

N° d'ordre : 1100

50376
1983
13

THÈSE

50376
1983
13

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE

Mention Spectrochimie et Méthodes d'Analyse

par

Mohammad Hassan PEYROVI

Maître ès Sciences

(Université Nationale d'IRAN)

**HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE SUR CATALYSEURS
A BASE DE NICKEL, DE COBALT ET DE RUTHENIUM**



Soutenue le 26 octobre 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M.	J.P.	BONNELLE	Président
Mme	G.	LECLERCO	Rapporteur
M.	J.P.	BOITIAUX	Examineur
M.	H.	CHARCOSSET	Examineur
M.	S.	PIETRZYK	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACE, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LÉLONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIFRES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie Inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

HYDROGENOLYSE DU N-HEXANE SUR CATALYSEURS

A BASE DE NICKEL, DE COBALT OU DE RUTHENIUM

*Ce travail a été réalisé dans le cadre du
Groupe d'Etude sur la Conversion du Charbon par
l'Hydrogène (G.E.C.H.) et du GRECO-CHARBON C.N.R.S..*

*Nous tenons à remercier ces organismes pour
l'aide apportée à la réalisation de ces recherches.*

Ce travail, entrepris dans le laboratoire de Catalyse Organique de la Faculté des Sciences de POITIERS, a été poursuivi dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. n° 458, de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I.

Je remercie très sincèrement Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, qui a dirigé ce travail, pour l'intérêt constant qu'elle m'a manifesté et les conseils et encouragements qu'elle m'a prodigués au cours de nos recherches. Qu'elle trouve ici l'assurance de ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur et Directeur du laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. n° 458, de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, qui a bien voulu accepter la Présidence du Jury de thèse,

à Monsieur J.B. BOITIAUX, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole de RUEIL-MALMAISON et à Monsieur H. CHARCOSSET, Maître de Recherche à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de VILLIEURBANNE, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant au Jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance à Monsieur S. PIETRZYK, Assistant Associé à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, pour l'attention avec laquelle il a suivi cette étude et la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Je tiens à remercier Monsieur L. LECLERCQ, Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, pour sa collaboration et l'aide qu'il m'a apportées.

Je remercie vivement Madame C. GUELTON pour l'aide technique qu'elle m'a apportée lors de l'étude thermogravimétrique.

Je remercie également mon camarade de laboratoire, Monsieur M. KARROUA, pour la collaboration amicale que nous avons eue lors de cette étude sur l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire, ainsi que tous les membres du personnel administratif et technique, tant pour leur collaboration efficace que pour leur amitié.

Je remercie vivement Madame L. SAINLEGER pour la rapidité et l'efficacité dont elle a fait preuve lors du tirage de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PARTIE EXPERIMENTALE	5
I. PREPARATION DES CATALYSEURS	7
I.1. Supports	7
I.2. Imprégnation et séchage	7
I.3. Dosages	9
I.4. Catalyseur EURO Ni-I	9
I.5. Catalyseur E. 8610	11
II. REDUCTION DES CATALYSEURS	11
III. ETUDES THERMOGRAVIMETRIQUES	12
III.1. Dispositif expérimental et mode opératoire	12
III.2. Exploitation des résultats	12
IV. CARACTERISATION DES CATALYSEURS	14
IV.1. Mesures de chimisorption	14
IV.2. Détermination du degré de réduction du métal	15
IV.3. Activité en hydrogenation du benzène	15
IV.3.1. Dispositif expérimental	15
IV.3.2. Analyses	16
IV.3.3. Conditions opératoires	17
IV.3.4. Mode opératoire et exploitation des résultats	17
V. HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE	18
V.1. Dispositif expérimental	18
V.2. Produits	20
V.3. Conditions opératoires	20
V.4. Analyse des produits	21
V.5. Modes opératoires	22

V.5.1. Température et débit constants	22
V.5.2. Température ou débit variable	23
<u>CHAPITRE I</u> : ETUDE PRELIMINAIRE DE L'HYDROGENOLYSE DU N-HEXANE SUR Ni, Co, Ru. EFFET DE LA NATURE DU SUPPORT	24
I. INFLUENCE DE LA NATURE DU METAL	27
1) Comparaison des activités	28
2) Comparaison des sélectivités	30
3) Influence de la température sur la sélectivité	37
II. INFLUENCE DU SUPPORT	38
1) Catalyseurs à 6% en poids de nickel	38
2) Influence de la teneur en métal sur les effets de support	43
III. INFLUENCE DE L'EMPOISONNEMENT PAR LE SOUFRE	47
1) Mode opératoire	48
2) Résultats	52
a) Essai à blanc	52
b) Efficacité du thiophène	52
c) Influence sur la sélectivité	53
<u>CHAPITRE II</u> : HYDROGENOLYSE DU N-HEXANE SUR CATALYSEURS Ni/SiO ₂	57
I. INFLUENCE DE LA TENEUR EN NICKEL	57
1) Activités des catalyseurs	57
2) Sélectivités	60
II. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION	62
1) Activités des catalyseurs	62
2) Sélectivités	64

<u>CHAPITRE III</u> : HYDROGENOLYSE DU N-HEXANE SUR CATALYSEUR Co/SiO_2	69
I. INFLUENCE DE LA TENEUR EN METAL ET DE LA TEMPERATURE DE SECHAGE	70
1) Influence de la température de séchage	70
a) Sur la dispersion et l'activité des catalyseurs	70
b) Sur la sélectivité des catalyseurs	77
2) Influence de la teneur en métal	77
II. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION	77
CONCLUSION	81
BIBLIOGRAPHIE	85


```

*****
*****
**                **
**                **
**      INTRODUCTION      **
**                **
**                **
*****
*****

```

L'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés est une réaction qui a été l'objet de nombreuses études (1- 5, 7 - 21), en particulier dans notre laboratoire, pour plusieurs raisons. D'abord, elle intervient dans le reforming des naphthas, comme réaction parasite, puisque à partir de la coupe C₅-C₁₁, elle conduit à des hydrocarbures volatils, mais il faut signaler qu'à partir des hydrocarbures plus lourds, elle permettra d'accroître le volume de la coupe des essences. D'autre part, l'hydrogénolyse est une intéressante réaction test des catalyseurs métalliques car elle s'est avérée être, sur certains métaux, sensible à la structure des catalyseurs (5, 13, 14, 15, 16) au sens de BOUDART (6), elle ne se produit donc probablement que sur certains sites particuliers, que l'on pourra donc compter à l'aide des mesures d'activité en hydrogénolyse. Cette réaction présente donc un intérêt incontestable dans la caractérisation des catalyseurs métalliques. Malheureusement la nature des sites particuliers nécessités par l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés n'a pas encore été définie totalement.

Depuis quelque temps avec la création d'un groupement d'étude sur la conversion du charbon par l'hydrogène (GECH) et du Greco Charbon, cette réaction présente un nouvel intérêt. En effet le premier objectif du GECH était de transformer le charbon en substitut au gaz naturel, c'est-à-dire essentiellement en méthane. Cette transformation se ferait en trois étapes : d'abord la liquéfaction directe du charbon qui conduit à des liquides assez lourds et qu'il faudra "hydrotraiter" pour les purifier et les craquer en hydrocarbures liquides plus légers, dont la composition se rapproche de celle des naphthas dérivant du pétrole. Ils contiennent des hydrocarbures de C₁ à C₁₀ répartis approximativement de la façon suivante :

- 50 % de paraffines, linéaires et branchées,
- 40 % de naphthènes, surtout cyclopentaniques,
- 10 % d'aromatiques.

Ces hydrocarbures, dont le rapport H/C est voisin de 2,5 doivent ensuite être transformés en méthane (rapport H/C = 4) par hydrogénolyse. C'est à ce problème que nous avons consacré cette étude.

L'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés se produit sur les métaux de transition (1, 2), surtout ceux du groupe VIII et leurs voisins. Ces métaux se classent en deux catégories selon leur sélectivité initiale pour cette réaction (7, 8, 9, 18)

- ceux qui conduisent à une hydrogénolyse simple, c'est-à-dire à la rupture d'une seule liaison C-C au cours d'un séjour de la molécule sur le catalyseur, ce sont : Pt et Pd.
- ceux qui conduisent à une hydrogénolyse multiple, c'est-à-dire à la rupture de plusieurs liaisons C-C, se sont principalement : Fe, Co, Ni, Ru et Os.

Dans le cas qui nous occupe il faudra choisir, parmi les métaux de la deuxième catégorie, celui qui nous conduira au "meilleur" catalyseur dont les performances seront sans doute un compromis entre les critères suivants :

- bonne activité,
- bonne sélectivité initiale en méthane,
- bonne stabilité et bonne résistance aux poisons,
- prix de revient le plus faible possible.

Le fer est le métal qui donne le plus d'hydrogénolyse multiple initiale (7, 18). Mais les catalyseurs au fer sont peu actifs (7, 18), peu stables et difficiles à préparer, c'est pourquoi ils n'ont pas été testés ici. Nous nous sommes limités à l'étude de catalyseurs au Ni, Co ou Ru.

D'autre part, comme on vient de le signaler, l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés est, sur platine, une réaction sensible à la structure du catalyseur, il est donc possible que sur les autres métaux, la vitesse et la sélectivité de cette réaction soient influencées par la nature du support, la taille des particules métalliques et le prétraitement des catalyseurs.

Toutes ces considérations nous ont conduits à étudier les points suivants.

Tout d'abord une étude préliminaire où l'on a fait varier la nature du métal et du support ainsi que la teneur en métal des catalyseurs, avait pour but de sélectionner le catalyseur (métal et support) sur lequel on étudierait plus en détail la sensibilité de la réaction d'hydrogénolyse à la structure du catalyseur et aux effets de poisons. Cependant, si à la suite de cette étude il nous a été permis de choisir le support de catalyseur - la silice - il nous était difficile de trancher entre le nickel et le cobalt, ce dernier étant plus actif et plus sélectif que le nickel, mais aussi plus coûteux. Nous avons donc décidé de poursuivre ce travail avec deux séries de catalyseurs, l'une à base de nickel et l'autre, à base de cobalt sur lesquelles on a examiné l'effet du prétraitement des catalyseurs (température de réduction, de calcination) et l'effet de l'empoisonnement par le thiophène.

Parmi tous les composants du naphta il a fallu choisir un hydrocarbure modèle pour ce début d'étude. Les hydrocarbures saturés étant largement prépondérants dans les naphthas, soit sous forme de paraffines, soit sous forme de naphthènes, et d'autre part l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés linéaires, étant d'une façon générale moins rapide que celle des ramifiés, notre choix s'est porté sur le n-hexane. L'étude de l'influence de la structure du substrat qui sera réalisée ultérieurement ainsi que l'étude cinétique sous pression de ces réactions constitueront la suite de ce travail avec comme objectif final la compréhension et la modélisation du mécanisme de la réaction.

Précisons enfin que les résultats reportés ici ont été obtenus à pression atmosphérique (rapport $P_H/P_C = 9$), pour des raisons de commodité, les grandes tendances observées dans ce qui suit étant, selon toute logique, susceptibles d'être peu modifiées par une variation de pression. Cependant, le gaz étant distribué par Gaz de France dans des canalisations sous pression il sera nécessaire de vérifier l'influence de la pression sur les performances des catalyseurs.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATION DES CATALYSEURS

Presque tous les catalyseurs utilisés ici ont été préparés dans notre laboratoire. Les renseignements concernant deux catalyseurs préparés ailleurs (Euro Ni et E 8610) sont donnés à la fin de ce paragraphe.

I.1. Supports

La plupart des supports utilisés sont des aerosils Degussa dont les principales propriétés sont reportées dans le tableau 1. Ces aerosils se présentant sous forme d'une poudre de granulométrie extrêmement fine (taille des grains comprise entre 120 et 300 Å) d'une densité apparente très faible, nous les avons préalablement agglomérés par lavage à l'eau, évaporation de l'eau jusqu'à obtention d'une poudre sèche, puis séchage à l'étuve vers 100° C.

Outre ces aérosils, nous avons également employé une silice Rhône Poulenc PBS₃₀₀ qui nous a été fournie sous forme de granulés qu'il a fallu réduire en poudre selon la méthode habituelle par broyage. Après lavage à l'eau et tamisage nous avons utilisé la fraction dont les grains ont un diamètre compris entre 0,08 et 0,125 mm. Son volume poreux est de 0,6 cm³/g et sa teneur résiduelle en Na₂O est 0,66 %.

I.2. Imprégnation et séchage

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation du support noyé dans environ deux fois son volume d'eau distillée, par une solution aqueuse d'un sel du métal, la quantité du sel étant choisie en fonction de la teneur finale voulue (à l'état réduit).

Les sels utilisés étaient :

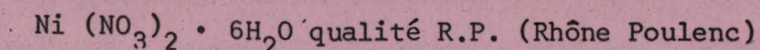


Tableau 1 : Caractéristiques des supports.

SUPPORTS	Aérosil 200 Degussa	Al ₂ O ₃ C Degussa	TiO ₂ P 25	SiO ₂ PBS 300 Rhône Poulenc
Aire BET g/m ²	200 ± 25	100 ± 15	50 ± 15	260
granulométrie A°	120	200	300	
% SiO ₂	99,8	0,1	0,2	
% Al ₂ O ₃	0,05	97	0,3	
% Fe ₂ O ₃	0,003	0,2	0,01	
% TiO ₂	0,03	0,1	97	
Structure aux R X			Anatase	



$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qualité R.P. (Rhône Poulenc)

$\text{Ru Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

L'eau est évaporée lentement par chauffage au bain de sable sous agitation jusqu'à obtention d'une poudre bien sèche qui est ensuite placée dans une étuve.

Avec les catalyseurs au nickel, la température de séchage était d'environ 110°C , maintenue pendant une nuit. Après ce traitement les catalyseurs avaient la couleur vert pâle caractéristique du nitrate de nickel, l'apparition de la couleur grise caractéristique de l'oxyde de nickel ne se manifestant pas avant environ 250°C .

Au contraire, les catalyseurs au cobalt changeaient de couleur en fonction de la température et de la durée du séchage. Ainsi, nous avons préparé plusieurs catalyseurs séchés aux environs de 110° , 150° et 200°C .

Les catalyseurs au ruthénium étaient séchés comme ceux au nickel.

I.3. Dosages

Les catalyseurs préparés dans notre laboratoire ont été analysés par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. par spectrométrie d'émission de plasma. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2.

I.4. Catalyseur Euro Ni-1

Ce catalyseur au nickel a été préparé à l'Université Catholique de Nimegue (Pays-Bas) dans le cadre des travaux du groupe de Recherche sur la Catalyse, de la façon suivante.

Tableau 2 : Catalyseurs avant réduction.

Catalyseurs	Teneur en métal	
	%	$\mu\text{mol/g}$
1 % Ni/ Al_2O_3		
6 % Ni/ Al_2O_3		
20 % Ni/ Al_2O_3		
6 % Ni/ TiO_2		
6 % Ni/ SiO_2 PBS ₃₀₀		
1 % Ni/Aérosil	0,88	150
6 % Ni/Aérosil	4,9	830
10 % Ni/Aérosil	7,2	1230
20 % Ni/Aérosil	13,0	2220
25 % Ni/Aérosil (Euro Ni-1)	24,4	4160
Ni/ SiO_2 (E 8610)	18,1	3090
10 % Co/ SiO_2 PBS ₃₀₀ séché à 150° C		
1 % Co/Aérosil séché 17 h à 100° C	1,1	190
1 % Co/Aérosil séché 17 h à 100° C et 17 h à 150° C	1,2	200
1 % Co/Aérosil séché 17 h à 100° C et 17 h à 200° C		
6 % Co/Aérosil séché à 150° C	5,4	910
10 % Co/Aérosil séché 22 h à 100° C	8,45	1430
10 % Co/Aérosil séché 17 h à 200° C	12,6	2140
20 % Co/Aérosil séché 17 h à 112° C	14,0	2380
20 % Co/Aérosil séché 80 h à 112° C	21,0	3600
20 % Co/Aérosil séché 17 h à 112° C et 3 h à 182° C	18,2	3120
20 % Co/Aérosil séché 17 h à 112° C et 3 h à 210° C		
1 % Ru/Aérosil	1,2	120



3 kg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (qualité A.R.), 1,4 kg de silice Aérosil 180 (Degussa) et 1,8 kg d'urée ont été ajoutés à 50 litres d'eau déminéralisée, mélangés jusqu'à dissolution des solides et chauffés jusqu'à 90°C ; la température était ensuite maintenue pendant 20 heures. Le solide fut séparé par filtration, suspendu deux fois dans l'eau chaude et filtré, enfin séché par atomisation.

L'analyse de ce catalyseur donne environ 25 % de nickel avant la réduction et environ 28 % à l'état réduit et passivé (54).

I.5. Catalyseur E. 8610

Ce catalyseur contenant environ 25 % de nickel supporté sur silice a été élaboré à l'Institut Français du Pétrole. Fourni sous forme de granulés sphériques (2-3 mm de diamètre) de couleur grise, ce catalyseur a été broyé et tamisé avant réduction.

II. REDUCTION DES CATALYSEURS

Les conditions opératoires utilisées habituellement sont les suivantes :

réduction in situ, dans un réacteur à lit fixe

débit de H_2 : 10 l/h

montée en température : 2,5 - 3 ° C/mm

(par paliers de 50°C ou avec un programmateur linéaire)

Dans certaines expériences, le catalyseur après réduction a été refroidi jusqu'à température ambiante, passivé sous courant d'azote R non-désoxygéné et ressorti à l'air. Dans ces cas, le catalyseur (préréduit) a été à nouveau réduit, avant expérience selon le programme décrit ci-dessus.

III. ETUDES THERMOGRAVIMETRIQUES

Cette étude a été entreprise pour élucider l'influence de la décomposition du nitrate de cobalt provoquée par le séchage, sur sa réduction et les propriétés des catalyseurs obtenus.

III.1. Dispositif expérimental et mode opératoire

L'appareil utilisé comprend une microbalance électronique SARTORIUS (modèle 4102) de portée maximale de 2,5 g et de sensibilité 5 μg dans la gamme de poids utilisée (10 μg - 200 mg).

Le gaz : hydrogène, air ou azote, traverse un piège à carboglace/ acétone puis deux tubes verticaux contenant l'un la nacelle avec le catalyseur, l'autre la tare.

Les deux tubes sont entourés de deux fours identiques, montés en série, alimentés par un régulateur-programmateur linéaire. Le thermocouple de régulation est placé dans le four avec la tare, celui de lecture dans le four avec la substance étudiée. On enregistre de façon continue la température et la perte de poids de l'échantillon.

Conditions opératoires :

masse de l'échantillon 20 à 30 mg

montée de la température 160° C/h

débit du gaz 4 - 5 l/h

III.2. Exploitation des résultats

Les résultats sont représentés sous forme de courbes perte de poids (en %) - température (Figure 1).

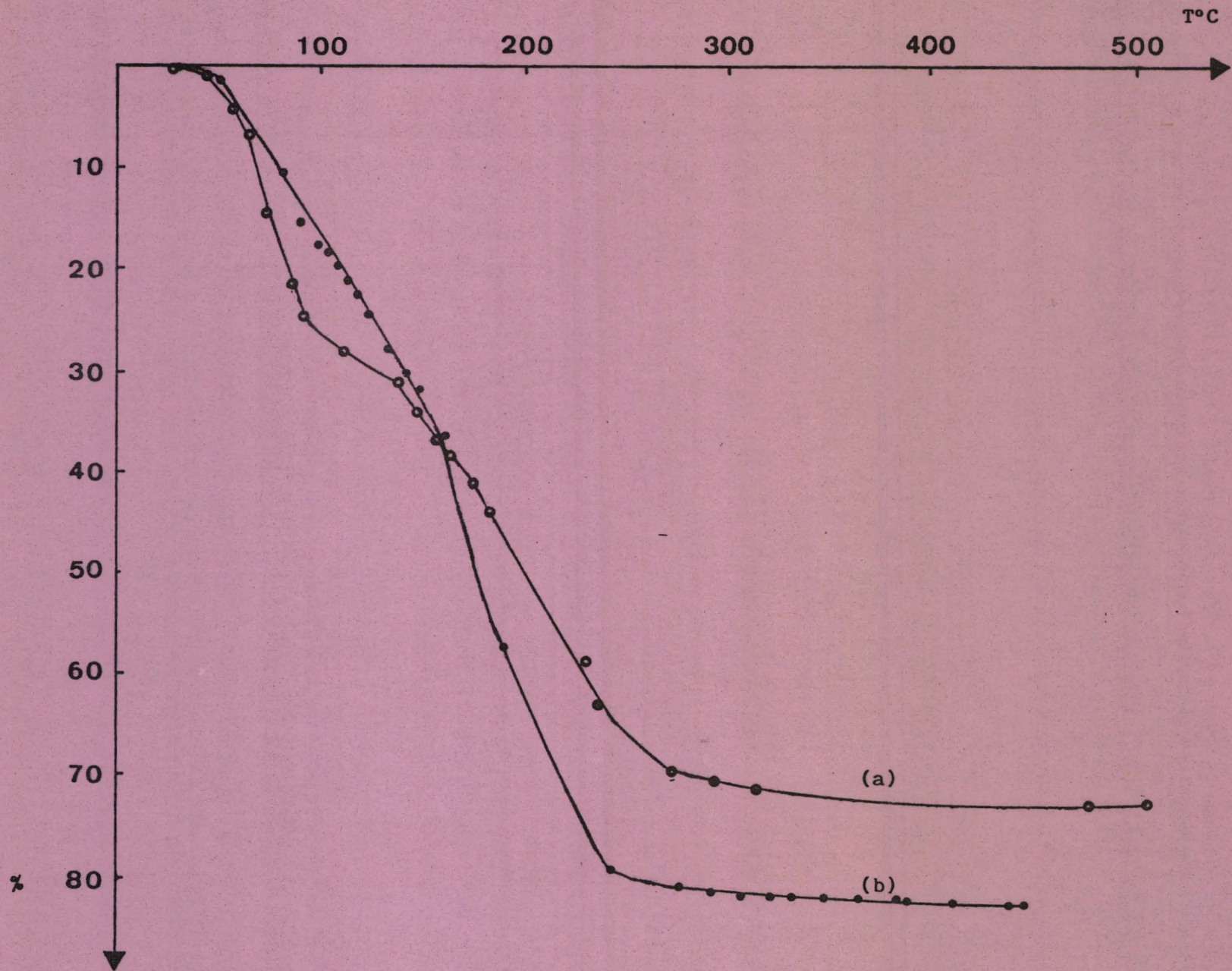


FIGURE 1 : Courbe : perte de poids (%) = f(t)(température)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ non supporté (a) = sous azote, (b) = sous hydrogène

Pour le nitrate non-supporté, ces courbes peuvent être comparées directement avec les pertes de poids calculées pour les différents produits possibles de la décomposition de nitrate. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3.

Composé	Perte de poids (%)
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,2
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12,4
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18,6
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24,8
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]^*$	(37,1)
Co_3O_4	72,42
$[\text{Co O}]^*$	(74,22)
Co	79,75

* La formation des composés $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et CoO semble impossible d'après la bibliographie.

La nature des produits finaux a été vérifiée par diffraction de rayons X. On a utilisé la méthode de Debye-Scherrer avec anticathode Cr, filtre V, la durée de la prise étant de 8 heures.

IV. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs ont été caractérisés par leur capacité de chimisorption d'hydrogène et par leur activité dans la réaction hydrogénation du benzène. Pour certains catalyseurs, on a déterminé le degré de réduction du métal en mesurant la quantité d'oxygène nécessaire à leur réoxydation à 450°C.

IV.1. Mesures de chimisorption

Le schéma du montage est montré sur la figure 2.

Le principe est simple : une quantité connue d'hydrogène est emprisonnée dans un volume étalon. La pression P_0 d'hydrogène est déterminée à l'aide d'une jauge de mesure de pression TEXAS INSTRUMENTS d'une très grande précision (10^{-2} torr) équipée d'une spirale de Bourdon dont la déformation en fonction de la pression est détectée à l'aide d'une pile photoélectrique.

Cette quantité d'hydrogène est mise en contact avec le catalyseur et une nouvelle mesure de pression P_1 permet de calculer la quantité d'hydrogène restant en phase gaz. On détermine ainsi par différence la quantité d'hydrogène chimisorbée sur le catalyseur à la pression P_1 .

Pour chaque catalyseur on trace l'isotherme de chimisorption de l'hydrogène entre 50 et 300 torr (figure 3). La capacité d'adsorption du catalyseur est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de l'isotherme à pression nulle pour tenir compte de l'adsorption sur le support.

On admettra que la stoechiométrie d'adsorption est de 1 atome d'hydrogène adsorbé sur 1 atome de métal en surface :

$$\frac{H}{M_s} = 1$$

pour calculer la dispersion métallique : $D = \frac{M_s}{M_{total}}$

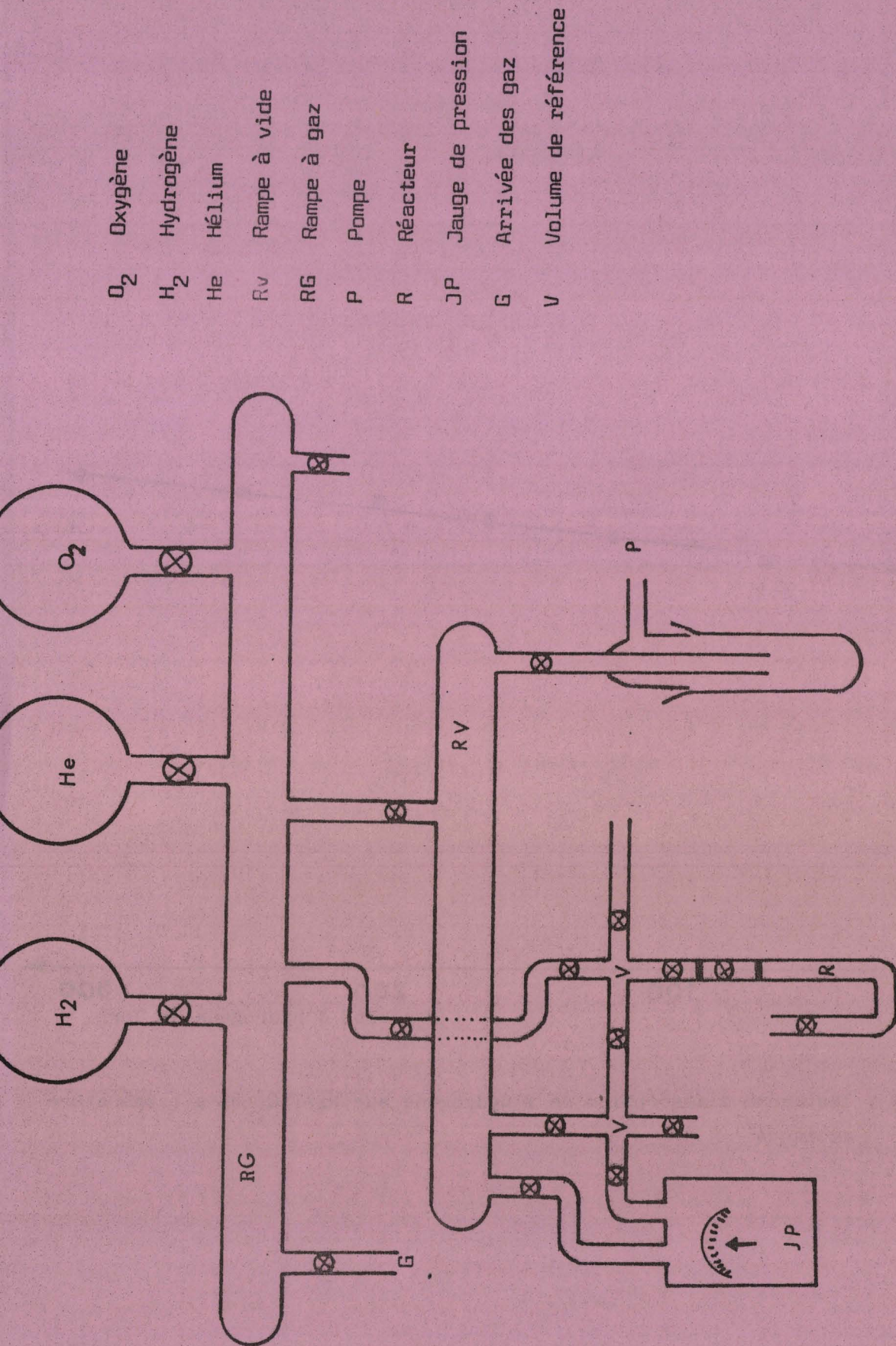


FIGURE 2 : Schéma du montage volumétrique d'adsorption

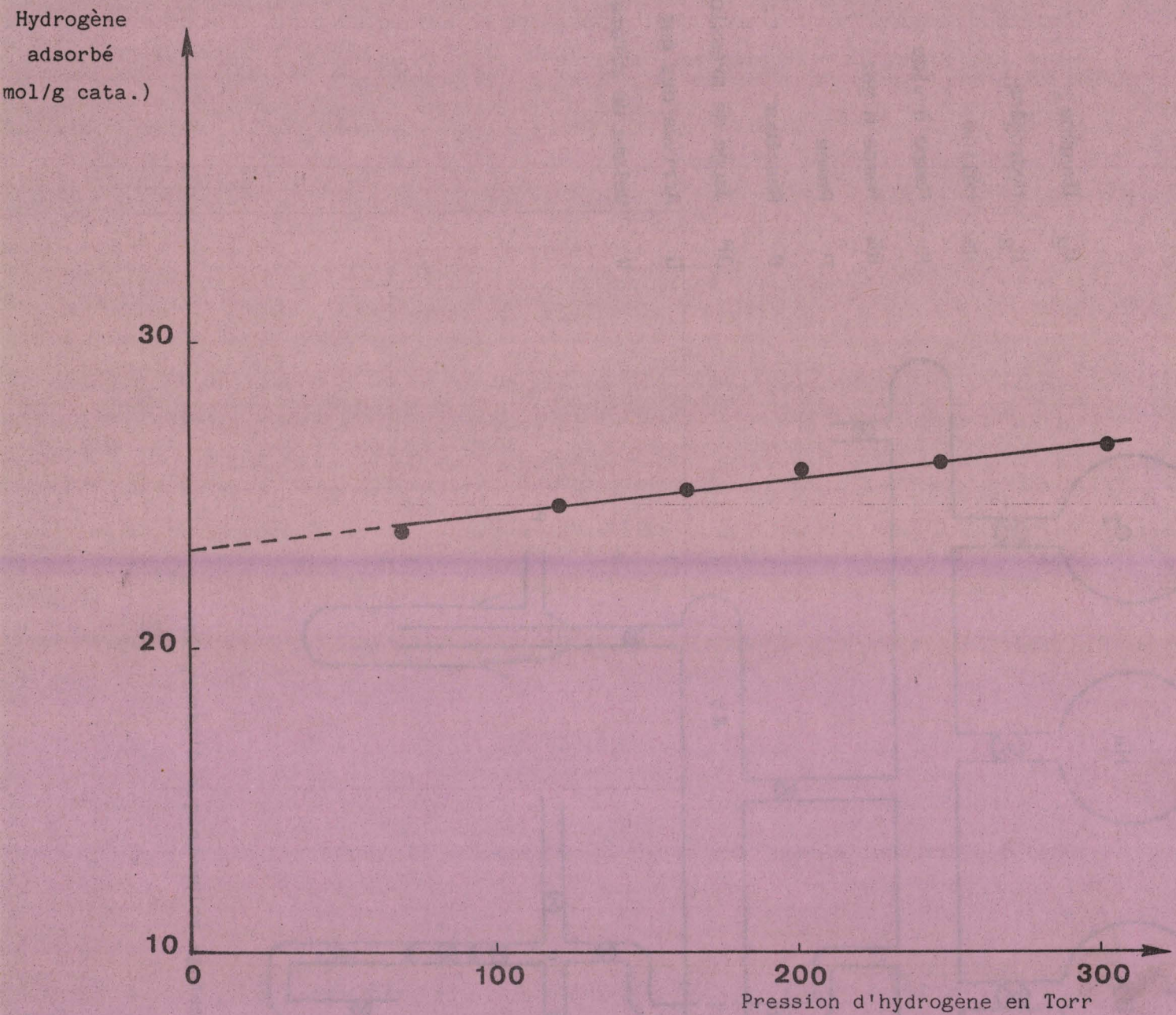


FIGURE 3 : Isotherme d'adsorption de l'hydrogène sur Ni/TiO₂ 6% à température ambiante.

BUS
LILLE

UNIVERSITÉ
LILLE

L'hydrogène utilisé pour la réduction et pour l'adsorption est produit par un générateur Matheson (modèle 8326) qui fournit de l'hydrogène contenant moins de 10 p.p.b. d'impuretés.

L'échantillon de catalyseur (0,1-1 g) est introduit dans le réacteur, réduit comme décrit précédemment (page 11) et dégazé. Les catalyseurs au nickel et au ruthénium ont été évacués à 500° C pendant une nuit. Pour les catalyseurs au cobalt on a remarqué qu'un tel traitement aboutit à des valeurs de chimisorption trop faibles et à une cinétique d'adsorption très lente. Les deux effets sont probablement dus à une réoxydation du métal (55, 56) par les groupes OH et/ou l'eau du support. Les catalyseurs au cobalt ont donc été évacués à 400° C pendant environ 4 heures, le critère de fin d'évacuation étant une pression de l'ordre de 10^{-5} m. bar.

IV.2. Détermination du degré de réduction du métal

Les déterminations de degré de réduction du métal ont été effectuées à 450° C après les mesures de chimisorption l'hydrogène et dégazage. La pression initiale d'oxygène est mesurée à la température ambiante, ainsi que la pression finale (après le refroidissement du réacteur).

IV.3. Activité en hydrogénation du benzène

Pour éviter tout problème de diffusion pour cette réaction très rapide et très exothermique, nous avons choisi de réaliser la réaction dans un réacteur statique à recirculation.

IV.3.1. Dispositif expérimental

Le schéma du montage est représenté sur la figure 4. Sa partie essentielle, la boucle comprenant le réacteur, a un volume de 1864 cm³; elle est remplie d'un mélange benzène-hydrogène qui est mis en circulation par une

pompe à soufflet Metal Bellows. Le réacteur, muni d'une spirale de préchauffage, est plongé dans un thermostat à eau qui maintient une température constante à 0,2° C près.

L'hydrogène pour la réduction et la réaction est purifié dans un purificateur ENGELHARD à membrane au palladium. Le benzène fourni par PROLABO (qualité NORMAPUR) est distillé et conservé au contact d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ à 1 % pour éliminer les composés soufrés. Il subit 5-6 cycles de solidification dans l'azote liquide, dégazage et fusion dans son ballon de stockage pour éliminer l'air dissout.

Le groupe de pompage comprend une pompe à palettes et une pompe à diffusion (huile Santovac 5), séparées du montage par pièges à azote liquide.

La pression dans la boucle est mesurée avec une jauge MKS BARATRON type 220 AH - 3A1 - 1K.

IV.3.2. Analyses

Les échantillons du mélange sont prélevés toutes les 6 minutes à l'aide d'une vanne automatique et analysés dans un chromatographe PERKIN-ELMER F 20 équipé d'une colonne capillaire de squalane et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- gaz vecteur : hélium
- débit de gaz vecteur à la sortie de la colonne 1 cm³/mn
- rapport de by-pass 1/400
- débit additionnel de gaz vecteur 19 cm³/mn
- température du détecteur 140° C
- température du four 50° C

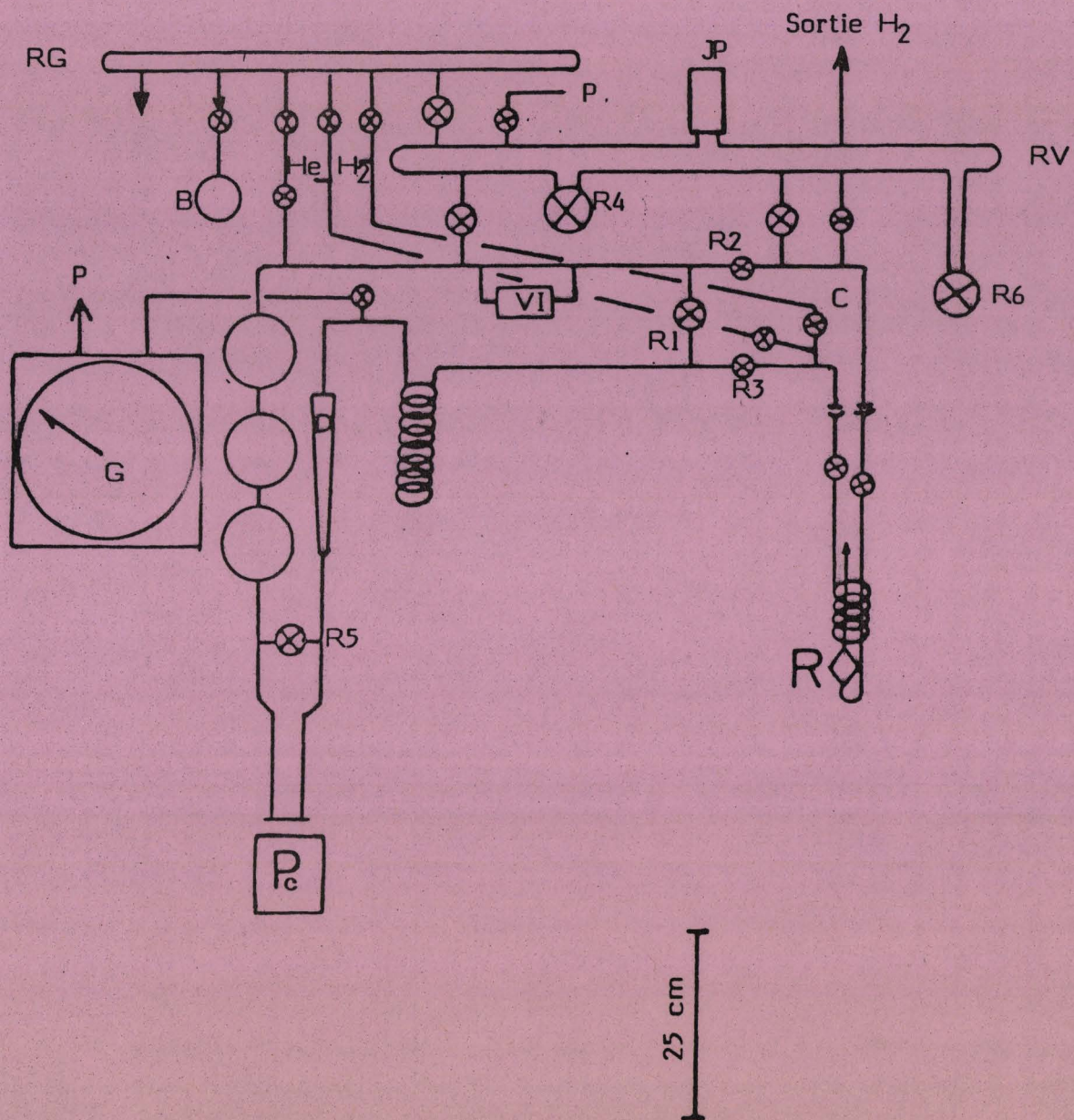


FIGURE 4 : Schéma du réacteur statique à recirculation

B = réservoir de benzène

C = arrivée d'hydrogène dans le réacteur

D = débitmètre

JP = jauge des pressions faibles

G = jauge de pression

Pc = pompe à circulation

R = réacteur

RG = rampe à gaz

RV = rampe à vide

R₁-R₆ = robinets d'arrêt (R₄ vers la pompe secondaire, R₆ vers la pompe primaire)

VI = vanne d'injection



La colonne a une longueur de 50 m et un diamètre intérieur de 0,25 mm.

Le signal chromatographique est traité par un intégrateur HEWLETT-PACKARD modèle HP 3390 A.

IV.3.3. Conditions opératoires

Température de réaction $50 \pm 0,2^\circ \text{C}$,

pression totale (initiale) 800 mm Hg,

composition du mélange (initial)

* fraction molaire de benzène 0,05

* fraction molaire d'hydrogène 0,95

masse de catalyseur 20 - 200 mg.

IV.3.4. Mode opératoire et exploitation des résultats

Le catalyseur est placé dans le réacteur et balayé avec de l'hélium, le reste de la boucle est isolé du réacteur, évacué et rempli avec de l'hydrogène. Le catalyseur est réduit comme décrit précédemment. Après réduction on mesure la pression d'hydrogène dans la boucle et dans le réacteur, on isole le réacteur, on évacue la boucle et on y introduit les quantités calculées de benzène et d'hydrogène.

Le mélange est mis en circulation. Quand la température du catalyseur est stabilisée on ouvre les robinets isolant le réacteur et la réaction démarre.

Une courbe typique : taux de transformation = f(temps) est représentée sur la figure 5. On remarque que la partie initiale de la courbe est linéaire jusqu'à des taux de conversion d'environ 30 % puis celle-ci s'incurve sans doute à cause des variations de composition du mélange ou de l'encrassement du catalyseur.

Soit p - la pente de la partie linéaire, m - la masse de métal, n_0 - la quantité initiale de benzène dans la boucle.

La vitesse de réaction spécifique r s'exprime alors de la façon suivante :

$$v = \frac{n_0 \cdot p}{m} \quad (1)$$

(v en moles/h • g de métal).

Si on connaît la dispersion D du métal, on peut calculer le turnover number N

$$N = v \cdot \frac{M}{D}$$

(M - masse atomique du métal).

Les caractéristiques des catalyseurs réduits sont rassemblées dans le tableau 4.

V. HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE- n

V.1. Dispositif expérimental

Le dispositif est représenté sur la figure 6.

Il comprend deux parties.

TABLEAU 4

PROPRIETES DES CATALYSEURS REDUITS

CATALYSEURS	TEMPERATURE DE REDUCTION(°C)	HC μ mol/g de CATALYSEUR NON REDUIT	O/M	VITESSE EN HYDROGENATION DE DU BENZENE A 50°C	
				v mol/(h.g.metal)	N h ⁻¹
A. CATALYSEURS AU Ni					
1% Ni/Al ₂ O ₃	500	1,7			
6% Ni/Al ₂ O ₃	500	63			
20% Ni/Al ₂ O ₃	500	132			
6% Ni/TiO ₂	500	24			
6% Ni/SiO ₂ PBS 300	500	25			
6% Ni/Aerosil	500	51,6	1,10		
1% Ni/Aerosil	500	26,3	1,09	0,170	29
	600	22,0	-	-	-
	800	8,6	1,15	-	-
10% Ni/Aerosil	500	87,1	1,15	0,042	25
	600	-	-	-	-
	800	32,8	-	-	-
20% Ni/Aerosil	500	146	1,05	0,045	21
	600	137	1,05	-	-
	800	84	1,07	-	-
25% Ni/Aerosil 180 (Euro.Ni 1)	500	340	-	-	-
E8610(Catalyseur I.F.P.)	500	69	1,05	0,0049	6,6
B. CATALYSEURS AU Co					
1% Co/Aerosil, séché 17h à 100°C (rose)	500	2,5	0,28	-	-
1% Co/Aerosil, séché 17h à 150°C (noir)	500	8,4	1,19	0,24	162
	600	8,9	-	-	-
1% Co/Aerosil, séché 17h à 200°C (noir)	500	7,55	-	-	-
	800	4,3	-	-	-
6% Co/Aerosil, séché 17h à 150°C (noir)	500	20,8	1,35	0,15	188
10% Co/Aerosil, séché 22h à 100°C (rose)	500	86,8	1,59	0,32	207
10% Co/Aerosil, séché 17h à 200°C (noir)	500	33,5	1,44	0,11	190
	600	31,8	-	-	-
	800	19,1	-	-	-
20% Co/Aerosil, séché 17h à 112°C (rose)	500	102,8	-	0,432	294
20% Co/Aerosil, séché 80h à 112°C (noir)	500	116,6	-	0,168	152
20% Co/Aerosil, séché 17h à 112°C et 3h à 182°C	500	141,9	-	-	-
	600	79,8	-	-	-
	800	20,9	-	-	-
20% Co/Aerosil séché 17h à 112°C et 20h à 210°C	500	77,6	-	-	-
C. CATALYSEURS AU Ru					
1% Ru/Aerosil	500	13,0	-	-	-



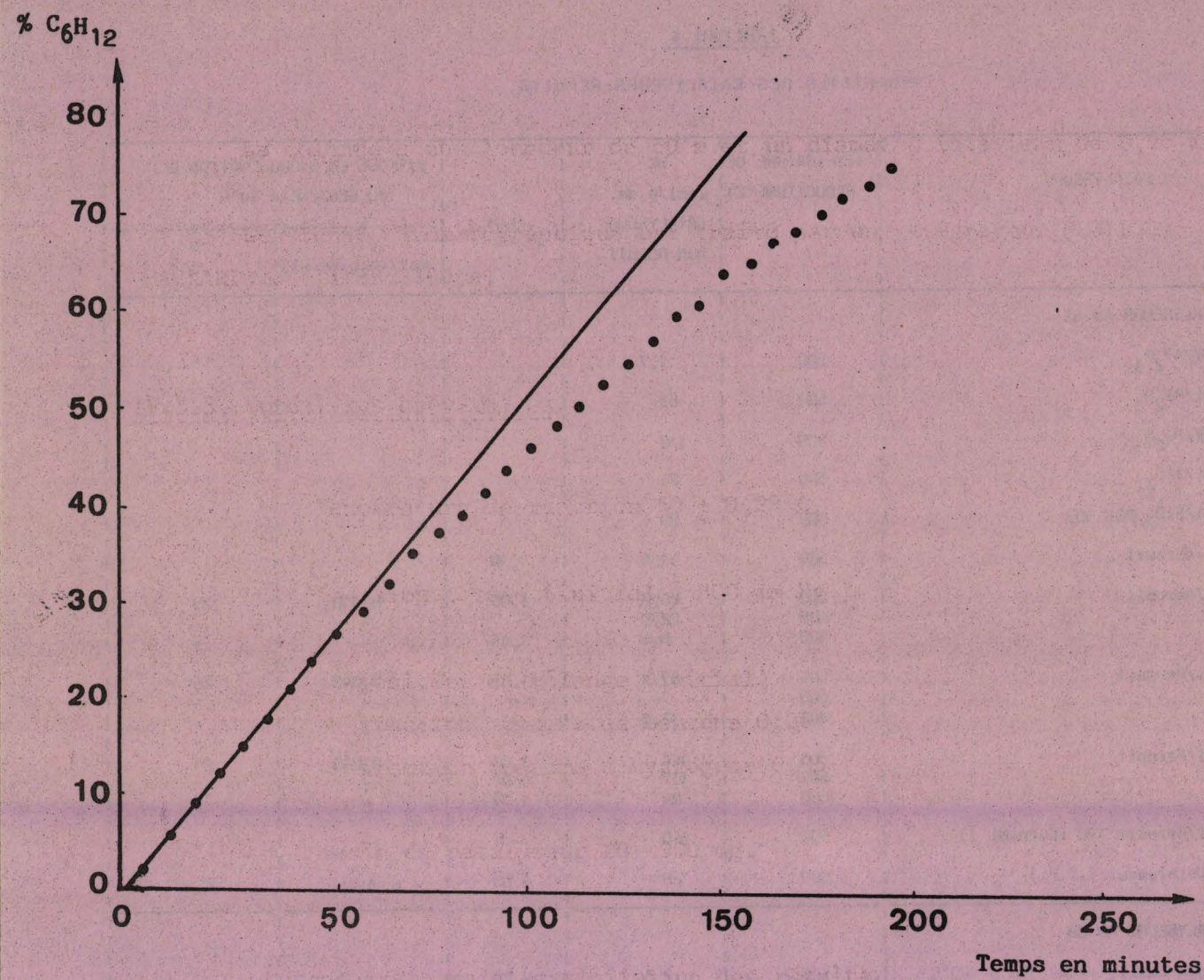


FIGURE 5 : Evolution du taux de transformation du benzène en fonction du temps de travail.

$T = 50^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{C}_6\text{H}_6} \approx 0,05 \text{ atm.}$ $P_{\text{H}_2} = 0,95 \text{ atm.}$
 0,2 g de Ni / SiO₂ Aerosil Degussa à 20 % en Ni



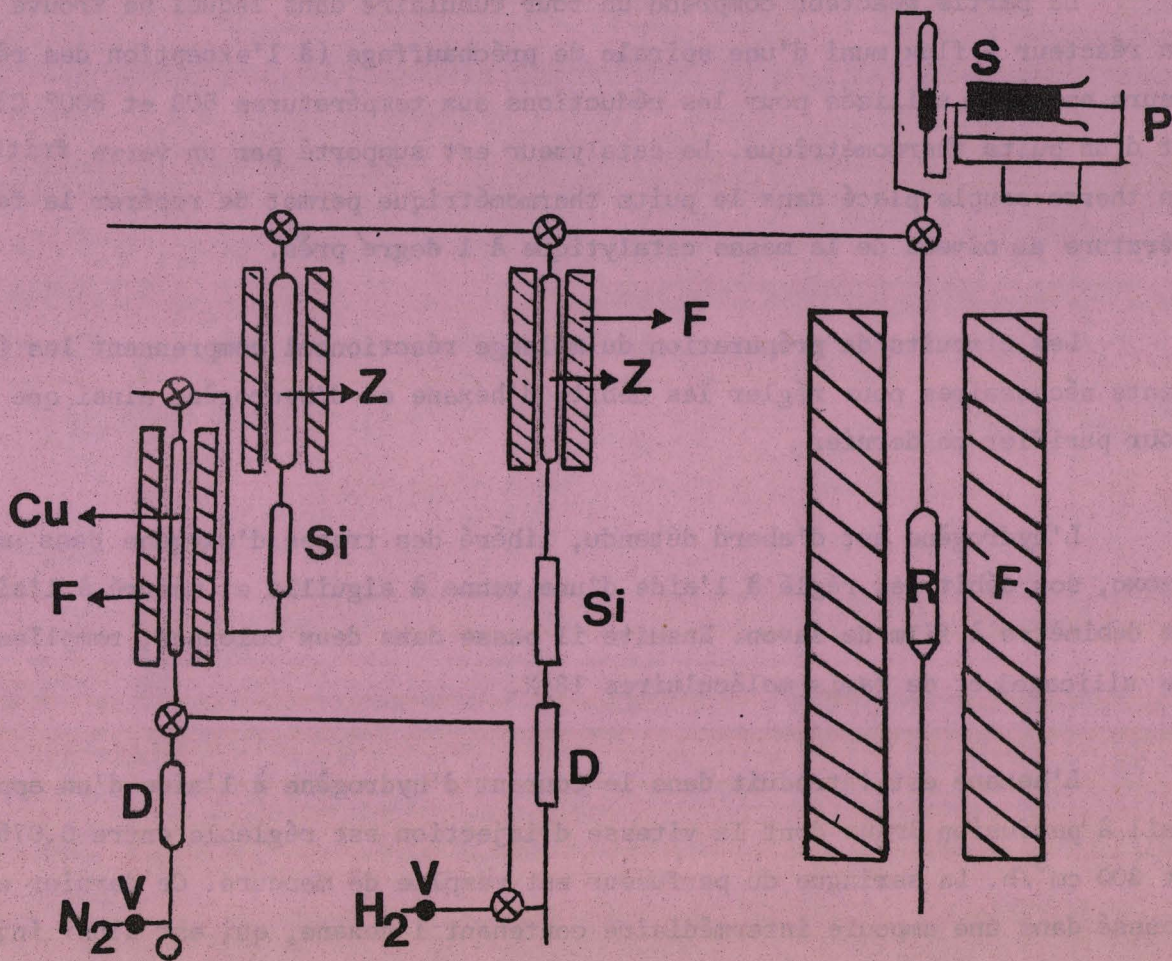


FIGURE 6

Dispositif expérimental

Cu : cuivre déposé sur silice

F : four

D : débitmètre à film de savon

Z : zéolithe 13 X

P : Perfuseur

V : vanne à aiguille

R : réacteur

S : seringue

Si : silicagel



La partie réacteur comprend un four tubulaire dans lequel se trouve un réacteur à flux muni d'une spirale de préchauffage (à l'exception des réacteurs en quartz utilisés pour les réductions aux températures 600 et 800° C) et d'un puits thermométrique. Le catalyseur est supporté par un verre fritté. Un thermo-couple placé dans le puits thermométrique permet de repérer la température au niveau de la masse catalytique à 1 degré près.

Les circuits de préparation du mélange réactionnel comprennent les éléments nécessaires pour régler les débits d'hexane et d'hydrogène ainsi que pour purifier ce dernier.

L'hydrogène est d'abord détendu, libéré des traces d'oxygène dans un Deoxo, son débit est réglé à l'aide d'une vanne à aiguille et mesuré à l'aide de débimètre à film de savon. Ensuite il passe dans deux colonnes, remplies de silicagel et de tamis moléculaires 13 X.

L'hexane est introduit dans le courant d'hydrogène à l'aide d'un appareil à perfusion Braun dont la vitesse d'injection est réglable entre 0,075 et 300 cm³/h. La seringue du perfuseur est remplie de mercure. Ce dernier est poussé dans une ampoule intermédiaire contenant l'hexane, qui est ainsi injecté dans le circuit par une aiguille piquée dans une pastille.

V.2. Produits

L'hexane (FLUKA, qualité "puriss p.a.") contient plus de 99,5% d'hexane et moins de 0,005% de composés soufrés (soufre minéral). Il est percolé sur une colonne remplie d'alumine γ et stocké sur zéolithe 13X.

V.3. Conditions opératoires

Toutes les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique, la fraction molaire de n-hexane étant 0,1, celle d'hydrogène 0,9. La plupart des expériences ont été réalisées aux températures fixes, choisies en fonction du métal : 220° C pour le nickel, 200° C pour le cobalt et 180° C pour le ruthénium.

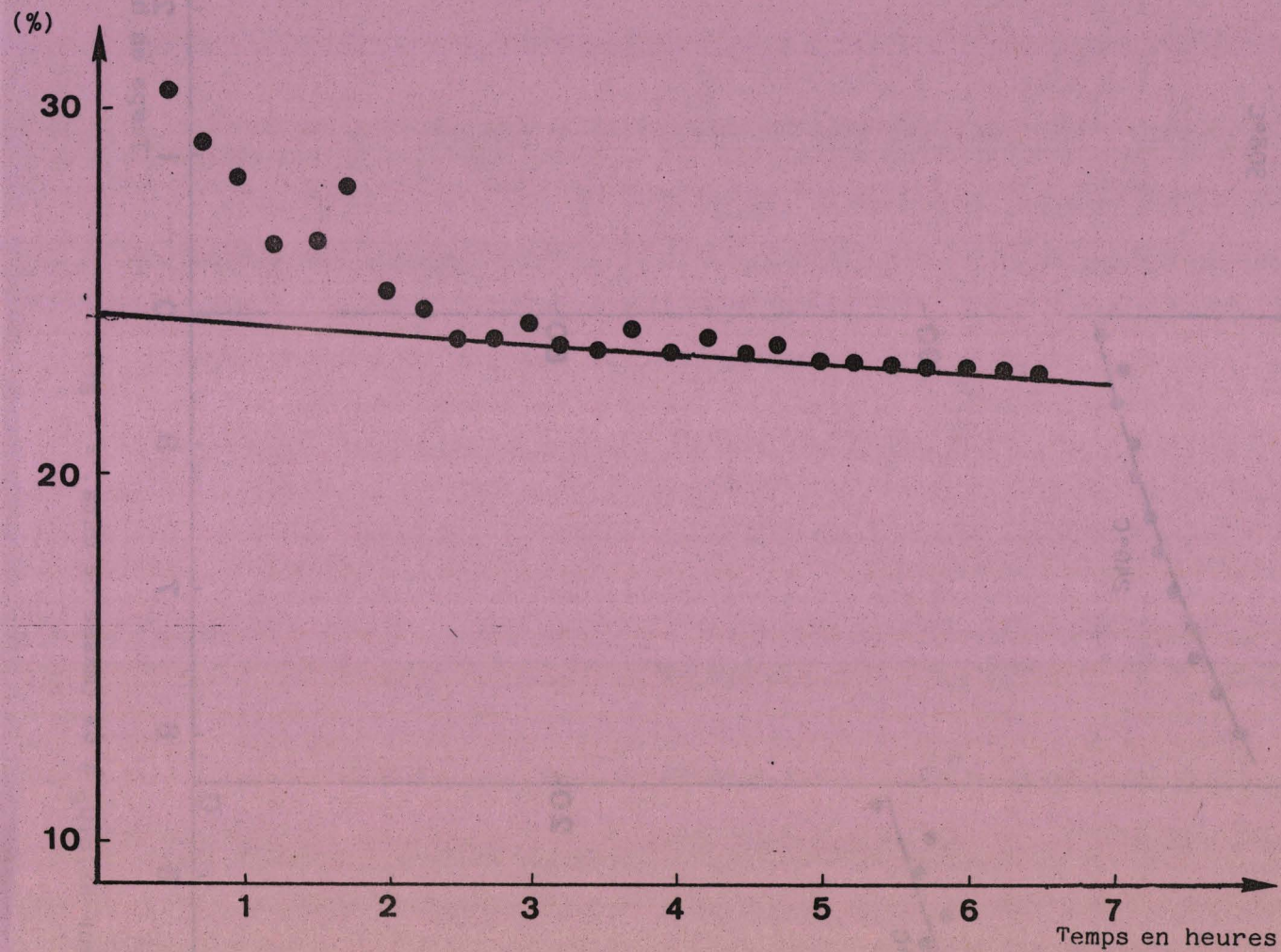


FIGURE 7 : Evolution du taux de transformation de l'hexane en fonction du temps de travail

$T = 200^{\circ}\text{C}$

$P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0,1 \text{ atm.}$

$P_{\text{H}_2} = 0,9 \text{ atm.}$

0,2 g de Co/SiO_2 Aerosil à 20% en Co



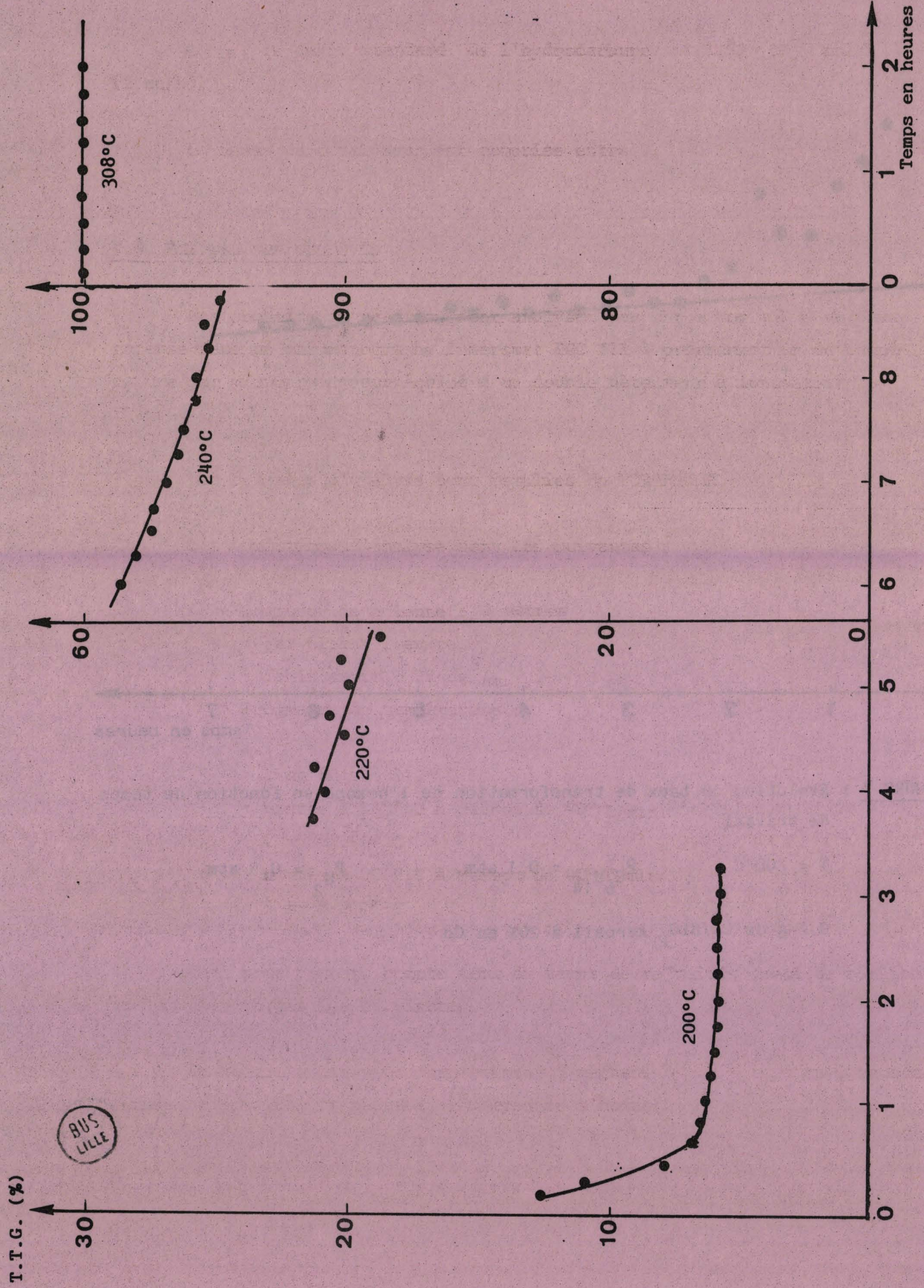


FIGURE 8 : Courbe d'encrassement du catalyseur Ni/SiO₂ à 6% (masse de cata. = 1 gr)

BUS LILLE

Enfin, le débit standard de l'hydrocarbure est $1,52 \cdot 10^{-2}$ mol/h (2 cc/h).

La masse de catalyseur est comprise entre 0,2 et 1 g.

V.4. Analyse des produits

Les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse dans un chromatographe Intersmat IGC 131 à programmation de température par microprocesseur équipé d'un double détecteur à ionisation de flamme.

Les colonnes d'analyse sont remplies de PORAPAK R.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

* Longueur de colonne : 3 mètres

- gaz éluant : azote
- débit azote : $25 \text{ cm}^3/\text{mn}$

* Programme de température :

- 1 mn 50 s à 140°C
- montée à 160°C à raison de $40^\circ \text{C}/\text{min}$.
- 2 mn à 160°C
- montée à 200°C à raison de $40^\circ \text{C}/\text{min}$.
- 3 mn à 200°C

Ceci nous permet, compte tenu du temps de refroidissement de réaliser une analyse toutes les 15 minutes.

On sépare ainsi très correctement : méthane, éthane, propane, isobutane, butane, isopentane, n pentane, isomères de l'hexane.

La surface des pics ainsi obtenus est déterminée par un intégrateur ICR 1 Shimadzu. Rappelons que, le détecteur étant à ionisation de flamme, la surface des pics est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone dans le produit analysé et non au nombre de molécules.

Soit S_i - la surface du pic correspondant à l'hydrocarbure ayant i atomes de carbone dans la molécule (des faibles quantités d'hydrocarbures ramifiés trouvés dans les produits sont comptabilisées avec les hydrocarbures normaux correspondants). Alors, le taux de transformation global de l'hexane- n est égal à

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^5 S_i / i}{\sum_{i=1}^6 S_i} \quad (3)$$

et les fraction molaires C_i d'hydrocarbures correspondants dans l'ensemble des produits sont données par

$$C_i = \frac{S_i / i}{\sum_{j=1}^5 S_j / j} \quad i = 1, 2, \dots, 5 \quad (4)$$

V.5. Modes opératoires

V.5.1. Température et débit constants

On envoie sur le catalyseur réduit et refroidi à la température de réaction un mélange d'hydrogène et d'hexane. On trace la courbe : taux de transformation global - temps de travail (courbe d'encrassement, figure 7). Au début le taux de transformation change rapidement ce qu'on peut attribuer partiellement aux variations de la température (la réaction est exothermique). Après 100 - 150 mn la courbe peut être assimilée à une droite. L'extrapolation de cette portion linéaire à temps de travail zéro (taux de transformation τ_0) permet de calculer l'activité initiale du catalyseur à la température choisie :

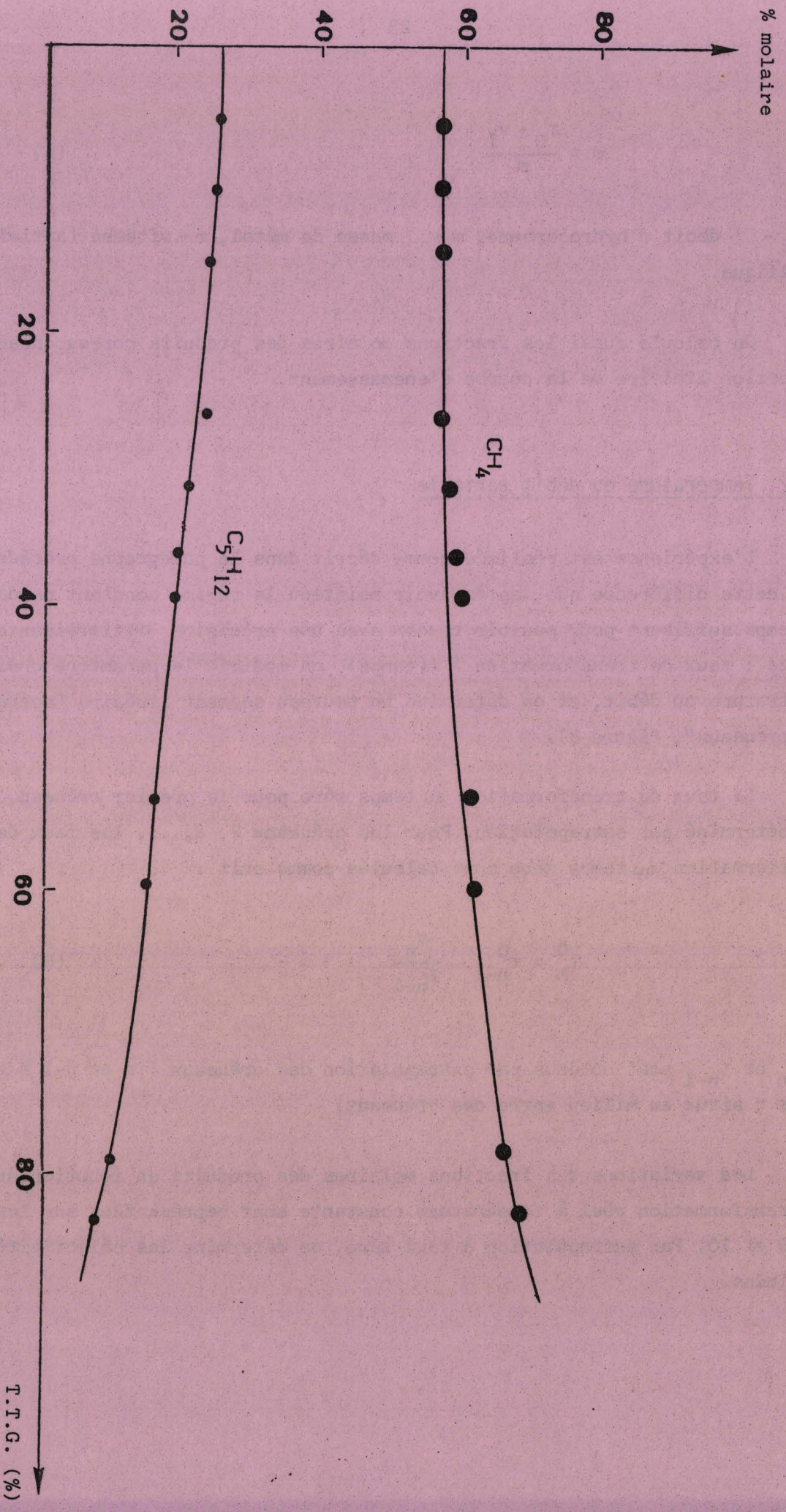


FIGURE 9 : Variation de la sélectivité en hydrogénolyse de l'hexane au cours de la réaction

0,69g Ni/SiO₂ Aerosil 200 à 6% en Ni

T = 240°C

P_{C₆H₁₄} = 0,1 atm.

P_{H₂} = 0,9 atm.

$$r = \frac{\tau_0 \cdot v_i}{m} \quad (5)$$

v_i - débit d'hydrocarbure, m - masse de métal, r - vitesse (activité) spécifique.

On calcule aussi les fractions molaires des produits correspondant à la portion linéaire de la courbe d'encrassement.

V.5.2. Température ou débit variable

L'expérience est réalisée comme décrit dans le paragraphe précédent avec cette différence que, après avoir maintenu le régime constant pendant un temps suffisant pour pouvoir tracer avec une précision satisfaisante une droite : taux de transformation = $f(\text{temps})$, on modifie le paramètre choisi : température ou débit, et on détermine un nouveau segment linéaire (opération en "créneaux", figure 8).

Le taux de transformation au temps zéro pour le premier créneau, τ_1^0 , est déterminé par extrapolation. Pour les créneaux 2, 3, ..., les taux de transformation au temps zéro sont calculés comme suit :

$$\tau_n^0 = \tau_{n-1}^0 \frac{\tau_n}{\tau_{n-1}} \quad (6)$$

ou τ_n et τ_{n-1} sont obtenus par extrapolation des créneaux : n et $n-1$ à un temps t situé au milieu entre ces créneaux.

Les variations des fractions molaires des produits en fonction du taux de transformation réel à température constante sont représentées sur les figures 9 et 10. Par extrapolation à taux zéro, on détermine les sélectivités initiales.

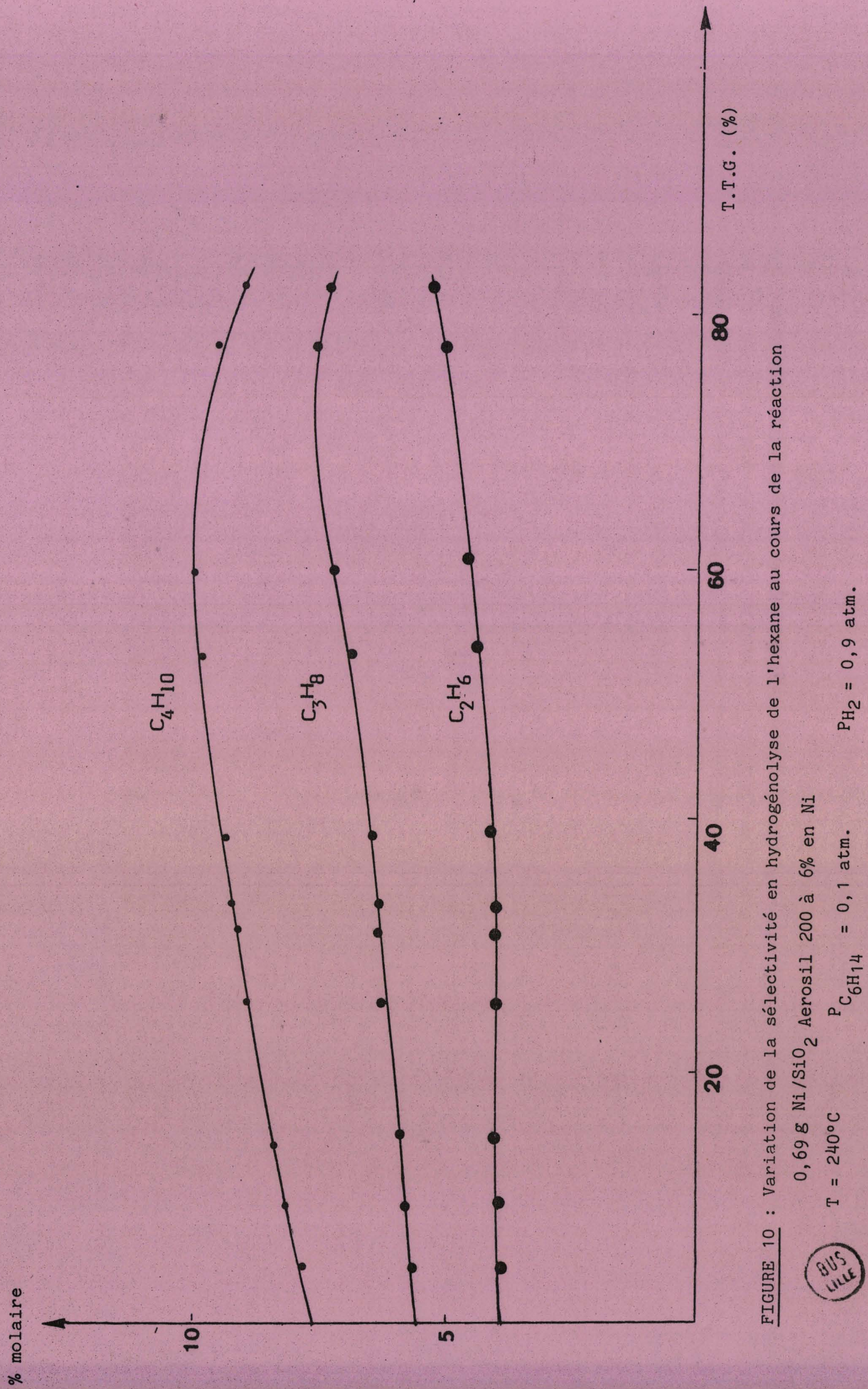


FIGURE 10 : Variation de la sélectivité en hydrogénolyse de l'hexane au cours de la réaction

0,69 g Ni/SiO₂ Aerosil 200 à 6% en Ni

T = 240°C

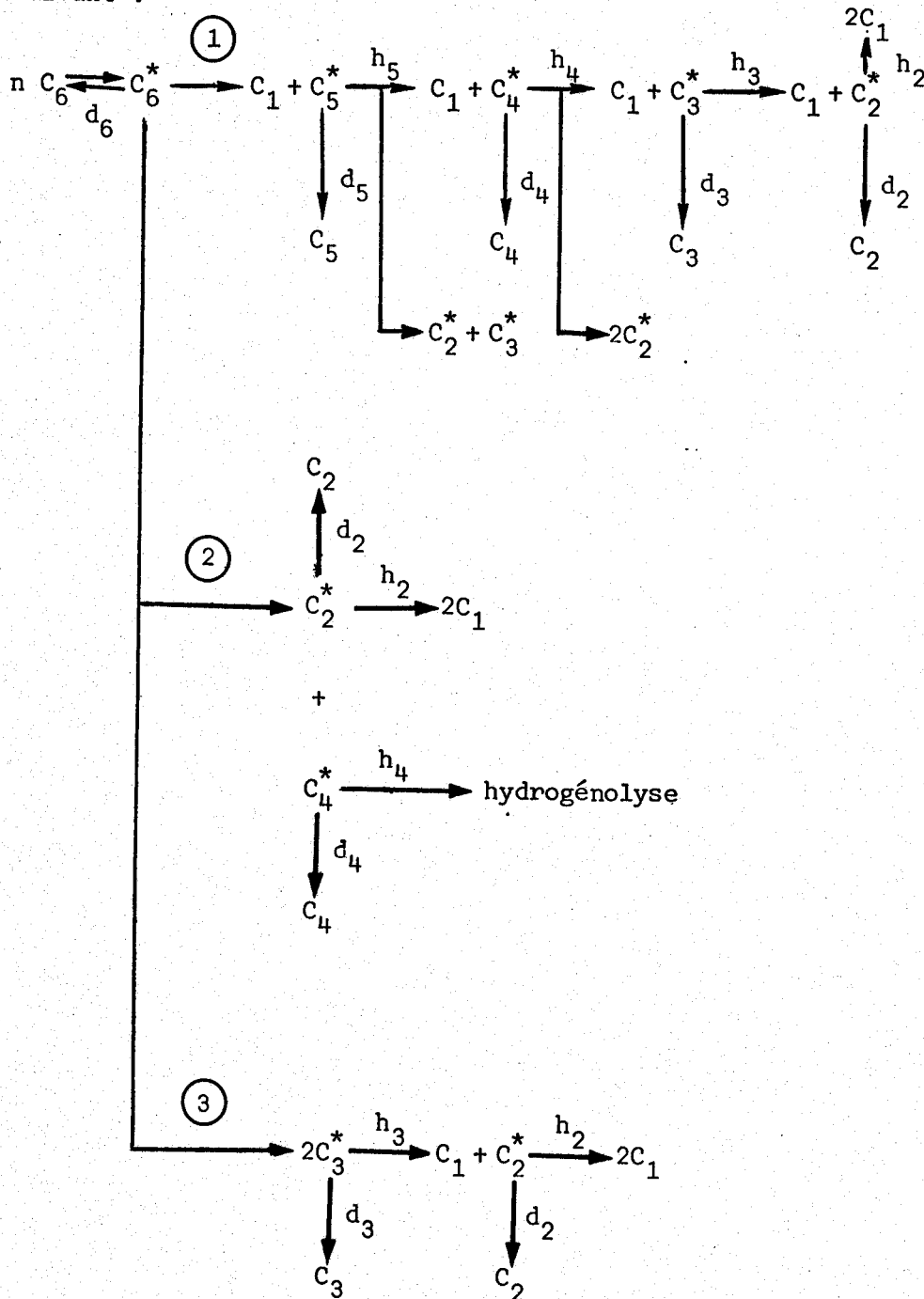
P_{C₆H₁₄} = 0,1 atm.

P_{H₂} = 0,9 atm.



ETUDE PRELIMINAIRE DE L'HYDROGENOLYSE DU N-HEXANE
SUR Ni, Co, Ru. EFFET DE LA NATURE DU SUPPORT

Le schéma général de l'hydrogénolyse catalytique du n-hexane est le suivant :



où C_i représente une molécule de l'hydrocarbure $C_i H_{2i+2}$ en phase gaz et C_i^* le même hydrocarbure à l'état adsorbé.

h_i et d_i représentent respectivement les vitesses d'hydrogénolyse et de désorption des hydrocarbures à l'état adsorbé contenant i atomes de carbone.

Les voies (1) (2) et (3) représentent les trois modes de rupture du n-hexane.

Si d_i est très supérieur à h_i il y aura hydrogénolyse simple car les espèces adsorbées se désorberont avant de pouvoir subir une autre rupture de liaison C-C. Dans le cas contraire il y aura hydrogénolyse multiple.

En ce qui concerne le n-hexane, si celui-ci subit une hydrogénolyse simple les relations suivantes :

$$C_1 = C_5$$

et

$$C_2 = C_4$$

(où C_1, C_2, C_4, C_5 représentent les pourcentages molaires de méthane, éthane, butane et pentane) devront être respectées.

Sinon $C_1 > C_5$.

Dans le cas qui nous occupe, où l'on veut fabriquer beaucoup de méthane, il faudra $h_i \gg d_i$, de façon à avoir hydrogénolyse multiple.

La littérature (7, 8, 16, 18, 19) nous indique que le fer, le cobalt, le nickel et le ruthénium conduisent tous plus ou moins à une hydrogénolyse multiple, ces métaux se classant par importance croissante des produits légers dans l'ordre :



Le fer produit presque uniquement du méthane (18).

Cependant ces différents métaux ont été utilisés à des températures différentes et il nous a paru indispensable de comparer les activités et les sélectivités initiales détaillées dans les mêmes conditions de température et de pression, du ruthénium, du nickel et du cobalt. Comme il a été indiqué dans l'introduction, les catalyseurs au fer, difficiles à préparer et peu stables n'ont pas été testés.

Dans toute cette étude le rapport des pressions partielles d'hydrogène (P_H) et d'hydrocarbure (P_C) a été maintenu égal à 9.

I. INFLUENCE DE LA NATURE DU METAL

Les catalyseurs qui ont servi à la comparaison des trois métaux sont :

Ni/SiO₂ Degussa Aerosil 180 à 25 % en poids de Ni (Euro Ni),

Ni/SiO₂ Degussa Aerosil 200 à 6 % en poids de Ni,

Co/SiO₂ PBS300 Rhône-Poulenc à 10 % en poids de Co,

Ru/SiO₂ Degussa Aerosil 200 à 1 % en poids de Ru.

Pour ces catalyseurs nous avons tracé des courbes d'encrassement à diverses températures, comme celles tracées sur la figure 8 de la partie expérimentale et résumé les résultats dans des tableaux récapitulatifs (tableau 5) où l'on reporte la température de travail, le taux de transformation global : TTG (pour une vitesse d'injection du n-hexane de 2 cm³/h sur 1 g de catalyseur), de même que :

- Le pourcentage de moles de n-hexane transformées en méthane (grandeur très proche du rendement en poids en méthane) :

$$R_p = \frac{n_1}{\sum_{i=1}^5 n_i} \times 100,$$

- le rendement en moles (ou en volume en méthane) :

$$C_1 = \frac{n_1}{\sum_1^5 n_i} \times 100,$$

- le nombre moyen d'atomes de carbone dans les produits :

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^5 i n_i}{\sum_1^5 n_i}$$

où n_i est le nombre de molécules d'hydrocarbure contenant i atomes de carbone.

R_p représente le rendement de la transformation de l'hexane en méthane.

1) Comparaison des activités

L'activité des catalyseurs, c'est-à-dire la vitesse de la réaction, exprimée soit en moles d'hexane transformées par gramme de métal (activité ou vitesse spécifique) soit en molécules d'hexane transformées par site de chimisorption d'un atome d'hydrogène : N (activité par site ou turnover number ou nombre de rotations) doit être calculée à partir d'un taux de transformation suffisamment faible (pratiquement inférieur à 0,3) pour que celui-ci soit proportionnel au temps de contact du réactif en défaut sur le catalyseur. On considère que l'on mesure ainsi la vitesse de la réaction dans les conditions initiales de pressions partielles .

Pour cette raison, nous avons choisi de comparer les activités des métaux à une température moyenne de 200° C. A cette température le taux de transformation de l'hexane sur ruthénium est déjà de 53, il est donc possible que son activité soit légèrement sous-évaluée, mais sans doute très peu.

Tableau 5 : Influence de la nature du métal (support = silice) sur 1 g de catalyseur non réduit. $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm}$ $v_i = 2 \text{ cm}^3/\text{h}$

Métal	Ni		Co		Ru
Teneur (% poids) adsorption H_2 $\mu\text{mol/g cata.}$ D	25 340 0,16	6 50 0,11	10 36 0,05	1 13 0,26	
200° C TTG Rp C_1 \bar{n}	30 19 52 2,7	6 18 51 2,8	15 (196° C) 40 71 1,77	53 32 56 1,75	
220° C TTG Rp C_1 \bar{n}		21 21 54 2,6			
232° C TTG Rp C_1 \bar{n}	70 27 54 2,1			70 45 68 1,5	
240° C TTG Rp C_1 \bar{n}		68 32 65 2,05	99 67 80 1,2		
255° C TTG Rp C_1 \bar{n}		92 51 77 1,55	99 70 84 1,2	80 à 56 50 70 1,4	
281° C TTG Rp C_1 \bar{n}		100 76 89 1,15			
290° C TTG Rp C_1 \bar{n}	100 88 93 1,06		100 90 95 1,05	53 47 71 1,5	
300° C TTG Rp C_1 \bar{n}		100 98 99 1,01			

A partir des données du tableau 5, on obtient les résultats suivants :

Métal	Ni		Co	Ru
	25 %	6 %		
v.spécifique (mol/h/g métal)	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,83 \times 10^{-2}$	$2,76 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-1}$
N (h^{-1})	6,7	9,2	32	312

On voit donc que les métaux se classent dans l'ordre des activités croissantes, aussi bien par gramme de métal que par site actif selon :

$$Ru > Co > Ni.$$

Il faut remarquer que la dispersion du catalyseur au cobalt est faible par rapport à celle des autres métaux. Il y a donc sans doute des possibilités d'améliorer ses performances.

2) Comparaison des sélectivités

Comme l'ont montré les figures 9 et 10 de la partie expérimentale les pourcentages molaires des produits de réaction varient en fonction du taux de conversion à cause de l'hydrogénolyse secondaire des produits. Mais avec une bonne approximation on pourra considérer que les teneurs en divers produits varient peu jusqu'à 10 % de conversion : pour le pentane, son pourcentage molaire C_5 varie de 27 à 25 % de 0 à 15 % de conversion. C_1 reste même sensiblement constant plus longtemps : jusqu'à environ 20 à 25 %.

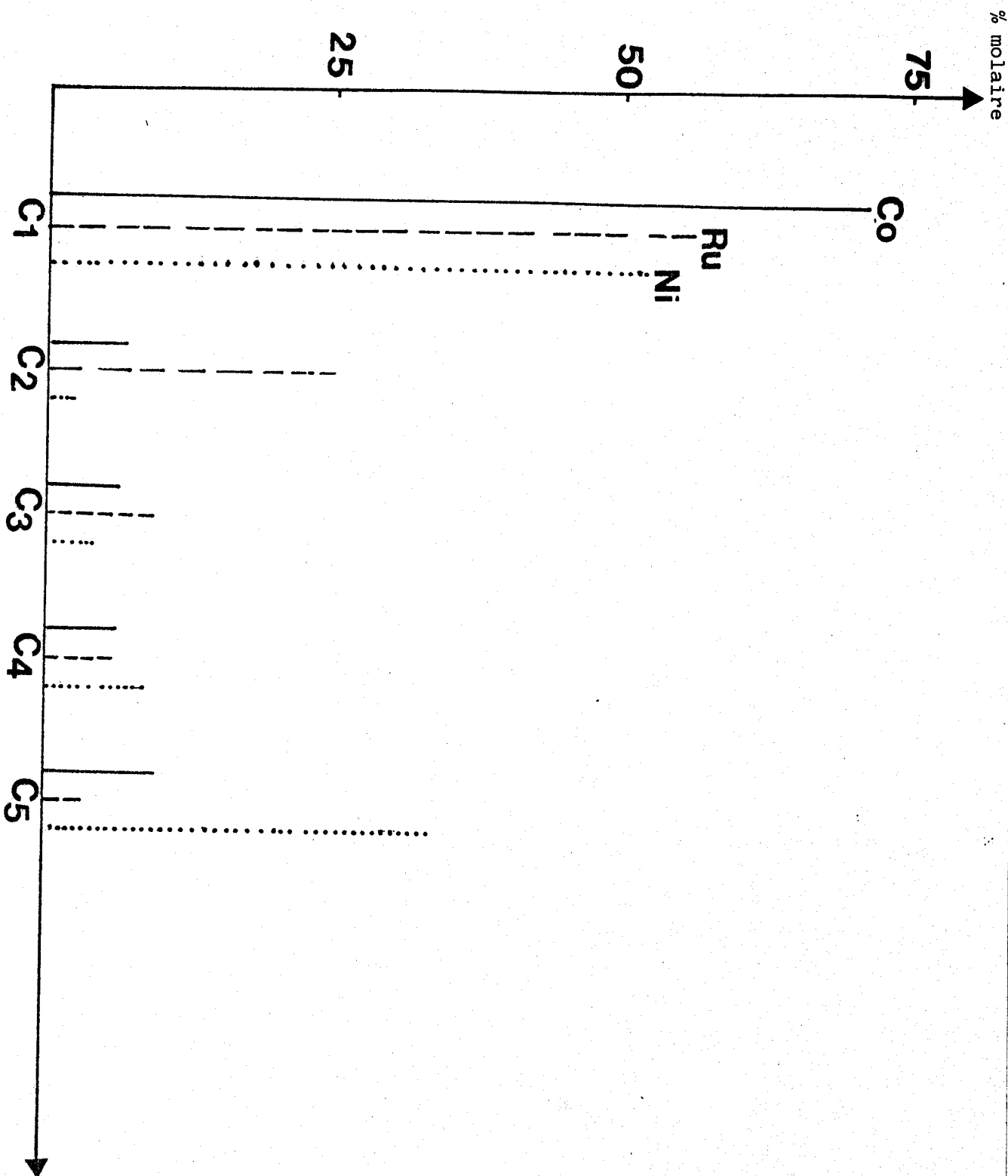
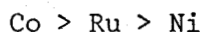


FIGURE 11 : Répartition de produits d'hydrogénolyse de l'hexane sur Ni, Co et Ru
 $T = 200^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0,1 \text{ atm.}$ $P_{\text{H}_2} = 0,9 \text{ atm.}$



Si l'on veut déterminer avec une précision convenable la sélectivité initiale de l'hydrogénolyse il sera donc souhaitable de travailler à des taux de conversion inférieurs ou égaux à 10 %. Si l'on veut une meilleure précision il faudra naturellement extrapoler les courbes $C_i = f(TTG)$ à conversion nulle. Les valeurs des rendements en méthane obtenues à conversion élevée auront donc une valeur purement indicative, mais auront un intérêt pratique néanmoins car dans les applications industrielles il est évident que l'on cherchera à atteindre des conversions élevées.

Le tableau 5 montre que, à basse température (200° C), on peut classer les métaux par ordre de rendement en méthane croissant selon :



Remarquons que cet ordre est différent de celui obtenu si on classe ces métaux selon leurs activités. Le ruthénium, malgré un taux de conversion relativement élevé (53 %) conduit à un rendement en méthane inférieur à celui du cobalt. Remarquons que ceci semble encore plus vrai lorsqu'on élève la température, cependant la comparaison est difficile, car le ruthénium s'encrasse rapidement, à haute température (ex. 290° C) la conversion est bien inférieure sur ruthénium que sur nickel et cobalt, les mesures à températures plus élevées étant faites sur un ruthénium ayant perdu beaucoup de son activité.

En ce qui concerne la répartition détaillée des produits on observe des distributions très différentes pour les trois métaux, comme l'indiquent le tableau 6 et la figure 11.

Tableau 6 : Influence de la nature du métal sur la sélectivité de l'hydrogénolyse du n-hexane.

T = 200° C $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm}$

Métal	TTG (%)	% molaire de produits					y-C ₁
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	
Ni	6	52	1,6	3,1	4,8	38,6	12
Co	15	71,2	6,9	6,2	6,0	9,7	- 3,3
Ru	53	56	25,5	9,5	6,2	3,1	90

Le ruthénium donne une décroissance monotone du pourcentage molaire en fonction du nombre d'atomes de carbone, ceci est caractéristique d'une hydrogénolyse multiple importante.

Au contraire le nickel et le cobalt donnent une répartition de produits avec deux maximums à C₁ et à C₅, ce qui indique une prédominance nette de l'hydrogénolyse de la liaison C-C en bout de chaîne. La teneur en pentane beaucoup plus faible obtenue avec le cobalt par rapport au nickel confirme bien que l'hydrogénolyse multiple est nettement plus importante sur cobalt que sur nickel.

Ces résultats concernant la prédominance de la scission des liaisons terminales sur nickel sont bien en accord avec la littérature qui indique souvent que ce métal conduit uniquement à l'hydrogénolyse en bout de chaîne (9 - 11, 17), c'est-à-dire que dans le schéma général de l'hydrogénolyse du n-hexane (page 25 seule la voie 1 interviendrait. Il faut cependant noter que certains auteurs font remarquer un défaut de méthane par rapport à la teneur requise si la scission en bout de chaîne était exclusive (16, 17).

En effet, pour l'hydrogénolyse selon la voie 1, les quantités C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_5 (teneurs molaires en méthane, éthane, propane, butane et pentane) doivent obligatoirement obéir à la relation suivante :

$$(1) \quad C_1 = C_5 + 2C_4 + 3C_3 + 4C_2 + x$$

x = quantité de méthane qui provient de l'hydrogénolyse de l'espèce C_2^* adsorbée.

Nous appellerons y la somme $C_5 + 2C_4 + 3C_3 + 4C_2$.

Si la relation (1) est correcte, la quantité $y - C_1$ devra être négative ou nulle.

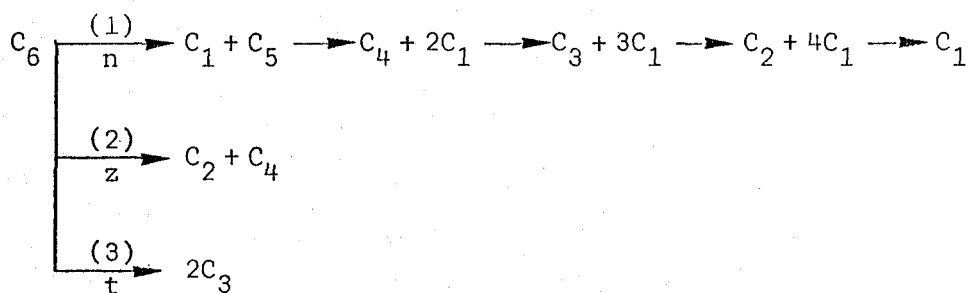
$$y - C_1 \leq 0$$

Nous avons donc calculé $y - C_1$ pour les trois métaux et reporté les valeurs dans la dernière colonne du tableau 6.

On voit que pour :

- Co : $y - C_1$ est négatif. Il est donc possible que l'hydrogénolyse du n-hexane intervienne uniquement selon la voie (1), cependant l'importance de l'hydrogénolyse multiple sur ce métal nous empêche de conclure.
- Ru : $y - C_1$ est très supérieur à 0. Les trois types de liaisons dans le n-hexane se coupent donc à des vitesses comparables, ou en tout cas du même ordre de grandeur.
- Ni : $y - C_1$ est légèrement positif. Il y a donc prépondérance de la voie (1), mais sur nos catalyseurs l'hydrogénolyse du n-hexane selon les voies (2) et (3) se produisent de façon non négligeable.

Nous avons, pour le nickel, essayé de pousser plus loin l'analyse des sélectivités en différents produits en évaluant le pourcentage de molécules de n-hexane qui s'hydrogénéolysent selon les voies (2) et (3) (nous l'appellerons le pourcentage d'hydrogénéolyse de liaisons $C_{II}-C_{II}$ ou $\% C_{II}-C_{II}$) et le pourcentage d'hydrogénéolyse multiple, c'est-à-dire le pourcentage d'espèce C_5^* adsorbée qui subit une coupure de liaison C-C avant désorption. Nous avons opéré de la façon suivante :



Soient n, z et t les nombres de moles d'hexane qui se sont coupées selon les voies (1), (2) et (3) respectivement. Nous négligerons l'hydrogénéolyse des espèces C_3^* et C_4^* adsorbées provenant de l'hydrogénéolyse des liaisons internes de l'hexane. De même une étude préalable (12) de l'hydrogénéolyse de divers hydrocarbures sur des catalyseurs au nickel ayant montré que l'éthane se coupe beaucoup moins vite que les autres hydrocarbures (d'un facteur 10 au minimum), et d'autre part n'ayant aucune possibilité de l'évaluer, nous avons décidé de négliger l'hydrogénéolyse des espèces C_2^* adsorbées. Ces deux approximations amèneront une légère sous-estimation du pourcentage d'hydrogénéolyse des liaisons $C_{II}-C_{II}$ surtout si l'hydrogénéolyse multiple est importante (ce qui n'est pas le cas pour les catalyseurs au nickel à basse température).

Nous appellerons C_2' , C_3' et C_4' les fractions molaires d'éthane, de propane et de butane provenant de l'hydrogénéolyse de l'hexane selon la voie (1), et pour ce mode de rupture de la molécule, la relation suivante doit être vérifiée, compte-tenu de nos approximations.

$$C_5 + 2C_4' + 3C_3' + 4C_2' = C_1$$

On peut exprimer C'_2 , C'_3 et C'_4 :

$$C'_2 = C_2 - z$$

$$C'_3 = C_3 - 2t$$

$$C'_4 = C_4 - z$$

$$\text{Donc : } C_5 + 2C_4 + 3C_3 + 4C_2 - 6(z+t) = C_1$$

$$\text{D'où } y-C_1 = 6(z+t)$$

$$\text{Or } \frac{z+t}{n+z+t} = \% C_{II}-C_{II}$$

On peut donc évaluer l'importance de l'hydrogénolyse des liaisons entre deux atomes de carbone secondaires à partir de la valeur de $y-C_1$ puisque

$$n+z+t = \sum_1^5 \frac{i C_i}{6}$$

$$\% C_{II}-C_{II} = \frac{y-C_1}{\sum_1^5 i C_i}$$

Le pourcentage d'hydrogénolyse multiple sera exprimé comme le pourcentage d'espèces C_5 initialement formées qui aura conduit à une hydrogénolyse ultérieure :

$$\% \text{ hydrogénolyse multiple} = 100 \frac{\Delta C_5}{C_5^0}$$

en appelant C_5^0 le nombre de moles de pentane qui serait formé sans hydrogénolyse multiple et ΔC_5 le nombre de moles de pentane qui ont été coupées avant désorption (et qui ont donné successivement butane, propane, éthane - et méthane que l'on néglige).

$$\Delta C_5 = (C_4 - z) + (C_3 - 2t) + (C_2 - z) = C_4 + C_3 + C_2 - 2(z+t)$$

et

$$C_5^0 = C_5 + \Delta C_5$$

D'où

$$\frac{\Delta C_5}{C_5^0} = \frac{\sum_2^4 C_i + C_1/3 - y/3}{\sum_2^5 C_i + C_1/3 - y/3}$$

Remarquons que le schéma de la page 25, nous montre que :

$$\frac{\Delta C_5}{C_5^0} = \frac{h_5}{h_5 + d_5} f(P_{H_2})$$

Rappelons que de part ces approximations ce calcul n'est valable que si l'hydrogénolyse multiple est faible, donc pour le nickel seulement.

A titre d'exemple, pour les catalyseurs au nickel déposé sur silice Aérosil Degussa étudiés dans ce paragraphe nous avons obtenu les résultats suivants :

Teneur en métal	T°	TTG	% C _{II} -C _{II}	% hydrogénolyse multiple
25 %	200°	30 %	7,5	19
6 %	200°	6 %	4,3	12,5
	220°	20 %	7,0	22

3) Influence de la température sur la sélectivité

Les sélectivités initiales évoluent avec la température comme le montre le tableau suivant :

Tableau 7 : Sélectivités "initiales" dans l'hydrogénolyse du n-hexane sur un catalyseur 6 % Ni/Silice aérosil 200 Degussa

$$P_{H_2} = 0,9 \text{ atm} \quad P_C = 0,1 \text{ atm.}$$

T° C	TTG %	% molaires des produits					% C _{II} -C _{II}	% hydrogénolyse multiple
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅		
199°	43	52,6	1,9	3,3	4,5	37,7	4,2	13,4
240°	10,2	57,5	3,7	5,7	8,3	24,8	6,6	33,4

Lorsque la température augmente, la proportion de produits légers (C₁ à C₄) augmente notablement tandis que le rapport C₅/C₁ diminue. Ceci traduit une importante augmentation de l'hydrogénolyse multiple qui passe de 13 à 33 % si la température s'élève de 200 à 240° C. Il est difficile ici de dire si l'hydrogénolyse des liaisons internes de la molécule augmente, à cause de précision assez faible sur le calcul du % C_{II}-C_{II}; cette grandeur semblerait cependant augmenter légèrement avec la température.

Un autre catalyseur sur lequel il a été possible d'étudier l'influence de la température sur la sélectivité initiale est un catalyseur à 1 % en poids de nickel déposé sur alumine oxid C Degussa. Ce catalyseur à faible teneur est peu actif et il a fallu travailler à température relativement élevée pour avoir un taux de conversion mesurable. Mais aux températures élevées l'encrassement du catalyseur est important, ce qui a permis de déterminer les répartitions initiales de produits à des températures allant jusqu'à 450°C.

Tableau 8 : Répartition des produits de l'hydrogénolyse du n-hexane sur un catalyseur 1 % Ni/alumine oxid C Degussa à différentes températures

$P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm}$ 1 g de catalyseur.

T° C	TTG (%)	% molaires des produits					% hydrogénolyse multiple
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	
304°	15	76,9	7,1	5,8	5,0	5,2	77,5
328°	16	83,3	6,2	4,2	3,3	3,0	82,0
343°	9	88,8	3,4	3,0	2,5	2,3	80
400°	6	94	2,7	1,5	1,0	0,7	88

Il n'a pas été possible ici de calculer le pourcentage d'hydrogénolyse des liaisons entre deux atomes de carbone secondaires, l'hydrogénolyse multiple étant trop importante, nos approximations n'étaient plus valables. Le pourcentage d'hydrogénolyse multiple a été calculé sans tenir compte de cette hydrogénolyse de liaison C_{II}-C_{II}.

Le tableau 8 nous montre que avec les catalyseurs au nickel, pour obtenir une sélectivité initiale en méthane de l'ordre de 95 %, à pression atmosphérique, il faudra opérer à des températures de l'ordre de 400° C.

II. INFLUENCE DU SUPPORT

1) Catalyseurs à 6 % en poids de nickel

Pour étudier l'influence du support sur les performances des catalyseurs au nickel nous avons maintenu la teneur en métal égale à 6 % en poids de nickel, et déposé ce métal sur quatre supports différents :

Tableau 9 : Influence du support - Catalyseurs à 6 % en poids de Ni

1 g de catalyseur non réduit. $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm.}$

Support	SiO ₂		Al ₂ O ₃	TiO ₂
	Degussa	PBS 300		
Adsorption H ₂ ($\mu\text{molH}_2/\text{g cata.}$)	50	25	63	24
D	0,11	0,055	0,14	0,053
T = 200° C	TTG (%)			
	6		1	0,5
	R	18	19	21 - 22
	\bar{n}	2,8	2,75	2,6 - 2,7
T = 220° C	TTG (%)			
	21	9	9	5,5
	R	21	21	25
	\bar{n}	2,6	2,6	2,35
T = 240° C	TTG			
	60		26	20
	R	30	28	35
	\bar{n}	2,1	2,2	2
T = 260° C	TTG			
	90		70	40
	R	50	50	47
	\bar{n}	1,6	1,55	1,65
T = 280° C	TTG			
	100		98 - 94	86 - 57
	R	75	87	60 - 50
	\bar{n}	1,2	1,1	1,4 - 1,56
T = 300° C	TTG			
	100		96	99 - 94
	R	98	95	82 - 73
	\bar{n}	1,01	1,03	1,1 - 1,2



- deux silices
 - silice Rhône-Poulenc PBS 300
 - silice aérosil 200 Degussa.
- Alumine oxid C Degussa.
- Oxyde de titane P 25 Degussa.

Leurs caractéristiques physiques sont reportées dans la partie expérimentale page 8

Ces quatre catalyseurs ont été testés à diverses températures, et le tableau 9 résume les principaux résultats.

On voit déjà que les catalyseurs déposés sur silice sont plus actifs globalement que ceux déposés sur alumine ou sur oxyde de titane. Le rendement en méthane est identique avec la silice et l'alumine mais semble être un peu meilleur avec l'oxyde de titane.

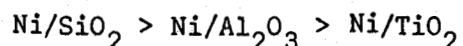
Le tableau 10 compare les activités des quatre catalyseurs à 220° C.

Tableau 10 : Effet du support sur l'activité de catalyseurs au nickel

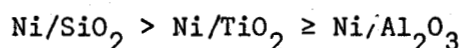
$$T = 220^{\circ} \text{ C} \quad P_{\text{H}_2} = 0,9 \text{ atm} \quad P_{\text{C}} = 0,1 \text{ atm}$$

Support	D	v mol/h/g métal	N h ⁻¹
Silice PBS	0,055	$3,2 \times 10^{-2}$	32
Silice aérosil	0,11	$6,1 \times 10^{-2}$	32,5
Al ₂ O ₃	0,14	$2,6 \times 10^{-2}$	10,9
Ti O ₂	0,053	$1,22 \times 10^{-2}$	13,5

Si on compare les vitesses spécifiques on trouve :



Mais si on compare les turnovers, ou activités par site de chimisorption de l'hydrogène, le classement est modifié :



La faible activité dans l'hydrogénolyse des catalyseurs au nickel déposés sur alumine par rapport à ceux déposés sur silice est déjà connue (20, 21), en particulier, CARTER et SINFELT (21) signalent que dans l'hydrogénolyse de l'éthane $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ est environ deux fois moins actif que Ni/SiO_2 .

Les catalyseurs métalliques déposés sur oxyde de titane et réduits à température élevée ($> 400^\circ \text{C}$) se sont révélés présenter des propriétés tout-à-fait particulières (22, 23, 24, 25). En particulier leur capacité de chimisorption de l'hydrogène est très faible (22), cette diminution pouvant aller jusqu'à la suppression totale de chimisorption (23). Il faut signaler que ce phénomène ne s'accompagne pas de l'augmentation de taille de particules métalliques correspondante (22). D'autre part ces catalyseurs ont des activités beaucoup plus faibles que ceux classiques déposés sur silice, pour pratiquement toutes les réactions de catalyse organique (30), en particulier dans l'hydrogénolyse de l'éthane (23) sauf dans la synthèse de FISCHER TROPSCH (25, 26). Signalons cependant une exception : BURCH et FLAMBARD (26) ont trouvé que 10 % Ni/TiO_2 et 10 % Ni/SiO_2 réduits à 450°C avaient la même activité spécifique dans l'hydrogénolyse du n-hexane. Nos résultats sur catalyseurs réduits à 500°C contrastent avec ces derniers travaux, mais sont en bon accord avec les références précédentes. La cause des phénomènes est attribuée généralement à une forte interaction métal-support (SMSI) bien que le genre d'interaction ne soit pas précisé.

Les effets observés avec TiO_2 ont été parfois attribués à un transfert d'électrons de Ti^{+3} formé par réduction de Ti^{+4} (27) vers le métal (28, 29) modifiant ainsi les propriétés électroniques, donc catalytiques de celui-ci.

Il est, en tout état de cause, bien trop tôt pour expliquer clairement les effets SMSI découverts il y a seulement quelques années, telle fut la conclusion d'un colloque du CNRS consacré aux effets des interactions métal-support et métal-additifs en catalyse, tenu à Ecully (Lyon) en Septembre 1982 (30).

Tableau 11 : Effet du support sur la sélectivité des catalyseurs à 6 % en poids de nickel.

T = 220° C

P_{H₂} = 0,9 atm

P_C = 0,1 atm

Supports	TTG	D	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	% C _{II} -C _{II}	% hydro génolyse multiple
SiO ₂ PBS ₃₀₀	9 %	0,055	53,2	2,87	4,83	8,46	30,6	7,79	23,5
SiO ₂ Aérosil	21 %	0,11	53,7	2,75	4,83	7,72	31,0	7,02	22,9
Al ₂ O ₃	9 %	0,14	53,8	2,29	4,77	8,88	30,52	6,68	24,4
TiO ₂	4,2 %	0,053	59,0	2,6	8,82	8,24	24,34	3,22	34,1

Les catalyseurs déposés sur silice et sur alumine ont des sélectivités très proches en hydrogénolyse de l'hexane. Par contre, l'hydrogénolyse multiple avec l'oxyde de titane est nettement plus élevée. La valeur plus faible calculée pour le pourcentage d'hydrogénolyse des liaisons internes doit être examinée avec précautions car cette grandeur est sans doute sous-évaluée puisque l'hydrogénolyse multiple assez importante fausse probablement les approximations de départ.

Un effet de support semble donc se manifester puisque l'alumine et l'oxyde de titane conduisent tous deux à des catalyseurs moins actifs, mais avec l'alumine la sélectivité de réaction est peu modifiée. Il semble donc que la nature des sites actifs en hydrogénolyse soit la même pour le nickel déposé sur silice et sur alumine mais que le nombre de ces sites actifs par rapport à celui des sites de chimisorption de l'hydrogène soit plus faible avec l'alumine qu'avec la silice. Nous ne pouvons pas, à l'heure actuelle, apporter

d'explication à ce phénomène. Une interprétation possible serait une surévaluation de la quantité d'hydrogène chimisorbé sur Ni/Al₂O₃ par suite de spill-over (31, 32). En effet, il est bien connu que les oxydes de nickel et d'alumine forment des aluminates (33 - 36) difficiles à réduire par l'hydrogène. Cet aluminate de nickel pourrait emmagasiner de l'hydrogène par spill-over, celui-ci viendrait donc en excédent par rapport à celui chimisorbé sur le nickel réduit, qui est probablement seul actif en hydrogénolyse.

Au contraire, avec l'oxyde de titane, la diminution d'activité s'accompagne d'un changement de sélectivité, la nature du site actif a donc été modifiée par rapport aux Ni/Al₂O₃ ou Ni/SiO₂. Ce site chimisorbe davantage les espèces carbonées puisque l'hydrogénolyse multiple est accrue. A cause de cette adsorption plus forte, il est logique que ces espèces soient plus stables, donc moins réactives, ce qui permet d'expliquer que l'activité de Ni/TiO₂ soit plus faible.

Les effets de support observés sont donc sans doute de natures différentes. Les catalyseurs déposés sur silice étant les plus actifs, bien qu'ayant une sélectivité en formation de méthane légèrement plus faible que les Ni/TiO₂, nous choisirons pour la suite de notre étude de déposer les métaux sur silice aérosil 200 Degussa.

2) Influence de la teneur en métal sur les effets de support

TAYLOR, SINFELT et YATES (37) ayant montré que les effets de supports observés dans l'hydrogénolyse de l'éthane sont plus importants à faible teneur en nickel, il nous a semblé nécessaire de faire varier le pourcentage en nickel sur les supports silice et alumine.

Les principaux résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux 12 et 13.

Tableau 12 : Influence de la teneur en nickel déposé sur silice

1 g catalyseur non réduit. $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm}$.

Teneur	25 %	6 %
Adsorption H_2 ($\mu\text{mol/g cata}$)	340	50
D	0,16	0,11
T = 200° C		
TTG (%)	30	6
R	19	18
\bar{n}	2,7	2,8
T	232° C	239° C
TTG (%)	70	57 - 51
R	27	27
\bar{n}	2,1 à 2,2	2,25
T = 255° C		
TTG (%)	98 - 99	92 - 83 (257° C - 260° C)
R	42	50
\bar{n}	1,6	1,55
T = 300° C		
TTG (%)	100	100
R	99	98
\bar{n}	1,01	1,01



Tableau 13 : Influence de la teneur en nickel déposé sur alumine
 1 g de catalyseur non réduit. $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm}$.

Teneur	1 %	6 %	20 %
Adsorption H ₂ ($\mu \text{ mol/g cata}$)	1,75	63	132
D.	0,02	0,14	0,11
T = 200°C TTG (%)			
R		1	16 à 9
\bar{n}		19	18,5
		2,75	2,73
T = 220°C TTG (%)			
R		6 à 5,3	34 à 23
\bar{n}		21	23
		2,57	2,35 - 2,45
T = 240°C TTG (%)			
R		27 à 26	64 à 54
\bar{n}		28	39 à 33
		2,2	1,8 à 2
T = 260°C TTG (%)			
R		72-68	98 à 91
\bar{n}		50	82 à 71
		1,55	1,1 à 1,2
T = 260°C TTG (%)			
R		98 - 94	99 à 91
\bar{n}		88 à 86	95 à 90
		1,1	1,03 à 1,06
T = 300°C TTG (%)			
R	18,5 à 13,5	96	95 à 87
\bar{n}	56	95	97 - 94
	1,45	1,03	1,02
T = 320°C TTG (%)			
R		99	97 - 90
\bar{n}		99	98,5
		1,01	1,01



Pour les catalyseurs déposés sur silice, l'activité change assez peu avec la teneur en nickel, il semble cependant que le catalyseur Euro Ni à 25 % en nickel soit légèrement moins actif que celui à 6 %. Il semble également y avoir de légères variations de sélectivités, cependant la comparaison à une même température est difficile à cause de la grande différence d'activité spécifique des catalyseurs. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

Au contraire, la teneur en nickel semble avoir une influence importante sur l'activité des catalyseurs déposés sur alumine.

En particulier le catalyseur à 1 % est beaucoup moins actif que ceux à 6 et 20 %. Sa capacité de chimisorption est d'ailleurs très faible.

Tableau 14 : Activité et sélectivité de catalyseurs Ni/Al₂O₃ à diverses teneurs en métal en hydrogénolyse de l'hexane.

T = 200° C P_{H₂} = 0,9 atm P_C = 0,1 atm

Teneur	v		N h ⁻¹	TTG	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	%		% hydro- génolyse multiple
	mol/h/g nickel									C _{II}	C _{III}	
1 %	Non			mesurable								
6 %	2,89	10 ⁻³	1,21	1 %	52,7	1,20	2,39	5,39	38,3	3,0		13,9
20 %	1,75	10 ⁻² à	9,3 à	16 à	50,8	2,44	4,69	7,97	34,06	8,5		17,9
	9,8	10 ⁻³	5,2	9 %								

L'activité des Ni/Al₂O₃ augmente avec la teneur en métal. Ce phénomène est très probablement dû à la formation d'aluminate de nickel en proportion plus importante à faible teneur.

Remarquons que la sélectivité semble également influencée par la teneur en métal, mais ici encore la prudence s'impose car les TTG auxquels ont été effectués les calculs de sélectivités sont assez différents, et donc l'importance différente de l'hydrogénolyse secondaire pouvait perturber les comparaisons.

Quoi qu'il en soit, le fait que les catalyseurs au nickel déposés sur alumine soient beaucoup moins actifs que ceux déposés sur silice, et ce d'autant plus que la teneur en métal est faible nous a incités à choisir la silice (aérosil 200 Degussa) pour la suite de notre étude.

III. INFLUENCE DE L'EMPOISONNEMENT PAR LE SOUFRE

L'étude de l'influence du support nous a permis de sélectionner le support qui nous semble le meilleur pour nos catalyseurs d'hydrogénolyse. Il faudrait à présent sélectionner un métal, ce qui semble plus difficile.

En effet,

- * Le ruthénium est le métal le plus actif, mais il n'est pas le plus sélectif, il s'encrasse vite à la pression atmosphérique (Fig. 14) et il coûte très cher.
- * Le nickel est le métal le moins actif et le moins sélectif mais aussi le moins coûteux.
- * Le cobalt est le plus sélectif, il a une bonne sélectivité en formation de méthane mais il coûte plus cher que le nickel.

Il y a donc des arguments en faveur de chaque métal. Un autre élément de choix parmi ces métaux pourrait être sa résistance à l'empoisonnement par le soufre. En effet les charges de naphtas, même après désulfuration contiennent encore une certaine teneur en soufre (quelques ppm). C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de l'empoisonnement par le soufre sur des catalyseurs au nickel, cobalt et ruthénium.

1) Mode opératoire

Le soufre est introduit en injectant de l'hexane contenant diverses teneurs en thiophène. Aux températures où l'on travaille le thiophène est décomposé sur les catalyseurs et dépose 1 atome de soufre sur le catalyseur par molécule de thiophène décomposée. On suit ainsi la perte d'activité du catalyseur au cours du temps (Figure 12) et on calcule à partir de la pente de la tangente initiale à cette courbe, connaissant la masse de catalyseur et la dispersion du métal mesurée par chimisorption de l'hydrogène, "l'efficacité" du poison pour le métal dans un catalyseur donné. L'efficacité k du poison représente le nombre d'atomes de métal en surface désactivés en début d'empoisonnement par une molécule de thiophène.

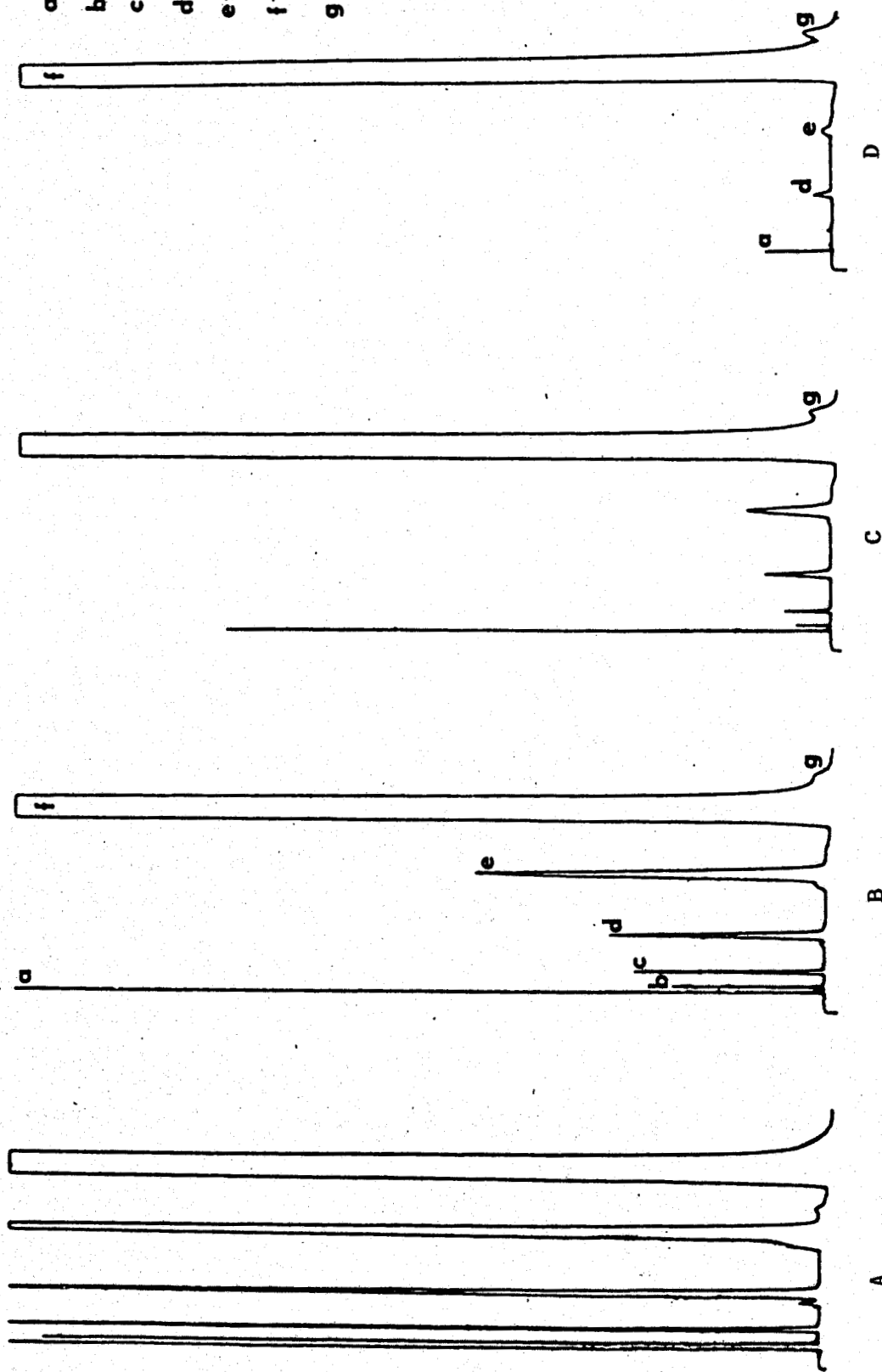
On remarquera sur la figure 12 que la courbe représentant la diminution de l'activité du catalyseur en fonction du temps d'injection de l'hexane thiophéné n'est pas une droite tout au long de l'empoisonnement, mais qu'elle s'incurve lorsque l'activité a déjà fortement décru. La décroissance linéaire de la conversion en fonction de la quantité de poison injecté (donc du temps de réaction) est sans doute provoquée par une transformation totale du thiophène injecté qui dépose son soufre sur le catalyseur. En effet, au début de la réaction l'analyse chromatographique indique l'absence totale de thiophène (Figure 13A) tandis que lorsque le catalyseur est totalement désactivé le thiophène est bien détecté (Figure 13D) et à des teneurs égales à la teneur injectée initialement à la précision de l'analyse (si on tient compte du thiophène deshydro-sulfuré en butane).

Exemple : Teneur en thiophène = 800 ppm.

Espèces carbonées	Surface de pics						Pourcentages molaires					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	0	0	0	100	0	1042806	0,00	0,00	0,00	0,014	0,0	99,92
Thiophène	401						0,072*					

en tenant compte du butane fourni dans la décomposition du thiophène.

a = CH₄
 b = C₂H₆
 c = C₃H₈
 d = C₄H₁₀
 e = C₅H₁₂
 f = C₆H₁₄
 g = C₄H₄S



TTG = % 13,09 TTG = 1,05 TTG = 0,32 TTG = 0,05
 temps de réaction (t) = 5 mn t = 5h t = 6,5 h t = 7h



FIGURE 13

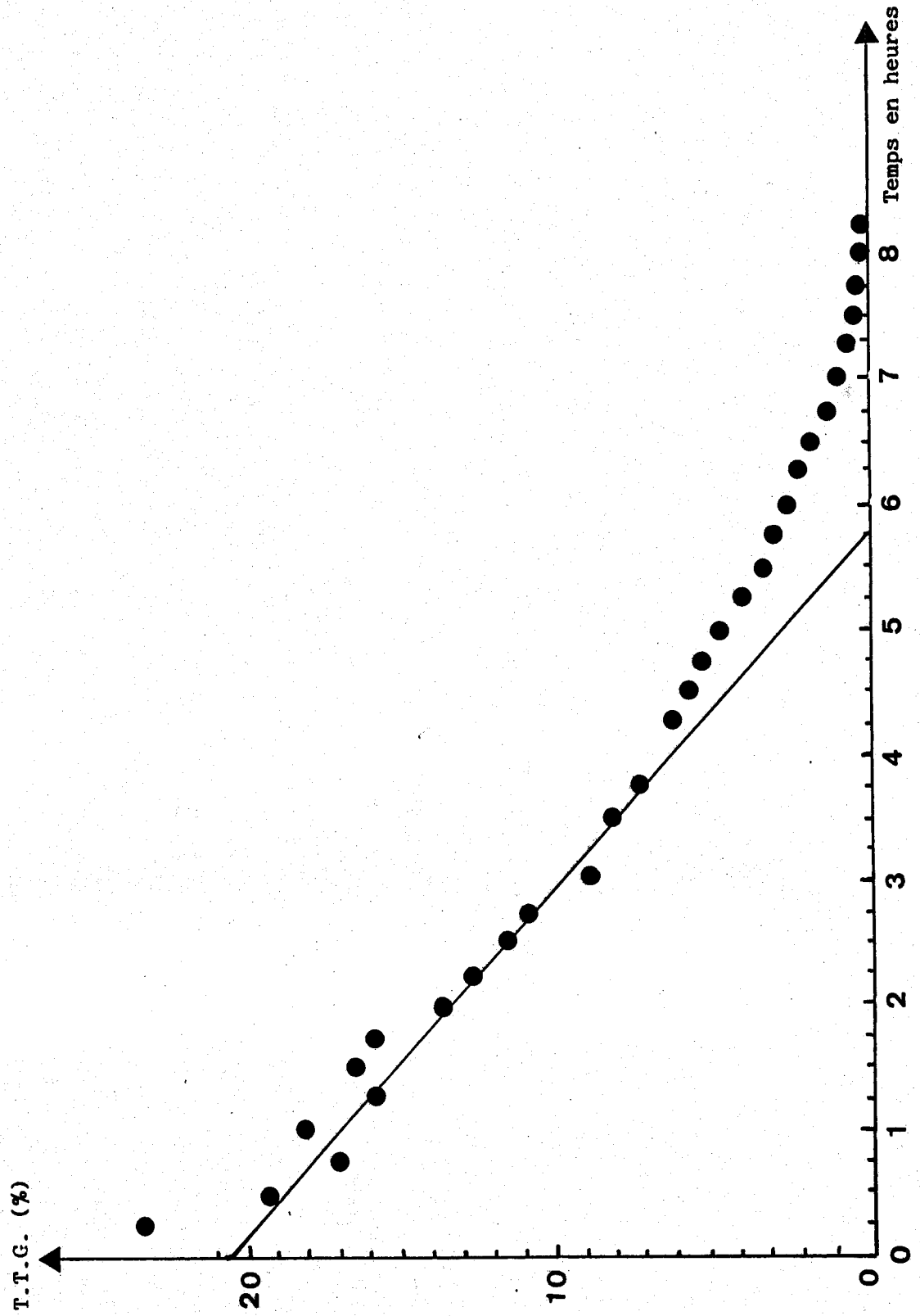


FIGURE 12 : Perte d'activité Co/SiO₂ Aerosil à 20% en Co au cours de l'empoisonnement par le thiophène (0,2g de catalyseur).

La décroissance plus lente du TTG en fin d'expérience peut être due au fait que le thiophène n'est plus totalement décomposé. On voit d'ailleurs apparaître le pic du thiophène dans les analyses chromatographiques avant que le catalyseur ne soit totalement désactivé (Figure 13), cependant le thiophène apparaissant dans la traînée du pic de l'hexane il est impossible de faire une analyse quantitative du phénomène.

Pour ces raisons nous avons calculé k à partir de la pente à l'origine de la courbe $\tau = f(\text{temps})$ de la façon suivante :

La décroissance initiale du taux de transformation ($\Delta\tau_0$ en une heure) est proportionnelle au nombre d'atomes de métal en surface empoisonnés (Δn) :

$$\Delta\tau_0 = k' \Delta n$$

Le coefficient de proportionnalité k' est calculé à partir de la conversion initiale (τ_0) extrapolée à temps de travail nul,

$$k' = \frac{\tau_0}{n_0}$$

n_0 = nombre d'atomes de métal en surface de l'échantillon et

$$n_0 = m \times 2 \text{ HC}$$

où HC = nombre de molécules d'hydrogène chimisorbées par gramme de catalyseur et m = masse de catalyseur.

$$\text{D'où } \Delta n = \frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} \times m \times 2 \text{ HC}$$

D'après la définition de l'efficacité k du poison :

$$k = \frac{\Delta n}{\Delta p}$$

en appelant Δp le nombre de molécules de poison injectées en une heure.



Soit p la teneur molaire en poison de la charge injectée et v_i la vitesse d'injection de l'hydrocarbure en moles par heure :

$$k = \frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} \times \frac{m \times 2 \text{ HC}}{p \times v_i}$$

Exemple de calcul :

Pour 1 g de 6 % Ni/SiO₂ PBS 300 avec 822 ppm de thiophène dans le n-hexane à 220° C :

$$\frac{\Delta\tau}{\tau_0} = 0,26 \text{ (avec } \tau_0 = 12,2 \text{ \%)} \text{ avec } v_i = 1,53 \times 10^{-2} \text{ mol/h.}$$

$$\text{HC} = 25 \times 10^{-6} \text{ moles H}_2.$$

D'où $k = 1,03$ atome de Ni/molécule de thiophène.

On remarquera qu'en opérant ainsi on attribue la totalité de la perte d'activité du catalyseur à l'empoisonnement par le soufre, ce qui est faux en toute rigueur puisque bien sûr le catalyseur s'encrasse aussi au cours de l'empoisonnement. Pour que cette approximation soit valable il faudra donc que la vitesse de l'encrassement soit négligeable devant celle de l'empoisonnement. Il faudra donc utiliser des teneurs en soufre assez élevées pour que le catalyseur "meurre" en un temps relativement court (en pratique de 4 à 8-10 heures). Dans la plupart des cas il a été facile d'opérer de cette façon.

Cependant pour les catalyseurs s'encrassant rapidement (en particulier les catalyseurs au ruthénium : Figure 14) nous avons dû opérer d'une façon différente. Nous avons observé qu'un catalyseur simplement encrassé était totalement régénéré par un traitement sous flux d'hydrogène entre 200 et 500 °C. Par contre un catalyseur totalement empoisonné est encore inactif après un tel traitement. L'empoisonnement par le soufre est donc irréversible. Il suffit donc, après un empoisonnement par une quantité connue de thiophène (réaction pendant un temps connu avec de l'hexane contenant un pourcentage connu de thiophène) de mesurer le taux de conversion de l'hexane après régénération sous hydrogène. On peut ainsi calculer $\Delta\tau/\tau_0$ et par conséquent k.

Remarques :

- 1° Compte-tenu de l'exothermicité de la réaction, il est parfois difficile de maintenir la température constante au cours de l'empoisonnement, la précision sur le calcul de k en souffre.
- 2° Il nous a fallu, pour négliger la perte d'activité due à l'encrassement, travailler avec des concentrations en thiophène assez fortes (de 100 à 800 ppm), bien plus élevées que celle contenues dans les naphtas (de l'ordre du ppm). Nous espérons néanmoins que nos résultats sont extrapolables à des gammes de concentrations plus faibles en poison.
- 3° Le réacteur utilisé dans ces études étant un réacteur à flux à lit fixe, comme la plupart des réacteurs industriels, l'empoisonnement n'est sans doute pas homogène mais doit se produire par couches, la hauteur du lit catalytique diminuant progressivement au cours de l'empoisonnement. Le coefficient k représente donc la stoéchiométrie de l'adsorption du soufre sur le métal, plutôt que la toxicité du poison pour la réaction telle qu'elle a été définie par MAXTED (38).

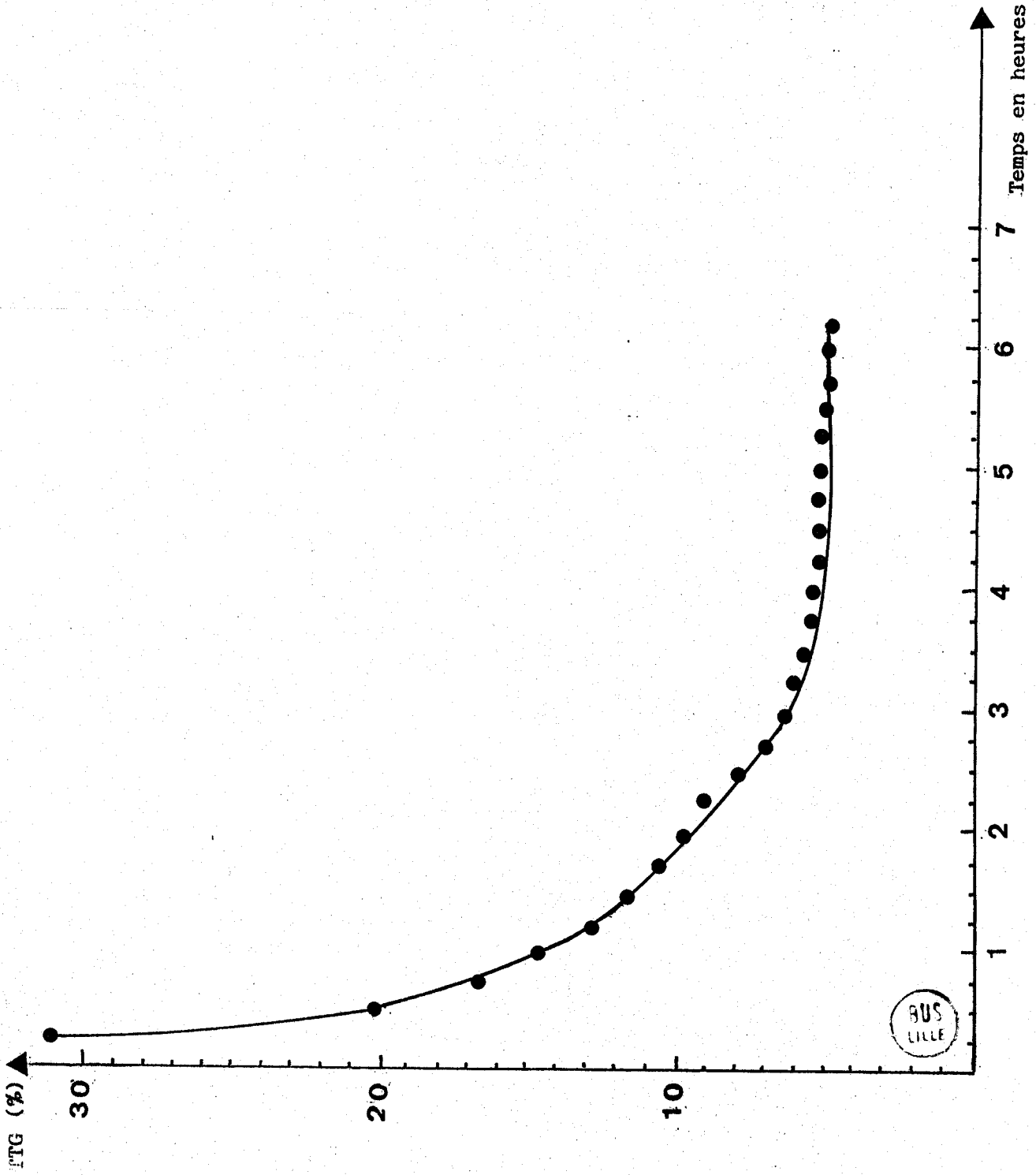


FIGURE 14 : Courbe d'encrassement de 1g Ru/SiO₂ Aerosil 200 à 1% en Ru

2) Résultats

a) Essai à blanc

Nous avons d'abord vérifié que le thiophène ne s'adsorbe pas sur le support seul à la température de réaction.

Sur 1 g de support seul, à 160° C après injection d'un mélange contenant l'hexane et 800 ppm de thiophène, la première analyse chromatographique, moins de cinq minutes après le début de l'expérience montre que le thiophène sort en totalité, moins de 10^{-6} mole de thiophène est donc retenue sur le catalyseur.

b) Efficacité du thiophène

On a mesuré la valeur de k pour divers catalyseurs au nickel, au cobalt et au ruthénium. Quelques résultats ont été reportés dans le tableau 15 pour des catalyseurs réduits à 500° C.

Tableau 15 : Efficacité du thiophène dans l'empoisonnement de catalyseurs au Ni, Co et Ru réduits à 500° C.

Catalyseurs	D	T° C	k
6 % Ni/SiO ₂ PBS300	0,055	220°	1,03
6 % Ni/SiO ₂ Aérosil	0,11	211°	1,3
10 % Ni/SiO ₂ Aérosil	0,14 à 0,125	220°	1,14 à 0,99
20 % Ni/SiO ₂ Aérosil	0,13	220°	0,75
10 % Co/SiO ₂ PBS300	0,05	202°	1,02
6 % Co/SiO ₂ Aérosil	0,045	210°	1,2
1 % Ru/SiO ₂ Aérosil	0,30	160°	0,98
1 % Ru/SiO ₂ PBS300	0,26	180°	0,94

Rappelons que les valeurs de k calculées ici sont assez imprécises. Mais dans la limite de l'incertitude toutes les valeurs de k sont très proches de 1, au moins en ce qui concerne le début de l'empoisonnement. Il semble donc que pour les trois métaux une molécule de thiophène empoisonne en moyenne un atome de métal en surface dans nos conditions de travail.

c) Influence sur la sélectivité

Au cours de l'empoisonnement la sélectivité sur nickel varie peu comme le montre le tableau 16. Il semblerait toutefois qu'une très légère augmentation de l'hydrogénolyse multiple intervienne. Ce phénomène est cependant faible et se situe dans les limites de l'erreur expérimentale.

Tableau 16 : Influence de l'empoisonnement sur la sélectivité de catalyseurs déposés sur silice aérosil 200 Degussa.
800 ppm thiophène dans l'hexane.

Catalyseur	T°	TTG %	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	% C _{II} -C _{II}	% hydro. multi.
1 % Ni	220°	11,8	49,8	2,3	4,3	6,2	37,4	7,9	12,7
		9,5	49,7	2,2	4,1	6,1	37,8	7,6	12,2
		5,6	49,8	2,1	3,8	5,7	38,6	7,1	11,3
		4,3	50,0	2,0	3,6	5,7	38,7	6,7	11,4
		2,3	50,4	2,0	3,6	6,1	38,0	6,6	12,6
		1,7	50,2	2,0	3,6	6,5	37,7	6,9	13,1
10 % Ni	201°	8,6	50,2	1,9	3,1	5,3	39,6	6,0	10,5
		7	50,5	1,8	3,1	5,1	39,5	5,6	10,8
		6,2	49,6	2,0	3,3	5,5	39,5	6,6	10,3
		5	50,3	2,0	3,3	5,5	39,0	6,3	11,2
		4,1	50,3	1,9	3,2	5,4	39,2	6,0	11,0
		3	50,4	1,9	3,1	5,6	39,0	5,9	11,4
10 % Co	200°	12,2	75,2	7,5	5,0	4,9	7,3		
		7,7	75,9	7,3	4,8	4,8	7,2		
		4,9	75,9	7,1	4,8	5,0	7,3		
		2,4	78,6	5,8	4,3	4,6	6,6		
		2,0	76,6	6,7	4,6	5,2	6,9		
1% Ru	162°	36,7	32,5	20,9	17,7	15,5	13,3		
		25,5	33,1	20,7	17,2	15,2	13,6		
		11,2	34,3	20,6	16,7	14,4	14,0		
		5,9	34,8	20,2	16,2	14,6	14,3		
		3,7	34,8	19,8	16,0	15,1	14,3		



Il est impossible dans ces expériences de déterminer les sélectivités à faible taux de conversion à cause de la production de butane au cours de la décomposition du thiophène. Ce phénomène commence à être notable vers 2 % de conversion (cf. les deux dernières analyses du catalyseur à 1 % où C_4 a nettement augmenté).

En ce qui concerne le cobalt (tableau 16), il semblerait que l'augmentation de l'hydrogénolyse multiple provoquée par l'empoisonnement par le soufre soit un peu plus important que sur nickel quoique encore assez faible.

La même faible variation de la sélectivité se constate également avec le ruthénium.

Ces variations se retrouvant systématiquement avec les trois métaux, bien que faibles et sans doute dans la limite des incertitudes expérimentales, sont sans doute réelles. Cependant elle sont de trop faible importance pour avoir un quelconque intérêt pratique.

Ce survol de l'influence de l'empoisonnement par le soufre nous montre donc que celui-ci a le même effet sur les trois métaux, un atome de soufre rendant inactif un atome de métal superficiel. Cette étude ne nous permet donc pas encore de choisir entre les trois métaux essayés dans ce chapitre. Cependant nous avons décidé d'abandonner, au moins temporairement, le ruthénium qui est vraiment trop instable. Les deux chapitres qui suivent seront donc consacrés à une étude plus détaillée de catalyseurs au nickel et au cobalt déposés sur silice où l'on a essayé de faire varier la taille des particules métalliques en changeant la teneur en métal, la température de réduction et la température de séchage (pour les catalyseurs au cobalt seulement en ce qui concerne ce dernier paramètre).

HYDROGENOLYSE DU N-HEXANE SUR CATALYSEURS Ni/SiO₂

L'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés étant une réaction exigeante (5,13-16), on pouvait espérer modifier l'activité des catalyseurs et leur sélectivité en changeant un certain nombre de paramètres tels que la taille des particules métalliques ou le prétraitement du catalyseur qui peut, outre modifier la dispersion du métal, avoir des effets autres sur les performances des catalyseurs.

I. INFLUENCE DE LA TENEUR EN NICKEL

Les catalyseurs testés dans ce paragraphe sont :

- 1 % Ni sur SiO₂ Aérosil 200 Degussa
- 6 % Ni sur SiO₂ Aérosil 200 Degussa
- 10 % Ni sur SiO₂ Aérosil 200 Degussa
- 20 % Ni sur SiO₂ Aérosil 200 Degussa
- 6 % Ni sur SiO₂ PBS300 Rhône Poulenc
- 20 % Ni sur silice : catalyseur IFP E 8610 décrit dans la partie expérimentale

Ils ont tous été réduits à 500° C sous courant d'hydrogène.

1) Activités des catalyseurs

Les résultats sont résumés dans le tableau 17 où l'on a reporté également les valeurs de l'efficacité du thiophène pour l'empoisonnement des catalyseurs.

Tableau 17 : Activités des Ni/SiO₂ réduits à 500° C dans l'hydrogénolyse du n-hexane. $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm}$

Catalyseur	D	Activités				k
		T = 220° C		T = 240° C		
		v mol/h/g Ni	N h ⁻¹	v mol/h/g Ni	N h ⁻¹	
1 %/Aérosil	0,34	0,255 0,289	44 50	0,75	144	1,2 0,9 1,08
10 %/Aérosil	0,140 à 0,125	0,070	42 à 48			1,14 à 0,99
20 %/Aérosil	0,132	0,118	52			0,79
6 %/Aérosil	0,11	0,061	33	0,21		1,3
6 %PBS ₃₀₀	0,055	0,032	32 38	0,10	104	1,03
20 % SiO ₂ Catalyseur IFP E 8610	0,044			0,017	24	1,0 à 1,5

Les catalyseurs à 1, 10 et 20 % en poids de nickel déposés sur silice aérosil 200 Degussa ont sensiblement la même activité par site en hydrogénolyse pour une dispersion métallique variant entre 0,34 et 0,12. Curieusement les deux catalyseurs à 6 % en poids de nickel étudiés au paragraphe précédent semblent légèrement moins actifs. Cependant la différence est assez faible.



Au contraire le catalyseur IFP E 8610 a une activité notablement inférieure à celle des autres catalyseurs. Il est à noter que c'est le catalyseur qui présente la dispersion la plus faible. Il semblerait donc que pour des dispersions de nickel comprises entre 0,34 et 0,055, le turnover en hydrogénolyse de l'hexane varie très peu, au contraire au delà d'un seuil situé entre 0,055 et 0,044 l'activité chute assez brutalement.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus par SINFELT et ses collaborateurs. Pour les catalyseurs Ni/SiO₂, ces chercheurs ont trouvé que l'activité intrinsèque (en mol/h/m² de Ni) en hydrogénolyse de l'éthane change peu avec la dispersion du métal, au moins pour des dispersions supérieures à 0,07 (39). Par contre, avec des catalyseurs Ni/silice alumine, l'activité intrinsèque pour la même réaction varie peu jusqu'à 0,08 environ mais décroît ensuite brutalement vers 0,05 et enfin reste sensiblement stable jusqu'à environ 2 % de dispersion (14). Ces auteurs en ont conclu que le changement d'activité n'intervient que pour une taille de particules suffisamment grande.

Il est remarquable de constater un tel accord entre nos résultats et ceux de SINFELT.

Cependant, il faut signaler que le tableau 4 de la partie expérimentale montre que le catalyseur IFP est peu actif en hydrogénation du benzène : l'activité par site pour cette réaction n'est que 6,6 h⁻¹ pour ce catalyseur contre 20 à 30 pour les autres catalyseurs. Comme il est bien connu que cette réaction est insensible à la structure du catalyseur sur nickel (40, 41), il est possible que la quantité d'hydrogène consommée par le catalyseur soit surévaluée.

Néanmoins le rapport des activités en hydrogénolyse de l'hexane à 240°C et en hydrogénation du benzène, égal à 6,3 pour le 1% Ni/Aérosil et 3,6 pour le catalyseur IFP, nous montre que, même si le phénomène de variation de l'activité par site en hydrogénolyse est peut-être un peu moins important que le tableau 17 semblait l'indiquer, il n'en existe pas moins.

2) Sélectivités

Les répartitions détaillées des produits de réaction ainsi que le pourcentage d'hydrogénolyse des liaisons médianes et le pourcentage d'hydrogénolyse multiple sont rassemblés dans le tableau 18.

Les comparaisons des sélectivités sont rendues difficiles par le fait qu'elles sont mesurées pour des taux de transformation variables. Néanmoins, on peut dire qu'il semble que l'hydrogénolyse multiple augmente lorsque la teneur en métal augmente et lorsque sa dispersion diminue. En toute rigueur on ne peut comparer les catalyseurs que deux à deux, en ce qui concerne l'hydrogénolyse multiple :

10 %/Aérosil < 20 %/Aérosil

puisque à 33 % de conversion le 20 %/Aérosil donne davantage d'hydrogénolyse multiple à 220° C que le 10 %/Aérosil à 47 % de transformation.

De même : 6 %/Aérosil > 1 %/Aérosil à 220° pour des conversions assez proches (21 et 16 %).

6 %/PBS₃₀₀ (D = 0,055) > 6 %/Aérosil (D = 0,11)

puisque à une conversion de 9 %, le 6 %/PBS 300a sensiblement la même sélectivité que 6 %/Aérosil mais à 21 % de transformation.

Enfin, le 20 % IFP donne le plus fort pourcentage d'hydrogénolyse multiple.

On peut donc proposer le classement suivant par ordre d'importance de l'hydrogénolyse multiple.

1 %/Aérosil < 6 %/Aérosil < 6 %/PBS300 ≈ 10 %/Aérosil < 20 %/Aérosil
< 10 %/IFP

Tableau 18 : Sélectivité de l'hydrogénolyse de l'hexane sur des catalyseurs à différentes teneurs en nickel réduits à 500° C.

 $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$
 $P_C = 0,1 \text{ atm}$

Catalyseurs	D	Températures de réaction (° C) (TTG %)		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	% C _{II} -C _{II}	% hydro-généolyse multiple
1 %/Aérosil	0,34	220	16	51,1	2,5	4,5	7,0	34,9	7,8	16,5
		240	47	54,4	3,7	6,5	10,6	24,7	10,4	33,1
10 %/Aérosil	0,14 à 0,125	220	47	52,4	3,4	5,8	10,0	28,4	10,4	26,4
		200	14	50,2	1,9	3,4	5,1	39,4	6,1	10,6
20 %/Aérosil	0,132	220	33	54,8	4,4	6,9	10,3	23,6	11,4	34,4
		200	8	50,3	2,4	3,9	6,3	37,1	7,4	13,3
6 %/Aérosil	0,11	200	4,3	52,6	1,9	3,3	4,5	37,7	4,2	13,4
		220	21	53,7	2,7	4,8	7,7	31,0	7,0	23,9
6 %/PBS300	0,055	240	10	57,5	3,7	5,7	8,3	24,8	6,6	33,4
		220	9	53,2	2,9	4,8	8,5	39,6	7,8	23,5
20 %/IFP E 8610	0,044	240	9	61,4	3,8	5,9	8,4	20,6	4,4	42,0



Il semblerait donc que l'hydrogénolyse multiple augmente lorsque la teneur en métal augmente, et également lorsque la dispersion du métal diminue.

Remarquons que, ainsi que nous l'avons souligné lors de l'étude de l'influence du support sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs au nickel dans l'hydrogénolyse du n-hexane, et bien que ce phénomène soit ici un peu moins intense, une diminution de l'activité des catalyseurs s'accompagne d'une augmentation de l'hydrogénolyse multiple. Il semblerait donc que plus les cristallites de métal sont gros, plus ils chimisorbent fortement les espèces adsorbées.

II. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION

Les catalyseurs à 1, 10 et 20 % de nickel sur silice aérosil 200 Degussa ont été réduits à 600 et 800° C sous hydrogène de façon à faire varier la dispersion du métal.

1) Activités des catalyseurs

Les vitesses exprimées en moles d'hexane transformées par heure et par gramme de nickel (v) ou en molécules d'hexane transformées par site d'adsorption de l'hydrogène et par heure ou turnover number, (N) sont résumées dans le tableau 19. On a aussi reporté les valeurs de l'efficacité du thiophène dans ce tableau, ainsi que les dispersions métalliques.

Pour les trois catalyseurs, le fait de les réduire à 600° C donne des solides à peine moins bien dispersés que ceux réduits à 500° C, ils ont aussi des activités analogues. Par contre un traitement dans l'hydrogène à 800° C diminue notablement la dispersion du nickel comme prévu (15, 42), mais fait également décroître le turnover de la réaction. L'influence de la température de réduction sur l'activité des catalyseurs est plus importante à faible te-

Tableau 19 : Influence de la température de réduction des catalyseurs Ni/silice sur leur activité en hydrogénolyse de l'hexane.

$$P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$$

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

Teneur	Température de Réduction	T °C	D	v mol/h/g Ni	N h ⁻¹	k du thiophène
1 %	500°	220°	0,34	0,25 à 0,29	44 à 50	0,9 à 1,2
		240°		0,75	144	
	600°	220°	0,29	0,18	36,5	1,6
	800°	220°	0,11	0,024	12,5	0,7
10 %	500°	220°	0,125 à 0,14	0,105	42 à 48	1 à 1,14
		600°	220°	0,16	0,074	27,8
	800°	220°	0,054	0,033	36,2	0,8
20 %	500°	220°	0,132	0,118	52	0,8
	600°	220°	0,124	0,11	52	1,1
	800°	220°	0,076	0,040	31	0,97



neur en métal. De telles observations peuvent être interprétées par un changement de l'orientation des plans cristallographiques en surface au cours du traitement thermique. En effet, les plans (111) de plus forte densité atomique sont thermodynamiquement les plus stables (15, 43), or ce sont les moins actifs en hydrogénolyse de l'éthane comme l'ont montré MARTIN et DALMON (15).

Un traitement à haute température peut donc en toute logique conduire à une augmentation de la proportion de plans (111) en surface, et cette reconstruction devrait avoir lieu avec plus de facilité pour les petites particules que pour les particules plus grosses puisque le transfert d'un plus petit nombre d'atomes suffira à provoquer la reconstruction des plans cristallographiques de surface. On expliquerait ainsi la plus grande sensibilité des catalyseurs à faible teneur en nickel au traitement thermique.

2) Sélectivités (Tableau 20)

Malheureusement une élévation de la température de réduction s'accompagne d'une diminution du taux de conversion, et il est très difficile de conclure quant à une éventuelle variation de sélectivité. Considérant les résultats bruts on pourrait croire à une diminution de l'hydrogénolyse multiple lorsque la température de réduction du catalyseur est augmentée, mais il faut remarquer que les variations dans la répartition des produits sont du même ordre de grandeur que celles qui accompagnent une diminution du taux de transformation comme le montre le tableau 21. Au contraire, le catalyseur à 10 % en nickel réduit à 600° C semblerait indiquer plutôt une augmentation de l'hydrogénolyse multiple par rapport au catalyseur réduit à 500° C (32,5 % à 33 % de TTG contre 26,4 % à 47 % de TTG).

Tableau 20 : Influence de la température de réduction des catalyseurs Ni/SiO₂ sur la répartition des produits de l'hydrogénolyse de l'hexane. $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_C = 0,1 \text{ atm}$.

% Ni	Température de réduction	T°	D	TTG %	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	% C _{II} -C _{II}	% hydro-généolyse multiple	
1 %	500°	220°	0,34	16	51,1	2,5	4,5	7,0	34,9	7,3	16,5	
		240°		47	54,4	3,7	6,5	10,6	24,7			
	600°	220°	0,29	10	51,3	2,1	3,9	6,2	36,6	6,5	14,6	
		220°	0,11	1,4	51,2	1,9	3,2	4,8	39,0	5,2	11,4	
		240°		5	53,2	2,9	4,5	7,3	32,1	7,1	20,9	
10 %	500°	200°	0,125 à 0,14	14	50,2	1,9	3,4	5,1	39,4	6,1	10,6	
		220°		47	52,4	3,4	5,8	10,0	28,4			
	600°	220°	0,16	33	55,2	4,0	6,2	9,7	24,9	9,7	32,5	
		220°	0,054	15	54,5	2,4	4,3	8,6	30,2	6,0	25,2	
	800°	220°										
		220°										
20 %	500°	220°	0,132	33	54,8	4,4	6,9	10,3	23,6	11,4	34,4	
		220°	0,124	26	54,9	3,8	6,2	9,6	25,5	9,5	31,5	
	800°	0,076	10	55,1	2,3	4,4	7,7	30,5	5,1	24,7		

Tableau 21 : Variation des sélectivités en fonction de la conversion de l'hexane.

$T = 240 \pm 1^\circ \text{C}$. $P_{\text{H}_2} = 0,9 \text{ atm}$ $P_{\text{C}} = 0,1 \text{ atm}$

6 % Ni/SiO₂ Aérosil 200 Degussa.

TTG %	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	% C _{II} -C _{II}	% hydro- génolyse multiple
0	57	3,45	5,3	7,3	27,3	5,9	29,1
4,8	57,2	3,4	5,3	7,6	26,5	5,8	30,5
12	57,2	3,8	5,9	8,4	24,6	7,1	33,5
16,5	58,1	3,7	5,8	8,5	23,8	6,3	35,4
20	57,4	3,8	5,9	8,9	23,0	7,0	36,4
30	58,8	3,95	6,2	9,2	20,9	6,6	40,8
35	60,1	4,2	6,5	9,2	10,0	6,5	42,9
42	62,3	4,4	6,6	9,2	17,5	5,1	48,6
60	63,4	4,6	7,2	9,8	14,9	5,3	54,6



A l'appui de cette observation on peut citer les travaux d'ANDERSON, MAC DONALD et SHIMOYAMA (44) sur les réactions des alcanes en C_6 sur films de nickel. Ces auteurs ont observé que sur des films "épais" d'orientation (111) la quantité d'hydrocarbures légers formés est supérieure à celle obtenue avec des films "ultra-minces" à la même température. Il semble donc que les particules de métal assez grosses avec une orientation préférentielle selon les plans (111) conduisent à une hydrogénolyse multiple plus poussée que les particules plus petites des films ultra-minces. La variation dans la sélectivité de réaction que nous avons observée dans nos expériences semblerait confirmer qu'une élévation de température de réduction favorise l'apparition de plans cristallographiques (111) en surface.

Revenant aux résultats du paragraphe précédent sur l'influence de la teneur en nickel et de la dispersion du métal, il est possible d'interpréter ces effets par une variation de la proportion des plans (111) en surface. En effet, étudiant l'influence de la taille des particules de nickel sur l'activité intrinsèque en hydrogénolyse de l'éthane, MARTIN et DALMON (15) ont montré que cette activité intrinsèque n'est pas une fonction bi-univoque de la taille des grains de nickel mais qu'elle semble plutôt dépendre du développement des plans (111) en surface. Il est donc tout-à-fait possible qu'un changement dans la teneur en métal ou dans la taille des particules provoque une modification de la proportion des plans (111), d'autant plus que comme on l'a signalé une diminution de l'activité des catalyseurs s'accompagne d'une augmentation de l'hydrogénolyse multiple, or les plans (111) sont peu actifs en hydrogénolyse (15, 16) et donnent davantage d'hydrogénolyse multiple (16).

En conclusion, cette étude nous a montré que l'activité et la sélectivité des catalyseurs au nickel étaient influencées non seulement par la teneur en métal sur le support et la dispersion du métal mais aussi par la température de réduction sous hydrogène. Pour le problème pratique qui nous intéresse, l'un des meilleurs compromis quant aux performances du nickel serait, à notre avis, de choisir un catalyseur à forte teneur en nickel, et de faible dispersion, mais réduit à température supérieure à $600^{\circ} C$. On aura ainsi un catalyseur moins actif mais ayant une meilleure sélectivité pour la formation de méthane.

CHAPITRE III

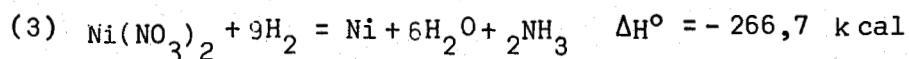
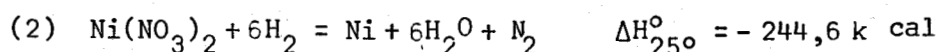
HYDROGENOLYSE DU N-HEXANE SUR CATALYSEURS Co/SiO₂

I. INFLUENCE DE LA TENEUR EN METAL ET DE LA TEMPERATURE DE SECHAGE

Les catalyseurs au nickel ont tous été séchés à l'étuve vers 100-150° C, température bien inférieure à la température de décomposition du nitrate de nickel en oxyde (45, 49). Les solides qui ont subi la réduction par l'hydrogène étaient donc bien des nitrates de nickel déposés sur silice et non des oxydes de nickel sur silice. Ceci est mis en évidence par les phénomènes exothermiques qui accompagnent la réduction (45). En effet, la réduction de NiO est légèrement endothermique :



tandis que celle du nitrate de nickel s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur :



Or lors de la montée en température sous hydrogène vers 240°-250° C, la température s'accroît brutalement, cette élévation de température étant bien sûr dépendante de la teneur en nickel, montrant ainsi que la réduction des catalyseurs se produit selon les réactions bilan (2) ou (3).

Pour les catalyseurs au cobalt étudiés dans ce chapitre, la température de décomposition du nitrate est bien plus basse que celle du nitrate de nickel : environ 100° C (46). En effet, l'aspect des catalyseurs au cobalt au sortir de l'étuve est bien différent suivant la température de séchage : les catalyseurs sont roses après séchage d'une nuit vers 100° C, et noirs après séchage à température plus élevée (150 ou 200° C). La durée du séchage à basse température semble également avoir une influence.

Les catalyseurs résultants d'une réduction de nitrate de cobalt ou d'oxyde de cobalt pouvant être très différents, il nous a semblé important d'étudier l'influence de la température de séchage sur les performances des catalyseurs au cobalt à diverses teneurs en métal.

Les résultats sont résumés dans les tableaux 22 et 23 où l'on a reporté les vitesses de réactions en hydrogénolyse de l'hexane et en hydrogénation du benzène (réaction insensible à la structure du catalyseur ; sa vitesse constitue donc une mesure du nombre d'atomes de cobalt en surface), ainsi que les quantités d'hydrogène chimisorbé par gramme de catalyseur (HC), l'efficacité du thiophène pour l'empoisonnement des catalyseurs, et la répartition détaillée des produits de réaction.

De plus, afin de vérifier le taux de réduction des catalyseurs, on a reporté dans le tableau 22 les quantités d'oxygène consommé par atome de cobalt au cours de l'oxydation à 450° C du cobalt après réduction et dégazage à 400 ou 500° C pour éliminer l'hydrogène chimisorbé.

1) Influence de la température de séchage

a) Sur la dispersion et l'activité des catalyseurs

Un premier fait important à noter est la très faible activité du catalyseur à 1 % en cobalt après séchage à 100° C : à 220° C on mesure seulement une vitesse d'hydrogénolyse de 0,020 mole d'hexane transformé par heure et par gramme de cobalt.

Tableau 22 : Activités de catalyseurs Co/SiO₂ en hydrogénolyse du n-hexane (à 200° C ± 2°) et en hydrogénation du benzène (à 50° C ± 1°). Influence de la température de séchage. Catalyseurs réduits à 500° C sous hydrogène.

% Poids Co	Séchage T°	Durée	Couleur	HC $\mu\text{mol/g}$ de catalyseurs non réduits	D (%)	hydrogénolyse v_1 $\frac{\text{N}}{\text{mol/h/g Co h}^{-1}}$	hydrogénation v_2 $\frac{\text{N}_2}{\text{mol/h/g Co h}^{-1}}$	v_1/v_2	k (à 200°)	O/Co at O/at Co
1 %	100°	17 h	rose	2,5	2,6	0,0058	13,1		1,3 (à 200°)	0,21
	150°	17 h	noir	8,4	8,3	0,055	37,3	0,23	1,57	1,19
	200°	17 h	noir	7,55	7,9	0,062	46,6		1,07	1,19
6 %	150°	17 h	noir	20,8	4,5	0,040	50,7	0,27	1,2	1,35
	100°	22 h	rose	86,8	12,1	0,068	44,1	0,21	1,4	1,59
10 %	200°	17 h	noir	33,5	3,2	0,030	51,4	0,26	1,4	1,44
	112°	17 h	rose	102,8	8,7	0,109	74,4	0,25	1,16	1,53
20 %	112°	80 h	noir	115,6	6,2	0,058	52,5	0,34	1,4	1,43
	182°	3 h	noir	141,9	9,2	0,076	48,5		1,5	1,42
	210°	20 h	noir	77,6	4,2	0,037	56,2 54,0		1,45	

v_1 = vitesse spécifique en hydrogénolyse de l'hexane à 200° C.

v_2 = vitesse spécifique en hydrogénation du benzène à 50° C.



Tableau 23 : Répartition des produits de l'hydrogénolyse de l'hexane sur Co/SiO₂. Influence de la température de séchage.

T° = 200° C. Catalyseurs réduits à 500° C.

% Poids de Co	Séchage		D (%)	TTG (%)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
	T° C	durée							
1 %	100°	17 h	2,6	0,4 (200° C)	73,5	6,6	5,1	5,2	9,6
				1,5 (218° C)	78,2	7,7	4,3	3,9	5,9
	150°	17 h	8,3	15 (220° C)	82,6	8,6	3,1	2,5	3,3
				3,8 (200° C)	78,5	7,7	4,1	3,9	5,8
200°	17 h	7,9	3,8	78,1	7,9	4,1	4,0	5,8	
6 %	150°	17 h	4,5	13	77,6	7,0	4,4	4,1	6,8
10 %	100°	22 h	12,1	10	77,5	7,4	5,0	4,0	6,1
	200°	17 h	3,2	4	79,0	8,0	3,8	3,2	5,1
20 %	112°	17 h	8,7	19	76,3	7,8	5,2	4,4	6,3
	112°	80 h	6,2	15	78,3	8,1	4,4	3,6	5,3
	182°	3 h	9,2	25	76,8	7,7	4,8	4,4	6,3
	210°	20 h	4,0	13	79,5	8,2	3,9	3,3	4,9



Lorsqu'on élève la température du séchage à 150° C le catalyseur (non réduit) noircit alors, probablement à la suite d'une décomposition, au moins partielle du nitrate de cobalt en Co_3O_4 (47, 48), il est alors, après réduction sous hydrogène à 500° C, beaucoup plus actif : à 220° C on transforme 0,217 mole d'hexane par heure et par gramme de métal. Corrélativement la quantité d'hydrogène chimisorbé augmente . Par contre un séchage à 200° C (catalyseur noir) change peu le catalyseur, le séchage à 150° C est donc sans doute suffisant pour décomposer totalement le nitrate de cobalt. Remarquons que après réduction à 500° C, le catalyseur séché à 100° consomme beaucoup moins d'oxygène lors de sa réoxydation à 450° que lorsqu'il est séché à 150° ou 200° C, il est donc beaucoup moins réduit. Pourquoi une telle différence dans le degré de réduction du cobalt lorsque le catalyseur à 1 % est réduit à l'état de nitrate (catalyseur rose) ou à l'état d'oxyde (catalyseur noir) ?

La tendance des oxydes de cobalt à former des combinaisons avec les oxydes d'aluminium et de silicium est bien connue (47) et ces combinaisons sont difficilement réductibles (50). Il est donc possible que le nitrate de cobalt conduise sous hydrogène à la formation de tels composés plus facilement que l'oxyde de cobalt, Co_3O_4 , au moins à l'état de grosses particules. A l'appui de cette hypothèse il faut signaler que les silicates de cobalt sont souvent préparés à partir de mélanges CoO et SiO_2 (51). Peut-être la décomposition de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en milieu réducteur conduit-elle à la formation de CoO qui peut se combiner avec le support. La présence éventuelle d'eau peut également jouer un rôle ainsi que l'a montré LONGUET (52).

Contrairement à ce qui vient d'être vu avec le catalyseur à 1 % en poids de cobalt, le catalyseur à 10 % en cobalt est plus actif lorsque le précurseur a été séché à 100° qu'à 200° C. De même le catalyseur séché à 100° chimisorbe d'avantage l'hydrogène. Cette contradiction apparente de l'effet de la température de séchage sur l'activité des catalyseurs à 1 % et 10 % de cobalt peut facilement être levée. En effet pour le catalyseur à 10 % il est probable qu'une partie seulement du cobalt entre en combinaison avec le support laissant le reste disponible pour la réaction, tandis que pour le catalyseur à 1 %, sans doute la majeure partie du cobalt entre-t-elle en réaction avec le support. L'effet de la température de séchage sur

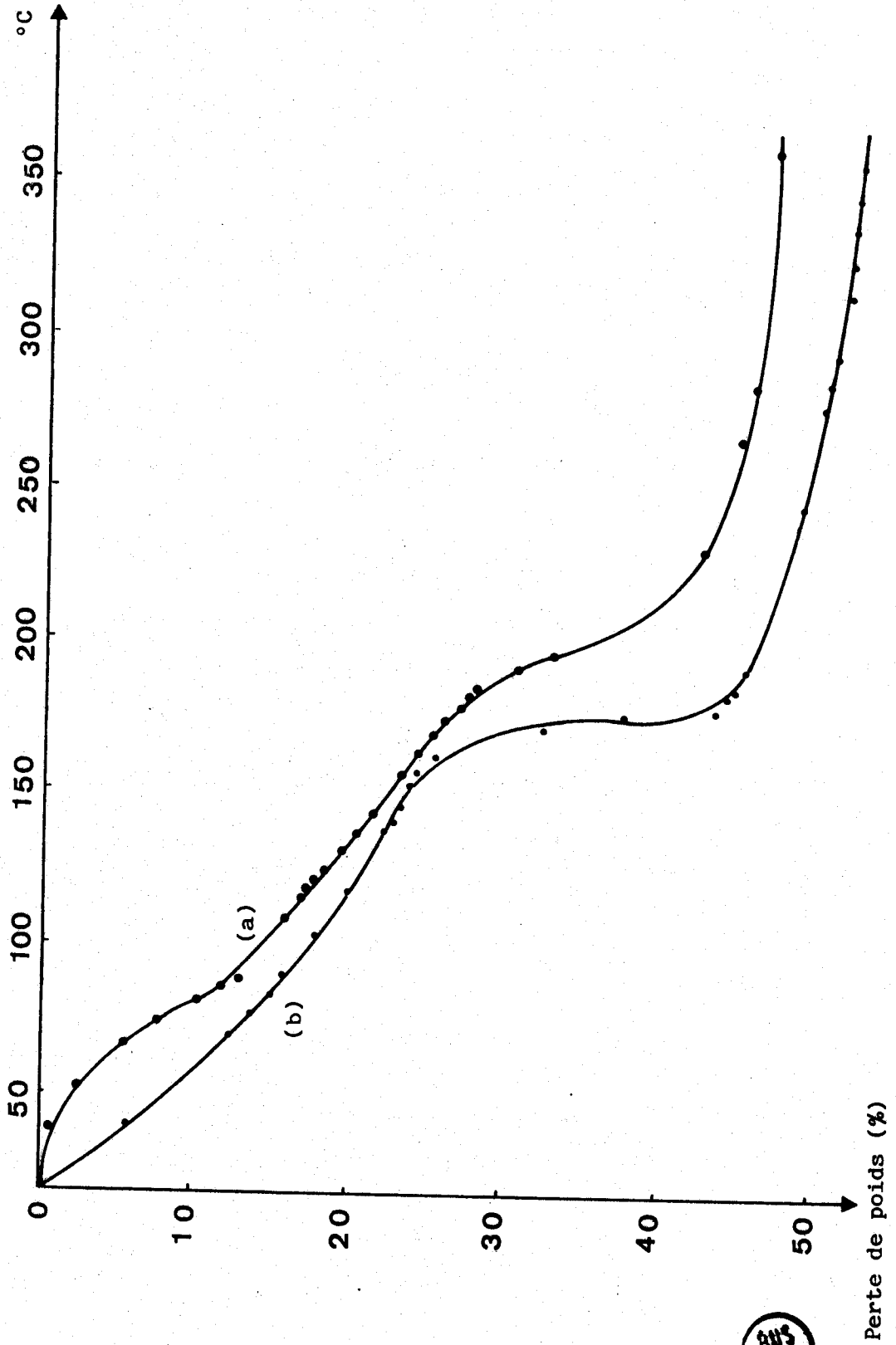
les propriétés du catalyseur à 20 % en poids de cobalt est qualitativement le même que pour le solide à 10 %. Donc, la réduction des précurseurs "noirs" conduit à des solides moins actifs en hydrogénolyse que celle des précurseurs roses. Ils chimisorbent également moins d'hydrogène. Pour essayer de comprendre pourquoi un séchage à 100° C conduit à des catalyseurs mieux dispersés - donc plus actifs - qu'un séchage à température plus élevée, nous avons réalisé quelques expériences de thermogravimétrie. D'abord nous avons séché sous courant d'azote du nitrate de cobalt non supporté pendant 10 heures à 100°, 148° et 200° C et enregistré les pertes de masse (Δm) correspondantes :

T° de séchage (° C)	Δm (% de la masse de départ)	Couleur du solide
100°	36	rose
148°	41,5	noir
200°	72	noir

La perte de masse lors du séchage du nitrate cristallisé ($(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 100° C correspond à la perte des six molécules d'eau de cristallisation (théoriquement 37 %)(le solide garde d'ailleurs sa couleur rose). Après séchage à 200° C, le nitrate de cobalt est décomposé en Co_3O_4 (perte de masse théorique, 72,4 %). Un séchage de 10 heures à 148° C correspond seulement à une décomposition très partielle du nitrate. Malgré sa couleur noire, les clichés de rayons X indiquent surtout la présence d'hexahydrate de nitrate de cobalt (résultant de la réhydratation du nitrate lors de la remise à l'air), ce qui montre que seulement une faible fraction de nitrate s'est transformée en oxyde, en accord avec la faible perte de masse. Il est donc clair, que les solides séchés à 100° sont à l'état de nitrate et ceux séchés à 200° C, pendant un temps suffisamment long (environ 3 heures) sont à l'état de Co_3O_4 .

FIGURE 15 : Courbe : perte de poids (%) = f(température)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ supporté sur SiO_2 à 20% en Co (a) = sous azote, (b) = sous hydrogène



Il n'est donc pas surprenant que la réduction ultérieure de ces deux types de solides conduise à des catalyseurs différemment dispersés.

De plus, la courbe de thermogravimétrie de nitrate de cobalt déposé sur silice (correspondant environ à un catalyseur à 20 % en poids de cobalt) est très différente suivant que la montée en température est faite sous azote ou sous hydrogène (Figure 15). Sous azote, la perte de poids la plus importante, celle qui correspond sans doute à la décomposition du nitrate, a lieu aux environs de 180° C, tandis que sous hydrogène, la perte de masse est beaucoup plus abrupte et a lieu plus tôt : vers 160° C. De plus, la courbe b de la figure semble indiquer que la décomposition du nitrate et la réduction se produisent simultanément.

Ces résultats ont été confirmés et précisés par l'étude de la thermo-réduction des précurseurs des catalyseurs après séchage vers 100° C et 200° C. A titre d'illustration on a représenté sur la figure 16, les courbes de variation de masse des solides (normalisées à 1 mole de cobalt) à 20 % en poids de cobalt séchés 17 heures à 100° C (solide rose : courbe a) et 3 heures à 182° C (solide noir : courbe b). On observe, pour le solide noir, après une perte de poids régulière, correspondant sans doute à une déshydratation, une brusque perte de masse vers 300° C dont l'intensité correspond sensiblement à la réduction de Co_3O_4 en Co. Au contraire, pour le solide rose, cette perte de poids brutale se produit à une température plus basse : de 220° à 230° C.

A partir de 230° C la courbe de variation de masse du solide rose devient parallèle à celle du solide noir puis rejoint cette dernière vers 310° C. Il est donc évident que la réduction du nitrate de cobalt se produit à une température inférieure à celle de la réduction de l'oxyde Co_3O_4 , et de plus, il semble se confirmer que celle-ci a lieu en une seule étape.

Il est difficile de savoir s'il y a préalablement décomposition du nitrate en oxyde puis réduction immédiate (des oxydes de cobalt et d'azote) ou s'il y a directement réduction du nitrate. Dans les deux cas on comprend facilement que l'on puisse obtenir un catalyseur réduit différent de celui résultant de la réduction de l'oxyde de cobalt.

Si l'on excepte le catalyseur à 1 % en cobalt séché à 100° C qui est vraiment beaucoup moins actif que tous les autres, il semble que tous les solides du tableau 22 aient des activités par site d'adsorption de l'hydrogène très proches quelle que soit la température de séchage et proches de $51 \pm 7 \text{ h}^{-1}$. Ceci est corroboré par les résultats en hydrogénation du benzène. En effet, comme on l'a signalé plus haut, cette réaction insensible à la structure du catalyseur, (40, 41) permet également de compter le nombre de sites superficiels, et la 8ème colonne du tableau 22 montre clairement que le rapport v_1/v_2 des vitesses d'hydrogénolyse de l'hexane et d'hydrogénation du benzène est le même pour tous les catalyseurs et voisin de 0,25.

On peut remarquer que les turnover numbers calculés pour les catalyseurs à 1 % séché à 150° C et à 20 % séché à 112° C ne se situent pas dans la fourchette de $51 \pm 7 \text{ h}^{-1}$ indiquée ci-dessus. Dans le premier cas, la chimisorption d'hydrogène est sans doute surévaluée, conduisant à un calcul des turnovers trop faibles. De plus, la valeur de l'efficacité k du thiophène calculée à l'aide de cette valeur de HC est sensiblement plus grande que les autres valeurs. Ceci n'est pas surprenant puisque la précision relative sur cette mesure de HC est faible étant donnée la faible teneur en cobalt et la faible dispersion du métal. Au contraire pour le catalyseur à 20 % en cobalt séché à 112° C, il semble que la valeur de HC soit sous-évaluée. Il faut signaler ici que la reproductibilité dans les mesures effectuées après réduction des solides roses n'est pas très bonne. Rappelons que dans ces catalyseurs, c'est le nitrate qui se réduit, conduisant à une réaction très exothermique. Il se peut qu'une très faible variation dans les conditions de réduction (montée en température, débit total d'hydrogène, vitesse linéaire d'hydrogène, etc...) se traduise par des variations notables dans les dispersions des solides résultants. La réduction de Co_3O_4 étant beaucoup moins exothermique, la reproductibilité des solides est sans doute meilleure.

Enfin la dernière colonne du tableau 22 indique que, au moins pour les solides contenant plus de 6 % en cobalt, un chauffage sous courant d'hydrogène à 500° C a réduit totalement le cobalt à l'état métallique. En effet, le rapport O/Co compris entre 1,35 et 1,53 est proche de celui correspondant

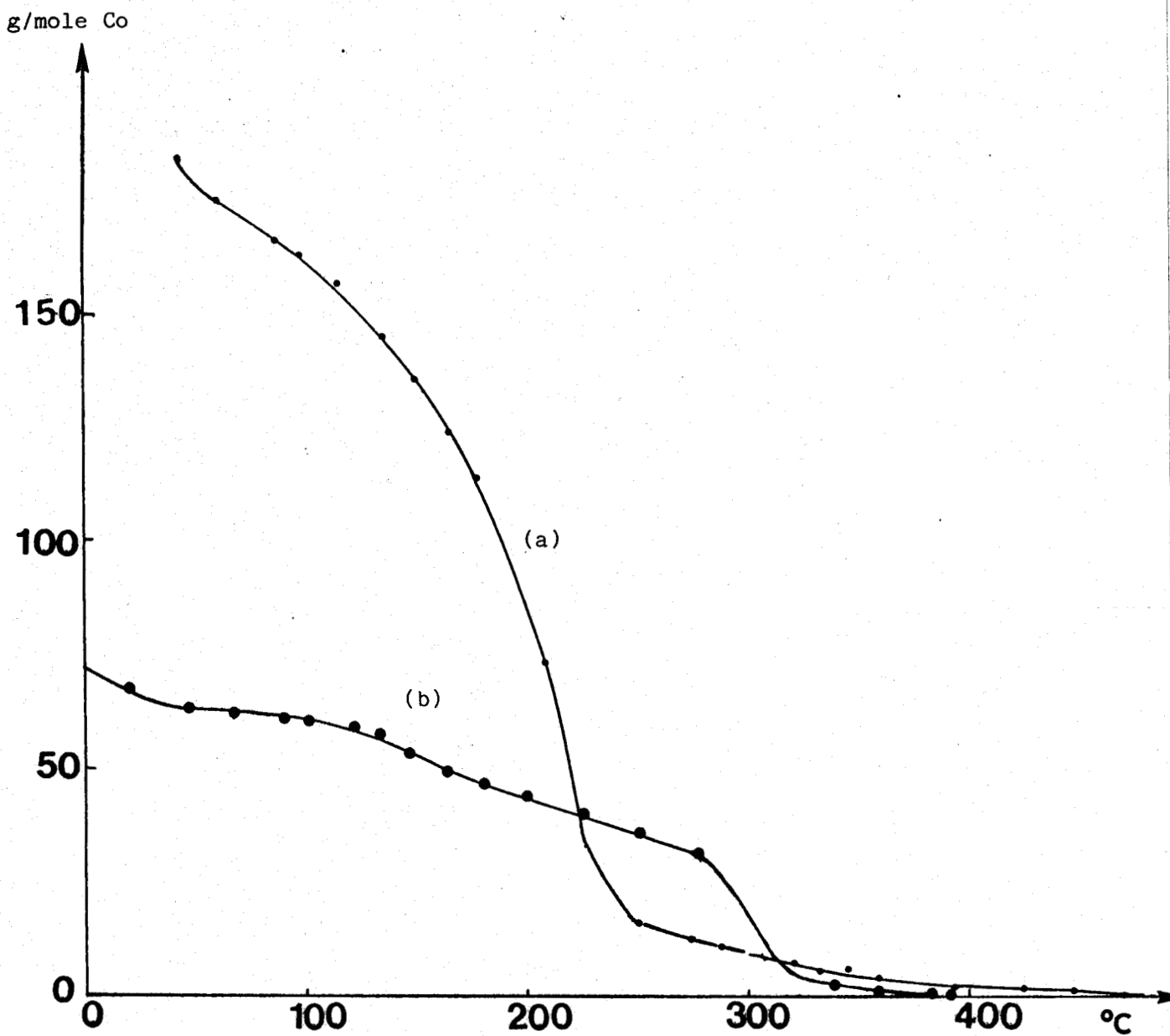


FIGURE 16: Variation de masse des catalyseurs Co/SiO_2 à 20% en poids = $f(\text{température})$

Courbe (a) : solide rose séché 17 heures à 100°C

Courbe (b) : solide noir séché 17 heures à 100°C et 3 heures à 182°C



à Co_3O_4 , qui normalement est obtenu par oxydation dans les conditions choisies pour cette étude. En fait, ce rapport est systématiquement légèrement supérieur à 1,33, en accord avec les résultats de LEBLANC et MÖBIUS qui ont montré que l'oxygène peut s'adsorber sur Co_3O_4 (53).

Pour les catalyseurs à 1 % en cobalt séchés à 150° C et 200° C, le rapport O/Co légèrement inférieur à 1,33 montre que le cobalt n'est pas entièrement réduit. Ce résultat est parfaitement explicable par le fait qu'une fraction non négligeable de cobalt entre en combinaison avec le support et n'est pas réduite par l'hydrogène à 500° C.

b) Sur la sélectivité des catalyseurs

Les variations de sélectivités sont faibles (tableau 23), mais il semblerait que l'hydrogénolyse multiple augmente légèrement après séchage à 150° ou 200° C par rapport au séchage à 100° C.

2) Influence de la teneur en métal

Les tableaux 22 et 23 montrent que la teneur en métal semble n'avoir aucune influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs au cobalt. Remarquons cependant que pour tous les solides étudiés ici la dispersion du métal est faible et varie peu. Il n'est donc pas possible d'en conclure que l'hydrogénolyse de l'hexane est insensible à la structure des catalyseurs au cobalt.

II. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION

Les précurseurs "noirs" (décomposés en oxyde) à diverses teneurs en cobalt ont été chacun réduits à 500°, 600° et 800° C de manière à étudier l'influence de la température de réduction sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs au cobalt dans l'hydrogénolyse de l'hexane. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 24 et 25.

Tableau 24 : Activité des catalyseurs Co/SiO₂ en hydrogénolyse de l'hexane.

Influence de la température de réduction.

T = 200° C ± 2° P_{H₂} = 0,9 atm P_C = 0,1 atm

Température de séchage : 150° à 200° C.

Teneur en cobalt (%)	T° réduction (° C)	HC μmolH ₂ /g de catalyseurs non réduits	D (%)	v mol/h/g de métal	N h ⁻¹	k
1 (a)	500°	8,4	8,3	0,052	37,3	1,5
	600°	8,8	8,7	0,051	34,8	1,4
	800°	4,3	4,2	0,019	26,7	1,1
10 (b)	500°	33,5	3,2	0,030	50,2	1,4
	600°	31,2	2,9	0,017	30,6	
	800°	19,1	1,8	0,0077	22,9	1,13
20 (c)	500°	141,9	9,2	0,084	56,2	1,5
	600°	79,8	5,1	0,067	95,9	
	800°	20,9	1,3	0,013	73,2	

(a) séché 17 heures à 150° C.

(b) séché 17 heures à 200° C.

(c) séché 17 heures à 112° C puis 3 heures à 182° C.



Tableau 25 : Répartition des produits de l'hydrogénolyse de l'hexane sur Co/SiO₂. Influence de la température de réduction.

T = 200° C ± 2° P_{H₂} = 0,9 atm P_C = 0,1 atm
 Température de séchage : 150° à 200° C.

Teneur en cobalt (%)	T° de réduction (° C)	D (%)	TTG	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1 %	500°	8,3	3,8	78,5	7,7	4,1	3,9	5,8
	600°	8,7	3,8	78,3	7,8	4,0	4,0	5,9
	800°	4,2	1,5	79,6	8,1	3,9	3,2	5,2
10 %	500°	3,2	4,0	79,0	8,0	3,8	3,2	5,1
	600°	2,9	2,5	81,5	7,6	3,4	2,9	4,6
	800°	1,8	2,5	82,3	7,2	3,1	2,7	4,6
20 %	500°	9,2	25	76,8	7,7	4,8	4,4	6,3
	600°	5,1	20	76,6	7,8	5,0	4,4	6,2
	800°	1,3	4	79,0	6,9	4,3	3,7	6,0



On peut voir que, qualitativement, l'effet d'une élévation de la température de réduction, sur l'activité des catalyseurs au cobalt est le même que pour les catalyseurs au nickel : une réduction à 600° C modifie peu la dispersion du cobalt par rapport à une réduction à 500° C. Par contre les catalyseurs réduits à 800° C ont subi un frittage notable. Parallèlement, l'activité par site de chimisorption décroît. Cette diminution de l'activité s'accompagne d'une légère augmentation de l'hydrogénolyse multiple ainsi qu'on l'a observé à plusieurs reprises dans ce travail. Les références bibliographiques sur les catalyseurs au cobalt sont peu nombreuses, en tous cas beaucoup moins que sur le nickel, et nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux qui nous permettraient d'avancer une interprétation pour ces phénomènes. On peut cependant, raisonner par analogie avec le nickel et admettre que le traitement à haute température, en même temps qu'un grossissement des particules, provoque un changement de plans cristallographiques en surface, par exemple en favorisant les plans compacts (111) thermodynamiquement plus stables. Ceux-ci peuvent chimisorber plus fortement les hydrocarbures, rendant ceux-ci moins réactifs et accroissant l'hydrogénolyse multiple.

En conclusion cette étude sur les catalyseurs au cobalt, et bien que nous n'ayons testé que des catalyseurs de faible dispersion métallique, nous a montré que la manière de préparer le catalyseur influe sur ses propriétés catalytiques. D'une manière générale, la température de séchage du solide influe peu sur l'activité par site mais semble modifier légèrement l'importance de l'hydrogénolyse multiple. De plus une élévation de la température de réduction de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 entraîne une diminution de l'activité mais aussi une augmentation de l'hydrogénolyse multiple donc de la production en hydrocarbures légers.

Dans ce début d'étude sur la fabrication de méthane par hydrogénolyse des naphtas (ex : charbon ou même ex. pétrole) nous avons d'abord comparé les performances dans l'hydrogénolyse de l'hexane, choisi comme réactant modèle, de trois métaux du groupe VIII connus pour provoquer l'hydrogénolyse multiple des hydrocarbures saturés : le nickel, le cobalt et le ruthénium et montré que ces trois métaux se comportent de façon très différente dans cette réaction :

- le cobalt produit une grande quantité de méthane et présente une bonne activité.
- le ruthénium est le métal le plus actif à basse température, mais il provoque l'hydrogénolyse de tous les types de liaison de l'hexane à des vitesses comparables.
- le nickel est le moins actif. Il provoque en majorité la coupure des liaisons C-C terminales mais également, bien que dans une moindre mesure celle des autres liaisons entre deux atomes de carbone secondaires, contrairement aux idées le plus souvent répandues dans la littérature qui affirment que l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés procède sur nickel par une α -scission.

La nature du support influe également sur les performances des catalyseurs : lorsque le nickel est déposé sur silice il est nettement plus actif que lorsqu'il est déposé sur alumine ou sur oxyde de titane, au moins à des teneurs en métal relativement faibles. Mais la répartition des produits d'hydrogénolyse est la même avec les supports silice et alumine montrant ainsi que la nature des sites actifs n'est pas modifiée. Par contre, pour le Ni/TiO₂, la nature du site actif doit être différente car on observe davantage d'hydrogénolyse multiple, ce qui montre que probablement l'espèce intermédiaire est plus fortement adsorbée sur le catalyseur. Ceci aura pour résultat l'augmentation de la probabilité de rupture d'une seconde liaison avant désorption

(hydrogénolyse multiple) et la diminution de la réactivité de l'intermédiaire adsorbé.

Tous les catalyseurs présentent la même sensibilité à l'empoisonnement par le thiophène car, en moyenne un atome de soufre empoisonne environ un atome de métal en surface, ce qui montre qu'aucun des solides étudiés ici n'est thiorésistant. Au cours de l'empoisonnement la sélectivité de la réaction change peu, il semblerait cependant qu'elle évolue légèrement vers une augmentation de l'hydrogénolyse multiple, en particulier avec les catalyseurs à base de cobalt.

D'une façon générale l'activité et la sélectivité des catalyseurs au nickel et au cobalt sont légèrement influencées par :

- la teneur en métal,
- la taille des particules (surtout pour les catalyseurs au nickel),
- la température de réduction.

Une augmentation de l'un de ces trois paramètres provoque une diminution de la vitesse de réaction toujours accompagnée d'une augmentation de l'hydrogénolyse multiple. Ce même phénomène est observé pour les catalyseurs au cobalt lorsque ceux-ci sont séchés à une température suffisante pour provoquer la décomposition du nitrate de cobalt en oxyde de cobalt Co_3O_4 . Nous expliquons ces variations conjointes de l'activité et de la sélectivité par une augmentation de l'importance des plans cristallographiques compacts (111) en surface, ceux-ci ayant été montrés, au moins pour le nickel, être moins actifs en hydrogénolyse mais aussi favoriser l'hydrogénolyse multiple.

En conclusion, au moins provisoire, à cette étude on peut ébaucher un profil de catalyseur pour la production de méthane à partir de naptas :

- support : silice (ou oxyde de titane),
- métal : cobalt,
- teneur en métal élevée,
- prétraitement : calcination à température suffisante pour décomposer le sel précurseur en oxyde Co_3O_4 .
- température de réduction : de préférence supérieure à 600°C .

On aurait ainsi un catalyseur dont l'activité en hydrogénolyse serait convenable, bien que n'étant pas la plus élevée possible, mais dont la sélectivité initiale serait la meilleure.

- 1) J.H. SINFELT, Catalysis Reviews (H. Heinemann Ed.), Vol. 3, p. 157, M. Dekker, New-York 1970, Advances in Catalysis (D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz, Eds), Vol. 23, p. 91, Academic Press, New-York 1973.
- 2) J.R. ANDERSON, Advances in Catalysis (D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz, Eds.), Vol. 23, p. 1, Academic Press, New-York 1973.
- 3) G. LECLERCQ, L. LECLERCQ and R. MAUREL, J. Catal. 50 (1977), p. 87.
- 4) L. GUCZI, A. SARKANY and P. TETENYI, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 70 (1974), p. 1971, H. ZIMMER, P. TETENYI and Z. PAAL, ibid. 78 (1982), p. 3573.
- 5) R. MAUREL et G. LECLERCQ, Bull. Soc. Chim. 1971, p. 1234.
- 6) M. BOUDART, Advances in Catalysis (D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz, Eds.), Vol. 20, p. 153, Academic Press, New-York 1969.
- 7) C.J. MACHIELS et R.B. ANDERSON, J. Catal. 58 (1979), p. 253, 260 et 268.
- 8) R. MAUREL et G. LECLERCQ, Bull. Soc. Chim. France (1971), p. 1234.
- 9) H. MATSUMOTO, Y. SAITO et Y. YONEDA, J. Catal. 22 (1971), p. 182.
- 10) K. KOCHLOEFL et V. BAVANT, J. Catal. 10 (1968), p. 140.
- 11) H. MATSUMOTO, Y. SAITO and Y. YONEDA, J. Catal. 19 (1970), p. 101.
- 12) L.M. BOULEAU, Thèse, Poitiers 1976.
- 13) J.P. BOITIAUX, G. MARTINO et R. MONTARNAL, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C 281 (1975), p. 483.
- 14) J.L. CARTER, J.A. CUSUMANO and J.H. SINFELT, J. Phys. Chem. 70 (1966), p. 2257.

- 15) G.A. MARTIN et J.A. DALMON, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C 286 (1978), p. 127.
- 16) J. MASSARDIER et G. DALMAI-IMELIK, J. Chim. Phys. 73 (1976), p. 890.
- 17) E. KIKUCHI and Y. MORITA, J. Catal. 15 (1969), p. 217.
- 18) E. KIKUCHI, M. TSURUMI and Y. MORITA, J. Catal. 22 (1971), p. 226.
- 19) J.C. KEMPLING and R.B. ANDERSON, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 9 (1970), p. 116 et 11 (1972), p. 146.
- 20) W.F. TAYLOR, D.J.C. YATES and J.H. SINFELT, J. Phys. Chem. 68 (1964), p. 2962.
- 21) J.L. CARTER and J.H. SINFELT, J. Phys. Chem. 70 (1966), p. 3003.
- 22) S.J. TAUSTER, S.C. FUNG and R.L. GARTEN, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978), p. 170.
- 23) E.J. KO and R.L. GARTEN, J. Catal. 68 (1981), p. 233.
- 24) K. FOGER, J. Catal. 78 (1982), p. 406.
- 25) M.A. VANNICE and R.L. GARTEN, J. Catal. 56 (1979), p. 236, M.A. VANNICE, C.C. TWU and S.H. MOON, J. Catal. 79 (1983), p. 70.
- 26) R. BURCH and A.R. FLAMBARD, React. Kinet. Catal. Lett. 17 (1981), p. 23.
- 27) R.T.K. BAKER, E.B. PRESTRIDGE, and R.L. GARTEN, J. Catal. 56 (1979), p. 390.
- 28) J.A. HORSLEY, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), p. 2870.
- 29) B.A. SEXTON, A.E. HUGHES and K. FOGER, J. Catal. 77 (1982), p. 85.

- 30) Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis (B. IMELIK et al, Eds.) Elsevier, Amsterdam 1982.
- 31) M. BOUDART, M.A. VANNICE and J.A. BENSON, Z. Phys. Chem. NF 64 (1969), p. 171
- 32) P.A. SERMON and G.C. BOND, Catalysis Reviews (H. Heinemann, Ed.), Vol. 8 (2), p. 211, M. Dekker, New-York 1973.
- 33) H.E. SWIFT, F.E. LUTINSKI and H.H. TOBIN, J. Phys. Chem. 69 (1965), p. 3268, J. Catal. 5 (1966), p. 285.
- 34) V.C.F. HOLM and A. CLARK, J. Catal. 11 (1968), p. 305.
- 35) D. REINEN and P.W. SELWOOD, J. Catal. 2 (1963), p. 109.
- 36) K. MORIKAWA, T. SHIRASAKI, and M. OKUDA, Advances in Catalysis (D.D. Eley, H. Pines, and P.W. Weisz, Eds.), Vol. 20, p. 97, Academic Press, New-York 1969.
- 37) W.F. TAYLOR, J.H. SINFELT and D.J.C. YATES, J. Phys. Chem. 69 (1965), p. 3857.
- 38) E.B. MAXTED, Advances in Catalysis (W.G. Fraukenburg, V.I. Komarewsky and E.K. Rideal, Eds.), Vol. 3, p. 129, Academic Press, New-York 1951.
- 39) D.J.C. YATES, W.F. TAYLOR and J.H. SINFELT, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964), p. 2996.
- 40) V. NIKOLAJENKO, V. BOSACEK and V.L. DANES, J. Catal. 2 (1963), p. 127.
- 41) P.C. ABEN, J.C. PLATTEUW and B. STOUTHAMER, Rec. Trav. Chim. 89 (1970), p. 449.
- 42) P.W. SELWOOD, S. ADLER and T.R. PHILLIPS, J. Phys. Chem. 77 (1955), p. 1462.
- 43) G.A. SOMORJAI, "Principles of Surface Chemistry", Ch. 2, Prentice Hall, Englewood Cliffs(N.J.) 1972.

- 44) J.R. ANDERSON, R.J. MacDONALD and Y. SHIMOYAMA, *J. Catal.* 20 (1971), p. 147.
- 45) C.H. BARTHOLOMEW and R.J. FARRAUTO, *J. Catal.* 45 (1976), p. 41.
- 46) J.G. VIANA et E. MOLES, *An. Espan.* 27 (1929), p. 160, d'après Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Aufl., Kobalt, Teil A, p. 255, Verlag Chemie, Berlin 1932.
- 47) A.K. BOSE and D.P. RAY-CHANDHURI, *Sci. and Culture* 3 (1937), p. 246, F. FISCHER, K. DEHN et H. SUSTMANN, *Ann. Phys.* (5) 15 (1932) p. 109, d'après Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Aufl., Kobalt, Teil A, Ergänzungsband, p. 58, Verlag Chemie, Berlin 1961.
- 48) J.R. TOMLINSON, R.O. KEELING, JR, G.T. RYMER and J.M. BRIDGES, *Actes du Deuxième Congrès International de Catalyse*, Ed. TECHNIP, Paris 1961.
- 49) D. WEIGEL, B. IMELIK et P. LAFFITE, *Bull. Soc. Chim. France* 1962, p. 345 et 544.
- 50) R.L. CHIN and D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.* 86 (1982), p. 360.
- 51) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Aufl., Kobalt, Teil A, Verlag Chemie, Hauptwerk, p. 386-387, Berlin 1932, Ergänzungswerk p. 735-738, Berlin 1961.
- 52) J. LONGUET, *C.R. Acad. Sci. Paris* 225 (1947), p. 869.
- 53) M. LE BLANC et E. MOBIUS, *Z. Phys. Chem. A* 142 (1929), p. 251.
- 54) EURONI-1, Chemical Composition, Adsorption Properties, Physical Characterization, Catalytic Properties. Report of a study by J.W.E. COENEN, University of Nijmegen, 1981.

- 55) G.C.A. SCHUIT and N.H. DE BOER, Rec. Trav. Chim. 70 (1951), p. 1067.
- 56) J.W.E. COENEN, W.M.T.M. SCHATS and R.Z.C. Van MEERTEN, Bull. Soc. Chim. Belge 88 (1979), p. 435.



RESUME

L'objectif de cette étude, réalisée dans le cadre du groupe d'étude sur la conversion du charbon par l'hydrogène (G.E.C.H.), était de préciser dans quelles conditions on peut transformer les naphthas ex-charbon en méthane par hydrogénolyse. Nous avons ici choisi d'étudier l'hydrogénolyse d'un hydrocarbure modèle, l'hexane.

Après avoir préparé des catalyseurs à base de Co, Ni, Ru de teneurs variables par imprégnation de SiO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 , nous avons caractérisé leur capacité de chimisorption et leur activité vis-à-vis de l'hydrogénation du benzène et de l'hydrogénolyse du n-hexane. Leur résistance à l'empoisonnement par le thiophène a également été étudiée à différentes températures de réduction :

- Tous les catalyseurs étudiés présentent la même sensibilité à l'empoisonnement.
- Dans le cas du nickel, l'activité et la sélectivité sont les plus faibles et l'influence de la nature du support a pu être mise en évidence, la silice permettant d'obtenir des catalyseurs plus actifs que ceux imprégnés sur alumine ou oxyde de titane.
- Si le Ru est le métal le plus actif, il présente une moins bonne sélectivité en méthane que le cobalt.
- Le cobalt apparaît comme le meilleur métal dans la mesure où il présente une bonne activité et une bonne sélectivité.

D'une façon générale, l'activité et la sélectivité en hydrogénolyse de l'hexane des catalyseurs au nickel et au cobalt sont influencées par la teneur en métal et la température de réduction. Les variations d'activité sont assez complexes, mais une augmentation des deux paramètres ci-dessus provoque une légère amélioration de la sélectivité initiale en faveur de la formation d'hydrocarbures légers. De plus, pour le cobalt, la calcination du nitrate de cobalt, précurseur du catalyseur, en oxyde Co_3O_4 , donne, après réduction dans les conditions habituelles, une plus forte proportion de méthane.

En conclusion, nous pensons qu'un catalyseur au cobalt (ou dans une moindre mesure au nickel) déposé sur silice, à forte teneur en métal, calciné puis réduit à température élevée correspond au meilleur compromis pour la transformation de naphthas en méthane.

MOTS CLEF

- Hydrogénolyse
- Cobalt, nickel, ruthénium
- Supports SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2
- Hexane