

50376
1988
101

50376
1988
101

N° d'ordre : 261



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRE ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Moulay Abdelkébir BENCHEIKH

(Docteur de spécialité - Maître Assistant à l'Université HASSAN II)
MAROC

REACTIONS DE L'ANISOLE AVEC L'HYDROGENE SUR CATALYSEURS AU FER

Soutenu le 12 Juillet 1988 devant la commission d'Examen

Membres du Jury :	J.P. BONNELLE	Président - rapporteur
	G. DJEGA-MARIADASSOU	Rapporteur
	G. LECLERCQ	Examineur
	S. PIETRZYK	Examineur
	M. ZIAD	Examineur
	L. PONSOLLE	Examineur

A ma femme Souad, pour son sacrifice

à Basma

à Maroïne

A toute ma famille, et ceux qui
me sont proches.

En hommage à

Madame LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois qui m'a accueilli dans son laboratoire.

Je n'oublierai jamais la bienveillance, la disponibilité et le sérieux avec lesquels elle a guidé mes pas dans la recherche. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et je la remercie pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Catalyse hétérogène et homogène de l'université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, dirigé par Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE. Je le prie de bien accepter mes remerciements pour avoir bien voulu être rapporteur de mon mémoire et Président du Jury.

Je remercie également DJEGA MARIA-DASSOU, Professeur à l'Université de Paris IV de m'avoir fait l'honneur de sa présence dans le Jury et d'avoir voulu accepter d'être rapporteur de ce mémoire.

Monsieur S. PIETRZYK, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, a été tout au long de mon séjour au laboratoire d'une extrême disponibilité. Je rends hommage à l'homme de Sciences qu'il est et je le prie d'accepter mes remerciements pour avoir accepté de siéger à mon jury.

Je tiens également à remercier Monsieur L. PONSOLLE, Professeur à l'U.S.T.L.F.A. pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons échangées et pour le soutien moral dont il m'a toujours apporté. Je le prie d'accepter mes remerciements d'avoir voulu siéger au Jury de cette thèse.

Je remercie également le Professeur M. ZIAD de l'Université Mohamed V de Rabat d'avoir accepté de siéger à ce Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur de recherche responsable de l'ESCA pour sa disponibilité et les discussions enrichissantes que nous avons échangées. Ils vont également à tous les membres du Laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils créent.

Je ne saurai oublier Madame C. DESBONNET qui s'est chargée de la frappe dactylographique de ce mémoire, Madame L. SAINLEGER et tous les Techniciens et Secrétaires pour leur aide et leur savoir faire.

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : PARTIE EXPERIMENTALE.....	5
I -- MONTAGE DE TESTS CATALYTIQUES SOUS PRESSION	5
I.1 - REACTEUR	5
I.1.1 - Réacteur à lit fixe	5
I.1.2 - Le condenseur-récupérateur	8
I.2 - LES CIRCUITS D'ALIMENTATION	9
I.2.1 - Circuit d'hydrogène	9
I.2.2 - Circuits d'azote	9
I.2.3 - Pompe à injection sous pression.....	10
I.3 - SYSTEME DE REGULATION	10
II - ANALYSE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS	10
II.1 - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES	11
II.2 - ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE	14
II.3 - NATURE ET PROVENANCE DES PRODUITS MIS EN OEUVRE	14
III - CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	15
III.1 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)	15
III.1.1 - Principe	15
III.1.2 - Appareillage	15
III.1.3 - Rappels théoriques	17
III.2 - REDUCTION THERMOPROGRAMMEE (TPR)	20
III.2.1 - Principe de la réduction thermoprogammée	20
III.2.2 - Montage	20
III.2.3 - Mode opératoire	22
III.2.4 - Exploitation des résultats	22

III.3 - ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	23
IV - REDUCTION ET SULFURATION DE CATALYSEURS SOUS PRESSION	24
IV.1 - REDUCTION	24
IV.2 - SULFURATION	24
V - EXPLOITATION DES RESULTATS	25
<u>CHAPITRE II : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	27
INTRODUCTION	27
I - L'HYDROLIQUEFACTION DU CHARBON. RAPPEL	28
I.1 - STRUCTURES OXYGENEES DANS LE CHARBON	31
I.2 - REPARTITION DES PRODUITS OXYGENES DANS LES LIQUEFIATS DU CHARBON	31
II - REACTION DES PRODUITS OXYGENES PRESENTS DANS LES LIQUEFIATS DU CHARBON DANS LES CONDITIONS D'HYDROLIQUEFACTION...	33
III - TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES HYDROTRAITEMENTS	35
III.1 - L'HYDRODESAZOTATION (HDN)	36
III.2 - L'HYDRODESULFURATION (HDS)	37
III.3 - L'HYDRODEOXYGENATION (HDO)	39
IV - REACTIONS DE COMPOSES OXYGENES MODELS DANS LES CONDITIONS D'HYDROLIQUEFACTION OU D'HYDROTRAITEMENT	40
IV.1 - PHENOLS	40
IV.2 - BENZOFURANNES	42
IV.3 - ETHERS-OXYDES	43

IV.4 - ANISOLE	46
IV.5 - MELANGES COMPLEXES	48
IV.6 - ASPECT CINETIQUE	51
V - CATALYSEURS AU FER. PROPRIETES CATALYTIQUES	53
V.1 - CATALYSEURS MASSIQUES ET SUPPORTES NON SULFURES.....	53
V.2 - CATALYSEURS SULFURES.....	55
V.3 - BOUE ROUGE	60
<u>CHAPITRE III</u> : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS	62
I - COMPOSITION CHIMIQUE DE CATALYSEURS	62
I.1 - OXYDE DE FER "Fe ₂ O ₃ SFEC"	62
I.2 - BOUE ROUGE	64
I.3 - OXYDE DE FER SUPPORTE SUR SILICE (Fe ₂ O ₃ /SiO ₂)	65
II - THERMOREDUCTION PROGRAMMEE	65
II.1 - RESULTATS	66
II.1.1 - Fe ₂ O ₃	66
II.1.2 - Boue rouge	68
III - ETUDE DE LA SURFACE DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X : XPS	71
III.1 - CATALYSEURS NON SULFURES	71
III.1.1 - Fe ₂ O ₃	72
III.1.2 - Boue rouge	83
III.1.3 - Fe ₂ O ₃ supporté sur silice	85
a) Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ sans traitement	85
b) Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ après test avec l'anisole et transfert à l'air	85

III.2 - CATALYSEURS SULFURES	89
III.2.1 - Fe ₂ O ₃ Sulfuré	89
III.2.2 - Boue rouge sulfurée	91
IV - ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	93
a) Rappels sur les Pyrrhotites Fe _{1-x} S	93
b) Résultats	95
c) Détermination de l'écart à la stœchiométrie	95
d) Détermination de la taille moyenne des cristallites de Fe _{1-x} S	98
V - CONCLUSION DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE	98
<u>CHAPITRE IV</u> : REACTIONS DE L'ANISOLE SUR CATALYSEURS AU FER NON SUPPORTES NON SULFURES	102
I - MISE EN OEUVRE DES EXPERIENCES - MODE D'EXPLOITATION DES RESULTATS	102
I.1 - MODE D'EXPLOITATION DES RESULTATS DES ANALYSES	102
II - OXYDE DE FER NON SUPPORTE	108
II.1 - CATALYSEURS NON PREREDUITS	108
II.1.1 - Activité	108
II.1.2 - Sélectivités	108
II.1.3 - Analyse et discussion des résultats	112
II.1.4 - Influence d'un diluant (carborundum) du catalyseur	118
II.1.5 - Influence de la tétraline comme solvant donneur d'hydrogène	123
II.2 - CATALYSEURS PREREDUITS	128
II.2.1 - Résultats	128
II.2.2 - Discussion	137

III - BOUE ROUGE	139
III.1 - CATALYSEUR NON REDUIT	140
III.1.1 - Activités	140
III.1.2 - Distribution des Produits	142
III.2 - INFLUENCE DE LA REDUCTION DU CATALYSEUR	148
III.2.1 - Activités	148
III.2.2 - Sélectivité	150
III.2.3 - Discussion	151
IV - CATALYSEUR AU FER SUPPORTE Fe_2O_3/SiO_2	153
IV.1 - ACTIVITE	154
IV.2 - ENERGIE D'ACTIVATION	156
IV.3 - SELECTIVITE	156
V - DISCUSSION - CONCLUSION	162
 <u>CHAPITRE V : INFLUENCE DE LA SULFURATION DES CATALYSEURS</u>	
I - OXYDE DE FER NON SUPPORTE SULFURE	167
I.1 - ACTIVITE	167
I.2 - SELECTIVITE	169
II - BOUE ROUGE SULFUREE	171
 CONCLUSION	 179

I N T R O D U C T I O N

La situation actuelle ainsi que l'avenir prévisible dans le domaine des carburants liquides rend souhaitable la continuation des efforts ayant pour objectif le remplacement du pétrole par une autre source plus abondante et mieux répartie d'hydrocarbures liquides et gazeux, si cela s'avère nécessaire. Le charbon constitue une bonne base de départ et son hydroliquéfaction directe est une méthode qui déjà il y a bientôt 60 ans "s'est montrée capable de transformer le charbon en hydrocarbures liquides à des coûts qui, tout en étant supérieurs à celui du pétrole, ne sont point prohibitifs" (W.C. TEAGLE, 1930, d'après (1)).

Les travaux de recherche particulièrement intensifs après le choc pétrolier des années 70, visent donc l'amélioration des procédés par l'adoucissement des paramètres et celle des rendements en liquides et des propriétés des produits. Cet objectif nécessite d'abord une meilleure connaissance du charbon lui-même, ensuite des réactions chimiques et processus physiques intervenant au cours de l'hydroliquéfaction. Un rôle particulier est joué pour le phénomène de la catalyse, par les catalyseurs classiques d'hydrotraitement, d'hydrogénation et d'hydrocracking, mais aussi par la substance minérale contenue dans le charbon ou par les catalyseurs jetables, peu chers, qui ont une longue tradition dans l'hydroliquéfaction depuis le procédé BERGIUS qui utilisait comme catalyseur une boue rouge, un déchet de la fabrication d'oxyde d'aluminium.

L'hydrotraitement qui est un processus catalytique connu et employé depuis longtemps dans l'industrie pétrolière a été depuis réexaminé dans le contexte de l'hydroliquéfaction du charbon et du raffinage des liquéfiats et d'autres "bruts non classiques". Son principe consiste à traiter un

mélange d'hydrocarbures et de composés organiques contenant des hétéroatomes: soufre, azote, oxygène ou des composés organométalliques, avec de l'hydrogène sous pression, en présence de catalyseurs particuliers (typiquement à base de molybdène, additionné au cobalt ou de nickel sous forme sulfurée, supportés sur l'alumine).

Les composés traités sont alors transformés en hydrocarbures (et H_2S , NH_3 , H_2O , métaux). La principale différence entre l'hydrotraitement des coupes de distillation du pétrole et celui des liquéfiats, réside dans les fortes proportions de composés oxygénés : phénols, éthers et hétérocycles dans ces derniers, alors que les produits pétroliers n'en contiennent que très peu.

Cette abondance de l'oxygène a sa source dans le charbon qui peut en contenir jusqu'à 20% (pour les charbons bitumineux).

Ces fortes proportions de produits oxygénés a plusieurs conséquences qui se manifestent à toutes les étapes de transformation en produits finaux d'hydroliquéfaction.

Si on peut représenter le charbon comme un polymère organique composé des ilots polycycliques, aromatiques et hydroaromatiques, reliés entre eux par des groupes pontants, la première étape de son hydrogénation consistera à rompre ces groupes, relativement peu stables, sous l'effet de la température (1). Il est important de noter que les chaînes pontantes sont constituées essentiellement de groupes méthyléniques, éther-oxydes et thioéthers. Les liaisons $C_{alkyl}-O$ étant plus faibles que les liaisons $C_{alkyl}-C_{alkyl}$, leur scission jouera un rôle important dans la dépolymérisation initiale du charbon.

Comme l'ont montré ACZEL et SISKIN (2), une forte proportion de phénols dans les pyrolysats des charbons provient des étheroxydes de la structure originelle du charbon.

Pour que l'hydroliquéfaction donne les produits liquides voulus, les produits issus de la première étape, en particulier les radicaux libres, doivent être stabilisés. Ceci constitue un processus complexe, où intervient à la fois l'hydrogène cédé par les structures hydroaromatiques présentes dans les lots et par le solvant-donneur d'hydrogène, composé en grande partie d'hydrocarbures polycycliques hydroaromatiques, provenant du recyclage d'une fraction du liquéfiat.

Les produits oxygénés exercent une très forte influence sur cette étape de l'hydroliquéfaction. D'un côté on suppose que la présence de phénols légers peut faciliter la dissolution du charbon grâce à des interactions fortes avec la structure de charbon. Il semblerait également que l'élévation de la température critique du solvant provoquée par la présence des phénols soit bénéfique.

D'un autre côté, les phénols sont impliqués dans les réactions régressives, en particulier dans le greffage de groupes alkyls sur les cycles aromatiques et surtout dans la polycondensation. Cette dernière aboutit à des solides très peu réactifs ce qui diminue le rendement des liquides.

Enfin les phénols et les composés furanniques qui, grâce à leur stabilité, restent dans les produits de l'hydroliquéfaction, doivent être éliminés car leur présence dans les produits finaux provoquerait des modifications des propriétés au cours du stockage : apparition de précipités, d'odeur phénolique, de coloration sombre et de réaction acide ainsi qu'une augmentation de la viscosité, ayant pour cause la dégradation par oxydation (3,4,5).

Au cours même de l'hydrotraitement, les composés oxygénés peuvent être gênants en augmentant la quantité d'hydrogène consommée. Si l'hydrodesoxygénation s'accompagne d'hydrogénation des cycles aromatiques dans les molécules oxygénées et en modifiant les vitesses des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrodéazotation soit par compétition avec les molécules soufrées ou azotées soit par une modification de l'état du catalyseur (perte de soufre, remplacé par l'oxygène ou empoisonnement par l'eau formée).

En résumé, les composés oxygénés et leurs transformations jouent un rôle très important dans toutes les étapes de l'hydroliquéfaction. Il ne faut pas oublier, que le charbon constitue une ressource naturelle qui a été dans le passé la base de la chimie industrielle, en particulier organique, et qui ne doit pas être considéré uniquement comme une future source de carburants. D'autres voies de valorisation du charbon récentes comme la pyrolyse rapide ou l'hydropyrolyse ou plus anciennes comme la pyrolyse basse température, aboutissent à des produits pyrolysats qui peuvent être riches en oxygène. Leur transformation sélective soit en hydrocarbures soit, par exemple en phénols légers, peut être considérée comme un élargissement du problème discuté ici.

L'étude présentée dans le cadre de ce travail a été entreprise à la suite de ces diverses considérations. Elle cherchait d'une part une réponse aux problèmes posés par la présence de composés oxygénés dans le charbon au cours du processus d'hydroliquéfaction et d'autre part, une confirmation de l'action bénéfique des minerais de fer dans ce processus. Elle a été réalisée dans le cadre du Groupe de Recherches Coordonnées (GRECO) sur le charbon (jusqu'en 1986) et "hydroconversion et pyrolyse du charbon (1986-1988) ainsi que du Groupe d'Etudes sur la conversion du Charbon par Hydrogénation (GECH, jusqu'en 1986).

Nous avons choisi de modéliser les fonctions oxygénées présentes dans le charbon par un composé simple : l'anisole (méthoxy benzène) qui présente l'avantage en outre de contenir deux types de liaisons C-O : une liaison C_{aromatique}-O et une liaison C_{alkyl}-O. Les catalyseurs utilisés dans ce travail ont déjà été testés par ailleurs dans l'hydroliquéfaction du charbon à l'IRC et l'Université P. et M. Curie Paris VI et au CERCHAR (6,7), ce sont : un oxyde ferrique non supporté SFEC, préparé par la méthode dite chalumeau, une boue rouge et un catalyseur Fe₂O₃/SiO₂ à environ 10% en poids de fer. Ces solides ont été caractérisés par diverses méthodes physico-chimiques : analyse chimique, réduction thermoprogrammée, spectroscopie de photoélectrons (XPS) et diffraction de rayons X, tels quels et après divers traitements. Ils ont enfin été testés dans les réactions de l'anisole avec l'hydrogène, dans un réacteur à flux continu permettant de travailler sous des pressions allant jusqu'à 50 bars.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

I - MONTAGE DE TESTS CATALYTIQUES SOUS PRESSION

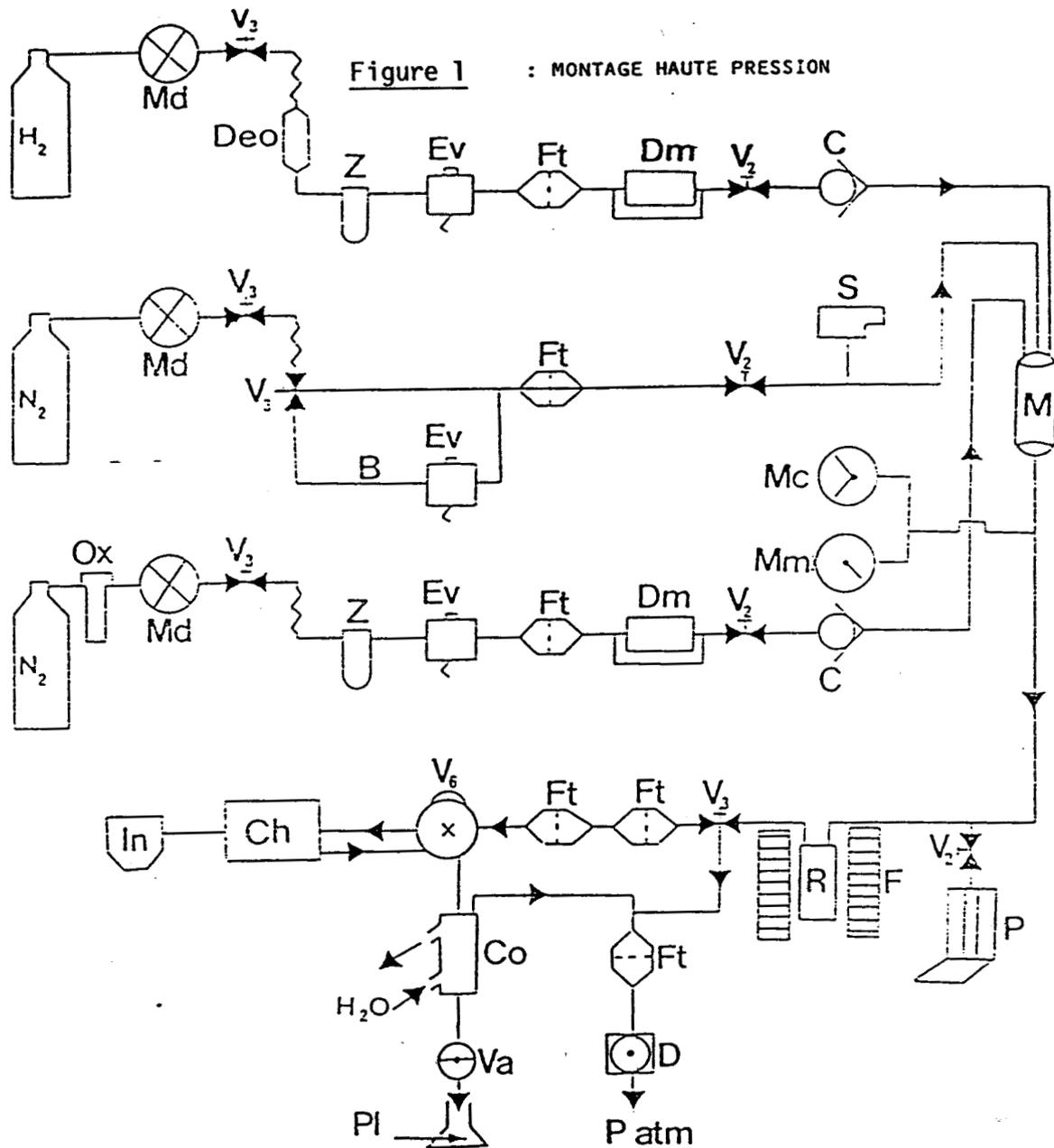
Le montage utilisé pour étudier les réactions d'H₂O est un montage à flux continu, pouvant être utilisé à des pressions allant de 1 à 50 atm, et à des températures allant jusqu'à 500° C. Ce montage se compose de plusieurs éléments fonctionnels (Fig. 1) :

- Le réacteur
- Les circuits de purification et d'introduction des gaz
- Les systèmes de régulation
- La partie analytique
- Les systèmes de sécurité

I.1 - REACTEUR

I.1.1 - Réacteur à lit fixe

Ce réacteur (Fig. 2) réalisé au laboratoire par M. CLEMENT se présente sous forme d'un cylindre de 49 mm de diamètre. Il est de type à flux continu, isotherme, de longueur totale égale à 140 mm et il peut fonctionner à des pressions allant jusqu'à 50 bars et une température de 500° C. Etant construit en acier inoxydable 316, et en raison des propriétés physicochimiques de ce matériau, il est inerte vis à vis de l'hydrogène et des produits de réaction. Il est composé de trois parties assemblées entre elles mécaniquement par 12 vis B.T.R. en acier inoxydable.

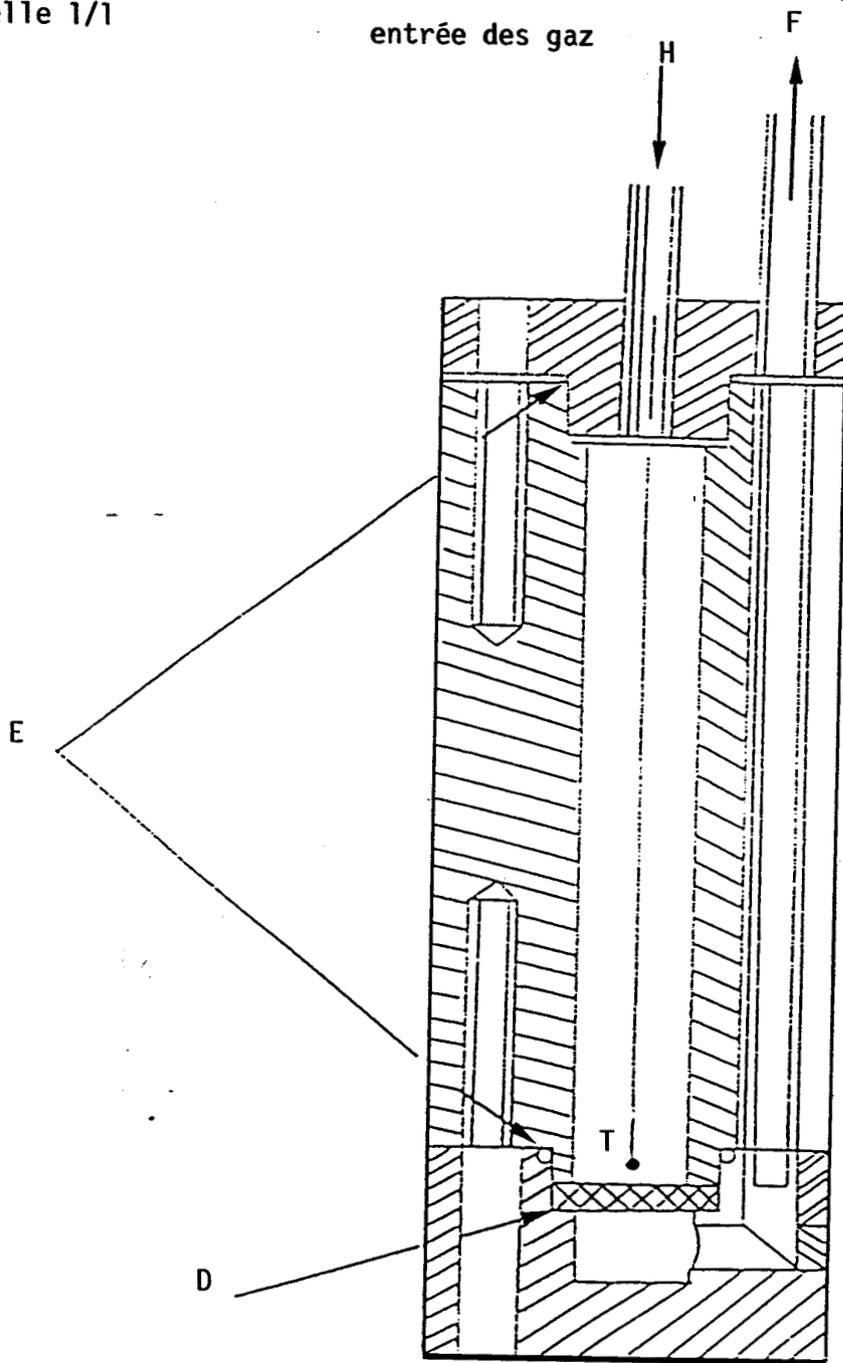


LEGENDE

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|--|
| B : By pass | Ft : Filtre | R : Réacteur |
| C : Clapet anti-retour | In : Intégrateur | S : Soupape de sécurité |
| Ch : Chromatographe | M : Mélangeur | Va : Vanne de prélèvement des liquides |
| Co : Condenseur | Mc : Manomètre à contact | |
| D : Déverseur | Md : Manomètre détenteur | V ₂ : Vanne à 2 voies |
| Déo : Déoxo | Mm : Manomètre de mesure | V ₃ : Vanne à 3 voies |
| Dm : Débitmètre massique | Ox : Oxisorb | V ₆ : Vanne d'échantillonnage |
| Ev : Electrovanne | P : Pompe à injection | Z : Piège à zéolithe |
| F : Four | Pl : Produit liquide | |

Echelle 1/1

entrée des gaz Sortie des produits

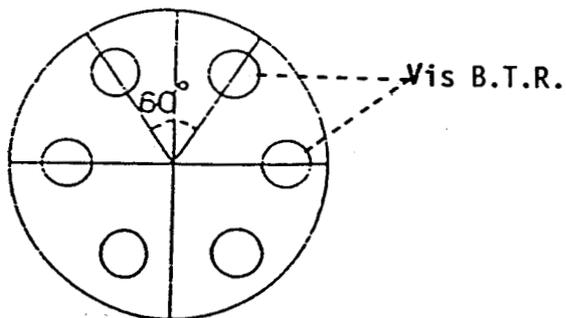


LEGENDE

D : Disque fritté

E : Joints d'or

T : Thermocouples
(sécrutié + lecture)



Vue de face

Figure 2

Schéma du réacteur à lit fixe

On distingue :

- La partie haute du réacteur par laquelle pénètre le mélange réactionnel ; elle est reliée à la partie centrale par 6 vis.

- La partie centrale du réacteur, qui contient une cavité cylindrique d'un volume relativement important (15 cm^3) pour permettre le préchauffage et l'homogénéisation des réactifs gazeux.

- Une partie basse renfermant un disque fritté (Poral IC 21) supportant le lit catalytique ; elle est reliée comme la partie haute à la partie centrale par 6 vis.

L'étanchéité du tout est assurée par écrasement de 2 joints d'or de diamètre 0,5 mm.

Les canalisations d'entrée et de sortie ont été soudées sous argon respectivement sur les brides hautes et basses.

Le réacteur ainsi assemblé est relié à l'ensemble du montage par deux raccords rapides (SWAGELOK).

Un four électrique (1100 W) HERMANN-MORITZ à cheminée cylindrique de diamètre 52 mm assure le chauffage du réacteur placé verticalement de façon à ce que le lit catalytique se trouve dans la zone plate du profil de température.

Deux thermocouples sont placés à 2 mm du disque fritté, ils repèrent la température du catalyseur placé sur ce dernier. L'un est relié au lecteur de température numérique (thermocouple de lecture) et l'autre à un régulateur de température faisant partie du circuit de sécurité du montage.

I.1.2 - Le condenseur-récupérateur

Les produits de réaction et particulièrement les plus lourds sont refroidis par courant d'eau et condensés dans le récupérateur (capacité 7 cm^3).

A la fin de chaque manipulation, ce récupérateur est vidé, puis nettoyé. L'un des rôles de ce condenseur est d'éviter la pénétration des produits liquides dans le déverseur, ce qui entraînerait une perturbation de fonctionnement de ce dernier.

I.2 - LES CIRCUITS D'ALIMENTATION

Les circuits d'alimentation en gaz peuvent être utilisés séparément ou ensemble. Ils sont au nombre de trois :

- Un circuit d'hydrogène généralement utilisé pour la réduction des catalyseur et pour les tests catalytiques

- Un circuit d'azote permettant une dilution éventuelle d'hydrogène en une purge du catalyseur

- Enfin, un second circuit d'azote qui permet de purger le montage avant toute manipulation.

I.2.1 - Circuit d'hydrogène

L'hydrogène de qualité U est détendu grâce à un manomètre détendeur, puis purifié respectivement par :

- un purificateur déoxo avec catalyseur au Pd pour éliminer l'oxygène,

- un piège avec zéolithe 13 X (Matheson model 450) pour sécher le gaz et retenir toute impureté éventuelle telle que des traces d'hydrocarbures,

- un filtre Nupro de pores de 2 μ m, arrêtant les microparticules solides qui pourraient détériorer le débitmètre BROOKS situé en aval.

A ce stade, l'hydrogène doit être pur. Pour avoir la possibilité d'isoler cette partie du circuit au cours d'une intervention quelconque (changement de la bouteille d'hydrogène par exemple), une vanne WHITEY à deux voies est installée juste avant le mélangeur.

Une électrovanne de type SKINNER représente l'élément de sécurité de ce circuit. Elle permettra l'arrêt automatique du flux d'hydrogène en cas de surpression (bouchage) ou de décompression (rupture d'un élément du circuit).

I.2.2 - Circuits d'azote

Dans le circuit de l'azote diluant on trouve les mêmes éléments que ceux du circuit d'hydrogène excepté le DEOXO auquel est substitué un piège contenant de l'Oxisorb (fournit par la Société MESSER GRIESHEIM GmbH).

Le circuit de balayage ne contient aucun élément de purification,

l'azote de balayage est simplement destiné à :

- purger le circuit réactionnel avant la manipulation,
- évacuer le mélange réactionnel pour conserver le catalyseur sous atmosphère inerte,
- chasser le mélange contenant l'hydrogène en cas de décompression due à la rupture d'un élément de la partie à haute pression.

I.2.3 - Pompe à injection sous-pression

L'injection sous-pression du réactif liquide dans la partie du circuit précédant le réacteur est assurée par une pompe HPLC (ISCO modèle 314), capable de fonctionner sous une gamme de pressions importantes (1 à 200 atm). Elle fournit un débit constant et réglable de 0,008 à 200 ml/h.

I.3 - SYSTEME DE REGULATION

On distingue trois systèmes de régulation, celui de la température, des débits et de la pression.

La température du four dans lequel est plongé le réacteur est maintenue constante grâce à un régulateur PID (STATICOR de CORECI) ; le thermocouple de régulation (chromel-alumel) est placé près des résistances chauffantes du four.

Le débit du gaz (H_2) est mesuré et régulé automatiquement grâce à un débitmètre massique (BROOKS) ; il permet l'obtention d'un débit de gaz constant, indépendant de la pression et de la température.

La pression désirée dans le circuit, pression totale de réaction, est fixée par un déverseur-régulateur (GROVE).

II - ANALYSE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS

Le réactif et les produits de réaction sont maintenus à l'état gazeux jusqu'au condenseur grâce aux cordons chauffants qui entourent la partie du circuit entre le point d'injection du réactif liquide et le réacteur et entre ce dernier et le condenseur et assurent une température d'environ

200° C.

L'échantillonnage est assuré par une vanne 6 voies (VALCO) haute pression (max 105 atm) et haute température (max 300° C) commandée par le microprocesseur du chromatographe. Le prélèvement des produits de réaction se fait à intervalles de temps réguliers ; un volume constant d'environ 15 μ l (représentant le volume de la boucle) des produits de réaction est injecté dans le chromatographe.

Cette vanne a deux positions (Fig. 3) :

- la position normale 1 : les produits de la réaction passent dans la boucle d'injection puis vont vers le consenseur.

- la position d'injection 2 (correspond à une rotation de 90° par rapport à la position normale) : le gaz vecteur du chromatographe entraîne le contenu de la boucle vers les colonnes pour analyse.

II.1 - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

Un chromatographe I.G.C. 131 INTERSMAT en phase gazeuse sépare et dose les produits de la réaction à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Après un certain nombre d'essais préliminaires de différentes phases stationnaires, nous avons choisi TENAX GC 60/80 (INTERCHIM) pour séparer les différents constituants de la réaction. Ce produit s'est montré particulièrement performant dans la séparation des produits oxygénés (phénols et éthers). Deux colonnes (TENAX, 1,5 m x 1/8") sont montées en parallèle dans le four du chromatographe. La détection des produits se fait par deux détecteurs à ionisation de flamme montés en différentiel.

Les surfaces des pics correspondant aux différents produits ont été mesurées par un intégrateur ICR 1 de SHIMADZU.

Dans le tableau (1), nous reportons les différents facteurs de réponse utilisés pour calculer les pourcentages des différents constituants du mélange à partir des surfaces des pics ainsi que les temps de rétention correspondants.

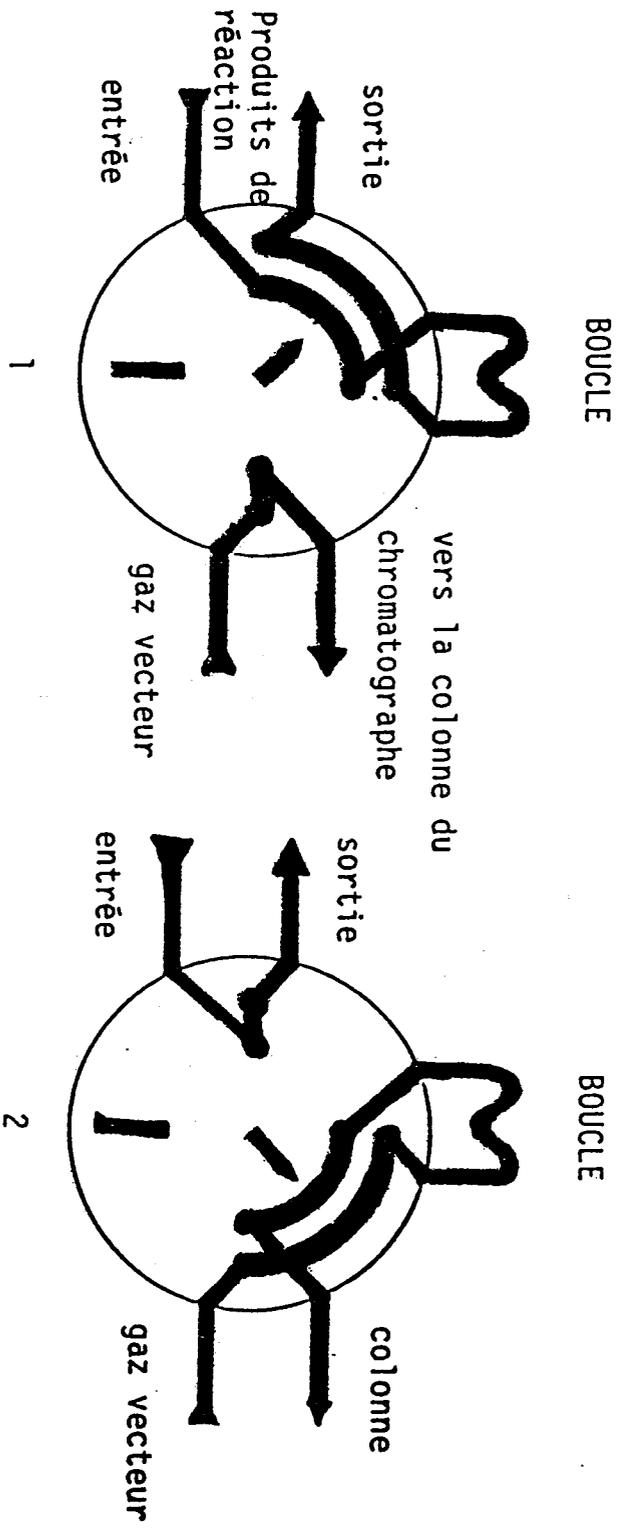


Figure 3 : Schéma de principe de l'échantillonnage.
(vanne VALCO)

Produit	τ Produit	τ anisole	Facteur de réponse
CH ₄	1,07	13,35	1
C ₂ H ₆	1,51	13,35	2
CH ₃ OH	2,54	13,35	0,5
Cyclohexane	7,61	13,35	6
- - Benzène	8,31	13,35	6
Toluène	10,69	13,75	7
Méthoxycyclohexane	12,28	13,66	6
Phéno1	14,85	13,46	5,4
Crésols :			
ortho	16,41	13,43	6,4
para	16,51	13,35	6,4
méta	16,64	13,44	6,4
Tétraméthyl-1,2,4,5 benzène	16,93	13,48	10
Hexaméthylbenzène	21,44	13,26	12

Tableau 1

Temps de rétention (τ) des produits de réaction et facteurs de réponse correspondant.

Colonne : 1,5 m x 1/8", phase stationnaire TENAX GC 60/80 ;
température initiale 100° C (1mn), paliers à 200° C (2mn)
et 300° C (10 mn) ; vitesse de montée 10 K/mn.

II.2 - ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE

Les échantillons piégés dans le condenseur sont récupérés et analysés ensuite avec un spectromètre de masse couplé à un chromatographe (GC/MS). L'étude approfondie de ces analyses permet par la suite de confirmer la composition exacte du mélange réactionnel.

L'appareil utilisé est un ensemble GC/MS RIBERMAG R10-10 doté d'un système informatique SIDAR 121. Le chromatographe GIRDEL, série 30 est équipé d'une colonne capillaire (25 m x 0,25 mm) garnie de SE30.

Les constituants sont d'abord séparés dans le chromatographe, ensuite leur spectre de masse est suivi en continu par un balayage dans la zone de m/e de 0 à 320.

II.3 - NATURE ET PROVENANCE DES PRODUITS MIS EN OEUVRE

Nature du produit	Provenance, pureté
Catalyseurs	
Oxyde de fer non supporté "SFEC" (aérosol Fe_2O_3)	Société de Fabrication d'Eléments Catalytiques
Boue Rouge	ALCOA Ludvigshafen (RFA), conditionnée au CERCHAR (Verneuil-en-Halatte)
Fe_2O_3 supporté sur silice à 10% Fe	IRC Lyon
Catalyseur d'hydrotraitement Ni-Mo/ Al_2O_3 (HT 500 E 1/8")	Harshaw Chemie Pays-Bas
Réactifs	
Anisole	Fluka > 99%
Tétrahydronaphtalène (Tétraline)	Fluka > 97%
Toluène	Fluka > 99,5%
Méthanol	Prolabo > 99,8%
Disulfure de méthyle (DMDS)	Fluka > 99%
Hydrogène	Air Liquide, pureté "U"

III - CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS

III.1 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)

III.1.1 - Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à irradier un matériau par un faisceau de rayons X et à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par photoémission.

L'énergie cinétique d'un électron est reliée à l'énergie de liaison d'un niveau (1) en première approximation par l'équation suivante :

$$E_{C_i} = h\nu - E_{L_i} \quad (I)$$

avec :

E_{C_i} = énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné

$h\nu$ = énergie d'un photon incident

E_{L_i} = énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

La SPX consiste donc à enregistrer le spectre en énergie des électrons émis par le matériau étudié. la détermination de la valeur expérimentale de l'énergie cinétique E_{C_i} , permet alors de calculer l'énergie de liaison E_{L_i} , caractéristique d'un élément et sensible à la nature chimique (degré d'oxydation, transfert électronique).

III.1.2 - Appareillage

Deux appareils sont utilisés : un spectromètre AEI de type ES 200 B et un appareil LEYBOLD-HERAEUS : LHS 10.

Dans tout appareil XPS on peut distinguer quatre composantes : une source de radiation, un analyseur d'énergie, un système de détection et un système de pompage. (Fig. 4).

* Source.

La source de R X utilisée correspond à la raie $K\alpha_{1-2}$ de l'aluminium

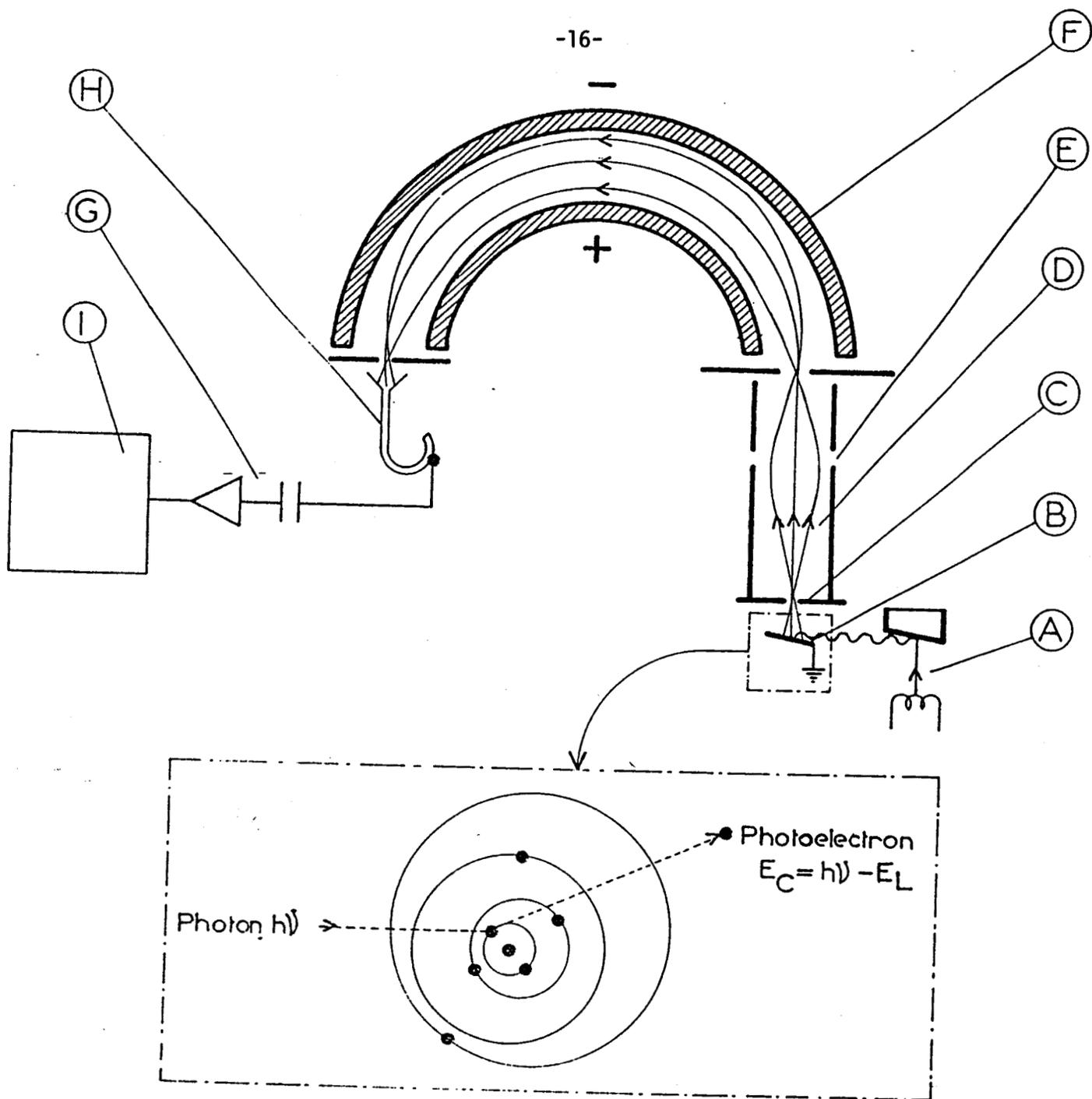


Figure 4

Principe et schéma d'un spectromètre de photoélectrons.

- I: Enregistreur
- H: Multiplicateur d'électrons
- G: Amplification e comptage
- F: Analyseur d'énergie
- E: Lentille
- D: Photoélectrons
- C: Fente
- B: Echantillon
- A: Générateur de rayons X

d'énergie égale à 1486,6 eV.

* L'analyseur.

Les deux appareils utilisés disposent d'un élément analyseur dispersif (déflexion du faisceau électronique avant analyse) électrostatique de type hémisphérique avec système prérétardateur.

* Le détecteur.

Les électrons provenant à la sortie de l'analyseur sont ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Le nombre d'électrons sortant de l'analyseur est très faible, il est amplifié par un multiplicateur d'électrons avant mesure.

* Le vide.

Dans l'appareil AEI ES 200 B le vide a toujours été meilleur que 10^{-7} torr. Il existe une couche de contamination due essentiellement aux hydrocarbures provenant des huiles des pompes. L'évolution de la contamination est suivie en fonction du temps en enregistrant le pic du carbone (C_{1S}).

Dans l'appareil LEYBOLD-HERAEUS, le vide a toujours été meilleur que 10^{-10} torr. L'introduction de l'échantillon et le passage du vide primaire au vide secondaire dure environ 15 secondes.

Le vide secondaire est assuré par des pompes turbomoléculaires qui n'entraînent pas de contamination.

* Mise en oeuvre de l'échantillon.

Nous avons étudié en XPS trois types d'échantillons, les catalyseurs sans prétraitement, après réaction de l'anisole et sulfurés. Aucun traitement in-situ n'a été effectué. Après broyage la poudre est pressée sur un porte-échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon. Cette méthode ne permet pas le chauffage de l'échantillon.

III.1.3 - Rappels théoriques

* Analyse qualitative.

La relation (I) montre que l'on peut recueillir tous les électrons issus des niveaux dont l'énergie est inférieure à l'énergie incidente $h\nu$. En XPS celle-ci est de l'ordre de 1500 eV permettant d'atteindre des niveaux de

coeur dont l'énergie est caractéristique d'un atome donné.

* Analyse quantitative.

Expression de l'intensité :

L'intensité d'un signal XPS dépend à la fois de la concentration de l'élément considéré et d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux. Elle s'établit comme suit :

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T. \left[1 - \exp \left(- \frac{Z}{\lambda \sin \theta} \right) \right] \quad (II)$$

avec :

F = flux de photons incidents

n = nombre d'électrons par unité de l'élément

σ = section de capture

λ = libre parcours moyen

T = Facteur de transmission du spectromètre

Z = profondeur de la couche analysée

θ = angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

L'expression (II) dans le cas d'un catalyseur d'épaisseur infinie s'écrit :

$$I = F.N.\sigma.\lambda.T \quad (III) \quad (8)$$

Le rapport d'intensité des pics correspondant aux deux éléments (Fe et C) appartenant au même catalyseur est donné par :

$$\frac{I_{Fe2p_{3/2}}}{I_{Cl_s}} = \frac{n_{Fe2p_{3/2}} \times \sigma_{Fe2p_{3/2}} \times \lambda_{Fe2p_{3/2}} \times T_{Fe2p_{3/2}}}{n_{Cl_s} \times \sigma_{Cl_s} \times \lambda_{Cl_s} \times T_{Cl_s}}$$

Les calculs théoriques permettent de calculer les libres parcours moyens (9)

$$\lambda(E) = \frac{E}{a + (\text{Log } E + b)}$$

où a et b sont des paramètres dépendant de la concentration des électrons et E l'énergie cinétique. $\lambda(E)$ est souvent exprimé par l'expression empirique

donné par EBEL (10)

$$\lambda(E) = a.E^{0,77}$$

où a est une constante qui dépend du matériau. Pour nos spectromètres le facteur de transmission est proportionnel à l'énergie cinétique E. La relation s'écrit :

$$\frac{I_{Fe2p_{3/2}}}{I_{Cl_{1s}}} = \frac{n_{Fe2p_{3/2}}}{n_{Cl_{1s}}} \frac{\sigma_{Fe2p_{3/2}}}{\sigma_{Cl_{1s}}} \left(\frac{E_{C_{Fe2p_{3/2}}}}{E_{C_{Cl_{1s}}}} \right)^{1,77} = K. \frac{n_{Fe2p_{3/2}}}{n_{Cl_{1s}}} \quad (11)$$

* Expression de l'énergie de liaison

L'échantillon dans la chambre du spectromètre subit un phénomène d'effet de charge, créé par des charges positives à la surface du solide résultant de l'expulsion des électrons. Dans le cas d'un conducteur, les charges sont compensées par contact électrique entre la masse et l'échantillon, mais dans le cas d'un semi-conducteur, le processus de photoéjection des électrons crée des charges superficielles qui ralentissent les photoélectrons et entraînent le déplacement des pics vers les plus faibles énergies cinétiques. On tient compte de ce phénomène en admettant que l'énergie de liaison des atomes de carbone Cls de contamination est égale à 285 eV (valeur communément admise dans la littérature). Cette valeur sera adoptée comme référence pour le calcul des énergies de liaisons.

L'énergie de liaison d'un élément de niveau électronique j, peut être calculée à partir d'une référence par les équations suivantes :

$$E_{c \text{ ref}} = (h\nu - \phi_1) - E_{L \text{ ref}}$$

$$E_{c_j} = (h\nu - \phi_1) - E_{L_j}$$

$$E_{L_j} = E_{L \text{ ref}} + E_{c \text{ ref}} - E_{c_j}$$

Pour que cette expression soit valable, les mesures de $E_{c \text{ ref}}$ et E_{c_j} doivent être déterminées dans la même expérience pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge.

III.2 - REDUCTION THERMOPROGRAMMEE (TPR)

Les catalyseurs étant soumis avant et pendant la réaction à l'influence de l'hydrogène à des températures relativement élevées (de 200 à 300° C) il est vraisemblable qu'une réduction au moins partielle intervienne. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude par thermoréduction programmée (T.P.R.) des deux catalyseurs au fer employés dans ce travail : l'aérosol Fe_2O_3 et la boue rouge.

III.2.1 - Principe de la réduction thermoprogrammée

Le principe de cette méthode consiste à mettre en contact un volume connu d'un gaz réducteur (H_2) avec le catalyseur placé dans un réacteur chauffé progressivement et de déterminer la quantité de gaz ayant réagi. Ceci nous permet de suivre l'avancement de la réduction en fonction de la température. L'un des avantages de cette méthode est qu'elle permet, lorsque plusieurs espèces chimiques sont présentes de savoir si ces espèces se réduisent simultanément ou non. Inversement, lorsqu'un seul élément réductible est présent (ici Fe) on peut savoir si celui-ci existe sous une ou plusieurs formes suivant qu'il se réduit en une ou plusieurs étapes.

III.2.2 - Montage

Le montage utilisé pour les réductions thermoprogrammées est un appareillage à volume constant. La montée en température est assurée par un four piloté par un programmateur de température à vitesse constante. Ce montage est également équipé d'une jauge de mesure de pression type bourdon (TEXAS INSTRUMENTS) munie d'une sortie analogique, sa précision est de 10^{-2} torr, et d'un système de pompage turbomoléculaire qui permet d'établir un vide de l'ordre de 10^{-6} torr en régime dynamique.

Nous avons utilisé l'hydrogène de qualité U et l'hélium (N 55) purifiés par passage dans des pièges à azote liquide.

Le réacteur est une cellule en quartz (Fig. 5) à l'entrée et à la sortie de laquelle nous avons placé une couche de zéolithe 13 X comprise entre deux tampons de laine de silice ; celle-ci permettra d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction de réduction. L'acquisition des données (pression, température) est assurée par un système informatique HEWLETT PACKARD comprenant un microordinateur HP85, une interface HPIB, une imprimante

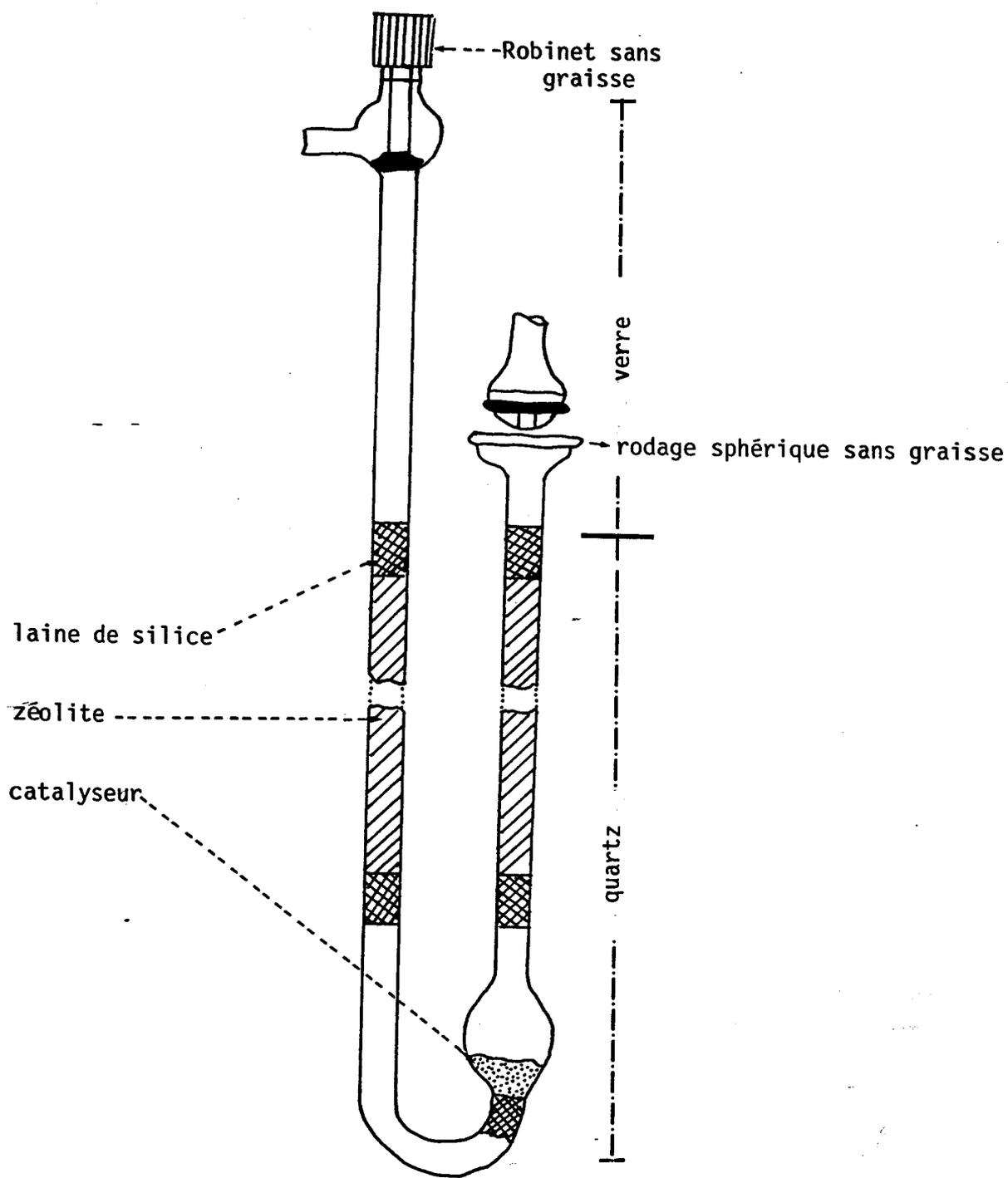


Figure 5

Cellule TPR avec piège à zéolite.

HP 82905 B, et une centrale de mesure HP 3421 A.

III.2.3 - Mode opératoire

Une masse de solide comprise entre 0,01 et 0,05g est placée dans la cellule. Après évacuation de la phase gaz, une quantité connue d'hydrogène, de l'ordre de 700 à 800 μ moles, est introduite dans la cellule contenant le catalyseur. Le programme de chauffage est alors déclenché avec un gradient de température de 5 K/mn. Lorsque la température finale (700-900° C) est atteinte, on procède au refroidissement du système et la même opération est répétée avec de l'hélium pour permettre de suivre l'évolution du volume apparent du réacteur en fonction de la température

III.2.4 - Exploitation des résultats

Afin de connaître la quantité de gaz consommé (H_2) au cours de la réduction du métal deux étapes sont nécessaires.

a) Pendant la première étape l'hydrogène est en contact avec le catalyseur. La pression dépend à la fois de la température et de la quantité d'hydrogène consommé.

b) La deuxième étape consiste à remplacer l'hydrogène par de l'hélium (gaz inerte) et à mesurer la variation de la pression due cette fois seulement à la variation de température.

En comparant les deux variations $P(T)$, nous pouvons calculer la quantité d'hydrogène consommée (en supposant pour simplifier que la variation de la température ambiante est nulle).

Si on considère

$n_{H_2}(T)$ = nombre de moles de H_2 en phase gaz à la température T.

$n_{He}(T)$ = nombre de moles de He en phase gaz (à la température T.)

$P_{H_2}(T)$ = pression d' H_2 à la température T.

$P_{He}(T)$ = pression d'He à la température T.

$$\frac{n_{H_2}(T)}{n_{He}(T)} = \frac{P_{H_2}(T)}{P_{He}(T)} \quad n_{H_2}(T) = n_{He}(T) \times \frac{P_{H_2}(T)}{P_{He}(T)}$$

Puisque l'hélium n'est pas consommé, $n_{He}(T)$ est constant, et en particulier :

$$n_{He}(T) = n_{He}(T_0) = \frac{P_{He}(T_0) \times V_0}{RT_0}$$

si T_0 = température ambiante et V_0 = volume du gaz de la réserve de gaz à T_0 . Donc :

$$n_{H_2}(T) = n_{He}(T_0) \frac{P_{H_2}(T)}{P_{He}(T)} \quad (IV)$$

Un ensemble de programmes informatiques permet l'acquisition automatique des données et l'établissement des courbes.

Deux courbes sont tracées :

- L'une intégrale $\Delta n_{H_2} = f(T)$

- L'autre différentielle $\frac{\partial n_{H_2}}{\partial T} = f(T)$

III.3 - ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Un échantillon d'oxyde ferrique après sulfuration et test avec l'anisole pendant 48 heures a été examiné par diffraction de rayons X. Il a été sorti du réacteur sous N_2 et noyé dans du tétrahydrofurane de façon à éviter au maximum une réoxydation. L'analyse radiocristallographique a été réalisée à l'aide d'une chambre de focalisation SEEMAN-BOHLING, en utilisant la raie $K\alpha$ du fer (1,936 Å).

L'équation de KLUG et ALEXANDER (22) nous a permis de déterminer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur moyenne à mi-hauteur des raies $|\Delta m(2\theta)|$

$$\phi = \frac{0,9 \cdot 1 \cdot 57,3}{\cos \theta \cdot \sqrt{\Delta m^2(2\theta) - \Delta i^2(2\theta)}} \quad (V)$$

où ϕ est la taille moyenne des cristallites,
 λ est la longueur d'onde utilisée ($\lambda_{Fe} = 1,936 \text{ \AA}$)
 θ est l'angle de BRAGG

$\Delta i(2\theta)$ est la largeur instrumentale des raies à mi-hauteur

et 57,3 le facteur correspondant à la conversion des degrés en radians.

Les distances interréticulaires d sont calculées à l'aide de la relation de BRAGG

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (IV)$$

IV - REDUCTION ET SULFURATION DES CATALYSEURS SOUS PRESSION

IV.1 - REDUCTION

Toutes les réactions de réduction des catalyseurs ont été faites à pression égale à 30 bars avec un débit d'hydrogène de $450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$ ($1 \text{ Scm}^3 = 1 \text{ cm}^3$ de gaz à 20° C et 1 atm).

Deux modes de chauffage ont été essayés : une montée rapide (environ 30 mn pour atteindre la température désirée) et une montée lente par paliers de 100° C toutes les 30 à 35 mn. Cette dernière façon de procéder permettra une élimination progressive et totale de l'eau ce qui évitera un éventuel frittage du catalyseur. Lorsque la température de réduction est atteinte, le catalyseur est maintenu dans cet état pendant une durée allant de 8 à 12 heures. A la fin de la réduction le solide est refroidi sous hydrogène jusqu'à la température de réaction. On injecte alors le réactif de sulfuration.

IV.2 - SULFURATION

La présulfuration des catalyseurs a été effectuée suivant un procédé

généralement utilisé dans l'industrie d'hydrodésulfuration (13). Elle est réalisée à la pression de la réaction (30 bars) et en phase vapeur, par une charge contenant 1/3 de disulfure de méthyle (DMDS) et 2/3 d'hexane en volume.

Parmi les agents sulfurants généralement utilisés, nous avons choisi le DMDS pour les raisons suivantes :

- c'est un liquide volatil et peu toxique,

- son utilisation est aisée dans les montages à flux sous pression. Dans les conditions expérimentales utilisées ici, il se décompose totalement en H_2S et CH_4 .

Le débit d'hydrogène est réglé à $450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$. La température est élevée progressivement jusqu'à 200° C pour éviter une réduction du catalyseur avant sulfuration, la charge sulfurante est alors injectée dans le montage à un débit de $0,4 \text{ cm}^3/\text{h}$ et l'analyse chromatographique est mise en marche de façon à détecter l'instant où; le volume mort avant le réacteur ayant été rempli par le mélange sulfurant, celui ci est parvenu au niveau du catalyseur. A ce moment seulement, la température est élevée jusqu'à 350° C . Le catalyseur est maintenu dans cet état pendant une durée allant de 8 à 12 heures. Il est ensuite ramené à la température de réaction sous flux d'hydrogène pur à 30 bars.

V - EXPLOITATION DES RESULTATS

Deux programmes informatiques nous ont permis de traiter et stocker les résultats recueillis sous formes de fichiers.

Le premier programme stocke les résultats concernant les surfaces des pics, le nombre d'atomes, les températures, et les numéros d'identification de l'analyse.

Le deuxième programme traite ces résultats, il calcule le taux de transformation global (T.T.G.), et les sélectivités exprimées comme fractions molaires de produits. Le T.T.G. a été calculé de deux façons :

$$\text{"T.T.G.}_1\text{"} = \tau_1 = \frac{\text{somme des surfaces des produits}}{\text{somme des surfaces de tous les constituants/y compris l'anisole}}$$

(VII)

$$\text{"T.T.G.2"} = \tau_2 = \frac{\sum S_j \cdot nc_j / f_j}{\sum S_j \cdot nc_j / f_j + \frac{\text{anisole } 7}{6}} \quad (\text{VIII})$$

S_j = surface du pic (j)

f_j = facteur de réponse du composé j = nombre d'atomes de carbone pour les hydrocarbures

= nombre d'atomes de carbone - la contribution de l'oxygène pour les produits oxygénés

(contribution de l'oxygène = -1 pour les éthers oxydés, -0,4 pour les alcools et les phénols).

nc_j = nombre d'atomes de carbone du produit j

Les sélectivités sont donnés en fractions molaires

$$X_i = \frac{S_i / f_i}{\sum S_j / f_j} \quad j \neq \text{anisole} \quad (\text{IX})$$

Le calcul de sélectivités sera détaillé dans le chapitre IV.

Nous avons tracé les courbes d'encrassement du catalyseur en fonction de temps de réaction et par extrapolation ces courbes à temps de travail nul nous avons déterminé les taux de transformations initiaux ce qui nous a permis de déterminer les vitesses de réactions en mmol/h.g.cat. sur les catalyseurs non désactivés

$$v = \frac{\tau^0 \times D_A}{m} \quad (\text{X})$$

v = vitesse de réaction en mmol/h.g.cat

τ^0 = taux de transformation extrapolé

D_A = débit d'anisole injecté mmol/h

m = masse du catalyseur

CHAPITRE I I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Le charbon a joué pendant longtemps un rôle essentiel comme source d'énergie avant qu'il ne soit supplanté dans les années cinquante par "l'or noir" qui est en abondance et bon marché et dont les manipulations sont très aisées.

Mais cet état de choses, durera jusqu'en 1974 lors du choc pétrolier qui oblige les nations industrialisées à diversifier la provenance de leurs sources énergétiques pour un meilleur équilibre de leur production industrielle. Le charbon a alors fait l'objet de nombreux projets quant à sa revalorisation et son adaptation comme source d'énergie compétitive avec le pétrole et l'énergie nucléaire.

On notera par ailleurs qu'il existe plusieurs voies de valorisation dont voici ici les principales :

- La gazéification souterraine dont le principe consiste à injecter de la vapeur d'eau et de l'oxygène au niveau de la veine de charbon de façon à produire un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

- La pyrolyse (chauffage en atmosphère inerte), et l'hydrolyse (en présence d'hydrogène).

- L'hydroliquéfaction, qui consiste en une hydrogénation sous pression du charbon mis en suspension dans de l'huile de recyclage. Les produits alors obtenus sont transformés en produits finis, selon des voies

d'approche qui s'apparentent à celles utilisées pour les produits pétroliers.

Pour notre travail, c'est cette dernière voie qui retiendra notre attention.

I - L'HYDROLIQUÉFACTION DU CHARBON. RAPPEL.

Du point de vue chimique le charbon se différencie des autres combustibles par un faible rapport H/C et une forte teneur en oxygène (Tableau II-1)

Elément	Anthracite	Lignite	Pétrole	Essence	Méthane
C	93,7	72,7	83 à 87	86	75
H	2,4	4,2	11 à 14	14	25
O	2,4	21,3	-	-	-
N	0,9	1,2	0,2	-	-
S	0,6	0,6	1,0	-	-
Rapport H/C	0,026	0,058	0,15	0,16	0,33

Tableau II-1

Comparaison des combustibles solides secs (sans matière minérale), liquides et gazeux (valeurs en % en poids).

Au niveau moléculaire on note la présence de macromolécules organiques dont la teneur en carbone varie de 75 à 95%, en oxygène de 20 à 2% et en soufre et en azote de 1 à 1,5%. Signalons également la présence d'une matière minérale évaluée de 4 à 30% en poids du charbon.

Généralement, pour convertir un charbon en liquides on doit augmenter la valeur du rapport H/C par hydrogénation. Les procédés d'hydroliquéfaction sont nombreux. On se limitera à un exemple de procédé relatif à l'hydroliquéfaction catalytique (ou hydrogénation catalytique type Bergius) : c'est le procédé HRI (Hydrocarbon Research Inc) ou H coal. Ce type de procédé,

autrefois connu sous le nom de procédé Bergius en Allemagne, consiste à broyer finement le charbon et à le mélanger à un hydrocarbure liquide (solvant donneur d'hydrogène) et à un catalyseur granulaire d'hydrogénation à base de molybdate de cobalt en suspension. La réaction se produit vers 450°C sous 200 bars d'hydrogène (Fig. II-1)

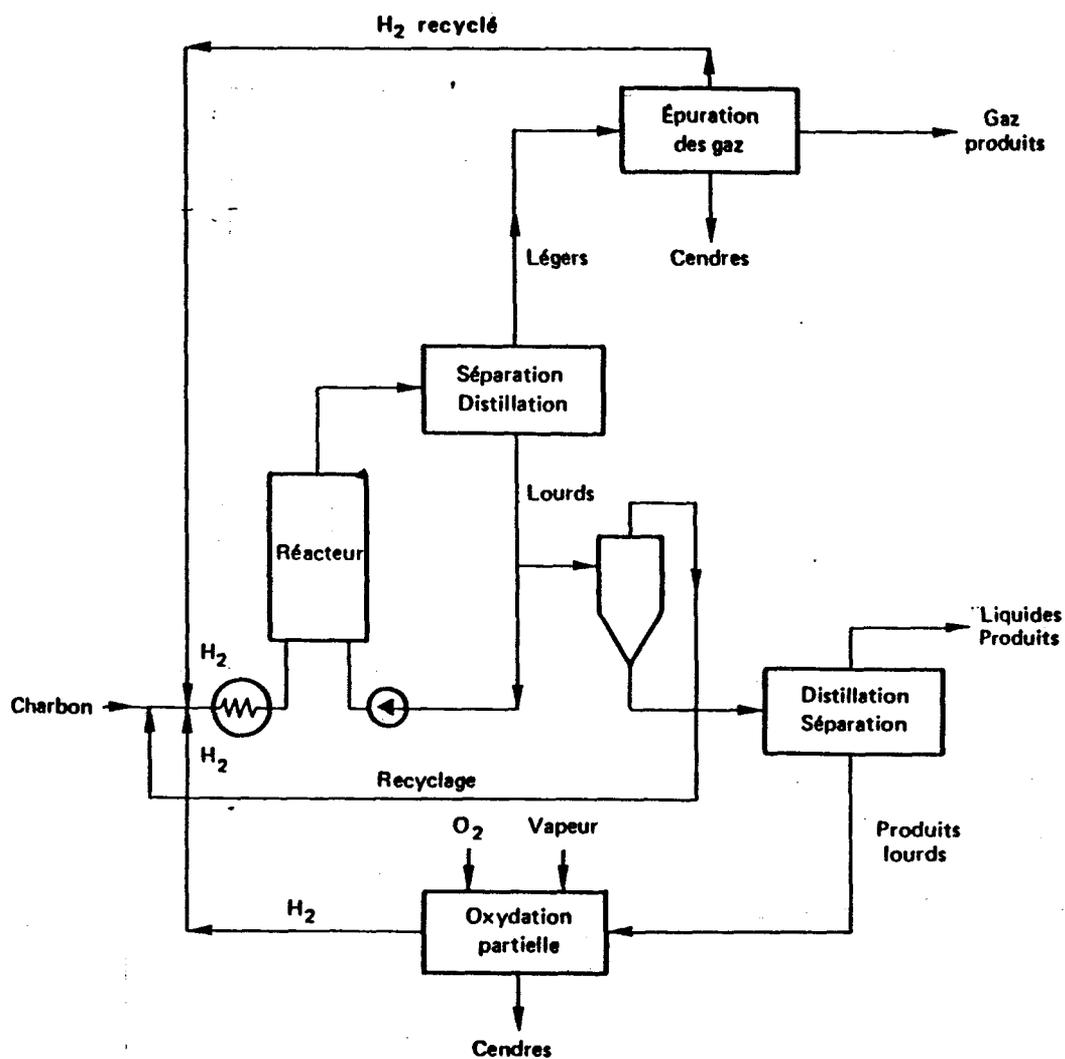
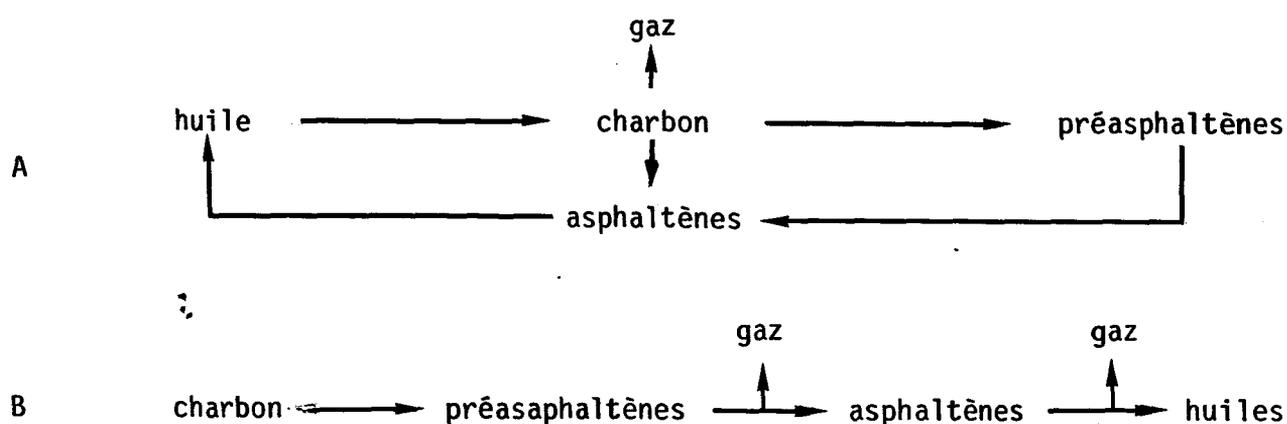


Figure II-1

Schéma du principe du procédé HRI

D'après D. THAKUR et M. THOMAS (14), le processus de l'hydroliquéfaction du charbon peut être représenté par deux schémas :



A : voie parallèle

B : voie en série

D'autres schémas plus complexes ont été proposés pour représenter les processus d'hydroliquéfaction du charbon, ces schémas ont été discutés et comparés par M. ANDRES-BESSON et H. CHARCOSSET (15).

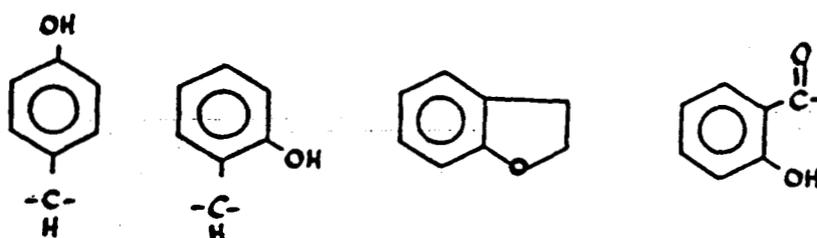
Trois fractions principales définies selon leur solubilité dans différents solvants composent un liquéfiat de charbon : les préasphaltènes, les asphaltènes et les huiles. Les solvants généralement utilisés sont : l'hexane ou le pentène, le benzène et la pyridine. Les huiles sont solubles dans le pentane ou l'hexane, les asphaltènes sont insolubles dans le pentane (hexane) et solubles dans le benzène. La fraction insoluble dans le benzène et soluble dans la pyridine est appelée préasphaltènes ou asphatols.

D'autres schémas de séparation ont été proposés, mettant en jeu d'autres solvants tels que : hexane/15% benzène, chloroforme, chloroforme/10% diéthyléther, tétrahydrofurane, propane, disulfure de carbone. Les huiles sont caractérisées par une distribution de masses molaires de 250 à 500 unités, contenant principalement des hydrocarbures, des composés phénolés et des éther-oxydes ; elles peuvent être séparées par distillation fractionnée. La fraction lourde (> 225° C) fortement hydroaromatique sert habituellement comme huile de recyclage.

Les asphaltènes (M = 600-1200 environ) et les préasphaltènes (M > 1200) contiennent des structures aromatiques condensées reliées par des ponts méthyléniques, oxygénés et soufrés ; les cycles portent les groupes phénoliques, l'azote est également présent.

I.1 - STRUCTURES OXYGENEES DANS LE CHARBON

Des structures telles que celles représentées ci-dessous et d'autres plus complexes ont été mises en évidence comme structures existantes dans le charbon (16,17).



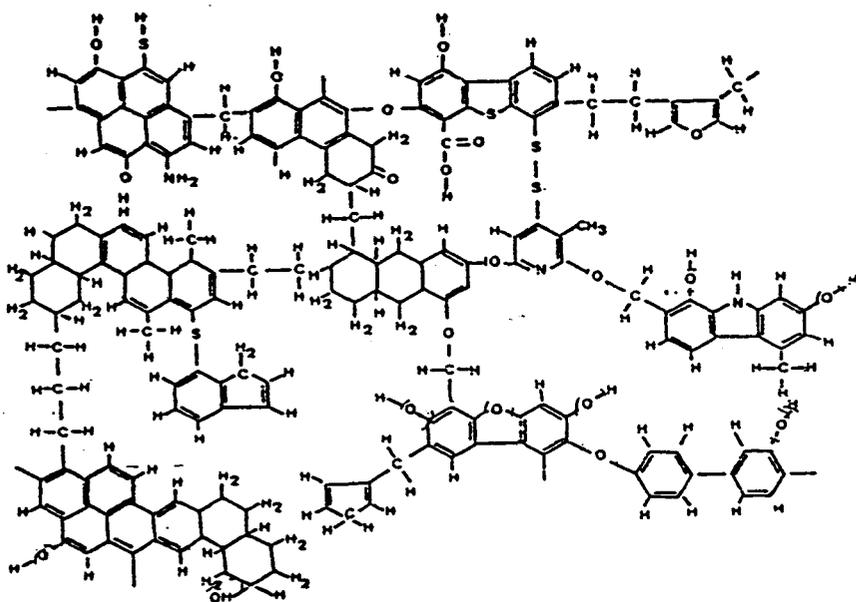
D'autres modèles structuraux sont avancés par WOLK et Coll. (18) et par SHINN (19) (Fig. II-2).

On voit d'après ces schémas que le charbon serait constitué d'enchaînements d'éléments polycycliques, aromatiques et hydroaromatiques, stables chimiquement et de taille relativement importante contenant des hétéroatomes (S,N,O). Ces éléments seraient reliés entre eux par des chaînes pontantes, assez réactives, et composées de groupes méthyléniques, de groupes éther-oxydes et thioéther. On remarque ici l'importance des fractions éthers-oxydes.

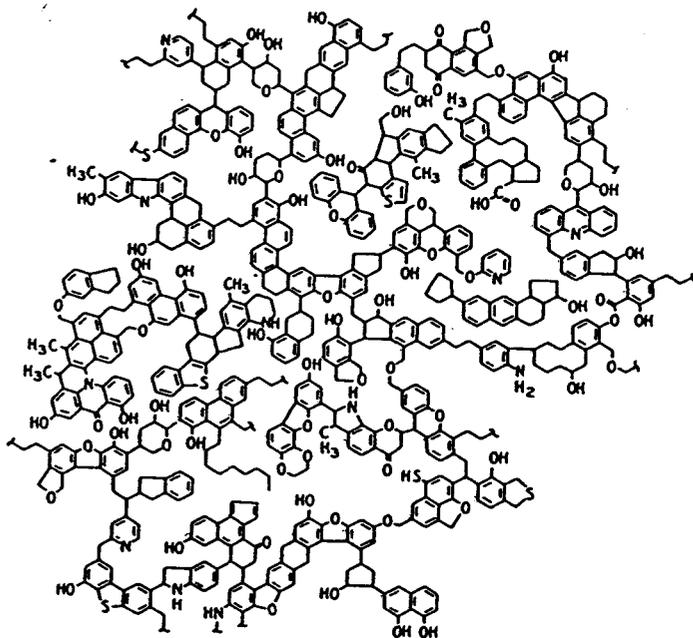
I.2 - REPARTITION DES PRODUITS OXYGENES DANS LES LIQUEFIATS DU CHARBON

D'après la littérature (20), l'oxygène phénolique constitue au maximum la moitié de l'oxygène présent dans un liquéfiate ; l'autre moitié est présente surtout sous forme d'éther-oxydes. Les groupes carboxyliques toujours présents en faibles proportions sont supposés provenir des esters du charbon d'origine (21). Les composés oxygénés présents dans les fractions volatiles ($E_b < 370^\circ C$) sont pour la plupart des composés hydroxyaromatiques: phénols, indols, naphtoles. La plus petite structure contenant une fonction éther-oxyde détectée était le dibenzofuranne.

L'oxygène contenu dans le charbon sous forme de différents groupes fonctionnels et hétérocycles (voir I-1) se retrouve en grande partie dans les fractions des liquéfiats ; les phénols prédominent dans le distillat (huile de recyclage), tandis que les éther-oxydes sont les fonctions oxygénées les plus importantes dans la partie soluble dans l'héxane (huiles). Les



Modele de WOLK et coll pour un charbon bitumineux a 76% de carbone



Modele de SHINN et coll pour un charbon bitumineux

Fig-II-2 Modeles structuraux proposes pour le charbon

préasphaltènes et asphaltènes contiennent de l'oxygène sous forme de différents groupes fonctionnels, qui existaient déjà dans la structure originelle du charbon ; essentiellement des groupes hydroxyles, et des fonctions éther-oxydes portés par des composés aromatiques fortement condensés en hétérocycles. La teneur en oxygène des asphaltènes est toujours inférieure à celle des préasphaltènes (Tableau II-2).

Le tableau II-2 présente la répartition de l'oxygène dans le liquéfiat d'un charbon sous-bitumineux obtenu avec de l'huile d'anthracène à 426°C et 250 atm, pendant 2 heures.

fraction	% en poids de la fraction	% de l'oxygène total du liquéfiat contenu dans la fraction considérée	Fonction oxygénée prédominante
distillat	13,30	16	R-Ar-OH
huiles	69,08	40	R-O-R
asphaltènes	1,93	3	a) multifonctionnel
préasphaltènes	15,68	41	a) multifonctionnel

Tableau II-2

Répartition de l'oxygène dans le liquéfiat d'un charbon sous bitumineux. T = 426°C, P = 250 atm
a) phénols, éther-oxydes, hétérocycles aromatiques oxygénés.

II - REACTIONS DES COMPOSES OXYGENES PRESENTS DANS LES LIQUEFIATS DU CHARBON DANS LES CONDITIONS D'HYDROLIQUEFACTION

Les réaction thermiques de composés modélisant les structures oxygénées des liquéfiats : phénols et naphthols, éther-oxydes et cétones, ont été étudiées dans des conditions proches de celles de l'hydroliquéfaction: 400°C, pression d'hydrogène élevée, présence de solvant donneur d'hydrogène modèle, le tétrahydronaphtalène (Fig. II-3).

Les groupes phénoliques se sont avérés très stables dans ces conditions puisqu'on retrouve systématiquement le groupe OH dans les produits de réaction. Les fonctions éther-oxydes et cétones se transforment plus

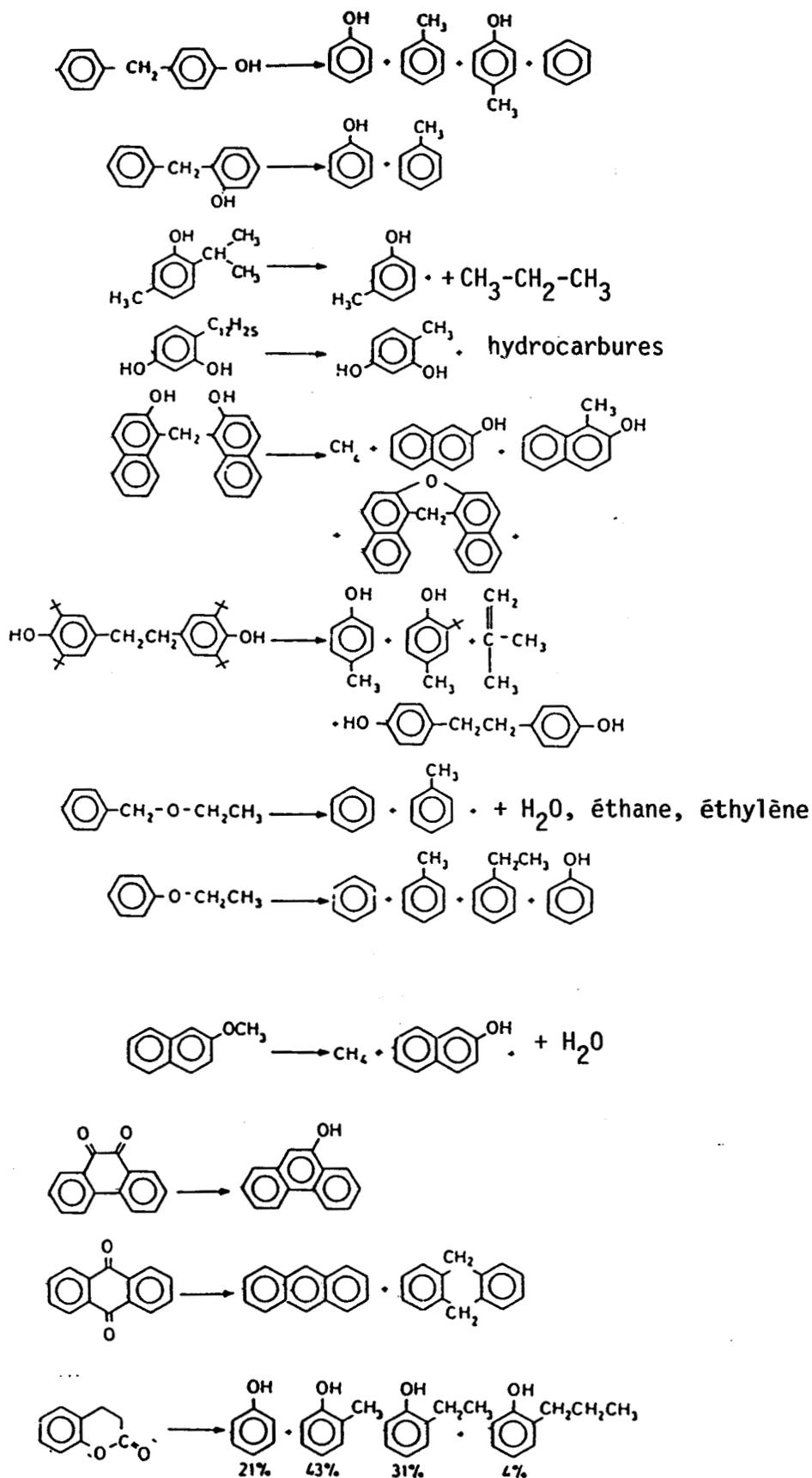


Figure II-3

Réactions de composés oxygénés modèles d'après SHAH et CRONAUER (22)

T = 400°C, Solvant = tétraline, pendant 18 h.

facilement, en donnant des phénols et des hydrocarbures. Les éléments aromatiques sont généralement conservés, par contre les liaisons C-alkyle-C aryle sont particulièrement réactives.

Un fait intéressant a été reporté par BOCKRATH (23) qui signale que la présence de charbon pendant l'hydrogénation de la fluorénone en fluorène en présence de tétraline augmente le pourcentage de conversion. Il a ensuite été démontré que la matière minérale du charbon agit en tant que catalyseur dans les réactions des composés oxygénés (24-28) ; cet effet catalytique se manifeste également dans la liquéfaction du charbon lui-même.

La réactivité des composés oxygénés en présence d'un solvant donneur d'hydrogène dépend d'une façon significative de leur nature (29) l'ordre relatif des réactivités est le suivant :

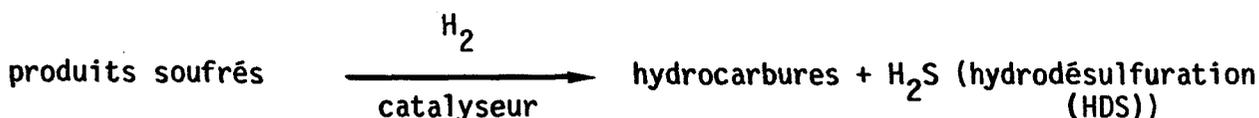
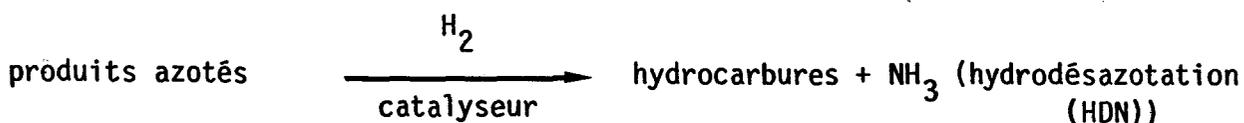
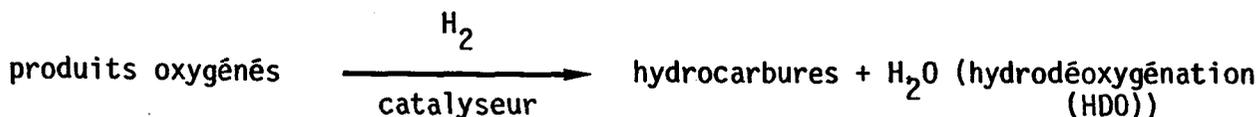
furanes < phénols < cétones < éther-oxydes.

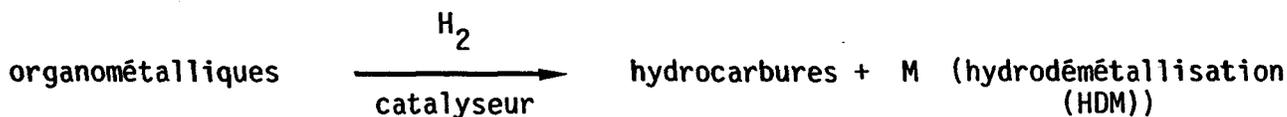
Les réactions catalytiques de composés oxygénés (HDO) seront discutées ultérieurement.

III - TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES HYDROTRAITEMENTS

L'hydrotraitement est un procédé catalytique industriel très important permettant de réduire, sous pression d'hydrogène les teneurs en composés oxygénés, soufrés, azotés et organométalliques, contenus dans les fractions pétrolières, liquéfiats de charbon etc...

Plusieurs types d'hydrotraitements sont utilisés.





Ces procédés qui sont déjà utilisés dans le raffinage du pétrole ont connu un nouvel essor en partie dû à l'intérêt que revêt actuellement la valorisation du charbon. Les catalyseurs utilisés sont en général des solides sulfurés ayant des fonctions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse des liaisons carbone-hétéroatomes permettant de réaliser ce traitement en une seule opération.

Les catalyseurs les plus utilisés dans ces procédés sont en nombre important. Ce sont des sulfures mixtes de métaux des groupes VIB et VIII: molybdène ou tungstène associés au cobalt ou au nickel, supportés généralement sur de l'alumine (30).

Les boues rouges et certaines matières minérales du charbon recyclées ont également été utilisées (voir V-3).

Les catalyseur dits nobles tels que Co-Mo/Al₂O₃ ont une durée de vie influencée par la distribution de tailles de leurs pores, qui doit être adaptée à la charge à traiter (31,32). Dans le cas des catalyseurs à grande taille de pores, la désactivation résulte de la formation de coke et du dépôt de métaux (Ni, V) et de macromolécules non hydrogénables dans les pores, la phase active devenant alors inaccessible aux réactifs. Pour les catalyseurs à petits pores, un faible diamètre est cause de limitations diffusionnelles, les molécules à traiter accèdent à la surface des cristallites de la phase active trop lentement.

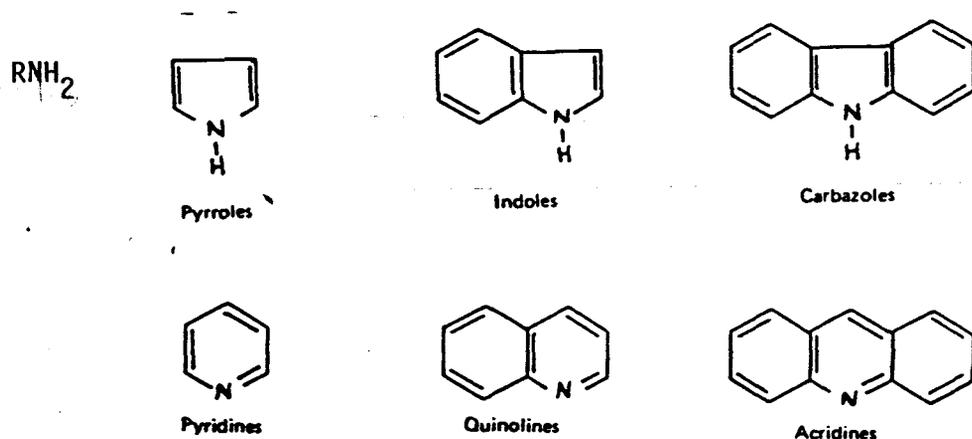
Des articles de LE PAGE (33), DE BEER et SCHWIT (34), MASSOTH (35), et GRANGE (35) regroupent les différentes méthodes de préparation de ces catalyseurs ainsi que les résultats de leur caractérisation par des méthodes physicochimiques. Les métaux sont déposés sous forme de sels par imprégnation puis convertis en oxydes par calcination. Leur transformation en sulfures est réalisée, soit au préalable par un mélange H₂ + H₂S, soit par la charge elle même qui est, si nécessaire, enrichie en agent sulfurant.

III.1 - L'HYDRODESAZOTATION (HDN)

Les composés azotés sont des poisons particulièrement violents pour les catalyseurs de craquage et de réformage. En effet, leur forte

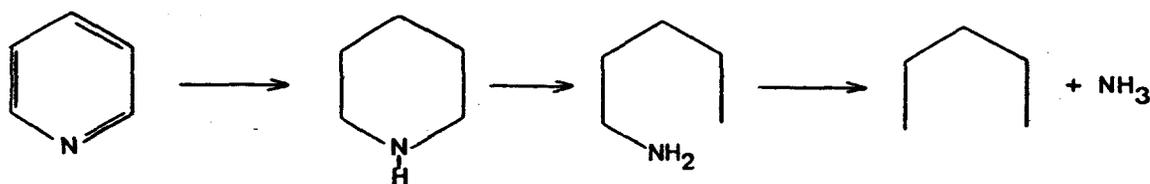
basicité bloque l'acidité de ces catalyseurs qui est en partie responsable de leur activité. J.C. PLUMAIL (37) montre l'existence d'une teneur maximale en azote de la charge au dessus de laquelle on ne peut plus obtenir les produits finaux désirés. C'est cette difficulté qui explique les faibles performances obtenues en HDN des coupes lourdes, car l'opération devient très difficile pour un résidu de distillation. Elle est plus facilement réalisable pour un distillat.

Parmi les molécules azotées à traiter, on note les structures suivantes :



Ces diverses familles de molécules réagissent en HDN différemment, les amines aliphatiques étant les plus réactives.

Exemple de réaction d'HDN :



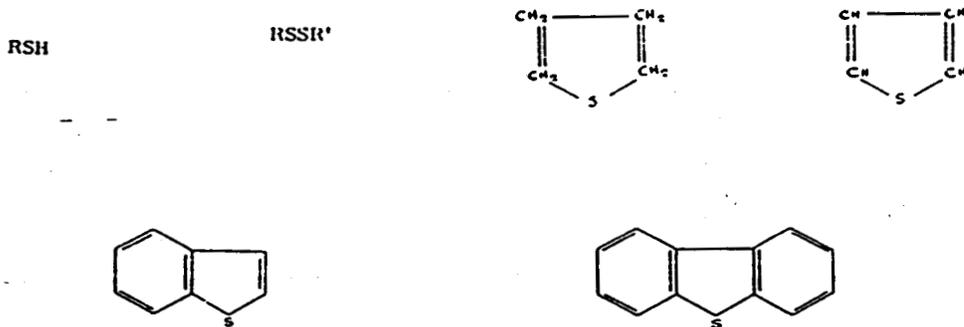
Ce schéma simplifié est proposé pour l'HDN de la pyridine par M.C. ILVRIED (38). Il commence par l'hydrogénation du cycle puis l'ouverture de ce dernier (39-41). Cette première hydrogénolyse de liaison C-N est suivie d'une seconde qui élimine l'atome d'azote de la molécule organique.

III.2 - L'HYDRODESULFURATION (HDS)

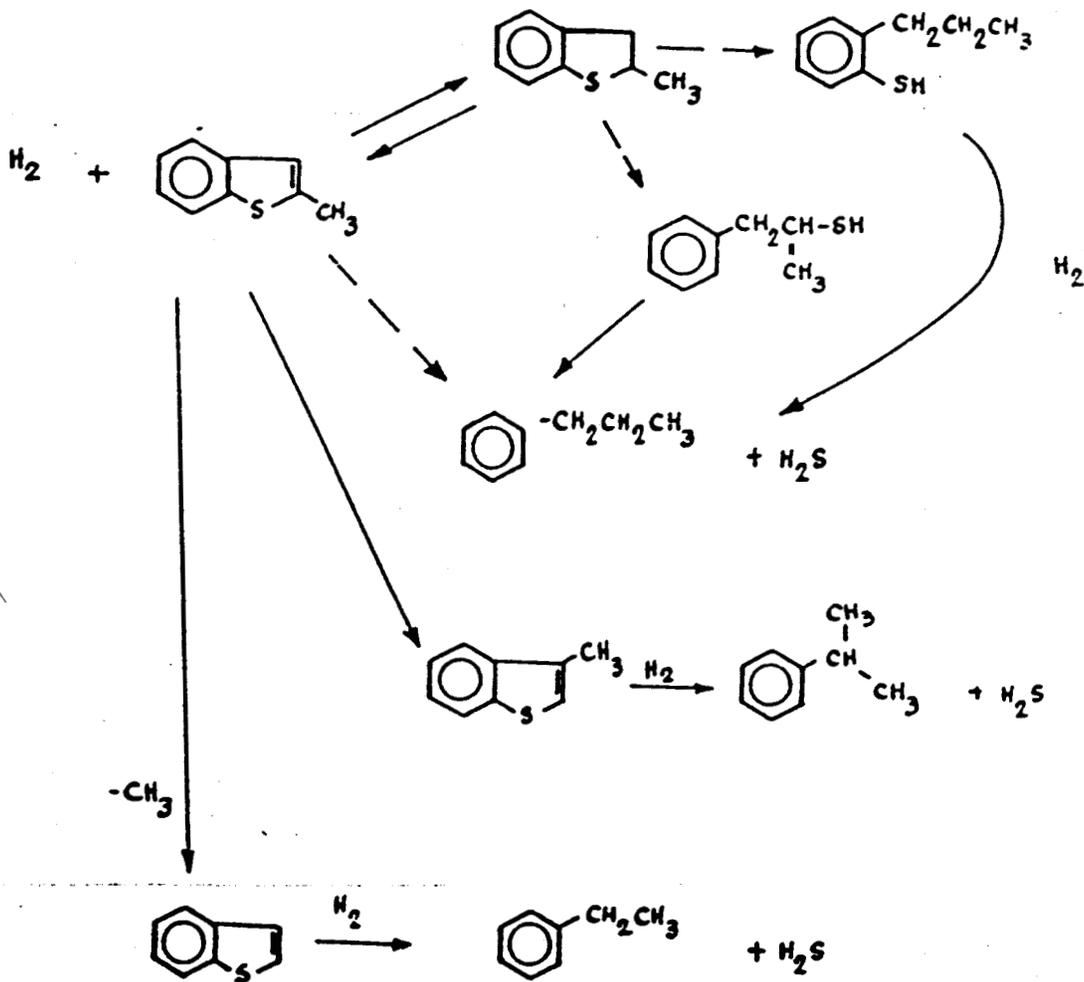
Le soufre étant l'impureté la plus abondante dans les pétroles conventionnels, les catalyseurs d'hydrotraitement ont été optimisés essentielle-

ment pour les réactions d'HDS. Ils sont donc mal adaptés à l'hydrotraitement des liquéfiats de la houille riches en composés oxygénés et azotés. Cependant l'HDS en elle-même constitue un procédé important dans le traitement des liquéfiats de la houille.

Les composés soufrés présents dans le charbon se répartissent comme suit :



La réactivité dépend du composé soufré à traiter et du catalyseur mis en jeu. GIVENS et VENUTO ont étudié l'HDS du méthyl-2 benzothiophène sur différents catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ et NiMo/Al₂O₃ (42-43). Le schéma réactionnel qu'ils proposent à la suite de cette étude est le suivant :



Une meilleure connaissance des processus d'élimination des hétéroatomes, permettra par la suite d'envisager la formulation de nouveaux catalyseurs spécifiques à chacune des réactions.

III.3 - HYDRODEOXYGENATION (HDO)

L'intérêt pour l'HDO (et le comportement en général des produits oxygénés dans les conditions de l'hydrotraitement) est récent. Ceci est lié en grande partie à l'apparition de nouveaux bruts, tels que les liquéfiats de charbon, les bruts provenant des sables ou schistes bitumineux. Ces derniers contenant beaucoup plus de composés oxygénés que le pétrole (dans lequel le soufre et l'azote sont majoritaires parmi les hétéroatomes), un certain nombre de problèmes nouveaux se posent (43,44).

1) La présence de composés oxygénés dans les produits finaux diminue leur stabilité (apparition de précipités, d'odeur phénolique, de coloration sombre et de réactions acides au cours du stockage) et augmente leur viscosité.

2) Les composés oxygénés peuvent être gênants au cours de l'hydrotraitement

- en augmentant la quantité d'hydrogène consommée si l'HDO s'accompagne d'hydrogénation de cycles aromatiques dans les molécules oxygénées.

- en modifiant les vitesses des réactions d'HDS et d'HDN soit par compétition avec les molécules soufrées ou azotées, soit en modifiant l'état du catalyseur (perte de soufre remplacé par l'oxygène, empoisonnement par l'eau).

3) Spécifiquement, dans l'hydroliquéfaction des charbons et des lignites, les réactions avec participation de groupes oxygénés (éthers-oxydes, polyphénols, cétones) s'effectuant pendant les premières étapes de l'hydroliquéfaction sont importantes pour la suite.

4) Les réactions "rétrogressives" telles que les condensations (éthers-oxydes \longrightarrow benzofuranes) ou polymérisations de polyphénols polycycliques peuvent donner naissance à des produits très difficiles à défonctionnaliser et diminuer la conversion du charbon et les rendements en produits légers, ou provoquer des pertes de solvant donneur d'hydrogène.

Une part importante des travaux menés sur l'HDO concerne les réactions de composés simples modélisant les produits présents dans les liquéfiats

du charbon. Pendant longtemps dans les recherches menées à partir de mélanges complexes tels que les liquéfiats eux-mêmes ou certaines de leurs fractions, seule l'analyse élémentaire des produits a été faite sans que la composition précise du mélange très complexe ait été déterminée (45).

Actuellement, l'effort porte sur l'analyse détaillée des produits d'hydrotraitement des charges réelles (46-48).

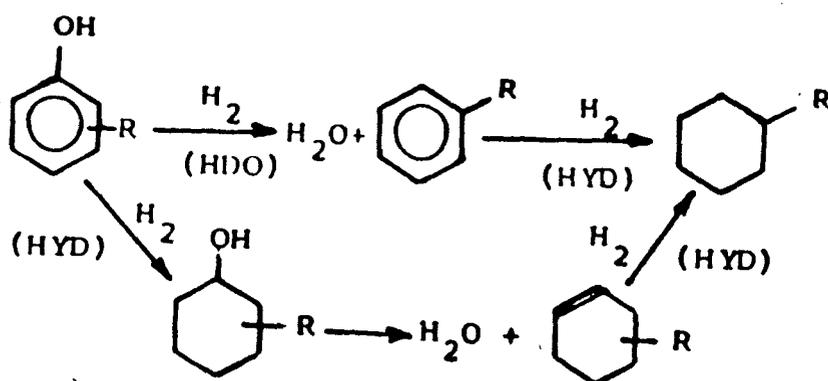
PETRAKIS, GATES et Coll. ont étudié les réactions HDO dans les fractions lourdes obtenues par le procédé SRC-II (49,50). Après avoir appliqué la chromatographie préparative en phase liquide pour isoler les sub-fractions comprenant les composés de la même nature (51), ils ont soumis les fractions riches en composés oxygénés ("acides faibles" et "acides très faibles") à l'hydrotraitement (Ni-Mo/Al₂O₃ sulfuré, 350° C, 120 atm).

La désoxygénation des phénols et naphtoles (vitesses de réaction, distribution des produits) dans ces mélanges se fait d'une façon analogue à celle des études avec les composés modèles à l'état pur. Les phénols et naphtoles ont été plus réactifs que le dibenzothiophène, celui-ci étant beaucoup plus réactif que le dibenzofuranne.

IV - REACTIONS DE COMPOSES OXYGENES MODELES DANS LES CONDITIONS D'HYDROLIQUEFACTION OU D'HYDROTRAITEMENT

IV.1 - PHENOLS

ODEBUNMI et OLLIS (5) ont étudié l'HDO des 0-, m- et p-crésols sur un catalyseur Co-Mo/Al₂O₃ sulfuré entre 225 et 400°C sous une pression d'hydrogène de 68 atm dans l'hexadécane. Le schéma réactionnel proposé pour interpréter les résultats a été le suivant :



HYD = hydrogénation
HDO = hydrodésoxygénation

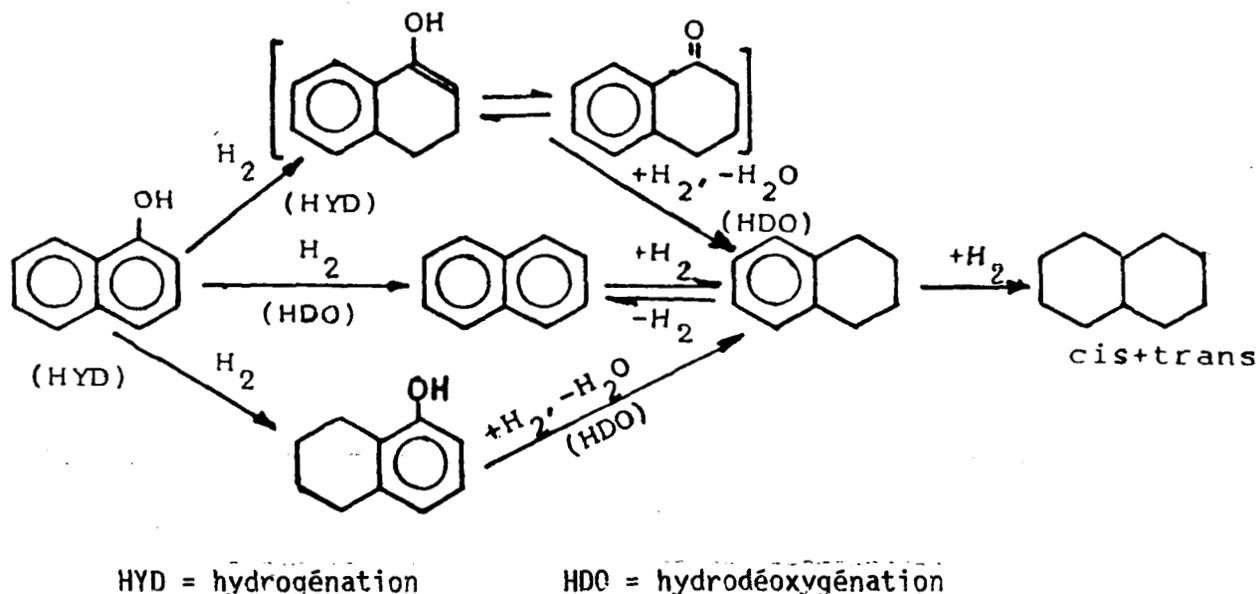
Il fait intervenir deux voies parallèles, la première éliminant l'oxygène par hydrogénéolyse de la liaison C-O des phénols, et la seconde par déshydratation du cyclohexanol substitué formé par hydrogénation préalable du cycle aromatique.

La réactivité des crésols diminue dans l'ordre $m > p > o$. De plus d'après les résultats de J.B. SON BREDEBERG (52) (Ni-Mo/SiO₂-Al₂O₃, 325°C, 5 MPa d'H₂), le phénol est moins réactif que l'o-crésol.

Il est intéressant de noter que l'activité en HDO décroît plus lentement au cours du temps que l'activité en hydrogénation, ce qui entraîne une réduction de la consommation d'hydrogène (3).

VOGELZANG et Coll. (45) ont décrit l'HDO du naphthol-1 (Mo/Al₂O₃ et Ni-Mo/Al₂O₃, sulfurés ou non), à 225°C, sous 120 atm.

Le schéma réactionnel proposé est le suivant :



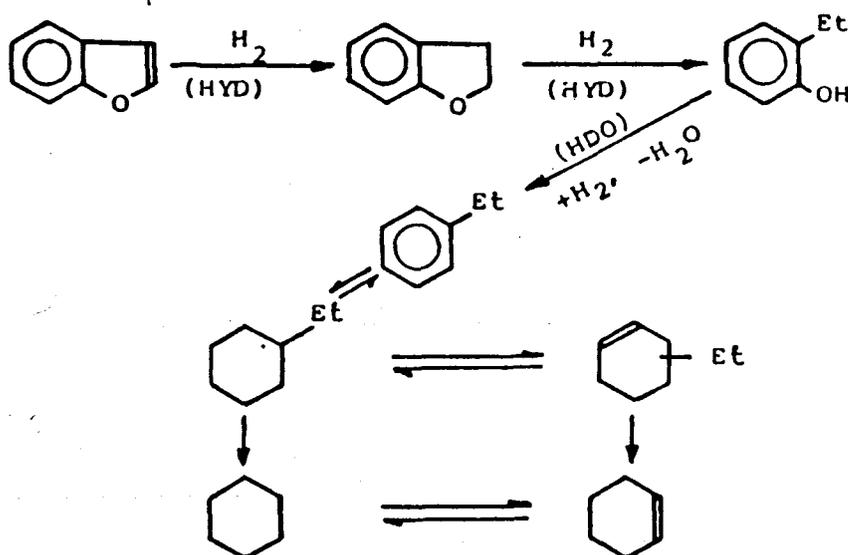
Le naphthol était dissout dans le cyclohexane. La teneur en tétraline dans les produits augmente en fonction du temps de réaction qui semblerait montrer que contrairement à ce qui a été observé précédemment, la vitesse d'HDO diminue plus vite que celle de l'hydrogénation. La désactivation du catalyseur a été attribuée à la présence d'eau produite au cours de la réaction et non pas à la désulfuration du catalyseur, car Ni-Mo/Al₂O₃ sous forme oxydée était plus actif que sous forme sulfurée.

IV.2 - BENZOFURANNES

Les réactions du benzofuranne sur un catalyseur Co-Mo/Al₂O₃ sulfuré ont été décrites récemment par LEE et OLLIS (53) (220-325°C, 70 atm, d'H₂, solvant = hexadécane).

Au dessous de 260°C, les seuls produits de réaction sont le dihydro-2,3 benzofuranne et l'o-éthylphénol. C'est seulement à partir de 310°C que les produits d'HDO (éthylbenzène, éthylcyclohexane et l'éthylcyclohexène) apparaissent en quantités importantes.

Le schéma proposé pour expliquer ces résultats est le suivant :

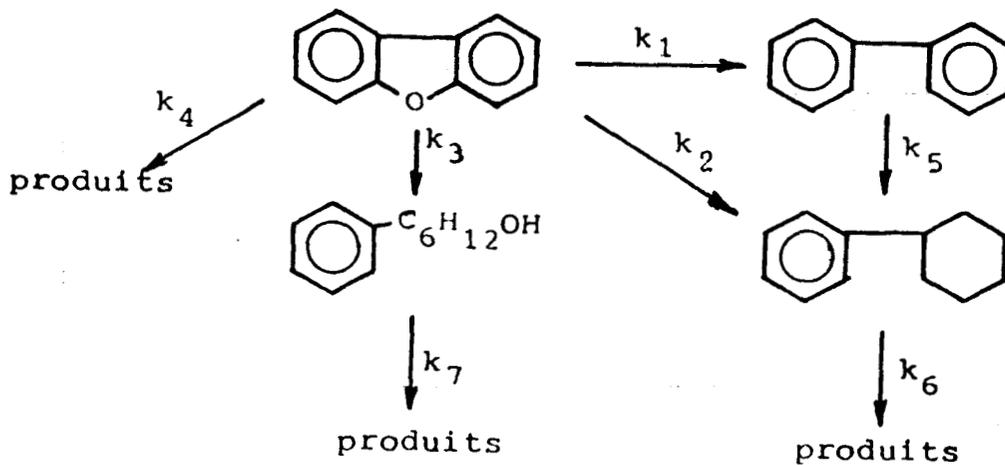


Les auteurs ont expliqué le fait qu'à basse température (260°C) l'HDO du benzofuranne ne se produit pas par une forte adsorption du benzofuranne et/ou du dihydro-2,3 benzofuranne à la surface du catalyseur car l'HDO de l'o-éthylphénol seul s'effectue à des températures plus basses (de l'ordre de 220°C).

Dans ces conditions, on n'observe pas de désoxygénation directe, l'hydrogénation du cycle portant l'oxygène s'avère nécessaire.

KRISHNAMURTHY et Al. (54) ont étudié l'HDO du dibenzofuranne sur un catalyseur Ni-Mo/Al₂O₃ sulfuré (350-380°C, 70-140 atm, solvant = n-dodécane).

Le schéma suivant a été proposé :



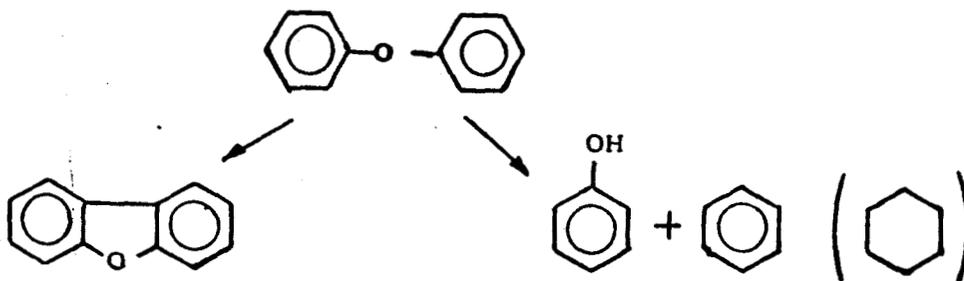
Produits = cyclohexane, benzène et alcanes

d'autres produits ou intermédiaires réactionnels tels que le tétrahydro-1,2,3,4 dibenzofuranne, le bicyclohexyl, le cyclohexylméthylcyclopentane et le cyclohexane sont formés. Par contre, l'o-phénylphénol et l'o-cyclohexylphénol, proposés comme intermédiaires n'ont pas été détectés. Les produits de réaction sont le benzène et le phénol.

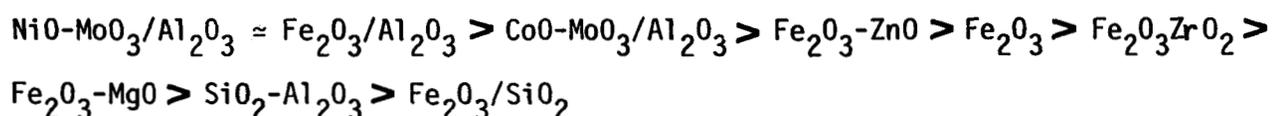
Quelques publications récentes portant sur les réactions de l'anisole et de ses dérivés seront discutées plus loin.

IV.3 - ETHER-OXYDES

Les réactions des éther-oxydes cycliques ont été très étudiés, par contre les réactions des éther-oxydes linéaires sont assez peu décrites dans la littérature. FURIMSKY (4) a proposé pour le diphényl'éther, le schéma suivant :

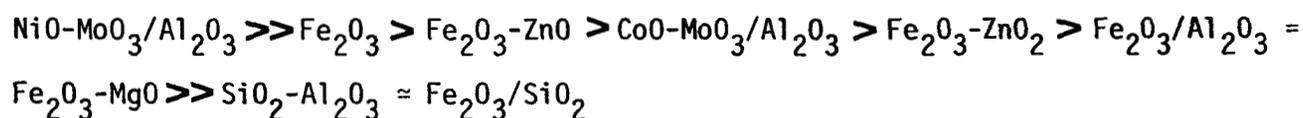


L'HDO du benzylphényl-éther (T = 300°C, P = 1,0 MPa, solvant = xylène) et du diphényl-éther (T = 300°C, P = 1,5 MPa, solvant = xylène) a été étudiée par MATSUHASHI et Coll. (55), sur une série de catalyseurs qui se classent par ordre d'activité décroissante dans la réaction du benzylphényl-éther comme suit :



Les produits de transformation du benzylphényl-éther sont le benzène, le toluène, le phénol, l'orthobenzylphénol et le dibenzylphénol.

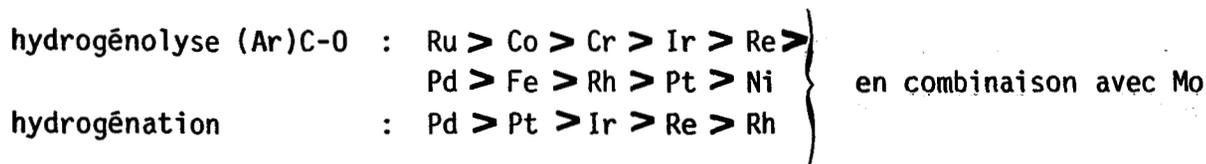
Pour la réaction du diphényl-éther, les catalyseurs se classent de la façon suivante (55) :



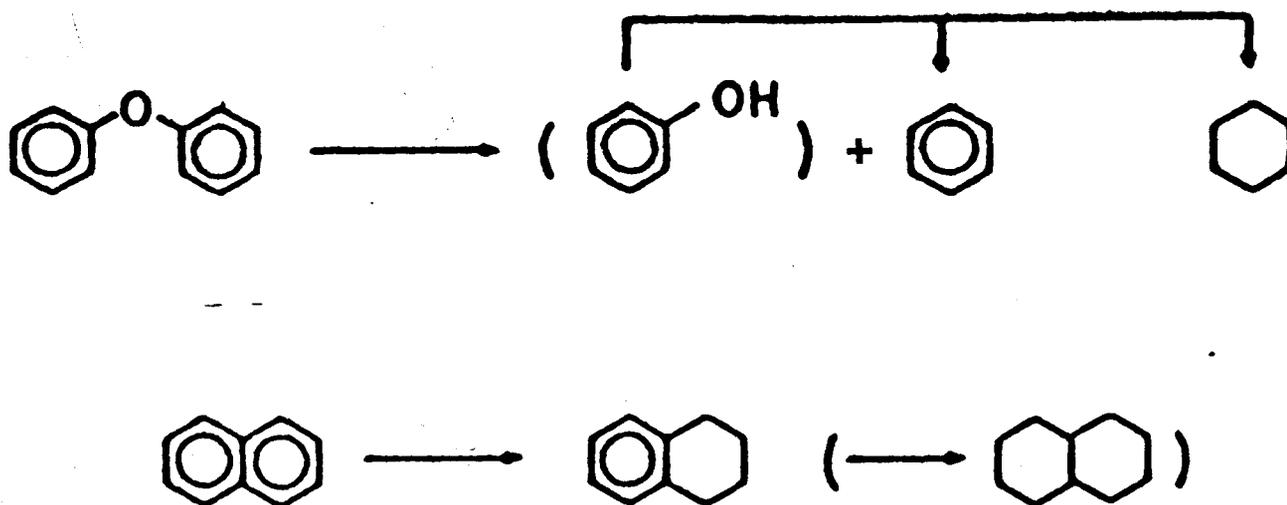
Les produits de réaction sont le benzène et le phénol.

Quelques publications récentes portant sur les réactions de l'anisole et de ses dérivés seront discutées plus loin.

SHABTAI et Coll. (56) ont étudié les fonctions catalytiques de catalyseurs sulfurés du type $\text{MMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Re et Cu), dans les réactions d'hydrogénolyse du diphényl-éther ainsi que l'hydrogénation du naphthalène (Température = 350°C, Pression d'hydrogène = 137 atm, solvant = n-pentadécane, les réactions étaient étudiées dans un autoclave). En comparant les cinétiques de l'hydrogénolyse et de l'hydrogénation, les auteurs concluent que les catalyseurs ont des performances variables. Les différents métaux étudiés se classent de la façon suivante :



SHABTAI et Coll. proposent le schéma suivant pour la réaction du diphényl'éther et du naphthalène :



La présence de Mo augmente surtout l'activité pour l'hydrogénolyse de la liaison C-O. Par contre, les catalyseurs monométalliques au Pd, Ir, Pt et Re sont plus actifs en hydrogénation que les catalyseurs bimétalliques MMO correspondants.

HATTORI et Coll. (57) ont étudié les activités d'une série de catalyseurs Fe_2O_3/SiO_2 avec un mélange H_2/H_2S dans les réactions du diphénylméthane et du diphényl'éther et les ont comparées à celles d'un catalyseur classique Co-Mo/ Al_2O_3 (température = $425^\circ C$, Pression d'hydrogène 50-100 atm, dans un microréacteur à flux). Les produits de réactions sont : cyclohexane, benzène, toluène, éthylbenzène et benzylcyclohexane pour le diphényl'éthane et méthylcyclopentane, cyclohexane, benzène et phénol pour le diphényl'éther. Les auteurs ont constaté que les catalyseurs au fer supportés sur silice sont aussi performants que Co-Mo/ Al_2O_3 dans l'hydrogénolyse du diphényl'éthane, tandis qu'ils le sont moins dans la réaction avec le diphényl'éther. L'activité en hydrogénolyse du diphényl'éther évoluait parallèlement avec l'hydrogénation des cycles aromatiques, de plus on remarque une quantité importante de phénol avec les catalyseurs au fer. L'activité de ces catalyseurs au fer pour les deux réactions a été attribuée à leur caractère acide, car une fois prétraités avec la soude, ils perdent énormément de leur activité.

IV.4 - ANISOLE

Les réactions de l'anisole et des hydroxyanisoles avec l'hydrogène sur des catalyseurs d'hydrocraquage et d'hydrotraitement ainsi que sur certains autres catalyseurs et supports ont été étudiées par J.B. SON BREDEBERG, HUUSKA et coll. (58,59,60,61).

Les principaux catalyseurs utilisés : Ni-Mo/ Al_2O_3 - SiO_2 et Co-Mo/ Al_2O_3 ont été présulfurés avant réaction. Dans les conditions de travail choisies (50 bars d'hydrogène, les rapports molaires H_2 /anisole proches de 10^2 , 250-350°C) Les produits de réaction comprennent des hydrocarbures à 6 atomes de carbone : benzène, cyclohexane, cyclohexène, méthylcyclopentène ou à 7 atomes de carbone : toluène, méthylcyclohexane et des phénols, en général majoritaires: phénol, crésols (surtout ortho) et de faibles quantités de di et triméthylphénols. Les produits légers : méthane et eau n'ont pas été dosés.

La distribution des produits, et en particulier la présence d'aromatiques méthylés, a été expliquée par les auteurs par deux types de chimisorption dissociative de l'anisole sur la surface du catalyseur, selon la nature du site d'adsorption.

Sur les sites acides des supports, mais aussi ceux des phases sulfurées, l'adsorption serait hétérolytique. Le mécanisme proposé par BREDEBERG, HUUSHA et coll. s'approche de celui, déjà avancé par HATTORI et coll. (57) pour expliquer les transformations en diphényl'éther et du benzylphényl'éther sur catalyseurs au fer non sulfurés (espèce phénoxy laissant son atome d'oxygène sur la surface de catalyseur sous forme d'un sous-oxyde, réduit par la suite par l'hydrogène), avec formation d'anions phénoxy, adsorbés sur sites acides, et de carbocations CH_3^+ , adsorbés sur les ions oxydes. La désorption des espèces phénoxy se produirait relativement lentement, sous forme de phénols, et pourrait être précédée d'une fixation des espèces CH_3^+ sur les cycles aromatiques, en particulier dans les positions ortho, proches de la surface.

L'adsorption sur les phases sulfurées serait plutôt homolytique, liée à la formation de radicaux phénoxy et méthyl, ces derniers étant facilement hydrogénés et désorbés. La désorption des espèces phénoxy pourrait être précédée d'une desoxygénation et éventuellement d'une hydrogénation,

donc formerait des hydrocarbures aromatiques ou naphthéniques.

L'influence de l'empoisonnement sélectif avec la pyridine ou le chloroforme (qui respectivement diminuent et augmentent l'acidité du catalyseur), ainsi que les comparaisons des propriétés catalytiques des supports seuls: $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et des catalyseurs tels que MoS_2 et WS_2 massiques, Ni/SiO_2 et $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (sulfurés) ont été en bon accord avec les mécanismes proposés.

La décroissance rapide de l'activité des supports a été attribuée au cokage. La présence de faibles quantités de nickel sur la surface de l'alumine, qui provoque une forte augmentation de l'activité catalytique de cette dernière, agirait donc en nettoyant la surface des précurseurs du coke.

BREDENBERG, HUUSKA et coll. tirent de l'ensemble de leurs résultats la conclusion, que la scission du groupe méthoxyle de l'anisole ne se produit pas sur les catalyseurs étudiés, dans leurs conditions de travail.

Ceci n'est pas nécessairement vrai sur d'autres catalyseurs ; ainsi SMITH et THOMPSON (62), qui ont étudié l'hydrogénation et l'hydrogénéolyse de l'anisole sur des catalyseurs au platine et au rhodium, arrivent à la conclusion que les deux liaisons C-O (cycle-O et $\text{CH}_3\text{-O}$) peuvent être coupées, mais avec une nette préférence pour la coupure de la liaison située entre le cycle et l'oxygène.

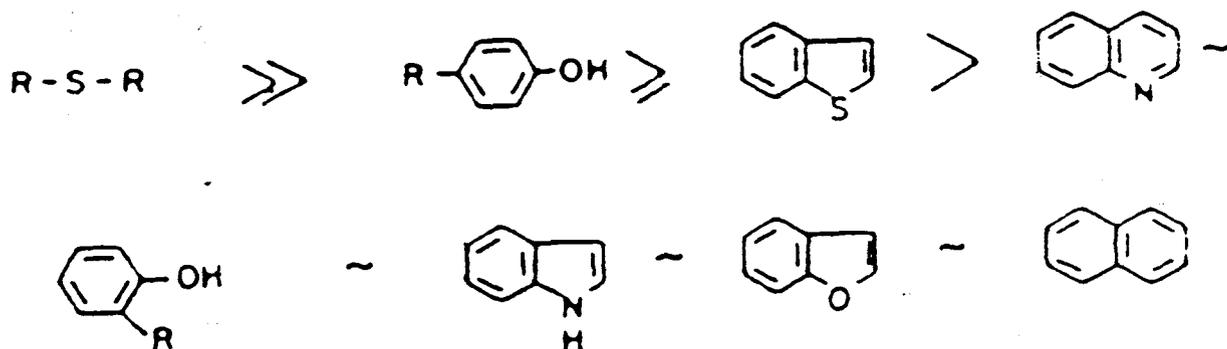
En outre, VAN DUZEE et ADKINS (63) ont trouvé le méthanol et le cyclohexane comme produits secondaires, accompagnant le méthoxycyclohexane, de la réaction entre l'anisole et l'hydrogène sur nickel de Raney (200°C, 150-250 bars, autoclave).

Enfin, le fait que BREDENBERG, HUUSKA et coll. n'ont pas trouvé de méthanol parmi les produits de la réaction entre l'anisole et l'hydrogène, ne signifie pas avec certitude que le méthanol ne se trouve pas initialement pour se transformer en méthane et en eau en présence d'hydrogène. En effet, VOGELZANG et coll. (45) font emploi de méthanol comme d'une source d'eau dans leur étude sur l'hydrodésoxygénation du naphtole-1 sur catalyseur $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$.

IV.5 - MELANGES COMPLEXES

Plusieurs auteurs ont étudié les transformations de mélanges de composés modélisant les liquéfiats du charbon ou d'autres bruts (64,65).

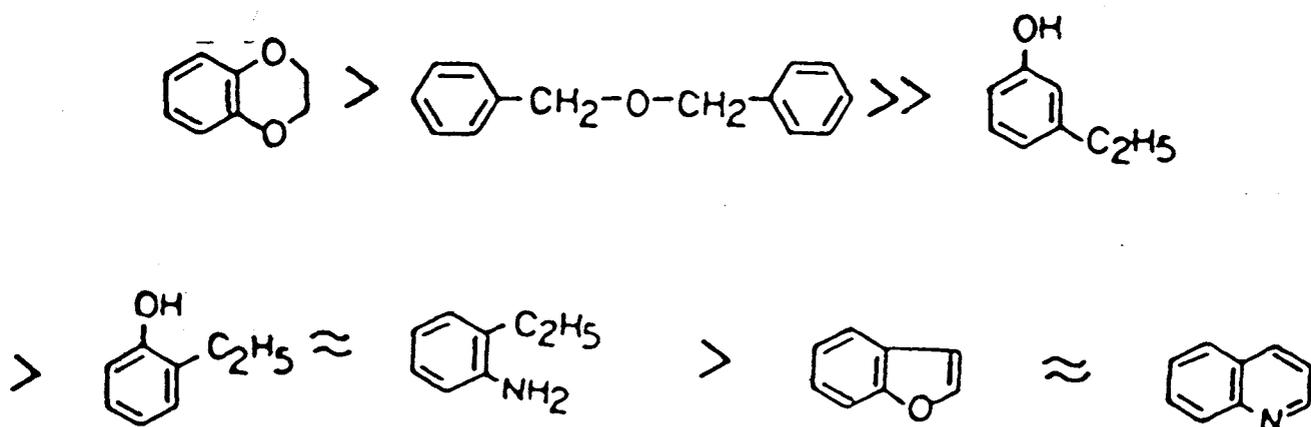
BERTOLACINI et Coll. (63) ont étudié l'évolution d'un mélange contenant trois composés oxygénés (p-crésol, dibenzofuranne et diphényl'éther), quelques composés soufrés, azotés et quelques hydrocarbures aromatiques et aliphatiques dans un solvant donneur d'hydrogène utilisé dans l'hydroliquéfaction du charbon, le pansol AN3. Dans les conditions expérimentales choisies (316°C, 68 atm, catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, Ni-W/Al₂O₃), seul le p-crésol a conduit à une conversion non négligeable. Les auteurs en ont conclu que les conditions utilisées étaient trop douces pour transformer les autres réactifs. Une étude plus complète a été effectuée par ROLLMANN (64) qui a comparé les vitesses des réactions d'HDS, HDN, HDO et d'hydrogénation, sur un catalyseur Co-Mo/Al₂O₃ sulfuré, dans un mélange synthétique, s'approchant par sa composition des bruts. Les composés étudiés se classent par ordre de réactivité décroissante de la façon suivante :



Le dibenzofuranne est le moins réactif de tous les composés. L'élimination de l'oxygène et de l'azote nécessitent l'hydrogénation préalable des cycles contenant l'hétéroatome, mais il semblerait que cette hydrogénation ne soit plus nécessaire dans le cas de composés soufrés.

Des études sur les interactions entre les processus d'HDO, d'HDN et d'HDS c'est à dire, sur l'influence mutuelle des réactifs et des intermédiaires de ces différents processus, sur les vitesses et les sélectivités ont également été menées par SATTERFIELD et YANG (66) et ODEBUNMI et OLLIS (67, 68). SATTERFIELD et YANG (66) ont montré que les réactions des composés

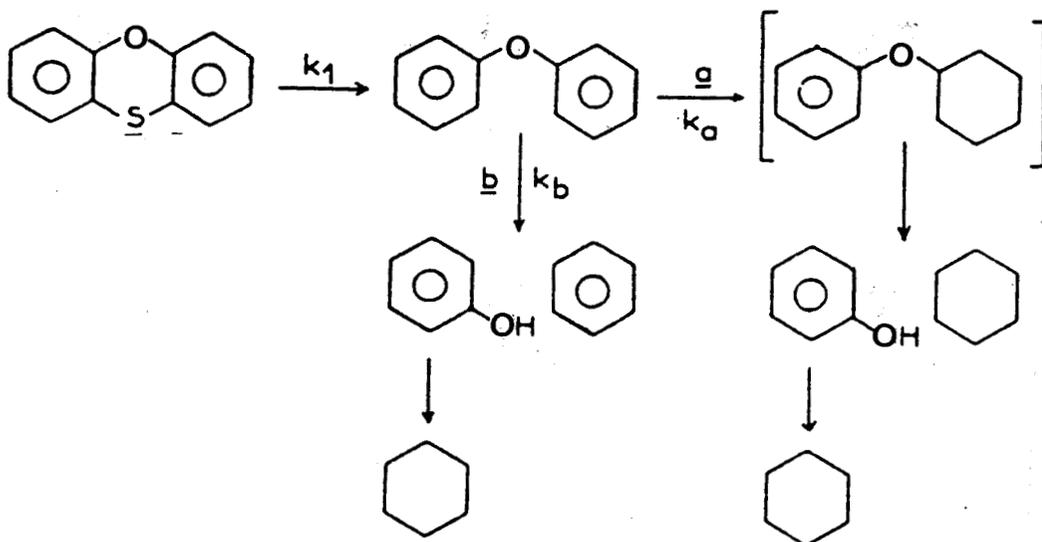
oxygénés m- et o-éthylphénols et benzofuranne sur un catalyseur Ni-Mo/Al₂O₃ sulfuré (69 bars, 375°C) sont inhibées par la présence de composés azotés tels que : l'o-éthylaniline et la quinoléine, l'influence de cette dernière étant la plus importante. Dans certains cas, la distribution des produits est également modifiée (60) la proportion de composés dialkylés étant notablement diminuée. La vitesse d'HDN de la quinoléine augmente en présence de composés oxygénés. L'ordre de réactivité des composés modèles établi dans les conditions de réaction est le suivant :



Une autre étude par ODEBUNMI et OLLIS (68) des interactions entre deux composés modèles le m-crésol et l'indole, sur un catalyseur Co-Mo/Al₂O₃ sulfuré a mis à nouveau en évidence pendant les processus d'HDO et d'HDN un effet d'inhibition du composé azoté sur l'HDO, mais, ici, contrairement aux résultats de SATTERFIELD et YANG (66), le m-crésol diminue la vitesse de transformation de l'indole. L'influence mutuelle de composés soufrés: le benzothiophène et le dibenzothiophène, et du m-crésol a été étudiée sur un catalyseur Co-Mo/Al₂O₃ sulfuré (69 atm, 375°C ou 400°C) (67). La vitesse des deux réactions d'HDO et d'HDS est diminuée par la présence de molécules contenant un autre hétéroatome que celui éliminé dans la réaction considérée.

Enfin, C. AUBERT et Coll. (69) ont étudié l'influence de la présence d'une autre hétéroatome (S, N ou O) dans la même molécule sur la vitesse d'élimination du soufre (T = 400°C, P = 30 bars, solvant dodécane ou décane, catalyseur Ni-Mo/Al₂O₃ sulfuré). Les composés étudiés étaient : phénothiazine, phénoxathine, thianthrène, thioxanthrène. Dans tous les cas, la vitesse d'HDS est sensiblement la même quelle que soit la nature de l'autre hétéroatome,

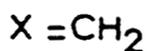
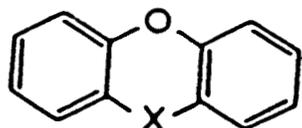
et la réaction d'élimination du soufre étant toujours beaucoup plus rapide de celle de N ou O. Par exemple, en étudiant la transformation de la phénoxathine il a été montré que l'HDS est la réaction la plus rapide. Elle constitue la première étape de réaction qui conduit au diphényléther ; ce dernier se transforme ensuite dans deux processus compétitifs :



$$k_1 = 150 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1} \text{ g.cata}^{-1}$$

$$k_a + k_b = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1} \text{ g.cata}^{-1} \text{ avec } k_a/k_b = 1$$

Une autre comparaison (69), entre une molécule contenant un atome d'oxygène et un atome d'azote et une autre où l'oxygène est le seul hétéroatome :



a révélé une augmentation inattendue de la vitesse d'HDO causée par la présence de l'atome d'azote (conditions : 340°C, 70 bars d'H₂, Ni-Mo/A₂O₃ sulfuré).

En conclusion, les travaux portant sur les interactions entre les processus d'HDS, HDO et HDN suggèrent une compétition entre les molécules soufrées, oxygénées et azotées pour les sites d'adsorption à la surface du catalyseur (66,67,68). Les interactions sont de plus compliquées par les effets des produits, H_2O et H_2S qui peuvent modifier l'activité des catalyseurs sulfurés (66,70).

IV.6 - ASPECT CINÉTIQUE

La cinétique de l'hydrodéoxygénation de plusieurs composés modèles à $344^\circ C$ et sous une pression d'hydrogène de 5MPa sur des catalyseurs Co-Mo/ Al_2O_3 sulfurés a été étudiée par ROLLMAN (64). La mesure des vitesses a permis de calculer les pseudo-constantes de vitesse d'ordre 1 de ces réactions d'HDO. Il a ainsi été montré que les réactivités du dibenzofuranne, du benzofuranne et l'orthoéthylphénol sont faibles tandis que celles du panacrésol et du propyl-4 phénol sont très grandes et croissent avec la pression d'hydrogène.

D'autre part, KRISHNAMURTHY et Coll. (54) ont étudié la cinétique de l'HDO du dibenzofuranne (DBF) ainsi que de deux phénols supposés être des intermédiaires dans l'HDO du DBF, l'orto-cyclohexylphénol et l'orthophénylphénol à des températures et pressions de 343 à $376^\circ C$ et 6.9 à 13.9 MPa, en présence de Ni-Mo/ Al_2O_3 sulfuré comme catalyseur. Ces auteurs ont montré que toutes les réactions sont d'ordre 1 par rapport aux réactifs en vérifiant que les constantes de vitesse sont bien indépendantes de la concentration des réactifs. La constante de vitesse de la conversion du DBF en présence d'un donneur d'hydrogène (par ex : le cyclohexylbenzène) croît avec l'augmentation de la pression d'hydrogène. Au contraire, elle ne dépend plus de la pression d'hydrogène lorsque le solvant est le biphényle, c'est à dire non donneur. Les constantes de vitesse de l'HDO de l'ortho-phénylphénol et de l'ortho-cyclohexylphénol, produits vraisemblablement après la première rupture de liaison C-O dans le DBF sont bien supérieures à celles de l'HDO du DBF. Ceci montre que très probablement pour cette dernière réaction, l'étape lente est la rupture de la liaison C-O.

Dans le tableau II-3, nous reportons, tiré de la littérature, un résumé des travaux réalisés sur l'HDO.

Charges	Catalyseurs	Conditions	Réf.
Liquéfiat du charbon	Co-Mo, Ni-Mo/Al ₂ O ₃	420°C, 1,5 MPa	(71)
	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	380-420°C, 3,5-14,0 MPa	(72)
	Ni-Mo/SiO ₂	300-400°C, 20,1 MPa	(73)
	Ni, Zn, Sn, Co, Mn, Ti-Mo/Al ₂ O ₃	371°C, 20,7 MPa	(74)
	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	350°C, 13,6 MPa	(75)
Pyrolysats du charbon	Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni-W/Al ₂ O ₃	350-500°C, 6,95-20,8 MPa	(76)
	WS ₂	300-500°C, 3,5-13,9 MPa	(77)
	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	400-500°C, 20,6 MPa	(78)
	Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	400-500°C, 3,4-20,5 MPa	(79)
Composés modèles			
DBF	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	343-377°C, 6,89-13,78 MPa	
Furanne	Co-Mo/Al ₂ O ₃	400°C, Pression atmosphérique	(80)
THF	Co-Mo/Al ₂ O ₃	340-430°C, pression atmosphérique	(81)
DBF	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	400-480°C, 6,89 MPa	(82)
P-crésol, DBF	Ni, Co-Mo/Al ₂ O ₃	232-427°C, 10-34 MPa	(83)
Diphényléther, DBF	Co-Mo/Al ₂ O ₃	316°C, 6,7 MPa	(84)
P-crésol	Ni-W/Al ₂ O ₃		
DBF, o-phénylphénol	Pt/Al ₂ O ₃ , Pd/MgO	390°C, 0,7 MPa	(85)
Phénol	noir Pt	25°C, pression atmosphérique	(86)

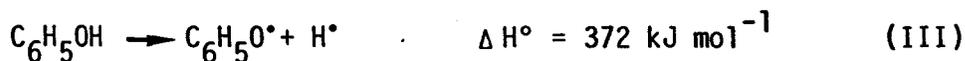
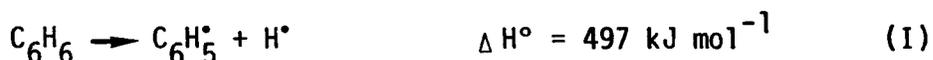
Tableau II-3

Réaction d'HDO avec les composés modèles
et dans la liquéfaction de la houille
d'après la référence ().

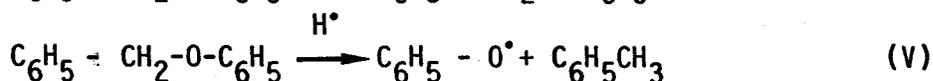
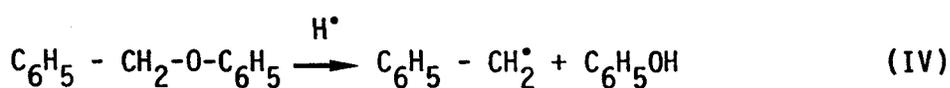
V - CATALYSEURS AU FER - PROPRIETES CATALYTIQUES

V.1 - CATALYSEURS MASSIQUES ET SUPPORTES NON SULFURES

Sur ce genre de catalyseurs non sulfurés peu de travaux ont été réalisés jusqu'à maintenant que ce soit en hydroliquéfaction, hydrotraitement ou sur des composés modèles. MATSUHASHI et Coll. (55) lors de l'étude de l'activité catalytique d'oxydes métalliques associés à Fe_2O_3 dans l'HDO du diphenyléther et du benzylphényléther ainsi que dans l'hydrogénation du naphthalène ($T = 300^\circ C$, $P = 1-1,5$ MPa) ont constaté que la combinaison de Fe_2O_3 avec d'autres métaux conduit à un net changement de l'activité catalytique dans l'HDO des éthers (Tableaux II-4, II-5). Parmi les catalyseurs cités, Fe_2O_3-ZrO , $Fe_2O_3-ZnO_2$, Fe_2O_3-MgO et Fe_2O_3 sont relativement efficaces dans les deux réactions d'HDO. Les produits de ces deux réactions ont été décrits plus en détail dans un paragraphe précédent (IV-3). Bien qu'il ait été montré que la combinaison de deux oxydes augmente le caractère acide des catalyseurs, les auteurs signalent que la contribution des sites acides dans l'HDO des éthers-oxydes est nulle, en se basant sur le fait que l'addition de soude (solution de NaOH 0,1 M pendant 1 h) ne modifie pratiquement pas l'activité de Fe_2O_3 . Cependant, ces sites acides auraient une influence sur la nature des produits de réaction, en particulier dans le cas des réactions de l'oxyde de benzyle et de phényle ; la présence d'o-benzylphénol dans les produits serait due à l'intervention de ces sites acides. Les auteurs expliquent la distribution des produits sur la base des réactions suivantes :



Dans le cas du benzylphényléther, on peut écrire les deux réactions suivantes (initiées par l'hydrogène atomique) :



Compte tenu des enthalpies des réactions (II) et (III), la réaction (IV) doit être favorisée par rapport à la réaction (V).

Catalyseurs	% de conversion
NiO-MoO ₃ /Al ₂ O ₃	100
Fe ₂ O ₃ -ZrO ₂	81,4
Fe ₂ O ₃ -MgO	52,9
Fe ₂ O ₃	48,4
Fe ₂ O ₃ -ZnO	42,8
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	8,4
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	0
Fe ₂ O ₃ +Na (NaOH)	32
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +Na (NaOH)	4,1

Résultats tirés de la référence (55)

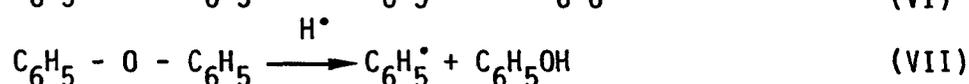
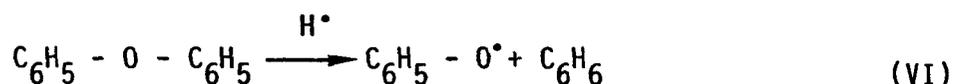
Tableau II-4

Hydrogénation du naphthalène.

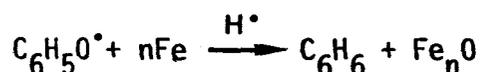
T = 300°C ; P = 1,5 MPa ; Solvant = heptane.

Le radical benzyl va ensuite capter un atome d'hydrogène pour donner le toluène.

Pour le diphenyléther, les réactions correspondantes sont :



Ici, la réaction (VI) est favorisée par rapport à la réaction (VII). Avec l'oxyde de fer comme catalyseur, le groupement phénoxy réagit probablement sur le fer métallique selon :



Fe_nO est ensuite réduit sous hydrogène :



Signalons par ailleurs que le fer a des propriétés hydrogénéolysantes pour les liaisons C-C dans les hydrocarbures saturés. Les catalyseurs à base de fer sont cependant moins actifs que les autres métaux du groupe VIII, et sont peu stables. Ils conduisent, par hydrogénéolyse multiple (rupture de plusieurs liaisons C-C), à une très forte proportion de méthane (88-91)

Catalyseurs	Benzylphényléter	Diphényléter
	Taux de conversion	Taux de conversion
NiO-MoO ₃ /Al ₂ O ₃	99,5	92,1
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	99,4	10,6
Fe ₂ O ₃ -ZnO	84,0	25,4
Fe ₂ O ₃	76,1	32,8
Fe ₂ O ₃ -ZrO ₂	67,9	19,5
Fe ₂ O ₃ -MgO	67,8	9,5
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	21,1	traces
Fe ₂ O ₃ +Na	71,7	12,7
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ +Na	54,4	9,0

Résultats tirés de la référence (39)

Tableau II-5

Hydrogénéolyse du benzylphényléter et du diphényléter.

T = 300°C ; Pression = 1 MPa.

V.2 - CATALYSEURS SULFURES

La majorité des travaux décrits dans la littérature sur les réactions de composés oxygénés modèles sur des catalyseurs au fer a été effectuée

avec des catalyseurs sulfurés en liaison avec l'hydroliquéfaction du charbon. L'activité de quelques sulfures métalliques, parmi lesquels le sulfure de fer supporté sur Al_2O_3 dans l'hydrogénolyse du dihydroxy-1, 2 benzène (catéchol) a été étudiée par KUBICKA (92) entre 300 et 450°C sous une pression d'hydrogène de 70 atm. Les principaux produits de réaction sont le phénol et le benzène, mais la plupart du temps d'autres composés sont également obtenus, en particulier des cétones (par exemple l'hydroxy-2 cyclohexanone). L'activité de FeS est faible et est inférieure à celle de NiS ou de CoS supportés. A la différence des autres sulfures FeS ne conduit pas à la formation de cétones.

Une étude récente de KAMIYA et Coll. (93) a été consacrée à l'influence des composants minéraux du charbon (isolés par oxydation à basse température) sur les réactions d'hydrocarbures, d'éthers-oxydes, d'aromatiques et de dérivés carbonylés avec la tétraline (solvant donneur d'hydrogène). Les tests ont été effectués entre 300 et 450°C sous des pressions initiales d'hydrogène de 13 à 30 atm. Dans ces conditions, l'oxyde de diphenyle est stable. Dans le cas de l'anisole (produits : C_6H_5OH , $C_6H_5CH_3$) et du phénétol (C_6H_5OH et C_6H_6), ni la conversion, ni les sélectivités ne sont modifiées par la présence des solides. Les conversions du dibenzyléther (produits $C_6H_5CH_3$, C_6H_5CHO , C_6H_6 et CO) et du benzylphényléther (produits $C_6H_5CH_3$, C_6H_5OH , $C_6H_5CH_2C_6H_4OH$) sont plus importantes en présence des matières minérales mais cette influence a été attribuée à la présence de composants acides ($SiO_2-Al_2O_3$) dans les cendres. Seule l'augmentation de la réduction de la benzophénone, ($\text{---} C_6H_5-CH_2-C_6H_5$), de l'acétophénone ($\text{---} C_6H_5-CH_2-CH_3$) et du benzaldéhyde ($\text{---} C_6H_6$, $C_6H_5CH_3$) a été attribuée à la présence de composés du fer - essentiellement pyrite et produits de sa réduction (pyrrhotites). Il semble donc que les sulfures de fer aient des propriétés hydrogénantes vis à vis des groupements carbonyles. Les rendements ne sont pas modifiés sensiblement par le remplacement de l'hydrogène par l'azote, ce qui semble indiquer que la tétraline joue le rôle de source d'hydrogène.

ATHERTON et KULIK (44) ont présenté récemment un résumé de résultats obtenus dans des laboratoires travaillant sous contrat avec l'EPRI (Electric Power Research Institute, California USA). L'ensemble de ces travaux ayant pour sujet l'hydroliquéfaction des charbons sous-bitumineux, ils ont été consacrés essentiellement aux composés oxygénés, abondants dans ces matériaux.

Plusieurs résultats sont à noter :

1) En absence de catalyseur ajouté, certains éléments structuraux contenant de l'oxygène, vraisemblablement des polyphénols polycycliques, sont responsables de réactions "régressives" (polymérisation, couplage, etc...) diminuant la conversion du charbon et les rendements en distillats.

2) Les dihydroxynaphtalènes et surtout le dihydroxy-1,3 naphthalène, constituent de bons composés modélisant ces réactions régressives.

3) L'introduction de Fe_2O_3 , FeS ou CS_2 est bénéfique (augmentation de la conversion, augmentation des rendements en distillats, diminution de la teneur en oxygène dans les produits et des pertes de solvant-donneur d'hydrogène dues aux réactions irréversibles avec le charbon). Les auteurs concluent que les catalyseurs au fer éliminent (par un mécanisme non précisé) les structures polyphénoliques existant dans les charbons sous-bitumineux.

4) La présence de soufre "actif", facile à transformer en H_2S facilite l'hydrogénation.

Ces expériences ont été réalisées dans les conditions de l'hydroliquéfaction (400-450°C, 100-200 atm), en présence de solvant-donneur d'hydrogène.

Récemment, STENBERG et Coll. (94) ont présenté une publication dans laquelle ils décrivent l'étude in situ de l'hydrogénation du diphényléther en présence de pyrrhotite et d' H_2S (dans un autoclave à 400°C, 100 bars, PH_2S variant de 0 à 10% de la pression totale). Par spectrométrie MOSSBAUER "in situ" les auteurs ont montré que $Fe_{1-x}S$ est toujours présent dans les conditions de réaction et ils lui ont attribué l'activité en hydrogénation du diphényléther. L'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré entraîne l'augmentation de la vitesse d'hydrogénation. Cet effet serait dû à un contrôle de la stœchiométrie de la pyrrhotite par H_2S . D'autre part ces auteurs suggèrent que $Fe_{1-x}S$ constitue l'espèce active du catalyseur dans le clivage des ponts oxygène dans la liquéfaction des charbons.

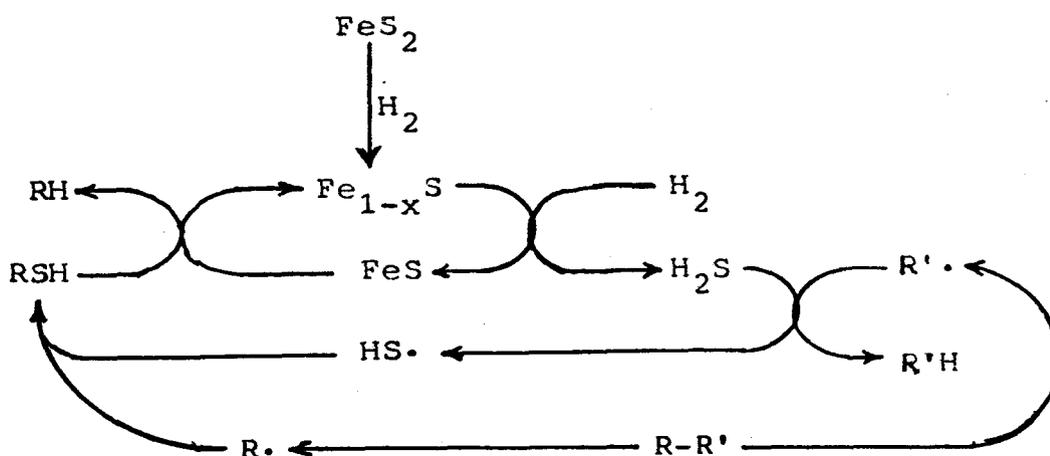
Dans les travaux résumés ci-après l'objectif était d'éclaircir le mécanisme de l'action catalytique des sulfurés de fer et la nature des interactions entre ceux-ci et les composés oxygénés. Par conséquent, les conditions, les techniques et les composés modèles ont été choisis en fonction de la facilité d'interprétation plutôt que d'une reproduction fidèle des processus d'hydrotraitement ou d'hydroliquéfaction.

On a vu au paragraphe IV que l'une des voies par lesquelles l'HDO serait susceptible de se produire pourrait comporter une étape d'hydrogénation des composés oxygénés en alcools, suivie d'une étape de déshydratation. L'HDO catalytique exigerait donc deux fonctions l'une d'hydrogénation et l'autre de déshydratation. C'est sans doute un raisonnement similaire qui a conduits JOLY et OLLIS (95) à étudier les propriétés déshydrogénantes et déshydratantes de quelques échantillons de matière minérale du charbon et de pyrite en examinant les réactions de l'isopropanol sur ces solides. Les composants minéraux ont été récupérés à partir de résidus après liquéfaction de quatre échantillons de charbons différents. Dans les conditions expérimentales choisies (350°C, pression atmosphérique, 30 mm Hg d'isopropanol dans l'hélium), les produits obtenus sont le propène et l'acétone. Les rapports des quantités des deux produits sont indépendants de la conversion et correspondent aux valeurs calculées pour l'équilibre



Bien que les catalyseurs étudiés se soient avérés inactifs pour l'hydrogénation de l'acétone, l'activité (mais pas la sélectivité) des matières minérales du charbon augmente après un traitement avec H_2S . En comparant les sélectivités obtenues avec la matière minérale du charbon et la pyrite les auteurs ont conclu que le sulfure de fer est probablement le composant actif.

L'étude des réactions de l'isopropanol sur les sulfures de fer a été reprise par SMITH et COLL (96). Ces auteurs ont proposé le schéma suivant pour expliquer l'action catalytique des sulfures de fer dans l'hydroli-
quification et dans l'hydrodésulfuration (97,96).



Dans ce schéma, H₂S sature les radicaux qui se forment initialement pendant l'hydroliquéfaction du charbon (pyrolyse : R-R' → R°+R°') ce qui empêche leur repolymérisation (processus "régressif"). Le rôle des sulfures de fer troïlrite FeS, pyrrhotite Fe_{1-x}S consisterait alors à aider la désulfuration des thiols "RSH" et à régénérer l'H₂S (transformation inverse Fe_{1-x}S + H₂ → FeS + H₂S). D'après ces auteurs (96) la surface du sulfure de fer est difficilement accessible à l'hydrogène (phase gazeuse) mais elle l'est davantage aux molécules organiques -donneurs d'hydrogène- (phase liquide). Pour modéliser ces réactions, les auteurs ont choisi l'éthanol et l'isopropanol comme donneurs d'hydrogène, et le butanethiol comme agent sulfurant ("RSH").

La composition (stoéchiométrie) des sulfures de fer a été suivie par spectrométrie MOSSBAUER (ex situ) ou par analyse des gaz sortants. Les expériences ont été effectuées entre 300 et 400°C, sous des pressions proches de la pression atmosphérique. Les alcools et le thiol étaient dilués avec de l'hélium. L'éthanol se déhydrogène en acétaldéhyde, tandis que l'isopropanol subit en partie une déhydrogénation en acétone et une déshydratation en propène, comme dans les expériences de JOLY et OLLIS (95).

Les interactions des composés modèles avec les sulfures de fer ont été également étudiées par MONTANO et BOMMANAVAR (98). Ces auteurs résument leurs résultats en indiquant que les sulfures de fer, et en particulier la pyrrhotite Fe_{1-x}S (0 < x < 0,125), et H₂S pendant l'hydroliquéfaction du charbon exercent un effet catalytique. Pour vérifier si la pyrrhotite est effectivement le catalyseur actif, ils ont exposé les échantillons de pyrite ou de pyrrhotite à l'action d'hydrocarbures, de dibenzothiophène, de naphtoquinone-1,4, de phénothiazine et de quinoléine. Les expériences ont été réalisées sous azote (1 atm) ou sous hydrogène (1,7 atm) à 440°C. Les transformations des solides ont été suivies par spectrométrie MOSSBAUER in situ. La plupart des composés modèles provoquaient une transformation partielle ou totale de la pyrite en pyrrhotite, même sous azote. Par contre, avec le naphtoquinone sous azote, la pyrite est oxydée en Fe₃O₄. Cette transformation n'a pas été observée en présence d'hydrogène, la pyrite se transformant totalement en pyrrhotite.

Les travaux exposés dans ce paragraphe conduisent aux remarques suivantes :

Tout d'abord, la quasitotalité des catalyseurs au fer utilisés dans ce genre de travaux sont des catalyseurs sulfurés. L'absence d'études

sur des catalyseurs au fer non sulfurés peut s'expliquer par l'existence de composés soufrés dans le charbon, et le bon comportement des catalyseurs sulfurés dans la liquéfaction de la houille.

En ce qui concerne les catalyseurs au fer sulfurés tous les auteurs sont en parfait accord pour indiquer que la pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ est l'espèce active, que ce soit en HDO ou en hydroliquéfaction de la houille.

V.3 - BOUES ROUGES

Les boues rouges sont des déchets de la production de l'oxyde d'aluminium par la méthode BAYER. Ce sont des solides de coloration rouge, due à une forte teneur en fer.

La bauxite qui est susceptible d'être traitée par la méthode BAYER contient le plus souvent 25 à 30% en poids d'aluminium (50 à 60% exprimé en Al_2O_3 , les extrêmes allant de 30 à 70% d' Al_2O_3) sous forme d'hydrargilite, $\alpha-Al(OH)_3$, de boëhmite, $AlO(OH)_2$ et de diaspore, $AlO(OH)$. Les analyses des bauxites indiquent comme autres composants le silicium (2 à 7%, exprimé en SiO_2 , sous forme de kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), le fer (de 10 à 24%, sous forme d'hématite Fe_2O_3 , de magnétite (Fe_3O_4) ou de goëthite ($FeO(OH)$), le titane (1 à 6% exprimé en TiO_2) ainsi que le cuivre, chrome, vanadium, manganèse et le zinc en plus faibles proportions.

Dans la méthode BAYER, les minerais d'aluminium sont dissous dans une solution aqueuse de soude, entre 140 et 250°C selon la nature de ces minerais. Les solides insolubles contenant tous les éléments cités ci-dessus, constituent les boues rouges. Généralement, on obtient de 1 à 2 tonnes de boues humides par tonne d'oxyde d'aluminium.

Plusieurs voies d'utilisation ont été envisagées pour ces boues rouges : en sidérurgie, comme matériaux de construction ou en catalyse. En particulier, plusieurs tentatives d'utilisation des boues rouges en hydroliquéfaction ont été signalées (99).

GARG et GIVEN (100), ont comparé les boues rouges, les poussières provenant des fours électriques, ainsi que la pyrite, en catalyse d'hydroliquéfaction d'un charbon bitumineux.

Les deux déchets ont montré une certaine activité, la boue rouge s'étant révélée la plus efficace des deux en provoquant une augmentation

des quantités d'hydrogène consommé, des rendements en huiles, ainsi que du degré de réhydrogénation du solvant. Cependant la pyrite conduit encore à de meilleurs résultats. Le composant majeur des boues rouges utilisées a été identifié par diffraction de R.X. comme étant Fe_2O_3 . On trouve de plus, du quartz, du carbonate de calcium et de l'alumine. Après réaction Fe_3O_4 est toujours le composant prépondérant. Il est accompagné de plus faibles quantités de $CaCO_3$, SiO_2 , Fe, FeS, Fe_2O_3 et Al_2O_3 .

D'autre part, GREENFIELD et HITESHUE (101) ont également montré que deux échantillons de boue rouge ont un effet catalytique en hydroliquéfaction des charbons bitumineux américains, en particulier sous forte pression (~ 250 atm de pression initiale). Au contraire, Mlle PREGERMAIN (7), en comparant les résultats obtenus en liquéfaction du charbon en présence d'une boue rouge et d'un oxyde de fer non supporté, très dispersé, a trouvé que la boue rouge était presque inactive. Cette différence entre les résultats de Mlle PREGERMAIN et ceux des travaux précédents est peut-être à attribuer à une pression relativement faible (80 atm de pression initiale contre 140 atm dans les expériences de GARG et GIVEN et 250 atm dans celles de HITESHUE.

CHAPITRE III

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE
DES CATALYSEURS

La composition élémentaire d'un catalyseur, la nature et la texture de ses composés chimiques, ainsi que sa surface active, et ses propriétés électroniques sont des informations qu'il est nécessaire de connaître, pour tenter de donner une bonne interprétation des performances du catalyseur, et avoir une bonne approche du mécanisme de l'acte catalytique. Il existe un arsenal considérable (Tableau III-1) de techniques et de méthodes qui peuvent être employées pour la caractérisation physicochimique des solides.

Dans cette étude, nous avons employé les techniques suivantes disponibles au laboratoire ou accessibles dans certains laboratoires collaborant au sein du GRECO charbon ou du GECH :

- analyse chimique
- thermoréduction programmée
- spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)
- diffraction de rayons X

I - COMPOSITION CHIMIQUE DES CATALYSEURS

I.1 - OXYDE DE FER " Fe_2O_3 SFEC"

Cet oxyde de fer non supporté a été préparé par la Société de Fabrication d'Eléments Catalytiques par la méthode dite de chalumeau (102) cette méthode consiste à vaporiser le chlorure métallique (par exemple FeCl_3) et à l'entraîner dans une flamme $\text{H}_2 + \text{O}_2$, où il réagit avec la vapeur

Propriétés recherchées	Méthodes de mesure
1) Composition chimique du catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> - Méthodes chimiques classiques - Fluorescence X - Activation neutronique - Spectrométrie d'émission - Absorption atomique - Spectrométrie de flamme
2) La nature et la structure des composés chimiques du catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> - Diffraction - RPE - RMN - Raman - IR - XPS - Spectrométrie visible et U.V. - Méthodes magnétiques - Analyse thermogravimétrique - Spectroscopie Mössbauer
3) La texture du catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> - Méthodes BET - porosimétrie - Chimisorption - Diffraction X - Microscopie électronique - Méthodes magnétiques - Méthodes chimiques - Microsonde électronique
4) La qualité de la surface active	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique de chimisorption - Désorption - Colorimétrie - Dosage colorimétrique - RPE - IR - XPS
5) Les propriétés électroniques	<ul style="list-style-type: none"> - RPE - Conductivité - semi-conductivité - Travail d'extraction des électrons

Tableau III-1

Techniques employées dans l'étude des caractéristiques physicochimiques des catalyseurs.

d'eau (produite dans la combustion) ou avec l'oxygène en excès pour former l'oxyde de fer Fe_2O_3 .

Si la température de la flamme est inférieure à la température de fusion de l'oxyde (1771 K pour Fe_2O_3) il y a passage direct vapeur — solide, si au contraire elle est supérieure à la température de fusion de l'oxyde il y a formation de "noyaux" liquides qui passent ensuite à l'état solide lors du refroidissement (flamme "chaude").

Le fait que l'oxyde solide se forme à partir de la phase vapeur avec ou sans passage par l'état liquide peut être déterminant quant à la forme ou la structure des particules du produit final. Ainsi la formation directe de Fe_2O_3 à l'état solide (flamme froide) conduit à αFe_2O_3 stable, alors que le passage par l'état liquide (flamme chaude) conduit à la variété métastable γFe_2O_3 .

Les solides obtenus sont non poreux. La technique du réacteur à flamme (chalumeau) permet de faire varier les paramètres thermodynamiques (température de flamme, concentration des espèces réactives dans la flamme) et cinétiques (temps de séjour des espèces réactives dans la flamme). Par cette méthode γFe_2O_3 et αFe_2O_3 peuvent être préparés avec des tailles de grains comprises respectivement entre 20 et 80 nm, et entre 10 et 50 nm (103).

L'oxyde ferrique SFEC utilisé dans ce travail est constitué en majorité de γFe_2O_3 et d'un peu d' αFe_2O_3 . Sa surface BET déterminée avec l'azote comme adsorbat est de $20 m^2/g$. Il contient comme impureté principale environ 1,2% en poids de chlore.

1.2 - BOUE ROUGE

Nous avons utilisé un échantillon de boue rouge provenant de l'usine ALCOA à Ludwigshafen (R.F.A.) conditionné dans les laboratoires du CHERCHAR (Verneuil en Halatte). Ce solide, de coloration rouge brique, est un déchet de la production de l'alumine par la méthode de Bayer. Sa composition chimique obtenue par spectrométrie d'émission plasma d'argon est la suivante :

élément	Fe	Al	Ti	Si	Na	Ca	Mg	Cr	V	Mn	Mo, Sb, Zn, Cn Pb, Cd, Co, Ni
Teneur massique en %	19,1	13,1	6,4	5,1	3,6	2,1	0,3	0,16	0,15	0,05	< 0,01

Tous ces éléments sont présents en majorité à l'état d'oxydes, en particulier Al_2O_3 , TiO_2 et SiO_2 qui sont souvent utilisés comme supports de catalyseurs.

Le catalyseur nous a été livré sans homogénéisation préalable. Il est séché à l'air dans une étuve à 105°C. Il est ensuite concassé dans un broyeur à noix pour obtenir une granulométrie inférieure à 2 nm. Enfin, il est réduit à l'état de poudre dans un broyeur tamiseur centrifuge, à l'air et à température ambiante, pour obtenir des particules de diamètre inférieur à 80 μm . L'aire spécifique de cette boue rouge déterminée par la méthode BET, en utilisant l'azote comme adsorbant, est de 20,5 m^2/g . La taille moyenne des particules mesurées par analyse granulométrique laser est de environ 2,4 μm .

I.3 - OXYDE DE FER SUPPORTE SUR SILICE (Fe_2O_3/SiO_2)

C'est un oxyde préparé à l'Institut de recherche sur la catalyse de Villeurbanne par "précipitation-dépôt", par Na_2CO_3 à partir des chlorures ferreux et ferriques dans une solution contenant de la silice en suspension (Aérosil degussa). La teneur en fer est de l'ordre de 9,8% en poids. Le solide a été séché à l'étuve à 105°C.

II - THERMOREDUCTION PROGRAMMEE

Dans les réductions à température programmée, on chauffe l'échantillon (généralement depuis la température ambiante) dans un mélange H_2 /gaz vecteur, pour tenter de caractériser les différentes phases qui se réduisent à des températures différentes.

Nous avons utilisé un montage classique de chimisorption statique, couplé à un microordinateur Hewlett Packard (cf. ch. I) les conditions opératoires étant les suivantes :

Catalyseur	masse (g)	gradient T K/mn	$P^{o}H_2$ (Torr)	P^fH_2 (Torr)	T^f °C	Prétraitement
Fe_2O_3	0,0116	5	247	194	750	à 160°C sous vide 3h
Boue rouge	0,051	5	215	87	906	à 160°C sous vide 2h

Tableau III-2

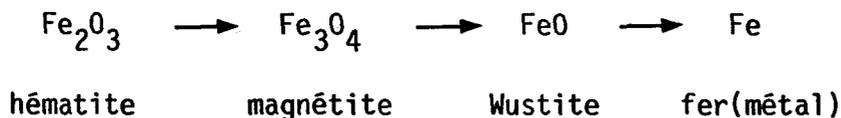
Conditions opératoires de la réduction thermoprogrammée

II.1 - RESULTATS

Les résultats obtenus dans ces deux expériences, ont été exprimés sous forme de courbes intégrales $nH_2 = f(T)$ et sous forme de courbes différentielles $\Delta nH_2/\Delta T$

II.1.1 - Fe_2O_3

La réduction des oxydes de fer supportés, et non supportés a été largement étudiée (105-108) et plus particulièrement la cinétique du processus de réduction (109). Le schéma généralement avancé est le suivant :



Il faut noter que la wustite est thermodynamiquement instable au-dessous de 570°C.

WIMMERS et Coll. (110) ont essayé de déterminer le mécanisme de la réduction de Fe_2O_3 par la réduction thermogrammée de faibles quantités de cet oxyde. La réduction a été réalisée dans un tube de quartz de 4 mm de diamètre avec un mélange de 67% d'hydrogène dans l'argon en utilisant différentes masses d'échantillon (0,008 à 15 mg) et différentes vitesses de chauffe (0,2 - 10 K/mn). Les résultats sont reportés dans les schémas de la figure III-1.

Les auteurs déduisent de leur résultats que la réduction de Fe_2O_3 en fer métal se produit entre 570 et 750 K, et comprend deux étapes : une réduction rapide de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 entre 560 et 690 K suivie d'une réduction de Fe_3O_4 en fer métal. Ils précisent entre autre que la réduction est influencée par la variation de la masse de solide et la vitesse de chauffage. Ceci a été attribué à la présence d'eau qui retarde la réduction de Fe_3O_4 en fer métal.

KOCK et Coll. (111) ont étudié la réduction thermogrammée de catalyseurs au fer supportés ou non, dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone. Les résultats se corrélaient très bien avec ceux des auteurs précédents. En effet, la réduction de 14 mg d' αFe_2O_3 dans un mélange 10% H_2/Ar à un débit de $0,8 \text{ ml s}^{-1}$ et avec un gradient de température de $0,08 \text{ K s}^{-1}$ conduit

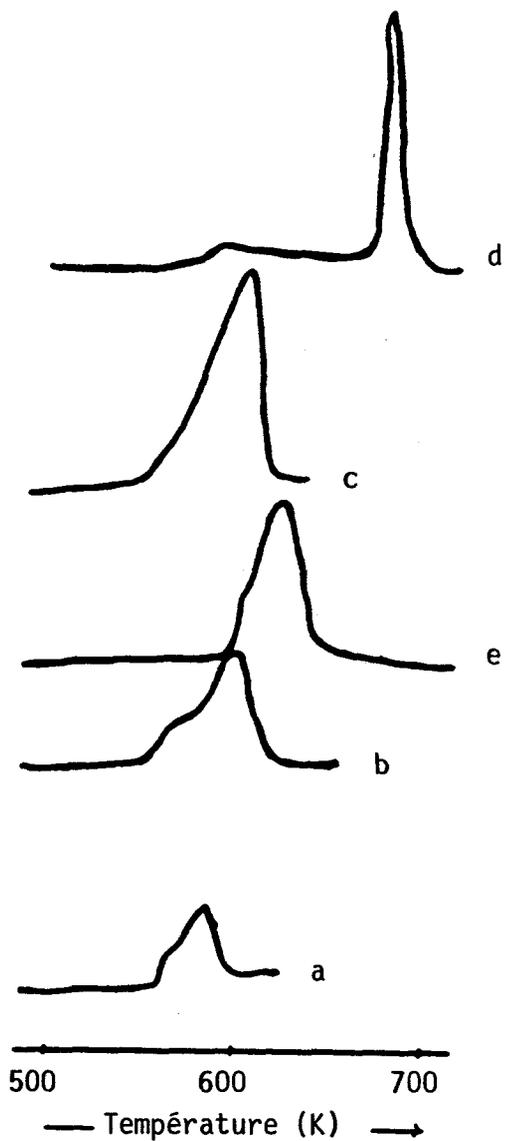


Figure III-1

Résultats TPR pour Fe₂O₃ d'après WIMMERS,
influence de l'eau et de la quantité de Fe₂O₃.

a = H₂/Ar, m = 3,6 mg

b = H₂/Ar, m = 8,2 mg

c = H₂/Ar, m = 15 mg

d = H₂/Ar saturé avec 3% d'eau, m = 7mg

e = H₂/Ar, m = 1,8 mg, 1 K/mn

vitesse de chauffe
0,2 K/mn

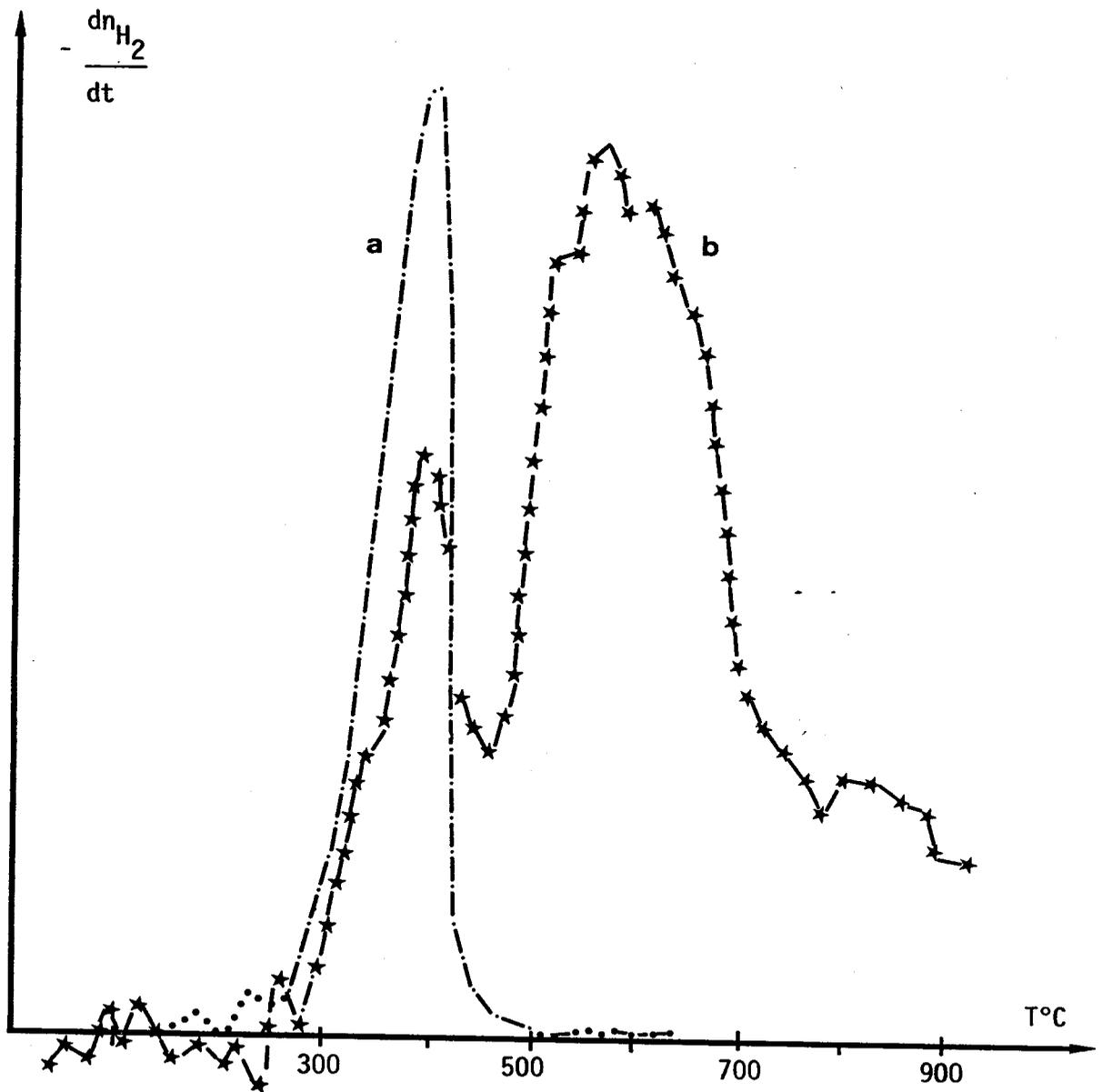
à une courbe TPR à 2 pics bien distincts, l'un vers 350°C qui correspond à la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 (il utilise 19% de l'ensemble de l'hydrogène consommé) et l'autre vers 460°C qui correspond à la réduction de la magnétite en fer métal.

Nos résultats avec l'oxyde de fer non supporté sont en bon accord avec ceux de WIMMERS et Coll. pour une vitesse de montée en température de 5 K par minute et une masse de catalyseur de 0,0116 g (courbe a, Fig. III-2). On observe en effet un début de réduction vers 300°C et la présence d'un épaulement sur la courbe $\Delta n\text{H}_2/\Delta T$ vers 350°C qui peut correspondre à la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 . Enfin, le maximum vers 400°C correspond sans doute à la réduction en fer métal. La quantité totale d'hydrogène consommé dans la réduction de cet échantillon est égale à 17 mmol H_2/g , (Fig. III-3 courbe a) et est légèrement inférieure à la valeur théorique de 18,8 mmole H_2/g . La différence entre ces deux valeurs est assez faible : de l'ordre de 9,6% par rapport à la valeur théorique. Elle peut être due à une réduction incomplète du fer, mais plus vraisemblablement à l'imprécision des mesures. En effet, dans notre mode opératoire, on suit la variation du nombre total de moles en phase gazeuse, et si la consommation d'hydrogène s'accompagne du passage en phase gaz d'un autre composé, tel que l'eau, qui serait mal piégée par les zéolithes, on sous-estimerait alors la quantité d'hydrogène consommée.

II.1.2 - Boue rouge

Pour ce catalyseur, la courbe différentielle comporte deux larges pics avec des maximums vers 400°C et 560°C (Fig. III-2 courbe b), le début de la réduction ayant lieu vers 300°C. La quantité d'hydrogène totale consommée pendant la réduction de la boue rouge entre 300°C et la température finale de 900°C est de 5,24 mmol H_2/g , valeur proche de la valeur théorique de 5,14 mmol H_2/g (calculée en supposant que tout le fer présent dans la boue rouge est sous forme Fe^{3+} et que $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}(\text{métal})$ est le seul mode de consommation d'hydrogène. L'écart entre la valeur théorique de 5,14 mmol H_2/g et la valeur expérimentale de 5,84 mmol H_2/g est $\approx 2\%$, il est sans doute dû à l'incertitude expérimentale mais pourrait également être attribué au moins partiellement à la réduction d'oxydes autres que Fe_2O_3 .

Le premier maximum observé sur la courbe différentielle de consommation de l'hydrogène vers 400°C peut sans doute être attribué à la réduction



——* boue rouge m = 0,051 g, vitesse de chauffe 5°C/mn

..... Fe₂O₃ m = 0,0116 g, vitesse de chauffe 5°C/mn

Figure III-2

Courbes $\frac{dn_{H_2}}{dt} = f(T)$ dans les réactions de réduction thermoprogammée

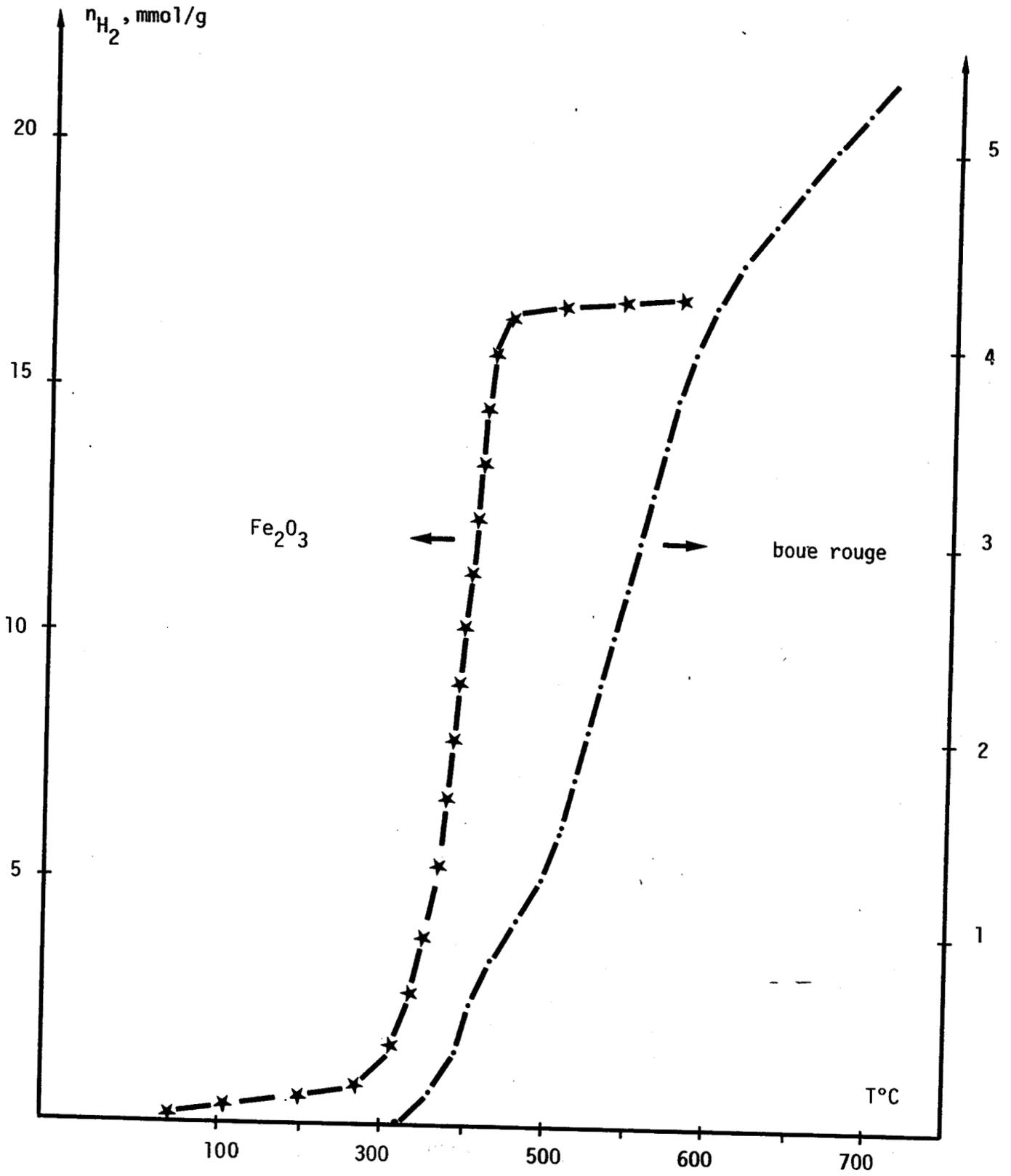


Figure III-3

Courbes $n_{H_2} = f(T)$.

de l'oxyde de fer en fer métal sans aucune interaction avec les autres composants présents dans la boue rouge. Le deuxième pic vers 560°C peut correspondre à la réduction de l'oxyde de fer lié aux autres oxydes notamment sous forme de silicates, titanates, aluminates, phosphates etc...

En conclusion, il semble bien que la presque totalité du fer présent dans Fe_2O_3 soit réduite en fer métal aux environs de 400°C sous des pressions d'hydrogène de 1/3 d'atmosphère et à plus forte raison de quelques dizaines de bars. Par contre, pour la boue rouge, seulement environ 20% de l'oxyde de fer est réduite en fer métal dans ces conditions, le reste étant réduit à des températures nettement plus élevées (environ 150°C supérieure).

III - ETUDE DE LA SURFACE DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X : XPS

III.1 - CATALYSEURS NON SULFURES

Le tableau III-3 donne la liste des catalyseurs étudiés par XPS ainsi que les traitements subis par les échantillons avant analyse de leur surface. En fait, rappelons que la technique XPS ne concerne pas seulement la surface du solide mais analyse une couche de quelques nanomètres (3 à 5 nm).

Catalyseurs	Traitements
Fe_2O_3 (SFEC)	<ul style="list-style-type: none"> - sans aucun traitement - après test avec l'anisole, noyé dans l'heptane - après test avec l'anisole, sorti à l'air - après test avec l'anisole, traité sous-H_2 pendant 4h - sulfuré
Fe_2O_3/SiO_2	<ul style="list-style-type: none"> - sans aucun traitement - après test avec l'anisole, sorti à l'air
Boue rouge	<ul style="list-style-type: none"> - sans aucun traitement - sulfurée

Tableau III-3

Catalyseurs caractérisés par X P S.

III.1.1 - Fe_2O_3

Pour ce catalyseur, nous avons analysé les signaux Fe2p, 01s, (Fig. III-4), Cls, S2p et Cl2p des principaux éléments. Les énergies de liaison correspondantes ont été calculées par rapport à l'énergie de liaison des électrons 1s du carbone (285 eV) prise comme énergie de référence. Les rapports stoechiométriques ont été calculés à partir des rapports de surfaces selon la méthode approchée reportée dans la partie expérimentale.

Dans le tableau III-4 nous avons reporté pour Fe_2O_3 sans aucun traitement, les différentes énergies de liaison relatives aux niveaux étudiés, les rapports des surfaces des différents éléments ainsi que les rapports stoechiométriques, la référence choisie ici étant le fer.

Elément	Niveau	$E_{\text{cinétique}}$ eV	E_{liaison} eV	$\frac{IEI}{I_{\text{Fe}}}$	$\frac{nEI}{n_{\text{Fe}}}$
Fe	2p _{3/2}	773	711,1	-	-
C	1s	1201,4	285	0,036	0,28
O	1s	955	530,4 + épaulement	0,25 0,14	0,96 0,54
Cl	2p	1317,6	198,7	0,017	0,05
S	2p	1287,6	168,8	0,0046	0,018

Tableau III-4

Caractéristiques XPS de Fe_2O_3 (sans aucun traitement)

L'énergie de liaison correspondant au niveau Fe2p_{3/2} est de 711,1 eV et correspond bien aux valeurs habituellement observées pour Fe^{3+} dans Fe_2O_3 . Nous avons reporté dans le tableau III-5 les valeurs des énergies de liaisons relevés dans la littérature (112-115) correspondant aux différents éléments étudiés.

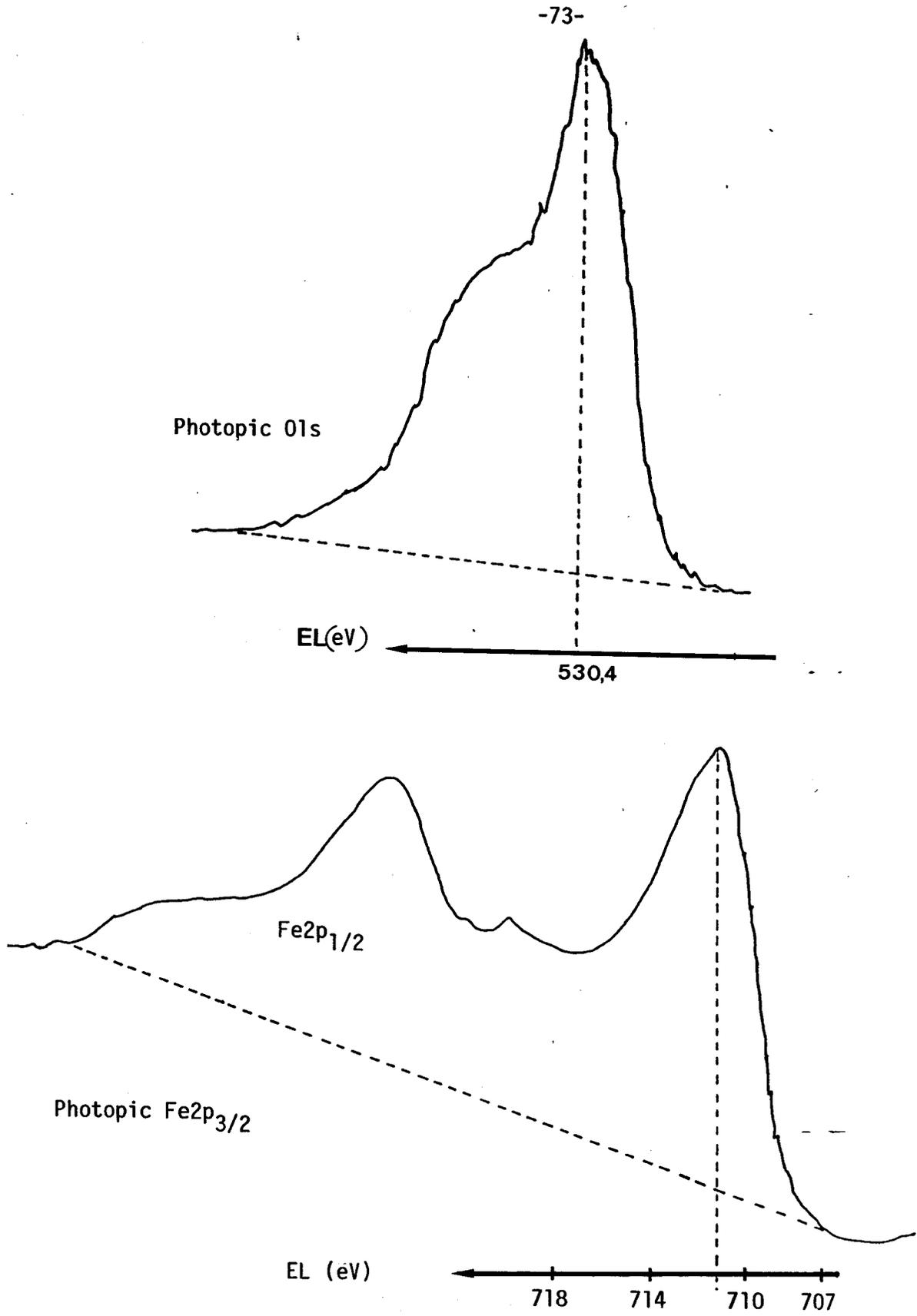


Figure III-4

Photopics des niveaux 01s, Fe2p_{3/2} dans Fe₂O₃
(non supporté non réduit)

Elément	Fe (met)	Fe ²⁺ (Fe ₃ O ₄)	Fe ³⁺ (Fe ₂ O ₃)	O ²⁻ (Fe ₂ O ₃)	OH ⁻	Fe (FeS)	S (FeS)	Ref.
niveau E	2p _{3/2}	2p _{3/2}	2p _{3/2}	1s	1s	2p _{3/2}	2p	
E _{liaison} eV	706,6	709,5	710,6	529,2	530,9		161,8	(102)
	706,6	-	-	-	-	708,7	161,8	(103)
	-	-	-	530,2	532,1	708,9	161,8	(104)
	706,8	-	710,9	529,9	531,4	-		(105)

Tableau III-5

Valeur des énergies de liaison des éléments étudiés relevés dans la littérature.

Le signal de O1s est complexe et semble caractéristique de ce qui est généralement obtenu pour les oxydes de métaux de transition de la 1ère série (116). On observe un pic assez fin pour une énergie de liaison de 530,4 eV qui correspond vraisemblablement à O²⁻, ainsi qu'un épaulement vers 532 eV semblant révéler la présence de groupements hydroxyles. La largeur du signal de ces groupes OH indique la présence de plusieurs types de liaisons sans doute provenant de l'hydroxyde ferrique et d'eau adsorbée ou de constitution. Notons qu'une partie non négligeable de l'oxygène se trouve sous forme OH (environ 30%).

On a également observé les photopics du chlore et du soufre. La position du pic Cl2p correspond bien à Cl⁻ et le soufre est présent sous forme de sulfates, l'énergie de liaison de son niveau 2p égale à 168,8 eV étant caractéristique des ions SO₄⁻.

Le calcul des rapports stœchiométriques (nE1/nFe) indique (tableau III-4) pour l'oxygène une valeur de 1,5 qui correspond exactement à sa valeur théorique dans Fe₂O₃. Or, étant donné qu'environ 1/3 du signal O1s est dû aux groupes hydroxyles, on aurait pu s'attendre à observer un rapport nO/nFe supérieur à 1,5. Il est donc probable que la majorité des OH sont

en surface et liés aux atomes de Fe. Il faut cependant remarquer que la présence d'ions Cl^- et SO_4^{--} , (rapport $n\text{Cl}/n\text{Fe}$ et $n\text{S}/n\text{Fe}$ égaux à 0,05 et 0,018 respectivement), indique que une faible partie du fer se trouve sans doute à l'état de chlorure (1,7%) et de sulfate (1,8%). L'excès d'oxygène serait donc de l'ordre de 3 à 4% par rapport au fer (dans Fe_2O_3), peut être légèrement supérieur compte tenu de l'incertitude sur les déterminations des surfaces des pics.

Notons le bon accord entre les résultats de cette analyse XPS et l'analyse chimique qui indiquait la présence d'environ 1,2% en poids de chlore ce qui correspond à un rapport atomique $n\text{Cl}/n\text{Fe}$ de 0,054 si l'oxyde ferrique a globalement la formule Fe_2O_3 .

Les résultats qui précèdent sont relatifs comme on l'a signalé, à Fe_2O_3 SFEC d'origine sans aucun traitement. Ce solide étant susceptible d'être transformé, soit au cours du prétraitement sous hydrogène lors de la montée en température, soit au cours du test catalytique, nous avons essayé d'examiner l'échantillon de Fe_2O_3 après le test avec l'anisole. Le traitement exact subi par le catalyseur est le suivant : montée en température à 300°C sous 30 bars d'hydrogène (environ 30 mn), puis test avec l'anisole ($P_{\text{totale}} = 30$ bars, $P_{\text{anisole}} = 0,0978$ atm, débit d'anisole : $3,7 \times 10^{-3}$ mol/h) à des températures comprises entre 250 et 400°C pendant environ 70 heures.

Ici un problème se pose : celui de la réoxydation éventuelle du fer lors de la remise à l'air de l'échantillon, c'est pourquoi nous avons essayé de "noyer" le catalyseur dans le réacteur, maintenu sous courant d'hydrogène, en introduisant de l'heptane par la branche de sortie du réacteur de façon à minimiser le contact avec l'oxygène. Les signaux O1s et Fe2p sont représentés dans la fig. III-5. On remarque un épaulement vers les faibles énergies de liaisons (E.L. $\text{Fe}2p_{3/2} = 707$ eV) correspondant à la présence de fer métallique, sur le flanc du signal du Fe^{3+} (E.L. $\text{Fe}2p = 710,8$ eV). La grande majorité du fer dans cet échantillon se trouve donc à l'état Fe^{3+} . Le signal O1s s'est sensiblement modifié par rapport à celui du catalyseur non prétraité. On observe bien toujours le pic des O^{2-} , mais le signal est très étalé vers les fortes énergies de liaisons indiquant un spectre presque continu de différents groupes OH. Il est également possible que des carbonates soient présents à la surface du catalyseur. L'épaulement à des énergies de liaisons voisines de $533,4$ eV est vraisemblablement lié

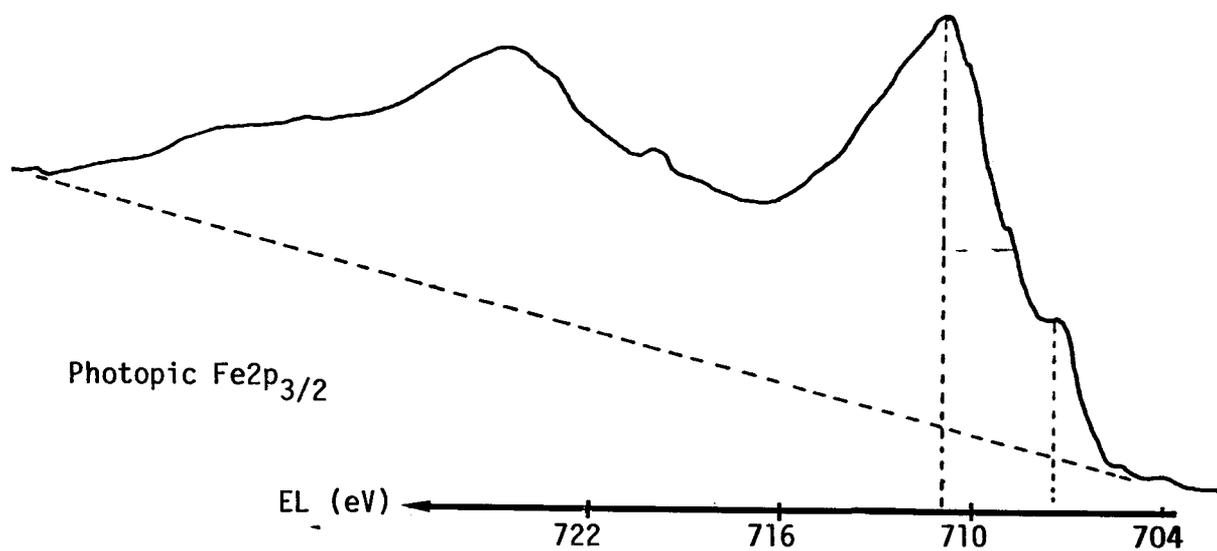
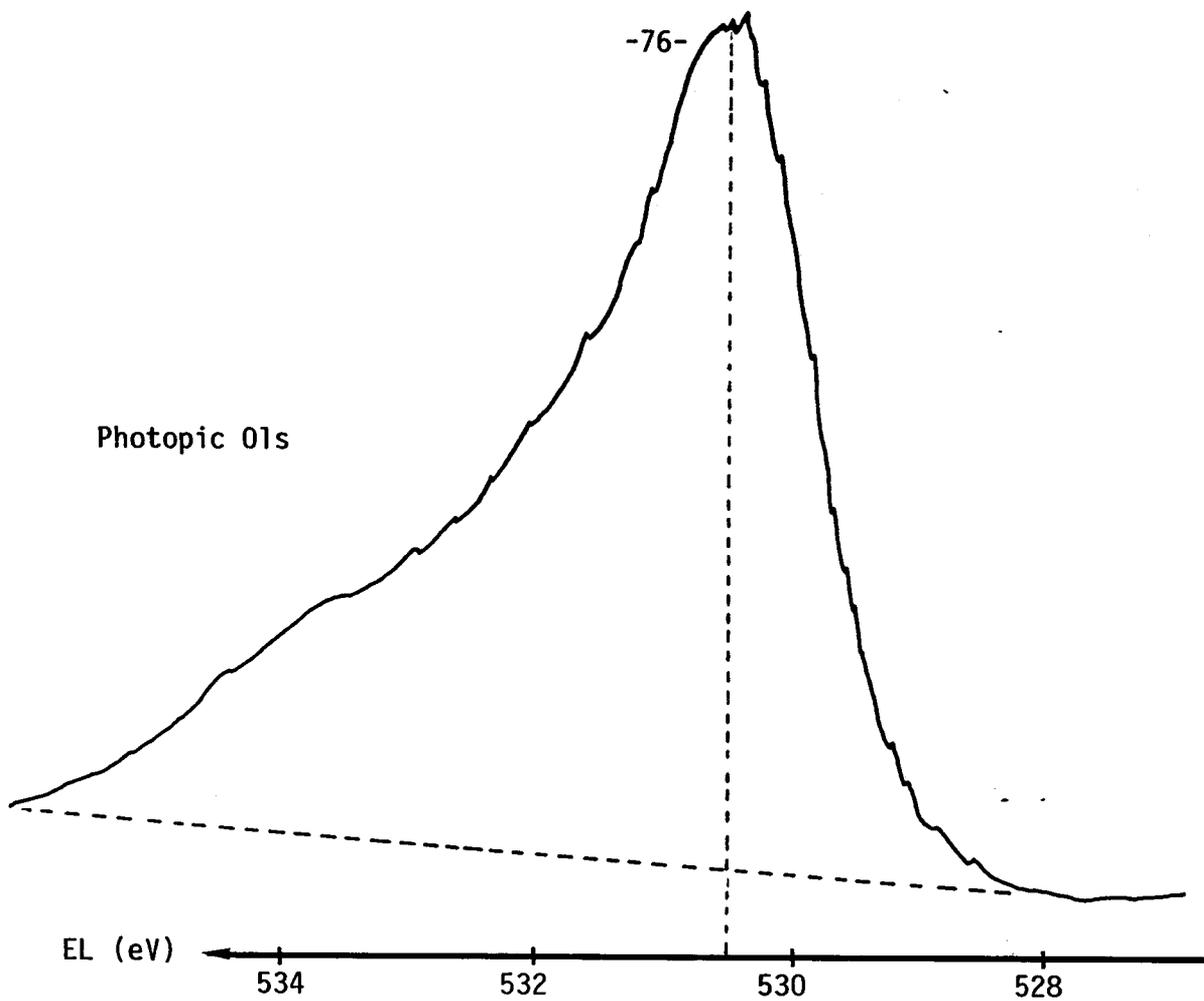


Figure III-5

Photopics des niveaux 01s, et Fe2p_{3/2} dans Fe₂O₃
 (testé avec l'anisole sorti dans l'heptane)

à la présence d'eau.

Le tableau III-6 rassemble les énergies de liaisons ainsi que les rapports d'intensités et les rapports stœchiométriques.

Elément	Niveau	$E_{\text{cinétique}}$ (eV)	E_{liaison} (eV)	IE1/IFe	nE1/nFe
Fe	2p _{3/2}	771,8	710,8		
		775,6	707		
O	1s	952,15	530,5	0,24	0,93
		949,25	533,5	0,21	0,80
C	1s	1197,65	285	0,127	1,93
Cl	2p	1282,5	200,1	0,0077	0,023
S	2p	1320	162,6	0,007	0,027

Tableau III-6

Caractéristiques XPS de Fe₂O₃ noyé dans l'heptane après test avec l'anisole.

Le déplacement du photopic relatif à S2p de 168,8 eV pour l'échantillon non traité à 162,6 eV indique que le sulfate présent initialement s'est réduit en sulfure, mais qu'il s'est peut être légèrement réoxydé lors de la remise à l'air ou qu'il a adsorbé soit de l'oxygène, soit un composé oxygéné pour tenir compte du changement d'énergie de liaison du niveau S2p par rapport au sulfure de fer (E.L. = 101,8 eV). On constate que par rapport au catalyseur "neuf", les rapports nC/nFe et nO/nFe ont augmenté, ce qui est parfaitement normal, l'anisole, les produits de réaction, et l'heptane restant au moins partiellement adsorbés sur l'échantillon.

Pour tester si la protection de l'heptane est efficace nous avons examiné par XPS un autre échantillon de Fe₂O₃ après réaction avec l'anisole mais après remise à l'air suivant un simple balayage par l'azote.

La figure III-6 représente les photopics Fe2p et O1s relatifs à cet échantillon. On constate ici comme dans le cas précédent que la majorité du fer se trouve sous forme Fe³⁺ (E.L. Fe2p_{3/2} = 710,6 eV), la proportion de fer métal (E.L. Fe2p_{3/2} = 706,8 eV) est légèrement supérieure à ce qui était observé pour le catalyseur manipulé sous heptane. Le tableau III-5 rassem-

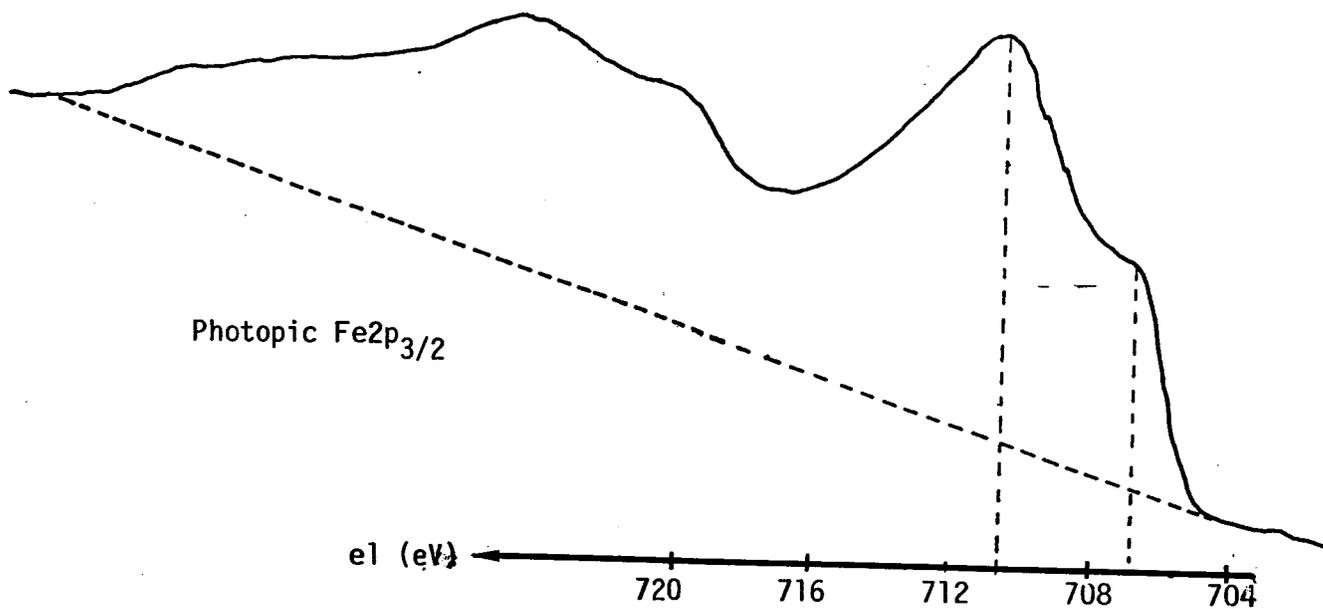
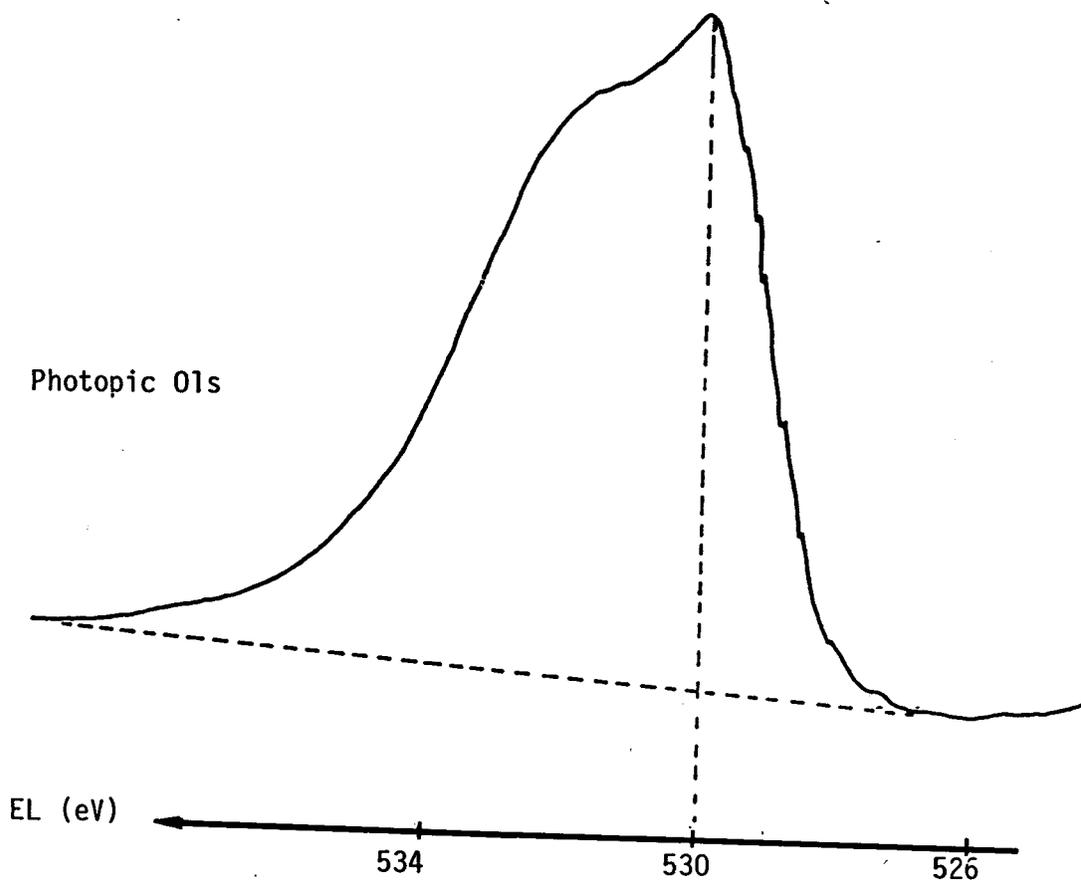


Figure III-6

Photopics des niveaux 01s, Fe2p_{3/2} de Fe₂O₃
(réduit teste avec l'anisole sorti à l'air)

ble les caractéristiques XPS de cet échantillon.

Elément	Niveau	$E_{\text{cinétique}}$ (eV)	E_{liaison} (eV)	IEI/IFe	nEI/nFe
Fe	2p _{3/2}	775,6 779,4	710,6 706,8		
C	1s	1201,2	285	0,25	1,94
O	1s	956,2 954	530 532,2	0,24 0,20	0,98 0,78 1,69
Cl	2p	1287	199,2	0,0069	0,02
S	2p	1318 1324,6	168,2 161,6	0,002 0,003	0,008 0,012 0,02

Tableau III-7

Caractéristiques XPS de Fe₂O₃
(testé avec l'anisole et remis à l'air)

On remarque la grande différence dans l'allure du signal O1s par rapport à celui obtenu pour le solide transféré sous heptane. Par contre on retrouve un signal assez analogue à celui de Fe₂O₃ non traité. Cependant, les rapports nO/nFe sont peu différents (1,69 contre 1,73) et surtout les rapports nO²⁻/nFe sont pratiquement identiques : 0,93 et 0,98. Donc, seules les répartitions des oxygènes dans la région des groupes hydroxylés sont différentes. Le rapport nC/nFe a fortement décru, la valeur importante observée dans l'expérience précédente était donc probablement due en grande partie à l'heptane restant sur le catalyseur. Il semblerait que la teneur en chlore ait diminué par rapport à Fe₂O₃ non traité (nCl/nFe = 0,02 au lieu de 0,05), ceci est parfaitement logique puisqu'il se forme de l'eau au cours de la réaction et que l'eau est bien connue pour "déchlorer" les catalyseurs.

Pour ce qui est du soufre (Fig. III-7) le rapport nS/nFe reste inchangé. Par contre, alors que pour l'échantillon non traité le soufre était entièrement présent sous forme de sulfate, dans le cas présent on observe deux pics bien distincts : l'un à 168,2 eV correspondant sans doute au sulfate réformé lors de la remise à l'air et le second à 161,6 eV caractéristique d'un sulfure (tableau III-5). Le rapport nS²⁻/nFe, approximativement égal à 0,012 (tableau III-7) indique qu'environ 1,2% du fer se trouve donc

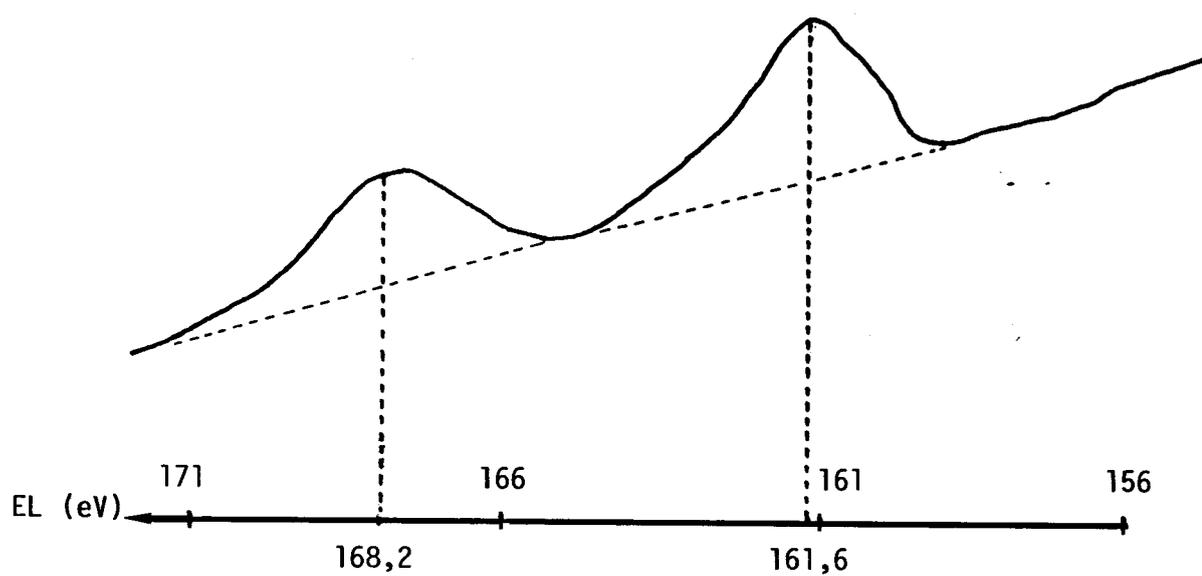


Figure III-7

Photopic de S2p dans Fe_2O_3 réduit testé
avec l'anisole puis sorti à l'air.

à l'état de sulfure.

Comme on vient de le signaler, les signaux Fe2p des échantillons transférés sous heptane et à l'air ne sont pas très différents. Ceci peut être dû à deux raisons :

- ou bien le transfert sous heptane est inefficace pour la protection vis à vis de la réoxydation

- ou bien ces signaux correspondent à l'état de fer tel qu'il se trouve après réaction.

Pour tenter d'éclaircir un peu la question, nous avons donc réduit un échantillon de Fe_2O_3 après réaction et conservé sous heptane, sous flux d'hydrogène pendant 4 heures à 420°C dans un réacteur attaché à la boîte à gants, puis transféré la grille supportant le catalyseur dans la chambre d'analyse par l'intermédiaire de la boîte à gants selon une procédure courante dans le laboratoire (117). Les résultats sont représentés sur la figure III-8 et dans le tableau III-8.

Elément	Niveau	$E_{cinétique}$ (eV)	$E_{liaison}$ (eV)	IE1/IFe	nE1/nFe
Fe	$2p_{3/2}$	771,5	711,1	0,08	0,28
		775,4	707		
C	1s	1197,6	285	0,045	0,33
O	1s	952,05	530,5	0,245	0,96
		949,25	533,35	0,073	0,16 1,12

Tableau III-8

Caractéristiques XPS de Fe_2O_3 réduit à 420°C pendant 4 heures et transféré dans la boîte à gants.

La comparaison des spectres des figures III-4 et III-8 montre que la réduction par H_2 à 420°C et le transfert en boîte à gants n'a pas grande influence sur l'état du catalyseur. Seule la proportion d'oxygène sous forme de groupes hydroxyles a bien diminué, résultat d'une élimination d'eau au cours de la réduction à 420°C.

Le rapport nO/nFe inférieur à 1,5 ainsi que la présence du signal du fer (0) indiquent bien une réduction partielle du fer. Le rapport nC/nFe

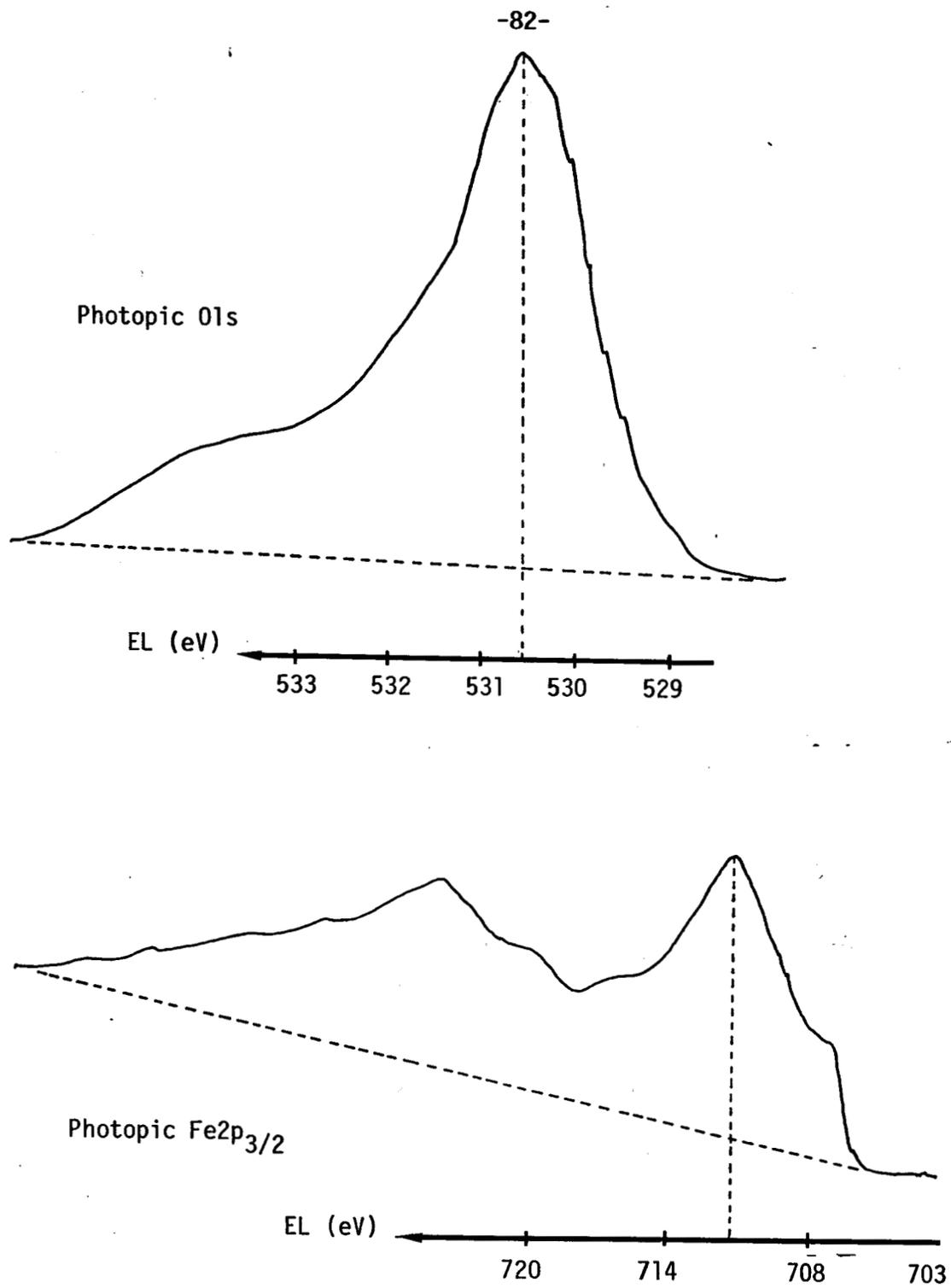


Figure III-8

Photopics des niveaux 01s Fe2p_{3/2} dans Fe₂O₃
 (traité à 400°C sous H₂, manipulé sous atmosphère inerte)

a également diminué par rapport à l'échantillon non réduit, une partie du carbone a donc été éliminée au cours du traitement sous hydrogène.

La faible réduction du fer au cours de ce traitement est surprenante. En effet, la thermoréduction programmée a clairement indiqué que Fe_2O_3 est totalement réduit à 420°C . Cette différence entre les résultats tirés des deux techniques peut simplement indiquer que la boîte à gants n'est pas parfaitement étanche et contient suffisamment d'eau et d'oxygène pour réoxyder presque totalement la surface des catalyseurs lors du transfert. Mais d'autre part, le catalyseur a travaillé, non seulement sous hydrogène, mais également en présence d'anisole, composé oxygéné. Une autre hypothèse, quoique peut être sujette à caution, pourrait donc être que, en présence d'anisole le fer soit stabilisé sous une forme oxydée et plus difficilement réductible.

III.1.2 - Boue rouge

La boue rouge a été examinée par XPS seulement telle qu'elle nous a été transmise par GDF sans aucun traitement. Le balayage de la zone d'énergie cinétique comprise entre 1200 et 1400 eV a révélé la présence de Si, Al, Fe, Mg, Ti, Na, Ca, Ni en bon accord avec l'analyse chimique; on a également détecté du soufre, du chlore et du phosphore. Les signaux obtenus pour les niveaux Fe2p et O1s sont reproduits dans la figure III-9 et les résultats pour tous les éléments étudiés sont rassemblés dans le tableau III-9.

Le photopic de O1s présente deux maximums, l'un à 529,9 eV caractéristique de O_2^- , dans les oxydes des métaux de la première série de transition, l'autre plus intense vers 531,7 eV. Etant donné la teneur importante en phosphore à l'état de phosphates (E.L. Fe2p = 133,9 eV caractéristique de PO_4^{3-}), une part de ce pic est probablement à attribuer à l'oxygène dans PO_4^{3-} (et sans doute dans SO_4^{2-}). Les éléments Ti, Si et Al sont présents à l'état oxydé Ti^{4+} , Si^{4+} et Al^{3+} . Cependant, les énergies de liaison déterminées ici sont systématiquement plus faibles que les valeurs obtenues à l'état oxyde pour Ti2p : 458,7 eV (118-120), si 2p : 103,6 eV (121) et Al2p : 74,8 eV (122) dans TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 respectivement. Il est donc possible que ces éléments soient inclus dans des composés interoxydes tels que aluminates, silicates, silico-aluminates et titanates. Quant au fer, il est totalement à l'état Fe^{3+} ($\text{Fe}2p_{3/2} = 710,9$ eV) sans doute sous diverses formes : Fe_2O_3 , phosphate etc...

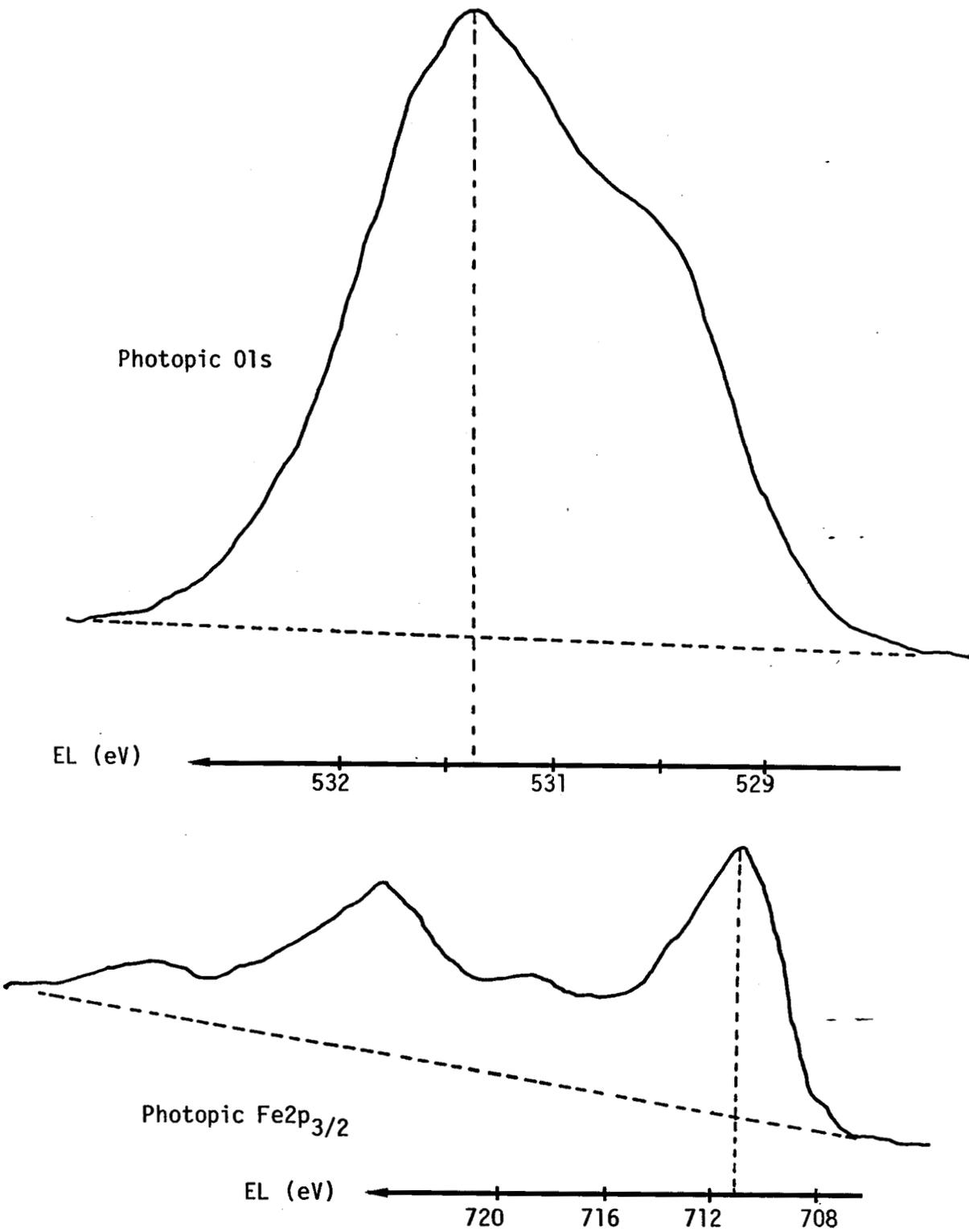


Figure III-9

Photopics des niveaux 01s, Fe2p_{3/2} dans la boue rouge

La comparaison des rapports n_{El}/n_{Fe} obtenus par XPS ou par analyse chimique indique que ces rapports sont du même ordre de grandeur. Pour Si et Ti, ils sont identiques compte tenu des incertitudes expérimentales. Par contre, pour Ca, Al et Na les rapports calculés à partir des intensités des photopics XPS sont nettement supérieurs à ceux obtenus par analyse chimique ce qui semble mettre en évidence un enrichissement de la surface du solide en ces éléments.

Elément	Niveau	$E_{cinétique}$ (eV)	$E_{liaison}$ (eV)	I_{El}/I_{Fe}	n_{El}/n_{Fe}	Analyse chimique
Fe	2p	767,3	710,9			
O	1s	948,4	529,9	0,86	3,3	
		946,6	531,7	1,34	5,15	
C	1s	1193,2	285	0,27	2,08	
Ti	2p	1020,1	458,1	0,30	0,39	0,395
Ca	2p	1130,9	347,3	0,18	0,29	0,15
Al	2p	1403,95	74,25	0,177	1,89	1,42
Si	2p	1376	102,1	0,08	0,58	0,53
Na	2p	1447	30,6	0,027	0,74	0,44
S	2p	1309,5	168,7	0,0204	0,078	-
Cl	1s	1280,2	198,7	0,019	0,057	-
P	2p	1344,8	133,9	0,030	0,16	

Tableau III-9

Résultats XPS de la boue rouge
(sans aucun traitement).

III.1.3 - Fe₂O₃ supporté sur silice

a) Fe₂O₃/SiO₂ sans traitement

Le signal Fe2p fig. III-10 montre bien qu'il n'existe qu'une seule espèce de fer à l'état Fe³⁺. Cependant, l'énergie de liaison (tableau III-10) correspondant à Fe2p_{3/2} est égale à 711,8 eV et supérieure d'environ 1 eV à la valeur habituellement observée pour Fe₂O₃, sans doute sous l'influence d'un effet de support.

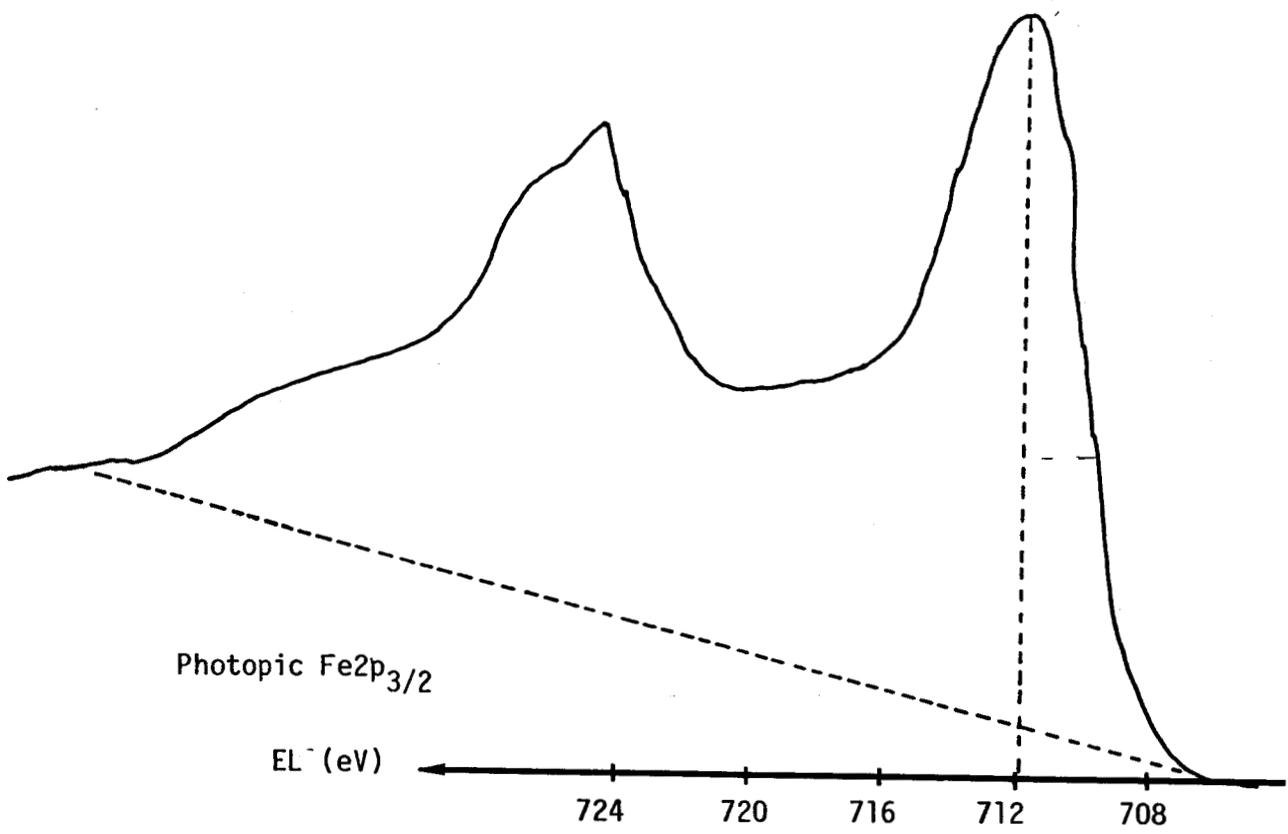
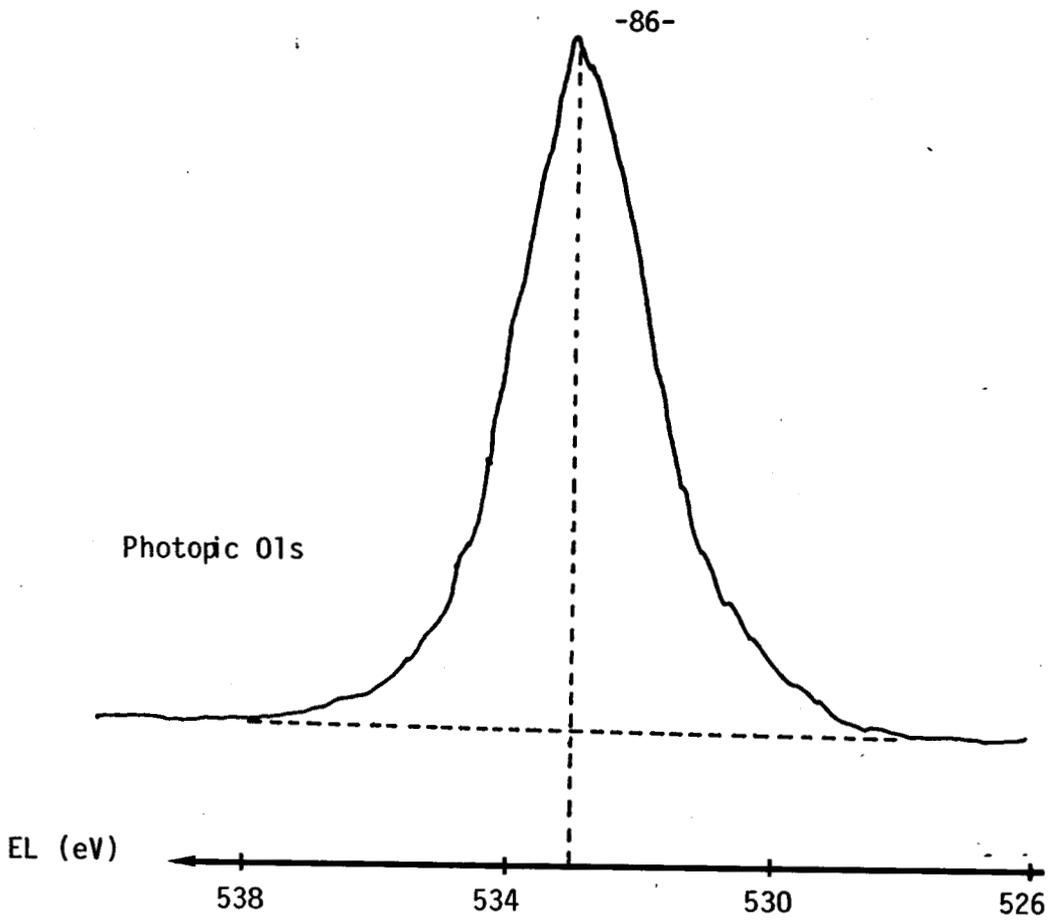


Figure III-10

Photopics des niveaux O1s, Fe₂p_{3/2} dans Fe₂O₃/SiO₂.

Le photopic 01s est simple (Fig. III-10), son énergie de liaison de 532,9 eV est celle de l'oxygène dans SiO₂. Une dissymétrie vers les faibles énergies de liaison est probablement à attribuer à O²⁻ dans Fe₂O₃. La position du pic Si2p à 103.6 eV est caractéristique de SiO₂.

Elément	Niveau	E _{cinétique} (eV)	E _{liaison} (eV)	IEI/IFe	nEI/nFe
Fe	2p _{3/2}	771	711,8	-	-
O	1s	949,9	532,9	3,9	15,09
C	1s	1197,8	285	0,048	0,37
Si	2p	1379,4	103,4	0,92	6,64

Tableau III-10

Résultats XPS de Fe₂O₃/SiO₂.

b) Fe₂O₃/SiO₂ après test avec l'anisole et transfert à l'air (tableau III-11)

Elément	Niveau	E _{cinétique} (eV)	E _{liaison} (eV)	IEI/IFe	nEI/nFe
Fe	2p _{3/2}	771,6	711,8		
Fe(°)		774	709,4		
Si	2p	1379,3	103,5	2	14,4
C	1s	1198,4	285	0,4	3
O	1s	950,3	533,1	7,4	28,6

Tableau III-11

Résultats XPS de Fe₂O₃/SiO₂
après test avec anisole.

Le spectre de cet échantillon n'est pas représentatif du catalyseur lors du test catalytique puisqu'il a été réoxydé lors de la remise à l'air. Cependant, un léger épaulement vers 709,4 eV sur le côté du pic Fe2p_{3/2} princi-

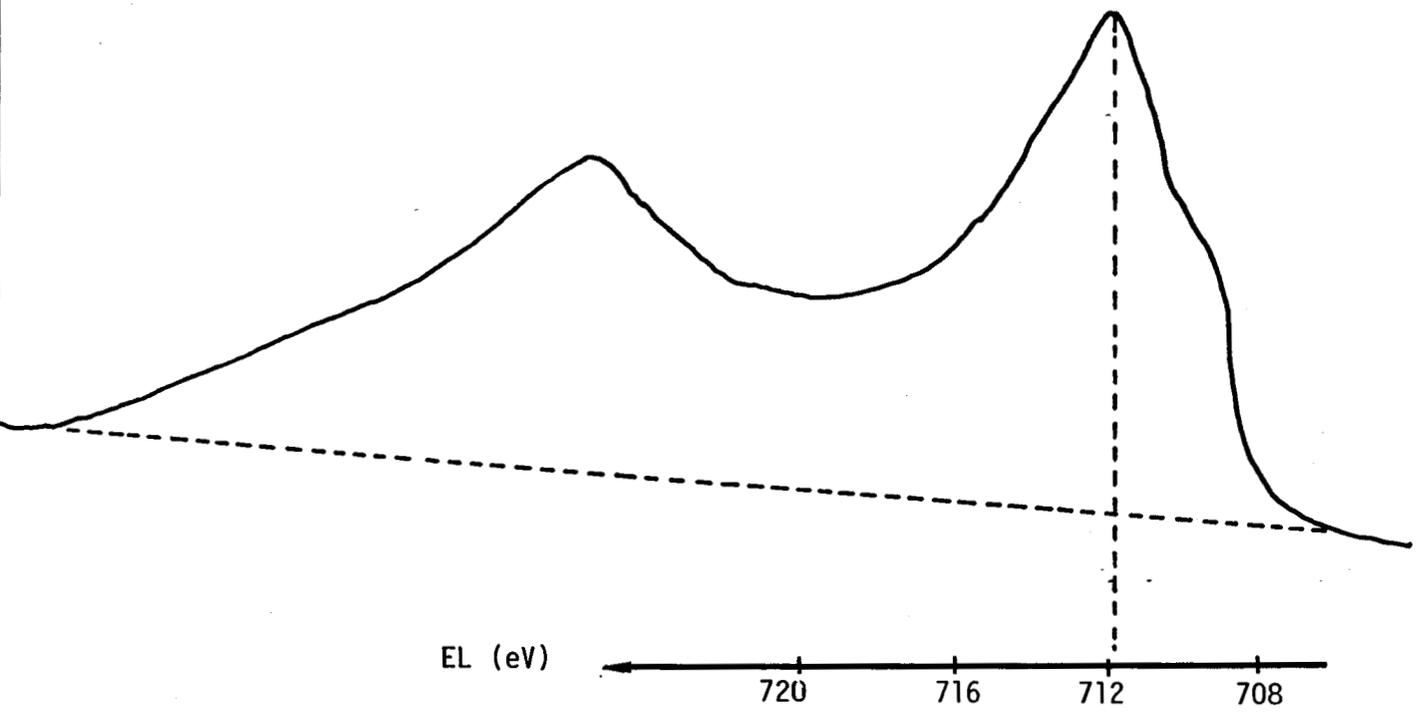


Figure III-11

Photopic de Fe2p_{3/2} dans Fe₂O₃/SiO₂
réduit testé sur anisole.

pal à 711,8 eV (comme dans le cas précédent) (Fig. III-11) indique la présence de Fe^{2+} formé probablement au cours d'une réduction incomplète de Fe^{3+} dans les conditions de réaction, la difficulté de réduction des catalyseurs au fer sur support en fer métal étant bien connue depuis longtemps.

III.2 - CATALYSEURS SULFURES

La procédure de sulfuration par un mélange hexane - DMDS a été décrite auparavant. Les échantillons ont tous été transférés à l'air.

III.2.1 - Fe_2O_3 -sulfuré

Le signal du soufre S2p est complexe (Fig. III-12) : on observe la présence de sulfate (E.L. S2p = 168,8 eV) avec $nSO_4^{--}/nFe = 0,175$, de sulfure (de fer) (E.L. S2p = 161,4 eV, $nS^{--}/nFe = 0,40$) et, vers les fortes énergies de liaison (vers 162 eV) par rapport à S^{2-} des sulfures, d'une troisième forme de soufre qui pourrait être des ponts disulfurés ou des SH^- ($nSx/nFe = 0,20$). La présence de ces ponts disulfurés ne serait pas surprenante car ils peuvent provenir soit du DMDS adsorbé, soit de la décomposition du DMDS. S^{2-} est vraisemblablement sous forme de sulfure de fer, de même les sulfates qui proviennent en grande majorité de l'oxydation du sulfure lors de la remise à l'air. Une ambiguïté subsiste pour les ponts disulfures, sont-ils ou non liés au fer ? Quoi qu'il en soit, il est évident que le traitement par le DMDS a sulfuré au moins partiellement le fer. Notons que ce signal S2p vers 162 eV pourrait aussi être dû à des oxysulfures ou à un sulfure ayant chimisorbé de l'oxygène.

Elément	$E_{cinétique}$ (eV)	$E_{liaison}$ (eV)	IEI/IFe	nEI/nFe
Fe2p _{3/2}	775	711,6	-	-
	776,4	708,6	0,05	0,17
Cl _s	1201,9	1486,6	0,078	0,58
	956,4	530,2	0,14	0,56
	954,9	531,8	0,36	1,39
O _{1s}	952,5	533,8	0,08	0,31
	1325,2	161,4	0,07	0,40
	1324,5	162,1		
S2p	1317,8	168,8	0,03	0,17

Tableau III-12

Résultats XPS de Fe_2O_3 sulfuré.

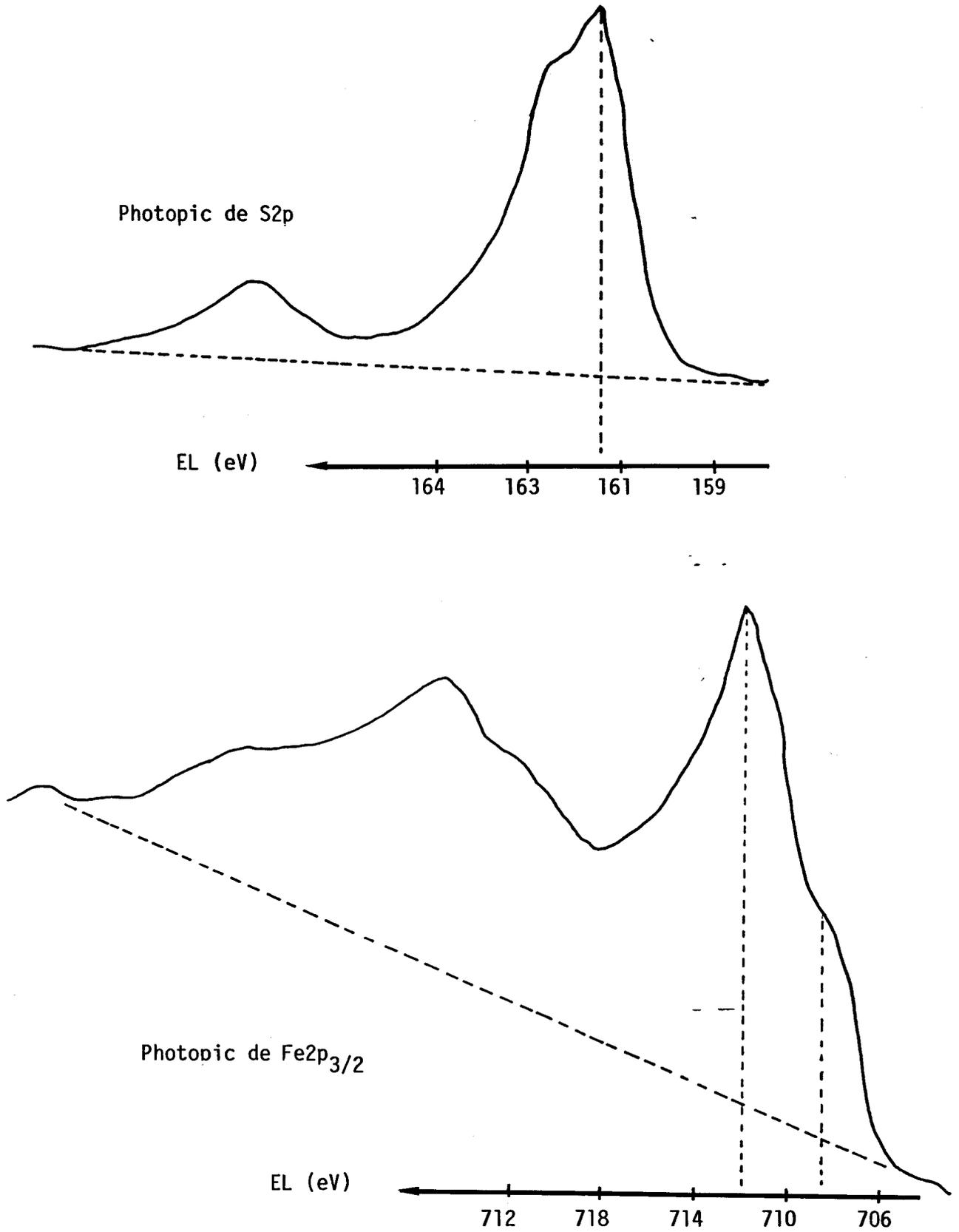


Figure III-12
Photopics des niveaux S2p, Fe2p_{3/2}
(Fe₂O₃ non supporté, sulfuré)

Le spectre relatif à Fe2p (Fig. III-12) présente un maximum vers 711,6 eV (E.L. de Fe2p_{3/2} qui ne correspond en aucun cas à Fe³⁺ initial non sulfuré (115) mais pourrait au contraire provenir du fer II, soit à l'état de sulfate (E.L. Fe2p_{3/2} = 711,1 ± 0,2 eV) ou d'oxysulfure provenant de la réoxydation du sulfure de fer lors de la remise à l'air. Cette énergie de liaison semble trop importante pour FeO, pour lequel la littérature indique une E.L. du niveau 2p_{3/2} de 709,5 eV (avec comme référence Cls à 284,6 eV) (112). L'épaule à une énergie de liaison voisine de 708,6 eV provient très probablement du sulfure de fer, cette valeur de 708,6 eV se rapprochant très fort de celle de 708,9 eV reportée par NAR NARAYAN et Coll. pour FeS (114). Il semble donc que une bonne partie de fer ait été sulfurée (au cours du prétraitement au moins entre 38 et 58%) mais que le sulfure de fer formé ait été en grande partie réoxydé en Fe II lors du transfert de l'échantillon. Le signal très complexe de l'oxygène (Fig. III-13) indique la présence de O²⁻ oxyde (à 530,2 eV) de groupes -OH et sans doute d'oxygène sous forme de sulfate et d'eau.

III.2.2 - Boue rouge sulfurée

Elément	Niveau	E _{cinétique} (eV)	E _{liaison} (eV)	IEI/IFe	nEI/nFe
Fe	2p _{3/2}	772	711,5	-	-
		775,8	708,3		
O	1s	951,8	532,2	1,435	5,53
		953,4	530,7		
C	1s	1199,1	285	0,096	0,72
Ti	2p	1024,9	459,2	0,15	0,18
Ca	2p	1135,6	348,5	0,11	0,18
Al	2p	1409,6	74,5	0,15	1,57
S	2p	1322,4	161,7	0,14	0,54

Tableau III-13

Caractéristiques XPS de la boue rouge sulfurée.

Le spectre du fer dans la boue rouge sulfurée est pratiquement superposable à celui dans Fe₂O₃ après sulfuration. Le soufre est également

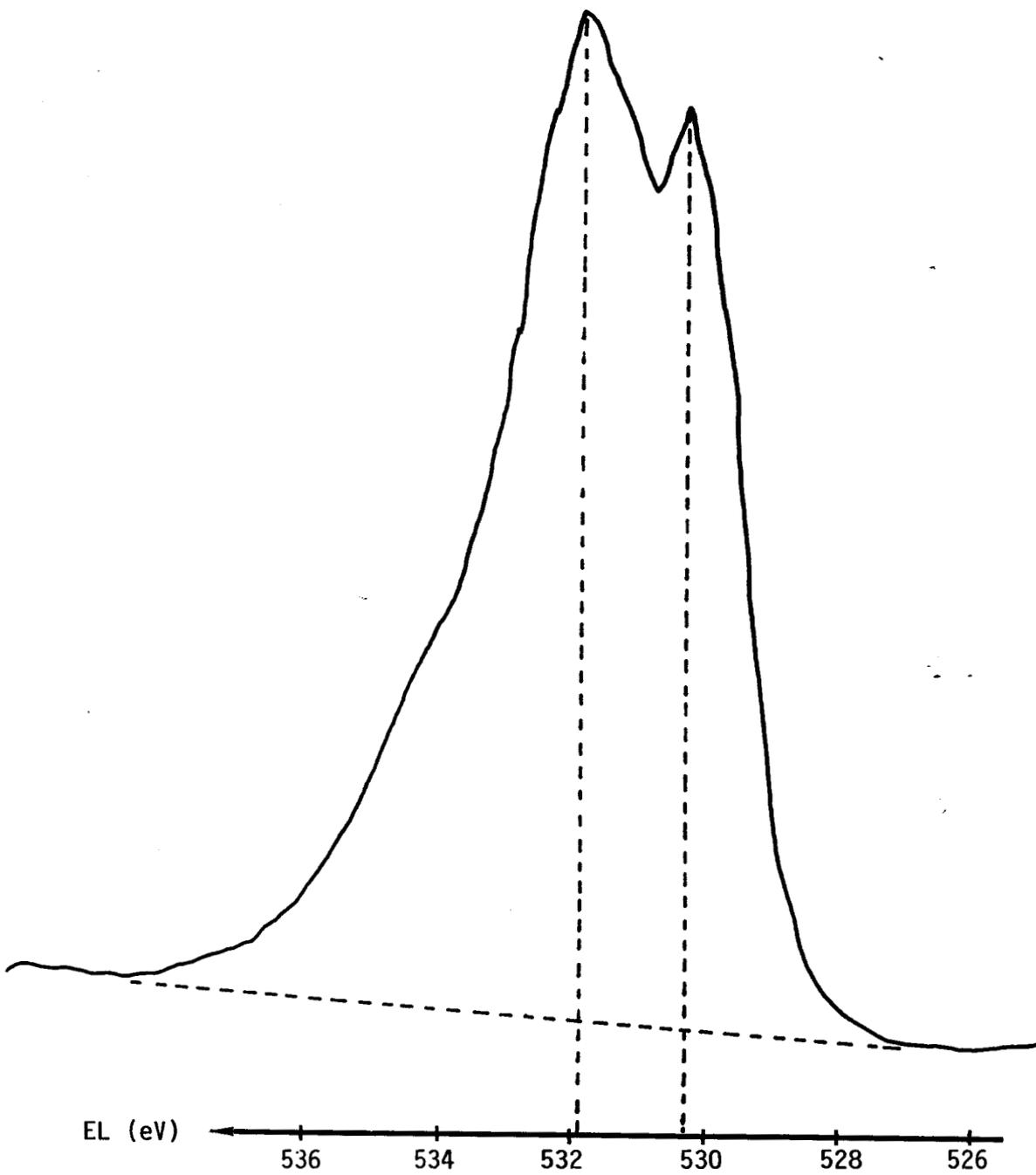


Figure III-13

Photopic du niveau 01s dans Fe₂O₃ sulfuré

présent à l'état de sulfure et de sulfate. Le rapport $nS_{\text{total}}/n\text{Fe}$ (Tableau III-13) est du même ordre de grandeur qu'avec Fe_2O_3 . Le traitement de sulfuration a donc un effet analogue sur Fe_2O_3 et sur la boue rouge. Notons que les rapports $n\text{Al}/n\text{Fe}$ et $n\text{Ca}/n\text{Fe}$ se rapprochent davantage des valeurs déduites des résultats de l'analyse chimique (Tableau III-13). Par contre le rapport $n\text{Ti}/n\text{Fe}$ devient inférieur à la valeur théorique. De même l'énergie de liaison du niveau $\text{Ti}2p$ s'est fortement déplacée vers une valeur plus grande (459,2 eV contre 458,1 eV pour la boue rouge non sulfurée).

IV - ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

a) Rappels sur les pyrrhotites Fe_{1-x}S

Le sulfure ferreux FeS se prépare facilement par fusion au rouge d'un mélange à poids égaux de limaille de fer et de soufre. On l'utilise après refroidissement de la masse fondue et concassage, pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. On obtient encore le sulfure ferreux par voie humide, en précipitant par le sulfure ammonium en présence d'ammoniaque une solution ferreuse. C'est alors un précipité noir, très légèrement soluble dans le polysulfure d'ammonium. Il existe enfin dans la nature, c'est la pyrrhotite, hexagonale, magnétique, à éclat métallique de bronze.

Ni le sulfure naturel, ni le sulfure artificiel n'ont d'ailleurs exactement la formule FeS . Leur composition correspond en réalité à Fe_{1-x}S ($0 < x < 0,2$). Certaines variétés trouvées notamment dans les météorites, se rapprochent cependant beaucoup de la formule FeS . Leur magnétisme est beaucoup plus faible que celui des pyrrhotites terrestres, on leur réserve le nom de troïlites. La structure des sulfures de fer de formule Fe_{1-x}S est isomorphe de celle de Ni-As (Fig. III-14) (123), et présente un nombre de lacunes de fer plus ou moins grand selon la valeur de x .

D'autres types de pyrrhotites naturelles (correspondant essentiellement aux compositions stoéchiométriques Fe_7S_8 , Fe_9S_{10} , $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$, $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ et FeS ont une nomenclature qui se base sur leurs structures dont les motifs sont des multiples de ceux de FeS isomorphe de Ni-As de structure hexagonale, dont les paramètres de maille sont $a = 0,344$ nm et $c = 0,578$ nm (Tableau III-14) (Exemple : la troïlite FeS dont les paramètres sont $a' = 0,594$ nm et $c' = 1,17$ nm, soit $a' = 3a$ et $c' = 2c$ est appelée pyrrhotite 2C).

Composé	Nom	Structure	% at Fe	$1-x$ $Fe_{1-x}S$
FeS_2	pyrite	cubique	33,33	0,500
Fe_7S_8	pyrrhotite monoclinique	4C	46,67	0,875
Fe_9S_{10}	pyrrhotites	5C	47,37	0,900
$Fe_{10}S_{11}$	intermédiaires	11C	47,62	0,909
$Fe_{11}S_{12}$	troïlite	6C	47,83	0,917

Tableau III-14

Composés FeS naturels
Sulfures de fer naturels

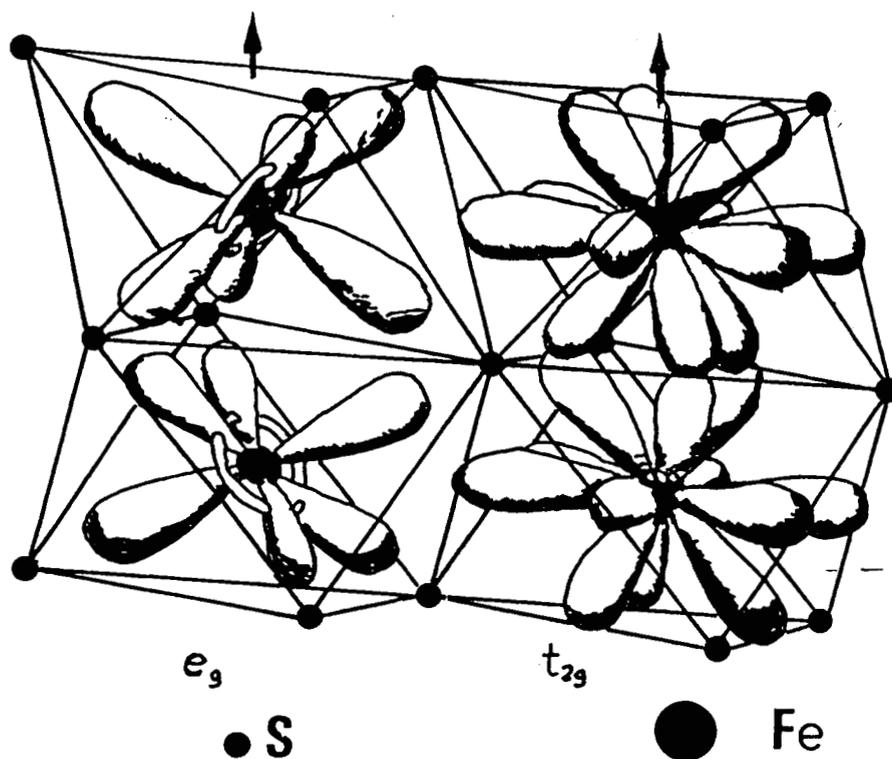


Figure III-14
Structure de la pyrrhotite

b) Résultats

Dans le tableau III-15 nous reportons les valeurs des distances interréticulaires (en Å) calculées d'après leurs spectres de diffraction de rayons X (Fig. III-15) ainsi que les distances correspondantes réparties dans la littérature.

Le tableau III-15 indique très nettement la présence d'un mélange de sulfures FeS et Fe_{1-x}S. En mesurant les surfaces des deux raies les plus intenses à 2.091 et 2.071 Å respectivement pour FeS et Fe_{1-x}S, on a pu déterminer un pourcentage de 55% de Fe_{1-x}S dans le mélange.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Mme BESSON qui a trouvé que les oxydes de fer préparés par précipitation conduisent à un seul sulfure Fe_{1-x}S, et que Fe₂O₃ chalumeau conduit à un mélange de sulfures Fe_{1-x}S et FeS. (124)

c) Détermination de l'écart à la stœchiométrie

Trois articles proposent une méthode pour la détermination de x dans la formule Fe_{1-x}S. ARNOLD a développé une méthode pour déterminer la composition des sulfures de fer non stœchiométrique Fe_{1-x}S à partir de la relation suivante : (125)

$$d_{102} = 0,018 + 0,0767 (\% \text{ at Fe}) - 0,00069 (\% \text{ at Fe})^2$$

$$d_{102} = \text{distance réticulaire des plans (102)}$$

Cette formule tient compte des travaux de HAGG et SUCKSDORFF (126) qui ont établi que le remplissage du réseau partiel du soufre par les atomes de soufre est complet et que la non stœchiométrie est due à l'existence de lacunes de fer dans le réseau. Cette conception justifie la formule Fe_{1-x}S où x représente la proportion de lacunes.

YUND et HALL (127) ont proposé un peu plus tard une formule permettant de calculer le % d'atomes de fer en utilisant également la distance interréticulaire d₁₀₂ :

$$\begin{aligned} \% \text{ at Fe} = & 31150 (d_{102} - 0,20400)^2 + 728,6 (d_{102} - 0,20400) \\ & + 45,212 (d_{102} \text{ exprimée en nm}) \end{aligned}$$

d (Å)	Intensité	d (Å)	Fiche 4 - 0832		
			Id	(hkl)	
5.208	très faible	5.4	20	100	FeS
4.76	faible	4.7	10	101	FeS
3.47	très faible				FeS
2.973	très intense	2.97	90	110	FeS et Fe _{1-x} S
2.917	très faible	2.93	50	004	FeS
2.863	très faible	2.88	4	002	FeS
2.635	très intense	2.67	60	112	FeS et Fe _{1-x} S
2.547	faible	2.65	33	101	FeS
2.517	faible	2.52	10	201	FeS
2.369	très faible	2.15	50	203	FeS
2.136	très faible	2.14	10	105	FeS
2.156	très faible	2.15	50	203	Fe _{1-x} S
2.091	très intense	2.09	100	114	FeS
2.071	très intense	2.06	100	102	Fe _{1-x} S
1.95	très faible	1.95	50	210	FeS
1.923	faible	1.923	30	212	FeS
1.74	très faible	1.748	10	123	FeS
1.721	très intense	1.72	90	300	FeS et Fe _{1-x} S
1.631	faible	1.64	30	116	FeS
1.621	faible	1.62	40	214	Fe _{1-x} S
1.59	faible	1.60	5	107	FeS
1.50	faible	1.501			

Tableau III-15

Distances interréticulaires (d) et intensités relatives du diagramme de diffraction de rayon X pour Fe₂O₃ sulfuré.

Id = Intensité relative (en prenant le pic le plus intense comme référence).

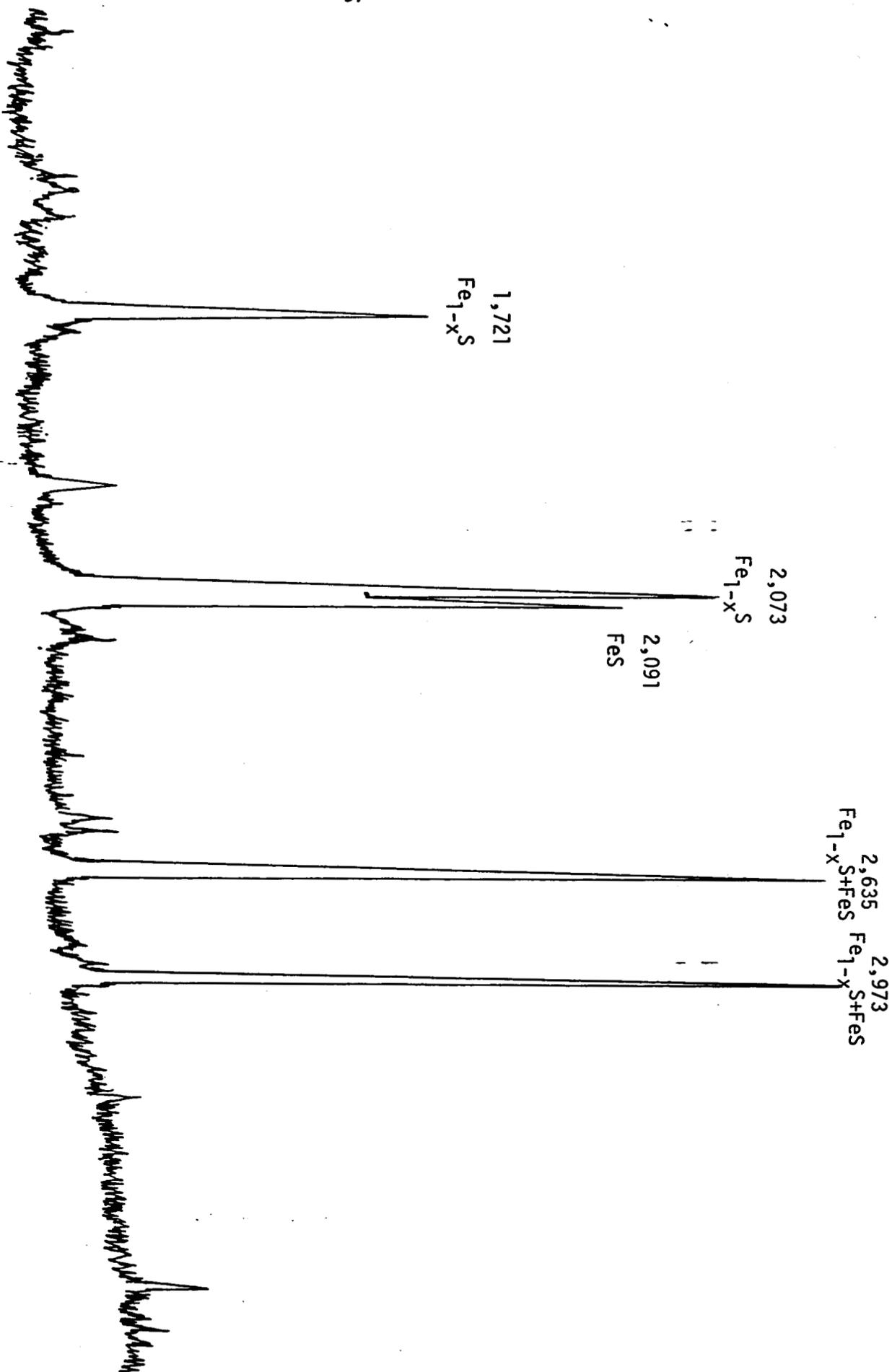


Figure III-15

Diagramme de diffraction de rayons X de Fe₂O₃ sulfuré

BUGLI et Coll. (128) ont adopté une méthode empirique pour la détermination de la stœchiométrie des sulfures de fer produits dans la réaction entre le fer et le sulfate ferreux. Ils ont tracé la courbe reliant la distance interréticulaire entre les plans (102) et la stœchiométrie de sulfures de fer de référence. Les résultats obtenus en utilisant les formules proposées par ARNOLD et YUND se placent bien sur la même courbe expérimentale (Fig. III-16). Nous avons utilisé cette courbe d'étalonnage pour déterminer l'écart à la stœchiométrie dans nos sulfures.

La valeur de $d_{102} = 0,207$ nm, correspond à $1-x = 0,91$. La formule de la pyrrhotite produit de la sulfuration de Fe_2O_3 sous forme aérosil est donc $Fe_{0,91}S$.

d) Détermination de la taille moyenne des cristallites de $Fe_{1-x}S$

En utilisant la relation de KLUG et ALEXANDER (voir partie expérimentale) nous avons trouvé une valeur moyenne de la taille des cristallites de l'ordre de 230 à 250 Å.

V - CONCLUSION DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

Dans ce chapitre, nous avons effectué la caractérisation physico-chimique des trois catalyseurs qui seront testés dans les réactions de l'anisole avec l'hydrogène. L'oxyde ferrique SFEC obtenu par la méthode chalumeau a une aire spécifique avant réaction de 20 m²/g et est constitué en majorité de $Fe_2O_3 \gamma$ avec un peu de $Fe_2O_3 \alpha$. La boue rouge, déchet de production de l'alumine, a une composition beaucoup plus complexe puisqu'elle contient environ 19% en poids de fer, 13% d'aluminium, 6,4% de titane, 5% de silicium, et également du sodium (3,6%), du calcium (2,1%) et du magnésium, chrome etc..., sous forme d'oxydes. Son aire spécifique est de 20 m²/g environ.

Enfin, l'oxyde ferrique supporté sur alumine contient environ 10% en poids de fer.

La réduction thermoprogrammée de l'oxyde ferrique non supporté a montré que sous une pression d'hydrogène de 0,3 bar, la réduction de ce solide commence vers 300°C et la formation de fer métal est complète vers 500°C ($m = 0,0116$ g, $DT = 5$ Km⁻¹). Il est donc probable qu'au cours des tests catalytiques et même des montées en température avant le test sous une pression de 30 bars d'hydrogène, le catalyseur subit une réduction au moins partielle à partir de températures voisines de 300°C. Il est d'autre part certain qu'une réduction aux environs de 400°C (correspondant au maximum de la courbe différentielle de TPR dans nos conditions expérimentales)

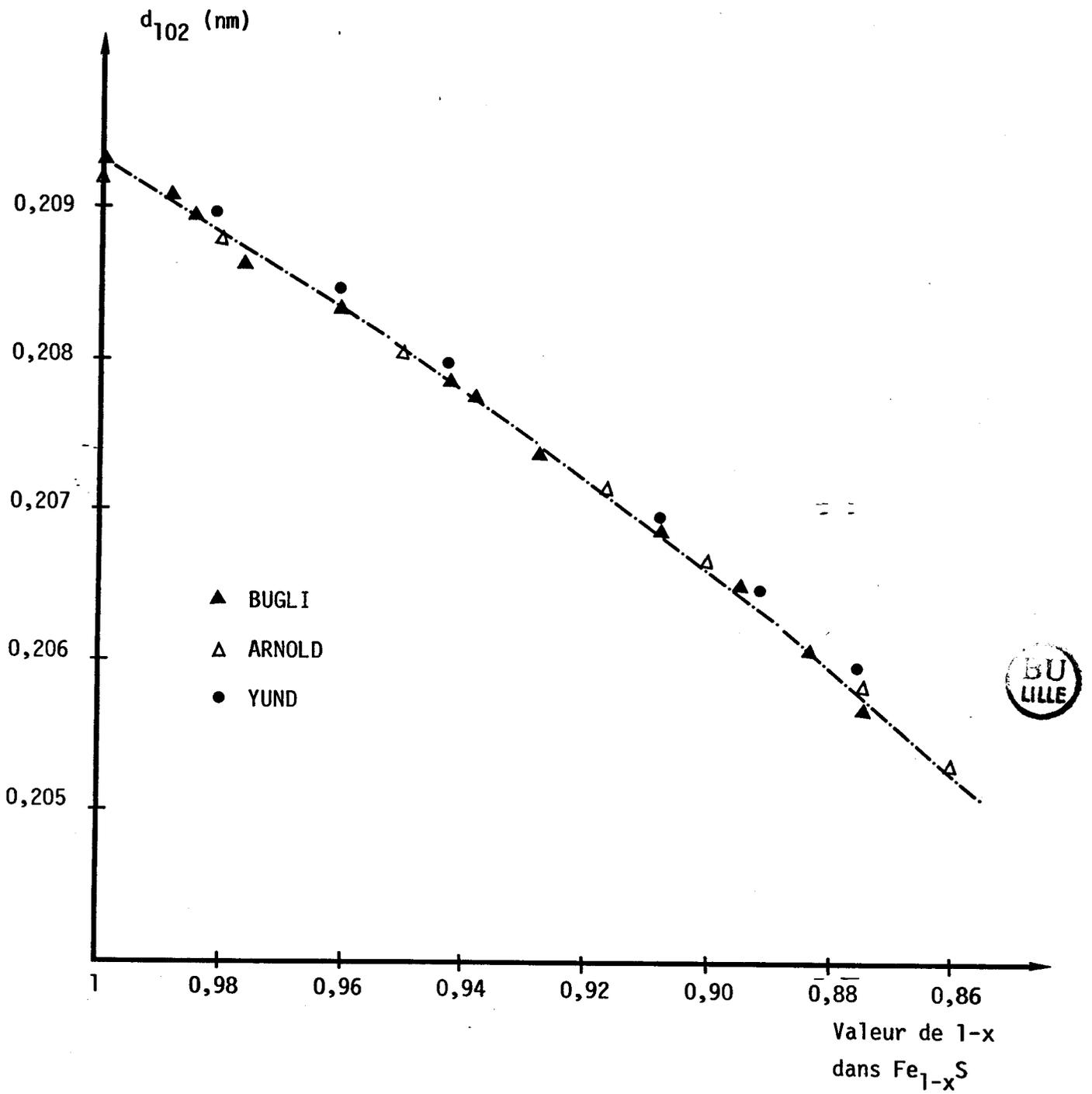


Figure III-16

Diagramme d_{102} (nm) = $f(1-x)$

conduit totalement au fer métal. La réduction de la boue rouge est plus difficile et plus complexe que celle de l'oxyde ferrique non supporté, puisqu'elle a lieu en 2 temps : une première étape de réduction a lieu à la même température que Fe_2O_3 non supporté et consommé environ 20% de l'hydrogène utilisé au cours de la réduction de la boue rouge. La seconde étape a lieu à température beaucoup plus élevée (maximum vers 560°C à $\text{PH}_2 = 0,27$ bar et $\text{DT} = 5 \text{ Km}^{-1}$) et correspond sans doute à la réduction d'oxydes de fer en interaction avec d'autres oxydes tels que Al_2O_3 , TiO_2 contenus dans la boue rouge. Il semblerait que vers 800°C , la totalité du fer soit sous forme métal dans les conditions de la TPR.

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons a révélé la présence de soufre, à la fois dans l'oxyde ferrique et dans la boue rouge (rapports $\text{mS/mFe} = 0,018$ et $0,078$ respectivement) sous forme de sulfate dans les solides d'origine. L'énergie de liaison correspondant au niveau $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ est bien celle de Fe^{3+} dans Fe_2O_3 pour les deux solides. Cependant, pour la boue rouge, un léger déplacement des énergies de liaisons dans Ti^{4+} , Si^{4+} et Al^{3+} par rapport à TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 semble révéler que ces éléments sont en interaction avec Fe_2O_3 .

Après test réactionnel avec l'anisole de Fe_2O_3 non supporté à 400°C , on observe nettement un élargissement du photopic $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ et apparition de pic, ou d'épaulement vers des énergies de liaison correspondant au fer métal. De même le soufre initialement à l'état de sulfate est réduit en sulfure. La surface de l'oxyde ferrique s'est donc notablement modifiée au cours de la réaction puisque les échantillons observés par XPS montrent la présence du fer au moins sous trois formes : Fe_2O_3 , Fe métal et sulfure de fer. La réoxydation vraisemblable de l'échantillon lors des manipulations suivant le test catalytique empêche de préciser les proportions de ces différents constituants.

Pour l'oxyde ferrique supporté, il semblerait que le fer, à l'état Fe^{3+} soit également en interaction avec SiO_2 (EL $\text{Fe}2\text{P}_{3/2} = 711,8$ eV au lieu de $710,6$ eV dans Fe_2O_3 sans interaction) comme dans la boue rouge, ce qui doit sans doute rendre sa réduction plus difficile. Après test avec l'anisole à 400°C , on observe à nouveau un épaulement sur le photopic $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ vers les énergies de liaison plus faibles, mais qui correspondrait plutôt à Fe^{2+} dans Fe_3O_4 ou FeO ($709,4$ eV) et en aucun cas à Fe métal. Ceci illustre

bien que la réduction de Fe_2O_3 supporté est plus difficile que celle du solide non supporté. Il faut cependant peut-être nuancer cette affirmation en tenant compte de la possibilité de réoxydation lors de la remise à l'air après test, qui risque d'être plus importante pour ce catalyseur dans lequel la phase contenant le fer est mieux dispersée que dans les deux autres catalyseurs. Dans ce solide nous n'avons pas détecté la présence de soufre (limite de détection dans ce cas, compte tenu de la dérive de ligne de base due à des pertes d'énergie des électrons $\text{Si}2s$ de l'ordre de 0,5% en poids de soufre).

Le spectre XPS de l'oxyde ferrique non supporté et de la boue rouge après sulfuration par le disulfure de méthyle (DMDS) et remise à l'air est complexe : on observe naturellement la présence de sulfure de fer, mais aussi de soufre à l'état sulfate, et d'un fer réoxydé dont l'énergie de liaison du niveau $\text{Fe}2p_{3/2}$ de 711,5 eV environ est trop élevée pour Fe_2O_3 et qui pourrait correspondre à un sulfate ferrique. On note enfin la présence d'oxygène correspondant à un oxyde de métal de transition, sans doute Fe_2O_3 . Les catalyseurs sulfurés sont donc complexes et contiennent sans doute Fe_2O_3 , FeS et peut-être des sulfates, ces derniers pouvant provenir de l'oxydation superficielle du sulfure de fer au cours de la remise à l'air.

Enfin, le diagramme de diffraction de rayons X de l'oxyde ferrique sulfuré n'a pas détecté la présence d'oxyde ou de sulfate de fer mais a mis en évidence la formation d'un mélange FeS (45%) et $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$ (55%).

CHAPITRE IV

REACTIONS DE L'ANISOLE AVEC L'HYDROGENE SUR
CATALYSEURS AU FER NON SULFURES

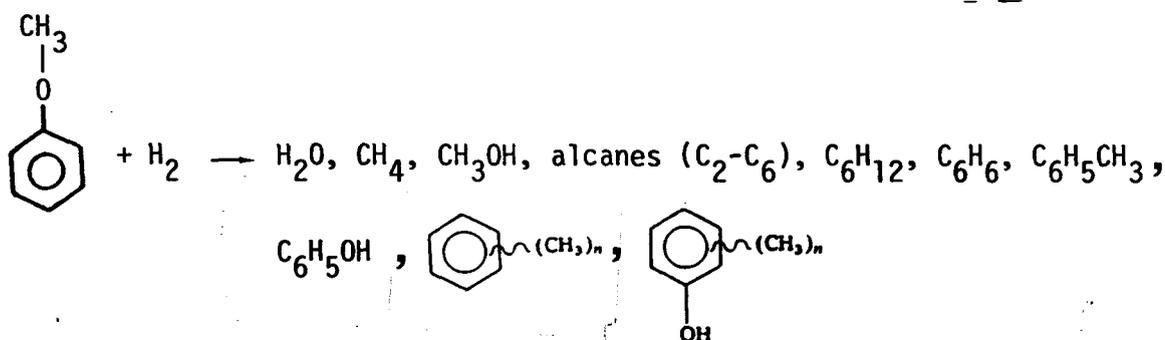
I - MISE EN OEUVRE DES EXPERIENCES - MODE D'EXPLOITATION DES RESULTATS

La plupart des manipulations ont été effectuées à pression égale à 30 bars. Le catalyseur préalablement pesé (0,5 g) est introduit dans le réacteur, et déposé sur le disque fritté du réacteur. Après fermeture du réacteur, il est relié au montage par des raccords rapides. Le montage ainsi préparé, on commence le balayage par l'hydrogène pendant 15 mn à un débit de $100 \text{ Scm}^3/\text{mn}$. Le débit est ensuite augmenté jusqu'à $450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, et la pression est portée à la valeur désirée à l'aide du déverseur. Une fois la pression voulue atteinte (30 bars) le chauffage du four est déclenché jusqu'à ce que la température ait atteint la valeur choisie pour la réaction. Après stabilisation de la température, le réactif liquide est introduit par mise en circuit de la pompe à injection préalablement réglée à un débit de liquide de $0,4 \text{ cm}^3/\text{h}$.

L'absence de transformations non catalytiques a été vérifiée dans un test, où le réacteur contenait 0,5 g de billes de verre. Dans les conditions choisies pour les tests catalytiques ($0,4 \text{ cm}^3/\text{h}$ d'anisole, $450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$ d'hydrogène, 350 et 400°C) aucune transformation de l'anisole n'a pu être détectée.

I.1 - MODE D'EXPLOITATION DES RESULTATS DES ANALYSES

La réaction de l'anisole avec l'hydrogène sur catalyseurs au fer est une réaction complexe qui conduit aux nombreux produits de réaction suivants :



Les différents composés formés dans la réaction seraient classés selon les catégories suivantes :

- Les produits en C₁ (1 carbone) CH₄ et CH₃OH

- Les produits cycliques à 6 atomes de carbone (C₆) issus de l'hydrogénation et/ou de l'hydrogénéolyse de liaison C-O : le cyclohexane (CH_x), le benzène (Bz), le phénol (Ph), le cyclohexanol

- Les produits aromatiques méthylés, issus de la recombinaison des groupes méthyles sur les noyaux aromatiques et qui sont formés surtout à haute température : toluène (Tol) crésols (Cré), polyméthylaromatiques (PMA)

- Les produits d'hydrogénéolyse des cycles : alcanes en C₂ à C₆. Comme les produits aromatiques méthylés, ils sont formés à haute température.

- Le produit d'hydrogénation de l'anisole, le méthoxycyclohexane.

L'identification des produits a été effectuée par comparaison des temps de rétention avec ceux de composés témoins à l'état pur ou en mélanges, et par spectroscopie de masse couplée à la chromatographie en phase gaz (GC-MS) appliquée aux produits récupérés dans le condenseur.

Les analyses chromatographiques du mélange réactionnel permettent de déterminer le taux de transformation global (TTG, équations VII, VIII P. Expérimentale) et la vitesse de réaction (équation X P. Expérimentale). Le chromatographe utilisé étant équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, l'eau éventuellement formée au cours de réaction n'a donc pas été détectée.

D'autre part, comme il a déjà été montré par R. CYPRES et Coll. (129) que la dégradation thermique des phénols produit entre autres, du monoxyde du carbone, nous avons effectué quelques analyses des produits gazeux avec un chromatographe équipé d'un détecteur catharométrique. Dans aucun de ces cas nous n'avons détecté la présence de CO. —

La distribution des produits organiques de la réaction a d'abord été exprimée par leurs fractions molaires. D'autres sélectivités ont été déterminées notamment la distribution des produits cycliques contenant au moins 6 atomes de carbone, dans l'ensemble de ces produits, ainsi que la distribution des produits issus de l'hydrogénéolyse des liaisons C-C notamment par ouverture des cycles. A titre d'exemple, nous présentons ici l'analyse des produits obtenus à 350°C dans une expérience effectuée avec l'oxyde de fer non supporté, non réduit. Cette analyse est répartie entre 3 tableaux (tableaux IV-1, IV-2, IV-3). Le premier de

ces tableaux donne le taux de transformation global TTG_2 calculé selon la formule VIII de la partie expérimentale (rapport de la quantité de carbone contenu dans les produits à la quantité totale de carbone dans le mélange réactionnel), ainsi que les fractions molaires des composants organiques

N°	T°C	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	BZ	To1	Ph	C ₁ /C ₆	TTG
1	350	49.115	1.364	14.811	29.773	.508	.280	1.125	30.957
2	350	49.963	1.433	14.933	29.166	.208	.290	1.158	28.615
3	350	48.813	1.347	15.106	29.636	.544	.294	1.114	29.286
4	350	48.649	1.308	14.924	30.484	.367	.323	1.092	31.100
5	350	47.818	1.419	14.972	31.456	.057	.302	1.054	32.712
6	350	47.079	1.341	14.901	32.107	.333	.298	1.024	35.706
7	350	46.188	1.302	15.039	33.544	.055	.261	.972	36.697
8	350	45.662	1.164	14.974	34.688	.052	.225	.939	39.227
9	350	44.933	1.180	15.091	35.453	.054	.217	.908	40.257
10	350	45.179	1.174	14.981	35.411	.057	.231	.916	40.946
11	350	44.287	1.277	14.886	36.358	.055	.228	.885	42.349
12	350	44.030	1.181	14.969	36.761	.053	.219	.870	43.142
13	350	43.763	1.217	15.279	36.811	.054	.218	.860	41.936
14	350	43.532	1.260	15.198	37.087	.055	.229	.853	43.115
15	350	43.315	1.393	15.122	37.040	.055	.253	.853	42.694
16	350	43.340	1.298	15.315	37.185	.056	.232	.847	43.010
17	350	3.553	2.373	25.960	63.305	.093	.404	.066	39.998
18	350	42.911	1.352	15.599	37.378	.058	.242	.832	41.045
19	350	42.911	1.492	15.931	37.197	.055	.234	.828	39.226
20	350	42.691	1.446	16.293	37.198	.057	.243	.816	39.685
21	350	42.396	1.582	16.097	36.926	.055	.257	.832	40.173
22	350	42.728	1.551	16.150	36.703	.056	.259	.838	40.564
23	350	42.936	1.566	16.240	36.689	.056	.256	.836	41.097
24	350	42.565	1.556	16.982	36.834	.055	.261	.823	40.545

Tableau IV-1

Exemple de traitement des résultats

tableau des fractions molaires dans les produits.

$mFe_2O_3 = 0,5g$, $P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm³/mn, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

Ces conditions sont les mêmes pour le tableau IV-2 et IV-3

N°	T°C	CHx	BZ	BZ+CHx	CHx/BZ	To1	Ph	Cre	PMA	HDO	TTG
1	350	32.428	65.189	97.617	.497	1.111	.613	0.000	1.111	98.729	29.863
2	350	33.443	65.320	98.763	.512	.467	.650	0.000	.467	99.229	27.449
3	350	32.955	64.653	97.607	.510	1.186	.642	0.000	1.186	98.793	28.206
4	350	32.311	66.000	98.311	.490	.794	.699	0.000	0.794	99.104	30.076
5	350	31.799	66.810	98.609	.476	.121	.641	0.000	.625	98.730	31.913
6	350	31.035	66.873	97.908	.464	.694	.620	0.000	1.216	98.602	35.005
7	350	30.587	68.222	98.809	.448	.112	.532	0.000	.530	98.921	36.191
8	350	29.946	69.370	99.316	.432	.103	.450	0.000	.103	99.419	38.778
9	350	29.662	69.683	99.345	.426	.106	.426	0.000	.106	99.451	39.947
10	350	29.519	69.772	99.291	.423	.112	.456	0.000	.112	99.403	40.646
11	350	28.852	70.466	99.318	.409	.107	.441	0.000	.107	99.425	42.165
12	350	28.744	70.590	99.334	.407	.101	.421	0.000	.101	99.435	43.038
13	350	29.136	70.194	99.331	.415	.104	.416	0.000	.104	99.434	41.902
14	350	28.866	70.440	99.306	.410	.105	.435	0.000	.105	99.411	43.106
15	350	28.653	70.183	98.836	.408	.105	.480	0.000	.520	98.940	42.784
16	350	28.967	70.330	99.297	.412	.106	.438	0.000	.106	99.403	43.041
17	350	28.873	70.408	99.281	.410	.103	.449	0.000	.103	99.384	42.909
18	350	29.226	70.029	99.255	.417	.108	.454	0.000	.108	99.363	41.157
19	350	29.765	69.500	99.264	.428	.103	.436	0.000	.103	99.367	39.363
20	350	30.226	69.007	99.233	.438	.105	.450	0.000	.105	99.338	39.874
21	350	30.118	69.09	99.207	.436	.104	.480	0.000	.104	99.311	40.306
22	350	30.312	68.888	99.200	.440	.104	.487	0.000	.104	99.305	40.682
23	350	30.437	68.762	99.199	.443	.104	.480	0.000	.104	99.303	41.230
24	350	30.665	68.529	99.194	.447	.103	.486	0.000	.103	99.297	40.733

Tableau IV-2

Exemple de traitement des résultats
 tableau des fractions molaires
 dans le groupe des composés cycliques.

produits de la réaction IV-1 et le rapport $(CH_4 + CH_3OH)/C_6 (= C_1/C_6)$, qui devrait être égal à 1 en absence d'hydrogénolyse de liaisons C-C et d'alkylation des noyaux aromatiques (tableau IV-1).

Dans l'ensemble des produits Dans le groupe C₂-C₆ (linéaires)

N°	T°C	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1	350	1.550	1.424	.396	.478	0.000	40.284	36.995	10.289	12.432
2	350	1.608	1.481	.388	.474	0.000	40.701	37.482	9.813	12.005
3	350	1.576	1.396	.387	.493	.150	40.912	36.242	10.046	12.800
4	350	1.513	1.367	.384	.457	.133	40.653	36.727	10.326	12.293
5	350	1.459	1.299	.368	.437	.119	40.951	36.457	10.319	12.272
6	350	1.429	1.237	.354	.423	.126	41.503	35.939	10.274	12.284
7	350	1.342	1.141	.344	.380	.134	41.855	35.585	10.713	11.847
8	350	1.273	1.051	.330	.375	.141	42.041	34.697	10.881	12.381
9	350	1.213	.989	.312	.345	.152	42.423	34.592	10.926	12.059
10	350	1.204	.974	.313	.298	.106	43.176	34.913	11.214	10.697
11	350	1.172	.935	.291	.302	.138	43.416	34.613	10.778	11.193
12	350	1.115	.888	.285	.292	.131	43.220	34.404	11.050	11.327
13	350	1.081	.832	.265	.277	.125	44.045	33.891	10.788	11.276
14	350	1.065	.808	.266	.280	.139	44.033	33.402	10.997	11.568
15	350	1.043	.817	.268	.265	.122	43.608	34.138	11.189	11.065
16	350	1.041	.794	.256	.257	.142	44.341	33.808	10.906	10.944
17	350	1.776	1.342	.417	.427	.200	44.836	33.860	10.533	10.772
18	350	.999	.736	.239	.257	.129	44.767	32.974	10.727	11.532
19	350	.965	.732	.229	.240	.130	44.563	33.774	10.580	11.083
20	350	.946	.702	.222	.243	.140	44.781	33.221	10.508	11.489
21	350	.941	.698	.221	.245	.136	44.688	33.154	10.500	11.658
22	350	.959	.690	.223	.244	.118	45.309	32.601	10.556	11.534
23	350	.928	.681	.221	.230	.126	45.042	33.074	10.727	11.157
24	350	.908	.644	.212	.244	.122	45.223	32.071	10.560	12.146

Tableau IV-3

Exemple de traitement des résultats

Répartition des produits en hydrogénolyse multiple.

Le tableau suivant IV-2 reporte la répartition des produits dans le groupe des composés cycliques (avec au moins 6 carbones dans la molécule), à l'exception du méthoxycyclohexane, la proportion des produits totalement

désoxygénés dans ce groupe (HDO), le rapport cyclohexane/benzène (CHx/BZ), ainsi qu'une évaluation du taux de transformation TTG_1 de l'anisole, calculé par la formule

$$TTG_1 = \frac{CHx + BZ + Ph + PMA}{A + CHx + BZ + Ph + PMA}$$

où CHx = Cyclohexane ; BZ = Benzène ; Ph = Phénol ; PMA = les polyméthylaromatiques ; A = Anisole (fractions molaires ou quantités en moles).

Si l'hydrogénolyse des cycles est négligeable, les deux formules (TTG_1 et 2) doivent donner sensiblement la même valeur. En effet, les deux séries de valeurs TTG_1 et TTG_2 dans les tableaux IV-1 et IV-2 sont voisines. Cette constatation est importante, car dans certaines expériences, décrites plus loin (avec la tétraline ou le diméthyl-disulfure ajoutés au système), seule la deuxième méthode de calcul est possible.

Les variations des taux de conversion correspondants sont présentées sous forme de courbe d'encrassement (conversion en fonction du temps). Dans certains cas, à partir de ces courbes nous avons pu déterminer les énergies d'activation apparentes (à partir de "la droite d'Arrhénus" $\ln v = f(1/T)$). Les taux de transformation et les vitesses de réaction présentés dans les tableaux ont été corrigés pour l'encrassement par extrapolation sur le temps de travail nul. La méthode d'extrapolation appliquée dans les tests catalytiques conduits par "crénaux" est décrite ailleurs (T30). Dans certaines manipulations où aucune droite d'encrassement n'a pu être assimilée aux points expérimentaux TTG-Temps, on a pris les valeurs moyennes correspondantes aux paliers de température.

Le rapport CHx/BZ apporte des informations sur l'activité hydrogénante du catalyseur (si l'hydrogénolyse du cyclohexane peut être négligée).

Le dernier tableau IV-3 présente la répartition des alcanes C_2-C_6 (linéaires) provenant de l'hydrogénolyse des liaisons C-C par leurs fractions molaires dans l'ensemble des produits organiques et ensuite par la répartition de leur fraction molaire au sein de ce groupe uniquement. Cette façon d'analyser les résultats a été utilisée dans l'ensemble de notre étude.

II - OXYDE DE FER NON SUPPORTE

II.1 - CATALYSEUR NON PREREDUIT

II.1.1 - Activités

Les catalyseurs non prétraités ont été testés, dans la réaction de l'anisole avec de l'hydrogène dans des expériences réalisées à température d'abord croissante, par paliers à 250, 300, 350, 400 et 450°C puis décroissante afin de vérifier si le test catalytique à température élevée modifie l'activité des oxydes ferriques de départ.

Dans la figure IV-1, nous avons reporté la courbe d'encrassement de Fe_2O_3 , $TTG = f(t)$. L'évolution des taux de conversion au cours des tests aux différentes températures sera discutée dans le paragraphe I-1-3. Nous avons calculé les vitesses correspondant aux paliers de température étudiées, elles sont reportées dans le tableau IV-4.

T°C	250*	300*	350	400	350**	300
V mmol/h.g Fe	0,06	1,41	3,87	5,53	3,44	1,24
V mmol/h.g précurseur	0,04	0,99	2,71	3,74	2,41	0,87

Tableau IV-4

Vitesses de réaction de l'anisole sur Fe_2O_3 non supporté.

$$m_{Fe_2O_3} = 0,5 \text{ g} ; P = 30 \text{ bars} ; DH = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn} ;$$

$$Y_A = 3.26 \cdot 10^{-3} ; P_A = 0,098 \text{ bar}$$

Vitesses calculées à partir de TTG extrapolés sauf (**)- TTG moyen

(*) extrapolation de la partie à TTG stable ou décroissant.

II.1.2 - Sélectivités

Les fractions molaires de produits de réaction aux différentes températures sont résumées dans le tableau IV-5.

Nous avons également observé la présence d'alcane de C_2 à C_6 , provenant de l'hydrogénolyse des liaisons C-C ; les produits étaient attendus, les catalyseurs au fer étant de bons catalyseurs d'hydrogénolyse (131).

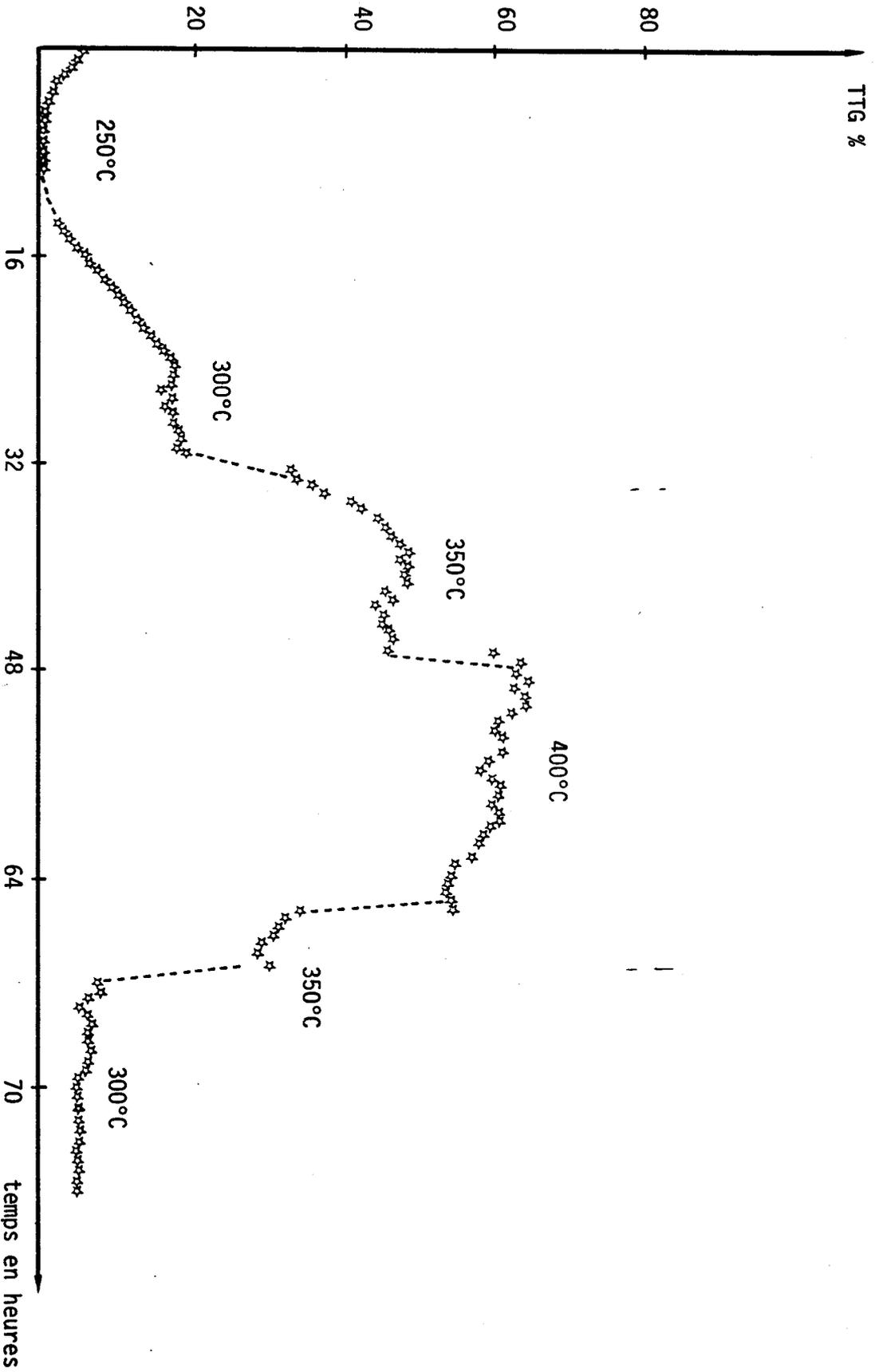


Figure IV-1

Variations du TtG en fonction du temps, catalyseur = Fe_2O_3 non supporté non préréduit
 $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,5 \text{ g}$, $P = 30 \text{ bars}$, $\text{DH}_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

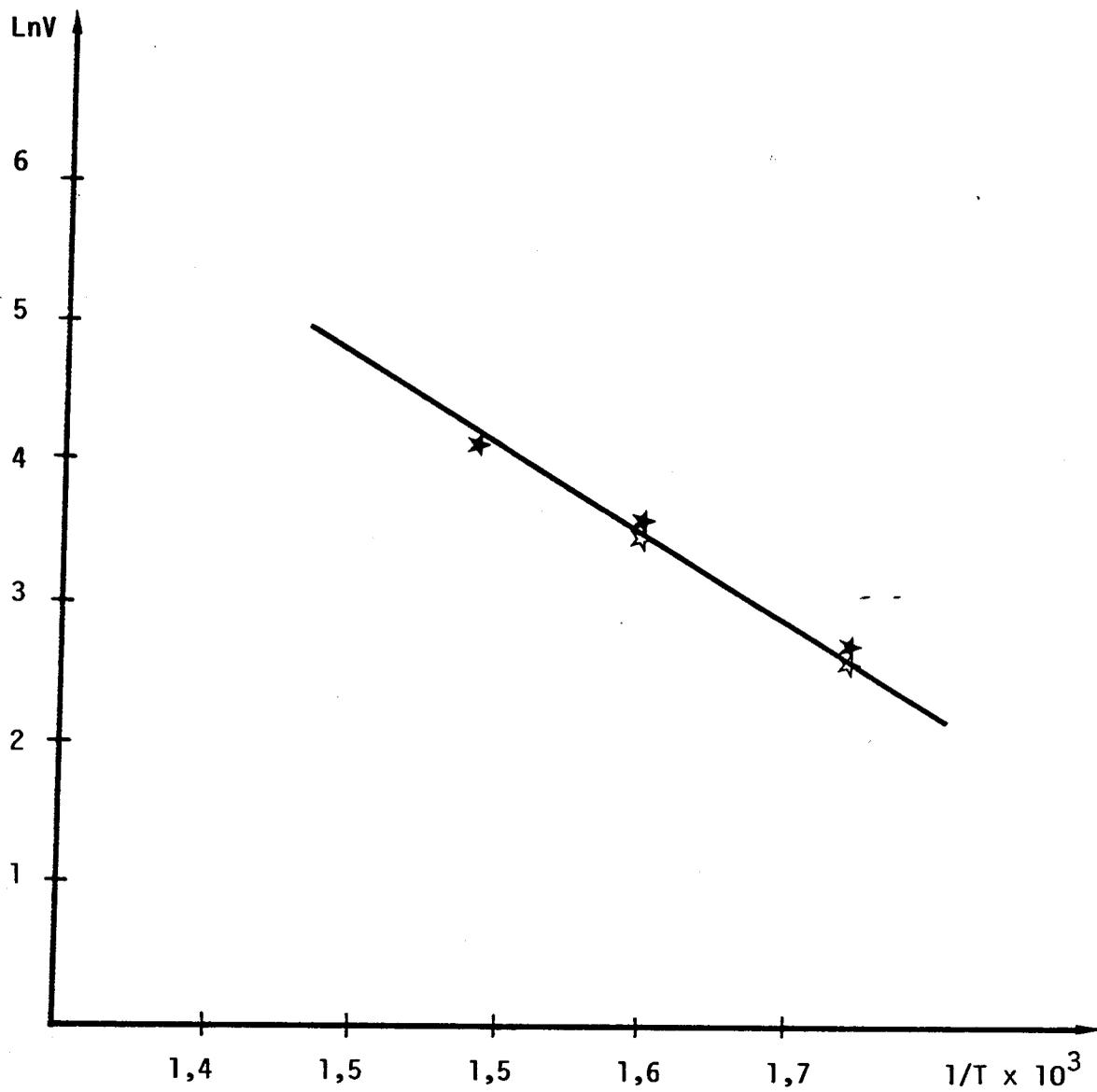


Figure IV-2

Courbe $\ln V = f(1/T)$

Catalyseur = Fe_2O_3

T(°c)	TTG(%)	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	C ₁ /C ₆	CHx/Bz	Ph	Tol	Cré	PMA
250	44-0,4	30	13,5	54	0	0,8	-	2,4	0	0	0
300	2,3-18	50-40	1,35-3,64	26-24	19,3-30	1-0,8	1,3-0,7	3,8-0,1	0	0	0
350	31-41	50-43	1,4	14,8-16,4	29-36,8	1,1-0,8	0,51-0,44	0,28-0,23	0,5-0,05	0	0,5-0,05
400	58-48	53-46,4	0,9	11,4-15,8	30-32	1,3-1	0,4	0,4-0,8	0,2-0,3	traces	0,2-0,3
350*	28-24	42	2	21,5	33,5	0,8	0,65	0,9	0,2-0,2	traces	0,2
300*	8,5-7	31,5	12,2-13,6	18	34,5	0,85	0,5	0,1	0		

(*) "paliers descendants"

Tableau IV-5

Evolution des sélectivités dans la réaction de l'anisole sur Fe₂O₃ non supporté mFe₂O₃ = 0,5 g, pression = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mn, Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar.

La répartition de ces produits est reportée dans le tableau IV-6. Notons que la présence des produits de (C₁) C₂ à C₅ indique une proportion notable d'hydrogénéolyse multiple.

T°(C)	% dans l'ensemble des produits					% dans le groupe C ₂ -C ₅			
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
250	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
300	0,9-0,6	0,9-0,6	0,25	0,25		51-38	48-37	13,5	11,5
350	1,5-0,9	1,4-0,6	0,4-0,2	0,4-0,2	0-1,2	40,2-40,5	36,9-32	10,5	12,4
400	1,7-1	1,2-0,6	0,3-0,6	0,6-0,4	0,08	50-40	30-27	7,5-9,5	10-21
350	0,18-0,26	0,18	0	0	0	59-100	0-42	0	0
300	0	0	0	0	0	0	0	0	0

nm = non mesurable

Tableau IV-6

Sélectivité dans l'hydrogénéolyse de liaisons C-C sur Fe₂O₃ non supporté mFe₂O₃ = 0,5 g, pression = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mn Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar

Enfin, le tableau IV-7 rassemble les sélectivités en produits cycliques. On notera que la majorité de ces produits correspond à une élimination de l'hétéroatome. Les produits provenant de l'alkylation du noyau aromatique (PMA) sont toujours minoritaires.

T°C	CHx	Bz	Bz+CHx	To1	PMA	HDO	Ph
250	95-70	0	95-70	0	0	95-70	1-65
300	53-44	39-55	92-98,5	0	0	92-98,5	7,8-0,2
350	32,4-30,5	65,1-70	97,6-99,1	1-0,1	1-0,1	98,7-99,2	0,5
400	27-32	71-66	98,6-97,5	0,6	0,6	99-98	1-1,8
350	38,5	60	98,5	0,13	0,13	98,5	1,2
300	33,8-32,8	63,5	96,5	0	0,3	96,5	0,3

Tableau IV-7

Répartition des produits cycliques

sur l'oxyde de fer non supporté, $m_{Fe_2O_3} = 0,5 \text{ g}$

$P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

II.1.3 - Analyse et discussion des résultats

En examinant la figure IV-1, on note qu'à 250°C le TTG est faible et qu'il diminue en fonction du temps. Naturellement, cette désactivation du catalyseur est sans doute due au moins en partie à l'encrassement de la surface provoquée par un dépôt de substances carbonées.

Mais une autre explication peut être également avancée. Avant le début de réaction, le précurseur Fe_2O_3 est chauffé sous 30 bars d'hydrogène jusqu'à la température de 250°C. Dans ces conditions, l'oxyde de fer pourrait subir une réduction partielle. Si cette forme réduite était plus active que l'oxyde initial, sa disparition dans les conditions de réaction, due par exemple à son oxydation par l'anisole, pourrait expliquer la chute rapide de l'activité observée à 250°C. Alors qu'à 300°C et 350°C le taux de transformation augmente en fonction du temps, respectivement de 2,35 à 18% et de 31 à 41%, à 400°C le TTG atteint la valeur de 58,2% et diminue en fonction du temps jusqu'à 48%. Pour les paliers descendants on note toujours une décroissance du TTG au cours de la réaction. Ce phénomène

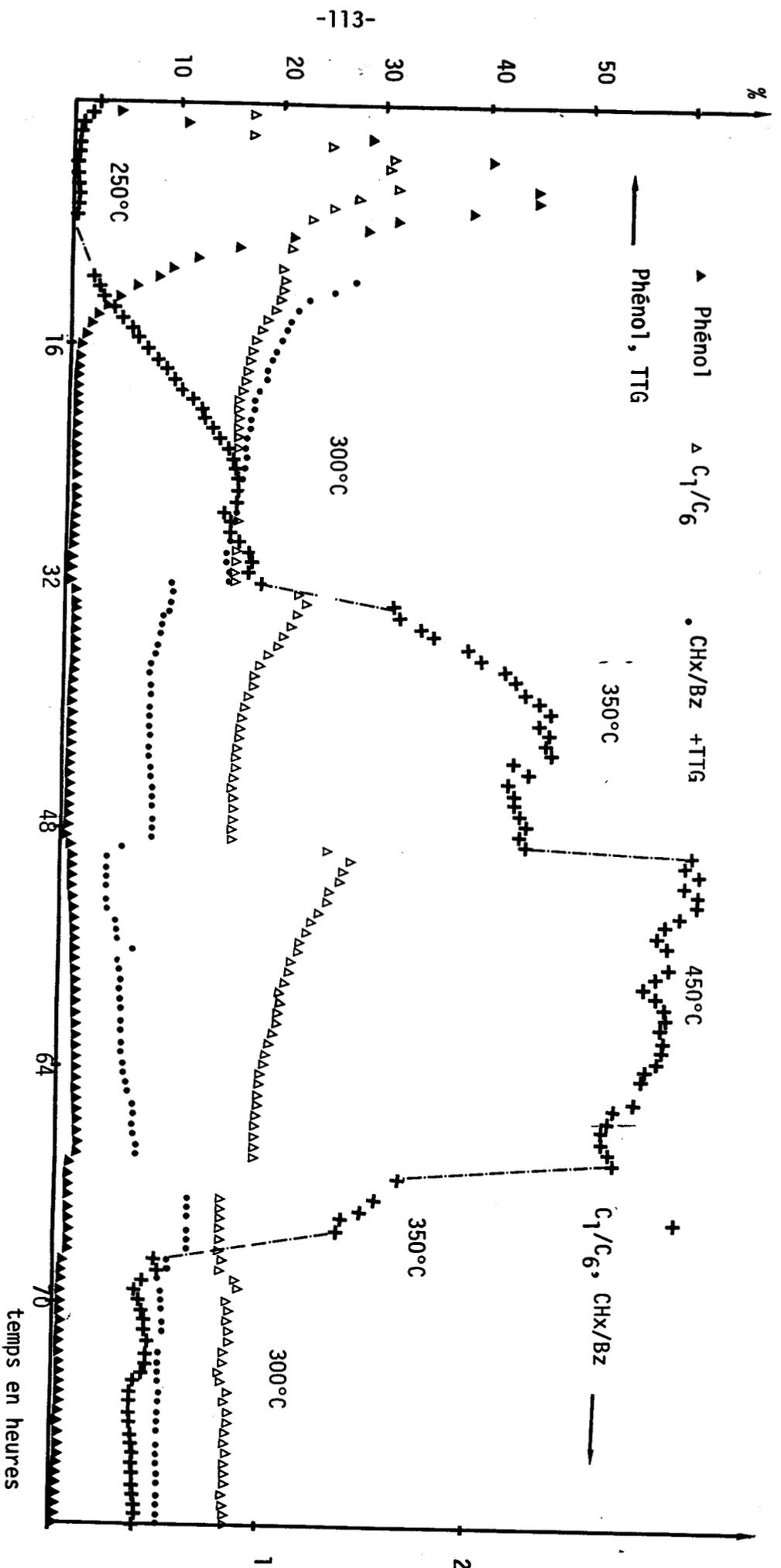


Figure V-3

Variation du TTG et des sélectivités en fonction du temps

Catalyseur = Fe_2O_3 non supporté non pré-réduit.

$mFe_2O_3 = 0,5 \text{ g}$, $P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

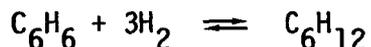
CHX = Cyclohexane, Bz = Benzène, C₁ = $CH_4 + CH_3OH$, C₆ = produits cycliques

peut être expliqué si on prend en compte les résultats obtenus par la TPR. On a constaté en effet que le catalyseur se réduit dans la zone 300-400°C. A 300 et 350°C, une réduction progressive de l'oxyde de fer en cours d'expérience expliquerait la croissance du TTG en fonction du temps. A 400°C, la réduction du catalyseur est totale et la décroissance de son activité est due probablement à un dépôt de coke sur sa surface ou (et) au frittage. Des phénomènes de même genre ont déjà été observés par Mme A. BESSON sur les catalyseurs au fer sulfurés (132).

En ce qui concerne les sélectivités, à différentes températures, on note que la fraction de méthane augmente en fonction de la température tandis que celle du méthanol diminue nettement. Ceci semble indiquer que le méthanol en présence d'hydrogène, peut se transformer en méthane dans les conditions appliquées ici. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une expérience, où un mélange méthanol-hydrogène a été introduit sur un catalyseur ($P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$; $T = 300^\circ\text{C}$, 350°C , 400°C , $D_{\text{méthanol}} = 0,4 \text{ cm}^3/\text{h}$). A 300°C , la conversion du méthanol en méthane est de l'ordre de 45%, et à 400°C elle atteint la valeur de 80%.

Dans le tableau IV-5, le rapport $C_1/C_6 = CH_4 + CH_3OH/Bz + CHx + Ph$ devrait être égal à 1 en l'absence de polyméthylaromatiques PMA et d'alcanes C_2-C_6 , la somme $CH_4 + CH_3OH$ serait proche de 50%. Mais la présence de polyméthylaromatiques PMA et d'alcanes C_2-C_6 peut perturber ce rapport. Comme en présence de Fe_2O_3 non supporté, ces produits sont toujours en faible proportions, le rapport C_1/C_6 est toujours voisin de 1.

En considérant les composés cycliques (tableau IV-7), cyclohexane benzène et phénol, on voit que la somme: cyclohexane plus benzène est comprise entre 96 et 99% pour les paliers de température entre 300 et 400°C. Les produits de désoxygénation (HDO) sont donc largement majoritaires dans ces conditions d'expérience. En élevant la température la quantité de cyclohexane diminue largement pour passer de 54% dans l'ensemble des produits à 250°C à 11,4% à 400°C , tandis que celle du benzène passe de 0 à 250°C à 32% à 400°C . Le rapport CHx/Bz est de (1,3-0,7) ; (0,5-0,4) et 0,4, respectivement pour 300°C , 350°C et 400°C . Ces valeurs sont très éloignées des rapports calculés pour l'équilibre de la réaction



En effet, les valeurs du rapport CHx/Bz à l'équilibre sous 30 bars d'hydrogène sont $4,9 \cdot 10^5$; 6.200 ; 1570 ; 6,8 et 0,4 respectivement pour 250°C ; 300°C, 350°C ; 400°C et 450°C.

A l'exception du palier 250°C le phénol constitue 0,2-7,8% des produits cycliques. On trouve des traces de crésols uniquement à 350 et 400°C, le seul autre produit aromatique observé étant le toluène (0,1-1% des produits cycliques).

Nous pouvons comparer les produits obtenus avec l'anisole sur l'oxyde de fer avec ceux signalés par d'autres auteurs qui ont étudié l'HDO de l'anisole. En effet dans une étude récente, KALLURY et TIDWELL (133) ont étudié l'hydrogénolyse catalytique et l'alkylation de l'anisole et du phénol sur un catalyseur Ni-Mo/Al₂O₃ non sulfuré dans un autoclave à 450°C et 2.8 MPa. Les produits de réaction sont méthyl-cyclopentane, cyclohexane, cyclohexène, benzène, toluène, di-tri-tétra- et pentaméthylbenzène, phénol, mono et diméthylphénol. Dans le tableau IV-8 sont reportés les résultats obtenus par ces auteurs.

	TTG											
Anisole	98	2	5	-	20	18	12	15	15	-	traces	traces
Phénol	100	7	16	-	60	2	2	2	2	-	-	-

Tableau IV-8

Résultats obtenus par KALLURY et Coll dans la réaction de l'anisole et du phénol sur Ni-Mo/Al₂O₃.

Ces résultats sont qualitativement proches des nôtres (les composants plus légers n'ont pas été déterminés, l'analyse se limitant à la phase liquide). Les taux de transformations élevés rendent une comparaison quantitative difficile. Ils montrent cependant que le phénol perd son oxygène dans les mêmes conditions que l'anisole.

Si on considère maintenant les variations qui accompagnent l'évolution de l'activité évoquée ci-dessus, on voit que à 250°C (fig. IV-3 et tableau IV-9) la proportion de phénol, faible sur le catalyseur d'origine, augmente

T°C	temps (h)	CHx/Bz	Ph	HDO	C ₁ /C ₆	TTG
250		*	1,27	94,89	0,85	3,96
	2	*	2,05	95,13	0,87	2,07
	4	*	28,5	71,48	0,84	0,52
	8	*	42,9	57,07	1,08	0,33
	10	*	30,8	69,10	1,13	0,37
300	14	1,34	7,78	92,21	1,29	2,01
	17	1,05	2,03	97,49	0,90	5,15
	20	0,939	0,90	96,23	0,83	8,69
	23	0,88	0,47	98,65	0,80	11,50
	26	0,83	0,37	98,67	0,80	14,98
	29	0,82	0,35	98,36	0,80	13,26
	31	0,79	0,25	98,47	0,81	15,96
350	32	0,49	0,61	98,72	1,82	29,8
	35	0,47	0,64	98,73	1,05	31,9
	37	0,42	0,42	99,45	0,91	39,9
	39	0,41	0,43	99,41	0,85	43,1
	43	0,41	0,44	99,34	0,83	42,9
	47	0,44	0,45	99,33	0,81	39,8
	50	0,44	0,48	99,29	0,82	40,7
400	51	0,38	0,94	99,05	1,28	55,09
	53	0,32	1,22	98,77	1,35	55,45
	56	0,36	1,37	98,62	1,21	52,82
	60	0,39	1,47	98,52	1,08	53,05
	64	0,41	1,51	98,48	1,02	53,15
	67	0,44	1,56	98,38	0,97	51,12
	71	0,48	1,77	98,19	0,96	49,59
	77	0,51	1,80	98,19	0,98	48,20
350*	78	0,64	1,22	98,45	0,79	28,29
	78,7	0,65	1,10	98,50	0,79	26,76
	79,3	0,64	1,04	98,49	0,78	25,33
	80	0,64	1,10	98,39	0,78	24,87
	80,5	0,63	0,98	98,58	0,79	28,29
300*	81	0,54	0,57	96,36	0,82	8,70
	82	0,48	0,26	96,87	0,86	7,82
	84	0,51	0,22	96,66	0,83	7,99
	87	0,51	0,25	96,47	0,84	6,99
	89	0,51	0,32	96,16	0,84	7,10
	92	0,51	0,37	96,08	0,84	7,37
	93	0,51	0,25	96,24	0,83	7,32

* températures correspondant aux paliers retour

Tableau IV-9

Variations des sélectivités dans la réaction de l'anisole sur l'oxyde de fer non supporté.

$m\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,5 \text{ g}$; $P = 30 \text{ bars}$; $DH_2 = 450 \text{ Scm / mn}$; $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$; $P_A = 0,098 \text{ bar}$

CHx/Bz = rapport molaire cyclohexane/benzène

Ph = fraction molaire du phénol dans les produits cycliques

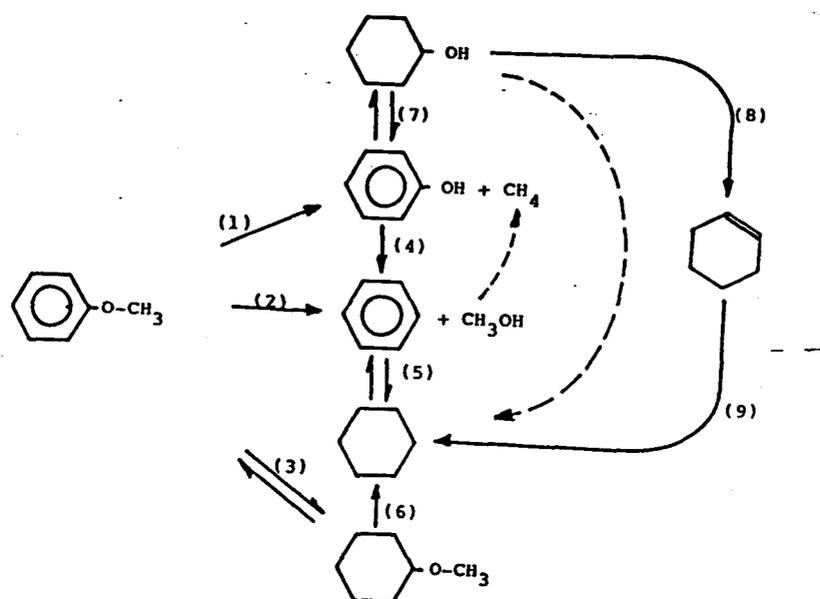
HDO = fraction molaire des produits désoxygénés dans l'ensemble des produits cycliques

C₁/C₆ = rapport molaire : produits en C₁ (CH₄ et CH₃OH)/produits cycliques

de façon notable au cours du temps lorsque le taux de conversion décroît, tandis que le rapport C_1/C_6 (indicatif de l'importance de l'hydrogénolyse multiple, mais susceptible d'être perturbé par l'alkylation des noyaux aromatiques) augmente. On observe l'évolution contraire à 300 et à 350°C : lorsque le taux de conversion augmente au cours du temps C_1/C_6 décroît et la teneur en phénol diminue notablement. Dans ces deux derniers cas, et surtout à 300°C, le rapport CHx/Bz décroît de façon significative. Les sélectivités se stabilisent lorsque le taux de conversion est stable lui aussi.

Il est difficile d'expliquer en détail ces changements de sélectivité. Si l'on reprend cependant l'hypothèse formulée ci-dessus à propos des variations d'activités, il semblerait qu'une réduction plus poussée de l'oxyde ferrique conduise à un catalyseur plus hydrogénolysant pour la liaison O-cycle (moins de phénol) et moins hydrogénant. La réoxydation à 250°C consécutive à l'introduction de l'anisole conduit à une évolution inverse des sélectivités. A 350°C, le catalyseur a déjà été réduit en grande partie au cours du palier à 300°C, ce qui explique les variations de sélectivités plus faibles.

En fonction des produits formés au cours de la transformation de l'anisole avec l'hydrogène, on peut proposer le schéma réactionnel suivant, en excluant les réactions secondaires d'hydrogénolyse de liaisons C-C peu importantes ici.



La présence simultanée de méthanol et de phénol indique qu'avec l'oxyde ferrique la coupure des liaisons 1 et 2 est possible. Cependant, compte-tenu des nombreuses réactions secondaires possibles, il est difficile de préciser si la coupure de l'une de ces liaisons C-O est favorisée par rapport à celle de l'autre.

II.1.4 - Influence d'un diluant (carborundum) du catalyseur

Le catalyseur utilisé dans cette partie de notre étude étant non poreux, on pouvait espérer que les limitations dues au transfert de matière au moins dans les pores seraient absentes. Cependant, un facteur pourrait compliquer le système à cet égard, c'est le frittage du catalyseur, le risque étant accru par l'absence de support. Un moyen de réduire l'importance du frittage des très fines particules d'oxyde ferrique pourrait consister en l'introduction d'un diluant inerte, se substituant à un support en tant qu'agent stabilisant la dispersion du catalyseur à haute température. La présence de ce diluant améliorerait également l'élimination de la chaleur produite par la réaction.

Nous avons choisi la poudre de carborundum SiC (diamètre = 0,099 mm) comme diluant. Avant l'emploi de ce produit, nous nous sommes assurés de son inactivité en envoyant l'anisole sur le carborundum seul (0,5 g) dans les conditions de la réaction : 300°C et 400°C et 30 bars. Nous n'avons alors constaté aucune transformation de l'anisole.

Ainsi nous avons effectué deux expériences avec un rapport massique: Fe_2O_3 /carborundum égal à 1/4 et 3/2 (masse totale = 0,5 g dans les deux cas). Les résultats sont reportés dans les tableaux IV-10 et IV-11 et les figures IV-4 et IV-5.

T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	C ₁ /C ₆	CHx/Bz	Ph	Tol
250	0,5-1,5								
300	10-28	41-36	7-3,5	18-21	27-33	1,04-0,8	0,66-0,6	0,24-0,13	0
350	59-47	44-40,5	0,8-2	12-8,5	39-46	0,9-0,77	0,3-0,2	0,05-0,15	0,05
400	75-60	48-46	1,2	6-7,5	41	1	0,15-0,18	0,3-0,5	0,2
350	32-25	40-39	3-5	8,2	44-45	0,8	0,2	0,4	0,06
300	5,5	29	20-21	7	36	1,1	0,2	0	0

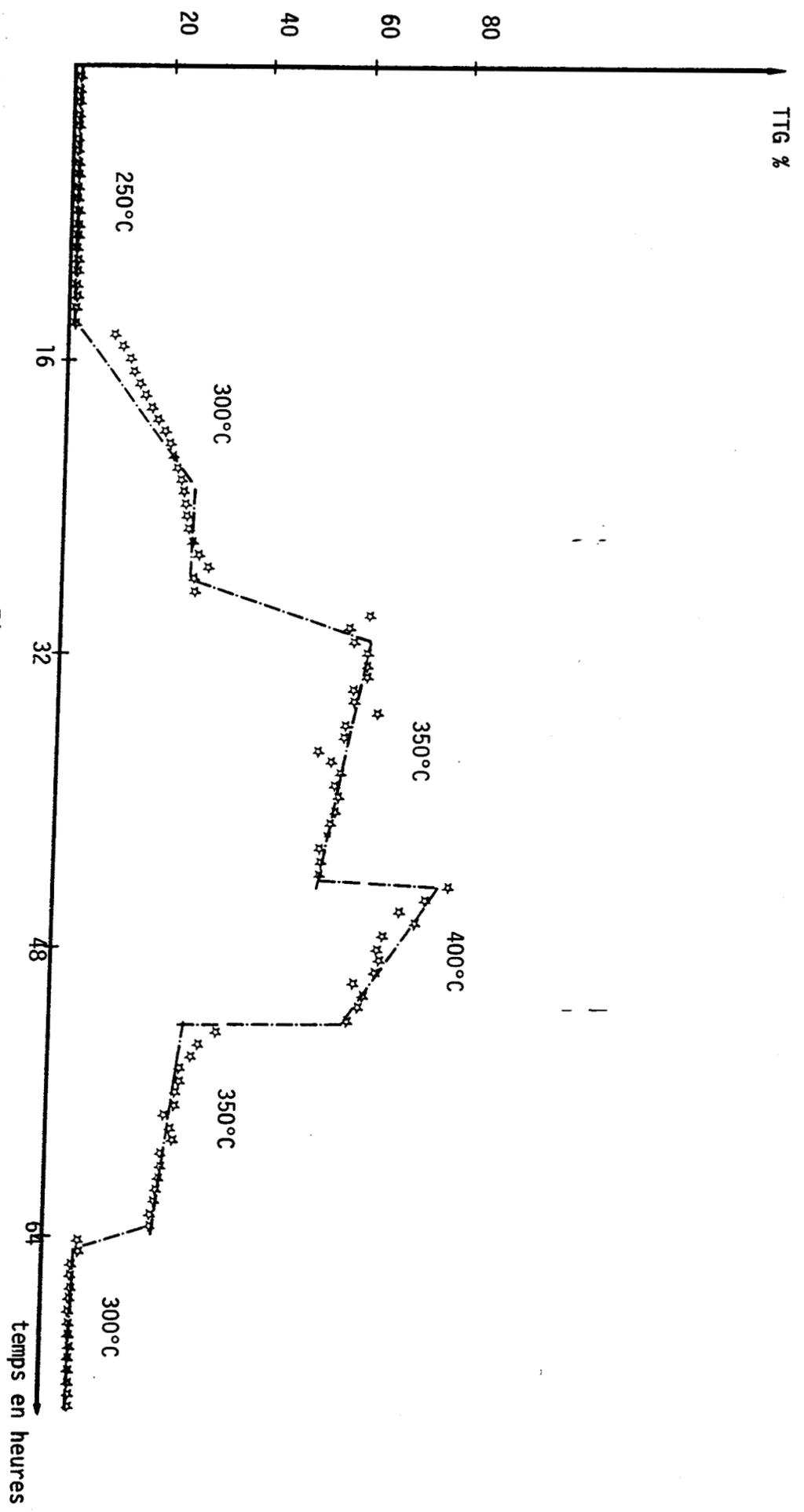
Tableau IV-10

Activités et sélectivités dans la réaction de l'anisole

sur Fe_2O_3 + carborundum

$m_{Fe_2O_3} = 0,1$ g, $m_{carborundum} = 0,4$ g, $DH_2 = 450$ Scm³/mn, $P = 30$ bars

$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar



Variations du TTG en fonction du temps, Catalyseur = Fe_2O_3 (0,1g) + carborundum (0,4g)
 $P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm^3/mn , $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

Figure IV-4

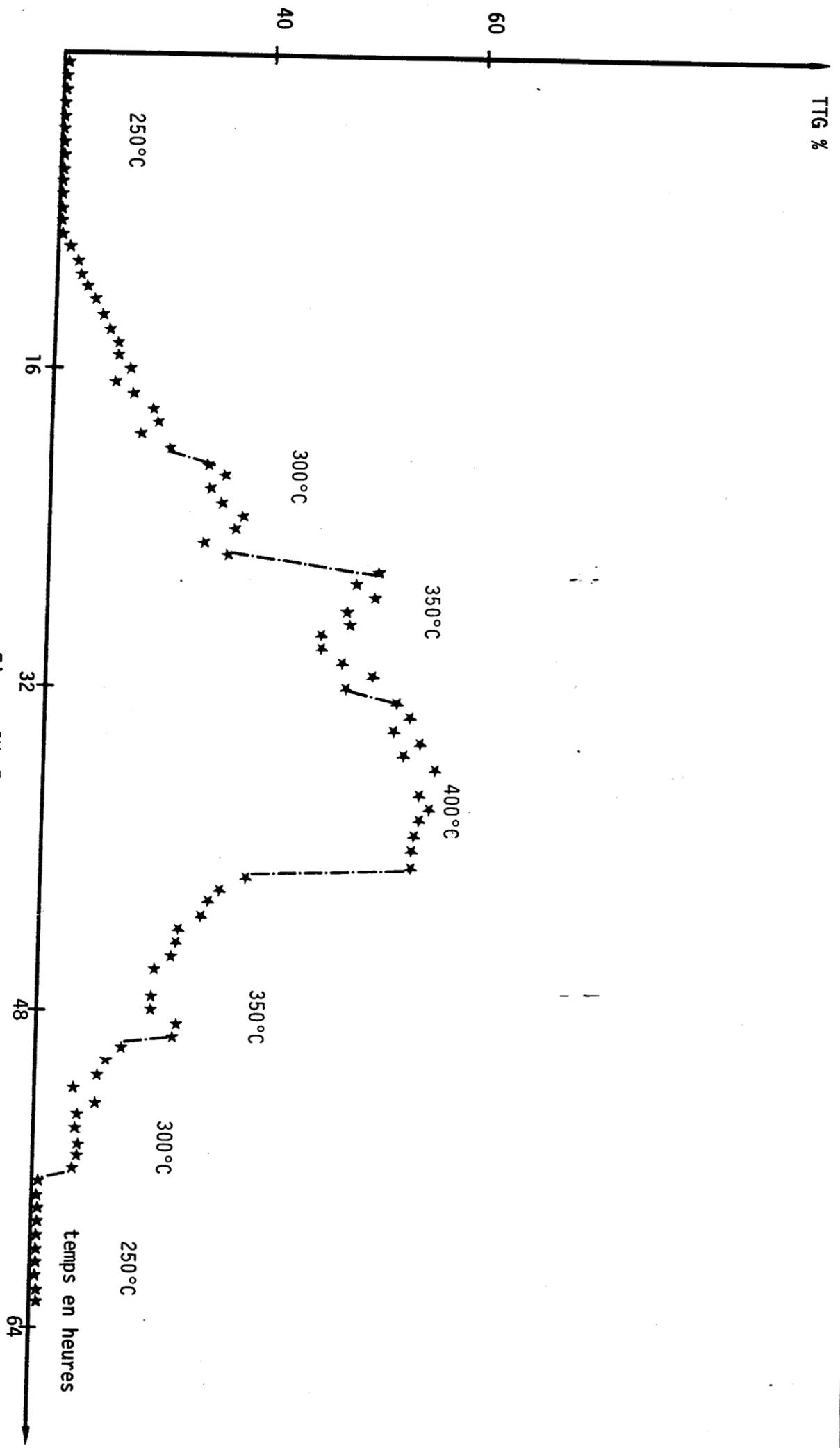


Figure IV-5

Variations du TTG en fonction du temps, catalyseur = Fe_2O_3 (0,3g) + carborundum (0,2g)

$P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm³/mn, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	C ₇ /C ₆	CHx/Bz	Ph	Tol
300	4-35	44-41	17-4	13-22	15-27	2-1	0,85	-	-
350	50-60	50-46	1,2	14-15	32-33	1	0,45	0,5-0,1	0,02-0,03
400	75-55	60-49	1	7,2-113	26,5-32,5	1	0,2-0,4	0,1-0,5	0,2
350	39-26	40-41	3-8	16	34-36	1	0,47	0,8-0,35	0,04
300	15-10	30-26	18-27	15-14	30-32	1	0,5	0,3	0

Tableau IV-11

Activités et sélectivités dans la réaction de l'anisole
sur Fe₂O₃ + carborundum

mFe₂O₃ = 0,3 g, m carborundum = 0,2 g, DH₂ = 450 Scm³/mn
P = 30 bars, Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar

Il est à priori surprenant de constater que quelle que soit la proportion d'oxyde ferrique dans le mélange oxyde ferrique-carborundum, le taux de conversion à une température donnée est sensiblement le même (tableaux IV-5, 10 et 11), ce qui se traduit bien entendu par une augmentation de la vitesse spécifique par gramme de Fe₂O₃ lorsque la proportion de carborundum augmente, comme le montrent les tableaux IV-12 et IV-13.

T°C	250*	300*	350	400	350	300
V	0,4	9,62	23,3	35,2	16,7	4,2
V'	0,07	1,92	4,7	7	3,3	0,82

Tableau IV-12

Activité de Fe₂O₃ + carborundum dans la réaction de l'anisole

mFe₂O₃ = 0,1 g, m carborundum = 0,4 g, P = 30 bars

DH₂ = 450 Scm³/mn, Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar

V = vitesse en mmol/h.g Fe₂O₃

V' = vitesse en mmol/h.g de mélange Fe₂O₃ + SiC

vitesse calculées à partir de TTG extrapolés, sauf (*) -
valeurs moyennes, pour les parties à TTG stable

T°C	250	300	350	400	350	300	250
V	0,12	4	7,34	7,71	3,1	1,23	0,12
V'	0,07	2,4	4,40	4,62	1,85	0,7	0,07

Tableau IV-13

Activité de Fe_2O_3 + carborundum dans la réaction de l'anisole

$m_{Fe_2O_3} = 0,3$ g, $m_{\text{carborundum}} = 0,2$ g, $P = 30$ bars

$DH_2 = 450$ Scm³/mn, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

V et V' sont définies comme dans le tableau IV-12

Par contre, en ce qui concerne les sélectivités, elles sont semblables à celles observées sans dilution par le carborundum. De même, leur évolution au cours du temps à une température donnée est analogue. La nature de la phase active ne semble donc pas modifiée par la présence de carborundum. Il est donc logique de penser que l'augmentation de l'activité de Fe_2O_3 n'est qu'apparente et résulte simplement d'une diminution du frittage due à la présence du carborundum. Nous avons vérifié cette hypothèse par des mesures d'aires spécifiques de l'oxyde ferrique pur et dilué dans du carborundum (mélange 0,1-0,4 g) après les tests catalytiques (donc après frittage éventuel). Les résultats sont les suivants :

solide	Aire spécifique
Fe_2O_3 pur	1,4 m ² /g
0,1 g Fe_2O_3 + 0,4 g carborundum carborundum	≈ 1 m ² /g de mélange non mesurable

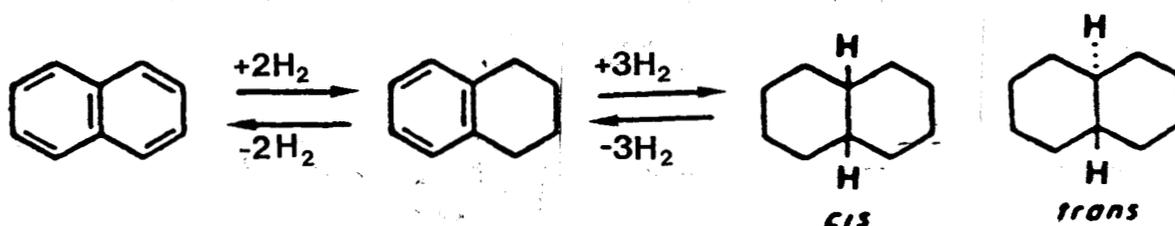
On voit d'abord que le traitement et les test catalytiques conduisent à un frittage important du solide, puisque l'aire spécifique de l'oxyde ferrique SFEC est passé de 20 m²/g dans son état d'origine à 1,4 m²/g après réaction. Proportionnellement après dilution, la diminution de surface est moins importante (l'aire spécifique du carborundum est tout à fait négligeable, puisqu'elle est de l'ordre de quelques centièmes de m² par gramme). L'activité du catalyseur dans son état stabilisé est donc bien

gouvernée par la surface de l'oxyde de fer. Les mesures de vitesse ne sont donc pas perturbées par des transferts de matières externes ou de chaleur.

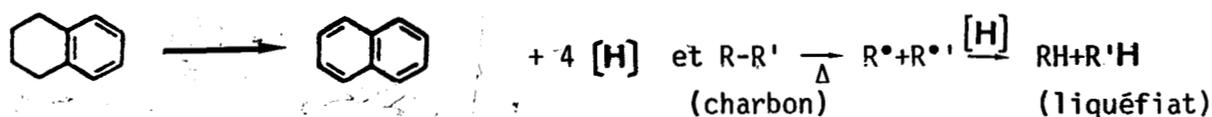
II.1.5 - Influence de la tétraline comme solvant donneur d'hydrogène

Les propriétés de la tétraline (ou tétrahydronaphtalène) comme modèle de solvant-donneur d'hydrogène dans la liquéfaction du charbon ont été souvent discutées dans la bibliographie (134,135,136).

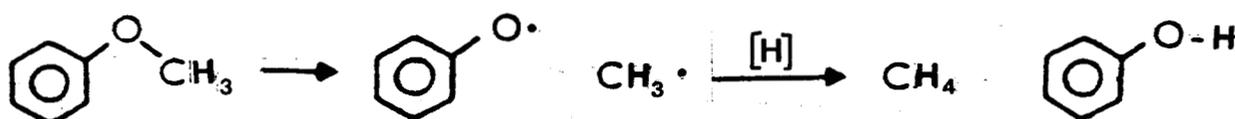
La tétraline en se transformant donne du naphthalène et de la décaline (cis-trans) suivant la réaction :



La transformation de la tétraline en naphthalène libère de l'hydrogène qui joue un rôle important dans la liquéfaction du charbon d'où le qualificatif de solvant donneur d'hydrogène, suivant le schéma :



On pourrait donc imaginer un schéma analogue pour la transformation de l'anisole, par exemple :



Nous avons donc pensé qu'il serait utile d'effectuer quelques expériences en présence de tétraline pour vérifier l'influence de ce solvant sur les transformations de l'anisole sur catalyseurs au fer (vitesse de

réaction, distribution des produits).

Dans ce but, nous avons remplacé l'anisole par un mélange anisole-tétraline, les deux composés étant en rapport volumique 1/1. Trois températures 300,350 et 400°C ont été étudiées à une pression de 30 bars. Le mélange obtenu après réaction comporte le méthane, l'éthane, le propane, le cyclohexane, le benzène, le toluène, l'anisole, les cis et trans décalines, la tétraline et le naphthalène. L'analyse des produits récupérés dans le condenseur par GC-MS a révélé également la présence de produits de dégradation de la tétraline (diéthylbenzène, butylbenzène).

Pour calculer les taux de transformations, nous avons admis, que le méthane et les alcanes C_2-C_6 , le cyclohexane, le benzène, le toluène et le phénol sont formés uniquement à partir de l'anisole. Cette hypothèse est certainement erronée, puisque la plupart de ces produits peuvent aussi être formés par la dégradation de la tétraline ; toutefois les quantités relativement faibles de produits tels que le butylbenzène et le diéthylbenzène laissent espérer que l'erreur commise ainsi est négligeable (tableau IV-14)

T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	Tol	Ph	C ₁ /C ₆	CHx/Bz
300	8-14	70	ε	12	17-20	ε	ε	2,5-2	0,5-0,6
350	40-60	66-60	ε	10	24-20	ε	ε	2-1,5	0,38-0,32
400	76	83-70	ε	3,5	10,5-19,55	1-2	ε	6,1-3	0,3-0,2

ε = faible

Tableau IV-14

Distribution des produits dans la conversion de l'anisole avec la tétraline sur Fe_2O_3 .

$P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm /mn, $D_{A+T} = 0,0037$ mole/h
 $mFe_2O_3 = 0,5$ g, $P_A = 0,049$ bar, $P_T = 0,039$ bar

En comparant ces produits aux résultats obtenus sur Fe_2O_3 avec l'anisole seule on remarque que la présence de tétraline n'affecte pratiquement pas la vitesse de réaction de l'anisole (tableau IV-14 et IV-15).

Naturellement, la composition du mélange réactionnel est modifiée puisqu'aux produits de transformation de l'anisole s'ajoutent ceux de la tétraline. On remarque surtout que la proportion de méthane se trouve aux

températures étudiées nettement augmentée sans doute par l'hydrogénolyse de la tétraline et/ou de la décaline ($C_1/C_6 = 1,5-6$).

Afin de mieux comparer les sélectivités dans la réaction de l'anisole avec ou sans tétraline, nous avons reporté celles-ci dans le tableau IV-15.

T°C	CHx		Bz		Bz+Chx		Tol		PMA		HDO	
	A	A+T	A	A+T	A	A+T	A	A+T	A	A+T	A	A+T
300	52-43	40	30-54	60	92,2-98	100	0,1	nm	0,1	nm	99-98	100
350	32-30	25	70	75	97-99	99	1-0,1	nm	1-0,1	nm	98-99,2	99
400	27-31	22,6-13,6	71	77,3-70,3	98,6-97,5	100-84	0,6	2,8-7,4	0,6	0,6	98	100-91,4

Tableau IV-15

Distribution des produits cycliques :

A : anisole sur Fe_2O_3 , A+T : anisole + tétraline sur Fe_2O_3 .

(les conditions expérimentales : voir tableau IV-5 et IV-14)

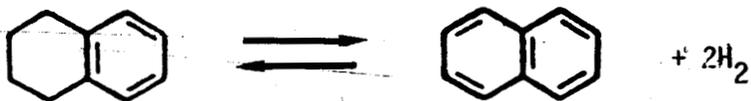
Dans les deux cas, la grande majorité des produits cycliques provient de réactions d'hydrodésoxygénation. Cependant, il semble qu'en présence de tétraline, surtout à basse température (300°C) la proportion de benzène soit un peu plus importante qu'en son absence. Néanmoins, le phénomène n'est pas très important, et pourrait peut-être être relié au changement de la pression partielle de l'anisole ou du benzène.

Le produit de transformation de la tétraline est le naphtalène. Les décalines cis et trans sont toujours présentes sous forme de traces, difficiles à quantifier.

Le rapport naphtalène/tétraline présente un certain intérêt : il est souvent employé dans la modélisation de l'hydroliquéfaction du charbon comme indication de la participation de la tétraline dans le processus, et de l'activité des catalyseurs dans la rehydrogénation du solvant-donneur d'hydrogène (137).

Dans le tableau IV-16, nous reportons les valeurs de ce rapport à 300, 350 et 400°C. Nous avons ensuite comparé ces données avec les valeurs

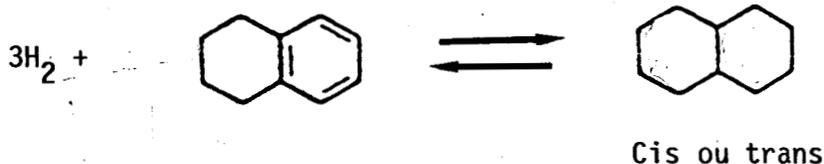
calculées pour l'équilibre.



D'après FRYE et WEITKAMP (138) la constante d'équilibre de cette réaction serait donnée par

$$\log_{10}K_1 = - \frac{6460}{T} + 12,40$$

En outre, les équations proposées par ces auteurs permettent de calculer les constantes d'équilibre des réactions



tétraline \longrightarrow cis-décaline (cis-D)

$$\log_{10}K_2 = \frac{10040}{T} - 20,48$$

et tétraline \longrightarrow trans décaline (trans-D)

$$\log_{10}K_3 = \frac{10735}{T} - 20,781$$

T°C	300	350	400
N/T	0,01-0,03	0,14-0,17	0,2-0,3
D/T	faible	faible	faible

Tableau IV-16

Valeurs du rapport N/T, D/T dans la réaction de la tétraline sur oxyde de fer.

Les valeurs des constantes d'équilibre calculées à l'aide des équations de FRYE et WEITKAMP sont données dans le tableau IV-17

Réactions	Température °C				
	250	300	350	400	450
T → N	0,113	13,5	108	636	$2.93.10^{-3}$
T → Cis D	$5,15.10^{-2}$	$1,09.10^{-3}$	$4,28.10^{-5}$	$2,72.10^{-6}$	$2,54.10^{-7}$
T → trans D	0,548	$8,89.10^{-3}$	$2,79.10^{-4}$	$1,47.10^{-5}$	$1,16.10^{-6}$

Tableau IV-17

Constantes d'équilibre des réactions

T → N, T → Cis D, T → trans D.

Pour une pression totale de 30 bars (approximativement égale à la pression d'hydrogène dans nos expériences) et en admettant que les coefficients de fugacité sont égaux à 1, on aurait à l'équilibre les rapports N/T, Cis D/T et trans D/T du tableau IV-18.

Températures °C	250	300	350	400	450
N/T	$1,29.10^{-4}$	0,0154	0,123	0,726	3,340
Cis-D/T	1340	28,300	1,110	0,071	0,007
trans-D/T	$1,420.10^4$	231	7,240	0,382	0,030

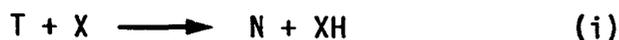
Tableau IV-18

Valeurs des rapports N/T, D/T ; P = 30 bars.

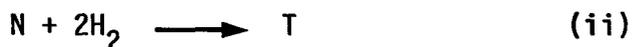
On voit que les valeurs expérimentales obtenues pour le rapport N/T sont, aux erreurs expérimentales près, celles correspondant à l'équilibre.

En présence de tétraline, on peut imaginer que les réactions suivants peuvent se produire :

- donation d'hydrogène par la tétraline



- rehydrogénation du naphthalène en tétraline



- deshydrogénation de la tétraline en naphthalène avec production d'hydrogène gazeux



Si la réaction (i) était lente voir absente, le rapport N/T devrait satisfaire l'inégalité $0 < N/T < (N/T)_{\text{équilibre}}$. Par contre, une hydrogénation par transfert (réaction i) favorisée thermodynamiquement pourrait mener aux valeurs $N/T > (N/T)_{\text{équilibre}}$.

Les valeurs du rapport N/T trouvées après réaction (tableau IV-16) très proches de celles pour l'équilibre (tableau IV-18), pourraient donc être interprétées soit comme l'indication d'une faible participation de la tétraline dans les processus de la transformation de l'anisole (réaction (i) lente), soit d'une forte activité hydrogénante du catalyseur (réaction (ii) rapide).

En conclusion, la présence de solvant donneur d'hydrogène ne modifie pas d'une façon importante les performances de l'oxyde ferrique dans les réactions de l'anisole, son activité et sa sélectivité n'étant que peu modifiées (et probablement à cause de la diminution de la pression partielle de l'anisole qui est diminuée de moitié dans cette expérience par rapport à celle résumée dans le tableau IV-5).

II.2 - CATALYSEURS PREREDUITS

II.2.1 - Résultats

Les résultats décrits ci-dessus, et en particulier l'évolution de l'activité du catalyseur au fer non supporté, utilisé sans prétraitement, indiquent que ce solide subit des transformations, en particulier au cours des premiers paliers à 300°C et 350°C. Les températures où ces changements s'opèrent suggèrent que la réduction de l'oxyde en fer métallique et/ou en sous-oxydes (surtout Fe_3O_4) par l'hydrogène pourrait être leur origine principale. Les courbes de TPR (Chap. III) semblent indiquer qu'à ces températures la réduction aboutit au fer métallique. Cependant, la présence d'eau résultant de la réaction de l'anisole pourrait modifier le système et conduire éventuellement à la formation de sous-oxydes tels que Fe_3O_4 .

Il est donc intéressant d'étudier le comportement de Fe_2O_3 , soumis à une réduction préalable en fer métal effectuée in-situ avant l'introduction du réactif.

Nous avons réalisé trois expériences, qui diffèrent entre elles par la vitesse de chauffage utilisée au cours de la réduction, et les températures des tests avec l'anisole.

a) Réduction à $420^\circ C$, avec montée rapide (la température finale a été atteinte en 40 mn) ; durée 6 h, pression 30 bars, débit d'hydrogène $450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, tests catalytiques à 250, 300, 350 et $400^\circ C$ (catalyseur I).

b) Même type de réduction, le test catalytique démarrant à $400^\circ C$ sans refroidissement (catalyseur II).

c) Réduction à $300^\circ C$ avec montée en température par paliers de $50^\circ C$ à raison de 30 à 35 mn par palier, la température finale étant maintenue pendant 12 h. A la fin de la réduction, l'anisole est injectée directement dans le circuit à $300^\circ C$ sans refroidissement du catalyseur (catalyseur III). Les autres températures étudiées étaient 350, 400 et $250^\circ C$.

Les masses de catalyseurs employées au cours de ces trois expériences étaient de 0,5 g.

Dans le tableau IV-19, nous présentons les différentes activités extrapolées à temps de travail nul, obtenues sur catalyseurs préréduits.

Catalyseurs T°C	Catalyseur I	Catalyseur II	Catalyseur III
250	faible	-	-
300	faible	-	0,48-0,96*
350	0,03-0,15*	-	1,85-2,74*
400	0,63**	1,55*-2,04*	4,59-3,77*
250	-	2,6	0,19*

* Valeurs réelles limites ; ** Valeur moyenne

Tableau IV-19

Activités (mmol/h.g cat) des catalyseurs réduits

à différentes températures - 0,5 g de catalyseur.

$P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

Les figures IV-6, IV-7 et IV-8 représentent les courbes d'évolution de l'activité de ces catalyseurs au cours du temps. Elles sont caractérisées par un faible TTG sauf pour le catalyseur III où le TTG atteint 62% à 400°C.

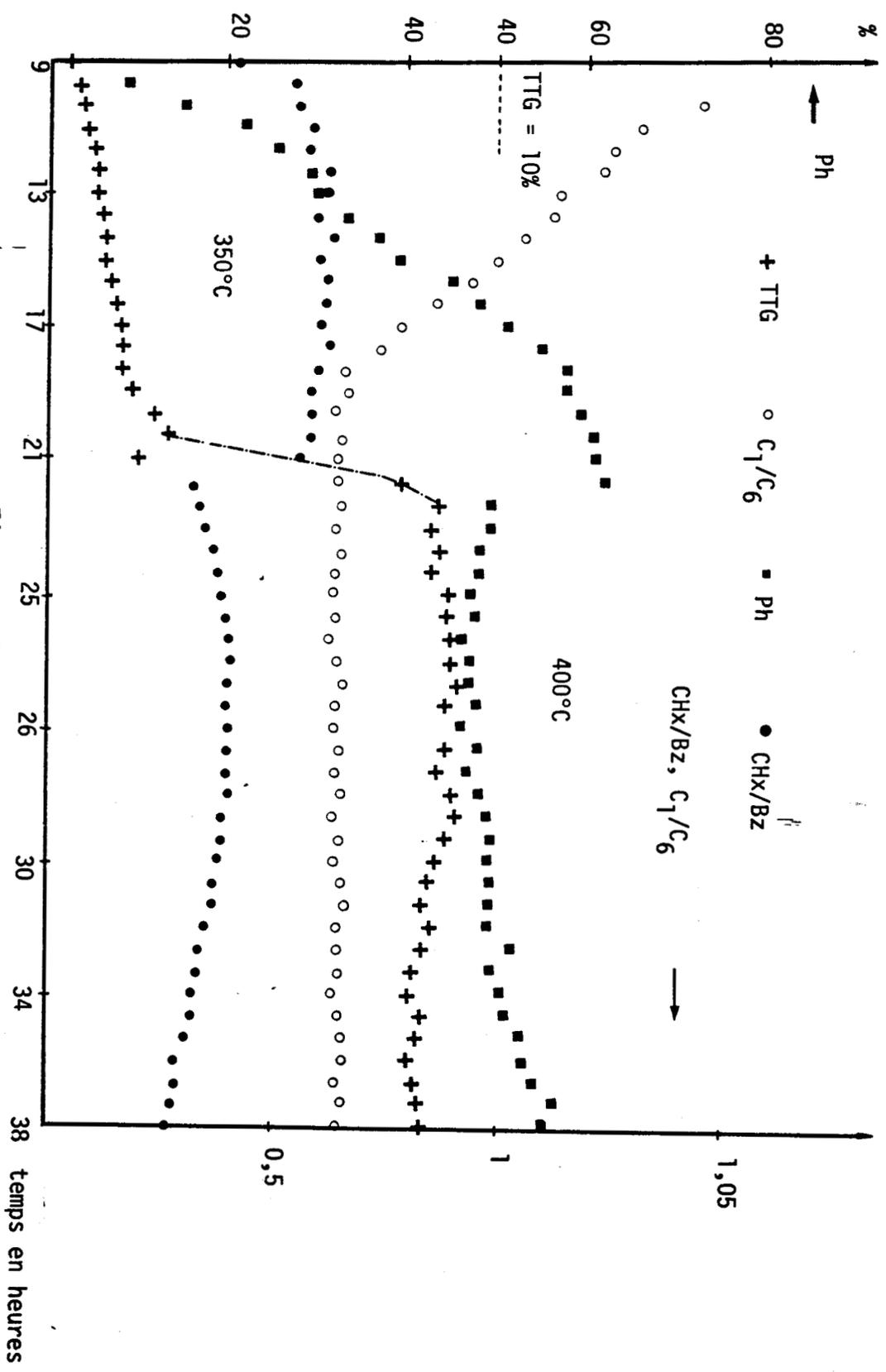
Les sélectivités de ces catalyseurs sont rassemblées dans le tableau IV-20.

Catalyseur	T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	C ₁ /C ₆	CHx/Bz	Tol	Ph	Cre	PMA
Catalyseur I	250	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	300	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	0,4-2	55-44	0	11-7	21-13	1,4-0,7	0,5-0,6	0,9-0,7	7-34	1,9-1,5	2,8-2,2
	400	9-8	36-37	0	8-4,5	20-17	0,6	0,35-0,29	3,5-4	30-35	2,5	7,8-9,2
Catalyseur II	400	28-12	41-39	3-0	17-19	33-28	0,7-0,6	0,5-0,6	0,9-0,7	7-25	0,4-3,4	2,6-4
Catalyseur III	300	4-13	40-36	3,5	28-23,5	27-34,5	0,71	1,3-0,6	0,3-0,9	0,7	-	0,5
	350	25-38	41	0,6	16	41	0,7	0,4	0,1	0,1-0,5	-	0,5
	400	62-51	57-44	0	7-14	29-37	1,7-0,8	0,24-0,37	0,6	0,1-2	-	0,6
	250	2,5	21	28-24	11,2	35-37	1	0,30	-	-	-	-

Tableau IV-20

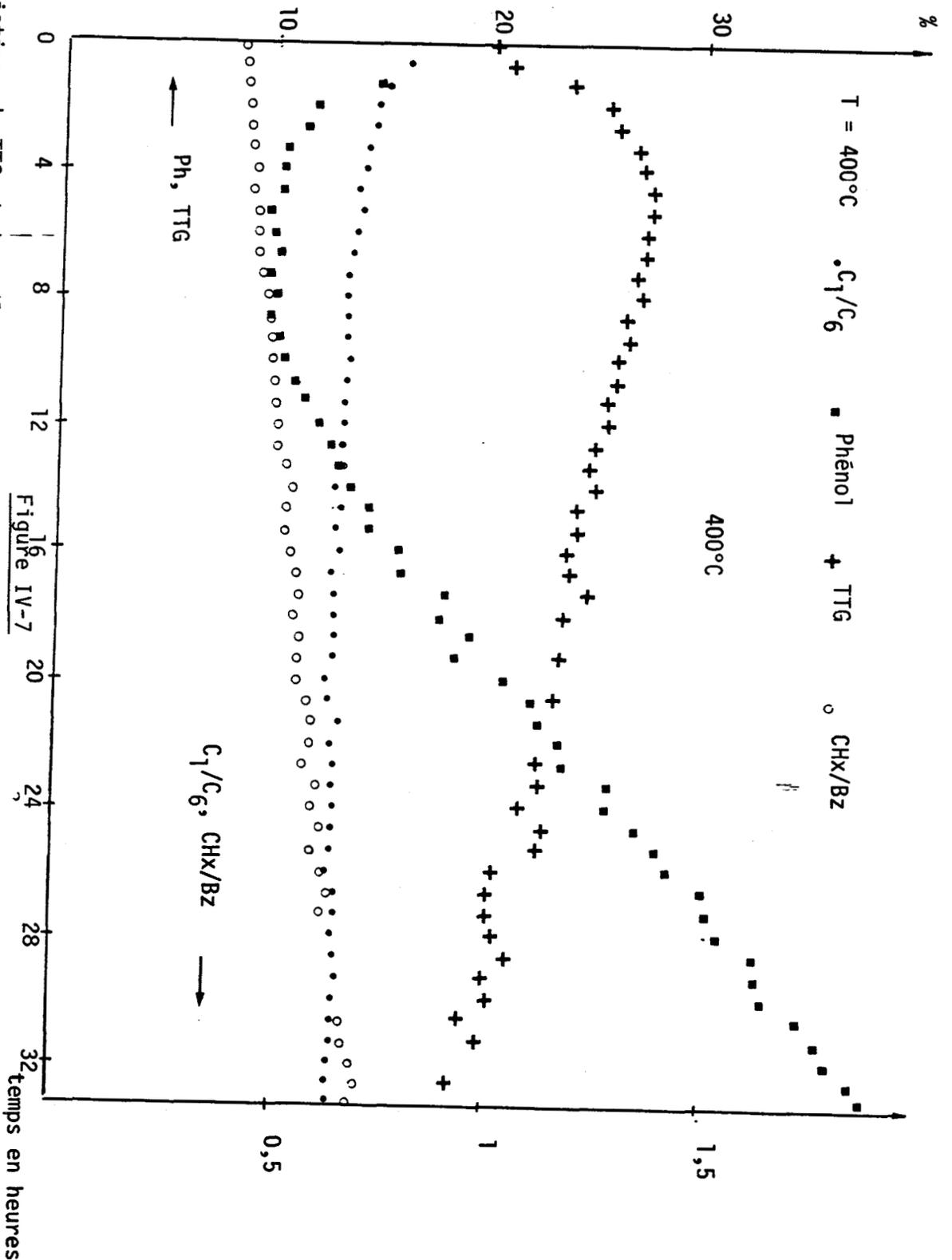
Distribution des produits de réaction
sur catalyseurs au fer réduits.

Si nous comparons les résultats obtenus sur les trois catalyseurs réduits avec ceux de Fe₂O₃ non réduit, nous pouvons dire que les deux types de catalyseur (réduits et non réduits) donnent qualitativement les mêmes produits de réaction. Les différences résident dans les taux de transformations et les sélectivités. Une réduction de Fe₂O₃ à 420°C pendant une durée de 6 h diminue fortement le TTG (catalyseurs I et II) par rapport à celui obtenu avec Fe₂O₃ non réduit. En effet, à 400°C le catalyseur I donne un taux de conversion de 8%, correspondant à une activité de 0,63 mmol/h.g cat., le catalyseur II 27% avec une activité de 2,04 mmole/h.g cat. et Fe₂O₃ non réduit 58% avec une activité de 4,3 mmol/h.g cat.. D'autre part, une réduction douce (catalyseur III) conduit à un TTG au début de palier à 400°C de 62% et à une activité égale à 4,6 mmol/h.g cat., valeurs proches de celles



Variations du TTG et des sélectivités en fonction du temps, Catalyseur = Fe_2O_3 pré-réduit à $420^\circ C$
 $mFe_2O_3 = 0,5 \text{ g}$, $P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

Figure IV-6



Variations du TTG et des sélectivités en fonction du temps, catalyseur = Fe_2O_3 pré-réduit à 420°C

$m_{Fe_2O_3} = 0,5 \text{ g}$, $P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$
 CHX = cyclohexane, Bz = benzène, $C_1 = CH_4 + CH_3OH$, $C_6 =$ la somme des produits cycliques

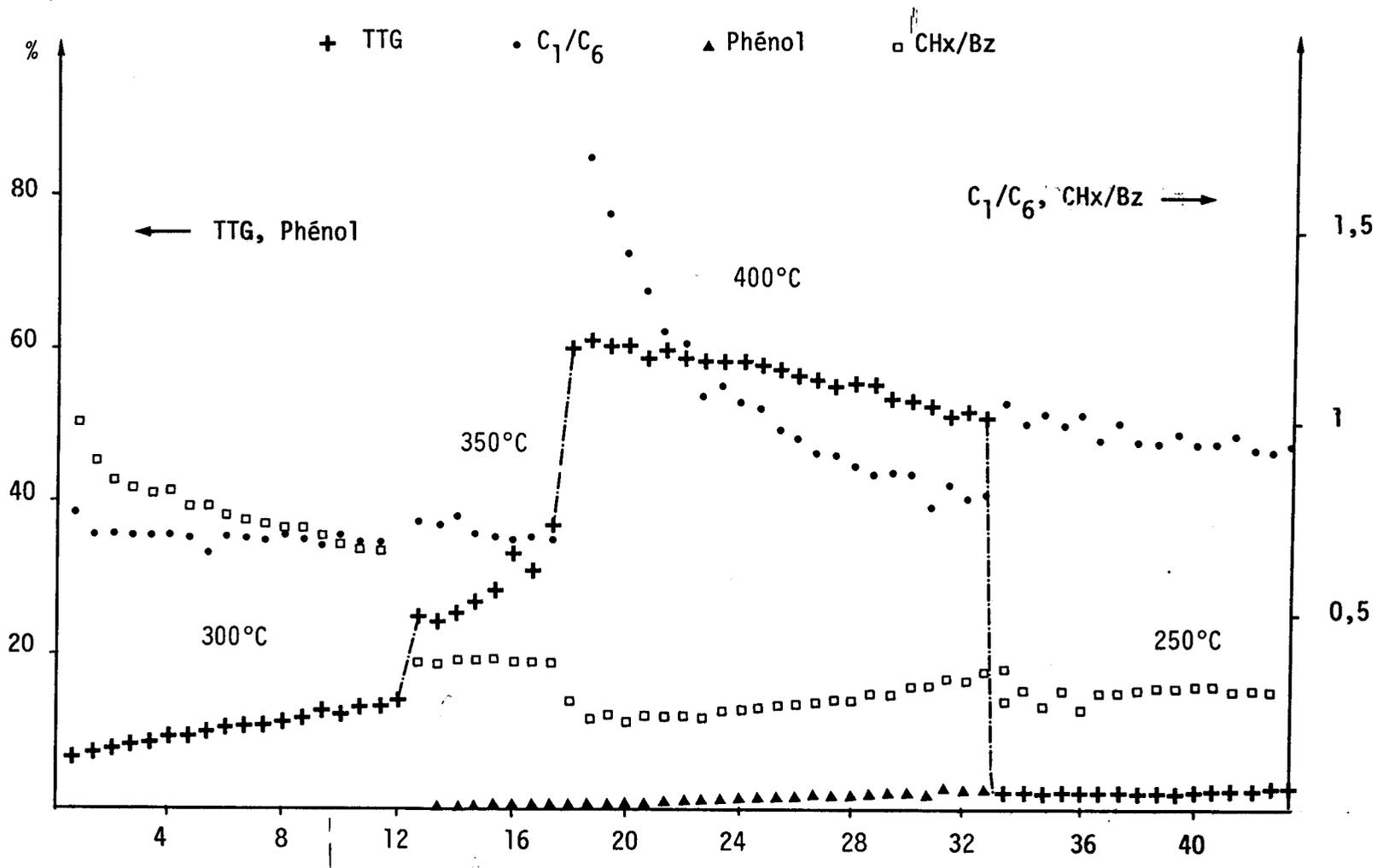


Figure IV-8

Variations du TTG et des sélectivités en fonction du temps

Catalyseur = Fe₂O₃ préréduit à 300°C, mFe₂O₃ = 0,5g, P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mn

Y_A = 3,26.10⁻², P_A = 0,098 bar,

Ph = Phénol, CHx = cyclohexane, Bz = Benzène, C₁ = CH₄+CH₃OH, C₆ = somme des produits cycliques

de Fe_2O_3 non réduit. En comparant les tableaux IV-5 et IV-20, on remarque d'ailleurs qu'à toutes les températures étudiées, le catalyseur réduit à 300°C après montée progressive en température et le catalyseur non préréduit ont des activités très semblables.

L'évolution des sélectivités pour les catalyseurs I, II et III est détaillée dans le tableau IV-21 et sur les figures IV-6 à 8.

La différence notable par rapport aux résultats obtenus sur l'oxyde non-réduit concerne les proportions du phénol et des produits désoxygénés; sur les catalyseurs réduits à 420°C (catalyseurs I et II), la fraction molaire du phénol dans les produits cycliques passe de 9 à 62% à 350°C (catalyseur I) et de 10 à 37% à 400°C (catalyseur II). Les valeurs correspondantes obtenues sur catalyseur non-réduit étaient de 0,5-0,65% à 350°C et 1-1,8% à 400°C (tableau IV-9). Sur le catalyseur préréduit à 300°C , on a obtenu des fractions de phénol voisines de celles obtenues sur catalyseur non préréduit, 0,2% à 350°C et 0,3-2,3% à 400°C . Les rapports CH_x/Bz et C_1/C_6 sont proches de ceux qui ont été enregistrés sur l'oxyde non-préréduit. Une discussion plus détaillée de l'hydrogénolyse multiples concernerait le rapport Ch/C_6 (rapport des quantités de carbone dans les alcanes C_2-C_6 et dans les produits cycliques). Ce rapport varie entre 0,04 et 0,02 à 350°C et 0,05 à 0,03 à 400°C pour l'oxyde de fer non supporté non réduit, et il est nul pour tous les catalyseurs préréduits à 420°C (I, II et IV). Pour le catalyseur III (température de réduction 300°C) ce rapport est légèrement plus faible.

Pour vérifier les raisons de la chute du taux de conversion et les variations de sélectivités après réduction du catalyseur, nous avons réduit Fe_2O_3 dilué dans le carborundum dans les proportions 0,3 g Fe_2O_3 , 0,2 g carborundum. La réduction a été menée à 420°C (montée rapide en 30 à 40 mn) pendant 6 h à 30 bars sous H_2 (catalyseur IV). A la fin de la réduction, nous avons adopté 250°C comme température de début de réaction, les autres températures étant 300, 350 et 400°C . Les conditions sont donc identiques avec celles appliquées au catalyseur I. Les résultats de ce test sont reportés dans le tableau IV-22 La figure IV-9 représente la courbe d'encrassement $\text{TTG} = f(t)$ relative à ce catalyseur.

Les valeurs de taux de transformation et les sélectivités sont assez proches dans les deux cas (catalyseur I et IV) : activités notables à partir de 350°C et fortes proportions de phénol dans les produits, qui est donc caractéristique de tous les catalyseurs préréduits aux environs de 400°C .

	T°C	temps (h)	CHx/Bz	Ph	HDO	C ₁ /C ₆	TTG
Catalyseur I	350	10	0,42	8,88	51,37	2,05	0,40
		16	0,58	29,29	68,07	1,24	0,85
		18	0,64	39,85	59,06	1,00	1,21
		20	0,63	51,11	40	0,79	1,47
		23	0,63	58,46	34,8	0,67	1,56
		25	0,47	61,58	35,83	0,84	1,60
	400	26	0,33	49,19	48,42	0,67	7,56
		30	0,40	46,52	51,24	0,63	8,44
		33	0,40	47,73	49,91	0,63	8,29
		37	0,38	49,52	48,06	0,63	8,29
		40	0,33	51,39	46,17	0,64	7,69
		42	0,26	56,20	41,11	0,66	7,74
Catalyseur II	400	2	0,48	14,87	97,42	0,83	20,88
		4	0,52	10,74	88,90	0,73	25,99
		6	0,55	9,77	89,52	0,69	27,66
		10	0,57	10,09	87,01	0,67	27,16
		20	0,60	18,57	80,62	0,64	23,63
		27	0,61	19,51	79,64	0,65	22,36
		31	0,63	34,89	63,31	0,60	21,17
		34	0,65	37,26	61,42	0,63	18,73
Catalyseur III	300	1	1,01	0,6	99,3	0,77	6,2
		3	0,83	0,6	99	0,71	8,5
		5	0,78	0,6	99,5	0,66	10,10
		7	0,74	0,6	99,2	0,70	11,16
		9	0,70	0,6	99	0,68	12,08
		12	0,68	0,6	99	0,69	13,23
	350	13	0,38	0,1	99,58	0,74	25,35
		14	0,39	0,16	99,50	0,76	24,68
		15	0,39	0,62	98,95	0,72	25,61
		16	0,38	0,98	98,75	0,71	34,52
		17	0,38	0,17	99,82	0,70	32,12
		18	0,38	0,25	99,74	0,70	37,56
	400	19	0,27	0,34	99,6	1,71	60,0
		21	0,23	0,95	99,04	1,47	60,90
		23	0,28	2,06	97,93	1,07	56,73
		27	0,30	2,39	97,60	0,97	56,29
		29	0,35	2,30	97,69	0,87	53,61
		32	0,37	2,53	97,46	0,83	51,62
	250	33	0,28	0	89,50	1,06	
		35	0,31	0	89,74	1,00	
37		0,30	0	89,71	1,01		
39		0,32	0	89,79	0,99		
40		0,30	0	89,49	0,99		
42		0,30	0	90,24	0,98		

Tableau IV-21

Variations des sélectivités dans la réaction de l'anisole sur les catalyseurs de l'oxyde de fer préréduits.

$m\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,5\text{g}$, $P = 30$ bars, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $\gamma_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

CHx/Bz = rapport molaire cyclohexane/benzène

Ph = fraction molaire du phénol dans les produits cycliques

HDO = fraction molaire des produits désoxygénés dans l'ensemble des produits cycliques

C₁/C₆ = rapport molaire : produits en C₁ (CH₄ et CH₃OH)/produits cycliques.

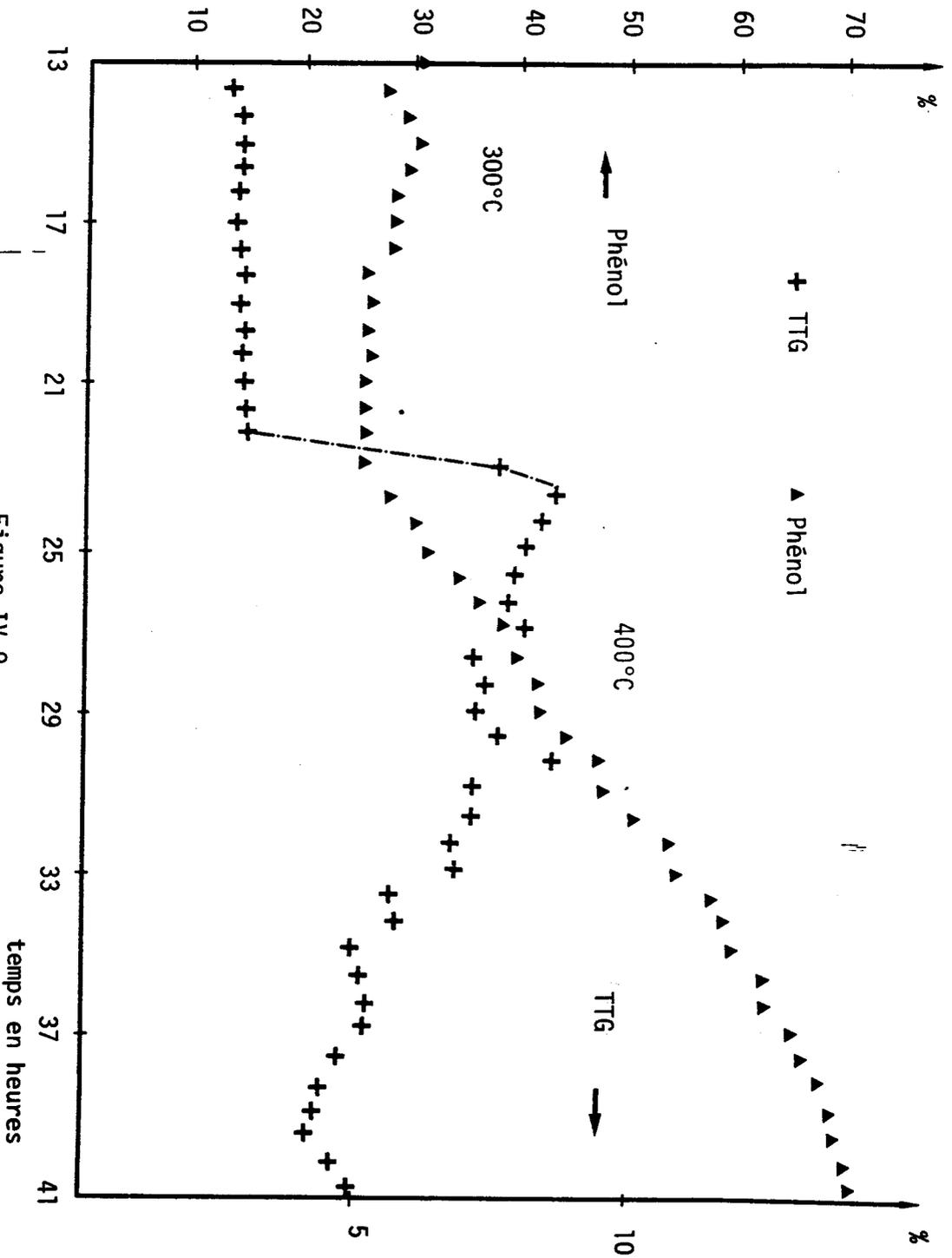


Figure IV-9

Variations du TTG et des sélectivités en fonction du temps

Catalyseur = Fe_2O_3 (0,3g) + Carborundum (0,2g) pré-réduit à 420°C

$P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm^3/mn , $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	C ₁ /C ₆	CHx/Bz	Ph	Tol	Cre	PMA
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
300	0,6	traces	-	traces	traces	-	-	traces	-	-	-
350	2,8	40	-	15-16	27	0,7	0,57	17,54-15,3	-	-	-
400	8-4,5	36-33	traces	14-1,6	27-12	0,6	0,5-0,3	20-47	2-3	1,5-6	2-6,9

Tableau IV-22

Conversion de l'anisole sur Fe₂O₃ (0,3 g) + carborundum (0,2 g)
 préréduit à 420°C (catalyseur IV)
 P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mn, Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar.

Les vitesses ramenées à l'unité de masse du précurseur présentent les mêmes caractéristiques que pour les catalyseurs non-préréduits : une augmentation importante dans le cas de catalyseurs dilués, et que nous avons expliqué par les différences dans le degré de frittage.

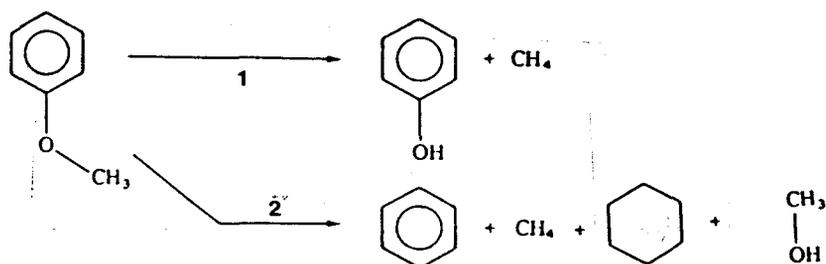
II.2.2 - Discussion

On pourrait donc expliquer la faible activité des catalyseurs I et II après réduction rapide à 420°C par un frittage important qui s'est produit au cours de la réduction de Fe₂O₃ en fer métallique, sans doute sous l'influence de l'importante quantité d'eau dégagée au cours de réduction. Après cette réduction, il est probable que le fer se trouve à l'état métallique comme l'indique notre étude de la réduction thermoprogrammée du chapitre III. Si notre interprétation de l'augmentation de l'activité à basse température (300, 350°C) de Fe₂O₃ non préréduit, par une réduction progressive des oxydes de fer en fer métal, les observations faites avec le catalyseur I peuvent à priori paraître surprenantes. En effet, si le fer métal est plus actif, le catalyseur I ne devrait pas s'activer au cours du test à 350°C. Cependant, ces deux observations ne sont pas obligatoirement incompatibles, puisque, après la réduction à 420°C, pour le catalyseur I, la température a été abaissée et un test de réaction de l'anisole a été réalisé à 250 et 300°C, et il est fort possible qu'en présence d'anisole à 250°C, le fer métal se soit réoxydé. L'éventualité d'une telle réoxydation a déjà été évoquée pour tenter d'expliquer la forte diminution d'activité à 250°C

de l'oxyde ferrique SFEC non préréduit. Au cours des paliers à température plus élevée, à 300 et 350°C, le catalyseur a pu se réduire à nouveau par l'hydrogène et se réactiver.

Cependant, il est évident, par les répartitions de produits de réaction très différentes après réduction à 420°C et sans préréduction (en particulier proportions beaucoup plus importante de phénol, crésol et polyméthylaromatiques sur un catalyseur réduit à 420°C) que les deux catalyseurs sont dans des états de surface bien différents. Cette différence dans les sélectivités pourrait simplement provenir d'un effet de tailles de particules. En effet, on a vu qu'il est vraisemblable qu'après réduction de 420°C la taille des particules de fer soit bien plus faible que sans réduction préalable de l'oxyde ferrique. Dans ces conditions, si les réactions de l'anisole avec l'hydrogène sont sensibles à la structure du catalyseur, on comprend que la sélectivité de réaction soit influencée par le frittage.

Si on reprend le schéma simplifié de réactions :



la réaction 1 serait favorisée sur les grosses particules par rapport à la réaction 2.

Une autre interprétation des activités et sélectivités différentes des catalyseurs non préréduits et réduits à 420°C pourrait être dans des degrés d'oxydation différents. Supposons que la phase la plus active dans les réactions étudiées soit un oxyde de fer intermédiaire entre Fe₂O₃ et le fer métallique. Cet oxyde de fer intermédiaire pourrait se former progressivement à 300-350° (ou même 400°C) par réduction partielle du catalyseur non préréduit.

Pour le catalyseur réduit à 420°C, le fer métal pourrait être inactif, ou très peu actif, ce qui expliquerait le faible taux de conversion à 250 et 300°C. A partir de 350°C, l'anisole provoquerait l'oxydation partielle du fer en sous oxyde actif et ayant une bonne sélectivité pour la formation de phénols. Si l'on tient compte des sélectivités fort différentes des deux catalyseurs, leurs états "pseudo stationnaires" doivent être différents.

Remarquons que le raisonnement développé dans le cas du fer réduit en métal pourrait également être tenu pour un sous oxyde ferrique (en particulier en ce qui concerne la sensibilité à la structure des réactions de l'anisole.

Une réduction à 300°C ne modifie pas les propriétés de "l'oxyde ferrique". Ce résultat semble parfaitement normal, car en fait l'oxyde ferrique dit non préréduit subit en fait une montée en température jusqu'à la température de réaction du premier palier (250 ou 300°C) et y reste sous une pression d'hydrogène de 30 bars pendant une ou même plusieurs heures avant que l'anisole ne puisse parvenir au niveau du catalyseur, ceci en raison de la configuration du réacteur. Ceci conduit donc à sans doute un début de réduction du catalyseur. On peut donc en conclure qu'un prétraitement réducteur à température suffisamment élevée (entre 300 et 420°C) est nécessaire pour induire les modifications de sélectivités observées.

Enfin, une troisième interprétation, basée sur la présence de sulfates, en faible proportion, dans l'oxyde ferrique d'origine, pourrait expliquer qualitativement toutes les observations présentées dans ce paragraphe. Après traitement sous hydrogène à 300°C ces sulfates ne sont probablement pas réduits (catalyseurs "non préréduits et catalyseur III), par contre après réduction à 420°C sous 30 bars d'hydrogène, les sulfates se transformeraient en sulfure de fer, ce qui expliquerait la désactivation importante par rapport au catalyseur initial. Pour le catalyseur I, lors de l'introduction de l'anisole à 250°C une réoxydation partielle en oxysulfure puis la réduction progressive de celui-ci à température plus élevée pourrait rendre compte de l'activation lors du palier à 350°C. De plus, la présence de ce sulfure de fer pourrait expliquer la proportion importante de phénol dans les produits de réaction.

Il est difficile de choisir objectivement entre ces tentatives d'explications, cependant la dernière a le mérite d'être simple et d'être en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les catalyseurs sulfurés qui seront exposés dans le chapitre suivant.

III - BOUE ROUGE

On a vu au chapitre II que la boue rouge est un catalyseur qui a déjà été utilisé dans le domaine hydroliquéfaction du charbon ; à notre

connaissance, il n'a jamais été testé dans des réactions avec des composés modèles oxygénés. Rappelons que c'est un déchet de la fabrication de l'alumine à partir de bauxite par la méthode Bayer et qui contient essentiellement Al, Fe, Ti, Si, Na, Ca, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (voir chapitre III).

L'échantillon étudié nous a été fourni par le CHERCHAR. La même boue rouge a été utilisée par d'autres équipes du GRECO.

Nous avons utilisé une procédure identique à celle employée pour Fe_2O_3 . Le catalyseur (0,5 g) étant chargé dans le réacteur, nous avons porté, la pression d'hydrogène à 30 bars. La température a ensuite été amenée à la valeur désirée habituellement $250^\circ C$, et le débit hydrogène réglé à $450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$. Le débit d'anisole est de $0,4 \text{ cm}^3/\text{h}$ ce qui correspond à une fraction molaire de $3,26 \cdot 10^{-3}$ et une pression partielle de 0,098 bar.

III.1 - CATALYSEUR NON REDUIT

III.1.1 - Activités

Une gamme de températures débutant à $250^\circ C$, (température la plus basse où la boue rouge s'es avérée active) et allant jusqu'à $450^\circ C$ a été choisie pour réaliser l'étude de l'influence de la température. La courbe "d'encrassement" ($TTG = f(t)$) est représentée sur la figure IV-10. Il faut remarquer que pour les paliers à $300^\circ C$ et $350^\circ C$ on observe une légère augmentation de TTG comme dans le cas de Fe_2O_3 .

Dans le tableau IV-23 nous donnons les différentes vitesses extrapolées à temps de travail nul.

On peut constater que, les vitesses exprimées par gramme de précurseur sont légèrement supérieures pour la boue rouge que pour l'oxyde ferrique SFEC dans les mêmes conditions de réaction. Etant donné que la boue rouge contient seulement 19% de Fe, tandis que l'oxyde de fer Fe_2O_3 en contient 70%, les vitesses ramenées au gramme de fer sont encore plus en faveur de la boue rouge.

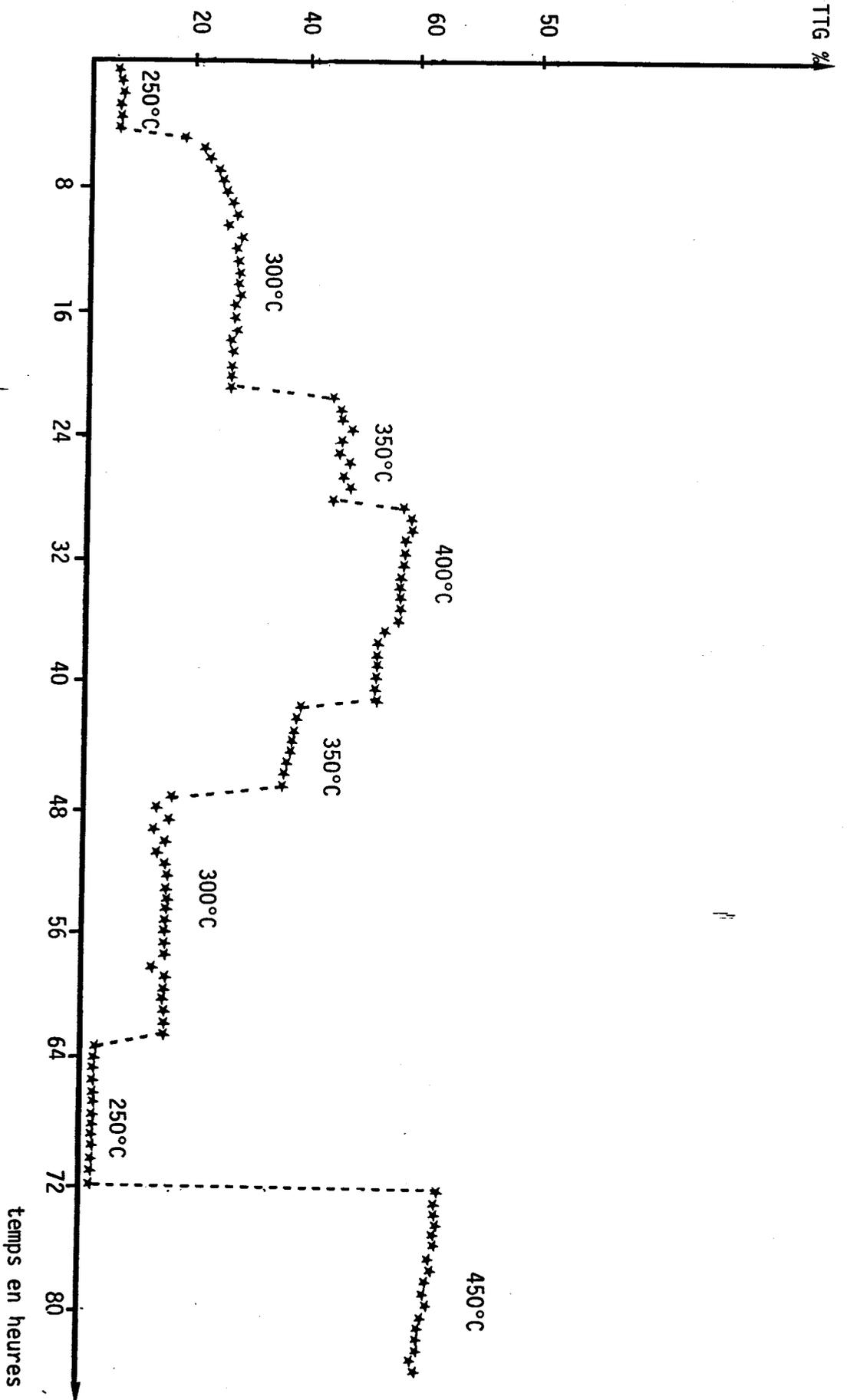


Figure IV-10

Variation du TTG en fonction du temps

Catalyseur = boue rouge, MBR = 0,5g, P = 30 bars, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mm}$

$$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}, P_A = 0,098 \text{ bar}$$

T°C	250	300	350	400	350	300	250	450
V_{BR}	0,58	2,40	4,19	5,39	3,75	1,56	0,21	6,8
V'_{BR}	3,10	12,63	22	28,4	19,80	8,24	1,13	35,9
$V_{Fe_2O_3}$	0,04	0,99	2,71	3,74	2,41	0,87	-	-
$V'_{Fe_2O_3}$	0,06	1,41	3,87	5,53	3,44	1,24	-	-

Tableau IV-23

Vitesses de réaction de l'anisole sur la boue rouge à différentes T°C
 $m_{BR} = 0,5 \text{ g}$, $P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $\gamma_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

BR = boue rouge, Fe_2O_3 = oxyde de fer non supporté

V en mmol/h.g de précurseur

V' en mmol/h.g de fer

III.1.2 - Distribution des produits

Les produits de la réaction de l'anisole sur la boue rouge sont les mêmes que ceux obtenus avec Fe_2O_3 . Il faut noter néanmoins quelques différences quantitatives par rapport à la répartition des produits obtenus à partir de l'oxyde ferrique SFEC "non préréduit" :

- des quantités importantes de phénols
- des quantités plus importantes de produits polyméthylaromatiques, toluène, crésols
- une quantité importante de méthanol

Dans le tableau IV-24, nous avons résumé la distribution des produits, donnée en fractions molaires dans l'ensemble des produits aux différentes températures.

On peut remarquer qu'à 250°C, la quantité de méthanol (19%) et la quantité de phénol (21%) sont importantes. A 300°C, le méthanol (11%-6,6%) et le phénol (7,2%) restent encore dans des proportions importantes par rapport à celles obtenues avec Fe_2O_3 . On note aussi l'apparition de traces de crésols et de toluène. A 350°C, la proportion de crésols (1%) et de toluène (0,35%) augmente légèrement. A 400°C le TTG diminue en fonction du temps, indiquant que le catalyseur s'encrasse. La proportion importante de méthane (56%) et suivant le rapport C_1/C_6 élevé (1,8-1,2) indiquent

une contribution de l'hydrogénolyse multiple, probablement celle du cyclohexane dont la teneur diminue (12%) ; la fraction molaire du méthanol passe de 19% à 250°C à 2,5% à 400°C. Cette diminution du méthanol est due en partie à sa transformation en méthane (paragraphe II-1.3) mais aussi à la présence de polyméthylaromatiques produits vraisemblablement par méthylation des cycles aromatiques par le méthanol (139). A 450°C, ces phénomènes d'hydrogénolyse et d'alkylation deviennent encore plus importants.

T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	C ₁ /C ₆	CHx/Bz	Ph	Tol	Cre	PMA
250	8-7,7	21-24	12-19	14-20	21-23	0,6-0,8	0,6-0,9	21-10	-	-	0
300	25-32	31-35,3	11-6,6	27-32,6	21	0,7	1,2-1,6	7,2-4	-	-	0
350	55-59	42-40	3	27	21	0,85	1,2	1,2-4	0,35	0,5-1	0,66-2
400	73-65	56-49	2,5	12-14	19-21	1,8-1,2	0,6	3,2-5,5	0,6-1,7	4-7	1,3-2
350	47-42	33,5	4,5	26-27,4	22	0,65	1,2	8,5	1,8-1,3	6,4-5,6	3,8
300	18,5-17,5	24	9-11	34-30	19-15,5	0,6-0,52	1,9	16,5	0,7-0,4	4	2-4
250	2,7	15,5	28-30	29	7	0,8	4,1	19-20	0	0	0
450	78-73	69-52	1,7	2,7-4,2	13,5-22	3,2-1,4	0,2	5-9,5	1,5-3,8	3-7	4-7

Tableau IV-24

Distribution des produits de réaction de l'anisole sur boue rouge

$$P = 30 \text{ bars}, DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}, Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}, m_{BR} = 0,5 \text{ g.}$$

Le tableau IV-25 résume la distribution des produits issus de l'hydrogénolyse multiple des liaisons C-C.

Les produits C₂-C₆ font leur apparition seulement à 350°C, tandis que sur l'oxyde non supporté, ils apparaissent dès 300°C (tableau IV-6). A 350°C, les quantités de ces produits sur les deux catalyseurs sont du même ordre de grandeur, mais en proportion légèrement plus grande sur boue rouge. Cette hydrogénolyse plus importante avec la boue rouge pourrait être reliée à la présence d'autres éléments réduits tels que le nickel bien connu pour son importante activité hydrogénolysante.

T°C	temps (h)	CHx/Bz	Ph	HDO	C ₁ /C ₆	TTG
250	1	0,68	33,39	54,59	0,65	8,10
		0,82	32,25	56,81	0,57	8,18
		0,86	18,46	69,12	0,68	7,10
	3	0,90	18,72	69,80	0,80	7,48
		0,90	17,84	71,02	0,80	7,73
300	4	1,27	13,98	83,41	0,802	21,73
	8	1,40	7,76	91,27	0,72	31,64
	12	1,51	7,23	91,87	0,75	32,75
	15	1,57	7,03	92,08	0,73	32,05
	17	1,60	6,14	92,94	0,74	31,41
	18	1,61	6,11	93,07	0,74	31,58
350	19	1,18	2,38	97,46	0,89	55,17
	20	1,25	2,96	96,78	0,89	57,51
	21	1,25	3,21	96,44	0,89	57,00
	22	1,28	6,95	91,78	0,84	58,80
	23	1,20	7,11	91,44	0,84	59,96
	24	1,24	3,81	95,70	0,84	54,86
400	25	0,72	8,79	89,35	1,56	71,46
	27	0,63	5,62	91,52	1,79	71,79
	29	0,62	11,08	85,82	1,58	71,20
	31	0,61	11,10	85,91	1,56	71,03
	33	0,65	12,05	84,39	1,26	66,19
	34	0,63	12,46	83,93	1,26	65,70
	35	0,63	12,41	83,93	1,24	65,61
350*	36	1,18	14,26	81,86	0,68	47,06
	37	1,21	13,48	82,67	0,67	45,33
	39	1,24	13,28	82,87	0,66	44,84
	40	1,28	14,18	81,83	0,66	43,24
	41	1,26	14,04	82,06	0,54	42,89
300*	42	1,69	11,18	86,74	0,64	18,83
	44	1,88	11,38	86,57	0,64	14,85
	46	1,90	25,26	69,38	0,53	18,27
	48	1,91	25,14	69,39	0,52	18,26
	50	1,88	24,77	71,89	0,54	17,73
	52	1,90	24,60	87,72	0,64	14,94
250*	56	1,96	24,94	71,86	0,53	18,69
	57	3,99	33,99	66,01	0,80	2,90
	58	3,23	32,03	67,97	0,72	2,94
	59	3,96	34,60	65,39	0,77	2,65
	60	4,16	37,10	62,89	0,77	2,56
	62	3,99	36,25	63,74	0,76	2,79
	63	4,10	36,56	63,44	0,80	2,57
	64	4,13	34,89	65,10	0,80	2,83
	65	0,20	20,42	73,29	3,36	78,57
	67	0,18	20,50	72,78	3,11	78,29
	69	0,18	21,54	70,09	2,45	76,72
	71	0,18	21,45	70,29	2,05	75,30
	73	0,18	21,27	70,60	1,81	74,68
	76	0,19	21,43	70,08	1,59	73,09
	78	0,19	21,57	69,89	1,48	72,39

* températures correspondant au paliers retour

Tableau IV-27

Variations des sélectivités dans la réaction
de l'anisole sur la boue rouge.

$$m_{BR} = 0,5 \text{ g}, P = 30 \text{ bars}, DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn},$$

$$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}, P_A = 0,098 \text{ bar}$$

CHx/Bz = rapport molaire cyclohexane/benzène

Ph = fraction molaire du phénol dans les produits cycliques

HDO = fraction molaire des produits désoxygénés dans l'ensemble
des produits cycliques

C₁/C₆ = rapport molaire : produits en C₁ (CH₄ et CH₃OH) produits
cycliques.

T°C	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	Ch/C ₆	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
300	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
350	1	0,55	0,35	1,5	0	0,04	29	19	9,5	45	0
400	2,5	1,2	0,4	1,4	0	0,09-0,05	47	23	7,5	23	0
450	2,2	0,7	0,1	0,5	0	0,07-0,03	60	20,5	4,2	16	0

Tableau IV-25

Hydrogénolyse multiple sur boue rouge.

La répartition des produits cycliques est représentée dans le tableau IV-26.

T°C	CHx	Bz	B+CHx	Ph	To1	Cré	PMA	HDO
250	52	13-12	66-65	34-36	0	0	0	66-65
300	46-57	38-35	83-93	13-6,1	0	0	8	84-93
350	53	42	95	2,3-7,4	0,5-0,8	0,1-1,3	0,6-2	95-91
400	36-31	51-48	87-80	8,7-12,4	1,7-3,8	1,6-3	3,4-7	89-83
450	11,4-9,7	53-51,3	71-61	16,0-20	6-8,7	4,8-7,1	11,1-16,1	77-69

Tableau IV-26

Répartition des produits cycliques de réaction de l'anisole sur boue rouge

Boue rouge : $m_{BR} = 0,5 \text{ g}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$
 $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P = 30 \text{ bars}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$.

La figure IV-11 et le tableau IV-27 présentent de façon plus détaillée l'évolution de la distribution des produits en fonction de la température et du temps de travail. La proportion de phénol dans les produits décroît nettement en fonction du temps à 250°C, comme on l'a déjà observé avec l'oxyde de fer non supporté non réduit. Ce phénomène pourrait donc être attribué à l'amorce de la réduction des oxydes de fer, d'autant plus que cette diminution est également observée à 300°C. Il faut souligner, que la fraction molaire du phénol stabilisée à cette dernière température (5,5%) est beaucoup plus élevée que celle obtenue sur l'oxyde non supporté à 300°C

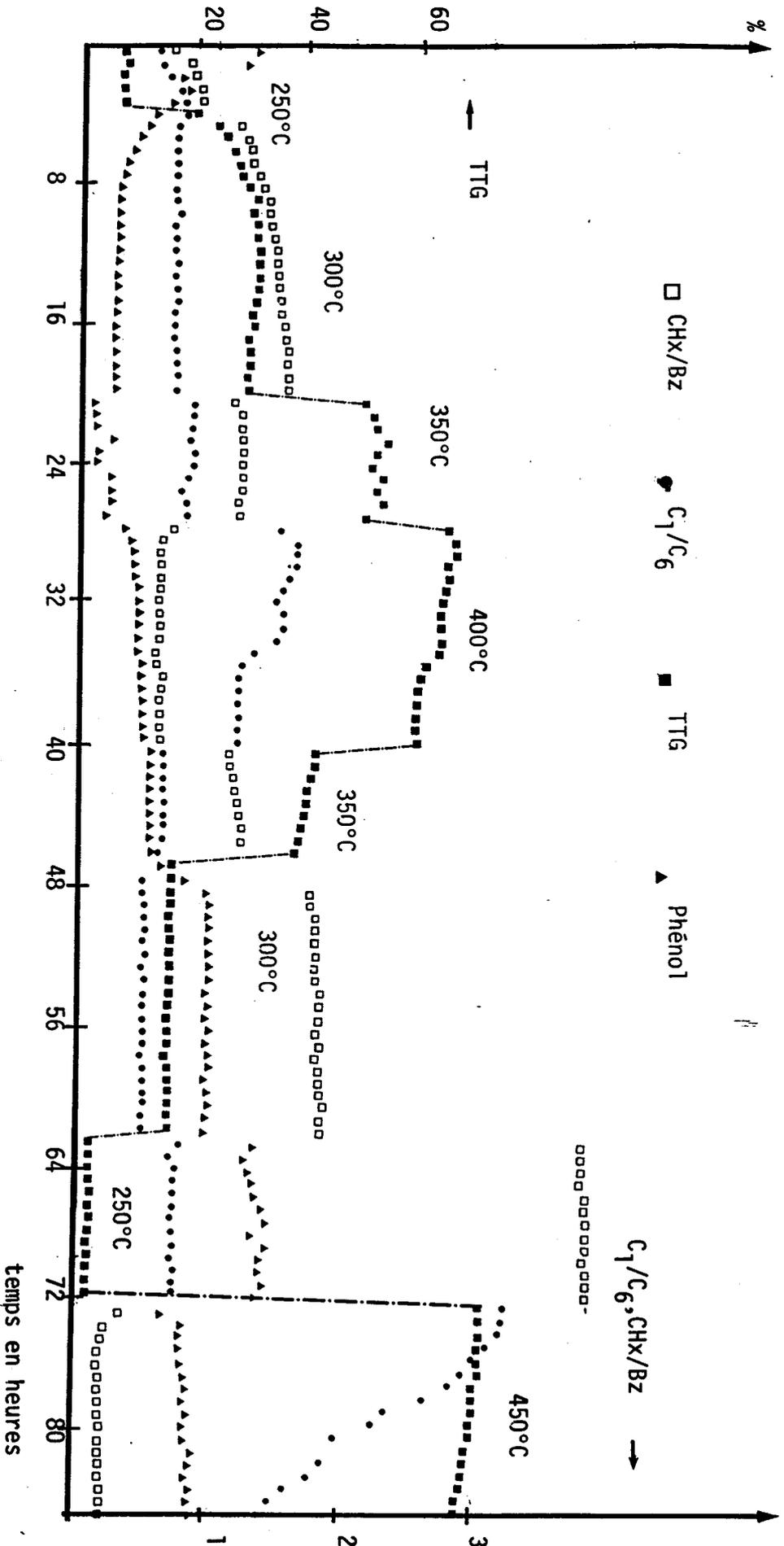


Figure IV-11

Variations du TtG et des sélectivités en fonction du temps

Catalyseur = boue rouge, MBR = 0,5g, P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mm

Y_A = 3,20.10⁻³, P_A = 0,098 bar

CHX = Cyclohexane, Bz = Benzène, C₁ = CH₄+CH₃OH, C₆ = produits cycliques

(0,2%). Comme le montrent les courbes de TPR, une proportion importante de fer reste à l'état oxydé même à 450-500°C, températures auxquelles l'oxyde non supporté est déjà entièrement réduit en Fe(0). La proportion de phénol diminue encore lorsqu'on augmente la température à 350°C, mais à 400°C elle devient plus importante et augmente légèrement dans le temps. Les paliers descendants 350 R, 300 R et 250 R sont caractérisés par des fractions molaires de phénol stables et d'autant plus fortes que la température est plus basse. De plus, ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour les paliers ascendants :

$$\text{Ph (350 R)} > \text{Ph (350 A)}$$

$$\text{Ph (300 R)} \gg \text{Ph (300 A)}$$

On peut proposer une explication similaire à celle avancée pour les résultats obtenus sur l'oxyde non supporté préréduit. La boue rouge soumise à une température voisine de 400°C subit un empoisonnement sélectif, dû probablement à la réduction des sulfates (plus abondants dans la boue rouge, comme l'a montré l'étude ESCA, mais présents également dans l'oxyde (SFEC)) ce qui diminue son activité et augmente sa sélectivité pour la formation du phénol.

Le rapport CHx/Bz, qui dépend des propriétés hydrogénantes du catalyseur, est très faible à 250°C (palier initial) et augmente à 300°C. Les valeurs correspondant aux autres paliers sont stables et satisfont les inégalités suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} \text{CHx/Bz (300 R)} > \text{CHx/Bz (300 A)} \\ \text{CHx/Bz (350 R)} = \text{CHx/Bz (350 A)} \end{array} \right\} > \text{CHx/Bz (400)}$$

et $\text{CHx/Bz (250 R)} \gg \text{CHx/Bz (250 A)}$

Comme dans le cas de l'oxyde non supporté, la valeur du rapport CHx/Bz à une température donnée supérieure à 250°C ne semble pas modifiée notablement par le fait que le catalyseur ait travaillé à 400°C. La différence entre les deux paliers à 250°C peut s'expliquer par une forte activité hydrogénante du fer métallique issu de la réduction d'une partie d'oxydes de fer, contenus dans la boue rouge aux températures 300-350°C donc pratiquement absent sur le palier 250°C initial.

Si l'hydrogénation n'est pas inhibée par l'empoisonnement (sulfuration) du catalyseur à 400°C, il n'en est pas de même pour l'hydrogénolyse multiple. Le rapport Ch/C_6 passe de 0,04 à 0,034 à 350°C et de 0,091 à 0,054 à 400°C, pour baisser à 0,013-0,007 sur le palier 350°C retour. Ce phénomène est tout à fait analogue à la suppression de l'hydrogénolyse multiple sur l'oxyde non supporté, préréduit à 420°C.

La présence de composés aromatiques méthylés en proportion bien plus importante qu'avec l'oxyde ferrique SFEC, peut s'expliquer facilement par une alkylation du benzène ou du phénol en présence des nombreux oxydes acides de Lewis présents dans la boue rouge.

Les valeurs des activités relatives aux paliers 250 A, 300 A, et 350 A et 250 R, 300 R et 350 R ne sont pas identiques (tableau IV-23). Ceci est vraisemblablement dû au fait que au cours des montées en température le catalyseur évolue d'une façon non négligeable (sans doute en partie par empoisonnement) et que nous n'avons aucun moyen de tenir compte de cette évolution. Cette hypothèse semble en accord avec les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues à partir des couches de la figure IV-12, 17,1 kcal/mole pour les paliers A à température ascendante et 20,66kcal/mole pour les paliers R (retour).

III.2 - INFLUENCE DE LA REDUCTION DU CATALYSEUR

Une préréduction de la boue rouge a été effectuée à 420°C sous un débit de 450 Scm /mn d'hydrogène pendant 8 h. La montée en température a été de 3 à 4°C/mn. Ensuite, nous avons étudié la réaction de l'anisole à trois températures 300°C, 350°C et 400°C.

III.2.1 - Activités

Les vitesses correspondantes à la boue rouge réduite extrapolées sur temps de travail nul sont reportées dans le tableau IV-28 où nous avons rappelé les résultats obtenus avec Fe_2O_3 réduit repris des tableaux IV-4, IV-19 et IV-23.

On remarque, que la réduction de la boue rouge, contrairement à ce qui a été observé avec l'oxyde de fer non supporté, conduit à des conversions presque identiques à celles obtenues sur le catalyseur non réduit. Cette différence du comportement des deux catalyseurs (boue rouge, oxyde

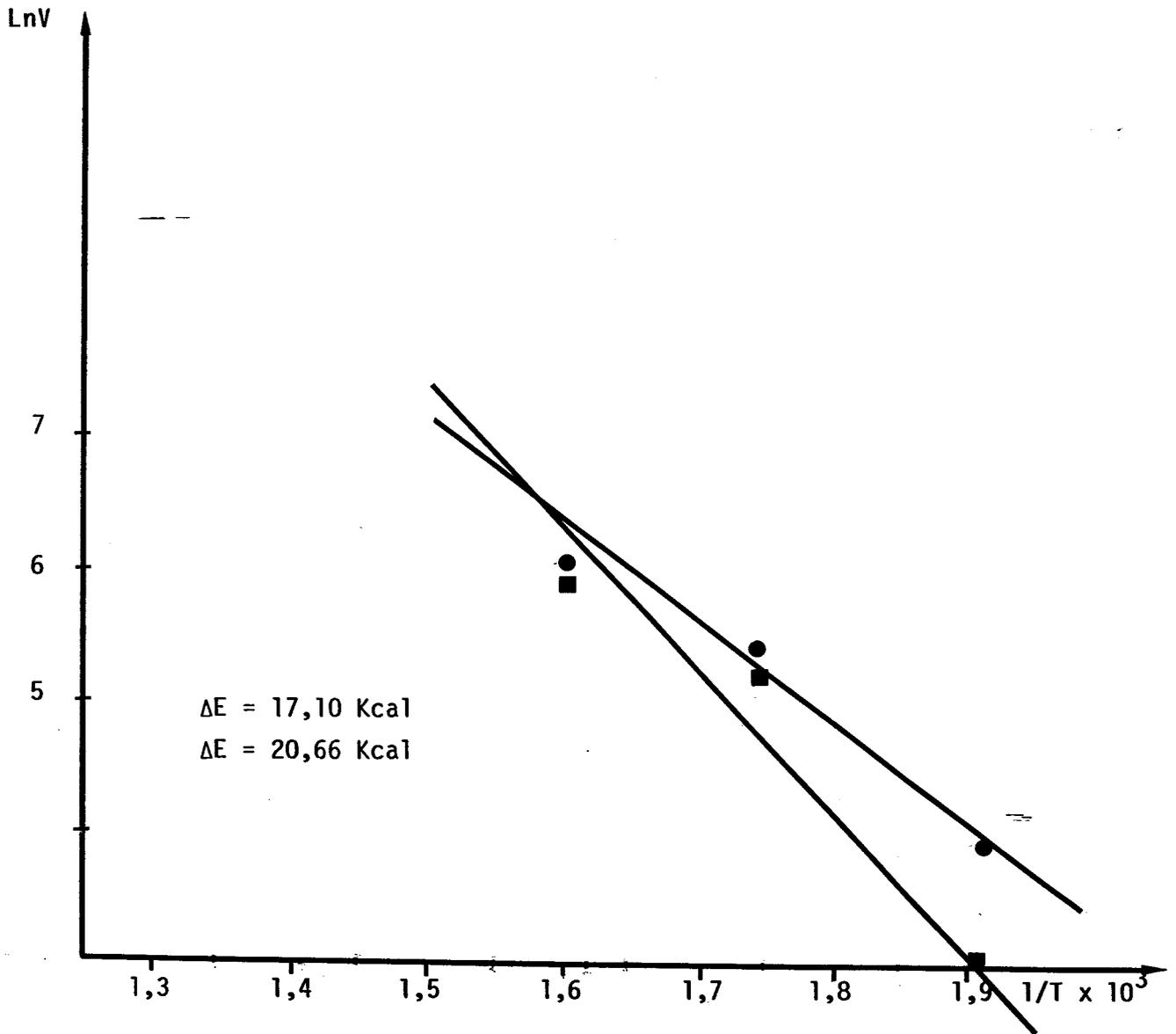


Figure IV-12

Courbe $\ln V = f(1/T)$
Catalyseur = boue rouge

de fer non supporté) peut s'expliquer par la présence dans la boue rouge d'oxydes tels que SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 qui paraient jouer le rôle de support du Fe dans la boue rouge, et qui empêcheraient le frittage de ce dernier à hautes températures.

T°C	Activité (mmol/h.g de précurseur)				
	Catalyseur I (Fe_2O_3 pré-réduits)	Catalyseur II	Fe_2O_3 non réduit	Boue rouge réduite	Boue rouge non réduite
300	0	n.m	0,99	1,92	2,4
350	0,03-0,15	n.m	2,71	4,19	4,19
400	0,63	1,55-2,07	3,74	5,53	5,39

n.m. = non mesurée

Tableau IV-28

Comparaison des activités dans la réaction de l'anisole sur boue rouge pré-réduite, boue rouge, Fe_2O_3 pré-réduit et Fe_2O_3 non pré-réduit.

m précurseur = 0,5 g, $P = 30$ bars, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$

$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar.

III.2.2 - Sélectivités

Les tableaux donnant la distribution des produits de réaction correspondant aux différentes températures (IV-29) ainsi que la distribution des produits cycliques, (IV-30) sont représentés ci-dessous.

T°C	CH_4	MeOH	CHx	Bz	To1	Ph	C_1/C_6	CHx/Bz	TTG
300	31-30	9-10	39,7-35,5	17,7	0,9-0,4	0,8-3,4	0,7	2,2-1,8	18-25,5
350	33,5	6,8-4	25-25	21,5-20,5	0,5-0,2	6,4-8	0,76-0,66	1,2	54-51
400	42-43	2,8	15	20,4-22,7	2,6-2,8	8,3-7,9	1	0,65	65-62

Tableau IV-29

Distribution des produits de la réaction de l'anisole sur boue rouge pré-réduite.

$M_{BR} = 0,5$ g, $P = 30$ bars, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$

$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

T°C	CHx	Bz	Bz+CHx	Tol	Ph	Cre	PMA	HDO
300	67-60	29-32	97-92	1,6-0,6	1,3-5,5	0,6-1	2,5	98-93
350	44-42	37-32	81-75	2,8-4,1	11-13	3,5-5	6,5-10	84,5-80
400	28-27	41-44	71	5,5	15,5	8-6	13,3-11,5	74,8-77,3

Tableau IV-30

Distribution des produits cycliques de la réaction de l'anisole sur boue rouge préréduite.

$$m_{BR} = 0,5 \text{ g}, P = 30 \text{ bars}, DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn},$$

$$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}, P_A = 0,098 \text{ bar}.$$

Les sélectivités obtenues sur la boue rouge préréduite sont relativement peu différentes de celles observées avec la boue rouge non réduite. Il faut cependant remarquer que les proportions de phénol dans les produits sont assez nettement plus fortes avec la boue rouge réduite, notamment à 350 et à 400°C.

Une représentation plus détaillée de l'évolution de l'activité et sélectivité de la boue rouge préréduite est donnée par la figure IV-13. Les propriétés du catalyseur sont relativement stables à chaque palier (à l'exception du début du palier à 300°C). La proportion du phénol dans les produits cycliques augmente avec la température : 5-6% à 300°C, 11% à 350°C et 15,5-16% à 400°C, tout en restant assez stable pour chaque palier ; une légère augmentation visible à 350°C s'accompagne d'une diminution de l'importance de l'hydrogénolyse multiple (C_1/C_6 et Ch/C_6), ce qui pourrait être attribué à l'empoisonnement sélectif par le soufre. Les rapports CHx/Bz sont élevés et assez stables, indication du degré de réduction stable du fer dans le catalyseur.

IV.2.3 - Discussion

La différence de comportement à la réduction de la boue rouge et de l'oxyde ferrique non supporté est importante. En effet, une préréduction de la boue rouge à 420°C sous 30 bars d'hydrogène change assez peu ses propriétés alors que pour l'oxyde ferrique une telle réduction modifiait considérablement à la fois activité et sélectivité dans les réactions de l'anisole. Une telle différence est peut-être à relier à la différence de réductibilité de l'oxyde ferrique dans ces deux solides, mise en évidence par TPR (chap. III).

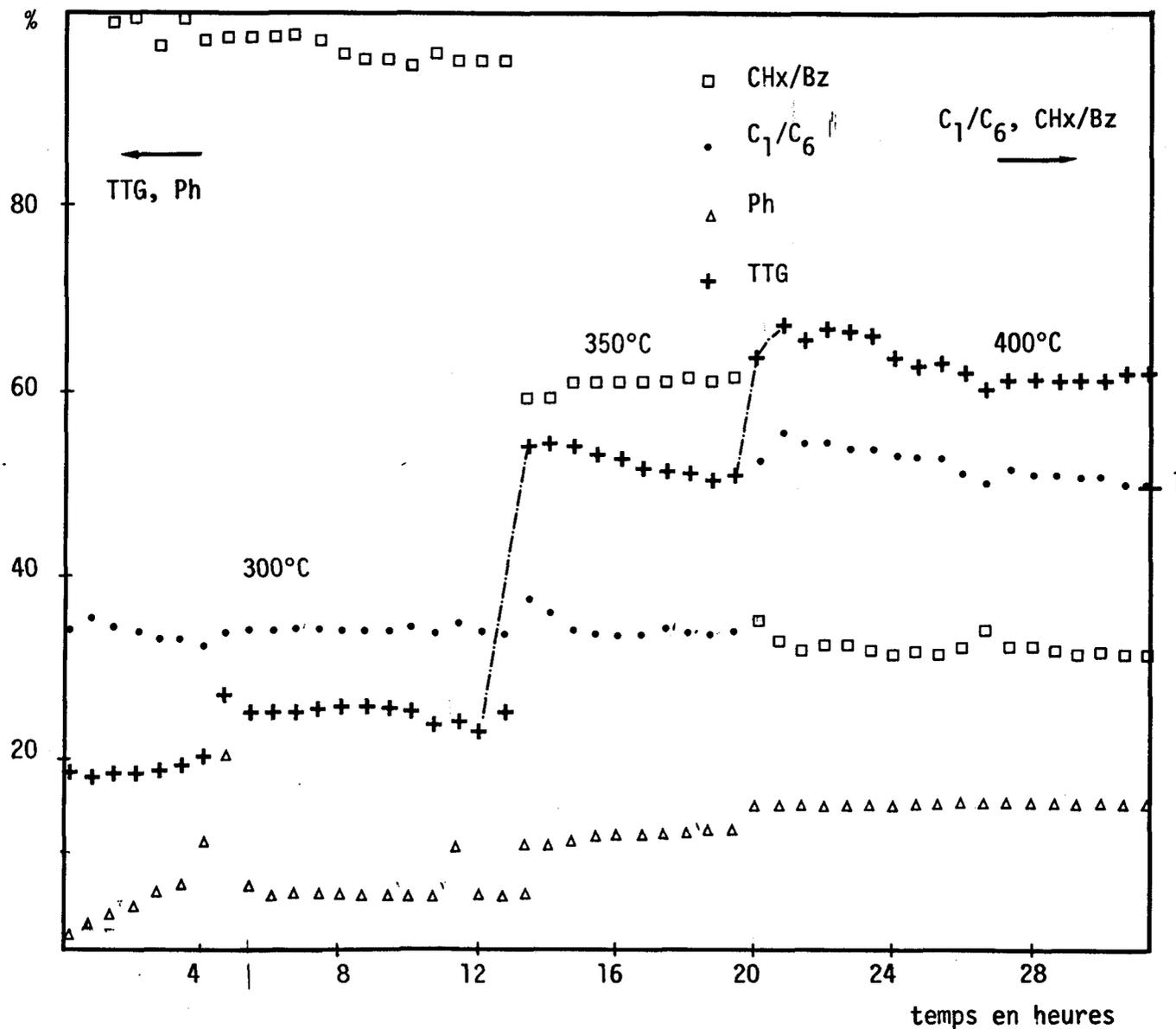


Figure IV-13

Variation du TTG et des sélectivités en fonction du temps

Catalyseur = boue rouge réduite à 420°C, mBR = 0,5g, P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mn

Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar

Rappelons que selon toute probabilité, l'oxyde ferrique SFEC est complètement réduit à 420°C, tandis que pour la boue rouge Fe_2O_3 serait seulement très partiellement réduit (environ 20% de l'hydrogène nécessaire à une réduction complète en fer métal consommé). Il est donc possible que dans le cas de la boue rouge, le fer soit stabilisé, peut-être à cause de combinaisons avec les autres oxydes présents dans ce solide, sous forme d'un oxyde intermédiaire qui conduirait à une proportion de phénoI non négligeable, mais inférieure à celle obtenue à partir du sous-oxyde éventuellement formé au cours de la réoxydation partielle du fer métal résultant de la réduction à 420°C de l'oxyde ferrique SFEC. Les propriétés hydrogénantes de ce catalyseur (révélées par la formation de cyclohexane) peuvent soit être reliées à la présence de fer métal, soit à celles de cet oxyde intermédiaire.

L'hypothèse de la formation de sulfure de fer par réduction du sulfate initialement présent dans la boue rouge évoquée à propos de la réduction de l'oxyde SFEC peut également être appliquée ici. Dans ces conditions, à cause de l'absence de frittage qui maintient une aire spécifique active importante, seule une faible partie de la surface du fer serait sulfurée malgré une proportion en soufre plus importante pour la boue rouge ($n_S/n_{Fe} = 0,078$ par XPS) que pour l'oxyde ferrique ($n_S/n_{Fe} = 0,018$). Par contre, dans le cas de l'oxyde ferrique réduit à 420°C, le frittage considérable de la phase contenant le fer rendrait possible une sulfuration importante de la surface malgré une teneur en soufre plus faible que dans la boue rouge. On peut également avancer une autre explication du fait qu'une plus faible part de la surface du fer serait à l'état sulfuré : si la sulfuration du fer métal se fait plus facilement que celle du fer oxydé, comme à 420°C seulement environ 20% du fer peut se réduire, alors la majorité du fer présent dans la boue rouge resterait à l'état d'oxyde.

IV - CATALYSEUR AU FER SUPPORTE Fe_2O_3/SiO_2

Les résultats décrits jusqu'à maintenant, obtenus avec les catalyseurs non supportés et avec la boue rouge, ont montré que les deux catalyseurs ont beaucoup de propriétés en commun, en particulier en ce qui concerne l'activité et la nature des produits. Ils présentent cependant quelques différences, en particulier en ce qui concerne la distribution des produits de réaction. Ces différences pourraient être dues à des interactions entre

les oxydes de fer et les autres composants de la boue rouge (oxydes d'aluminium, de silicium et de titane). De telles interactions ont en effet été souvent évoquées à propos des catalyseurs métalliques supportés, préparés par réduction de composés de métaux actifs introduits sur le support oxyde, en principe irréductible.

Pour mieux cerner l'influence de ces interactions, nous avons inclu dans notre étude un catalyseur au fer supporté sur silice, préparé et étudié à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne. C'est un catalyseur préparé par précipitation et dépôt de chlorures ferreux et ferriques par le carbonate de sodium, dans une solution contenant la silice en suspension. La teneur en fer est évaluée à 9,8% en poids. Ce catalyseur a subi une réduction à 420°C pendant une durée de 6 h sous une pression d'hydrogène de 30 bars. Nous avons adopté ce mode de réduction car il conduit à une meilleure dispersion de la phase métallique tandis qu'une réduction à plus haute température (600°C) serait plus complète mais donnerait relativement une faible dispersion. La réaction a été réalisée à 300°C après refroidissement du catalyseur sous H₂, et ensuite à trois autres températures : 350, 400 et 450°C, à 30 bars.

IV.1 - ACTIVITE

Le tableau IV-30 compare les activités de l'oxyde supporté et non supporté déterminées aux quatre températures étudiées. Sur la figure IV-14, nous avons reporté la courbe d'encrassement relative à ce catalyseur, $TTG = f(t)$.

T°C		300	350	400	450
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	V	1,54	7	17,4	50
	V'	15,2	70	17,6	496
Fe ₂ O ₃	V	0,99	2,7	3,74	-
	V'	1,41	3,87	5,53	-

Tableau IV-30

Vitesses extrapolées de la réaction de l'anisole sur Fe₂O₃/SiO₂,
et sur Fe₂O₃ (catalyseur non préréduit).

V en mmole/h.g de précurseur ; V' en mmole/h.g de fer

mFe₂O₃/SiO₂ = 0,5, P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm /mn,

$\gamma_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, P_A = 0,098 bar.

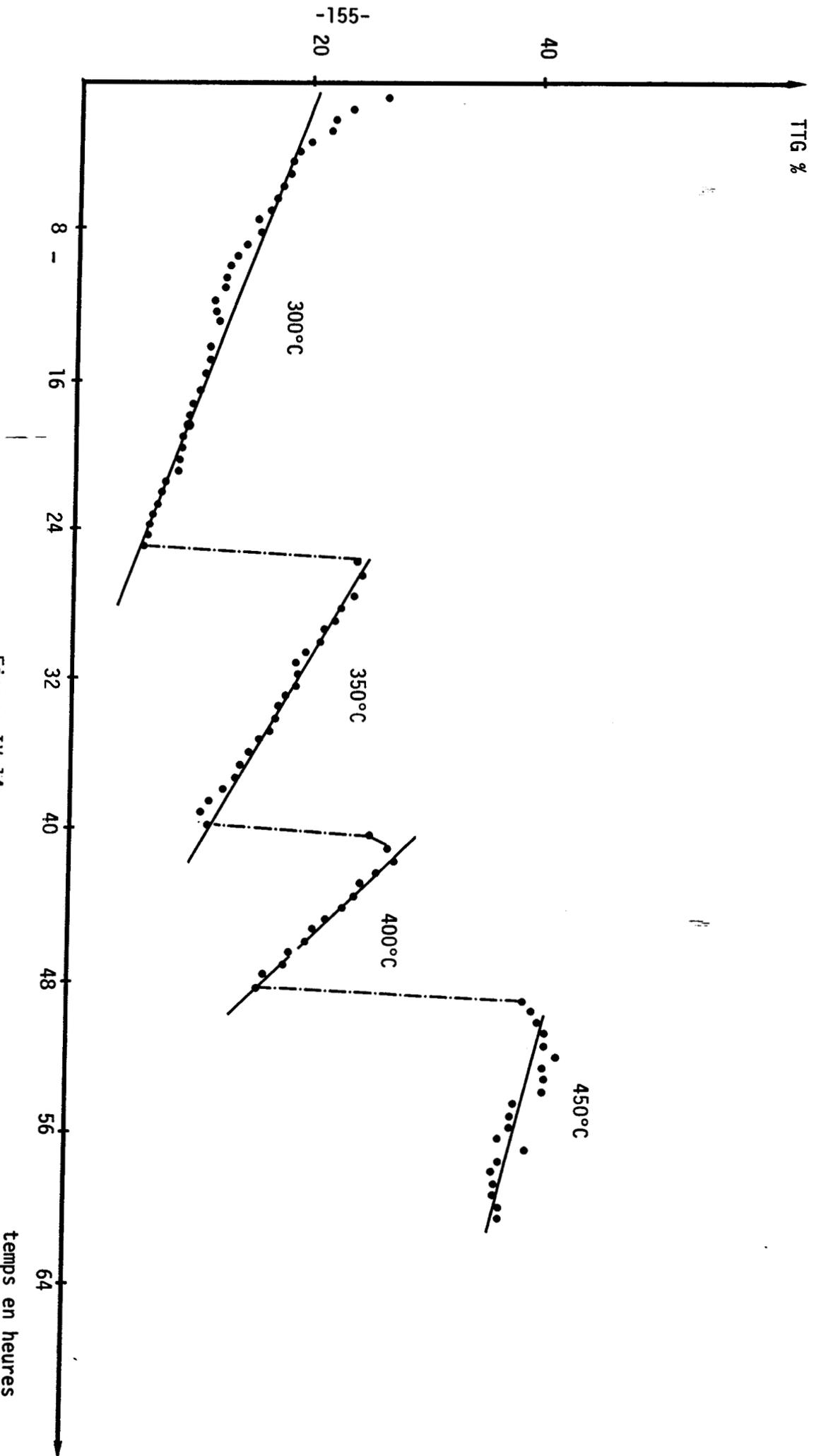


Figure IV-14

Variations du TTG en fonction du temps, Catalyseur = $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pré-réduit
 $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/\text{SiO}_2 = 0,5 \text{ g}$, $P = 30 \text{ bars}$, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

On remarque que les vitesses de réaction par gramme de fer sont bien plus grandes que celles mesurées sur Fe O non supporté ; elle est donc également supérieure à celle obtenue sur la boue rouge.

IV.2 - ENERGIE D'ACTIVATION

La droite d'Arrhénius de la figure IV-15 permet d'évaluer l'énergie d'activation apparente à 18 ± 1 kcal.

On remarque que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la boue rouge.

$$E_a \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx E_a \text{ boue rouge} \geq E_a \text{Fe}_2\text{O}_3$$

IV.3 - SELECTIVITE

Le tableau IV-31 reporte les fractions molaires des produits de la réaction sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, nous avons ensuite représenté la distribution des produits cycliques (tableau IV-32)

Les valeurs reportées dans les tableaux IV-31 et IV-32 peuvent être comparées à celles observées avec la boue rouge et Fe_2O_3 non supporté (tableaux IV-5, IV-6, IV-24, IV-26). La distribution des produits de réaction sur le catalyseur supporté ressemble davantage à celle obtenue sur la boue rouge (tableaux IV-24, 25,26) que sur l'oxyde de fer non supporté (tableau IV-5). Dans le groupe C_1 , on remarque d'assez fortes proportions de méthanol et les produits cycliques contiennent une proportion notable de phénol et d'aromatiques méthylés.

T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	C ₁ /C ₆	CHx/Bz	Ph	Tol	Cre	PMA
300	24-6	36,5-32	4-9	40-33	15-21	0,7-0,75	2,6-1,6	0,4-1,7	0	0,88-0,3	0,8-0,3
350	22-8	40-37	2,7-6,4	18-15	32-34	0,8	0,56-0,45	1,6-3,98	0,5	0,37	0,6-0,8
400	25-16	44-40	2,8	6-6,5	35-36	0,85-0,9	0,17-0,18	5-9	0,8-1,45	0,3	1-1,8
450	45-35	43-34	2,2	2-1	33-21	1-0,7	0,06-0,04	21-32	4-6	0,5-1,2	4,5-7,2

Tableau IV-31

Répartition (fractions molaires) de l'ensemble des produits de réaction de l'anisole sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; m = 0,5 g, P = 30 bars, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$, $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$.

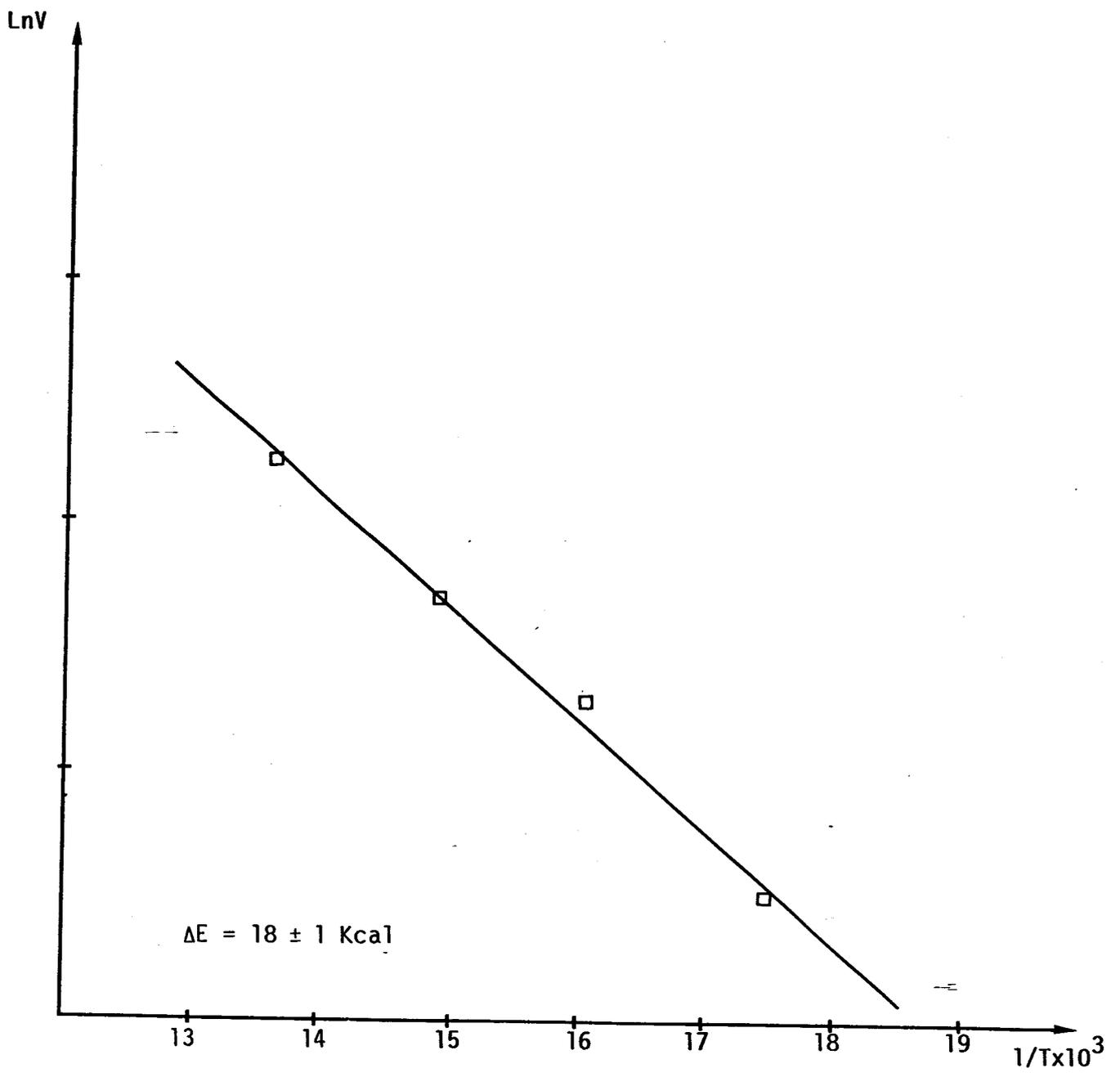


Figure IV-15
Courbe $\ln v = f(1/T)$
Catalyseur = $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

T°C	CHx	Bz	Bz+CHx	Tol	Ph	Cre	PMA	HDO
300	70-57	24-35	96-92	0	0,4-2,89	0,8-0,46	1-0,4	95-92
350	38,13-27,3	58,1-62,7	96,18-87,5	1,2-0,4	3,15-7,4	0,3	1	96-88
400	12,5	73,9-66,7	86,5-30	1,7-2,7	11,2-16,9	0,48-0,73	2,23-3,5	88,3-82,3
450	3,8-1,28	61-31,4	70,6-35,8	7,9-9,9	20,2-52,4	7,7-10,26	15,12-19,36	78-45,8

Tableau IV-32

Répartition des produits cycliques sur Fe_2O_3/SiO_2

$m = 0,5$ g, $P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm³/mn,

$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

Une quantité importante de produits issus de l'hydrogénolyse multiple (C_2 à C_6) se forme sur ce catalyseur. Nous en reportons la distribution dans le tableau IV-33.

T°C	Dans l'ensemble des produits					dans le groupe C_2-C_5					Ch/ C_6
	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	
350	0,7	0,55	0,45	1,7	0,1	21	15,5	11,5	53	3	0,059-0,042
400	1,2	1	0,6	1,7	0,09	30	19	12	37	2	0,060-0,046
450	1,7-0,6	0,8-0,1	0,1	1-0,2	0,2	46-58	20-10	8-4	24-30	2	0,049-0,008

Tableau IV-33

Hydrogénolyse multiple dans la réaction de l'anisole sur Fe_2O_3/SiO_2

$mFe_2O_3/SiO_2 = 0,5$ g, $P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm³/mn,

$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

La distribution observée à 450°C est très proche de celle correspondante à la boue rouge à la même température (tableau IV-25), tandis qu'aux températures inférieures, 350 et 400°C, on obtient moins de produits légers: éthane, propane, sur le catalyseur supporté que sur la boue rouge, également moins de phénol, de crésol et d'aromatiques polyméthylés.

Ce catalyseur Fe_2O_3/SiO_2 est instable comme le sont d'ailleurs en général les catalyseurs au fer (140). Les variations peuvent être attribuées soit au frittage, à l'empoisonnement, ou à des interactions avec le support

T°C	temps (h)	CH ₃ OH/C ₁	CHx/Bz	Ph	HDO	C ₁ /C ₆	TTG
300	1	0,061	2,86	0,46	96,14	0,71	28,62
	4	0,12	2,29	0,78	95,48	0,73	16,74
	8	0,12	2,11	0,98	95,25	0,73	13,89
	12	0,16	1,97	1,22	94,77	0,74	11,67
	16	0,17	1,88	1,62	94,38	0,74	10,47
	20	0,19	1,78	1,89	93,95	0,72	8,92
	24	0,23	1,68	2,26	92,99	0,72	7,01
	28	0,28	1,59	2,87	91,96	0,73	5,58
350	29	0,067	0,55	3,66	95,42	0,87	22,33
	32	0,074	0,45	3,12	96,73	0,77	19,61
	36	0,098	0,44	3,55	95,99	0,78	16,78
	40	0,10	0,43	4,49	95,62	0,78	13,59
	44	0,12	0,44	5,44	94,55	0,81	11,36
	48	0,13	0,44	7,4	92,59	0,80	11,17
	50	0,11	0,44	6,41	93,59	0,79	10,17
	52	0,14	0,45	9,39	90,61	0,80	8,25
	54	0,18	0,45	11,31	88,68	0,8	7,54
	56	0,16	0,45	11,64	88,36	0,79	7,07
400	57	0,062	0,17	11,23	88,31	1,05	24,09
	59	0,063	0,17	10,92	88,65	0,94	24,33
	61	0,068	0,17	12,22	87,27	0,89	21,76
	63	0,079	0,17	14,18	85,22	0,87	18,84
	65	0,061	0,19	16,93	82,37	0,83	15,92
460	69	0,040	0,051	38,55	60,27	0,75	38,97
	71	0,045	0,050	42,85	55,80	0,72	38,99
	73	0,055	0,045	46,17	52,34	0,72	36,69
	75	0,063	0,044	45,87	52,53	0,70	37,57
	77	0,067	0,041	51,84	46,45	0,69	35,56
	79	0,066	0,041	52,42	45,81	0,68	35,80

Tableau IV-34

Variations des sélectivités dans la réaction de l'anisole sur l'oxyde de fer supporté Fe₂O₃/SiO₂.

mFe₂O₃/SiO₂ = 0,5 g, P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm /mn,

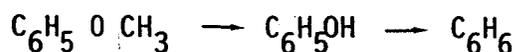
Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar.

(tableau IV-34, courbe IV-16). La fraction molaire du phénol augmente dans le temps, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. En même temps, la proportion de méthanol dans le groupe C_1 (méthane + méthanol) augmente pour chaque température (tableau IV-34). L'évolution du catalyseur correspond donc à une perte progressive des propriétés désoxygénantes.

Les propriétés hydrogénantes du catalyseur, indiquées par le rapport CHx/Bz , diminuent dans le temps, en particulier à $300^\circ C$. Les valeurs moyennes de ce rapport diminuent avec la température, tout en restant très proches de celles obtenues avec d'autres catalyseurs au fer (et bien inférieures à celles calculées pour l'équilibre $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$). L'importance de l'hydrogénolyse multiple augmente avec la température : les valeurs initiales du rapport C_1/C_6 sont égales à 0,72 à $300^\circ C$, 0,87 à $350^\circ C$, 1,06 à $400^\circ C$ et 1,11 à $460^\circ C$. Les valeurs initiales du rapport Ch/C_6 (Ch = quantité de carbone dans les alcanes C_2-C_6) sont égales respectivement à 0,023, 0,059, 0,060 et 0,049. Une faible différence des valeurs C_1/C_6 entre 400 et $460^\circ C$ pourrait être due à l'importance grandissante des produits aromatiques méthylés : 1 à 0,4% à 300, 1% à 350, 2,33-3,5 à 400 et 15-19% à $460^\circ C$ (% dans le groupe de produits cycliques). La diminution du rapport Ch/C_6 est encore plus facile à expliquer : avec l'augmentation de la température l'importance de méthane parmi les produits de l'hydrogénolyse multiple doit augmenter aussi, et ce produit n'est pas inclus dans le rapport C_2/C_6 .

Les raisons de ces variations de sélectivité ne sont pas claires. En effet, il ne semble pas que l'on puisse évoquer une sulfuration du fer en cours de réaction, au moins à des températures inférieures à $400^\circ C$, puisque ce catalyseur a déjà été traité sous hydrogène à $420^\circ C$. Si le solide de départ contenait du sulfate - rappelons qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence ou l'absence de soufre par XPS - sa réduction en sulfure se serait produite au cours du prétraitement à $420^\circ C$.

L'augmentation de la teneur en phénol dans les produits peut tout simplement être due à l'importante diminution du taux de conversion, si le phénol se forme dans une série de réactions successives telles que :



Elle peut également, comme on l'a discuté à propos de l'oxyde ferrique non supporté réduit, provenir de l'augmentation de la taille des

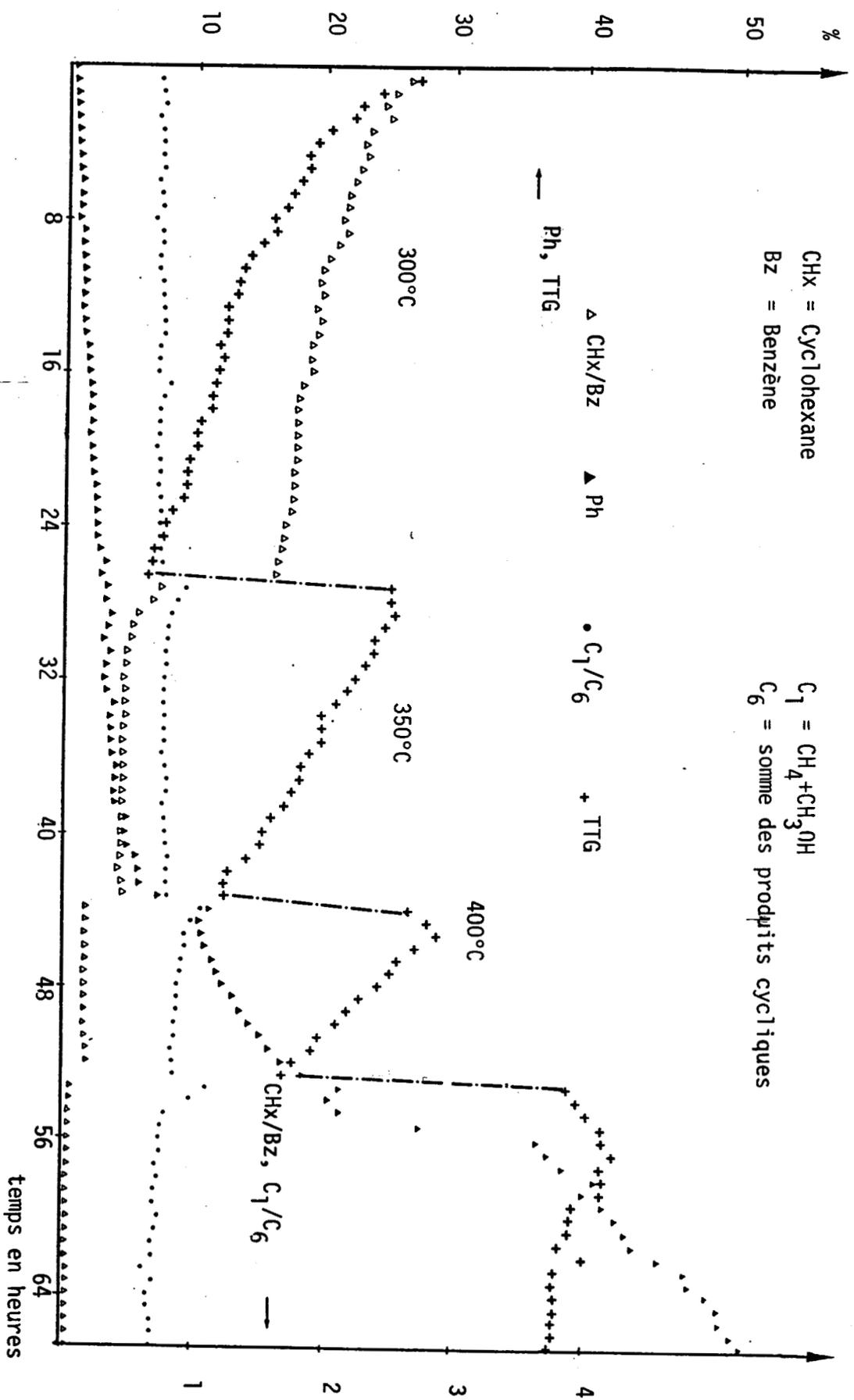


Figure IV-16

Variations du TTG et des sélectivités en fonction du temps

catalyseur = Fe_2O_3/SiO_2 , $mFe_2O_3/SiO_2 = 0,5g$, $P = 30$ bars, $DH_2 = 450$ Scm^3/min ,
 $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098$ bar

particules de fer métal, (ou d'un oxyde intermédiaire) ou encore de la formation d'un sous-oxyde à partir du fer métal par réoxydation partielle par l'anisole ou l'eau formée en cours de réaction.

Si l'on considère que, à température donnée, d'une façon générale, une augmentation d'activité s'accompagne d'une décroissance de la quantité de phénol (voir par exemple paragraphe II.1.2 relatif à l'oxyde ferrique non supporté "non préréduit"), nous aurions tendance à privilégier la première de ces interprétations.

V - DISCUSSION - CONCLUSION

Les réactions de l'anisole avec l'hydrogène sur tous les catalyseurs au fer étudiés dans ce chapitre ont conduit aux mêmes produits : méthane, méthanol, hydrocarbures saturés de C_2 à C_6 , benzène, cyclohexane, méthoxycyclohexane, phénol, toluène, crésol et composés aromatiques polyméthylés mais dans des proportions variables selon les catalyseurs. Les variations de sélectivité suggèrent que le phénol formé initialement se transforme ultérieurement en benzène et en cyclohexane. De plus dans nos conditions de réaction, le méthanol se transforme rapidement en méthane. Ces considérations et les résultats reportés dans la littérature sur différents catalyseurs (58,59,62,63) conduisent à proposer le schéma réactionnel représenté page 117.

D'une façon générale, l'activité et la sélectivité des catalyseurs évolue au cours du temps, montrant ainsi que leur surface se modifie, sans doute à la suite de réaction des composés du fer avec les réactifs : anisole ou hydrogène ou par formation de sulfures dans le cas où les solides sont mis en présence d'hydrogène à des températures voisines de 400°C.

Considérons d'abord les catalyseurs n'ayant subi aucun prétraitement avant réaction (ils ont néanmoins avant l'introduction de l'anisole été portés à la température du premier test sous flux d'hydrogène à 30 bars). Si l'on compare leurs activités, on constate que la boue rouge a une activité supérieure à celle de l'oxyde ferrique non supporté (tableau IV-23), ceci est particulièrement net si l'on rapporte les vitesses au gramme de fer. Ceci est probablement dû à une plus grande dispersion de la phase contenant le fer dans la boue rouge, celle-ci pouvant se comporter en quelque sorte comme un catalyseur supporté à cause de la présence des oxydes tels que

SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 etc... De plus ces oxydes peuvent également stabiliser la phase active et diminuer son frittage. Les deux catalyseurs voient leur activité augmenter au cours du temps à 300°C et à 350°C. Lorsqu'ils sont ultérieurement portés à 400°C, cette fois leur activité décroît (sans doute au moins en partie, par suite d'encrassement). Lors d'un retour à plus basse température - 350 et 300°C - ces catalyseurs sont pratiquement stables à la fois en ce qui concerne l'activité et la sélectivité.

Les catalyseurs non préréduits à température voisine de 400°C conduisent en grande majorité dans les produits cycliques à un mélange cyclohexane-benzène, le rapport de ces deux composés se trouvant fort loin de la valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrogénation du benzène. La teneur en phénol est toujours faible sur Fe_2O_3 non supporté, elle est un peu plus importante avec la boue rouge, mais dans les deux cas les produits d'HDO sont fortement majoritaires. Dans les composés à un seul atome de carbone résultant de la rupture d'une (ou deux) liaison C-O dans l'anisole, le produit principal est toujours le méthane. Cependant, sur la boue rouge la teneur en méthanol est toujours nettement plus élevée qu'avec l'oxyde ferrique SFEC. En ce qui concerne les réactions secondaires, les produits d'hydrogénolyse multiple (éthane à hexane) sont toujours en faible quantité (de l'ordre de 4 à 5% à 400°C). Enfin, la boue rouge conduit à la formation de produits aromatiques polyméthylés provenant de l'alkylation du benzène, mais surtout du phénol.

L'activation à basse température (300 et 350°C pour l'oxyde ferrique non supporté et 300°C pour la boue rouge) s'accompagne d'une diminution de la teneur en phénol dans les produits. Par contre, à température plus élevée (400°C pour l'oxyde ferrique et 350 et 400°C pour la boue rouge), la teneur en phénol croît au cours du temps. Lors du retour à température plus basse (350, 300, 250°C) les sélectivités sont stables et les catalyseurs conduisent à la formation de davantage de phénol que lors des premiers paliers aux mêmes températures (températures croissantes). Ce dernier phénomène est bien plus accentué avec la boue rouge qu'avec l'oxyde ferrique.

Ces variations d'activité et de sélectivité peuvent s'expliquer par l'intervention de deux phénomènes :

- lors des paliers à température croissante, une réduction des oxydes de fer en fer métal ou en sous-oxydes peut se produire. Ceci expliquerait l'augmentation d'activité et celle de l'HDO (diminution des teneurs

en phénol et en méthanol).

- à température plus élevée - 350 ou 400°C - en plus de la réduction, une sulfuration partielle du fer par réduction du sulfate initialement contenu dans les solides doit intervenir. Cette sulfuration (qui doit se produire en compétition avec la réduction) a comme conséquence une décroissance de l'activité globale et de l'HDO (augmentation de la teneur en phénol et en méthanol). On explique ainsi la plus forte proportion en phénol lors du retour à des températures plus basses après que le catalyseur ait travaillé à 400°C, ainsi que les plus fortes teneurs en phénol obtenues avec la boue rouge, celle ci contenant proportionnellement plus de soufre par rapport au fer que l'oxyde ferrique SFEC comme on l'a vu au chapitre précédent.

Enfin, pour les catalyseurs initiaux, vraisemblablement non encore sulfurés, puisque traités au maximum à 250°C sous hydrogène, la plus grande importance du phénol dans les produits de réaction sur la boue rouge est sans doute à rapprocher à la moins bonne réductibilité de celle-ci par rapport à Fe_2O_3 pur signalée au chapitre III. Il semblerait donc que la formation de phénol soit favorisée à la fois par le fer sous forme oxyde (sans qu'on puisse préciser lequel) et sulfure.

L'influence d'une préréduction sur les propriétés des catalyseurs dépend à la fois de la température de cette préréduction et de la nature du catalyseur. Une réduction à 300°C sous 30 bars d'hydrogène n'a aucun effet sur les performances de l'oxyde ferrique. Par contre, une réduction à 420°C modifie considérablement l'oxyde ferrique en diminuant fortement son activité et en provoquant un fort accroissement de la teneur en phénol (et également de crésol et de polyméthylaromatiques) dans les produits. On a proposé au paragraphe II.2.2, trois interprétations possibles à ces phénomènes et là encore une sulfuration du fer peut expliquer la majorité des observations, le sulfure de fer étant globalement moins actif mais plus sélectif pour la formation du phénol comme on le verra au chapitre suivant. 300°C est probablement une température trop basse pour provoquer la réduction des sulfates présents dans nos solides. Une telle observation avait déjà été faite par BARBIER et coll (141).

L'influence d'une préréduction à 420°C est moins importante sur la boue rouge que sur l'oxyde ferrique. On observe toujours une augmentation de la teneur en phénol, mais moins importante qu'avec l'oxyde non supporté. Par contre, les vitesses de réaction sont très proches avec la boue rouge

réduite ou non réduite. Cette stabilité des activités est sans doute due à la présence des oxydes "supports" qui empêchent le frittage de la phase active. L'augmentation moins spectaculaire de la proportion de phénol peut sans doute s'expliquer, par le fait que initialement, après la mise en régime du catalyseur, celui-ci est peu réduit (on a vu que seulement environ 20% du fer contenu dans la boue rouge se réduit entre 300 et 400°C), donc en grande partie sous forme d'oxyde. Si, comme on vient de le suggérer, le fer oxydé conduit à une plus grande proportion de phénol que le fer métal, l'augmentation de la teneur en phénol après une éventuelle sulfuration sera donc moins nette. On peut imaginer d'autre part, que la proportion de sulfure de fer en surface est bien plus faible pour la boue rouge que pour l'oxyde ferrique après réduction à 420°C comme on l'a détaillé au paragraphe III.2.3, que cette proportion plus faible soit reliée à la plus grande aire spécifique de la phase active ou au fait que le fer métal se sulfure plus facilement que le fer sous forme oxydée.

L'oxyde ferrique supporté sur silice se caractérise par une grande instabilité au point de vue activité et sélectivité. Le catalyseur neuf a une activité spécifique (par gramme de fer) à l'origine plus grande que celle de la boue rouge, mais celle-ci devient au cours du temps un peu plus faible. Sur le plan sélectivité en phénol, ce catalyseur a un comportement intermédiaire - à taux de conversion égal - entre la boue rouge et l'oxyde ferrique non supporté non réduit, ce qui peut à priori s'expliquer par un degré de réduction intermédiaire (après mise en régime), les interactions entre le fer et le support de silice étant sans doute plus faibles que celles avec Al_2O_3 ou TiO_2 . Rappelons que la spectroscopie de photoélectrons a détecté une réduction partielle de Fe_2O_3 , sans doute en Fe^{2+} , mais aucun pic correspondant au fer métal ou au fer sulfure n'a été mis en évidence, pour le catalyseur remis à l'air après test catalytique.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA SULFURATION
DES CATALYSEURS

Les catalyseurs sulfurés sont les plus souvent cités dans la littérature, à propos des études des réactions de composés oxygénés modèles, ou en hydroliquéfaction. Ceux qui sont le plus souvent utilisés sont du type Co-Mo ou Ni-Mo supportés sur Al_2O_3 ou sur $Al_2O_3-SiO_2$, l'agent sulfurant étant l'hydrogène sulfuré, des mercaptanes, le sulfure de carbone CS_2 , ou le diméthylsulfure $CH_3-S-S-CH_3$.

Les catalyseurs au fer sulfurés, par leur disponibilité revêtent actuellement un intérêt considérable dans les processus d'hydroliquéfaction ou d'hydrotraitement car dans l'optique d'applications industrielles, le choix du catalyseur est largement déterminé par des considérations d'ordre économique. La régénération des catalyseurs empoisonnés étant difficile voir impossible, il peut être plus intéressant de travailler à catalyseur perdu (142).

L'étude des catalyseurs au fer sulfurés se justifie, d'autre part, par le fait que dans les milieux où ont lieu les réactions d'hydroliquéfaction et d'hydrotraitement, les composés soufrés sont toujours présents tout comme les composés azotés et oxygénés. Même si le catalyseur dans son état initial est non sulfuré, sa sulfuration est inévitable. Dans ce chapitre, nous avons voulu étudier l'influence de la sulfuration sur l'activité et la distribution des produits obtenus sur catalyseurs au fer.

I - OXYDE DE FER NON SUPPORTE SULFURE

La sulfuration des catalyseurs a été décrite en détail dans la

partie expérimentale. Nous rappelons ici qu'elle est réalisée in-situ sous H_2 avec une charge contenant le diméthylsulfure (DMDS) dans l'hexane, la fraction volumique de DMDS étant 1/3. La pression totale est égale à 30 bars et la température à 350°C. La durée de la sulfuration a été de 8 à 12 h. Le débit de liquide sulfurant est de 0,4 cm³/h et celui d'hydrogène de 450 Scm³/mn. Ceci correspond à une pression partielle d' H_2S , $PH_2S = 0,08$ bar si on admet que le diméthylsulfure se transforme quantitativement en H_2S (13).

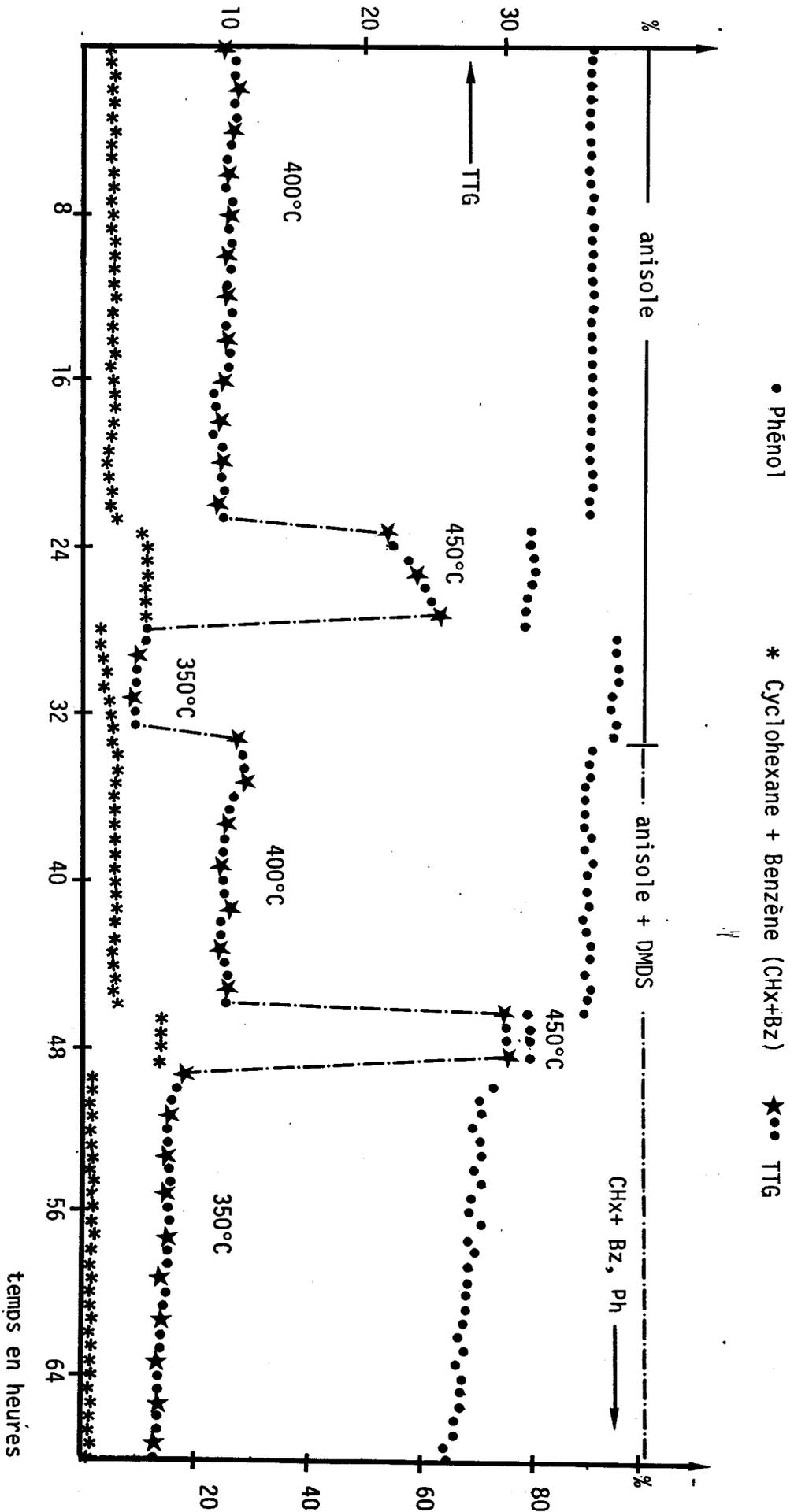
Les réactions de l'anisole sur le catalyseur ont été étudiées tant avec l'anisole seul, qu'avec un mélange contenant 10% de volume de DMDS dans l'anisole. Cette opération a permis de vérifier si une désulfuration éventuelle se produit pendant le travail du catalyseur. Dans les conditions de réaction, le DMDS se transforme complètement, en donnant principalement du méthane comme composé organique.

Dans les expériences avec le mélange anisole + DMDS le méthane provient de deux sources : la décomposition du DMDS et la réaction de l'anisole, il n'a donc pas été possible de calculer le taux de conversion et la vitesse par la première méthode exposée dans la partie expérimentale. Les taux de transformation ont donc été évalués à partir de proportions de produits cycliques.

I.1 - ACTIVITE

Cette expérience a été menée de la façon suivante : tests avec l'anisole seul à 400, 450 et 350°C, puis on remplace l'anisole par le mélange anisole + 10% DMDS et tests aux mêmes températures qu'avec l'anisole seul. L'évolution du taux de conversion de l'anisole au cours de cette expérience est reportée dans la figure V-1. On remarque que les taux de transformation sont relativement stables, l'activité décroissant lentement dans le temps, et on n'observe jamais une activation du catalyseur comme dans le cas des catalyseurs non sulfurés.

Dans le tableau V-1, nous reportons les différentes vitesses correspondant aux températures étudiées que nous comparons à celles obtenues sur Fe_2O_3 non sulfuré. La température minimale à laquelle la réaction a pu être suivie, a été de 350°C.



Variations du TTG et des sélectivités en fonction du temps
 Catalyseur : Fe_2O_3 sulfuré, m précurseur = 0,5g, P = 30 bars, $DH_2 = 450 Scm^3/mn$,
 $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 bar$

Figure V-1

T°C	400	450	350	400*	450*	350*
V	0,80	2,1	0,34	0,88	2,69	0,61
V Fe ₂ O ₃	3,74	-	2,71	-	-	-
V'	1,14	3	0,48	1,26	3,8	0,9
V' Fe ₂ O ₃	5,53	-	3,74	-	-	-

Tableau V-1

Activités dans la réaction de l'anisole sur l'oxyde de fer non supporté sulfuré et non sulfuré.

m précurseur = 0,5 g, P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mn
 $Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, P_A = 0,098 bar, * = anisole+DMDS (10% molaire)
 V en mmol/h.g de précurseur ; V' en mmol/h.g de fer

Nous avons déterminé l'énergie d'activation de cette réaction sur l'oxyde sulfuré, elle est égale à 16 ± 1 Kcal (fig. V-2), valeur légèrement supérieure à celle enregistrée sur l'oxyde non sulfuré.

Les valeurs reportées dans le tableau V-1 indiquent que sur l'oxyde sulfuré, les activités sont plus faibles que sur Fe₂O₃ non sulfuré (environ 5 fois plus faibles à 400°C). D'autre part, l'addition de DMDS n'a pas d'influence notable sur l'activité. Ceci montre que vraisemblablement la surface du catalyseur sulfuré n'est pas modifiée au cours de la réaction avec l'anisole, en particulier qu'il n'y a pas de désulfuration. La légère différence entre les activités avec ou sans DMDS est peut-être due au changement de la pression partielle de l'anisole.

V.2 - SELECTIVITES

Les sélectivités sont rassemblées dans les tableaux V-2 et V-3. Elles représentent les fractions molaires dans l'ensemble des produits et dans les produits cycliques, les produits d'hydrogénolyse multiple (C₂-C₆) étant absents.

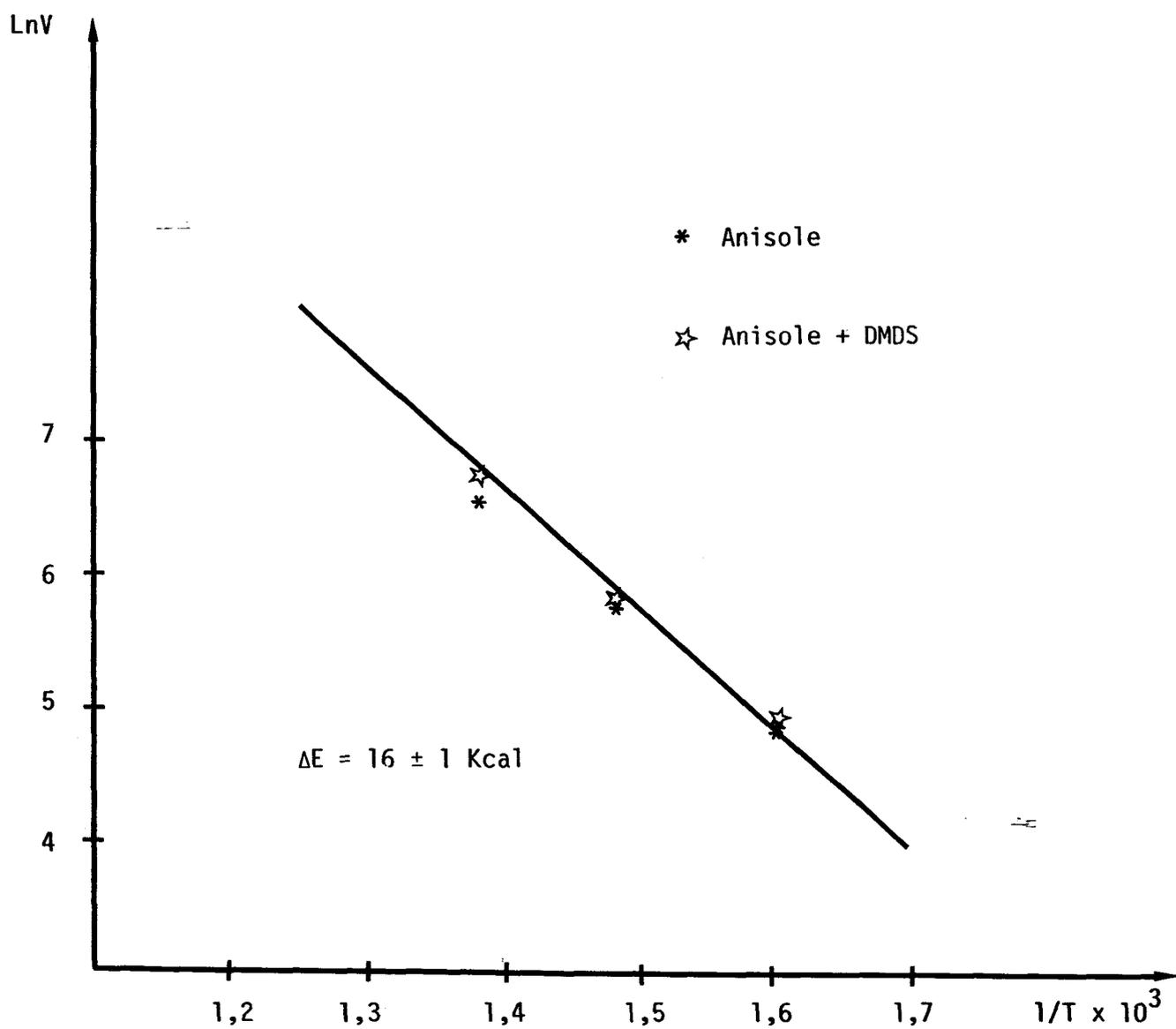


Figure IV-2

Courbe $\ln V = f(1/T)$
Catalyseur = Fe_2O_3 sulfuré

alors que sur le catalyseur non sulfuré il ne représente que 2% des produits. La réaction principale est donc la déméthylation de l'anisole en phénol. La déshydroxylation et l'hydrogénation de ce dernier en benzène et cyclohexane sont des étapes difficiles. En effet, le cyclohexane et le benzène sont en proportions très faibles par rapport à celles obtenues sur l'oxyde non sulfuré (valeur maximale 0,3% et 7% respectivement pour le cyclohexane et le benzène à 450°C). Les quantités des crésols et de toluène sont plus importantes que les valeurs obtenues sur Fe_2O_3 non sulfuré, mais plus faibles que dans le cas de boue rouge non sulfurée.

La sulfuration de Fe_2O_3 aboutit donc à des changements importants dans l'activité et la sélectivité de ce catalyseur. En effet, la sulfuration diminue nettement les TTG par rapport à Fe_2O_3 non sulfuré non préréduit. Elle modifie aussi les sélectivités, notamment par une production importante de phénol et une absence quasi-totale de cyclohexane, le catalyseur sulfuré est donc moins hydrogénant et moins désoxygénant (l'HDO étant faible, 6,5% à 400°C par rapport à la réaction sur Fe_2O_3 non sulfuré ou nous avons 95% d'HDO).

II - BOUE ROUGE SULFURÉE

Nous n'avons trouvé aucune référence dans la littérature sur les réactions des composés modèles sur les boues rouges sulfurées ou non.

La sulfuration a été réalisée de la même façon que celle de l'oxyde de fer non supporté. Une masse de 0,5 g de boue rouge a donc été sulfurée par un mélange hexane + DMDS (1/3 de DMDS en volume) pendant 12 h, sous une pression d'hydrogène et de 0,4 cm³/h de charge sulfurante (pression partielle d' $H_2S = 0,08$ bar). La réaction de l'anisole avec l'hydrogène sur le catalyseur préparé de cette façon a été étudiée à 360, 420 et 450°C les résultats sont reportés dans les tableaux V-4, V-5 et V-6 qui donnent les activités et les différentes sélectivités. Nous présentons aussi la courbe d'évolution du taux de conversion sur la boue rouge sulfurée (fig. V-3) et la droite d'Arrhénius (fig. V-4).

Dans le tableau V-4, nous comparons les vitesses de la réaction de l'anisole sur la boue rouge sulfurée et non sulfurée. Comme cela était le cas avec l'oxyde de fer non supporté, la boue rouge sulfurée est moins active. Par contre son activité par gramme de catalyseur est très proche de celle de l'oxyde SFEC non supporté sulfuré (par ex : la valeur mesurée à 450°C

Produit	T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	Tol	Ph	Cré	C ₁ /C ₆	CHx/Bz
anisole	350	5-3,5	35-37	0	faible	1	0,1	48	1,1	0,75	-
	400	11-10	32-34	0	faible	2,5-2,3	1,3	51-49	1,6	0,8	-
	450	25	35	0	0,22	7	3,5	48	1,5	0,7	0,03
anisole + DMDS	350	6-5,5	63-65	0	faible	0,6-0,5	0,35	26	0,4	2,5	-
	400	11-10	59	0	0,2	1,8	1,1	33	0,8	1,6	0,1
	450	30	47	0	0,3	6,7	3,4	38-39	0,8	1,1	0,04
	400	15	53	0	0,3	2,8	1,7	38	0,8	1,3	0,1

Tableau V-2

Sélectivité de Fe₂O₃ sulfuré, réactifs = anisole,
et anisole + DMDS (10% molaires)

P = 30 bars, mFe₂O₃ = 0,5 g, Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar

Produit	T°C	CHx	Bz	CHx/Bz	Tol	Ph	Cré	PMA	HDO
anisole	350	0	2,3-4,4	2,3-4,5	0,2	95	2,3	2,5	2,5
	400	0,1	4,5	4,5	2,3	90	3	5,3	6,5
	450	0,2	11,7	11,7	6,5	80	2,6	8,5	17,5
anisole + DMDS	350	0	1,7	1,7	1,1	96	1,2	2,3	2,5
	400	0,1-0,5	5	5,5	3	89	2	4,5	8,5
	450	0,6	13,5	14,1	7	77,5	1,6	8,5	20,5

Tableau V-3

Répartition des produits cycliques dans la réaction de l'anisole
sur Fe₂O₃ sulfuré

P = 30 bars, mFe₂O₃ = 0,5 g, Y_A = 3,26.10⁻³, P_A = 0,098 bar.

Le produit majoritaire ici est le phénol ; il représente environ 50% de l'ensemble des produits et jusqu'à 95% au plus des produits cycliques

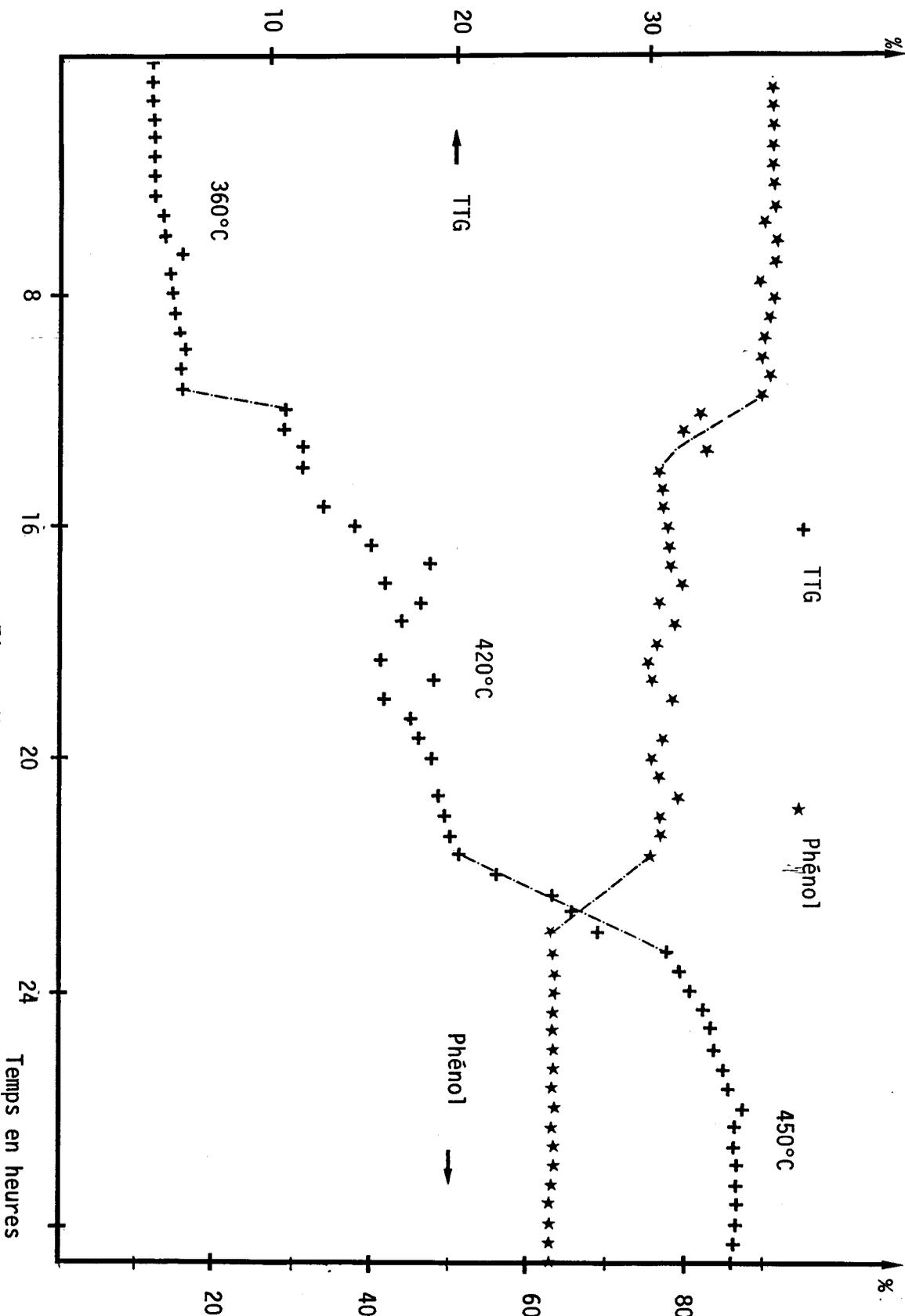


Figure V-3
Variation du TG en fonction du temps,

Catalyseur = boue rouge sulfurée, m précurseur = 0,5 g, P = 30 bars, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$,
 $V_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$

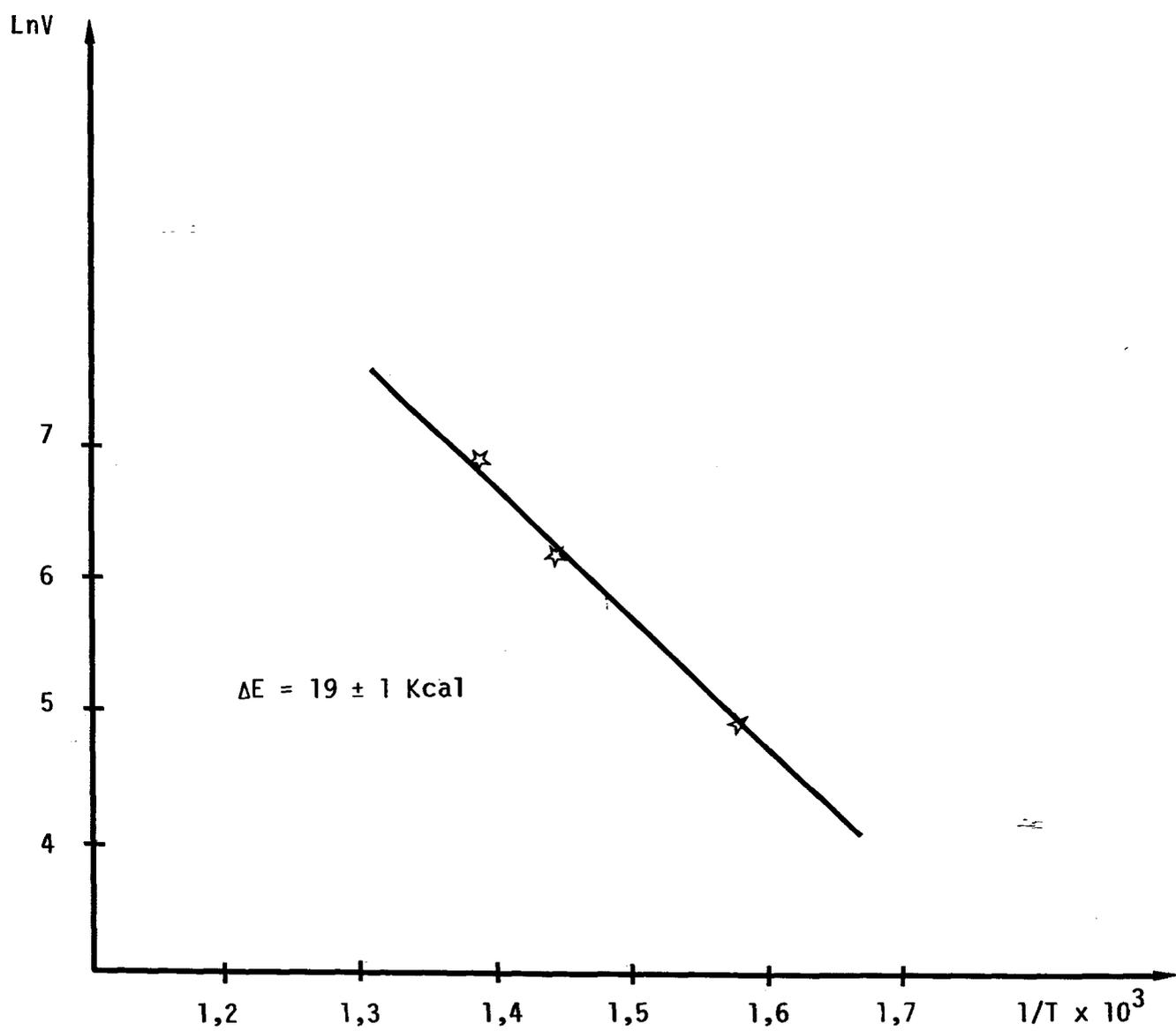


Figure V-4

Courbe $\text{Ln}V = f(1/T)$

Catalyseur : boue rouge sulfurée.

est de 2,1 mmol/h.g cat pour l'oxyde sulfuré et 2,3 pour la boue rouge sulfurée) ce qui conduit à des vitesses par gramme de fer supérieures sur la boue rouge sulfurée.

Les valeurs de l'énergie d'activation sont respectivement 19 ± 1 Kcal et 16 ± 1 Kcal pour la boue rouge et Fe_2O_3 sulfurés (fig. V-4 et V-2).

	Boue rouge non sulfurée*			Boue rouge sulfurée**		
	T°C	350	400	450	360	420
TTG	59	73	78	5	17	34
V	4,2	5,4	6,8	0,13*	1,1	2,3
V'	22	28,4	35,9	1,7	5,8	11,9

Tableau V-4

TTG et vitesses de réaction de l'anisole sur boue rouge sulfurée.

V en mmol/h.g précurseur

V' en mmol/h.g de fer

* valeurs extrapolées, ** valeurs moyennes

Contrairement au comportement de l'oxyde non supporté, et comme l'indique la courbe de la figure V-3, le TTG augmente en fonction du temps pour chaque palier de température surtout à 420°C. Etant donné que les catalyseurs non sulfurés sont plus actifs que les catalyseurs sulfurés, ce phénomène pourrait être attribué à une désulfuration progressive et partielle du catalyseur, que nous n'avons pas observée dans le cas de l'oxyde non supporté sulfuré ou qui était moins importante dans ce dernier cas. Cette variation de l'activité ne s'accompagne pourtant pas d'une évolution significative des sélectivités (tableau V-5 et figure V-3).

Le tableau V-5 reporte les distributions des produits de la réaction de l'anisole sur la boue rouge sulfurée.

Dans le groupe des produits C_1 , on note l'absence de méthanol coïncidant avec une forte proportion de phénol. On peut donc en déduire

que c'est surtout la liaison oxygène-méthyle qui est coupée dans la molécule d'anisole.

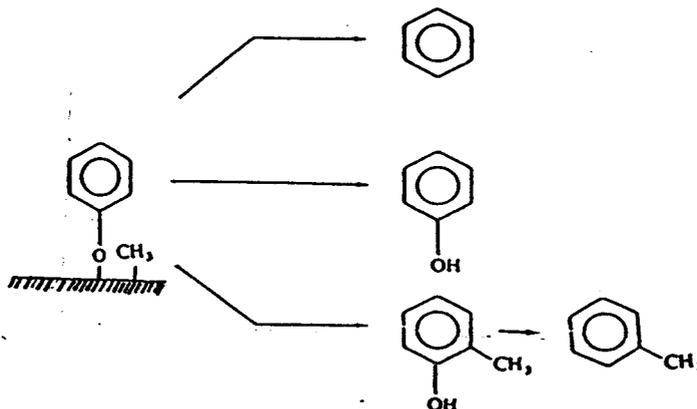
T°C	TTG	CH ₄	CH ₃ OH	CHx	Bz	Ph	Tol	CHx/Bz
360	4,5-5	50	0	faible	0,65	45	faible	0
420	12-19	50-44	0	faible	4,5-5	40-43	2	0
450	20-34	60-42	0	faible	11	36-37	4,5	0

Tableau V-5

Distribution des produits de réaction de l'anisole sur la boue rouge sulfurée.

m BRsulfurée = 0,5g, P = 30 bars, DH₂ = 450 Scm³/mn,
 $\gamma_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, P_A = 0,098 bar

La proportion de méthane se situe en général aux alentours de 50%. Dans le groupe des composés cycliques, on note une absence presque totale de cyclohexane, alors que la proportion de benzène varie entre 1 et 11%, cette proportion augmentant avec la température ce qui indique une activité hydrogénante plus faible du catalyseur sulfuré. En comparaison avec la boue rouge non sulfurée, les proportions des produits issus de l'hydrogénolyse multiple alcanes (C₂-C₆) sont faibles. Comme dans le cas de l'oxyde SFEC sulfuré le phénol se trouve en fortes proportions : 45% à 350°C et décroît avec la température (à 450°C on en a seulement 37%); et cette décroissance s'accompagne d'une augmentation de la fraction molaire du benzène. La fraction molaire des crésols passent par un maximum (tableau V-6) ce qui peut laisser supposer que ce sont des intermédiaires entre le phénol adsorbé et le toluène, suivant le schéma :



Si on compare ces sélectivités avec celles obtenues dans la réaction de l'anisole sur Fe_2O_3 sulfuré, on remarque que les deux catalyseurs donnent des sélectivités voisines, avec une proportion de phénol et des crésols un peu plus importantes dans le cas de Fe_2O_3 sulfuré. Pour comparer plus facilement les résultats obtenus sur la boue rouge sulfurée avec ceux enregistrés sur la boue rouge non sulfurée, nous présentons le tableau V-6 qui regroupe les produits cycliques.

T°C	CHx		Bz		Tol		Ph		Cré		PM		HDO	
	BR	BRS	BR	BRS	BR	BRS	BR	BRS	BR	BRS	BR	BRS	BR	BRS
360	43	faible	51	1,3	0,7		3,5	91	0,9	7,5	1,6	7,5	95	1,3
420	20	faible	57	8	2,5	4,5	16	80	1,2	18	5,5	23	80	12,5
450	7	faible	52	21	8	8	30	64	6	8,5	14	16,5	62	28

Tableau V-6

Distribution des produits cycliques dans la réaction de l'anisole avec la boue rouge et la boue rouge non sulfurée.

m précurseur = 0,5g, P = 30 bars, $DH_2 = 450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$

$Y_A = 3,26 \cdot 10^{-3}$, $P_A = 0,098 \text{ bar}$.

BR = Boue Rouge

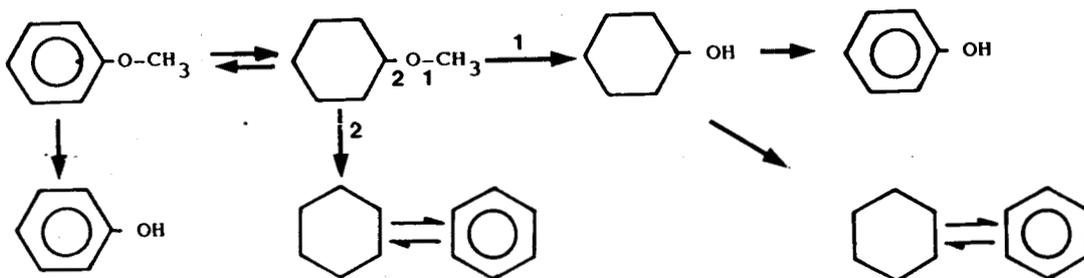
BRS = Boue Rouge Sulfurée

En conclusion, on peut dire que les différences observées entre la boue rouge sulfurée et la boue rouge non sulfurée sont très analogues à celles notées sur Fe_2O_3 sulfuré avec Fe_2O_3 non sulfuré non préréduit.

L'activité après sulfuration décroît d'environ un facteur 5 tandis que les sélectivités varient de façon spectaculaire : la rupture de liaison $C_{\text{aromatique}}-O$ est très fortement inhibée par la sulfuration, surtout à basse température (à 360°C sur boue rouge sulfurée on a environ 90% de phénol dans les produits cycliques et 95% sur l'oxyde SFEC sulfuré à 350°C). Corrélativement, l'activité hydrogénante du catalyseur est presque complètement supprimée. L'alkylation des noyaux aromatiques est également favorisée. La sélectivité du sulfure dans les réactions de l'anisole avec l'hydrogène sont donc très différentes de celles des oxydes de fer ou du fer métallique comme on l'a vu au chapitre précédent.

Il s'agit maintenant de savoir si la diminution de l'activité hydrogénante et celle de la vitesse de rupture des liaisons $C_{\text{aromatique}}-O$ sont deux conséquences du même phénomène ou si l'une découle de l'autre. En effet, on pourrait imaginer que seules les liaisons $C_{\text{saturé}}-O$ se coupent à une vitesse notable. Pour couper la liaison entre l'oxygène et le cycle aromatique, il faudrait donc d'abord saturer le cycle aromatique. Il a d'ailleurs été démontré qu'un tel processus intervient dans les réactions d'HDN (143,144).

Dans ce cas, le schéma réactionnel serait le suivant :



Un tel schéma semble peu vraisemblable dans le cas des sulfures de fer puisque entre des étapes d'hydrogénation, il fait intervenir des étapes de déshydrogénation pour la formation du benzène. Or, la thermodynamique veut que si l'hydrogénation est inhibée, la déshydrogénation l'est aussi. Dans ce cas, il semble difficile d'expliquer le très faible rapport CH_x/Bz obtenu après sulfuration. Il apparaît donc que la liaison $C_{\text{aromatique}}-O$ puisse bien se couper sur les catalyseurs au fer non sulfuré, éventuellement par l'intermédiaire de radicaux phénoxy comme l'ont proposé BREDENBERG et coll., mais beaucoup moins sur les sulfures de fer.

Enfin, il semblerait que le sulfure de fer soit moins stable lorsqu'il provient de la boue rouge que lorsqu'il a été formé par sulfuration de l'oxyde ferrique non supporté. Ceci pourrait être le résultat d'une sulfuration moins complète du fer dans la boue rouge, peut-être à la suite des interactions avec les oxydes "supports". Dans ces conditions, il resterait après sulfuration de la boue rouge des sites capables de dissocier l'hydrogène (soit Fe métal, soit oxyde de fer, soit lacunes de soufre plus importantes : dans la formule $Fe_{1-x}S_x$ serait plus grand avec la boue rouge qu'avec l'oxyde SFEC). Cet hydrogène dissocié pourrait aider à la désulfuration du sulfure de fer. Ceci pourrait également expliquer pourquoi on obtient un peu plus d'HDO avec la boue rouge sulfurée qu'avec l'oxyde de fer sulfuré.

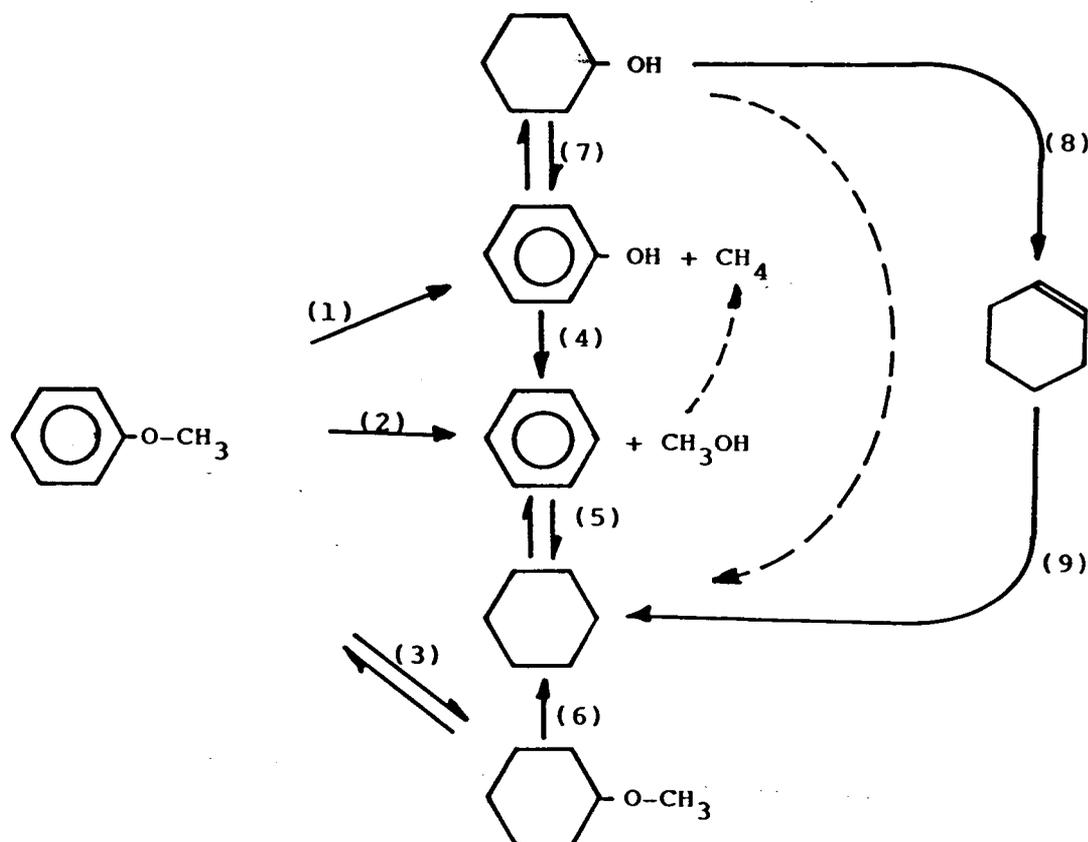
CONCLUSION
GENERALE

Nous avons montré dans ce travail que les catalyseurs au fer sont actifs dans les réactions de coupure des liaisons C-O de l'anisole. Ceci peut sans doute expliquer au moins en partie leur rôle dans les réactions d'hydroliquéfaction du charbon, en particulier les substances à base de fer contenues dans les matières minérales du charbon jouent probablement un rôle non négligeable dans cette transformation.

Tous les catalyseurs étudiés ici : oxyde ferrique non supporté ou déposé sur silice et boue rouge, sulfurés ou non, conduisent généralement aux mêmes composés : méthane, méthanol, hydrocarbures saturés de C_2 à C_6 , benzène, cyclohexane, phénol, toluène, crésols, composés aromatiques polyméthylés et méthoxycyclohexane dans des proportions variables selon la nature du catalyseur. Ces composés proviennent de cinq types de réactions :

- rupture de liaison $C_{\text{alkyle}}-O$
- rupture de liaison $C_{\text{aromatique}}-O$
- hydrogénolyse de liaisons C-C
- hydrogénation des noyaux aromatiques
- alkylation des produits aromatiques

Toutes ces transformations sont rassemblées dans le schéma suivant proposé pour les réactions de l'anisole avec l'hydrogène sur catalyseurs au fer (145,146) :



En général, les catalyseurs au fer surtout l'oxyde ferrique, ne sont pas stables et subissent en cours de réaction une réduction en fer métal et (ou) en sous-oxydes accompagnée d'une sulfuration due à la réduction de sulfates initialement présents dans l'oxyde ferrique non supporté et dans la boue rouge. Toutes ces transformations ont été mises en évidence par spectroscopie de photoélectrons. Elles s'accompagnent de modifications d'activité et de sélectivité. La réduction de l'oxyde ferrique entraîne une augmentation de la vitesse de réaction, mais également une diminution de la teneur en phénol dans les produits de réaction - le phénol étant toujours un produit minoritaire sur les catalyseurs non sulfurés, en particulier sur l'oxyde ferrique non supporté. Au contraire, la sulfuration provoque une diminution de l'activité et une nette augmentation de la proportion en phénol dans les produits, elle semble également favoriser l'alkylation des noyaux aromatiques.

Les observations détaillées sur les activités et sélectivités des catalyseurs au fer reportées dans ce mémoire, peuvent s'expliquer comme suit :

- le fer métal est actif dans les réactions de transformation de l'anisole. Il a naturellement de bonnes propriétés hydrogénantes et favorise la rupture des liaisons C_{aromatique}-O (éventuellement dans les radicaux phénoxy adsorbés comme l'ont proposé Bredenberg et Coll). Les liaisons C_{alkyle}-O se coupent également facilement (dans l'anisole ou dans le méthanol).

- les oxydes de fer sont moins actifs que le fer métal, et produisent davantage de phénols. Ils provoquent aussi l'hydrogénation des noyaux aromatiques et conduisent à la formation de composés aromatiques méthylés. Leur sélectivité dans les réactions de l'anisole est sans doute influencée par leur stoéchiométrie (degré d'oxydation du fer).

- les sulfures de fer sont moins actifs que les oxydes. Sur ces catalyseurs, la rupture des liaisons C_{aromatique}-O et l'hydrogénation des noyaux aromatiques sont fortement inhibées. Le principal produit cyclique obtenu étant le phénol (accompagné de composés aromatiques méthylés).

Ces importantes variations de sélectivités dans les catalyseurs à base de fer sont intéressantes et pourraient être mises à profit dans la valorisation des produits de transformation des charbons (en particulier des pyrolysats) en orientant vers la formation d'hydrocarbures si on arrive à stabiliser le fer sous forme oxyde ou sous forme réduite, ou encore vers la formation de phénols par sulfuration.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) R.C. NEAVEL
Phil. Trans R. Soc. London, A 300, 141 (1981).
- 2) M. SISKIN and T. ACZEL
Fuel, 62, 1321 (1983).
- 3) L.J.S. YOUNG, N.F. YAGGI and N.C. LI,
Fuel, 63, 593 (1984).
- 4) E. FURIMSKI
Catal. Rev. Sci. Eng., 25, 421 (1983)
- 5) E.O. ODEBUNMI and D.F. OLLIS,
J. Catal., 80, 56 (1983)
- 6) G. DJEGA-MARIADASSOU, M. BESSON, D. BRODSKI, H. CHARCOSSET, TRAN VINHUU and
J. VARLOUD
Fuel Processing Technology, 12, 143 (1986)
- 7) S. PREGERMAIN
Fuel Processing Technology, 12, 155 (1986)
- 8) P.E. LARSON
Anal. Chem., 44, 1678 (1972)
- 9) S. EVANS, R.G. PRITCHARD and J.N. THOMAS
J. Electr. Spectr. and relat. Phenom., 14, 341 (1978)
- 10) EBEL
Surf. Interf. Anal., 2, 173 (1980)
- 11) J. MENDIALDUA
Thèse d'Etat, Lille N° 599 (1983)
- 12) H.P. KLUG and L.E. ALEXANDER
"X. Ray diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous Materiels",
Second Edition, Wiley, (1974)
- 13) G. DECAT
Thèse de docteur ingénieur, Université de Caen (1984)
- 14) M.A. BESSON et H. CHARCOSSET
Revue de l'IFP, 39, 209, 365 (1984)
- 15) D.S. THAKUR and M.G. THOMAS
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 349 (1984)
- 16) L. DAVIS and G.J. LAWSON
Fuel, 46, 95 (1967)
- 17) G.C. BRIGGES et G.J. LAWSON
Ibid, 49, 39 (1970)
- 18) R.H. WOLK, N.C. STEWART and H.F. SILVER
A.C.S. Div. Fuel. Chem. Prepr., 20(2), 116 (1975)
- 19) J.H. SHINN
Fuel 63, 1187 (1984)
- 20) I.G.C. DRYDEN,
"Chemical constitution and reactions of coal", supplément volume (H.H. LOWEY,
ed.), Wiley, New York, (1963)

- 21) J.A. HOWARD
Adv. Free Radical Chem., 4, 49 (1972)
- 22) Y.T. SHAH and C. CRONAUER
Catal. Rev. Sci. Eng., 20(2), 209 (1979)
- 23) B. BOCKRATH
"Mechanism of coal liquefaction" in Proceedings of the Department of Energy
Project Review Meeting, Report 1, June 8, 1978 Washington, D.C.
- 24) C.H. WRIGHT and D.E. SVERSON
3rd National Meeting, A.C.S. Div. of Fuel Chem., 68, april 1972
- 25) D.K. MUKHYEE et P.B. SHOWETHURY
Fuel, 55, 4 (1976)
- 26) J.A. GUIN, A.R. TVER, J.W. PRATHER, D.R. JHONSON et J.M. LEE
In. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 118 (1978)
- 27) B.GRANOFF, P.M. BACA, M.C. THOMAS and G.T. LOLES
"Chemical Studies on the Synthoil Process Mineral Matter effects" report
2, 78-113, juin 1978
- 28) F.J. DERBYSHIRE, P. VARGHESE and D.D. WHITEHURST
Actes de la Conférence Internationale sur la Science du Charbon, Düsseldorf,
p. 356, 5-9 sept. 1981
- 29) B.M. BENJAMIN, V.F. RAAEN, P.H. MANPIN, L.L. BROWN and C.J. COLLINS
Fuel, 57, 269 (1978)
- 30) R. PAULIS
Thèse de docteur ingénieur, Université Claude Bernard Lyon I
- 31) P.N. HO and S.W. WELLER
Fuel Processing Technology, 4, 21 (1981)
- 32) G.C. KANG
Actes de la Conférence Internationale sur la Science du Charbon, Pittsburgh,
U.S.A., p. 75, Août 1983
- 33) J.F. LE PAGE
"Catalyse de Contact", Editions Technip, 1978
- 34) V.H.J. DE BEER et G.C.A. SCHUIT
"Préparation of Catalysts", p. 343, Elsevier Scientific Pub., Amsterdam, 1976
- 35) F.E. MASSOTH
Adv. Catal., 27, 266 (1978)
- 36) P. GRANGE
Catal. Rev. Sci. Eng., 21(1), 135 (1980)
- 37) J.C. PLUMAIL
Thèse de docteur ingénieur, I.F.P. (1983)
- 38) H.G. MC ILVRIED
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 10, 125 (1971)
- 39) J. SONNEMANS, W.J. NEYENS and P. MARS
J. Catal., 34, 230 (1974)
- 40) M. CERNY
Collect. Czech. Chem., Commun., 44, 85 (1979)
- 41) M. CERNY,
Collect. Czech. Chem., Commun., 45, 2215 (1980)

- 42) E.N. GIVENS and P.B. VENUTO
Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 15(4), A 183 (1970)
- 43) C.N. SATTERFIELD and G.W. ROBERTS
AIChE J., 14, 159 (1968)
- 44) L.F. ATHERTON and C.J. KULIK
"Coal Liquefaction Chemistry", présenté à l'A.I.Ch.E. Spring Meeting 1984,
Anaheim, CA, U.S.A.
- 45) H.V. VOGELZANG, G.L. LEE, G.C.A. SCHUIT, B.C. GATES, and L. PETRAKIS
J. Catal., 84, 170 (1983)
- 46) E. FURIMSKY
Catal. Rev. Sci. Eng., ēē, 371 (1980)
- 47) E. FURIMSKY
Fuel, 57, 494 (1978)
- 48) E. FURIMSKY, Erdöl Kohle, 36, 518 (1983)
- 49) CHENG-LIELI, ZI-REN XU, B. GATES and L. PETRAKIS
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 92 (1985)
- 50) D.W. GRANDY, L. PETRAKIS, C.L. LI and B.C. GATES
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 40 (1986)
- 51) L. PETRAKIS, R.G. RUBERTO, D. YOUNG and B.C. GATES
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 292 (1983)
- 52) J.B-SON BREDEBERG, M. HUUSKA, J. RATY and M. KORPIO
J. Catal., 77, 242 (1982)
- 53) C.L. LEE and D.F. OLLIS
J. Catal., 87, 325 (1984)
- 54) S. KRISHNAMURTHY, S. PANVELKER and Y.T. SHAH
AIChE J., 24, 994 (1981)
- 55) H. MATSUHASHI, H. HATTORI and K. TANABE
Fuel 64, 1224 (1985)
- 56) J. SHABTAI, N.K. NAG and F.E. MASSOTH
Journal of Catalysis, 104, 413 (1987)
- 57) H. HATTORI, T. OGAWA, F. JONES, C. KNUDSON, W. WILLSON, J. RINDT, M. MITCHELL,
V. STENBERG, L. RADONOVICH and S. JANIKOWSKI
Fuel, 65, 780 (1986)
- 58) J.B-SON BREDEBERG, M. HUUSKA, J. RATY and M. KORPIO
J. Catal., 77, 242 (1982)
- 59) J.B-SON BREDEBERG, M. HUUSKA and P. TOROPAINEN
Proc. 9th Iberoam. Symp. Catal., Lisbonne 1984, p. 650
- 60) M. HUUSKA and J. RINTALA
J. Catal., 94, 230 (1985)
- 61) M. HUUSKA
Polyhedron 5, 233 (1986)
- 62) H.A. SMITH and R.G. THOMPSON
Adv. Catal., 9, 727 (1957)
- 63) E.M. VAN DUZEE and H. ADKINS
J. Am. Chem. Soc., 57, 147 (1935)

- 64) L.D. ROLLMANN
J. Catal., 46, 243 (1977)
- 65) R.J. BERTOLACINI, J.M. FORGAC, D.K. KIM, R.J. PELLET and K. ROBINSON
dans "Chemistry and uses of Molybdenum". Proc. 3rd Int. Conf. (1979)
Ann. Arbor, Michigan, USA
- 66) C.N. SATTERFIELD and S.H. YANG,
J. Catal., 81, 335 (1983)
- 67) E.O. ODEBUNMI and D.F. OLLIS
J. Catal., 80, 65 (1983)
- 68) E.O. ODEBUNMI and D.F. OLLIS
J. Catal., 80, 76 (1983)
- 69) C. AUBERT, R. DURAND, P. GENESTE, C. MOREAU
J. Catal., 97, 169 (1986)
- 70) S. KRISHNAMURTHY and Y.T. SHAH
Chem. Eng. Commun., 16, 109 (1982)
- 71) U. GRAESER, A. JANKOWSKI,
Erdöl Kohle, 35(2), 74 (1982)
- 72) M. TERNAM, J.R. BROWN
Fuel 61, 11 (1982)
- 73) T. JACOBSON, E. GALLEI,
Erdöl Kohle, 34(10), 447 (1981)
- 74) J.F. PATZER and A.A. MONTAGNA
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 382 (1980)
- 75) R. BADILLA-OHLBAUM, D. CHADWICK and D.G. GAVIN
Fuel, 60, 452 (1981)
- 76) S.A. QADER and G.R. HILL
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; 8(4), 451 (1963)
- 77) S.A. QADER and G.R. HILL
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 7(3), 391 (1968)
- 78) P.J. WHITE, J.F. JONES and R.T. EDDINGER
Hydrocarbon Process, 47(12), 97 (1968)
- 79) S.A. QADER, W.H. WISE and J.R. HILL
Fuel, 51(1), 54 (1972)
- 80) E. FURIMSKY
Appl. Catal., 6, 159 (1983)
- 81) E. FURIMSKY
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 22, 31 (1983)
- 82) R. BADILLA-OHLBAUM, K.C. PRATT and D.L. TRIMM
Fuel 58(4), 309 (1979)
- 83) M. AVRAM and G.D. MATEESKY
"Infrared Spectroscopy", Wiley-Interscience, New-York, 1972
- 84) T.O. MITCHELL
Coal Processing Technology, 6, 28 (1980)
- 85) N.A. FISHEL, S.R. AUJIL and D.E. GROSS
"Catalysis in Organic Synthesis", New York, 1980, p. 119

- 86) L.J. BAGNELL and E.A. JEFFRY
Aust. J. Chem., 34, 97 (1980)
- 87) R. MAUREL et G. LECLERCQ
Bull. Soc. Chim. France 1234 (1971)
- 88) H. MATSUMOTO, Y. SAITO and Y. YONEDA
J. Catal, 19, 101 (1970)
- 89) H. MATSUMOTO, Y. SAITO and Y. YONEDA
J. Catal, 22, 182 (1971)
- 90) L. GUCZI, K. MATUSEK, A. SARKANY and P. TETENYI
Bull. Soc. Chim. Belg., 88(7-8), (1979)
- 91) J.L. CARTER, J.A. CUSUMANO and J.H.S. SINFELT
J. Catal., 20, 223 (1971)
- 92) R. KUBICKA and Z. KVAPIL
Freiburger Forschungsh, A340, 73 (1964)
- 93) Y. KAMIYA, S. NAGAE and S. OIKAWA
Fuel 62, 30 (1983)
- 94) P.A. MONTANO, V.I. STENBERG
J. Phys. Chem., 90, 156 (1986)
- 95) J.P. JOLY and O. OLLIS
J. Catal., 60, 216 (1979)
- 96) G.V. SMITH, C.C. HINCKLEY, T. NISHIZAWA, N. YOSHIDA, M. SAPOROSCHENKO and R.H. SHILEY
Proc. 8th Int. Congr. Catal, Berlin West, 1984 ; Vol. IV p. 439
- 97) G.V. SMITH, C.C. HINCKLEY, O. ZAHRAA, T. NISHIZAWA, M. SAPORTOSCHENKO and R.H. SHILEY
J. Catal., 78, 262 (1982)
- 98) P.A. MONTANO and A.S. BOMMANAVAR
J. Molec. Catal., 20, 393 (1983)
- 99) C.O. HAWK and R.W. HITESHUE
Bulletin 622 Bureau of Mines (1969)
- 100) D. GARG, E.N. GIVENS
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 66 (1985)
- 101) W. KAWA, R.W. HITESHUE, R.B. ANDERSON et H. GREENFIELD
US. Bur. of Mines, Rept. Invest. 5690 (1960)
- 102) P.G. VERGNON and H. BATAIS LANDOULSI,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 147 (1980)
- 103) E.P. BARRET, L.G. JOYNER and P.P. HALENDA
J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
- 104) M. SHIMOKAWABE, R. FURUCHI and T. ISHII
Thermochim. acta. 28, 287 (1979)
- 105) R. BROWN, M.E. COOPER and D.A. WHAN
Appl. Catal., 3, 177 (1982)
- 106) M.V.C. SASTRI, R.P. VISWANATH and B. VISWANATH
Int. J. Hydrogen Energy, 7, 951 (1982)
- 107) E.E. UNMUTH, L.H. SCHWARTZ and J.B. BUTT
J. Catal., 61, 39, (1980)
- 108) N.W. HURST, J. GENTRY, A. JONES and B.D. Mc NICOL
Catal. Rev. Sci. Eng., 24, 253 (1982)

- 109) A. BARANSKI, M. LAGAN, A. PATTEK and A. REIZER
React. Kinet. Catal. Lett., 15, 285 (1980)
- 110) O.J. WIMMERS, P. ANOLDY and J.A. MOULIJN
J. Phys. Chem. 90, 1931 (1986)
- 111) A.J.H. M KOCK, H.M. FORTUIN and J.W. GEUS
J. Catal., 96, 261, (1985)
- 112) M. DATTA, J.J. MATHIEU and D. LANDOLT
J. Electrochem. Soc., 131, 11 (1984)
- 113) G. PANZER and B. EGERT
Surface Science, 144, 651 (1984)
- 114) P.B.V. NARAYAN, J.W. ANDEREGG and C.W. CHEN
Journal of Electron Spectroscopy, 27, 233 (1982)
- 115) B. LOCHEL, H.H. STREHLOW
Electrochimica Acta, 28, 565 (1983)
- 116) D.F. MITCHELL, G. ISPROULE and H.J. GRAHAN
J. Vac. TechTechnol., 18, 3 (1981)
- 117) B.MOCAER These de docteur ingenieur Universite de Lille (1985)
- 118) C.M. GREENLIEF, J.M. WHITE, C.S.KICO and R.J. GORTE
J. Phys. Chem., 89, 5025 (1985)
- 119) G. HANUERA, A.R. GONZALES-ELIPE, J.P. ESPINOS, A. NAVIO and A. FERNANDEZ
Surf. Interf. Anal., 9, 248 (1986)
- 120) W. SIMMONS and C. BEARD
J. Phys. Chem., 91, 1143 (1987)
- 121) D.S. GOLDMAN
Physics and Chemistry of Glasses, 27, 3 (1986)
- 122) E. PAPAARAZZO
Applied Surface Science, 25, 1 (1986)
- 123) L.F. POWER et H.A. FINE
Miner. Sci. Eng., 8, 106 (1976)
- 124) M.A. BESSON
Thèse d'état Université Claude Bernard Lyon I (juin 1984)
- 125) R.G. ARNOLD
Econ. Geol., 57, 72 (1962)
- 126) G. HAGG et I. SUCKSDORFF
Z. Phys. Chem. Abt B, 22, 144 (1933)
- 127) R.A. YUND et H.T. HALL
Econ. Geol., 64, 420 (1969)
- 128) G. BUGLI, J. NUSINOVICI et G. PANNETIER
Bull. Soc. Chim., 3043, (1969)
- 129) R. CYPRES and B. BETTENS
Tetrahedron, 30, 1253 (1974)
- 130) L. LECLERCQ
Thèse d'état Université de Poitiers (1976)
- 131) C.J. MACHIELS and R.B. ANDERSON
J. Catal., 58, 260 (1979)

- 132) M.A. BESSON, H. CHARCOSSET, P. CHICHE, L. DAVIGNON, G. DJEGA-MARIADASSOU, J.P. JOLY and S. PREGERMAIN
Fuel 62, 69 (1983)
- 133) R.K.M.R. KALLURY, T.T. TIDWELL, D.G.B. BOOCOCK and D.H.L. CHOW
Can. J. Chem., 62, 2540 (1984)
- 134) N.P. VASILAKOS and D.M. AUSTGEN
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 24, 304 (1985)
- 135) C. SONG, M. NOMURA and K. HANAOKA
Proc. Int. Conf. coal Sci., Maastricht 1987, p. 239
- 136) D.C. CRONAUER, D.M. JEWELL, Y.T. SHAH, R.J. MODI, and K.S. SESHADRI
Ind. Eng. Chem., 18, 368 (1979)
- 137) D.D. WHITEHURST, T.O. MITCHELL, M. FARCASSIU,
"Coal Liquefaction", Academic Press, New York 1980
- 138) C.G. FRYE and A.W. WEITICAMP
J. Chem. Eng. Data, 14, 373 (19 69)
- 139) S. KARUPPANNASAMY, K. NARAYANAN and C.N. PILLAI
J. Catal., 66, 281 (1980)
- 140) E. KIKUCHI, M. TSURUMI and Y. MORITA
J. Catal., 22, 226 (1971)
- 141) R. MAUREL, G. LECLERCQ and J. BARBIER
J. Catal., 37, 324 (1975)
- 142) C.K. GROOT, P.J.G.D. VAN DE GENDER, W.S. NIEDZWIEDZ, A.M. VAN DER KRAAN,
V.H.J. DE BEER and R. PRINS
Bull. Soc. Chim. Belg., 97, 167 (1988)
- 143) R. ZALMA, L. BONNEAU, J. FOURNIER, J. GUIGNARD, F. BORG and H. PEZERAT
Can. J. Chem., 65, 523 (1986)
- 144) P. GENESTE, C. MOULINAS, J.L. OLIVE
J. Catal, 105, 254 (1987)
- 145) S. PIETRZYK, A. BENCHEIKH and G. LECLERCQ
Proc. Int. Conf. Coal Sci., Maastricht 1987, p. 263
- 146) A. BENCHEIKH, s; pietryk and G. LECLERCQ
Applied Catalysis (en préparation)

RESUME

On a étudié les réactions de l'anisole (méthoxybenzène) avec l'hydrogène, en présence de catalyseurs au fer, afin de modéliser les transformations des structures de type éther-oxyde présentes dans les charbons et dans les liquides dérivés du charbon (liquéfiats, pyrolysats).

L'étude a été réalisée entre 250 et 450°C, sous 30 bars d'hydrogène, dans un système à flux continu à lit fixe de catalyseur.

Les précurseurs : un oxyde ferrique non supporté sous forme d'aérosol et un déchet industriel riche en fer -la boue rouge- ont été utilisés comme tels, ou dilués, ou soumis préalablement à des prétraitements de réduction ou de sulfuration .

Les produits de réaction (principalement des hydrocarbures et des phénols) ont été analysés par chromatographie en phase gaz dans l'ensemble du mélange réactionnel . Leur distribution , ainsi que le taux de transformation de l'anisole dépendent de la nature du précurseur et des modifications dues aux éventuels prétraitements et à l'influence des conditions de réaction .

La réduction du catalyseur augmente son activité et les rendements en hydrocarbures , tandis que les catalyseurs où l'état oxydé du fer est stabilisé soit par sulfuration soit par interactions avec d'autres composants(boue rouge) ont tendance à produire des phénols . Dans tous les cas ,l'influence catalytique des solides utilisés est indiscutable .

Mots clef :

- Anisole
- Boue rouge
- Catalyseurs au fer
- Hydrodéoxygénation
- Hydroliquéfaction du charbon
- Oxyde de fer
- Sulfuration

