

50376
1986
138

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES - ARTOIS

pour obtenir le titre de

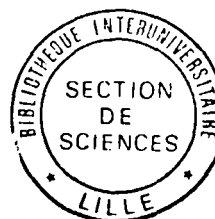
DOCTEUR DE 3^{ème} Cycle

mention spectrochimie

par

Dominique Balloy

maître . es . Sciences



ETUDE DES PROPRIETES DE CATALYSEURS A BASE DE
CARBURES DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE DANS LES
REACTIONS $CO + H_2$

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 11 juillet 1986 devant la commission d'examen

Membres du jury : MM B. Delmon President
G. Leclercq Rapporteur
J. Barrault Examineur
J. Grimblot Examineur
L. Leclercq Examineur



D 030 166630 4

A mes Parents
pour leurs sacrifices

Les amis du Laboratoire qui m'ont apporté
leur soutien moral et matériel peuvent avoir
ici l'assurance de ma reconnaissance éternelle.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. CNRS 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois et je remercie vivement son Directeur Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE de m'y avoir accueilli.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur B. DELMON de l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve (Belgique) et je le remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée en initiant cette thèse, pour l'efficacité et la rigueur avec lesquelles elle a dirigé cette étude et pour les réflexions qu'elle m'a suggérées.

Je remercie Monsieur J. BARRAULT, Directeur de recherches au CNRS à l'Université de Poitiers, et Monsieur le Professeur J. GRIMBLot de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois pour l'honneur qu'ils m'ont fait en siégeant dans ce jury.

Je témoigne toute ma reconnaissance à Monsieur H. PASTOR, d'UGICARB-MORGON (Grenoble) pour sa participation dans la préparation et l'analyse chimique des catalyseurs.

Je suis très heureux de remercier Monsieur L. LECLERCQ, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, pour la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Il m'a initié à la recherche en me faisant bénéficier de son aide précieuse et de son expérience.

Je remercie particulièrement Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur CNRS au Laboratoire de Catalyse Hétérogène pour la réalisation de l'étude par spectroscopie ESCA. Je ne saurai oublier la collaboration primordiale de Messieurs M. CLEMENT, D. CLAEYS, P. VANDERHEYDEN et J.C. MARCHAL, pour leur aide dans la réalisation de l'appareillage utilisé au cours de cette étude. Grâce à leur compétence et à leur concours empreints

de gentillesse, j'ai pu faire face aux multiples "caprices" de la technique et aux "désagréments" de la pression.

Mes remerciements vont également à Mesdames C. DESBONNET, pour la dactylographie et L. SAINLEGER, pour le tirage, qui ont concouru efficacement à la mise en forme de cette thèse.

J'associe enfin à ces remerciements tous mes collègues du Laboratoire qui par leur sympathie et leur amitié m'ont permis de travailler "sous pression" en évitant "la dépression" tout en facilitant "la décompression" et je leur en sais gré et je n'en citerai aucun de peur d'en oublier.

T A B L E D E S M A T I E R E S

--0000000--

	page
I N T R O D U C T I O N.....	1
C H A P I T R E I : "MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES REACTIONS DE FISCHER-TROPSCH".....	
I - REACTIONS MISES EN JEU AU COURS DES SYNTHESSES FISCHER-TROPSCH..	5
I.1. Réactions de synthèses d'hydrocarbures.....	5
I.2. Réactions de synthèses de produits oxygénés.....	5
I.3. Réactions secondaires.....	6
I.4. Réactions modifiant la surface du catalyseur.....	6
II - THERMODYNAMIQUE.....	7
III - MECANISMES DE REACTIONS F.T.....	9
III.1. Mécanisme du carbure superficiel.....	10
III.2. Mécanisme par espèces superficielles hydroxycarbènes....	11
III.3. Mécanisme d'insertion de l'oxyde de carbone.....	12
C H A P I T R E 2 : "CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS"	
I - COMPOSITION DES CARBURES MASSIQUES.....	15
I.1. Dosage des métaux.....	15
I.2. Dosage du carbone.....	15
I.2.1. Dosage du carbone total.....	15
I.2.2. Dosage du carbone libre.....	15

II - ETUDE DES CARBURES MIXTES DE W ET Mo SUPPORTES SUR ALUMINE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (ESCA)....	18
II.1. Rappel du principe de l'ESCA.....	18
II.2. Résultats ESCA des carbures de molybdène et de tungstène.	22
II.3. Résultats ESCA des carbures mixtes de W et Mo supportés sur alumine.....	22
III - ADSORPTION SELECTIVE DE L'HYDROGENE ET DU MONOXYDE DE CARBONE..	33
III.1. Adsorption de l'hydrogène.....	33
III.2. Adsorption de CO.....	40
IV - DISCUSSION.....	46

C H A P I T R E 3 : "REALISATION D'UN MONTAGE DE TEST CATALYTIQUE SOUS PRESSION"

I - SYSTEME D'INTRODUCTION DES GAZ.....	47
I.1. Circuit d'hydrogène.....	47
I.2. Circuit de monoxyde de carbone.....	47
I.3. Circuit d'azote.....	47
I.4. Mélangeur.....	49
II - REACTEUR.....	49
III - CONDENSEUR.....	53
IV - CONTROLE DES PARAMETRES OPERATOIRES.....	53
IV.1. Régulation des débits gazeux.....	53
IV.1.a. Principe de fonctionnement d'un capteur.....	53
IV.1.b. Principe de fonctionnement de la régulation.....	56
IV.2. Régulation de pression.....	56
IV.3. Régulation de température.....	58

V	- ANALYSE DES PRODUITS.....	58
	V.1. Analyse en ligne sous pression.....	58
	V.1.a. Echantillonnage.....	58
	V.1.b. Chromatographe en phase gaz.....	60
	V.1.c. Principe de l'analyse des produits.....	61
	V.2. Analyse des gaz après détente.....	61
	V.3. Analyse des produits condensables.....	62
VI	- SYSTEME DE SECURITE.....	62
	VI.1. Risques encourus.....	62
	VI.2. Sécurité passive.....	63
	VI.3. Sécurité active.....	65
	VI.3.a. Température trop élevée.....	65
	VI.3.b. Pression anormalement élevée ou basse.....	67
	VI.3.c. Détection de CO dans l'enceinte réactionnelle....	68
	VI.4. Fonctionnement du détecteur analyseur de CO.....	68

C H A P I T R E 4 : "ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES CARBURES MIXTES DE TUNGSTENE ET DE MO- LYBDENE DANS LA REACTION D'HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE

I	- EXPLOITATION DES RESULTATS.....	71
	I.1. Conditions d'analyses communes aux deux voies.....	71
	I.2. Analyse sur la voie A (catharomètre).....	71
	I.2.a. Conditions d'analyse.....	73
	I.2.b. Etalonnage du catharomètre.....	73
	I.3. Analyse sur la voie B (F.I.D.).....	76
	I.3.a. Conditions d'analyse.....	76
	I.3.b. Etalonnage du détecteur à ionisation de flamme.....	77

I.4. Synthèse des résultats fournis par les deux analyses et calcul du bilan de la réaction.....	79
I.4.a. Calcul de la fraction molaire X_i	80
I.4.b. Calcul de la concentration molaire en produit i , C_i	80
I.4.c. Calcul de la sélectivité en produit i , S_i	81
I.4.d. Calcul du taux de transformation global du monoxyde de carbone.....	81
I.4.e. Calcul du taux de conversion du CO en produit i , τ_i	82
I.4.f. Calcul de l'activité du catalyseur pour la formation du produit i , V_i	82
I.5 Analyse des gaz après détente (analyse 2).....	83
I.5.a. Conditions d'analyse.....	83
I.5.b. Calcul de la proportion de méthanol et de diméthyl-éther.....	83
II - ETUDE DE L'INFLUENCE DES PRINCIPAUX PARAMETRES OPERATOIRES.....	85
II.1. Température de prétraitement du catalyseur.....	86
II.2. Composition du gaz de synthèse	92
II.3. Température de réaction.....	97
II.4. Vitesse spatiale (V.V.H.).....	100
III - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES CATALYSEURS.....	104
III.1. Étude à 250° C.....	104
III.2. Etude à 300° C.....	112
III.3. Influence du support.....	119
III.4. Conclusion.....	122
C H A P I T R E 5 : "DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE"...	126
P A R T I E E X P E R I M E N T A L E	
I - PREPARATION DES CATALYSEURS.....	137
I.1. Catalyseurs supportés sur alumine.....	137
I.2. Préparation du catalyseur supporté sur charbon (K_6).....	137

II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	137
II.1. Mesures d'adsorption.....	137
II.1.1. Appareillage de volumétrie.....	138
II.1.2. Mesure d'aires B.E.T.....	138
II.1.3. Chimisorption sélective d'hydrogène et de monoxyde de carbone.....	138
II.2. Spectroscopie S.P.X.....	140
III - HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE SOUS PRESSION.....	141
III.1. Mode opératoire.....	141
III.2. Mode de calcul de l'activité initiale.....	144
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	145

INTRODUCTION

-=0000000=-

Depuis la découverte historique en 1902 de la première hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en hydrocarbures par SABATIER et SENDERENS (1) développée par les synthèses de FISCHER-TROPSCH (2), l'importance des réactions du gaz de synthèse a subi les aléas des fluctuations économiques aussi bien dans la littérature que dans les applications commerciales. Ces réactions engendrent une grande diversité de produits car elles donnent du méthane et des alcanes (principalement linéaires) des alcènes (surtout α oléfines) du méthanol et des alcools supérieures, des esters, des acides, des cétones, des aldéhydes, du glycol et des aromatiques. Leur application commerciale dépend de l'abondance et du coût relatif du pétrole par rapport aux autres sources de carbone possibles pour produire le gaz de synthèse (gaz naturel, charbon, schistes et sables bitumineux, biomasse etc...). Le regain d'intérêt en recherche manifesté par un nombre de publications croissant produites depuis 1973 a pour origine la nécessité de pallier les fluctuations économiques du pétrole ou d'anticiper son futur remplacement par le charbon dans le domaine énergétique notamment pour le problème des carburants mais aussi celui des produits de base de l'industrie chimique organique. Il semble qu'actuellement une voie de valorisation des synthèses F.T. soit recherchée dans la production d'alcools supérieurs C_2-C_5 utilisés soit en tant que carburant soit en tant que compatibilisant du méthanol ajouté aux essences ou pour améliorer l'indice d'octane sans addition de plomb.

Lors de la synthèse d'hydrocarbures à partir de CO et H_2 sur les catalyseurs au fer les plus communément utilisés RAUPP et DELGASS (3) ont montré par spectroscopie Mössbauer in situ et des mesures cinétiques que le fer se carburait durant la réaction et que cette formation de carbure correspondait à une augmentation de l'activité du catalyseur. D'autres auteurs (4, 5) ont également trouvé une corrélation de ce type.

Le rôle des carbures dans les réactions de Fischer-Tropsch n'est pas clairement établi et reste un sujet de controverse. Certains auteurs attribuent même la désactivation du catalyseur à la formation de carbures (6). Pourtant le carbure de molybdène (7) dans la réaction de méthanation de CO (à $350^\circ C$) a une activité qui reste inférieure à celle du nickel, le catalyseur le plus actif pour cette réaction, mais

est supérieure à celle du molybdène métal et à ses oxydes et sulfures.

Lors de la préparation des carbures il faut minimiser la formation de dépôts de carbone amorphe ou graphitique qui peuvent avoir des effets dommageables sur l'activité des catalyseurs (8, 9, 10). C'est ainsi que les oxycarbures de molybdène ont été préparés par condensation de vapeurs réactives (11) conduisant à des composés massiques de grandes aires mais avec une teneur en carbone plus faible que le composé stoechiométrique Mo_2C . L'activité par site superficiel de ce type de catalyseur dans la méthanation du monoxyde de carbone est environ dix fois plus grande que celle du Mo métal. Après un traitement d'activation qui est en fait une carburation plus complète du précurseur oxycarbure de Mo par un mélange butane-hydrogène à 500°C , l'activité en méthanation augmente d'un ordre de grandeur. Initialement le Mo métal et l'oxycarbure donnent des hydrocarbures jusqu'au C_8 bien que le méthane soit largement majoritaire (80 mol. %) (300°C , $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, $P_T = 1\text{ atm.}$). Le même traitement de carburation du Mo métal et de l'oxycarbure de Mo conduit à des catalyseurs ayant sensiblement la même activité et la même sélectivité en faveur du méthane ressemblant ainsi au ruthénium. Dans les mêmes conditions expérimentales, un carbure de tungstène WC a une activité beaucoup plus faible que le carbure de molybdène mais comparable à celle du platine ou du palladium de même sélectivité avec peu d'hydrocarbures autres que le méthane (uniquement l'éthane et le propane). Cependant ces premiers essais ont été menés à pression atmosphérique, ce qui explique la prépondérance du méthane, il était donc intéressant d'étudier l'influence de la pression sur les performances de ces solides dans la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$. D'autre part, les carbures de W et Mo présentant des comportements aussi contrastés dans les synthèses Fischer-Tropsch nous avons pensé à associer ces carbures de structures différentes (celle de WC est hexagonale simple alors que celle de Mo_2C est hexagonale compacte) dans des alliages ternaires.

Les catalyseurs à base de carbures mixtes de W et Mo supportés sur alumine ont été synthétisés par la Société UGICARB MORGON (ex EURO-TUNGSTENE de Grenoble). Un appareillage permettant d'effectuer les tests catalytiques d'hydrogénation du monoxyde de carbone en microréacteur a été conçu pour fonctionner sous pression de l'ordre de 50 bars afin de favoriser la production de produits oxygénés, dans des conditions cinétiques rigoureuses.

La caractérisation physique des catalyseurs : l'identification des phases superficielles et leur composition ont été déterminées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) avant et après les tests catalytiques.

Des études d'adsorption sélectives de monoxyde de carbone et d'hydrogène ont permis d'obtenir le nombre de sites actifs à la surface des catalyseurs et de normaliser les vitesses de réaction mesurées. L'activité et la sélectivité des catalyseurs ont été étudiées en fonction des paramètres cinétiques et de la composition relative en molybdène et tungstène. Pour préciser l'influence du support les catalyseurs sur alumine ont été comparés à un échantillon témoin de carbures mixtes de W et Mo sur charbon actif, dans les mêmes conditions expérimentales.

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LES REACTIONS DE FISCHER-TROPSCH

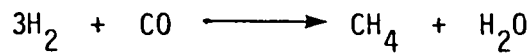
I - REACTIONS MISES EN JEU DANS LES SYNTHÈSES FISCHER-TROPSCH

La réaction globale des synthèses F.T. peut être définie comme une oligomérisation réductrice du CO. On peut classer les différentes réactions mises en jeu dans les catégories suivantes :

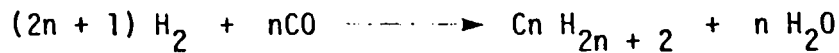
- 1 - réactions de synthèse d'hydrocarbures
- 2 - réactions de synthèse de produits oxygénés
- 3 - réactions secondaires
- 4 - réactions modifiant la surface du catalyseur.

1) REACTIONS DE SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES

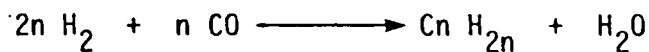
La réaction la plus simple est la réaction de méthanation qui conduit au méthane, seul produit pouvant atteindre une sélectivité de 100%.



Les autres hydrocarbures formés sont des alcanes linéaires et des méthyl-alcanes

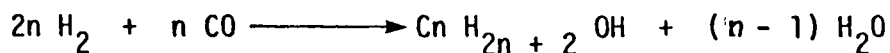
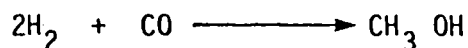


ou principalement des oléfines



2) REACTIONS DE SYNTHÈSE DE PRODUITS OXYGÉNÉS

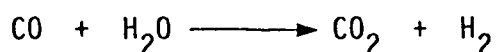
Les principaux produits les plus couramment rencontrés dans la littérature sont le méthanol et les alcools supérieurs surtout linéaires



D'autres produits oxygénés apparaissent également en quantités faibles tels que les aldéhydes, cétones, acides carboxyliques.

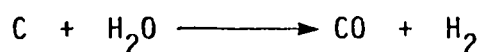
3) REACTIONS SECONDAIRES

- la réaction de conversion du CO (Water gas shift)



dont l'influence sur le bilan réactionnel global en synthèse F.T. n'a pas encore été clairement établi.

- la gazéification à l'eau du carbone



Les autres réactions secondaires sont celles qui font intervenir l'interconversion des produits de réaction par hydrogénation ou déshydrogénation (passage des aldéhydes aux alcools) ou l'hydratation ou la déshydratation (alcools ou éthers) ou la condensation d'aldéhydes et d'alcools (méthanol et formol pouvant conduire après hydrogénation au glycol).

4) REACTIONS MODIFIANT LA SURFACE DU CATALYSEUR

- la réaction de Boudouard qui est la dismutation du CO



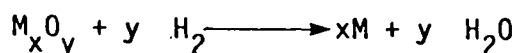
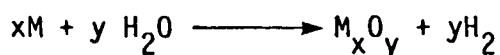
à la suite de laquelle le carbone formé peut polymériser pour donner d'importants dépôts de coke qui inhibent la réaction par recouvrement des sites actifs du catalyseur en bouleversant totalement sa structure et en affaiblissant sa résistance mécanique.

- la formation de carbure superficiel



Le carbone provenant de la dismutation peut également être un précurseur de carburation avant de se transformer en carbone graphitique.

La surface du catalyseur peut être, selon les conditions expérimentales, initialement oxydée ou réduite suivant les réactions :



II - THERMODYNAMIQUE

La complexité des réactions F.T. fait que les calculs thermodynamiques sont très simplifiés et sont surtout basés sur l'hypothèse que les réactions individuelles sont indépendantes. Néanmoins, l'évolution des grandeurs thermodynamiques pour la formation des produits représentatifs de séries homologues permet de tirer quelques conclusions générales (12, 13, 14).

Toutes les réactions F.T. sont exothermiques et s'accompagnent d'une diminution du nombre de moles. Elles sont favorisées par de basses températures et des pressions élevées. Les enthalpies libres augmentent par ordre de stabilité décroissante des produits de réaction.

méthane > paraffines > oléfines > alcools.

Dans la série des n-alcanes, la probabilité de formation diminue quand la longueur de chaîne carbonée augmente. On constate l'ordre inverse pour les oléfines normales. La quantité d'oléfines et d'aldéhydes augmente avec la température au cours de la réaction tandis qu'elle décroît pour les paraffines. Une augmentation de pression favorise la propagation de chaîne des produits. La synthèse du méthanol est thermodynamiquement la plus défavorisée par rapport aux alcools supérieurs. Il semble qu'à 300° C, 50 bars les alcools coexistent avec des oléfines de même nombre d'atomes de carbone à l'équilibre thermodynamique. La conversion en alcanes et en méthanol est favorisée par des rapports élevés H_2/CO du gaz de synthèse tandis qu'inversement les produits oxygénés (aldéhydes, alcools...) augmentent quand H_2/CO diminue.

Pour illustrer ces tendances, nous avons calculé le taux de conversion en méthanol à l'équilibre d'après les données thermodynamiques de la littérature (15).

Pour la réaction $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ réalisée à $P_T = 50$ bars dans notre réacteur avec un rapport $P_{H_2}/P_{CO} = 2$

Tableau 1

T (K)	Conversion en méthanol (%)
500	85,8
573	21,9
600	10,7
623	5,6

La conversion en méthanol à l'équilibre diminue fortement quand la température augmente.

Dans nos produits, nous avons identifié le glycol qui est produit habituellement sur des catalyseurs à base de rhodium et ruthénium sous haute pression (1000 bars environ). Il était intéressant de calculer sa fraction molaire à l'équilibre

$$x_{\text{gly}} = \frac{P_{\text{gly}}}{P_{\text{CO}}}$$

A 250° C et 300° C les constantes d'équilibres sont respectivement $2,23 \cdot 10^{-8}$ et $6,80 \cdot 10^{-10}$ pour la formation de l'éthylène glycol. Si l'on admet que les coefficients d'activité sont proches de 1, on obtient les résultats suivants :

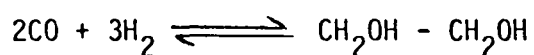


Tableau 2 (P = 50 bars , $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 2$)

T (°C)	Conversion en glycol
250	$1,37 \cdot 10^{-2}$
300	$4,2 \cdot 10^{-4}$

En tenant compte des fugacités des composés à l'équilibre selon la méthode de LEWIS et RANDALL (16), à 300° C sous 50 bars la conversion en glycol est de $7,4.10^{-4}$. La quantité trouvée dans nos expériences est du même ordre de grandeur et reste inférieure à cette valeur à l'équilibre. Ce qui rejoint la conclusion générale des travaux de thermodynamique en Fisher-Tropsch (17-18) : pour la plupart des produits, on est assez loin de l'équilibre thermodynamique. La distribution réelle des produits diffère fortement de celle qui est estimée à partir des grandeurs thermodynamiques. Les réactions de synthèse F.T. sont de toute évidence contrôlées cinétiquement et subissent donc une forte influence de la composition des catalyseurs et des conditions de réaction. Par contre, il arrive que pour les produits de haut poids moléculaire (paraffines, oléfines, produits oxygénés) les concentrations soient beaucoup plus grandes que celles prévues par les calculs thermodynamiques. Ceci peut s'expliquer par l'intervention de réactions secondaires qui vont perturber les répartitions initiales des produits. Par exemple, les composés oxygénés (18,19) se transforment, sur des catalyseurs au fer, en conduisant à une répartition de produits proche de celle correspondant à l'équilibre. En effet, les alcools, aldéhydes, cétones et acides interagissent rapidement dans les conditions de synthèse F.T. Ainsi, quand on injecte de l'éthanol, de l'acétaldéhyde ou de l'acétate d'éthyle dans les conditions de la réaction F.T. on obtient un mélange des 3 composés dans chacun des cas. De plus, les alcools peuvent se déshydrater en étheroxydes ou en oléfines.

III - MECANISMES DE REACTIONS F.T.

Près d'une vingtaine de mécanismes différents ont été proposés dans la littérature pour tenter d'expliquer la formation des produits en synthèse F.T. On peut les classer en trois groupes de mécanismes principaux qui ont subi de plus ou moins nombreuses variantes selon les espèces réactives C_1 superficielles à la base de la polymérisation :

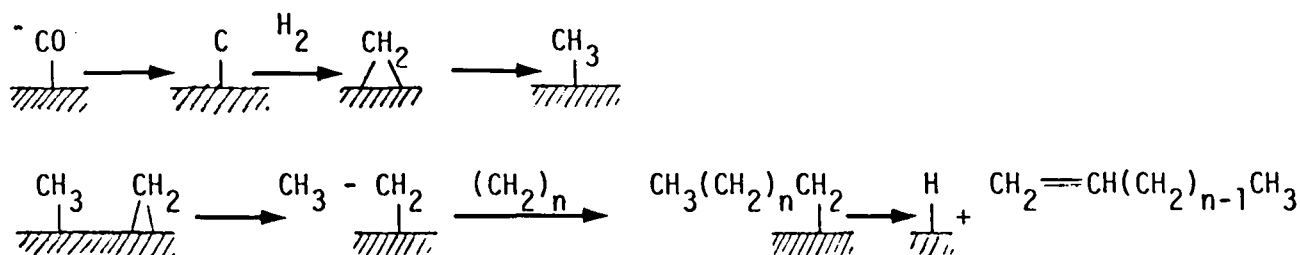
- l'espèce CH_x formée à partir d'un carbure superficiel après adsorption dissociative de CO.

- les espèces hydroxycarbène ou formyle obtenues par hydrogénation de CO.

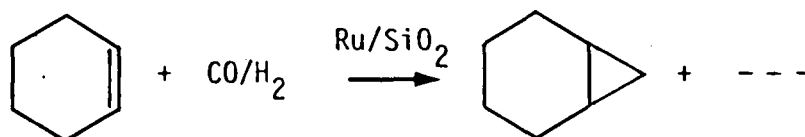
- le CO adsorbé moléculairement intervenant dans un mécanisme d'insertion.

1) MECANISME DU CARBURE SUPERFICIEL

Le premier mécanisme de ce type a été proposé par Fischer et Tropsch en 1926 (20). Il peut être schématisé par la suite d'étapes élémentaires suivantes :



La première étape est la dissociation du CO pour former un carbure superficiel. ARAKI et PONEC (21) ont montré que sur une surface propre de nickel pré-couverte de ^{13}C adsorbé par la réaction de Boudouard, la réaction du mélange de synthèse $^{12}\text{CO}/\text{H}_2$ donne presque exclusivement du $^{13}\text{CH}_4$ comme produit initial. PETTIT (22-23) et SACHTLER (24-25) ont apporté des preuves expérimentales des étapes ultérieures de ce mécanisme. Le carbure superficiel formé est hydrogéné en CH_2 et la croissance de chaîne carbonée conduisant aux hydrocarbures linéaires est réalisée par insertions successives de fragments CH_2 dans des liaisons métal-alkyl. Des preuves directes de l'existence des espèces méthyléniques à la surface des catalyseurs ont été également apportées par BELL et Coll. par la réaction d'addition de CO/H_2 au cyclohexène.

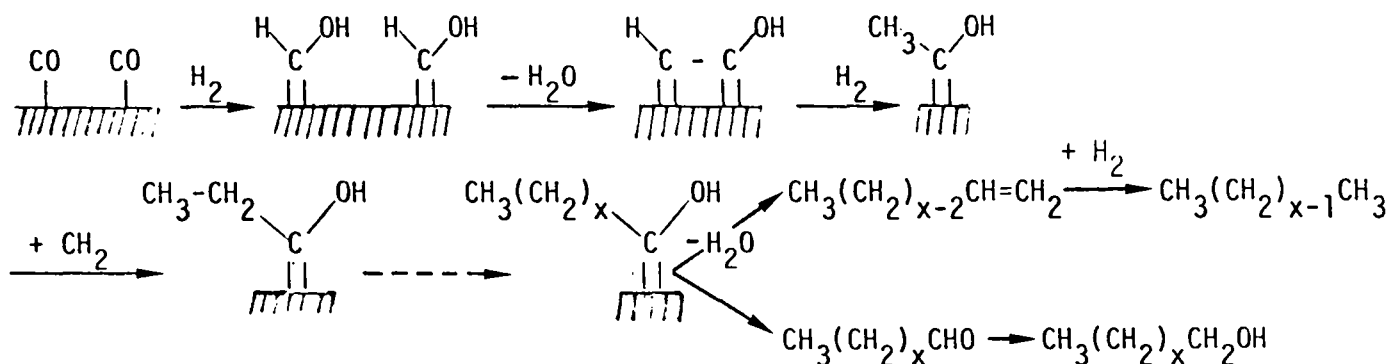


dans les conditions de synthèse F.T. sur un catalyseur au ruthénium supporté sur silice. Le norcarane a pu être détecté parmi les produits de réaction avec des alkylcyclohexènes (26).

Cependant, le mécanisme du carbure superficiel ne permet pas d'expliquer la formation de produits oxygénés tels que les alcools, aldéhydes et acides dans la première étape de la réaction F.T. PONEC (27) a donc proposé l'insertion de CO comme étape de propagation alors que d'autres auteurs comme ICHIKAWA font intervenir l'insertion de CO dans l'étape de terminaison pour l'obtention de produits oxygénés, notamment les produits en C_2 sur rhodium (28).

2) MECANISME PAR ESPECES SUPERFICIELLES HYDROXYCARBENES

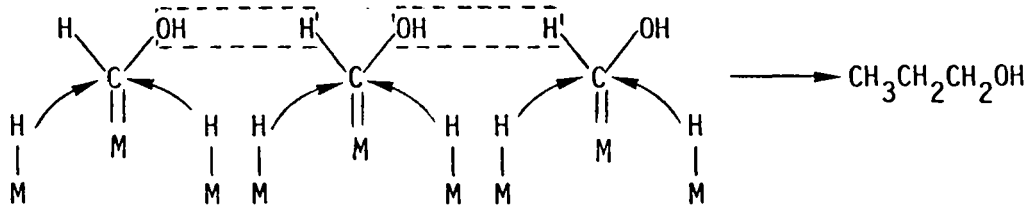
Un mécanisme différent a été avancé par ANDERSON, EMMETT et leurs collaborateurs (29) suggérant que les liaisons c-c dans l'étape de propagation sont formées par une réaction de condensation d'espèces hydroxycarbéniques superficielles conduisant à une élimination d'eau selon :



L'étape de terminaison de la chaîne peut se produire par la transformation des hydroxycarbènes en aldéhydes ou par β élimination en oléfines et régénération des intermédiaires réactionnels hydroxycarbéniques. L'hydrogénation des oléfines et aldéhydes conduisant à des paraffines et des alcools.

Le mécanisme par hydroxycarbènes est surtout basé sur des observations en spectroscopie I.R. où des complexes énoliques de type $M = CH(OH)$ ont été observés sur catalyseurs à base de fer (30-31). En outre, l'existence d'intermédiaires hydroxycarbéniques semble également confirmée par des expériences d'adsorption suivies de thermodésorption de mélanges CO + H₂. En effet, si après adsorption de mélanges CO + H₂ de composition quelconque on effectue une thermodésorption, les gaz sortant sont constitués du mélange CO/H₂ en proportion 1/1 qui provient sans doute de la décomposition d'une intermédiaire $M = CH(OH)$ (32). De plus l'aldéhyde formique a été identifié par spectrométrie de masse comme étant un produit primaire de réaction (33). Cependant des essais d'incorporation du formaldéhyde dans les produits de réaction F.T. ont échoué sur des catalyseurs à base de fer (34).

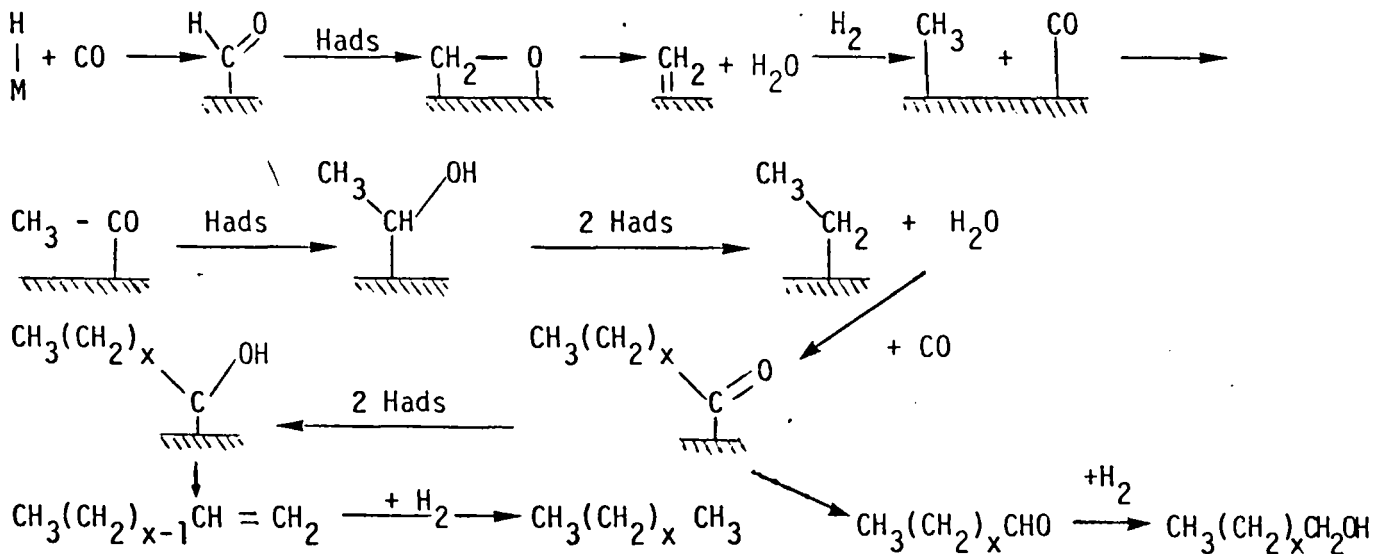
Une modification de ce mécanisme a été proposée par JACOBS (35) qui fait intervenir des hydrogénations et des condensations d'hydroxycarbènes en parallèle



donnant des alcools comme produits primaires, déshydratés ensuite en oléfines. Cette proposition est basée sur la corrélation de la taille du site actif du catalyseur avec la distribution en poids moléculaire moyen des produits de polymérisation.

3) MECANISME D'INSERTION DE L'OXYDE DE CARBONE

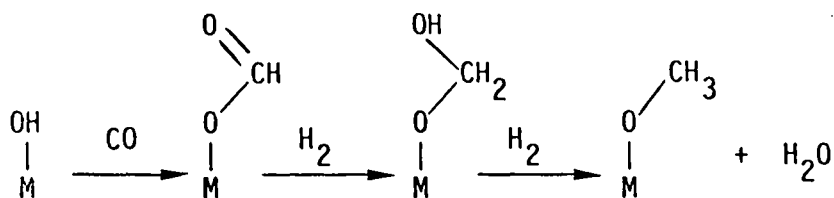
Ce mécanisme, initialement proposé par PICHLER et SCHULZ (36) présente des analogies avec la réaction d'hydroformylation et s'inspire des concepts utilisés en catalyse homogène. Avec des variantes introduisant des changements mineurs (37, 38) les auteurs ont suggéré que les liaisons c-c sont formées par insertion de CO dans les liaisons métal-alkyl de manière analogue à celle bien connue dans les systèmes homogènes.



Dans la première étape de ce mécanisme la présence d'espèces formyles a été mise en évidence par trappage chimique (39). Ceci a été confirmé par les résultats de LAVALLEY et Coll. qui a identifié ces espèces formyles par spectroscopie I.R. sur ZnO (40).

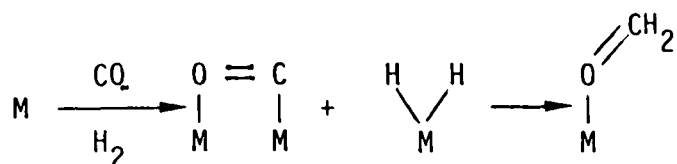
Le mécanisme de DELUZARCHE et Coll. (41) diffère notablement du mécanisme de Pichler et Schulz bien qu'il soit également basé sur

une insertion de CO mais cette fois dans une liaison hydroxyle.

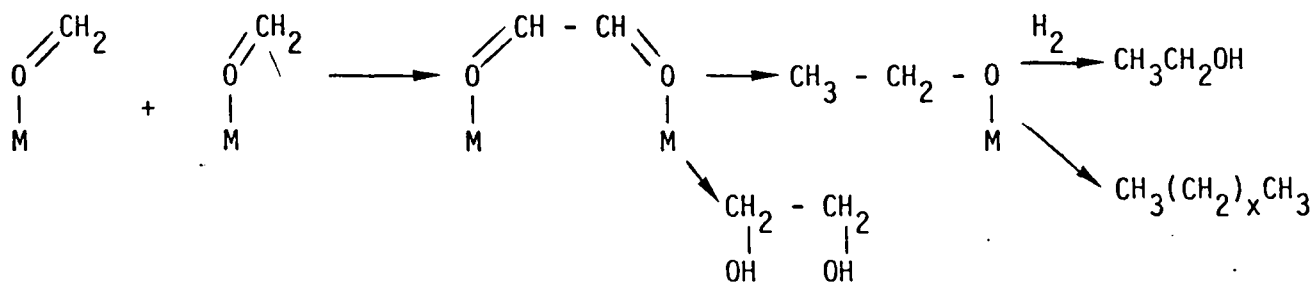


Ce mécanisme est également basé sur des expériences de trappage chimique d'espèces résiduelles à la surface du catalyseur après la réaction F.T.

Un mécanisme qui s'apparente au précédent a été proposé plus récemment par SAPIENZA et Coll. (42). Une molécule de CO liée au site catalytique sur le carbone et l'oxygène donne par hydrogénation une espèce formaldéhyde adsorbée par l'oxygène.

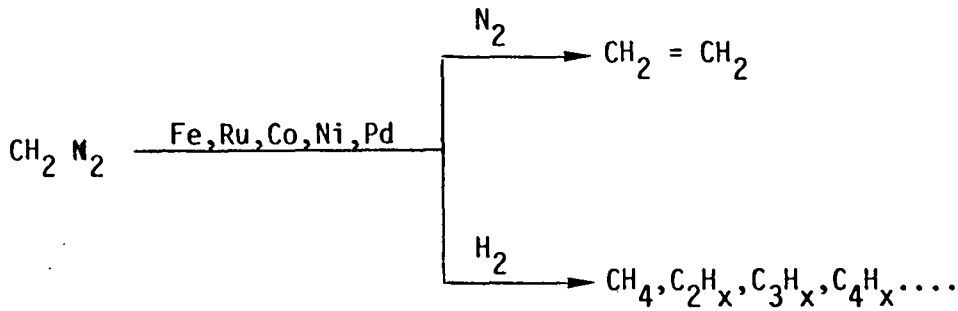


La polymérisation de cette espèce serait responsable de la propagation de la chaîne carbonée :



L'aptitude des métaux de transition des premiers groupes et des terres rares pour former des liaisons métal-oxygène est bien connue mais il est quand même difficile de négliger les interactions carbone-métal.

Les trois types de mécanisme évoqués ci-dessus ont été testés et comparés expérimentalement par PETTIT et Coll. (23) pour leur capacité à faire intervenir des espèces méthyléniques et hydroxyméthyléniques. Dans ces travaux ces auteurs ont étudié la réaction du diazométhane dilué dans l'azote sur différents métaux :



En présence d'azote seul l'éthylène est formé sur différents catalyseurs métalliques. Cependant en présence d'hydrogène seul le cuivre conduit à la formation exclusive d'éthylène. Sur Fe, Ru, Co, Ni et Pd, un mélange d'hydrocarbures est formé selon la distribution de Schulz-Flory, identique sur le même métal à celle obtenue en F.T. à partir de CO/H_2 . La distribution des produits est prédite selon PETTIT uniquement dans le cas du mécanisme de Fischer-Tropsch faisant intervenir un carbure superficiel. La vitesse de propagation due aux espèces CH_2 par rapport à la vitesse de terminaison augmente d'un facteur 3,3 avec le diazométhane. Cette conclusion a été confirmée par la répartition des atomes de ^{13}C dans le propène formé à partir de $^{13}\text{CO}/\text{H}_2$ et $^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$ dans les conditions F.T. Cette étude en faveur du mécanisme de Fischer-Tropsch est basée sur le rôle différent attribué aux espèces CH_2 dans les trois mécanismes.

CHAPITRE I I

--0000000--

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

I - COMPOSITION DES CARBURES MIXTES DE W et Mo PAR ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

I.1) DOSAGE DES METAUX

La teneur en molybdène et tungstène des catalyseurs a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à la longueur d'onde $\lambda = 3132,6 \text{ \AA}$ pour le molybdène et $\lambda = 2551 \text{ \AA}$ pour le tungstène en flamme réductrice acétylène-proxyde d'azote (N_2O). Les dosages des métaux ont été réalisés pour la plupart au laboratoire UGICARB-MORGON (ex Eurotungstène à Grenoble) et au service central d'analyse du CNRS (Lyon).

I.2) DOSAGE DU CARBONE

I.2.1) Dosage du carbone total

La quantité totale du carbone est obtenue par combustion de l'échantillon dans un four à haute fréquence sous oxygène (appareil LECO). Les gaz de combustion sont alors traités et purifiés et le dioxyde de carbone est ensuite détecté quantitativement au moyen d'une cellule de conduction thermique dont la voie de référence est parcourue par un courant d'oxygène pur. La tension délivrée par la cellule de mesure est amplifiée, intégrée puis affichée sur un voltmètre digital gradué directement en pourcentage de carbone.

I.2.2) Dosage du carbone libre

Les catalyseurs à base de carbures métalliques contiennent des quantités de carbone libre qui dépendent de leur préparation. Ce carbone libre est dosé par coulométrie selon la norme AFNOR NF 4-95 482. La prise d'essai de l'échantillon est attaquée par un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique à chaud qui dissout tous les constituants sauf le carbone non combiné. Le résidu récupéré est ensuite transformé en CO_2 par combustion dans un courant d'oxygène à 1300°C . Le dioxyde de carbone est introduit dans une cellule de titrage, il provoque une acidification signalée par le changement de potentiel d'une électrode de verre. Ce signal déclenche une électrolyse d'une solution titrée de perchlorate de baryum formant de la baryte qui neutralise l'acide carbonique. L'électrolyse s'arrête

quand le pH initial est à nouveau atteint. la quantité d'électricité nécessaire pour effectuer cette neutralisation fournit la teneur en carbone libre.

La détermination du carbone combiné au métal (C) se fait par différence entre la quantité de carbone total (C_T) et celle du carbone libre (C_L). La composition pondérale des catalyseurs est reportée dans le tableau 3.

A partir de ces valeurs, on a pu calculer :

- la stoechiométrie des carbures de tungstène et/ou de molybdène par le nombre d'atomes de carbone combinés par atome de métal ($C/Mo + W$)
- le taux de carbone libre défini comme le nombre d'atomes de carbone libre par atome de métal ($C_L/Mo + W$)
- le pourcentage atomique ($\% Mo/Mo + W$) de molybdène dans les carbures mixtes.

Ces résultats figurent dans les tableaux 3 et 4 avec l'aire spécifique totale (S) obtenue par la méthode B.E.T. Il faut remarquer que l'aire spécifique globale a diminué après le traitement de carburation sous CO à 900° C (alors que l'alumine initiale avait une aire B.E.T. de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) plus fortement pour l'échantillon K_2 de manière inexplicable. La dispersion de ces catalyseurs n'a pas été optimisée. Une étude qualitative en microscopie électronique réalisée à l'Université de Poitiers par M. PROVOST et A.M. HARDY (43), associée à une analyse en fluorescence X, indique la présence conjointe d'atomes de W et Mo au sein de cristallites mixtes mais souligne l'hétérogénéité de la répartition du W et Mo dans les amas de carbures mixtes.

L'étude par diffraction de rayons X n'a pas été possible à cause des raies larges et intenses de l'alumine qui masquent celles des phases carbures métalliques.

Tableau 3 : Composition pondérale des catalyseurs à base de carbures supportés sur alumine et sur charbon (teneurs exprimées en grammes pour 100 g de produit brut).

Dénomination	Nomenclature	C _T	C _L	C	Mo	W	Mo+W
K ₀	WC/Al ₂ O ₃	0,80	0,64	0,16	0	4,09	4,09
K ₁	(Mo,W)C/Al ₂ O ₃	0,34	0,06	0,28	0,73	4,32	5,05
K ₂	"	0,36	0,10	0,26	1,21	3,08	4,27
K ₃	"	1,07	0,81	0,26	1,82	2,70	4,52
K ₃₋₀	MoC/Al ₂ O ₃	1,99	1,55	0,44	4,36	1,11	5,47
K ₆ (*)	(Mo,W)C/C	-	-	-	1,83	2,68	4,51

(*) Echantillon témoin : catalyseur sur charbon actif

Tableau 4 : Composition atomique et aire spécifique des carbures de W et Mo supportés sur alumine et sur charbon.

Dénomination	Nomenclature	M ₀ /M ₀ +W (% at)	Stoechio métrie C/M ₀ +W	% de carbone libre C _L /M ₀ +W	Teneur en métal total (% en poids)	S aire BET (m ² .g ⁻¹)
K ₀	WC/Al ₂ O ₃	0	0,600	2,390	4,09	87,7
K ₁	(W,Mo)C/Al ₂ O ₃	24,5	0,750	0,161	5,05	95
K ₂	"	42,9	0,738	0,284	4,29	44,6
K ₃	"	56,4	0,773	2,000	4,52	85
K ₃₋₀	MoC/Al ₂ O ₃	88,3	0,712	2,510	4,36	99,2
K ₆ (*)	(Mo,W)C/C	56,7	-	-	4,51	940

(*) Echantillon témoin : catalyseur sur charbon actif



II - ETUDE DES CARBURES MIXTES DE W et Mo SUPPORTES SUR ALUMINE
PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX)

II.1) RAPPEL DU PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE S.P.X.

Les électrons sont éjectés avec une certaine énergie E qui satisfait à la relation $E_{c_x} = h\nu - E_{1_x} - \phi_{sp}$ où E_c désigne l'énergie cinétique mesurée, $h\nu$ l'énergie du photon X incident, E_{1_x} l'énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément constituant le matériau, et ϕ_{sp} la fonction d'extraction du spectromètre.

Par rapport à un niveau de référence d'énergie de liaison $E_{1_{réf}}$, les énergies cinétiques s'écrivent :

$$E_{c \text{ réf}} = (h\nu - \phi_{sp}) - E_{1 \text{ réf}}$$

$$E_{c_x} = (h\nu - \phi_{sp}) - E_{1_x}$$

d'où $E_{1_x} = E_{1 \text{ réf}} + E_{c \text{ réf}} - E_{c_x}$

$E_{c \text{ réf}}$ et E_c étant mesurées dans la même expérience on peut calculer l'énergie de liaison $E_1(n, l, j)$ d'un niveau n, l, j d'un élément émetteur X. Outre la position des pics selon l'axe des énergies, l'information directe fournie par un spectre S.P.X. comprend également la largeur et la forme de ces pics ainsi que leur intensité qui est proportionnelle à la concentration atomique des centres émetteurs d'électrons. La technique S.P.X. permet d'obtenir des renseignements, en principe, sur la composition élémentaire de l'échantillon, l'état chimique de ces éléments, l'uniformité ou les gradients de concentration des éléments, les transitions de phase dans le solide etc... Le mode de traitement de l'information et les modèles théoriques utilisés ont été précisés dans plusieurs thèses citées en référence (44,45) soutenues au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de LILLE I, des compléments aux modes opératoires utilisés peuvent y être consultés.

L'aire (I) d'un photopic caractéristique d'un élément d'un matériau infiniment épais est donnée par la relation :

$$I_X^\infty = F \cdot \sigma \cdot N_X \cdot T \cdot \lambda$$

F : le flux de photons

σ : la section de capture ou la probabilité d'émission d'un photo-électron

N_X : la densité atomique ou le nombre de centres émetteurs X par unité de volume

T : le facteur de transmission du spectromètre

λ : le libre parcours moyen de l'électron

Il y a proportionnalité entre l'intensité d'un pic I_X^∞ et la concentration atomique N_X de l'élément émetteur. Les facteurs T et F sont difficiles à évaluer dans l'absolu et on se servira des rapports d'intensité des pics pour éliminer ces paramètres.

T est proportionnel à l'énergie cinétique E_C et pour un matériau donné $\lambda = (E_C)^n$ avec $0,5 < n < 0,8$.

Ici pour deux éléments tels que le tungstène et le molybdène, leur rapport atomique a été évalué par la relation suivante :

$$\frac{I_{Mo}}{I_W} = \frac{n_{Mo}}{n_W} \cdot \frac{\sigma_{Mo}}{\sigma_W} \cdot \left(\frac{E_C^{Mo}}{E_C^W} \right)^{1+n} \quad (\text{on a pris } 1+n = 1,7)$$

d'où
$$\left(\frac{n_{Mo}}{n_W} \right)_{SPX} = \left(\frac{I_{Mo} \text{ 3d}}{I_W \text{ 4f}} \right) \cdot 1,323$$

Pour obtenir le maximum de précision sur les calculs de concentration et sur les déplacements chimiques caractéristiques d'un état d'oxydation ou d'une phase définie, nous avons choisi d'analyser les pics $Mo_{3d_{3/2-5/2}}$ et $W_{4f_{5/2-7/2}}$. Pour une espèce chimique ces doublets sont relativement bien résolus $\Delta E_{Mo_{3d_{3/2-5/2}}} = 3,1 \text{ eV}$ et $\Delta E_{W_{4f_{5/2-7/2}}} = 2,2 \text{ eV}$, mais lorsqu'un mélange d'espèces est présent on peut essayer d'évaluer la proportion de l'espèce correspondant à l'énergie de liaison la plus faible (partie droite du spectre) en mesurant uniquement l'aire du niveau, s'il est bien marqué, se détachant sur le flanc droit du massif ($W_{4f \text{ 7/2}}$).

Le doublet $W_{4f\ 5/2-7/2}$ est perturbé par un signal $W_{5p\ 3/2}$ de faible intensité dont la contribution peut être théoriquement éliminée par la relation suivante (III) :

$$\sigma_{W_{4f}} = 9,80$$

$$\sigma_{W_{5p\ 3/2}} = 0,811$$

$$I_{W_{4f}} = \frac{I_{(W)} \cdot 9,80}{(9,80+0,811)} = 0,924 I_{(W)} \quad (III)$$

Les énergies des électrons émis par les éléments tungstène et molybdène dans divers environnements chimiques (métal, oxyde, carbure), l'oxygène 1s (dans les phases oxydes) et le carbure sont reportées dans les tableaux 5 et 6.

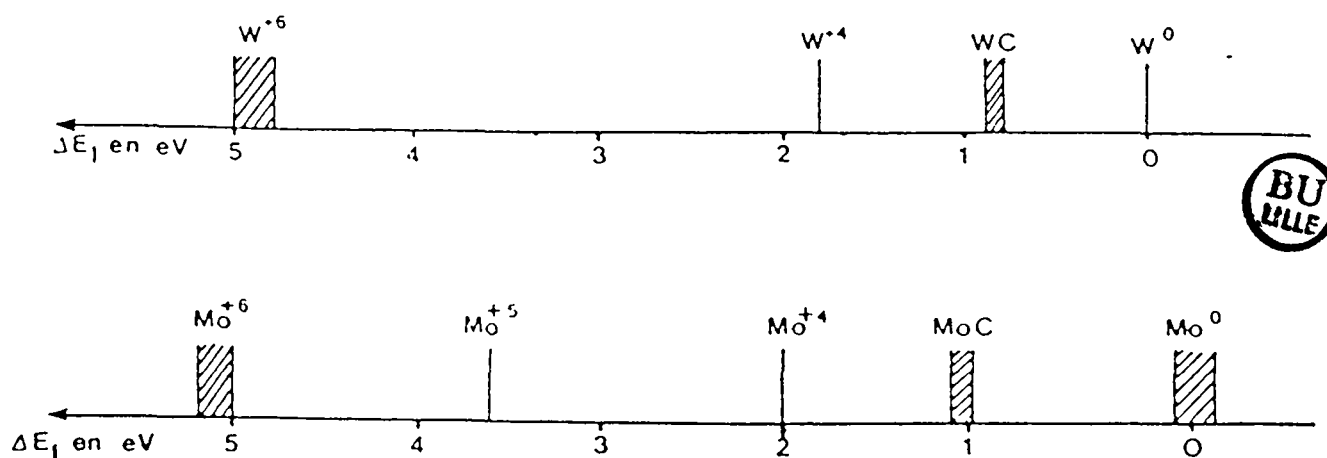
Tableau 5 : Energies de liaison pour les éléments W,O,C et leurs références (en eV).

Echantillons	$W_{4f\ 7/2}$	$W_{4f\ 5/2}$	$\Delta W_{4f\ 7/2-5/2}$	$W_{5p\ 5/2}$	$\Delta W_{4f\ 7/2-5p3/2}$	O_{1s}	Références
W (46)	31,4	33,6	2,2	36,8	5,4	-	$C_{1s} = 285$
WO ₃ (47)	36,4					530,4	$Au_{4f\ 7/2} = 84$
WO ₃ (48)	36,2	38,3	2,1	41,9	5,7	530,9	$C_{1s} = 285$
WO ₂ (48)	33,2						$C_{1s} = 285$
(49)	33,5						
(50)	34,0						
WC (47)	32,3						$W_{4f\ 7/2} = 36,4$ de WO ₃
WC (notre étude)	32,2						$C_{1s} = 285$ $C = 283,2$ (type carbure)

Tableau 6 : Références énergétiques du molybdène en S.P.X.

Echantillons		$M_{03d\ 5/2}$	$M_{03d\ 3/2}$	$\Delta M_{03d\ 5/2-3/2}$	O_{1s}	C_{1s}
M_o	(46)	227,9	231,1	3,2		285
		228,1	231,3	3,2		
M_oO_3	(44)					
M_o^{VI}	(45)	233	236,1	3,1	531	285
		233,2	236,3	3,1	530,8	
M_o^V	(51+49)	231,6				
M_o^{IV}	(45)	230				
$M_oO_xC_y$	(11)					
M_oO_2C		229,1			531,4	285
M_o^{VI}		233,1				
$M_oO_2C_{1-x}$		229	232,1	3,1	531,4	285
E_1 (notre étude)		233				

Les déplacements chimiques pour le tungstène et le molybdène par rapport à W^0 et Mo^0 sont représentés ci-dessous.



II.2) RESULTATS ESCA DES CARBURES DE MOLYBDENE ET DE TUNGSTENE

Des études antérieures (43,52) sur les carbures de tungstène et de molybdène massiques avaient montré que lors du traitement de passivation se formait une couche d'oxyde superficiel. Dans le cas des carbures de tungstène, B. VIDICK et al. (100) ont observé qu'un simple traitement sous hydrogène à 300° C faisait disparaître cet oxyde superficiel au profit du carbure de tungstène. Nous avons vérifié que ceci restait vrai dans le cas du carbure de molybdène massique passivé. Les observations sont rassemblées dans la figure 1 où la courbe A représente le signal ESCA du niveau Mo_{3d} du solide après passivation. On observe bien les signaux correspondant à Mo carbure et à Mo^{+6} . Après réduction sous hydrogène pendant 3 h à 300° C on trouve essentiellement Mo carbure, mais un peu de Mo^{+6} subsiste (courbe B). Ce dernier disparaît complètement après un traitement de 13 h à 480° C sous hydrogène (courbe C). L'oxyde de molybdène superficiel formé lors de la passivation du carbure est donc facilement réduit sous hydrogène.

II.3) RESULTATS ESCA DES CARBURES MIXTES DE W ET M_o SUPPORTES SUR ALUMINE

Les échantillons de W et M_o supportés sur alumine ont été préparés selon la même méthode que les carbures massiques qui ont servi de composés de référence. Après calcination des oxydes W et M_o , ceux-ci ont été réduits à 600° C, puis carburés par le monoxyde de carbone à 900° C (20 heures). Bien que les conditions de préparation aient été identiques pour ces échantillons, les résultats de l'analyse chimique (tableaux 3 et 4) ont montré que le taux de carburation et la quantité de carbone libre formée sont très variables d'un échantillon à l'autre. Les résultats ESCA indiquent également de telles différences dues, sans doute, au manque de contrôle et de reproductibilité des températures locales au niveau des grains de catalyseurs et aussi du traitement de passivation. A titre de comparaison, nous avons rappelé dans la figure 2 le signal ESCA W_{4f} dans le carbure de tungstène massique (43). Les spectres S.P.X. des carbures supportés sur alumine sont très différents de ceux des carbures massiques. Le spectre de l'échantillon K_o (WC/Al_2O_3) est caractéristique (figure 3) de ces composés. Contrairement aux carbures massiques, le doublet du tungstène au niveau W_{4f} 5/2-7/2 est peu résolu. Ceci

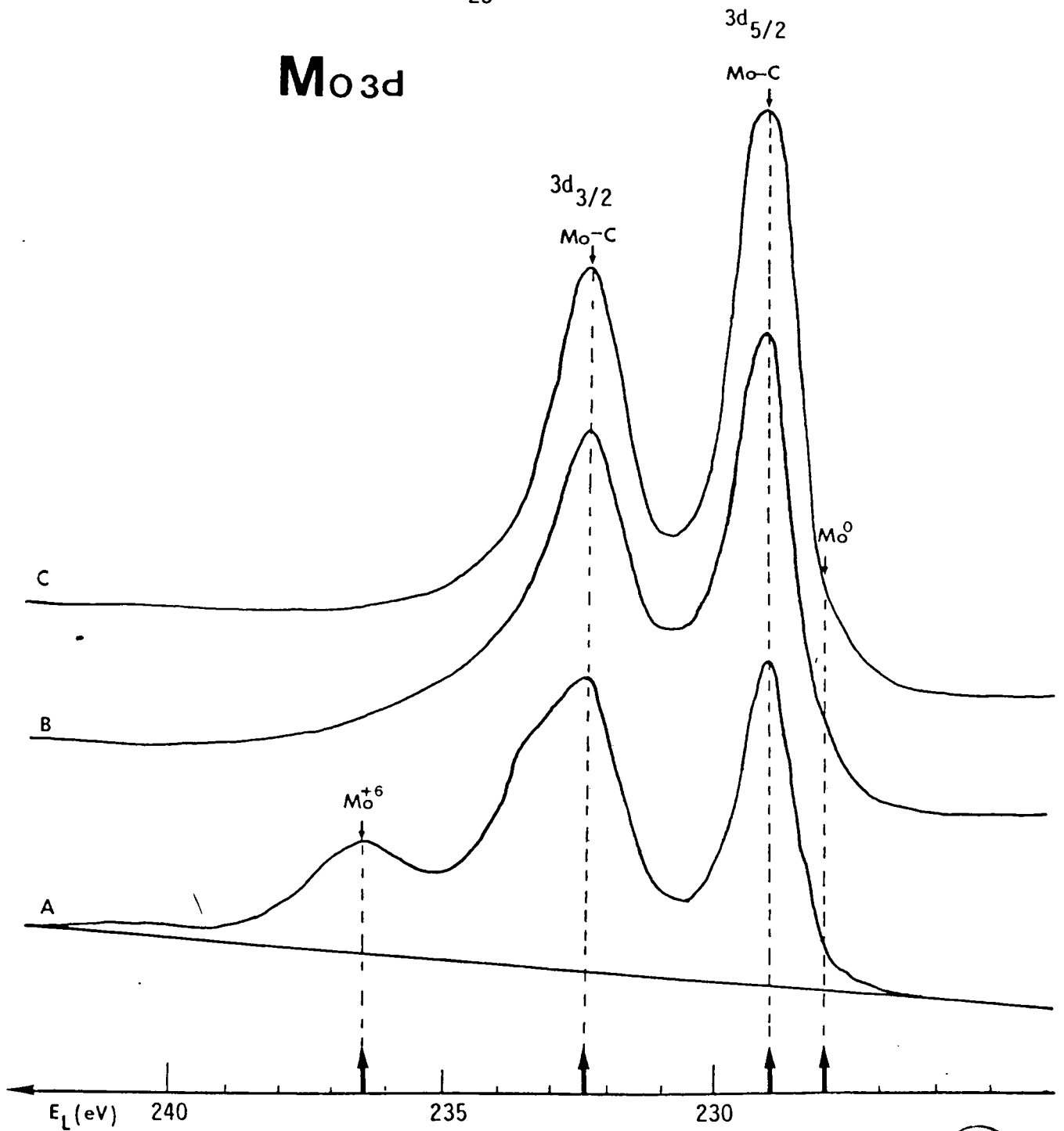


Figure 1 : Evolution des photopics du niveau Mo_{3d} pour Mo₂C_{1-x} (E₂).

- A - Après passivation
- B - Après traitement thermique de 3H à 300° C sous hydrogène
- C - Après traitement thermique de 13H à 485° C sous hydrogène



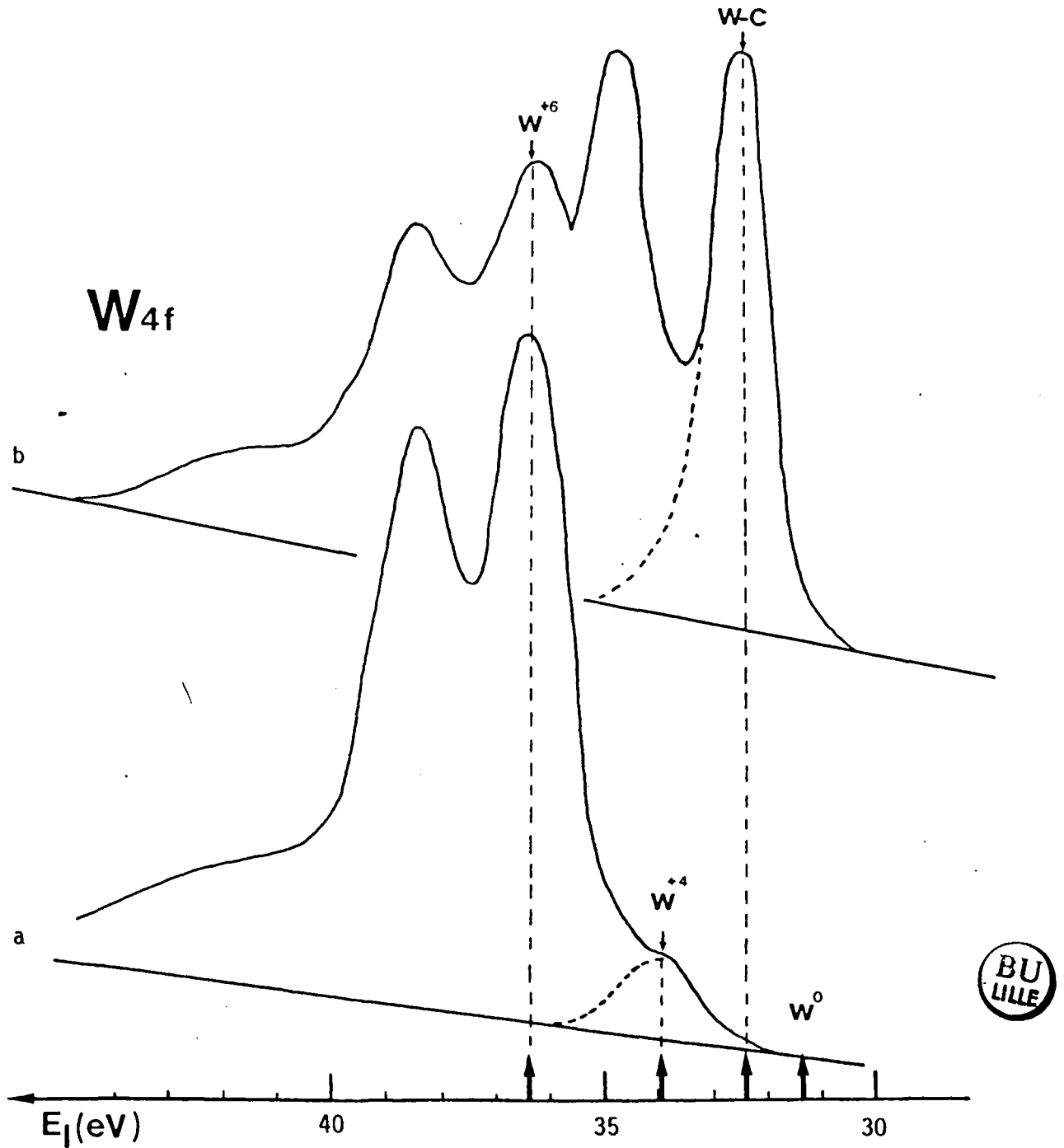


Figure 2 : Photopics du niveau W_{4f} de l'oxyde précurseur du tungstène (43)

- a) après calcination sous azote et préréduction sous hydrogène à 550° C (16h)
- b) après carburation

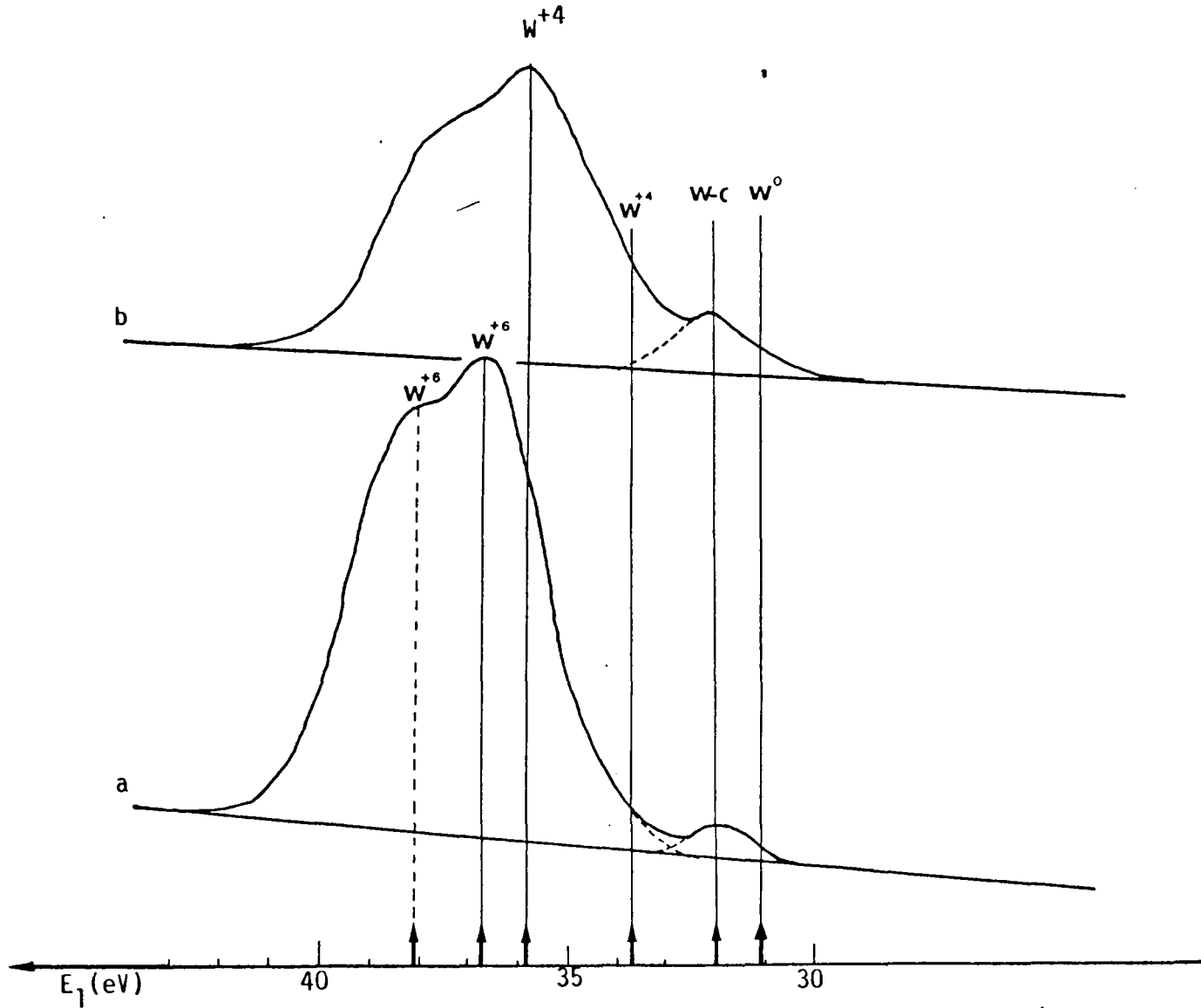


Figure 3 : Photopics du niveau W4f du catalyseur K_0 (WC/Al_2O_3)

a) avant la réaction $CO+H_2$; b) après la réaction $CO+H_2$



peut-être dû à une interaction entre le tungstène et l'alumine mais aussi à la grande diversité des phases oxydes, oxycarbures et carbures existant à la surface de l'alumine. Dans de telles conditions, l'évaluation semi-quantitative des phases carbures et oxydes ne peut que conduire à de grossières approximations, d'autant plus que les spectres ont été obtenus après passivation.

On peut constater que, quelles que soient les teneurs en W et Mo, la proportion de phases carbures est très faible par rapport à celle des phases oxydes (tableau 7).

Tableau 7 : Composition des phases oxydes et carbures avant et après test CO + H₂

Catalyseur	Mo —— (% at) Mo+W	W oxyde (%)	W carbure (%)	Mo oxyde (%)	Mo carbure (%)
K ₀	avant	95	5		
	après	0	84	-	-
K ₁	avant	88	12	100	faible
	après	24,5	100	88	12
K ₂	avant	45	55	59	41
	après	42,9	91	90	10
K ₃	avant	96	4	100	faible
	après	56,4	95	92	8
K ₃₋₀	avant	-	-	82	18
	après	88,3	-	82	18
K ₆	avant	94	6	92	8
	après	56,7	89	89	11

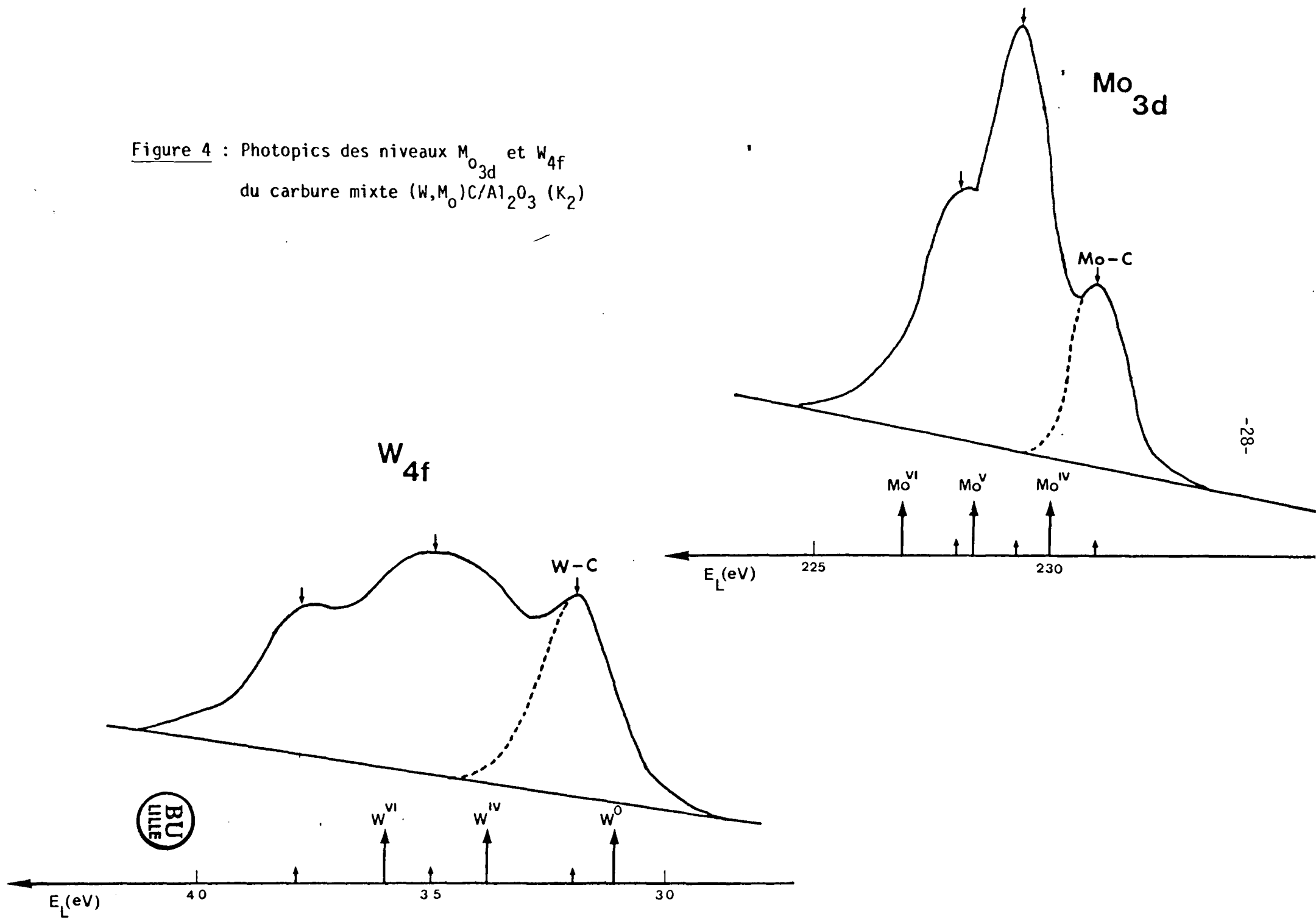
Les carbures supportés diffèrent donc sensiblement sur ce point des carbures massifs. La procédure de passivation a cependant été la même pour les deux séries de catalyseurs. Ce phénomène peut avoir deux causes. Soit que les oxydes de Mo et de W forment avec le support

un aluminate plus difficile à réduire et à carburer, soit que, à cause de la taille des particules de carbure plus faible dans le cas des carbures supportés que dans celui des carbures massiques, la fraction de métal réoxydé correspondant à une même épaisseur d'oxyde superficiel soit plus importante. La seconde hypothèse paraît plus plausible si l'on considère le cas particulier du catalyseur K_2 qui seul présente une proportion importante de W et Mo sous forme carbure (fig. 4 et tableau 7). Si la carburation des combinaisons éventuelles d'oxydes de W et Mo avec l'alumine était en cause, il n'y aurait aucune raison pour que le catalyseur K_2 ait un comportement particulier, d'autant plus que le rapport C/Mo + W est très proche pour ce catalyseur de ceux des K_1 , K_3 et K_{3-0} . Au contraire, le tableau 4 indique que, pour une raison qui reste à déterminer, l'aire spécifique totale est environ la moitié pour K_2 que pour les autres solides étudiés ici. Sans doute, le support a-t-il été fritté accidentellement à plus haute température. Vraisemblablement dans ce catalyseur la taille moyennée des particules est plus grande que pour les autres solides de la série. Il est d'ailleurs remarquable de constater que les catalyseurs d'une autre série (I_1 , I_2 , I_3) à base de carbures de Mo et W sur la même alumine d'aires spécifiques totales de même ordre de grandeur que celle de K_2 étudiés par M. PROVOST ont donné des résultats analogues au K_2 en ESCA. Il semble donc que la passivation des carbures supportés soit plus délicate que celle des carbures massiques et que le solide résultant soit oxydé plus profondément. Remarquons cependant que les analyses chimiques nous indiquent que nous avons toujours globalement une phase carbure (rapport C/Mo + W du tableau 4). L'oxydation est donc toujours limitée à quelques couches proches de la surface.

Il était intéressant d'observer l'évolution des différentes phases superficielles après la réaction de CO et H_2 (synthèse Fischer-Tropsch).

Les spectres S.P.X. ont été obtenus après des durées de réaction de l'ordre de 10 à 20 heures à des températures variant de 250 à 350° C après refroidissement sous hydrogène à température ambiante et passivation sous azote contenant une faible proportion d'oxygène (tableau 7). Aux erreurs expérimentales près, les proportions des phases carbures et oxydes superficielles sont peu différentes avant et après la réaction $CO + H_2$, contrairement à ce qui a été observé dans le reforming de l'hexane (43),

Figure 4 : Photopics des niveaux M_{o3d} et W_{4f}
 du carbure mixte $(W,Mo)_2C/Al_2O_3 (K_2)$



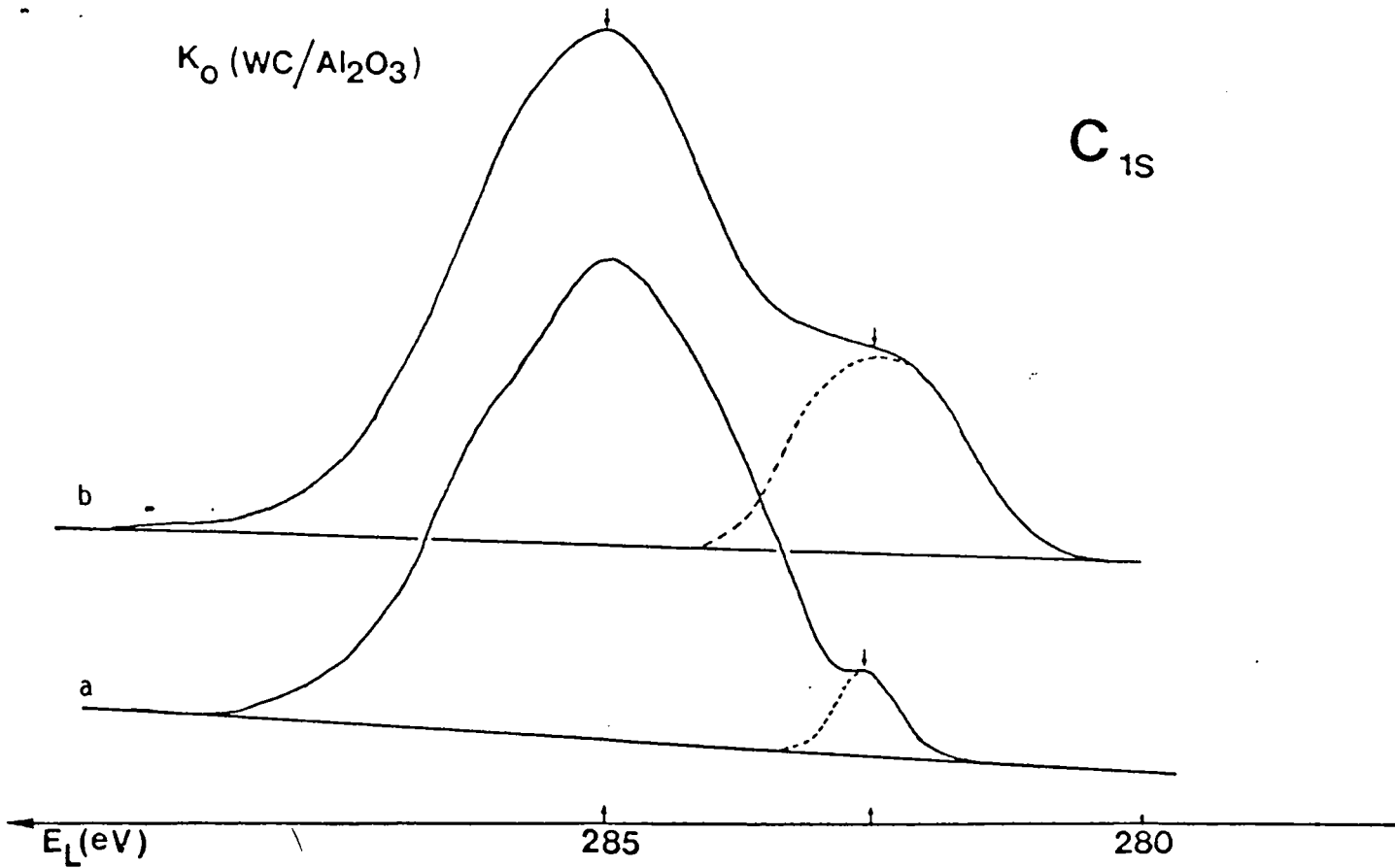


Figure 5 : Photopics du niveau C_{1s} du carbure de tungstène K_0 (WC/Al₂O₃)

- a) avant la réaction $CO+H_2$
- b) après la réaction $CO+H_2$

montrant une grande différence de comportement dans ces deux réactions. On peut cependant remarquer que la teneur en carbure semble, en général, légèrement supérieure après le test $\text{CO} + \text{H}_2$ qu'avant. Cependant, l'incertitude expérimentale sur les mesures de surfaces de pics étant assez grande, il est difficile d'en tirer des conclusions. Cette augmentation des phases carbures semble pourtant se révéler également dans l'évolution des pics du carbone (niveau C_{1s} , figure 5). Avant la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ le spectre S.P.X. se compose d'un pic large pour le carbone de type amorphe (graphitique) à 285 eV (recouvrant sans doute plusieurs espèces liées à l'oxygène du support) et un pic plus faible à 282,5 eV pour le carbone de type carbure. Ce dernier s'accroît sensiblement après la réaction de CO et H_2 (tableau 7, colonne 4).

Ici encore, le catalyseur K_2 se comporte différemment des autres catalyseurs de sa série : le tableau 7 indique que la proportion de phases carbures a diminué par rapport à celle des oxydes. Mais à nouveau il peut s'agir d'un problème de passivation. nous constatons d'ailleurs qu'après passivation sur le catalyseur K_2 on observe environ 10 % de phase carbure, valeur obtenue généralement en moyenne sur tous les autres solides.

En ce qui concerne la concentration superficielle atomique relative en Mo et W, si on porte le rapport atomique $\text{Mo}/\text{Mo} + \text{W}$ superficiel évalué par S.P.X. en fonction de la composition massique ; on obtient une droite dont la pente est légèrement supérieure à 1 (fig. 6), ce qui semble indiquer un léger enrichissement superficiel en molybdène. Cet enrichissement a déjà été constaté mais de façon plus nette, sur les catalyseurs massiques à base de carbures mixtes (43) et il peut expliquer pourquoi l'oxydation du molybdène semble en général plus importante que celle du tungstène lors du traitement de passivation (tableau 8). Après la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$, l'enrichissement en Mo semble disparaître, sauf apparemment pour le catalyseur K_1 , et la composition atomique relative superficielle devient proche de la composition massique, l'évolution étant plus marquée pour les solides plus riches en molybdène. Il faut cependant toujours remarquer que l'estimation de la position de la ligne de base étant assez imprécise, ces résultats sont entachés d'une importante erreur expérimentale.

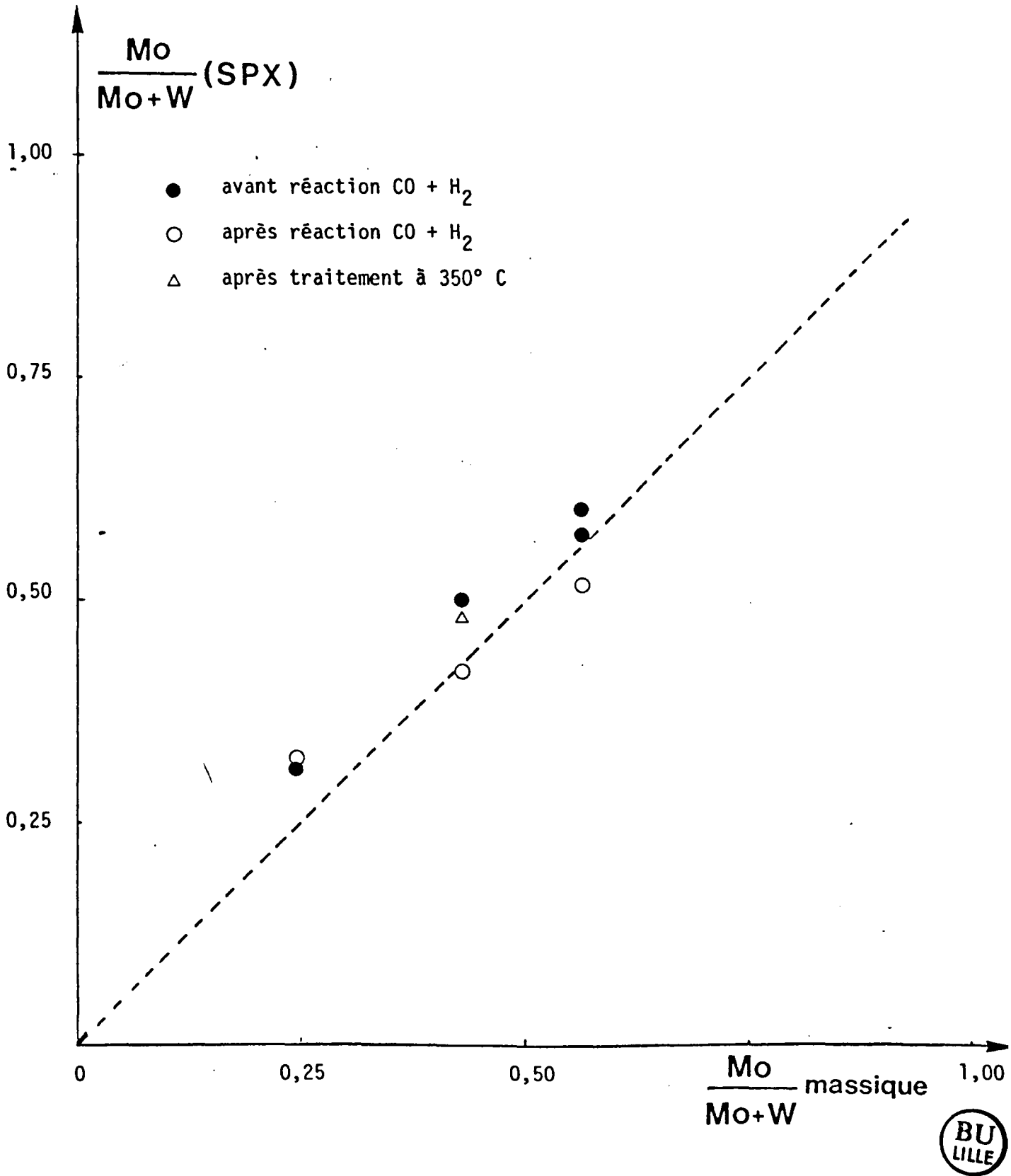


Figure 6 : Composition atomique superficielle déterminée par SPX en fonction de la composition atomique massique des carbures mixtes supportés ($K_0, K_1, K_2, K_3, K_{3-0}$).

Tableau 8 :

Catalyseur	$\frac{W}{Al}$	$\frac{M_o}{Al}$	$\frac{N_C \text{ total}}{N_{Al}}$	$\frac{M_o}{M_o+W}$ (ESCA)	$\frac{M_o}{M_o+W}$ (massique)
K_0 avant	$1,66 \cdot 10^{-2}$	-	0,313		
K_0 après CO+H ₂	$1,95 \cdot 10^{-2}$	-	0,148	0	0
K_1 avant	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$0,86 \cdot 10^{-2}$	0,084	0,309	
K_1 après CO+H ₂	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$0,97 \cdot 10^{-2}$	0,060	0,317	0,245
K_2 avant	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	0,343	0,496	
K_2 après CO+H ₂	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	0,036	0,420	0,423
K_3 avant	$1,54-1,38 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	0,347	0,576-0,602	
K_3 après CO+H ₂	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	0,143	0,552	0,564
K_3-0 avant	-	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,213		
K_3-0 après CO+H ₂	-	$3,95 \cdot 10^{-2}$	0,130	1,00	0,88
	$\frac{W}{C}$	$\frac{M_o}{C}$			
K_6 avant	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$5,08 \cdot 10^{-3}$		0,377	
K_6 après CO+H ₂	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	-	0,393	0,567

On peut de même suivre l'évolution semi-quantitative des espèces superficielles sous l'influence de la réaction CO + H₂ en comparant les nombres de W, M_o, C et O par atome d'aluminium de l'alumine qui est présent en quantité constante dans tous les échantillons. Le tableau 8 montre que les rapports W/Al et M_o/Al augmentent après le test réactionnel pour tous les catalyseurs. Cette évolution est logique et est probablement liée à une élimination du carbone non lié au métal (C graphite) par l'hydrogène sous pression (ou par l'eau produite lors de la réaction. Ceci est d'ailleurs corroboré par la diminution du rapport $\frac{N_C \text{ total}}{N_{Al}}$ après le test catalytique (4ème colonne du tableau 8). Au cours de la réaction catalytique, le solide est donc, en partie au moins, débarassé du carbone amorphe

qui aurait pu diminuer l'aire de la phase active accessible aux réactifs. De même la quantité d'oxygène (par atome d'aluminium) diminue indiquant une réduction globale des espèces oxydées par l'hydrogène ou par le CO.

CONCLUSION DE L'ETUDE SPX

Les carbures mixtes de W et M_0 supportés sur alumine sont initialement caractérisés par des phases carbures dispersées dans des phases oxydes majoritaires. Initialement ces solides montrent un léger enrichissement superficiel en molybdène, plus faible que celui observé dans le cas des carbures massiques. La réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone augmente la carburation des sites catalytiques tout en diminuant la quantité totale de carbone. La réaction $CO + H_2$ modifie la concentration superficielle en M_0 et W en homogénéisant la composition relative en surface qui devient alors proche de la composition massique.

III- ADSORPTION SELECTIVE DE L'HYDROGENE ET DU MONOXYDE DE CARBONE

III.1) ADSORPTION DE L'HYDROGENE

Les mesures d'adsorption sélective de l'hydrogène sont couramment utilisées pour déterminer le nombre de sites catalytiques superficiels des catalyseurs métalliques supportés. Le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés correspond par hypothèse au nombre de sites potentiels d'adsorption et par extension à celui de sites actifs dans les réactions où intervient l'hydrogène comme réactif. L'identification des sites catalytiques au nombre d'atomes superficiels de métal n'est possible que si la stoéchiométrie d'adsorption est connue. C'est ainsi que pour le platine les nombreuses études d'adsorption d'hydrogène ont montré que le rapport H/Pt était sensiblement égal à 1.

Le nombre de sites potentiels superficiels d'un catalyseur supporté s'obtient en mesurant la quantité d'hydrogène adsorbée (à température constante) pour différentes pressions d'hydrogène (de 0 à 300 torrs dans notre étude) et en extrapolant l'isotherme ainsi obtenue à pression nulle. En effet, BENSON et BOUDART (53) ont montré que les isothermes d'adsorption (à température ambiante) pour des catalyseurs Pt/Al_2O_3 sont parallèles à celle obtenue sur alumine seule, indiquant qu'il n'y a pas d'hydro-

gène adsorbé sur le support seul à pression d'hydrogène nulle (ordonnée à l'origine nulle). Sur l'un de nos catalyseurs à base de carbures mixtes de W et Mo supportés (catalyseur K₃) nous avons pu vérifier (Fig. 7) que la quantité d'hydrogène adsorbée, extrapolée à partir de l'isotherme d'adsorption à température ambiante, est nulle. Si on augmente la température d'adsorption, le nombre de micromoles d'hydrogène adsorbées augmente.

Tableau 9 : Mesures d'adsorption d'hydrogène sur (W, Mo)C/Al₂O₃, K₃ en fonction de la température.

T d'adsorption (° C)	Na (μ moles H ₂ .(g ⁻¹ de catalyseur))
23	0
300	13,2
400	18,3
500	34,0

Généralement, l'adsorption d'hydrogène est exothermique et décroît lorsque la température augmente (54). Le carbure mixte de W et Mo (K₃) a donné lieu à un résultat inverse ; l'adsorption de l'hydrogène est donc un processus activé. Un résultat similaire a été obtenu sur un monocristal de W carburé par l'éthylène (55). Un phénomène d'activation analogue a également été observé pour des catalyseurs à base de cobalt (56) sur différents supports (Al₂O₃, TiO₂, MgO etc...) : le degré d'activation varie avec la composition du catalyseur, il augmente quand la teneur en métal diminue et que l'interaction métal-support s'accroît.

Pour tenir compte de cette situation, dans le cas de nos catalyseurs, nous avons mesuré la quantité d'hydrogène adsorbée à 400° C. Cette valeur a été choisie car elle correspond à la température limite nécessaire pour réduire la couche superficielle d'oxyde de passivation, comme l'a montré une étude antérieure par SPX de catalyseurs massiques à base de carbure de tungstène (43,52). Les essais de prétraitement sous

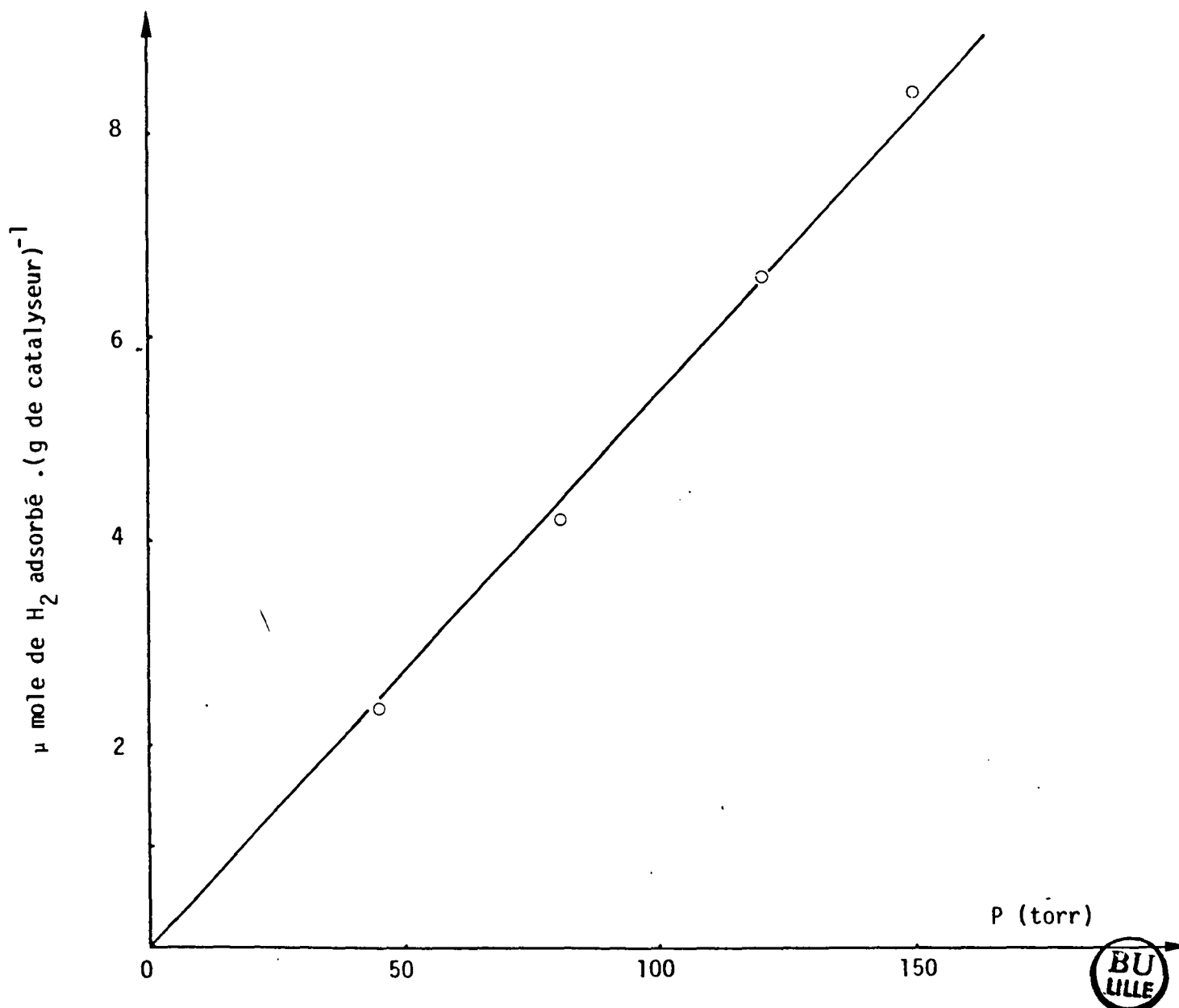


Figure 7 : Isotherme d'adsorption de l'hydrogène à température ambiante.

(catalyseur K₃ : (W, M₀)C/Al₂O₃, M₀/M₀+W = 0,57)



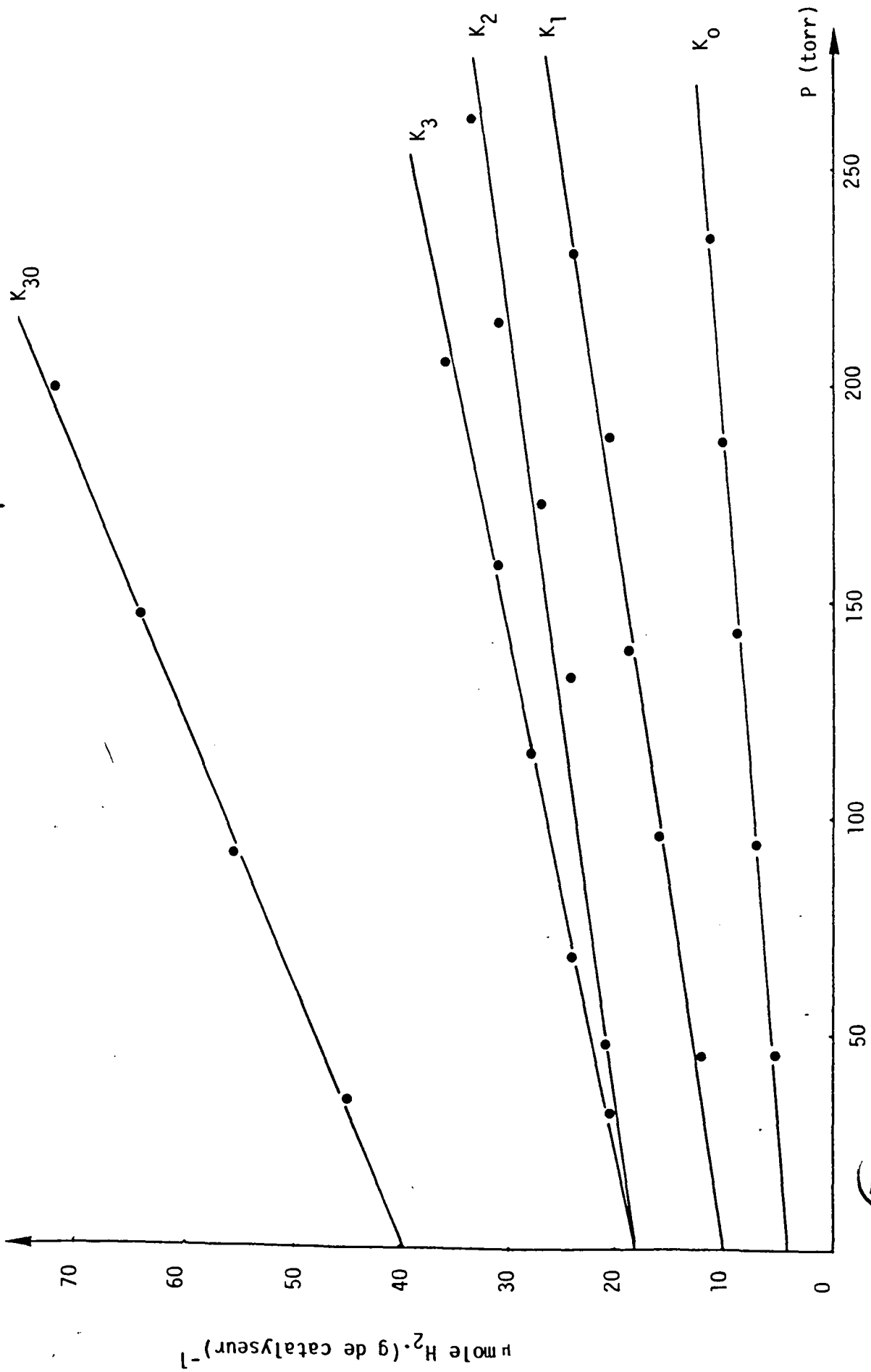
courant d'hydrogène à différentes températures, avant la réaction test $\text{CO} + \text{H}_2$, ont également montré qu'une température minimale de 400°C était indispensable pour obtenir une bonne activité catalytique (Cf Chapitre 4, § II.1). Pour cette raison les catalyseurs ont tous été prétraités pendant environ 7 heures sous courant d'hydrogène puis dégazés pendant environ 10 heures à une pression de 10^{-6} torrs à 400°C avant les mesures d'adsorption. Les différentes isothermes obtenues sont représentées dans la figure 8 et les valeurs des quantités d'hydrogène (en micromoles d' H_2/g de catalyseur) adsorbées, extrapolées à pression nulle, figurent dans le tableau 10.

Tableau 10 : Mesures d'adsorption d'hydrogène à 400°C .

Catalyseurs	aire BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\text{M}_0/\text{M}_0+\text{W}$ (% at)	$\text{C}_T/\text{M}_0+\text{W}$	$\text{C}_L/\text{M}_0+\text{W}$	H_2 adsorbées $\mu\text{mole} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur	$\text{H}/\text{M}_0+\text{W}$
$\text{K}_0 \text{ WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	87,7	0	0,6	$2,39 \cdot 10^{-2}$	4,1	$3,69 \cdot 10^{-2}$
$\text{K}_1 (\text{W}, \text{M}_0)\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	95,0	24,5	0,75	$0,16 \cdot 10^{-2}$	10,0	$6,43 \cdot 10^{-2}$
K_2 "	44,6	42,9	0,738	$0,28 \cdot 10^{-2}$	18,0	$12,26 \cdot 10^{-2}$
K_3 "	85,0	56,4	0,773	$2,00 \cdot 10^{-2}$	18,3	$10,88 \cdot 10^{-2}$
K_{3-0} "	99,2	88,3	0,712	$2,51 \cdot 10^{-2}$	39,6	$15,38 \cdot 10^{-2}$

Le nombre de sites potentiels d'adsorption d'hydrogène augmente avec le pourcentage atomique de M_0 et le nombre total d'atomes de métal par gramme de catalyseurs. Le rapport $\text{H}/\text{M}_0+\text{W}$ croît avec la teneur relative en molybdène (Tableau 10 et figure 9). Cette augmentation du nombre de sites de chimisorption avec la proportion de molybdène ne peut pas s'expliquer par des différences dans les forces de chimisorption de l'hydrogène sur le molybdène et le tungstène. En effet, sur ce dernier, l'adsorption d'hydrogène est plus exothermique sur tungstène que sur molybdène, les enthalpies d'adsorption de l'hydrogène étant respectivement -184 et

Figure 8 : Isothermes d'adsorption de l'hydrogène à 400° C.



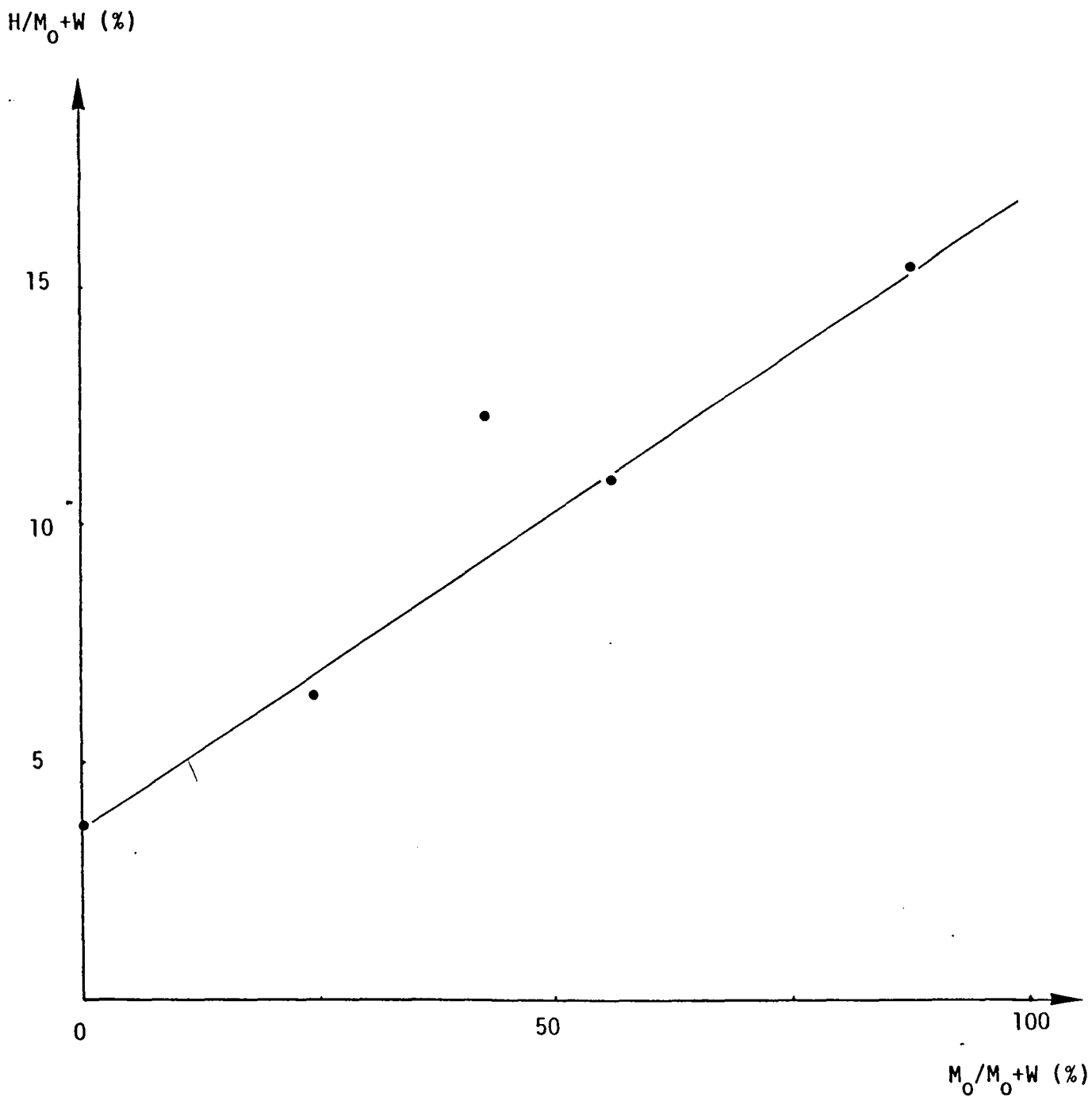


Figure 9 : Evolution du nombre de sites d'adsorption de l'hydrogène à 400° C en fonction de la teneur relative en molybdène pour les carbures mixtes supportés sur alumine.

-170 kJ. mol⁻¹ (57) sur ces deux métaux. L'augmentation de la capacité de chimisorption de l'hydrogène avec la teneur en molybdène est donc vraisemblablement liée à une augmentation de la dispersion de la phase active. Un embryon d'étude par microscopie à balayage sur les carbures de molybdène et de tungstène déposés sur acticarbone a d'ailleurs semblé montrer une répartition de molybdène sur le support plus homogène que pour un carbure de tungstène, celui-ci se présentant plutôt sous forme d'amas (43). La plus grande adsorption d'hydrogène sur molybdène que sur tungstène pourrait également être reliée à un transfert électronique plus important entre le métal et le carbone de type carbure, pour M₀ que pour W. En effet les mesures ESCA ont montré que la différence d'énergie de liaison des photoélectrons du métal et du carbure est plus grande pour le molybdène que pour le tungstène (respectivement 1,1 et 0,8 eV). Il faut cependant faire preuve de la plus grande prudence dans l'interprétation de ce déplacement d'énergie de liaison car celui-ci est sans doute relié au transfert d'électron entre le métal et le carbone, mais également à un phénomène de relaxation qui intéresse un plus grand nombre d'électrons dans le tungstène que dans le molybdène. Les déplacements d'énergie de liaison observés pour M₀ et W ne traduisent donc pas obligatoirement des transferts électroniques d'intensités différentes.

Si on élimine le point relatif au catalyseur K₂ qui paraît particulier, les points H/M₀+W = f (% (M₀+W)) s'alignent remarquablement semblant indiquer que, sous hydrogène à 400° C, le léger enrichissement superficiel, suggéré par les résultats d'XPS, disparaît, laissant la composition superficielle en M₀ et W très proche de la composition massique. Cette bonne linéarité indique d'autre part que la quantité d'hydrogène chimisorbée n'est pas influencée de façon significative par le taux de carbone libre (ou carbone graphitique), puisque le point relatif au catalyseur K₁ qui contient la plus faible proportion de carbone libre se situe bien sur la droite H/M₀+W = f (% (M₀+W)). Il est d'ailleurs vraisemblable qu'une bonne partie de carbone libre a été éliminée au cours du prétraitement sous flux d'hydrogène à 400° C (43). Une telle élimination du carbone non lié au métal a d'ailleurs été signalée dans le paragraphe précédent au cours du test réactionnel CO+H₂. Il est d'autre part vraisemblable que ce carbone libre soit localisé au moins en partie sur le support.

Le catalyseur K_2 se signale par une chimisorption d'hydrogène plus grande que celle correspondant à sa composition nominale. Ce phénomène peut être relié à plusieurs facteurs :

- une plus faible teneur en carbone libre. Cependant le catalyseur K_1 qui contient encore moins de carbone libre semble parfaitement "normal".

- un enrichissement initial superficiel en molybdène plus important que pour les autres solides de la série et qui persisterait en partie, même sous hydrogène à 400° C. Cependant les résultats d'ESCA ne révèlent pas de particularité dans le rapport M_o/M_o+W par rapport aux autres carbures.

- une meilleure carburation lors de la préparation. Il faut rappeler ici que l'étude XPS a révélé que le pourcentage de phase carbure est bien plus important sur le K_2 (tableau 7).

III.2) ADSORPTION DE CO

Depuis les travaux de VANNICE (58) dans les réactions de synthèse Fischer-Tropsch sur différents métaux supportés, les mesures d'adsorption de CO à température ambiante ont été utilisées pour standardiser les activités des catalyseurs dans cette réaction et faciliter leur comparaison en permettant l'expression des vitesses en nombre de rotations. Par hypothèse, un site actif pour les réactions F.T. est supposé être un site d'adsorption d'une molécule de CO. Le nombre de sites actifs est obtenu comme pour l'hydrogène par extrapolation à pression nulle des isothermes d'adsorption de CO déterminées à température ambiante. Avant les mesures d'adsorption, comme pour celles de l'hydrogène, les échantillons ont été prétraités sous un flux d'hydrogène à 400° C pendant environ 7 heures puis dégazés pendant douze heures à la même température et refroidis à la température ambiante. Des essais de réduction à plus hautes températures (500° C et 800° C) ont été effectués sur l'échantillon K_o (WC/Al₂O₃) et les isothermes obtenues sont représentées dans la figure 10. L'extrapolation de ces isothermes à pression nulle donne la même ordonnée à l'origine quelle que soit la température de prétraitement sous hydrogène.

Les différentes isothermes d'adsorption de CO à température

(μ mole de COads/g de cata)

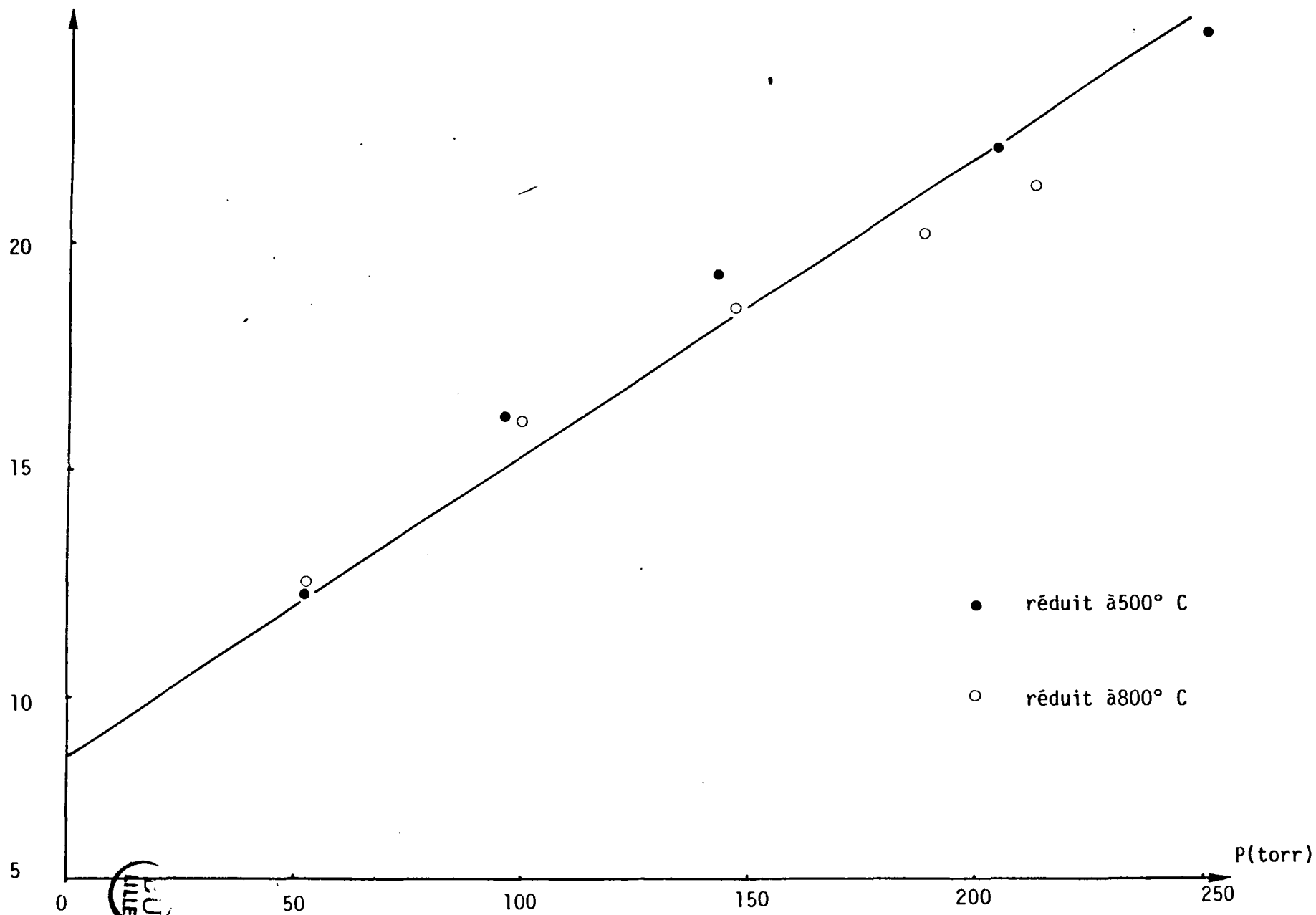


Figure 10 : Isotherme d'adsorption de CO à température ambiante.
(catalyseur K_0 , WC/ Al_2O_3)

ambiante sont rassemblées dans la figure 11 et les valeurs des quantités de CO adsorbées (en micromoles de CO par gramme de catalyseur) extrapolées à pression nulle figurent dans le tableau 11.

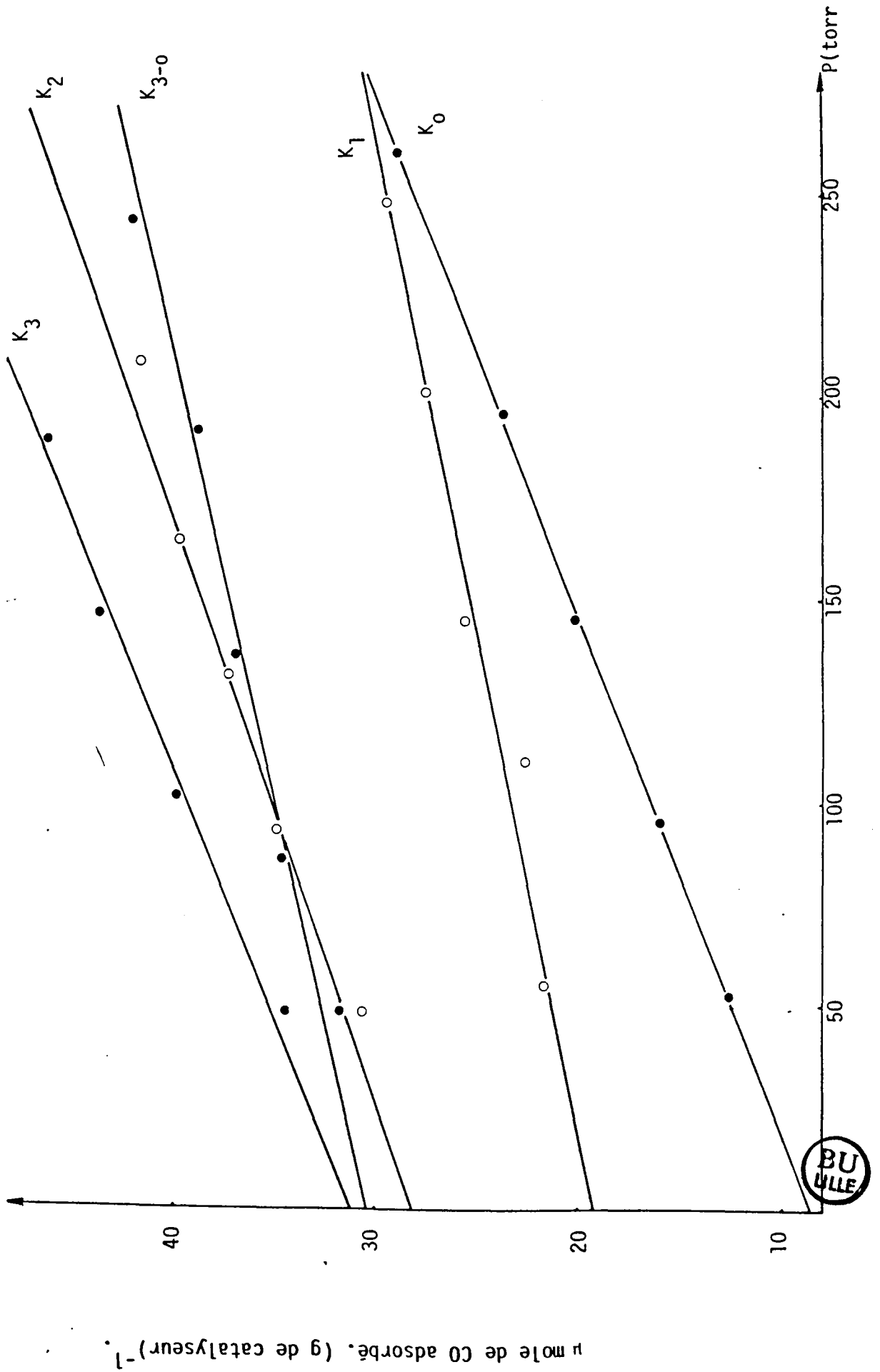
Tableau 11 : Mesures d'adsorption de CO à température ambiante.

Catalyseur	aire BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	M_o/M_o+W (%)	C^-/M_o+W	C_L/M_o+W	CO ads ($\mu mol \cdot g^{-1}$ de catalyseur)	CO/M_o+W	H/CO
K_o WC/ Al_2O_3	87,7	0	0,60	$2,39 \cdot 10^{-2}$	8,6	$3,87 \cdot 10^{-2}$	0,95
K_1 (W, M_o)C/ Al_2O_3	95,0	24,5	0,75	$0,16 \cdot 10^{-2}$	19,2	$6,17 \cdot 10^{-2}$	1,04
K_2 "	44,6	42,9	0,74	$0,28 \cdot 10^{-2}$	28,2	$9,60 \cdot 10^{-2}$	1,28
K_3 "	85,0	56,4	0,77	$2,00 \cdot 10^{-2}$	31,2	$9,27 \cdot 10^{-2}$	1,17
K_{3-0} "	99,2	88,3	0,71	$2,51 \cdot 10^{-2}$	30,5	$5,92 \cdot 10^{-2}$	2,60

La variation du nombre de sites d'adsorption de CO (en fonction du nombre total $W+M_o$ ou C^-/Al) est semblable à celle de l'hydrogène, sauf pour l'échantillon K_{3-0} qui diffère notablement. Le rapport H/CO est voisin de 1 pour tous les échantillons (de 0,95 à 1,28) et de 2,60 pour le K_{3-0} . Ceci est illustré dans la figure 12 où l'on a porté le rapport CO/M_o+W en fonction de la teneur relative en molybdène. Les points relatifs aux solides K_o , K_1 et K_3 s'alignent parfaitement tandis que celui relatif à K_2 est nettement au dessus de la droite, comme dans la figure 9. La capacité de chimisorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone du catalyseur K_2 est donc anormalement élevée par rapport aux autres solides de la série.

Au contraire, le point représentatif du catalyseur K_{3-0} dont le rapport M_o/M_o+W est le plus élevé (88 %) se trouve très au dessous de la droite (le rapport CO/M_o+W étant même inférieur à celui de tous les autres catalyseurs le K_o excepté). Par contre, le point correspondant

Figure 11 : Isothermes d'adsorption de CO à température ambiante (après réduction à 400° C).



au double de la valeur de ce rapport se trouve pratiquement sur la droite suggérant ainsi que l'adsorption de CO fait appel à 2 sites, CO étant adsorbé soit de façon dissociative, soit sous forme pontée. Au contraire, sur le carbure de tungstène et les carbures mixtes CO serait adsorbé de façon linéaire. Il est difficile de discuter davantage ces hypothèses, les données bibliographiques sur l'adsorption de CO sur les carbures de molybdène et de tungstène manquant. Au contraire, sur les métaux, l'adsorption de CO a été abondamment étudiée. Par exemple, des mesures d'adsorption de CO sur monocristal de tungstène suivies par ESCA par YATES et Coll. (60) et MENZEL et Coll. (61) ont montré que CO s'adsorbait selon deux états : le CO_β s'adsorbant dissociativement et le CO_α adsorbé à l'état moléculaire. MADIX et Coll. (55) ont comparé l'adsorption sur W métal et sur carbure, ils ont trouvé que l'adsorption dissociative de CO était inhibée par la formation d'un carbure superficiel. De même MATSUMOTO (62) a montré sur catalyseurs au fer que le carbure affaiblit les liaisons métal-CO et accroît la concentration superficielle de CO faiblement lié qui serait l'espèce active au moins dans la formation du méthanol par un mécanisme non dissociatif (63) ou pour la formation de produits oxygénés en C_2 formés par insertion de CO dans des espèces carbéniques adsorbées (64).

Une éventuelle différence d'adsorption de CO sur les carbures de tungstène et de molybdène pourrait peut-être s'expliquer par un changement de structure. En effet, en partant du carbure de tungstène hexagonal on substitue progressivement des atomes de tungstène par des atomes de molybdène sans changer le réseau cristallin comme cela a été montré pour les carbures mixtes de tungstène et molybdène massiques (52). Au contraire, le carbure de molybdène a une structure hexagonale compacte.

Donc si on admet que pour le solide K_{3-0} la fraction de sites actifs est le double du rapport $\text{CO}/\text{M}_0 + \text{W}$, on retrouve comme pour l'adsorption de H_2 une bonne linéarité du nombre relatif de sites actifs en fonction de $\% \text{M}_0 / \text{M}_0 + \text{W}$. Là encore, l'adsorption de CO à température ambiante ne met pas en évidence un enrichissement superficiel en molybdène.

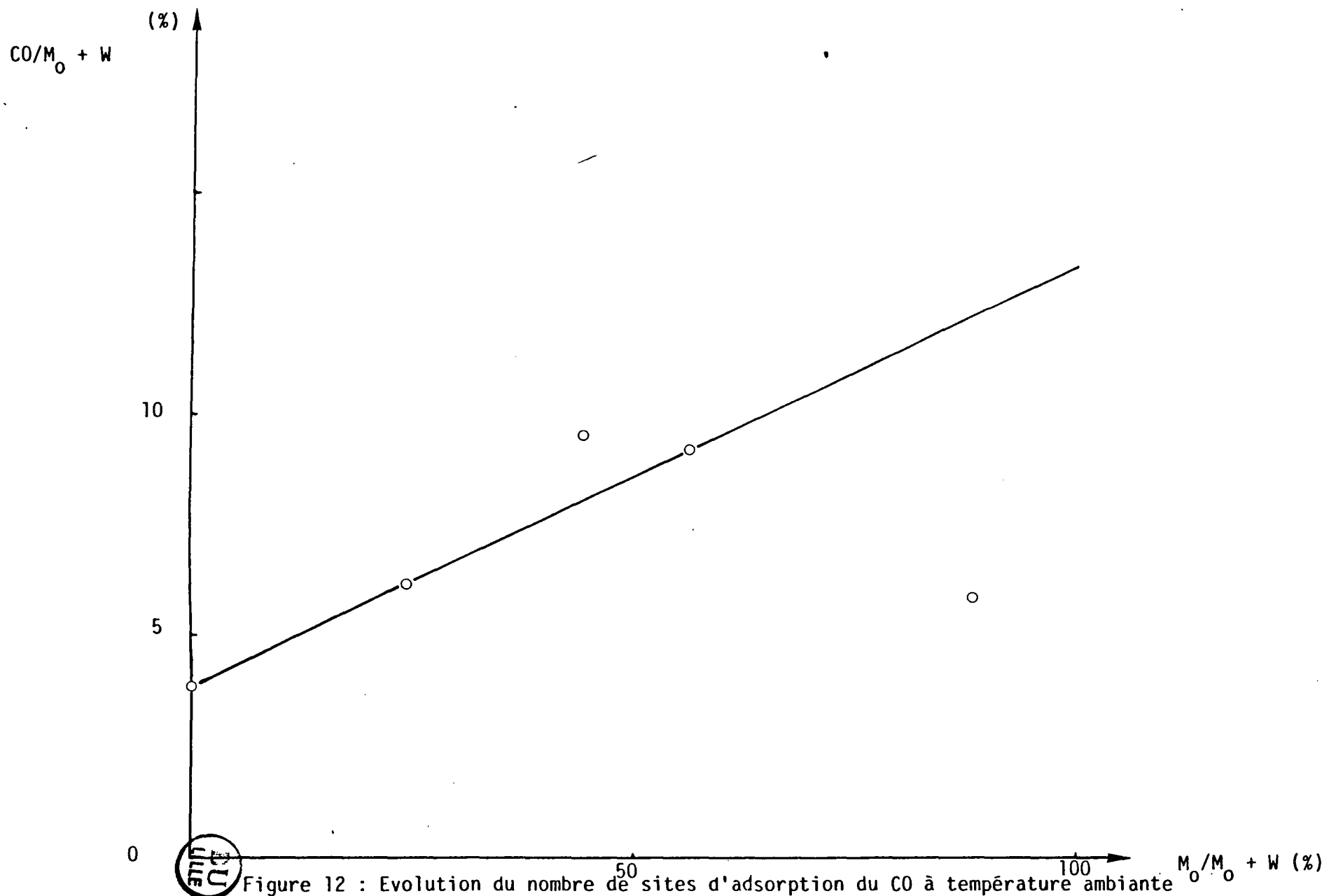


Figure 12 : Evolution du nombre de sites d'adsorption du CO à température ambiante en fonction de la teneur relative en molybdène.

IV - DISCUSSION

L'étude par spectroscopie de photoélectrons a montré que pour tous les carbures supportés, il existe en surface après passivation, une forte proportion de phases oxydes. Si l'on excepte le catalyseur K_2 (à 24,5 % de teneur atomique relative en molybdène) qui semble présenter des particularités non encore expliquées, en moyenne le pourcentage de phase oxyde oscille entre 90 et 95 %. Cependant, globalement les catalyseurs sont des carbures, l'analyse chimique ayant montré que le rapport du nombre d'atomes de carbone à l'état carbure à celui des atomes métalliques ($C^-/Mo+W$) était de l'ordre de 0,7-0,8 (0,6 pour le carbure de tungstène K_0). La grande différence entre l'aspect en ESCA des carbures massiques et supportés réside sans doute dans la plus faible taille des particules de carbures à l'état supporté ce qui les rend plus vulnérables à l'oxydation lors de la passivation. L'ESCA semble également révéler un léger enrichissement superficiel en molybdène dans les solides passivés, cet enrichissement ne persisterait cependant pas après le test réactionnel $CO+H_2$. Par contre la chimisorption d'hydrogène à 400° C et celle du monoxyde carbone à température ambiante après un prétraitement de 7 heures à 400° C sous flux d'hydrogène ne mettent pas en évidence d'enrichissement en molybdène. En atmosphère réductrice la composition superficielle serait donc proche de la composition globale.

Après le test $CO+H_2$ (et passivation) il semble y avoir une légère augmentation de la carburation et élimination au moins partielle du carbone non lié au métal. La teneur initiale en carbone libre ne semble pas influencer sur la capacité de chimisorption de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone. Si on élimine le catalyseur K_2 , qui là encore diffère des autres solides de la série, la chimisorption d'hydrogène et d'oxyde de carbone augmente proportionnellement à la teneur relative en molybdène (figures 11 et 12). Une discussion de ce phénomène a été menée dans les pages qui précèdent et il en résulte que la dispersion de la phase active semble augmenter avec la teneur en molybdène.

CHAPITRE III

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

REALISATION D'UN MONTAGE DE TEST CATALYTIQUE SOUS PRESSION

Les contraintes exercées par la pression d'utilisation élevée (50 bars) et la nature corrosive du monoxyde de carbone ont imposé le choix de l'acier inox 316 pour tous les éléments constitutifs du montage expérimental (tubes de liaison \varnothing 1/8 de pouce, vannes WHITEY, raccords SWAGELOK, etc...). L'ensemble du montage expérimental est représenté dans la figure 13.

I - SYSTEME D'INTRODUCTION DES GAZ

Il comporte trois circuits de purification et de réglage des débits de gaz aboutissant à un mélangeur (M).

I.1) CIRCUIT D'HYDROGENE

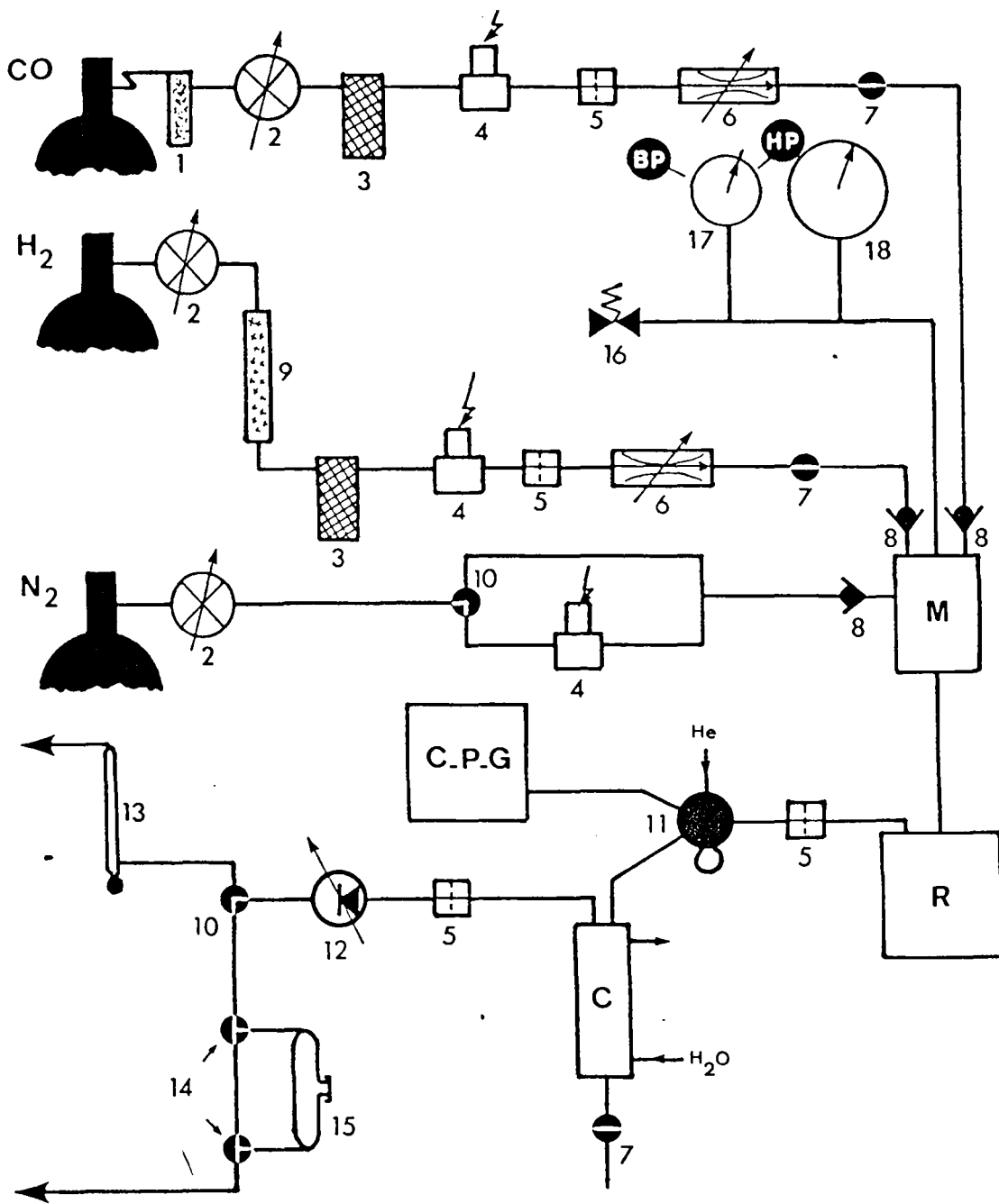
L'hydrogène de qualité U fourni par l'AIR LIQUIDE ($O_2 < 5$ Vpm, $H_2O < 5$ Vpm) est détendu grâce à un manomètre détendeur haute pression puis purifié par un DEOXO (filtre contenant un catalyseur au palladium de la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$). L'eau formée et les autres impuretés sont piégées dans un filtre à tamis moléculaire 13 X. Un filtre NUPRO à cartouche en acier inox fritté (\varnothing des pores = 2μ) protège un débitmètre massique BROOKS \situé en aval. Une vanne d'arrêt WHITEY permet d'isoler ce circuit qui comporte en outre une électro-vanne SKINNER reliée au système de sécurité.

I.2) CIRCUIT DE MONOXYDE DE CARBONE

Celui-ci est pratiquement identique au précédent. Seule l'élimination des traces d'oxygène se fait différemment. Le monoxyde de carbone de qualité N34 (pur à 99,4% ; $O_2 < 20$ ppm, $CH_4 < 130$ ppm, $N_2 < 80$ ppm, $H_2 < 10$ ppm, $H_2O < 5$ ppm) est purifié par un piège MESSER GRIESHEIM contenant de l'OXISORB (Cr_2O_3/SiO_2 chimisorbant O_2).

I.3) CIRCUIT D'AZOTE

L'azote U ($O_2 < 5$ ppm, $H_2O < 5$ ppm, $H_2 < 5$ ppm) ne jouant ici qu'un rôle de gaz de balayage, le circuit ne comporte aucun système de purification ou de régulation de débit. Il sert à purger le montage



- | | | |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 1 Oxisorb | 8 Clapet anti retour | 15 Ampoule à gaz |
| 2 Manomètre détenteur | 9 Déoxo | 16 Soupape de sécurité |
| 3 Tamis moléculaire | 10 Vanne WHITEY (3 voies) | 17 Manomètre de sécurité |
| 4 Electrovanne | 11 Vanne d'injection (VALCO) | 18 Manomètre de mesure |
| 5 Filtre NUPRO | 12 Déverseur GROVE | M Mélangeur |
| 6 Débitmètre massique | 13 Débitmètre à film de savon | R Réacteur |
| 7 Vanne WHITEY (2 voies) | 14 Vanne à 3 voies en T | C Condenseur |



Figure 13

de toute trace d'air avant l'activation du catalyseur sous courant d'hydrogène, avant sa mise à l'air après réaction ou en cas de fuite risquant d'entraîner une entrée d'air accidentelle.

Après le manomètre détenteur, une vanne WHITEY à 3 voies permet d'envoyer l'azote vers le mélangeur à travers l'une ou l'autre des 2 branches parallèles suivantes :

- la première est une simple conduite en acier inox et permet d'opérer une purge manuelle du circuit.

- la seconde est interceptée par une électro-vanne SKINNER normalement fermée (lorsqu'elle n'est pas excitée) reliée au système de sécurité. Celle-ci ne laisse passer l'azote que lorsque l'alarme "basse pression" est déclenchée.

I.4) MELANGEUR (Fig. 14)

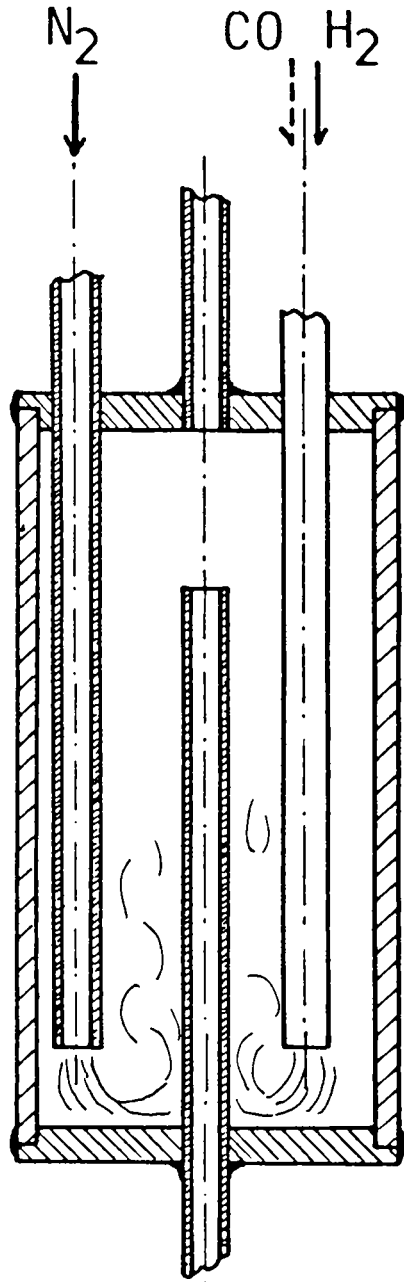
Le mélange du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est réalisé dans un cylindre d'acier inox 316 de grand volume (95 cm^3) au fond duquel aboutissent les trois arrivées de gaz (H_2 , CO , N_2). La tubulure de sortie se prolonge à l'intérieur, à proximité de la paroi opposée pour capter le mélange gazeux là où il est le plus homogène. Le volume mort est rempli d'anneaux en verre pour augmenter le temps de parcours des molécules gazeuses et faciliter leur mixtion.

Des clapets anti-retour fixés avec trois entrées de gaz empêchent la rétrodiffusion du mélange gazeux vers les circuits d'alimentation lorsque la pression qui y règne est inférieure à celle du mélangeur.

Le dispositif de mesure de la pression totale constitué d'un manomètre de vérification à tube BOURDON (gradué de 0 à 60 bars et précis à $\pm 0,5 \%$ sur toute l'étendue de l'échelle), un manomètre de sécurité BOURDON à deux contacts électriques ("haute pression" et "basse pression") et une soupape de sécurité SAPAG sont raccordés également au mélangeur.

II - LE REACTEUR (fig 15)

Il est à lit fixe, de type dynamique à flux continu, isotherme, à chauffage intégré, et comporte 4 pièces en acier inox 316 conçues et usinées par M. CLEMENT au laboratoire de Catalyse.



Echelle 1/1

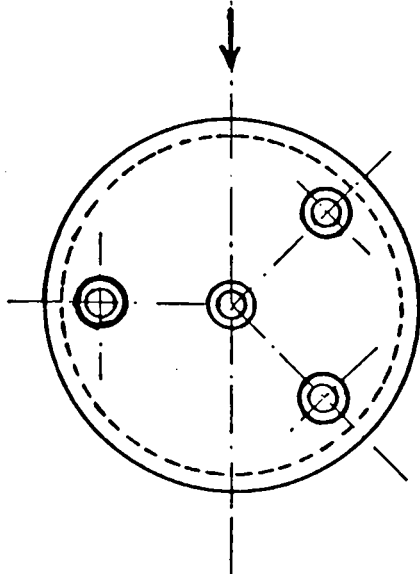


Figure 14 : Mélangeur.

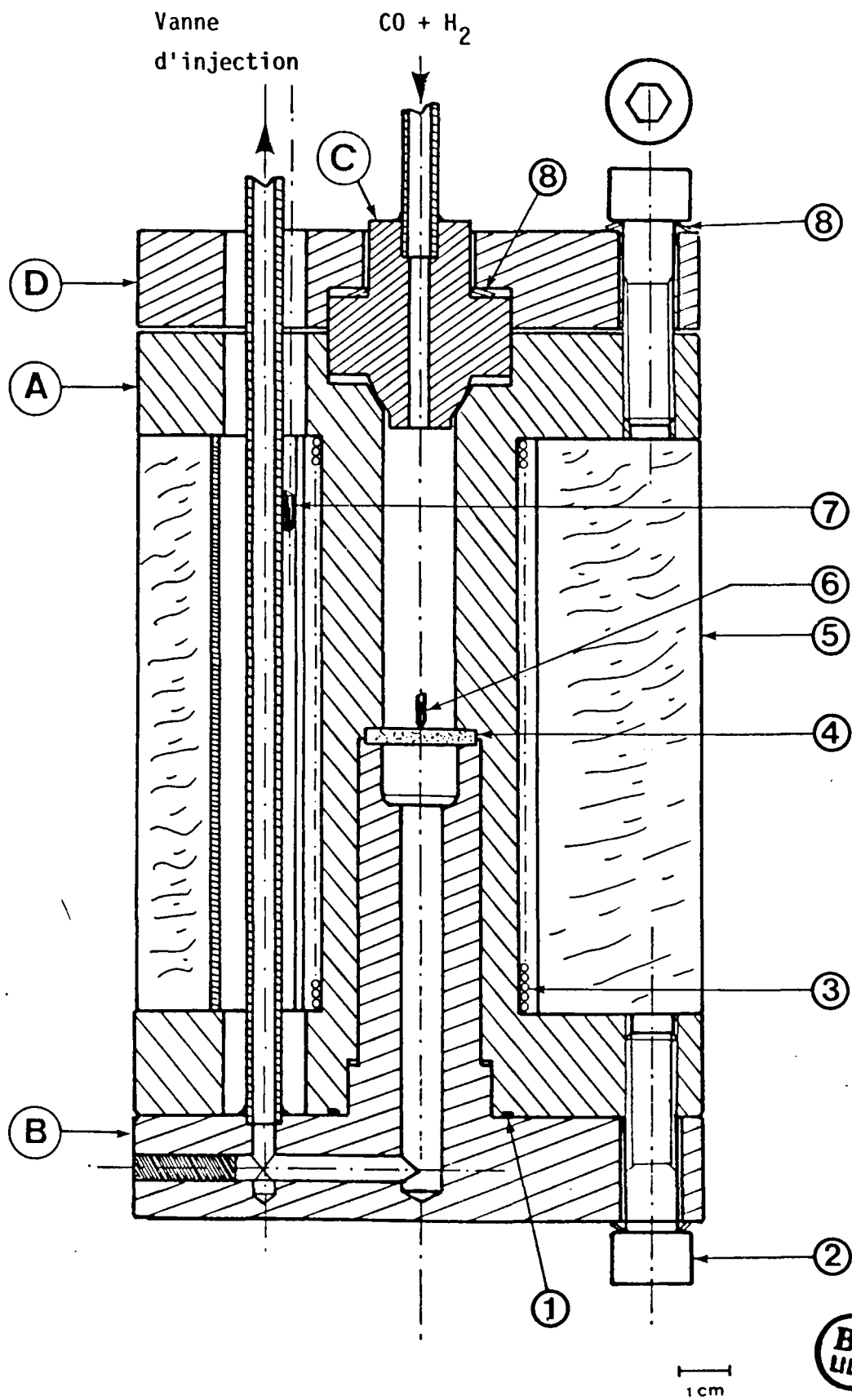


Figure 15 : Micro-réacteur dynamique.

- Le corps du réacteur A est constitué d'une partie tubulaire pourvue d'une bride de serrage à chaque extrémité. Une résistance coaxiale chauffante THERMOCOAX (3) est enroulée autour de A et recouverte d'une coque isolante en CAPOXYL (5) qui limite les déperditions de chaleur radiales.

- Le fond du réacteur B qui vient s'ajuster dans le corps A permet d'emprisonner un disque d'acier fritté inox PORAL.I.C. 21 (4) (\varnothing des pores 3μ) amovible et destiné à supporter le lit catalytique. La canalisation de sortie est soudée à l'argon. Une bride relie B à A.

- Le chapeau du réacteur C reçoit la canalisation d'entrée des gaz soudée à l'argon en son centre.

- La contre bride D maintient le chapeau C sur le corps du réacteur A.

- Les brides sont assemblées par 12 vis BTR inox M 10 (2) équipées de rondelles élastiques BELLEVILLE (8) permettant de conserver un serrage constant malgré une éventuelle déformation due à la chaleur.

L'étanchéité des assemblages qui est le problème crucial dans la construction d'un réacteur sous pression est obtenue grâce à :

- un joint d'écrasement en or (1) positionné dans une gorge entre le fond et le corps du réacteur.

- un assemblage du type "cône-cône" sans joint entre le chapeau C et le corps A. Ce système inspiré de la technologie "très haute pression" (accumulateur de pression supportant plus de 4000 bars) permet d'éviter l'emploi d'un joint qui est toujours sujet à déformation par dilatation ou rétraction lorsque la température du réacteur varie (réduction à 400 ou 500° C et réaction à 250° C). Cette solution a été adoptée en raison du flux de chaleur ascendant très important auquel est soumise la partie supérieure du réacteur.

Le volume utile du réacteur est de 10 cm^3 dans la partie haute. Il facilite le préchauffage du gaz de synthèse avant son interaction avec le catalyseur (4 cm^3 environ) placé au centre, là où le profil de température est le plus plat.

Deux thermocouples (6) rassemblés dans une même gaine cylindrique

sont introduits dans la tubulure d'entrée des gaz. Ils repèrent la température au niveau du lit catalytique, l'un étant relié à un thermomètre numérique A.O.I.P.; l'autre au régulateur de température STATICOR.

La canalisation de sortie remonte entre la partie centrale chauffante et l'isolant thermique pour éviter la condensation des produits.

Le réacteur est relié au montage par deux raccords rapides QUICKCONNECT fabriqués par SWAGELOK.

III - CONDENSEUR (fig 16)

Il est situé entre la vanne d'injection et le régulateur de pression (fig 13)

Usiné au laboratoire dans de l'acier inox 316, il est constitué d'un réservoir cylindrique de 12 cm³ auquel sont reliées une canalisation d'entrée des produits gazeux (en forme de serpentín), une canalisation de sortie évacuant les gaz vers le déverseur GROVE, un conduit de vidange muni d'une vanne WHITEY. Une enceinte tubulaire en acier inox englobant le serpentín et le réservoir est balayée par de l'eau courante qui peut être préalablement refroidie par passage dans un bain réfrigérant.

Le piégeage des produits à haut point d'ébullition est réalisé non seulement à des fins d'analyse mais encore pour empêcher leur condensation ultérieure dans le GROVE (par détente à pression atmosphérique) qui risquerait d'être préjudiciable à son bon fonctionnement.

IV - CONTROLE DES PARAMETRES OPERATOIRES

IV.1) REGULATION DES DEBITS GAZEUX

Les débits des deux composants du gaz de synthèse (H₂, CO) sont mesurés et régulés automatiquement par deux débitmètres massiques BROOKS qui permettent l'obtention d'un débit de gaz constant, indépendamment de la pression et de la température. Ils sont composés d'un capteur et d'une électro-vanne reliés à un tiroir électronique de régulation.

IV.1.a) Principe de fonctionnement d'un capteur (fig 17)

Le gaz traverse un tube capillaire sur lequel est bobinée une résistance chauffante R placée entre deux résistances thermiques

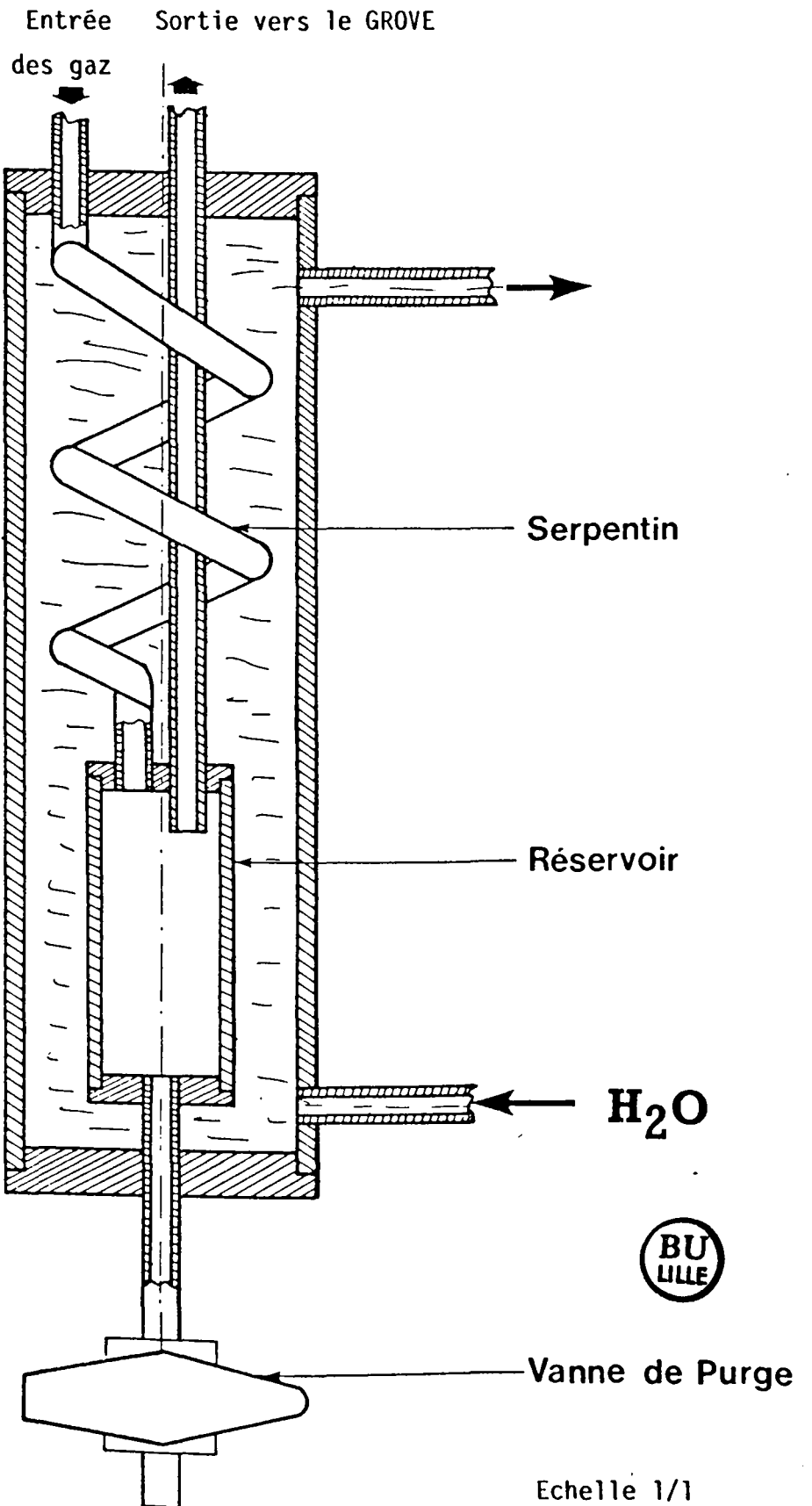


Figure 16 : Condenseur.

Echelle 1/1

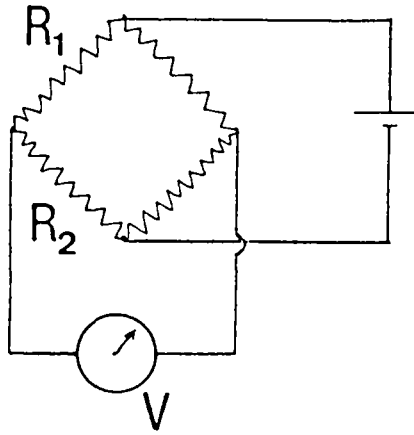


Figure 17

DEBITMETRE MASSIQUE: Principe de fonctionnement du CAPTEUR

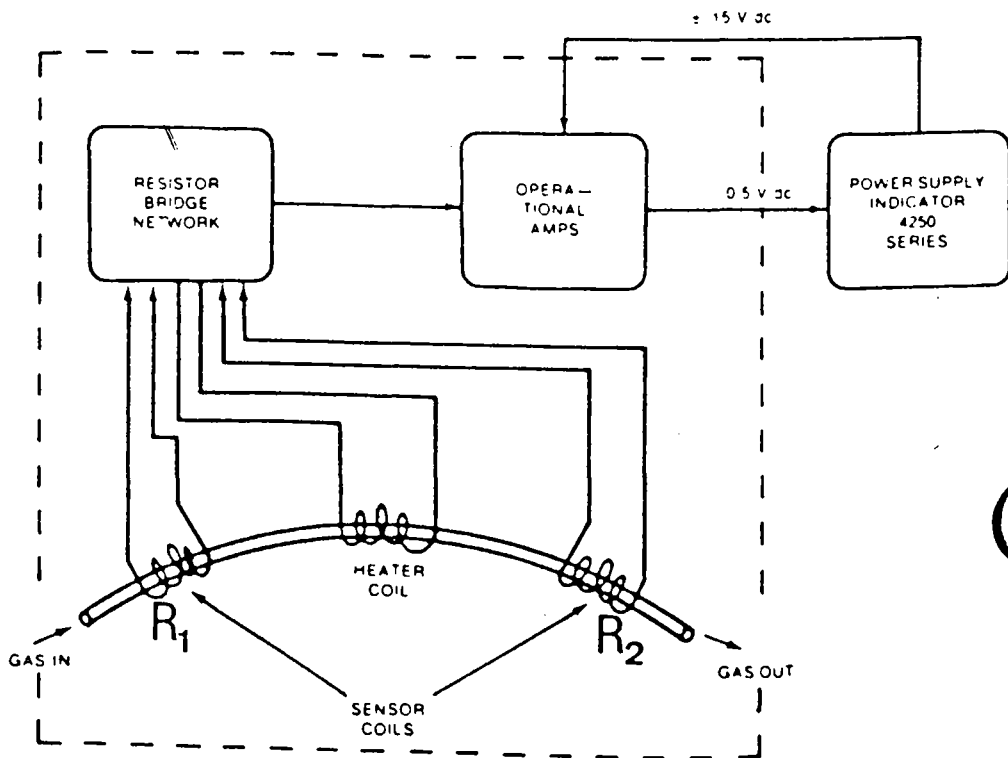


Figure 18

R1 et R2 incluses dans un pont de WHEATSTONE.

- A débit nul, les deux résistances R1 et R2 sont à la même température et ont même valeur nominale : $R1 = R2$, le pont est équilibré.

- A débit non nul, le gaz chauffé par la résistance R cède des calories à la résistance R2 dont la température augmente entraînant la variation de sa valeur nominale par rapport à R1 qui a été balayée par un gaz à une température inférieure. On a alors $R1 \neq R2$ et le pont de WHEATSTONE est déséquilibré. Il en résulte une différence de potentiel proportionnelle à la quantité de gaz qui a provoqué ce déséquilibre.

Chacun des capteurs est étalonné en usine car sa réponse est fonction du coefficient de chaleur massique du gaz à pression constante C_p . Ils ont été réglés pour une pression de 13 bars, avec l'hydrogène pour le premier et avec l'air dans le cas de celui qui est destiné à mesurer le débit de monoxyde de carbone. Il a donc été nécessaire de réaliser un étalonnage dans nos conditions de travail, c'est-à-dire à 50 bars et avec chacun de nos deux gaz respectifs : H_2 et CO. Nous avons déterminé expérimentalement, la courbe donnant la correspondance entre le débit volumétrique (en l/h) affiché au régulateur, sous une pression de 50 bars et le débit réel mesuré après détente à pression atmosphérique à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon (fig 13).

IV.1.b) Principe de fonctionnement de la régulation (fig 18)

Sous chaque module d'affichage du débit (indiqué en l/h dans les conditions standard ; $T = 293 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$), un potentiomètre permet de fixer une tension de référence V_c correspondant au débit de consigne. Un amplificateur différentiel compare la tension V mesurée par le capteur à V_c et agit sur l'électrovanne de régulation en modulant l'intensité du courant qui l'alimente de manière à égaler V et V_c . Par exemple, si $V > V_c$ (débit trop important par rapport au débit désiré) il va diminuer l'intensité du courant d'excitation de l'électrovanne qui va se fermer partiellement pour laisser passer moins de gaz.

IV.2) REGULATION DE PRESSION (FIG 19-a)

Un régulateur déverseur de type GROVE, situé en fin de montage, permet de fixer la pression en amont, jusqu'aux clapets anti-retour (fig 13).

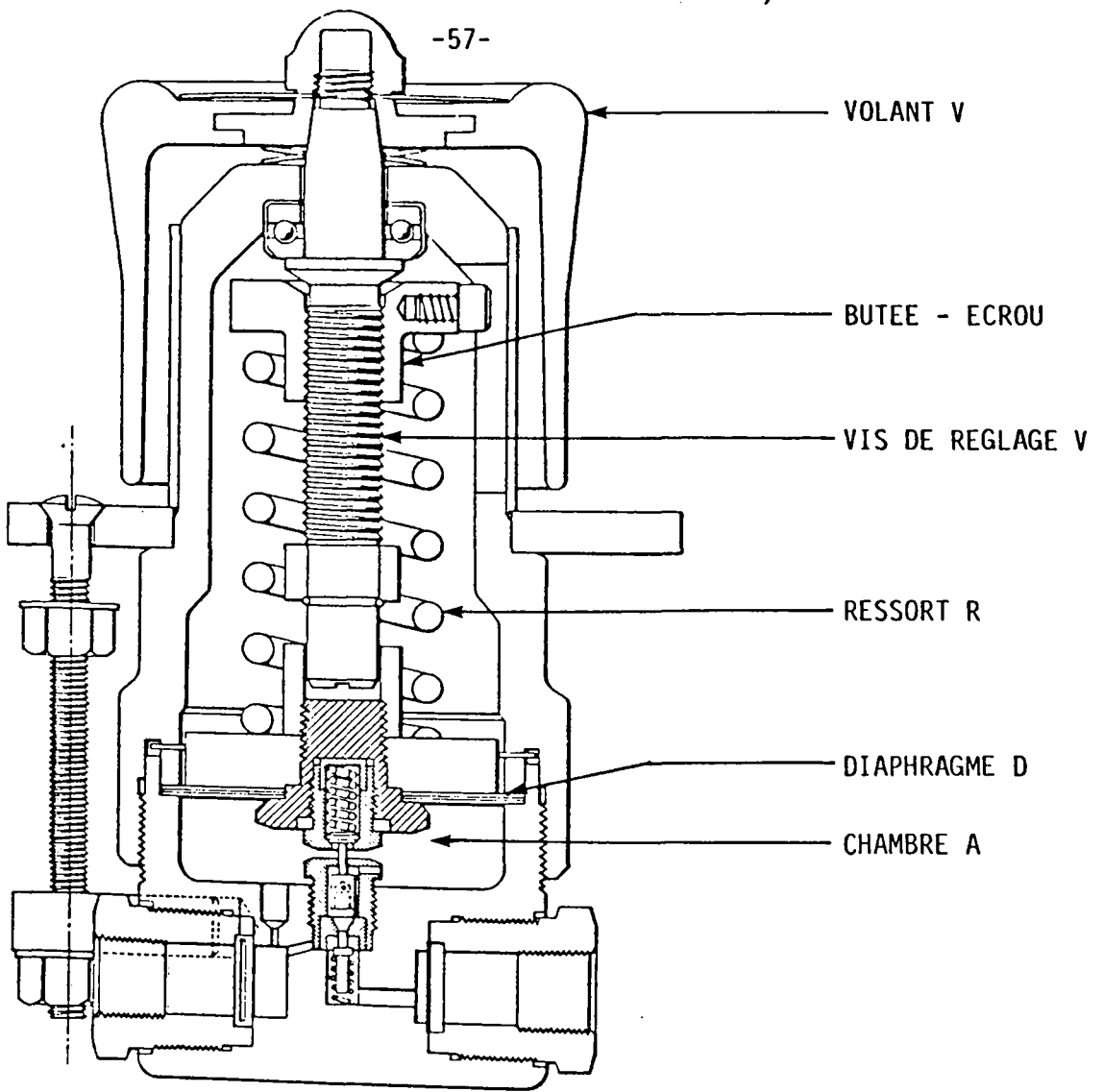


Figure 19-a

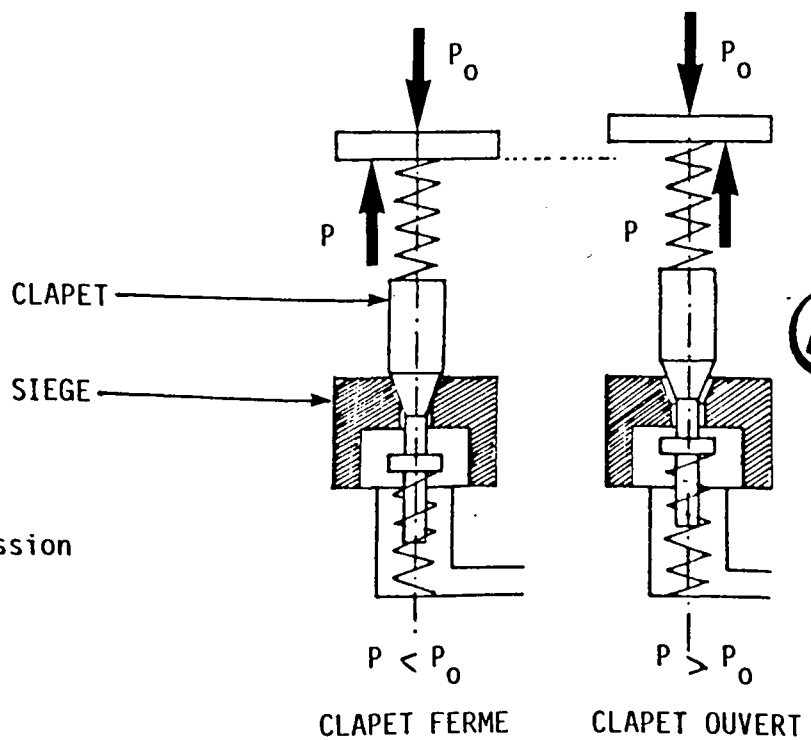


Figure 19 : Régulateur de pression déverseur GROVE.

Figure 19-b

Il fonctionne comme une soupape dont la pression de déclenchement peut être réglée à volonté.

Principe de fonctionnement (fig 19-b)

Un diaphragme D joue le rôle de régulateur en réalisant l'équilibre entre la pression P exercée par les gaz provenant du montage, dans la chambre A et une contre-pression P_0 imposée par un ressort R. Le diaphragme transmet son mouvement à un clapet C en nylon qui obstrue ou libère le conduit de sortie situé dans son siège S en acier inox, suivant sa position. La contre-pression P_0 est ajustée par la manoeuvre d'un volant, solidaire d'une vis V, qui permet de modifier la position d'une butée-écrou E en comprimant plus ou moins le ressort R. C'est de cette manière qu'est fixée la pression de consigne. Le clapet est maintenu fermé lorsque la pression P est strictement inférieure à P_0 et il ne s'ouvre que lorsque P égale P_0 .

IV.3) RÉGULATION DE TEMPERATURE

La température du lit catalytique est maintenue constante par un régulateur STATICOR de la société CORECI à une seule consigne et action P.I.D. (Proportionnelle Intégrale Dérivée). Il compare la tension indiquée par un thermocouple Chromel-Alumel correspondant à la température du lit catalytique à une tension de consigne correspondant à la température désirée et alimente le système chauffant du réacteur d'un signal proportionnel à cet écart.

V - ANALYSE DES PRODUITS

V.1) ANALYSE EN LIGNE SOUS PRESSION

V.1.a) Echantillonnage (fig 20)

Une vanne d'échantillonnage VALCO à six voies, haute pression (105 atm) et haute température (300° C) permet d'injecter un volume constant (300 μ l) de l'effluent gazeux du réacteur dans le chromatographe d'analyse (C.P.G.). Elle est actionnée automatiquement par un vérin pneumatique commandé par le microprocesseur qui gère le C.P.G.

L'opération se déroule en deux temps :

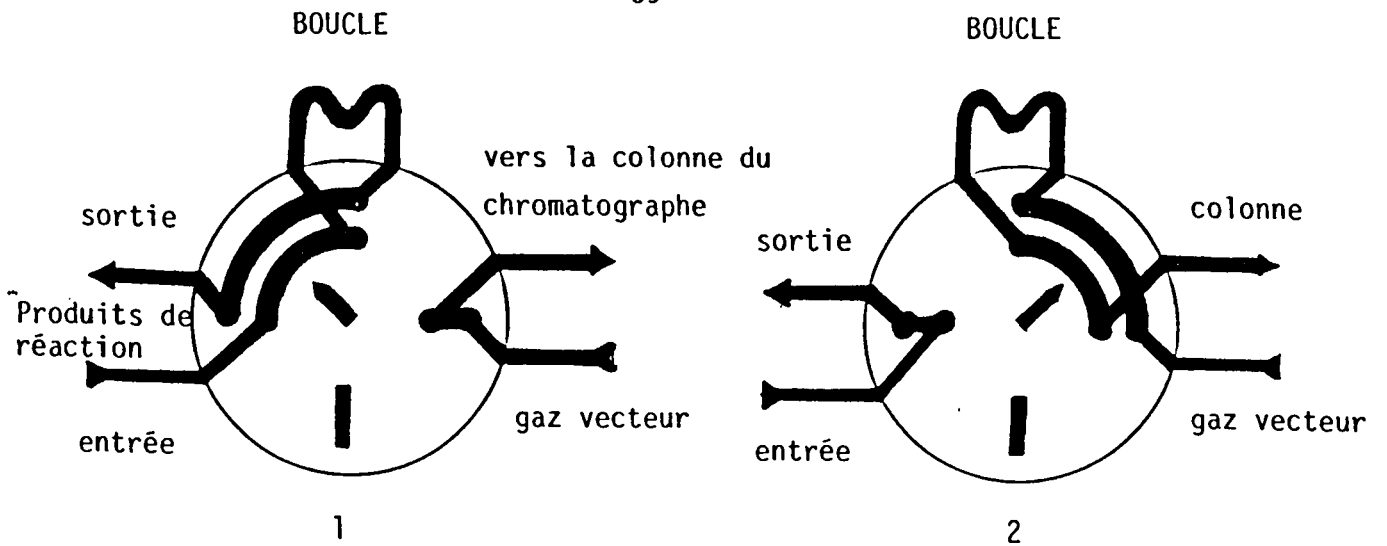


Figure 20 : Schéma de principe de l'échantillonnage.
(vanne VALCO)

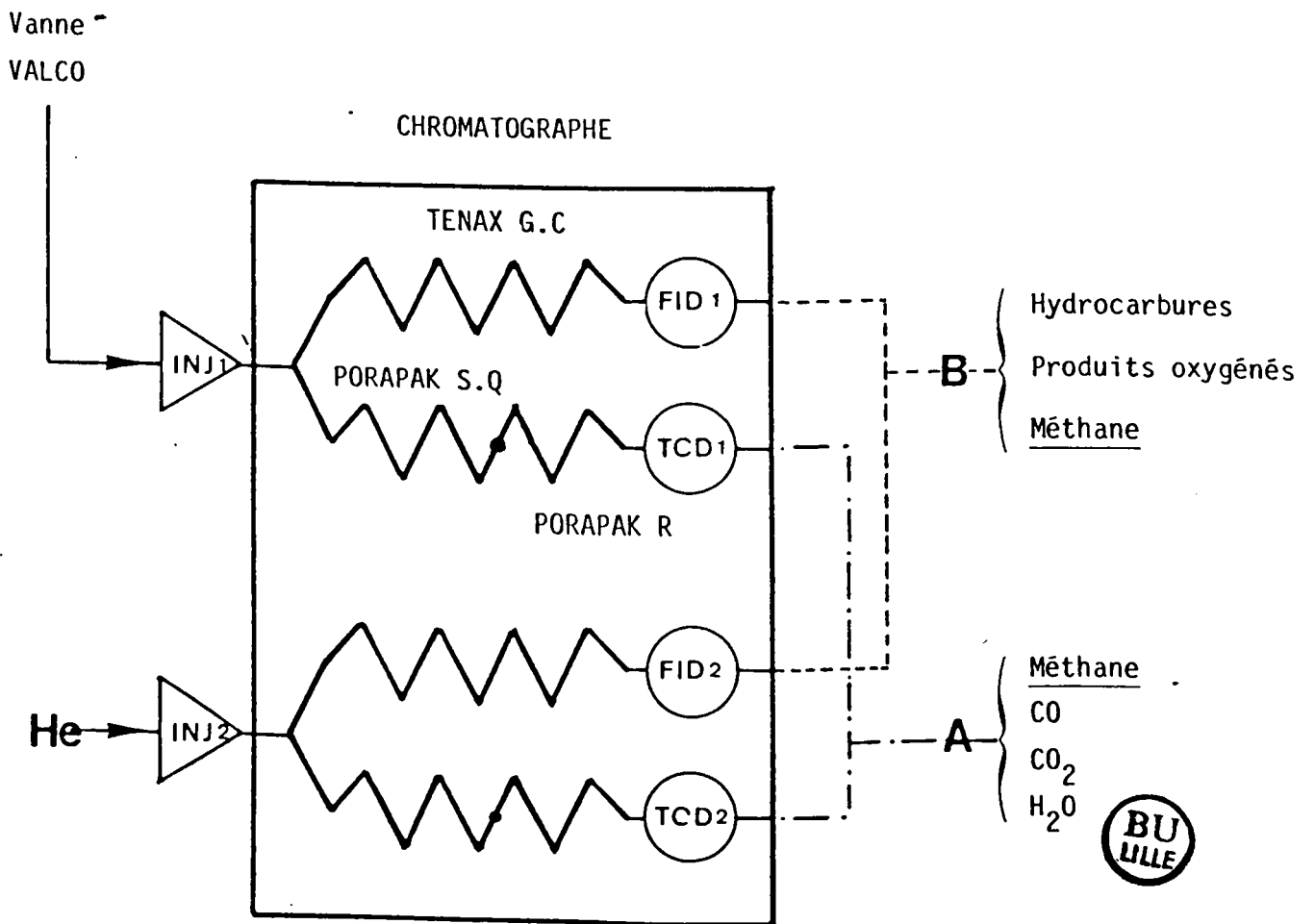


Figure 21 : Schéma du dispositif d'analyse
en ligne sous pression (Analyse 1).

- quand la vanne est en position 1, les produits balayent la boucle, sortent vers le condenseur et sont évacués par le déverseur GROVE à pression atmosphérique.

- quand la vanne est en position 2, à la suite d'une rotation de 90°, le contenu de la boucle est isolé puis, grâce au balayage du gaz vecteur (He), il est envoyé dans l'injecteur du chromatographe. (Pendant ce temps, l'effluent gazeux du réacteur traverse la vanne d'injection sans emprunter la boucle).

V.1.b) Chromatographe en phase gaz (C.P.G.)

La réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone donne une grande diversité de produits dont les caractéristiques physico-chimiques (point d'ébullition, masse molaire, groupement fonctionnel) peuvent être très différentes. On obtient, outre le CO non transformé et les sous-produits tels que H₂O et CO₂, des hydrocarbures saturés et non saturés et des produits oxygénés (alcools, étheroxydes, esters, acides carboxyliques etc...). Leur séparation et mise en évidence imposent donc un choix judicieux des éléments de la chaîne analytique (colonne - détecteur).

Le détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.) est très sensible et présente l'avantage de donner un signal proportionnel au nombre d'atomes de carbone pour les produits hydrocarbonés mais il est insensible à CO, CO₂ et H₂O. Cet inconvénient rend nécessaire l'emploi complémentaire d'un deuxième type de détecteur couramment utilisé en C.P.G. : le catharomètre (T.C.D.).

Par ailleurs, pour obtenir une bonne séparation des produits, il est indispensable de travailler en programmation de température. Cette technique occasionne cependant une dérive de ligne de base dans le cas où un seul détecteur F.I.D. ou T.C.D. est utilisé. Cet effet peut être supprimé en doublant les détecteurs et en opérant par mesure différentielle entre le signal issu d'un premier détecteur relié à la colonne d'analyse (dans laquelle les produits sont élués) et celui d'un deuxième détecteur de référence auquel est reliée une colonne identique à la première (parcourue par le gaz vecteur seul).

L'appareil de chromatographie en phase gaz est un I.G.C. 131 INTERSMAT équipé de deux injecteurs, deux détecteurs à ionisation de flamme (F.I.D.) et un détecteur catharométrique (T.C.D.). Il comporte

un microprocesseur qui contrôle les paramètres de ses différents organes et permet d'effectuer une programmation de température ainsi que la commande de la rotation de la vanne VALCO et de la mise en route du calculateur-intégrateur. Ceci autorise le fonctionnement en analyse simple ou en cycles automatiques d'analyses à intervalles de temps réguliers pour suivre l'évolution de la réaction.

V.1.c) Principe de l'analyse des produits (fig 21)

Deux colonnes d'analyse sont raccordées, par l'intermédiaire d'un té, à la sortie de l'injecteur N° 1 auquel est reliée la vanne VALCO.

- La première, remplie de TENAX G.C. (l = 2m) est reliée à un détecteur F.I.D.

- La seconde, remplie de PORAPAK SUPER Q (l = 1,80 m), est suivie d'une autre colonne remplie de PORAPAK R (l = 2 m) qui est raccordée à un détecteur T.C.D.

Des colonnes identiques sont raccordées entre l'injecteur N° 2 et les détecteurs F.I.D. et T.C.D. N° 2 et servent de référence.

Par ce dispositif, le monoxyde de carbone, le méthane, le dioxyde de carbone, l'eau sont séparés et analysés grâce au détecteur catharométrique tandis que les autres produits hydrocarbonés sont séparés et détectés par le F.I.D. en une seule injection. Le méthane, présent dans les deux chromatogrammes, permet de relier les résultats entre eux. Il est alors possible d'en déduire la composition de l'effluent gazeux en chacun des produits.

Le détecteur T.C.D. a été étalonné pour le CO par injections de mélanges (CO-H₂) de composition connue.

V.2) ANALYSE DES GAZ APRES DETENTE

Une ampoule de verre (fig 13), placée juste après le GROVE et comportant deux robinets simples et un col à vis équipé d'un septum, permet de prélever un échantillon des produits gazeux détendus à pression atmosphérique. Elle est raccordée, par l'intermédiaire de rodages à joints toriques ROTULEX, à deux vannes à 3 voies en T montées en série pour faire un by-pass. Le gaz prélevé à l'aide d'une seringue de 5 ml est injecté dans un deuxième chromatographe INTERSMAT IGC 131 équipé de 2

colonnes remplies de PORAPAK Q reliées à 2 détecteurs à ionisation de flamme et parcourues par de l'hélium en guise de gaz vecteur.

Cette analyse, complémentaire de l'analyse en ligne sous pression, a servi à contrôler l'identité des produits les plus abondants dans la phase gaz. Elle a notamment permis de calculer les proportions de méthanol et de diméthyléther qui ne sont pas séparés dans la première analyse, lorsque la concentration du méthanol est trop faible.

V.3) ANALYSE DES PRODUITS CONDENSABLES

Les produits à haut point d'ébullition sont recueillis dans le condenseur décrit au § III. Ils sont analysés par un spectromètre de masse relié à un chromatographe en phase gaz qui sépare et introduit les produits dans la chambre d'ionisation au fur et à mesure de leur élution (couplage G.C.M.S.).

VI - SYSTEMES DE SECURITE

VI.1) RISQUES ENCOURUS

La manipulation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sous pression présente des risques multiples qui sont liés :

- au danger occasionné par une surpression éventuelle pouvant entraîner une explosion.

- aux conséquences d'une fuite accidentelle, en raison de l'inflammabilité (tableau 12) de l'hydrogène et du monoxyde de carbone qui est de plus très toxique (tableau 13).

Tableau 12 : Plages d'inflammabilité de H₂ et CO dans l'air.

gaz	limite (% vol)	inférieure	supérieure
H ₂		4,0	75,0
CO		12,5	75,0

Tableau 13 : Toxicité du monoxyde de carbone (65)

Concentration en CO (p.p.m)	Durée de l'exposition	Effet
100	qqs heures	aucun
400 - 500	1 h	aucun
600 - 700	1 h	troubles légers
1000 - 1200	1 h	forte incommodation (nausée, maux de tête)
1500 - 2000	1 h	troubles graves (perte de connaissance)
4000	1 h	mortel (asphyxie)

Remarque :

Le monoxyde de carbone constitue un gaz asphyxiant car la réaction d'équilibre : $CO + O_2 Hb \longrightarrow CO Hb + O_2$ à laquelle il participe, est caractérisé par une constante d'équilibre $K = 250$. L'équilibre est donc considérablement déplacé vers la droite si bien que l'oxyhémoglobine restant dans le sang est insuffisante pour assurer les fonctions respiratoires.

Une attention particulière a donc été apportée à la mise au point d'un système de sécurité destiné à réagir à toute anomalie de fonctionnement. Un ingénieur de l'A.P.A.V.E. (Association des Propriétaires d'Appareils à Vapeur et Electriques), organisme chargé notamment de veiller à la mise en oeuvre et au respect des mesures de sécurité prescrites par le Code du Travail, a préconisé plusieurs dispositions que nous avons adoptées.

VI.2) SECURITE PASSIVE

La partie réactionnelle du montage, ainsi que la bouteille de CO, sont enfermées dans une enceinte en PLEXIGLASS pourvue de deux portes coulissantes pour en faciliter l'accès.

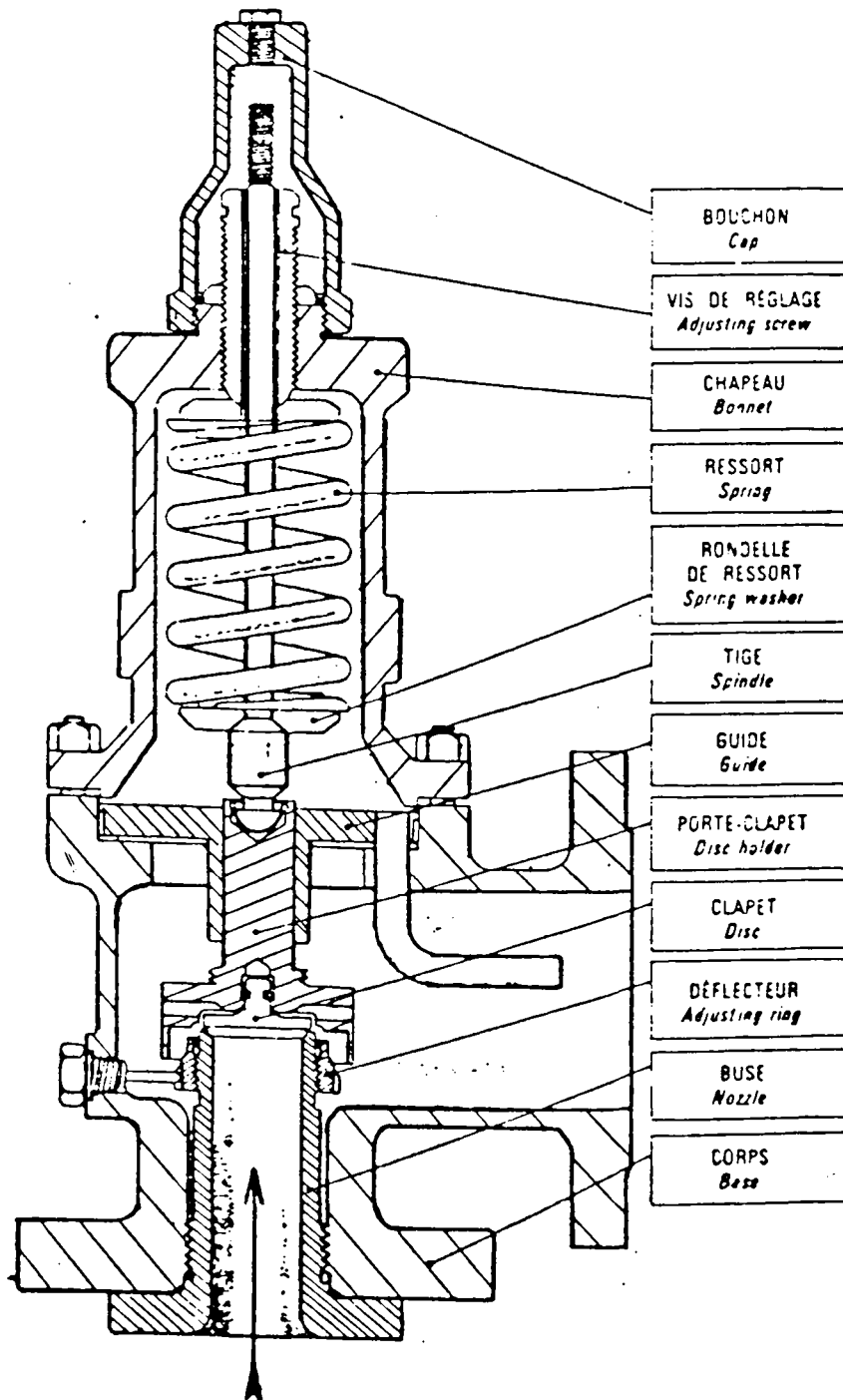


Figure 22 : SOUPAPE DE SÉCURITÉ SAPAG

Un ventilateur-extracteur puissant (capable d'évacuer 1 500 m³/h) est raccordé à l'enceinte, prêt à entrer en action en cas de fuite et commandé par le détecteur de CO qui fonctionne en permanence. Il peut également être déclenché manuellement, par précaution. Sa sortie est reliée à une cheminée, spécialement aménagée à cet effet, qui se prolonge jusqu'à la terrasse du bâtiment.

Une soupape de sécurité mécanique SAPAG, tarée à 80 bars, limite la pression à l'intérieur du circuit (fig 22). Son mode de fonctionnement comprend deux étapes. Dans un premier temps, à partir d'une pression inférieure de 1 à 2 % à la pression de tarage, le clapet normalement en appui sur son siège permet l'infiltration des gaz dans un orifice annulaire de section réduite qui augmente cette pression. Celle-ci agissant sur une surface accrue est alors capable de vaincre l'action antagoniste du ressort et provoque l'ouverture complète de la soupape. Son évent est relié à la sortie par l'intermédiaire de la cheminée du ventilateur-extracteur citée plus haut.

VI.3) SECURITE ACTIVE (FIG 23)

Quatre anomalies de fonctionnement ont été envisagées :

- une température trop élevée (défaut de régulation ou emballement de la réaction)
- une pression trop élevée (bouchage)
- une pression trop basse (fuite)
- une détection de CO dans l'enceinte réactionnelle.

Chacune d'entre elles peut être détectée grâce à un appareil comportant un interrupteur établissant ou coupant un contact dans le réseau électrique triphasé (380 V - 50 Hz) qui alimente les électro-vannes d'arrivée de gaz, le chauffage du réacteur et une des commandes de l'extracteur (contacts (1), (2), (3), (4)). Des relais électro-magnétiques permettent de coordonner les différentes parades qui doivent être faites à chaque anomalie de la manière suivante.

a) Température trop élevée

Le thermocouple (n° 7, fig 15) de sécurité est relié à un régulateur de température de type PYRETRON qui fonctionne en "tout ou

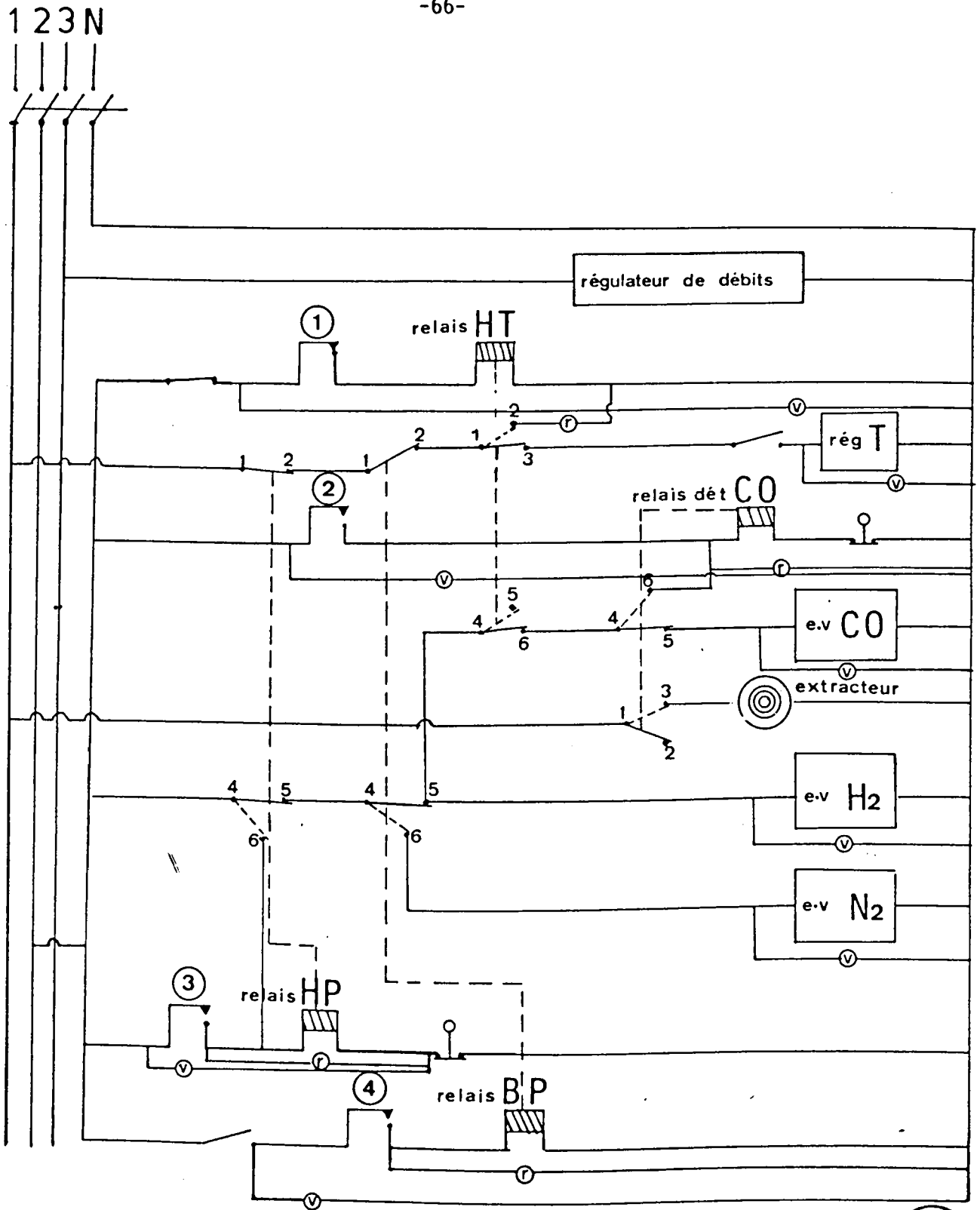


Figure 23 : SYSTEME DE SECURITE

R: lampe témoin Rouge (anomalie de fonctionnement)
V: lampe témoin Verte (fonctionnement normal)

rien". Lorsque la température limite affichée est dépassée, le contact (1) (fig 23) est rompu et le relais HT basculant dans sa position repos coupe, d'une part, la régulation de température (le chauffage du réacteur est alors interrompu), et, d'autre part, l'arrivée de CO. Le catalyseur reste sous courant d'hydrogène jusqu'à ce que la situation redevienne normale, le relais rebasculant alors en position travail si (1) est rétabli.

b) Pression anormalement élevée ou basse
.....

Le manomètre à deux contacts (fig 13), raccordé au mélangeur, permet de fixer deux pressions extrêmes (contact (3) pour la haute pression, contact (4) pour la basse pression).

- Cas de la haute pression (par exemple lors du bouchage accidentel d'un conduit par des grains de catalyseur ou lors du colmatage du fritté).

Le contact (3) permet d'alimenter le relais HP qui bascule et coupe le chauffage du réacteur ainsi que les électro-vannes de CO et H₂. Le retour du relais HP à sa position initiale ne s'opère pas cette fois de lui-même. En effet, la bobine du relais reste alimentée aussi longtemps que l'expérimentateur n'a pas coupé momentanément et volontairement cette alimentation par l'intermédiaire d'un interrupteur poussoir après avoir remédié à la cause de l'alarme.

Remarque :

Si le système électrique est défectueux, la soupape de sécurité SAPAG entre en action.

- Cas de la basse pression (une fuite importante empêche le maintien de la pression minimale fixée).

Même si le CO ne s'échappe pas, une fuite peut être dommageable pour le catalyseur car, à ce moment, l'air peut pénétrer dans le réacteur. Pour cette raison, lorsque le contact (4) s'établit, le relais BP coupe, non seulement le chauffage du réacteur et les arrivées de CO et H₂, mais encore il permet d'alimenter l'électro-vanne du circuit d'azote qui balaye alors le montage réactionnel en le purgeant. De cette manière, la présence d'un mélange H₂ + O₂ au contact du catalyseur qui entraînerait son inflammation peut être évitée.

c) Détection de CO dans l'enceinte réactionnelle

Un analyseur DRAGER AK2 mesure la teneur en monoxyde de carbone de l'air ambiant capté à l'intérieur de l'enceinte. Si le seuil dangereux (fixé à 50 ppm par l'A.P.A.V.E.) et réglé à 20 ppm pour l'appareil est atteint, le contact (2) s'établit. Le relais "dét CO" bascule et coupe l'arrivée de CO en déclenchant la mise en route de l'extracteur qui évacue l'air ambiant vers l'extérieur dans le conduit spécialement aménagé en dehors du bâtiment (il serait trop dangereux d'évacuer le CO par les conduits normaux des hottes aspirantes). Comme dans le cas d'une pression trop élevée, le retour du relais à sa position repos ne se produit pas automatiquement dès que la teneur en CO est à nouveau inférieure au seuil affiché car sa bobine reste alimentée. Ainsi, dès que l'alarme a cessé, il faut une intervention humaine délibérée pour une remise en service, les réparations ou vérifications éventuelles ayant été effectuées pour remédier à la cause de cette alarme.

Remarque :

Le détecteur de CO installé à l'extérieur de la pièce, près de l'entrée, déclenche également une alarme sonore et visuelle (lampe rouge clignotante) aussi longtemps que la teneur en CO est critique.

Un appareil respiratoire COMMEINHES alimenté par une bouteille d'air comprimé assurant une autonomie de 10 minutes est placé à l'entrée du laboratoire et permet d'intervenir en cas d'incident nécessitant la fermeture de la bouteille de CO, lors d'une fuite importante.

VI.4) FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR ANALYSEUR DE CO

Une pompe à membrane incorporée aspire un courant d'air constant (6l/h) prélevé dans l'enceinte réactionnelle par un capteur qui lui est raccordé. L'air ainsi prélevé passe par un filtre de pré-purification puis par une cartouche qui retient les gaz perturbateurs et parvient dans un réacteur chauffant où il est amené à une température constante.

Si l'air contient de l'oxyde de carbone, il se produit un échauffement supplémentaire dû à l'oxydation catalytique : $CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$.

Une thermobatterie convertit celui-ci en tension électrique proportionnelle à la teneur en CO. Elle est amplifiée et transformée en courant lu sur le galvanomètre gradué en "p.p.m de CO".

L'analyseur alimenté de manière autonome vis-à-vis du montage fonctionne en permanence. Il peut déclencher l'extraction même si le montage n'est pas raccordé au réseau électrique, par exemple, en cas de fuite entre la bouteille de CO et le manodétendeur. Son premier seuil est fixé à 20 ppm et le second à 50 ppm.

CHAPITRE IV

--0000000--

ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES
DES CARBURES MIXTES DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE SUPPORTES
DANS LA REACTION D'HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE

I - EXPLOITATION DES RESULTATS

Comme nous l'avons évoqué précédemment dans le chapitre 3 § V.1.c, notre système d'analyse en ligne sous pression (fig 21) permet de séparer, détecter et quantifier la totalité des produits injectés en une seule prise d'échantillon, grâce au branchement en parallèle de deux voies d'analyse A et B. Celles-ci jouent un rôle complémentaire de par la nature différente des détecteurs utilisés et la présence commune du méthane qui sert de lien entre elles. Un seul calculateur intégrateur SPECTRA PHYSICS S.P. 4270 à deux voies recueille simultanément les signaux délivrés par les deux détecteurs. Il est asservi au microprocesseur du chromatographe qui commande automatiquement la mise en route de l'intégration en même temps que l'injection par la vanne VALCO.

Nous avons pu mettre au point des conditions d'analyse telles qu'une seule programmation de température convienne à une bonne séparation des produits dans les colonnes qui sont placées dans le même four.

I.1) CONDITIONS D'ANALYSE COMMUNES AUX DEUX VOIES

- gaz vecteur : He
- température des injecteurs : 200° C
- durée de l'injection : 30 s

Programmation de température :

- isotherme initial à 30° C pendant 15 mn
- élévation régulière de la température à raison de 3° C/mn
- isotherme final à 240° C pendant 25 mn

La durée totale d'une analyse est de 110 minutes. En mode de fonctionnement cyclique le four s'ouvre et se refroidit automatiquement. Lorsque la température initiale est atteinte et après 6 minutes de stabilisation une nouvelle injection est déclenchée. Le temps moyen écoulé entre deux injections successives est de 150 minutes.

I.2) ANALYSE SUR LA VOIE A (CATHAROMETRE)

Elle concerne le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone (qui ne sont pas détectés par le F.I.D.) ainsi que le méthane (fig. 24).

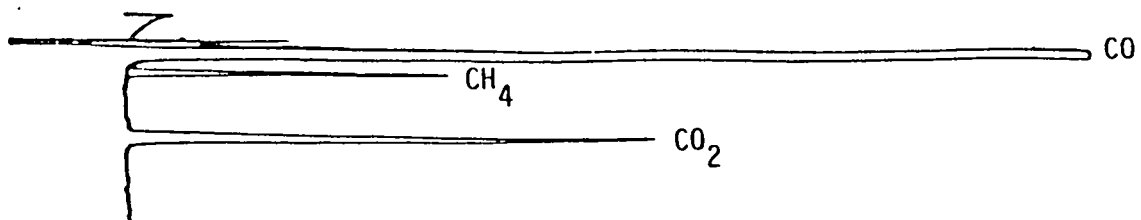
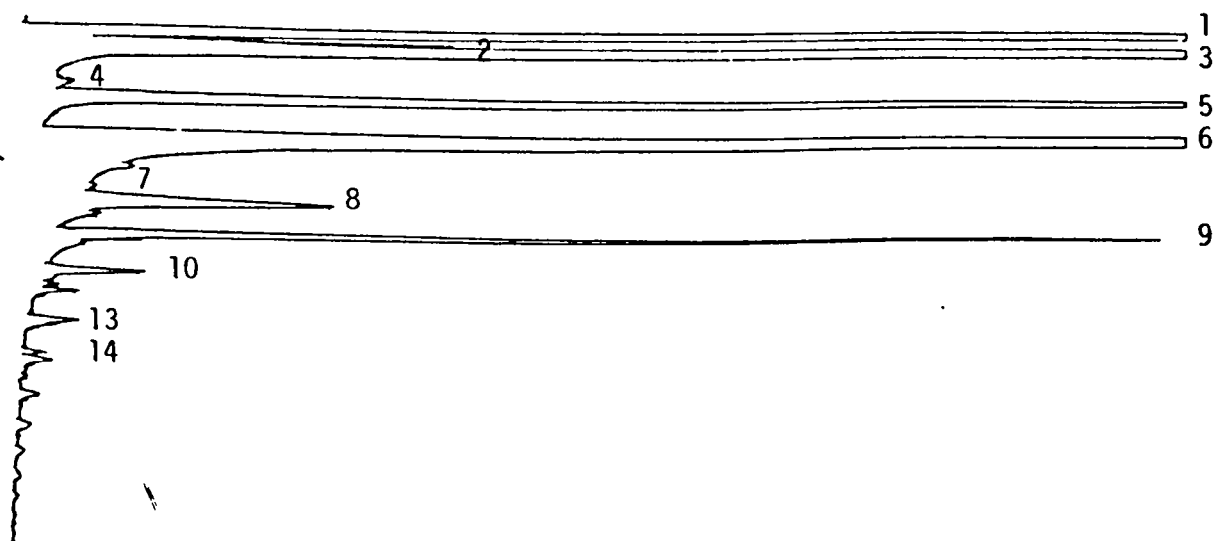


Figure 26 : Chromatogramme des produits détectés par le catharomètre dans l'analyse en ligne.
(analyse 1, voie A)



- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1 méthane | 8 n butane |
| 2 éthylène | 9 éthanol |
| 3 éthane | 10 n pentane |
| 4 propène | 11 diéthyléther |
| 5 propane | 12 propanol |
| 6 diméthyléther | 13 n hexane |
| 7 isobutane | 14 n heptane |



Figure 27 : Chromatogramme des produits détectés par le FID dans l'analyse en ligne.
(analyse 1, voie B)

a) Conditions d'analyse

- débit d'hélium : $8 \text{ cm}^3/\text{mn}$
- colonnes remplies de PORAPAK Super Q ($l = 1,8 \text{ m}$; $\emptyset 1/8''$) et de PORAPAK R ($l = 2 \text{ m}$; $\emptyset 1/8''$) montées en série.
- détecteur catharométrique chauffé à 200° C et alimenté par un courant de 170 mA .

b) Etalonnage du catharomètre

Nous avons préalablement réalisé un étalonnage absolu de la réponse du détecteur en fonction de la pression partielle du monoxyde de carbone, par analyse de mélanges H_2 -CO de composition connue. Dans des conditions données d'échantillonnage (volume et température de la boucle d'injection), la surface du pic correspondant au monoxyde de carbone A_{CO} est proportionnelle à sa pression partielle p_{CO} suivant la formule :

$$p_{\text{CO}} = K A_{\text{CO}} \quad (1)$$

Après une première série d'expériences pour lesquelles nous avons opéré avec une boucle de $100 \mu\text{l}$ il a été nécessaire d'augmenter la quantité de produits injectée en la remplaçant par une boucle de $313 \mu\text{l}$ fabriquée au laboratoire. Les valeurs de K correspondantes sont les suivantes :

- boucle $100 \mu\text{l}$, $K = 4,7 \cdot 10^{-6}$ (fig. 25)
- boucle $313 \mu\text{l}$, $K = 1,5 \cdot 10^{-6}$ (fig. 26)

La réponse d'un détecteur catharométrique vis à vis d'un composé est proportionnelle à la quantité de chaleur cédée par ce dernier et dépend donc de sa capacité calorifique molaire, de sa molarité et de la nature du gaz vecteur. Plusieurs auteurs (66,67,68), en ont fait une étude détaillée et rapportent, sous forme de tableaux, les facteurs de réponse molaire relative R_i d'un certain nombre de substances en choisissant souvent le benzène comme référence. Connaissant ces facteurs R_i et R_j pour deux composés i et j ainsi que les surfaces correspondantes dans une même analyse A_i et A_j , les pressions partielles p_i et p_j vérifient la relation :

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{A_i/R_i}{A_j/R_j} \quad (2)$$

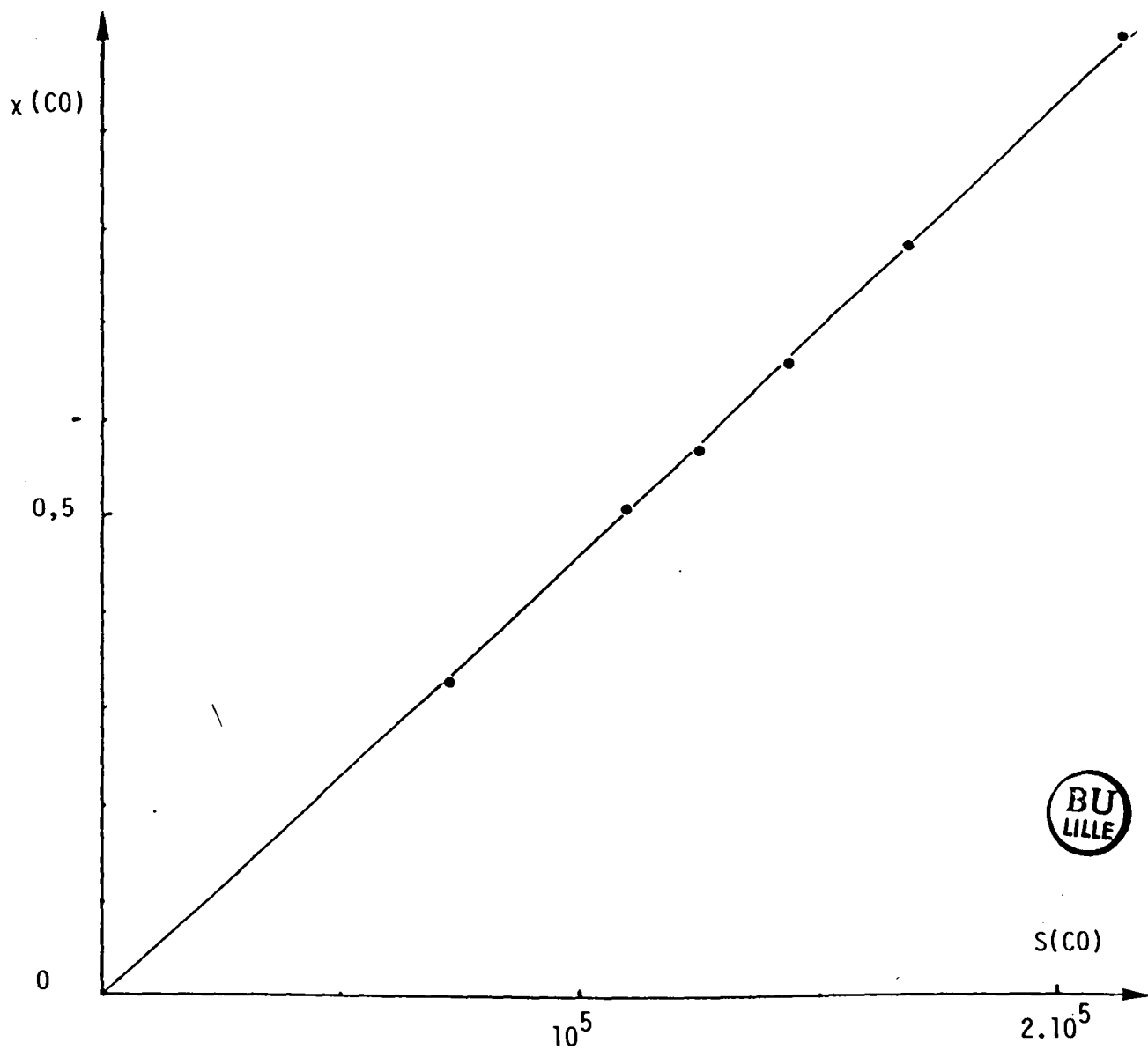


Figure 25 : Courbe d'étalonnage de la réponse du détecteur catharométrique au CO (boucle 100 μ l).

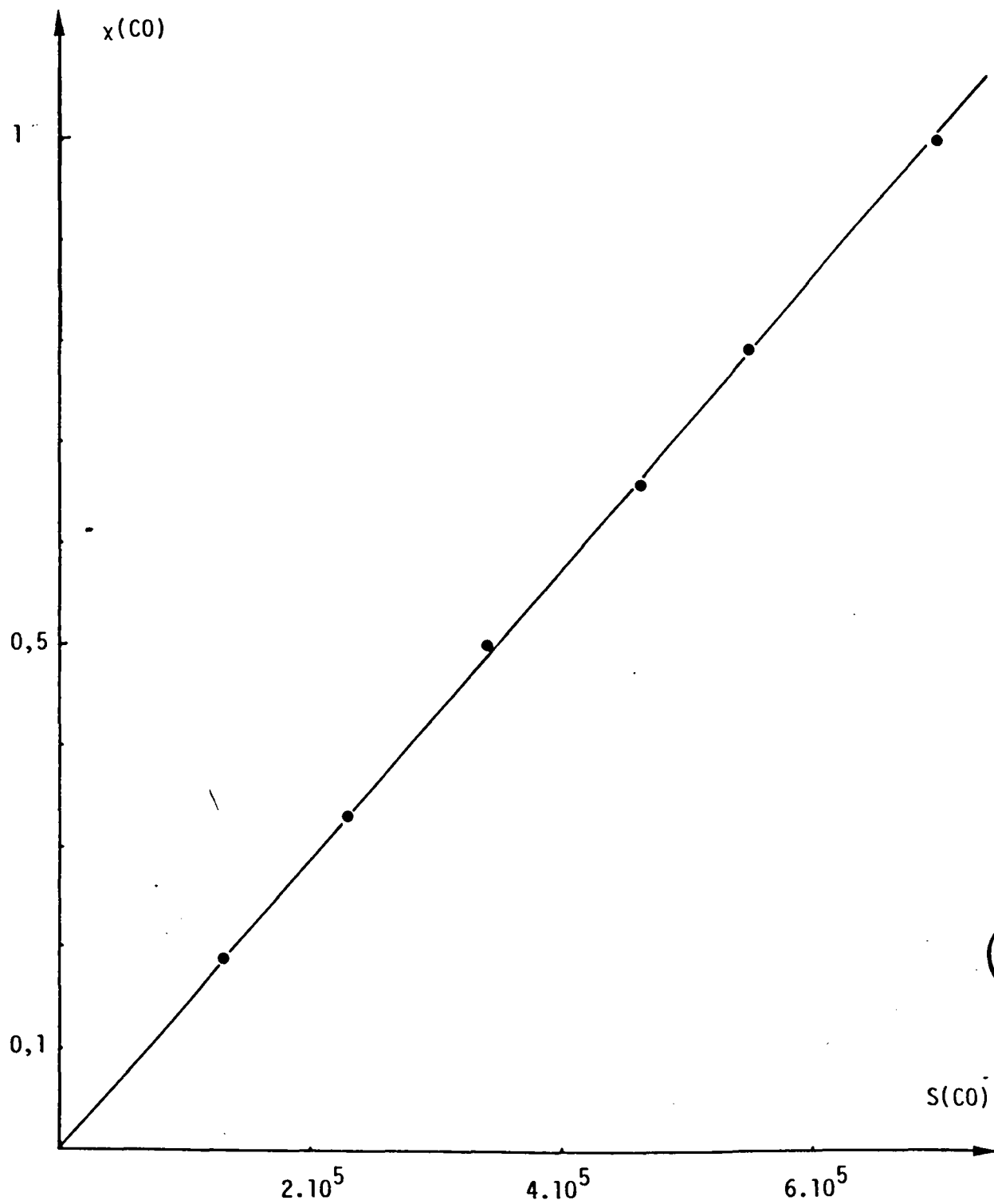


Figure 26 : Courbe d'étalonnage de la réponse du détecteur catharométrique au CO (boucle 313 μl).

Nous avons utilisé les facteurs donnés par ROSIE (66) en les mettant sous la forme de facteurs de correction spécifiques relatifs au monoxyde de carbone $k_{i/CO}$ avec :

$$k_{i/CO} = R(CO)/R_i$$

Ceci nous autorise à écrire, pour un composé i quelconque détecté :

$$P_i = k_{i/CO} \frac{A_i}{A_{CO}} \quad P_{CO} = k_{i/CO} K A_i \quad (3)$$

Tableau 14 : Facteurs de réponse du détecteur à catharomètre.

Produit	Réponse molaire relative R_i *	Facteur de correction spécifique molaire $k_{i/CO}$	Temps de rétention (minutes)
monoxyde de carbone	42	1,000	2,26
méthane	36	1,167	4,03
dioxyde de carbone	48	0,875	9,79
eau	33 **	1,273	37,50

* exprimée avec le benzène comme référence ($R_{\emptyset} = 100$)

** donnée par DIETZ (68)



I.3) ANALYSE SUR LA VOIE B (F.I.D.)

Le détecteur à ionisation de flamme qui équipe cette voie (fig 21) est sensible à tous les composés hydrocarbonés présents dans nos produits de réaction qui sont essentiellement des alcanes, des oléfines, des alcools et des étheroxydes (fig. 27).

a) Conditions d'analyse

- débit d'hélium : $18 \text{ cm}^3/\text{mn}$

- colonne remplie de TENAX GC ($\emptyset 1/8''$, $l = 2\text{m}$)

- détecteur à ionisation de flamme chauffé à 240° C.

b) Etalonnage du détecteur à ionisation de flamme

Le principe de fonctionnement d'un détecteur à ionisation de flamme est la production de paires ion-électron par chimie-ionisation de fragments de molécules organiques. Ceci est réalisé lorsqu'un produit est élué à haute température dans la flamme d'hydrogène d'un brûleur. GREEN et SUGDEN (69) ont suggéré un mécanisme du type :



Une différence de potentiel est appliquée entre le brûleur et une électrode collectrice reliée à un électromètre qui permet de mesurer un courant dont l'intensité est proportionnelle au nombre de charges collectées et donc au nombre de fragments ionisés. Ceci explique pourquoi la réponse molaire relative du F.I.D. vis à vis des hydrocarbures saturés varie linéairement en fonction de leur nombre d'atomes de carbone ou de leur masse molaire. Cependant, si cette règle peut être généralisée à tous les membres d'une même famille de composés (hydrocarbures, alcools etc...) (70), par contre deux composés à même nombre d'atomes de carbone (comme le méthane et le méthanol) ne donnent pas lieu à la même réponse. Certains auteurs (67,68) ont publié des tableaux de facteurs de réponse sans tenir compte de cette particularité. Nous avons donc déterminé expérimentalement les facteurs de réponse molaires spécifiques des produits oxygénés par étalonnage en analysant des solutions binaires de chacun d'entre eux dans l'hexane (fig. 28). Nous avons trouvé des valeurs en accord avec celles données par STERNBERG (71) pour le méthanol et le diéthyl-éther. Les facteurs de correction spécifiques molaires relatifs au méthane k'_i ont été calculés pour les hydrocarbures à partir des facteurs de réponse molaires donnés par DIETZ (68), suivant le même principe que ceux calculés dans le cas du catharomètre (I.2.b) relativement au monoxyde de carbone.

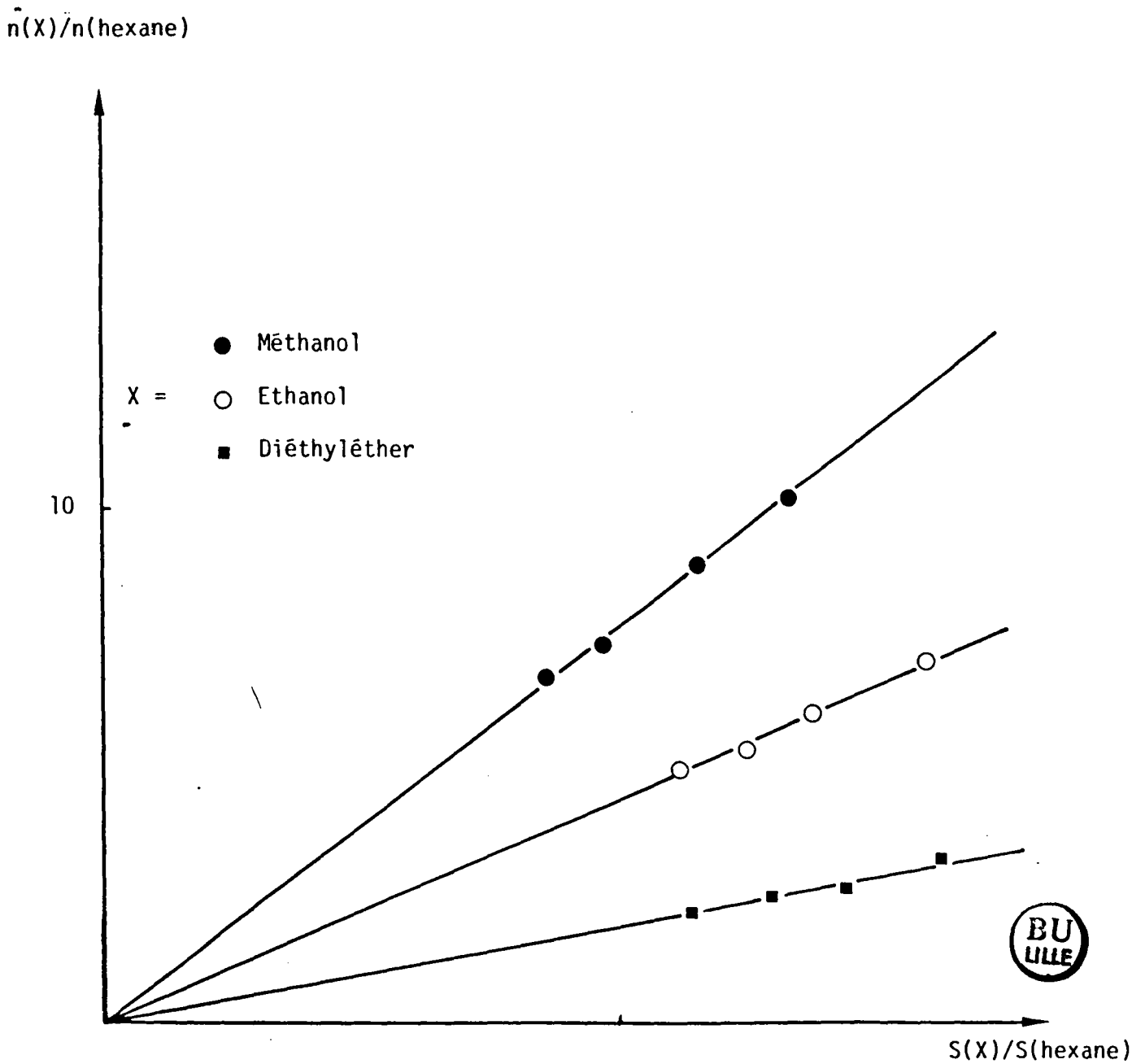


Figure 28 : Courbes d'étalonnage de la réponse du détecteur FID au méthanol, à l'éthanol et au diéthyléther (abscisse = rapport des surfaces chromatographiques ; ordonnée = rapport molaire) à partir de l'analyse de solutions binaires dans l'hexane.

Tableau 15 : Facteurs de correction spécifiques molaires pour le F.I.D.

Produit	Facteur de correction k'_i	Temps de rétention (minute)
méthane	1,0000	0,73
Ethylène	0,5434	1,47
Ethane	0,5353	1,83
Propène	0,3622	5,41
Propane	0,3599	8,07
Méthanol	1,3536*	13,29
Diméthyléther	0,8091	14,15
Isobutane	0,2455	22,24
Butane	0,2455	24,93
Ethanol	0,7676*	29,85
Pentane	0,2073	35,97
Diéthyléther	0,3254*	37,13
Propanol	0,4511	39,27
Hexane	0,1752	43,73
Butanol	0,3326	45,80
Ethylèneglycol	0,9133*	48,77
Heptane	0,1552	50,02

(* déterminé par étalonnage)



Si les surfaces respectives des pics correspondant à un composé i et au méthane sont B_i et B_{CH_4} , leurs pressions partielles p_i et p_{CH_4} vérifient la relation :

$$\frac{p_i}{p_{CH_4}} = k'_i \frac{B_i}{B_{CH_4}} \quad (4)$$

I.4) SYNTHÈSE DES RESULTATS FOURNIS PAR LES DEUX ANALYSES ET CALCUL DU BILAN DE LA REACTION

Nous avons créé un programme informatique, écrit en langage

BASIC, qui permet de faire le bilan de la réaction à partir des résultats obtenus sur les deux voies d'analyse A et B à la suite d'une injection. Il effectue tous les calculs que nous allons détailler à partir des surfaces chromatographiques et des paramètres opératoires (débits, pression, température etc...).

a) Calcul de la fraction molaire x_i

Les formules (1), (3) et (4) donnent :

$$x(\text{CO}) = \frac{K}{P} A_{\text{CO}} = \frac{K}{P} \alpha_0, \quad \alpha_{\text{CO}} = A_{\text{CO}} \quad \text{pour le monoxyde de carbone}$$

$$x(\text{CH}_4) = \frac{K}{P} k_{\text{CH}_4/\text{CO}} A_{\text{CH}_4} = \frac{K}{P} \alpha_1, \quad \alpha_{\text{CH}_4} = k_{\text{CH}_4/\text{CO}} A_{\text{CH}_4} \quad \text{pour le méthane}$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{K}{P} k_{\text{CO}_2/\text{CO}} A_{\text{CO}_2} = \frac{K}{P} \alpha_2, \quad \alpha_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2/\text{CO}} A_{\text{CO}_2} \quad \text{pour le dioxyde de carbone}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{K}{P} k_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}} A_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K}{P} \alpha_3, \quad \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}} A_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{pour l'eau}$$

$$x_i = \frac{K}{P} k'_i k_{\text{CH}_4/\text{CO}} \frac{A_{\text{CH}_4}}{B_{\text{CH}_4}} B_i = \frac{K}{P} \alpha_i, \quad \alpha_i = k'_i k_{\text{CH}_4/\text{CO}} \frac{A_{\text{CH}_4}}{B_{\text{CH}_4}} B_i \quad \text{pour un produit } i$$

Les calculs ultérieurs faisant intervenir des pourcentages en moles peuvent être effectués à partir des termes α_i qui sont homogènes à des nombres de moles, le terme constant K/P pouvant être assimilé à un facteur d'échelle.

b) Calcul de la concentration molaire en produit i , C_i

Le pourcentage en moles d'un produit i parmi les produits analysés est :

$$C_i = \frac{\alpha_i}{\sum_{j=0} \alpha_j} \times 100$$

c) Calcul de la sélectivité en produit i, S_i

Si le produit i comporte n_i atomes de carbone, la sélectivité de la réaction pour la formation du produit i définie par le nombre de moles de Co transformées en ce composé pour cent moles de CO converties est :

$$S_i = \frac{n_i \alpha_i}{\sum_{j=1}^n n_j \alpha_j} \times 100$$

d) Calcul du taux de transformation global du monoxyde de carbone (TTG(CO))

Le taux de transformation global du monoxyde de carbone exprimé en pourcentage de CO transformé peut être calculé de deux manières différentes :

* En faisant intervenir la variation du débit molaire de CO entre l'entrée et la sortie du réacteur : $\mathcal{D}(\text{CO}) = x(\text{CO}) D_T / 24,04$

$$\text{TTG CO (\%)} = \frac{x(\text{CO})_E D_{T_E} - x(\text{CO}) D_{T_S}}{x(\text{CO})_E D_{T_E}} \times 100 = \tau (\%)$$

avec :

- . $x(\text{CO})_E$ = fraction molaire de CO dans le mélange H_2 -CO avant réaction
- . $x(\text{CO})$ = fraction molaire de CO dans l'effluent du réacteur
- . D_{T_E} = débit total du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur (*)
- . D_{T_S} = débit total du gaz, après détente à pression atmosphérique, en sortie de réacteur (*)

(*) débits exprimés en l/h dans les conditions standard.

* En faisant intervenir le nombre de moles de CO converties en chacun des produits pour cent moles de carbone total analysé.

$$\text{TTG CO (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \alpha_i}{\left(\sum_{i=1}^n n_i \alpha_i + \alpha_0 \right)} \times 100 = \tau' (\%)$$

Ces deux calculs doivent donner des valeurs τ et τ' d'autant plus approchées que le bilan est bien bouclé.

e) Calcul du taux de conversion du CO en produit i, τ_i .

De la même façon que dans le cas de la conversion globale du CO, il est possible d'effectuer deux calculs différents du nombre de moles de CO converties en produit i pour cent moles de CO introduites.

* En faisant intervenir le débit molaire de produit i :

$$\mathcal{D}_i = x_i D_{TS} / 24,04$$

$$\mathcal{D}_i = \frac{n_i x_i D_{TS}}{x(\text{CO})_E D_{TE}} \times 100$$

* En faisant intervenir le nombre de moles de CO converties en produit i pour cent moles de carbone analyse.

$$\tau'_i = \frac{n_i \alpha_i}{\left(\sum_{i=1}^n n_i \alpha_i + \alpha_0 \right)} \times 100$$

$$\tau'_i = \frac{S_i \times \tau'}{100}$$

f) Calcul de l'activité du catalyseur pour la formation du produit i, V_i

La vitesse de conversion de CO en un produit i par gramme de catalyseur ou activité spécifique est :

$$V_i (\text{mole. g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{\tau_i \times \mathcal{D}(\text{CO})_E}{M} = \frac{\tau_i D(\text{CO})_E}{M \times 24,04}$$

M désignant la masse de catalyseur en gramme, $V = \sum V_i$ est l'activité totale. Connaissant le nombre de sites accessibles au CO/g de catalyseur N_S (déterminé par chimisorption ; Chapitre II, § III.2), il est possible d'exprimer l'activité en nombre de rotation ou Turnover V_N :

$$V_N = \frac{V}{N_S}$$

I.5) ANALYSE DES GAZ APRES DETENTE (ANALYSE 2)

Cette analyse, évoquée au chapitre III, § V.2, a permis d'une part la vérification de l'identité des produits les plus légers (hydrocarbure jusqu'au butane, méthanol, diméthyléther) et d'autre part le calcul de la proportion de méthanol lorsqu'il était présent en trop faible quantité pour être séparé du diméthyléther dans l'analyse en ligne sous pression (analyse 1).

a) Conditions d'analyse

- gaz vecteur : He (débit 20 cm³/mn)
- température des injecteurs : 150° C
- température des détecteurs : 200° C
- programmation de température :
 - . isotherme initial à 30° C pendant 30 mn
 - . montée en température de 10° C/mn
 - . isotherme final à 180° C pendant 15 mn

Un chromatogramme type est représenté dans la figure 29 et les temps de rétention des produits sont indiqués dans le tableau 16.

b) Calcul de la proportion de méthanol et de diméthyléther

Le détecteur FID étant du même type que celui qui équipe le chromatographe relié à l'analyse en ligne sous pression (analyse 1), les facteurs de correction spécifiques molaires mentionnés dans le tableau 15 peuvent être utilisés. Une formule analogue à la formule (4) (§ I.3b)

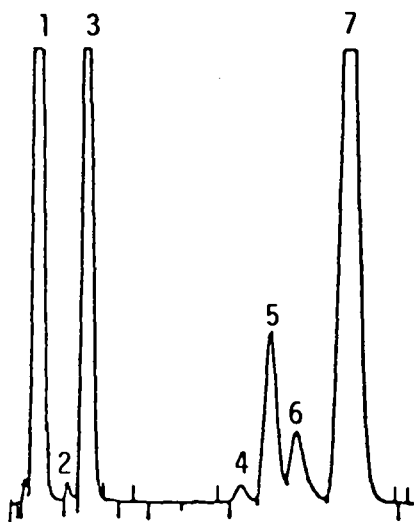


Figure 29 : Chromatogramme des gaz analysés après détente à pression atmosphérique (détecteur FID).

Tableau 16 : Temps de rétention des produits gazeux analysés après détente à pression atmosphérique (analyse 2).

N° d'identification	nom	Temps de rétention (mn)
1	méthane	1,89
2	éthylène	4,65
3	éthane	5,93
4	propène	18,48
5	propane	20,89
6	méthanol	22,99
7	diméthyléther	27,08



permet de calculer les surfaces des pics correspondant respectivement au méthanol et au diméthyléther (B_i et B_j), telles qu'elles auraient dû être si la séparation de ces produits avait été réalisée dans l'analyse 1, à partir de leur surface totale B et des surfaces respectives B'_i et B'_j obtenues dans l'analyse 2 qui donne le rapport :

$$\frac{B_i}{B_j} = \frac{B'_i}{B'_j}$$

On a alors :

$$B_i = B_0 \frac{B'_i/B'_j}{1 + B'_i/B'_j} \quad \text{et} \quad B_j = \frac{B_0}{1 + B'_i/B'_j}$$

Ces calculs complémentaires sont effectués dans un sous-programme du programme BASIC conçu pour faire le bilan de la réaction.

II - ETUDE DE L'INFLUENCE DES PRINCIPAUX PARAMETRES OPERATOIRES

Dans le but de déterminer les conditions les plus favorables à l'étude des propriétés de nos catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone sous pression, nous avons effectué une série d'essais préliminaires pour étudier l'influence des principaux paramètres suivants :

- température de prétraitement du catalyseur
- composition du gaz de synthèse (pH_2/pCO)
- température de réaction
- vitesse spatiale (V.V.H.)

Ceux-ci nous ont permis de définir des conditions standard dans lesquelles tous nos catalyseurs ont ensuite été testés systématiquement afin d'en comparer les performances (activités et sélectivités).

L'une des conditions à remplir pour obtenir de bonnes sélectivités en produits oxygénés, en particulier en alcool, est de travailler sous pression élevée (72). Pour cette raison, nous avons décidé d'opérer

à la pression maximale de 50 bars pour rester dans les normes de sécurité de notre montage expérimental.

La plupart des expériences réalisées dans le cadre de cette étude ont été faites avec le catalyseur K_3 ($M_0/M_0+W = 56,4$ % atomique; teneur totale en métal 4,52 % en poids). Celui-ci a été choisi en raison de sa teneur moyenne en M_0/M_0+W et de sa bonne activité dans le test de déshydrogénation du cyclohexane qui a fait l'objet d'une étude antérieure (43). Les autres essais ont été effectués avec le catalyseur K_{3-0} ($M_0/M_0+W = 100$ % atomique ; teneur totale en métal = 5,47 % en poids).

Un essai à blanc a été fait en testant l'alumine exal γ , carburée suivant le même protocole opératoire que les catalyseurs (traitement à 900° C sous CO pendant 20 h).

L'activité de l'alumine γ carburée est trop faible à 250° C pour être mesurée. des traces de méthane, d'éthane et de propane ont été observées grâce au détecteur à ionisation de flamme mais le pic caractéristique du méthane donné par le détecteur catharométrique a une surface trop faible pour être intégrée.

A 300° C, l'activité est suffisante pour être estimée. Les résultats de cet essai sont indiqués dans le tableau 17. Le taux de conversion du CO est très faible (0,05 %) et l'activité de 21 micromoles de CO transformées par heure et par gramme d'alumine γ (tableau 17a) est négligeable devant celle des carbures. Cet essai montre également qu'aucun effet de paroi n'intervient et que la formation des produits est bien catalysée par nos carbures.

II.1) TEMPERATURE DE PRETRAITEMENT DU CATALYSEUR

Comme il a été décrit dans la partie expérimentale, après leur synthèse nos catalyseurs ont subi un traitement de passivation qui a permis de les manipuler à l'air libre et de les introduire dans le réacteur sans risquer de modifier leur structure. Cette passivation a consisté en une oxydation superficielle à froid sous courant d'argon contenant des traces d'oxygène. Avant d'effectuer un test catalytique, il est donc nécessaire de réduire la couche d'oxyde superficiel. La formation de produits oxygénés à partir de mélanges $CO+H_2$ semblant d'après la littérature (73,74,75,76) favorisée par la présence de métaux à un degré d'oxydation

...2⁰³ carburée

T = 300° C VVH = 1500 h⁻¹

m = 3,28 g

V = 6 cm³

H₂/CO = 2

Tableau 17

17-a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE) ,														
HYDROCARBURES							PRODUITS OXYGENES					TTG(CO)	Activité μ mole/g.h	
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₂ H ₄	Σ HC	DME CH ₃ ⁺ OH	DEE	C ₂ H ₅ OH	FDM	Σ PO			CO ₂
0,01	5.10 ⁻³	2.10 ⁻³	10 ⁻³	ε	ε	0,02	3.10 ⁻³	10 ⁻³	ε	ε	5.10 ⁻³	0,03	0,05	21

17-b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)														
CO ₂ NON COMPRIS												CO ₂ COMPRIS		
HYDROCARBURES							PRODUITS OXYGENES					Σ HC	Σ PO	CO ₂
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₂ H ₄	Σ HC	DME CH ₃ ⁺ OH	DEE	C ₂ H ₃ OH	FDM	Σ PO			
45,3	20,5	7,9	6,3	ε	ε	80,0	12,4	7,6	ε	ε	20,0	41,9	10,5	47,6



positif, nous avons décidé de prétraiter nos catalyseurs sous hydrogène à différentes températures de façon à mettre en évidence un éventuel effet d'espèces partiellement oxydées dans nos carbures. C'est pourquoi nous avons testé, dans les mêmes conditions de réaction, le catalyseur K_3 réduit par l'hydrogène à 300° C et à 400° C pendant 12 h. Les résultats des tests effectués aux températures de réaction de 250° C et 300° C, avec une VVH de 750 h⁻¹ sont reportées dans les tableaux 18 et 19.

On peut constater que le catalyseur est environ 2 fois plus actif après réduction à 400° C qu'après le prétraitement à 300° C. Le catalyseur prétraité à 300° C est trop peu actif pour permettre la mise en évidence de produits oxygénés alors qu'ils apparaissent en quantité appréciable après un prétraitement à 400° C. La sélectivité en produits oxygénés (en excluant le CO₂), exprimée en pourcentage de CO transformé, atteint 27,4 % à 250° C (tableau 18b) après réduction à 400° C. Ils sont constitués principalement de diméthyléther (DME), d'éthanol et de propanol. Lors de ces premiers essais, les conditions d'analyse chromatographique ne permettaient pas de séparer le méthanol du diméthyléther mais leur amélioration ultérieure et l'utilisation d'un autre chromatographe (analyse 2) nous ont permis par la suite de confirmer la présence de méthanol en quantité relativement faible. Dans les tableaux de résultats 18 et 19 le diméthyléther et le méthanol sont donc comptabilisés ensemble.

A 300° C, le catalyseur étant plus actif qu'à 250° C, il est possible d'analyser les produits oxygénés, même après prétraitement à 300° C. La sélectivité en ces produits oxygénés semble favorisée par une température de réduction plus élevée (par exemple elle est de 0,2 % et 1,1 % à 300° C respectivement après prétraitement à 300° C et 400° C (tableau 19b) ainsi que par une température de réaction plus faible (1,1 % à 300° C contre 27,4 % à 250° C). Ce dernier point sera précisé dans le paragraphe II.2.

L'effet positif d'une réduction à température plus élevée ayant été mis en évidence, nous avons essayé de réduire à 550° C, température la plus élevée que nous permettait d'obtenir le système de chauffage du réacteur. Cette étude a été faite sur le catalyseur K_{3-0} qui a été testé après réduction à 400° C pendant 12 h et à 550° C pendant 3 h. Les résultats obtenus dans les mêmes conditions de réaction (VVH = 1000 h⁻¹, H₂/CO = 2, T = 250° C) sont rassemblés dans le tableau 20. L'effet bénéfique

Catalyseur K_3

VVH = 750 h^{-1}

$\text{H}_2/\text{CO} = 2$

$T = 250^\circ \text{C}$

$m = 2,51 \text{ g}$

$V = 6 \text{ cm}^3$

Tableau 18

T_r (°C)	18-a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)											Activité $\mu \text{ mole/g.h}$
	HYDROCARBURES					PRODUITS OXYGENES					TTG(CO)	
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4^+	$\Sigma \text{ HC}$	DME CH_3^+OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\Sigma \text{ PO}$	CO_2		
300	0,31	0,16	0,03	-	0,50	-	-	-	-	0,63	1,13	281
400	0,38	0,36	0,06	0,01	0,81	0,30	0,01	10^{-3}	0,31	1,00	2,12	527

T_r (°C)	18-b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)											
	CO_2 NON COMPRIS						CO_2 COMPRIS					
	HYDROCARBURES					PRODUITS OXYGENES					$\Sigma \text{ HC}$	$\Sigma \text{ PO}$
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4^+	$\Sigma \text{ HC}$	DME CH_3^+OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\Sigma \text{ PO}$	$\Sigma \text{ HC}$	$\Sigma \text{ PO}$	CO_2
300	61,4	33,1	5,5	-	100,0	-	-	-	-	44,4	-	55,6
400	34,4	32,1	4,9	1,2	72,6	26,5	0,8	0,1	27,4	38,3	14,4	47,3



Catalyseur K_3
 VVH = 750 h^{-1}
 $H_2/CO = 2$

$T = 300^\circ \text{ C}$
 $m = 2,51 \text{ g}$
 $V = 6 \text{ cm}^3$

Tableau 19

T_r (°C)	19a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)										Activité $\mu \text{ mole/g.h}$
	HYDROCARBURES						Pts OXYGENES		CO ₂	TTG(CO)	
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ ⁺	$\Sigma \text{ HC}$	DME CH ₃ OH	$\Sigma \text{ PO}$			
300	1,65	0,87	0,11	$3 \cdot 10^{-3}$	-	2,63	0,00	0,00	2,23	4,86	1208
400	3,32	1,94	0,21	0,01	10^{-3}	5,49	0,06	0,06	4,81	10,36	2575

T_r (°C)	19b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)										
	CO ₂ NON COMPRIS						CO ₂ COMPRIS				
	HYDROCARBURES						Pts OXYGENES		$\Sigma \text{ HC}$	$\Sigma \text{ PO}$	CO ₂
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ ⁺	$\Sigma \text{ HC}$	DME	$\Sigma \text{ PO}$				
300	62,4	33,1	4,1	0,2	-	99,8	0,2	0,2	54,1	0,1	45,8
400	59,9	35,0	3,8	0,2	0,0	98,9	1,1	1,1	53,0	0,6	46,4



Catalyseur K₃₋₀VVH = 1000 h⁻¹

T = 250° C

H₂/CO = 2

m = 2,36 g

Tableau 20

T _r (°C)	20a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)																Activité μ mole/g.h
	HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES							
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Oléfines	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂	TTG(CO)	
400	0,21	0,17	0,04	0,01	10 ⁻³	traces	traces	3.10 ⁻³	0,44	0,23	0,02	0,01	3.10 ⁻³	0,26	0,60	1,30	458
550	0,27	0,25	0,07	0,01	3.10 ⁻³	2.10 ⁻³	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,62	0,40	0,03	0,02	traces	0,45	0,77	1,84	649

-16-

T _r (%)	20b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)																
	CO ₂ NON COMPRIS										CO ₂ COMPRIS						
	HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES					Σ HC	Σ PO	CO ₂
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Oléfines	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO			
400	30,2	24,2	6,3	0,9	0,2	0,1	0,1	0,6	62,6	32,4	2,7	2,2	0,1	37,4	33,7	20,1	46,2
550	24,7	23,7	6,4	1,1	0,3	0,2	0,1	0,6	57,2	37,3	3,2	2,2	0,1	42,8	33,4	25,0	41,6



d'une température de réduction élevée s'est confirmé puisque l'accroissement de la température de réduction de 400° à 550° C a permis d'augmenter l'activité du catalyseur de 458 à 649 μ mole de CO transformé. $h^{-1}.g^{-1}$. D'autre part, la sélectivité en produits oxygénés est légèrement améliorée puisqu'elle passe de 37,4 % à 42,8 % de CO transformé en excluant le CO₂ (tableau 20b). De même, on peut constater que la teneur en CO₂ dans les produits a diminué après réduction à 550° C, à première vue cette diminution s'est faite en faveur des produits oxygénés puisque la sélectivité en hydrocarbures est restée pratiquement inchangée (tableau 20b). Il semble donc souhaitable de prétraiter nos catalyseurs à température élevée. Cependant, malheureusement, du fait des limitations en température, notre montage ne nous a pas permis de déterminer la température optimale de réduction. De plus, 550° C étant une température limite qui risquait de détériorer le système de chauffage du réacteur si elle était maintenue trop longtemps, nous avons choisi pour la suite de nos tests de ne prétraiter les carbures qu'à 400° C sous hydrogène, sachant que les performances obtenues dans ces conditions pourraient être améliorées par un prétraitement à température plus élevée.

II.2) COMPOSITION DU GAZ DE SYNTHÈSE

Le catalyseur K₃ testé à la VVH de 500 h⁻¹ en présence de gaz de synthèse de composition variable correspondant aux rapports H₂/CO = 1, 2 et 3 à la température de réaction de 280° C a donné les résultats reportés dans le tableau 21.

L'activité globale V ne semble pas évoluer de manière significative. La vitesse de formation du méthane augmente avec le rapport H₂/CO, comme celle des produits oxygénés et principalement celle du diméthyléther. Par contre, la vitesse de formation des hydrocarbures autres que le méthane décroît en sens inverse du rapport H₂/CO.

L'augmentation du rapport H₂/CO semble donc favoriser essentiellement la formation des produits oxygénés dont la sélectivité, CO₂ exclu, varie de 2,8 % à 15,1 % de CO converti lorsque H₂/CO croît de 1 à 3.

A 250° C (tableau 22), on observe qualitativement les mêmes tendances. Il semblerait ici que l'activité obtenue avec un rapport H₂/CO = 1 soit sensiblement plus faible qu'avec H₂/CO = 2. Il faut cependant remarquer que dans ces deux cas, le taux de conversion global est faible

Influence de la composition H₂/CO
Catalyseur K₃ réduit à 400°C

T = 280° C

m = 2,51 g

V = 6 cm³

(*) VVH = 500 h⁻¹

(**) VVH = 667 h⁻¹

Tableau 21

H ₂ /CO	21a ACTIVITE (µMOLE DE CO TRANSFORME).g ⁻¹ .h ⁻¹).													
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES					TTG(CO) (% Mole)
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME CH ₃ ⁺ OH	C ₂ H ₅ OH	Σ PO	CO ₂	V	
1(*)	336	314	58	5	1	ε	1	715	21	-	21	683	1419	5,71
2(*)	385	247	30	2	2.10 ⁻¹	2.10 ⁻¹	5.10 ⁻¹	665	91	2	93	631	1389	8,38
3(**)	421	236	29	2	2.10 ⁻¹	2.10 ⁻¹	3.10 ⁻¹	688	119	3	122	634	1444	8,71

H ₂ /CO	21b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)													
	CO ₂ NON COMPRIS								CO ₂ COMPRIS					
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES			Σ HC	Σ PO	CO ₂
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME CH ₃ ⁺ OH	C ₂ H ₅ OH	Σ PO	Σ HC	Σ PO	CO ₂
1	45,6	42,7	7,9	0,7	0,1	0,1	0,1	97,2	2,8	-	2,8	50,4	1,5	48,1
2	50,7	32,6	4,0	0,3	3.10 ⁻²	3.10 ⁻²	7.10 ⁻²	87,7	11,9	0,4	12,3	47,9	6,7	45,4
3	52,0	29,1	3,5	0,2	3.10 ⁻²	3.10 ⁻²	4.10 ⁻²	84,9	14,7	0,4	15,1	47,6	8,5	43,9



et que l'incertitude relative est assez importante.

Remarque : la comparaison des résultats du tableau 22 avec ceux du tableau 18, obtenus après test dans les mêmes conditions mais aux VVH respectives de 500 h^{-1} et 750 h^{-1} nous donne une idée de l'incertitude sur la mesure des vitesses globales (valeurs obtenues 564 et $527 \mu \text{ mol.g}^{-1} . \text{h}^{-1}$ respectivement aux VVH de 500 et 750 h^{-1}). D'autre part, il semble que la sélectivité de conversion de CO en produits oxygénés soit plus faible à plus fort taux de conversion ($13,3 \%$ à $\text{TTG} = 3,4 \%$ contre $14,4 \%$ à $\text{TTG} = 2,1 \%$). Ceci tendrait donc à prouver que la formation des produits oxygénés est favorisée par un accroissement de la vitesse spatiale. L'inverse semble vrai pour la formation d'hydrocarbures. Une étude plus complète en sera faite ultérieurement.

L'influence du rapport H_2/CO sur le comportement du catalyseur K_{3-0} a également été étudiée à 300°C . Nous l'avons testé avec un mélange de rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ et 5 à la VVH de 500 h^{-1} . Les résultats correspondant sont indiqués dans le tableau 23. Ces tests ont été effectués immédiatement après un autre test au cours duquel la vitesse spatiale a été progressivement diminuée (cf § II.4) en maintenant un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ constant. Une analyse de l'effluent gazeux du réacteur a été faite après 2 h de stabilisation des débits correspondant à $\text{H}_2/\text{CO} = 5$. (VVH = 1000 h^{-1}). Dès la fin de cette injection, les débits ont été changés pour obtenir un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ à la vitesse spatiale de 500 h^{-1} et une analyse a été effectuée à l'issue d'une nouvelle période de stabilisation de 2 h . A la différence des essais réalisés sur le catalyseur K_3 au cours desquels plusieurs analyses dans des conditions identiques, pendant une durée de 4 h environ, ont été prises en compte, ceux-ci n'ont donné lieu qu'à une seule analyse après une période de stabilisation de 2 h seulement. La variation d'activité qui passe de 3331 à $2855 \mu \text{ mole.h}^{-1} . \text{g}^{-1}$ de CO transformé lorsque H_2/CO varie de 2 à 5 ne peut donc pas être considérée comme significative. D'autre part, le débit de CO correspondant à $\text{H}_2/\text{CO} = 5$ se trouvant hors de la zone de précision du débitmètre massique, la mesure de vitesse correspondante n'est pas très précise. Cependant, la tendance à l'accroissement de la sélectivité en produits oxygénés lorsque H_2/CO augmente semble se confirmer, surtout dans le cas du diméthyléther et du méthanol. La sélectivité globale pour la conversion du CO en produits oxygénés, CO_2 exclus, varie de $16,8 \%$ à $20,6 \%$. A la différence de ce que nous avons pu observer

Catalyseur K_3 (réduit à $400^\circ C$)

VVH = $500 h^{-1}$

T = $250^\circ C$

m = 2,51 g

V = $6 cm^3$

Tableau 22

H_2/CO	22a ACTIVITE ($\mu MOLE DE CO TRANSFORME$). $g^{-1}.h^{-1}$)															TTG(CO) (% mole)
	HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES			CO_2	V		
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7^+	Oléfines	ΣHC	DME CH_3^+OH	C_2H_5OH	ΣPO				
1	49	48	12	1	ϵ	ϵ	1	ϵ	111	18	ϵ	18	168	296	1,19	
2	119	90	12	1	ϵ	-	ϵ	-	222	74	1	75	267	564	3,40	

	22b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)														
	CO_2 NON COMPRIS										CO_2 COMPRIS				
	HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES			ΣHC	ΣPO	CO_2
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7^+	Oléfines	ΣHC	DME CH_3^+OH	C_2H_5OH	ΣPO				
1	37,8	37,2	9,4	0,9	0,2	0,1	0,7	2.10^{-2}	86,3	13,6	0,1	13,7	37,5	6,0	56,5
2	39,9	30,3	4,2	0,3	5.10^{-2}	-	0,1	-	74,8	24,7	0,5	25,2	39,4	13,3	47,3



Catalyseur K₃₋₀ (réduit à 400° C)

T + 300° C

m = 2,36 g

(*) VVH = 500 h⁻¹

V = 6 cm³

(**) VVH = 1000 h⁻¹

Tableau 23

H ₂ /CO	23a ACTIVITE ((MOLE DE CO TRANSFORME).g ⁻¹ .h ⁻¹) x 10 ⁻⁶																		TTG(CO) (% mole)
	HYDROCARBURES										PRODUITS OXYGENES							v	
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ ⁺	Oléfines	Σ HC	DME	DEE	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂		
2(*)	993	489	116	21	9	8	4	7	3	1650	292	2	20	16	1	331	1350	3331	18,9
5(**)	900	362	88	26	13	13	7	33	11	1453	291	2	68	16	4.10 ⁻¹	377	1022	2855	16,2

H ₂ /CO	23b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)																		
	CO ₂ NON COMPRIS											CO ₂ COMPRIS							
	HYDROCARBURES										PRODUITS OXYGENES							Σ HC	Σ PO
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ ⁺	Oléfines	Σ HC	DME	DEE	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO			
2(*)	50,1	24,6	5,9	1,1	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2	83,2	14,8	0,1	1,0	0,8	0,1	16,8	49,5	100	40,5
5(**)	49,2	19,8	4,8	1,4	0,7	0,7	0,4	1,8	0,6	79,4	15,9	0,1	3,7	0,9	2.10 ⁻²	20,6	50,9	13,2	35,8



dans le cas du catalyseur K_3 vis à vis de l'évolution des sélectivités en hydrocarbures, il semblerait que la sélectivité en méthane, éthane et propane diminue lorsque H_2/CO croît alors que celle des hydrocarbures supérieurs augmente.

En conclusion, un rapport H_2/CO élevé semble donc favoriser la formation des produits oxygénés. Néanmoins, le travail à $H_2/CO = 5$ n'est pas souhaitable, compte-tenu de la trop grande imprécision qui entâche les résultats obtenus dans ce cas en raison du faible débit de CO qu'il nécessite. D'autre part, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux donnés dans la littérature et qui sont souvent relatifs à une composition $H_2/CO = 2$, nous avons décidé de choisir cette valeur pour la suite de nos essais.

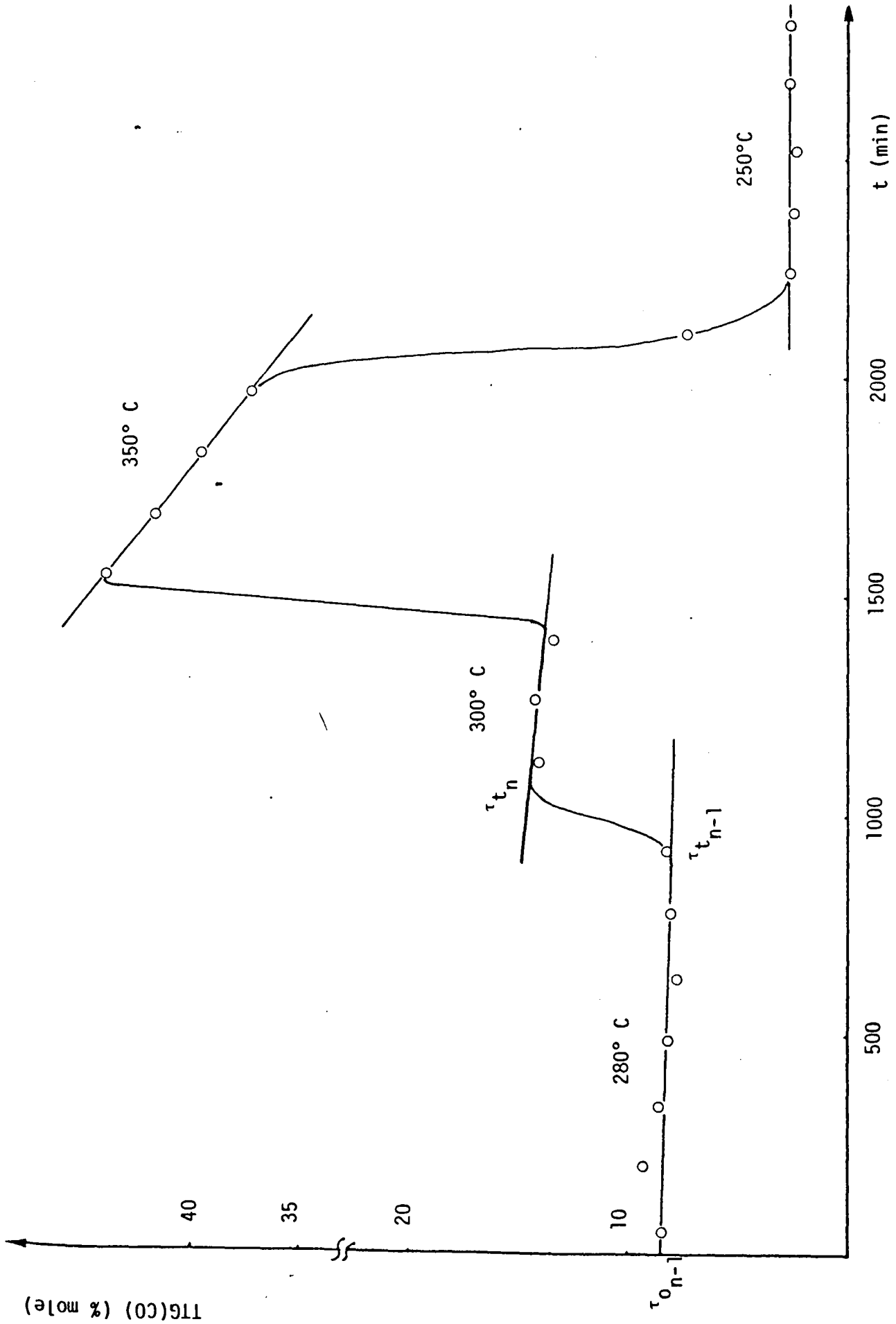
II.3) TEMPERATURE DE REACTION

Cette étude a été réalisée avec le catalyseur K_3 , réduit à $400^\circ C$, à la VVH de $500 h^{-1}$, en faisant réagir un gaz de synthèse de composition $H_2/CO = 2$. La température de réaction a été maintenue constante pendant au moins 6 h aux valeurs successives de $250, 280, 300$ et $350^\circ C$. Les variations du taux de transformation global du CO TTG(CO) en fonction du temps, portées sur un graphique, donnent une courbe en créneau (fig. 30). Celle-ci permet en particulier d'estimer l'encrassement du catalyseur (cf partie expérimentale) qui est très important à $350^\circ C$ à en juger par la pente de la droite dans cette partie de la courbe. Aux autres températures, il est beaucoup moins important. A $250^\circ C$, cet encrassement n'est pas perceptible. Les résultats, exprimés en terme d'activités (extrapolées à temps de travail nul grâce à la formule mentionnée en partie expérimentale) et de sélectivités en pourcentage de CO converti sont consignés dans le tableau 24.

A partir de $280^\circ C$, le taux de conversion du CO est suffisamment élevé pour que l'on puisse détecter des hydrocarbures supérieurs jusqu'en C_7 . En revanche, les produits oxygénés mis en évidence ne comportent que le diméthyléther et probablement le méthanol (ces 2 produits n'étaient pas séparés par le chromatographe à ce stade de nos essais) et l'éthanol.

La sélectivité en CO_2 décroît quand la température augmente ($47,3\%$ à $250^\circ C$; $38,9\%$ à $350^\circ C$) tandis que la proportion d'hydrocarbures

Figure 30 : Influence de la température de réaction sur la conversion du CO.
(catalyseur K_3 réduit à 400°C , $VVH = 500\text{ h}^{-1}$, $H_2/CO = 2$)



Catalyseur K_3 réduit à 400° C

VVH = 500 h⁻¹

m = 2,51 g

H₂/CO = 2

V = 6 cm³

Tableau 24

T (°C)	24a ACTIVITE ((MOLES DE CO TRANSFORME).g ⁻¹ .h ⁻¹).10 ⁻⁶														TTG(CO) (% MOLE)
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES					V	
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Σ PO	CO ₂			
250	118	90	13	1	ε	-	ε	222	74	1	75	267	564	3,40	
280	385	247	30	2	2.10 ⁻¹	2.10 ⁻¹	5.10 ⁻¹	665	91	2	93	631	1389	8,38	
300	839	427	49	3	4.10 ⁻¹	10 ⁻¹	4.10 ⁻¹	1319	75	1	76	1146	2541	15,33	
350	3172	1678	99	4	1	ε	ε	4954	8	-	8	3159	8121	49,00	

T (°C)	24b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)													
	CO ₂ NON COMPRIS											CO ₂ COMPRIS		
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES			Σ HC	Σ PO	CO ₂
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Σ PO			
250	39,9	30,3	4,2	0,3	5.10 ⁻²	-	0,1	74,8	24,7	0,5	25,2	39,4	13,3	47,3
280	50,7	32,6	4,0	0,3	3.10 ⁻²	3.10 ⁻²	7.10 ⁻²	87,7	11,9	0,4	12,3	47,9	6,7	45,4
300	60,2	30,6	3,5	0,2	3.10 ⁻²	10 ⁻²	3.10 ⁻²	94,6	5,3	0,1	5,4	51,9	3,0	45,1
350	63,9	33,8	2,0	0,1	10 ⁻²	ε	ε	99,8	0,2	-	0,2	61,0	0,1	38,9



dans les produits augmente (74,8 % à 250° C ; 99,8 % à 350° C). Par ailleurs, la longueur moyenne de chaîne de ces hydrocarbures diminue (la teneur en produits légers C_1 et C_2 croît alors que celle des C_3^+ diminue). Il faut remarquer qu'à 350° C le taux de conversion de 49 % est élevé et que des réactions secondaires telles que l'hydrogénolyse peuvent se produire. Par conséquent, la sélectivité dans les produits déterminée dans ces conditions n'est plus la sélectivité initiale.

Les sélectivités en produits oxygénés diminuent toutes de manière significative lorsque la température augmente.

Nous avons donc choisi d'effectuer les tests catalytiques ultérieurs à 250° C et 300° C afin d'obtenir des teneurs en produits oxygénés plus importantes.

II.4) VITESSE SPATIALE (VVH)

Le catalyseur K_{3-0} , réduit à 400° C pendant 12 h, a été testé à 250° C sous une pression totale de 50 bars avec un gaz de synthèse de composition constante $H_2/CO = 2$. Après un palier de 2 h à la VVH de 2000 h^{-1} une première analyse a été effectuée et les débits gazeux ont été diminués aussitôt après, pour travailler successivement à 1500, 1000 et 500 h^{-1} en respectant la même durée de stabilisation. Les résultats des 4 analyses correspondantes sont indiquées dans le tableau 25 où figurent les temps de contact θ respectifs ($\theta = 1/VVH$) exprimés en secondes.

La variation linéaire des taux de conversion du CO avec le temps de contact montre que les produits formés sont tous primaires (fig. 31). L'activité du catalyseur (tableau 25b) évolue peu et fluctue, sans doute en raison d'une certaine imprécision liée aux conditions expérimentales (faibles conversions, mauvaise régulation des débits gazeux à faible valeur, en particulier à la VVH de 500 h^{-1}). Seule la vitesse de formation du CO_2 semble varier de manière significative en diminuant avec la VVH. Ces fluctuations sont surtout apparentes après examen des sélectivités (tableau 25c) qui sont pratiquement inchangées entre les VVH de 2000, 1500 et 1000 h^{-1} et peuvent être considérées comme initiales alors qu'elles varient davantage de 1000 à 500 h^{-1} .

Pour nous affranchir de ce problème imputable aux trop faibles débits, par rapport aux caractéristiques de notre montage, nous avons décidé de travailler par la suite à la VVH de 1500 h^{-1} .

T = 250° C

m = 2,36 g

H₂/CO = 2V = 6 cm³

Tableau 25

VVH (h ⁻¹)	25a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)														
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES						
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂	TTG(CO)
2000	0,12	0,09	0,02	6.10 ⁻³	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³	4.10 ⁻³	0,25	0,13	0,01	0,01	-	0,15	0,36	0,75
1500	0,15	0,12	0,03	4.10 ⁻³	2.10 ⁻³	2.10 ⁻³	2.10 ⁻³	0,31	0,17	0,02	0,01	2.10 ⁻⁴	0,20	0,44	0,95
1000	0,22	0,17	0,05	0,01	8.10 ⁻³	9.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴	0,44	0,23	0,02	0,01	9.10 ⁻⁴	0,26	0,60	1,31
500	0,44	0,35	0,10	0,02	0,01	2.10 ⁻³	2.10 ⁻³	0,90	0,06	0,05	0,05	2.10 ⁻³	0,66	1,08	2,64

VVH (h ⁻¹)	θ (s)	25b ACTIVITE ((MOLE DE CO TRANSFORME).g ⁻¹ .h ⁻¹) x 10 ⁻⁶															
		HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂	V	TTG(CO)
2000	1,8	86	63	16	4	2	2	3	176	90	7	5	-	102	251	529	0,75
1500	2,4	81	64	17	2	1	1	1	166	89	8	7	10 ⁻¹	104	232	502	0,95
1000	3,6	76	61	16	2	1	3.10 ⁻¹	3.10 ⁻¹	156	81	7	5	3.10 ⁻¹	93	213	462	1,31
500	7,2	77	61	17	3	1	3.10 ⁻¹	3.10 ⁻¹	159	99	8	9	3.10 ⁻¹	116	190	465	2,64



VVH (h ⁻¹)	25c. SELECTIVITE EN CO CONVERTI (% MOLE)															
	CO ₂ NON COMPRIS													CO ₂ COMPRIS		
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES					Σ HC	Σ PO	CO ₂
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO			
2000	31,2	22,5	5,9	1,5	0,7	0,6	1,0	63,4	32,4	2,3	1,9	-	36,6	33,3	19,2	47,5
1500	30,0	23,8	6,1	0,9	0,2	0,2	0,1	61,5	32,8	3,1	2,6	4.10 ⁻²	38,5	33,0	20,7	46,3
1000	30,5	24,5	6,3	0,9	0,2	0,1	0,1	62,6	32,4	2,7	2,2	0,1	37,4	33,7	20,1	46,2
500	27,9	22,1	6,2	1,1	0,3	0,1	0,1	57,8	36,0	2,9	3,2	0,1	42,2	34,2	24,9	40,9



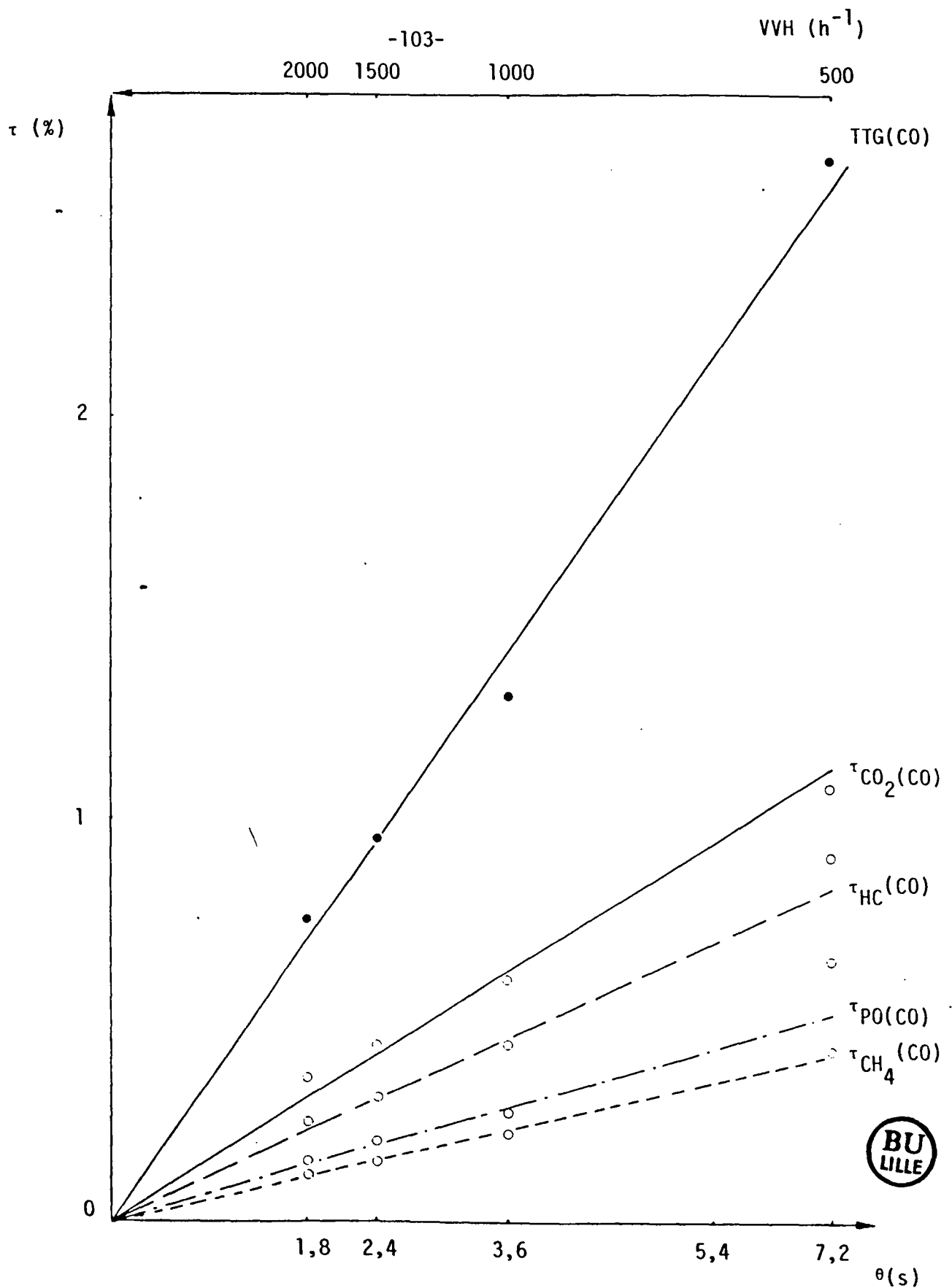


Figure 31 : Influence de la vitesse spatiale (VVH) et du temps de contact (θ) des réactifs sur la conversion du CO en produit X ($\tau_X(CO)$)

(HC = hydrocarbures ; PO = Produits oxygénés)

III - INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES CATALYSEURS

L'étude préliminaire portant sur l'influence des principaux paramètres opératoires nous a conduit à choisir des conditions expérimentales qui constituent un compromis entre un optimum pour la vitesse de réaction et la formation de produits oxygénés et les possibilités de notre réacteur.

Nous avons ainsi comparé les performances de catalyseurs de différentes compositions en tungstène et en molybdène supportés sur alumine exal γ (K_0 , K_1 , K_2 , K_3 , K_{3-0}) dont la caractérisation physico-chimique a été faite précédemment (cf chap. 2). L'étude de l'influence du support a été abordée en testant le catalyseur K_6 supporté sur charbon CECALITE, de même composition que le catalyseur K_3 cité plus haut.

Les catalyseurs ont été prétraités à 400° C sous hydrogène pendant 12 h. Tous les tests catalytiques ont été effectués sous une pression totale de 50 bars, à 250° C et 300° C, avec un gaz de synthèse de composition $H_2/CO = 2$ et à la VVH de $1500 h^{-1}$.

III.1) ETUDE A 250° C (Tableau 26)

Comme nous l'avons déjà constaté précédemment les conversions sont faibles à cette température et le taux de conversion global du CO TTG(CO) varie de 0,13 à 1,16 % (Tableau 26a). Pour cette raison, la gamme des hydrocarbures détectés est limitée au méthane, à l'éthylène, à l'éthane et au propène dans le cas des 4 premiers catalyseurs K_0 , K_1 , K_2 et K_3 . En ce qui concerne le catalyseur K_{3-0} elle est élargie au pentane, à l'hexane et à l'heptane présent à l'état de traces. Des traces de butane ont été décelées au cours de l'étude des catalyseurs K_1 et K_2 à cette température. Le catalyseur K_0 est le seul à ne donner que du diméthyléther en quantité appréciable parmi les produits oxygénés alors que les autres solides donnent en plus du méthanol et de l'éthanol. Des traces de propanol ont été décelées dans le cas du catalyseur K_{3-0} . Les conditions d'analyse n'étaient pas encore tout à fait optimisées pour permettre la séparation du diméthyléther et du méthanol lors de l'étude du catalyseur K_3 qui a été effectuée en tout premier lieu.

L'activité, exprimée en nombre de micromoles de CO converties en une heure pour un gramme de catalyseur, augmente avec la teneur en molybdène (Tableau 26b), comme le montre la figure 32 pour atteindre

T = 250° C

VVH = 1500 h⁻¹

H₂/CO = 2

Tableau 26

Catalyseur	M ₀ /M ₀ +W (% at)	26a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)															
		HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂	TTG(CO)
K ₀	0	0,04	0,01	4.10 ⁻³	2.10 ⁻³	-	-	-	-	0,05	0,03	(*)	-	-	0,03	0,06	0,14
K ₁	24,5	0,02	0,01	-	10 ⁻³	-	-	-	-	0,03	0,03	10 ⁻³	4.10 ⁻⁴	-	0,03	0,08	0,14
K ₂	42,9	0,05	0,04	-	0,01	-	-	-	-	0,10	0,12	0,01	3.10 ⁻³	-	0,13	0,20	0,43
K ₃	56,4	0,15	0,13	-	0,04	-	-	-	-	0,32	0,30	(*)	0,05	-	0,35	0,49	1,16
K ₃₋₀	88,3	0,15	0,12	3.10 ⁻³	0,03	4.10 ⁻³	2.10 ⁻³	10 ⁻³	ε	0,31	0,17	0,02	0,01	ε	0,20	0,44	0,94

Catalyseur	M ₀ /M ₀ +W (% at)	26b ACTIVITES ((MOLE DE CO TRANSFORME).g ⁻¹ .h ⁻¹ .10 ⁻⁶)															V _N (h ⁻¹)	
		HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂		V
K ₀	0	22	3	3	1	-	-	-	-	29	20	(*)	-	-	20	35	84	9,7
K ₁	24,5	9	7	-	1	-	-	-	-	17	14	1	2.10 ⁻¹	-	15	39	71	3,7
K ₂	42,9	26	22	-	3	-	-	-	-	51	57	3	1	-	61	98	210	7,5
K ₃	56,4	76	69	-	21	-	-	-	-	166	156	(*)	25	-	181	250	597	19,1
K ₃₋₀	88,3	7,9	63	2	16	2	1	1	ε	164	88	8	7	-	103	231	498	16,3

(*) CH₃OH non séparé du DME dans l'analyse chromatographique



Catalyseur	M ₀ /M ₀ +W (% at)	26c / SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)																
		CO ₂ NON COMPRIS														CO ₂ COMPRIS		
		HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES					Σ HC	Σ PO	CO ₂
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO			
K ₀	0	44,9	6,7	5,3	2,9	-	-	-	-	59,8	40,2	(*)	-	-	40,2	35,0	23,5	41,5
K ₁	24,5	28,6	22,4	-	2,9	-	-	-	-	53,9	43,9	2,8	0,6	-	46,1	24,3	20,8	54,9
K ₂	42,9	23,5	19,4	-	2,9	-	-	-	-	45,8	50,7	2,2	1,3	-	54,2	24,5	29,0	46,5
K ₃	56,4	21,9	19,8	-	6,2	-	-	-	-	48,0	44,7	(*)	7,3	-	52,0	27,9	30,3	41,8
K ₃₋₀	88,3	29,6	23,5	0,8	6,0	0,9	0,5	0,2	ε	61,5	32,7	3,1	2,7	ε	38,5	33,0	20,7	46,3

(*) CH₃OH non séparé du DME dans l'analyse chromatographique



$V (\mu \text{ mole} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$

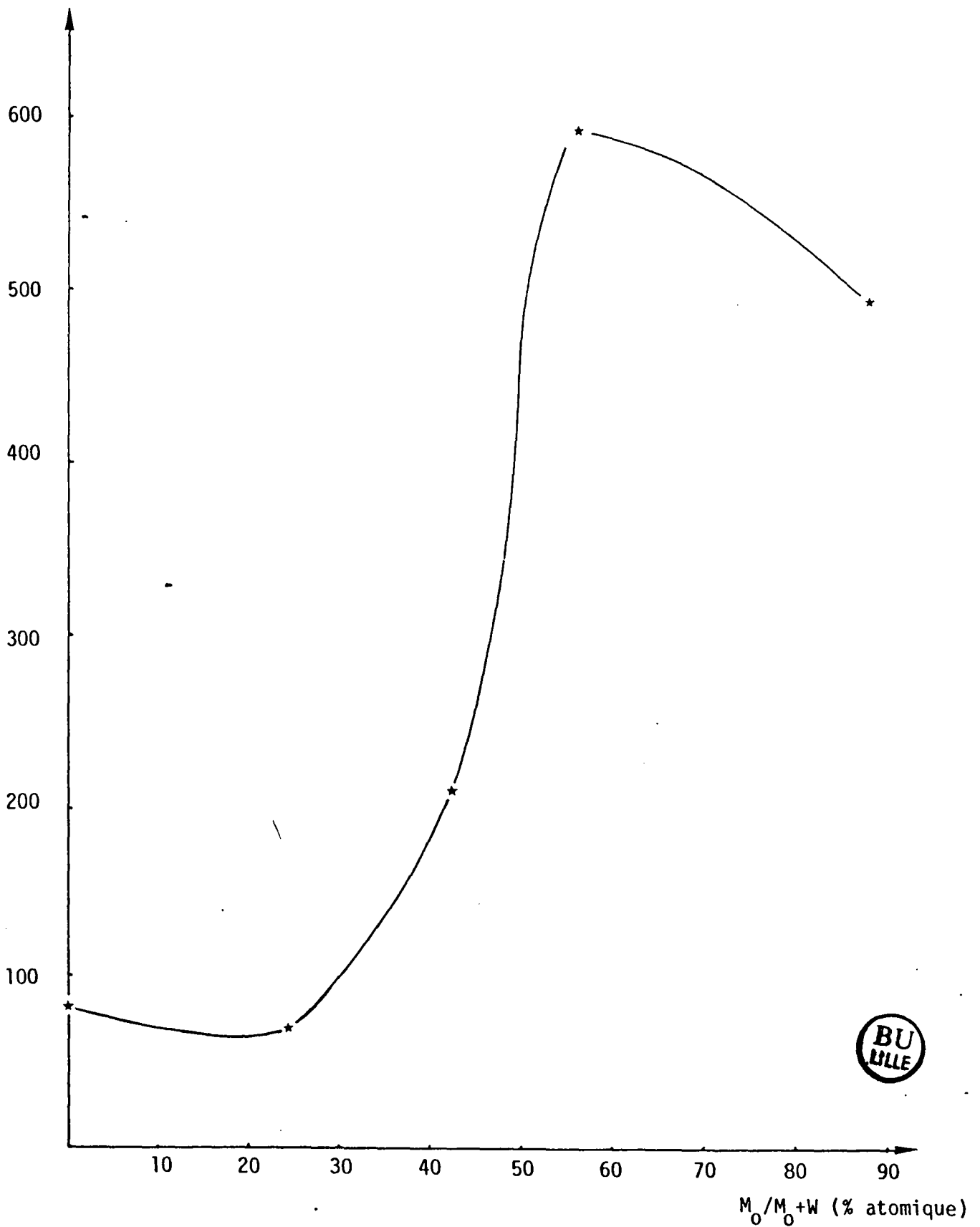


Figure 32 : Influence de la teneur relative en molybdène sur l'activité à 250° C, $H_2/CO = 2$, $VVH = 1500 \text{ h}^{-1}$.

un maximum à la composition correspondant au catalyseur K_3 (56,4 % M_0/M_0+W atomique). Le catalyseur K_{3-0} de teneur supérieure en molybdène (88,3 %) est un peu moins actif que le précédent. L'activité de ces solides V_N , exprimée en nombre de micromoles de CO transformées par site d'adsorption du CO (cf chap. 2) ou nombre de rotation, a été portée en fonction de la teneur en M_0/M_0+W sur la figure 33 pour la réaction $CO+H_2$ et pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane précédemment étudiée par M. PROVOST (43). Ceci permet de constater que le même phénomène de synergie intervient dans ces deux réactions.

La sélectivité en CO_2 (tableau 26c) varie entre 41,5 et 46,5 % de CO converti dans le cas des catalyseurs K_0, K_2, K_3 et K_{3-0} sans relation évidente avec la teneur en molybdène et peut sans doute être considérée comme constante. Le catalyseur K_1 dont l'activité paraît anormalement faible par rapport à celle des autres solides (tableau 26b) se distingue également par une production de CO_2 plus importante (54,9 % en CO converti). Les sélectivités calculées sans tenir compte du CO_2 évoluent de manière significative avec la teneur en molybdène. La somme des sélectivités en produits oxygénés, parmi lesquels le diméthyléther est majoritaire, augmente avec la teneur en molybdène pour atteindre un maximum à la composition correspondant à celle du catalyseur K_2 ($M_0/M_0+W = 42,9$ % atomique). Pour une teneur supérieure en molybdène (catalyseurs K_3 et K_{3-0}) elle décroît à nouveau. Il semble donc qu'une composition optimale favorise la formation de produits oxygénés pour une valeur qui toutefois est différente de celle correspondant à l'activité maximale. Tous les catalyseurs, à l'exception du K_0 , donnent de l'éthanol dont la proportion parmi les produits augmente avec la teneur en molybdène. Elle atteint 7,3 % dans le cas du catalyseur K_3 .

Un examen plus détaillé des sélectivités en CO converti en hydrocarbures montre que leur longueur moyenne de chaîne augmente avec la teneur en molybdène. Il était intéressant de vérifier si la distribution de ces produits obéissait à une loi de répartition de SCHULZ-FLORY. En décrivant le mécanisme de formation des produits à n atomes de carbone par un schéma réactionnel de propagation de chaîne classique :

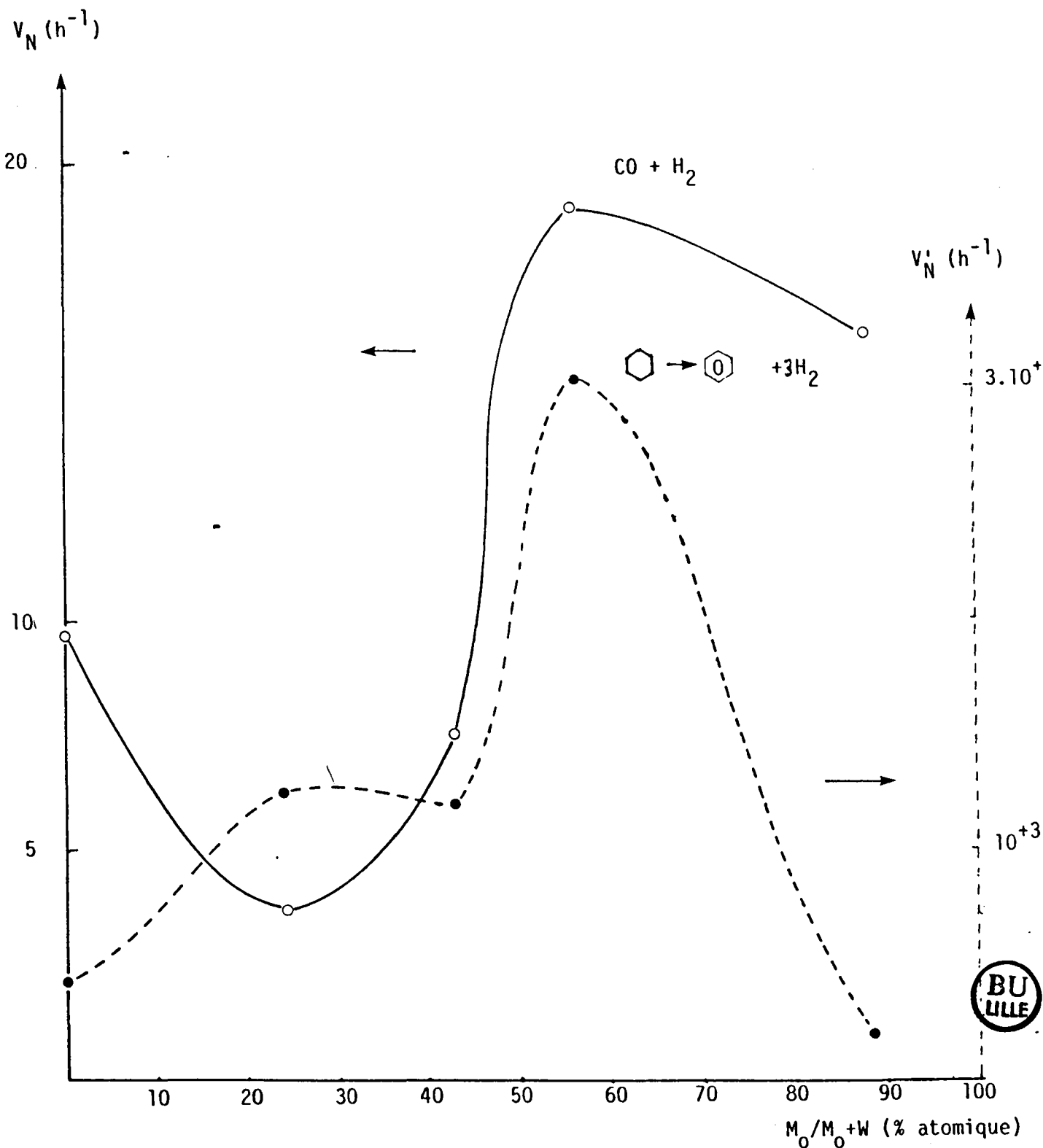
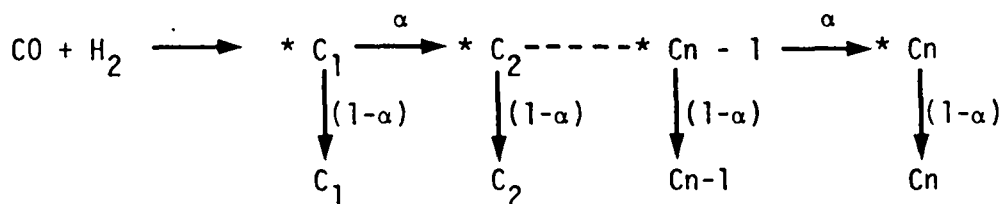


Figure 33 : Evolution de l'activité des carbures mixtes supportés sur alumine ($K_0, K_1, K_2, K_3, K_{3-0}$) en fonction de la teneur relative en molybdène dans les réactions d'hydrogénation du monoxyde de carbone et de déshydrogénation du cyclohexane (à $300^\circ C$).



dans lequel α désigne la probabilité de croissance de chaîne et $(1-\alpha)$ celle de la désorption des produits, la fraction massique des produits à n atomes de carbone est donnée par la relation :

$$W_n = n \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2 \quad (5)$$

Cette expression, proposée initialement par ANDERSON (77) et reprise par SCHULZ (78) puis plus récemment par HENRICI et OLIVE (79) est toujours employée sous une forme logarithmique :

$$\text{Log} \frac{W_n}{n} = n \text{Log} \alpha + \text{Log} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

En portant sur un graphique $\text{Log} \frac{W_n}{n}$ en fonction de n la courbe obtenue doit être une droite de pente $\text{Log} \alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$. C'est ce que nous avons fait dans le cas des hydrocarbures pour tous les catalyseurs. La figure 34 montre l'exemple de la répartition massique des hydrocarbures produits par le catalyseur K_{3-0} . Les points sont relativement bien alignés sauf en ce qui concerne celui correspondant à $n = 6$ pour lequel l'erreur expérimentale est très grande. Cet écart peut sans doute s'expliquer par la grande imprécision qui entâche la mesure des faibles concentrations de produits par chromatographie.

La pente et l'ordonnée à l'origine de chaque droite permettent de calculer chacune une valeur du coefficient α (respectivement α_0 et α'_0 dans le tableau 27). Dans tous les cas α_0 et α'_0 sont proches l'un de l'autre, ce qui montre que la loi de distribution de Schulz-Flory est assez bien vérifiée. Le catalyseur K_3 se distingue par une probabilité de croissance de chaîne de 0,3 nettement supérieure à celle des autres solides qui est voisine de 0,2.

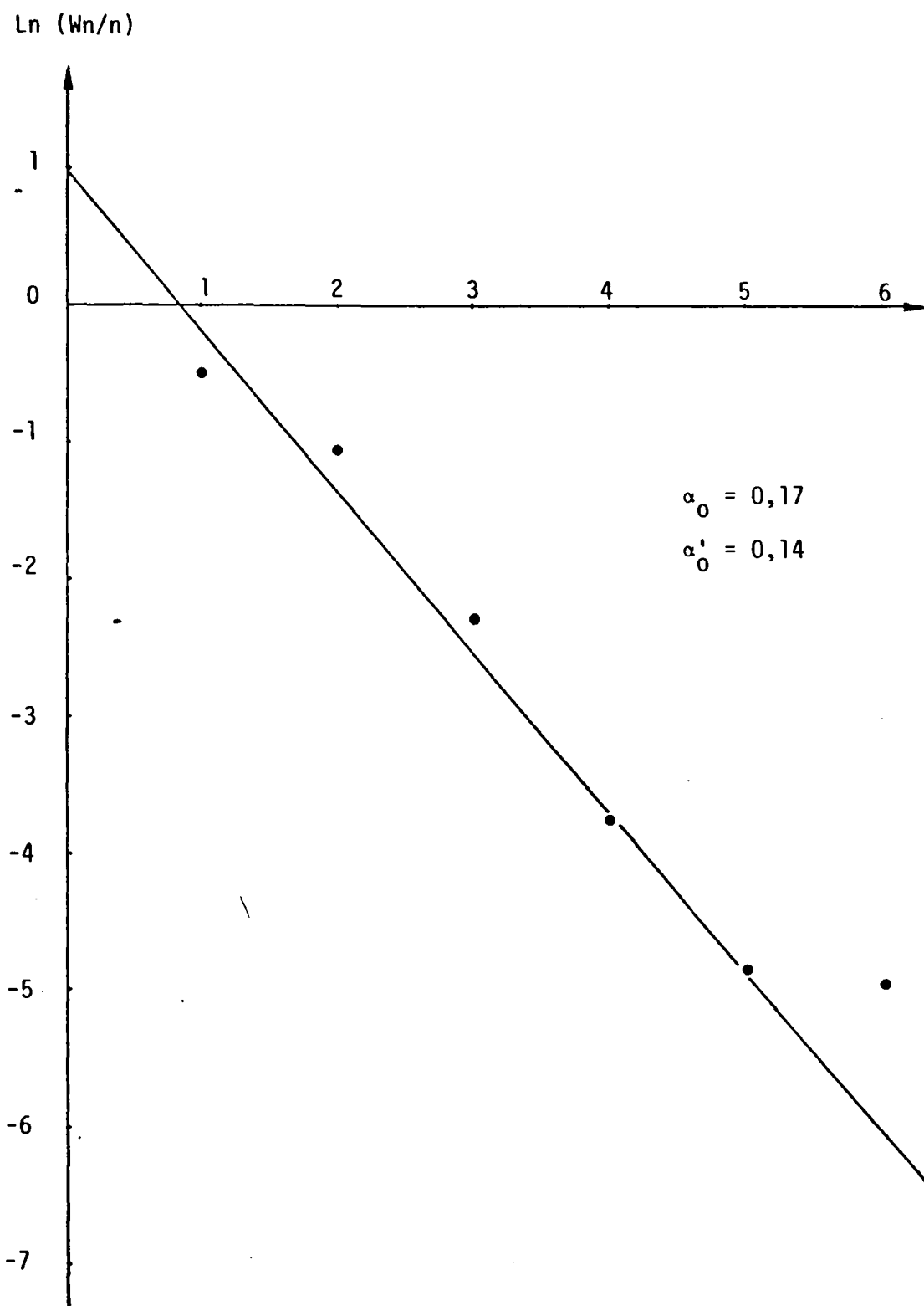


Figure 34 : Répartition des hydrocarbures obtenus sur le catalyseur K_{3-0}
((W, M₀)C/Al₂O₃ ; M₀/M₀+W = 0,88)
Vérification de la loi de distribution de Schulz-Flory à 250°C,
H₂/CO = 2, VVH = 1500 h⁻¹.

Tableau 27 : Vérification de la loi de répartition des hydrocarbures selon Schulz-Flory (*) à 250° C, VVH = 1500h⁻¹, H₂/CO = 2.

(Coefficients α₀ et α'₀ obtenus respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\text{Ln} \left(\frac{W_n}{n} \right) = f(n)$)

$$(*) \text{Ln} \left(\frac{W_n}{n} \right) = n \text{Ln} \alpha + \text{Ln} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

Catalyseur	M ₀ /M ₀ +W (% at)	α ₀	α' ₀
K ₀	0	0,15	0,15
K ₁	24,5	0,19	0,17
K ₂	42,9	0,20	0,18
K ₃	56,4	0,31	0,28
K ₃₋₀	88,3	0,17	0,14

III.2) ETUDE A 300° C (Tableau 28)

Le taux de conversion global du CO TTG(CO) varie entre 1,13 et 10,16 % (tableau 28a). Il en résulte l'observation d'une plus grande diversité de produits, aussi bien en ce qui concerne les hydrocarbures que les produits oxygénés. La gamme des hydrocarbures s'étend au moins jusqu'au butane pour tous les catalyseurs et jusqu'à l'heptane pour le catalyseur K₃₋₀. Des traces de produits qui n'ont pu être identifiés (il ne s'agit pas d'alcools supérieurs ou de polyols qui ont été essayés) ont été décelées au delà de l'heptane dans les analyses chromatographiques (C₇⁺) (exemple de chromatogramme figure 27). Ceux-ci peuvent résulter d'une accumulation de produits lourds entre la sortie du réacteur et la venue d'injection sous pression VALCO, si bien que leur concentration est très imprécise et peut être surrestimée (catalyseur K₃₋₀). Les oléfines (éthylène et propène) sont assez mal séparées des hydrocarbures saturés parents. Elles ont été comptabilisées ensemble dans le tableau 28. Le spectre des produits oxygénés est enrichi du diéthyléther, par rapport

T = 300° C
 VVH = 1500 h⁻¹
 H₂/CO = 2

Tableau 28

Catalyseur	M _o /M _o +W (% at)	28a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)																
		HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	oléfi.	Σ HC	DME	DEE	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂	TTG(CO)
K ₀	0	0,33	0,15	0,11	0,02	5.10 ⁻³	3.10 ⁻³	-	0,06	0,68	0,34	7.10 ⁻³	0,02	0,02	0,01	0,39	0,71	1,78
K ₁	24,5	0,24	0,23	0,02	2.10 ⁻³	6.10 ⁻⁴	ε	6.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,49	0,12	-	0,02	2.10 ⁻³	-	0,13	0,51	1,13
K ₂	42,9	0,69	0,49	0,05	4.10 ⁻³	-	-	-	ε	1,24	0,28	-	0,04	4.10 ⁻³	-	0,32	1,18	2,74
K ₃	56,4	2,67	1,99	0,75	0,04	-	-	0,02	-	5,47	0,92	-	0,16	0,07	-	1,15	3,54	10,16
K ₃₋₀	88,3	1,42	0,85	0,21	0,06	0,03	0,03	0,05	0,02	2,67	0,45	4.10 ⁻³	0,09	0,03	ε	0,57	2,27	5,52

Catalyseur	M _o /M _o +W (% at)	28b ACTIVITES ((MOLE DE CO TRANSFORME).g ⁻¹ .h ⁻¹) x 10 ⁻⁶																	
		HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES								V (h ⁻¹)
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	oléfi.	Σ HC	DME	DEE	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO	CO ₂	V	
K ₀	0	195	90	62	13	3	2	-	36	401	198	4	12	10	6	230	419	1050	122
K ₁	24,5	119	116	10	1	3.10 ⁻¹	ε	3.10 ⁻¹	1	247	59	-	8	1	-	68	257	572	30
K ₂	42,9	338	239	26	2	-	-	-	-	605	135	-	18	2	-	155	576	1336	47
K ₃	56,4	1377	1019	388	21	-	-	10	-	2815	473	-	85	38	-	596	1821	5232	168
K ₃₋₀	88,3	753	452	112	31	15	14	29	9	1415	240	2	48	14	ε	304	1204	2923	96



Catalyseur	M _o /M _o +W (% at)	28c SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)																	
		CO ₂ NON COMPRIS															CO ₂ COMPRIS		
		HYDROCARBURES									PRODUITS OXYGENES						Σ HC	Σ PO	CO ₂
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ ⁺	Oléf.	Σ HC	DME	DEE	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO			
K ₀	0	30,8	14,3	9,9	2,0	0,4	0,3	-	5,8	63,5	31,6	0,6	1,9	1,5	0,9	36,5	38,2	21,9	39,9
K ₁	24,5	37,8	36,7	3,2	0,3	0,1	ε	0,1	0,3	78,5	18,6	-	2,6	0,3	-	21,5	43,2	11,9	44,9
K ₂	42,9	44,5	31,5	3,5	0,2	-	-	-	ε	79,7	17,7	-	2,3	0,3	-	20,3	45,3	11,6	43,1
K ₃	56,4	40,4	29,9	11,4	0,6	-	-	0,3	-	82,6	13,8	-	2,5	1,1	-	17,4	53,8	11,4	34,8
K ₃₋₀	88,3	43,8	26,3	6,5	1,8	0,8	0,8	1,7	0,5	82,3	14,0	0,1	2,8	0,8	ε	17,7	48,4	10,4	41,2



à celui que nous avons observé à 250° C. La plus grande conversion en méthanol a permis cette fois d'obtenir sa bonne séparation du diméthyléther dans l'analyse chromatographique, dès les premiers tests.

L'activité évolue avec la teneur en molybdène en faisant apparaître le même effet de synergie qu'à 250° C avec un maximum d'activité pour une composition voisine de 56,4 % atomique (fig. 35) (catalyseur K₃). Les sélectivités pour la formation du CO₂ sont toutes plus faibles qu'à 250° C et varient de 35 à 45 % de CO converti. Le catalyseur K₁ est toujours celui qui produit le plus de CO₂ (tableau 28c). Les sélectivités en produits oxygénés diminuent lorsque la teneur en molybdène augmente, contrairement à ce que nous avons observé à 250° C, et décroissent de 36,5 à 17,4 %. Les sélectivités en hydrocarbures augmentent globalement avec la teneur en molybdène et leur répartition suit une loi de distribution de type Schulz-Flory. Les valeurs du coefficient α déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de chacune des droites obtenues sont rassemblées dans le tableau 29.

Tableau 29 : Vérification de la loi de répartition des hydrocarbures selon Schulz-Flory (*) à 300° C.
(coefficients α_0 et α'_0 obtenus respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\text{Ln} \left(\frac{W_n}{n} \right) = f(n)$)

Catalyseur	M ₀ /M ₀ +W (% at)	α_0	α'_0
K ₀	0,0	0,22	0,19
K ₁	24,5	0,17	0,15
K ₂	42,9	0,16	0,14
K ₃	56,4	0,17	0,16
K ₃₋₀	88,3	0,22	0,21

$$(*) \quad \text{Ln} \left(\frac{W_n}{n} \right) = n \text{Ln} \alpha + \text{Ln} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

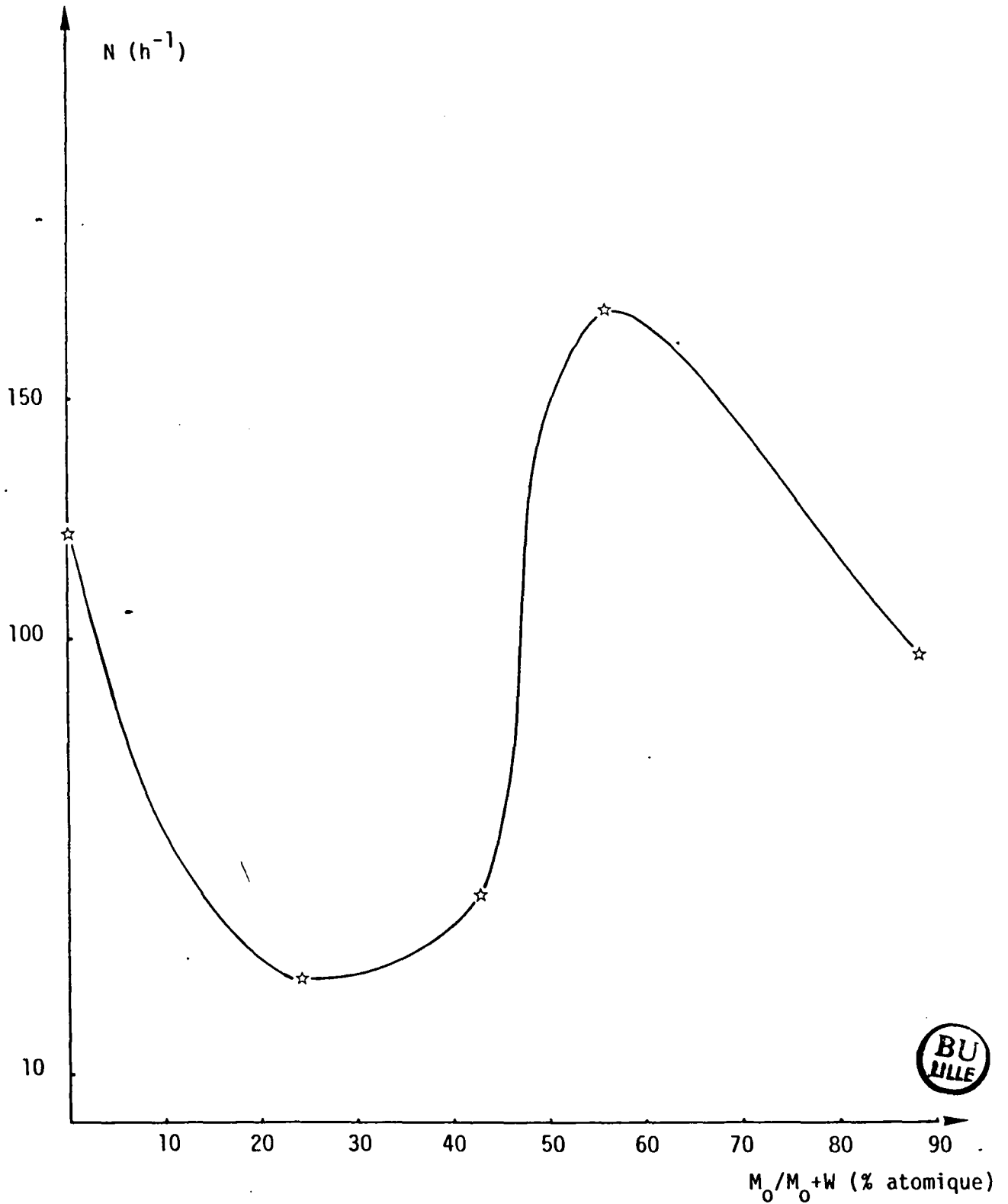


Figure 35 : Evolution de l'activité des carbures mixtes de tungstène et de molybdène supportés sur alumine ($K_0, K_1, K_2, K_3, K_{3-0}$) en fonction de la teneur relative en molybdène à $300^\circ C$, $H_2/CO = 2$, $VVH = 1500 h^{-1}$.



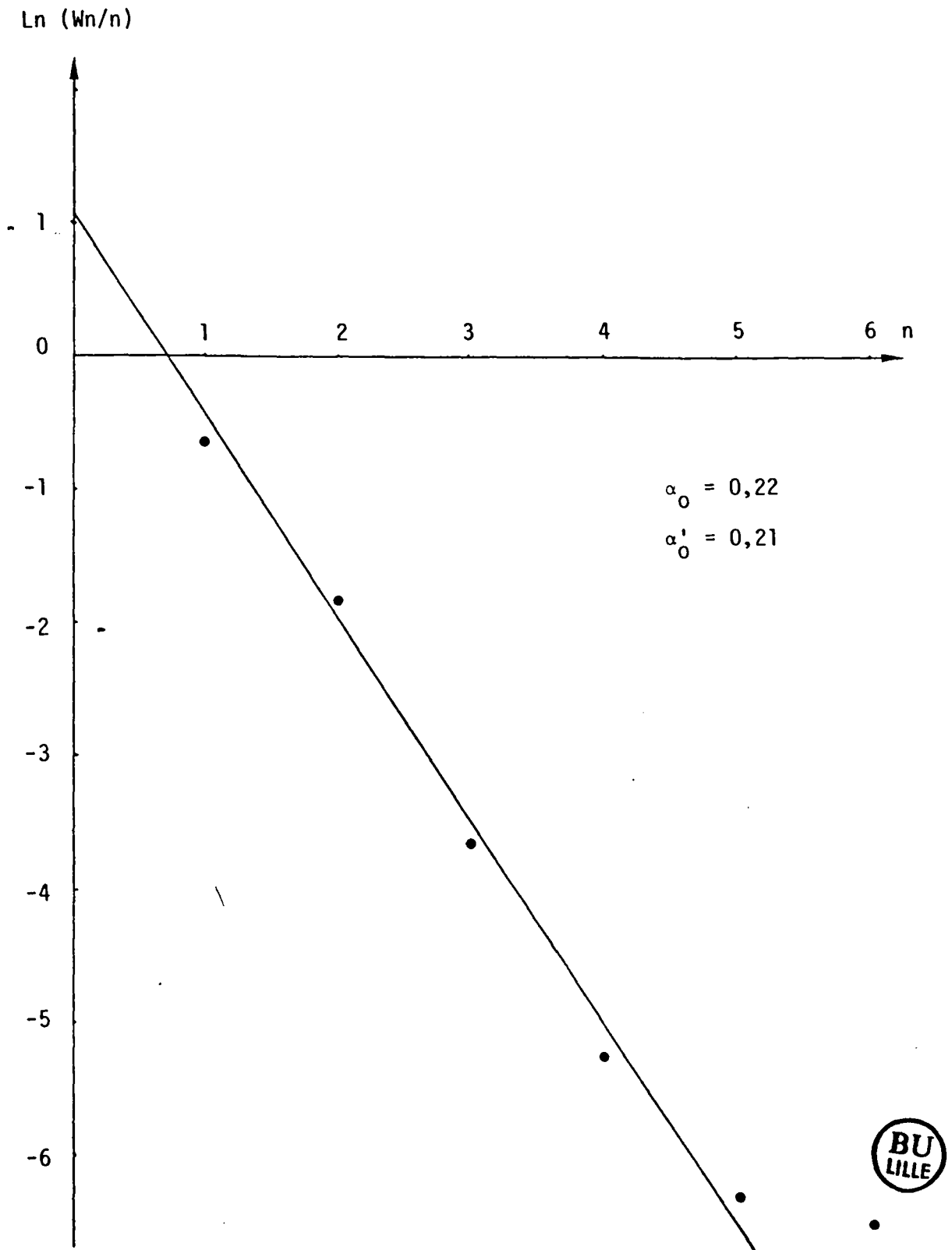


Figure 36 : Répartition des hydrocarbures obtenus sur le carbure mixte K_{3-0} ($M_0/M_0+W = 0,88$) à $300^\circ C$, $H_2/CO = 2$, $VVH = 1500 h^{-1}$
Vérification de la loi de distribution de Schulz-Flory.

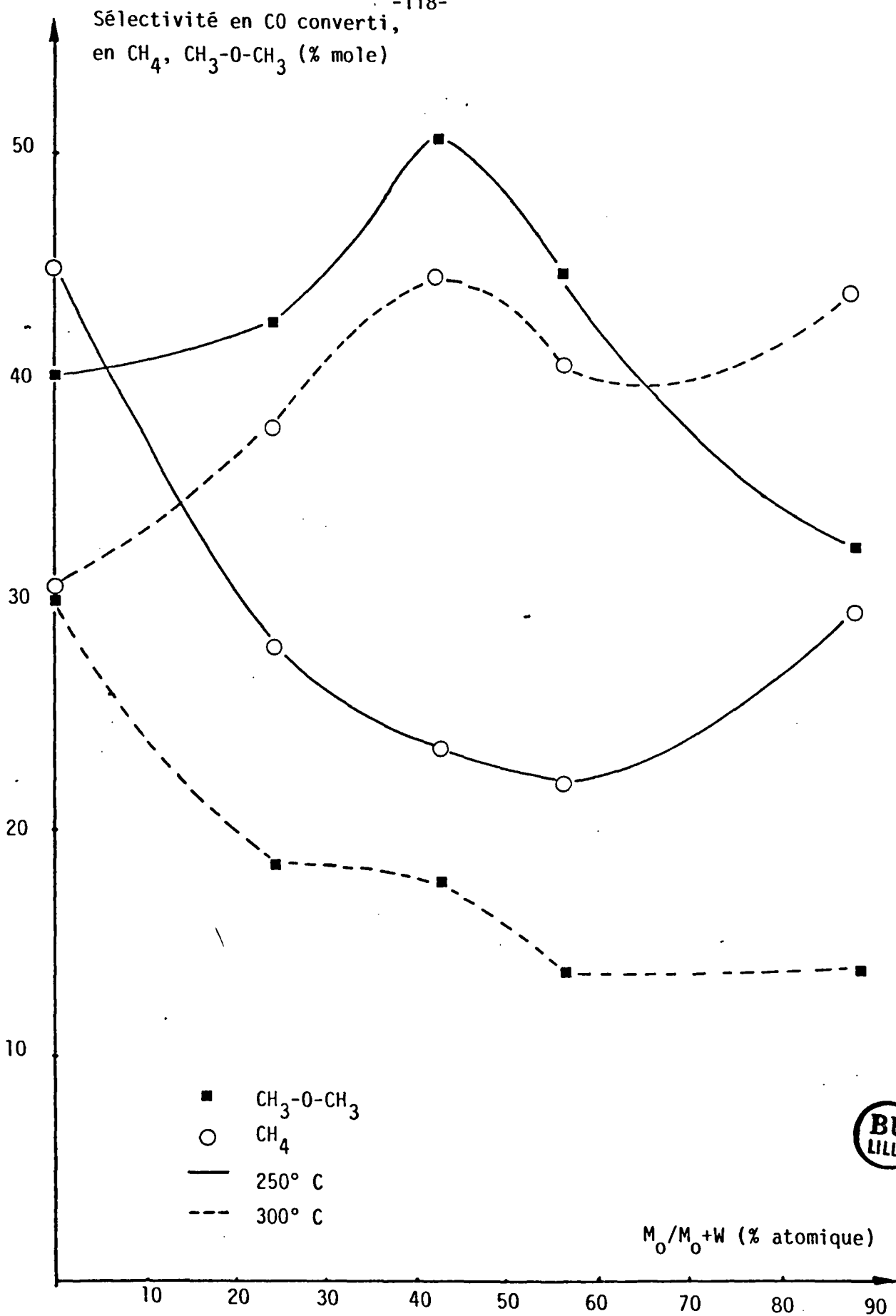


Figure 37 : Evolution de la sélectivité de la réaction CO+H₂ pour la formation du méthane et du diméthyléther à 250 et 300° C en fonction de la teneur relative en molybdène (catalyseurs K₀,K₁,K₂,K₃,K₃₋₀).

La comparaison des sélectivités pour la formation du diméthyl-éther et du méthane, produits majoritaires des deux catégories en fonction de la composition atomique M_o/M_o+W à 250° C et 300° C (fig. 37) permet de constater qu'elles évoluent de manière antagoniste.

A 250° C la sélectivité en diméthyléther augmente avec la teneur en molybdène alors que celle en méthane diminue en atteignant des valeurs extrêmes pour une composition voisine de celle du catalyseur K_2 (42,9 %). Pour des teneurs supérieures, la proportion des autres produits oxygénés (alcools) est plus importante et celle du diméthyléther diminue (la longueur moyenne de chaîne augmente).

A 300° C, la formation du diméthyléther et des autres produits oxygénés est défavorisée. Les sélectivités en méthane et diméthyléther évoluent encore de manière antagoniste mais la proportion de méthane croît avec la teneur en molybdène alors que celle du diméthyléther diminue. Au delà de 42,9 % elles semblent pratiquement constantes.

III.3) INFLUENCE DU SUPPORT

Pour cette étude nous avons utilisé le catalyseur K_6 qui a la même composition en tungstène et en molybdène que le catalyseur K_3 mais qui est supporté sur charbon CECALITE. Les tableaux 30 et 31 reprennent les résultats obtenus avec ces deux catalyseurs.

A 250° C, le catalyseur sur charbon est très peu actif et le taux de conversion global du CO est de 0,09 %. Son activité qui est de 50 micromoles de CO transformées par heure et par gramme est environ douze fois moins importante que celle du catalyseur supporté sur alumine ($597 \mu \text{mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$). La catégorie des hydrocarbures s'étend jusqu'à l'hexane ; celle des produits oxygénés comporte le diméthyléther, le méthanol, l'éthanol, le formiate de méthyle. La proportion de CO transformé en CO_2 est très proche de celle observée avec le catalyseur sur alumine. La différence la plus notable est le très faible pourcentage global de produits oxygénés (2,1 % de CO converti, hors CO_2 , alors que le catalyseur K_3 en donne 52 %).

La sélectivité en méthanol est nettement supérieure à celle en diméthyléther, contrairement à ce que donnent les catalyseurs sur alumine qui produisent majoritairement du diméthyléther (dans le cas du catalyseur K_3 , si le méthanol n'a pas pu être séparé du diméthyléther

Influence du support

T = 250° C

H₂/CO = 2

VVH = 1500 h⁻¹

Catalyseur K₃ : m = 1,62 g

V = 4 cm³

Catalyseur K₆ : m = 2,23 g

V = 6 cm³

Tableau 30

Catalyseur	30a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)															Activité μ mole /h.g
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES							
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	FDM	Σ PO	CO ₂	TTG(CO)	
K ₃	0,15	-	0,13	0,04	-	-	-	0,32	0,30	(*)	0,05	-	0,35	0,49	1,16	597
K ₆	0,03	2.10 ⁻³	0,01	6.10 ⁻³	10 ⁻³	ε	ε	0,05	ε	ε	ε	ε	10 ⁻³	0,04	0,09	50

-120-

Catalyseur	30b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)																
	CO ₂ NON COMPRIS											CO ₂ COMPRIS					
	HYDROCARBURES								PRODUITS OXYGENES					Σ HC	Σ PO	CO ₂	
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	FDM	Σ PO	Σ HC	Σ PO	CO ₂	
K ₃	21,9	-	19,8	6,2	-	-	-	48,0	44,7	(*)	7,3	-	52,0	27,9	30,3	41,8	
K ₆	47,8	5,8	26,7	11,9	3,8	1,7	0,3	97,9	0,3	1,2	0,3	0,3	2,1	57,8	1,2	41,0	

(*) CH₃OH et DME non séparés dans l'analyse chromatographique



Influence du support

T = 300° C

H₂/CO = 2

VVH = 1500 h⁻¹

Catalyseur K₃ m = 1,62 g V = 4 cm³

Catalyseur K₆ m = 2,23 g V = 6 cm³

Tableau 31

Catalyseur	31a TAUX DE CONVERSION DU CO (% MOLE)																	Activité μ mole /g.h	
	HYDROCARBURES										PRODUITS OXYGENES						CO ₂		TTG(CO)
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO				
K ₃	2,67	-	1,99	0,75	0,04	-	-	-	0,02	5,4	0,92	0,16	0,07	-	1,15	3,54	10,16	5232	
K ₆	0,36	0,02	0,32	0,14	0,04	0,02	6.10 ⁻³	10 ⁻³	ε	0,90	0,01	0,02	3.10 ⁻³	ε	0,03	0,38	1,31	733	

Catalyseur	31b SELECTIVITES EN CO CONVERTI (% MOLE)																	
	CO ₂ NON COMPRIS															CO ₂ COMPRIS		
	HYDROCARBURES										PRODUITS OXYGENES					Σ HC	Σ PO	CO ₂
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ ⁺	Σ HC	DME	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	Σ PO			
K ₃	40,4	-	29,9	11,4	0,6	-	-	-	0,3	82,6	13,8	2,5	1,1	-	17,4	53,8	11,4	34,8
K ₆	38,2	1,9	34,2	14,9	4,5	1,7	0,7	0,2	ε	96,4	0,8	2,5	0,3	0,1	3,7	68,7	2,6	28,7



et identifié pour des raisons expérimentales à 250° C, sa présence (en quantité inférieure) a été prouvée à 300° C). Ceci peut s'expliquer par les propriétés acides de l'alumine qui a tendance à déshydrater le méthanol formé au cours de la réaction comme l'ont suggéré plusieurs auteurs.

A 300° C (tableau 31), le taux de conversion global du CO TTG(CO) de 1,31 % est comparable à ceux que nous avons observés avec les deux catalyseurs supportés sur alumine les plus pauvres en molybdène (catalyseurs K_0 et K_1 ; tableau 28a). L'activité de 733 micromoles de CO transformé par heure et par gramme de catalyseur est intermédiaire entre celles que nous avons trouvées pour ces deux catalyseurs (respectivement 1050 et 572 $\mu \text{ mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$). Elle est néanmoins beaucoup plus faible que celle du catalyseur K_3 de même composition en tungstène et en molybdène (5232 $\mu \text{ mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$).

Les hydrocarbures détectés s'étendent jusqu'à l'heptane et des traces d'hydrocarbures supérieurs ont été décelées. Parmi les produits oxygénés le diméthyléther et le méthanol sont bien séparés et, outre ces produits, figurent l'éthanol et le propanol.

La répartition des hydrocarbures obéit à une loi de distribution de type Schulz-Flory (Fig. 38) et le coefficient α de probabilité de croissance de chaîne est de 0,30.

Le catalyseur supporté sur charbon produit une plus faible proportion de CO_2 et surtout de produits oxygénés (3,7 % de CO converti) que celui supporté sur alumine bien que la différence soit moindre qu'à 250° C. Aux imprécisions expérimentales près, la sélectivité en produits oxygénés change peu entre 250 et 300° C alors qu'elle s'effondre de 52 à 17,4 % dans le cas du catalyseur supporté sur alumine. La sélectivité en méthanol est supérieure à celle en diméthyléther et est comparable à celle du catalyseur K_3 . La répartition des produits oxygénés obéit également à une loi de distribution de type Schulz-Flory (Fig. 39) avec un coefficient α très faible de 0,03 (pour effectuer les calculs le diméthyléther a été compté avec le méthanol).

III.4) CONCLUSION

Les carbures de tungstène et de molybdène supportés sur alumine ou sur charbon que nous avons étudiés catalysent la formation d'hydrocarbures linéaires, principalement saturés, jusqu'à l'heptane et celle de produits

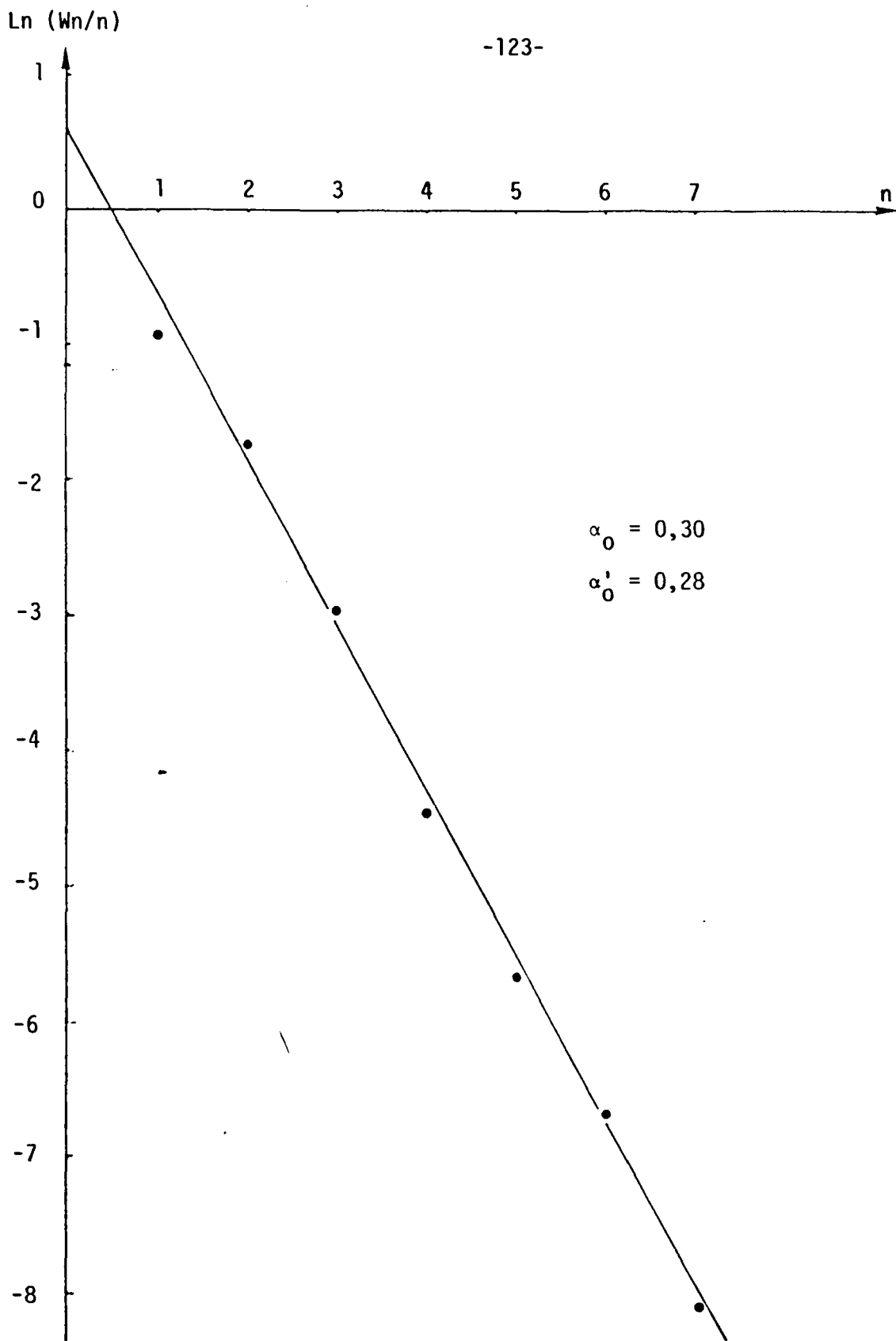


Figure 38 : Répartition des hydrocarbures obtenus sur le carbure mixte supporté sur charbon K₆ ((W,M₀)C/C ; M₀/M₀+W = 0,57) à 300°C, H₂/CO = 2, VVH = 1500 h⁻¹.

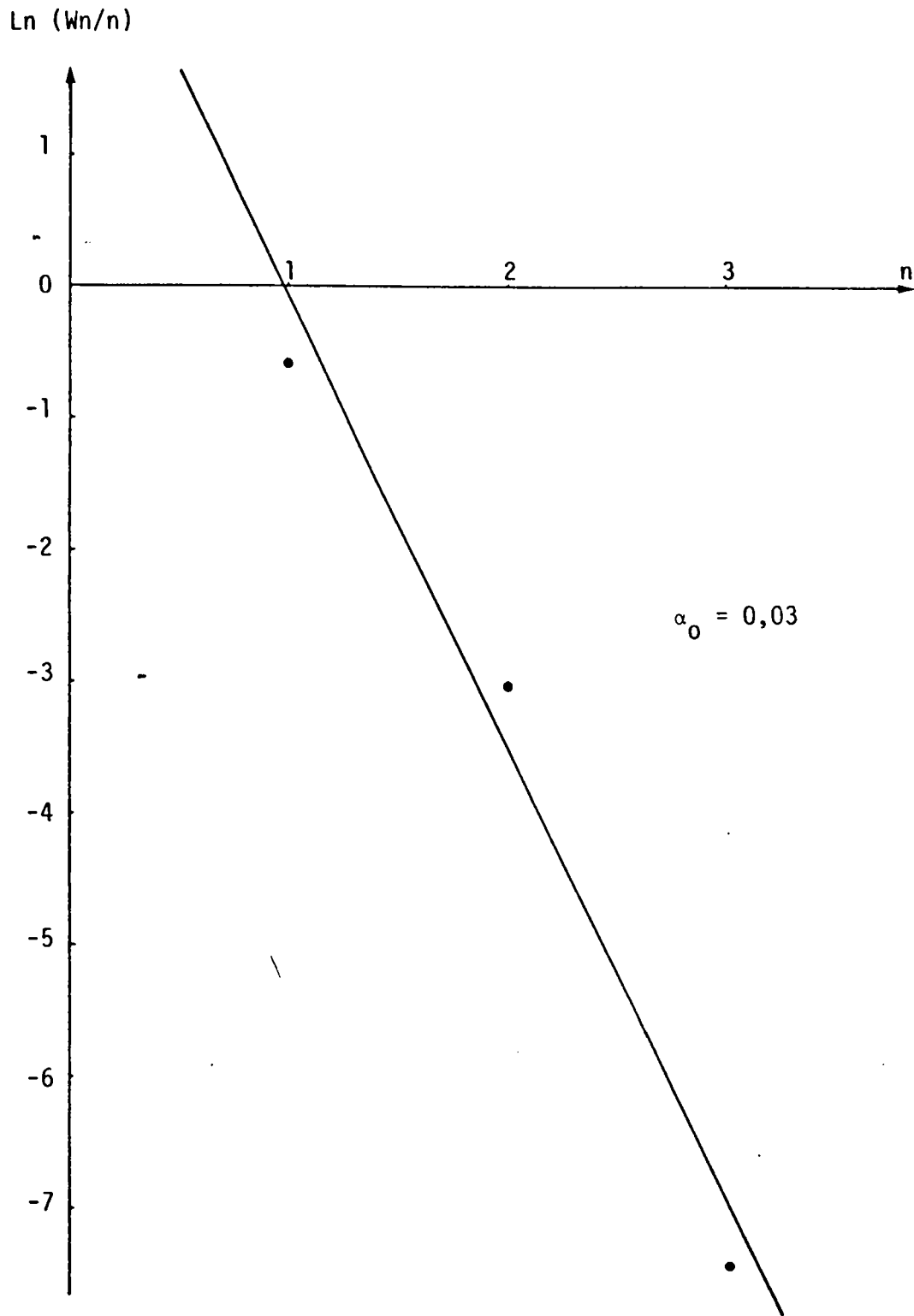


Figure 39 : Vérification de la loi de répartition des produits oxygénés selon Schulz-Flory (catalyseur $K_6 (M_o, W)C/C$, $M_o/M_o+W = 56,4$ % atomique, $T = 300^\circ C$, $H_2/CO = 2$, $VVH = 1500 h^{-1}$).

oxygénés parmi lesquels on trouve des étheroxydes comme le diméthyl ou le diéthyléther, et des alcools linéaires jusqu'au propanol.

Un effet de synergie important entre le tungstène et le molybdène se manifeste avec la présence d'un maximum d'activité pour une composition atomique en molybdène voisine de 56,4 % dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone, comme dans la réaction de déshydrogénation du cyclohexane précédemment étudiée par M. Provost (43).

La répartition des hydrocarbures qui obéit à une loi de distribution de type Schulz-Flory montre que la réaction peut être décrite par un mécanisme de polymérisation classique. La valeur du coefficient α de probabilité de croissance de chaîne ou d'insertion d'un carbone dans la chaîne varie de 0,2 à 0,3.

La composition en molybdène influe également sur les sélectivités en produits oxygénés. La proportion de produits oxygénés est maximale à 250° C pour une composition atomique voisine de 42,5 % en molybdène en atteignant la valeur de 54,2 % de CO converti.

Le support joue un rôle prépondérant, non seulement du point de vue de l'activité mais encore de celui des sélectivités :

- A même teneur en molybdène et tungstène le catalyseur supporté sur alumine est douze fois plus actif que celui sur charbon à 250° C. (facteur 7 à 300° C).

- Les catalyseurs supportés sur alumine donnent des sélectivités en produits oxygénés de 17,4 % à 300° C alors que le catalyseur supporté sur charbon ne donne qu'une sélectivité de 3,7%. Cependant, du fait de son acidité, l'alumine favorise principalement la formation du diméthyléther produit oxygéné majoritaire pour tous les catalyseurs préparés à partir de ce support.

CHAPITRE V

--0000000--

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Comme le montre l'analyse chimique nos catalyseurs sont bien des carbures (rapport C^-/M_0+W de l'ordre de 0,6 à 0,8) bien que nous ne puissions préciser d'avantage leur stoechiométrie. Cependant l'ESCA montre qu'à la surface de ces solides passivés les phases d'oxydes de tungstène et de molybdène prédominent nettement par rapport aux phases carbures (90 à 95 % de phases oxydes), à la différence du carbure de molybdène massif qui est beaucoup moins oxydé superficiellement. Après la réaction $CO+H_2$ leur composition change peu, à l'exception de celle du carbure K_2 ($M_0/M_0+W = 42,9$ % atomique) pour lequel la proportion de phases carburées (55 % avant la réaction) s'harmonise avec celle des autres catalyseurs. Globalement, les seules variations perceptibles sont d'une part une légère augmentation de la carburation et d'autre part une diminution de la teneur en carbone libre. Ceci semble donc indiquer que la réaction de BOUDOUARD qui devrait entraîner la formation d'un dépôt de coke sur nos catalyseurs n'est pas prépondérante ou bien qu'une partie de ce carbone est consommée en raison de la pression d'hydrogène importante (méthanation).

L'évaluation du nombre de sites actifs de ces carbures, effectuée à partir des mesures de chimisorption d'hydrogène à 400° C et de monoxyde de carbone à température ambiante, fait apparaître une augmentation linéaire avec la teneur relative en molybdène à teneur en métal constante. Ceci tendrait donc à montrer que la dispersion du molybdène est meilleure que celle du tungstène à moins que la stoechiométrie d'adsorption change du tungstène au molybdène. Le rapport du nombre de molécules d'hydrogène adsorbées à celui d'oxyde de carbone est voisin de 0,5 pour la majorité de ces solides ($0,95 < H/CO < 1,28$) suggérant qu'en moyenne le monoxyde de carbone s'adsorberait de façon non dissociative à leur surface. En revanche, le carbure K_{3-0} ($M_0/M_0+W = 88,3$ % atomique) paraît adsorber le monoxyde de carbone de manière plus nettement dissociative ($H/CO = 2,6$).

L'étude des propriétés catalytiques de ces solides qui présentent donc des caractéristiques physico-chimiques intéressantes a été entreprise dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone. C'est ainsi que les tests catalytiques effectués à 50 bars ont montré que les carbures mixtes de tungstène et de molybdène supportés sur alumine ou sur charbon permettaient d'obtenir des hydrocarbures linéaires saturés à chaîne courte

(jusqu'à l'heptane) et du diméthyléther accompagnés d'un peu d'alcools primaires (méthanol et éthanol) et de traces de propanol, de diéthyléther et d'oléfines. Les proportions de ces composés, en distinguant les deux catégories des hydrocarbures d'une part et des produits oxygénés d'autre part, sont fortement influencées par les conditions opératoires. En particulier, une élévation de la température de prétraitement sous hydrogène améliore à la fois l'activité des catalyseurs et la sélectivité en produits oxygénés. Cependant l'amélioration des performances des carbures étant instable surtout lors du passage de la température de prétraitement de 300 à 400° C, (gain d'un facteur 2 environ en activité de 300 à 400° C, mais seulement 1,4 de 400 à 550° C) nous avons décidé, compte-tenu des limitations du système de chauffage de normaliser la température de prétraitement à 400° C. Le rapport H_2/CO a également une influence notable sur la sélectivité de la réaction $CO+H_2$, une augmentation de ce rapport améliore la proportion de produits oxygénés, mais change la vitesse globale de réaction. Un tel effet bénéfique sur la sélectivité en alcools a été remarqué également par divers auteurs notamment par M.E. DRY (18) quand on augmente la pression d'hydrogène.

Enfin le paramètre qui semble prépondérant est la température de réaction : une diminution de celle-ci entraîne une augmentation notable de la proportion de composés oxygénés dans les produits de réaction ainsi qu'un accroissement de la longueur moyenne de chaîne des hydrocarbures. Il sera donc souhaitable de travailler à la température la plus basse possible pour avoir une bonne sélectivité en produits oxygénés.

En fait, les caractéristiques du montage expérimental utilisé dans cette étude nous ont amenés à choisir les conditions suivantes pour la suite de ce travail :

- Température de prétraitement : 400° C
- Rapport H_2/CO : 2
- Température de réaction : 250 et 300° C.

On a ainsi pu comparer les performances des carbures mixtes de molybdène et tungstène en fonction de leur composition. Leur activité augmente, quelle que soit la température de réaction, avec la teneur en molybdène, pour atteindre un optimum aux environs de 50-60 % en atomes de molybdène. L'influence de la composition du catalyseur sur la sélectivité

de réaction est plus complexe et varie avec la température de réaction. A 250° C, la proportion de produits oxygénés augmente lorsque l'on ajoute du molybdène et devient maximum (de l'ordre de 50 % hors CO₂) vers 50 % en molybdène. L'optimum pour la sélectivité à 250° C est donc proche de celui pour l'activité, bien que peut-être légèrement différent. Au contraire, à 300° C, le pourcentage de composés oxygénés décroît régulièrement lorsque M₀/M₀+W croît. Ces observations pourraient résulter d'un plus grand pouvoir hydrogénéolysant du carbure de molybdène par rapport au carbure de tungstène. Si les produits oxygénés formés dans une étape primaire sont hydrogénéolysés (liaison C-O) dans une étape ultérieure, on comprendait alors que le pourcentage de produits oxygénés diminue en fonction de la teneur en molybdène à 300° C. D'autre part, comme en général l'énergie d'activation de l'hydrogénéolyse est assez élevée, cette dernière réaction aura une importance plus faible à plus basse température. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'évolution de l'importance des produits oxygénés en fonction de M₀/M₀+W est très différente à 250° C et à 300° C. Cependant, comme il est probable qu'un réseau fort complexe de processus intervienne dans le mécanisme de la réaction CO+H₂, il est difficile, dans l'état actuel de nos travaux, d'apporter une explication convaincante à la variation des sélectivités en fonction de la température, l'augmentation du taux de conversion (jusqu'à 10 % à 300° C et inférieur ou égal à 1 % à 250° C) pouvant perturber la répartition initiale des produits. Une étude cinétique beaucoup plus complète pourra sans doute apporter des éclaircissements à ces observations.

Nous avons ensuite comparé l'activité de nos catalyseurs à celle de catalyseurs industriels de synthèse du méthanol et d'alcools supérieurs à partir du mélange CO et H₂ ainsi qu'à celle de composés du groupe VIII supportés sur alumine. Dans le tableau 32 sont rassemblées les performances de catalyseurs utilisés dans des conditions de réaction relativement proches de celles de notre étude, l'activité étant évaluée par site d'adsorption du CO ("turnover number" V_N) ou par gramme de catalyseur (V). Nos catalyseurs sont de toute évidence plus actifs que ceux brevetés par SUD CHEMIE (83) et UNION CARBIDE (84). Ils sont par contre moins performants que le catalyseur au cuivre de DRUET (86) et que le bimétallique Fe-Cu/ZnO de KLIER et coll (85). Le ruthénium sur alumine testé par BELL et coll. (87) a en revanche une activité légèrement infé-

Catalyseur	Conditions opératoires	Sélectivités (% mole)	Vn x 10 ³ s ⁻¹	V (μ mole.h ⁻¹ g ⁻¹ catalyseur)
Cu-K-ZnO-Al ₂ O ₃ + Cr ou Mn SUD CHEMIE (83)	350° C 50 bars 2600 h ⁻¹ H ₂ /CO = 2	alcools 90 hydrocarbures 10	0,29	-
Rh-Fe/SiO ₂ UNION CARBIDE (84)	300° C 70 bars 3000 h ⁻¹ H ₂ /CO = 2	alcools 56 div. ox. 4 hydrocarbures 40	0,05	-
Fe-Cu/ZnO (85)	250° C 75 bars 5000 h ⁻¹ H ₂ /CO = 2,3	alcools 28 hydrocarbures 72	-	6100
2,5 % Sn/Al ₂ O ₃ + K (86)	240° C 60 bars 1000 h ⁻¹ H ₂ /CO = 2	alcools 94 hydrocarbures 6	-	1237
4,6 % Pd/SiO ₂ neutre (81)	280° C 15 bars 1200 h ⁻¹ H ₂ /CO = 2,6	méthanol 96 méthane 4	18,8	
1,5 % Pd/Al ₂ O ₃ (82)	250° C 10 bars H ₂ /CO = 3	Produits oxygénés 95,9 hydrocarbures 4,1	8	
1 % Ru/Al ₂ O ₃ (87)	225° C 10 bars H ₂ /CO = 2	méthanol 41 méthane 59	2,4	
K ₀ (W/Al ₂ O ₃)	250°C (300°C) 50 bars	Produits oxygénés 40 (37) hydrocarbures 60 (63)	2,7 (34)	89 (1050)
K ₂ (W,Mo)C/Al ₂ O ₃ 42,9 % Mo	1500 h ⁻¹	Produits oxygénés 54 (20) hydrocarbures 46 (80)	2,1 (13)	210 (1336)
K ₃ ((W,Mo)C/Al ₂ O ₃) 56,4 % Mo	H ₂ /CO = 2	Produits oxygénés 52 (17) hydrocarbures 48 (83)	5,3 (47)	597 (5232)

* Valeurs obtenues à 300° C indiquées entre parenthèses



Tableau 32

rieure à celle de nos catalyseurs (K_0 et K_3) mais dans ce dernier cas la pression à laquelle l'étude a été réalisée (10 bars) est très inférieure à celle de nos essais (50 bars). En effet, plusieurs auteurs (87,88) ont observé une nette augmentation de la vitesse de formation des hydrocarbures et des alcools avec la pression. De ce fait, la comparaison des propriétés catalytiques de nos composés avec celle de solides à base de molybdène de SAITO et ANDERSON (7) et de ceux à base de métaux du groupe VIII supportés sur alumine étudiés par VANNICE et coll (58), testés à pression atmosphérique, est plus délicate (tableau 33). Le catalyseur au ruthénium étudié par VANNICE et coll comporte sensiblement autant de sites de chimisorption de CO que le carbure K_3 de teneur en métal total comparable (5 %) mais il est nettement plus actif que ce dernier et il est de loin le plus performant de tous. Parmi les catalyseurs à base de molybdène étudiés par SAITO et ANDERSON, le molybdène métal, l'oxyde MoO_2 et le nitrure MoN sont moins actifs que nos carbures alors que le carbure de molybdène Mo_2C non supporté doit avoir une activité comparable à celle que nous avons pu mesurer. Le support alumine ne semble donc pas affecter notablement l'activité des carbures. Par contre, un catalyseur supporté sur charbon est nettement moins performant que ceux supportés sur alumine de même composition (catalyseurs K_3 et K_6 , $M_0/M_0+W = 56,4\%$ atomique). Une telle influence du support a été signalée par VANNICE et coll (89) dans une étude comparative de catalyseurs supportés sur silice, alumine et sur charbon. Il a ainsi remarqué que l'emploi du charbon comme support réduisait fortement l'activité de ces solides par rapport à la silice et à l'alumine qui donnent des performances comparables. Le rôle du support sur les propriétés catalytiques dans la réaction $CO + H_2$ semble donc prépondérant comme l'ont d'ailleurs suggéré plusieurs auteurs (82,90,91,92,93). ceci se manifeste surtout pour les sélectivités. BELL et coll (82) ont ainsi établi une corrélation entre l'acidité du support et les sélectivités pour la formation du diméthyléther et des hydrocarbures favorisée au détriment de celle du méthanol, ce qui semble montrer que l'oxyde de méthyle se forme bien par deshydratation du méthanol sur la phase acide du support. Ceci explique bien pourquoi lorsque les carbures sont supportés sur alumine on obtient une bien plus grande proportion de produits oxygénés sous forme d'éther-oxydes que lorsqu'ils sont supportés sur charbon actif (comparaison de K_3 et K_6).

Catalyseur	$N_{CO\ ads}$ $\mu mol.g^{-1}$ (25° C)	Dispersion (%) $m_s/m_{total} \times 100$	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Turnover number ($s^{-1} \times 10^3$)			
				N_{CH_4}		N_{CO}	
				250°C	300°C	250°C	300°C
4 % WC/ Al_2O_3 - (K ₀)	8,6	4	87,7	0,7	6,3	2,7	33,9
4,5 % (W, M ₀)C/ Al_2O_3 (K ₃) $M_0/M_0+W = 56,4\%$	31,2	9	85,0	0,7	12,3	5,3	46,6
5,5 % MoC/ Al_2O_3 (K ₃₋₀) $C/M_0 = 0,71$	30,5	6	99,2	0,7	6,9	4,5	26,6
5 % Ru/ Al_2O_3 Ref. 58	35,0	6	200	181 (275°C)		325 (275°C)	
15 % Fe/ Al_2O_3 "	21,5	1,6	200	57 (275°C)		160 (275°C)	
5 % Ni/ Al_2O_3 "	-	13	200	32 (275°C)		38 (275°C)	
2 % Co/ Al_2O_3 "	16,0	8	200	20 (275°C)		28 (275°C)	
1 % Rh/ Al_2O_3 "	-	48	200	13 (275°C)		17 (275°C)	
2 % Pd/ Al_2O_3 "	-	22	200	12 (275°C)		13 (275°C)	
1,75 % Pt/ Al_2O_3 "	71,0	88	200	2,7 (275°C)		3,4 (275°C)	
2 % Ir/ Al_2O_3 "	-	90	200	1,8 (275°C)		2,6 (275°C)	
Mo Ref. 7	26,0	-	7,5	-		39,4 (350°C)	
Mo ₂ C (C/M = 0,44) "	36,4	-	7,3	-		82,9 (350°C)	
MoO ₂ "	180,0	-	70,7	-		4,3 (350°C)	
MoN "	47,3	-	7,3	-		13,2 (350°C)	



Tableau 33 : Propriétés catalytiques des carbures de tungstène et de molybdène des métaux du groupe VIII supportés sur alumine et de quelques catalyseurs à base de molybdène.

Si l'on considère à présent la répartition des produits entre les deux catégories mentionnées précédemment : hydrocarbures d'une part, et composés oxygénés d'autre part, on peut, peut-être rapprocher la teneur, relativement élevée dans certains cas, des produits oxygénés obtenus sur nos solides, de la présence de phases oxydées à la surface de nos catalyseurs révélées par ESCA. En effet, de nombreux auteurs ont mis en évidence la présence d'espèces oxydées telles que par exemple Cu^+ (76), Pd^{n+} (93) ou Rh^+ (95) dans des catalyseurs conduisant à la formation de produits oxygénés à partir du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$. Ils ont suggéré que de telles espèces pourraient constituer des sites actifs privilégiés pour la synthèse de ces produits. Il est donc possible que les espèces Mo^{+x} et W^{+x} jouent un rôle dans la formation des alcools. L'existence de ces espèces oxydées pourrait d'ailleurs être en relation avec l'existence d'une forte interaction métal-support (73-76,94,95).

Remarquons cependant que l'on ne peut expliquer de cette façon l'existence d'une composition optimale des catalyseurs pour la formation d'alcools et d'éther-oxydes, la proportion de phases oxydées variant peu avec la composition du catalyseur (au moins après le test réactionnel). Il est possible qu'un site mixte alliant molybdène et tungstène soit plus favorable à la synthèse de ces produits.

Par contre, l'augmentation de la proportion d'hydrocarbures pour le catalyseur K_{3-0} à forte teneur relative en molybdène est peut-être due à la prépondérance des sites dissociatifs pour la chimisorption d'oxyde de carbone sur ce catalyseur comme le suggéraient les résultats de chimisorption. En effet, les mécanismes proposés habituellement pour expliquer la formation des hydrocarbures fait souvent intervenir une dissociation de l'oxyde de carbone.

La comparaison des sélectivités observées sur nos carbures à celles obtenues sur d'autres solides mentionnés dans les tableaux 32,34 montre qu'en général ces derniers sont plus sélectifs pour la production de composés oxygénés, à l'exception du catalyseur Fe-Cu/ZnO (28 % en CO converti) (85) ou du ruthénium sur alumine étudié par BELL et coll (87). Certes, la sélectivité en alcools C_2^+ de nos carbures (au plus 7,3 % de sélectivité en éthanol sur le catalyseur K_3 à 250° C ; tableau 26c) est faible en comparaison des 17 % du Fe-Cu/ZnO (85) et surtout des 94 % en poids d'alcools supérieurs obtenus sur le catalyseur au rhodium d'Union

Catalyseur	$\frac{M_o}{M_o+W}$	(a)	(b)	CO ads ⁻¹ (μ mole.g ⁻¹) (II)	H/CO (II)	Sélectivités		turnover (s ⁻¹ x 10 ³) 250° C
		M _o carbure /M total (I)	W _{carbure} /M total (I)			HC (III)	PO (III)	
K ₀	0	-	0,05	8,6	0,95	59,8	40,2	2,7
K ₁	0,25	faible	0,09	19,2	1,04	53,9	46,1	1,0
K ₂	0,43	0,17	0,32	28,2	1,28	45,8	54,2	2,1
K ₃	0,56	faible	0,02	31,2	1,17	48,0	52,0	5,3
K ₃₋₀	0,88	0,16	-	30,5	2,60	61,5	38,5	4,5

(I) d'après les résultats du tableau 7

(II) " " " 11

(III) " " " 26



Tableau 34

Carbide (84) mais ces catalyseurs industriels comportent des additifs (cations alcalins par exemple) qui permettent d'améliorer leurs performances. Il n'est donc pas interdit d'espérer que des carbures mixtes de tungstène et de molybdène préparés sur d'autres supports que l'alumine (supports basiques par exemple) et promus par des additifs puissent parvenir à entrer en compétition avec ces catalyseurs brevetés.

En ce qui concerne les hydrocarbures légers dont les proportions sont relativement importantes parmi les produits obtenus sur les carbures (de 46 à 62 % à 250° C et de 64 à 83 % à 300° C), nous avons pu vérifier qu'ils se répartissent suivant une loi de distribution de type Schulz-Flory. Celle-ci est caractérisée par un coefficient de probabilité de croissance de chaîne α assez faible et voisin de 0,2 à 250° C et à 300° C (0,3 à 250° C sur K_3). MURCHISON (98) a déjà constaté cette propriété particulière du molybdène supporté de donner sélectivement des hydrocarbures légers en synthèse F.T. alors que les métaux de groupe VIII couramment utilisés produisent des hydrocarbures à chaîne plus longue. Parmi ceux-ci le ruthénium est réputé pour être le meilleur (89) et le cobalt sur alumine est crédité d'un coefficient $\alpha = 0,89$. KLIER et coll (85) ont calculé une valeur de $\alpha = 0,55$ sur leur catalyseur au fer à 75 bars et 250° C. Cette fois encore, il faut signaler que l'ajout de promoteurs peut modifier les propriétés des catalyseurs comme l'indique la valeur de 0,36-0,37 observée par ARAKAWA et coll (97) sur des catalyseurs au cobalt promus par le strontium ou le rhénium. De même la taille des particules semble également jouer un rôle important sur la probabilité de croissance de chaîne comme l'ont constaté NIJS et JACOBS (99). A la suite d'une telle constatation, ces derniers ont ainsi été conduits à postuler que la géométrie des sites actifs détermine la longueur de chaîne maximale des molécules synthétisées.

En conclusion, cette étude nous a permis d'effectuer une première évaluation des performances catalytiques des carbures mixtes de tungstène et de molybdène supportés sur alumine et sur charbon. Nos résultats sont encourageants car ils montrent que ces solides sont actifs et soutiennent la comparaison avec les catalyseurs industriels. Il est notamment intéressant de constater qu'ils permettent d'obtenir, outre des hydrocarbures linéaires saturés légers, des produits oxygénés dans une proportion non négligeable. Si le diméthyléther prédomine par rapport

au méthanol, à l'éthanol et même au propanol, en raison du caractère acide de l'alumine, il est néanmoins légitime d'espérer une amélioration de la sélectivité en alcools (méthanol et surtout éthanol et propanol) en employant un support basique et en ajoutant des promoteurs, alcalins par exemple, comme dans la plupart des catalyseurs industriels. D'autre part certains paramètres opératoires comme la température de prétraitement ou la pression peuvent encore être optimisées. Enfin une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des carbures supportés, dans des conditions suffisamment proches de celles de la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ (étude par ESCA après traitements sous CO et H_2 par exemple) pourrait contribuer à expliciter le rôle des différentes phases de ces solides au cours de la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

-=0000000=-

I - PREPARATION DES CATALYSEURS

Tous nos catalyseurs ont été préparés par la Société EURO-TUNGSTENE.

I.1) CATALYSEURS SUPPORTES SUR ALUMINE ($K_0, K_1, K_2, K_3, K_{3-0}$)

La technique utilisée est celle de l'imprégnation avec excès. Les quantités adéquates de paratungstate d'ammonium $(NH_4)_{10} H_2 W_{12} O_{42} \cdot 4H_2O$ et d'heptamolybdate d'ammonium (FLUKA) sont dissoutes dans l'eau. L'alumine exal γ fournie par la Société PECHINEY-UGINE-KUHLMANN (granulométrie $< 80 \mu m$, aire spécifique $100 m^2 \cdot g^{-1}$) est immergée dans la solution maintenue sous agitation prolongée pour homogénéiser l'imprégnation. Le support imprégné est ensuite séché à l'étuve à $110^\circ C$ pendant une nuit puis calciné à $280^\circ C$ pendant 4h sous courant d'air dans un four à moufle (calcination à basse température car M_0O_3 se sublime dès $500^\circ C$) pour éliminer les ions ammonium sous forme d'ammoniac. Le traitement se poursuit par une étape de réduction sous hydrogène à $600^\circ C$ pendant 6h (montée en température de $100^\circ C/h$) prolongée par une réduction plus poussée à $800^\circ C$ pendant 6h (montée en température de $50^\circ C/h$) pour réduire la phase M_0O_2 . A l'issue de celle-ci, le monoxyde de carbone est substitué à l'hydrogène et la température est portée à $900^\circ C$ pour effectuer la carburation pendant 40h. Le catalyseur est ensuite refroidi sous CO puis passivé sous un courant d'argon contenant des traces d'oxygène.

I.2) PREPARATION DU CATALYSEUR SUPPORTE SUR CHARBON (K_6)

Le support imprégné est l'acticarbone L2S fourni par la Société CECA S.A. sous forme de poudre de granulométrie inférieure à $80 \mu m$ (volume poreux $0,5 cm^3 \cdot g^{-1}$; aire spécifique $900 m^2 \cdot g^{-1}$). Le protocole opératoire est semblable au précédent et ne diffère que par la durée de la période de carburation qui est de 20h ainsi que la calcination qui est faite à $550^\circ C$ sous azote pendant 16h.

II - CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

II.1) MESURES D'ADSORPTION

La mesure de l'aire spécifique des catalyseurs par la méthode

B.E.T. et celle de la répartition des sites métalliques ont été effectuées grâce à un même montage permettant d'effectuer des mesures d'adsorption par volumétrie.

II.1.1) Appareillage de volumétrie (fig 40)

L'appareillage est constitué d'une rampe à gaz RG et d'une rampe à vide RV reliée à un système de pompage composé d'une pompe turbomoléculaire permettant d'obtenir un vide de 10^{-7} torr. Une jauge de pression JP de type BOURDON (TEXAS INSTRUMENT) mesure la pression absolue dans le volume étalon V_0 par rapport à la pression de référence dans la rampe à vide. Le volume étalon V_0 est délimité par les vannes 1,2,3,4 et connecté au réacteur R de volume V_1 par la vanne 2.

II.1.2) Mesure d'aire B.E.T.

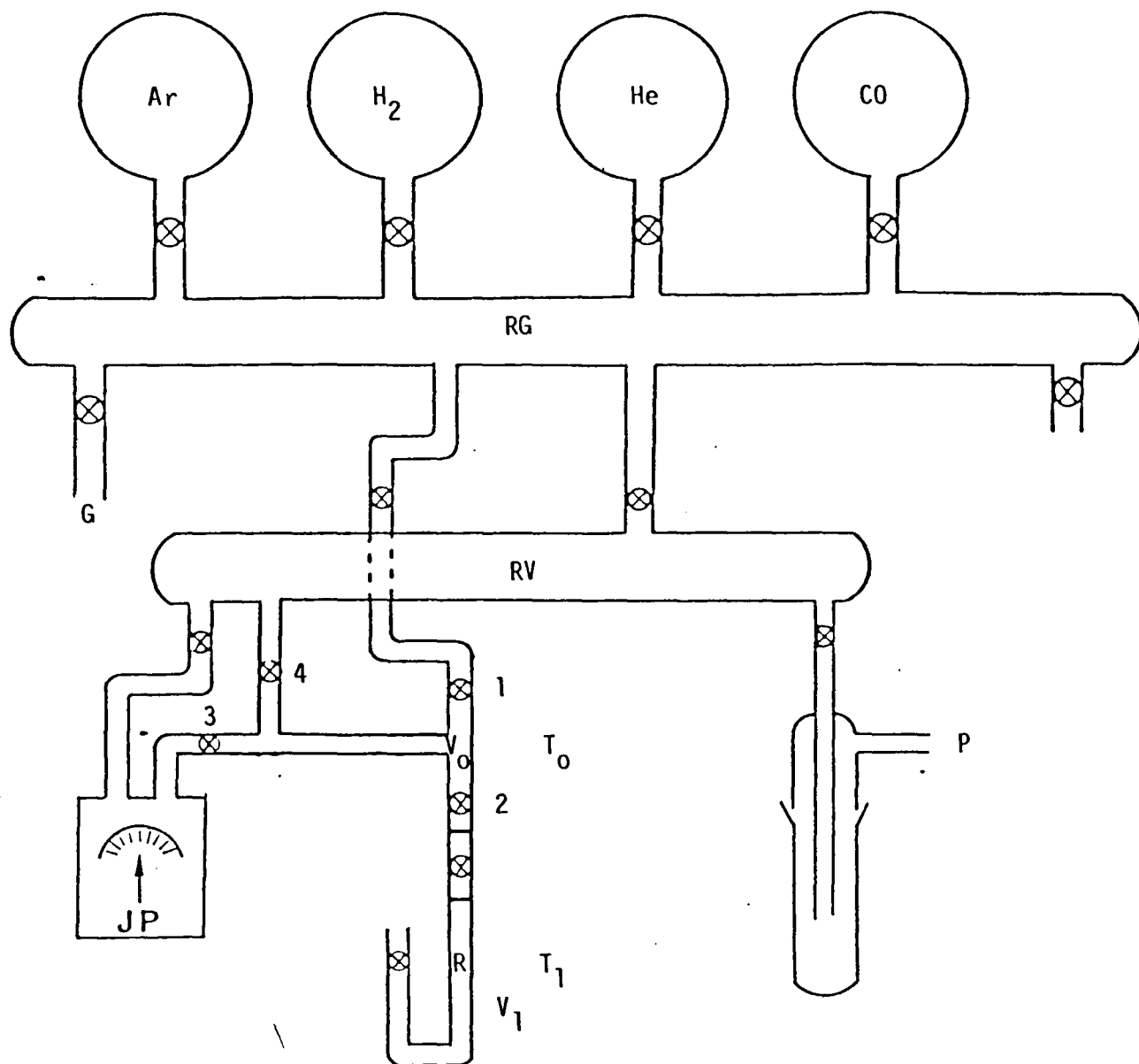
Le catalyseur est préalablement réduit à 500°C pendant 12h sous courant d'hydrogène puis dégazé à la même température pendant 30 minutes sous une pression de 10^{-7} torr pour obtenir une surface nue.

Après refroidissement à température ambiante T_0 , l'argon est introduit à la pression P_0 dans le volume étalon V_0 puis, par ouverture de la vanne 2, on laisse le gaz se détendre dans le réacteur plongé dans l'azote liquide à la température T_1 . Le volume final après détente étant $(V_0 + V_1)$, la pression est alors P_1 et le nombre de moles de gaz adsorbé par un gramme de catalyseur est donné par la différence $(\frac{P_0 V_0}{T_0} - \frac{P_1 V_1}{T_1})$.

Les volumes V_0 et V_1 sont déterminés par détente d'hélium dans les mêmes conditions expérimentales. En effectuant ces opérations pour différentes valeurs de P_0 il est possible de tracer une isotherme d'adsorption et d'en déduire l'aire spécifique du catalyseur.

II.1.3) Chimisorption sélective d'hydrogène et de monoxyde de carbone

Après un prétraitement identique à celui qui a précédé la mesure d'aire B.E.T., le nombre de sites actifs superficiels des catalyseurs a été déterminé par des mesures de quantités d'hydrogène et de monoxyde de carbone chimisorbés dans les conditions suivantes :



Légende

G : Arrivée des gaz

He : Hélium

H₂ : Hydrogène

JP : Jauge de Pression

O₂ : Oxygène

P : Pompe

R : Réacteur

RG : Rampe à Gaz

RV : Rampe à vide

V₀ : Volume étalon



Figure 40 : Schéma du montage volumétrique d'adsorption.

- Chimisorption d'hydrogène à 400° C (température de réduction des catalyseurs avant la réaction test CO + H₂)

- chimisorption de monoxyde de carbone à température ambiante.

II.2) SPECTROSCOPIE S.P.X.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) ou E.S.C.A. ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis") consiste à exciter les atomes d'un matériau quelconque par un rayonnement électromagnétique (rayons X) et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission.

Le spectromètre utilisé est un A.E.I. ES 200 B. La raie excitatrice, produite par le canon à rayons X, est celle de la transition $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV, puissance du canon 300 W). L'angle d'incidence des rayons X et l'angle d'éjection des électrons sont tous deux d'environ 45° par rapport au plan de l'échantillon. L'appareil dispose d'un analyseur dispersif électrostatique de type hémisphérique avec un système préretardateur. Il est couplé à un système microprocesseur qui permet la prise de spectres en accumulation du temps de comptage et leur traitement numérique ultérieur. Le vide poussé, nécessaire pour éviter la perte d'énergie des électrons par choc avec le milieu gazeux, est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} torr dans la chambre d'analyse et de 10^{-7} à 10^{-8} dans la source et dans l'analyseur. Il est établi par une pompe primaire à palette et par trois pompes à diffusion d'huile.

Le système d'introduction de l'échantillon nécessite environ 30s pour passer du vide primaire au vide secondaire. Il se produit donc, dès le départ, une couche de carbone de contamination qui augmente ensuite progressivement dans le temps de mesure. Elle est due principalement aux hydrocarbures de l'huile des pompes.

Toutes les énergies ont été calculées par rapport à l'énergie 1s du carbone de contamination à 285 eV. Pour les catalyseurs supportés sur alumine, on peut utiliser l'énergie 2p de l'aluminium comme référence, on vérifie ainsi qu'il y a une équivalence entre les deux références : C_{1s} à 285 eV et Al_{1p} à 74,8 eV.

III - HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE SOUS PRESSION

III.1) MODE OPERATOIRE

Pour travailler à vitesse spatiale et débits constants, nous avons toujours enfourné dans le réacteur un échantillon de catalyseur correspondant à un volume de 6 cm^3 (4 cm^3 dans les premiers essais) et à une masse d'environ 2,5 g.

Après le raccordement du réacteur chargé sur montage expérimental l'étanchéité est contrôlée tout d'abord en statique sous azote en augmentant graduellement la pression jusqu'à 50 bars (cette opération sert également à purger l'installation de l'air qu'elle contient) puis sous hydrogène. Les fuites éventuelles sont alors détectées à l'aide d'un tétecteur de gaz combustible (sensible à 50 ppm d'hydrogène). Après dégonflage de l'installation le catalyseur est mis sous flux d'hydrogène (2 l/h) à pression atmosphérique et la température est augmentée progressivement jusqu'à 400°C pour la réduction. Elle est maintenue à cette valeur pendant 12 h et abaissée jusqu'à celle choisie pour la réaction sous flux d'hydrogène. Le débit d'hydrogène est alors fixé (6 l/h à $\text{VVH} = 1500 \text{ h}^{-1}$ et $\text{H}_2/\text{CO} = 2$) en affichant la valeur de consigne au tiroir de régulation (courbe d'étalonnage Fig. 41) des débitmètres massiques et contrôlé en sortie de montage grâce au débitmètre à film de savon placé après le déverseur GROVE (Fig. 13).

Le monoxyde de carbone est alors introduit, son débit étant réglé (3 l/h à $\text{VVH} = 1500 \text{ h}^{-1}$ et $\text{H}_2/\text{CO} = 2$) de la même manière que celui d'hydrogène (courbe d'étalonnage Fig. 42). Le débit total du mélange CO-H_2 est mesuré à l'aide du débitmètre à film de savon. La pression totale est alors portée à 50 bars sous mélange CO-H_2 en $1\text{h}\frac{1}{2}$ environ. La première analyse des produits est déclenchée une heure après que cette pression soit atteinte. Les suivantes sont commandées automatiquement par le microprocesseur du chromatographe toutes les deux heures. Après 8 à 12 h de fonctionnement en régime constant, un des paramètres opératoires peut être changé (température, H_2/CO , VVH) en laissant fonctionner le système d'analyse en mode cyclique. Lorsque le test est terminé, le chauffage du réacteur est arrêté, le flux de CO est interrompu, celui d'hydrogène est diminué et l'installation est dégonflée jusqu'à pression atmosphérique. Après refroidissement à température ambiante, l'azote est substitué à l'hydrogène et balaye le réacteur. Les traces d'oxygène qu'il contient

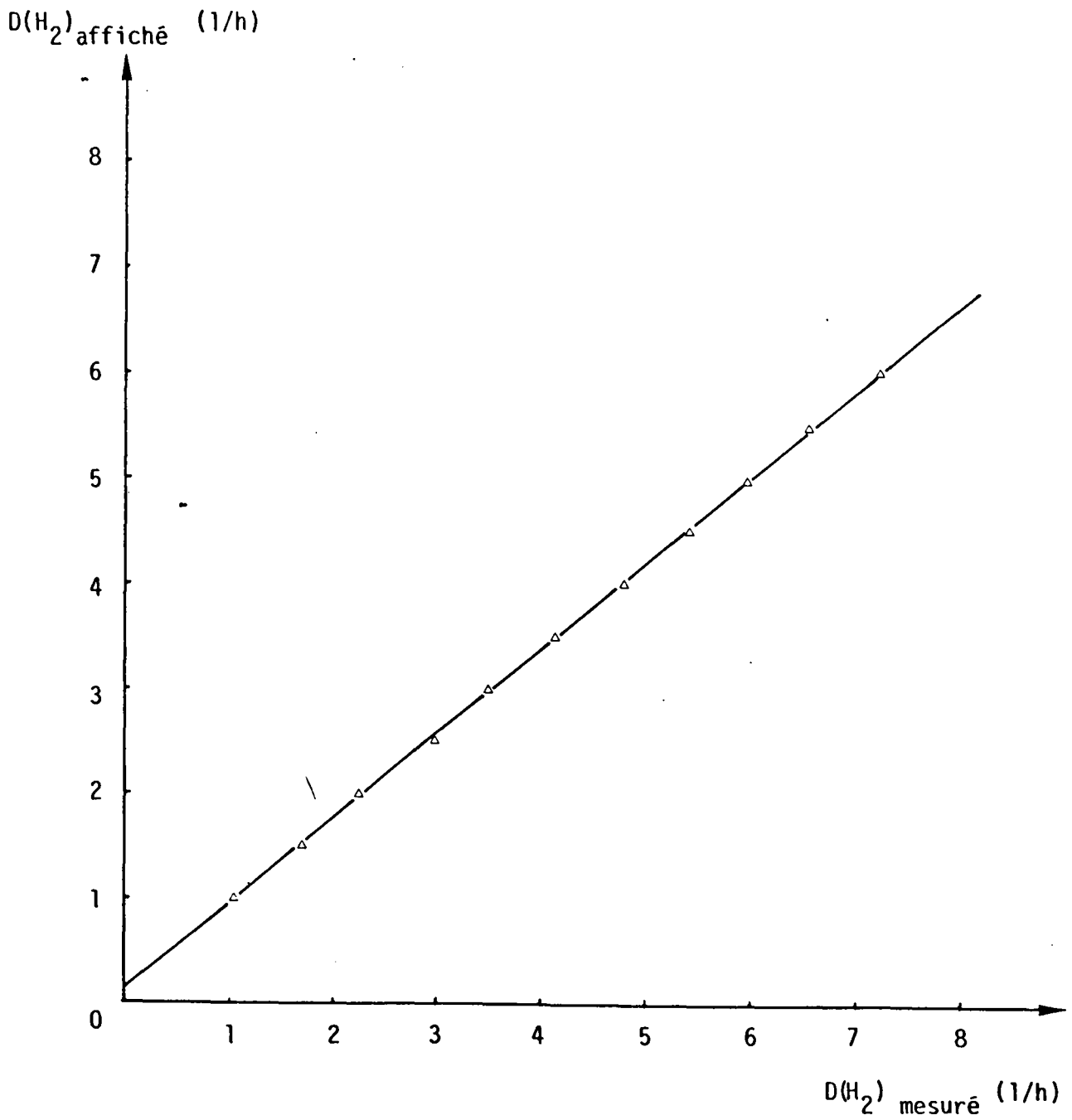


Figure 41 : Courbe d'étalonnage du débitmètre massique d'hydrogène.

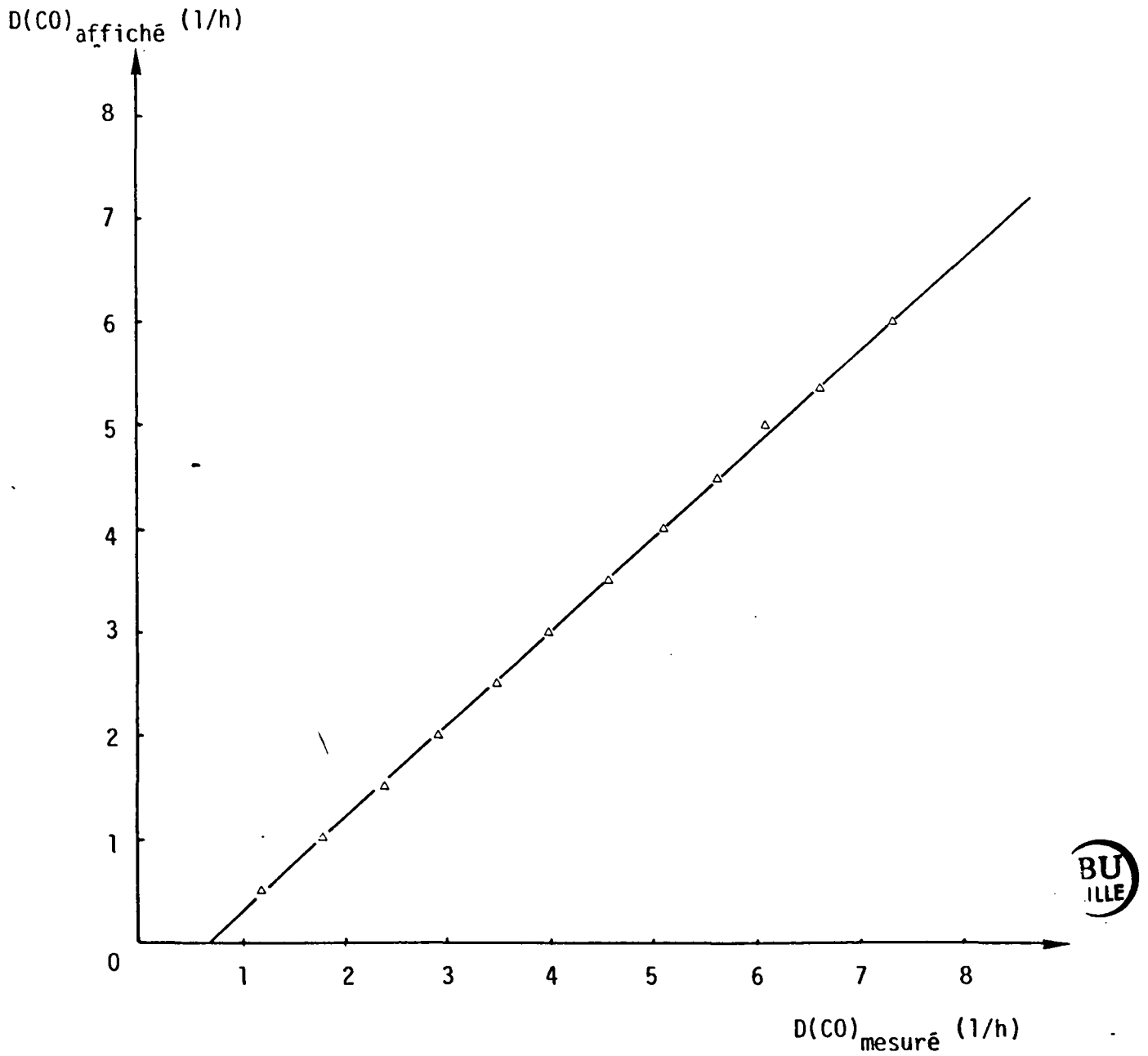


Figure 42 : Courbe d'étalonnage du débitmètre massique de monoxyde de carbone.

suffisent à passiver le catalyseur. Après quelques heures, le réacteur purgé de toute trace d'hydrogène et surtout de CO peut être démonté et déchargé.

III.2) MODE DE CALCUL DE L'ACTIVITE INITIALE

Les calculs de conversion sélectivité et activité sont détaillés dans le paragraphe I du chapitre 4. Pour tenir compte de la désactivation du catalyseur occasionnée par son encrassement et calculer son activité initiale il faut effectuer un calcul d'extrapolation du taux de transformation global du CO à temps de travail nul. A partir d'une courbe en créneau telle que celle représentée figure 30 (Chap. 4, § II.3) qui permet de suivre l'évolution du taux de conversion global du CO en fonction du temps à différentes températures, on calcule le taux de transformation global au temps $t = 0$ par la formule suivante :

$$\tau_{0n} = \tau_{0n-1} \frac{\tau_{tn}}{\tau_{tn-1}}$$

avec :

τ_{0n} = Taux de transformation pour le nième créneau extrapolé à l'origine.

τ_{tn} = taux de transformation pour le nième créneau au temps t sur la droite d'encrassement. Le temps t est choisi de telle sorte que le taux réel sur la courbe soit

$$\frac{\tau_{tn} + \tau_{tn-1}}{2}$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) P. SABATIER et J.P. SENDERENS
Compt. Rend. 134 (1902) 514
J. Soc. Chem. Ind. 21 (1902) 504.
- (2) F. FISCHER et H. TROPSCH
Brenn. Chem. 4 (1923) 276.
- (3) G.B. RAUPP and W.N. DELGASS
J. Catal. 58 (1979) 361.
- (4) H. MATSUMOTO and C.O. BENNETT
J. Catal. 53 (1978) 331
- (5) H. SCHÄFFER-STAHN
Angew. Chem. 19 (1980) 729
- (6) J.P. RÉYMOND, P. MERIAUDAU et S.J. TEICHNER
J. Catal. 75 (1982) 39.
- (7) M. SAITO et R.B. ANDERSON
J. Catal. 63 (1980) 438.
- (8) L. LECLERCQ, K. IMURA, S. YOSHIDA, T. BARBEE and M. BOUDART
"Preparation of Catalysts II", éditeurs B. DELMON, P. GRANGE, P.A. JACOBS
and G. PONCELET, Elsevier (1978) 627.
- (9) E. MIYAZAKI and K. FUSE
Nippon Kagenten Karshi (1973) 1388.
- (10) I. KOJIMA, E. MIYAZAKI, Y. INOVE and I. YASUMORI
J. Catal. 59 (1979) 472.
- (11) L. LECLERCQ and M. BOUDART
US Patent 4, 271, 041 Jun. 2 (1981).
- (12) C.D. FROHNING, H. KOLBEL, M. RALEK, W. ROTTIG, F. SCHNUR et H. SCHULZ
"Fischer Tropsch Synthesen" (Chemierohstoffe and kohle ed. J. Falbe)
Edit. G. Thieme (1977) 219.

- (13) C.D. FROHNING
"Hydrogenation of the Carbon Monoxide" dans "New Syntheses with Carbon Monoxide" Ed. J. Falbe, (1980) 340.
- (14) K.D. TILLMETZ
Chem. Ing. Tech. 48 (1976) 1065
- (15) D.R. STULL, E.F. WESTRUM et G.C. SINKE
"The Chemical Thermodynamic of organic Compounds" Ed. John Wiley and sons (1967).
- (16) G.N. LEWIS et M. RANDALL
"Thermodynamics" 2ne Ed. révisé par K.S. Pitzer et L. BREVER, Ed. Mc Graw-Hill, New-York (1961).
- (17) M. ROPER
"Catalysis in C₁ Chemistry" Ed. W. Keim D. Reidel Pub. Co. (1983) 41-88
- (18) M.E. DRY
"The Fischer-Tropsch Syntheses" dans "Catalysis, Science and Technology" édité par J.R. Anderson et M. Boudart 1 (1981) 159.
- (19) A.W. WEITKAMP, C.G. FRYE
Ind. Eng. Chem 45 (1953) 363.
- (20) F. FISCHER, H. TROPSCH
Brennst. Chem. 7 (1926) 97-116, Chem. Ber. 59 (1926) 830-836.
- (21) M. ARAKI et V. PONEC
J. Catal. 44 (1976) 439.
- (22) C.E. SUMNER, P.E. RILEY, R.E. DAVIS et R. PETTIT
J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 1752.
- (23) R.C. BRADY et R. PETTIT
J. Am. Chem. Soc 102 (1980) 6182
103 (1981) 1287.
- (24) P. BILOEN, J.N. HELLE et W.M.H. SACHTLER
J. Catal. 58 (1979) 95.

- (25) P. BILOEN et W.M.H. SACHTLER
Adv. Catal. 30 (1981) 165.
- (26) A.T. BELL
Catal. Rev. - Sci. Eng., 23 (1981) 203.
- (27) V. PONEC
Catal. Rev. - Sci. Eng. 18 (1978) 15.
- (28) M. ICHIKAWA et K. SHIKAKURA
Stud. Surf. Sci. Catal. 7 (1981) 925.
- (29) a) H.H. STORCH, N. COULOMBIC, R.B. ANDERSON
"The Fischer-Tropsch and Related Synthesis" Ed. Wiley (New-York) (1951).
b) J.F. KUMMER, P.H. EMMETT
J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5177-5183.
- (30) H. KOELBEL, M. RALEK et P. JIRU
Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrolchemie 23 (1970) 580.
- (31) G. BLYHOLDER et L.D. NEFF
J. Catal. 2 (1963) 138
J. Phys. Chem. 66 (1962) 1664.
- (32) H. KOLBEL et H. ROBERG
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81 (1977) 634.
- (33) H. KOLBEL et D. DANUS
Chem. Ing. Tech. 46 (1974) 1042.
- (34) M. RITSCHEL
Rapport (1980) dans la référence (17).
- (35) P.A. JACOBS
Stud. Surf. Sci. Catal. 5 (1980) 293.
- (36) H. PICHLER et H. SCHULZ
Chem. Ing. Tech. 12 (1970) 1160-1174.
- (37) C. MASTERS
Adv. Organomet. Chem. 17 (1979) 61-103.

- (38) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE
Angew. Chem., Ed. Internationale anglaise, 15 (1976) 136-141.
- (39) J.P. HINDERMANN, A. KIENNEMANN, A. CHALCOR-ALAMI, R. KIEFFER
Proceedings of 8th International Congress on Catalysis, Ed. Verlag Chemie
2 (1984) 163.
- (40) J. SAUSSEY, J.C. LAVALLEY, J. LAMOTTE, T. RAIS
J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1982) 287.
- (41) A. DELUZARCHE, R. KIEFFER et A. MUTH
Tetrahedron Lett. (1977) 3357.
- (42) R.S. SAPIENZA, M.J. SANSONE, L.D. SPAULDING et J.F. LYNCH
in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis", Ed. M. Tsutsui plenum
press (New-York) 3 (1980) 179.
- (43) M. PROVOST
Thèse "Etude des propriétés catalytiques d'alliages du molybdène et du
tungstène avec le carbone" Université de Poitiers (1984).
- (44) J. GRIMBLLOT
Thèse "Etude du cobalt et du molybdène par spectroscopie électronique :
application aux catalyseurs d'hydroréformage de type Co-Mo-Al₂O₃". Uni-
versité de Lille. (1977)
- (45) P. DUFRESNE
Thèse "Caractérisation par spectroscopie photoélectronique de catalyseurs
d'hydrodésulfuration à base de Mo, Co, Ni : étude des phases oxyde et
sulfure". Université de Lille. (1981)
- (46) J.C. FUGGLE et N. MARTENSSON
J. Elect. Spectr. and Relat. Phenom. 21 (1980) 275.
- (47) A. RODERO
PHD "X-Ray photoelectron spectroscopic studies of supported transition
metal catalysts and electron transfer in carbides, borides and silicides".
Université de South Florida (1976).

- (48) G. HOLLINGER
Thèse Université de Lyon (1979).
- (49) B.A. DE ANGELIS and M. SCHIAVELLO
J. Sol. State. Chem. 21 (1977) 67.
- (50) L.P. KASANSKY and J.P. LAUNAY
Chem. Phys. Let. 51 (1977) 242.
- (51) K.S. KIM, W.E. BAITINGER, J.W. AMY and N. WINDERAD
J. Electron. Spectrosc. 5 (1974) 357.
- (52) B. VIDICK
Thèse "Contrôle de l'activité catalytique des carbures de tungstène".
Université catholique de Louvain-La-Neuve (BELGIQUE) (1984).
- (53) J.E. BENSON and M. BOUDART
J. Catal. 4 (1965) 704.
- (54) S.E. WÄNKE and N.A. DOUGHARTY
J. Catal. 24 (1972) 367.
- (55) J.B. BENZIGER, E.I. KO and R.J. MADIX
J. Catal. 54 (1978) 414.
- (56) R.C. REUEL and C.H. BARTHOLOMEW
J. Catal. 85 (1984) 63.
- (57) J.R. ANDERSON
"Structure of Metallic Catalysts" Academic Press, New-York (1975).
- (58) M.A. VANNICE
J. Catal. 37 (1975) 449.
- (59) I. KOJIMA, E. MIYAZAKI, Y. INOUE and I. YASUMORI
Bull. Chem. Soc. Jpn. 58 (1985) 611-617.
- (60) J.T. YATES, T.E. MADEY and N.E. ERICKSON
Surface Sci. 43 (1974) 257.

- (61) E. UMBACH and D. MENZEL
Surf. Sci. 135 (1983) 199.
- (62) H. MATSUMOTO
J. Catal. 86 (1984) 201.
- (63) A. TAKEUCHI and J.R. KATZER
J. Phys. Chem. 85 (1981) 937.
- (64) A. TAKEUCHI and J.R. KATZER
J. Phys. Chem. 86 (1982) 2438.
- (65) "MATHESON GAS DATA BOOK" - East Rutherford, New Jersey, A. Division of
Will Ross, Inc. Milwaukee, Wisconsin (1971) 100.
- (66) D.M. ROSIE, A.E. MESSNER, J.W. AMY and P.A. ARGABRIGHT
Anal. Chem. Vol. 31, n° 2 (1959) 231-233.
- (67) R. KAISER
"Gas phase chromatography", Vol. 3, Ed. Butterworths (1963).
- (68) W.A. KIETZ
J. of Gas. Chrom. february (1967) 68-71.
- (69) J.A. GREEN and T.M. SUGDEN
"IX Internat. Symp. on Combustion" Academic Press, New-York, (1963) 607.
- (70) G. PERKINS, J.R.
"Gas Chromatography" ISA Proceedings 1961 (N. BRENNER, J.E. CALLEN and
M.D. WEISS, Eds) Academic Press, New-York (1962).
- (71) J.C. STERNBERG, W.S. GALLAWAY and D.T.L. JONES
"Gas Chromatography" ISA Proceedings 1961 (N. BRENNER, J.E. CALLEN and
M.D. WEISS, Eds) Academic Press, New-York (1962) 231.
- (72) E. RAMAROSON
Thèse "Synthèse d'alcools à partir de CO-H₂ et de CO₂-H₂. Etude de quel-
ques systèmes catalytiques". Université de Strasbourg (1982).
- (73) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BULKO, T.F. KOBYLINSKY
J. Catal. 56 (1979) 407.

- (74) K. KLIER
Adv. Catal. 31 (1982) 243.
- (75) J.B. BULKO, R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS
J. Phys. Chem. 83 (1979) 3118.
- (76) Y. OKAMOTO, K. FUKINO, T. IMANAKA and S. TERANISHI
J. Phys. Chem. 87 (1983) 3747-3754.
- (77) R.B. ANDERSON
"Catalysis", Reinhold Publishing Co, 4 (1956) 33.
- (78) G.V. SCHULZ,
Z. Phys. Chem. B43 (1939) 25.
- (79) G. HENRICI, S. OLIVE
Angew. Chem. 88 (5) (1976) 144.
- (80) M.A. VANNICE, R.L. GARTEN
J. Catal. 63 (1980) 255.
- (81) F. FAJULA, R.G. ANTHONY, J.H. LUNSFORD
J. Catal. 73 (1982) 237.
- (82) YU.A. RYNDIN, R.F. HICKS, A.T. BELL
J. Catal. 70 (1981) 287.
- (83) E.P. 34, SUD CHEMIE (1981).
- (84) M. BASIN
U.S. Pat. 4 235, 801, Union Carbide (1976).
- (85) K. KLIER, R.G. HERMAN, S. MEHTA, G.W. SIMMONS
J. Catal. 57 (1979) 339.
- (86) E. DRUET
Thèse Docteur Ingénieur Ecole Nationale des Pétroles et Moteurs
Rueil Malmaison (1982).
- (87) C.S. KELLNER, A.T. BELL
J. Catal 71 (1981) 288

- (88) M. PIJOLAT, V. PERRICHON
App. Cat. 13 (1985) 321.
- (89) M.A. VANNICE, R.L. GARTEN
J. Catal. 63 (1980) 255.
- (90) M. ICHIKAWA
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 566 (1978).
- (91) M. ICHIKAWA
Bull. Chem. Soc. Japan 51 (1978) 2268.
- (92) M. ICHIKAWA
SHOKUBAI 21 (1979) 253.
- (93) J.M. DRIESSEN, E.K. POELS, J.P. HINDERMANN and V. PONEC
J. Catal. 82 (1983) 26.
- (94) P.R. WATSON, G.A. SOMORJAI
J. Catal. 74 (1982) 282.
- (95) F.G.A. VANDENBERG, J.H. GLETZER, W.M.H. SACTLER
J. Catal. 93 (1985) 340.
- (96) F.P. DALY
J. Catal. 89 (1984) 131.
- (97) K. TAKEUCHI, T. MATSUZAKI, H. ARAKAWA, Y. SUGI
App. Cat. 18 (1985) 325.
- (98) C.B. MURCHISON
"Chemistry and uses of molybdenum" (H.F. BARRY and P.C.H. MITCHELL Eds.)
Climax Michigan (1982) 197.
- (99) H. NIJS, P. JACOBS
J. Catal. 65 (1980) 328.
- (100) J. LEMAITRE, B. VIDICK and B. DELMON
J. Catal. 99 (1986) 415.
B. VIDICK, J. LEMAITRE and B. DELMON
J. Catal. 99 (1986) 428.