ions hydroxyles issus de l'adsorption de la vapeur d'eau, ce qui se traduit par un effet "catalytique" de celle-ci,
- l'autre met en jeu l'espèce volatile dihydroxydichlorure de titane $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$. Le processus est du type mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire une évolution dimensionnelle d'un ensemble de grains où les plus gros croissent aux dépens des petits par un transport en phase gazeuse grâce au dihydroxydichlorure de titane. L'étape limitante est la formation de ce dernier. Les données expérimentales ne peuvent être expliquées qu'en considérant une cinétique de réaction de surface où le chlorure d'hydrogène adsorbé, qui participe à la formation du composé volatil, interagit avec ses voisins. Une pression partielle de vapeur d'eau élevée accélère la formation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ en favorisant le rapprochement entre deux molécules de chlorure d'hydrogène.

Le comportement plus complexe de la cérine nous a conduit à étudier uniquement l'influence du chlorure d'hydrogène sur sa chute de surface spécifique. A la température de travail choisie, celle-ci est si rapide que le phénomène ne peut être étudié qu'aux faibles pressions partielles en chlorure d'hydrogène. On observe alors une cinétique d'adsorption qui peut être interprétée de la façon suivante : dans les premiers instants, la fixation de chlorure d'hydrogène par la poudre de cérine se fait sur un site de surface, noté 1, de valeur de saturation

1,05 at.Cl.nm⁻². Elle est limitée par la cinétique de transfert de matière de la phase gazeuse à la surface des cristallites. L'adsorption elle-même est rapide. Le chlorure d'hydrogène est lié très fortement à la surface de la cérine. Après les premiers instants s'établit un état stationnaire par rapport à la concentration surfacique en ion chlorure. Celui-ci correspond à l'égalité entre la vitesse d'adsorption du chlorure d'hydrogène sur un autre site de surface, noté 2, de valeur de saturation 2,7 at.Cl.nm⁻² et la vitesse de formation de chlore par recombinaison de deux ions chlorures superficiels.

La chute de surface spécifique très rapide au début est limitée par la cinétique de fixation du chlorure d'hydrogène. Les ions hydroxyles formés par son adsorption dissociative migrent rapidement de régions à rayon de courbure R positif vers des régions à R négatif. Cette étape est suivie d'une désorption de molécules d'eau et de chlore. Cette dernière est accompagnée d'un transfert électronique vers la surface de la cérine. Celui-ci est possible grâce à la présence des ions cériques qui se réduisent facilement en ions céreux.

Quand l'état stationnaire est atteint, ce n'est plus le transfert de matière, mais l'adsorption qui devient lente, à la même vitesse que la formation de chlore. La chute de surface spécifique en devient moins rapide. La lenteur de l'adsorption sur le site noté 2 peut être comprise en se référant à la théorie de Wolkenstein sur la physicochimie de la surface des semiconducteurs.

L'évolution texturale des oxydes métalliques est un phénomène complexe qui doit être abordé par une étude fondamentale des influences des paramètres physicochimiques mis en jeu. La modélisation de la chute de surface spécifique de l'anatase et de la cérine en présence de chlorure d'hydrogène est un exemple des différents processus à prendre en considération :

Sur l'anatase la formation d'un composé volatil est thermodynamiquement possible, ce qui rend prédominant un mécanisme par transport de matière en phase gazeuse. En parallèle se produit un transport superficiel de matière dont l'étape limitante est la diffusion des ions hydroxyles. Seul, ce dernier mécanisme est responsable de la chute de surface spécifique de la cérine. Dans ce cas, la vitesse est alors déterminée par celle de la fixation en ions chlorures à la surface : soit du fait d'un apport insuffisant de chlorure d'hydrogène sur la poudre, soit du fait d'une adsorption lente. Ce comportement particulier de la cérine vis-à-vis de l'adsorption du chlorure d'hydrogène est à attribuer aux propriétés rédox du couple Ce⁴⁺/Ce³⁺.

Sur le plan fondamental, nous nous sommes attachés à séparer les phénomènes se produisant simultanément lors de l'évolution texturale d'un solide et à les modéliser de manière la plus rigoureuse possible. L'intérêt d'une telle modélisation, qu'il a été possible de mener à terme grâce à des approximations parfois poussées, est de pouvoir reproduire quantitativement les lois d'évolutions expérimentales et de ce fait d'accorder une plus grande confiance aux mécanismes proposés. D'autre part, l'exploitation de nos résultats à des applications pratiques est rendue possible grâce au caractère prédictif des modèles présentés.

Nous avons rencontré au cours de ce travail deux propriétés importantes quant à l'adsorption et à la chute de surface spécifique : la capacité du solide à échanger des électrons (CeO₂) et la possibilité de former des composés volatils (TiO₂).

Pour illustrer la première, nous avons représenté sur la figure 1 les potentiels normaux des couples redox mettant en jeu les principaux métaux utilisés en catalyse que nous avons comparés à celui du couple Cl₂/Cl⁻. On constate que seul le cérium, en l'occurrence l'ion cérique, peut oxyder l'ion chlorure.

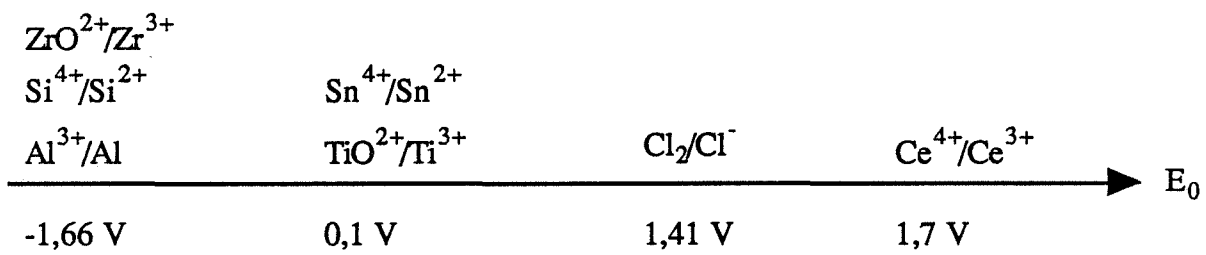


Figure 1.

Pour quantifier la deuxième, nous avons représenté sur la figure 2 les pressions partielles d'équilibre en tétrachlorure métallique ($AlCl_3$ pour Al_2O_3) formé à partir de l'oxyde et de chlorure d'hydrogène sec ($P_{HCl} = 100$ kPa) à 900 K. Il a été montré qu'à 900 K le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ se formait préférentiellement à $Ti(OH)_2Cl_2$. A l'examen de la figure 2, on constate que les pressions partielles P_{SnCl_4} et P_{TiCl_4} sont importantes. On peut donc attendre du dioxyde d'étain et dans une moindre mesure de la zirconie un comportement voisin de celui de l'anatase. Il n'en est pas de même pour la silice.

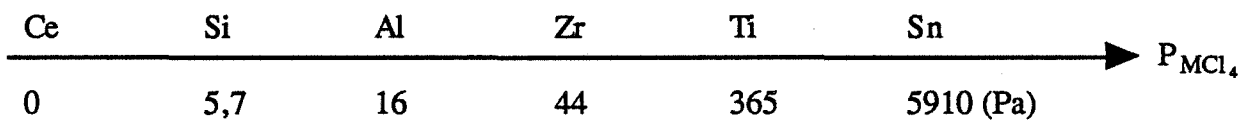
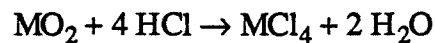


Figure 2.

NOTATIONS

Cette annexe contient les notations utilisées dans le texte, à l'exception de celles contenues dans les chapitres bibliographiques.

ρ :	masse volumique du fluide
T :	température du fluide
\vec{v} :	vitesse de l'écoulement
\vec{q} :	flux de chaleur
k :	conductivité thermique du fluide
R :	rayon du tube
L :	longueur du tube, distance entre deux points quelconques
θ :	température caractéristique
r, z :	coordonnées cylindriques
r', z' :	coordonnées cylindriques adimensionnées
T' :	Température adimensionnée
Q :	quantité de chaleur échangée
h_{ln} :	coefficient de transfert thermique logarithmique
T_0 :	température d'une paroi en général et de l'enceinte en particulier
T_e :	température du fluide à l'entrée d'un tube
T_m :	température moyenne sur une section du tube
T_1 :	température du fluide au niveau des rotamètres
T_2 :	température du fluide dans les conduits contenus dans l'enceinte
T_{02} :	température de la paroi intérieur du four près de son bord
T_3 :	température du fluide au milieu du four
T_{03} :	température de la paroi du four en son milieu
Nu, Nu_{ln} :	nombre de Nusselt
Re :	nombre de Reynolds
Pr :	nombre de Prandtl

D_m :	débit massique
M_i :	masse molaire du constituant i
n_i :	nombre de moles du constituant i
p_i :	pression partielle
D_v :	débit volumique
R_p :	constante des gaz parfaits
c_p, c_{pi} :	capacité calorifique massique à pression constante du mélange et du constituant pur i
C_p, C_{pi} :	capacité calorifique molaire à pression constante du mélange et du constituant pur i
P :	pression totale
P' :	somme des pressions partielles des solutés
N :	nombre de constituants du mélange
c_i :	concentration molaire en constituant i
c_{is} :	concentration molaire à la surface supposée fixe
D_{ij} :	coefficient de diffusion de i dans l'hélium dans l'espace poreux Ω_j
k_{ic} :	coefficient de transfert de i à la surface du grain
v :	vitesse d'adsorption-désorption
c_{i0} :	concentration caractéristique
τ_j, R_j :	durée et longueur caractéristiques dans Ω_j
T_j :	tortuosité dans Ω_j
V_i :	volume molaire du constituant i
D_{K_i} :	coefficient de diffusion de Knudsen du constituant i
T_g, T_s :	température du gaz et du solide
α_p :	surface des particules par unité de volume des particules
ε :	porosité dans Ω_1
C_{ps}, C_{pg} :	capacité calorifique molaire à pression constante du gaz et du solide

ΔH_{ads}^i :	chaleur d'adsorption molaire de i à la surface du solide
h :	coefficient de transfert de chaleur de la particule vers le fluide
q_i :	quantité molaire adsorbée par unité de surface
\vec{J}_i :	flux de matière
L_x, L_y, L_z :	dimensions du réacteur modèle
(x, y, z) :	coordonnées cartésiennes
m :	masse de solide
Λ, Λ_0 :	conductivité équivalente électrique
γ :	conductivité électrique
F :	Faraday
u, v :	mobilité des ions
z_i :	charge de l'ion i
I :	force ionique de la solution
X, X' :	nombre de moles de i fixé par nombre de moles de solide, obtenu expérimentalement par la méthode du bilan (réacteur modèle ou réel)
X_{Cl} :	contenu en Cl en mole Cl/mole d'oxyde métallique obtenu par chromatographie ionique (écrit souvent X dans les chapitres 3 et 4)
X_{F} :	contenu en Cl en mole Cl/mole d'oxyde métallique obtenu par fluorescence X
$X_{\text{th}}, X'_{\text{th}}$:	contenu en Cl en mole Cl/mole d'oxyde métallique, si tout HCl était adsorbé par l'oxyde (réacteur modèle ou réel)
S :	surface spécifique
K, K_0, K_i^j :	constantes d'équilibre
N_a :	nombre d'Avogadro
C, C_0 :	concentration en phase gazeuse au-dessus et en amont de la poudre
\bar{X} :	transformée de Laplace de X
a_i :	valeur de saturation du site i
θ :	taux de recouvrement

- Z : concentration surfacique en Cl
- ξ : degré d'avancement (chute de surface spécifique)
- A : coefficient représentant la vitesse de chute de surface spécifique
- σ_A, σ_S : critères d'appréciation sur A et S
- E_{ij} : énergie d'interaction ; $u = e^{E_{AA}/kT}$

ANNEXE 1

Etude du transfert thermique parois-fluide pour un système à symétrie cylindrique

Nous nous proposons de déterminer la solution exacte de l'équation aux dérivées partielles (Eq. 1.5.) :

$$a \frac{\partial T'}{\partial z'} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial T'}{\partial r'} \right) + b \frac{\partial^2 T'}{\partial z'^2}$$

avec :

$$a = \frac{R^2 \rho c_p v}{kL} \quad \text{et} \quad b = \frac{R^2}{L^2}$$

avec les conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} \text{à :} & z' = 0 \quad T' = 1 \\ & z' \rightarrow \infty \quad T' \rightarrow 0 \\ & r' = 1 \quad T' = 0 \end{array} \quad \text{avec } T' = (T_0 - T)/(T_0 - T_e)$$

Nous utiliserons la transformation de Hankel, particulièrement bien adaptée aux problèmes à symétrie cylindrique. Elle associe à la fonction T' (r' , z') la fonction T^* (α , z'), telle que :

$$H(T'(r', z')) = T^*(\alpha, z') = \int_0^1 r' J_0(\alpha r') T'(r', z') dr'$$

où $J_n(r)$ est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre n .

Son application aux deux membres de l'équation 1.5. conduit à :

$$a \frac{dT^*}{dz'} = \left(\frac{\partial T'}{\partial r'} \right)_{r'=1} J_0(\alpha) - T(1, z') \left(\frac{d}{dr'} J_0(\alpha r) \right)_{r'=1} - \alpha^2 T^* + b \frac{d^2 T^*}{dz'^2}$$

On choisit α_k tel que $J_0(\alpha_k) = 0$, d'où :

$$a \frac{dT^*}{dz'} = -\alpha^2 T^* + b \frac{d^2 T^*}{dz'^2}$$

La solution de cette équation différentielle, compte-tenu des conditions aux limites, est :

$$T^* = \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k} e^{\lambda z'}$$

avec :

$$\lambda(\alpha_k) = \frac{a - \sqrt{a^2 + 4\alpha_k^2 b}}{2b}$$

La fonction $T'(r', z')$ originale de T^* est :

$$T'(r', z') = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k} e^{\lambda(\alpha_k)z'} J_0(\alpha_k r') \frac{2}{J_1^2(\alpha_k)}$$

La température moyenne sur une section du tube est définie par :

$$T'_m = \frac{1}{\pi} \int_0^1 2\pi r' T' dr'$$

d'où :

$$T'_m = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4}{2\alpha_k} e^{\lambda(\alpha_k)z'}$$

En revenant aux grandeurs initiales :

$$\frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_e} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4}{2\alpha_k} e^{\frac{\rho C_p v z}{2k}} \left[1 - \sqrt{1 + 4\alpha_k^2 \left(\frac{k}{R \rho c_p v} \right)^2} \right] \quad (\text{A.1.1.})$$

deux cas limites peuvent être envisagés suivant les valeurs de $k/R \rho c_p v$:

- si $k/R \rho c_p v$ est grand devant 1, alors :

$$\frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_e} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4}{2\alpha_k} e^{-\alpha_k \frac{z}{R}} \approx \frac{4}{2\alpha_1} e^{-\alpha_1 \frac{z}{R}} \quad (\text{A.1.2.})$$

La température moyenne est alors indépendante des caractéristiques du fluide, celui-ci transmettant quasi instantanément la chaleur.

- si $k/R \rho c_p v$ est petit devant 1, alors :

$$\frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_e} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_k} e^{-\alpha_k^2 \frac{k}{\rho c_p v R^2} z} \quad (\text{A.1.3.})$$

- si, de plus, z est très grand devant R :

$$\frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_e} \approx \frac{4}{\alpha_1} e^{-\alpha_1^2 \frac{k}{\rho c_p v R^2} z} \quad (\text{A.1.4.})$$

avec $\alpha_1 = 2,4$:

$$\ln \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_e} \approx -\alpha_1^2 \frac{k}{\rho c_p v R^2} z \quad (\text{A.1.5.})$$

Cette relation, très voisine de l'équation empirique 1.8. (et 1.9.), en diffère légèrement

par la valeur du coefficient précédant l'expression : $\frac{k}{\rho c_p v R^2} z$:

$\alpha_1^2 = 5,76$ au lieu de 3,65.

L'usage rend l'utilisation de cette dernière systématique (Eq. 1.8. ou 1.9.), même quand $k/R \rho C_p v \gg 1$. Dans notre cas, $k/R \rho C_p v$ étant compris entre 0,1 et 5, il serait plus rigoureux d'utiliser l'expression complète (A.1.1.).

Si la température de la paroi n'est plus constante, mais vérifie l'expression :

$$T(1, z') = T(1, 0) + cz'$$

une expression analytique peut néanmoins être obtenue pour T (r, z). Posons $u = T(1, z') - T(r', z')$. u vérifie l'équation aux dérivées partielles :

$$-ac + a \frac{\partial u}{\partial z'} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial u}{\partial r'} \right) + b \frac{\partial^2 u}{\partial z'^2}$$

L'application de la transformation de Hankel aux deux membres conduit à :

$$-ac \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k} + a \frac{du^*}{dz'} = -\alpha_k^2 u^* + b \frac{d^2 u^*}{dz'^2}$$

L'intégration de cette équation différentielle, compte-tenu des conditions aux limites, aboutit à :

$$u^* = \left[T((1, 0) - T_e) \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k} - ac \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k^3} \right] e^{\lambda z'} + ac \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k^3}$$

La fonction originale de u^* est donc :

$$u = \sum_{k=1}^{\infty} \left[\left(T(1, 0) - T_e \right) \frac{ac}{\alpha_k^2} \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k} e^{\lambda z'} + ac \frac{J_1(\alpha_k)}{\alpha_k^3} \right] J_0(\alpha_k r') \frac{2}{J_1^2(\alpha_k)} \quad (\text{A.1.6.})$$

La température moyenne en z' est donc donnée par la relation :

$$T_m = T(1, z') + 4 \sum_{k=1}^{\infty} \left[(T_e - T(1, 0)) + \frac{ac}{2} \right] \frac{e^{\lambda z'}}{\alpha_k} - \frac{ac}{\alpha_k^4} \quad (\text{A.1.7.})$$

$$\approx T(1, z') + 4 \left[(T_e - T(1, 0)) + \frac{ac}{2} \right] \frac{e^{\lambda z'}}{\alpha_1} - \frac{ac}{\alpha_1^4} \quad (\text{A.1.8.})$$

Il n'y a pas similitude entre cette relation et l'expression empirique (Eq. 1.7. ou 1.11.).

Nous utiliserons néanmoins cette dernière, suivant l'habitude des thermiciens.

ANNEXE 2

Etude du transfert de matière fluide-solide dans le cas d'une adsorption très rapide

La résolution de l'équation aux dérivées partielles :

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 1.26.})$$

avec :

$z = 0$	$C(x) = C_0$
$x = 0$	$C(x) = 0$
$x = L_x$	$\partial C / \partial x = 0$

se fait par la méthode de la transformation de Laplace, qui associe à la fonction $C(x, z)$ la transformée $\bar{C}(x, p)$ définie par la relation :

$$\bar{C}(x, p) = \int_0^{\infty} e^{-pz} C(x, z) dz$$

L'application de celle-ci aux deux membres de l'équation (1.26.) conduit à :

$$v(p\bar{C} - C_0) = D \frac{d^2 \bar{C}}{dx^2}$$

dont la solution est :

$$\bar{C} = A e^{-\sqrt{\frac{vp}{D}}x} + B e^{\sqrt{\frac{vp}{D}}x} + \frac{C_0}{p}$$

La prise en compte des conditions aux limites permet la détermination des constantes d'intégration A et B. On en déduit :

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C_0}{p} \left[1 - \frac{\text{ch} \sqrt{\frac{vp}{D}}(x - L_x)}{\text{ch} \sqrt{\frac{vp}{D}} L_x} \right]$$

La fonction originale $C(x, z)$ est obtenue à partir d'une expression modifiée de $\bar{C}(x, p)$:

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C_0}{p} \left[1 - \frac{e^{\sqrt{\frac{vp}{D}}(x-L_x)} + e^{-\sqrt{\frac{vp}{D}}(x-L_x)}}{e^{\sqrt{\frac{vp}{D}}L_x} + e^{-\sqrt{\frac{vp}{D}}L_x}} \right] = \frac{C_0}{p} \left[1 - \frac{e^{\sqrt{\frac{vp}{D}}(x-2L_x)} + e^{-\sqrt{\frac{vp}{D}}x}}{1 + e^{-\sqrt{\frac{vp}{D}}2L_x}} \right]$$

soit :

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C_0}{p} \left[1 - \left[\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{\sqrt{\frac{vp}{D}}(x-(k+1)2L_x)} + \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-\sqrt{\frac{vp}{D}}(x+2kL_x)} \right] \right]$$

Les tables de transformation conduisent à l'expression (Eq. 1.27.) :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left[\operatorname{erfc} \frac{2L_x(k+1) - x}{2\sqrt{\frac{D}{v}z}} + \operatorname{erfc} \frac{x + 2kL_x}{2\sqrt{\frac{D}{v}z}} \right] \quad (\text{Eq. 1.27.})$$

Le flux de chlorure d'hydrogène adsorbé par la poudre est égal à :

$$J_{x=0} = - \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = C_0 \left(\frac{vD}{\pi z} \right)^{1/2} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k e^{-\frac{vL_x^2 k^2}{Dz}} \right]$$

Compte-tenu des valeurs des paramètres D , v , L_x , le flux $J_{x=0}$ peut être exprimé sans grand risque d'erreur par :

$$J_{x=0} = C_0 \left(\frac{vD}{\pi z} \right)^{1/2}$$

ANNEXE 3

Techniques de caractérisation des poudres

1. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode B.E.T.

Le principe de la mesure de la surface spécifique d'un échantillon est basé sur la détermination du volume gazeux qui serait nécessaire pour former une monocouche de gaz adsorbé à sa surface. Le procédé utilisé est celui de l'adsorption successive en multicouche de gaz à très basse température. D'après la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, l'équation représentative de l'isotherme d'adsorption s'écrit :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

- V est le volume adsorbé à la pression P
P₀ est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail
V_m est le volume de la monocouche
C est une constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

Cette fonction dont la représentation est linéaire pour des pressions relatives P/P₀ comprises entre 0,05 et 0,35, permet de déterminer V_m et de calculer par conséquent la surface spécifique de l'échantillon par la relation :

$$S = \frac{\sigma V_m N}{\bar{V}}$$

- σ est la surface du maître-couple d'une molécule de gaz adsorbé
N est le nombre d'Avogadro
 \bar{V} est le volume molaire.

Nous avons utilisé un appareil "Sorptomatic series 1800 CARLO ERBA".

Une masse d'échantillon égale à 250 mg, pressé pour former une pastille est préalablement dégazée à 423 K sous vide pendant 2 h. Les mesures de surface se font par adsorption d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique (77 K).

2. Distribution de pores par la détermination du cycle adsorption-désorption

L'isotherme d'adsorption-désorption est obtenue avec le même appareillage. Les données sont représentées sur un diagramme avec en abscisse le rapport P/P₀ et en ordonnée le nombre de moles (ou le volume V dans les conditions de température et de pression normales) adsorbé par unité de masse d'adsorbant. On en déduit la distribution de pores de l'échantillon représentée par la dérivée de la fonction V(r) où r est le rayon d'un pore. Cette méthode permet l'examen des pores dont le rayon est compris entre 1 et 30 nm.

3. Distribution de pores par porosimétrie au mercure

Le mercure, liquide non mouillant pour la plupart des solides, doit être comprimé pour pénétrer dans les pores d'un échantillon solide. Quand la pression appliquée est augmentée, le rayon des pores qui peuvent être remplis avec le mercure diminue. Les données obtenues donnent la distribution volumique des pores $V(r)$. Un calcul simple, basé sur un modèle cylindrique pour le pore, conduit à la distribution de taille de pores. Cette méthode permet l'examen des pores dont le rayon est compris entre 3,7 et 7500 nm. L'appareil utilisé est un Porosimeter 2000 Series de marque CARLO ERBA.

4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'adsorption ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier FTS 40 de marque DIGILAB. L'échantillon de masse 40 mg est pressé sous 600MPa pour constituer une pastille autoportante. Il est ensuite fixé sur un porte-échantillon dans une cellule à fenêtre de fluorure de calcium CaF_2 . L'échantillon y est dégazé sous vide primaire ($P = 3 \text{ Pa}$) à une température donnée. L'ensemble est finalement placé dans le spectromètre, pour y enregistrer le spectre à la température ambiante.

5. Caractérisation par thermodésorption programmée

Un échantillon de masse égale à 15 mg est placé dans un four dont la température croît linéairement de 423 K à 1123 K à une vitesse égale à $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les espèces désorbées sont analysées par un spectromètre de masse quadripolaire BALZERS QMG 111. Deux modes d'utilisation ont été employés. Le premier permet l'identification de toutes les espèces désorbées en construisant les courbes $I = f(m/e, T)$ où I , m , e , T sont respectivement l'intensité du pic, la masse du fragment analysé, sa charge et la température de désorption ; pour chaque température, toutes les valeurs de m/e comprises entre 1 et 200 uma sont examinées. Le second, mesure l'intensité, pour quelques valeurs m/e sélectionnées, en fonction de la température. L'acquisition des données avec ce dernier mode est plus rapide et précise. Les échantillons sont préalablement dégazés à 423 K pendant 20 minutes sous un vide secondaire $P = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Pa}$. Ce dégazage peut être remplacé par un étuvage à 373 K pendant 2 heures.

6. Identification de nouvelles phases par diffraction des rayons X

Les clichés sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D 501 équipé d'un tube à anti-cathode de cuivre ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) et d'un compteur linéaire ELPHYSE. L'ensemble est couplé à un ordinateur DIGITAL PDP 11/23 qui permet le pilotage de l'installation, l'acquisition, le stockage et le traitement des données.

7. Variation de masse suivie par analyse thermogravimétrique

La perte de masse sous courant de gaz inerte de certains échantillons a été suivie à l'aide d'une microbalance SETARAM TG-DSC 111. Le mode opératoire était le suivant : un échantillon de masse 30 mg est maintenu pendant 20 min à 423 K sous hélium avant de subir une montée en température à la vitesse de $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ toujours sous hélium.

La perte de masse d'un échantillon sous vide et le gain de masse en présence de vapeur d'eau et d'oxygène ont été suivis dans une microbalance SETARAM mtb 10 - 8. L'échantillon, de masse comprise entre 200 et 300 mg, d'abord dégazé sous vide secondaire à la température

de travail pendant 20 min (stabilisation du signal), est ensuite mis en contact avec la vapeur d'eau produite à partir d'un ballon contenant de l'eau liquide à une température fixée. Le gain de masse est noté quand celui-ci s'est stabilisé. Une précision de 10^{-2} mg est atteinte avec cette balance.

8. Mesure de chaleur de réaction par microcalorimétrie

L'appareil utilisé est un microcalorimètre SETARAM de type Tian-Calvet. Il permet de connaître la puissance calorifique dissipée à chaque instant pendant une réaction. La mesure de la quantité de chaleur dégagée est effectuée grâce à une pile thermoélectrique. Cette pile est constituée de thermocouples montés en série dont l'une des soudures est au contact de l'enceinte interne où se déroule la réaction et l'autre soudure au contact d'un bloc de référence appelé enceinte externe.

L'échantillon de masse voisine de 400 mg est placé dans l'enceinte interne. Chaque enceinte, à la température choisie, est d'abord balayée par un flux d'air synthétique pendant une nuit, puis par le courant gazeux constitué de chlorure d'hydrogène dilué dans l'hélium (débit 15 l.h^{-1} ; $P_{\text{HCl}} = 500 \text{ Pa}$).

Le thermogramme représente la puissance dégagée en fonction du temps. Son intégration entre deux instants donnés conduit à la quantité de chaleur dégagée par l'adsorption ou la réaction entre ces deux instants.

ANNEXE 4

Titre :

Résumé de la bibliographie relative à l'adsorption et aux réactions pour les systèmes (MO, HCl, H₂O).

Légende :

- A.T.G. : analyse thermogravimétrique
- R.P.E. : résonance paramagnétique électronique
- F.T.I.R. : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- I.R. : spectroscopie infrarouge dispersive
- T.P.D. : thermodésorption programmée
- E.S.C.A. : spectroscopie électronique pour l'analyse chimique
- G.C. : chromatographie en phase gazeuse
- R.X. : diffraction des rayons X
- S.E.M. : microscopie électronique à balayage
- A.T.D. : analyse thermique différentielle
- I.E.T.S. : spectroscopie électronique inélastique à effet tunnel.

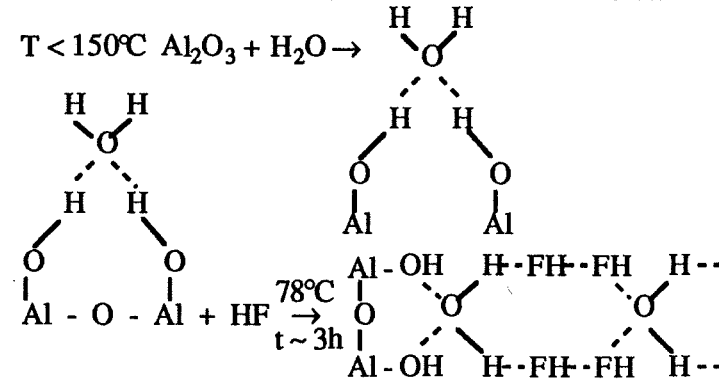
Publications	Système	Conditions expérimentales	Phénomènes étudiés	Mécanismes	Informations numériques	Méthodes
1	MgO, CaO, NiO, CoO, MnO, CuO, Cu ₂ O, PbO/HCl	T < 1000°C	réactions			A.T.G.
2	TiO ou TiO ₂ /HCl	T = 500°C	TiO ₂ + 2HCl → Ti(OH) ₂ Cl ₂			- R.X. - comparaison avec TiCl ₄ hydrolysé
3	Al ₂ O ₃ , MoO ₃ préréduit/HCl, HBr	25°C	HBr → 1/2Br ₂ + 1/2H ₂ (HCl → 1/2Cl ₂ + 1/2H ₂ difficilement MoVIO + 2HX → MoVX + 1/2X ₂ + H ₂ O)			R.P.E., F.T.I.R., Raman
4	TiO ₂ (A)H ₂ O		2 pics à T < 300°C T > 600°C N ₂ 1er pic : physisorption 2ème pic : chimisorption		ΔH	T.P.D.
5	TiO ₂ SO ₂ , H ₂ S, O ₂	450°C, 3 h		$\text{O} = \begin{array}{l} / \text{O} - \text{Ti} \\ - \text{O} - \text{Ti} \\ \backslash \text{O} - \text{Ti} \end{array}$	3,2SO ₄ ²⁻ /mm ²	F.T.I.R. A.T.G.
6	Ti ₂ O ₃ /HCl		transport chimique			
7	TiO ₂ /HCl	P _{HCl} = 1 atm. T : 1100°C → 1300°C t : 3 mn → 300 mn statique	frittage, transport de matière TiCl ₄	densification plus difficile, croissance des grains plus rapide $D^3 - D_0^3 = \frac{KD\gamma\Omega^2}{(RT)^2} P_{O_2} t$		
8	ZrO ₂ /HCl	"	frittage, transport de matière ZrCl ₄	densification plus difficile ; ZrCl ₄ pas détecté aux X ; grains plus gros ; ensemble poreux → rapide augmentation de taille au début, puis croissance très lente, croissance du col par phase vapeur		

Publications	Système	Conditions expérimentales	Phénomènes étudiés	Mécanismes	Informations numériques	Méthodes
9	TiO ₂ /HCl		transport chimique		loi de vitesse de transport chimique	
10	TiO ₂ /HCl ou HBr en présence de Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ ou In ₂ O ₃	T > 800°C	transport chimique par TiCl ₄ ou TiBr ₄			
11	TiO ₂ /HCl		étude thermodynamique	à assez basse T, présence de H ₂ , HCl, H ₂ O, TiCl ₄		
12	Al ₂ O ₃ /HCl, H ₂ O	T < 50°C	adsorption	physiorption d'H ₂ O chimisorption d'HCl site HCl : Al ³⁺ site H ₂ O : 2O ²⁻	σ _{H₂O} σ _{HCl} ΔH _{H₂O} ΔH _{HCl}	E.S.C.A., calorimétrie, isotherme d'adsorption, pH-métrie
13	TiO ₂ /HCl, H ₂ O	"	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Ti} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Ti} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} - \text{Ti} \end{array}$	H ₂ O : plusieurs sites HCl : chimisorption pas de corrélation entre le nombre d'OH sur la surface et la capacité d'adsorption d'HCl	σ _{H₂O} σ _{HCl} Γ _{HCl} ^{max} ≈ 7.10 ⁻⁶ mol/m ²	"
14	CeO ₂ /HCl, HBr...	200°C	adsorption	adsorption pas sensible au contenu en H ₂ O Tracé de l'isotherme	Γ _{HCl} ^{max}	A.T.G.
15	MgO/H ₂ O	T > 600°C	préfrissage	chute de surface, les pores fermés se combent par un processus de volume catalysé par H ₂ O (création de lacune de Mg), les gros pores ouverts s'agrandissent		A.T.G., B.E.T. couplées
16	Al ₂ O ₃ /HCl	T = 230°C	adsorption	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{Al} - \text{O} - \text{Al} \rightarrow \\ + \text{OH}_2 \quad \text{O}^- \text{HCl}^- \\ \text{Al} - \text{O} - \text{Al} \rightarrow \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{Al} - \text{O} - \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	Γ _{max} σ _{HCl} σ _{OH}	

Publications	Système	Conditions expérimentales	Phénomènes étudiés	Mécanismes	Informations numériques	Méthodes
17	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2$	$T: 25^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$	adsorption réaction	adsorption jusqu'à 400°C , réaction après (apparition de O_2): $\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_s + 1/2 \text{O}_2$ $T > 600^\circ\text{C}$, réaction de bulk: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 \text{ et } \text{AlOCl}$		A.T.G., G.C., adsorption volumétrique
18	TiO_2/HCl	statique $T = 400^\circ\text{C}$, 600°C , 1000°C $P_{\text{HCl}} = 1 \text{ bar}$	effet d'un prétraitement à basse T et effet d'HCl sur la distribution de taille	HCl inhibe la densification, HCl accélère le transport de vapeur (TiCl_4) et le grossissement		S.E.M. R.X. B.E.T. élargissement de raies
19	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HCl}$ de transition	$T = 25^\circ\text{C}$ $P_{\text{HCl}}: 5 \text{ Pa} \rightarrow 10\,000 \text{ Pa}$	adsorption	isotherme $\Delta H = f(\theta)$	σ_{HCl} ΔH_{ads}	A.T.G.-A.T.D. simultanée T.P.D.
20	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HCl}$, H_2	$P_{\text{HCl}} = 20000 \text{ Pa}$ et 4000 Pa T quelconque, mais surtout $T = 565^\circ\text{C}$	adsorption réaction chute de surface	proposition d'un mécanisme de préfrittage	$Z \approx 0,1 \text{ mg/m}^2$	A.T.G. + écoulement B.E.T., I.R.
21	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HCl}$ + autres		adsorption	- pas d'adsorption associative $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{HCl} + \text{Al}^+\text{O}^- \rightarrow \text{Al} + \text{O} \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \\ \text{et} \\ -\text{HCl} + \text{Al} \rightarrow \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$		I.E.T.S.
22	Al_2O_3 , $\alpha\beta\gamma$ HCl , H_2O , N_2		adsorption H_2O et HCl (chimisorption)	$\frac{\Gamma_{\text{max}}^{\text{HCl}}}{\Gamma_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2}{5}$	La phase chimisorbée est soluble dans l'eau $\text{Cl}/\text{Al} = 3,3/1$	
23	$\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, HCl	$T = 30^\circ\text{C}$	adsorption H_2O ou HCl	adsorption d' H_2O réversible adsorption d' HCl partiellement réversible	$\Gamma_{\text{max}} = 1,2 \text{ Cl.nm}^{-2}$	
24	TiO_2 anatase/ H_2O			Ti^{3+} favorise la dissociation d' H_2O plan 001: $(\text{OH})_1 (\text{Ti}^{4+})_{n=5}$ plan 100: $(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})_1$ plan 010: $(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})_2$ $\left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{plan 001} \\ \text{plan 100} \\ \text{plan 010} \end{array}} \right\} \text{Ti}_{n=5}^{4+}, \text{Ti}_{n=4}^{4+}$		T.P.D.

Publications	Système	Conditions expérimentales	Phénomènes étudiés	Mécanismes	Informations numériques	Méthodes
25	TiO ₂ , CCl ₄ TiO ₂ , HCl anatase		adsorption et réaction	$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \text{Ti} \quad \text{Ti} + \text{HCl} \rightleftharpoons \overset{\text{OH}}{\text{Ti}} + \overset{\text{Cl}}{\text{Ti}} \quad 4 < \text{Cl}_s < 6 \text{ at.nm}^{-2} \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \\ \text{HCl}_{\text{ads}} + \overset{\text{OH}}{\text{Ti}} \rightleftharpoons \overset{\text{Cl}}{\text{Ti}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \quad 25^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C} \\ \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} + \text{HCl}_g \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^-_{\text{ads}} \quad 25^\circ\text{C} \end{array}$		
26	TiO ₂ (rutile) H ₂ O, iPrOH		adsorption	plan 110 : iPrOH, H ₂ O adsorption irréversible dissociative plans 100, 101 : iPrOH, H ₂ O adsorption réversible		
27	TiO ₂ (anatase) RSH		adsorption	plans 111 ou 011 : (Ti ⁴⁺) _{n=4} ⇒ irréversiblement coordonnée RSH a besoin de 2 (Ti ⁴⁺) _{n=4} ⇒ Γ _{max} = 2 at.nm ⁻²		
28	TiO ₂ (anatase)		adsorption	4 sites : Ti ⁴⁺ _{n=4} plans 110, 111 acide de Lewis fort Ti ⁴⁺ _{n=5} plans 011, 001, 010 acide de Lewis doux Ti ³⁺ Ti ⁴⁺ _{n=4} plans 110, 111 site à double coordination		
29	Al ₂ O ₃ , COCl ₂		adsorption/réaction	échange O/Cl puis formation AlCl ₃ étape limitante : remplacement du 2 ^{ème} ou 3 ^{ème} Al-O par Al-Cl		A.T.G.
30	Pt (111), HCl, H ₂ O		coadsorption	HCl seul : θ _{HCl} faible : H _{ads} et Cl _{ads} disposés de façon désordonnée θ _{HCl} fort : phase ordonnée 3 x 3 HCl, H ₂ O : θ _{HCl} faible : pas de solvatation ; 1 Cl peut stabiliser jusqu'à 10 H ₂ O θ _{HCl} fort : 1 H ₂ O est stabilisée par 2,5 HCl. H ₂ O est incorporée dans une structure ordonnée composée de plusieurs HCl		
31	TiO ₂ (anatase), H ₂ O	dégazage 140°C adsorption d'H ₂ O à 25°C		site (OH) _s : Ti - OH ··· O $\begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	dégazage → 2,4 OH.nm ⁻² adsorption → n x 2,4 H ₂ O.nm ⁻²	

Publications	Système	Conditions expérimentales	Phénomènes étudiés	Mécanismes	Informations numériques	Méthodes
32	TiO ₂ (rutile), H ₂ O plan 110	25°C	adsorption dissociative	<p>la saturation, anormalement basse (bloquage de sites voisins) est indépendante de la concentration en défaut. La vitesse d'adsorption est plus grande sur les défauts. Sur les surfaces parfaites, l'adsorption d'H₂O est liée à une augmentation de défauts</p> <p> $V_i + H_2O + O_o \rightarrow OH_i + OH_o$ $V_o + H_2O + O_o \rightarrow 2OH_o$ </p>		
33	TiO ₂ anatase	25°C	différents types de OH		$\frac{OH_{acide}}{OH_{basique}} \approx 2,4$	
34	TiO ₂ anatase CeO ₂		différents types de OH		OH _a très acide 2,36 OH.nm ⁻² OH _a moins acide 2,15 OH.nm ⁻² OH _b basique 2,36 OH.nm ⁻² OH _a 3,34 OH.nm ⁻² OH _b 3,34 OH.nm ⁻²	
35	TiO ₂ anatase, CO	25°C	adsorption	2 espèces fortement lié : $\theta_{max} = 0,08.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$ (Langmuir) site : (Ti ⁴⁺) _{n=4} plans 110, 111 ou angles de plans 011, 001 faiblement lié $\theta_{max} = 1,05.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$ (non-Langmuir) site : (Ti ⁴⁺) _{n=5} plans 011, 001		
36, 37	TiO ₂ anatase, H ₂ O ou ROH	25°C	adsorption	<p> $H_2O : \theta_{max} = 3 H_2O \text{ nm}^{-2}$ $EtOH : \theta_{max} = 2,25 \text{ nm}^{-2}$ </p> <p> 1,9 ~ 1 fortement adsorbé) irréversible ~ 1 plus faible adsorbé) liaison de coordination 1 réversible, fixé par liaison hydrogène ~ 1 fortement adsorbé ~ 1 faiblement adsorbé </p> <p>site : Ti⁴⁺_{n=4} plan : 111</p>		

Publications	Système	Conditions expérimentales	Phénomènes étudiés	Mécanismes	Informations numériques	Méthodes
38	TiO ₂ (rutile), H ₂ O iPrOH	25°C	adsorption	$\text{OH}_b\text{H}_a + \text{Ti}_{n=5}^{4+} + \text{O}_{\text{O}^{2-}} \rightarrow \text{OH}_{b,\text{O}}^- + \text{OH}_{a,\text{O}}^-$ <p>pic T.P.D. à :</p> <p>370°C : 2,5 H₂O nm⁻² (OH) 250°C : 2,5 H₂O nm⁻² (H₂O - Ti⁴⁺) 0°C : 3 H₂O nm⁻² physisorbé sur O_O²⁻</p> $\text{iPrOH} + \text{Ti}_{n=5}^{4+} \rightarrow \text{iPrO} \cdots \underset{\text{H}}{\text{Ti}}_{n=5}^{4+} \quad \Gamma_{\text{max}} = 2,1 \text{ nm}^{-2}$		
39	TiO ₂ (rutile), H ₂ O	25°C	adsorption	iPrOH, H ₂ O même site iPrOH déplace H ₂ O site réversible pour H ₂ O et iPrOH : plans 100, 101 site irréversible pour H ₂ O et iPrOH : plan 110	$\Gamma_{\text{max}} = 4,5 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ pour les espèces irréversibles Ti _{n=5} ⁴⁺	
40	TiO ₂ (rutile), H ₂ O		adsorption	T < 130 K chimisorption sur le plan 110 T > 130 K délocalisation des H, échange de proton entre OH et H ₂ O liée fortement		
41	TiO ₂			même en milieu réducteur, il y a très peu de Ti ³⁺		
42	Al ₂ O ₃ , H ₂ O, HF			$T < 150^\circ\text{C} \quad \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  <p>la présence d'H₂O favorise la fixation de HF</p>		

ANNEXE 5

Etude bibliographique de la coadsorption d'un mélange gazeux à la surface d'un solide

Cette annexe traitera de l'adsorption d'un composé, puis de la coadsorption d'un mélange gazeux sur une surface éventuellement hétérogène en tenant compte des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'adsorption d'un composé peut se faire sous la forme d'une monocouche mobile, auquel cas la phase adsorbée est considérée comme un gaz réel à deux dimensions ou un liquide, soumis au champ d'interaction du solide.

Elle peut se faire sous la forme d'une monocouche localisée, auquel cas on attribue à chaque molécule un site de surface du solide. Nous examinerons quelques théories relatives à l'adsorption d'un composé unique, puis leur extension à celle d'un mélange.

1. Cas de la monocouche mobile

On propose une équation d'état pour la phase adsorbée.

Si la phase adsorbée est assimilée à un gaz réel, l'équation d'état sera du type Van der Waals. Les interactions latérales seront introduites à l'aide des coefficients du Viriel.

Si la phase adsorbée est assimilée à une couche liquide, les coefficients d'activité de chaque constituant refléteront la non-idéalité de la solution.

Nous allons d'abord définir les grandeurs thermodynamiques de la phase superficielle⁽²⁵⁾.

La variation de l'énergie interne de la phase superficielle au cours d'une transformation infinitésimale obéit à la relation :

$$dU = T dS - P dV + \mu_A dn_A + \sum_i \mu_{is} dn_{is}$$

A est relatif à l'adsorbant, is au ième adsorbat. T, P, V, μ , n sont la température, la pression, le volume, le potentiel chimique et le nombre de moles respectivement.

En l'absence d'adsorption, nous avons :

$$dU_{0A} = T dS_{0A} - P dV_{0A} + \mu_{0A} dn_A$$

En conséquence, les modifications de la couche adsorbée seront représentées par :

$$d(U - U_{0A}) = T d(S - S_{0A}) - P d(V - V_{0A}) + (\mu_A - \mu_{0A}) dn_A + \sum_i \mu_{is} dn_{is}$$

En notant : $U - U_{0A} = U_s$, $S - S_{0A} = S_s$ et $V - V_{0A} = V_s$, nous obtenons :

$$dU_s = T dS_s - P dV_s + (\mu_A - \mu_{0A}) dn_A + \sum_i \mu_{is} dn_{is}$$

S'agissant d'une phase superficielle, n_A est proportionnel à la surface A : $n_A = kA$, d'où $(\mu_A - \mu_{0A}) dn_A = (\mu_A - \mu_{0A}) k dA = -\phi dA$.

Par définition, ϕ est la pression de surface et est égale à $\gamma_{0A} - \gamma_A$, différence entre la tension superficielle de la phase condensée sans adsorbant γ_{0A} et celle avec adsorbant γ_A .

Par conséquent :

$$dU_s = T dS_s - P dV_s - \phi dA + \sum_i \mu_{is} dn_{is}$$

U_s, S_s, V_s, A et n_{is} étant des fonctions homogènes du 1er ordre.

$$U_s = T S_s - P V_s - \phi A + \sum_i \mu_{is} n_{is}$$

Différentiant cette dernière relation et la soustrayant à la précédente, nous obtenons une extension de la relation de Gibbs-Duhem à l'adsorption :

$$\sum_i n_{is} d\mu_{is} = -S_s dT + V_s dP + A d\phi$$

En appelant Γ_i, S'_s, V'_s la concentration surfacique, l'entropie et le volume par unité de surface, la dernière relation devient :

$$\sum_i \Gamma_i d\mu_{is} = -S'_s dT + V'_s dP + d\phi \quad (\text{A.5.1.})$$

$$\text{où : } \Gamma_i = n_{is}/A$$

$$S'_s = S_s/A$$

$$V'_s = V_s/A.$$

A T et P constants :

$$d\phi = \sum_i \Gamma_i d\mu_{is}$$

A l'équilibre d'adsorption, les potentiels chimiques de chaque constituant obéissent à la relation $\mu_{is} = \mu_{ig}$ (s : phase superficielle, g : phase gazeuse).

En supposant que le mélange gazeux constitue une solution parfaite de gaz parfaits :

$$\mu_{ig} = \mu_{ig}^\circ(T) + RT \ln p_i$$

nous obtenons finalement :

$$d\phi = \sum_{i=1}^n \Gamma_i RT d(\ln p_i) \quad (\text{A.5.2.})$$

pour n constituants du mélange.

Cette équation sera appelée l'équation d'adsorption de Gibbs et devra être satisfaite par toute équation d'adsorption et donc toute équation d'état de la phase adsorbée.

Pour un adsorbat seul :

$$d\phi = \Gamma RT d \ln p \quad (\text{A.5.3.})$$

1.1. Phase superficielle : gaz réel

Par analogie avec l'étude des gaz, Volmer⁽¹⁾ a proposé une expression de l'énergie libre de la phase superficielle pour en déduire son équation d'état et l'équation de l'isotherme d'adsorption.

1.1.1. Monocouche mobile idéale (selon Volmer)

Les molécules adsorbées sont supposées sans interaction (analogie avec le gaz parfait).

L'énergie libre de la phase adsorbée est :

$$F = N kT \left[\ln \frac{jN}{A} - 1 \right]$$

où j est une fonction de T seulement. La relation $\phi = - (\partial F / \partial A)_{T,N}$ nous conduit à l'équation d'état $\phi A = n RT$, soit $\phi = \Gamma RT$.

A l'équilibre, le potentiel chimique de la phase adsorbée est égal à celui de l'adsorbat dans la phase gazeuse :

$$\mu_{\text{ads}} = \frac{\partial F}{\partial N} = \mu_{\text{gaz}} = \mu_0 + kT \ln p$$

On en déduit l'expression de l'isotherme d'adsorption :

$$\Gamma = \frac{p}{j} e^{\frac{\mu_0}{kT}} \quad (\text{A.5.4.})$$

1.1.2. Monocouche mobile non idéale

Par analogie avec le gaz réel, Volmer a proposé pour l'énergie libre de la phase adsorbée la relation :

$$F = N kT \ln \frac{jN}{A} - N kT + B kT \frac{N^2}{A}$$

où B est le deuxième coefficient du Viriel traduisant les interactions entre paires de molécules. Cette expression est le développement limité au 1er ordre de :

$$F = N kT \left[\ln \frac{jN}{A - NB} - 1 \right]$$

La relation ($\phi = -(\partial F/\partial A)_{T,N}$) nous conduit à l'équation d'état :

$$\phi = kT \Gamma + kT B \Gamma^2 = kT \Gamma (1 + B \Gamma)$$

qui est à rapprocher de $p = kT C (1 + B C)$ pour un gaz réel ; avec $C = N/V$.

A l'équilibre d'adsorption, on aura :

$$p = j e^{-\frac{\mu_0}{kT}} \Gamma e^{2B\Gamma} \quad (\text{A.5.5.})$$

Rappelons que pour un gaz réel, le développement du Viriel limité au 2ème ordre conduit à :

$$p = kT C (1 + B C)$$

où C est la concentration moléculaire : $C = N/V$, avec :

$$B = \frac{1}{2V} \left(V^2 - \int_{(\infty)} \int e^{-\frac{U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right)$$

L'intégrale de configuration contient l'énergie d'interaction $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ entre 2 molécules situées aux points \vec{r}_1 et \vec{r}_2 .

1.1.3. Extension à l'adsorption d'un mélange

Celle-ci a été réalisée par Kemball⁽¹⁾. L'énergie libre de la phase adsorbée est telle que :

$$\frac{F}{kT} = N_1 \ln \frac{j_1 N_1}{A} - N_1 + N_2 \ln \frac{j_2 N_2}{A} - N_2 + \frac{(N_1 + N_2)^2}{A} \bar{B}$$

où \bar{B} est par définition égal à :

$$\bar{B} = \frac{N_1^2 B_1 + N_2^2 B_2 + 2 N_1 N_2 B_{12}}{(N_1 + N_2)^2}$$

Les indices sont relatifs aux constituants 1 et 2 du mélange.

B_1, B_2, B_{12} sont les 2èmes coefficients du Viriel décrivant l'interaction entre 2 molécules indicées 1, indicées 2, indicées 1 et 2 (respectivement).

L'expression précédente est le développement limité au 1er ordre de :

$$F = kT \left[\sum_{i=1}^2 N_i \ln \frac{j_i N_i}{A - (N_1 + N_2) \bar{B}} - N_i \right]$$

L'expression de l'énergie libre nous conduit à l'équation d'état :

$$\phi = kT \left(\Gamma_1 + \Gamma_2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2 \bar{B} \right)$$

et aux équations pour les isothermes d'adsorption :

$$p_1 = \frac{kT}{l_1} \Gamma_1 e^{2(B_1 \Gamma_1 + B_{12} \Gamma_2)} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{kT}{l_2} \Gamma_2 e^{2(B_2 \Gamma_2 + B_{12} \Gamma_1)} \quad (\text{A.5.6.})$$

La théorie de la couche mobile a surtout été appliquée dans le cas de la physisorption d'un gaz sur un solide et de l'adsorption d'un gaz insoluble sur un liquide^(25, 26).

1.2. Phase superficielle : film liquide

L'utilisation d'une équation d'état de type Van der Waals ne permet pas la prévision des isothermes s'écartant fortement de la non-idéalité.

En considérant la phase adsorbée comme un film liquide, on pourra appliquer les résultats de l'étude des équilibres liquide-vapeur.

La théorie la plus féconde et la plus utilisée est la théorie de la solution lacunaire, que nous référerons comme V.S.M. (Vacancy Solution Model). Introduite par Dubinin, développée par Danner⁽⁶⁾, elle considère que les phases gazeuse et adsorbée sont des solutions du constituant susceptible de s'adsorber dans un solvant de sites non occupés.

Suivant Lucassen-Reynders⁽⁹⁾, le potentiel chimique du constituant i dans la phase adsorbée est :

$$\mu_i^s = \mu_i^{0s} + RT \ln \gamma_i^s x_i^s + \phi \bar{a}_i \quad (\text{A.5.7.})$$

où \bar{a}_i est la surface molaire partielle.

Le potentiel chimique du i ème composant dans la phase gazeuse est :

$$\mu_i^g = \mu_i^{0g} + RT \ln \gamma_i^g x_i^g \quad (\text{A.5.8.})$$

A l'équilibre, nous avons :

$$\mu_i^s = \mu_i^g$$

Au nombre des constituants, il faut compter les lacunes ou sites non occupés (indiqués par v).

En prenant comme état de référence celui correspondant à un système ne contenant pas d'adsorbat, nous avons en l'absence de celui-ci :

$$x_v^g = x_v^s = 1 \quad \gamma_v^g = \gamma_v^s = 1 \quad \phi = 0$$

et donc :

$$\mu_v^{0s} = \mu_v^{0g}$$

En présence d'un adsorbat, nous avons toujours γ_v^g et x_v^g très voisins de 1, puisque la phase gazeuse est non condensée. Ceci entraîne :

$$RT \ln \gamma_v^s x_v^s = -\phi \bar{a}_v$$

Lucassen définit les surfaces molaires partielles par :

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_v = \frac{1}{\Gamma_1^\infty} = \frac{A}{n_1^{s\infty}}$$

$\Gamma_1^\infty, n_1^{s\infty}$ sont la concentration surfacique, le nombre de moles à saturation du constituant 1.

Par définition des grandeurs molaires partielles :

$$\sum_i \bar{a}_i n_i^s = A$$

soit :

$$\sum_i \bar{a}_i \Gamma_i = 1$$

En conséquence :

$$\Gamma_1 + \Gamma_v = \Gamma_1^\infty$$

d'où :

$$x_1^s = \frac{\Gamma_1}{\sum \Gamma_i} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^\infty} = \theta$$

de même :

$$x_v^s = 1 - \theta$$

Ce qui conduit à :

$$\phi = -\Gamma_1^\infty RT \ln \gamma_v^s (1 - \theta)$$

Or d'après l'équation d'adsorption de Gibbs :

$$d\phi = \Gamma_1 RT d \ln p$$

Par conséquent :

$$\theta d \ln p = -d \left(\ln \gamma_v^s (1 - \theta) \right)$$

qui par intégration donne :

$$p = \frac{n_1^\infty}{b_1} \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-\int \frac{d \ln \gamma_v}{\theta} \lim_{\theta \rightarrow 0} e^{\int \frac{d \ln \gamma_v}{\theta}}} \quad (\text{A.5.9.})$$

où b_1 est la constante de Henry relative à l'adsorption du constituant 1.

Nous avons donc obtenu l'équation de l'isotherme d'adsorption d'un constituant unique. Danner⁽⁶⁾ l'a appliquée en supposant la solution strictement régulière ; il obtient alors l'isotherme de Fowler :

$$\ln \gamma_v^s = \frac{W_{1v}}{RT} (x_1^s)^2 \Rightarrow p = \frac{n_1^\infty}{b_1} \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-\frac{2W_{1v}}{RT} \theta} \quad (\text{A.5.10.})$$

Il l'a appliquée aussi en utilisant l'expression de Wilson⁽⁶⁾ et l'expression de Flory-Huggins⁽⁸⁾ pour les coefficients d'activité.

Cette dernière a été jugée bien meilleure, puisqu'elle contient moins de paramètre ajustable que les autres :

$$\ln \gamma_v^s = -\ln \left[1 - x_1^s + \frac{x_1^s}{1 + \alpha_{1v}} \right] + 1 - \left(1 - x_1^s + \frac{x_1^s}{1 + \alpha_{1v}} \right)^{-1}$$

qui conduit à :

$$p = \frac{n_1^\infty}{b_1} \frac{\theta}{1 - \theta} e^{\frac{\alpha_{1v}\theta}{1 + \alpha_{1v}\theta}} \quad (\text{A.5.11.})$$

avec :

$$\alpha_{1v} = \frac{a_1}{a_v} - 1$$

où a_1 , a_v sont les surfaces molaires de 1 et v.

L'extension⁽⁷⁾ à la coadsorption d'un mélange gazeux est immédiate et l'utilisation des coefficients d'activité de Flory-Huggins⁽⁸⁾ conduit à :

$$p_i = \gamma_i^s x_i \frac{n_m}{n_m^\infty} \frac{n_i^\infty}{b_i} \frac{e^{\alpha_{iv}}}{1 + \alpha_{iv}} \left[\left(\frac{n_i^\infty - n_m^\infty}{n_m} \right) - 1 \right] \ln \gamma_v^s x_v^s \quad (\text{A.5.12.})$$

avec :

$$\ln \gamma_i^s = -\ln \sum_{j=1}^{j=M} \frac{x_j^s}{\alpha_{ij} + 1} + \left[1 - \left(\sum_{j=1}^M \frac{x_j^s}{1 + \alpha_{ij}} \right)^{-1} \right]$$

$$a_{ij} = \frac{a_i}{a_j} - 1$$

$$n_m^\infty = \sum x_i n_i^\infty$$

n_m et n_m^∞ représentent le nombre total de moles de mélange adsorbé.

Les isothermes d'adsorption du mélange peuvent être déduites des paramètres correspondant à l'adsorption des constituants purs : b_i , n_i^∞ , α_{iv} .

La méthode FH-VSM (Flory-Huggins, Vacancy Solution Model) a été formulée pour pallier les insuffisances de la théorie IAS (Ideal Adsorbate Solution)⁽¹⁰⁾, qui considère la phase adsorbée comme idéale.

En reprenant l'équation relative à l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre :

$$\mu_i^{0s} + RT \ln \gamma_i^s x_i^s + \phi \bar{a}_i = \mu_i^{0g} + RT \ln p_i$$

et pour le constituant pur :

$$\mu_i^{0s} + \phi_i^0 a_i^0 = \mu_i^{0g} + RT \ln p_i^0$$

En soustrayant membre à membre, nous obtenons :

$$\frac{p_i}{p_i^0} = \gamma_i^s x_i^s e^{\frac{\phi_i^0 a_i^0 - \phi_i^c a_i^c}{RT}}$$

Myers et Prausnitz⁽¹⁰⁾ prennent un état de référence où ϕ est égal à ϕ_i^0 et \bar{a}_i à a_i^0 . Le système d'équations à résoudre est donc :

$$p_i(\phi) = p_i^0(\phi) \gamma_i^s x_i^s \quad (\text{A.5.13.})$$

avec, d'après la relation de Gibbs :

$$\phi = \frac{RT}{A} \int_0^{p_i^*} \frac{n_i}{p_i} dp_i \quad (\text{A.5.14.})$$

pour les constituants purs et $n_i = n_T x_i$ (n_T : nombre de moles total adsorbé).

La connaissance des isothermes des composés purs permet de connaître ceux des constituants du mélange.

Dans sa forme originale, Myers⁽¹⁰⁾ considérait la phase adsorbée comme idéale ($\gamma_i^s = 1$). Dans une étude ultérieure, le même auteur⁽¹¹⁾, ne prend pas directement les coefficients d'activité extrapolés de l'étude des solutions : il propose une expression pour l'enthalpie libre d'excès G_e de la phase adsorbée :

$$G_e = \left(1 - e^{-c \frac{\phi A}{RT}}\right) RT \left[\sum_i x_i \ln \gamma_i \right] \quad (\text{A.5.15.})$$

et :

$$\ln \gamma_i^s = \left(\frac{\partial (n^s G_e)}{\partial n_i^s} \right)_{T, \phi, n_j^s} \quad (\text{A.5.16.})$$

où $\gamma_i(x_i)$ est l'équation reliant γ_i à x_i en solution, c un paramètre ajustable.

La construction des isothermes d'adsorption du mélange nécessite donc outre la connaissance des isothermes d'adsorption des constituants purs, celle du paramètre c qui sera calculé à partir de quelques isothermes de coadsorption.

Ustinov⁽¹³⁾ propose un modèle où il assimile la couche d'adsorbat à une couche liquide d'épaisseur non nulle exposée au champ d'adsorption. Le nombre de moles n_i du constituant i adsorbé est solution de :

$$\frac{RT}{v_i^0} \ln \left(\gamma_i x_i^s \frac{p_i^0}{p_i} \right) = -\pi \quad \sum_i x_i^s = 1 \quad \text{et} \quad n_i = \int_0^{W'} \frac{x_i^s}{\sum_j x_j^s v_j^0} dW \quad (\text{A.5.17.})$$

v_i^0 : est le volume molaire de i

W' : est le volume de la couche d'épaisseur z

π : est la pression

p_i^0 : pression partielle de i au-dessus de la couche ne contenant que i de même volume W .

Cette méthode intéressante, faisant intervenir la notion d'épaisseur variable de la couche, est peu compatible avec une adsorption monocouche.

Moon⁽¹²⁾ a étendu la théorie du potentiel de Polanyi à l'adsorption d'un mélange (adsorption solide-gaz ou solide-liquide) : conformément à celle-ci, on a une relation applicable à chaque adsorbat quelque soit la température :

$$V_{a_i}^0 = f \left(\frac{RT}{V_{s_i}^0} \ln \frac{c_{s_i}}{c_i} \right) = f(E_i) \quad \text{adsorption liquide-solide} \quad (\text{A.5.18.})$$

où la fonction f ne dépend que du solide

c_i : concentration de i en phase liquide à l'équilibre quand celui-ci est seul

c_i : concentration de i en solution

c_{s_i} : concentration de saturation de i en solution

V_s^0 : volume molaire du liquide saturé de l'adsorbat

V_a^0 : volume de l'adsorbat adsorbé mesuré en volume de liquide saturé.

Or :

$$c_i = c_i^s x_i^s \gamma_i$$

c_i et c_i^s sont relatifs à la même valeur de E .

Pour obtenir n_i (c_i) nous avons donc à résoudre le système :

$$\frac{RT}{V_{s_i}^0} \ln \frac{\gamma_i x_i^s c_{si}}{c_i} = E \forall i, \sum x_i^s = 1, n_i = \frac{\sum_i V_{a_i}^0(E) x_i}{\sum_i x_i V_{s_i}^0} x_i \quad (\text{A.5.19.})$$

Dans sa forme cette méthode est très voisine de celle de Myers et Prausnitz, E jouant ici le rôle de ϕ .

La construction des isothermes d'adsorption nécessite la connaissance des isothermes d'adsorption des constituants purs, c'est-à-dire de la fonction f et des paramètres $V_{s_i}^0$ et c_{si} .

L'application de cette méthode à l'adsorption de gaz sur un solide réclame les valeurs des pressions de vapeur saturante. La température de calcination ($T = 690$ K), étant supérieure aux températures critiques de l'eau et du chlorure d'hydrogène ($T_c = 647$ K pour H_2O et $324,3$ K pour HCl), ne permettra pas l'utilisation de celle-ci.

2. Cas de la monocouche localisée

2.1. Monocouche localisée idéale

Elle est caractérisée par l'isotherme de Langmuir :

$$bp = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (\text{A.5.20.})$$

où θ représente le taux de recouvrement de l'adsorbat : $\theta = \Gamma/\Gamma_0$, Γ_0 étant la concentration surfacique à saturation des sites par l'adsorbat.

2.2. Monocouche localisée non idéale

Nous allons examiner les différentes théories par ordre de complexité et de conformité à la réalité croissantes. Celles-ci font partie d'un ensemble, dit théorie des réseaux, dont la portée dépasse le cadre de l'adsorption. Elle a été appliquée à un ensemble de molécules interagissantes dans l'étude des solutions binaires concentrées, à un ensemble de spin dans l'étude du ferromagnétisme. Le cadre de ces théories est la thermodynamique statistique.

2.2.1. Approximation de Bragg-Williams

Cette dernière considère une distribution aléatoire des molécules parmi les sites. N_A molécules de A et N_B molécules de B sont supposées occuper tous les sites d'un réseau régulier et rigide. Si $E = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}$ est nulle, la solution de A et B est dite parfaite. Si E , différent de 0, est petit devant kT , la solution est dite strictement régulière. S'il n'y a qu'un seul type de molécules, appelées A, B représentera les sites vacants O. L'interaction entre A et B, E_{AO} , sera donc nulle.

Dans cette approximation, le nombre moyen d'interactions AB est :

$$\bar{N}_{AB} = \frac{z N_A N_B}{N_A + N_B}$$

où z est le nombre de sites immédiatement voisins d'un site donné.

Cette approximation est aussi qualifiée de champ moyen (introduit lors de l'étude du magnétisme par Weiss).

Elle conduit dans le cas des solutions binaires concentrées aux relations :

$$\frac{P_A}{P_A^\circ} = x_A e^{-z \frac{(E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}) x_B^2}{2kT}}$$

P_A, P_A° : sont les pressions partielles de A en présence et en l'absence de B respectivement
 x_A, x_B : les fractions molaires de A et B
 E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} : les énergies d'interaction.

Les grandeurs thermodynamiques d'excès sont :

$$\Delta S_e = 0 ; \Delta F_e = -\frac{zE}{2} x_A x_B (N_A + N_B)$$

avec $E = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}$.

On reconnaît les caractéristiques d'une solution strictement régulière au sens de Hildebrand.

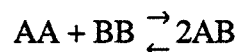
Le même traitement appliqué à l'adsorption d'un adsorbat unique A par Fowler⁽²⁷⁾ conduit à :

$$bp = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{\frac{zE\theta}{kT}} \quad (\text{A.5.21.})$$

avec $E = E_{AA}$.

2.2.2. Approximation quasi-chimique

Elle consiste à considérer les paires de sites immédiatement voisins indépendantes les unes des autres. Le problème, traité par la thermodynamique statistique, peut l'être plus simplement en étudiant l'équilibre chimique entre paires AA, AB, BB :



auquel on applique la loi d'action des masses :

$$\frac{N_{AB}^2}{N_{AA} N_{BB}} = 4e^{(E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB})/kT} \quad (\text{A.5.22.})$$

Les grandeurs thermodynamiques d'excès sont des expressions complexes non nulles que nous n'écrivons pas.

Le même traitement appliqué à l'adsorption d'un adsorbant unique A aboutit à l'expression de l'isotherme :

$$bp = \frac{\theta}{1 - \theta} \left(\frac{2 - 2\theta}{\beta + 1 - 2\theta} \right)^2 \quad (\text{A.5.23.})$$

avec :

$$\beta = \left[1 - 4\theta(1 - \theta) \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A.5.24.})$$

2.2.3. Modèle d'Ising⁽⁴⁾

La démarche est ici de calculer l'énergie de la phase superficielle E_v pour toutes les configurations possibles v , autrement dit pour toutes les façons possibles de disposer les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant. Les propriétés macroscopiques seront déduites de la fonction de partition du système :

$$Q = \sum_v e^{-\frac{E_v}{kT}}$$

La sommation s'étendant à toutes les configurations possibles.

Le calcul analytique de Q et donc des potentiels chimiques des différents adsorbats peut être très complexe ; la méthode de Monte-Carlo est alors utilisée.

Rikvold⁽⁵⁾ a appliqué cette théorie à la chimisorption de molécules A et B en tenant compte des interactions latérales. Celles-ci peuvent favoriser l'apparition de phases ordonnées adsorbées. L'auteur en déduit des conditions entre E_{AA} , E_{AB} , E_{BB} pour savoir si l'adsorption de A est favorisée ou non par B.

adsorption favorisée :

$$E_{AB} > 0 \quad -1 < \frac{E_{AA}}{E_{AB}} < 2 \quad \frac{E_{BB}}{E_{AB}} < \text{Min} \left[2 \left(1 + \frac{E_{AA}}{E_{AB}} \right), 2 - \frac{E_{AA}}{E_{AB}} \right]$$

adsorption inhibée :

$$E_{AB} > 0 \quad \frac{E_{BB}}{|E_{AB}|} < 0 \quad \frac{E_{AA}}{|E_{AB}|} > 2$$

ou :

$$E_{AB} < 0 \quad \frac{E_{BB}}{|E_{AB}|} < 0 \quad \frac{E_{AA}}{|E_{AB}|} > \text{Max} \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{3} \frac{E_{BB}}{|E_{AB}|} \right]$$

2.3. Monocouche localisée avec adsorption dissociative

Dans de nombreux cas, l'adsorption de molécules de type HX (X = OH, Cl, Br, ...) sur les oxydes est dissociative ; elle génère des ions qui interagissent comme les ions en solution. Il est donc naturel d'appliquer la théorie de Debye-Hückel à un tel système. Le coefficient d'activité, déduit de celle-ci, est donné par la relation :

$$\ln \gamma_i = \frac{-q^2 z_i^2}{2 \epsilon kT (l_D + b)} \quad (\text{A.5.25.})$$

avec :

$$l_D = \left(\frac{\epsilon kT}{4\pi q^2 (\sum c_i z_i^2)} \right)^{1/2} \quad (\text{A.5.26.})$$

Par analogie avec les électrolytes faibles, les défauts chargés s'approchant d'un autre défaut en-dessous d'un certain seuil b seront comptés comme associés neutres et exclus. A forte concentration en espèces chargées de surface, cette théorie n'est pas applicable. Nowotny⁽¹⁴⁾ en a montré l'application sur le système (Co_{1-y}O , O_2).

A forte concentration en défauts, le même auteur a montré la formation de clusters $[(V_{Co})_4 \text{Co}_i]^{5-}$ et les a introduits à partir d'équilibres chimiques.

2.4. Monocouche localisée avec surface hétérogène

Temkin⁽¹⁵⁾ fait remarquer que la notion de surface hétérogène regroupe deux situations différentes, indiscernables par l'étude des isothermes :

- surface avec sites différents correspondant à des plans cristallins distincts
- interactions latérales des molécules adsorbées.

Les deux conduisent à une chaleur d'adsorption dépendant du taux de recouvrement.

Corma⁽¹⁶⁾ a calculé les isothermes d'adsorption des 2 constituants X, Y d'un mélange sur les mêmes sites, l'énergie q d'interaction molécule - site dépendant du taux de recouvrement θ . Les équations de base sont :

$$\theta_X = \int_0^1 \theta_X(q) N(q) dq \quad (\text{A.5.27.})$$

avec :

$$\theta_X(q) = \frac{A_0 e^{q/RT} P_X}{1 + A_0 e^{q/RT} (P_X + z P_Y)} \quad (\text{A.5.28.})$$

P_X, P_Y : sont les pressions partielles de X et Y

$N(q) dq$: nombre de sites avec une énergie d'adsorption comprise entre q et q + dq

z : est le rapport des constantes d'équilibre d'adsorption de X et Y. z est supposé constant.

La dépendance de q avec θ se fera suivant :

q = q₀ : Langmuir

q = q₀ - $\alpha\theta$: Temkin

q = - q_m ln θ : Freundlich

q₀, α , q_m sont des constantes.

Jaroniec⁽¹⁸⁾ propose une relation voisine :

$$\theta_i = \int_0^1 \frac{K_i P_i e^{(E_i(F) - \bar{E})}}{1 + \sum_{j=1}^n K_j P_j e^{(E_j(F) - \bar{E})}} dF \quad (\text{A.5.29.})$$

K_i et $E_i(F) - \bar{E}_i$ sont des caractéristiques des composants seuls.

Talu⁽¹⁹⁾ fait un bref rappel des équations des isothermes d'adsorption sur une surface hétérogène : l'équation de Freundlich $\theta = k p^v$ valable aux faibles taux de recouvrement a été complétée par Sips, qui a appliqué une distribution d'énergie X (ϵ) gaussienne à un isotherme local θ_L de type Langmuir :

$$\theta_{(P)} = \int \theta_L(P, \epsilon) X(\epsilon) d\epsilon = \frac{\left(\frac{P}{P_m}\right)^v}{1 + \left(\frac{P}{P_m}\right)^v} \quad (\text{A.5.30.})$$

Toth a proposé une équation voisine :

$$\theta = \frac{\frac{P}{P_m}}{\left[1 + \left(\frac{P}{P_m}\right)^v\right]^{1/v}} \quad (\text{A.5.31.})$$

Tovbin⁽²⁰⁾ a étudié l'adsorption d'un seul constituant dont les molécules interagissent ensemble sur une surface hétérogène. Son approche nécessite une description topologique de l'ensemble des sites, les paramètres d'interaction des molécules placées sur des sites voisins éventuellement différents et la constante d'équilibre relative à l'adsorption sur un seul type de site.

2.5. cinétique de réaction de surface

Une réaction peut se produire entre deux molécules adsorbées à la surface. Les interactions latérales entre celles-ci et la nature de la surface ont une grande importance sur la cinétique de la réaction.

Etudions la réaction entre 2 molécules A et B adsorbées. Le résultat des interactions intermoléculaires peut être soit un mélange de A et B, soit une ségrégation (formation d'ilots). White⁽²¹⁾ donne une condition pour la formation d'un mélange des constituants loin de la saturation :

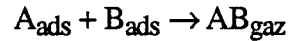
$$n_{AB} E_{AB} \leq n_{AA} E_{AA} \quad \text{et} \quad n_{AB} E_{AB} \leq n_{BB} E_{BB}$$

n_{AB} étant le nombre de B voisins de A, E_{AA} , E_{BB} et E_{AB} l'énergie d'interaction entre les molécules A, B, A et B respectivement.

Les interactions latérales affecteront la vitesse de réaction :

- par une distribution non aléatoire de A et B, qui change le nombre de paires réactives : c'est un effet topologique
- par une probabilité différente de réaction d'une paire : c'est un effet énergétique.

Silverberg(22) a étudié par la méthode de Monte-Carlo la réaction :



La désorption de AB est supposée rapide.

Il a montré que la réaction A + B a lieu aux zones de contact entre grands domaines de A et B séparés, surtout quand le taux de couverture total $\theta_A + \theta_B$ est élevé, c'est-à-dire quand A et B ne peuvent plus se déplacer. Quand $\theta_A + \theta_B$ est faible, A et B diffusent l'un vers l'autre pour réagir. Une température élevée favorise le régime diffusionnel. Silverberg en conclut que les effets topologiques sont plus importants que les effets énergétiques.

Tovbin(23) a repris le problème par une méthode analytique rigoureuse, mais en excluant la formation d'îlot.

Cet auteur conjugue différents modèles cinétiques (modèle collisionnel et modèle de l'état de transition, ce dernier contenant le premier) avec différents modèles d'interaction entre adsorbats correspondant à un certain degré d'approximation (Bragg-Williams, approximation quasi-chimique, ...).

La méthode la plus féconde utilise le modèle de l'état de transition dans l'approximation quasi-chimique.

Ainsi pour la réaction $A_{\text{gaz}} + B_{\text{ads}} \rightarrow AB_{\text{gaz}}$, la vitesse de réaction s'écrit :

$$V = k P_A \theta_B S_B^z \quad (\text{A.5.32.})$$

pour la réaction $A_{\text{ads}} + B_{\text{ads}} \rightarrow AB_{\text{gaz}}$, la vitesse de réaction s'écrit :

$$V = k e^{+E_{AB}\beta} \theta_{AB} (S_A S_B)^{z-1} \quad (\text{A.5.33.})$$

avec :

$$S_i = \sum_{j=1}^s t_{ij} e^{-\beta(E_{ij}^* - E_{ij})} \quad (\text{A.5.34.})$$

$$t_{ij} = \frac{\theta_{ij}}{\theta_i} \quad (\text{A.5.35.})$$

$$\theta_i = \sum_{j=1}^s \theta_{ij} \quad (\text{A.5.36.})$$

$$\theta_{ij} = N_{ij} \frac{(1 + \delta_{ij})}{zN} \quad (\text{A.5.37.})$$

$$\theta_{ii} \theta_{jj} = \theta_{ij}^2 e^{-\beta(E_{ii} + E_{jj} - 2E_{ij})} ; \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (\text{A.5.38.})$$

- N : nombre de sites
 s : nombre d'espèces adsorbées : A, B, site libre O
 z : nombre de plus proches voisins d'un site donné
 N_{ij} : nombre moyen de paires ij
 E_{ij} : paramètre d'interaction entre les espèces i et j
 E_{ij}^{*} : paramètre d'interaction dans le complexe activé relatif à i et j
 δ_{ij} : symbole de Kronecker.

Cette théorie relativement simple peut être étendue en tenant compte :

- des voisins plus éloignés
- de l'orientation des molécules entre elles
- d'une surface hétérogène
- diffusion des espèces de surface

Nous terminerons cette annexe en examinant la cinétique d'adsorption d'un mélange. Nikitas⁽²⁴⁾ a montré que sur une surface hétérogène :

$$\frac{d\theta_i}{dt} = k(\theta) \left[\vec{k}_i P_i (1 - \theta) - \overleftarrow{k}_i \theta_i f_i \right]$$

où : k(θ) reflète l'hétérogénéité de la surface. Crickmore⁽²⁸⁾ en donne une expression empirique k(θ) = k₀ (1 - θ)^m, avec m positif.

f_i est égal à e^{μ_{int}/kT}, où μ_{int} représente la contribution des interactions latérales au potentiel chimique.

Dans l'approximation du champ moyen :

$$f_i = e^{\sum_{n=1}^z \frac{\theta_n E_{in}}{kT}}$$

où : E_{in} : est l'énergie d'interaction entre paires de molécules les plus proches i et l
 z : le nombre de plus proches voisins.

L'expression de la vitesse de désorption sur une surface homogène (k(θ) = 1) utilisée par Nikitas est la même que celle proposée par Langmuir et Becker, Snagovskii et Tovbin citée par Tovbin⁽²³⁾.

A l'équilibre, on retrouve l'équation de l'isotherme d'adsorption de Fowler déjà citée⁽²⁷⁾.

3. Conclusion

En guise de conclusion, comparons ces différentes théories.

Conçues principalement pour l'étude de la physisorption, elles s'appliquent, comme le signalent certains auteurs, à la chimisorption non dissociative.

Toutes traduisent la non-idéalité de la phase adsorbée à l'aide d'un paramètre représentant les interactions latérales entre adsorbats. Si la phase adsorbée est considérée mobile, ce paramètre est un paramètre macroscopique, le deuxième coefficient du Viriel B ou le coefficient d'activité γ , reflet d'une moyenne des énergies d'interactions microscopiques. Dans ce cas, en général, l'équation de l'isotherme d'adsorption a une forme analytique simple.

Si la phase adsorbée est dite localisée, ce paramètre est celui de l'interaction microscopique entre adsorbats voisins. L'équation de l'isotherme d'adsorption aura une forme d'autant plus complexe que la notion de voisinage (d'un site donné) sera étendue.

Le modèle issu de l'analogie avec un gaz réel ne présente pas évidemment de quantité relative à la saturation de la surface. On constate néanmoins une forte analogie entre les expressions suivantes :

$$p = j e^{-\mu_0/kT} \Gamma e^{2B\Gamma} \quad p = \frac{\theta}{b(1-\theta)} e^{\frac{zE\theta}{kT}} \quad p = \frac{n_1^\infty}{b_1} \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\alpha_1 \theta^2}{1+\alpha_1 \theta}}$$

Comme nous le verrons, les isothermes d'adsorption du chlorure d'hydrogène présentent une limite qui exclut le premier modèle. Bien que le modèle thermodynamique FH-VSM soit intéressant, il nous sera d'un faible secours lors d'une étude cinétique.

Le modèle développé par Tovbin dans l'approximation quasi-chimique est suffisamment complet pour l'étude de l'adsorption et d'éventuelles réactions de surface ; il est adapté, puisque l'adsorption du chlorure d'hydrogène et de la vapeur d'eau à haute température est monocouche localisée. Dans le cas où la dissociation des espèces adsorbées est déterminante, où le nombre de plus proches voisins z n'est pas connu avec certitude, nous lui préférons le modèle (proche de celui de Tovbin) des solutions associées. Le phénomène est alors modélisé par un ensemble d'équilibres macroscopiques entre espèces formant des solutions parfaites.

ANNEXE 6

Modélisation d'une cinétique mixte d'adsorption-diffusion

Nous nous proposons d'examiner l'influence de la cinétique d'apport d'un composé sur son adsorption par un adsorbant contenu dans un réacteur horizontal traversé par un courant gazeux contenant l'adsorbat.

L'équation aux dérivées partielles décrivant le système est :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 6.1.})$$

avec $C(x, z, t)$.

Avec les conditions aux limites et initiales suivantes :

$$t = 0 \quad C = 0 \quad \forall x, z \quad (\text{Eq. 6.2.})$$

$$z = 0 \quad C = C_0 \quad \forall t > 0 \quad (\text{Eq. 6.3.})$$

$$x = 0 \quad \left(\frac{\partial Z'}{\partial t} \right)_z = - \left(L D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{Eq. 6.4.})$$

$$x = l = L_x \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (\text{Eq. 6.5.})$$

$\partial Z'/\partial t$ représente la vitesse d'adsorption de l'adsorbat, Z' est la quantité de matière adsorbée (en mole) par unité de surface du lit. Z' est reliée à la quantité de matière adsorbée Z (en mole) par unité de surface de cristallite par la relation :

$$Z' = Z \rho (1 - \epsilon) e S \quad (\text{Eq. 6.6.})$$

où ρ , ϵ , e , S sont respectivement la masse volumique, la porosité, l'épaisseur et la surface spécifique de la poudre.

La cinétique d'adsorption sera supposée connue et du type Langmuir :

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = k_1 (a - Z) C(0, z, t) - k_2 Z \quad (\text{Eq. 6.7.})$$

La surface spécifique de la poudre sera supposée constante.

Le changement de variable $\tau = t - z/v$; $\sigma = z/v$; $x = x$ conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z = \left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_\sigma \quad \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_t = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial C}{\partial \sigma}\right)_\tau - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_\sigma$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \sigma}\right)_\tau = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 6.8.})$$

L'application de la transformée de Laplace aux deux membres de cette dernière équation par rapport à σ donne :

$$p\bar{C} - C_0 = D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2}\right)_\tau$$

dont la solution est :

$$\bar{C} = A(\tau) e^{\sqrt{\frac{p}{D}} x} + B(\tau) e^{-\sqrt{\frac{p}{D}} x} + \frac{C_0}{p}$$

La condition :

$$\left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial x}\right)_{x=1} = 0$$

conduit à :

$$\bar{C} = A(\tau) \left(e^{\sqrt{\frac{p}{D}} x} + e^{\sqrt{\frac{p}{D}} (2l-x)} \right) + \frac{C_0}{p} \quad (\text{Eq. 6.9.})$$

Appliquons d'autre part la transformée de Laplace à l'équation 6.4. :

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}'}{\partial \tau}\right)_\sigma = D \frac{\partial \bar{C}}{\partial x}$$

en $x = 0$, soit :

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}'}{\partial \tau}\right)_\sigma = +D \sqrt{\frac{p}{D}} A(\tau) \left[1 - e^{\sqrt{\frac{p}{D}} 2l} \right] \quad (\text{Eq. 6.10.})$$

D'après l'équation 6.9., nous avons en $x = 0$:

$$\bar{C}_{x=0} - \frac{C_0}{p} = A(\tau) \left(1 + e^{\sqrt{\frac{p}{D}} 2l} \right) \quad (\text{Eq. 6.11.})$$

En divisant membre à membre les équations 6.10. et 6.11., nous obtenons une relation

entre $\left(\frac{\partial Z'}{\partial \tau}\right)_\sigma$ et $\bar{C}_{x=0}$:

$$\bar{C}_{x=0} - \frac{C_0}{p} = -\frac{1}{D} \left(\sqrt{\frac{p}{D}}\right)^{-1} \coth \sqrt{\frac{p}{D}} l \frac{\partial Z'}{\partial \tau} \quad (\text{Eq. 6.12.})$$

Posons $q = \sqrt{\frac{p}{D}}$; recherchons la fonction originale de $(\coth q l)/q$.

Cette dernière est tout d'abord modifiée de la façon suivante :

$$\frac{1}{q} \coth q l = \frac{1}{q} \frac{e^{ql} + e^{-ql}}{e^{ql} - e^{-ql}} = \frac{1}{q} \frac{1 + e^{-2ql}}{1 - e^{-2ql}} = \frac{1}{q} \sum_{k=0}^{\infty} (e^{-2qlk} + e^{-2ql(k+1)})$$

Les tables de transformation indiquent que la fonction originale de (e^{-qx}/q) est :

$$\left(\frac{D}{\pi \sigma}\right)^{1/2} e^{-\frac{x^2}{4D\sigma}}$$

Celle de $1/q \coth ql$ sera donc :

$$F(\sigma) = \left(\frac{D}{\pi \sigma}\right)^{1/2} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{l^2 k^2}{D\sigma}} \right]$$

L'équation originale de l'équation 6.12. est un produit de convolution contenant $F(\sigma)$:

$$C_{x=0} - C_0 = -\frac{1}{D} \int_0^\sigma F(\sigma') \left(\frac{\partial Z'}{\partial \tau}\right)_{\sigma-\sigma'} d\sigma'$$

d'où :

$$C(0, \sigma, \tau) = C_{x=0} = C_0 - \frac{1}{D} \int_0^\sigma \left(\frac{D}{\pi \sigma'}\right)^{1/2} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{l^2 k^2}{D\sigma'}} \right] \left(\frac{\partial Z'}{\partial \tau}\right)_{\sigma-\sigma'} d\sigma' \quad (\text{Eq. 6.13.})$$

Remplaçons $C(0, \sigma, \tau)$ dans l'équation 6.7. par l'expression ci-dessus, en utilisant l'expression (Eq. 6.6.) :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \tau}\right)_{\sigma} = k_1 (a - Z) C_0 \left[1 - \frac{\rho (1 - \varepsilon) e S}{D C_0} \int_0^{\sigma} \left(\frac{D}{\pi \sigma'}\right)^{1/2} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{1^2 k^2 \tau}{D \sigma'}} \right] \left(\frac{\partial Z}{\partial \tau}\right)_{\sigma - \sigma'} d\sigma' \right] - k_2 Z$$

En posant $\theta = Z/a$:

$$u = \frac{a \rho (1 - \varepsilon) e S}{C_0} (\pi D v)^{-1/2} \quad (\text{Eq. 6.14.})$$

et en revenant au système de variables (t, x, z) , nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial t}\right)_z = k_1 (1 - \theta) C_0 \left[1 - u \int_0^z z'^{-1/2} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{1^2 k^2 v}{D z'}} \right] \frac{\partial \theta}{\partial t} \left(t - \frac{z'}{v}, z - z' \right) dz' \right] - k_2 \theta \quad (\text{Eq. 6.15.})$$

L'équation 6.15. se met sous la forme :

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial t}\right)_z = k_1 (1 - \theta) C_0 (1 - A) - k_2 \theta$$

$C_0 (1 - A)$ représente donc la concentration réelle du gaz (chlorure d'hydrogène) à la surface de la cristallite. Le terme correctif A , contenant un produit de convolution, tient compte de l'adsorption déjà faite sur la partie du lit de poudre en amont du point étudié.

A ce stade, la détermination de $\theta(t, z)$ ne peut être faite que numériquement.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I, annexes 1, 2, 3

- (1) R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, Ed. J. Wiley, New-York, 1960
- (2) D.D. Do, R.G. Rice, Chem. Eng. Sci., 42, 2269, 1987
- (3) C.L. Chou, Chem. Eng. Comm., 56, 211, 1987
- (4) J.J. Carberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering, Mac Graw-Hill, New-York, 1976
- (5) S.K. Bhatia, Chem. Eng. Sci., 42, 2972, 1987
- (6) T.K. Sherwood, R.L. Pigford, Absorption and Extraction, Mac Graw-Hill, New-York, 1952
- (7) G.R. Youngquist, Flow Through Porous Media, American Chemical Society, New-York, 1970
- (8) C.C. Huang, J.R. Fair, AIChE Journal, 34, 1861, 1988
- (9) Robinson, Stockes Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1959
- (10) H.P. Boehm, Disc. of Faraday Soc., 52, 264, 1971
- (11) L.I. Evdokimova, Zh. Prikl Khimii, 52 (6), 1409, 1979
56 (5), 1022, 1983
- (12) V.E. Kazarinov, V.N. Andreev, Electrokhimiya, 13, 685, 1977.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre II, annexe 4

- (1) Thèse Chaleroix, 1956, Paris
- (2) P. Hagenmuller, A. Lecerf, M. Tournoux, CRAS, 2009, 1959
- (3) S. Abdo, Akio Kazusaka, R.F. Howe, J. Phys. Chem., 85, 1380, 1981
- (4) M. Egashira, S. Kawasumi, S. Kagawa, T. Seryama, Bull. Chem. Soc. of Japan, 51, 3144, 1978
- (5) J.C. Lavalley, B.A. Morrow, J. of Catalysis, 99, 104, 1986
- (6) Z. Hauptman, D. Schmidt, S.K. Banerjee, Coll. Czech. Chem. Comm., 32, 2421, 1967
- (7) M.J. Readey, D.W. Readey, J. Am. Cer. Soc., 70, C-358, 1987
- (8) M.J. Readey, D.W. Readey, J. Am. Cer. Soc., 69, 580, 1986
- (9) E. Wäsch, Kristall und Technik, 7, 187, 1972
- (10) F. Izumi, H. Kodama, A. Ono, J. of Crystal Growth, 47, 139, 1979
- (11) P. Peshev, I.Z. Babievskaya, V.A. Krenew, Mat. Res. Bull., 12, 1035, 1977
- (12) R.R. Bailey, J.P. Wightman, J. Colloid and Interface Sci., 70, 112, 1979
- (13) R.V. Siriwardane, J.P. Wightman, J. Colloid and Interface Sci., 94, 502, 1983
- (14) W. Potman, J.G. van Ommen, E.A.M.F. Dahmen, Mikrochimica Acta, 633, 1975
- (15) D. Beruto, R. Botter, A.W. Searcy, J. Am. Cer. Soc., 70, 155, 1987
- (16) E. Santacesaria, D. Gelosa, S. Carra, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16, 45, 1977
- (17) F. Reti, I. Bertoti, G. Mink, T. Szekely, Reactivity of Solids, 3, 329, 1987
- (18) L.H. Edelson, A.M. Glaeser, J. Am. Cer. Soc., 71, C-198, 1988
- (19) H.L. Fleming, AIChE Sym. Ser., 83, 11, 1987
- (20) F.E. Massoth, F.E. Kiviat, Catalysis Vol. 1, Ed. Hightower, North-Holland publishing Company, Amsterdam p. 807
- (21) S. de Cheveigne et Coll., J. Chem. Soc. Faraday Trans 2, 81, 1375, 1985
- (22) W.R. Cofer III, G.L. Pellett, Nasa Report, 1978
- (23) Y. Kang, J.A. Skiles, J.P. Wightman, J. Phys. Chem., 84, 1448, 1980

- (24) K. Tanaka, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, 86, 4708, 1982
- (25) Primet, Thèse d'Etat, Lyon, 1970
- (26) B. Boddenberg, W. Horstmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 519, 1988
- (27) H. Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley, *J. Chimie Phys.*, 81, 261, 1984
- (28) G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, *Appl. Catal.*, 14, 245, 1985
- (29) I.S. Pap, *J. of Thermal Analysis*, 33, 567, 1988
- (30) F.T. Wagner, T.E. Moylan, *Surface Science*, 216, 361, 1989
- (31) I.Y. Tikhomirova, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 62, 711, 1989
- (32) R.L. Kurtz, R. Stockbauer, T.E. Madey, E. Roman, J.L. de Segovia, *Surface Science*, 218, 178, 1989
- (33) J.A.R. Van Veen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 162, 215, 1989
- (34) H.P. Boehm, *Disc of Faraday Soc.*, 52, 264, 1971
- (35) V. Bolis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, 85, 1383, 1989
- (36) I. Carrizosa, G. Munuera, *J. of Catalysis*, 49, 174, 1977
- (37) I. Carrizosa, G. Munuera, *J. of Catalysis*, 49, 189, 1977
- (38) G. Munuera, F.S. Stone, *Disc. Far. Soc.*, 52, 205, 1971
- (39) B. Boddenberg, W. Horstmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 519, 1988
- (40) B. Boddenberg, W. Horstmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 525, 1988
- (41) G.B. Hoflund, H.L. Yin, A.L. Grogan, D.A. Asbury, *Langmuir*, 4, 346, 1988
- (42) R. de Marco, Thèse d'Etat, 1976, Nancy
- (43) B. Karmakar, D. Ganguli, *Trans. of the Indian Ceramic Soc.*, 44, 1, 1985
- (44) T. Ishii, R. Furuichi, Y. Ohshima, *J. of Therm. Anal.*, 18, 527, 1980
- (45) E.A. Barringer, H.K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, C-199, 1982
- (46) R.G. Avery, J.D.F. Ramsay, *Adsorption and Catalysis on Oxide Surface*, Ed. M. Che. G.C. Bond, 1985, p. 149
- (47) K. Ooi, *J. of the Chem. Soc. of Jap. Chem. and Ind. Chem.*, (4), 534, 1984

- (48) J.L. Hébrard, Thèse, Saint-Etienne, 1987
- (49) M. Prin, Thèse, Saint-Etienne, 1991
- (50) I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag, Berlin, 1977
- (51) L. Walter-Levy, G. Ferey, CRAS, 266C, 99, 1968
- (52) T. Ziegler, V.Tshinke, L. Versluis, E.J. Baerends, W. Ravenek, Polyhedron, 7, 1625, 1988
- (53) Kasaoka, Nippon Kagaku Kaishi, 11, 1728, 1977
- (54) A. Mittasch, Z. Phys. Chem., 40, 1902, 39, cité par R. Defay, I. Prigogine, Tension superficielle et adsorption, Editions Desoer, Liège, 1951
- (55) P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome VII, 2, p. 764
- (56) K. Shimakage, M. Hoshi, S. Yaegashi, T. Ejima, Nippon Kogyo kaishi, 104, 607, 1988
- (57) D.H. Templeton, C.H. Dauben, J. Am. Chem. Soc., 75, 6069, 1953
- (58) G.L. Vaghjiani, A.R. Ravishankara, N. Cohen, J. Phys. Chem., 93, 1948, 1989 ; J. Phys. Chem., 93, 7833, 1989
- (59) Introduction to Ceramics, W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Ed. John Wiley, New-York, 1976
- (60) E.A. Flood, The Solid Gas Interface, M. Dekker, New-York, 1967
- (61) J.M. Hermann, Thèse, Lyon, 1973
- (62) A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, à paraître.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre III, annexes 5 et 6

- (1) M. Volmer, Z. Phys. Chem., 115, 253, 1925
- (2) C. Kemball, E.K. Rideal, E.A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc., 44, 948, 1948
- (3) Thermodynamique statistique chimique, O. Dessaux, P. Goudmaud, F. Langrand, Dunod, Paris, 1982
- (4) Introduction to modern statistical Mechanics, D. Chandler, Oxford University Press, Oxford, 1987
- (5) P.A. Rikvold, J.B. Collins, G.D. Hanssen, J.D. Gunton, Surface Science, 203, 500, 1988
- (6) S. Suwanayuen, R.P. Danner, AIChE Journal, 26, 68, 1980
- (7) S. Suwanayuen, R.P. Danner, AIChE Journal, 26, 76, 1980
- (8) T.W. Cochran, R.L. Kabel, R.P. Danner, AIChE Journal, 31, 268, 1985
- (9) E.H. Lucassen-Reynders, J. Colloid Interface Sci., 41, 156, 1972
J. Colloid Interface Sci., 42, 554, 1973
Prog. Surf. Memb. Sci., 10, 253, 1976
- (10) A.L. Myers, J.M. Prausnitz, AIChE Journal, 11, 121, 1965
- (11) A.L. Myers, Pure and Applied Chem., 61, 1949, 1989
- (12) H. Moon, C. Tien, Chem. Eng. Sci., 43, 1269, 1988
- (13) E.A. Ustinov, Russian Journal of Physical Chemistry, 62, 733, 1988
- (14) J. Nowotny, M. Rekas, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1199, 1989
72, 1207, 1989
72, 1221, 1989
- (15) M.I. Temkin, Advances in Catalysis, 28, 173, 1979
- (16) A. Corma, F. Llopis, J.B. Mouton, S.W. Weller, Chem. Eng. Sci., 43, 785, 1988
- (17) M. Jaroniec, X. Lu, R. Madey, J. Choma, Langmuir, 5, 839, 1989
- (18) A.W. Marczewski, A. Derylo-Marczewska, M. Jaroniec, Monatshefte für Chemie, 120, 225, 1989
- (19) O. Talu, A.L. Myers, AIChE Journal, 34, 1887, 1988
- (20) Y.K. Tovbin, O.V. Chelnokova, A.V. Cherkasov, Russian Journal of Phys. Chem., 62, 808, 1988

- (21) J.M. White, S. Akhter, C.R.C. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 14, 131, 1988
- (22) M. Silverberg, A. Ben Shaul, Surf. Sci., 214, 17, 1989
- (23) Y.K. Tovbin, Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 62, 2728, 1988
- (24) P. Nikitas, Thin Solid Films, 170, 137, 1989
- (25) D.M. Young, A.D. Crowell, Physical Adsorption of Gases, Butterworths, Londres, 1962
- (26) A. Mittasch, Z. Phys. Chem., 40, 1902, 39, cité par R. Defay, I. Prigogine, Tension Superficielle et Adsorption, Desoer, Liège, 1951
- (27) R.H. Fowler, Proc. Camb. Phil. Soc., 32, 144, 1936
- (28) P. Crickmore, B. Wojciechowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 73, 1216, 1977
- (29) I. Carrizosa, G. Munuera, J. of Catalysis, 49, 174, 1977
J. of Catalysis, 49, 189, 1977
- (30) Th. Wolkenstein, Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs, Editions MIR, Moscou, 1973.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre IV

- (1) Y.K. Tovbin, Russian Journal of Physical Chemistry, 62, 1420, 1988
- (2) M. Prin, Thèse, Saint-Etienne, 1991
- (3) M.J. Readey, D.W. Readey, J. Am. Cer. Soc., 70, C-358, 1987
- (4) M.J. Readey, D.W. Readey, J. Am. Cer. Soc., 69, 580, 1986
- (5) L.H. Edelson, A.M. Glaeser, J. Am. Cer. Soc., 71, C-198, 1988
- (6) D.W. Readey, T. Quadir, J. Am. Cer. Soc., 72, 297, 1989
- (7) D.W. Readey, J. Lee, T. Quadir, Sintering and Heterogeneous Catalysis Materials Science Research, 16, 15, 1984, Ed. G.C. Kuczinski, A.E. Miller, G.A. Sargent, Plenum Press, N.Y.
- (8) T. Senda, R.C. Bradt, J. Am. Cer. Soc., 73, 106, 1990
- (9) E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, AIChE Journal, 19, 356, 1973
- (10) K. Hashimoto, T. Masuda, J. of Chemical Engineering of Japan, 18, 71, 1985
- (11) M.C. Cheng, I.B. Cutler, J. Am. Cer. Soc., 62, 593, 1979
- (12) K. Hashimoto, T. Masuda, K. Isobe, J. of Chem. Eng. of Japan, 21, 249, 1988
- (13) N.L. Wu, J. Phillips, J. of Catalysis, 113, 129, 1988
- (14) R.H. Borgwardt, Chem. Eng. Sci., 44, 53, 1989
- (15) R.H. Borgwardt, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 493, 1989
- (16) F.E. Massoth, F.E. Kiviat, in Catalysis, Vol. 1, Ed. Hightower, p. 807, North-Holland publishing company, Amsterdam
- (17) J.L. Hébrard, Thèse, Saint-Etienne, 1987
- (18) I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids, 19, 35, 1961
- (19) C. Wagner, Zeitschrift für Elektrochemie, 65, 581, 1961
- (20) T. Sugimoto, J. Colloid and Interface Sci., 63, 16, 1978
- (21) T. Sugimoto, J. Colloid and Interface Sci., 63, 369, 1978
- (22) A.D. Brailsford, P. Wynblatt, Acta Metallurgica, 27, 489, 1979
- (23) R. Asimow, Acta Metallurgica, 11, 72, 1963

- (24) A.J. Ardell, Acta Metallurgica, 20, 61, 1972
- (25) M. Tokuyama, K. Kawasaki, Y. Enomoto, Physica, 134A, 323, 1986
- (26) K. Kawasaki, Y. Enomoto, M. Tokuyama, Physica, 135A, 426, 1986
- (27) D.B. Dadyburjor, E. Ruckenstein, J. of Crystal Growth, 38, 285, 1977
- (28) R.M. German, Z.A. Munir, J. Am. Cer. Soc., 59, 379, 1976.

Nom : Frédéric GRUY

Titre : **EVOLUTION TEXTURALE D'OXYDES DIVISES DE TITANE ET DE
CERIUM EN PRESENCE DE CHLORURE D'HYDROGENE.
MODELISATION**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : chute de surface spécifique, préfrittage, adsorption, cinétique, modélisation, chlorure d'hydrogène, vapeur d'eau, anatase, cérine.

Résumé : Ce travail a été consacré à l'étude cinétique de la chute de surface spécifique de l'anatase et de la cérine lors de calcinations isothermes en présence de chlorure d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'oxygène. Il est montré l'importance de relier le préfrittage de ces oxydes à l'adsorption sur ceux-ci des gaz constituant l'atmosphère de calcination. La modélisation de ces phénomènes, complétée par la caractérisation des solides calcinés, a permis de dégager les conclusions suivantes :

- dans le cas de l'anatase calcinée en présence de chlorure d'hydrogène, la chute de surface spécifique est liée à un grossissement de grain, dû principalement à une évolution du type mûrissement d'Ostwald. Le transport de matière se fait à 690 K par l'intermédiaire de dihydroxydichlorure de titane, espèce volatile instable. L'étape limitante du mécanisme de préfrittage est la formation de ce dernier.
- Dans le cas de la cérine calcinée à 900 K, la chute de surface spécifique peut être expliquée par l'adsorption dissociative de chlorure d'hydrogène, conjointe à la désorption de chlore, la diffusion superficielle des ions hydroxyles ainsi formés et des ions cérium suivie de la désorption d'eau. L'étape limitante du mécanisme de préfrittage est la fixation du chlorure d'hydrogène, soit, dans les premiers instants son apport imposé par la procédure expérimentale, puis l'adsorption elle-même.