

50376
1990
178

69573

50376
1990
178

N° d'ordre : 560

THESE

présentée à

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

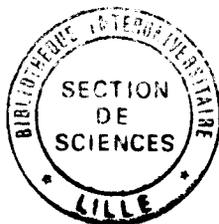
pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Maria-José PRADOS-RAMIREZ

**"ETUDE DES REACTIONS AVEC L'HYDROGENE D'ETHER-OXYDES
ALKYL-AROMATIQUES SUR DES CATALYSEURS
A BASE DE FER ET DE MOLYBDENE**



Soutenu le 12 juillet 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE	Président et Rapporteur
G. DJEGA-MARIADASSOU	Rapporteur
S. PIETRZYK	Rapporteur
J.L. LEMBERTON	Examineur
F.J. LOPEZ-GARZON	Examineur
J. FOCT	Examineur
G. LECLERCQ	Examineur

**Leoncitos a mí?....
Por Dios que van a ver
esos señores si me espanto
yo de los leones.**

**Miguel de Cervantes
"Aventuras del ingenioso hidalgo
D. Quijote de la Mancha"**

*A mis padres, por su cariño,
su sacrificio, su confianza,...*
POR TODO

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y muy especialmente a D. Inmaculada Fernandez Morales, D. Francisco Javier López Garzón, D. José Rivera Utrilla y D. Carlos Moreno Castilla.

Ellos fueron los primeros que me dieron el gusto por la Investigación y el empuje necesario para venir a Francia. Gracias a sus oportunos consejos que guiaron mis primeros pasos en la investigación científica, hoy soy capaz de presentar este trabajo.

Le travail que fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille-flandres-Artois, Unité de Recherches associée au C.N.R.S. n° 402.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Jean-Pierre BONNELLE pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'avoir permis de mener à bien ce travail au sein d'une équipe qu'il dirige avec sympathie et enthousiasme.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mme. le Professeur Ginette LECLERCQ qui a dirigé et orienté ce travail. Je lui suis reconnaissante pour ses conseils et ses critiques judicieuses ainsi que pour la confiance qu'elle m'a toujours accordée.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur Stanislas PIETRZYK pour la rigueur scientifique avec laquelle il a guidé mon travail, pour les conseils prodigués au cours des nombreuses discussions et pour la confiance qu'il m'a témoignée. Je lui suis très reconnaissante pour la sympathie qu'il m'a toujours montrée ainsi que pour la patience et la bonne humeur avec lesquelles il a pris mes quelques moments d'énervement surtout pendant la rédaction de ce mémoire.

Monsieur G. DJEGA-MARIADASSOU, Professeur à l'Université de Paris VI, a accepté d'examiner ce travail de façon approfondie et de participer au Jury de cette thèse, je l'en remercie très profondément.

Monsieur J.L. LEMBERTON Maître de Recherches au C.N.R.S. a bien voulu faire partie du Jury, je le prie d'accepter mes remerciements.

Je tiens également à remercier Monsieur J. FOCT, Professeur à l'USTFLA, pour les nombreuses discussions fructueuses sur les résultats de DRX et de Spectroscopie Mössbauer. Je lui suis très reconnaissante pour avoir voulu siéger au Jury de cette thèse.

Monsieur Francisco Javier LOPEZ GARZON m'a fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse, ramenant avec lui un peu "d'air espagnol", je l'en remercie chaleureusement pour l'intérêt et la sympathie qu'il m'a toujours témoignés.

La caractérisation des catalyseurs a été possible grâce au concours de plusieurs personnes, je me dois de remercier Monsieur G. MUNUERA, Professeur à l'Université de Sevilla, Espagne, pour les mesures de TPR en régime dynamique, Mme Claudette GUELTON pour les mesures de TPR en thermobalance, Mme Catherine CORDIER pour les études de DRX et de Spectroscopie Mössbauer, je les en remercie vivement.

Je ne saurai oublier tous ceux qui ont contribué à la maintenance des montages et bon déroulement de mon travail: Monsieur M. CLEMENT, Monsieur P. VANDERHEYDEN, Monsieur J.C. MARCHAL et Monsieur L. GENGEMBRE. Je voudrais remercier spécialement Monsieur Daniel CLAEYS pour son extrême disponibilité et pour la gentillesse et sympathie qu'il a toujours eu à mon égard malgré ma méconnaissance chronique dans les domaines de la mécanique et de l'électronique.

Ma chaleureuse reconnaissance va également à tous mes collègues du laboratoire pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences et pour la disponibilité qu'ils ont su me montrer. Tous m'ont beaucoup aidée lors de mon arrivée à Lille et ils ont rendu très agréable mon séjour au laboratoire par leur sympathie et leur amitié. Je ne saurai jamais les oublier.

Il est agréable de remercier Mme. SAINLEGER pour l'aide très importante qu'elle m'a apportée toujours avec une très bonne humeur et un sourire.

Je ne terminerai pas sans remercier très sincèrement Monsieur H. CHARCOSSET pour m'avoir offert la possibilité de faire une thèse à Lille dans le cadre du GRECO Charbon.

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
GENERALITES ET BREF RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUE LES SYSTEMES ETUDIES	4
I.1. CHOIX DE SUBSTANCES MODELES	4
I.2. REACTIONS DES ETHER-OXYDES AROMATIQUES ET ALKYL- AROMATIQUES AVEC L'HYDROGENE	4
I.3. REACTIONS DU METHYLANISOLE AVEC L'HYDROGENE	10
I.4. CATALYSEURS	11
I.4.1 Catalyseurs non supportés	11
I.4.2 Catalyseurs supportés	12
I.4.3. Comparison avec les catalyseurs traditionnelles d'hydrotraitement	15
I.4.4 Dechets industriels	16
CHAPITRE II	
CARACTERISATION DE CATALYSEURS	17
II.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES CATALYSEURS	17
II.1.1 OXYDE DE FER NON SUPPORTE Fe_2O_3	17
II.1.2 BOUE ROUGE	17
II.1.3 CATALYSEURS SUPPORTES	18
II.2. ETUDE DU PROCESSUS DE REDUCTION DE CATALYSEURS	19
II.2.1 CATALYSEURS NON SUPPORTES	19
a. Oxyde de fer non supporté	22
b. Boue Rouge	22
II.2.2 CATALYSEURS SUPPORTES	32
II.3. LES CATALYSEURS REDUITS	36
II.3.1 ADSORPTION D'HYDROGENE	37

CHAPITRE III

TESTS CATALYTIQUES: CATALYSEURS NON SULFURES

PREMIERE PARTIE

III.1. EXPERIENCES EN REGIME DYNAMIQUE	47
III.1.1 Fe/SiO ₂	49
III.1.2. Fe ₂ O ₃ non supporté	72
III.1.3. Mo/SiO ₂	85
III.1.4. FeMo/SiO ₂	91
III.1.5. Boue Rouge	111

DEUXIEME PARTIE

EXPERIENCES EN REGIME STATIQUE	124
III.2.1 Fe/SiO ₂	127
III.2.2. Fe ₂ O ₃	139
III.2.3. Mo/SiO ₂	147
III.2.4. FeMo/SiO ₂	164
III.2.5. INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UN SOLVANT DONNEUR D'HYDROGENE	171

CHAPITRE IV

TESTS CATALYTIQUES: CATALYSEURS SULFURES

IV.1. Activites	188
IV.2. Sélectivites	188
IV.2.1. Fe/SiO ₂	191
IV.2.1. Mo/SiO ₂	194
IV.2.3. FeMo/SiO ₂	197

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE

V.1. Réaction thermique	199
V.2. Transformations catalytiques du p-méthylanisole	201
V.3. Propriétés des catalyseurs	206

V.3.1. Catalyseurs à base de fer	206
V.3.2. Catalyseur au molybdène	207
V.3.3. Catalyseur bimétallique au fer et au molybdène	208
CONCLUSION GENERALE	209
ANEXE	
PARTIE EXPERIMENTALE	212
I. MONTAGE DE TESTS CATALYTIQUES SOUS PRESSION	212
I.1. AUTOCLAVE	212
I.2. MONTAGE A FLUX CONTINU	214
- Le réacteur	216
- Les circuits d'alimentation	217
- Les systèmes de regulation	218
I.3..ANALYSE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS	218
I.3.1 ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES	220
I.3.2 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE	221
I.3.3. NATURE ET PROVENANCE DES PRODUITS MIS EN OEUVRE	222
I.4. PREPARATION DE CATALYSEURS	222
OXYDE DE FER NON SUPPORTE Fe ₂ O ₃	222
BOUE ROUGE	223
CATALYSEURS SUPPORTES	223
I.5. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS	225
I.5.1 MESURES DE CHIMISORPTION	226
- Appareillage	225
- Exploitation des résultats	226
- Degré de réduction	227
I.5.2. REDUCTION THERMOPROGRAMMEE (TPR)	227
I.5.2.1. Principe	227

I.5.2.2	Appareillage	228
I.5.2.3.	Spectroscopie Mössbauer	229
I.5.2.4.	Diffracton de rayons X	230
I.5.2.5	REDUCTION ET SULFURATION DES CATALYSEURS	231
.a.	Réduction des catalyseurs	231
1.	Montage à lit fixe	231
2.	Montage en regime statique	231
.b.	Sulfuration de catalyseurs	232

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Traditionnellement, le charbon a été traité thermiquement et/ou chimiquement dans le but d'obtenir des carburants liquides (ayant pour objectif le remplacement du pétrole) ou gazeux. D'abord la gazéification et ensuite la liquéfaction du charbon ont été généralement utilisées dans ce but.

Etant donné que les réserves mondiales de charbon permettent son exploitation pendant plusieurs décades, les recherches dans ce domaine ont été intensives. Finalement le coût économique des processus impliqués, les inconvénients écologiques et autres désavantages ont entraîné une diminution de l'intérêt pour le charbon (1).

Cependant, cette matière première peut actuellement redevenir intéressante car des études plus fondamentales et d'intérêt appliqué à long terme s'orientent davantage vers des nouvelles voies de conversion du charbon comme l'obtention de divers produits organiques qui ne peuvent pas être obtenus dans de bonnes conditions par d'autres moyens (2). Cet objectif nécessite une connaissance approfondie, non seulement du charbon, mais aussi des réactions chimiques intervenant dans la transformation du charbon.

L'hydrotraitement, processus catalytique employé dans l'industrie pétrolière, a été révisé dans le contexte de la conversion du charbon et de ses produits de transformation.

Etant donné la grande complexité des liquides issus de la hydroliquéfaction ou de la pyrolyse du charbon ainsi que la présence d'hétéroatomes dans ces mélanges, nous avons entrepris une étude sur le processus pouvant convertir les liquides ex-charbon ou les goudrons en produits économiquement intéressants, en particulier l'hydrogénolyse catalytique sélective.

Une des caractéristiques principales des liquides provenant du charbon ou des goudrons est leur forte teneur en composés oxygénés: phénols, éthers et hétérocycles. Cette abondance de produits oxygénés nous a incités à étudier les réactions des composés modélisant les structures oxygénées des charbons ainsi que les systèmes catalytiques les plus appropriés pour nos objectifs, soit l'obtention des phénols légers, soit

l'obtention d'hydrocarbures aromatiques légers.

Comme la régénération des catalyseurs dans les conditions de transformations du charbon est très difficile, nous avons choisi des catalyseurs peu coûteux à base de fer et/ou de molybdène, ce qui permettra de travailler à catalyseur perdu.

Les travaux précédents de l'équipe (8,9) ont été consacrés à l'étude l'influence de l'état du fer sur l'activité des catalyseurs et sur la distribution des produits obtenus lors de la réaction d'un éther-oxyde (anisole) avec l'hydrogène sous pression élevée, afin de modéliser les transformations des structures du type éther-oxyde présentes dans les charbons, pendant les étapes initiales de l'hydroliquéfaction et d'étudier l'influence de solides contenant du fer sur ces transformations. En effet, les chaînes pontantes relient entre eux les îlots hydroaromatiques des charbons et leur destruction est une étape initiale de l'hydroliquéfaction. Il a été montré que les catalyseurs au fer sont actifs pour cette réaction; les activités et les distributions des produits varient en fonction du degré d'oxydation du fer. En particulier, les catalyseurs non sulfurés se sont avérés très hydrogénants, hydrogénolysants et désoxygénants surtout aux températures élevées. Au contraire sur les catalyseurs où l'état d'oxydation du fer a été plus élevé, grâce à la sulfuration ou à l'interaction avec le support, le catalyseur dirigeait la réaction vers la formation de phénols.

Le présent travail est orienté vers la valorisation de molécules lourdes des goudrons basse température et vise à approfondir la connaissance des réactions des composés avec liaisons C-O du type éther-oxyde ($C = C_{\text{aromatique}}$ ou $C_{\text{aliphatique}}$).

Le composé principal modèle de cette étude est le p-méthylanisole, dont la molécule présente deux types de liaisons C-O: $C_{\text{alkyl}}-O$ et $C_{\text{aromatique}}-O$, et une liaison $C_{\text{aromatique}}-C_{\text{alkyl}}$. On pourra donc mesurer l'activité des catalyseurs dans l'hydrogénolyse des deux types de liaisons C-O, la désalkylation, l'hydrogénation des systèmes aromatiques et leur alkylation par des espèces alkyle issues de l'hydrogénolyse des liaisons C-O ou C-C.

En ce qui concerne les catalyseurs nous avons continué les études sur deux catalyseurs massiques déjà utilisés dans des travaux antérieurs de notre groupe: un oxyde de fer massique, Fe_2O_3 SFEC et une boue rouge ALCOA. Ces catalyseurs présentent plusieurs complications dues surtout au

frittage lors du travail à haute température. Nous avons donc décidé d'élargir notre étude à des catalyseurs supportés: 5% Fe/SiO₂, 5% Mo/SiO₂ et (5% Fe + 5% Mo)/SiO₂. Cette étude nous permettra de déceler l'influence d'un composant typique des catalyseurs d'hydrotraitement comme le molybdène, sur le fer.

Ces solides ont été caractérisés par diverses méthodes physico-chimiques: analyse chimique, réduction thermoprogrammée, spectroscopie Mössbauer, diffraction de rayons X et capacité d'adsorption d'hydrogène et d'oxygène. Cette caractérisation nous permettra de connaître l'état des catalyseurs dans les conditions de réaction pour justifier les évolutions de ses activités et sélectivités.

Les catalyseurs ont été testés dans la réaction du p-méthylanisole avec l'hydrogène dans un réacteur à flux continu et dans un autoclave travaillant en régime statique. Par comparaison des résultats obtenus, étant données les conditions de travail très différentes dans les deux systèmes, on pourra obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels.

D'autre part, comme il est bien connu que dans les milieux où ont lieu les réactions d'hydroliquéfaction et d'hydrotraitement, des composés soufrés sont toujours présents de même que des composés azotés et oxygénés, la sulfuration du catalyseur au cours des réactions dans ces conditions est inévitable. Nous avons donc voulu étudier l'influence de la sulfuration sur l'activité et la sélectivité de nos catalyseurs.

CHAPITRE I

GENERALITES ET BREF RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SYSTEMES ETUDIES

Dans ce chapitre sera discuté le système choisi pour ce travail, du point de vue des substances modèles et des catalyseurs utilisés ainsi que les réactions de ces substances avec l'hydrogène et leurs mécanismes possibles.

I.1. CHOIX DES SUBSTANCES MODELES

L'objectif de ce travail est la valorisation catalytique sélective de substances oxygénés présentes dans les fractions moyennes et lourdes provenant des goudrons. En ce qui concerne la répartition des produits oxygénés, selon DRYDEN (65) environ la moitié de l'oxygène présent dans les liquides provenant du charbon serait phénolique l'autre moitié est présente surtout sous forme d'éther-oxydes. Cette proportion varie évidemment en fonction de la méthode d'obtention des liquides. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'étude de composés modèles tels que des éther-oxydes mixtes; anisole, méthylanisole, et méthylméthoxycyclohexane, seuls ou en présence de composés soufrés.

I.2. REACTIONS DES ETHER-OXYDES AROMATIQUES ET ALKYL-AROMATIQUES AVEC L'HYDROGENE

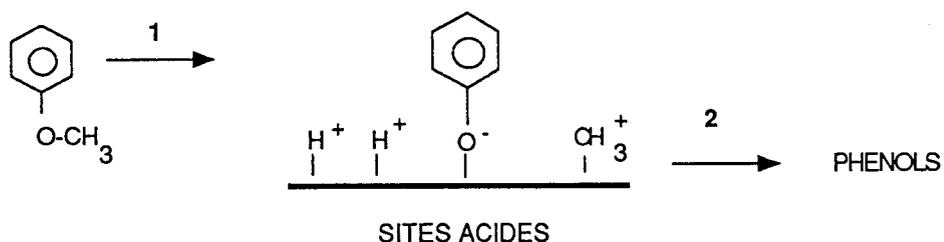
Les réactions des éther-oxydes linéaires aromatiques et alkyl-aromatiques ont été peu étudiées par rapport aux cycliques (benzofurane, dibenzofurane, etc.). Ces composés peuvent donner principalement deux types de réactions: hydrogénation des noyaux aromatiques et hydrogénéolyse des liaisons C-O.

On peut distinguer deux types de catalyseurs: les catalyseurs métalliques et les catalyseurs d'hydrotraitement. Parmi les métaux, les plus étudiés ont été le nickel, le platine et le rhodium.

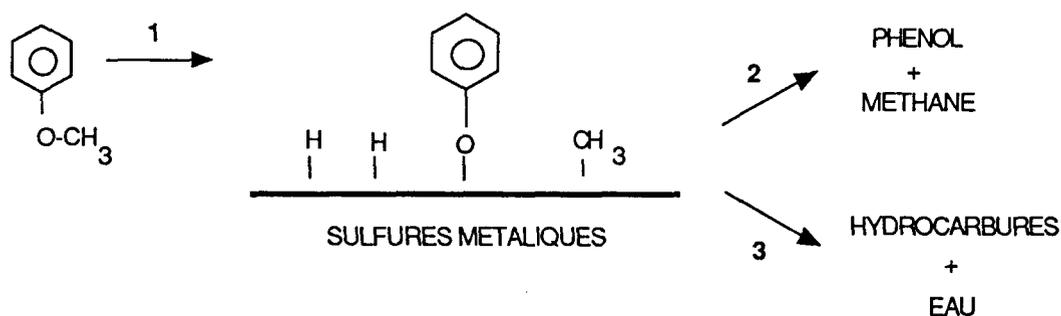
L'hydrogénation et l'hydrogénéolyse de l'anisole (méthoxybenzène) sur des catalyseurs au platine et au rhodium ont été étudiées par SMITH et THOMPSON (66). Ils concluent que les deux liaisons $C_{\text{arom}}\text{-O}$ et $C_{\text{alkyl}}\text{-O}$, peuvent être coupées mais que la scission du groupe méthoxy se produit difficilement surtout sur le catalyseur à base de rhodium où l'hydrogénation, qui nécessite moins d'hydrogène adsorbé, est favorisée. L'augmentation de la température favorise la scission du groupe méthoxy.

VAN DUUZE et ADKINS (3) ont trouvé du méthanol et du méthylcyclohexane comme produits secondaires lors de leurs études sur l'hydrogénation de l'anisole sur des catalyseurs à base de nickel, le méthoxycyclohexane étant le produit principal .

Les réactions d'anisoles et hydroxyanisoles sur des catalyseurs d'hydrocraquage et d'hydrotraitement tels que Ni-Mo/Al₂O₃-SiO₂ et Co-Mo/Al₂O₃ présulfurés ont été étudiées par J.B. SON BREDEBERG , HUUSKA et coll. (4, 32, 33, 34). Les produits obtenus contiennent principalement 6 atomes de carbone: benzène, cyclohexane, cyclohexène, méthylcyclopentène et 7 atomes de carbone: toluène, méthylcyclohexane et phénols. Ils expliquent la formation des composés aromatiques méthylés 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 il y aurait adsorption hétérolytique avec formation d'ions phénoxy adsorbés. La désorption de ces espèces sous forme de phénols serait lente et pourrait être précédée par la fixation des cations CH₃⁺ adsorbés sur les ions oxydes.



L'adsorption sur les phases sulfurées serait plutôt homolytique avec formation de radicaux phénoxy et méthyl, qui seraient hydrogénés puis désorbés. Si cette désorption était précédée d'une désoxygénation et/ou d'une hydrogénation il y aurait formation d'hydrocarbures aromatiques ou naphthéniques.



Les réactions des éther-oxydes ont également été étudiées sur des catalyseurs à base de fer.

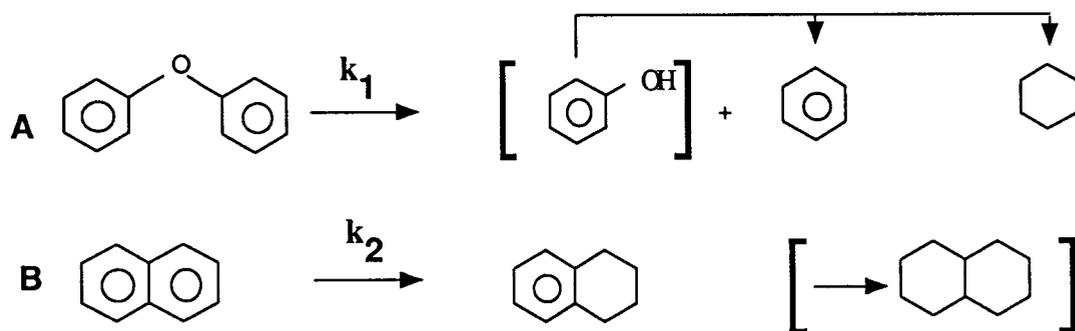
MATSUHASHI et coll. (5) ont étudié les réactions d'hydrodésoxygénation du benzylphényléther et du diphényléther sur plusieurs catalyseurs principalement à base de fer. Les produits de réaction pour la première substance étaient le benzène, le toluène, le phénol, l'orthobenzylphénol et le dibenzylphénol; pour le deuxième composé les produits de réaction étaient le benzène et le phénol.

SHABTAI et coll. (6) ont également étudié les activités et sélectivités de plusieurs catalyseurs dans des réactions d'hydrogénolyse de diphényléther et d'hydrogénation de naphthalène. Les catalyseurs employés étaient des bimétalliques sulfurés du type MMo/Al_2O_3 ($M=Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Re$ et Cu). Les auteurs se sont intéressés particulièrement à l'hydrogénation et à l'hydrogénolyse en fonction de la nature du métal M . Ils ont conclu que les catalyseurs ont des performances variables et classent les différents métaux étudiés de la façon suivante:

Hydrogénolyse $C_{arom}-O$: $Ru > Co > Cr > Ir > Re > Pd > Fe > Rh > Pt > Ni$

Hydrogénation : $Pd > Pt > Ir > Re > Rh$

Shabtai et coll ont proposé le schéma suivant pour les réactions du diphényléther (A) et du naphthalène (B):



La présence de molybdène augmente surtout l'activité en hydrogénolyse. Si on considère l'additivité des activités des deux composants (métal en mélange avec le molybdène) on peut classer les métaux en trois groupes: ceux qui présentent une activité supérieure à celle des deux composants pris séparément, ceux qui montrent essentiellement la même activité et ceux qui ont une activité plus faible que prévu. Les métaux du premier groupe présentent donc un effet de synergie et ils peuvent être considérés comme des promoteurs; Co, Ru et Rh appartiennent à ce groupe. Le deuxième groupe est constitué par Fe, Ir, Ni et Cr; chaque composant contribue de façon indépendante à l'activité. Le dernier groupe, Pd, Pt et Re présente une diminution d'activité qui peut être due à une perte d'activité des deux composants.

HATTORI et coll. (7) ont également travaillé avec divers catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sulfurés dans les réactions du diphenylméthane et du diphenyléther et ont comparé ces résultats à ceux obtenus sur un catalyseur classique Co-Mo/ Al_2O_3 . Ils ont conclu que les deux types de catalyseurs sont aussi performants dans l'hydrogénolyse du diphenylméthane tandis que les catalyseurs à base de fer sont moins actifs dans les réactions du diphenyléther. Ils ont de plus, constaté que l'activité dans les réactions du diphenyléther est liée à celle en hydrogénation des cycles aromatiques.

Le fait que certains auteurs n'aient pas décelé du méthanol dans les produits de réaction ne signifie pas pour autant que celui-ci ne se forme pas mais il est possible que initialement formé, il puisse se transformer dans les conditions de réaction en méthane et en eau (25).

I.3. REACTIONS DU METHYLANISOLE AVEC L'HYDROGENE

Dans ce travail nous avons surtout étudié en détail les réactions du composé modèle p-méthylanisole qui présente différents types de liaisons C-O et C-C.

Par analogie avec les études précédentes de notre équipe (8,9) et les publications discutées auparavant (2,3,4), on peut proposer pour la réaction du p-méthylanisole avec l'hydrogène le schéma réactionnel présenté dans la figure 1.

Les principaux produits de cette réaction seraient:

- le méthane provenant de l'hydrogénolyse des liaisons $C_{alkyl}-O$ et de l'hydrogénolyse des liaisons C-C, en particulier les liaisons $C_{alkyl}-C_{aromatique}$.
- le méthanol, issu de la rupture des liaisons $C_{aromatique}-O$.
- le phénol et le p-crésol, produits dans les réactions d'hydrogénolyse des liaisons CH_3-O et de désalkylation.
- les produits d'hydrodésoxygénation accompagnée éventuellement d'hydrogénation: le toluène et le méthylcyclohexane.
- les polyméthylaromatiques: polyméthylbenzènes et polyméthylphénols produits par alkylation des aromatiques.
- d'autres produits tels que: anisole, benzène et cyclohexane où intervient la rupture des liaisons $CH_3 - C_{aromatique}$.
- le produit d'hydrogénation du méthylanisole: le p-méthylméthoxycyclohexane.

On étudiera les distributions des produits obtenus sur les différents catalyseurs selon divers points de vue:

- Rapport CH_4/C_7 , où C_7 désigne les composés cycliques contenant 7 atomes de carbone ou plus. Ce rapport caractérise l'importance de l'hydrogénolyse des liaisons C-C et de l'alkylation. Une valeur très inférieure à l'unité indique une alkylation des aromatiques tandis qu'une valeur très supérieure à l'unité correspond à une hydrogénolyse multiple.

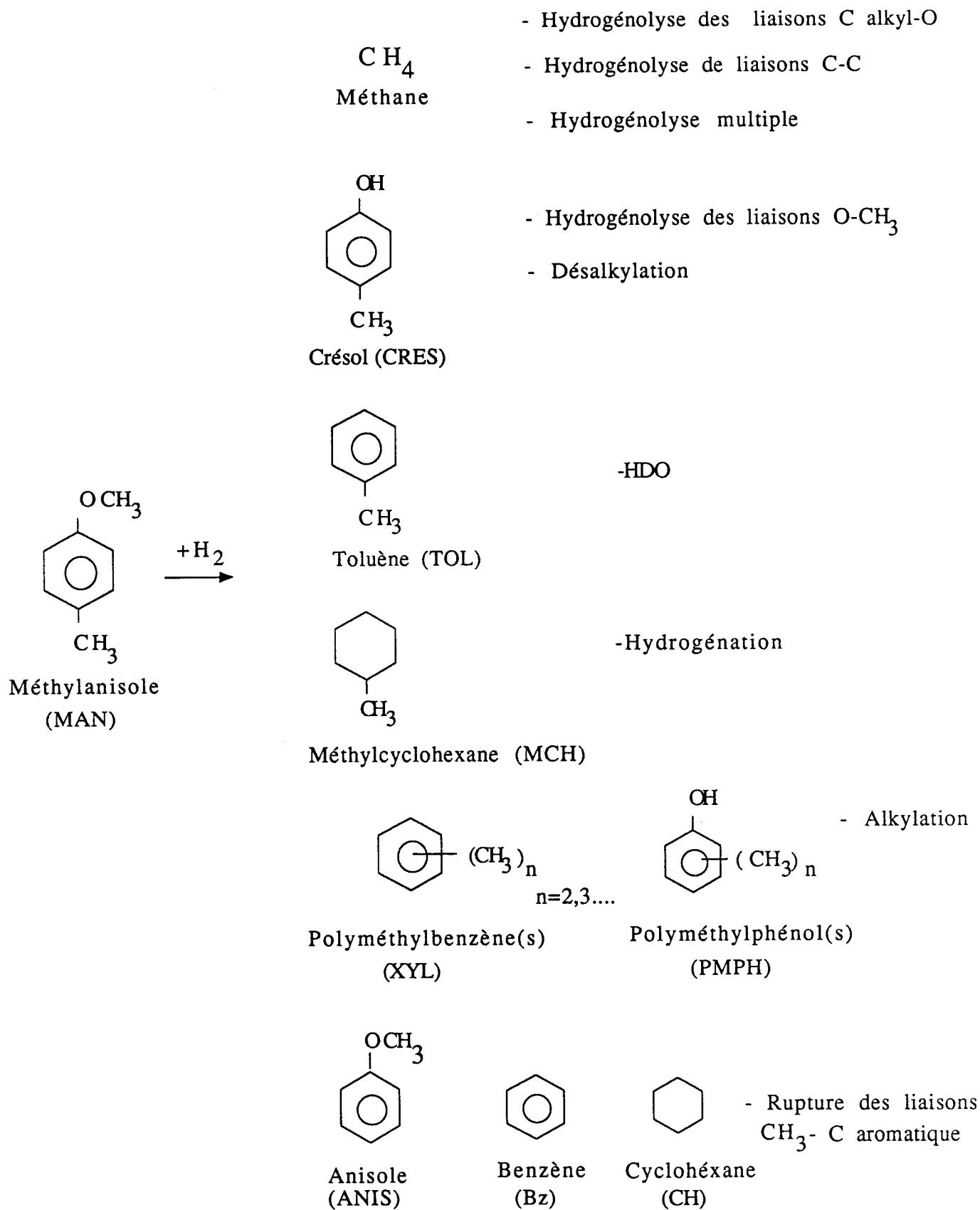
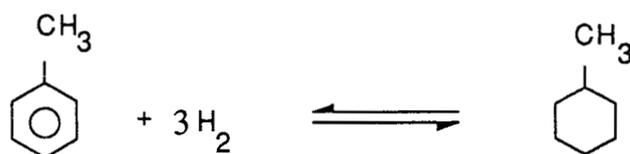


FIGURE 1. REACTIONS DU METHYLANISOLE AVEC L'HYDROGENE

Pour nos objectifs l'hydrogénolyse multiple aussi bien que l'alkylation sont indésirables. La première conduit à une perte de matériau liquide sous forme de méthane et la deuxième forme des produits plus lourds ce qui est contraire à nos objectifs. Il sera donc intéressant d'obtenir un rapport CH_4/C_7 proche à l'unité.

On pourra aussi, le cas échéant, déterminer le rapport MeOH/C_7 ou bien le rapport C_1/C_7 où C_1 sera la somme de tous les produits contenant 1 seul atome de carbone.

- Rapport méthylcyclohexane/toluène (MCH/TOL). Ce rapport mesure les propriétés hydrogénantes du catalyseur. On peut comparer les valeurs de ce rapport à celles obtenues pour l'équilibre thermodynamique d'hydrogénation du toluène:



Par cette comparaison on pourra vérifier si dans notre système le toluène, l'hydrogène et le méthylcyclohexane sont en équilibre.

Par ailleurs, l'hydrogénation favorise la rupture des systèmes polycycliques, elle est donc, de ce point de vue, intéressante.

- Hydrodésoxygénation (HDO). Une activité désoxygénante plus ou moins élevée du catalyseur va déterminer les proportions de phénols et d'hydrocarbures dans les produits. On va mesurer la sélectivité en ces deux groupes de produits par le rapport hydrocarbures/phénols. Les hydrocarbures seront principalement le toluène, le méthylcyclohexane et les xylènes tandis que les phénols comprennent le p-crésol, et les polyméthylphénols.

- Désalkylation. La rupture de la liaison $\text{CH}_3 - \text{C}_{\text{aromatique}}$ conduirait à la formation de produits tels que l'anisole, le benzène et le cyclohexane. Dans les conditions utilisées dans cet étude cette rupture ne se produit pas facilement, c'est pourquoi, ou ces produits ne se forment pas, ou ils se forment en faibles quantités.

I.4. CATALYSEURS

Nous avons choisi de travailler avec des catalyseurs à base de fer parce qu'ils présentent un avantage fondamental: ce sont des catalyseurs bon marché, ce qui permettra de travailler à catalyseur perdu. En outre les catalyseurs à base de fer ont des propriétés hydrogénolysantes pour les liaisons C-C des hydrocarbures saturés (10), réaction pour laquelle ils sont cependant moins actifs que les autres métaux du groupe VIII . Par hydrogénolyse multiple ils conduisent à une très forte proportion de méthane (11,12,13,35,76).

Il faut aussi remarquer qu'il est difficile de préparer des catalyseurs à base de fer avec une bonne dispersion en métal et que ces catalyseurs présentent une faible stabilité.

Nous avons étudié deux systèmes catalytiques à base de fer non supporté:

- un oxyde ferrique, Fe_2O_3 non supporté, (SFEC, du nom de son fabricant) principalement sous forme γ qui a déjà été testé à l'IRC et au CERCHAR (36).

- une boue rouge dont le composant principal est $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$, qui contient 19,1% de fer, mais aussi d'autres oxydes (Al, Ti, Si, Cu, Cr, V, Mn, et Zn).

On a préparé dans notre laboratoire trois autres catalyseurs supportés sur silice: 5% Fe/ SiO_2 , 5% Mo/ SiO_2 , 5% Fe+5% Mo/ SiO_2 . Ils ont été préparés par la méthode d'imprégnation et de coimprégnation pour le catalyseur bimétallique. Ils ont été calcinés sous air et réduits avant toute manipulation.

PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS AU FER

I.4.1. CATALYSEURS NON SUPPORTES

Peu de travaux ont été menés sur des catalyseurs massiques à base de fer. L'oxyde ferrique non supporté "SFEC" a été mis au point et testé à l'IRC et également dans des travaux antérieurs de notre laboratoire (8, 9, 14, 15, 57,81). Ce catalyseur au fer s'est révélé actif dans la réaction de coupure des liaisons C-O de l'anisole. Ceci peut sans doute expliquer, au

moins en partie, son rôle dans les réactions d'hydroliquéfaction du charbon. Cet oxyde non supporté conduit aux produits suivants: méthane, méthanol, hydrocarbures saturés de C₂ à C₆, benzène, méthylcyclohexane, phénol, toluène, crésol et composés aromatiques polyméthylés qui proviennent de la rupture des liaisons C_{aromatique} - O, C_{alkyl} - O, de l'hydrogénolyse des liaisons C-C, de l'hydrogénation des noyaux aromatiques et de l'alkylation des produits aromatiques.

Dans ces travaux il a été également montré que l'oxyde de fer est moins actif que le fer métallique et qu'il produit davantage de phénols. Il favorise aussi l'hydrogénation et l'alkylation des noyaux aromatiques.

I.4.2.CATALYSEURS SUPPORTES

MATSUHASHI et coll. (5) ont constaté que la combinaison de Fe₂O₃ avec d'autres oxydes de métaux conduit à un net changement de l'activité catalytique dans l'HDO des éthers. Parmi les catalyseurs les plus actifs se trouvent Fe₂O₃-ZrO₂, Fe₂O₃-ZnO, Fe₂O₃-MgO et Fe₂O₃.

La plupart des travaux décrits dans la littérature sur les réactions des composés oxygénés modèles sur des catalyseurs à base de fer ont été effectués avec des catalyseurs sulfurés.

L'activité de quelques sulfures métalliques, parmi lesquels le sulfure de fer supporté sur Al₂O₃ en hydrogénolyse du dihydroxy-1,2 benzène (catéchol) a été étudié par KUBICKA et coll. (16) sous une pression de 70 atm et à des températures comprises entre 300 et 450°C. Les principaux produits de réaction sont le phénol et le benzène mais il y a aussi d'autres produits, en particulier des cétones.

ATHERTON et KULIK (17) ont résumé les résultats obtenus dans des travaux consacrés à l'hydroliquéfaction des charbons sous-bitumineux, essentiellement de leurs composés oxygénés. Ils ont apporté les remarques suivantes:

- en absence de catalyseur certains éléments structuraux contenant de l'oxygène, sont responsables de réactions régressives (polymérisation, couplage, etc..) qui diminuent le rendement en distillats. Les dihydroxynaphtalènes sont de bons composés modélisant ces réactions.

- l'introduction de Fe₂O₃, FeS ou CS₂ est bénéfique car elle augmente la conversion et le rendement en distillat et elle diminue la teneur en

oxygène dans les produits. Les catalyseurs au fer éliminent les structures polyphénoliques existant dans les charbons sous-bitumineux.

- la présence de soufre actif facilite l'hydrogénation.

STENBERG et coll.(18) ont présenté des résultats sur l'hydrogénation *in situ* du diphenyléther en présence de pyrrothine $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0,125$) et d' H_2S . Ils ont montré, à l'aide de la spectroscopie Mössbauer, que l'espèce $Fe_{1-x}S$ est toujours présente dans les conditions de réaction et ils lui ont attribuée l'activité en hydrogénation du diphenyléther. L'augmentation de la pression partielle de H_2S augmente la vitesse d'hydrogénation. Ces auteurs suggèrent d'autre part que $Fe_{1-x}S$ constitue l'espèce active du catalyseur dans le clivage des ponts oxygénés dans la liquéfaction des charbons.

Comme on l'a déjà vu, 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. Il devrait donc y avoir deux types de fonctions catalytiques: d'hydrogénation et de déshydratation. JOLY et OLLIS (19) ont étudié 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. Dans les conditions expérimentales choisies ($350^\circ C$ et pression atmosphérique) les produits obtenus sont le propène et l'acétone. Les rapports des quantités des deux produits obtenus sont indépendants de la conversion et correspondent aux valeurs calculées pour l'équilibre de la réaction:



bien que les catalyseurs se soient avérés inactifs pour l'hydrogénation de l'acétone. L'activité des matières minérales du charbon augmente après un traitement par 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.

En 1981, CYPRES et col. (20) ont montré que ni la pyrite ni la pyrrothine ne dissocient l'hydrogène et que l'activité catalytique de ces composés se manifeste seulement quand ils sont à l'état réduit.

L'étude des réactions de l'isopropanol sur les sulfures de fer a été reprise par SMITH et al. (21). Ces auteurs ont proposé un schéma pour expliquer l'action catalytique des sulfures de fer dans l'hydroliquéfaction ou dans des processus similaires. Dans ce schéma intervient un cycle catalytique où le sulfure de fer non stœchiométrique participe à la formation d' H_2S qui sature les radicaux se formant initialement pendant l'hydroliquéfaction du charbon (pyrolyse: $R-R' \rightarrow R + R'$). Le rôle des sulfures de fer consisterait à aider l'HDS des thiols, RSH , et à régénérer l' H_2S .

D'après SMITH et al. (22), la surface du sulfure de fer est difficilement accessible à l'hydrogène en phase gazeuse, mais elle l'est davantage aux molécules organiques donneuses d'hydrogène en phase liquide. Pour modéliser ces réactions les auteurs ont choisi l'éthanol et l'isopropanol comme donneur d'hydrogène et le butanethiol comme agent sulfurant.

Les interactions des composés modèles avec les sulfures de fer ont été étudiées par MONTANO et BOMMANAVAR (23). Ces auteurs résument leurs résultats en indiquant que la présence de sulfures de fer, et en particulier de pyrrhotine $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0,125$), et celle de H_2S pendant l'hydroliquéfaction du charbon, exerce un effet catalytique. Pour vérifier si la pyrrhotine est effectivement le catalyseur, ils ont exposé les échantillons de pyrite ou de pyrrhotine à l'action d'hydrocarbures, de dibenzothiophène, de 1,4-naphtoquinone, de phénothiazine et de quinoléine. La plupart des composés modèles provoquait une transformation partielle ou totale de la pyrite en pyrrhotine, même sous azote, excepté la naphtoquinone qui oxydait la pyrite en Fe_3O_4 , en absence d'hydrogène seulement. Les transformations des solides ont été suivies par spectroscopie Mössbauer. Les auteurs proposent que l'un des principaux rôles des pyrrhithines dans l'hydroliquéfaction du charbon est d'interagir avec les groupes oxygénés. Un autre rôle serait également d'hydrogéner mais avec la participation de H_2S .

Les catalyseurs bimétalliques avec le fer comme l'un des composants ont été peu étudiés. SHABTAI et coll. (24), ont étudié les réactions d'HDS du thiophène, l'hydrogénation de l'hexène-1 et l'hydrocraquage du triméthylpentène sur des catalyseurs CoMo sulfurés ainsi que l'influence du support et de l'ajout de diverses substances. L'augmentation de la proportion de silice dans le support diminue l'activité en HDS et en hydrogénation (HYD) tandis que l'activité en hydrocraquage (HCG)

augmente. Par contre l'ajout d'autres substances change essentiellement l'activité en HDS et en HCG mais ne modifie pas l'activité en HYD. Le changement des propriétés catalytiques a été attribué à différentes interactions entre les métaux, le support et les additifs.

I.4.3.COMPARAISON AVEC LES CATALYSEURS TRADITIONNELS D'HYDROTRAITEMENT

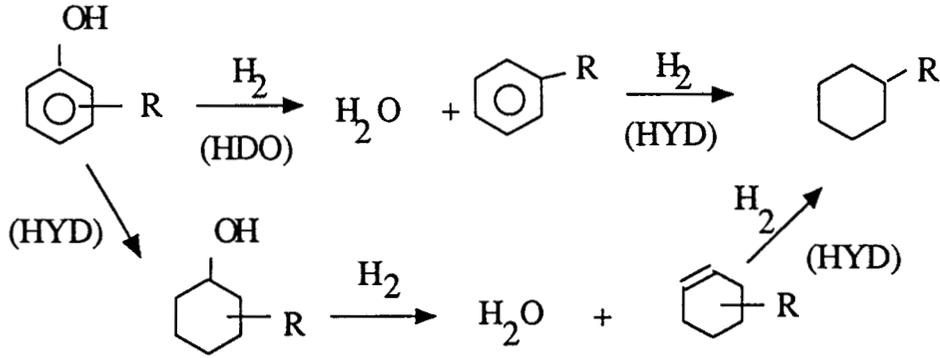
Les catalyseurs au molybdène ont été traditionnellement utilisés en hydrotraitement, seuls ou en combinaison avec d'autres métaux, surtout sous forme de sulfures.

VOGELZANG et coll. (25) ont étudié l'HDO du naphthol-1 sur ces catalyseurs $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils ont trouvé que les catalyseurs sont plus actifs sous forme oxydée qu'à l'état sulfuré. On observe une désactivation des catalyseurs en cours de réaction à cause de la formation d'eau dans la réaction d'HDO. La sélectivité des catalyseurs est aussi modifiée: l'HDO décroît fortement, par contre l'hydrogénation est seulement légèrement diminuée. Les auteurs ont conclu que deux types de sites actifs sont présents: un pour l'HDO et un autre pour l'hydrogénation. Ces sites seraient des sites anioniques, susceptibles d'être empoisonnés par fixation d'eau.

Récemment Lemberon et al. ont étudié les réactions du phénanthrène sur des catalyseurs $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurés et l'influence de l'ajout de 1-naphthol et de carbazole au mélange réactionnel (83,84).

LARKINS et coll. (26) ont étudié l'effet de l'ajout de fer à un catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les réactions du naphthalène, de la tétraline et du dibenzofurane. Ils ont montré que le fer ne modifie pas la capacité d'hydrogénation des catalyseurs, mais si la teneur en fer augmente, l'activité en désoxygénation décroît.

ODEBUNMI et coll. (27) ont étudié la compétition entre les réactions d'HDO du m-crésol et d'HDS du benzothiophène sur des catalyseurs $\text{CoO-MoO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils ont montré qu'il y a inhibition réciproque entre les deux réactions et qu'il doit y avoir un seul site actif pour les deux réactifs. Le schéma réactionnel qu'ils proposent pour la réaction d'HDO est le suivant:



I.4.4. DECHETS INDUSTRIELS

Plusieurs possibilités d'utilisation des boues rouges ont été envisagées: en sidérurgie, comme matériaux de construction ou en catalyse. En particulier plusieurs essais d'utilisation en hydroliquéfaction ont été signalés (28).

GARG et GIVEN, (29) ont comparé les boues rouges, les poussières provenant de fours électriques, ainsi que la pyrite, en catalyse d'hydroliquéfaction d'un charbon bitumineux. Les deux déchets ont présenté une certaine activité, la boue rouge étant la plus efficace en entraînant une augmentation des quantités d'hydrogène consommé et des rendements en huiles. Cependant la pyrite conduit à de meilleurs résultats. Par ailleurs GREENFIELD et HITESHUE (30) ont également trouvé que deux échantillons de boue rouge étaient actifs en hydroliquéfaction des charbons bitumineux américains, en particulier sous forte pression d'hydrogène. Au contraire PREGERMAIN (31) en comparant les résultats obtenus en liquéfaction d'un charbon sur une boue rouge et sur un oxyde de fer très dispersé, conclut que la boue rouge est presque inactive. Cette conclusion peut être attribuée à une pression de travail relativement faible (80 atm contre 140 atm dans les expériences de GARG et GIVEN et 250 atm dans celles de GREENFIELD et HITESHUE).

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs ont été caractérisés par:

- * Analyse chimique au Service Central de Microanalyse du CNRS
- * Thermoréduction programmée
- * Capacité d'adsorption d'hydrogène
- * Degré de réduction
- * Spectroscopie Mössbauer
- * Diffraction de rayons X

II.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES CATALYSEURS

II.1.1 OXYDE DE FER NON SUPPORTE Fe_2O_3

L'oxyde de fer non supporté a été préparé par la Société de Fabrication d'Eléments Catalytiques par la méthode dite "de chalumeau" (36) qui consiste à vaporiser un 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 d'eau produite dans la combustion, ou avec l'oxygène en excès pour former l'oxyde métallique correspondant. La forme et la structure des particules du produit final sont déterminées par la température de la flamme, mais aussi par la concentration des espèces réactives dans la flamme et par leur temps de séjour.

Les solides obtenus sont non poreux. L'oxyde ferrique utilisé dans ce travail est constitué en majorité de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (variété métastable) et d'un peu d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sa surface BET déterminée avec l'azote comme adsorbat est de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et son diamètre moyen de particules est de 55 nm . Il contient comme impureté principale environ 1,2% en poids de chlore (31). On remarque également la présence de soufre sous forme de sulfates par XPS (9).

II.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 CERCHAR (Verneuil en Halatte). Ce solide, de coloration rouge brique, est un déchet industriel de la production de l'alumine par la méthode Bayer. Sa composition chimique déterminée par spectrométrie d'émission plasma d'argon est la suivante:

élément	Fe	Al	Ti	Si	Na	Ca	Mg	Cr	V	Mn
Teneur massique(%)	19,1	13,1	6,4	5,1	3,6	2,1	0,3	0,16	0,15	0,05

D'autres métaux, tels que Mo, Sb, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni sont présents en proportion inférieure à 0,01%.

Parmi les anions, on a confirmé par XPS la présence de phosphates et de sulfates.

Le catalyseur nous a été livré sans homogénéisation préalable. Il a été séché à l'air dans l'étuve à 105°C, puis concassé et broyé pour obtenir des particules de diamètre inférieur à 80 µm. L'aire spécifique de cette boue rouge déterminée par la méthode BET avec l'azote comme adsorbat est de 20,5m²/g. La taille moyenne des particules mesurée par analyse granulométrique laser est d'environ 2,4 µm (31).

II.1.3 CATALYSEURS SUPPORTES

Ce sont trois solides préparés dans notre laboratoire par la méthode d'imprégnation pour les catalyseurs monométalliques et par la méthode de coimprégnation pour le catalyseur bimétallique. Nous avons utilisé le nitrate de fer et l'heptamolybdate d'ammonium comme précurseurs qui ont été ajoutés sous forme de solution à une suspension aqueuse de silice Degussa Aérosil 200. Les solides ont alors été séchés à 105°C et calcinés sous air à 500°C pendant 10 à 12 heures (montée en température: 150 K/h).

La teneur en métaux a été déterminée par la méthode d'absorption atomique par le Service Central de Microanalyse du CNRS. Les résultats sont montrés dans le tableau II. 1.

Catalyseurs	Fe%	Mo%
Fe/SiO ₂	4,40	
Mo/SiO ₂		4,53
FeMo/SiO ₂	4,46	4,45

Tableau II. 1. Teneur en métaux des catalyseurs supportés.

II.2. ETUDE DU PROCESSUS DE REDUCTION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs ont été utilisés dans cette étude soit sans aucun prétraitement, soit, le plus souvent, préréduits ou présulfurés.

Pour interpréter les différences dans les comportements des catalyseurs il est nécessaire de connaître l'état dans lequel ils se trouvent pendant la réaction. Or, ceci ne peut être étudié directement, nous sommes donc obligés de recourir à différentes techniques qui dans l'ensemble permettront d'avoir une meilleure connaissance du catalyseur exposé à l'action simultanée d'agents réducteurs, oxydants, sulfurants à température élevée.

Le premier groupe de techniques utilisées concerne la réduction des catalyseurs que nous avons étudiée par réduction thermoprogrammée (TPR) et par spectroscopie Mössbauer. Les études sur l'état des catalyseurs après réduction seront présentées dans le paragraphe suivant.

II.2.1 CATALYSEURS NON SUPPORTES

Nous rappelons ici les résultats TPR des deux catalyseurs non supportés, Fe₂O₃ SFEC et boue rouge ALCOA, qui ont été déterminés précédemment par la méthode statique dans un montage volumétrique au cours de la thèse de M. A. Bencheikh (9). Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbes intégrales (figure II.1) et de courbes différentielles (figure II.2).

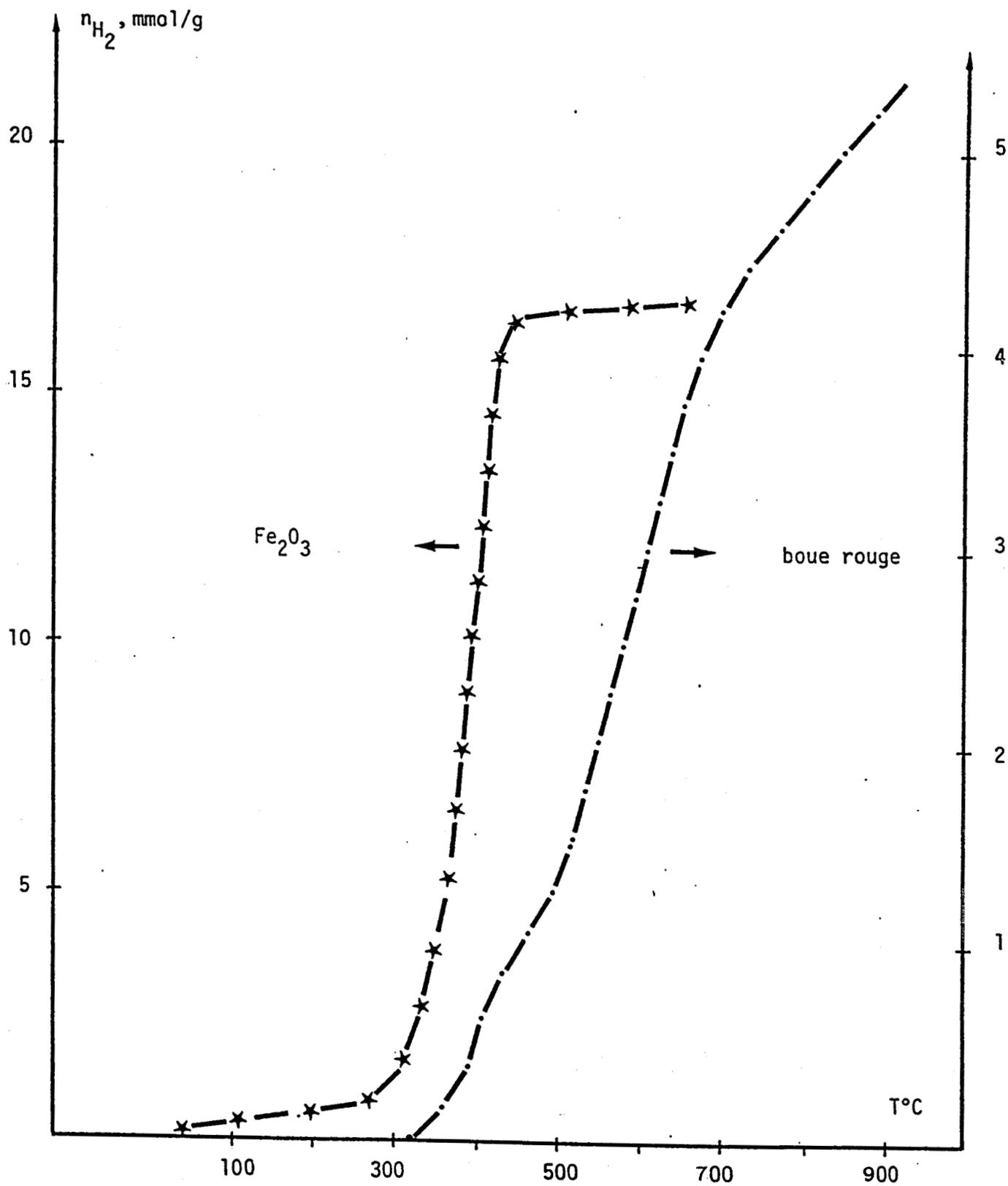


Figure II.1. Courbes intégrales de réduction thermoprogrammée
des catalyseurs Fe_2O_3 et boue rouge
vitesse de chauffage= 5K/mn

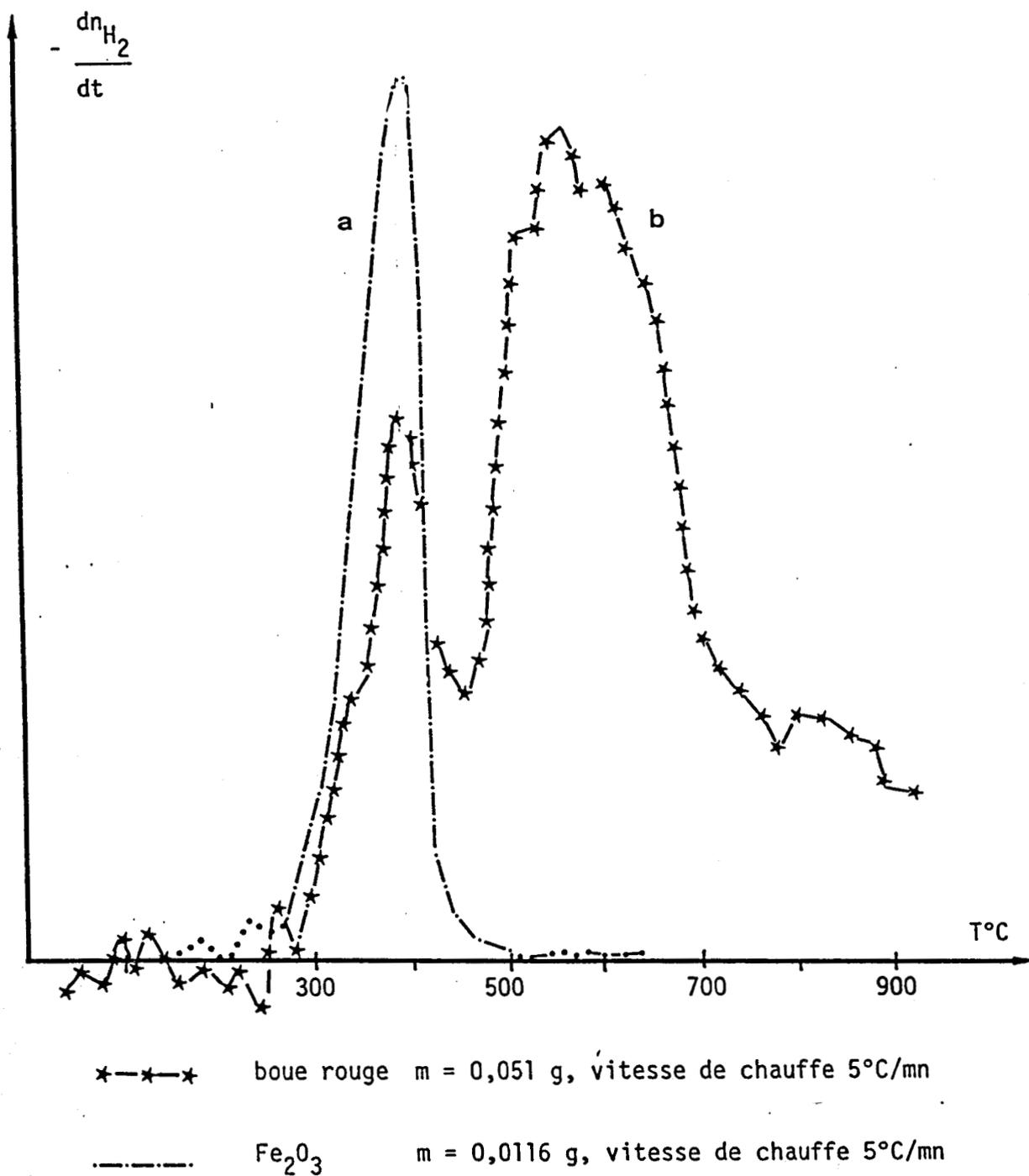


Figure II.2. Courbes différentielles de réduction thermoprogrammée des catalyseurs Fe_2O_3 (a) et boue rouge (b) vitesse de chauffage= $5K/mn$

II.2.1.a. OXYDE DE FER NON SUPPORTE

Pour l'oxyde non supporté Fe_2O_3 on obtient un seul pic de réduction vers 400°C sur la courbe différentielle (figure II.2), qui correspond sans doute à la réduction en fer métal. La présence d'un épaulement à une température comprise entre 300 et 350°C peut être due à la formation de l'oxyde Fe_3O_4 . L'allure de la courbe intégrale montre que la réduction de l'oxyde devient totale à une température d'environ 500°C . Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par WIMMERS et coll (37). Ils ont trouvé que la réduction de Fe_2O_3 en fer métal se produit en deux étapes: une première, rapide, où Fe_2O_3 est réduit en Fe_3O_4 entre 560 et 690 K, et une deuxième entre 700 et 750 K qui transforme Fe_3O_4 en fer métal. La séparation des deux étapes et la position des pics varient en fonction des vitesses de montée en température, des masses d'échantillons et de la présence de vapeur d'eau dans le gaz utilisé (67% d' H_2 dans l'argon).

II.2.1b. BOUE ROUGE

Pour ce catalyseur la courbe différentielle obtenue par la méthode statique comporte deux larges pics avec des maximums vers 400°C et 560°C (figure II.2).

Le premier pic peut être attribué à la réduction de l'oxyde de fer en métal. Sa position est la même que celle du pic de réduction de l'oxyde non supporté. La surface de ce pic correspond à environ 20% de la quantité d'hydrogène consommée pendant la réduction de la boue rouge ($T \leq 800$ K)

Le deuxième pic, plus large, pourrait correspondre à la réduction de l'oxyde de fer lié aux oxydes d'autres éléments présents dans la boue rouge. Il faut souligner que la nature des autres métaux contenus dans la boue rouge exclut une participation importante de la réduction de leurs oxydes à des températures inférieures à 1000°C . Une comparaison de la quantité totale d'hydrogène consommé jusqu'à 700°C ($5,84$ mmol d' H_2) à celle calculée pour la réduction de Fe (supposé +3) à l'état métallique ($5,13$ mmol d' H_2) confirme, que tout le fer est réduit vers 700°C .

Lors de travaux précédant cette thèse, la spectroscopie Mössbauer à été utilisée, essentiellement pour déceler les modifications apportées par la sulfuration (38). Ces travaux ont été effectués par M. Bussière à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne. Le spectre de la boue rouge originale (figure II.3) révèle la présence de deux types de signaux: un sextuplet correspondant aux Fe^{3+} dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et un doublet attribué alors aux Fe^{3+} dans des particules de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, superparamagnétique en interaction avec le support. Les prises de spectres étant effectués à la température ambiante, la taille de ces dernières particules serait inférieure à environ 100\AA (39).

La présence de deux types d'ions Fe^{3+} dans les spectres Mössbauer pourrait être en corrélation avec les deux pics de réduction en TPR de la boue rouge. En collaboration avec le Laboratoire de Métallurgie Physique de L'USTLFA (J. Foct et C. Cordier) nous avons entrepris une vérification de cette hypothèse. Nous avons également essayé de déterminer la nature des espèces à l'origine du doublet additionnel.

L'analyse TPR ayant montré que le minimum entre les deux pics de réduction de la courbe différentielle se situe vers 500°C , nous avons préparé un échantillon de boue rouge réduite à 500°C (débit d'hydrogène = 6 l/h , gradient de température = $2,5\text{K/mn}$). La température atteinte, le four a été retiré, l'hydrogène évacué et remplacé par l'hélium. La prise de spectres Mössbauer en atmosphère contrôlée étant impossible, le catalyseur a ensuite été passivé par une lente admission d'air et utilisé sous cette forme dans les études ultérieures.

Nous avons comparé le spectre de la boue rouge non réduite (figure II.3) à celui de la boue rouge partiellement réduite de la façon décrite ci-dessus (figure II.4). Ces deux spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions. Une première comparaison visuelle des deux spectres met en évidence un changement important. Le sextuplet de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disparaît et est remplacé par un autre correspondant à $\alpha\text{-Fe}$, tandis que le doublet du centre subsiste.

Le dépouillement du spectre obtenu avec la boue rouge non réduite selon la méthode détaillée dans la partie expérimentale de ce travail conduit aux valeurs des paramètres Mössbauer rassemblés dans le tableau II. 2

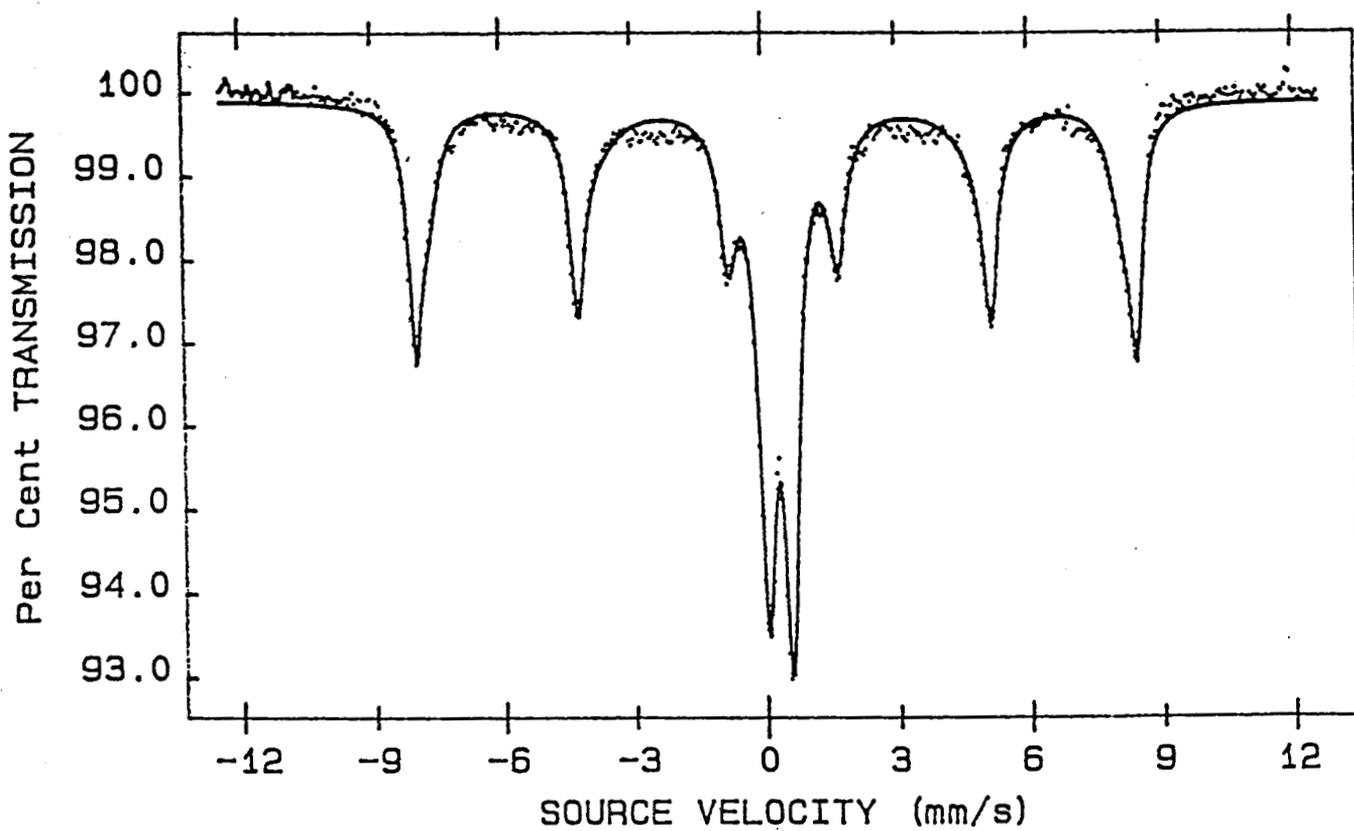


Figure II.3. Spectre Mössbauer en transmission à température ambiante
du catalyseur boue rouge non réduite

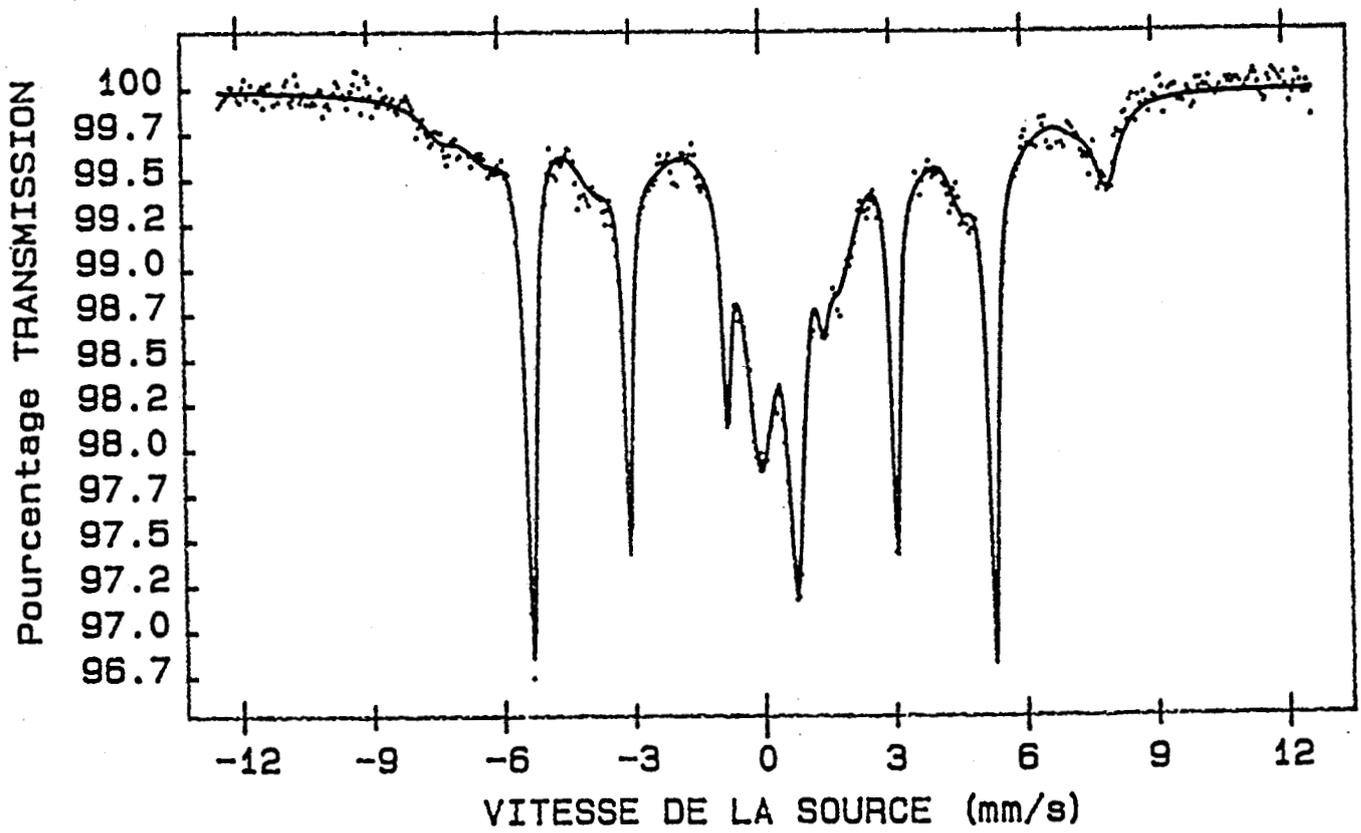


Figure II.4. Spectre Mössbauer en transmission à température ambiante du catalyseur boue rouge réduite à 500°C sous hydrogene pur

Site	H (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	L (mm/s)	A %	Notes
1	511 ±5	-0,11	0,37 ±0,05	0,36 ±0,02	33,6	sextuplet
2	491 ±10	-0,13	0,40 ±0,10	0,66 ±0,06	19,2	sextuplet
3	346 ±20	-0,08	0,5 ±0,2	1,3 ±0,4	8,6	sextuplet
4		0,36	0,55 ±0,2	0,44 ±0,02	35,1	doublet central
5			0,639 ±0,2	0,44 ±0,02	3,5	singulet central

H: Champs interne

IS: Déplacement isomérique

A: Surface

EQ: Effet quadrupolaire

L: Largeur

Tableau II. 2. Paramètres Mössbauer pour la boue rouge non réduite.

Nous avons donc, 3 sextuplets, un doublet et un singulet. Le champ de 511 kOe est relatif à α -Fe₂O₃ et celui de 491 kOe à γ -Fe₂O₃. Le site à 346 kOe correspond à d'autres oxydes ferromagnétiques qui peuvent être des oxydes de fer dans des phases ϵ ou η ou à des oxydes mixtes de fer et de titane (40, 41). L'identification complète des sites Mössbauer et des phases nécessiterait l'obtention de spectres à basse température en raison des phénomènes d'échange électronique (Fe₃O₄) et de la similitude des environnements du fer dans les oxydes binaires. Les valeurs des paramètres hyperfins montrent que le fer est essentiellement à l'état 3+.

Comme il a déjà été dit, les pics centraux (doublet, singulet) pourraient être attribués en partie aux oxydes de types Fe₂O₃ superparamagnétique en raison de la distribution de taille. Ce point doit être éclairci par des spectres à basse température 77K ou plus bas.

Après réduction (tableau II. 3) il ne reste que α Fe avec son sextuplet à 331 kOe et en très faible quantité des oxydes qui donnent des signaux à des champs plus élevés (468 et 429 kOe), qui peuvent provenir de l'oxydation superficielle lors de la passivation. Au centre on trouve deux singulets et un doublet.

Site	H (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	L (mm/s)	A %	Notes
1	468 ± 16	-0,02	0,33 $\pm 0,20$	0,49 $\pm 0,15$	16	sextuplet
2	429 ± 20	-0,26	0,38 $\pm 0,2$	1,2 $\pm 0,2$	17	sextuplet
3	331,2 ± 5	0,0 $\pm 0,05$	0,0 $\pm 0,02$	0,284 $\pm 0,005$	35	sextuplet
4		0,8 $\pm 0,2$	0,40 $\pm 0,10$	- -	14,1	doublet central
5			0,0 $\pm 0,1$	- -	9,0	singulet central
6			2,0 $\pm 0,5$	- -	6,0	singulet central

H: Champs interne

IS: Déplacement isomérique

A: Surface

EQ: Effet quadrupolaire

L: Largeur

Tableau II.3. Paramètres Mössbauer pour la boue rouge réduite à 500°C.

On peut conclure que les espèces à l'origine du sextuplet de la figure II.3 sont complètement réduites, par contre au moins une partie du doublet n'est pas réduite. Cette partie de fer qui ne se réduit pas pourrait correspondre soit à des petites particules superparamagnétiques en interaction avec le support soit à d'autres composés du fer qui ne se

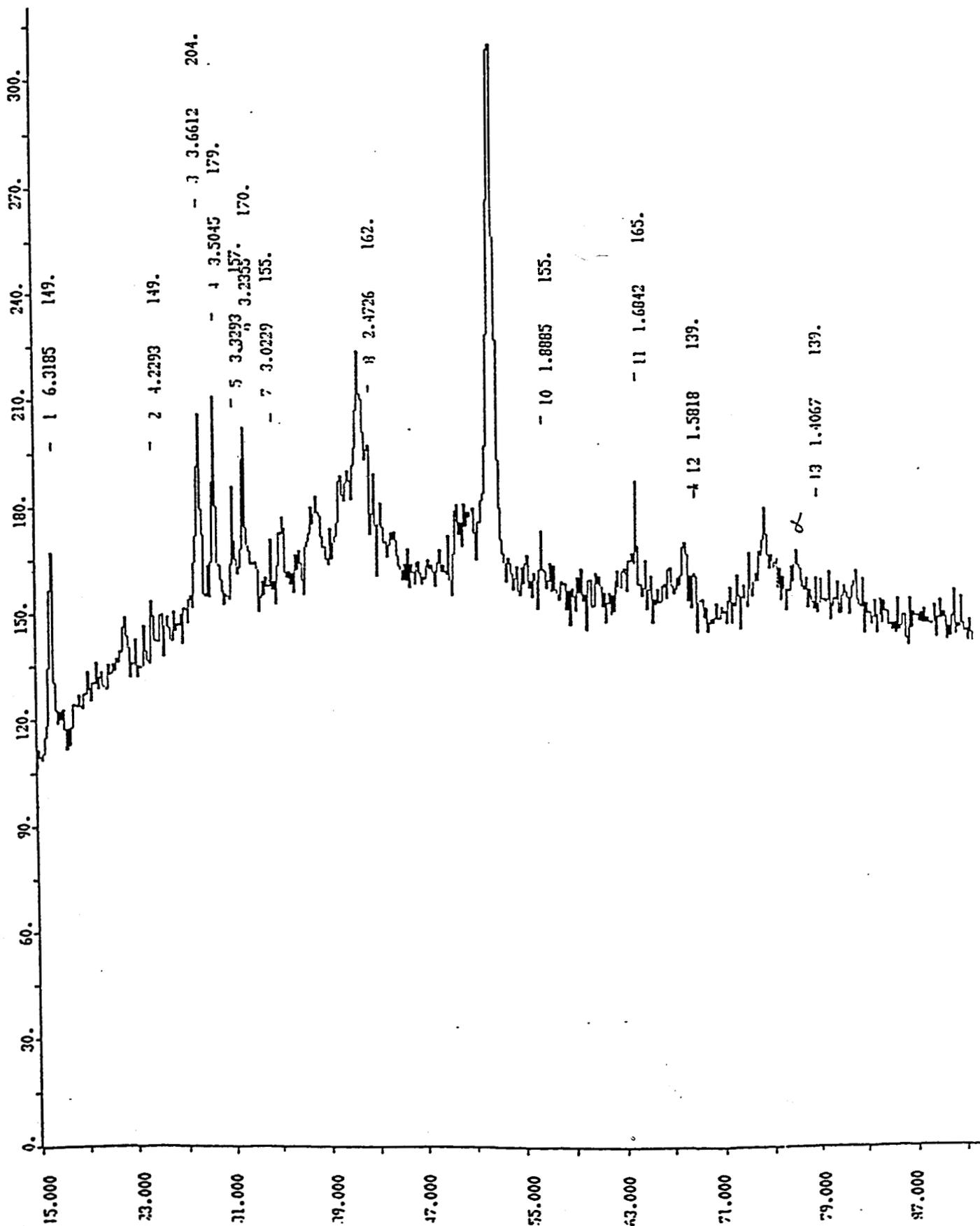


Figure II.6. Diagramme de diffraction de rayons X du catalyseur boue rouge réduite à 500°C

réduisent pas aussi facilement que l'oxyde α -Fe₂O₃; en particulier à des combinaisons entre l'oxyde de fer et des oxydes des autres éléments présents dans la boue rouge.

L'analyse Mössbauer a donc bien montré que α Fe₂O₃ se réduit en Fe à 500°C. Cependant l'origine du doublet est encore ambiguë.

Por essayer de choisir entre les deux hypothèses énoncées auparavant, nous avons entrepris avec le Laboratoire de Métallurgie Physique de L'USTLFA, une étude de diffraction de rayons-X de la boue rouge non réduite et réduite. Les diagrammes de diffraction sont reproduits dans les figures 5 et 6.

Les diffractogrammes sont constitués de nombreux pics relatifs à plus d'une quinzaine de phases différentes. Ces phases sont toutes des oxydes contenant du fer, d'autres éléments d'addition ou tous les deux. Pour la boue rouge non réduite les phases trouvées sont:

a. OXYDES DE FER

- Hématite, α -Fe₂O₃
- γ Fe₂O₃
- Goethite, α FeO (OH)
- Fe₃O₄
- ϵ Fe₂O₃
- η Fe₂O₃

b. OXYDES MIXTES

- Fe₂(TiO₃)₃
- Fe₄(TiO₄)₃
- FeAl₂O₄
- Na₂Fe₅Si₆TiO₃

c. OXYDES NE CONTENANT PAS DE FER

- Na₂O. 5TiO₂
- TiO₂
- Ti₁₀O₉

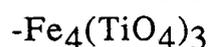
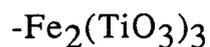
Il nous a été impossible de déterminer le pourcentage en chaque phase, les pics se superposant très fréquemment.

Le nombre de phases différentes diminue après réduction:

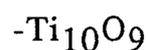
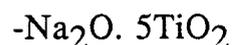
a. LE FER ET LES OXYDES DE FER

Aucun oxyde de fer pur n'est plus visible, donc, ou ils n'existent pas, ou les particules d'oxydes sont trop petites pour être observées par diffraction de rayons-X. Par contre les pics de fer α sont très intenses.

b. OXYDES MIXTES



c. OXYDES NE CONTENANT PAS DE FER



On peut remarquer que de nombreux oxydes contiennent du titane. Ce sont ces oxydes qui ne se réduisent pas.

En conclusion, nous pouvons considérer le fer non réductible à 500°C dans les conditions des manipulations statiques comme étant contenu dans des oxydes mixtes: aluminates et surtout titanates de fer. Ces oxydes étant paramagnétiques, leur Fe^{3+} donne naissance à des doublets ou à des singulets, en accord avec la théorie des spectres Mössbauer. Si des oxydes de fer de très fine granulométrie sont présents et échappent à la réduction à 500°C ils sont nettement minoritaires, comme on peut le déduire de leur absence à la fois dans le spectre Mössbauer et les diffractogrammes de rayons X.

Les faibles quantités d'oxydes de fer visibles dans les spectres Mössbauer après réduction se sont probablement formées pendant la passivation.

II.2.2 CATALYSEURS SUPPORTES

Les catalyseurs supportés contiennent du fer et/ou du molybdène, au départ à l'état oxydé (Fe^{3+} , Mo^{6+}).

Nous avons essayé de déterminer l'état des métaux après réduction à 500°C , c'est à dire dans les conditions de réduction qui ont été appliquées dans ce travail, et également de rechercher s'il existe une influence mutuelle des deux métaux sur leur comportement pendant la réduction.

La technique de base utilisée ici est la thermoréduction programmée que nous avons réalisée comme il a déjà été dit dans la partie expérimentale par deux méthodes différentes: la méthode gravimétrique (débit d'hydrogène: 4 l/h, montée en température: 2 K/mn) et la méthode dynamique (débit d'hydrogène: 10 cm^3/mn , gradient de température: 10 K/mn).

Les deux méthodes utilisées ont révélé l'existence de deux pics de réduction pour chaque catalyseur étudié. Les courbes correspondantes sont représentées dans les figures 7 (courbes intégrales et différentielles obtenues dans le montage gravimétrique) et 8 (courbes différentielles obtenues dans le montage à flux). Les courbes différentielles obtenues par gravimétrie ont été calculées à partir des variations de masse en fonction du temps par la fonction spline-cubique-lissante.

En général, dans les expériences gravimétriques on observe pour tous les catalyseurs une perte de masse à des températures jusqu'à 200°C qui peut correspondre à une perte d'eau. On remarque que les courbes différentielles obtenues par les deux méthodes sont qualitativement similaires.

Les températures correspondantes aux maximums des pics de réduction sont rassemblées dans le tableau II. 4:

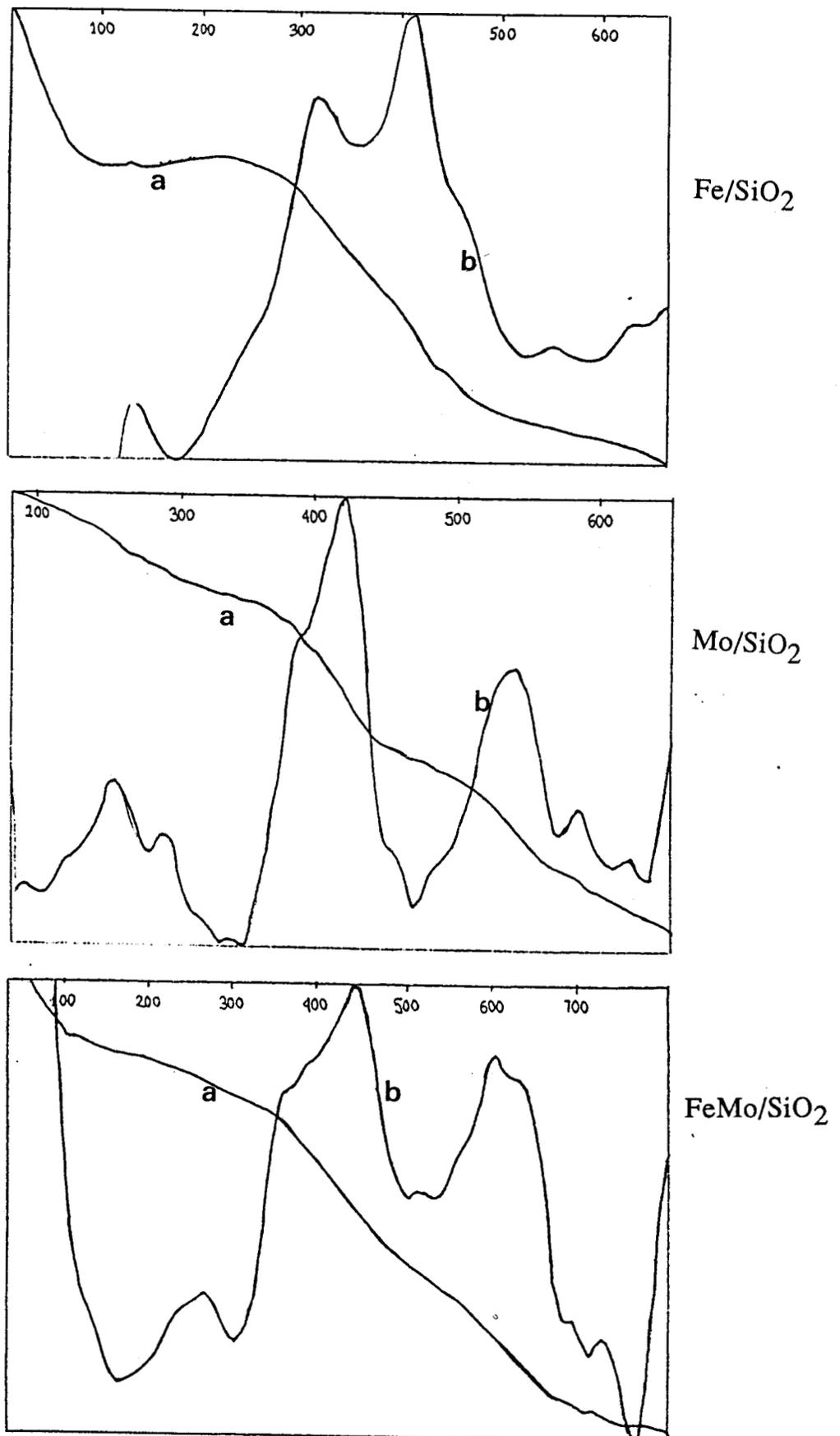


Figure II.7. Courbes intégrales (a) et différentielles (b) dans les réactions de thermoréduction programmée par la méthode gravimétrique des catalyseurs supportés.

vitesse de chauffage= 2 K/mn débit d'hydrogène= 4 l/heure

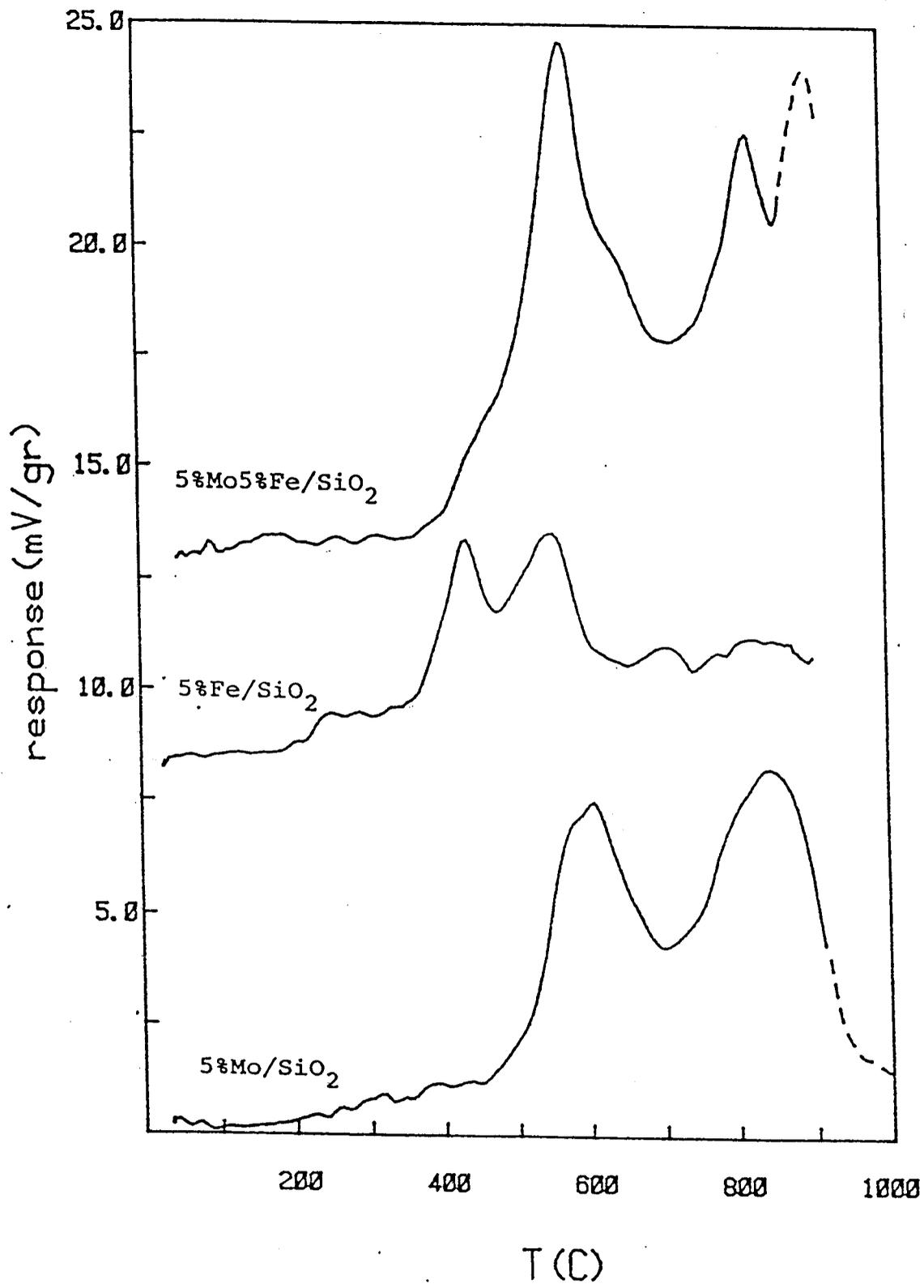


Figure II.8. Courbes intégrales dans les réactions de thermoréduction programmée par la méthode dynamique des catalyseurs supportés
 vitesse de chauffage= 10 K/mn débit d'hydrogène= 10 cc/mn

	TEMPERATURE (°C)			
	MONTAGE A FLUX		GRAVIMETRIE	
	<u>pic1</u>	<u>pic 2</u>	<u>pic1</u>	<u>pic 2</u>
Fe/SiO ₂	450	560	320	410
Mo/SiO ₂	600	850	430	540
FeMo/SiO ₂	570	810	450	620

Tableau II. 4. Températures des maximums des pics de réduction des catalyseurs supportés.

Les écarts de température entre les deux techniques sont dûs sans doute à une différente vitesse de chauffage et à la différente composition du mélange gazeux (pression partielle d'hydrogène différente dans les deux manipulations) mais aussi sans doute aux conditions très différentes de contact entre la phase gaz et le solide.

* Fe/SiO₂

La présence de deux pics de réduction dans les catalyseurs au fer supportés a déjà été reportée dans la littérature(37, 42).

WIMMERS et coll (37), ont montré que la séparation entre les deux pics dépend de la vitesse de montée en température mais aussi de la présence de vapeur d'eau dans le gaz.

Pour l'oxyde de fer massique nous avons observé dans des travaux antérieurs (9) un seul pic de réduction dont la position se compare assez bien avec celle trouvée par la méthode gravimétrique pour le catalyseur au fer supporté. Le deuxième pic pourrait être dû à la réduction de particules d'oxyde de fer en interaction avec le support. Ce pic serait semblable à celui qu'on trouve dans la réduction de la boue rouge.

* Mo/SiO₂

On observe également deux pics de réduction dont le premier présente a un épaulement. Dans le montage à flux les pics sont obtenus à plus haute température que dans le montage gravimétrique. La littérature

propose deux explications pour la présence de deux pics:

- Il est bien connu que la réduction de l'oxyde de molybdène MoO_3 procède par étapes . L'oxyde intermédiaire le plus souvent cité est MoO_2 , mais d'autres oxydes tels que Mo_2O_5 , Mo_2O_3 et MoO , peuvent intervenir (43, 44).

- Les petites particules de MoO_3 se réduisent plus facilement que les grosses (45). Ce phénomène a été aussi évoqué par Thomas et coll (46).

Le premier pic aurait donc pour origine une réduction partielle des grosses particules de MoO_3 et/ou une réduction totale des particules très fines (69).

* FeMo/SiO₂

Dans les expériences réalisées dans le montage à flux la consommation totale d'hydrogène lors de la réduction du catalyseur bimétallique (2751 μmol d' H_2/g) est égale à la somme de celles correspondants aux deux catalyseurs monométalliques (1241 μmol d' H_2/g pour le catalyseur au fer et 1563 μmol d' H_2/g pour le catalyseur au molybdène), mais le profil de la courbe de réduction ne correspond pas tout à fait à la somme des deux courbes.

Le premier pic de réduction du fer semble être retardé par rapport à celui du catalyseur monométallique et il est masqué par le premier pic de réduction du molybdène, beaucoup plus important.

Egalement le deuxième pic de réduction du molybdène a sa position modifiée. Il est difficile de préciser le signe de cette variation car les deux méthodes de TPR ont donné des déplacements de sens opposés.

II.3.LES CATALYSEURS REDUITS

Les catalyseurs réduits à 500°C (température de réduction des catalyseurs supportés avant test catalytique) ont été étudiés par la méthode d'adsorption de gaz dans un montage volumétrique. Nous avons réalisé fondamentalement deux types d'expériences:

a. Adsorption d'hydrogène dans le but de comparer le nombre de sites actifs dans les catalyseurs.

b. Oxydation des catalyseurs ayant comme objectif de déterminer le degré de réduction des catalyseurs. Pour cette étude nous avons déterminé la quantité d'oxygène nécessaire pour amener le(s) composant(s) métallique(s) de chaque catalyseur de l'état d'oxydation initial (inconnu) à un état d'oxydation bien défini stable (Fe^{3+} , Mo^{6+}).

II.3.1 ADSORPTION D'HYDROGENE

Habituellement la détermination de la chimisorption d'hydrogène pour un catalyseur métallique supporté comprend diverses étapes, à savoir:

- réduction
- évacuation (dégazage)
- adsorption (détermination de l'isotherme d'adsorption à pression croissante)
- désorption (détermination de l'isotherme d'adsorption à pression décroissante)
- détermination du volume de la cellule contenant le catalyseur.

Les conditions d'évacuation sont critiques pour l'obtention de résultats reproductibles et valables. En effet, l'évacuation doit être aussi complète que possible car une quantité rémanente d'hydrogène sur la surface du catalyseur fausserait les résultats. En plus, elle ne doit pas modifier de façon déterminante l'état du catalyseur. Les modifications les plus importantes qui peuvent apparaître lors d'une évacuation à température trop élevée sont:

1. frittage du (des) composant(s) métallique(s) du catalyseur.
2. interaction avec le support (SMSI). Les phénomènes le plus souvent observés sont l'encapsulation, l'échange électronique et la décoration (47, 48, 49, 50).
3. migration de groupements OH ou de l'eau de la surface du support vers la phase métallique. Cela peut aboutir à la formation d'oxydes de surface.

Ce phénomène a été observé dans des catalyseurs à base de Re, Ni, Co, Mo et il se traduit par l'absence de chimisorption sur le catalyseur (51) ou par une augmentation de l'énergie d'activation d'adsorption de l'hydrogène (52), ce qui amène une très lente chimisorption d'hydrogène.

Par contre sur des catalyseurs à base de Pt le phénomène contraire a été observé: sur des catalyseurs réduits et dégazés pendant 6 heures à des températures comprises entre 400 et 500°C une augmentation de l'hydrogène consommé est détecté, due au phénomène de titrage de l'oxygène par l'hydrogène (53).

EXPERIENCES PRELIMINAIRES

Les catalyseurs au fer supportés ont des propriétés proches de celles des catalyseurs à base de Ni et de Co. Etant donné que ces dernières sont très sensibles aux phénomènes de réoxydation ou de modification par des espèces O-H provenant du support (54) nous avons cherché d'abord les meilleures conditions d'évacuation pour obtenir une adsorption d'hydrogène bien représentative de l'état du catalyseur après réduction.

Le catalyseur a été réduit à 500°C (débit d'hydrogène= 6 l/h, gradient de température= 2,5 K/min, temps= 10 h), puis dégazé à 400°C pendant 11 heures avant de réaliser une première chimisorption d'hydrogène. Le catalyseur a été dégazé à nouveau à 300°C pendant 6 heures et on a réalisé une autre adsorption d'hydrogène. Les isothermes d'adsorption obtenues pour les deux conditions d'évacuation sont dans la figure II.9.

On remarque que l'adsorption d'hydrogène est plus faible après dégazage à 400°C même si le temps d'évacuation a été plus long. D'un autre côté les pentes des courbes semblent être anormalement élevées.

Il se produit donc, au cours du dégazage à 400°C, un phénomène qui diminue la capacité de chimisorption d'hydrogène d'un catalyseur Fe/SiO₂ par rapport à un dégazage à plus basse température. Ce phénomène ne peut pas être dû à un frittage puisque l'évacuation à plus haute température a précédé celle à 300°C. Il semblerait donc qu'une oxydation superficielle par des groupements OH provenant du support ait bien lieu. Les pentes très élevées des isothermes de chimisorption sont en bon accord avec cette explication. Par conséquent l'extrapolation à pression nulle de ces droites ne paraît pas conseillée.

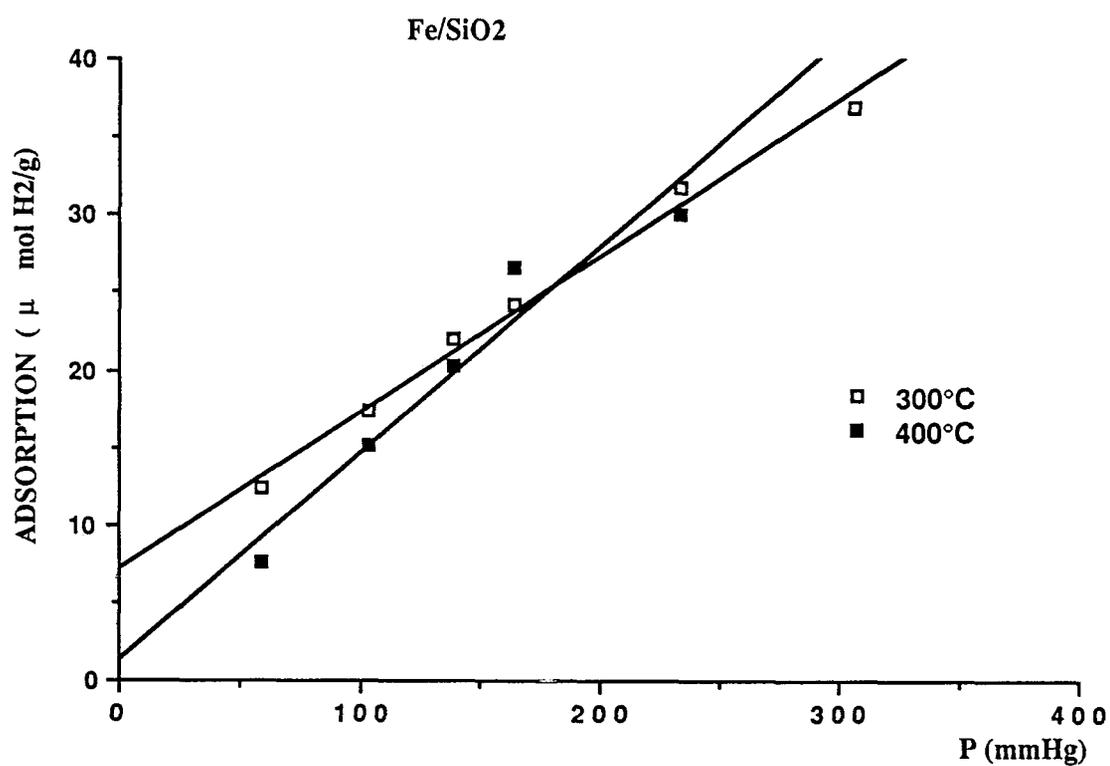


Fig II.9. Chimisorption d'hydrogène (Tambiante) sur le catalyseur Fe/SiO₂ après réduction à 500°C et évacuations à 300°C et 400°C

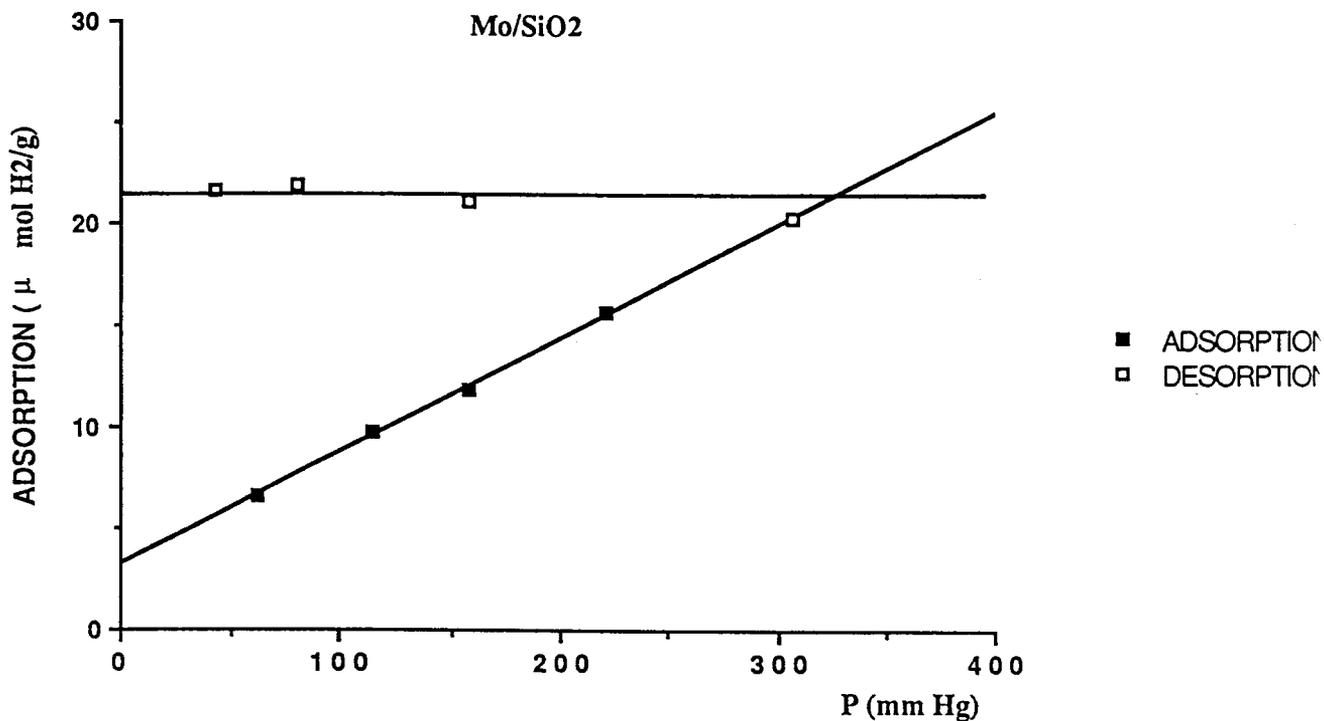


Figure II.11a. Adsorption et désorption d'hydrogène (T ambiante) sur le catalyseur Mo/SiO₂ après réduction à 500°C et évacuation à 300°C

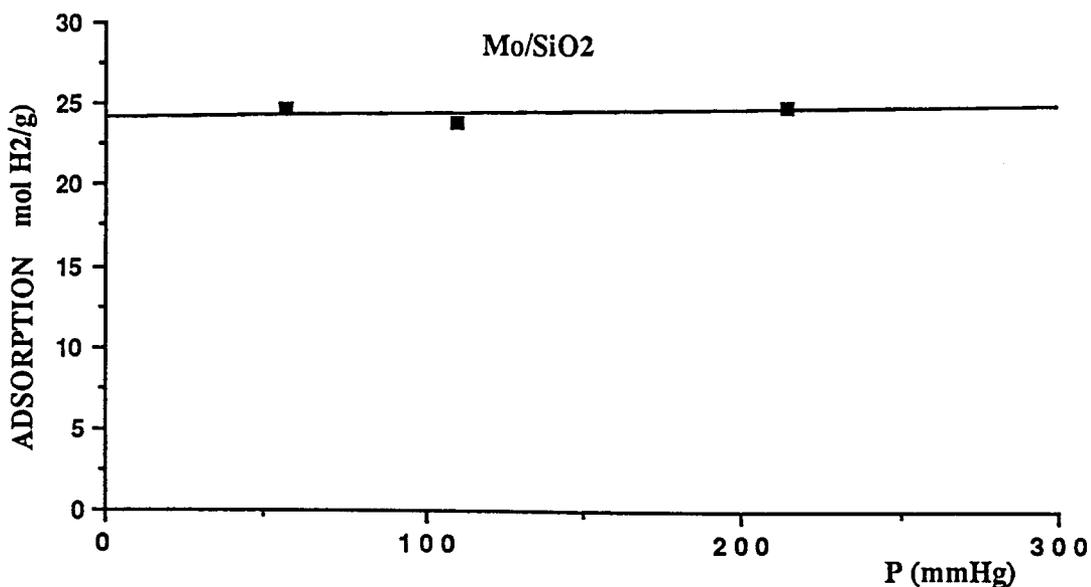


Fig. II.11b. Méthode Amelse-Bartholomew sur le catalyseur Mo/SiO₂ après réduction à 500°C et évacuation pendant 1 heure à 430°C. Admission d'hydrogène à 430°C et désorption à température ambiante

CHIMISORPTION D'HYDROGENE

Nous avons comparé deux méthodes différentes pour déterminer la capacité de chimisorption d'hydrogène:

a. évacuation à 300°C suivie d'une adsorption d'hydrogène entre 0 et 300 torrs et puis désorption toutes les deux à température ambiante.

b. évacuation à 430°C, adsorption à haute température (430°C pour les catalyseurs supportés et 330°C pour l'oxyde de fer non supporté pour minimiser l'effet du frittage), suivie d'un refroidissement à température ambiante et désorption. Cette méthode a été recommandée par plusieurs auteurs (55, 56) notamment pour des catalyseurs à base de fer.

Dans la figure II.10 on montre les résultats obtenus pour le catalyseur à base de molybdène en suivant les deux méthodes mentionnées. Il faut souligner que les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord.

On observe une très faible capacité de chimisorption si l'on considère l'isotherme d'adsorption extrapolée à pression nulle.

L'adsorption non négligeable d'hydrogène indique que le molybdène est en partie réduit à l'état métal.

Nous avons donc choisi de déterminer les capacités d'adsorption d'hydrogène de nos catalyseurs par ces deux méthodes et de comparer les résultats ainsi obtenus (tableau II. 6).

	Chimisorption d'H ₂		Dispersion	
	(μ mol H ₂ /g catal)		(%)	
	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 1	Méthode 2
Fe ₂ O ₃	8,5	7,5	0,14	0,12
Fe/SiO ₂	-	18,2	-	4,6
Mo/SiO ₂	22,0	24,2	9,3	10,2
FeMo/SiO ₂	39,8	32,3	17,2	13,9

Tableau II. 6. Capacité d'adsorption d'hydrogène des catalyseurs réduits.

Méthode 1: Chimisorption après évacuation à 300°C, capacité d'adsorption d'hydrogène déterminée à partir de l'isotherme de désorption.

Méthode 2: Chimisorption après évacuation à 430°C, admission d'hydrogène à 430°C, désorption à température ambiante.

Le catalyseur bimétallique a une capacité d'adsorption d'hydrogène légèrement inférieure à la somme de celles correspondantes aux deux catalyseurs monométalliques.

II.3.2 DEGRE DE REDUCTION

Après les expériences de chimisorption, on a procédé en général à la détermination de l'état d'oxydation du catalyseur. Les catalyseurs ont été évacués à 450°C et refroidis jusqu'à la température ambiante. Après admission de l'oxygène ($P_{init} = 200-300$ torr) la cellule était portée à 400°C et, après stabilisation de la pression, refroidie à température ambiante. Les prises d'oxygène ont été déterminées par extrapolation à pression nulle des courbes de désorption.

Dans le tableau II.7 on a reporté les teneurs en métal des catalyseurs ainsi que les quantités d'oxygène adsorbé. A partir de ces deux valeurs on peut déterminer le degré d'oxydation du catalyseur.

	Teneur en métal		Prise d'O ₂	O/Mé	Degré de
	(%)	(μ mol/g)	(μ mol O ₂ /g)		réduction
Fe/SiO ₂	4,40	788	589	1,494	0
Mo/SiO ₂	4,53	472	536	2,271	1,5+
FeMo/SiO ₂ Fe:	4,46	799	1070	(599) 1,5	0 (100%)
Mo:	4,45	464	1070	(471) 2,03	2+

Tableau II. 7. Degré de réduction des catalyseurs supportés

* Fe/SiO₂

D'après ces résultats on peut constater la réduction complète du fer à 500°C. Nous avons vérifié cette conclusion par la spectrométrie Mössbauer et la diffraction de rayons-X pour le catalyseur réduit à 500°C et passivé de la façon déjà décrite pour la boue rouge (2.II.1- b).

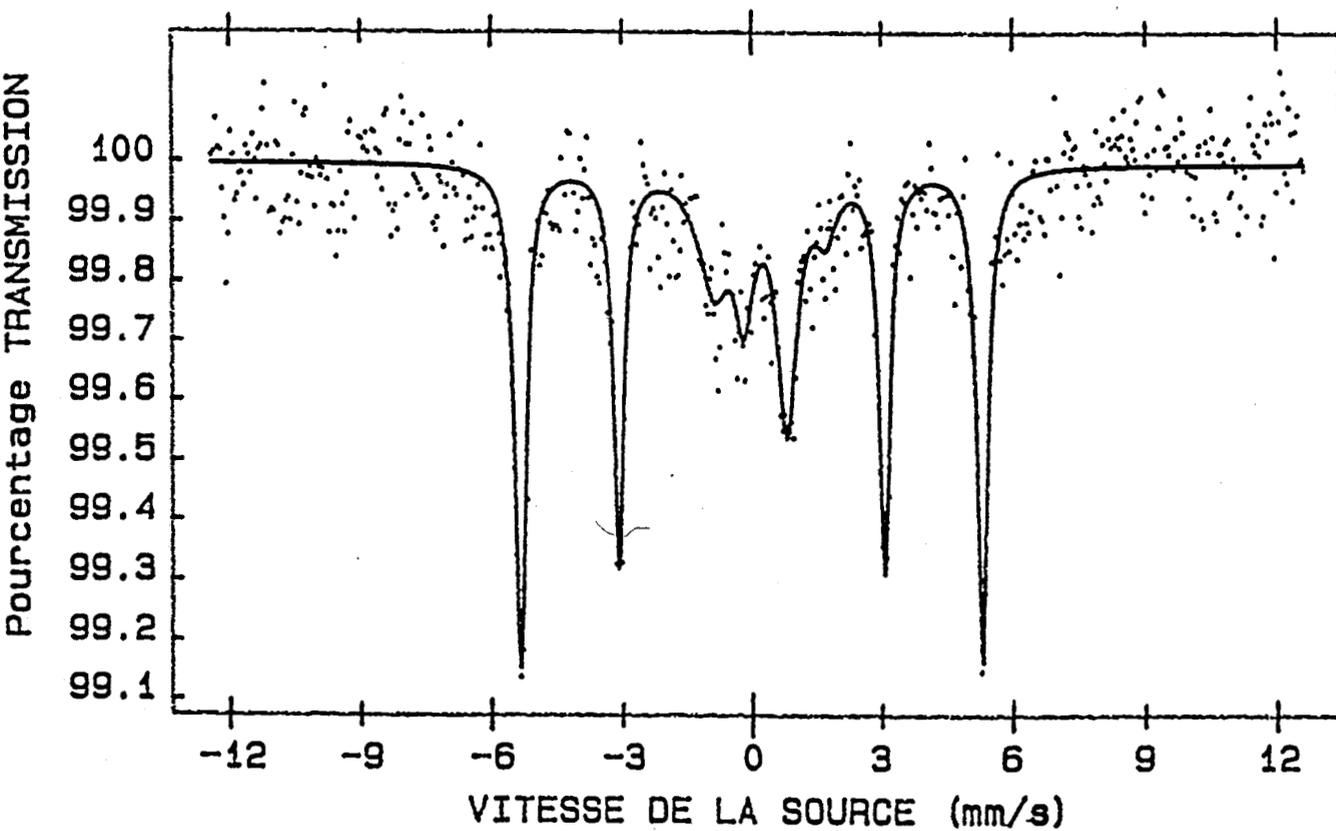


Figure II.11. Spectre Mössbauer en transmission à température ambiante
du catalyseur Fe/SiO₂ réduit à 500°C sous hydrogène pur

La grande dispersion du taux de comptage est en partie la conséquence
de la très faible teneur des échantillons en fer

Dans le spectre Mössbauer du catalyseur Fe/SiO₂ (figure II.11) on observe le sextuplet caractéristique du fer α à un champ de 331 kOe. Quatre autres pics sont mis en évidence lors du dépouillement du centre du spectre. Ils peuvent être dus à une réoxydation partielle du fer lors de la passivation. Le dépouillement de ce spectre donne pour le sextuplet les paramètres hyperfins suivants:

Site	H (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	L (mm/s)	A %	Notes
1	332 $\pm 0,2$	0,0 $\pm 0,1$	0,0 $\pm 0,1$	0,30 $\pm 0,02$	76	sextuplet
2		0,35 $\pm 0,2$	1,0 $\pm 0,3$		17,5	doublet
3			1,7 $\pm 0,3$		3,5	singulet
4			-0,2 $\pm 0,3$		3,0	singulet

H: Champs interne

IS: Déplacement isomérique

A: Surface

EQ: Effet quadrupolaire

L: Largeur

Tableau II.8. Paramètres Mössbauer pour le catalyseur Fe/SiO₂ réduit à 500°C.

Les résultats de diffraction de rayons-X sont montrés dans la figure II.12. Le spectre montre trois pics: le premier très large correspond à la silice; le deuxième très fin est attribué au fer α et correspond à la diffraction sur les plans de type (110) α , le dernier pic est attribué aussi au fer α , il correspond à la diffraction sur les plans de type (200) α . Les résultats qui précèdent sont en concordance et montrent que la réduction du fer est totale

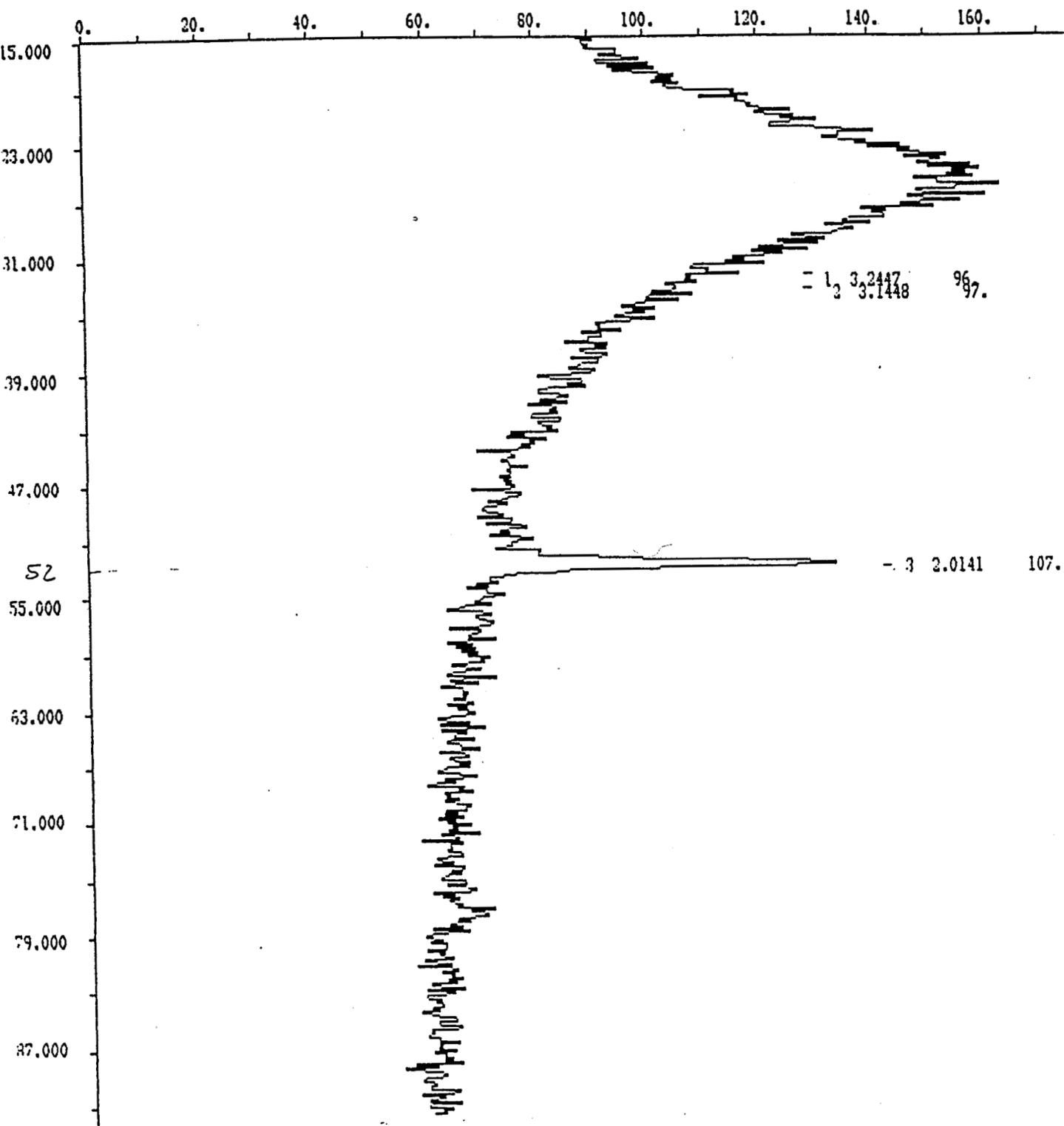


Figure II.12. Diagramme de diffraction de rayons X du catalyseur Fe/SiO₂ réduit à 500°C

*Mo/SiO₂

Dans le catalyseur au molybdène plusieurs états d'oxydation sont présents dont le molybdène métallique, ce qui donne en moyenne un état d'oxydation de +1,5.

*FeMo/SiO₂

Pour ce catalyseur nous avons fait la supposition que le fer est complètement réduit. On calcule dans ces conditions, que le degré moyen de réduction du molybdène serait de +2. La réduction de Mo dans les catalyseurs FeMo/SiO₂ serait donc légèrement moins poussée que dans Mo/SiO₂. Cette réduction plus difficile du molybdène dans le système bimétallique avait déjà été observée dans les expériences gravimétriques de réduction thermoprogrammée.

CHAPITRE III

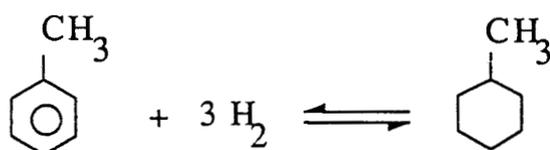
TESTS CATALYTIQUES: CATALYSEURS NON SULFURES

PREMIERE PARTIE
EXPERIENCES EN REGIME DYNAMIQUE

Dans le montage à lit fixe on a étudié l'influence de la température et de la pression.

Pour l'étude de l'influence de la température nous avons choisi de travailler sous une pression d'hydrogène constante de 30 bars en faisant varier la température entre 250°C et 450°C. L'étude de l'influence de la pression entre 5 et 40 bars, a été réalisée à une température de 400°C. Le choix de la température s'explique par une valeur de constante K_p de la réaction d'hydrogénation du toluène suffisamment faible pour qu'on puisse espérer discerner entre les facteurs thermodynamiques et cinétiques dans leur influence sur le rapport méthylcyclohexane/toluène (MCH/TOL).

Pour la réaction:



la condition d'équilibre s'écrit:

$$K_p = \frac{\varphi_{\text{MCH}}}{\varphi_{\text{TOL}} \cdot \varphi_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{Y_{\text{MCH}}}{Y_{\text{TOL}} \cdot Y_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{P^3}$$

$$K_Y = K_p \cdot P^3 = \frac{Y_{\text{MCH}}}{Y_{\text{TOL}} \cdot Y_{\text{H}_2}^3}$$

étant donné, que $Y_{\text{H}_2} \cong 1$

et si on suppose que $K_\varphi \cong 1$

$$\left(\frac{\text{MCH}}{\text{TOL}} \right)^{\text{eq}} \cong K_Y = K_p \cdot P^3$$

où φ = coefficients de fugacité

Y_i = fraction molaire

P = pression totale

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

ΔG° = changement de la fonction de Gibbs dans la réaction

Les valeurs des constantes K_p et K_y calculées à partir de ces équations (données thermodynamiques de base de (62)), sont rassemblées dans les tableaux III.1.1. et III.1.2:

T (°C)	250	300	350	400	450
K_p	7,072	0,094	0,0025	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$

Tableau III.1. 1. Valeurs des constantes K_p (P en atm) pour la réaction $TOL+3H_2 \rightarrow MCH$ en fonction de la température, $K_p = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$

P(bars) (T=400°C)	5	10	15	20	30	40
K_y	0,014	0,109	0,368	0,872	2,944	6,978

Tableau III.1. 2. Valeurs des constantes K_y pour la réaction $TOL+3H_2 \rightarrow MCH$ à une température de 400°C en fonction de la pression.

La quantité de catalyseur introduite dans le réacteur était soit de 0,5 g, soit de 0,1 g ; dans le deuxième cas, le catalyseur a été mélangé avec 0,4 g de silice Degussa Aérosil 200.

Dans tous les cas le catalyseur préalablement pesé est déposé sur le disque fritté du réacteur. Après fermeture, on commence le balayage par l'hydrogène à un débit de $450 \text{ Scm}^3/\text{mn}$ ($1 \text{ Scm}^3 = 1 \text{ cm}^3$ de gaz à 20°C et 1 atm), à pression atmosphérique; ensuite on porte la pression jusqu'à la valeur choisie pour l'expérience et on teste l'étanchéité du montage. Une fois la pression voulue atteinte, on chauffe le réacteur à la température désirée soit pour la réduction des catalyseurs soit pour la réaction elle même.

Les catalyseurs supportés ont été toujours pré-réduits avant réaction. On a réalisé les réductions avec un débit d'hydrogène de $450 \text{ cm}^3/\text{min}$ à 500°C pendant 8-10 heures avec une montée en température de 150°C/heure sous pression atmosphérique. Ensuite les tests catalytiques ont démarré à 250°C. Les catalyseurs non supportés (oxyde de fer et boue rouge) ont été utilisés sans aucun prétraitement: les tests démarrent aussitôt après que la première température (250°C) est atteinte.

Après stabilisation de la température choisie pour la réaction, le réactif liquide est introduit dans les circuits à l'aide de la pompe d'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 carborundum. On a choisi les mêmes conditions que pour les tests catalytiques, mais on a observé seulement des traces de toluène à 400°C , le taux de transformation global (TTG) étant inférieur à 1%.

Le protocole des manipulations décrites dans ce chapitre consiste à étudier pour chaque catalyseur l'influence de la température, ensuite l'influence de la pression, pour un débit liquide et d'hydrogène constants.

III.1.1- CATALYSEUR Fe/SiO₂

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

ACTIVITES

Le catalyseur préréduit (0,5 g) a été testé dans la réaction du p-méthylanisole avec l'hydrogène dans des expériences réalisées sous 30 bars de pression totale et à température croissante par paliers de 250, 300, 350 et 400°C .

Sur la figure III.1.1 on a reporté la courbe d'encrassement du catalyseur. On observe que l'évolution du TTG (en fonction du temps) est différente pour les différentes températures. Ainsi pour les basses températures (250 et 300°C) TTG décroît tout au long de la réaction tandis qu'à haute température (350 et 400°C) il augmente.

On a calculé les vitesses de réaction correspondantes aux paliers de température étudiés; elles sont reportées dans le tableau III.1.3

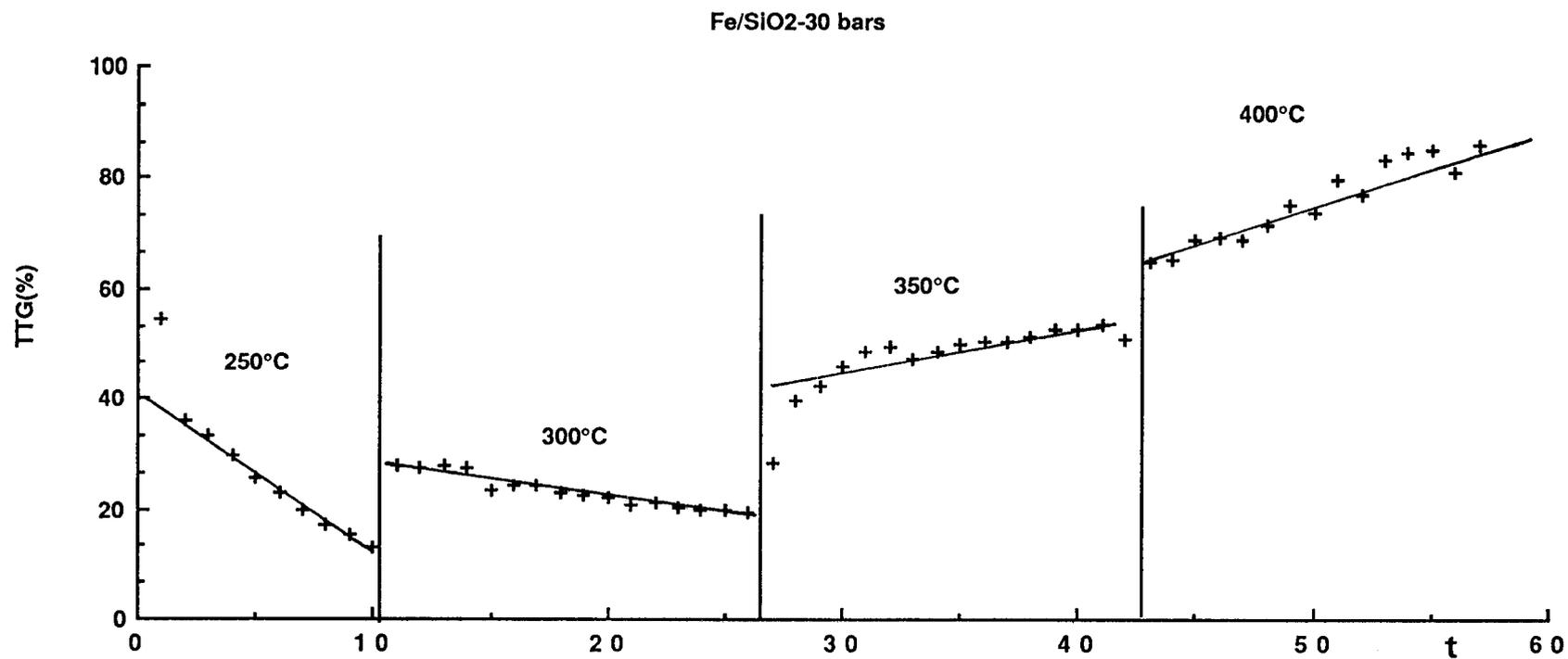


Figure III.1.1. Variations du TTG en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,5 g) sous 30 bars

T °C	250	300	350	400
TTG (%)	40*	25 100*	50	75
V mmol/h.g précurseur	2,56	1,6 6,4*	3,2	(4,8)
V mmol/h.g Fe	58,2	36,4 144*	72,7	(109)
TN** (h ⁻¹)	58,2	36,4 155*	72,7	(109)

Tableau III.1. 3. Vitesses de réaction du méthylanisole sur Fe/SiO₂.

* Valeur du TTG extrapolée à temps zéro ou corrigée d'après la procédure habituelle pour les manipulations "en creneaux" (61), les autres valeurs sont des moyennes par palier.

** Turnover number (vitesse par site actif)

Les valeurs entre parenthèses indiquent que les valeurs réelles du TTG sont trop élevées pour calculer les vitesses de façon fiable.

On peut avancer déjà une explication pour justifier la diminution de l'activité à 250°C et 300°C: étant donné que le catalyseur a été préréduit à une température de 500°C, la diminution de la température à 250°C et la mise en contact avec le méthylanisole pourraient amener une oxydation au moins partielle du métal. Cette forme oxydée serait beaucoup moins active que la forme réduite, ce qui donnerait une diminution de l'activité. Ce processus serait inversé aux températures supérieures, 350°C et 400°C, où on observe une augmentation de l'activité; la proportion de forme réduite augmenterait jusqu'à devenir presque la seule existante à 400°C.

SELECTIVITES

Tous les produits de réaction observés sur ce catalyseur à part le méthane sont des produits cycliques. On a donc choisi d'exprimer la sélectivité d'abord comme la fraction molaire de chaque produit cyclique dans l'ensemble des produits cycliques. On étudiera également deux autres rapports qui mesureront respectivement l'importance de l'action hydrogénante et hydrogénéolysante du catalyseur: les rapports molaires méthylcyclohexane/toluène (MCH/TOL) et méthane/ensemble de produits cycliques (CH₄/C₇), où le dénominateur tient compte des produits cycliques avec sept ou plus atomes de carbone. On n'a pas observé en

général la présence de méthanol qui pourrait se transformer en méthane dans les conditions appliquées ici, surtout à haute température.

Comme on pourrait s'y attendre, étant donné que le fer est un bon catalyseur d'hydrogénolyse, le rapport CH_4/C_7 est assez élevé pour toutes les températures considérées (figure III.1. 2). En absence d'hydrogénolyse et d'alkylation, ce rapport CH_4/C_7 devrait être égal à l'unité. La présence de ces deux processus modifie cette valeur. Une valeur très supérieure à un indiquerait une hydrogénolyse multiple des liaisons C-C, et une valeur très inférieure à l'unité témoignerait d'une forte proportion de produits polyméthylaromatiques.

Comme on le voit l'hydrogénolyse est très importante surtout à basse température (250°C) où, de plus, elle augmente au cours du temps; pour les autres paliers elle est stable ou elle décroît légèrement.

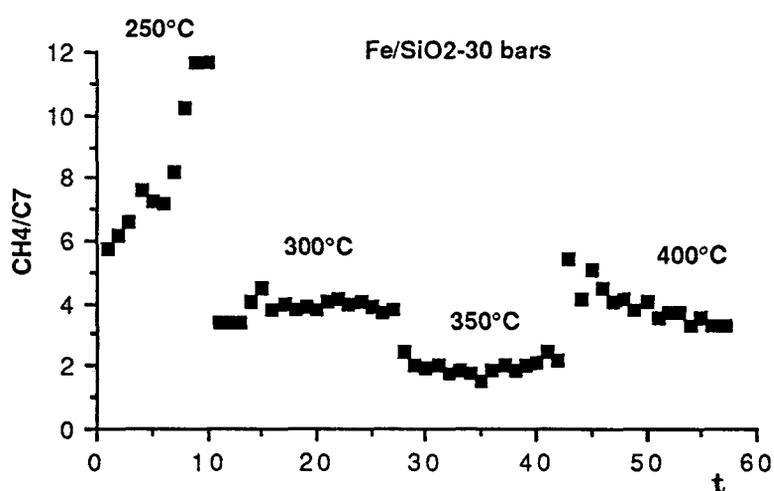


Figure III.1.2. Evolution du rapport CH_4/C_7 en fonction du temps et de la pression sur le catalyseur Fe/SiO_2 à 30 bars

Ce fait semble être en contradiction avec l'hypothèse proposée pour expliquer les variations de la conversion par une réoxydation du catalyseur à basse température, car l'hydrogénolyse est un processus typique des métaux. Une diminution de la proportion de méthane entre 250 et 300°C ainsi qu'entre 300 et 350°C semble également anormale. Les études sur l'hydrogénolyse des hydrocarbures sur des métaux tels que Ni ou Co ont montré que l'importance de l'hydrogénolyse multiple augmente fortement avec la température. Ici le rapport CH_4/C_7 diminue tout en restant supérieur à l'unité ce qui indiquerait une tendance à l'hydrogénolyse multiple.

Pour essayer de comprendre ces évolutions nous avons calculé les vitesses de formation de méthane pour chaque palier. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1. 4:

T(°C)	250°C	300°C	350°C	400°C
CH ₄ /C ₇	5,72-11,7	3,85	2,11	3,97
Vitesse (mmol/h. g cat)	0,25-0,08	0,08	0,11	0,3

Tableau III.1. 4. Rapport CH₄/C₇ et vitesse du formation de méthane sur le catalyseur Fe/SiO₂ sous 30 bars de pression.

La diminution de l'activité du catalyseur à 250°C est donc accompagnée d'une diminution de la vitesse de formation du méthane (en accord avec l'hypothèse de la réoxydation du catalyseur). Cependant cette désactivation doit être encore plus forte pour d'autres réactions que l'hydrogénolyse multiple car la proportion de méthane dans les produits augmente nettement.

Ce résultat peut aussi être corrélié avec l'abondance du méthylcyclohexane dans les produits: en comparant les variations de la fraction molaire du méthylcyclohexane dans les produits cycliques en fonction de la température (fig.III.1.4) avec celles du rapport CH₄/C₇ en fonction de la température (figure III.1.2, tableau III.1.4) on note une évolution pareille à 250°C et jusqu'à 350°C; le méthylcyclohexane pourrait donc être l'intermédiaire de la réaction à l'origine de l'excès de méthane.

La répartition des produits cycliques obtenus dans la réaction est reportée dans la figure III.1.3. La plupart des produits sont ceux qui correspondent à l'élimination de l'oxygène, donc les hydrocarbures. Seulement à partir 350°C on détecte le crésol dont la quantité est un peu plus importante à 400°C. Parmi les produits de désoxygénation le toluène, dont la quantité augmente avec la température, et le méthylcyclohexane qui diminue avec la température, sont largement majoritaires. Les proportions d'hydrocarbures et de phénols dans les produits cycliques sont rassemblées dans le tableau III.1.5.

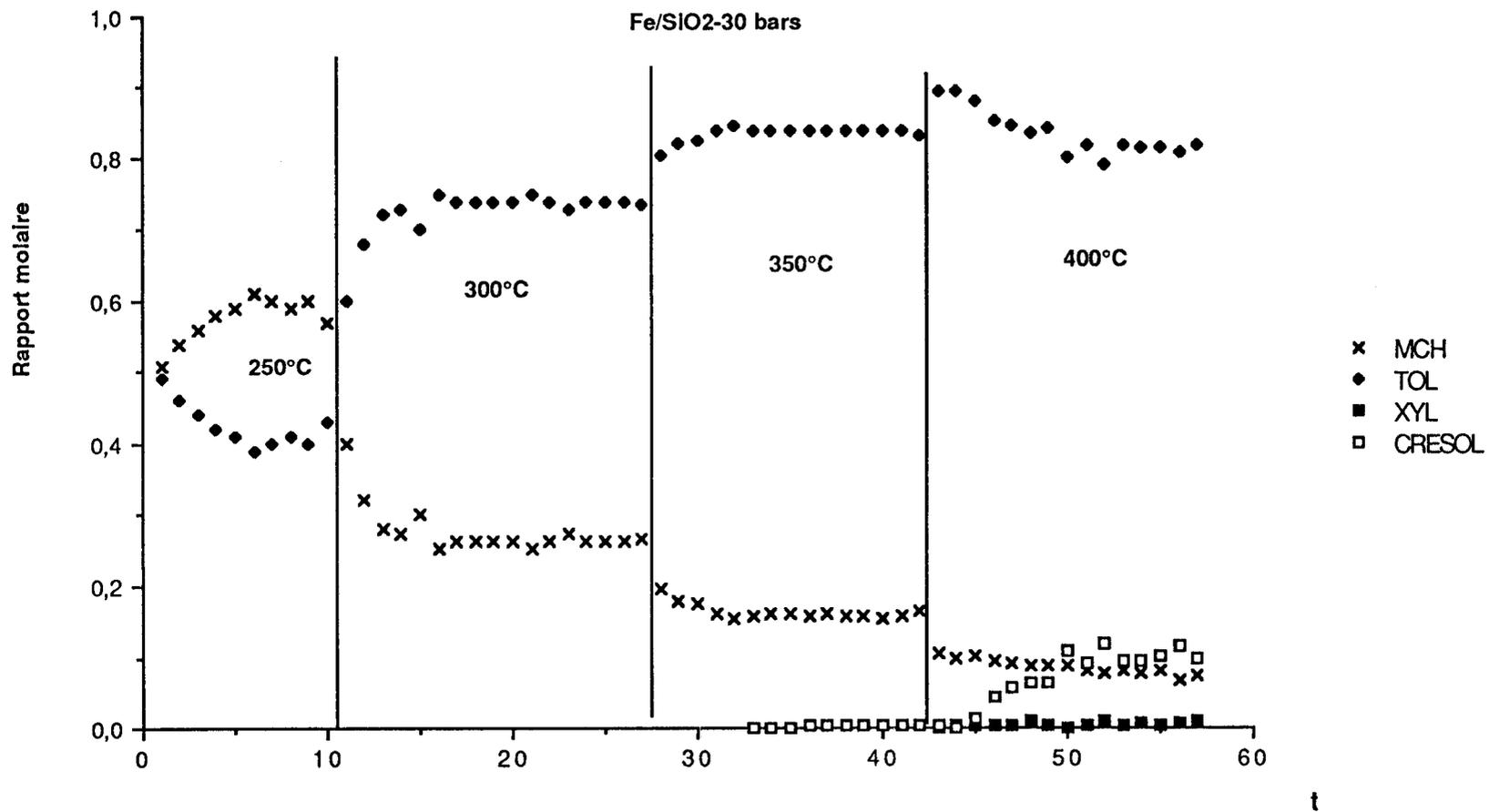


Figure III.1.3. Rapports molaires des produits cycliques en fonction du temps sous 30 bars de pression totale sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,5 g)

T(°C)	250	300	350	400
Hydrocarbures	1	1	0,998	0,9278
Phénols	0	0	0,002	0,0722

Tableau III.1.5. Proportions d'hydrocarbures et de phénols dans les produits cycliques sur le catalyseur Fe/SiO₂ sous 30 bars de pression totale.

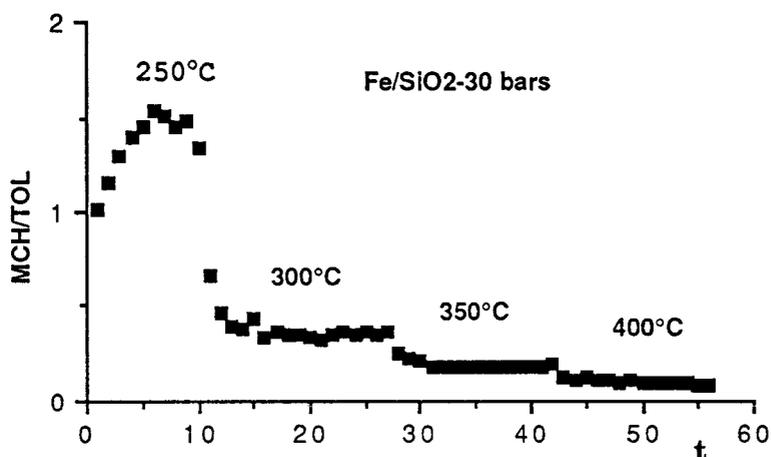


Figure III.1.4. Evolution du rapport MCH/TOL en fonction du temps et de la température dans la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène sous 30 bars sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,5 g).

Le rapport MCH/TOL passe de 1,5 à 250°C à 0,1 à 400°C (figure III.1.4.) Comme on s'y attendrait ce rapport diminue progressivement quand la température augmente, et cours du temps à température constante pour tous les paliers à l'exception de celui à 250°C. Dans tous les cas les valeurs de ce rapport sont loin des valeurs d'équilibre calculées pour la réaction d'hydrogénation du toluène (tableau III.1.6).

T (°C)	250	300	350	400
(MCH/TOL) _{eq}	2.10 ⁵	2435	65	2,9
(MCH/TOL) _{exp}	1,5	0,4	0,21	0,10

Tableau III.1.6. Valeurs du rapport MCH/TOL à l'équilibre et expérimentales sous une pression de 30 bars.

Les variations du rapport MCH/TOL sont conformes qualitativement à la tendance indiquée par les lois thermodynamiques pour une réaction exothermique (comme le sont les réactions d'hydrogénation des aromatiques), mais les valeurs de ce rapport sont

toujours inférieures à celles calculées pour l'hydrogénation du toluène en méthylcyclohexane.

Cette différence entre les valeurs expérimentales et celles correspondant à l'équilibre peut s'expliquer soit par une hydrogénolyse très poussée du méthylcyclohexane, soit par la présence d'une espèce intermédiaire dont la constante d'équilibre du processus d'hydrogénation soit plus faible. La deuxième hypothèse semble plus logique étant donné que les valeurs obtenues du rapport CH_4/C_7 ne suffisent pas à justifier l'écart des valeurs par rapport à l'équilibre.

En résumé, le catalyseur au fer s'est avéré très hydrogénolysant et désoxygénant. Le rapport MCH/TOL diminue avec la température mais reste toujours nettement inférieur à la limite prévue par la thermodynamique de la réaction d'hydrogénation.

Le catalyseur évolue dans le temps, surtout à basse température (250 et 300°C), où son activité diminue, tandis que les proportions de méthylcyclohexane et de méthane augmentent.

Comme il a déjà été remarqué, la prédominance du méthane parmi les produits avec un atome de carbone (le méthanol étant pratiquement absent), et des produits désoxygénés parmi les cycliques, implique une désoxygénation facile des phénols formés initialement et/ou une désoxygénation du méthanol en méthane. Les résultats discutés ici ne permettent pas de trancher entre les deux hypothèses (rupture de la liaison $\text{C}_{\text{arom}}\text{-O}$ ou de la liaison $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-O}$).

INFLUENCE DE LA PRESSION

Comme il a déjà été dit, l'influence de la pression a été étudiée à une température de 400°C. A cette température la constante K_p est assez faible pour déceler l'influence de la pression sur le processus d'hydrogénation et la température semble être suffisamment élevée pour éviter une éventuelle réoxydation du catalyseur par le méthylanisole ou les produits de sa transformation (H_2O , crésol...)

ACTIVITE

La séquence de pressions étudiées a été la suivante: 30, 20, 15, 10, 5, et 40 bars. Sur la figure III.1. 5 on montre les valeurs des taux de conversion à différentes pressions.

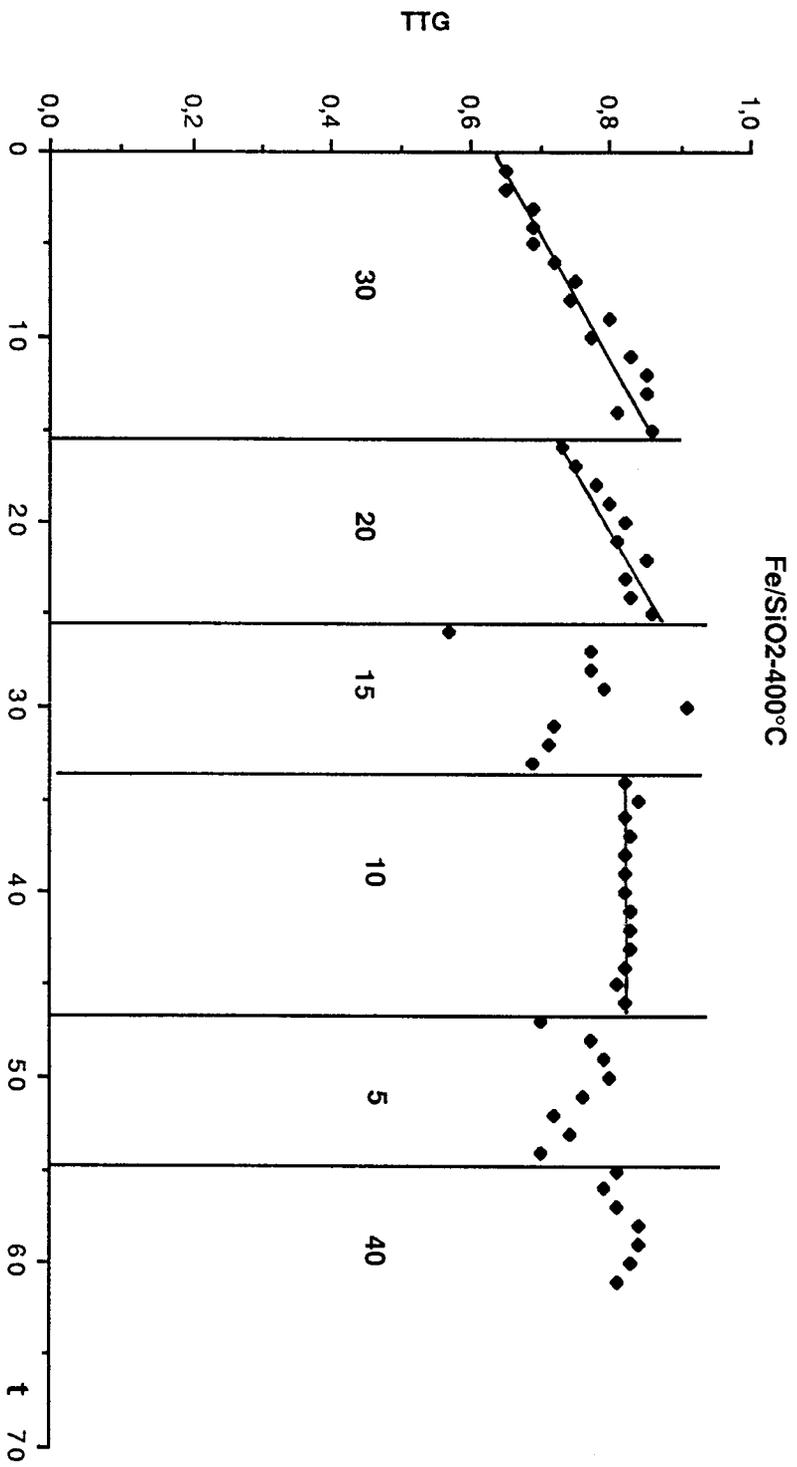


Figure III.1.5. Evolution du taux de transformation du méthylanisole sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,5 g) à 400°C en fonction de la pression (en bars)

On notera que pour toutes les températures étudiées, le TTG est trop élevé (proche de 80%) pour pouvoir discuter l'influence de la pression sur l'activité et la vitesse de réaction. De plus, le taux de conversion évolue dans le temps pour les trois premiers paliers. Il faut noter la chute de TTG accompagnant le passage de 30 à 20 bars et de 20 à 15 bars.

SELECTIVITE

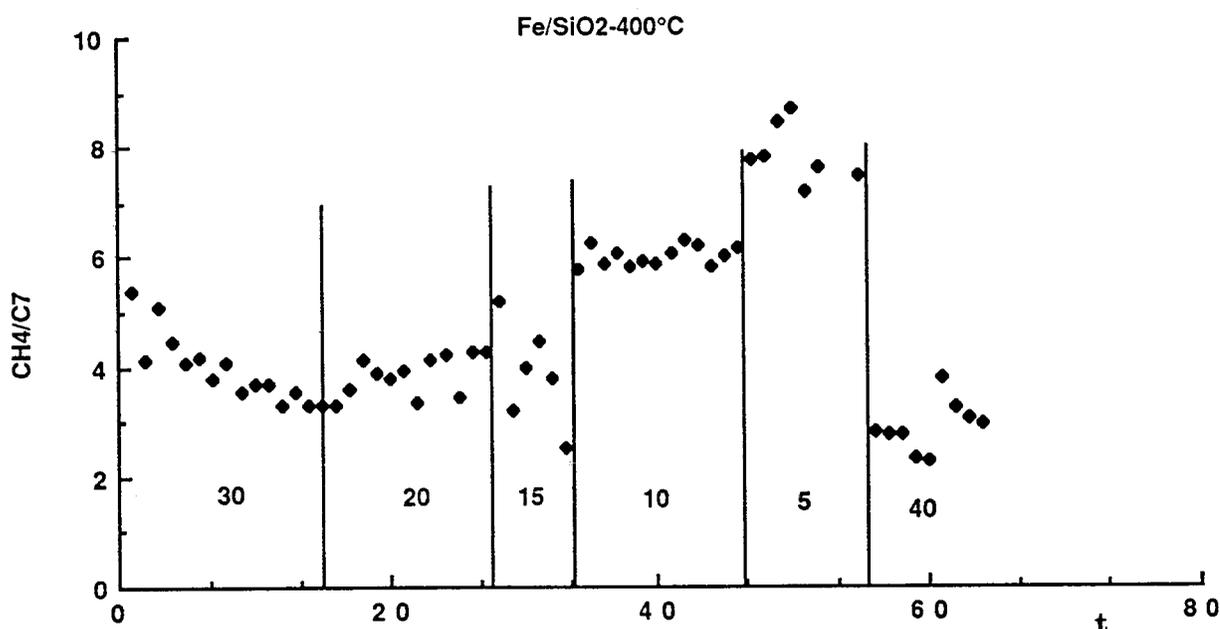


Figure III.1. 6. Evolution de l'hydrogénolyse multiple en fonction du temps et de la pression (en bars) à 400°C.

L'importance de l'hydrogénolyse est influencée par les variations de pression comme on le voit sur la figure III.1. 6; elle augmente quand la pression diminue.

On a également calculé les vitesses de formation de méthane pour chaque palier. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.1.7:

P (bars)	5	10	15	20	30	40
CH ₄ /C ₇	7,9-3,2	6,01	3,96	3,77	3,97	5,3
Vitesse (mmol/h.g cat.)	0,40	0,38	0,27	0,28	0,27	0,33

Tableau III.1.7. Rapport CH₄/C₇ et vitesses moyennes de formation du méthane sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 400°C

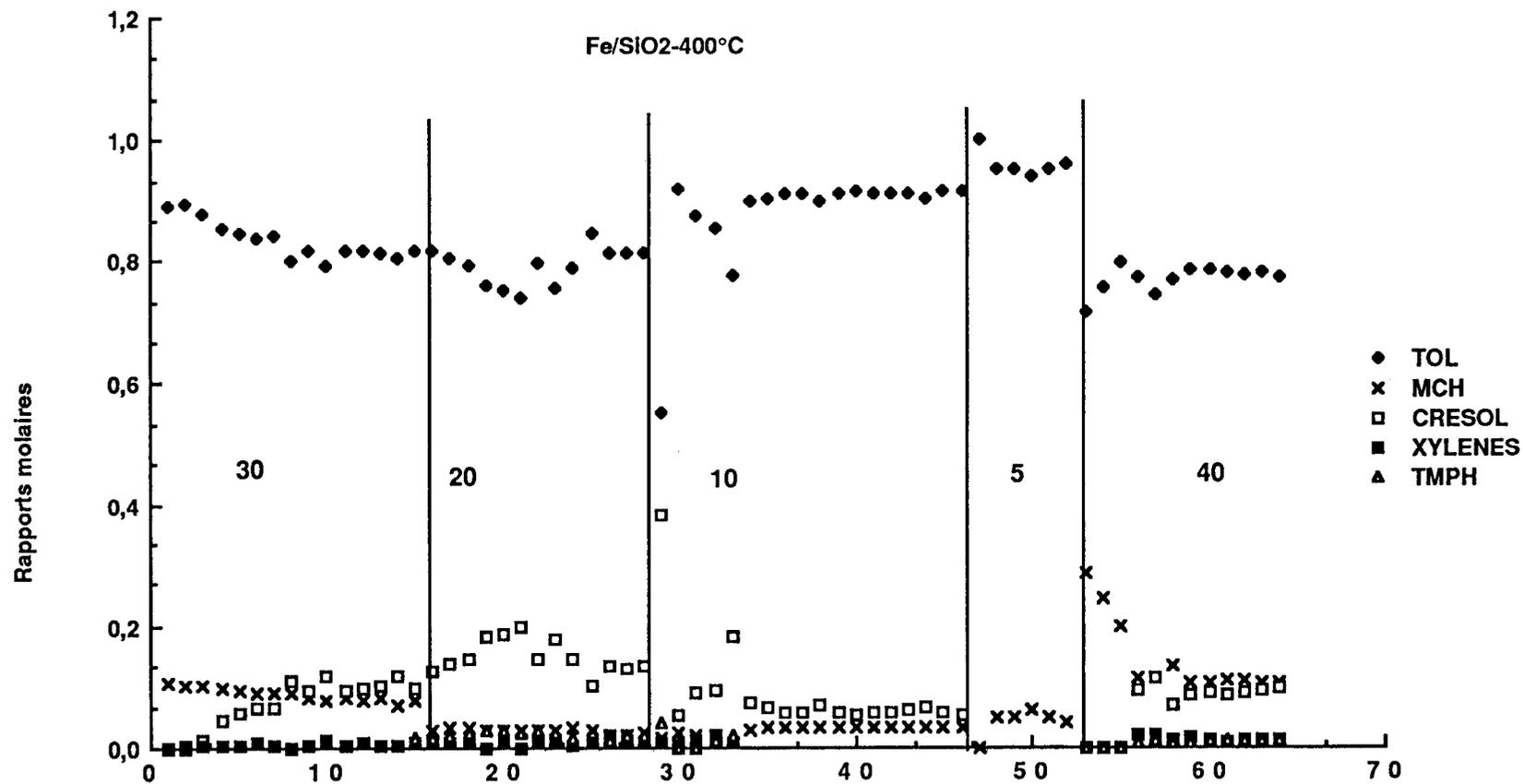


Figure III.1. 7. Rappports molaires des produits cycliques en fonction de la pression (en bars)
à 400°C sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,5 g)

La répartition des produits cycliques est représentée dans la figure III.1.7. Les produits de l'hydrodésoxygénation (HDO) sont toujours majoritaires, pourtant, on observe une certaine quantité de crésol qui paraît atteindre un maximum vers 20 bars en même temps que le toluène passe par un minimum. Comme dans l'étude de l'influence de la température à 30 bars on trouve des traces de m-xylène mais aussi de produits polyméthylaromatiques.

La fraction molaire du toluène semble diminuer avec l'augmentation de la pression tandis que celle du méthylcyclohexane paraît augmenter légèrement. Les quantités totales d'hydrocarbures et de phénols sont rassemblées dans le tableau III.1.8:

P (bars)	5	10	15	20	30	40
Hydrocarbures	1	0,94	0,834	0,822	0,998	0,924
Phénols	0	0,06	0,166	0,178	0,002	0,076

Tableau III.1.8. Proportion d'hydrocarbures et de phénols en fonction de la pression sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 400°C.

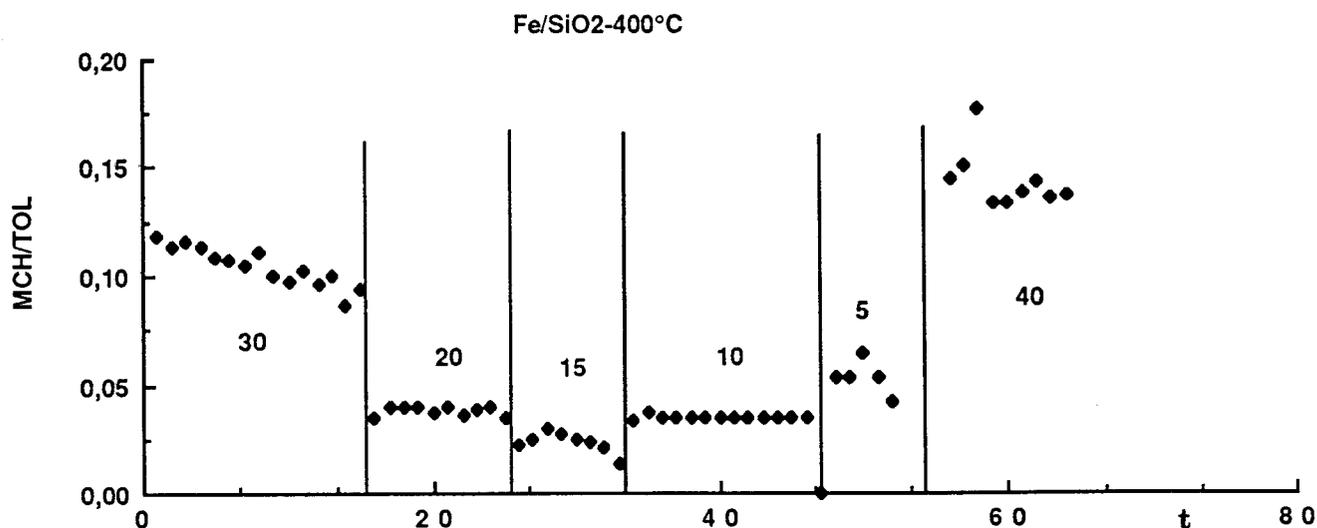


Figure III.1.8. Evolution du rapport MCH/TOL en fonction du temps et de la pression (en bars) à une température de 400°C.

Ces deux variations entraînent une augmentation du rapport MCH/TOL, qui passe d'une valeur de 0,05 à pressions de 5-10 bars à une valeur de 0,12-015 à 40 bars. Cette augmentation, figure III.1.8, ne correspond pas à celle qu'on attendrait de l'équilibre d'hydrogénation du toluène.

Le rapport CH₄/C₇ diminue entre 30 et 20 bars puis augmente entre 20 et 5 bars, par ailleurs la valeur du rapport MCH/TOL à 5 bars est supérieure à celle du rapport d'équilibre (tableau III.1. 9).

P (bars)	5	10	15	20	30	40
(MCH/TOL) _{eq}	0,014	0,11	0,37	0,87	2,94	6,98
(MCH/TOL) _{exp}	0,05	0,03	0,02	0,04	0,10	0,14

Tableau III.1.9. Valeurs du rapport MCH/TOL à l'équilibre et expérimentales à 400°C .

En outre entre 5 et 40 bars on observe une forte augmentation de l'hydrogénation comme si le catalyseur (dont le caractère instable est bien connu) avait subi une modification de son état d'oxydation.

INFLUENCE DE LA DILUTION DU CATALYSEUR

Comme il a été déjà dit, on a dilué le catalyseur avec la silice Degussa Aérosil 200 utilisée comme support, avec un rapport massique catalyseur/silice égal à 1/4. On a réalisé ensuite l'étude de l'influence de la pression et de la température.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

ACTIVITES

On a étudié par paliers les températures suivantes: 250, 300, 350 et 400°C. La conversion s'est révélée très basse à température inférieure à 350°C (figure III.1.9). C'est pour cette raison que nous avons réalisé l'étude des sélectivités à 350 et 400°C.

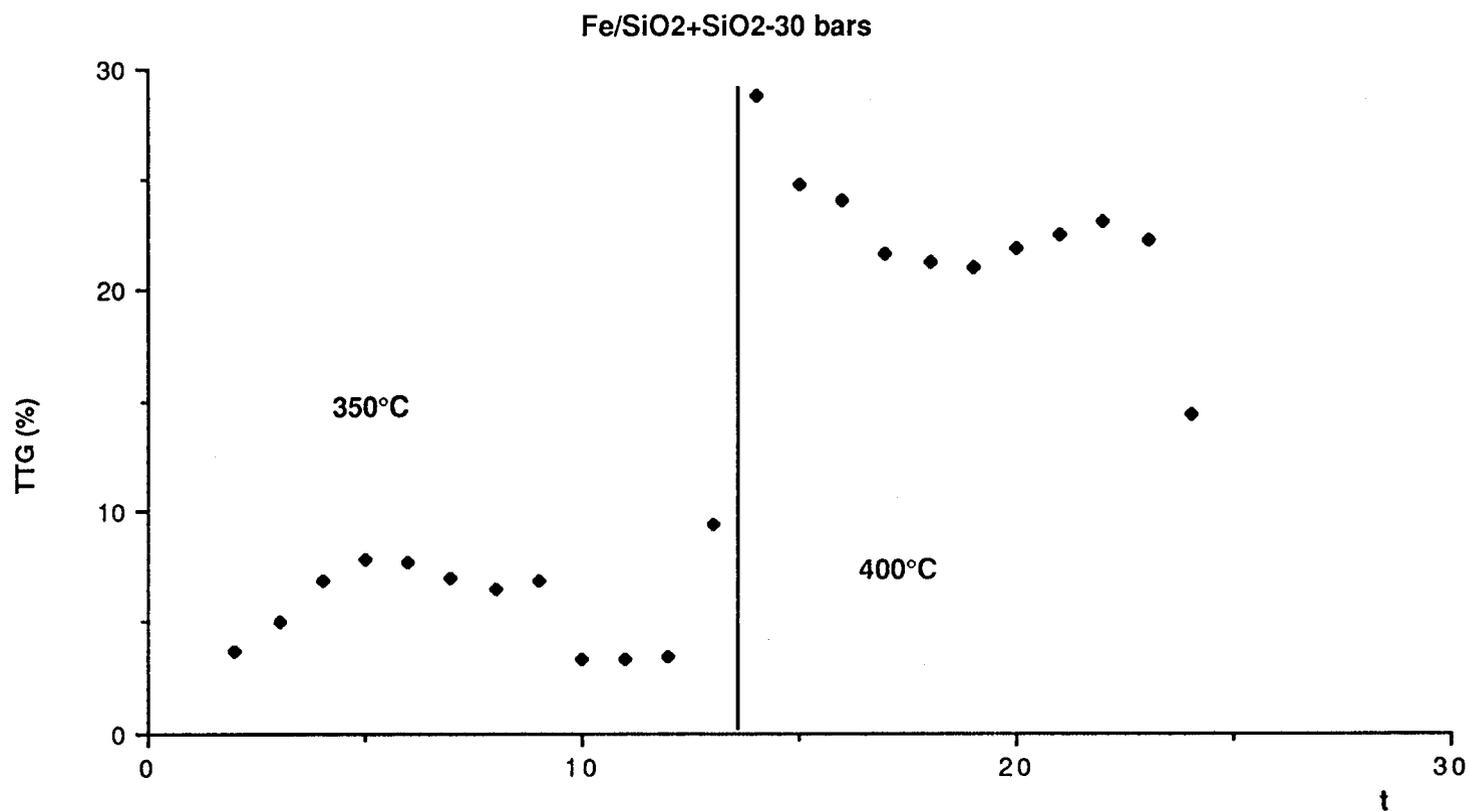


Figure III.1.9. Variation du T_{TG} de la réaction en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,1 g) sous 30 bars de pression totale

Le calcul des vitesses de réaction donne les valeurs suivants:

T°C	350°C	400°C
TTG (%)	5,6*	22**
V mmol/h.g cat.	1,8	7
V mmol/h.g Fe	40,7	160
TN (h ⁻¹)	40,7	160

* TTG moyen de la partie stable de la courbe TTG en fonction du temps

** TTG moyen

Tableau III.1. 10. Vitesses de réaction sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,1 g) sous 30 bars de pression totale.

SELECTIVITES

En ce qui concerne la sélectivité, à basse température, 250 et 300°C, l'hydrogénolyse multiple est dominante, et on n'obtient pratiquement que du méthane, mais la conversion est trop faible pour affirmer que les autres produits sont complètement absents.

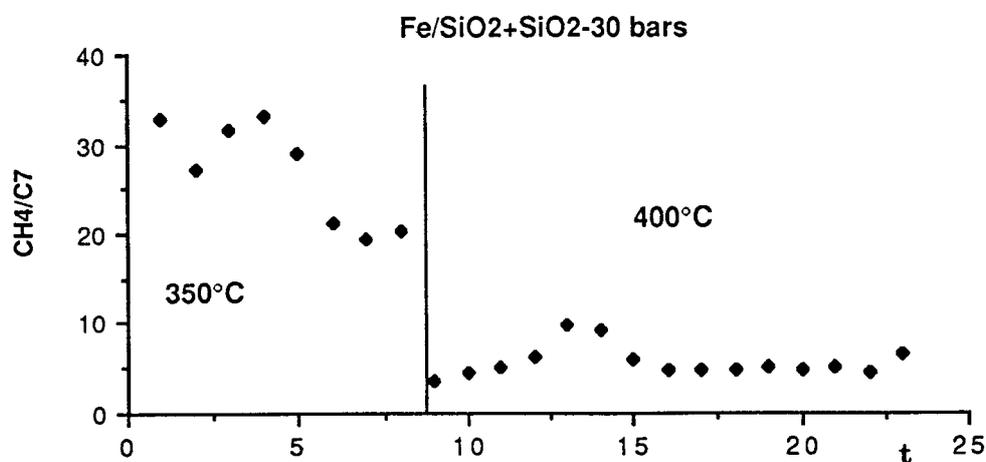


Figure III.1. 10. Evolution du rapport CH₄/C₇ dans le temps en fonction de la température de réaction sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,1 g).

Pour la température de 350°C l'hydrogénolyse multiple est aussi très importante, mais elle décroît dans le temps, à 400°C le rapport

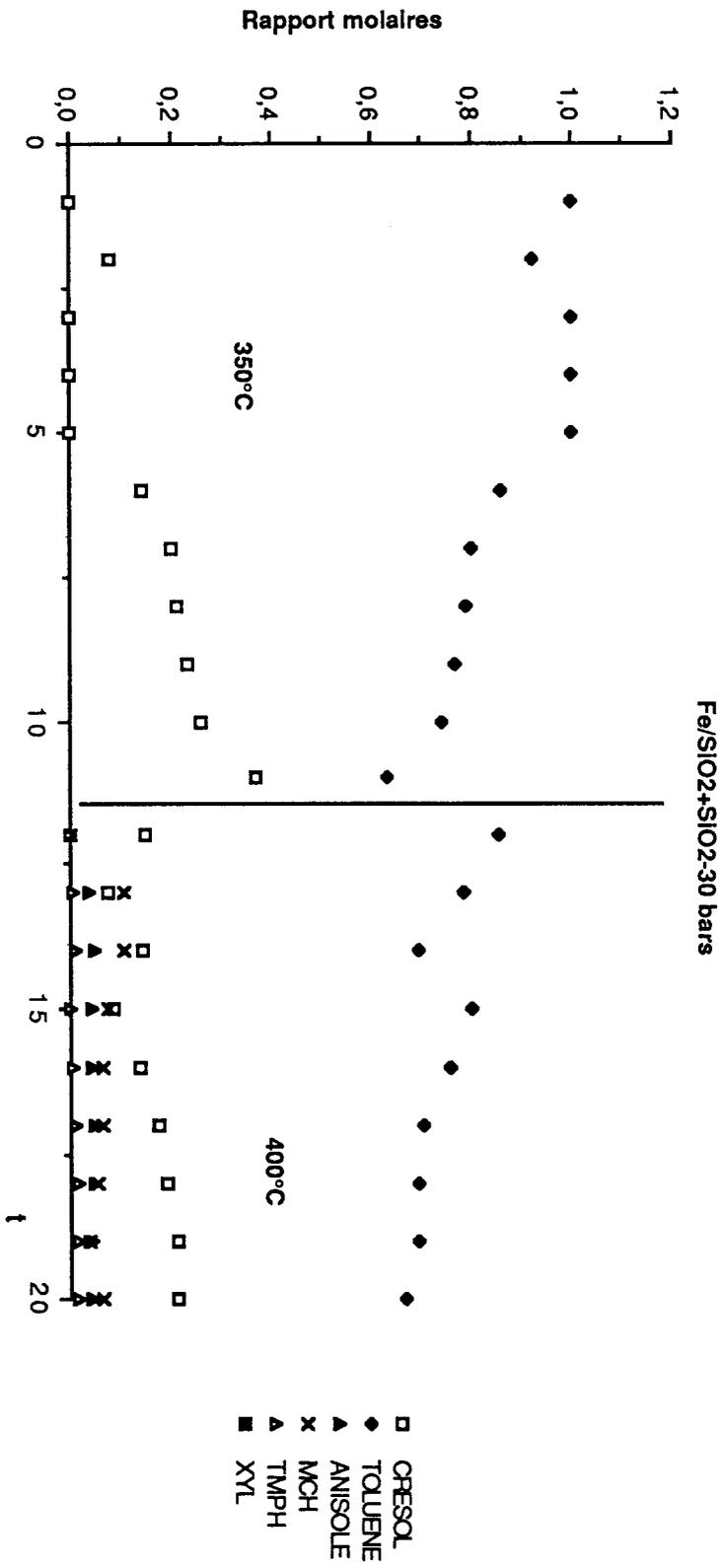


Figure III.1.11. Rapports molaires des produits cycliques en fonction de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,1 g) à pression de 30 bars

CH_4/C_7 reste pratiquement stable avec une valeur de 5 environ, figure III.1.10.

On a reporté la répartition du reste des produits pour les températures de 350 et 400°C sur la figure III.1.11.

La première remarque à faire, est qu'on obtient beaucoup plus de crésol (entre 20% et 40%) qu'avec le catalyseur non dilué. De plus cette quantité augmente pour chaque palier dans le temps. Par contre la proportion de toluène semble diminuer dans le temps et avec la température. Il y a également plus de xylènes et on obtient aussi une quantité non négligeable d'anisole. La présence de ces produits absents avec le catalyseur non dilué peut s'expliquer si on imagine qu'ils sont des produits primaires seulement détectables en conditions de faible conversion.

D'autre part on observe seulement des traces de méthylcyclohexane que sont négligeables en comparaison avec le toluène présent.

INFLUENCE DE LA PRESSION

Comme en absence de diluant, on a travaillé à une température de 400°C et par paliers à des pressions de 10, 20, 30 et 40 bars.

ACTIVITE

Sur la figure III.1.12, on montre le taux de conversion sur le catalyseur au fer dilué à une température de 400°C.

Dans ce cas on trouve un taux de conversion décroissant pour tous les paliers sauf celui à 10 bars, mais il augmente avec la pression d'hydrogène. Les vitesses de réaction calculées dans ces conditions sont montrées dans le tableau III.1.11:

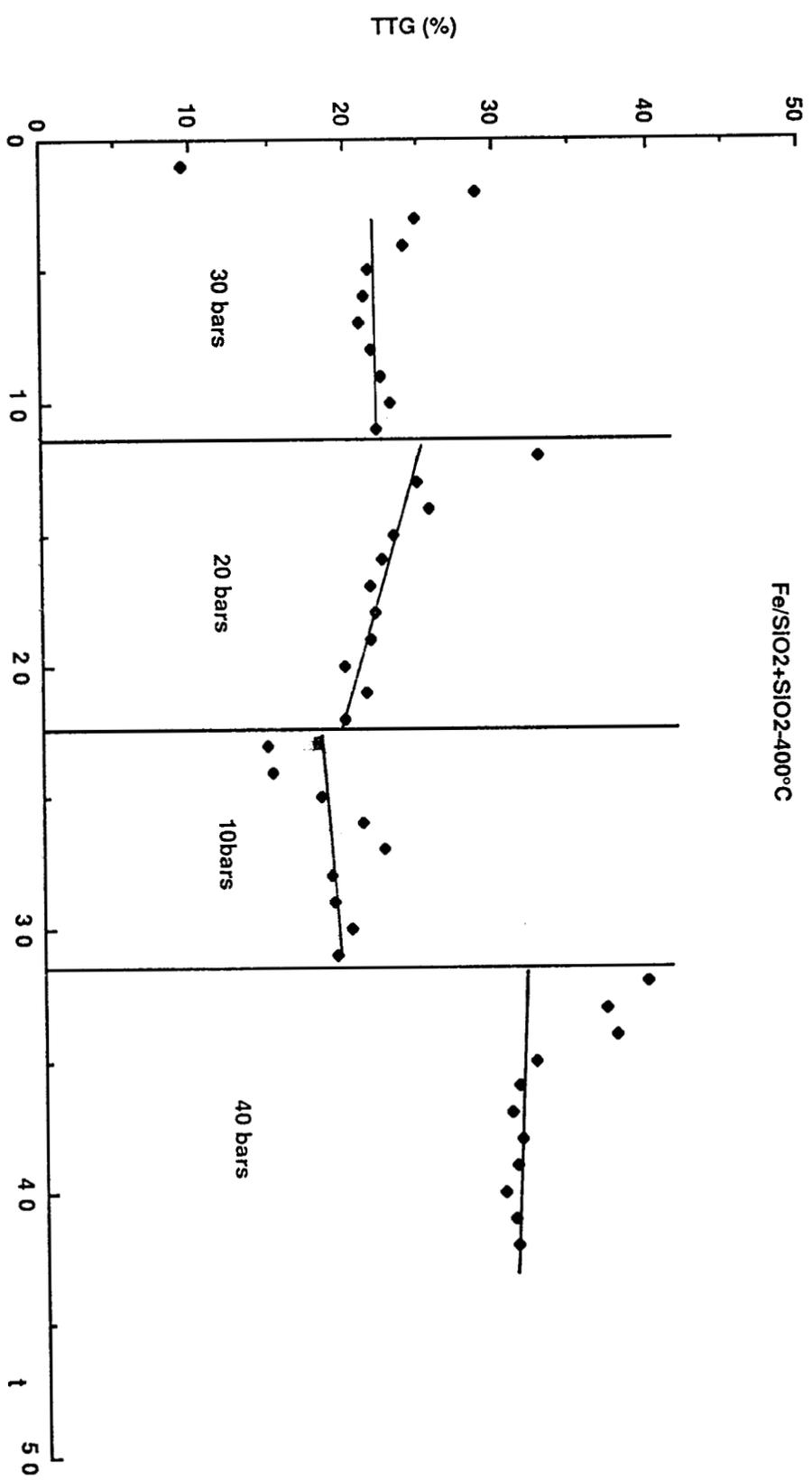


Figure III.1.12. Evolution du TTG à 400°C sur le catalyseur au fer (0,1 g) en fonction du temps et de la pression (en bars)

Pression (bars)	10	20	30	40
TTG	19	23	23	33
V mmol/h.g catalyseur	6,08	7,36	7,36	1,06
V mmol/h.g Fe	138	167	167	240
TN (h^{-1})	138	167	167	240

Tableau III.1. 11. Vitesses de réaction à 400°C sur le catalyseur au fer (0,1 g).

Evidemment les conversions sont inférieures à celles obtenues avec le catalyseur non dilué, car avec celui-ci, le TTG était presque stable autour d'une valeur de 80%, trop élevée pour pouvoir calculer une vitesse fiable tandis que cette fois, le taux de conversion ne dépasse pas une valeur de 30-35%.

SELECTIVITES

Considérons maintenant l'influence de la dilution et de la pression sur la répartition des produits.

Sur la figure III.1.13 on a porté l'évolution du rapport CH_4/C_7 dans les conditions de réaction.

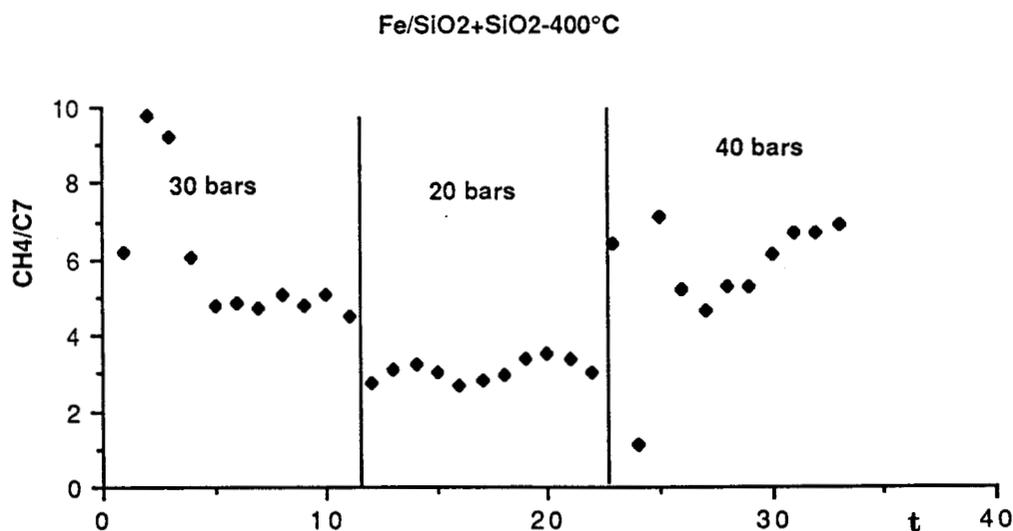


Figure III.1. 13. Evolution du rapport CH_4/C_7 à 400°C pour le catalyseur Fe/SiO₂ (0,1 g).

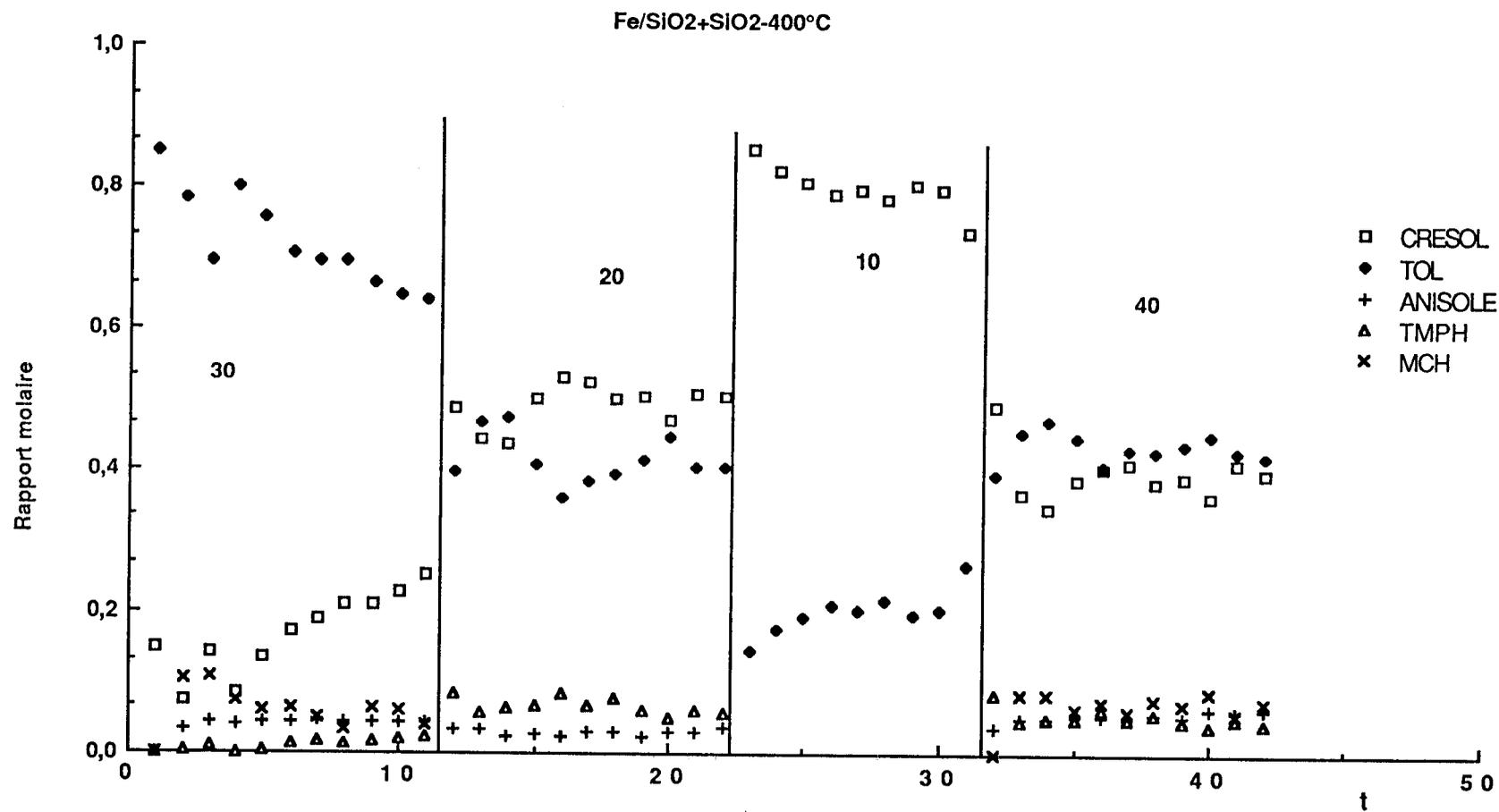


Figure III.1.14. Fractions molaires de produits cycliques à 400°C sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,1 g) en fonction du temps et de la pression (en bars)

En général l'hydrogénolyse multiple augmente avec la pression et dans le temps si on considère chaque palier séparément. Il faut remarquer que ce comportement est opposé à celui du catalyseur non dilué. Cela pourrait s'expliquer en supposant que sur le catalyseur dilué se produit l'hydrogénolyse multiple secondaire tandis que pour le catalyseur non dilué il s'agit d'une hydrogénolyse primaire. La première serait défavorisée par une augmentation de la pression car l'hydrogène entrerait en compétition avec le méthylcyclohexane pour l'adsorption sur les sites actifs du catalyseur. L'hydrogénolyse primaire par contre serait favorisée par une augmentation de pression.

Sur la figure III.1.14 on a reporté la répartition des produits cycliques en cours de réaction. On peut faire les mêmes observations que pour la réaction à 30 bars: la proportion de crésol est beaucoup plus élevée que dans le cas du catalyseur non dilué. Cette proportion décroît avec la diminution de la pression, mais elle passe par un minimum à 30 bars.

La proportion de toluène subit une évolution contraire à celle du crésol. le rapport molaire phénols/hydrocarbures augmente entre 30 et 20 bars et il diminue ensuite sous 40 bars, figure III.1. 15.

On remarque aussi la présence d'anisole et de triméthylphénols qui pourraient être des produits primaires.

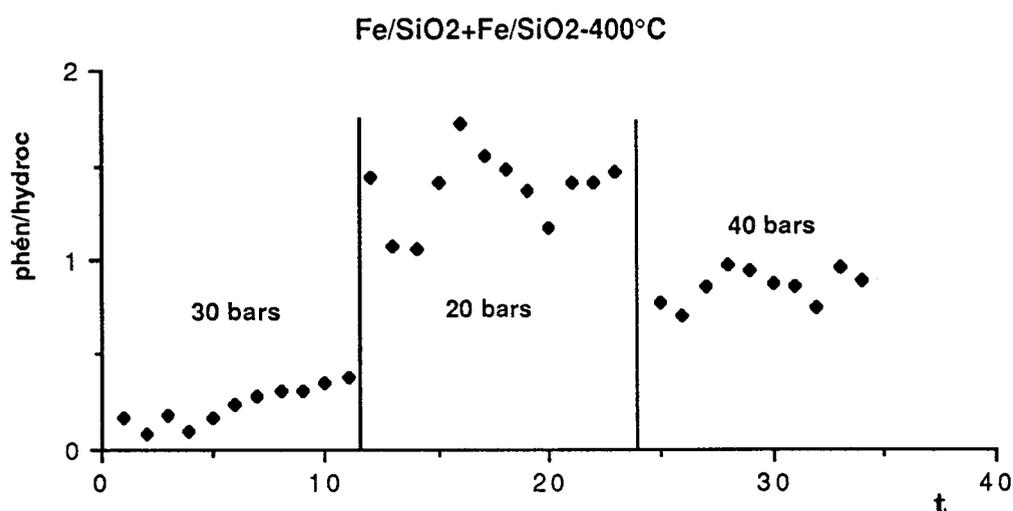


Figure III.1.15. Rapport molaire phénols/hydrocarbures à 400°C sur le catalyseur au fer supporté (0,1 g).

Le méthylcyclohexane n'est présent qu'à partir d'une pression d'hydrogène de 30 bars. Le rapport MCH/TOL double sa valeur quand on passe de 30 à 40 bars, figure III.1.16.

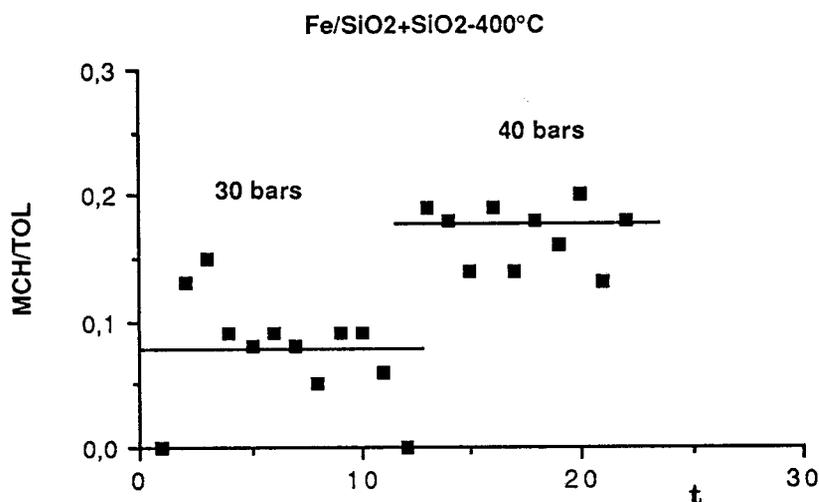


Figure III.1. 15. Evolution de l'hydrogénation dans le temps à 400°C et sous des pressions de 30 et 40 bars sur le catalyseur au fer supporté (0,1 g).

Ces valeurs sont du même ordre que celles trouvées pour le catalyseur non dilué.

III.1.2. OXYDE DE FER, Fe₂O₃

Comme cela a été réalisé dans l'étude précédente, nous avons effectué les tests catalytiques avec un catalyseur initialement à l'état d'oxyde de fer non supporté. Etant donné une forte tendance de ce catalyseur au frittage (9), il a été employé sans préréduction.

Nous avons ici un double objectif: comparer les résultats obtenus pour les catalyseurs supporté et massique, mais également étudier l'influence de l'état initial différent: réduit et non réduit.

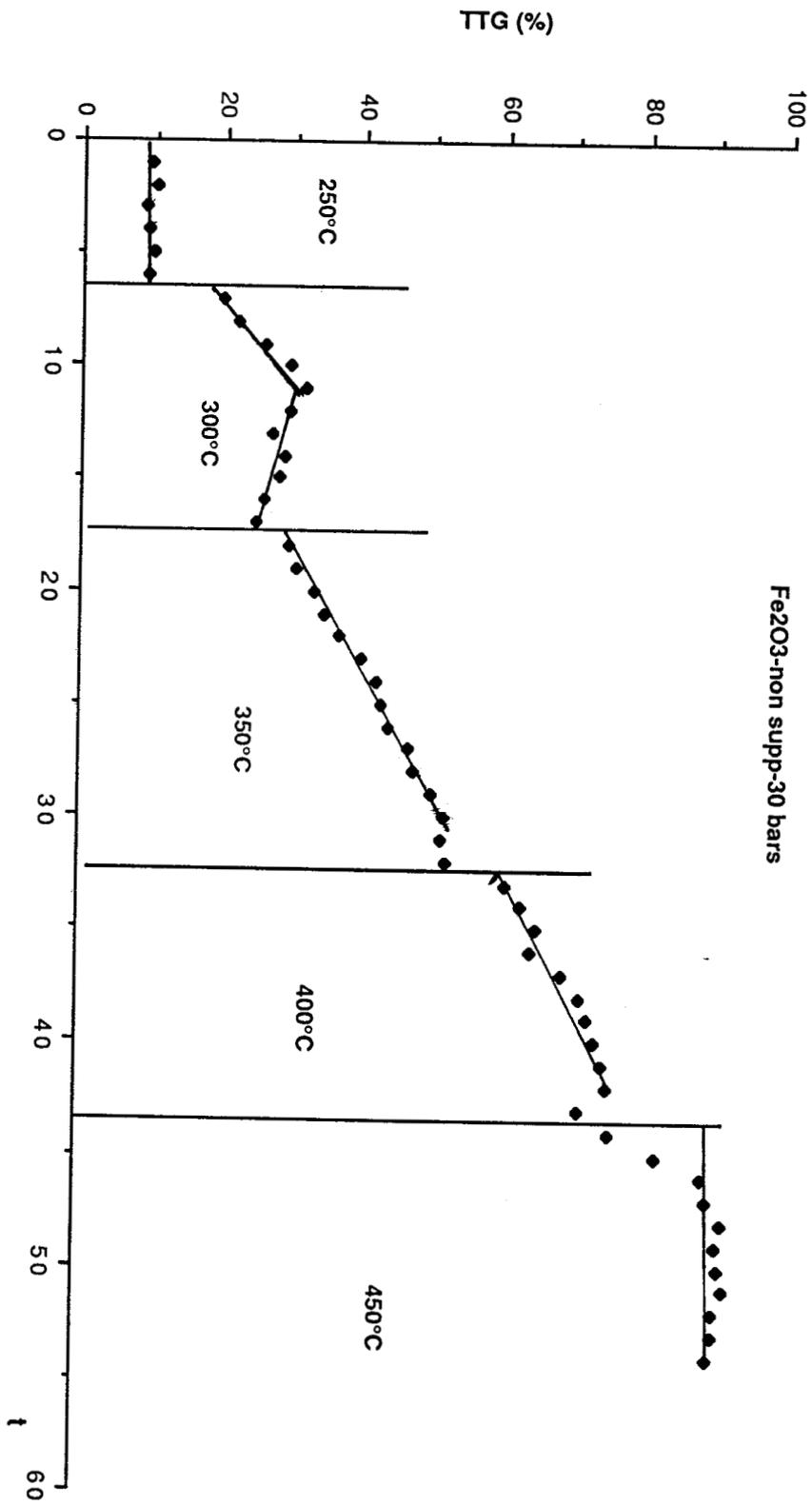


Figure III.1.16. Variation du taux de conversion du méthylanisole sur l'oxyde de fer non supporté (0,5 g) sous 30 bars de pression totale

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

ACTIVITE

Ce catalyseur non prétraité a été testé dans la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène, sous une pression de 30 bars d'hydrogène et à des paliers de température de 250, 300, 350, 400 et 450°C.

Sur la figure III.1. 16, on a reporté les taux de conversion obtenus pour tous les paliers de température. Comme on peut voir le TTG augmente avec la température; en plus, pour tous les paliers sauf à 250°C et à 450°C il augmente avec le temps. On a calculé dans ces deux cas la vitesse de réaction correspondante au TTG moyen du palier, pour les paliers à 350 et 400°C nous avons calculé les vitesses correspondantes au TTG moyen(*) mais aussi au TTG final(**). Les valeurs obtenues sont dans le tableau III.1. 12.

Si on compare les vitesses par gramme de catalyseur ou par gramme de métal avec celles obtenues sur le catalyseur au fer supporté, (entre parenthèses dans le tableau III.1. 12) on remarque qu'elles sont plus faibles sur l'oxyde non supporté; par contre elles sont plus élevées si on tient compte des sites actifs (turnover number, TN)

T°C	250	300	350	400	450
TTG (%)	10	27	40* 53**	68* 77**	86
Vmmol/h.g oxyde (Fe/SiO ₂)	0,6 (2,56)	1,75 (1,6)	2,6 3,4 (3,2)	4,4 4,9 (4,8)	5,5
Vmmol/h.g Fe (Fe/SiO ₂)	0,85 (51,2)	2,5 (32) (144)	3,7 4,8 (72,7)	6,3 7,0 (109)	7,9
TN (h ⁻¹) (Fe/SiO ₂)	37,5 (58,2)	109 (36,4) (155)	163 213 (72,7)	275 306 (109)	344

* TTg moyen

**TTG maximum

Tableau III.1. 12. Vitesses de réaction sous pression de 30 bars sur l'oxyde de fer non supporté (0,5 g). (Voir tableau III.1.3, page 51)

SELECTIVITE

Ce catalyseur s'est montré également très hydrogénolysant, le rapport CH_4/C_7 est pour toutes les températures très élevé, (figure III.1.17).

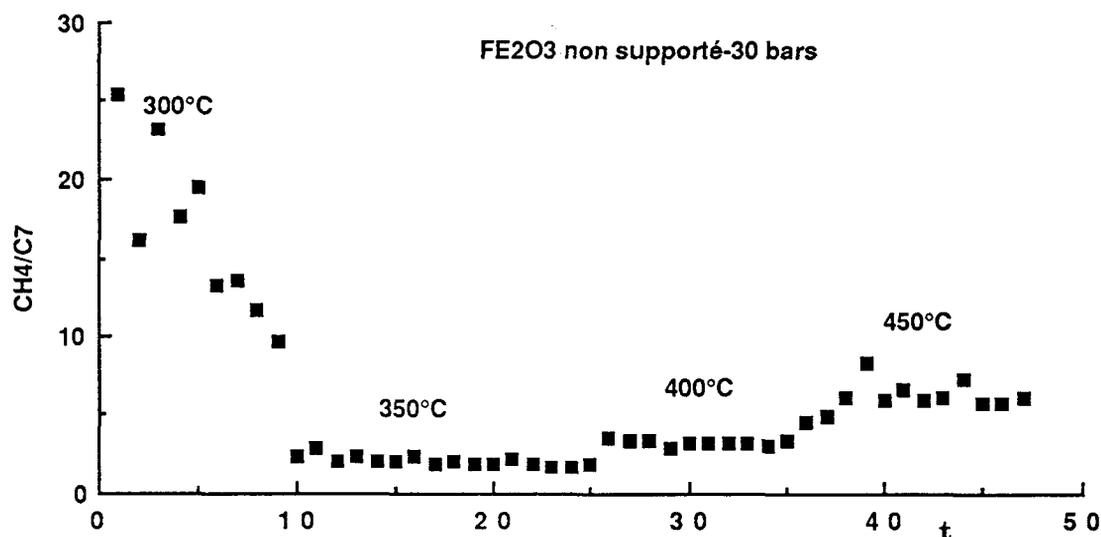


Figure III.1.17. Evolution du rapport CH_4/C_7 sur l'oxyde de fer non supporté sous 30 bars de pression d'hydrogène.

A la température de 250°C on n'observe que du méthane mais les autres produits peuvent-être présents en quantités non intégrables. A 300°C le rapport est toujours très élevé, mais il diminue de façon rapide dans le temps jusqu'à une valeur de dix environ. Ensuite ce rapport paraît se stabiliser à 350°C pour augmenter de nouveau à haute température.

Le comportement observé à basse température est opposé à celui du catalyseur supporté. Cela peut s'expliquer en supposant que le catalyseur massique initialement non réduit commence à être réduit à 300°C. Le catalyseur supporté se comporte de façon inverse, il est initialement réduit, mais la mise en contact avec le méthylanisole entraîne une réoxydation partielle.

Nous avons également calculé les vitesses de formation de méthane sur le catalyseur Fe_2O_3 , les résultats sont reportés dans le tableau III.1.13.

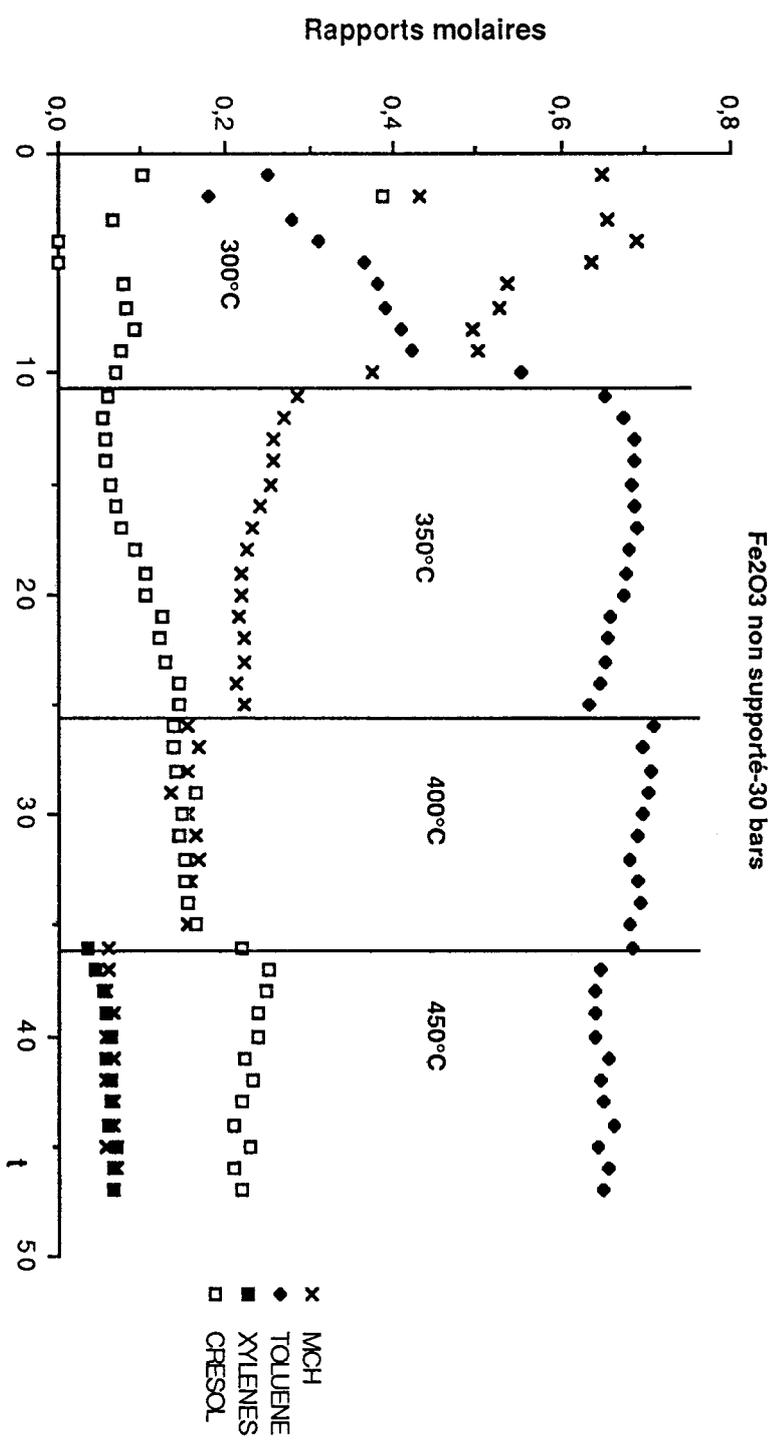


Figure III.1.18. Evolution des fractions molaires dans le temps des produits cycliques sur l'oxyde de fer non supporté sous 30 bars de pression totale.

T (°C)	300	350	400	450
CH ₄ /C ₇	25,5-9,7	2,07	4,2	6,8
Vitesse (mmol/h.g cat)	0,22-0,15 (0,19)	0,09	0,22	0,39

Tableau III.1. 13. Rapport CH₄/C₇ et vitesses de formation du méthane en fonction de la température sur le catalyseur Fe₂O₃ massique à 30 bars.

Les fractions molaires des produits cycliques aux différentes températures sont reportées sur la figure III.1.18. Les hydrocarbures: toluène et méthylcyclohexane, sont majoritaires. On peut constater d'une part la présence de crésol en quantités non négligeables et d'autre part l'importance de l'hydrogénation en particulier à basse température.

L'hydrogénation diminue rapidement à 300°C: le rapport MCH/TOL passe de 2,6 à 1,1. L'augmentation de la température diminue davantage ce rapport, qui se maintient stable à chaque palier, jusqu'à une valeur finale à 400°C d'environ 0,1, (figure III.1. 19, tableau III.1. 14).

T (°C)	250	300	350	400	450
(MCH/TOL) _{eq}	2.10 ⁵	2435	65	2,9	0,21
(MCH/TOL) _{exp}	-	2,6-1,8	0,68-0,34	0,23	0,09

Tableau III.1.14. Valeurs du rapport MCH/TOL en équilibre et expérimentales sous une pression de 30 bars.

Il faut remarquer, comme pour le catalyseurs supportés, les profils très semblables des rapports MCH/TOL et CH₄/C₇: ils subissent une forte décroissance à 300°C. Il semblerait donc qu'à basse température une forte hydrogénation se produise suivie d'une hydrogénolyse multiple des liaisons C-C .

Néanmoins les valeurs du rapport MCH/TOL sont toujours très éloignées des valeurs d'équilibre (tableau III.1.14).

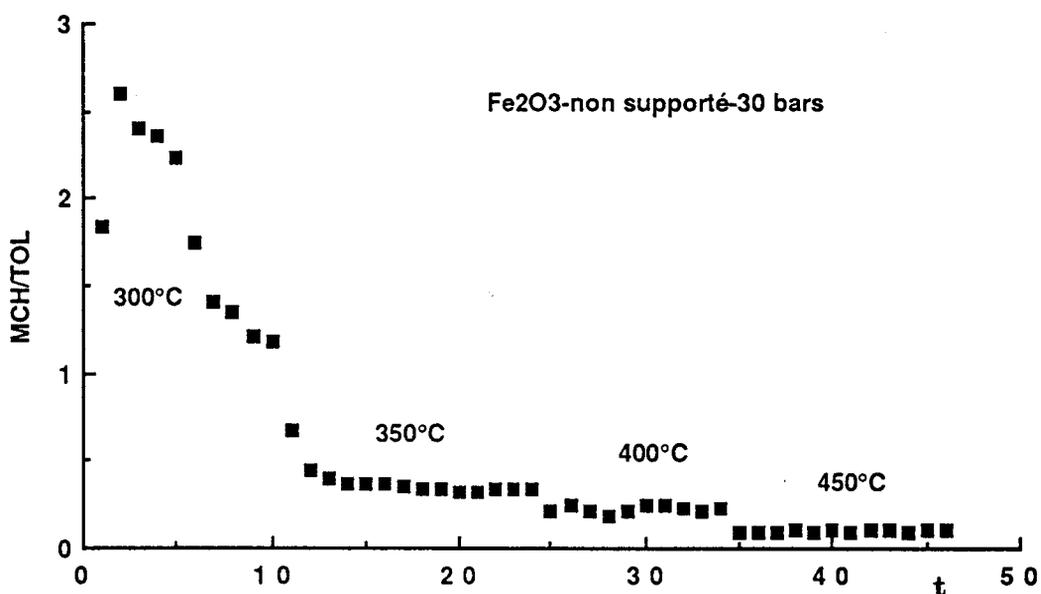


Figure III.1. 19. Variations du rapport MCH/TOL en fonction du temps et de la température.

Le crésol est le seul produit phénolique détecté sur ce catalyseur dans ces conditions. Sa fraction molaire augmente avec la température (figure III.1.20): le rapport molaire phénols/hydrocarbures passe progressivement d'une valeur de 0,1 à 300 et 350°C à une valeur de 0,3 à 450°C. Les fractions molaires des phénols et des hydrocarbures sont dans le tableau III.1.15

T (°C)	300	350	400	450
Hydrocarbures	0,911	0,908	0,84	0,773
Phénols	0,089	0,092	0,16	0,23

Tableau III.1. 15. Proportion d'hydrocarbures et de phénols sur l'oxyde de fer non supporté (0,5 g) sous 30 bars de pression totale.

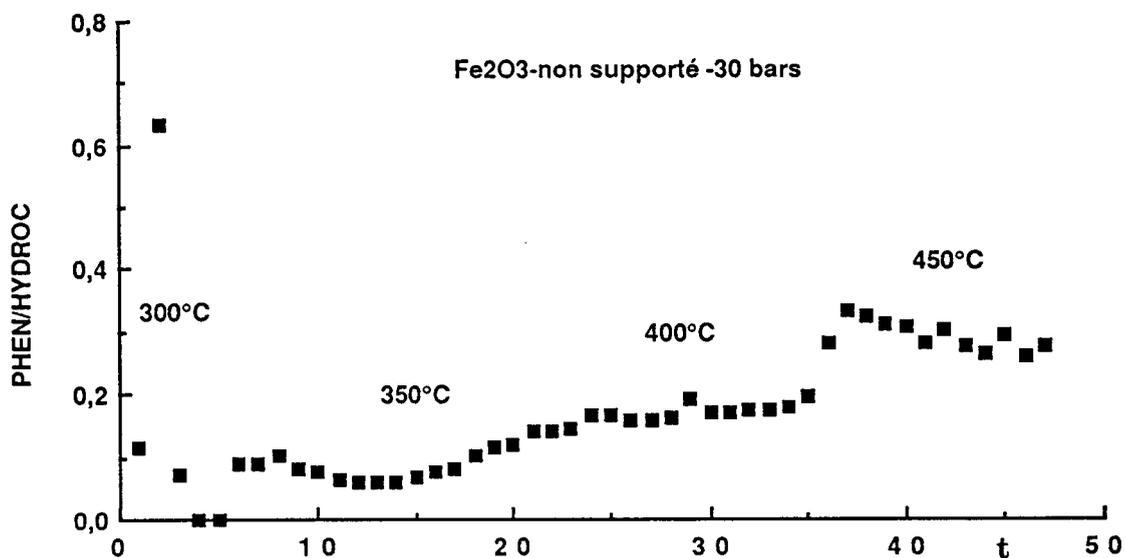


Figure III.1. 20. Evolution de la proportion relative des phénols et des hydrocarbures pendant la réaction.

INFLUENCE DE LA PRESSION

ACTIVITE

Pour ce catalyseur le TTG évolue entre 60% à 5 bars et 80% à 40 bars, figure III.1.21.

On notera que le TTG augmente au cours du temps pour chaque palier sauf pour ceux à 40 bars et à 5 bars. Ces valeurs nous conduisent à des vitesses par gramme de catalyseur de 4,5 -5 mmol/h.g et par gramme de fer de l'ordre de 6,4-7,1 mmol/h.g.

Nous avons corrigé les valeurs de TTG par la méthode habituellement utilisée pour les manipulations "en créneaux" (61) à partir des valeurs suivantes:

P(bars)	τ_1	τ_f	τ_i
30	59,7	75,3	59,7
20	63,5	77,5	47,3
10	55,7	75	29,8
5	60,3	58,6	22,9

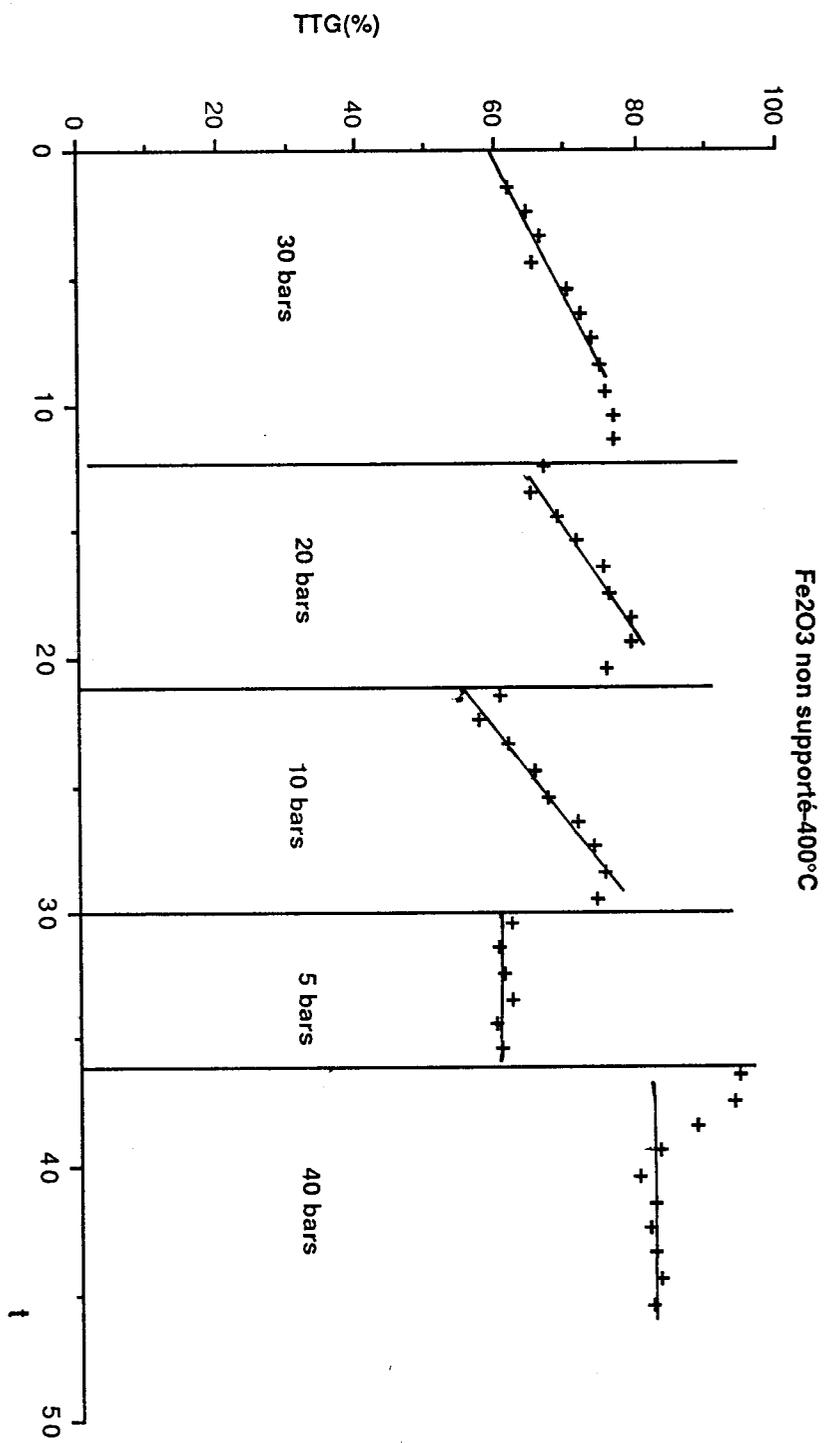


Figure III.1.21. Evolution du TtG en fonction du temps et de la pression à 400°C sur le catalyseur Fe₂O₃ non supporté (0,5 g)

Les valeurs corrigées du TTG, ainsi que les vitesses correspondantes sont rassemblées dans le tableau III.1.16.

PRESSION (bars)	5	10	20	30
TTG(%)	22,9	29,8	47,3	59,7
V mmol/h.g oxyde	1,46	1,91	3,03	3,8
Vmmo/h.g Fe	2,09	2,72	4,32	5,4
TN (h ⁻¹)	91	119	189	237

Tableau III.1. 16. TTG corrigés et vitesses de réaction sur le catalyseur Fe₂O₃ non supporté à 400°C.

Les vitesses par gramme d'oxyde et par gramme de fer sont inférieures à celles obtenues avec le catalyseur Fe/SiO₂ dilué. Le turnover number est du même ordre de grandeur pour les deux catalyseurs, il est cependant légèrement supérieur pour l'oxyde non supporté.

Si on représente les valeurs de TTG après correction (figure III.1. 22) on obtient un ordre de réaction par rapport à la pression totale de 0,55.

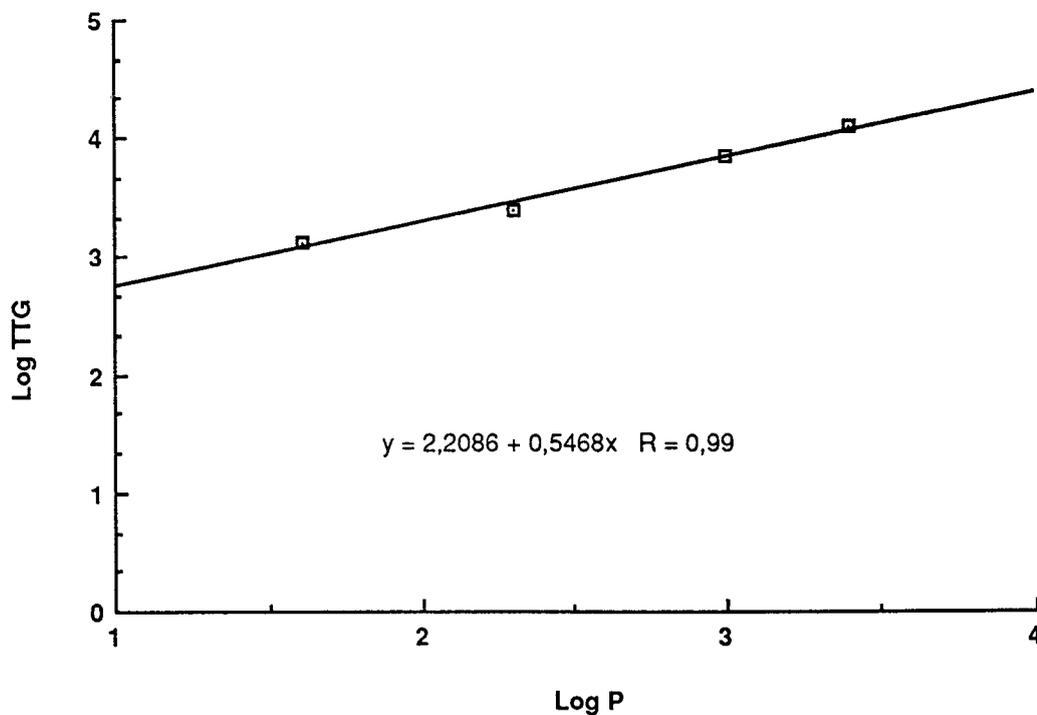


Figure III.1. 22. Log TTG en fonction de Log P sur l'oxyde de fer massique (0,5 g) à 400°C.

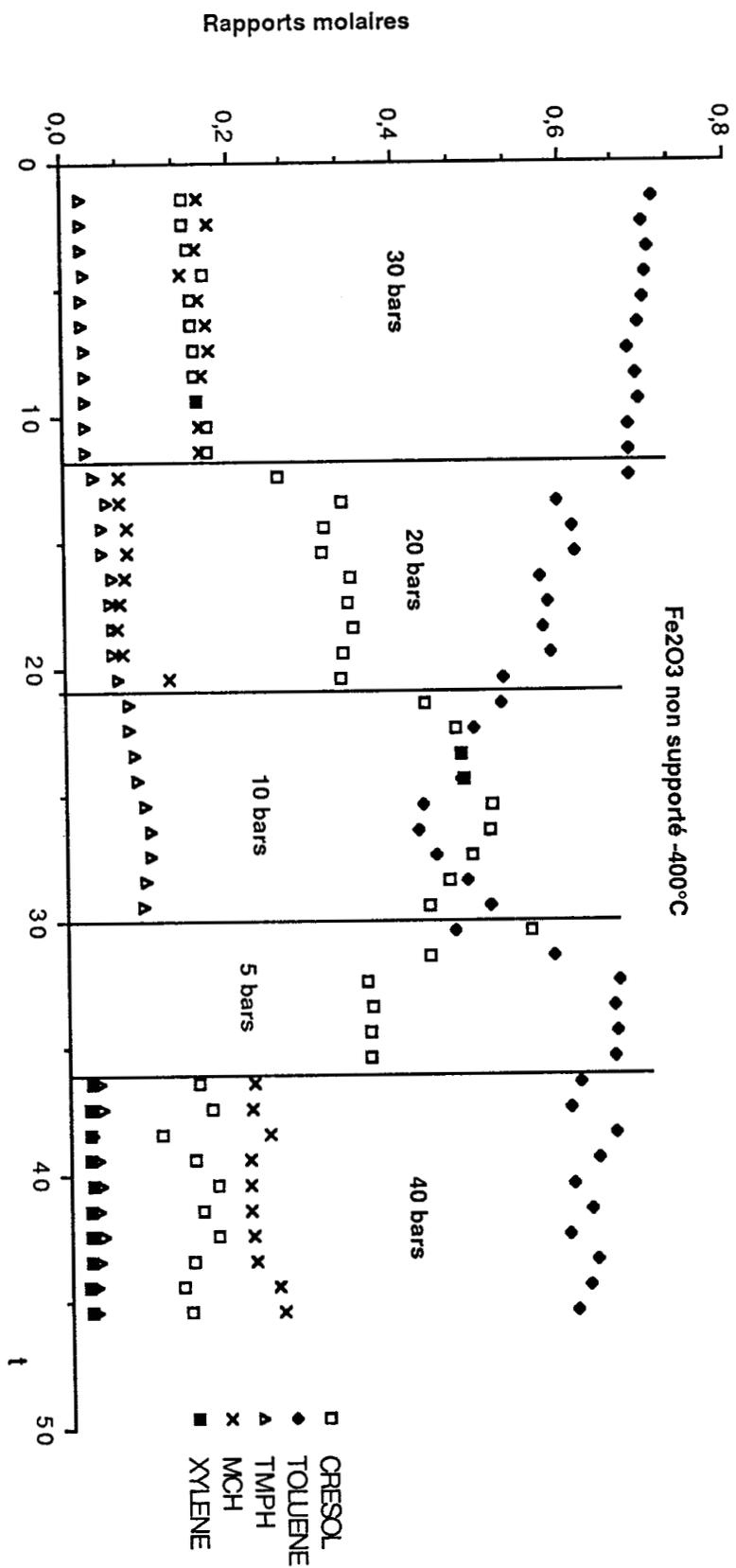


Figure III.1.23. Répartition des produits cycliques de la réaction en fonction du temps et de la pression à 400°C sur l'oxyde de fer non supporté (0,5 g)

SELECTIVITES

En examinant la figure III.1.23 qui représente la répartition des produits cycliques de la réaction, on observe la présence en quantités très importantes de crésol à basse pression. Ces quantités décroissent au cours du temps et avec l'augmentation de la pression. On note l'apparition de produits polyméthylaromatiques surtout à 10 et 20 bars ainsi qu'une augmentation de l'hydrogénation avec la pression.

L'évolution du rapport CH_4/C_7 est portée dans la figure III.1.24.

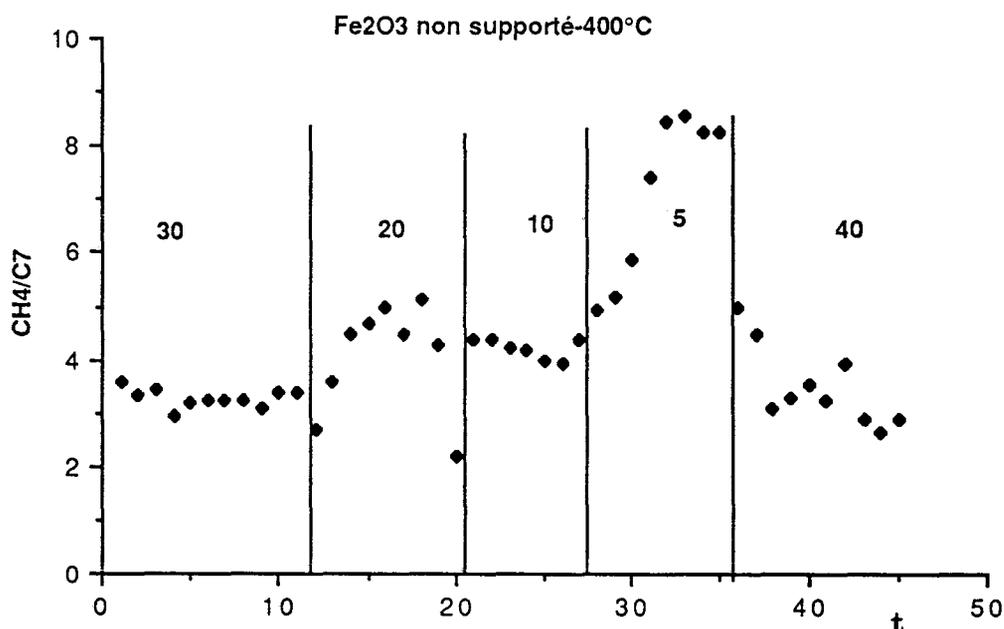


Figure III.1. 24. Rapport CH_4/C_7 en fonction du temps et de la pression (en bars) dans la réaction à 400°C.

Comme on le voit, l'hydrogénolyse multiple est toujours très importante comme on pouvait l'attendre pour des catalyseurs au fer qui sont en général très hydrogénolysants. Cependant cette proportion semble décroître avec l'augmentation de la pression comme cela a été observé sur des catalyseurs au nickel ou au cobalt (10, 63, 64).

Les valeurs obtenues pour les vitesses de formation de méthane sont rassemblées dans le tableau III.1.17:

P (bars)	5	10	20	30	40
CH ₄ /C ₇	7,8	4,4	4,0	3,26	3,5
Vitesse	0,31	0,24	0,26	0,22	0,28

Tableau III.1. 17. Rapport CH₄/C₇ et vitesses de formation de méthane sur l'oxyde de fer massique (0,5 g) à 400°C.

L'hydrogénation augmente avec la pression mais pas comme on aurait pu le prévoir à partir des valeurs de l'équilibre d'hydrogénation du toluène; le rapport MCH/TOL passe d'une valeur de 0,1 à 20 bars à 0,35 à 40 bars, figure III.1.25. Il faut remarquer que nous n'avons pas détecté la présence de méthylcyclohexane pour les paliers à 5 et 10 bars. Dans chaque palier le rapport semble rester assez stable. On peut dire qu' il s'agit d'un bon catalyseur d'hydrogénolyse et d'hydrogenation.

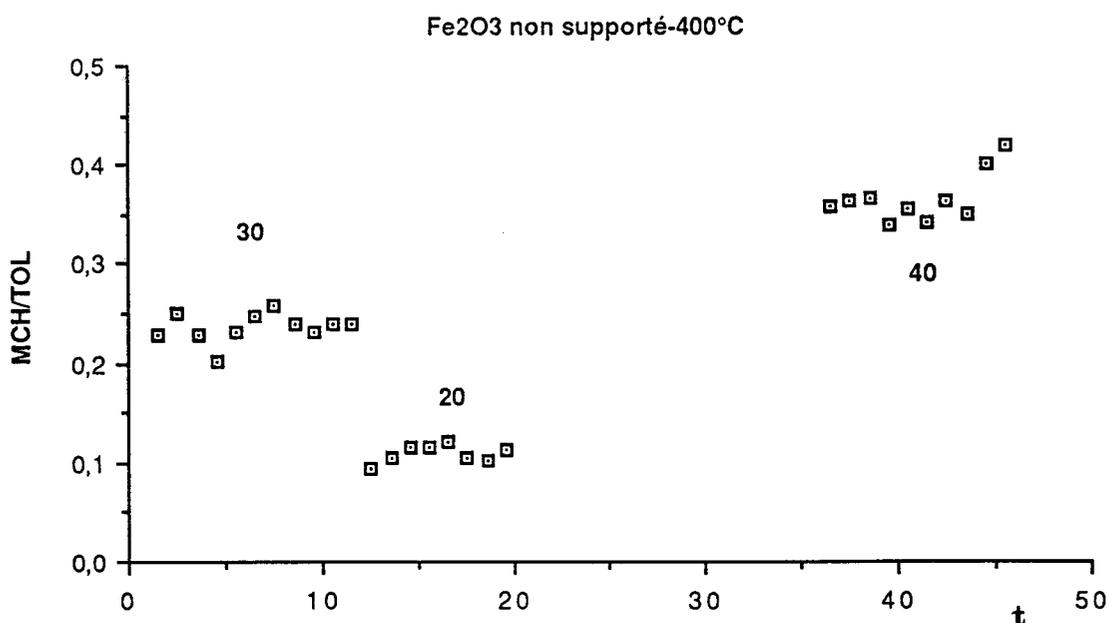


Figure III.1. 25. Variations du rapport MCH/TOL avec la pression sur le catalyseur Fe₂O₃ massique (0,5 g) à 400°C.

Comme on l'a déjà dit la proportion des produits phénoliques décroît avec la pression (exception faite pour le palier à 5 bars). Sur la

figure III.1.26 on a reporté les valeurs du rapport phénols/hydrocarbures en fonction de la pression et du temps.

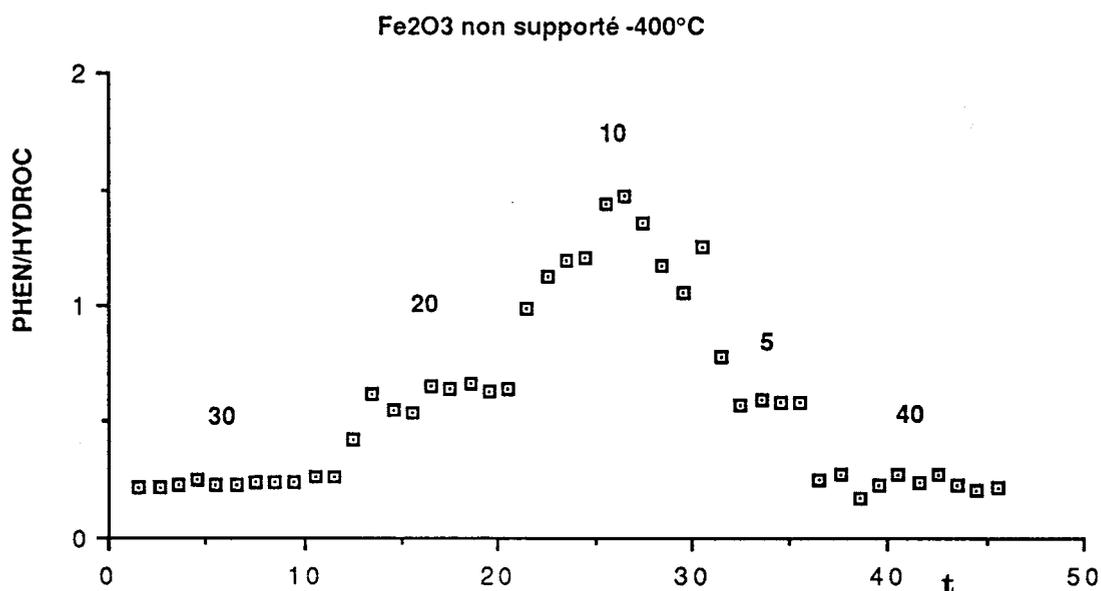


Figure III.1. 26. Rapport phénols/hydrocarbures à 400°C en fonction du temps et de la pression (en bars) sur l'oxyde de fer non supporté.

Les quantités globales d'hydrocarbures et de phénols obtenues avec ce catalyseur sont rassemblées dans le tableau III.1.18

P (bars)	5	10	20	30	40
Hydrocarbures	0,604	0,461	0,664	0,84	0,84
Phénols	0,396	0,539	0,336	0,16	0,16

Tableau III.1. 18. Proportion d'hydrocarbures et de phénols sur le catalyseur Fe₂O₃ (0,5 g) à 400°C.

Il est à remarquer aussi l'analogie entre les évolutions des rapports CH₄/C₇ et phénols/hydrocarbures. Par ailleurs ces variations sont opposées à celles subies par le rapport MCH/TOL.

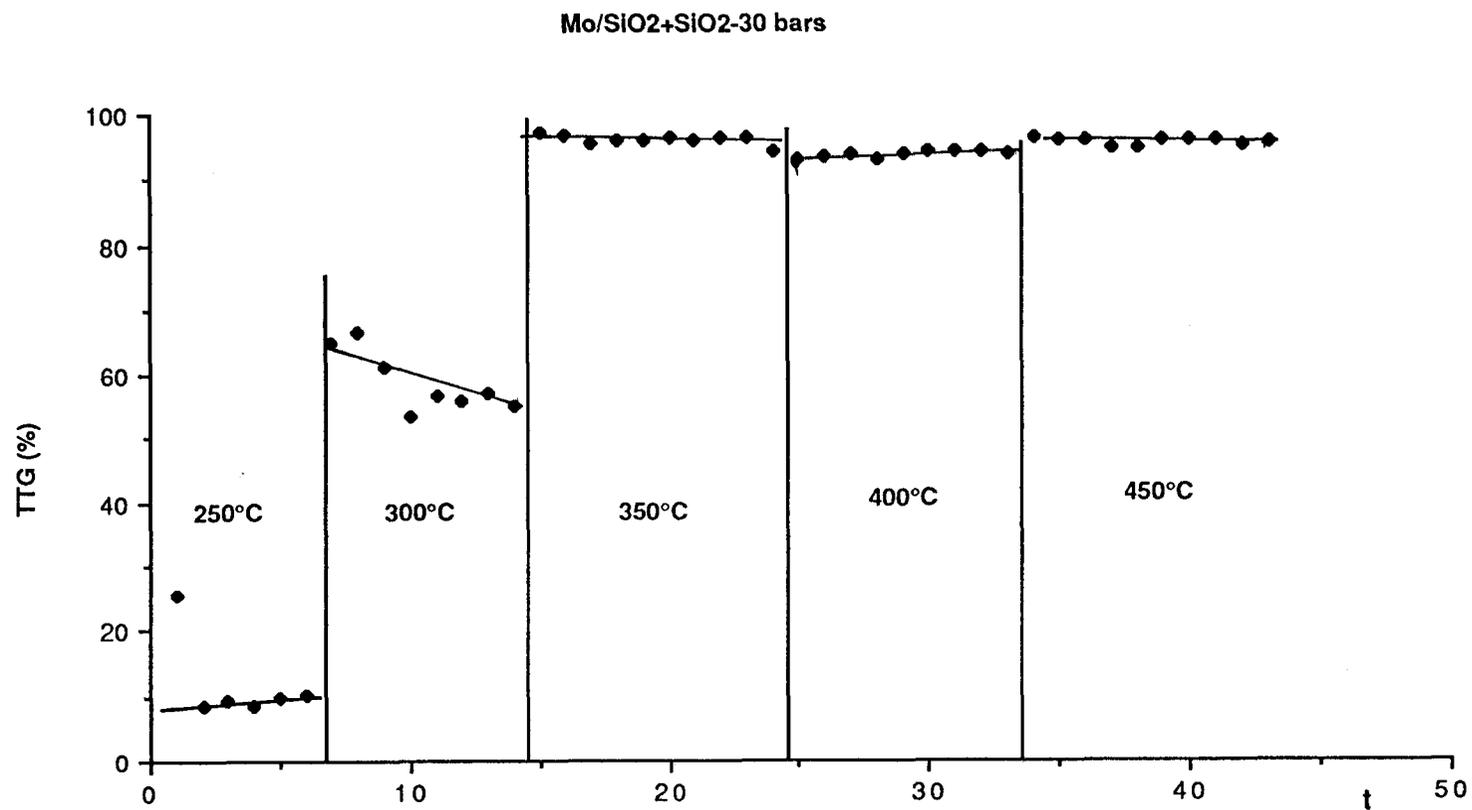


Figure III.1.27. Evolution du taux de conversion de la réaction en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Mo/SiO₂ (0,1 g) sous 30 bars de pression

III.1.3. CATALYSEUR Mo/SiO₂

Le catalyseur au molybdène a été trouvé trop actif pour être utilisé sans dilution. C'est pourquoi on a réalisé une seule expérience avec 0,1 g de catalyseur et 0,4 g de silice Degussa Aerosil 200.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

ACTIVITE

On a travaillé sous une pression de 30 bars à des paliers de température de 250, 300, 350, 400 et 450°C.

Ce catalyseur s'est montré très actif dans la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène, si bien qu'à une température de 350°C, la conversion du réactif a été presque totale (figure III.1. 27).

Nous avons calculé la vitesse de réaction pour les deux premiers paliers où la conversion est inférieure à 60%, les résultats sont dans le tableau III.1. 4.

T°C	250°C	300°C	350°C	400°C
TTG (%)	9,5	58,9	93,8	95,5
V mmol/h.g catalyseur	3,0	18,7		
V mmol/h.g Mo	66,5	412,8		
TN (h ⁻¹)	61,4	375,6		

Tableau III.1.19. Vitesses de réaction sur le catalyseur au molybdène (0,1 g).

SELECTIVITES

Avec ce catalyseur nous avons observé la présence d'une grande quantité de produits polyméthylaromatiques (polyméthylphénols et polyméthylbenzènes) à toutes les températures étudiées. D'ailleurs le rapport CH₄/C₇ est très inférieur à l'unité ce qui confirme le caractère alkylant de ce catalyseur, figure III.1. 28.

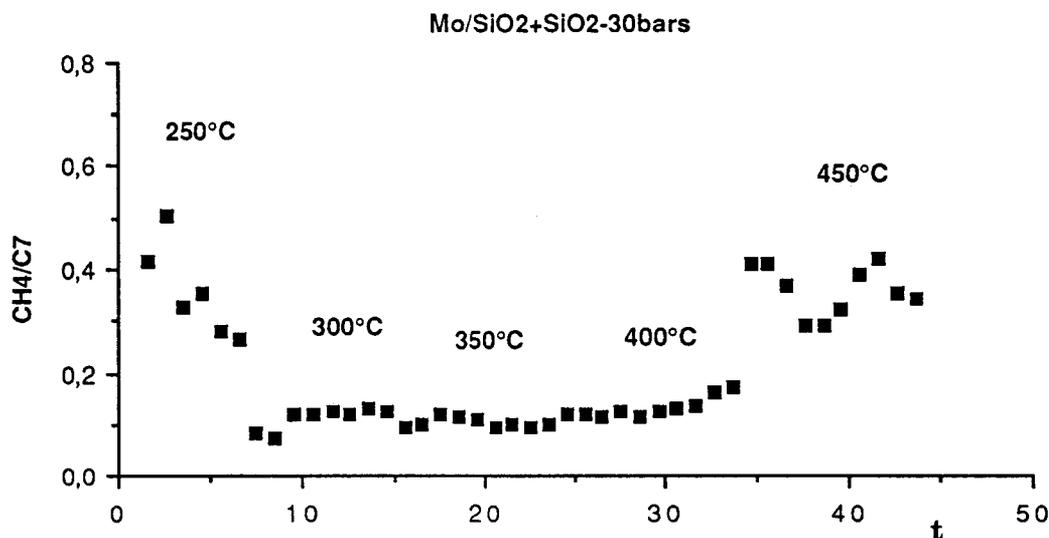


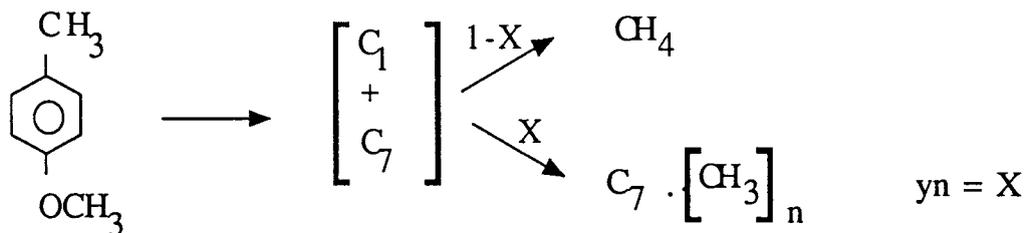
Figure III.1. 28. Evolution du rapport CH₄/C₇ au cours du temps et en fonction de la température sur le catalyseur Mo/SiO₂ (0,1 g).

Comme il a été observé avec le catalyseur au fer, à la température la plus basse, 250°C, l'importance de l'hydrogénolyse multiple semble plus forte qu'aux températures plus élevées. Entre 350°C et 450°C le rapport CH₄/C₇ augmente tout en restant très inférieur à l'unité. Pour comprendre ces évolutions de l'hydrogénolyse multiple nous avons calculé les vitesses de formation de méthane à chaque température qui sont rassemblées dans le tableau III.1. 20:

T(°C)	250	300	350	400	450
CH ₄ /C ₇	0,52-0,25	0,09	0,08	0,11	0,34
Vitesse (mmol/h.g cat)	1,06-0,25	0,666	0,95	1,4	4,0

Tableau III.1. 20. Rapport CH₄/C₇ et vitesses de formation du méthane sur le catalyseur Mo/SiO₂ (0,1 g) sous une pression totale de 30 bars.

Il est intéressant de comparer le déficit de méthane avec la proportion de polyméthylaromatiques (ici surtout polyméthylphénols). Le bilan en composés en C₁ et en C₇ ou plus peut se faire comme suit:



y = fraction molaire de produits polyméthylaromatiques dans les produits cycliques (C₇)

1 - X = rapport molaire CH₄/C₇

Les valeurs de "n" pour les différentes températures sont (voir figures.III.1.28 et III.1.29):

250°C	X = 0,6	300°C	X = 0,9	350°C	X = 0,9
	y = 0,3		y = 0,5		y = 0,5
	n = 2		n = 1,8		n = 1,8

Les valeurs de "n" indiquent que la valeur moyenne d'alkylation serait aux environs de 2, ce qui correspondre à des triméthylphénols et/ou des triméthylbenzènes. Si on fait ce calcul pour 400 et 450°C les valeurs qu'on obtient sont très élevées car les proportions de polyméthylaromatiques sont très faibles. On peut avancer l'explication suivante: à température élevée une quantité notable de polyméthylaromatiques peut se produire mais ces produits seraient très lourds et ils pourraient rester condensés dans certaines parties du montage.

Pour le reste des produits, les rapports molaires sont reportés dans la figure III.1.29. Il est important de remarquer la grande quantité des produits phénoliques, crésol et polyméthylphénols obtenus avec ce catalyseur; cette quantité diminue avec la température. Par contre la quantité d'hydrocarbures aromatiques (toluène et xylène) augmente avec la température.

La variation de la proportion de phénols et d'hydrocarbures avec la température est reportée dans le tableau III.1. 21:

T(°C)	250	300	350	400	450
Hydrocarbures	0,23	0,26	0,35	0,8	0,93
Phénols	0,77	0,74	0,64	0,23	0,11

Tableau III.1.21. Proportions des phénols et d'hydrocarbures en fonction de la température sur le catalyseur au molybdène à 30 bars

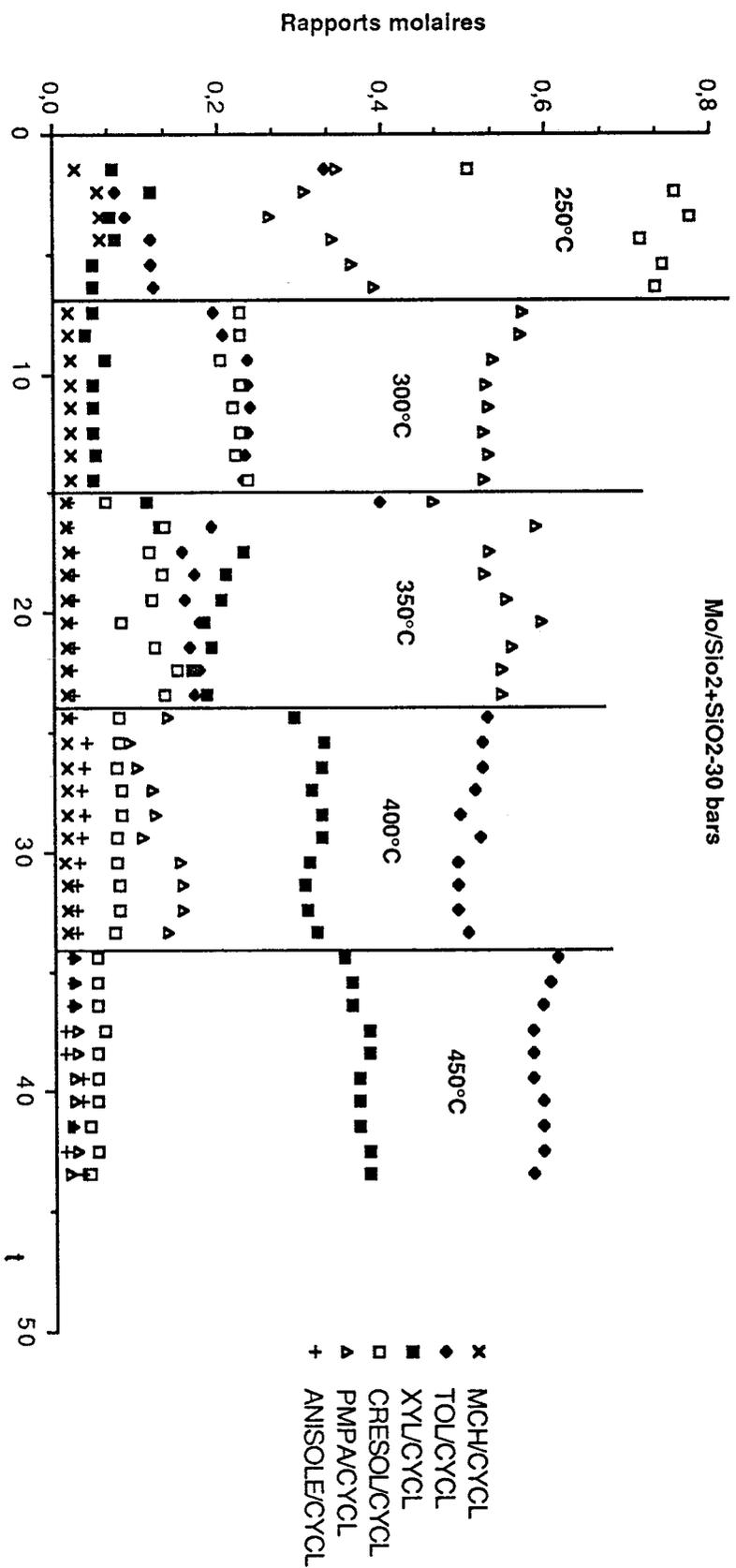


Figure III.1.29. Evolution des rapports molaires des produits cycliques en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Mo/SiO₂ (0,1 g) sous 30 bars de pression totale

Cela est encore plus évident si l'on regarde le rapport phénols/hydrocarbures au cours de la réaction, figure III.1.30.

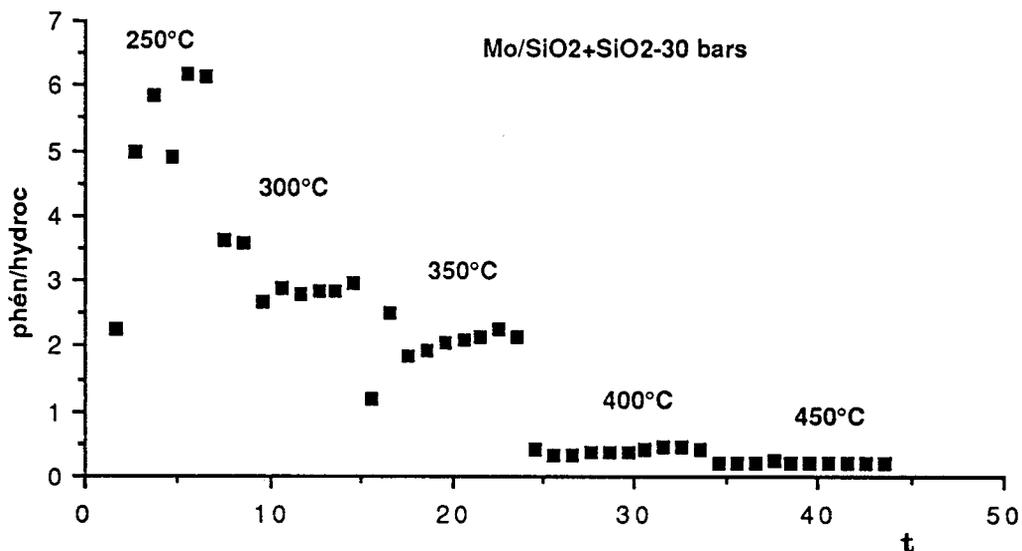


Figure III.1. 30. Evolution du rapport phénols/hydrocarbures dans le temps en fonction de la température sous pression de 30 bars .

En effet le rapport diminue entre une valeur de 6 à 250°C et une valeur de 0,2 à 450°C.

Contrairement aux catalyseurs à base de fer, le molybdène est peu hydrogénant. Ainsi le rapport MCH/TOL reste faible pendant toute la réaction, et surtout à haute température comme on le montre dans la figure III.1.31. De plus ces valeurs sont toujours très loin de l'équilibre thermodynamique pour l'hydrogénation du toluène sous 30 bars (tableau III.1. 22).

T (°C)	250	300	350	400	450
(MCH/TOL) _{eq}	2.10 ⁵	2435	65	2,9	0,21
(MCH/TOL) _{exp}	0,41	0,04	0,023	0,005	0,01

Tableau III.1. 22. Valeurs d'équilibre et expérimentales du rapport MCH/TOL en fonction de la température sur le catalyseur Mo/SiO₂ (0,1 g).

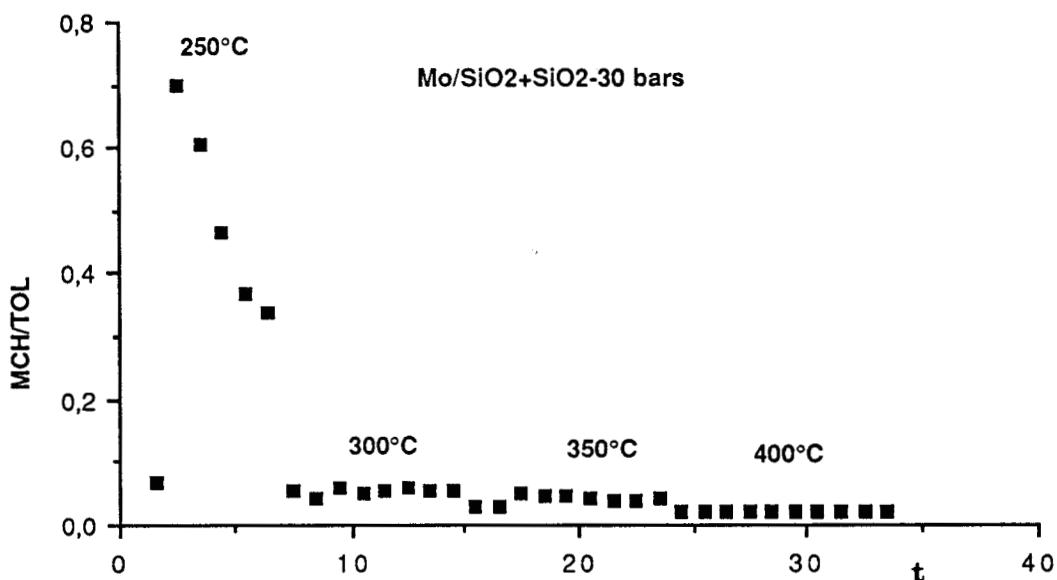


Figure III.1. 31. Evolution de l'hydrogénation en fonction de la température et du temps sur le catalyseur Mo/SiO₂ (0,1 g).

Il faut remarquer qu'au dessus de 300°C, ce rapport est pratiquement constant pour chaque palier, et c'est seulement à 250°C qu'il subit les plus brusques variations. C'est également à cette température que le catalyseur est le moins stable.

Il faut souligner que le molybdène n'est que partiellement réduit, au moins à basse température. Comme on l'a montré dans le chapitre sur la caractérisation des catalyseurs, après réduction à 500°C le degré moyen d'oxydation du molybdène dans le catalyseur est d'environ 1,5. C'est dans cet état que le catalyseur commence à travailler. Comme nous l'avons supposé pour le fer, ce degré d'oxydation peut évoluer en fonction de la température et de la pression, en présence de composés oxygénés et d'hydrogène. Cette évolution pourrait être plus accentuée à 250°C, température à laquelle les variations dans la distribution des produits sont les plus importantes: une chute du rapport MCH/TOL (propriétés hydrogénantes), suivie d'une évolution analogue du rapport CH₄/C₇ et d'une augmentation de la proportion de phénols dans les produits cycliques. On serait tenté d'attribuer ces variations à l'oxydation progressive du molybdène métallique vers des degrés d'oxydation plus élevés. Néanmoins, ces variations ne s'accompagnent pas de changements

brusques de conversion. L'étape limitante de la réaction ne serait-elle donc pas touchée par ces modifications?.

Si on compare les catalyseur au fer et au molybdène, on observe que leur seul point commun est l'évolution des sélectivités à basse température. Les différences entre ces deux catalyseurs sont tout à fait évidentes:

- le molybdène est moins hydrogénant que le fer
- la proportion des phénols obtenue sur le Mo/SiO₂ est beaucoup plus importante que celle obtenue sur le Fe/SiO₂
- la présence d'hydrogénolyse multiple (excès de méthane) sur le catalyseur au fer et d'un déficit de méthane sur le catalyseur au molybdène, qui s'explique (quantitativement à 250 et 300°C) par la formation de polyméthylaromatiques
- une activité du catalyseur au molybdène beaucoup plus importante que celle du catalyseur au fer.

III.1.4.CATALYSEUR Fe Mo/SiO₂

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

ACTIVITE

Pour ce catalyseur (m= 0,5 g) on a travaillé à des températures de 250, 300, 350, et 400°C à la pression de 30 bars. Le taux de conversion varie entre 25% à 250°C et 100% à 400°C, figure III.1. 32.

Le calcul de vitesses de réaction pour ce catalyseur conduit aux valeurs du tableau III.1. 23.

T°C	250°C	300°C	350°C	400°C
TTG	30**	80*	98**	100**
V mmol/h.g catalyseur	1,9	5,12		
V mmol/h.g métal	21,4	57,5		
TN (h ⁻¹)	25,6	69,1		

Tableau III.1.23.Vitesses de réaction sur le catalyseur FeMo/SiO₂ à 30 bars. (* TTG maximum stabilisé, ** TTG moyen)

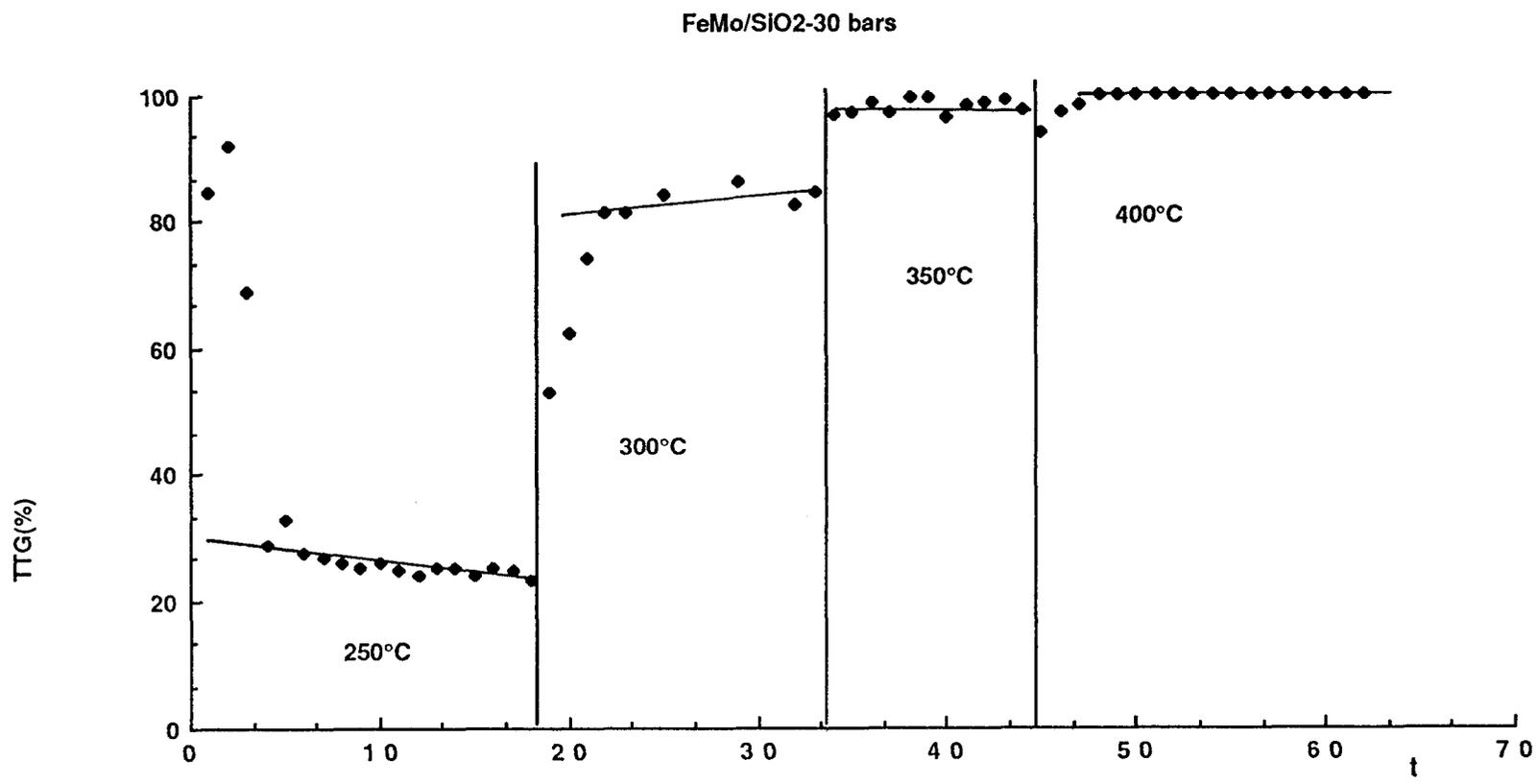


Figure III.1.32. Variations du taux de conversion du méthylanisole en fonction du temps et de la température sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,5 g) sous 30 bars de pression

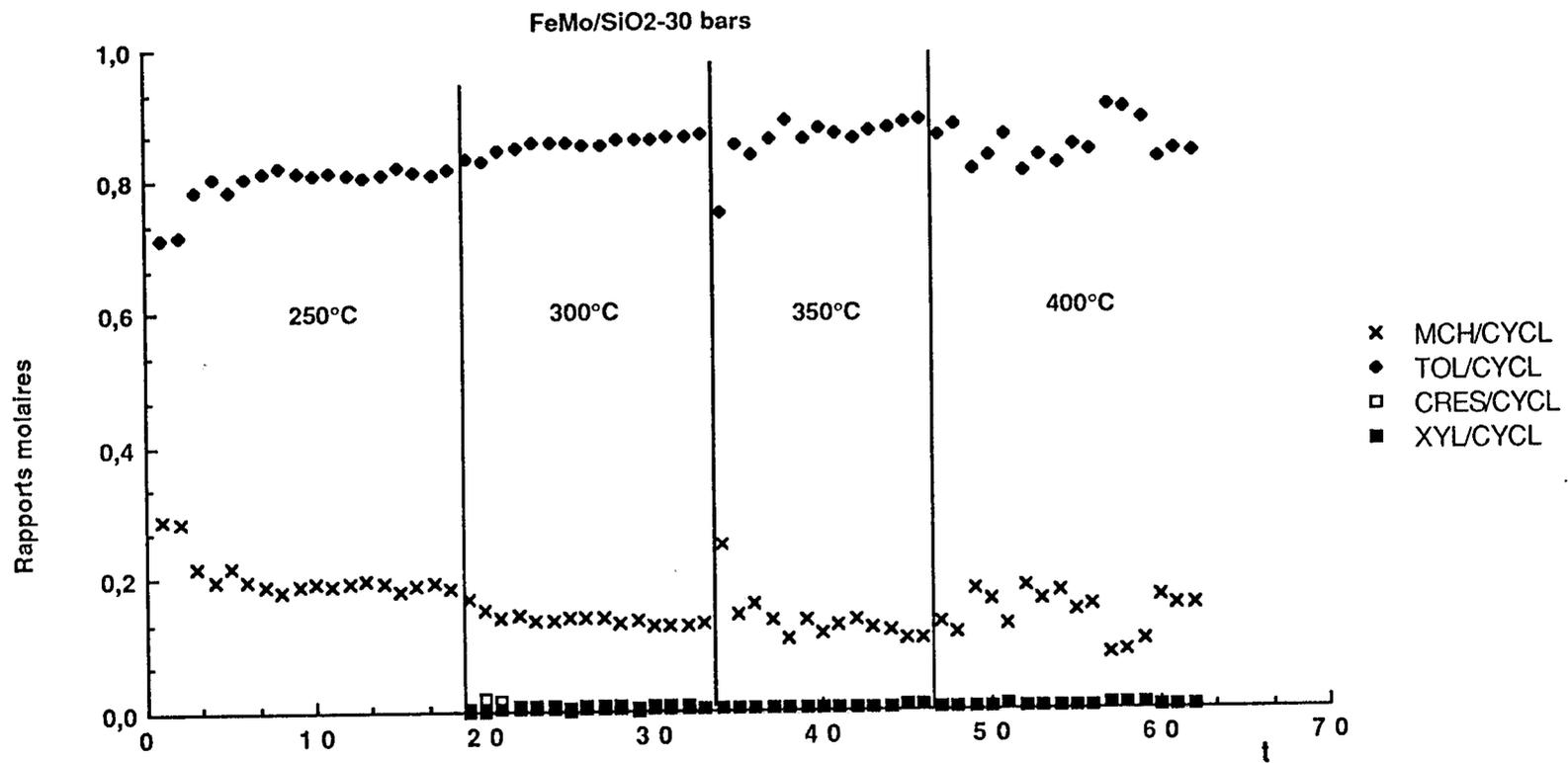


Figure III.1.33. Evolutions des rapports molaires des produits cycliques en fonction du temps et de la température sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,5 g) sous 30 bars de pression

SELECTIVITES

En ce qui concerne la répartition des produits, on n'observe que des hydrocarbures, surtout le méthylcyclohexane, le toluène ainsi que les xylènes en très faible quantité à partir de 300°C. Il y a également des traces de crésol à 300°C (figure III.1. 33).

Le rapport MCH/TOL décroît en fonction de la température, de 0,4 à 250°C, à 0,15 à 400°C (tableau III.1.24), mais la dispersion de points est importante à température élevée comme on le voit sur la figure III.1. 34.

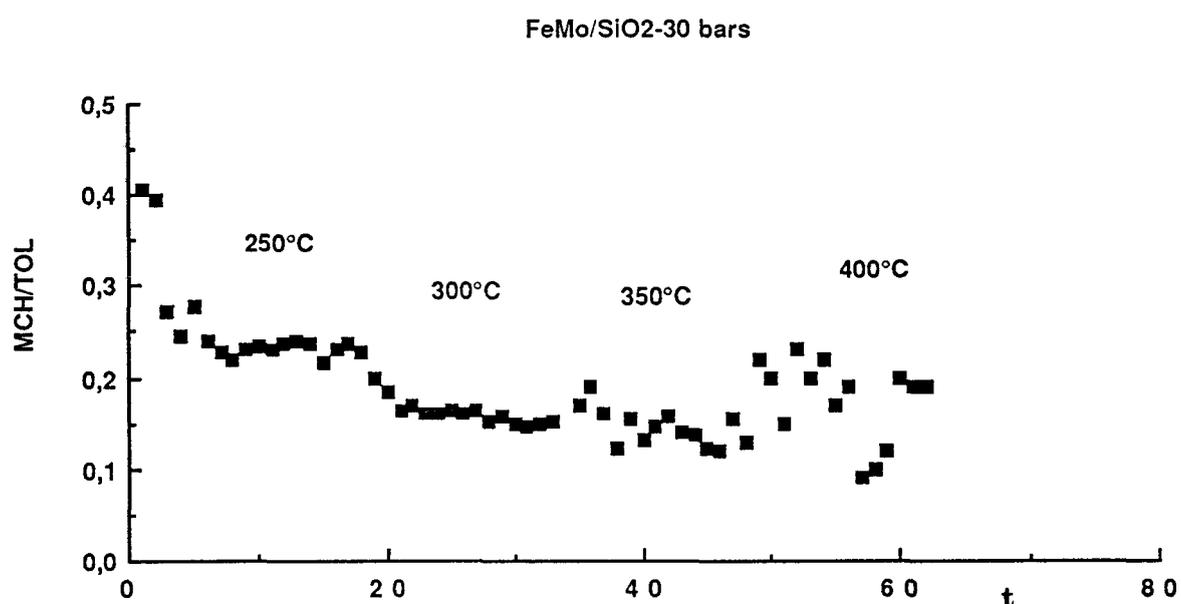


Figure III.1. 34. Evolution du rapport MCH/TOL en fonction du temps et de la température à une pression de 30 bars.

T (°C)	250	300	350	400
(MCH/TOL) _{eq}	2.10 ⁵	2435	65	2,9
(MCH/TOL) _{exp}	0,25	0,16	0,16	0,38

Tableau III.1. 24. Valeurs d'équilibre du rapport MCH/TOL en fonction de la température et valeurs expérimentales sur le catalyseur Fe Mo/SiO₂ (0,5g)

L'hydrogénolyse multiple des liaisons C-C augmente en fonction de la température de réaction comme le montre le rapport CH_4/C_7 qui passe d'une valeur de 0,7 à 250°C à 1,2 à 400°C, figure III.1. 35.

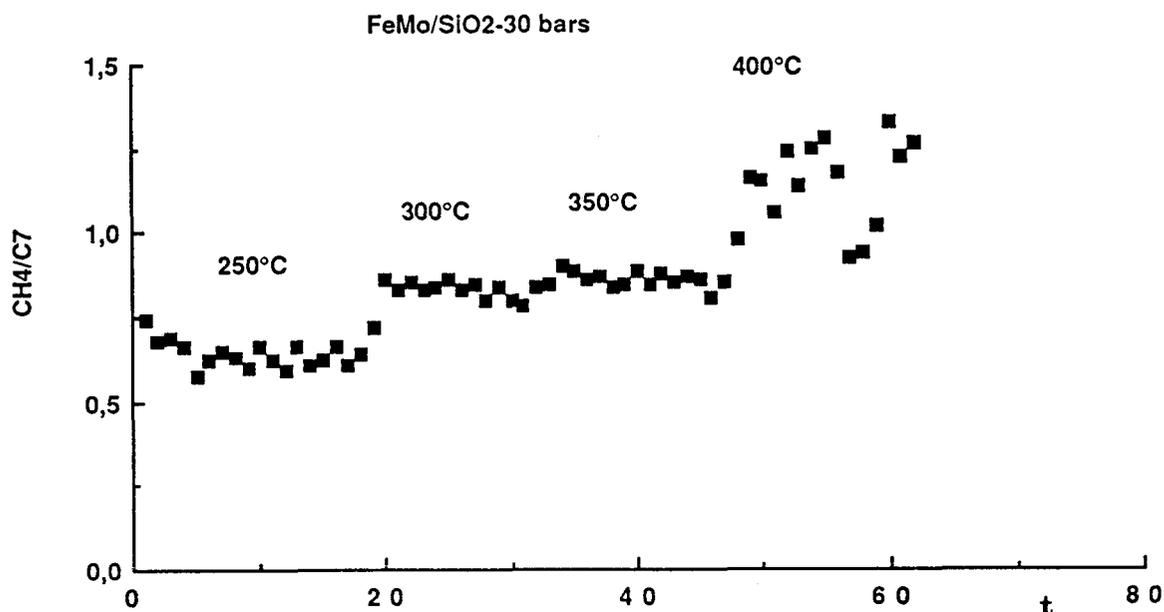


Figure III.1. 35. Variations de l'hydrogénolyse au cours de la réaction à 30 bars sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,5 g).

Néanmoins, toutes ces valeurs ne sont pas très éloignées de l'unité ce qui signifie que l'hydrogénolyse multiple n'est pas trop importante, et qu'il n'y a pas d'alkylation dans les conditions de réaction non plus, ou une compensation entre les deux phénomènes intervient.

INFLUENCE DE LA PRESSION

Pour cette expérience on a suivi l'évolution de la réaction à 10, 15, 20, 30 et 40 bars d'hydrogène.

La conversion a été toujours de 100%, ce qui donnera une distribution des produits certainement très différente de la distribution initiale.

SELECTIVITES

En ce qui concerne la répartition des produits au cours de la réaction, le rapport CH_4/C_7 reste toujours proche de l'unité,

figure III.1.36, ce qui confirme la faible importance de l'alkylation et de l'hydrogénolyse multiple sur ce catalyseur.

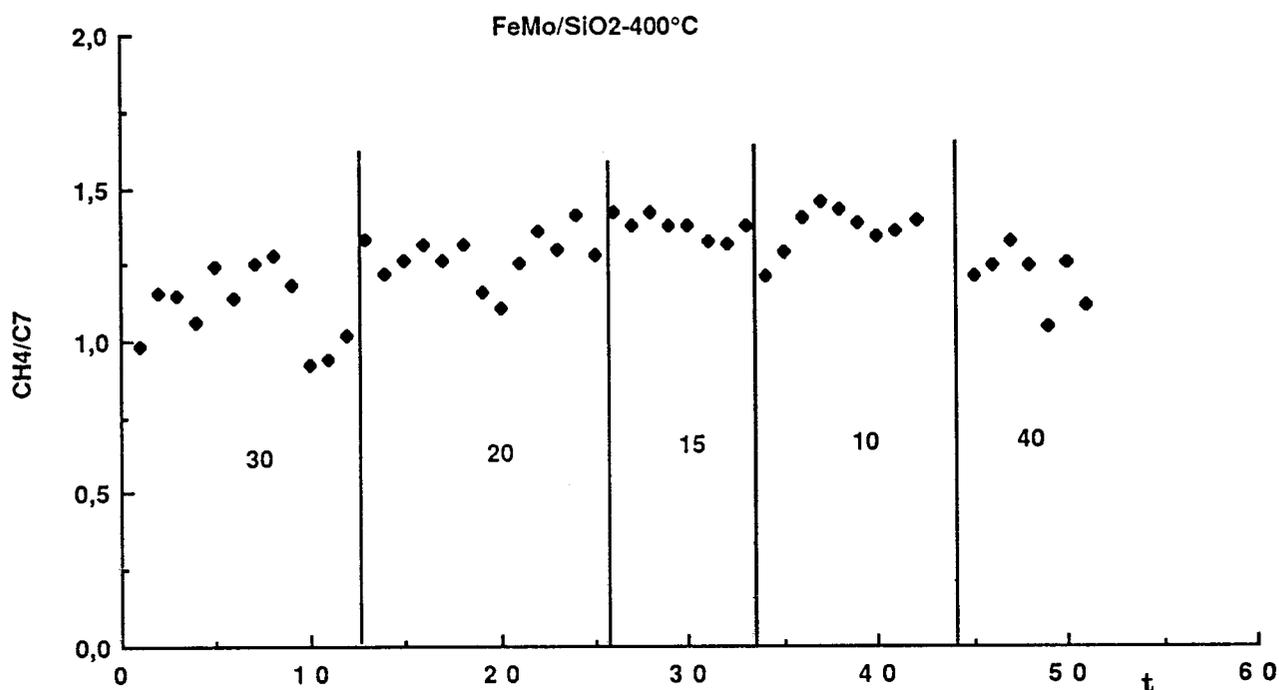


Figure III.1. 36. Evolution de la proportion d'hydrogénolyse dans la réaction à 400°C en fonction de la pression (en bars).

Ce rapport paraît décroître et tendre vers 1 au fur et à mesure que la pression augmente.

Le toluène est le produit principal de réaction, (figure III.1. 37a), sa fraction molaire, proche de l'unité à basse pression diminue lentement jusqu'à 0,8 pour des pressions de 30 et 40 bars. Les autres produits présents sont les xylènes, en très faible proportion et le méthylcyclohexane dont la fraction molaire augmente avec la pression jusqu'à des valeurs d'environ 0,2. Le rapport MCH/TOL augmente donc légèrement avec la pression tout en étant éloigné des valeurs d'équilibre (figure III.1. 37b, tableau III.1. 25).

P (bars)	15	20	30	40
(MCH/TOL) _{eq}	0,37	0,87	2,94	6,98
(MCH/TOL) _{exp}	0,015	0,041	0,2	0,25-0,1

Tableau III.1. 26. Valeurs du rapport MCH/TOL pour l'équilibre et dans la réaction à 400°C .

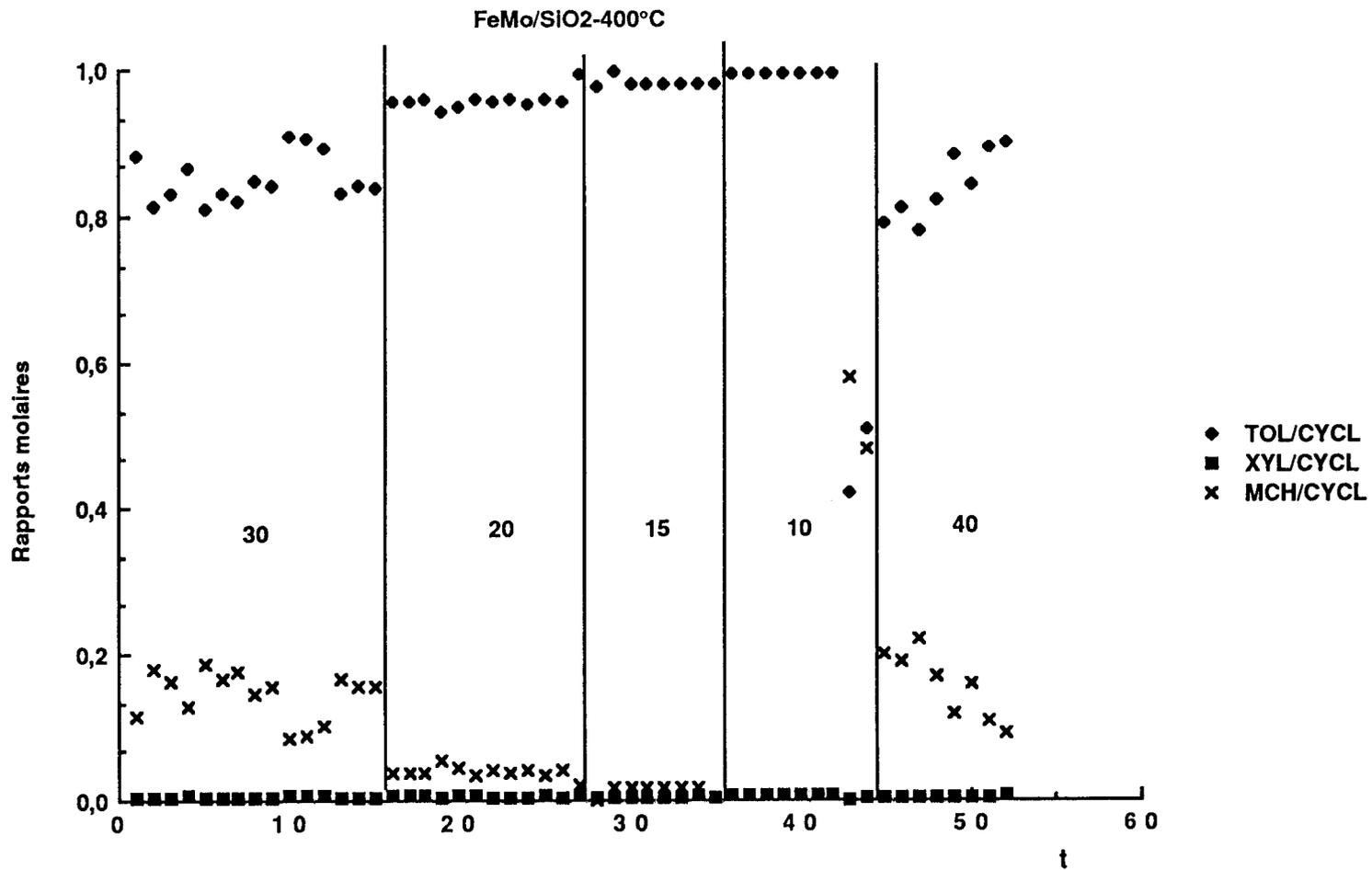


Figure III.1.37. Rappports molaires des produits cycliques en fonction du temps et de la pression à 400°C sur le cataliseur FeMo/SiO₂ (0,1 g)

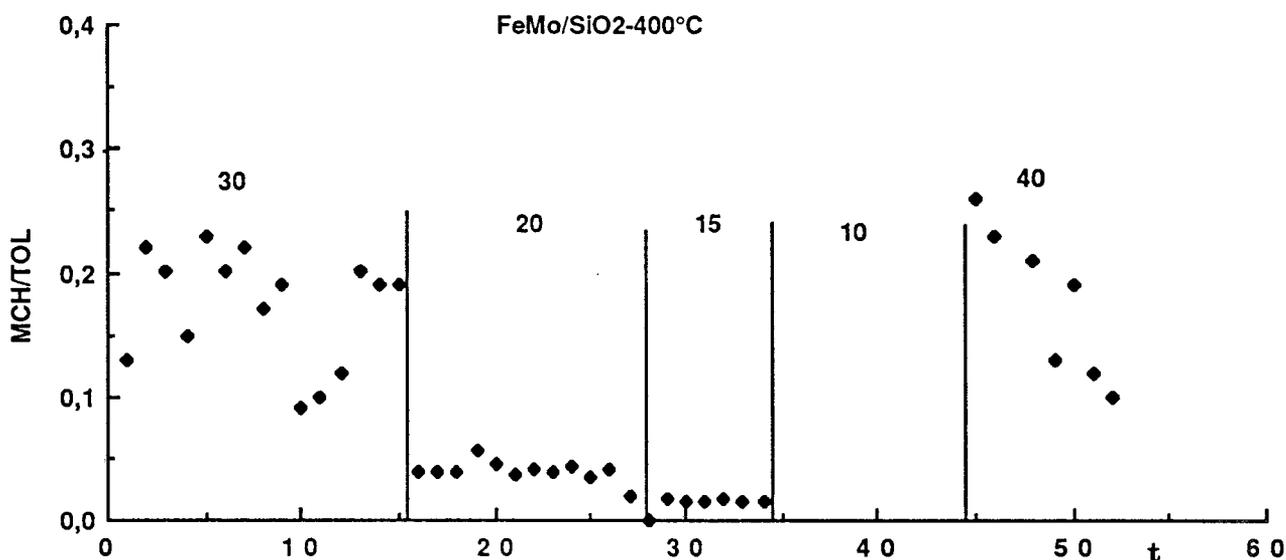


Figure III.1. 37b. Evolution de l'hydrogénation en fonction du temps et de la pression d'hydrogène sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,5 g) à 400°C.

Ce catalyseur est donc peu hydrogénéolysant et peu alkylant. En outre son activité en hydrogénation est intermédiaire entre celles observées sur les catalyseurs au fer et au molybdène. Nous n'avons pas observé de synergie entre les deux métaux, mais la distribution de produits de réaction est plus appropriée que celles obtenues sur les deux catalyseurs monométalliques.

INFLUENCE DE LA DILUTION DU CATALYSEUR

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

ACTIVITE

On a diminué la quantité de catalyseur afin d'obtenir une conversion plus basse et de pouvoir vérifier la présence de certains produits primaires qui pourraient se transformer rapidement à conversion élevée. On a donc travaillé avec une masse de catalyseur de 0,1 g. Sur la figure III.1. 38 on a reporté les taux de conversion obtenus pour les températures de: 250, 300, 350 et 400°C.

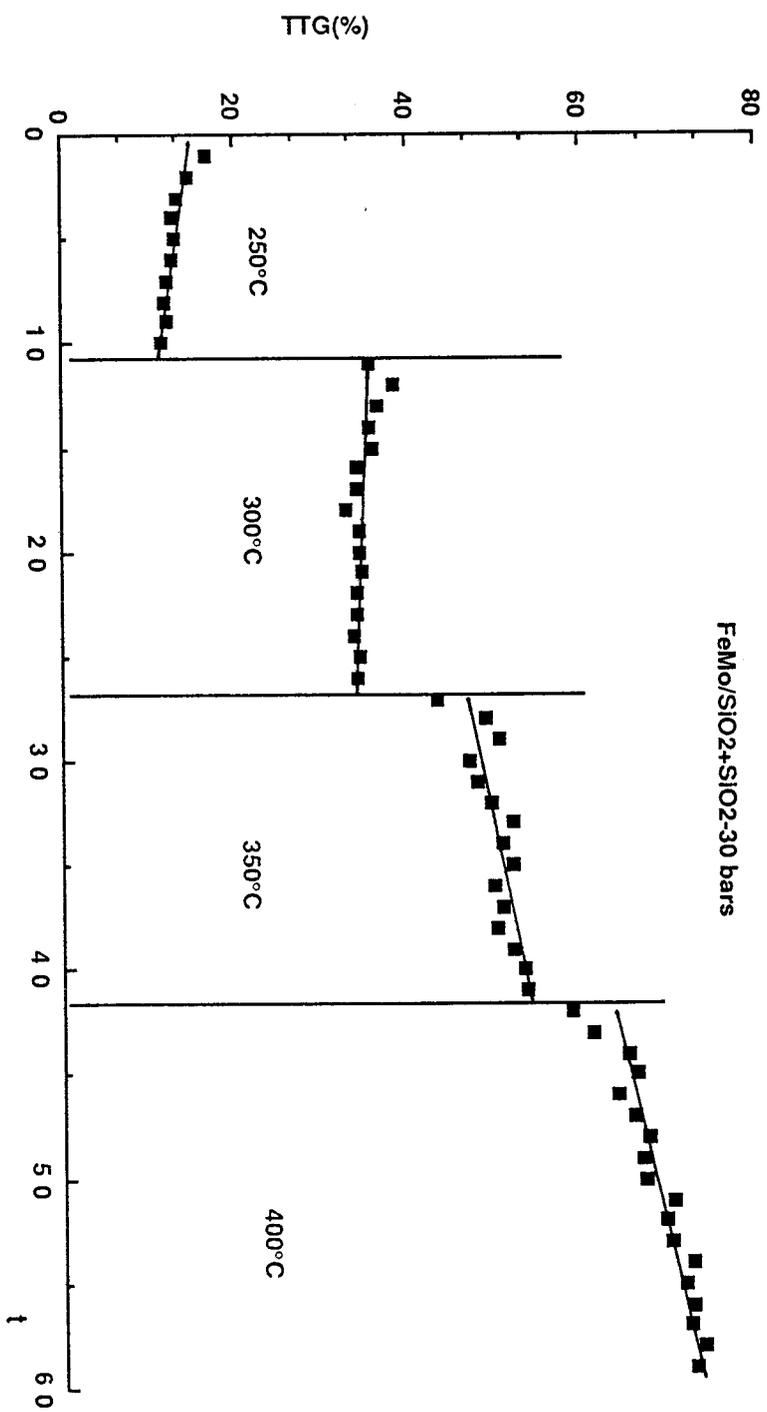


Figure III.1.38. Taux de conversion du méthylanisole sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) en fonction du temps et de la température sous 30 bars de pression totale

Comme on l'a déjà signalé pour d'autres catalyseurs, le premier palier à 250°C montre un TTG légèrement décroissant avec le temps ce qui est l'indice d'une désactivation du catalyseur. Les autres paliers montrent un TTG stable ou légèrement croissant.

Le calcul des vitesses de réaction conduit aux valeurs montrés du le tableau III.1. 26.

Si on compare les vitesses obtenues sur le catalyseur non dilué, (tableau III.1. 23), on voit qu'elles sont plus basses que celles obtenues avec dilution du catalyseur, ce qui est parfaitement normal puisqu'elles sont calculées à partir de taux de conversion beaucoup plus faible.

T°C	250°C	300°C	350°C	400°C
TTG	12	35	52	70
Vmmol/h.g catalyseur	3,8	11,2	16,6	22,4
V mmol/h.g métal	42,7	124	185	249
TN (h ⁻¹)	52	151	224	303

Tableau III.1. 26. Vitesses de réaction sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) sous 30 bars d'hydrogène.

SELECTIVITES

Les fractions molaires dans le groupe des produits cycliques sont rassemblées dans la figure III.1.39. On remarque la présence de crésol et de polyméthylphénols qui étaient absents dans la réaction sur le catalyseur non dilué. On pourrait supposer qu'il s'agit de produits primaires qui subissent une désoxygénation quand le temps de contact est plus long.

On observe néanmoins que les hydrocarbures sont très majoritaires, la proportion de toluène est toujours proche de 80% des cycliques. Le rapport MCH/TOL a une valeur de 0,2 à 250°C il décroît ensuite rapidement selon le profil montré de la figure III.1. 40, à 400°C on a seulement une valeur de 0,08 environ. Ces valeurs sont comme pour toutes les expériences très loin de l'équilibre (tableau III.1. 27).

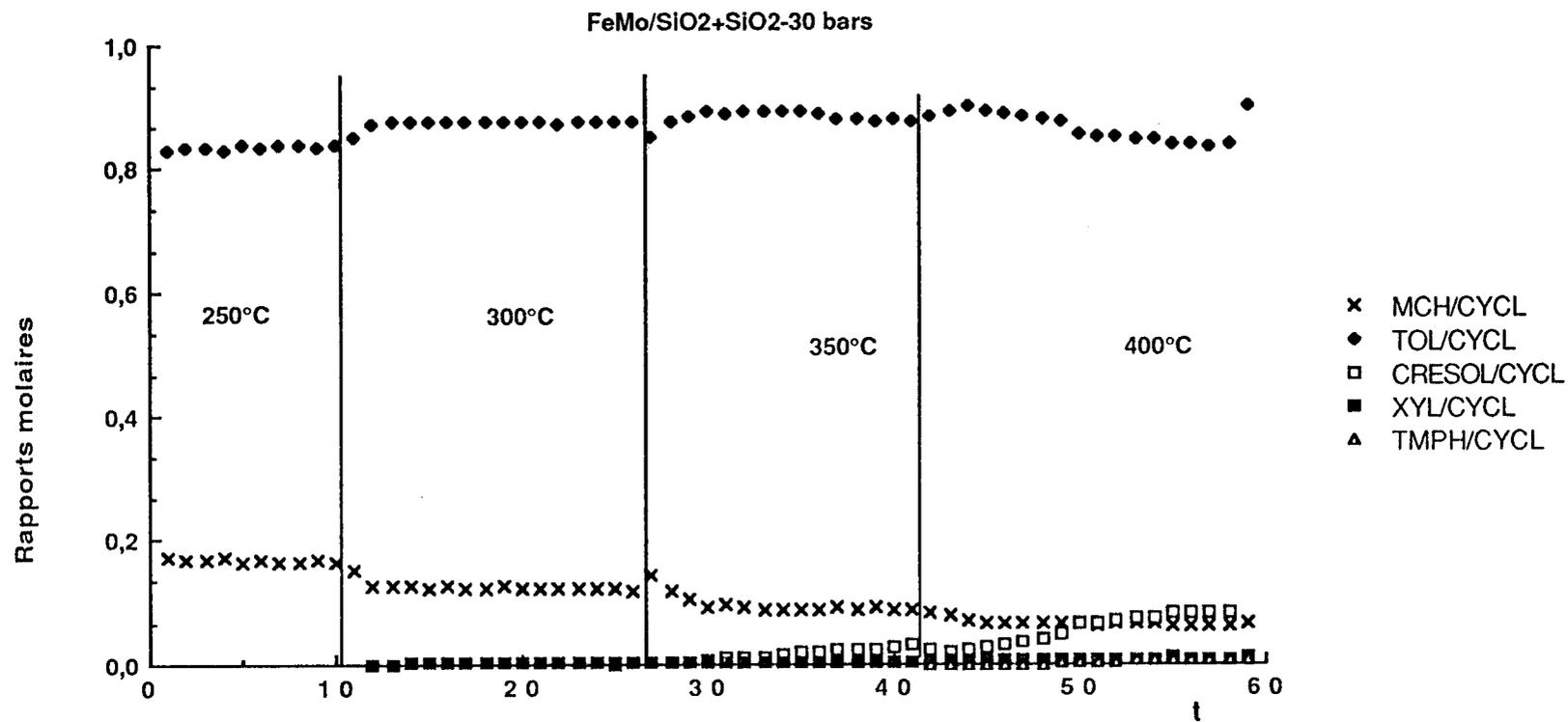


Figure III.1.39. Répartition des produits cycliques de la réaction en fonction du temps et de la température sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) sous 30 bars de pression totale

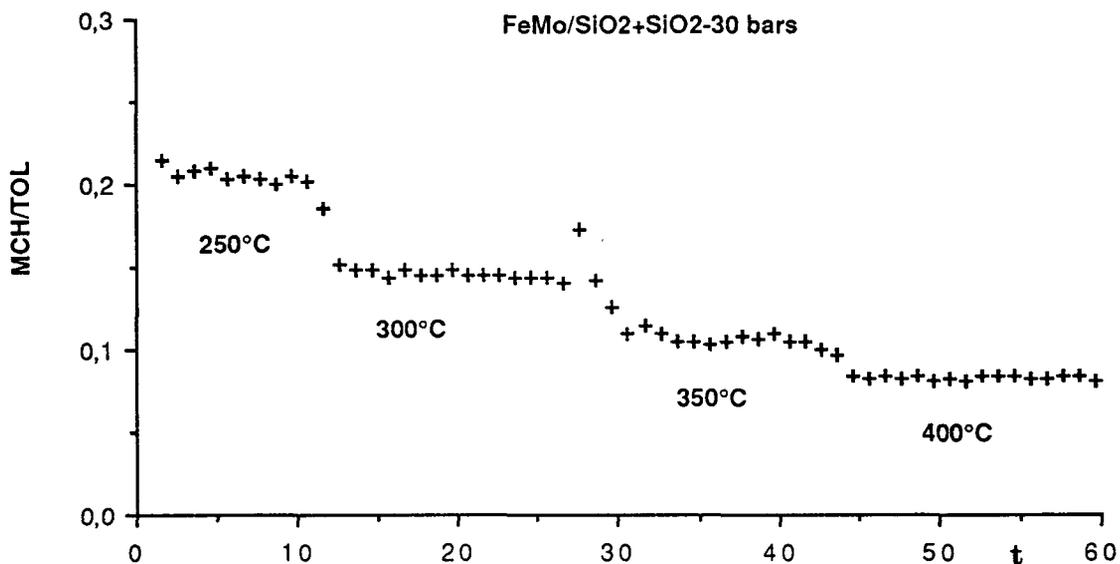


Figure III.1. 40. Evolution du rapport MCH/TOL sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) à 30 bars.

T (°C)	250	300	350	400
(MCH/TOL) _{eq}	2.10 ⁵	2435	65	2,9
(MCH/TOL) _{exp}	0,2	0,14	0,11	0,08

Tableau III.1. 27. Valeurs à l'équilibre du rapport MCH/TOL en fonction de la température et valeurs expérimentales sur le catalyseur Fe Mo/SiO₂ (0,5g)

Il faut remarquer que les valeurs du rapport observées pour toutes les températures sont proches de celles trouvées sur le catalyseur non dilué (figure III.1. 34). Ceci est vrai également pour la distribution de produits cycliques, à l'exception des phénols (figure III.1. 33 et 39)

Le rapport CH₄/C₇ oscille pour toutes les températures autour de l'unité, comme on le voit dans le tableau III.1. 28.

T (°C)	250	300	350	400
CH ₄ /C ₇	0,91	1,05	0,99	1,3
Vitesse	0,015	4,5	6,5	11

Tableau III.1. 28. Rapports CH₄/C₇ et vitesses de formation du méthane sur le catalyseur bimétallique (0,1 g) à 30 bars.

Le rapport phénols/hydrocarbures augmente avec la température, tout en restant assez faible, et surtout avec le temps à 350 et 400°C.

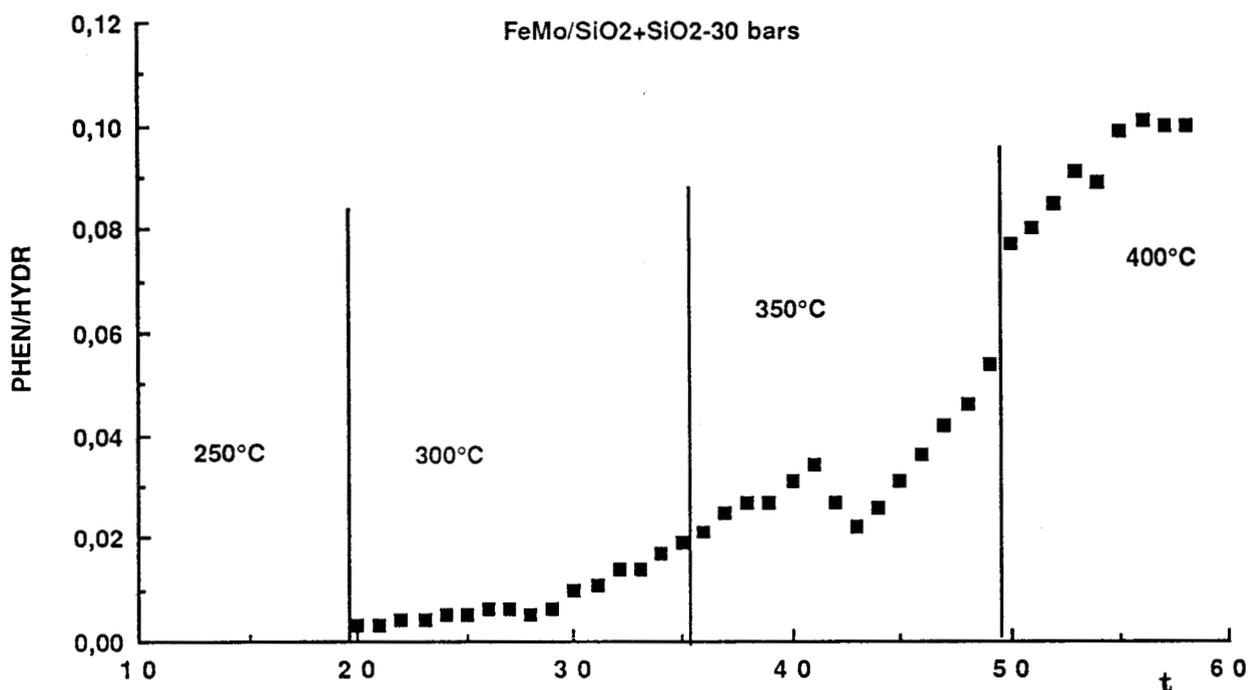


Figure III.1. 41. Rapport phénols/hydrocarbures en fonction de la température et du temps sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) à 30 bars.

INFLUENCE DE LA PRESSION

ACTIVITE

La température de 400°C s'est avérée trop élevée pour ce catalyseur, et on atteint pour tous les paliers sauf pour 10 et 30 bars un TTG d'environ 90%, (figure III.1. 42). Pour un TTG aussi élevé il n'est pas possible de calculer les vitesses de réaction. La valeur obtenue serait d'au moins 30 mmol/h.g de catalyseur ou de 323 mmol/h.g métal. Le TTG varie peu avec la pression entre 20 et 40 bars sur le catalyseur stabilisé

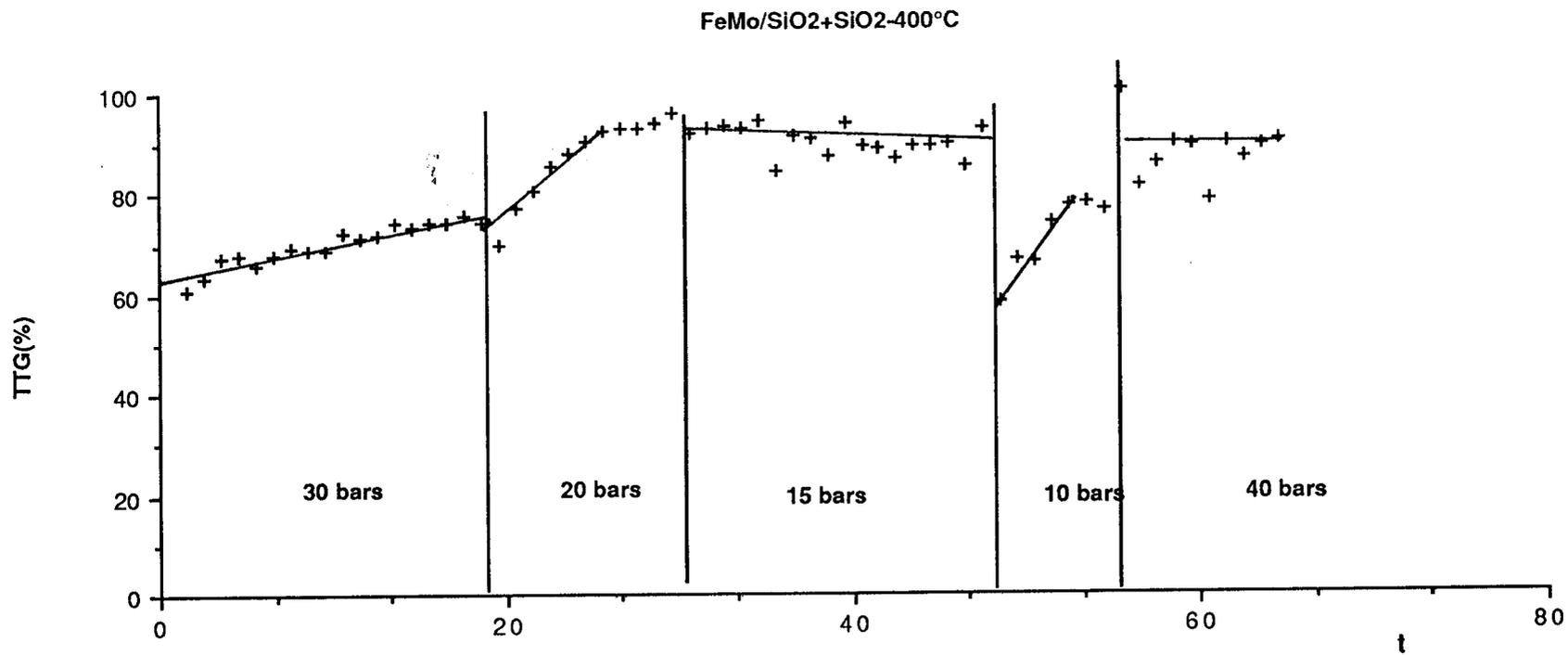


Figure III.1.42. Taux de conversion du méthanol en fonction de la pression et du temps sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) à 400°C

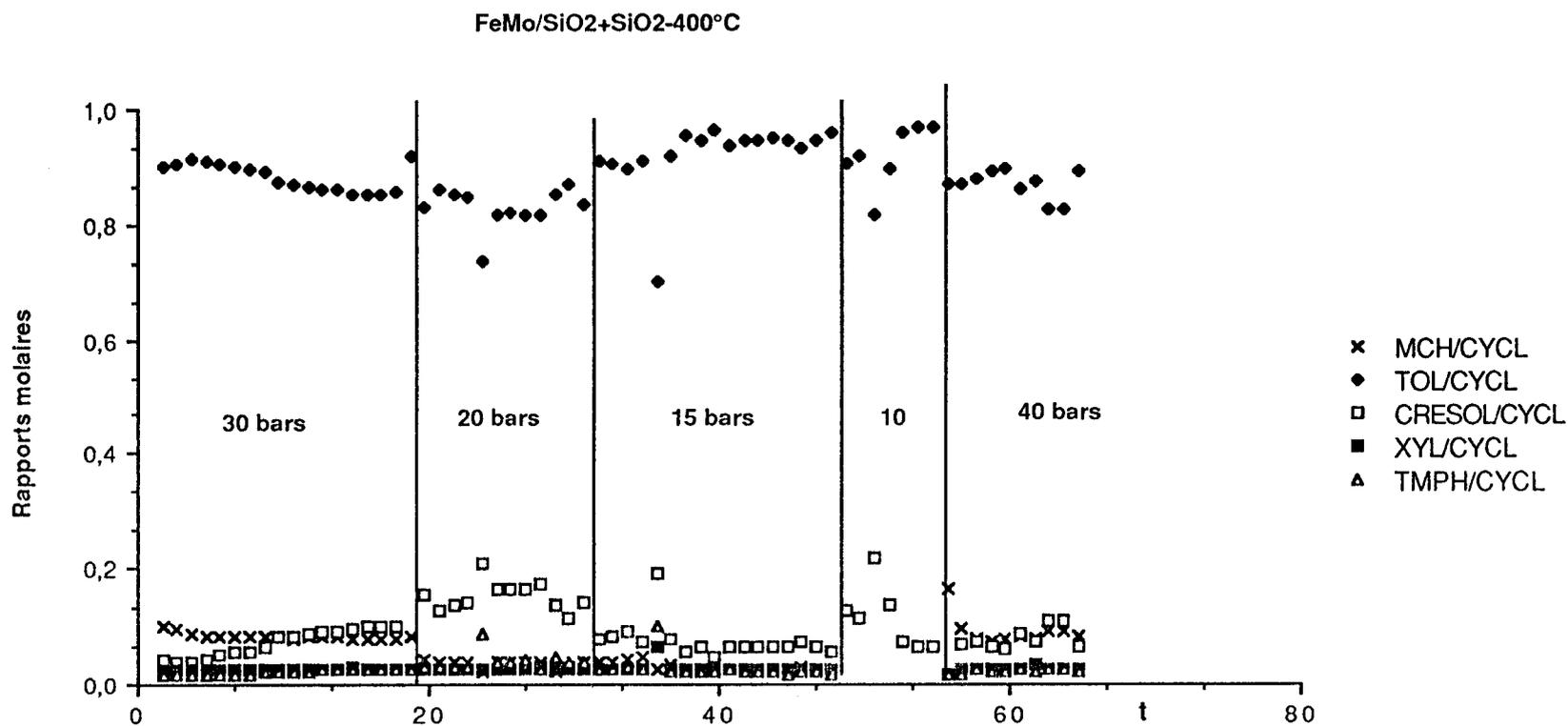


Figure III.1.43. Répartition des produits cycliques de la réaction en fonction du temps et de la pression sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) à 400°C

SELECTIVITES

En ce qui concerne la répartition des produits cycliques, les rapports molaires pour chaque produit sont reportés dans la figure III.1.43.

Comme on le voit, le toluène est toujours largement majoritaire, et la proportion de crésol semblerait passer par un maximum à 20 bars de pression totale. La quantité des xylènes et de triméthylphénol sont faibles avec ce catalyseur.

La proportion d'hydrogénolyse, exprimée par la valeur du rapport CH_4/C_7 comme pour le catalyseur non dilué n'est pas très éloignée de 1. En aucun cas ce rapport ne dépasse pas une valeur de 1,4 (tableau III.1. 29). Les vitesses de formation de méthane sont également stables.

P (bars)	10	15	20	30	40
CH_4/C_7	1,32	1,28	1,13	1,3	1,1
Vitesse (mmol/h.g cat)	0,12	0,13	0,12	0,11	0,12

Tableau III.1. 29. Rapport CH_4/C_7 et vitesses de formation du méthane sur le catalyseur $FeMo/SiO_2$ (0,1 g) à 400°C

L'hydrogénation, comme on pouvait s'y attendre, augmente avec la pression, (figure III.1. 44), on passe d'une valeur de 0,01 à 15 bars à une valeur de 0,08 à 40 bars, ce n'est en aucun cas un processus très important et les valeurs des rapports MCH/TOL sont toujours très inférieures aux valeurs d'équilibre (tableau III.1. 30).

P (bars)	10	15	20	30	40
$(MCH/TOL)_{eq}$	0,11	0,37	0,87	2,94	6,98
$(MCH/TOL)_{exp}$	0,0	0,01	0,02	0,11	0,08

Tableau III.1. 30. Valeurs du rapport MCH/TOL à l'équilibre et dans l'expérience avec le catalyseur $FeMo/SiO_2$ à 400°C .

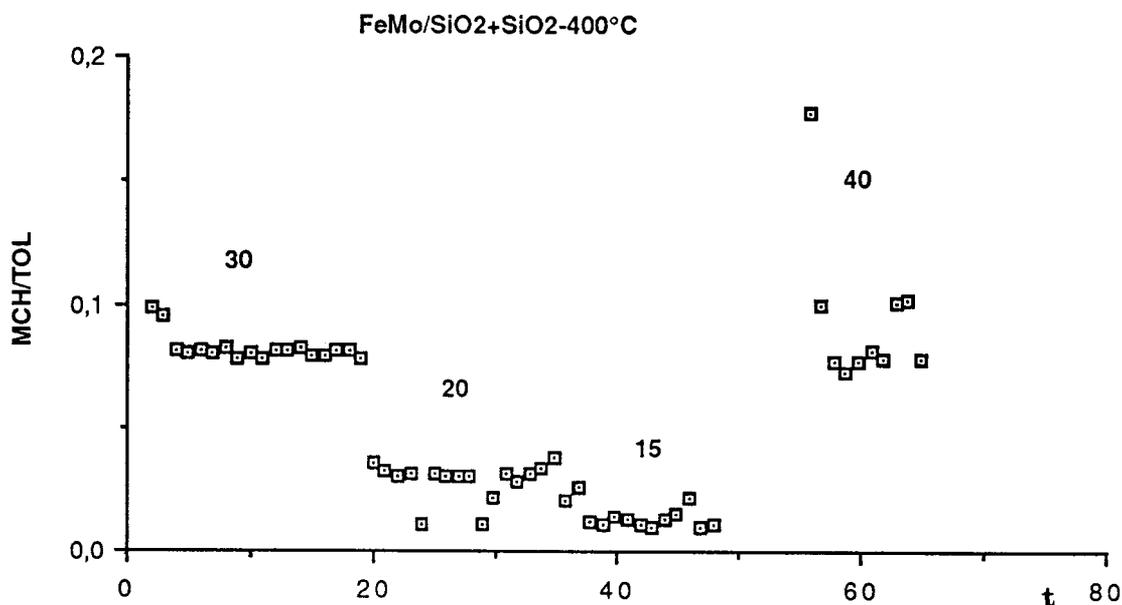


Figure III.1. 44 . Proportion d'hydrogénation en fonction de la pression et du temps.

Le rapport phénols/hydrocarbures est proche de 0,1 quelle que soit la pression, (tableau III.1. 31).

P (bars)	10	15	20	30	40
Hydrocarbures	0,89	0,94	0,85	0,94	0,92
Phénols	0,11	0,06	0,15	0,06	0,08
Phénols/Hydrocarbures	0,12	0,06	0,18	0,06	0,09

Tableau III.1. 31. Proportions d'hydrocarbures et de phénols sur le catalyseur FeMo/SiO₂ (0,1 g) à 400°C.

Dans les tableaux III.1.32 à III.1.37 nous avons rassemblé les résultats correspondant aux vitesses de réaction et aux valeurs des rapports MCH/TOL et CH₄/C₇ pour tous les catalyseurs étudiés jusqu'à présent avant d'aborder l'étude d'un catalyseur particulier comme la boue rouge.

VITESSES DE REACTION						
CATALYSEUR		250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Fe/SiO ₂	mol/h.g cat	2,56	1,6	3,2 *1,8	4,8 *7	-
	mol/h.g métal	58,2	36,4	72,7 *41	109 *160	-
Fe ₂ O ₃ non sup	mol/h.g cat	0,6	1,76	2,6	4,4	5,5
	mol/h.g métal	0,85	2,5	3,7	6,3	7,9
Mo/SiO ₂	mol/h.g cat	*3	*18,7	-	-	-
	mol/h.g métal	*66,5	*412,8	-	-	-
FeMo/SiO ₂	mol/h.g cat	1,9 *3,8	4,48 *11,2	*16,6	*22,4	-
	mol/h.g métal	21,4 *42,7	50,3 *124	*185	*249	-

* Masse de catalyseur=0,1 g

Tableau III.1.32. Vitesses de réaction sur les catalyseurs supportés et sur l'oxyde de fer non supporté à 30 bars de pression totale

HYDROGENATION (MCH/TOL)						
CATALYSEUR	masse de cat	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Fe/SiO ₂	0,5 g	1-1,5	0,4	0,2	0,1	-
Fe ₂ O ₃ non sup	0,5 g	-	2,6-1,8	0,7-0,3	0,2	0,1
Mo/SiO ₂	0,1 g	0,7-0,33	0,05	0,03	0,02	-
FeMo/SiO ₂	0,5 g	0,22	0,15	0,15	0,2	-
	0,1 g	0,2	0,14	0,11	0,08	-
EQUILIBRE		2.E+5	2430	65	2,9	0,21

Tableau III.1.33. Rapport MCH/TOL sur le catalyseurs supportés et sur l'oxyde de fer non supporté à 30 bars de pression totale

HYDROGENOLYSE

CATALYSEUR		250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Fe/SiO ₂	CH ₄ /C ₇	5,72-11,7	3,85	2,11	3,97	-
	Vitesse mmol/h.g cat	0,25-0,08	0,08	0,11 *0,04	0,3 *0,1	-
Fe ₂ O ₃ non sup	CH ₄ /C ₇	25,5-9,7	2,07	0,147	0,09	-
	Vitesse mmol/h.g cat	0,22-0,15	0,09	0,22	0,39	-
Mo/SiO ₂	CH ₄ /C ₇	0,52-0,25	0,09	0,08	0,111	0,34
	Vitesse mmol/h.g cat	1,1-0,25	0,67	0,95	1,36	3,97
FeMo/SiO ₂	CH ₄ /C ₇	0,91	1,05	0,99	1,3	-
	Vitesse mmol/h.g cat	0,015	4,5	0,06	0,11	-

* Masse de catalyseur=0,1 g

Tableau III.1.34. Rapport CH₄/C₇ et vitesses de formation de méthane sur les catalyseurs supportés et sur l'oxyde de fer non supporté à 30 bars de pression totale

VITESSES DE REACTION							
CATALYSEUR		5 bars	10 bars	15 bars	20 bars	30 bars	40 bars
Fe/SiO ₂	mol/h.g cat	-	6,08	-	7,4	7,4	10,6
	mol/h.g Fe	-	138	-	167	167	240
Fe ₂ O ₃ non sup	mol/h.g cat	1,5	1,9	-	3	3,8	-
	mol/h.g Fe	2,1	2,7	-	4,3	5,4	-

**Tableau III.1.35. Vitesses de réaction sur les catalyseurs supportés et sur l'oxyde de fer non supporté à 400°C.
Le TTG pour le catalyseur FeMo/SiO₂ est supérieur à 80%**

HYDROGENATION (MCH/TOL)							
CATALYSEUR	masse de cat	5 bars	10 bars	15 bars	20 bars	30 bars	40 bars
Fe/SiO ₂	0,5 g	0,05	0,03	0,02	0,04	0,1	0,15
						*0,08	*0,17
Fe ₂ O ₃ non sup	0,5 g	-	-	-	0,1	0,24	0,35
FeMo/SiO ₂	0,1 g	-	-	0,01	0,02	0,11	0,08
EQUILIBRE		0,014	0,11	0,37	0,87	2,94	6,98

* Masse de catalyseur=0,1 g

Tableau III.1.36. Rapport MCH/TOL sur le catalyseurs supportés et sur sur l'oxyde de fer non supporté à 400°C

HYDROGENOLYSE (CH ₄ /C ₇)							
CATALYSEUR		5 bars	10 bars	15 bars	20 bars	30 bars	40 bars
Fe/SiO ₂	CH ₄ /C ₇	7,93	6,01	3,96	3,77 * 3	3,97 * 4,5	5,3 * 5,7
	Vitesse mmol/h.g	0,4	0,38 * 0,4	0,27	0,28 * 0,07	0,27 * 0,1	0,33 * 0,16
Fe ₂ O ₃ non sup	CH ₄ /C ₇	0,78	4,4	-	4	3,3	3,5
	Vitesse mmol/h.g	0,31	0,24	-	0,26	0,22	0,28
FeMo/SiO ₂	CH ₄ /C ₇	-	1,32	1,28	1,13	1,3	1,1
	Vitesse mmol/h.g	-	0,12	0,013	0,12	0,11	0,12

* Masse de catalyseur=0,1 g

Tableau III.1.37. Rapport CH₄/C₇ et vitesses de formation de méthane sur les catalyseurs supportés et sur l'oxyde de fer non supporté à 400°C

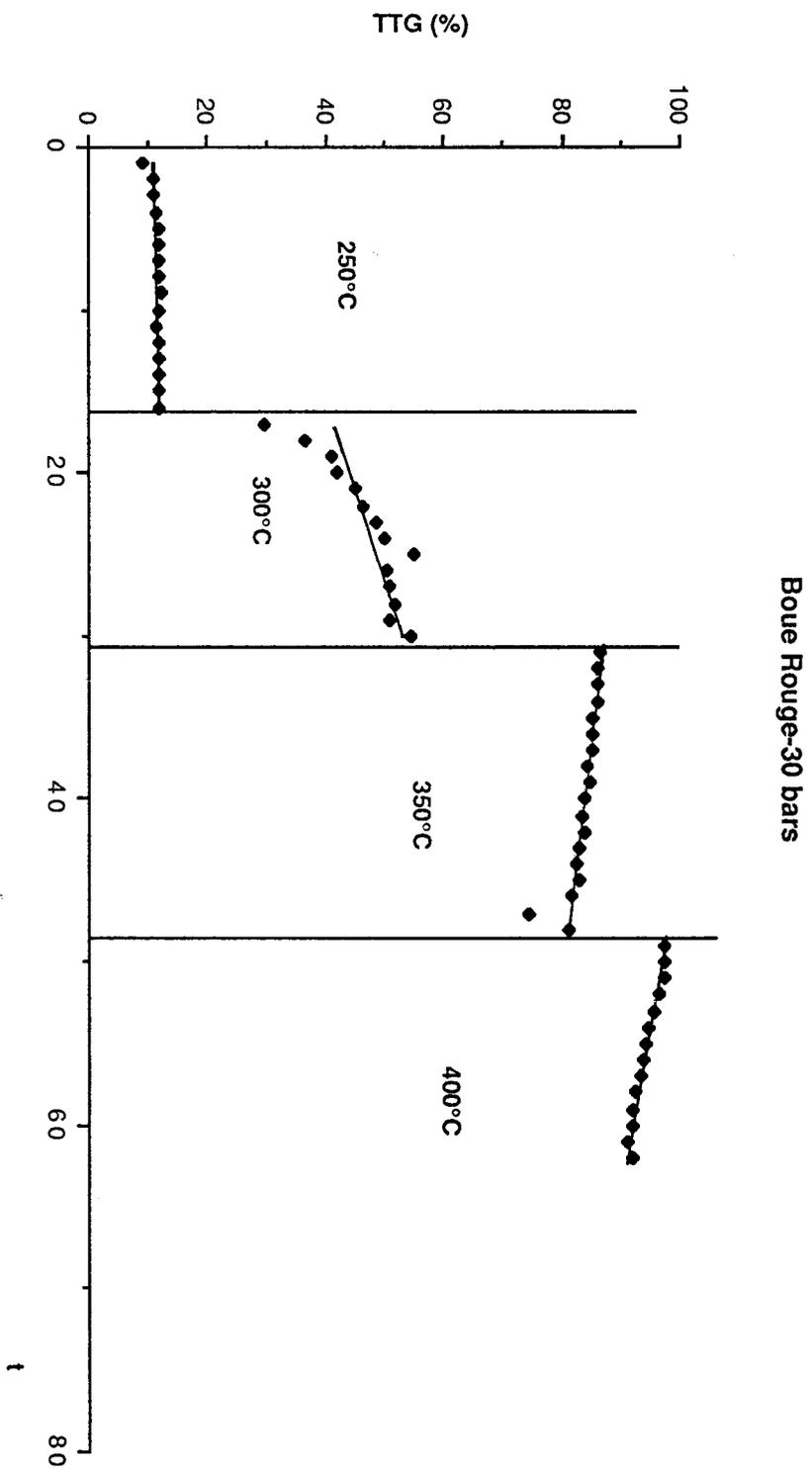


Figure III.1.45. Taux de conversion du méthylanisole en fonction du temps et de la température sous 30 bars de pression sur le catalyseur boue rouge (0,5 g)

Ces vitesses sont plus élevées que les valeurs respectives obtenues avec l'oxyde de fer massique mais elles sont plus faibles que celles obtenues avec le catalyseurs Fe/SiO₂ et FeMo/SiO₂.

Il faut souligner qu'une partie seulement du fer dans la boue rouge peut passer à l'état métallique aux températures utilisées ici, tandis que le fer des autres catalyseurs est plus facile à réduire (voir chapitre 2).

SELECTIVITES

Pour ce catalyseur on a détecté la présence de méthanol à toutes les températures de travail. La présence de méthanol dans les produits montre que la liaison C_{aromatique}-O peut subir une hydrogénéolyse, l'autre produit serait dans ce cas le toluène

La répartition des produits à l'exception de ceux contenant un seul atome de carbone (C₁), est montrée sur la figure III.1. 46.

Les hydrocarbures: méthylcyclohexane et toluène sont majoritaires; le crésol est présent tout au long de l'expérience en très petites quantités.

Comme on le voit le rapport MCH/TOL décroît avec la température sauf entre 250 et 300°C (figure III.1. 47). Cette augmentation pourrait être due à la réduction du catalyseur.

On notera cependant une brusque augmentation de l'hydrogénation lorsqu'on passe de 250°C à 300°C. En effet le catalyseur à 250°C serait encore oxydé, à 300°C la réduction de l'oxyde de fer contenu dans la boue rouge s'amorce ce qui produirait des espèces plus hydrogénantes. Etant donné que l'activité du catalyseur augmente de façon continue dans le temps et avec la température, on peut penser que le nombres de sites actifs augmente mais qu'ils ne sont pas de même nature.

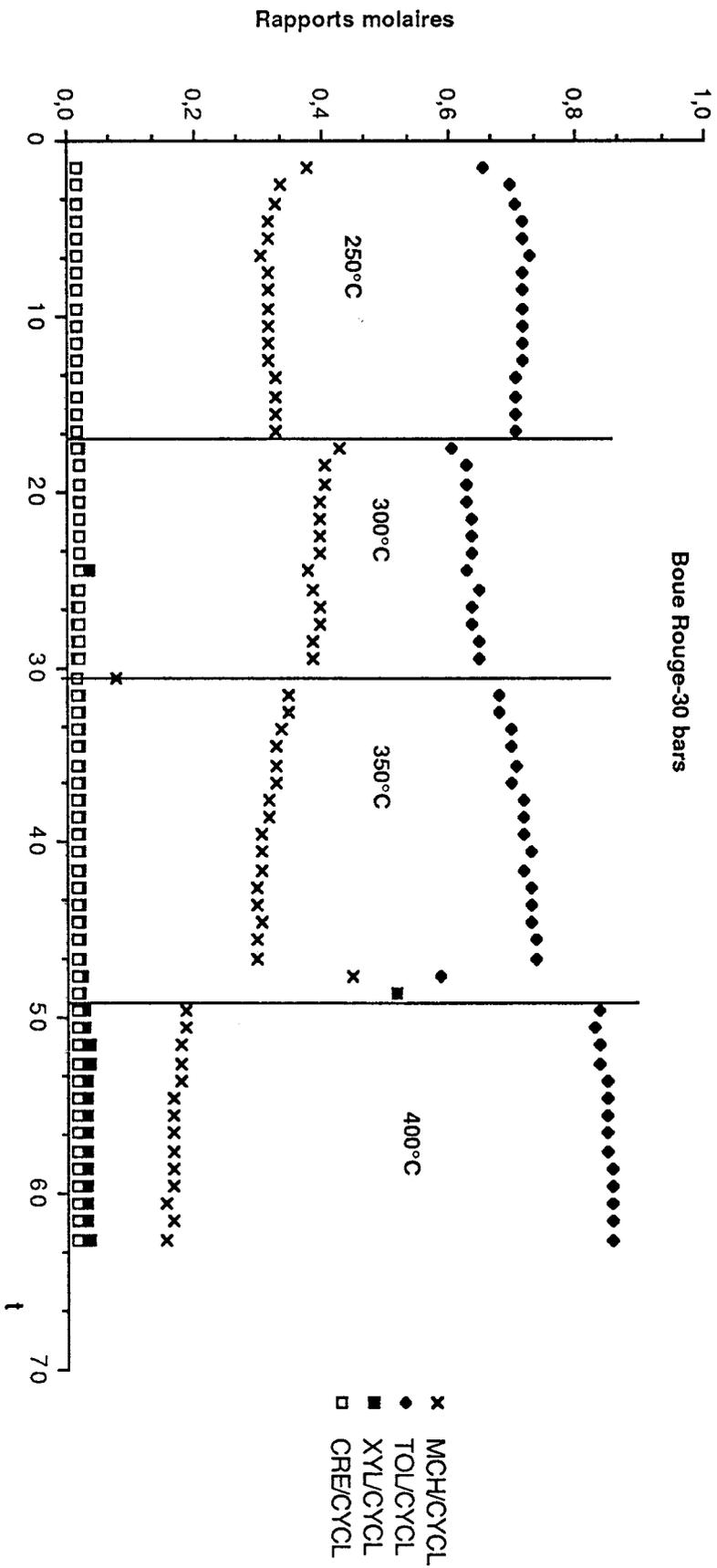


Figure III.1.46. Répartition des produits cycliques en fonction du temps et de la température sur le catalyseur boue rouge (0,5 g) sous 30 bars de pression totale

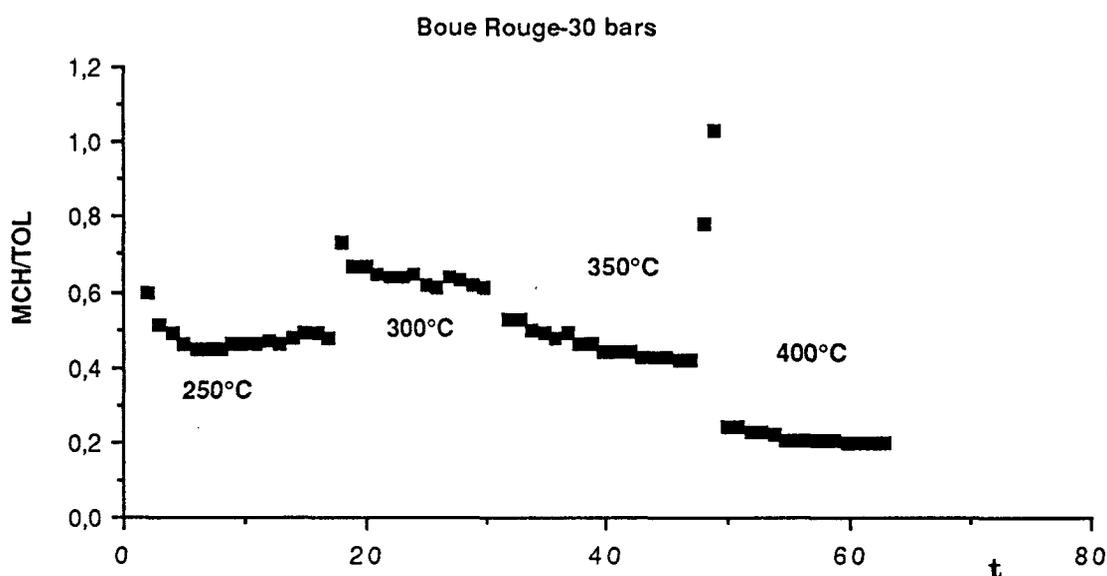


Figure III.1. 47. Evolution de l'hydrogénation dans le temps et avec la température sur la boue rouge (0,5 g) sous 30 bars de pression totale.

Il faut souligner, qu'à toutes les températures le rapport MCH/TOL sur ce catalyseur, comme sur tous les autres étudiés ici, reste très inférieur à la valeur en équilibre thermodynamique, tableau III.1. 39.

T °C	250	300	350	400
$(MCH/TOL)_{eq}$	2.10^5	2435	65	2,9
$(MCH/TOL)_{exp}$				
Boue rouge	0,44	0,63	0,48	0,19
Fe ₂ O ₃	-	2,6-1,8	0,7-0,3	0,2
Fe/SiO ₂	1-1,5	0,4	0,2	0,1
FeMo/SiO ₂	0,22	0,15	0,15	0,2

Tableau III.1. 39. Comparaison entre les valeurs du rapport MCH/TOL à l'équilibre et dans les conditions de la réaction sur la boue rouge et les autres catalyseurs au fer.

Il faut également remarquer la faible quantité de méthanol par rapport à celle de méthane, comme on le voit sur la figure III.1. 48. Le composant principal du groupe C₁ serait donc le méthane. Le rapport

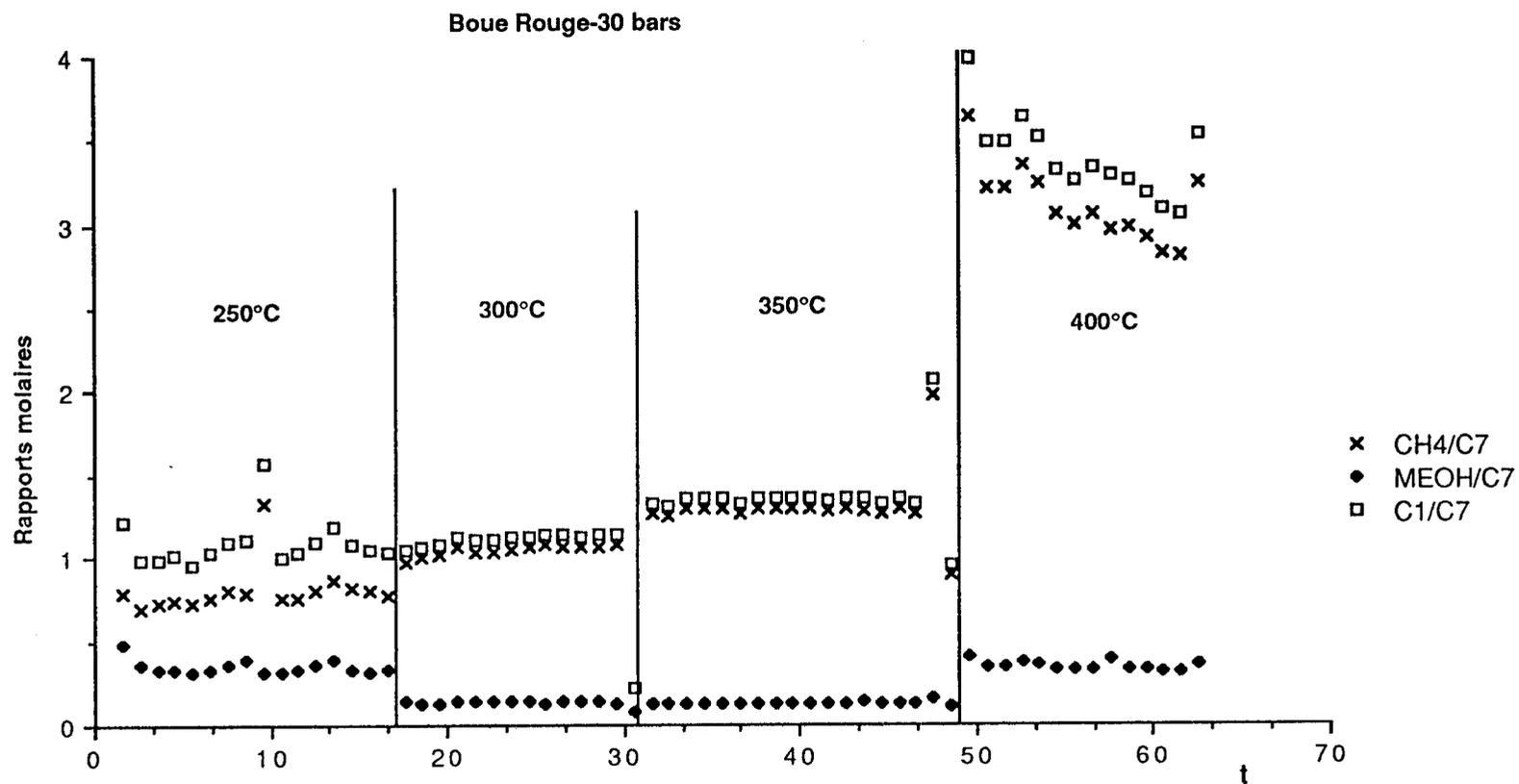
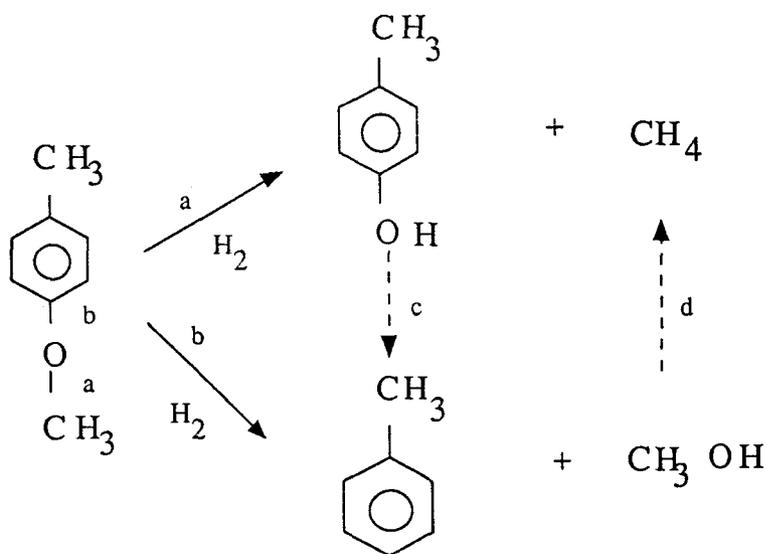


Figure III.1.48. Evolution en fonction du temps et de la température des rapports molaires des produits en C1 de la réaction sur le catalyseur boue rouge (0,5 g) sous 30 bars

C1/C7 augmente avec la température, l'augmentation de la proportion de méthane étant plus importante que celle du méthanol puisque la réduction du fer dans la boue rouge s'effectue progressivement dans un long intervalle de températures (voir la courbe TPR dans le chapitre 2 paragraphe 2.II.1), ceci pourrait être dû à la formation à cette température de sites très hydrogénants.

Comme on l'a déjà expliqué, les principaux processus qui peuvent se produire dans les étapes initiales de la transformation du méthylanisole sont la rupture des liaisons $C_{alkyl}-O$ et $C_{arom}-O$ pour donner respectivement du crésol et du toluène qui seraient accompagnés de méthane et/ou de méthanol. Selon le schéma suivant on pourra comparer l'importance relative des deux processus ainsi que de la conversion de méthanol en méthane:



Les valeurs des rapports $TOL/(TOL+CRESOL)$ et $CH_3OH/(CH_3OH+CH_4)$ obtenus dans cette expérience sur la boue rouge sont rassemblées dans le tableau III.1. 40.

T(°C)	250	300	350	400
TOL/(CRES+TOL)	1	0,995	1	1
CH ₃ OH/(CH ₄ +CH ₃ OH)	0,28	0,061	0,047	0,0085

Tableau III.1. 40. Répartition des produits dans les groupes C₁ et C₇ sur la boue rouge à 30 bars de pression totale.

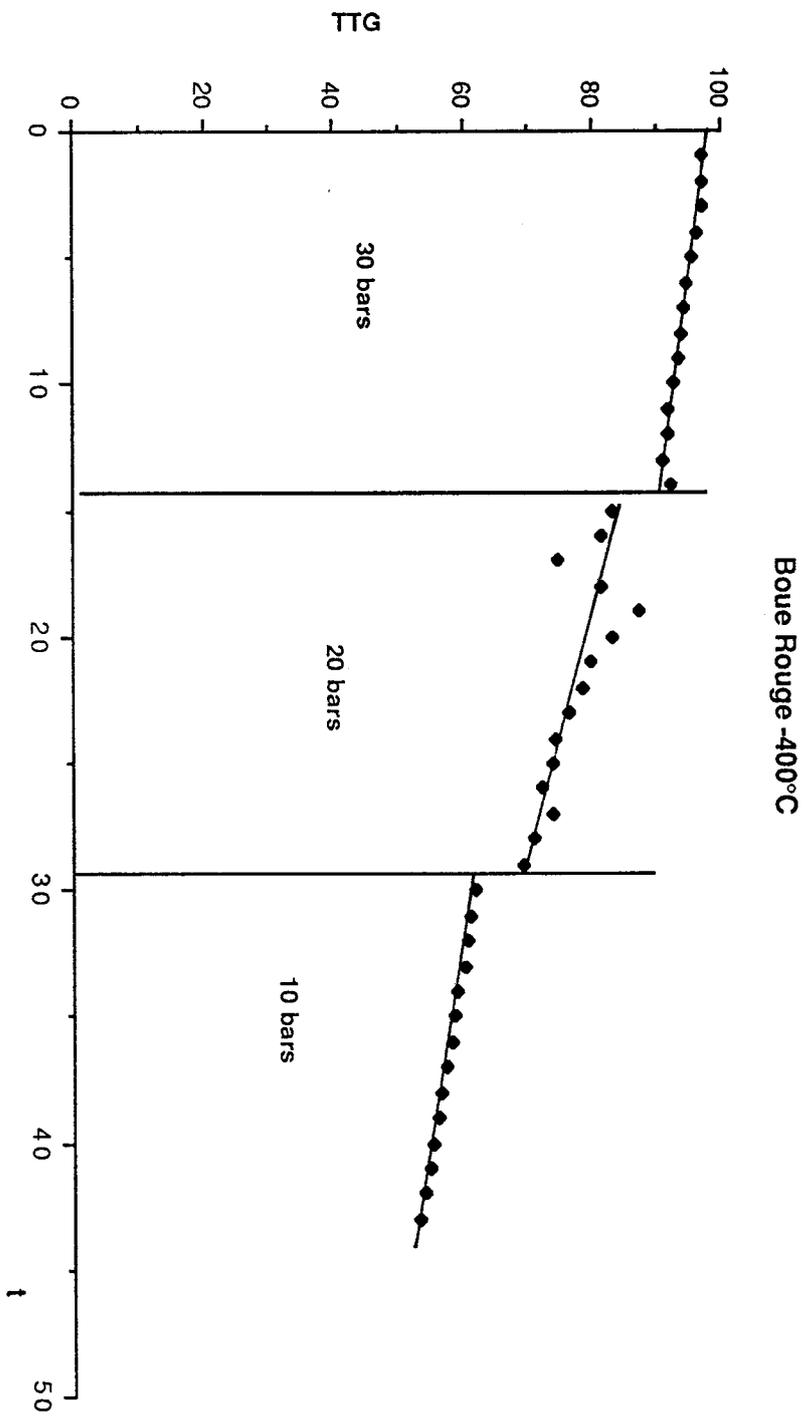


Figure III.1.49. Evolution du TTG du méthylanisole en fonction du temps et de la pression sur le catalyseur boue rouge (0,5 g) à 400°C

INFLUENCE DE LA PRESSION

ACTIVITE

Comme on déjà remarqué dans l'étude des catalyseurs supportés, l'activité ne subit pas de grands changements avec la variation de la pression. Dans la figure III.1. 49 on a reporté les taux de conversion pour la transformation du méthylanisole sur la boue rouge à 400°C à des pressions de 10, 20 et 30 bars. Les vitesses calculées à partir des TTG moyens des paliers sont dans le tableau III.1. 41.

Pression	10 bars	20 bars	30 bars
TTG	61,5	74,5	84,4
V mmol/h.g catal	3,84	(4,8)	(5,4)
V mmol/h.g Fe	20,1	(25,1)	(28,5)

Tableau III.1. 41. Vitesses de réaction à 400°C sur la boue rouge à 400°C

Le TTG varie entre 60% pour 10 bars et 85% pour 30 bars. On notera la désactivation du catalyseur pour chaque palier (pente négative des droites).

SELECTIVITE

Comme dans l'étude de l'influence de la température, les produits principaux sont les hydrocarbures, le méthylcyclohexane et le toluène; sont présents aussi en faibles quantités le m-xylène et le p-crésol, figure III.1. 50.

Il faut remarquer la forte augmentation de l'hydrogénation qui accompagne une augmentation de pression. En effet, les valeurs présentées sur la figure III.1. 51 varient entre 0,1 à 10 bars et 0,45 à 30 bars. Le profil de ces variations dans le temps ressemble à celui du TTG c'est à dire que la désactivation du catalyseur s'accompagne d'une diminution des propriétés hydrogénantes.

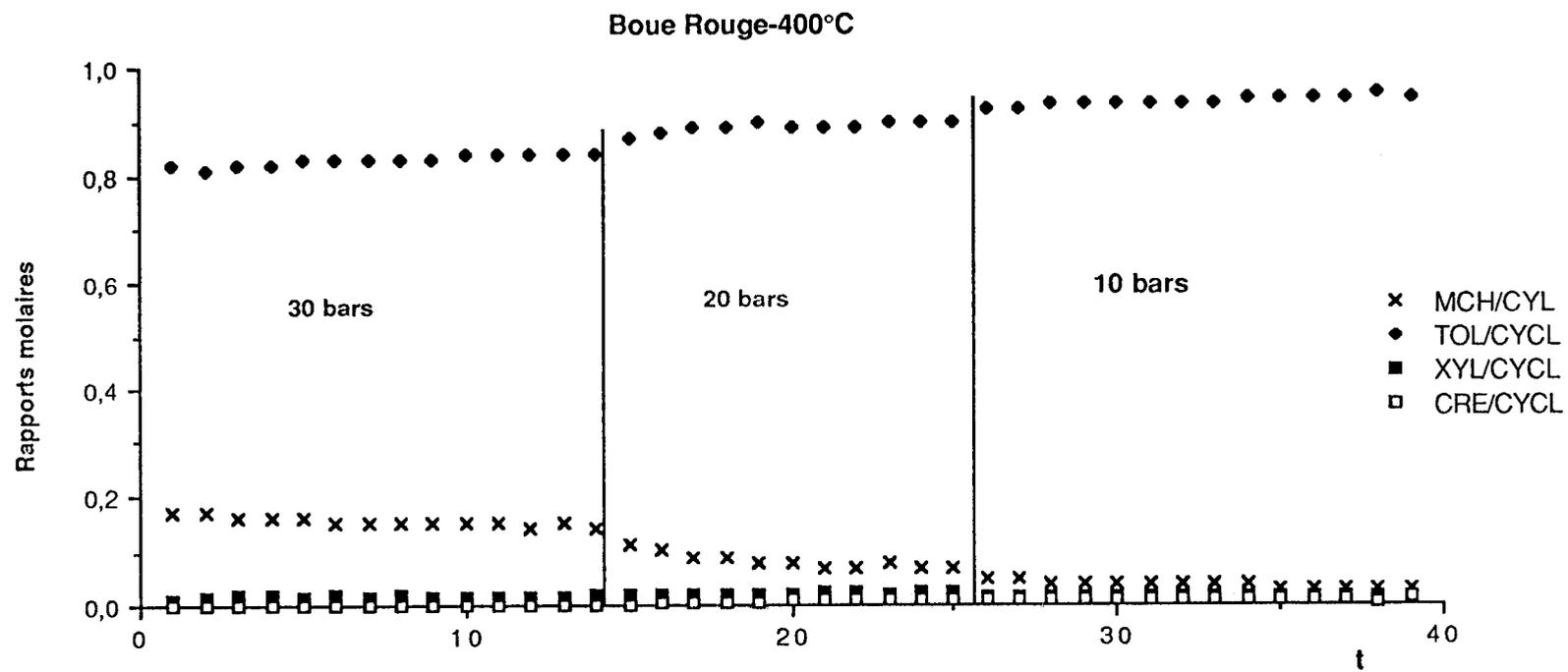


Figure III.1.50. Evolution des rapports molaires des produits cycliques en fonction du temps et de la température sur le catalyseur boue rouge (0,5 g) à 400°C

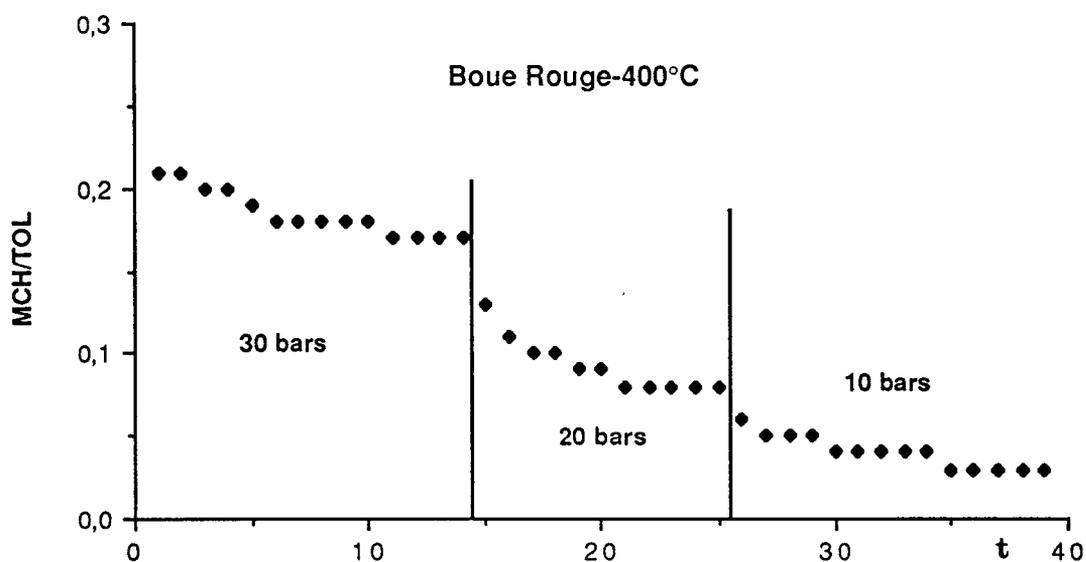


Figure III.1. 51. Variations du rapport MCH/TOL à 400°C sur la boue rouge en fonction du temps et de la pression.

Les valeurs du rapport MCH/TOL sont comme pour le reste des catalyseurs, très loin de l'équilibre d'hydrogénation du toluène (tableau III.1. 42)

P (bars)	10	20	30
$(MCH/TOL)_{eq}$	0,11	0,87	2,94
$(MCH/TOL)_{exp}$	0,0	0,02	0,11

Tableau III.1. 42. Valeurs expérimentales et à l'équilibre du rapport MCH/TOL sur la boue rouge à 30 bars

En ce qui concerne l'hydrogénolyse en produits C_1 , l'évolution de la proportion de méthanol et de méthane au cours de l'expérience est représentée dans la figure III.1. 52.

Deux choses sont à remarquer, d'abord la stabilité de la proportion du méthanol qui ne change ni avec la pression ni au cours du temps, et le changement important subi par le rapport C_1/C_7 à 20 bars. Ce changement qu'on observe également pour le reste des produits peut être dû à une mauvaise stabilisation du système en début du palier.

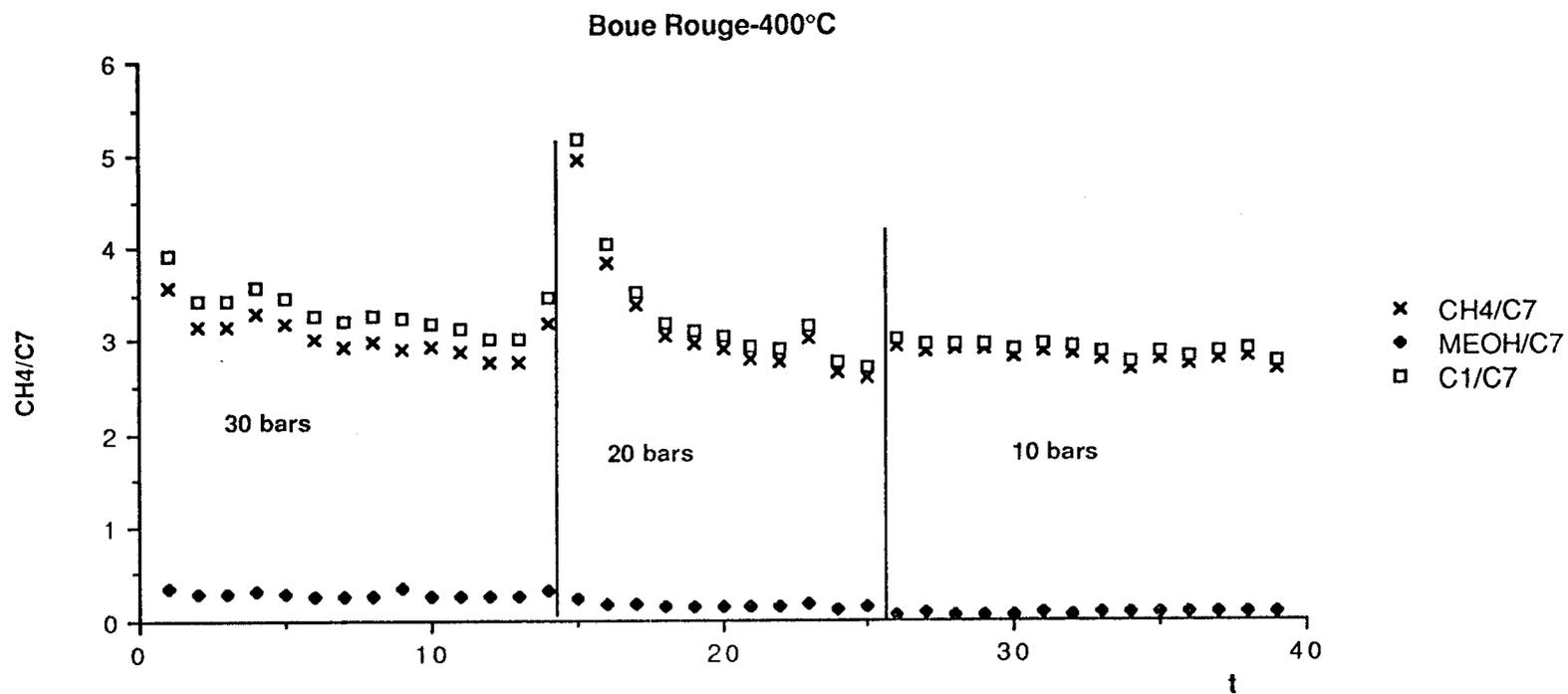


Figure III.1.52. Evolution de la proportion de produits en C1 de la réaction en fonction du temps et de la température sur le catalyseur boue rouge (0,5 g) à 400°C

Nous avons déterminé (de la même façon que dans l'étude de l'influence de la pression) la sélectivité du catalyseur pour la formation de toluène et de méthanol. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1. 43.

P (bars)	10	20	30
TOL/(CRES+TOL)	1	0,993	0,987
CH ₃ OH/(CH ₄ +CH ₃ OH)	0,85	0,047	0,027

Tableau III.1. 43. Répartition des produits dans les groupes C₁ et C₇ sur la boue rouge à 400°C

DEUXIEME PARTIE
EXPERIENCES EN REGIME STATIQUE

Nous disposions pour réaliser les tests catalytiques en régime statique d'un autoclave, appareil travaillant en phase liquide qui peut travailler à des pressions allant jusqu'à 230 atmosphères et à des températures jusqu'à 450°C.

La plupart des expériences étant faites à 350°C, on a cherché d'abord à étudier la transformation du méthylanisole à cette température en absence de catalyseur (test à blanc).

On a procédé de la même façon que pendant les tests catalytiques normaux: après introduction de l'hydrogène on a porté à 350°C le contenu de l'autoclave et amené la pression à 90 bars, puis on prélève des échantillons pendant cinq heures environ.

Le taux de transformation maximum atteint au bout de cinq heures de travail est de 2,5% et il augmente de façon linéaire dans le temps comme on le voit dans la figure III.2. 1. Le pente de cette droite est équivalente à une vitesse de transformation du méthylanisole de 0,005 mol/h.

Les principaux produits obtenus lors de la transformation thermique du méthylanisole sont: m-xylène, p-crésol, toluène et anisole. Leurs proportions augmentent toujours dans le temps selon des droites passant sensiblement par l'origine (figure III.2. 2). Les pentes de ces droites en mol/h sont:

m-xylène	$2,40.10^{-3}$
p-crésol	$1,14.10^{-3}$
toluène	$4,40.10^{-4}$
anisole	$3,40.10^{-4}$

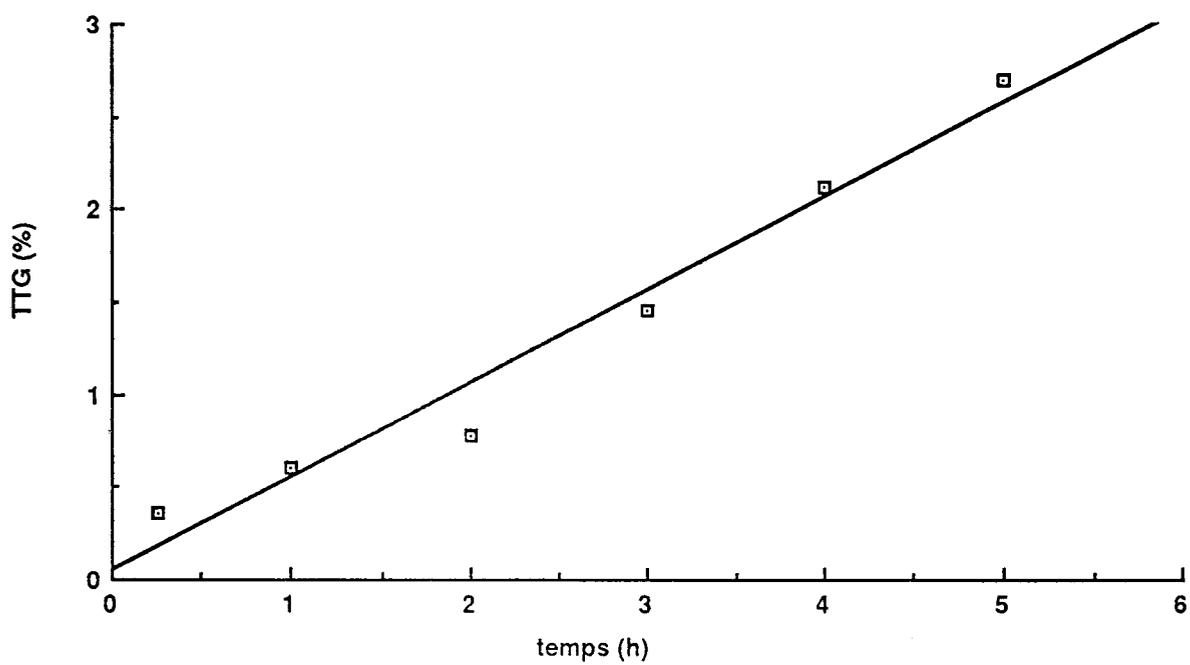
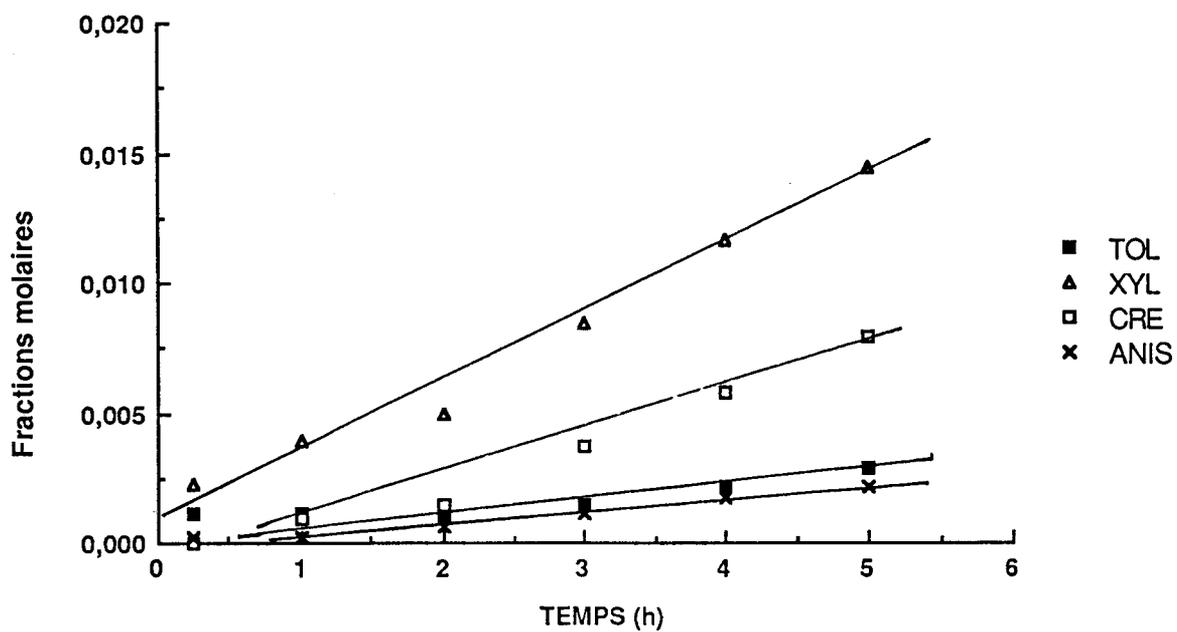
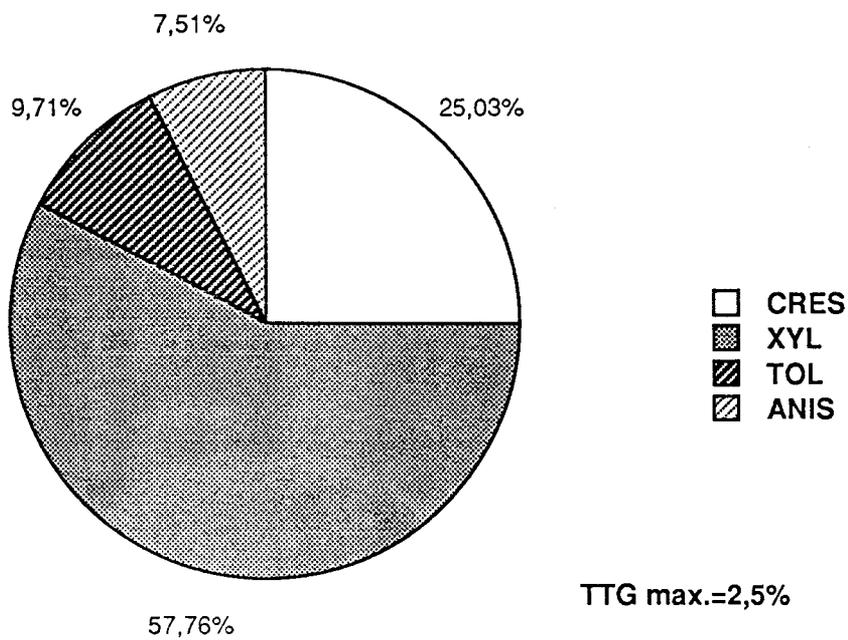


Figure III.2.1. Taux de transformation du méthylanisole dans le test à blanc

P=90 bars T=350°C



(a)



(b)

Figure III.2.2. Fractions molaires des produits cycliques dans le test à blanc.

a) Evolution dans le temps

b) Répartition des produits à un temps de travail de 4 heures

P=90 bars T=350°C

III. 2.1. Fe/SiO₂

Le catalyseur (1 gramme) a été préréduit avant réaction de la façon décrite dans la partie expérimentale.

ACTIVITES

Avec ce catalyseur on a fait deux expériences différentes. Dans la première on a travaillé pendant 5,25 heures sous pression de 90 bars et à une température de 350°C. La deuxième expérience a été faite en deux journées, la première à 160 bars et 300°C et au cours de la deuxième on a augmenté la température à 350°C.

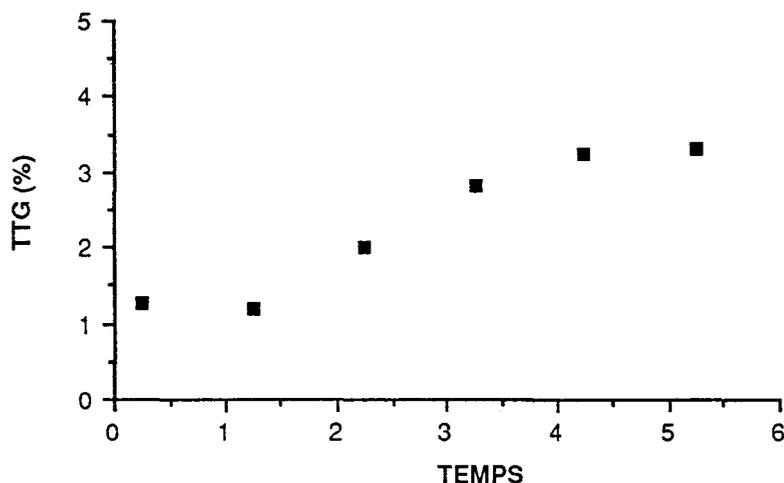


Figure III.2.3. Taux de conversion du méthylanisole sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 90 bars et 350°C.

On a calculé la vitesse de réaction pour la première partie de la courbe selon l'équation:

$$v = \left(\frac{\tau}{t} \right) \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{N}{m} \cdot \frac{\text{mol méthylanisole}}{\text{g} \cdot \text{h}}$$

N= quantité de méthylanisole = 100 g = 0,82 mole

ou le rapport (τ/t) constitue la pente de la droite assimilée aux points de la figure III.2.3 pour la première journée de travail.

Les valeurs du taux de conversion en fonction du temps qui sont représentées dans la Figure III.2. 3, nous ont permis de calculer la vitesse

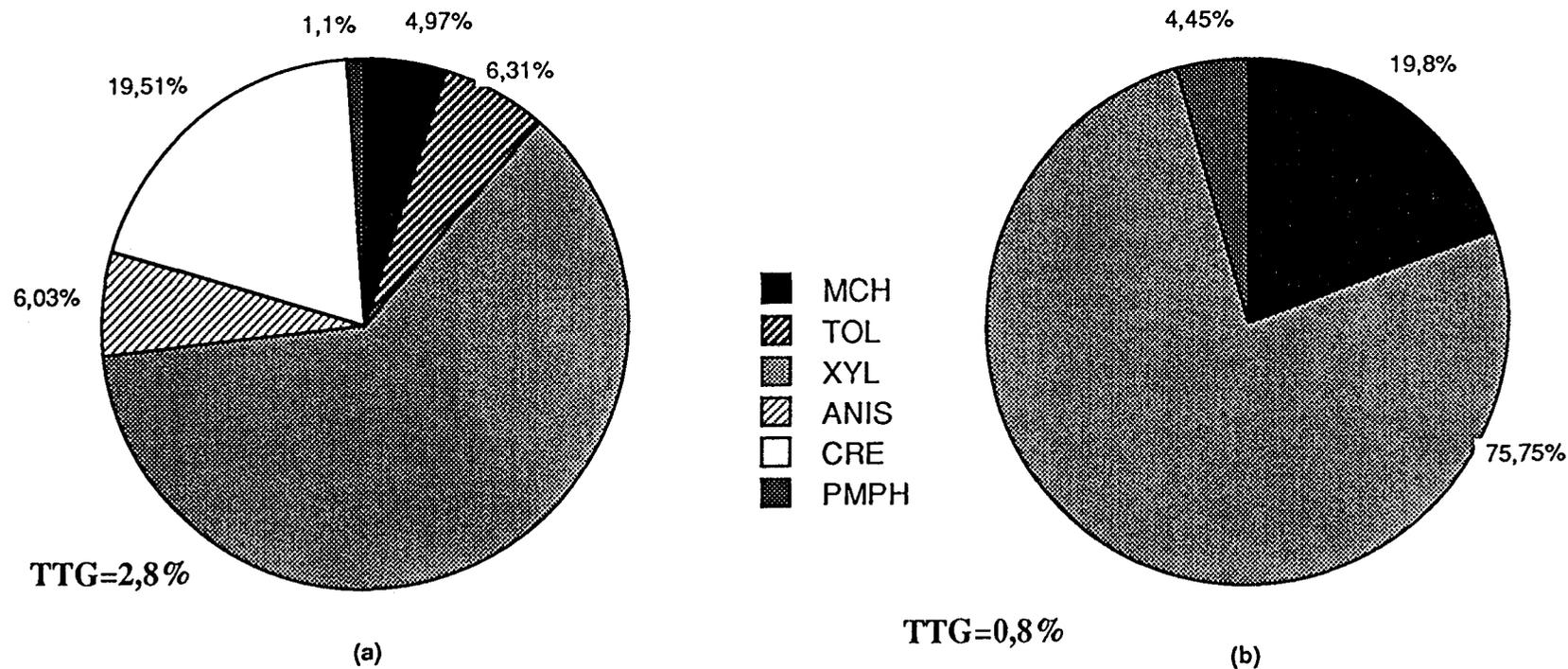


Figure III. 2.4. Répartition des produits cycliques de la réaction non corrigés (a) et corrigés avec le test α blanc (b) sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 90 bars et 350°C à un temps de réaction de 4 heures

de réaction. Elle est de $5,7 \cdot 10^{-3}$ mole/h.g de catalyseur ou de 0,114 mole/h.g de Fe. La vitesse par mole d'atomes de fer est de $7,23 \text{ h}^{-1}$.

SELECTIVITE

Sur la figure III.2.4a on peut voir la distribution des produits de réaction à un temps de travail de 4 heures. Les hydrocarbures sont nettement les composés les plus abondants. La proportion totale d'hydrocarbures: toluène, méthylcyclohexane et m-xylène est supérieure à 70%, le reste est principalement constitué de p-crésol mais aussi de polyméthylphénols et d'anisole.

Sur la figure III.2.5a, on peut voir la différence entre les fractions molaires des hydrocarbures et des phénols.

En effet le rapport phénols/hydrocarbures est toujours très faible et, sauf pour le premier point il reste proche de 0,03 (figure III.2. 5b).

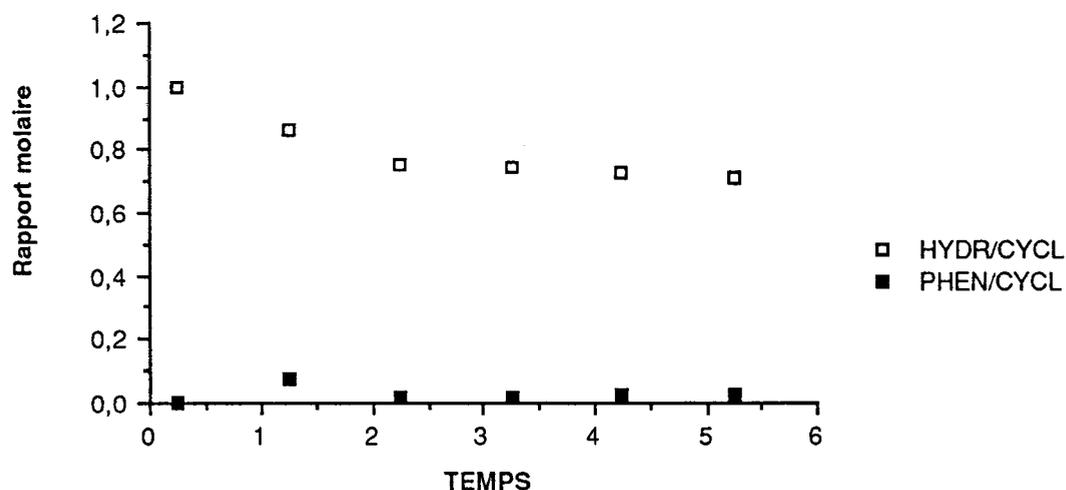


Figure III.2.5a. Evolution des proportions des phénols et des hydrocarbures en fonction du temps sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 350°C et 90 bars.

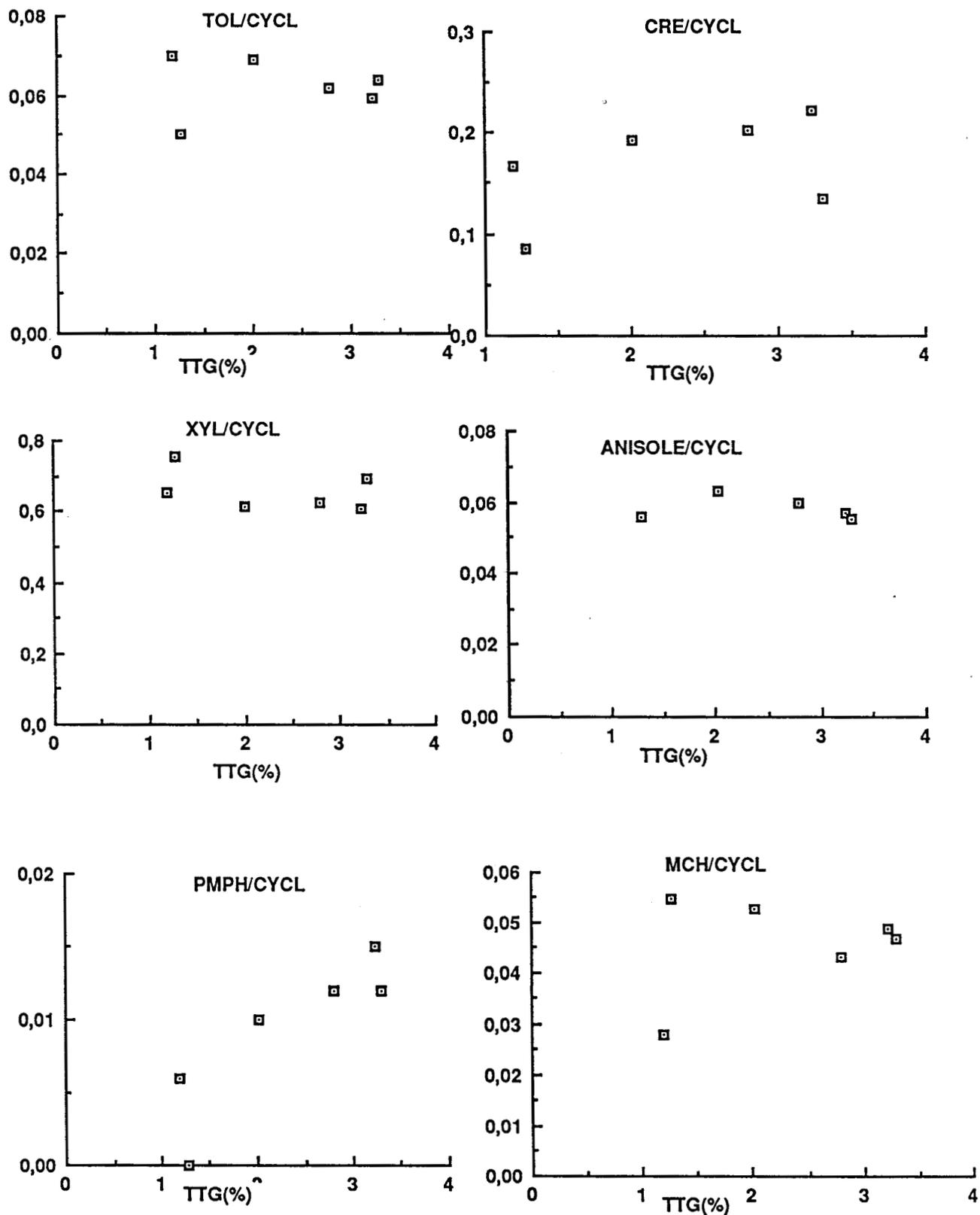


Figure III.2.6. Evolution des fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques sur le catalyseur Fe/SiO₂
P=90 bars T=350°C

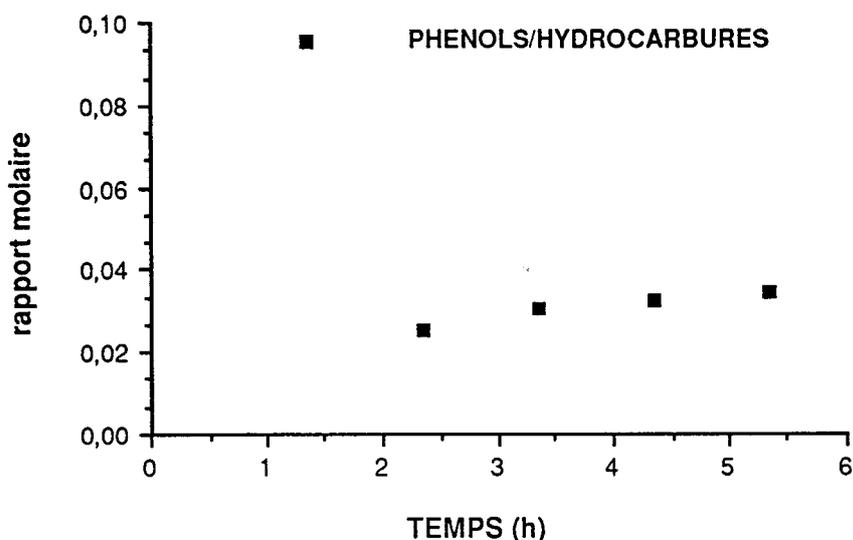


Figure III.2.5b. Rapport molaire phénols/hydrocarbures au cours de la réaction sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 350°C et 90 bars.

Les proportions de chaque produit, dans l'ensemble des produits cycliques sont reportées de façon détaillée dans la figure III.2.6. Le produit le plus abondant est le m-xylène, dont la proportion reste constante au cours de la réaction. On observe une nette évolution seulement dans le cas des polyméthylphénols et du p-crésol dont les proportions augmentent au cours de la réaction, tandis que les proportions des autres produits: m-xylène, méthylcyclohexane, toluène et anisole restent stables ou diminuent lentement.

Sur la figure III.2.7 on a porté les proportions des produits cycliques dans le mélange, méthylanisole inclus, en fonction du temps. Si on calcule les vitesses de formation des différents produits, on voit que ce sont le m-xylène et le p-crésol qui se forment le plus vite, tandis que la formation des polyméthylphénols est la plus lente.

Le calcul des vitesses de formation des produits à 350°C et 90 bars permet d'établir la séquence montrée du tableau II.2.1 où on a également reporté les vitesses de formation des produits obtenus dans le test à blanc à 350°C et 90 bars.

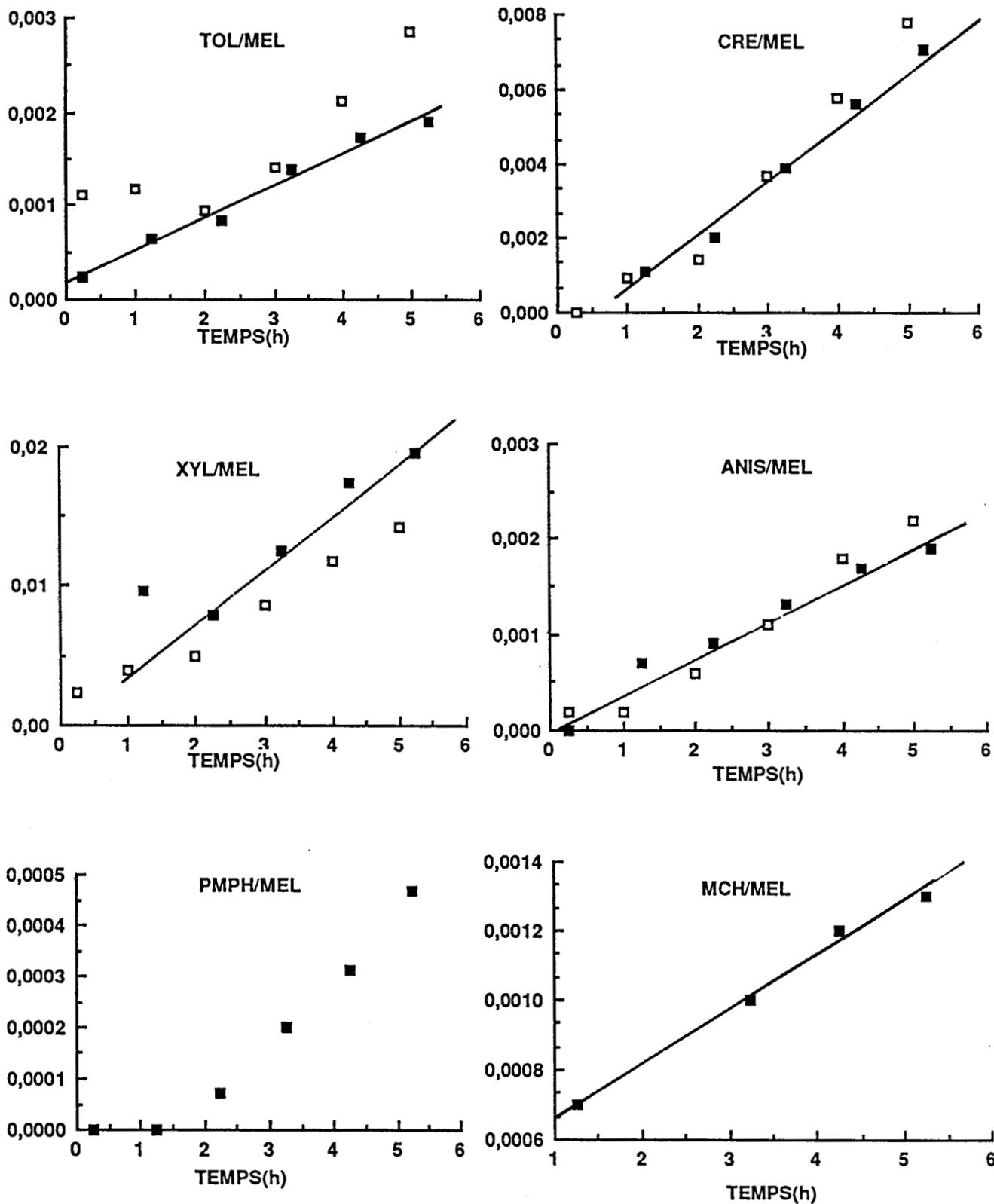


Figure III.27. Evolutions des fractions molaires des produits dans le mélange réactionnel à 350°C et 90 bars sur le catalyseur Fe/SiO₂ pour les réactions catalytique (■) et thermique (□).

PRODUITS	v totale	(dn/dt) _{test à blanc}	v réaction catal
m-xylène	3,4.10 ⁻³	2,4.10 ⁻³	1,0.10 ⁻³
p-crésol	1,2.10 ⁻³	1,14.10 ⁻³	-
Anisole	4.10 ⁻⁴	3,4.10 ⁻⁴	-
Toluène	3,7.10 ⁻⁴	4,4.10 ⁻⁴	-
Méthylcyclohexane	1,60.10 ⁻⁵	-	1,6.10 ⁻⁵
Polyméthylphénols	1,1.10 ⁻⁴	-	1,1.10 ⁻⁵

Tableau II.2.1. Vitesses de formation des produit non corrigées et corrigées avec le test à blanc à 350°C et 90 bars.

Les vitesses des réactions totale et catalytique sont exprimées en mol/h.gramme de catalyseur et la pente du test à blanc en mol/h. Comme la masse des catalyseurs utilisée est de 1 gramme:

$$v_{\text{catal}} = v_{\text{total}} - \left(\frac{dn}{dt} \right)_{\text{test à blanc}}$$

On peut grouper les produits en trois catégories:

- les produits qui ne se forment pas dans la réaction thermique: le méthylcyclohexane et les polyméthylphénols
- les produits qui sont formés en proportion beaucoup plus élevée dans la réaction catalytique que dans la réaction thermique: le m-xylène.
- les produits qui sont obtenus grâce à la réaction thermique presque exclusivement: l'anisole le toluène et le p-crésol.

Dans la figure III.2. 4b on a reporté la distribution des produits pour un temps de réaction de 4 heures corrigée avec les résultats du test à blanc. On en déduit que la formation du m-xylène, du méthylcyclohexane et des polyméthylaromatiques est due à la réaction catalytique, les autres produits (anisole, toluène et p-crésol) pouvant être attribués entièrement à la réaction thermique. Ceci explique facilement l'écart observé entre le premier point et les suivants: pendant la période précédant le bris de l'ampoule contenant le catalyseur, la réaction thermique avance en produisant essentiellement du m-xylène et du p-crésol, la réaction catalytique qui intervient par la suite produit surtout des hydrocarbures.

En ce qui concerne l'hydrogénation, l'évolution du rapport MCH/TOL est montrée sur la figure III.2.8.

Comme on peut le voir, le rapport MCH/TOL se stabilise pour une valeur de 0,8 environ, à partir d'un temps de réaction de deux heures.

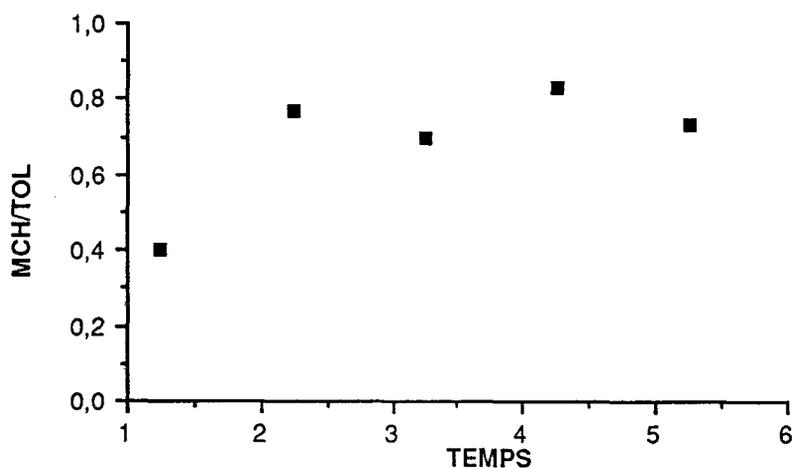


Figure III.2.8. Evolution de l'hydrogénation au cours de la réaction sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 350°C et 90 bars de pression totale.

REACTION A 160 BARS

ACTIVITE

La réaction a été menée en deux étapes, à 300 et 350°C.

L'activité du catalyseur n'est pas assez élevée à 300°C et le taux de conversion est très faible (<1% pour un temps de réaction total de 5,25 heures) (figure III.29). Il est donc difficile de calculer une vitesse de réaction et de déterminer les sélectivités de la réaction.

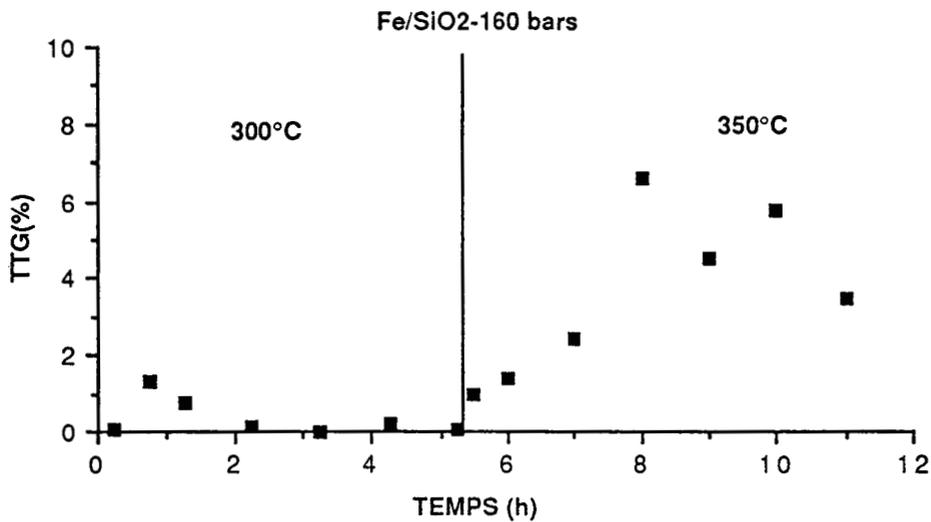


Figure III.2.9. TTG pour le catalyseur Fe/SiO₂, à 300 et 350°C (90 bars)

Sur la figure III.2.10 on a porté les valeurs des taux de conversion obtenus avec le catalyseur Fe/SiO₂ à 350°C sous 90 bars et sous 160 bars de pression totale. Ces résultats permettent de calculer une valeur de la vitesse de réaction à 160 bars de 0,013 mole/h.g de catalyseur, supérieure à celle obtenue sous 90 bars ($5,7 \cdot 10^{-3}$ mole/h.g).

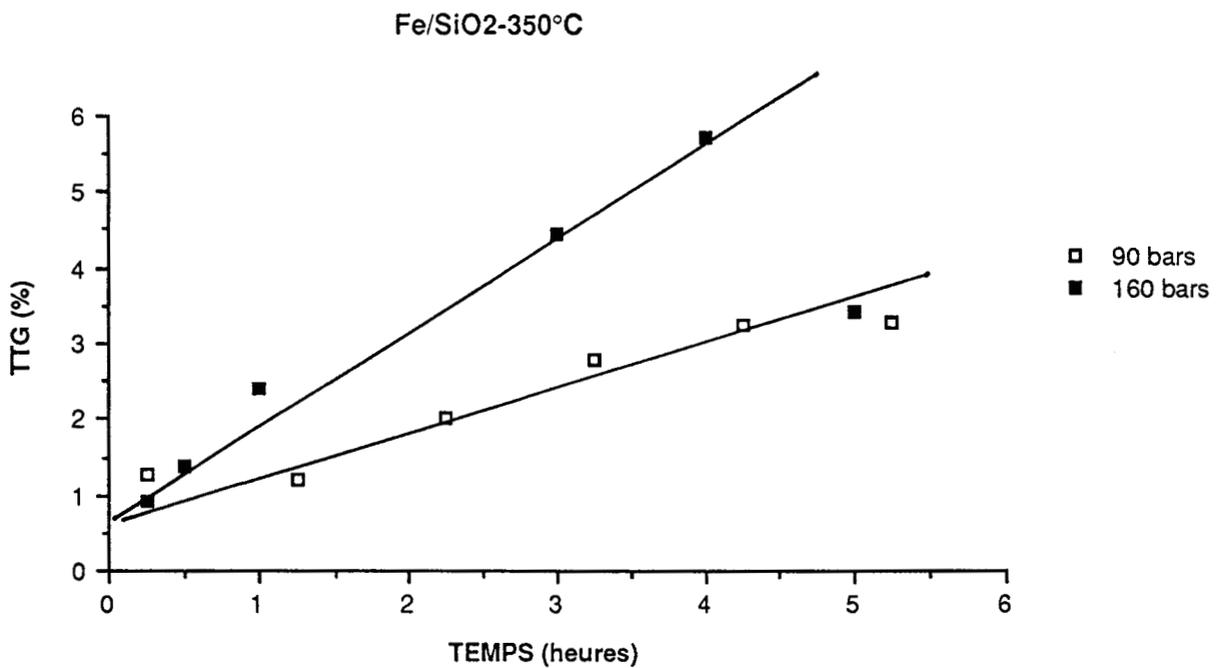


Figure III.2.10. TTG pour le catalyseur Fe/SiO₂ à 350°C (90 et 160 bars)

SELECTIVITE

La distribution des produits à 300°C montre la seule présence de m-xylène et de toluène, en très petite quantité, sans évolution remarquable au cours du temps.

Pour la température de 350°C, on observe une lente diminution de la proportion d'hydrocarbures (toluène et xylène) et une augmentation au cours de temps de la proportion de phénols (p-crésol et polyméthylphénols) qui pourraient être des produits secondaires (figure III.2.11)

En général, on peut dire que comme pour toutes les expériences réalisées avec le catalyseur au fer, la proportion d'hydrocarbures est beaucoup plus importante que celle des phénols, (figure III.2.12), le rapport phénols/hydrocarbures ne dépasse jamais une valeur de 0,35.

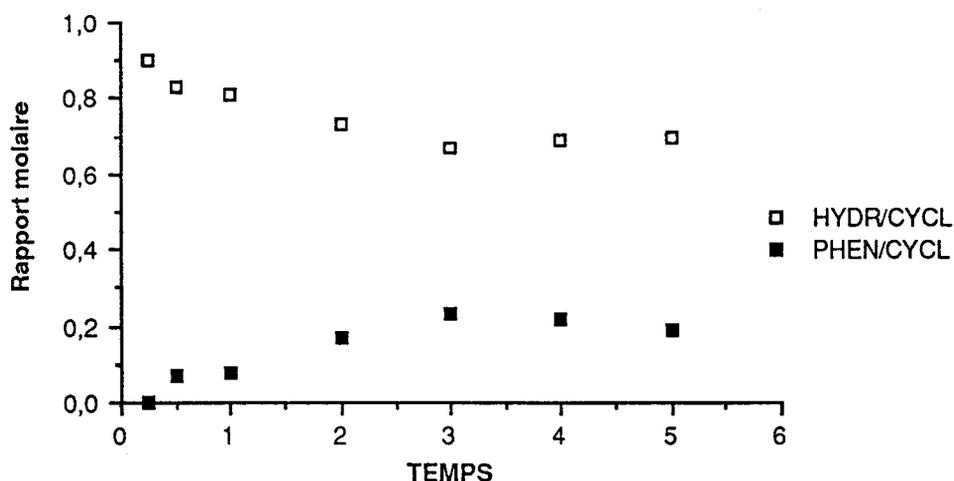


Figure III.2.12a. Evolution des fractions molaires des phénols et des hydrocarbures au cours du temps sous 160 bars à 350°C.

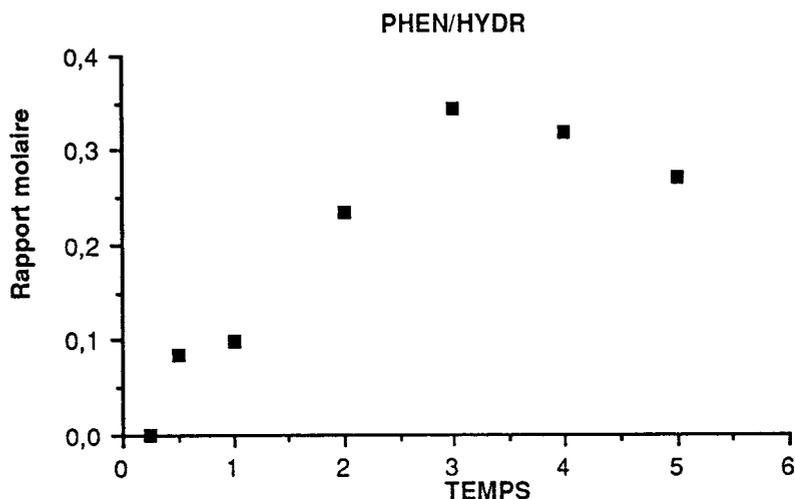


Figure III.2. 12b. Rapport molaire phénols/hydrocarbures au cours de la réaction à 160 bars et 350°C.

Les produits le plus abondants sont le m-xylène suivi du p-crésol et de l'anisole, de toluène et des polyméthylphénols (figure III.2.13). Quand on corrige ces valeurs avec celles obtenues dans le test à blanc à 350°C, la distribution des produits n'est pas trop modifiée. Cela peut être attribué à un taux de conversion plus élevé; néanmoins, il faut admettre que le test à blanc étant réalisé uniquement à 90 bars, on sous-évalué peut-être l'importance de la réaction thermique (surtout s'il comprend une composante catalytique, due par exemple aux parois de l'autoclave, et qui pourrait très bien augmenter avec la pression.

En comparant les figures III.2.5 et III.2.12 on constate que les distributions en phénols et en hydrocarbures obtenus à 90 et 160 bars sont assez similaires: la proportion de phénols est de 0,2 à 0,4

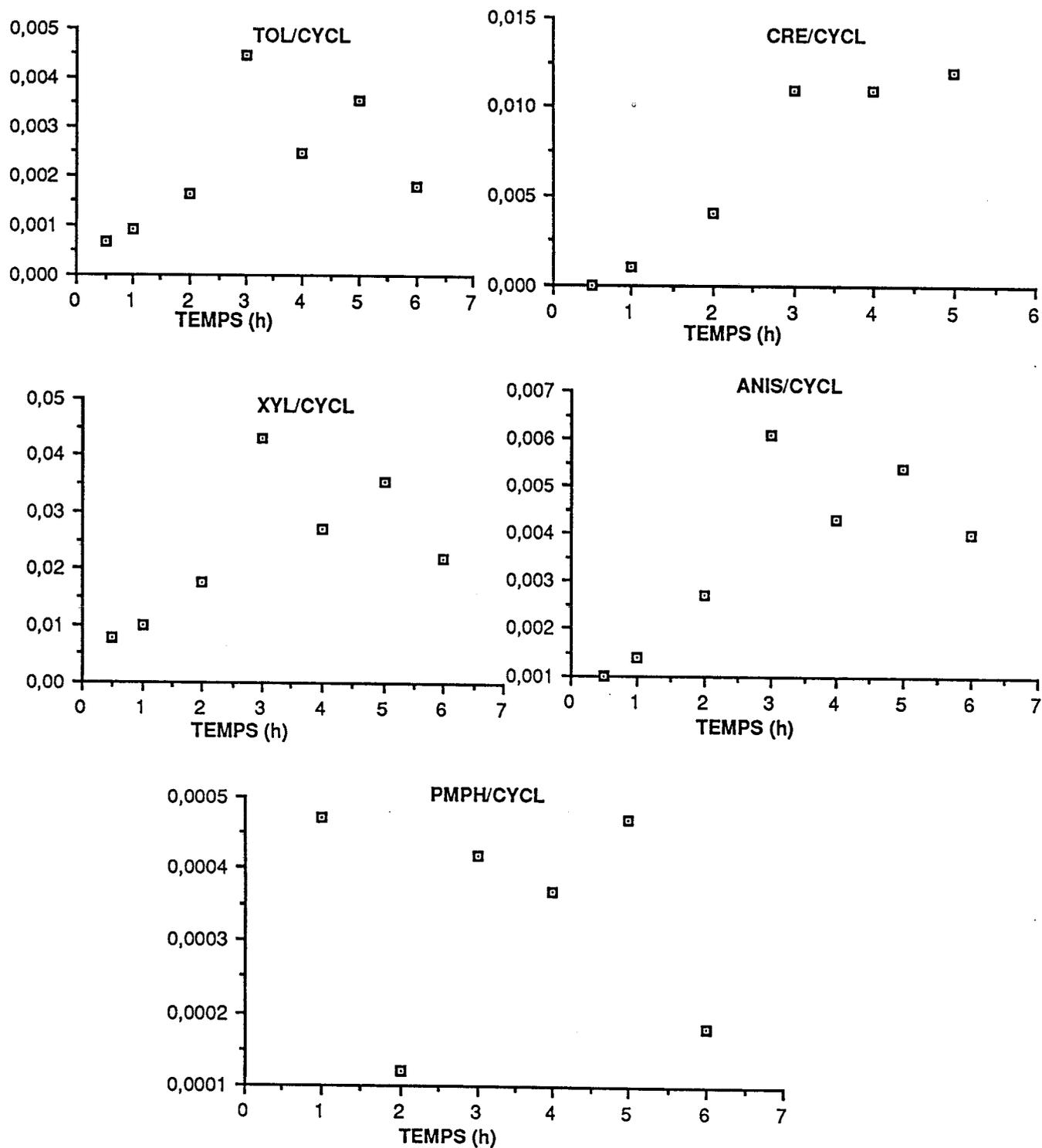


Figure III.2.13. Evolution des fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques sur le catalyseur Fe/SiO₂

P=160 bars T=350°C

III.2.2. -OXYDE DE FER NON SUPPORTE

ACTIVITE

Comme dans les manipulations effectuées dans le montage à flux, ce catalyseur n'a pas été préréduit comme les catalyseurs supportés, mais il a été introduit dans l'enceinte de l'autoclave sans aucun prétraitement.

Suivant la méthode décrite dans la partie expérimentale avec ce catalyseur on a travaillé à 350°C, une première journée à 90 bars d'hydrogène pendant six heures et une deuxième journée à 160 bars de pression d'hydrogène pendant sept heures.

Dans la figure III.2.14 on montre le taux de conversion en fonction du temps pour l'expérience complète à 350°C.

Dans la première partie de cette figure, les points s'adaptent bien à une droite qui passerait par l'origine.

La vitesse de réaction à 350°C et 90 bars, exprimée par gramme de catalyseur est de 6.10^{-3} mole/h.g, et par gramme de fer de $8,5 .10^{-3}$ mole/h.g Fe.

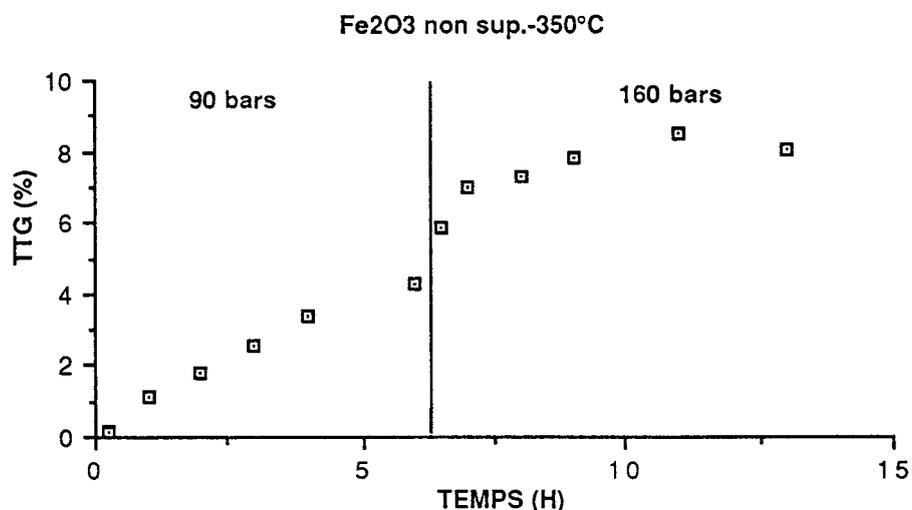


Figure III.2. 14. Taux de conversion du méthylanisole sur l'oxyde de fer non supporté à 350°C.

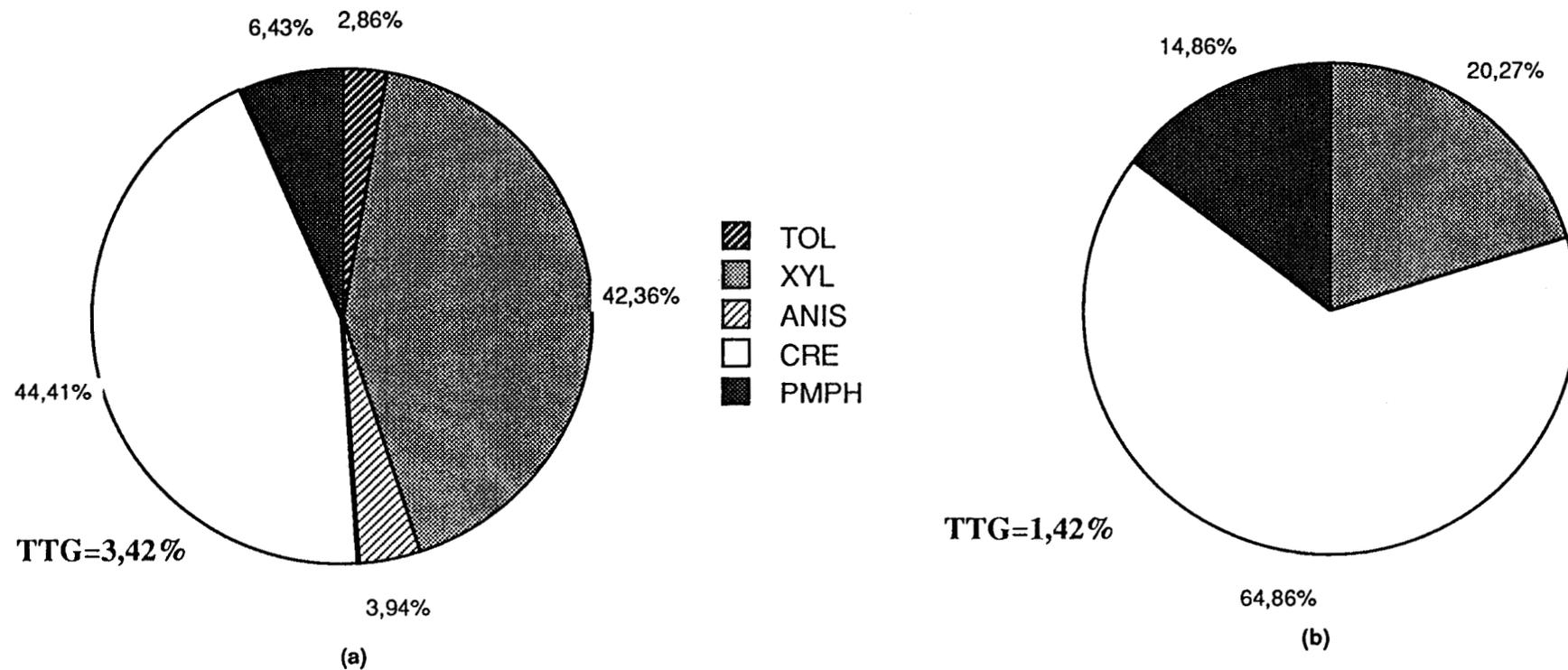


Figure III.2.15. Répartition des produits cycliques de la réaction non corrigée (a) et corrigée avec le test à blanc (b) sur le catalyseur Fe₂O₃ non supporté non préréduit
 T=350°C P=90 bars Temps=4 heures

SELECTIVITE

Les produits obtenus sur ce catalyseur sont les hydrocarbures, (méthylcyclohexane, toluène et m-xylène), les phénols, (p-crésol et polyméthylphénols) et l'anisole.

Sur la figure III.2.15a on peut voir la distribution des produits de réaction à un temps de travail de 4 heures. Pour ce temps de travail les quantités d'hydrocarbures et des phénols sont très proches. En effet, si on compare l'évolution de la proportion de phénols et d'hydrocarbures dans le temps pour la réaction à 350°C et 90 bars, on observe, sauf pour la première heure de réaction, une quantité plus importante de phénols que d'hydrocarbures, néanmoins la proportion de phénols diminue et devient presque égale à celle des hydrocarbures après environ 4 heures de réaction (figure III.2.16)

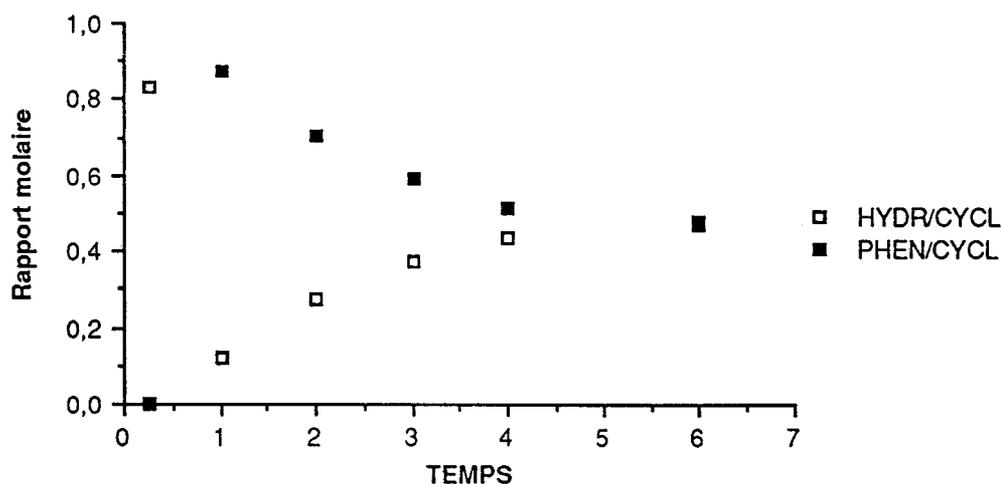


Figure III.2. 16a. Variation des fractions molaires des phénols et des hydrocarbures en fonction du temps pour la réaction sur le catalyseur non supporté à 350°C et 90 bars.

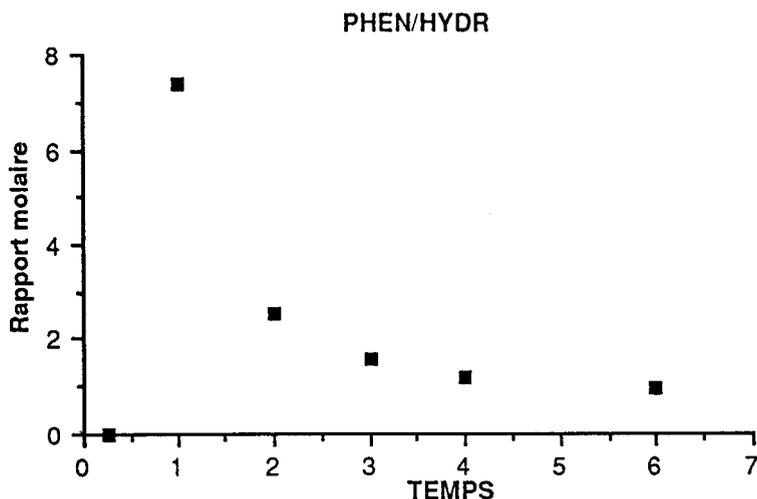


Figure III.2. 16b. Evolution du rapport phénols/hydrocarbures en fonction du temps pour la réaction sur le catalyseur non supporté à 350°C et 90 bars.

Nous n'avons pas, sur ce catalyseur, détecté la présence de méthylcyclohexane, soit parce que l'hydrogénation est très faible, soit parce que l'hydrogénolyse des liaisons C-C des cycles cyclohexaniques est très importante.

Les fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques sont montrées sur la figure III.2.17. On observe toujours que les analyses réalisées pendant la première heure de réaction s'écartent des courbes. Cela pourrait être dû à une prédominance de la réaction thermique en début d'expérience. Pour des temps de réaction compris entre une et cinq heures on observe une augmentation nette de la proportion de m-xylène et d'anisole et une diminution de la proportion de p-crésol. On a aussi détecté la présence de polyméthylphénols en faibles quantités.

Dans la figure III.2.18 on montre les fractions molaires des produits dans le mélange, méthylanisole inclus, pour l'ensemble de la manipulation à 350°C (90 bars et 160 bars). On a superposé les résultats du test à blanc à 90 bars. L'anisole serait produit par la réaction thermique plutôt que par la réaction catalytique et dans le cas du m-xylène et du toluène il y a également une très forte participation de cette réaction parallèle.

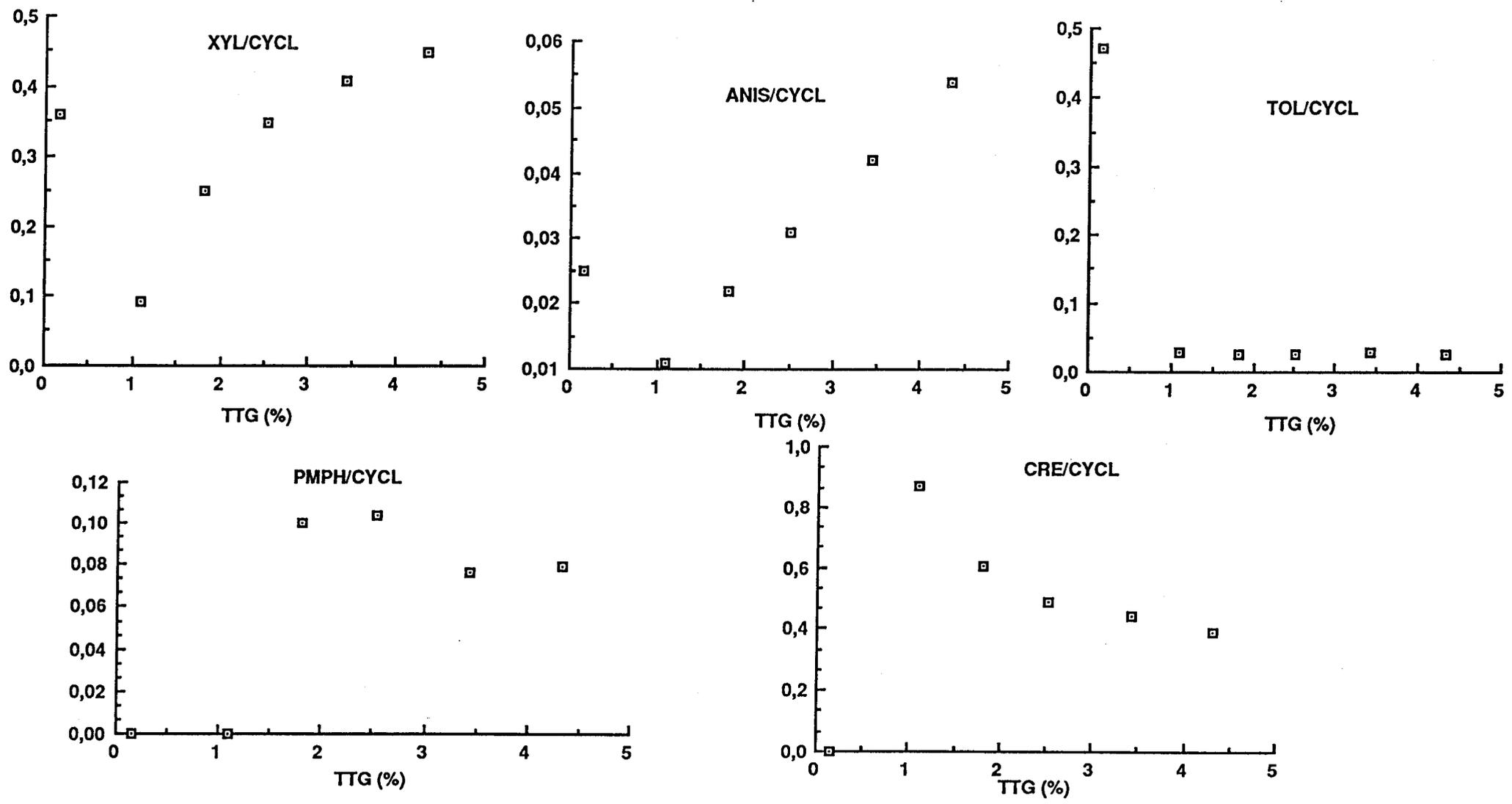


Figure III.2.17. Evolution des fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques sur le catalyseur Fe₂O₃ non supporté

P=90 bars T=350°C

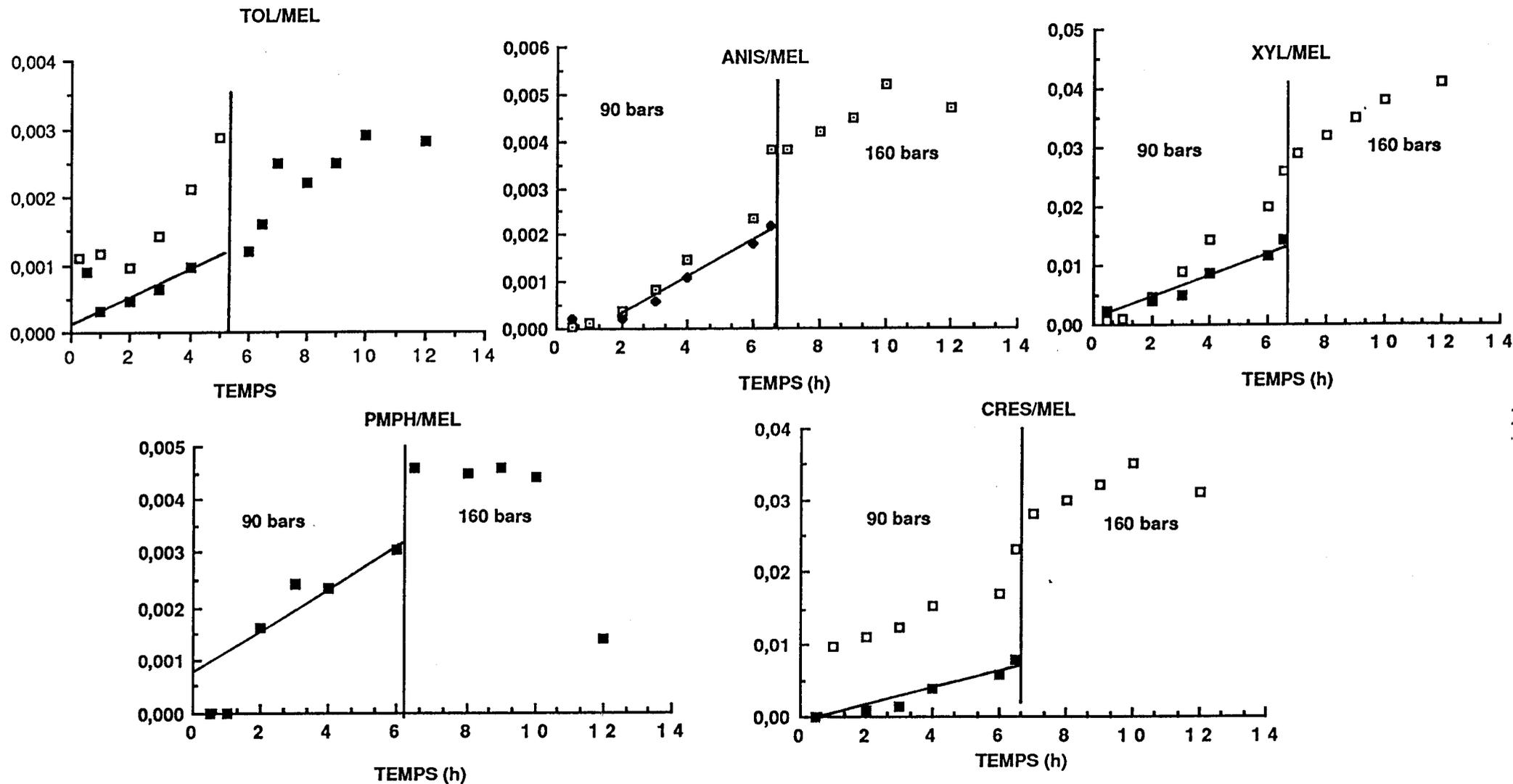


Figure III.2.18. Evolution des fraction molaires des produits dans le mélange réactionnel sur le catalyseur Fe_2O_3 non supporté à 350°C pour la réaction catalytique (□) et pour la réaction thermique (■)

Les vitesses de formation des produits en mol/h.g de catalyseur, calculées pour les parties gauches des courbes (90 bars) donnent les valeurs suivantes:

m-xylène	>	p-crésol	>	anisole	>	polyméthylphénols	>	toluène
$3,3 \cdot 10^{-3}$		$2,1 \cdot 10^{-3}$		$4,4 \cdot 10^{-4}$		$2,6 \cdot 10^{-4}$		$1,5 \cdot 10^{-4}$ *
$9 \cdot 10^{-4}$		$9,6 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-4}$		$2,6 \cdot 10^{-4}$		- **

* Vitesses de formation obtenues dans la réaction non corrigée avec le test à blanc

** Vitesses obtenues après correction avec le test à blanc.

Quant on corrige les résultats avec ceux obtenus pour le test à blanc, on observe que les hydrocarbures ainsi que l'anisole sont produits presque exclusivement par la réaction thermique, (le m-xylène commence à apparaître au bout de trois heures). Le p-crésol et les polyméthylphénols par contre sont produits par la réaction catalytique. Cela est très clairement montré par la figure III.2. 15b où on a représenté la distribution des produits corrigée avec le test à blanc pour un temps de réaction de 4 heures: il ne reste plus que les phénols et le m-xylène.

A la pression de 160 bars, la vitesse de transformation du méthylanisole est de 2,5 mole/h.g de catalyseur, plus basse que celle obtenue à 90 bars. Cela semblerait indiquer un ordre global de réaction négatif mais pourrait être dû également à une désactivation du catalyseur entre les deux étapes de travail (on peut par exemple évaluer la quantité d'eau formée pendant le premier jour à environ 0,2 g ou 0,012 mole).

Les fractions molaires de tous les produits semblent augmenter avec la pression et au cours du temps comme on le montrent les parties droites des courbes de la figure III.2.18.

Par contre le rapport phénols/hydrocarbures est stable au cours de la réaction à 160 bars et 350°C (figure III.2.19). Comme on le voit ce rapport est constant et égal à une valeur comprise entre 1 et 1,1, il semblerait décroître légèrement après quatre heures de réaction.

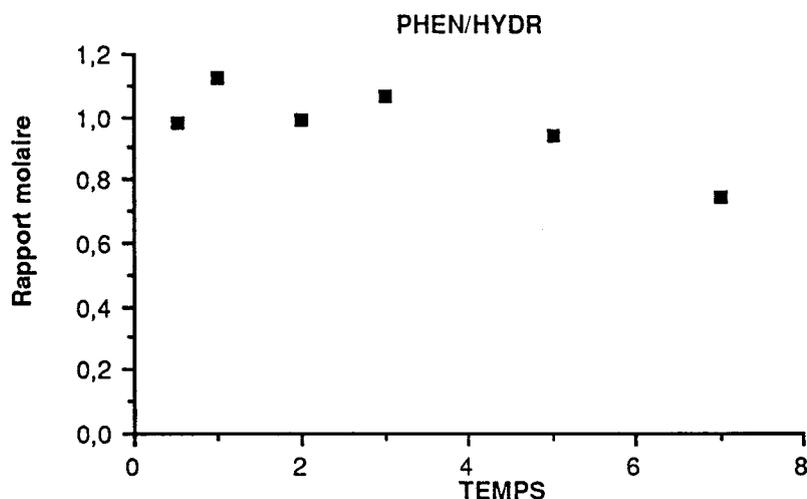


Figure III.2.19. Evolution en fonction du temps du rapport molaire phénols/hydrocarbures sur Fe_2O_3 à 160 bars et à 350°C .

Nous pouvons comparer les résultats obtenus avec les deux catalyseurs: Fe/SiO_2 préréduit et Fe_2O_3 massique utilisé sans aucun prétraitement, dans les deux cas: montage à flux continu et autoclave.

Les vitesses (en mmole/h.g de fer) sont rassemblées dans le tableau II.2.2:

$T=350^\circ\text{C}$

	Montage à flux P= 30 bars	Autoclave P=90 bars
Fe/SiO_2	72,0	90,0
Fe_2O_3	4,8	8,5

Tableau II.2.2. Comparaison des vitesses de réaction des catalyseurs à base de fer préréduit et non préréduit.

Le catalyseur supporté et préréduit est toujours plus actif que le catalyseur massique non préréduit. Les vitesses sont dans les deux cas un peu plus importantes dans l'autoclave que dans le montage à flux continu surtout sur le catalyseur massique.

La comparaison des sélectivités révèle que la distribution des produits obtenus sur le catalyseur supporté, préréduit est similaire dans

les deux cas: les hydrocarbures sont majoritaires dans les groupes des produits cycliques. L'analyse de ces résultats suggère que le composant actif est une forme réduite du fer, probablement le fer métal.

Le catalyseur massique, utilisé sans prétraitement, produit dans l'autoclave une proportion importante de phénols. Ceci devient évident surtout si on tient compte de la réaction thermique (figure III.2. 14).

Dans les expériences effectuées avec ce catalyseur dans le montage à flux, on observe également une proportion importante de crésol par rapport au catalyseur supporté Fe/SiO₂ réduit, même aux températures élevées. La formation des phénols peut donc être attribuée à une réduction incomplète du catalyseur non supporté. Néanmoins, on ne peut pas exclure la possibilité du caractère primaire des phénols qui seraient par la suite désoxygénés en hydrocarbures sur les catalyseurs plus actifs.

III.2.3. -Mo/SiO₂

Avec le catalyseur au molybdène on a réalisé une première expérience à 350°C et à pression totale de 90 bars (première journée) et 160 bars (deuxième journée). Ensuite avec un autre échantillon de catalyseur, on a fixé la pression à 160 bars, et travaillé à deux températures différentes: 350°C et 400°C.

ACTIVITE

La durée de travail à 350°C a été de sept heures à 90 bars et de six heures à 160 bars.

L'évolution du taux de conversion en fonction du temps, est représentée dans la figure III.2.20.

La conversion est avec ce catalyseur environ cinq fois celle obtenue avec le catalyseur au fer supporté. Si on calcule la vitesse de réaction pour la première partie de la courbe, on obtient une valeur de 0,02 mole/h.g catalyseur, de 0,43 mole/h.g Mo ou de 41,7 moles/h.mol d'atome de molybdène. Cette vitesse est beaucoup plus importante que celle obtenue sur le catalyseur Fe/SiO₂.

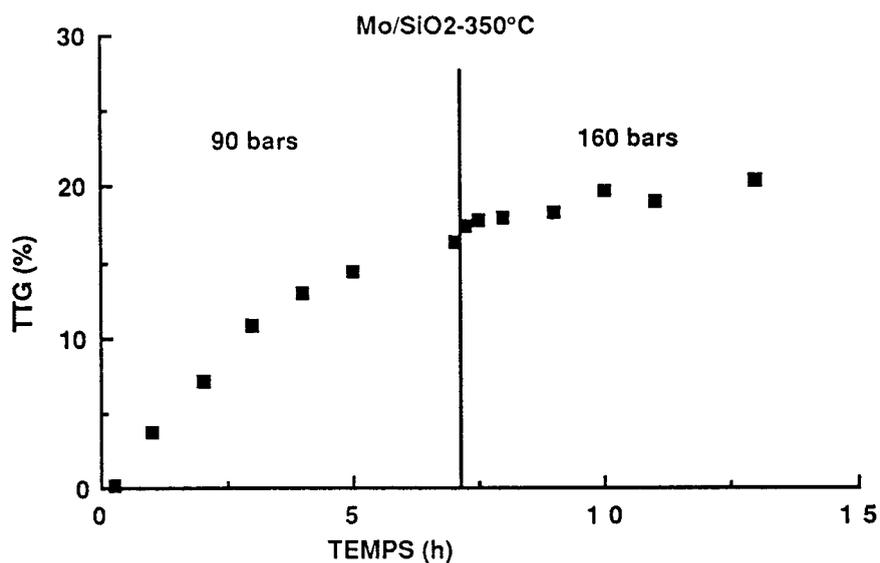
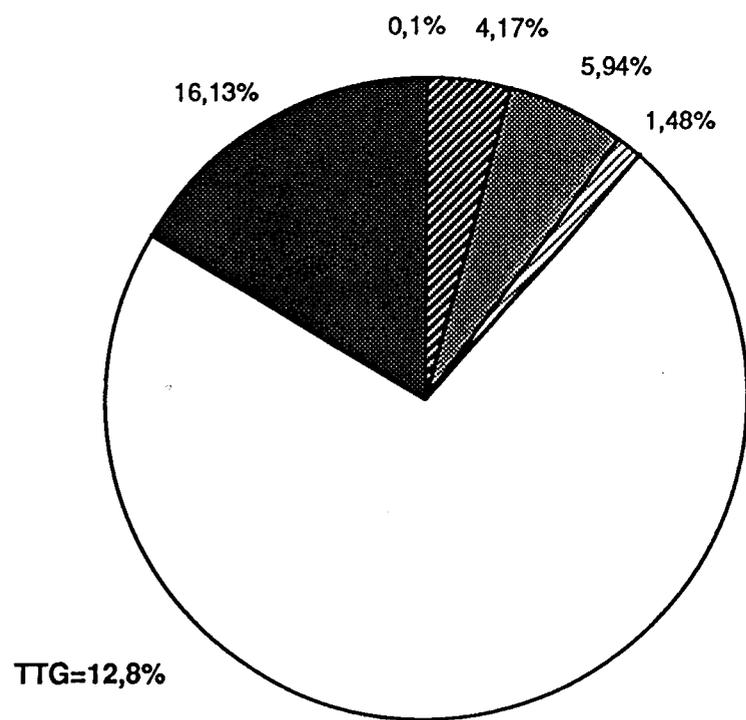


Figure III.2.20. Taux de conversion au cours du temps pour la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène sur le catalyseur Mo/SiO₂ à 350°C et pressions de 90 et 160 bars.

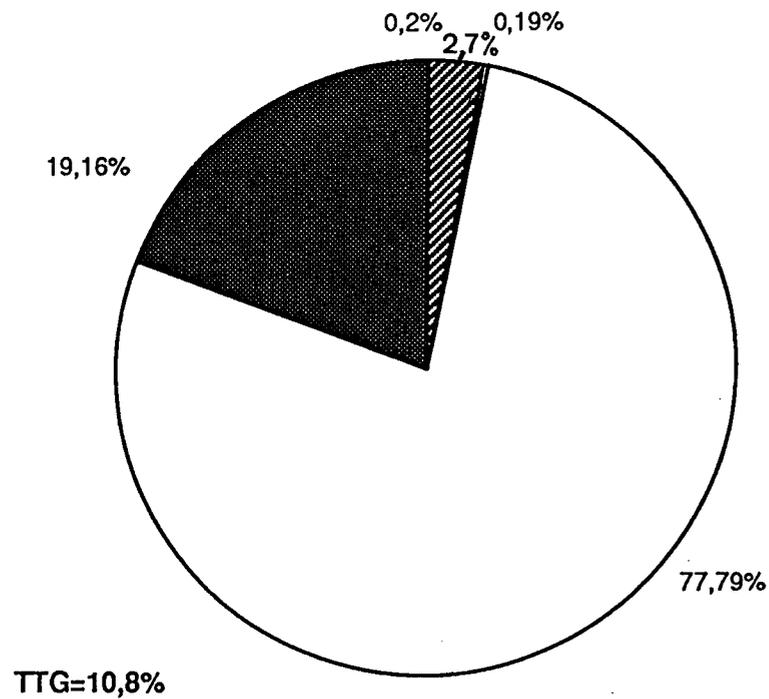
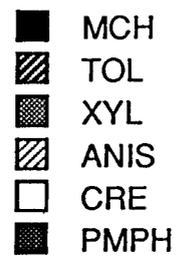
On a aussi calculé la vitesse correspondante à la deuxième journée de travail (160 bars): on obtient une valeur de $3,5 \cdot 10^{-3}$ mole/h.g catalyseur ou de 0,077 mole/h.g métal. Exprimée par mole d'atomes de métal cette vitesse est de $7,41 \text{ h}^{-1}$

SELECTIVITES

Considérons maintenant la distribution des produits. Sur la figure III.2.21a on montre les proportions des différents produits donnés par le méthylanisole à un temps de réaction de quatre heures. On observe une grande proportion de produits phénoliques (polyméthylphénols et p-crésol) tandis que les hydrocarbures (toluène et m-xylène) seraient présents en une proportion proche de 10%. Ceci constitue une différence remarquable avec le catalyseur au fer dans les mêmes conditions de réaction (figure III.2.10).



(a)



(b)

Figure III.2. 21. Répartition des produits cycliques de la réaction non corrigés(a) et corrigés avec le test à blanc (b) sur le catalyseur Mo/SiO₂ à 350°C a 90 bars

Si on exprime la sélectivité en termes de phénols et d'hydrocarbures, on obtient les graphiques représentés dans la figure III.2.22.

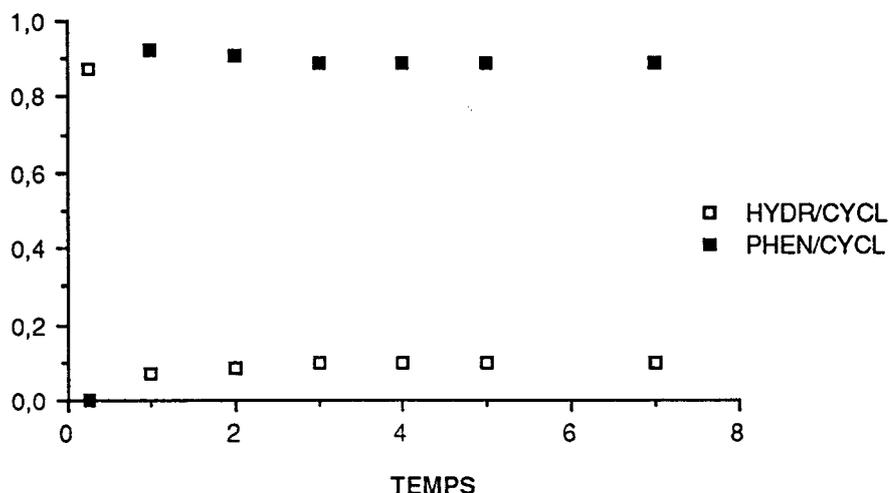


Figure III.2.22a. Evolution de la proportion des phénols et des hydrocarbures dans le temps pour le catalyseur Mo/SiO₂ à 350°C sous 90 bars de pression totale.

Sauf pour le premier point, les phénols sont toujours beaucoup plus abondants que les hydrocarbures. Le rapport molaire phénols/hydrocarbures est proche de dix et il est stable à partir de deux heures de réaction. Comme il a déjà été dit, le premier point, calculé à partir de la première analyse, correspond à la distribution des produits de la réaction thermique se produisant avant le bris de l'ampoule contenant le catalyseur. Il faut noter que sur le catalyseur Fe/SiO₂ ce rapport était toujours très inférieur à l'unité.

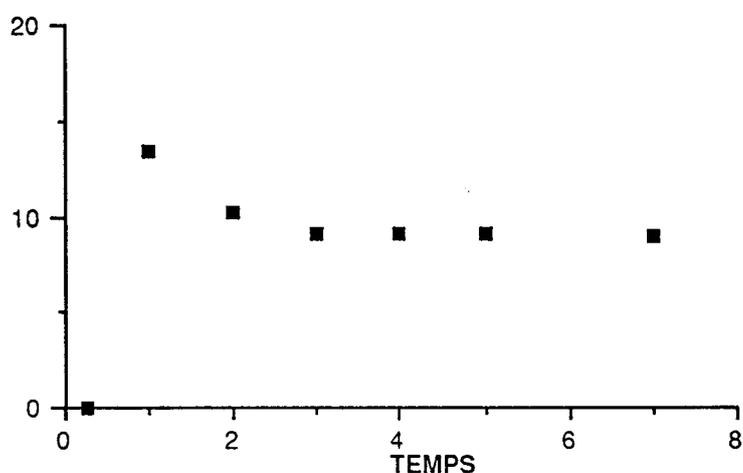


Figure III.2.22b. Evolution du rapport phénols/hydrocarbures au cours de la réaction pour le catalyseur Mo/SiO₂ à 350°C sous 90 bars de pression totale.

Dans la figure III.2.23, on a représenté la distribution des produits en fonction de la conversion globale à 90 bars et 350°C. Contrairement aux catalyseurs au fer, sur ce catalyseur les polyméthylphénols semblent être des produits primaires. De plus, ces produits sont obtenus en proportion élevée, révélant le caractère méthylant du catalyseur au molybdène.

En ce qui concerne les vitesses de formation des produits, elles ont été calculées à partir des droites assimilées à des courbes représentant les fractions molaires des produits cycliques dans le mélange réactionnel en fonction du temps. Les graphiques utilisés à ce propos sont montrés dans la figure III.2.24 où on a porté également les résultats obtenus dans le test à blanc à 350°C et 90 bars.

Le m-xylène (contrairement au cas du catalyseur au fer) et l'anisole semblent être produits seulement dans la réaction thermique.

Les vitesses de formation pour les différents produits en mol/h.g de catalyseur se rangent comme suit:

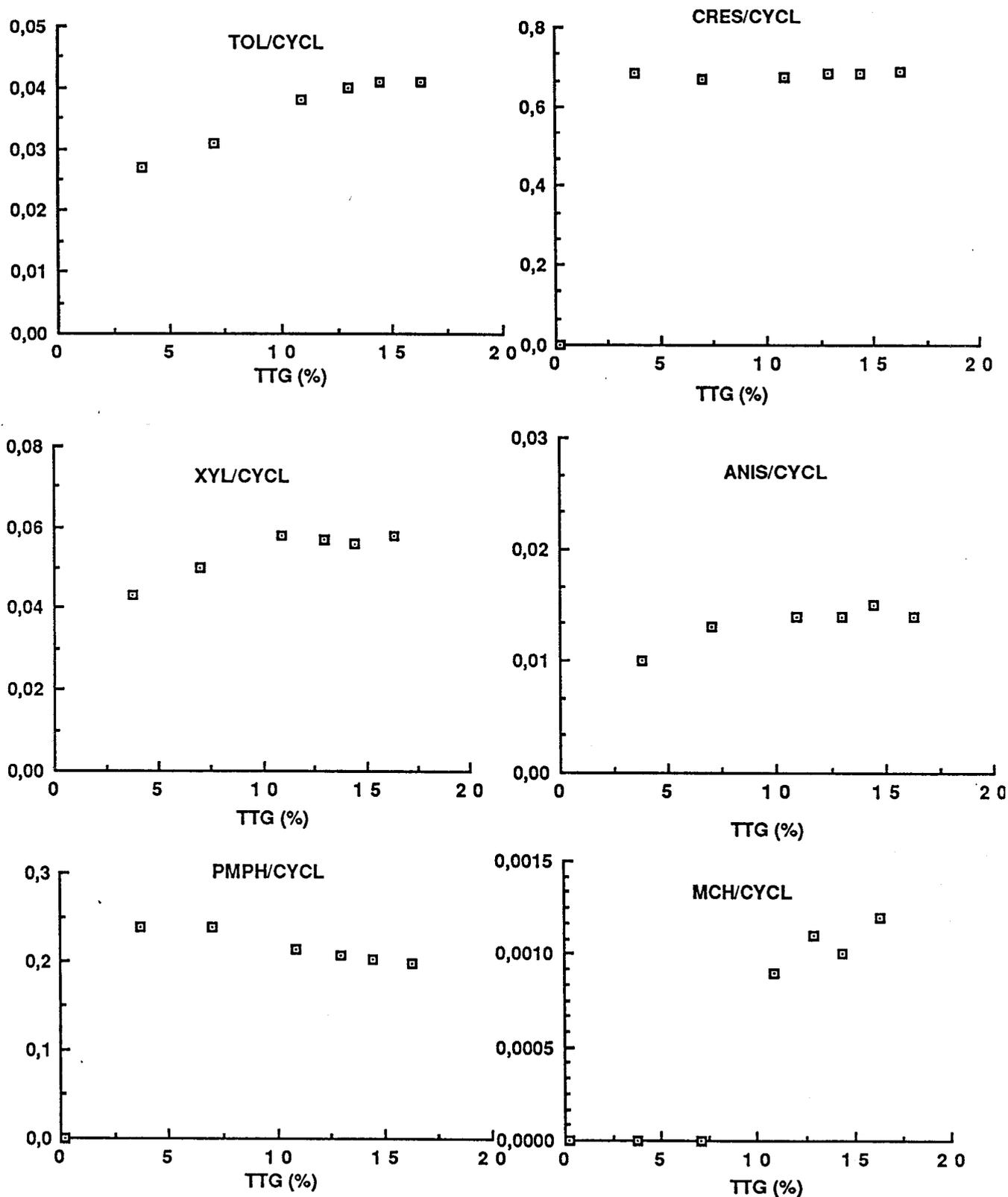


Figure III.2.23. Evolutions de fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques sur le catalyseur Mo/SiO₂

P=90 bars T=350°C

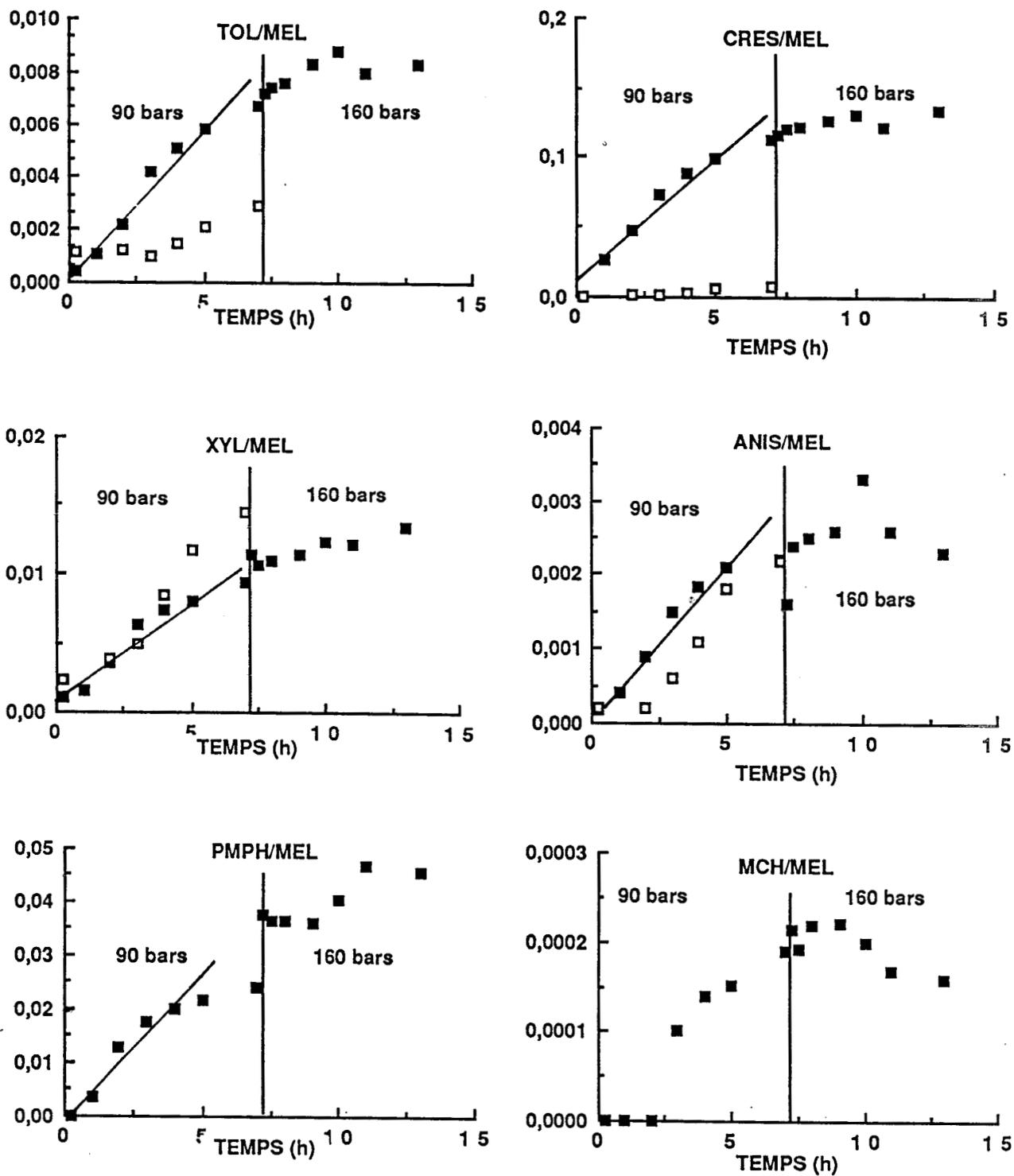


Figure III.2. 24. Evolution des fraction molaires des produits dans le mélange réactionnel à 350°C et 90 bars sur le catalyseur Mo/SiO₂ pour les réactions catalytique (■) et thermique (□)

p-crésol>polyméthylphénols>m-xylène>toluène>anisole> méthylcyclohexane

0,012	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	*
0,012	$2,48 \cdot 10^{-3}$	-	$3,8 \cdot 10^{-4}$	-	$1,7 \cdot 10^{-5}$	**

* Vitesses de formation non corrigées avec le test à blanc

** Vitesses obtenues après correction avec le test à blanc.

Si on calcule maintenant la distribution des produits corrigée, on obtient le graphique de la figure III.2.21b. On voit ainsi que la proportion de phénols obtenus dans la réaction catalytique est de 98% environ.

Pour ce qui concerne les propriétés hydrogénantes du catalyseur Mo/SiO₂, la figure III.2.25 montre les valeurs du rapport MCH/TOL au cours de la réaction à 350°C.

Ce catalyseur est très peu hydrogénant puisque le rapport MCH/TOL, qui varie entre 0,02 et 0,03, est beaucoup plus faible que celui obtenu avec le catalyseur au fer réduit (environ 0,8 à 90 bars et 350°C).

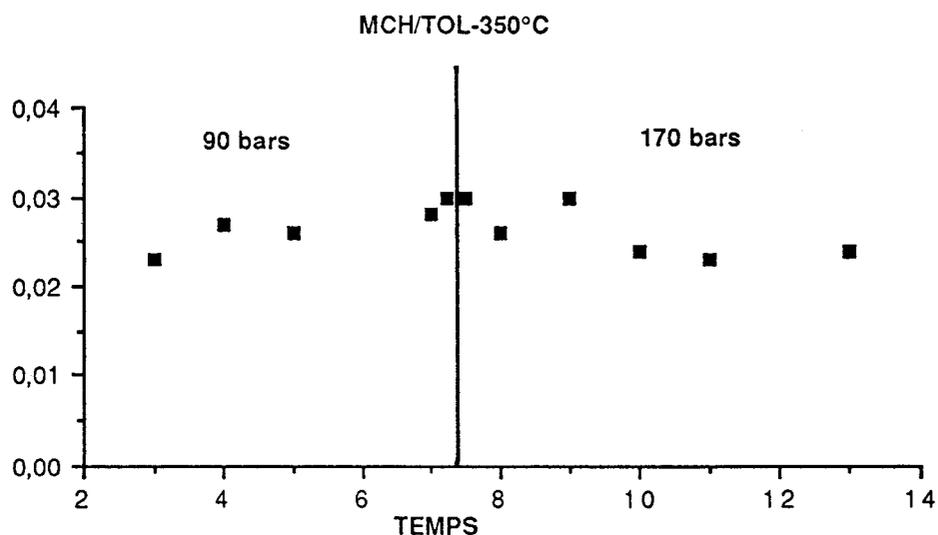


Figure III.2.25. Rapport MCH/TOL sur le catalyseur Mo/SiO₂ à 350°C

Dans une autre expérience, avec une nouvelle charge on a étudié le comportement du catalyseur Mo/SiO₂ à 170 bars et à deux températures différentes: 350°C et 400°C. Les variations du taux de conversion sont représentées dans la figure III.2.26.

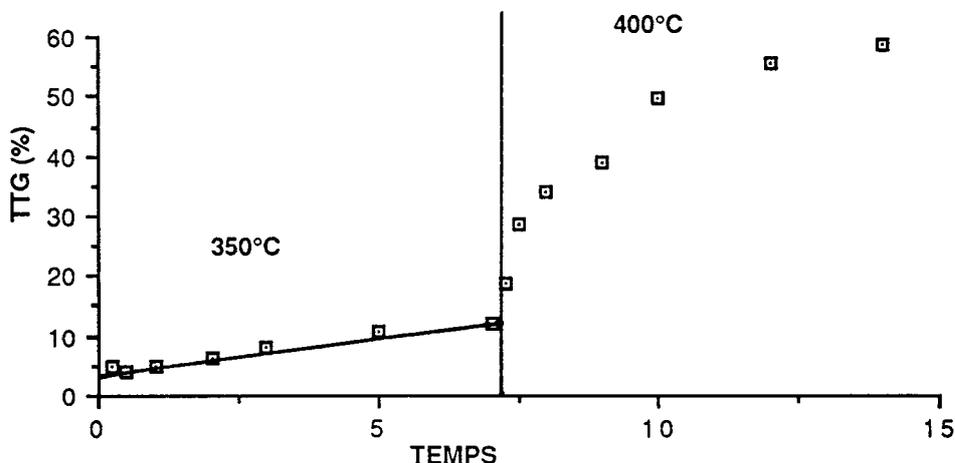


Figure III.2.26. Taux de conversion à 170 bars pour la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène sur le catalyseur Mo/SiO₂.

Si on calcule la vitesse de réaction pour la première partie de la courbe, jusqu'à un temps de sept heures, correspondant à la première journée de travail on obtient une vitesse par gramme de catalyseur de 0,011 mole/h.g et par gramme de métal une vitesse de 0,243 mole/h.g.

On peut comparer ces valeurs d'une part avec celles obtenues à 90 bars et 350°C, respectivement 0,02 mol/h.g catalyseur et 0,43 mol/h.g Mo, et d'autre part avec les résultats obtenus dans l'expérience précédente, à 170 bars et 350°C (voir fig III.2.27), après une période de refroidissement: $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/h. g catalyseur et 0,0077 mol/h.g Mo.

On constate donc, une diminution de la vitesse de réaction associée à l'augmentation de la pression, mais surtout une désactivation importante du catalyseur pendant son refroidissement entre les deux étapes de l'expérience. On peut proposer une explication de cette désactivation qui serait due à l'eau formée dans les réactions d'HDO et qui reste dans le système.

En effet si on calcule la somme des ordres de réaction par rapport à l'hydrogène et au méthylanisole, on obtient une valeur de -1,72.

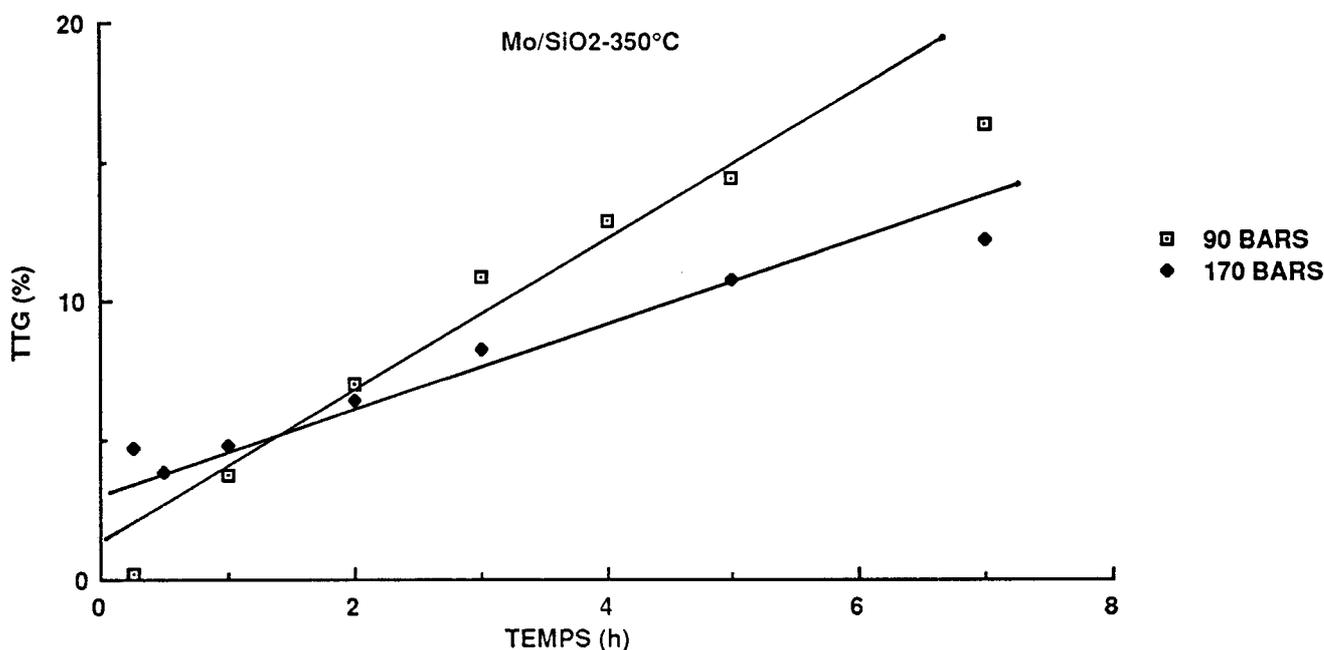


Figure III.2.27. Taux de conversion en fonction du temps sur le catalyseur au molybdène à 350°C à 90 et 170 bars de pression totale.

La distribution des produits à un temps de travail de 5 heures (figure III.2.28a) ressemble à celle obtenue sur le même catalyseur à pression plus basse, (figure III.2.21a).

La réaction donne le p-crésol et les polyméthylphénols, comme produits majoritaires puis le m-xylène, le toluène, l'anisole et le méthylcyclohexane (figure III.2. 29). Les vitesses de formation sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à la même température et à pression plus basse. Cependant, le m-xylène est formé à une plus grande vitesse que le polyméthylphénol. L'ordre relatif des vitesses de formation des produits en mmol/h.g de catalyseur, pour la réaction globale (non corrigées avec les test à blanc) est donc,

p-crésol > m-xylène > polyméthylphénol > toluène > anisole > méthylcyclohexane
 8.10^{-3} $1,4.10^{-3}$ $1,2.10^{-3}$ 6.10^{-4} $3,6.10^{-4}$ $3,1.10^{-5}$

En outre, les polyméthylphénols gardent toujours leur caractère de produits primaires, tandis que toluène peut être considéré comme secondaire (figure III.2.30).

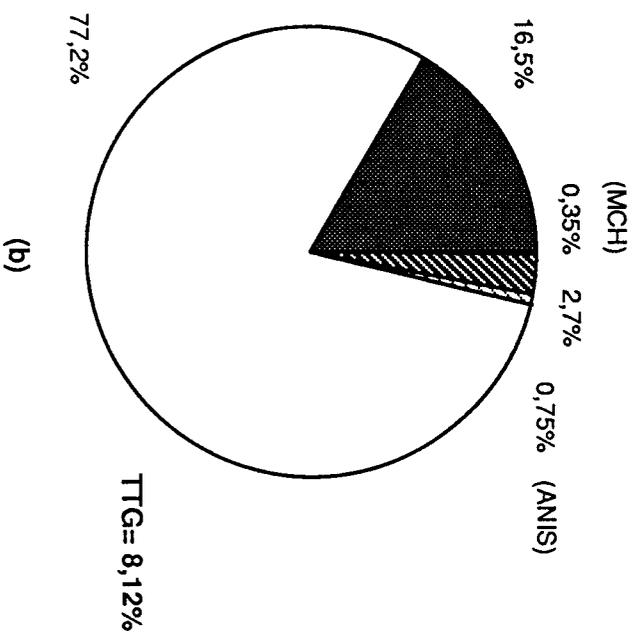
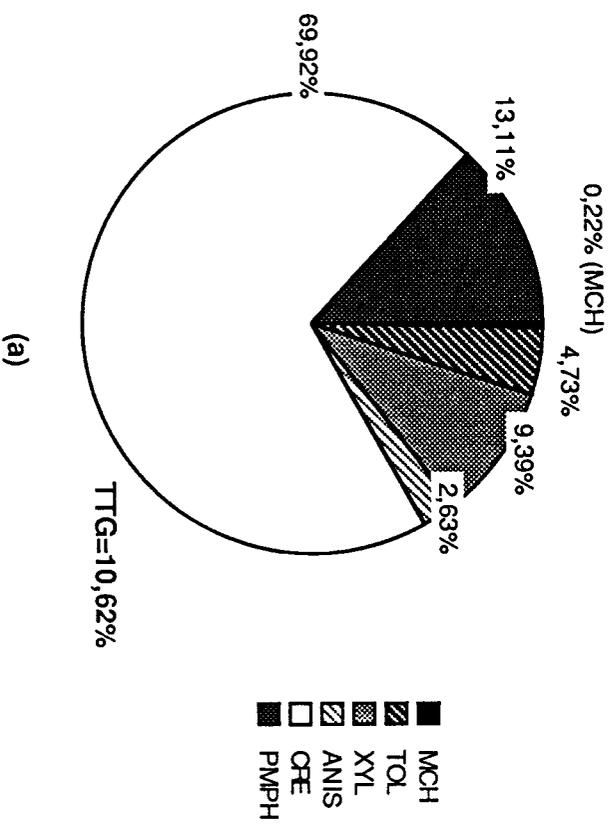


Figure III.2.28. Répartition des produits cycliques de la réaction non corrigés (a) et corrigés avec le test à blanc (b), sur le catalyseur Mo/SiO₂ à 350°C et sous 170 bars de pression totale

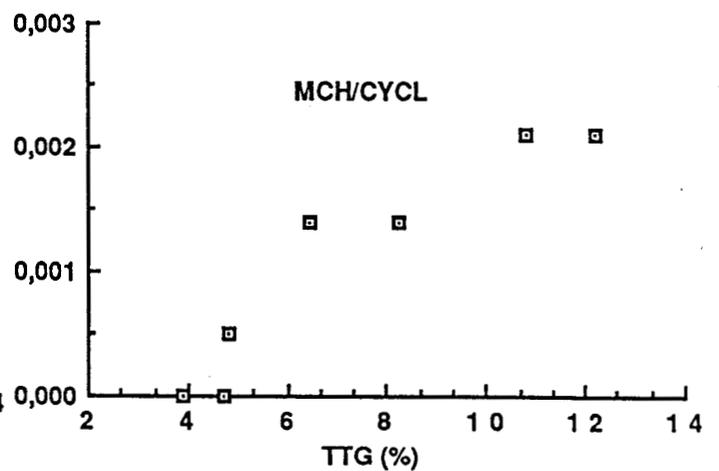
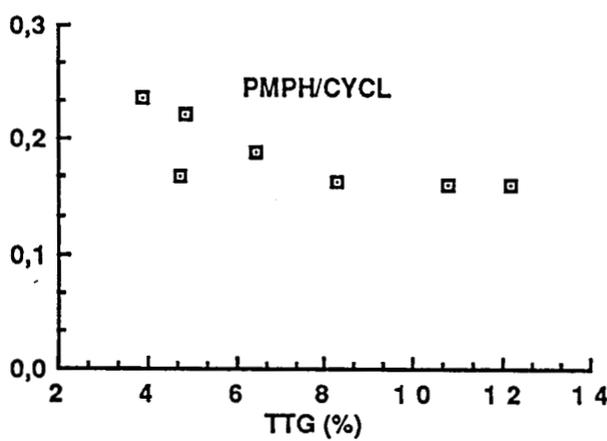
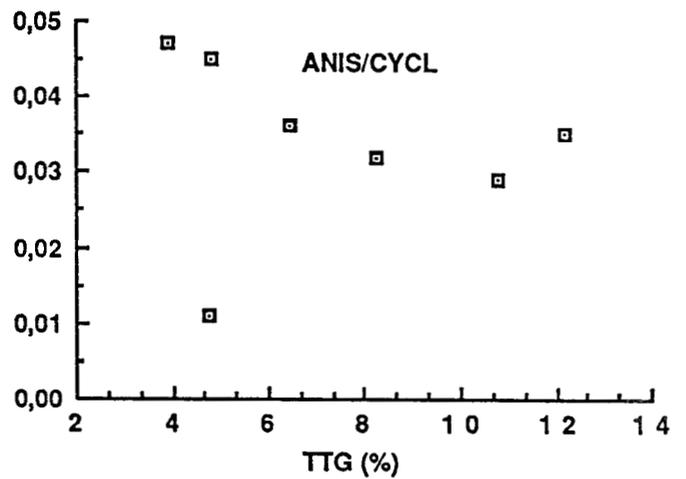
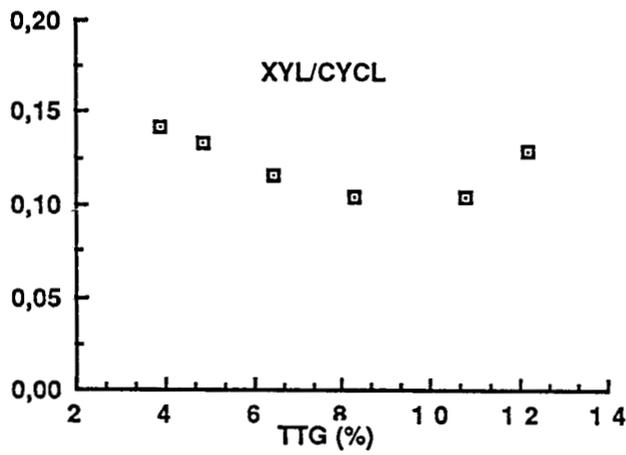
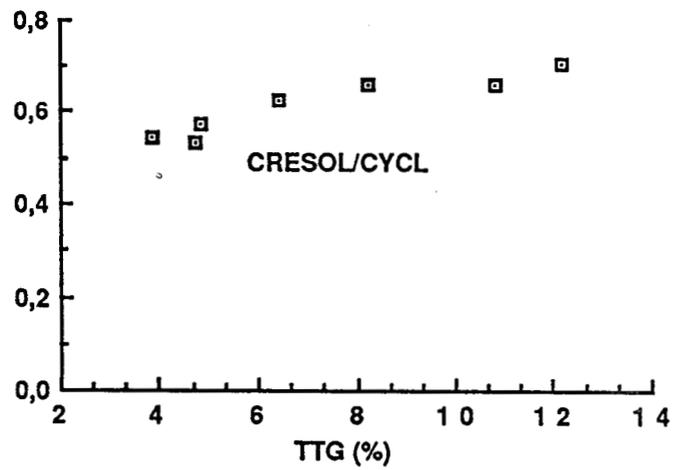
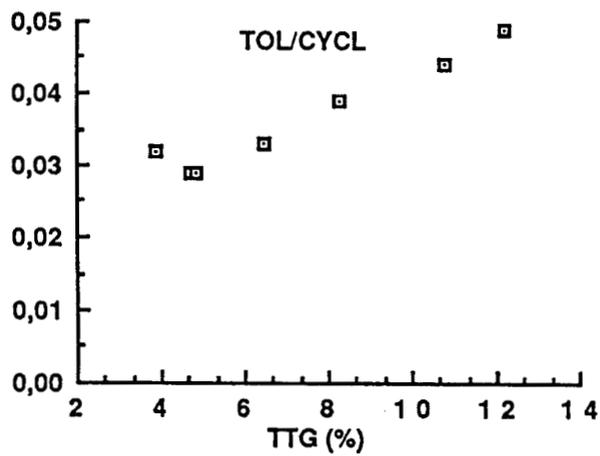


Figure III.2. 29. Evolution des fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble de produits cycliques sur le catalyseur Mo/SiO₂

P=160 bars T=350°C

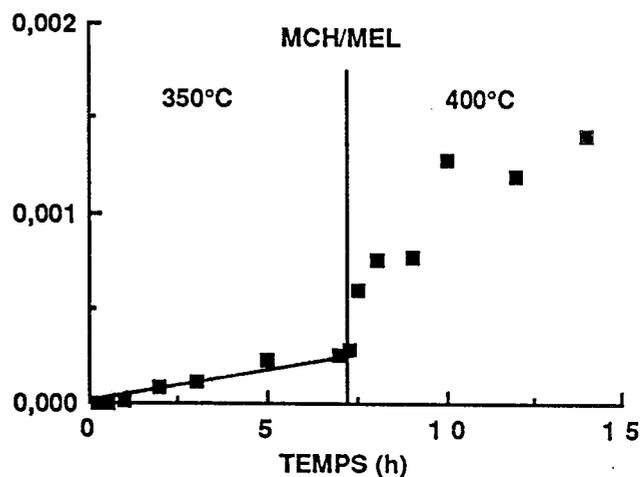
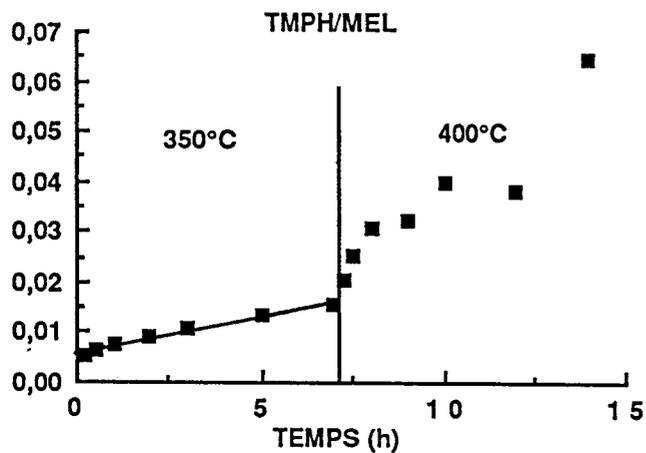
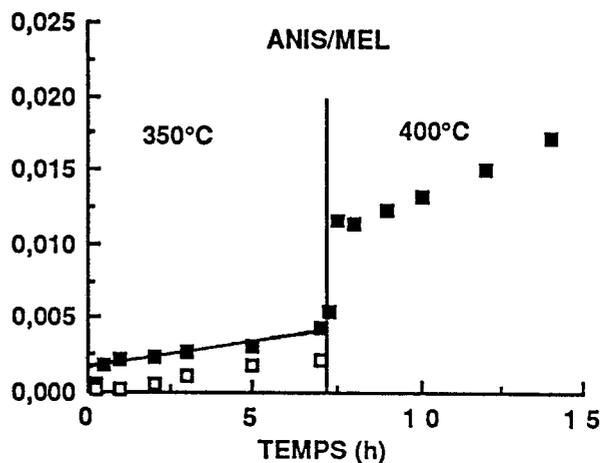
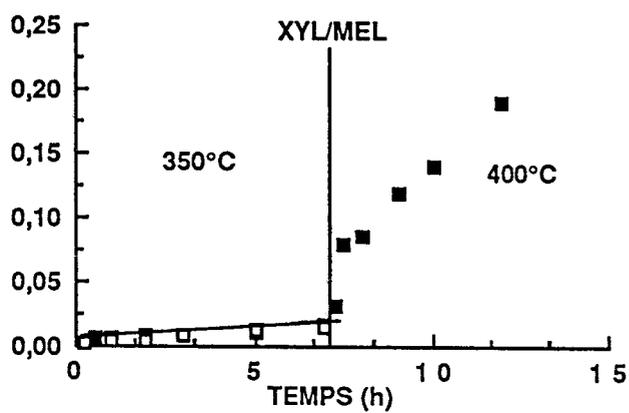
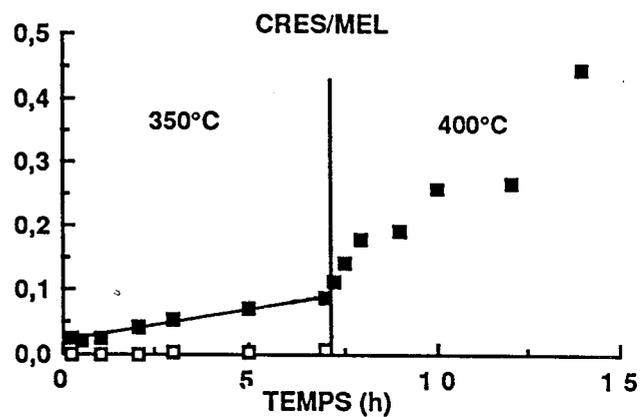
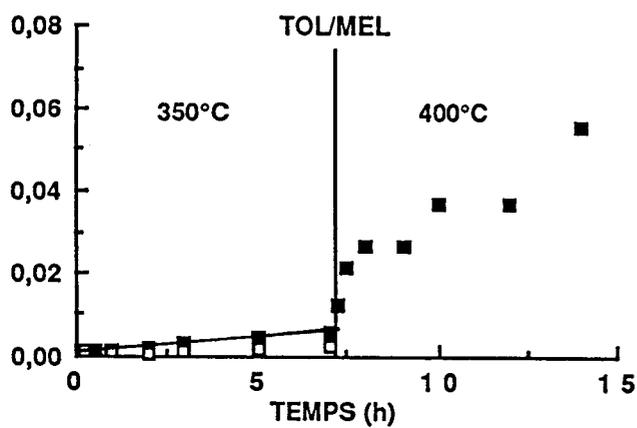


Figure III.2.30. Evolution des fractions molaires des produits dans le mélange réactionnel à 160 bars et 350°C sur le catalyseur Mo/SiO₂ pour les réactions catalytique (■) et thermique (□)

En ce qui concerne les quantités totales d'hydrocarbures et de phénols formés, une augmentation de pression augmente la proportion d'hydrocarbures formés (figures III.2.31a et III.217a).

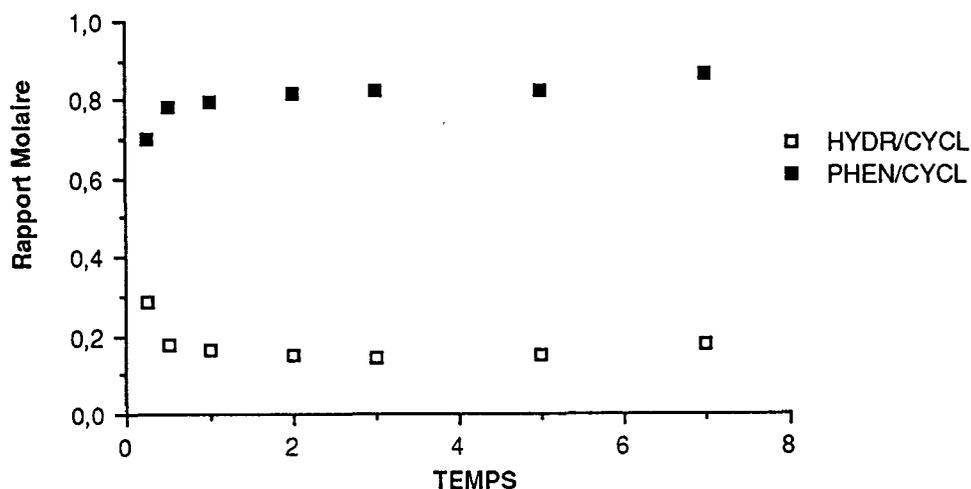


Figure III.2.31a. Fractions molaires des hydrocarbures et des phénols au cours du temps. T=350°C P=170 bars

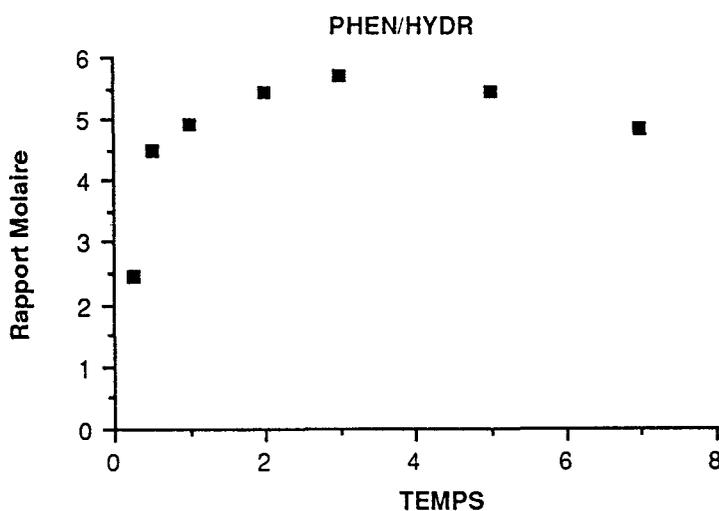


Figure III.2.31b. Rapport molaire phénols/hydrocarbures en fonction du temps. T=350°C P=170 bars.

Comme on l'a déjà précisé, la suite de la manipulation effectuée à 350°C et 170 bars consistait à augmenter (le lendemain) la température à 400°C en gardant la pression (170 bars) sans vider l'autoclave.

Il semblerait qu'une augmentation de la température de réaction s'accompagne d'une diminution du rapport MCH/TOL (figure III.2.32). Les

valeurs obtenues pour la réaction globale sont proches de celles obtenues dans la première manipulation (0,03 à 0,04) où la température était de 350°C et la pression de 90 bars.

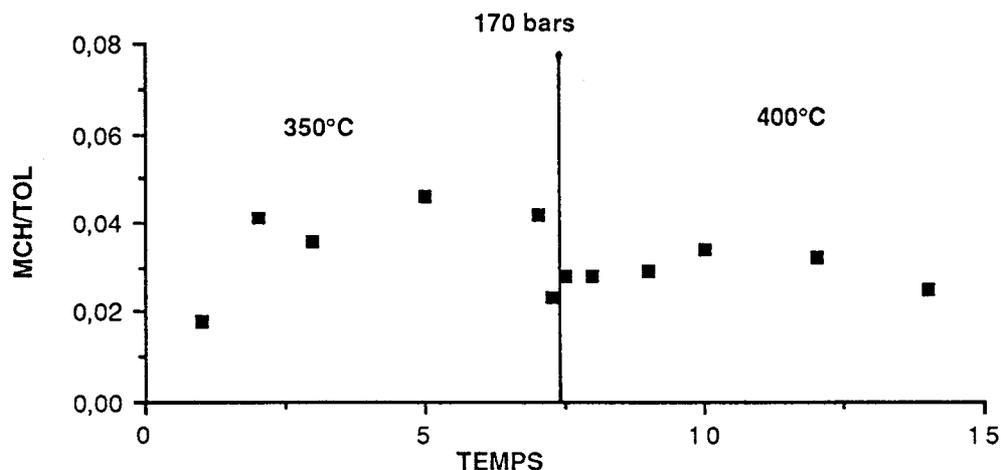


Figure III.2.32. Evolution de l'hydrogénation au cours de la réaction sous 170 bars (350 et 400°C) sur le catalyseur Mo/SiO₂.

Pour l'expérience réalisée à 400°C, les résultats des sélectivités ne sont pas très significatifs d'abord à cause des taux de conversion élevés (supérieurs à 50% à partir de 3 heures, (figure III.2.26)), de plus, à cette température élevée il est probable qu'une quantité notable de produits (surtout légers) se trouve en phase gaz.

Les valeurs de TTG représentées sur la partie droite de la figure III.2.26 nous donnent une vitesse de réaction de 0,051 mole/h.g catalyseur.

On observe une très nette augmentation de la proportion d'hydrocarbures et une forte chute de la quantité de phénols (figure III.2.33).

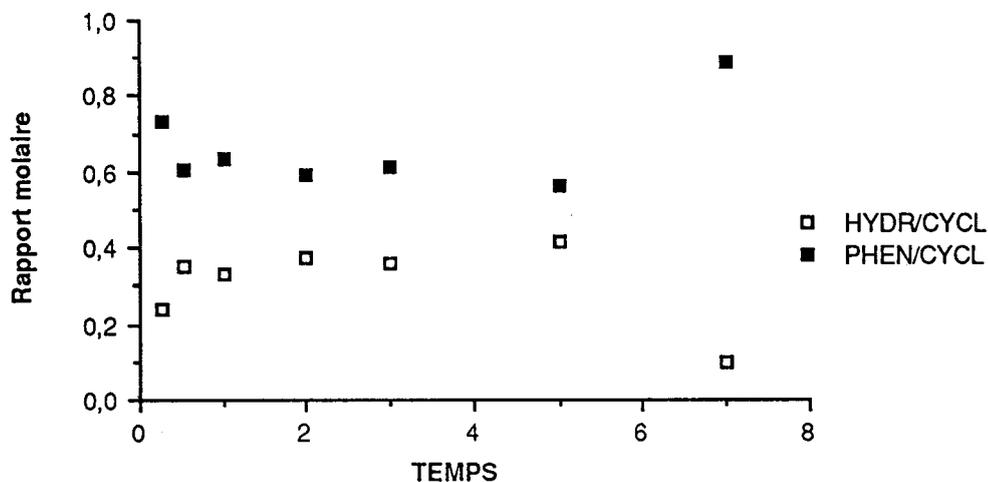


Figure III.2.33a. Fractions molaires des hydrocarbures et des phénols au cours de la réaction à 400°C et 160 bars.

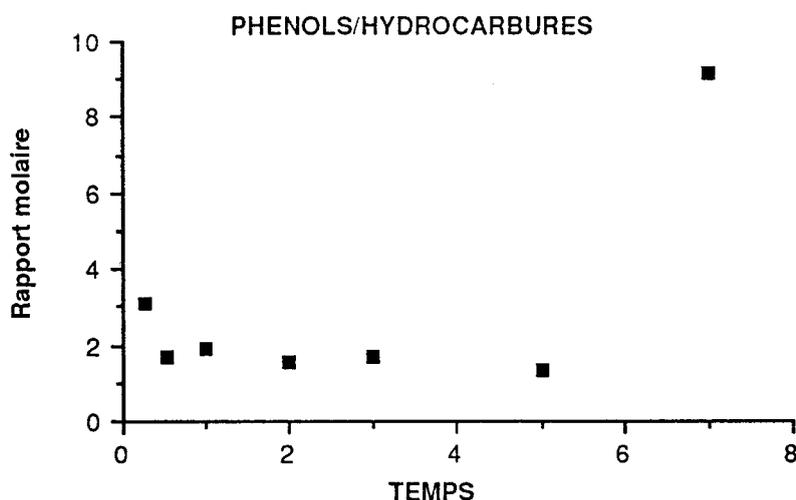


Figure III.2. 33b. Rapport phénols/hydrocarbures au cours du temps. T=400°C, P=170 bars.

Si on exclut le dernier point qui est probablement aberrant, le rapport phénols/hydrocarbures, reste presque stable et égal à une valeur légèrement inférieure à deux.

Il est donc clair qu'une augmentation de température ne favorise pas la formation des phénols mais celle d'hydrocarbures.

Nous avons comparé les résultats obtenus sur le montage à flux

continu et dans l'autoclave. En ce qui concerne les vitesses de réaction, les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau III.2.3

T (°C)	250	300	350	400	
Flux	3,0	18,7	90*		mol/h.g catalyseur
	67	413	2000*		mol/h.g Mo
Autoclave			20	51	mol/h.g catalyseur
			435	1130	mol/h.g Mo

* Vitesses calculées d'après l'expression d'Arrhenius

Tableau III.2.3. Comparaison des vitesses de réaction dans l'autoclave et dans le montage à flux continu.

Comme on l'avait déjà observé pour les catalyseurs à base de fer (tableau III.2.1) les vitesses dans l'autoclave sont plus faibles que dans le montage à flux continu bien que la pression et la concentration soient plus élevées, mais elles sont du même ordre de grandeur.

En ce qui concerne les sélectivités les résultats de la comparaison entre le montage à flux et l'autoclave sont rassemblés dans le tableau III.2.4

T (°C)	250	300	350	400
(CH ₄ /C ₇) _{flux}		0,1	0,1	0,1
(Phén/C ₇) _{flux}	0,77	0,74	0,64	0,23
(Phen/C ₇) _{autocl}			0,9	0,6
(MCH/TOL) _{flux}	0,41	0,04	0,03	0,005
(MCH/TOL) _{autocl}			0,03	0,03

Tableau III.2.4. Comparaison des sélectivités obtenues sur le catalyseur au molybdène dans le montage à flux et dans l'autoclave.

La distribution des produits serait similaire dans les deux montages. La proportion de phénols est plus élevée en régime statique, mais cette proportion diminue avec la température dans les deux cas. La proportion de polyméthylphénols est également plus élevée dans l'autoclave. La proportion de phénols accrue dans l'autoclave peut être attribuée soit à un accès plus difficile de l'hydrogène à la surface du catalyseur soit à un état différent de ce dernier pendant la réaction provoqué peut-être par la présence d'eau dans l'autoclave.

III.2.4 - Fe Mo/SiO₂

ACTIVITES

Pour ce catalyseur on a travaillé une première journée à une température de 350°C et à une pression de 90 bars et le lendemain on a augmenté la pression jusqu'à 160 bars. Le test à 90 bars a duré 5 heures et celui à 160 bars 6 heures.

La figure III.2.34 montre la variation du taux de conversion avec le temps pour l'ensemble de l'expérience.

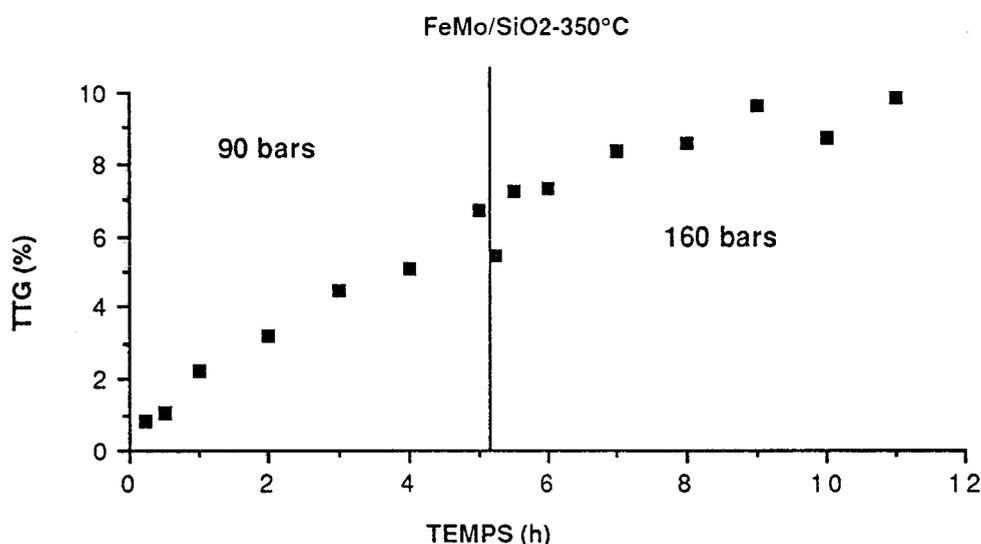


Figure III.2.34. Taux de conversion du méthylanisole à 350°C sur le catalyseur FeMo/SiO₂.

On voit tout de suite que dans la première partie de cette figure, les points s'adaptent bien à une droite qui passe sensiblement par l'origine. Néanmoins, il faut souligner qu'il y a une incertitude dans la définition du temps zéro de réaction. En effet, la transformation du mélange peut se produire par simple réaction thermique et ainsi lors de la montée en température il peut y avoir déjà une conversion non négligeable, cette montée n'étant pas instantanée.

On a calculé la vitesse de réaction pour la première partie de la courbe de la façon habituelle en obtenant une valeur de 0,01 mole/h.g catalyseur ou 0,103 mole/h.gramme de métal total. Exprimée par mole d'atomes de métal, cette vitesse est de 7,69 h⁻¹. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues sur le catalyseur au fer supporté (sauf les

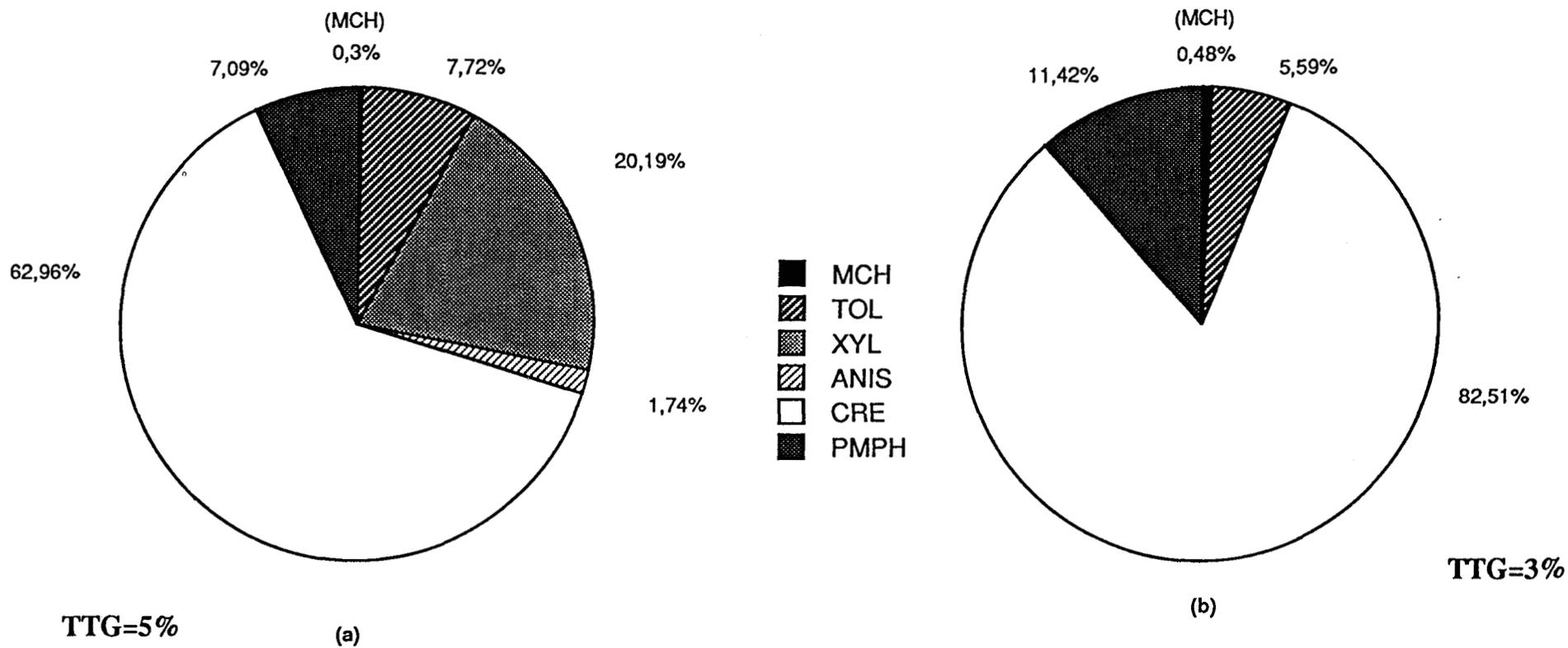


Figure III.2.35. Répartition des produits cycliques de la réaction non corrigé (a) et corrigé avec le test à blanc sur le catalyseur FeMo/SiO₂ à 350°C sous 90 bars de pression

vitesse par gramme de métal qui sont proches, étant donné que le catalyseur bimétallique est doublement chargé en métal). En outre cette vitesse est inférieure à celle obtenue sur le catalyseur au molybdène.

Le calcul de la vitesse pour la deuxième partie de la courbe n'est pas très indicatif, car on ne part pas d'un catalyseur frais comme l'ont démontré les expériences précédentes. La valeur de vitesse qu'on obtiendrait est de 0,005 mole/h.gramme de catalyseur; cette valeur est environ la moitié de celle obtenue à 90 bars.

SELECTIVITE

La Figure III.2.35a représente sous forme d'un graphe sectoriel les pourcentages de produits obtenus dans la réaction à 350°C et 90 bars à un temps de travail de quatre heures. Les produits obtenus sont principalement les phénols (p-crésol et polyméthylphénols), mais aussi les hydrocarbures aromatiques: toluène et m-xylène. On a constaté également la présence d'anisole en faible quantité et de traces de méthylcyclohexane. Il faut souligner une proportion de polyméthylphénols plus faible que celle trouvée avec le catalyseur au molybdène.

En général, les phénols constituent la composante majeure des produits (figure III.2.36a et b) obtenus sur ce catalyseur. Dans la figure III.2.36a, on montre l'évolution de ces deux groupes de produits au cours du temps, et dans la figure III.2.36b le rapport de leurs fractions molaires, également en fonction du temps.

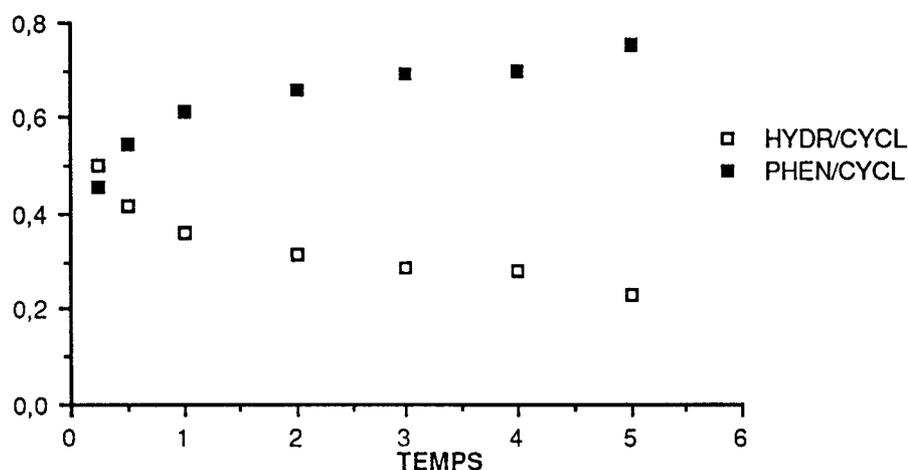


Figure III.2.36a. Evolution des fractions molaires d'hydrocarbures et de phénols au cours du temps sur le catalyseur FeMo/SiO₂ à 90 bars et 350°C.

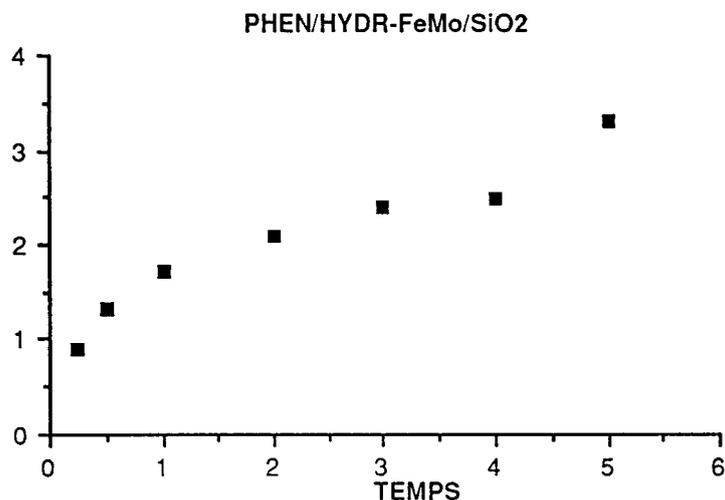


Figure III.2. 36b. Rapport phénols/hydrocarbures au cours de la réaction à 350°C sous 90 bars de pression totale.

On observe qu'à partir de la première demi-heure de réaction les phénols sont toujours plus abondants que les hydrocarbures et que cette abondance relative augmente également tout au long de la réaction.

Considérons maintenant la distribution des produits: pour les deux pressions on trouve les mêmes produits de réaction: m-xylène, toluène, méthylcyclohexane, anisole, p-crésol et polyméthylphénols.

Sur la figure III.2.37, on a représenté les fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits de réaction, (c'est à dire sans tenir compte du méthylanisole non converti) en fonction du TTG. On peut remarquer que les proportions d'hydrocarbures aromatiques (xylène et toluène) décroissent, tandis que celles des phénols (p-crésol et polyméthylphénols) augmentent au fur et à mesure que le taux de conversion augmente. Par ailleurs, l'allure de la courbe correspondant aux polyméthylphénols semble indiquer le caractère secondaire de ces produits, contrairement à ce qu'on avait observé sur le catalyseur à base de molybdène. Les autres composés seraient des produits primaires, excepté l'anisole qui serait produit dans la réaction thermique et se transformerait ensuite sur le catalyseur.

Sur la figure III.2.38 nous avons représenté les fractions molaires des produits cycliques dans le mélange en incluant le méthylanisole, en fonction du temps. Les pentes des courbes permettent de déterminer les vitesses de formation de chaque produit.

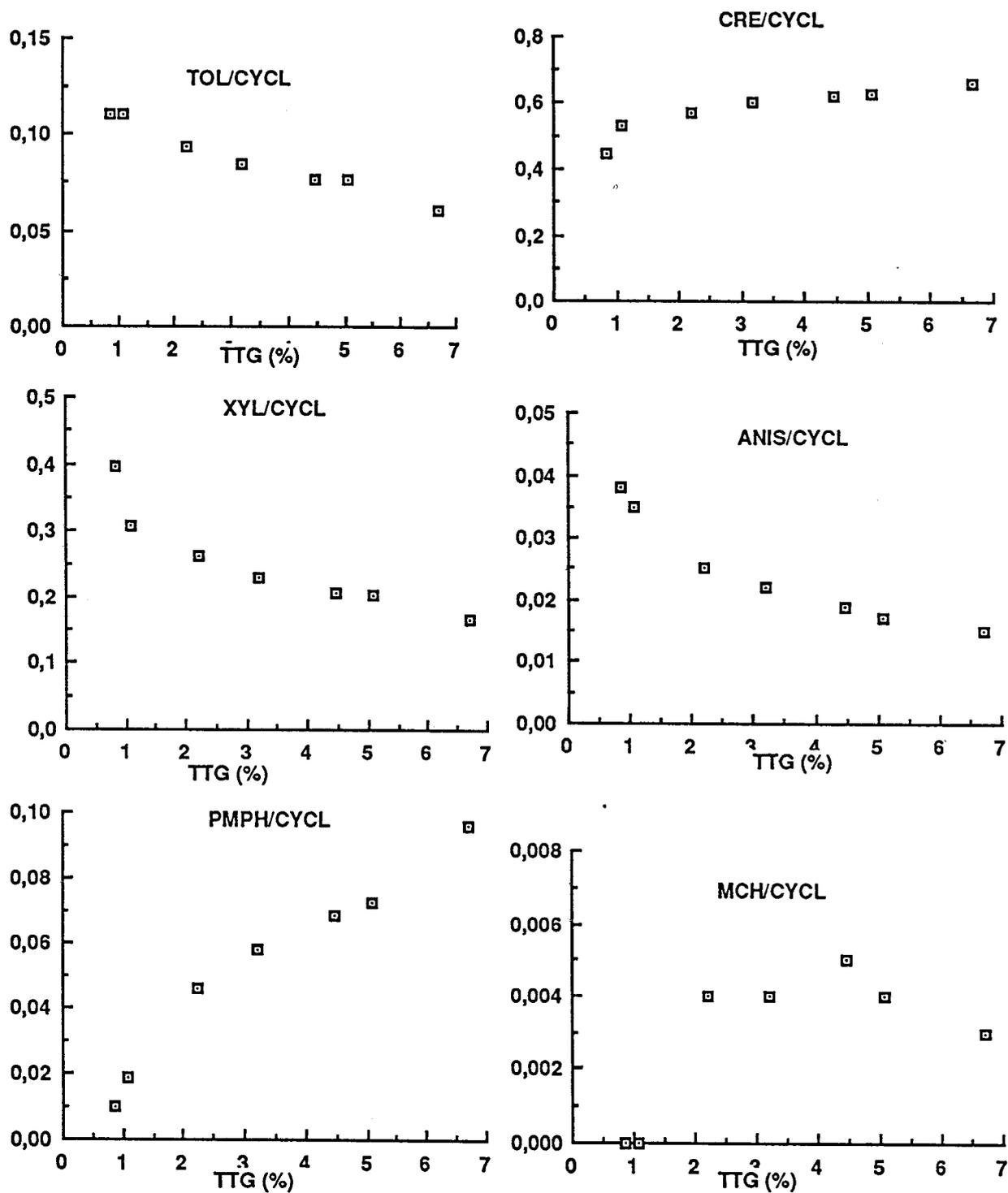


Figure III.2. 37. Evolution des fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble de produits cycliques sur le catalyseur FeMo/SiO₂
P=90 bars T=350°C

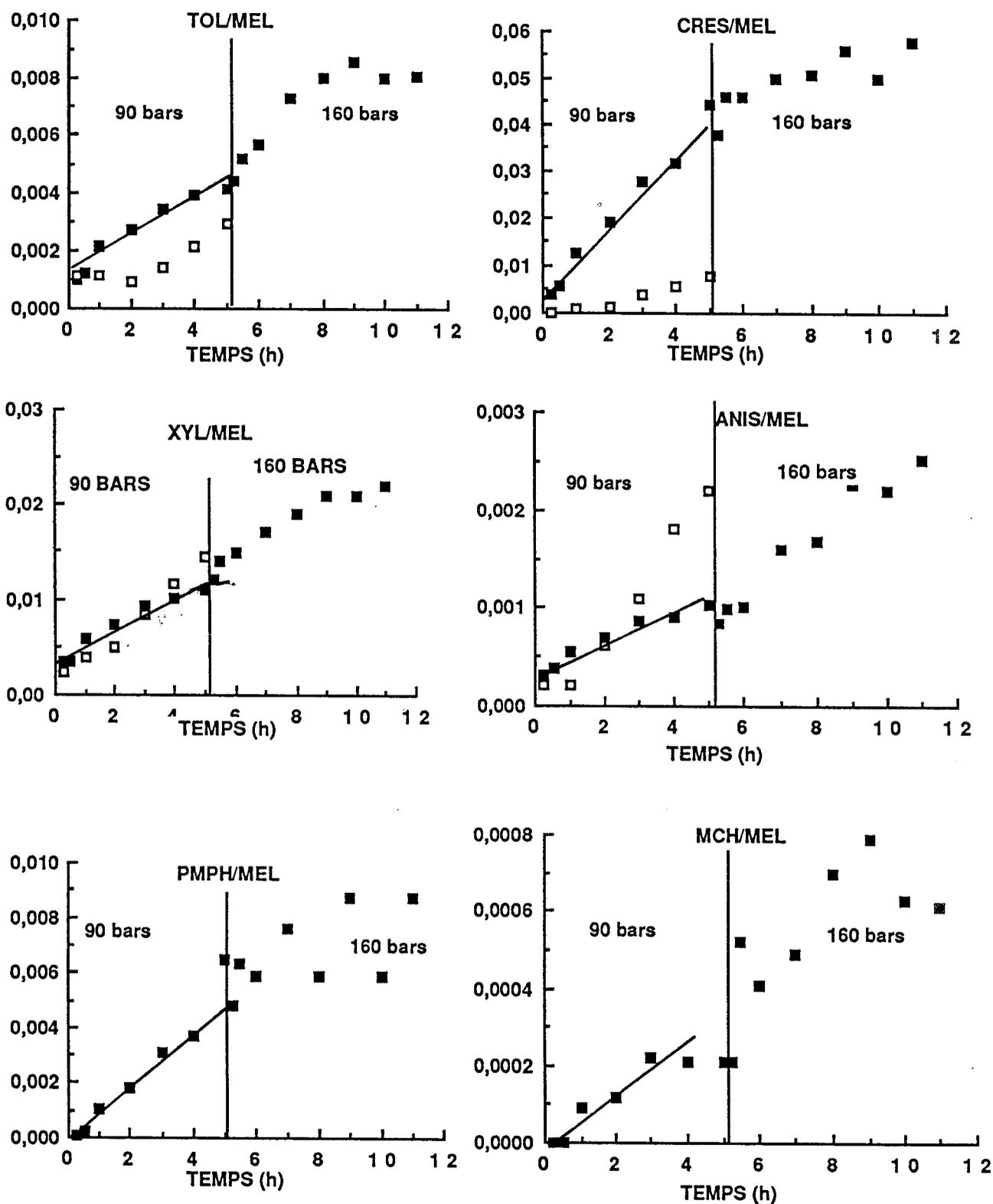


Figure III.2.38. Evolution des fractions molaires des produits dans le mélange réactionnel à 90 bars et 350°C sur le catalyseur FeMo/SiO₂ pour les réactions catalytique (■) et thermique (□).

Les résultats obtenus dans le test à blanc (sans catalyseur) à 350°C et 90 bars sont également portés sur la figure III.2.38 afin de comparer la réaction catalytique à la réaction thermique.

On peut grouper les produits en trois catégories:

- a. les produits qui ne se forment pas dans la réaction thermique: le méthylcyclohexane et les polyméthylphénols
- b. les produits qui sont formés en proportion beaucoup plus élevée dans la réaction catalytique que dans la réaction thermique: le p-crésol et le toluène.
- c. les produits qui sont obtenus grâce à la réaction thermique presque exclusivement: l'anisole et le m-xylène.

Le calcul des vitesses de formation des produits à 350°C et 90 bars permet d'établir la séquence suivante:

PRODUITS	v totale	(dn/dt) _{test à blanc}	v réaction catal
p-crésol	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
m-xylène	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	-
Polyméthylphénols	$9,8 \cdot 10^{-4}$	-	$9,8 \cdot 10^{-4}$
Toluène	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Anisole	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	-
Méthylcyclohexane	$3,6 \cdot 10^{-5}$	-	$3,6 \cdot 10^{-5}$

Les vitesses des réactions totale et catalytique sont exprimées en mol/h.gramme de catalyseur et la pente du test à blanc en mol/h.

Il y a une modification dans l'ordre des vitesses quand on compare les résultats corrigés avec les valeurs obtenues dans la réaction thermique. On peut voir que les vitesses de formation de l'anisole et des m-xylène sur le catalyseur sont nulles. Cela est également mis en évidence dans le graphique sectoriel de la figure III.2.35b où on montre la distribution des produits corrigée des résultats du test à blanc à un temps de travail de quatre heures. On observe la disparition complète du m-xylène et de l'anisole, celui-ci se transformant sur le catalyseur.

En ce qui concerne l'hydrogénation, celle-ci semble augmenter avec la pression. En effet le rapport MCH/TOL passe d'une valeur 0,05 à 90 bars à une valeur de 0,08 à 160 bars (figure III.2.39).

Cependant, cette augmentation est plus faible que celle qu'on attendrait de l'équilibre d'hydrogénation du toluène ou interviennent 3 moles d'hydrogène par mole de toluène. De plus ces valeurs sont très loin des valeurs correspondant à cet équilibre.

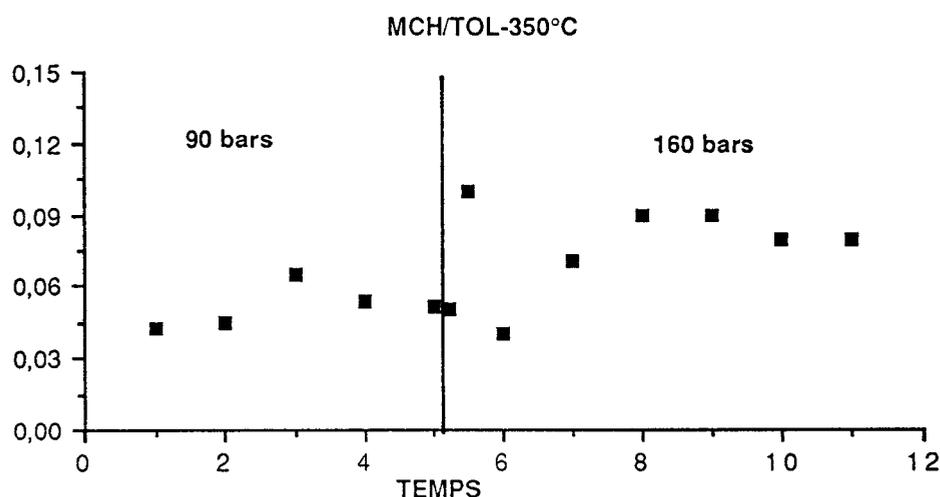


Figure III.2.39. Rapport MCH/TOL au cours de la réaction à 350°C sur le catalyseur FeMo/SiO₂.

INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UN SOLVANT DONNEUR D'HYDROGENE

On a choisi un solvant-donneur d'hydrogène tel que la tétraline pour deux raisons:

- il nous permettra d'étudier l'influence d'une source supplémentaire d'hydrogène.
- il nous permet également de travailler à des températures plus élevées tout en restant en phase liquide grâce à sa température critique (446°C) supérieure à celle du méthylanisole (389°C).

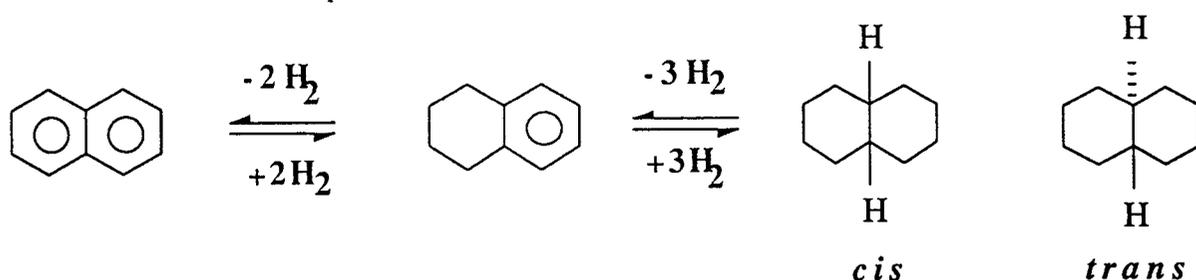
Les tests catalytiques décrits par la suite ont donc été effectués avec des mélanges méthylanisole-tétraline (rapport molaire égal à un).

Nous avons adopté exactement la même procédure expérimentale que pour le méthylanisole seul.

Nous avons travaillé en général à une pression de 90 bars et à deux températures: 350°C et 400°C.

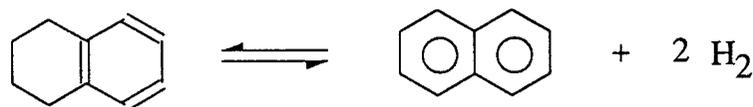
Les propriétés de la tétraline comme solvant-donneur d'hydrogène dans la liquéfaction du charbon ont été souvent discutées dans la bibliographie (78, 79, 80).

La tétraline en se transformant donne du naphthalène et de la décaline selon les équations:



La transformation de la tétraline en naphthalène libère de l'hydrogène qui joue un rôle important dans la liquéfaction du charbon. Le rapport naphthalène/tétraline est souvent employé comme indicateur de participation de la tétraline dans le processus et de l'activité des catalyseurs dans la réhydrogénation du solvant-donneur d'hydrogène (82).

Nous avons considéré l'équilibre suivant:



D'après FRYE et WEITKAMP (71) la constante d'équilibre K_p de cette réaction serait donnée par

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

A l'aide de cette équation nous avons calculé les valeurs des constantes d'équilibre à des températures de 250, 300, 350 et 400°C. On a calculé également les valeurs du rapport naphthalène/tétraline (N/T) pour

une pression totale de 90 bars en admettant que les coefficients de fugacité sont égaux à 1 (l'erreur peut être évalué à environ 6%). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant:

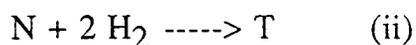
	250°C	300°C	350°C	400°C
K_p	0,113	13,5	108	636
N/T	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,013	0,079

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

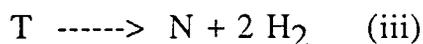
- don d'hydrogène par la tétraline



- réhydrogénation du naphtalène en tétraline



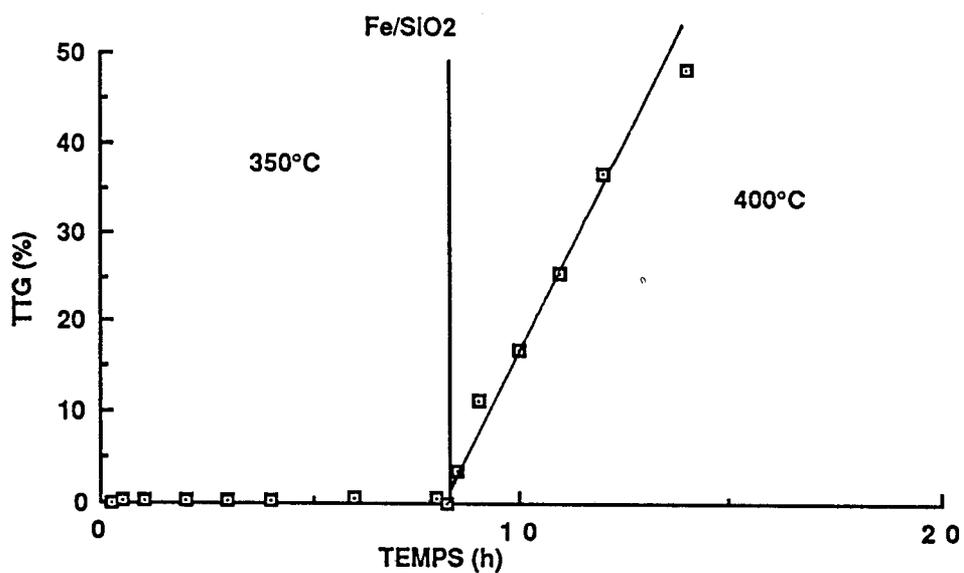
- déshydrogénation de la tétraline en naphtalène avec production d'hydrogène gazeux



Si la réaction (i) est lente voire absente, le rapport N/T doit satisfaire l'inégalité $0 < N/T < (N/T)_{eq}$. Par contre, une hydrogénation par transfert (réaction i) favorisée thermodynamiquement pourrait mener à des valeurs N/T supérieures à $(N/T)_{eq}$.

ACTIVITES

Comme on peut voir sur la figure III.2.40, l'effet de l'augmentation de la température se traduit toujours par une forte augmentation du taux de conversion. Si on calcule les vitesses de réaction pour les trois catalyseurs on obtient les valeurs suivantes en mol/h*g catalyseur:



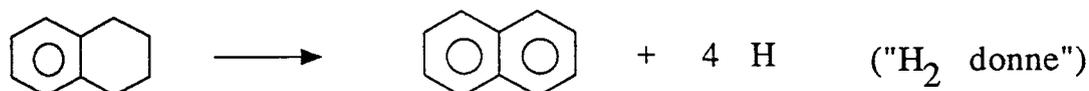
	350°C	400°C	350°C*
Fe/SiO ₂	9 .10 ⁻⁴	0,03	6. 10 ⁻³
Mo/SiO ₂	10 ⁻³	0,12	0,020
FeMo/SiO ₂	2,0 .10 ⁻³	0,04	9,7.10 ⁻³

* Vitesses obtenues dans les test catalytiques avec le méthylanisole seul.

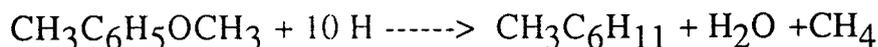
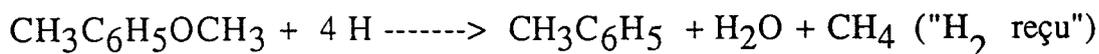
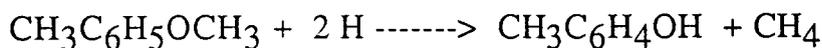
On notera que les vitesses à 350°C sont comparables pour tous les catalyseurs, et à 400°C le catalyseur le plus actif serait le Mo/SiO₂.

La comparaison entre les valeurs des vitesses à 350°C en présence ou absence de solvant révèle que la tétraline diminue la vitesse de réaction, sans doute parce qu'elle diminue la concentration du p-méthylanisole.

Pour vérifier si la tétraline participe au processus en tant que donneur d'hydrogène, on a essayé d'évaluer la quantité d'hydrogène correspondant à la proportion de naphthalène dans les produits,



et de la comparer avec la quantité d'hydrogène nécessaire pour les transformations du méthylanisole (MAN) observées:



Dans le tableau suivant on donne les valeurs correspondant à l'hydrogène reçu par le méthylanisole et donné par la tétraline au long de la réaction (en mol/h.g) pour chaque catalyseur aux deux températures de réaction:

	350°C		400°C	
	H ₂ reçu	H ₂ donné	H ₂ reçu	H ₂ donné
Fe/SiO ₂	0,0-0,045	0,0-0,053	0,007-0,31	0,006-0,1
FeMo/SiO ₂	0,0-0,02	0,0-0,07	0,02-0,39	0,008-0,15
Mo/SiO ₂	0,0-0,032	0,00	0,09-0,43	0,0-0,24

Ces valeurs montrent que la quantité d'hydrogène donnée par la tétraline est supérieure à celle qui est nécessaire pour la transformation du méthylanisole à 350°C sauf dans le cas du catalyseur au molybdène. A 400°C la quantité d'hydrogène apportée par la tétraline semble inférieure à celle reçue par le méthylanisole.

Nous avons essayé d'analyser ces résultats d'une manière plus approfondie en comparant l'évolution du rapport molaire N/T au cours du temps avec la valeur calculée pour l'équilibre. On trouve ainsi qu'à 350°C le rapport N/T est toujours inférieur à la valeur en équilibre, (Figure III.2. 41), dont il s'approche en cours d'expérience sans jamais l'atteindre même au bout de 6 ou 8 heures.

Ce résultat montre qu'une interprétation des quantités d'hydrogène impliquées dans les transformations : tétraline → naphthalène et méthylanisole → produits de transformation, comme hydrogène "donné" et "reçu" dans le sens d'un transfert d'hydrogène peut être entièrement fautive. En effet, le rapport N/T étant inférieur à la valeur correspondant à l'équilibre, on ne peut pas exclure la possibilité que la tétraline ne participe pas du tout aux transformations du méthylanisole en tant que donneur d'hydrogène et l'hydrogène "donné" observé peut être dû seulement à une transformation de la tétraline en naphthalène avec formation d'hydrogène gazeux.

A 400°C la situation change complètement: sur les catalyseurs au Mo et au Fe et Mo le rapport N/T devient nettement supérieur à la valeur en équilibre. Ceci peut être attribué au transfert d'hydrogène par la tétraline à l'anisole ou aux produits de sa transformation. Le fait que pour le catalyseur au molybdène le rapport N/T soit supérieur à celui obtenu

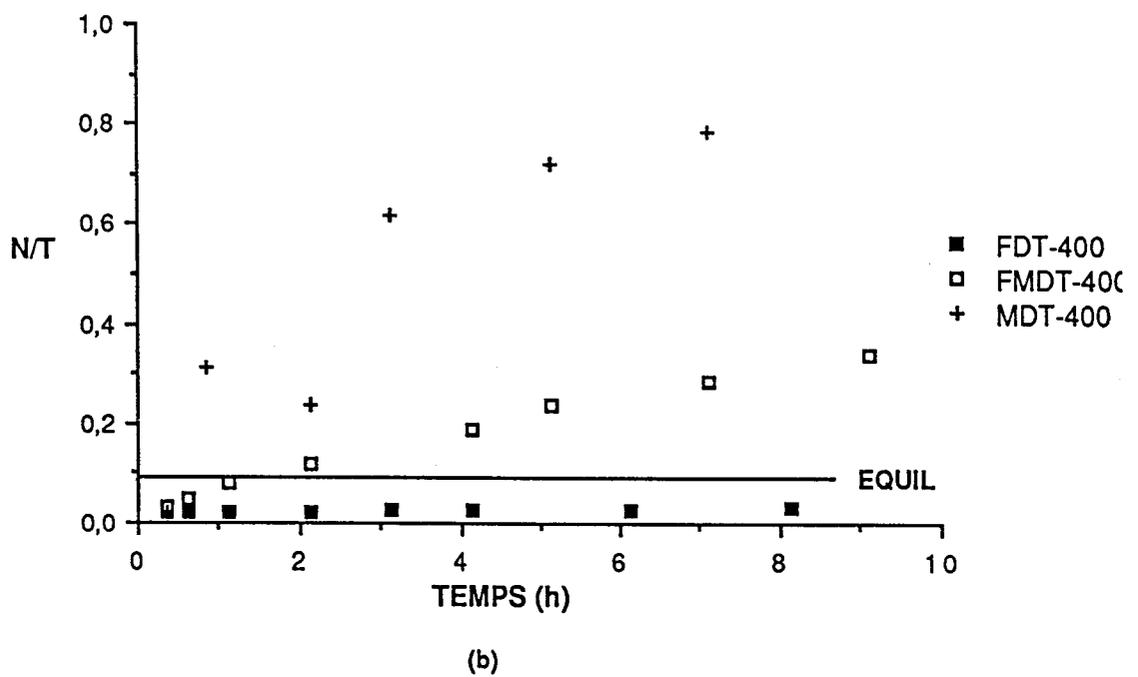
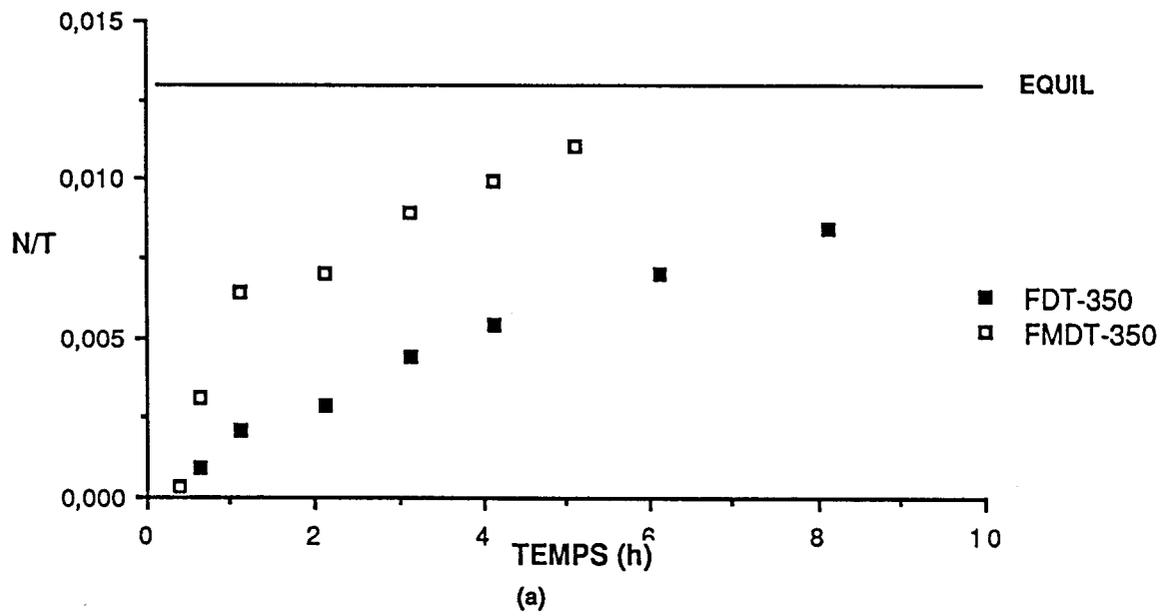


Figure III.2. 41. Evolution du rapport molaire naphthalène/tétraline en fonction du temps à 350°C (a) et à 400°C (b) sur les trois systèmes catalytiques

sur le catalyseur Fe Mo/SiO₂ peut être dû soit, à une activité plus forte du catalyseur au molybdène dans le transfert d'hydrogène entre tétraline et anisole et les produits de sa transformation, et/ou à l'activité plus forte du catalyseur bimétallique en hydrogénation. Cette dernière hypothèse serait en accord avec les résultats obtenus à 350°C.

Le catalyseur au fer paraît inactif pour les deux processus (transfert d'hydrogène et déshydrogénation du naphthalène, rapport N/T).

La présence de tétraline ne se traduit pas par une augmentation du rapport MCH/TOL ; MCH n'apparaît qu'en très petites quantités avec les catalyseurs au molybdène et au fer à 400°C. Cela pourrait être dû à une hydrogénéolyse multiple importante. Cependant ces produits qui se trouvent en phase gaz s'ils se forment n'ont pas pu être analysés.

Pour le reste des produits obtenus à 350°C on n'a pas pu faire une étude détaillée à cause de la très faible conversion du méthylanisole. En effet, dans le meilleur des cas, celui du catalyseur au fer et au molybdène, on arrive seulement à un taux de conversion de 2,8%. Les produits obtenus sont principalement les hydrocarbures et on relève la présence d'un peu de p-crésol avec le catalyseur Fe Mo/SiO₂.

Pour la température de 400°C les fractions molaires des produits dans l'ensemble des produits cycliques sont représentées dans les figures III.2.42 à III.2.44.

Pour tous les catalyseurs la distribution des produits est très différente la première heure de réaction par rapport au reste du temps. Ceci est probablement dû tout simplement à une importante erreur sur la détermination des pourcentages des différents produits à cause du faible taux de conversion. On peut dire en général que les proportions de produits ne subissent pas d'évolutions très remarquables. De plus la répartition des produits cycliques pour les trois catalyseurs est très proche (Figure III.2.45), seul le catalyseur au molybdène donne une quantité importante de p-crésol, comme cela avait déjà été mis en évidence en absence de tétraline.

Dans tous les cas le produit le plus abondant est le p-crésol. Avec le catalyseur au fer il semble être un produit secondaire et sa proportion reste sensiblement constante à l'exception des deux premières analyses sur les catalyseurs Fe/SiO₂ et Mo/SiO₂. Les quantités des autres produits diminuent en cours de réaction peut-être par suite d'une hydrogénéolyse.

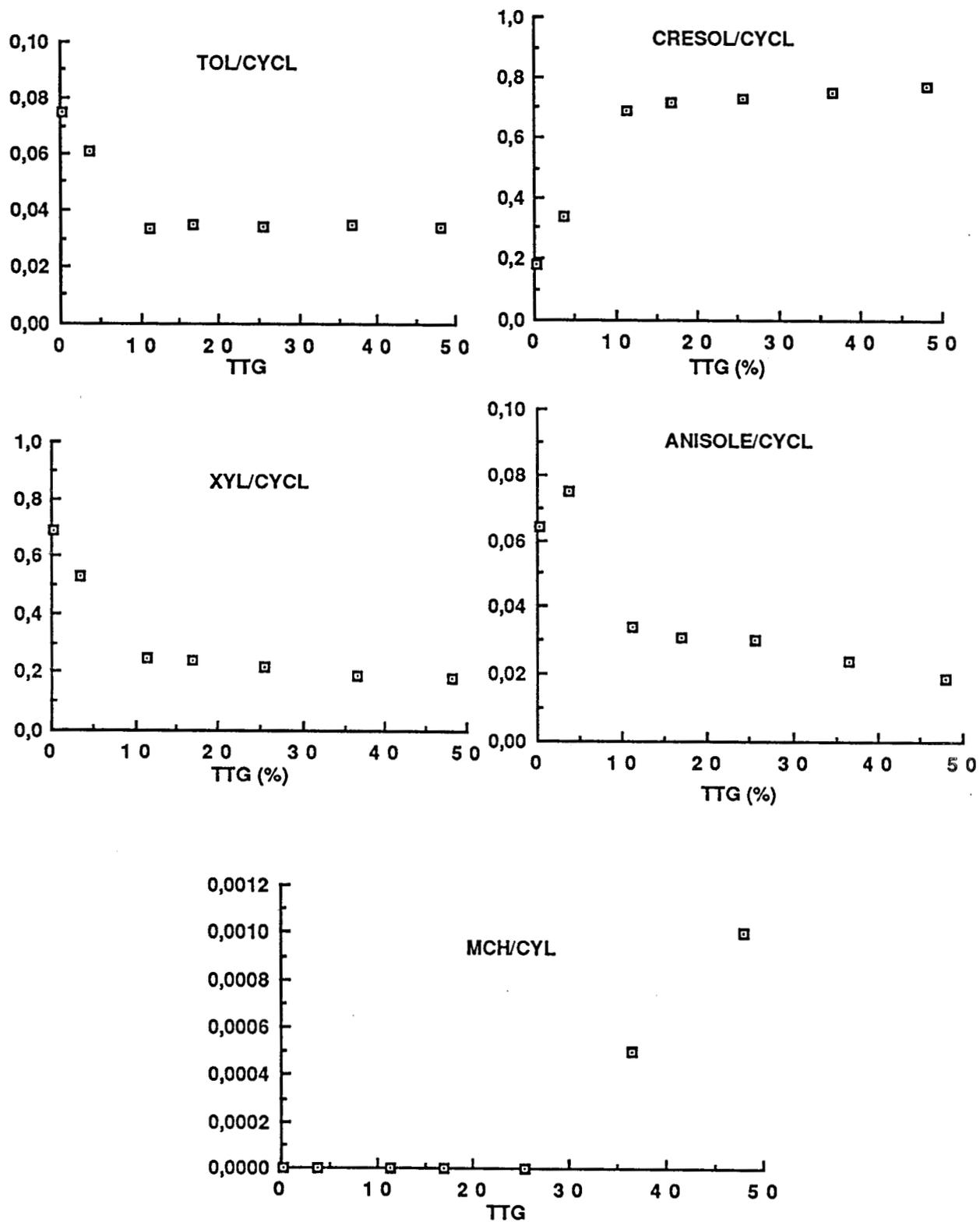


Figure III.2. 42. Fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques pour la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène en présence de tétraline sur le catalyseur Fe/SiO₂ à 50°C et 90 bars de pression totale

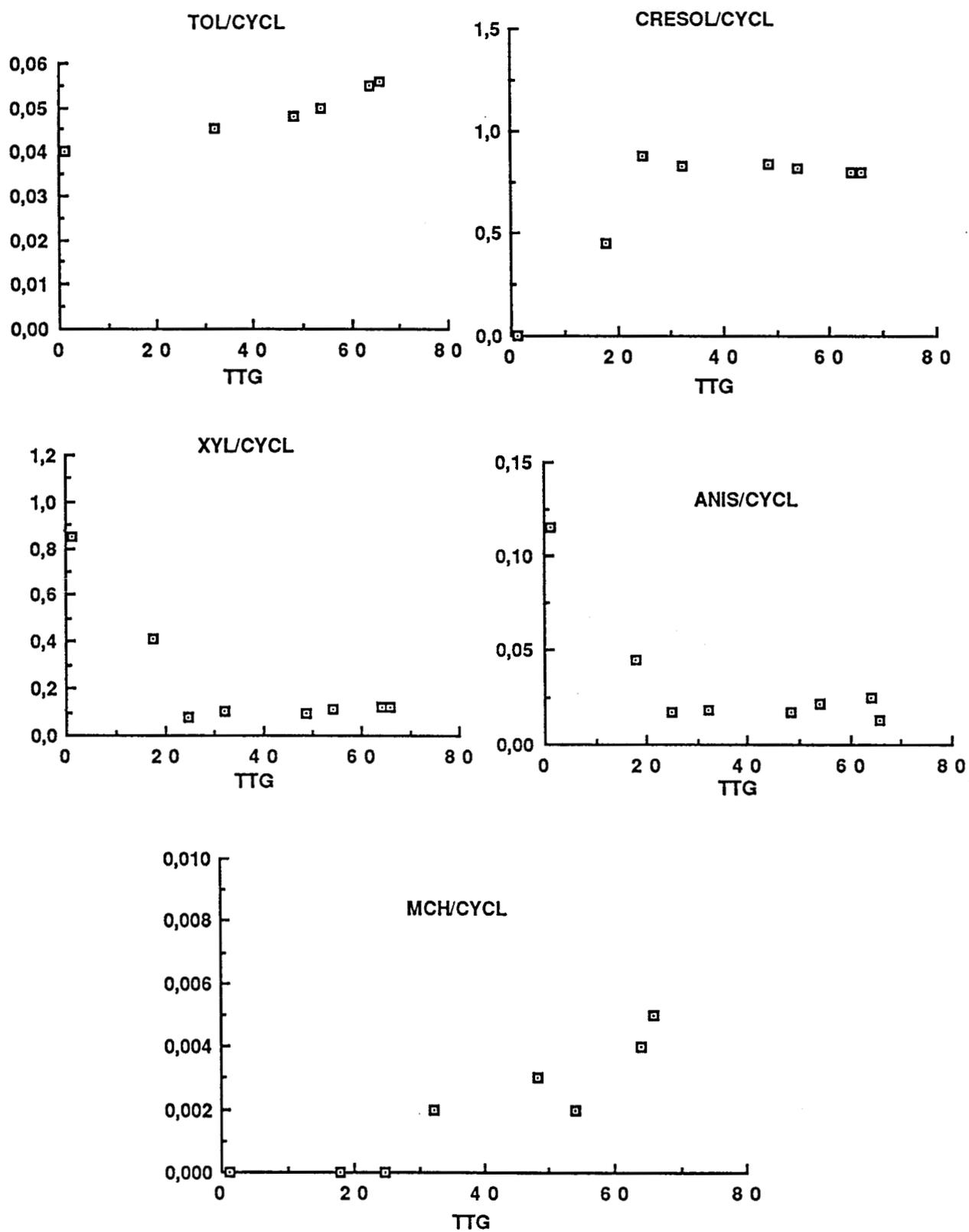


Figure III.2.43. Fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques pour la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène en présence de tétraline sur le catalyseur Mo/SiO₂ à 400°C et 90 bars de pression totale

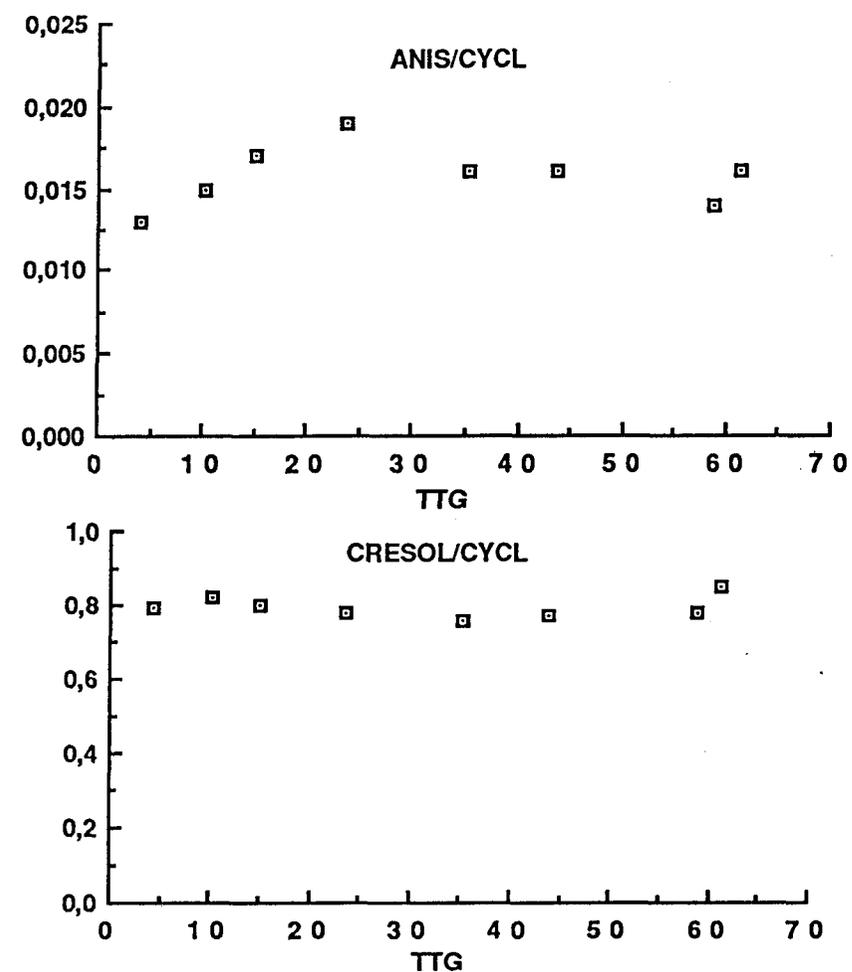
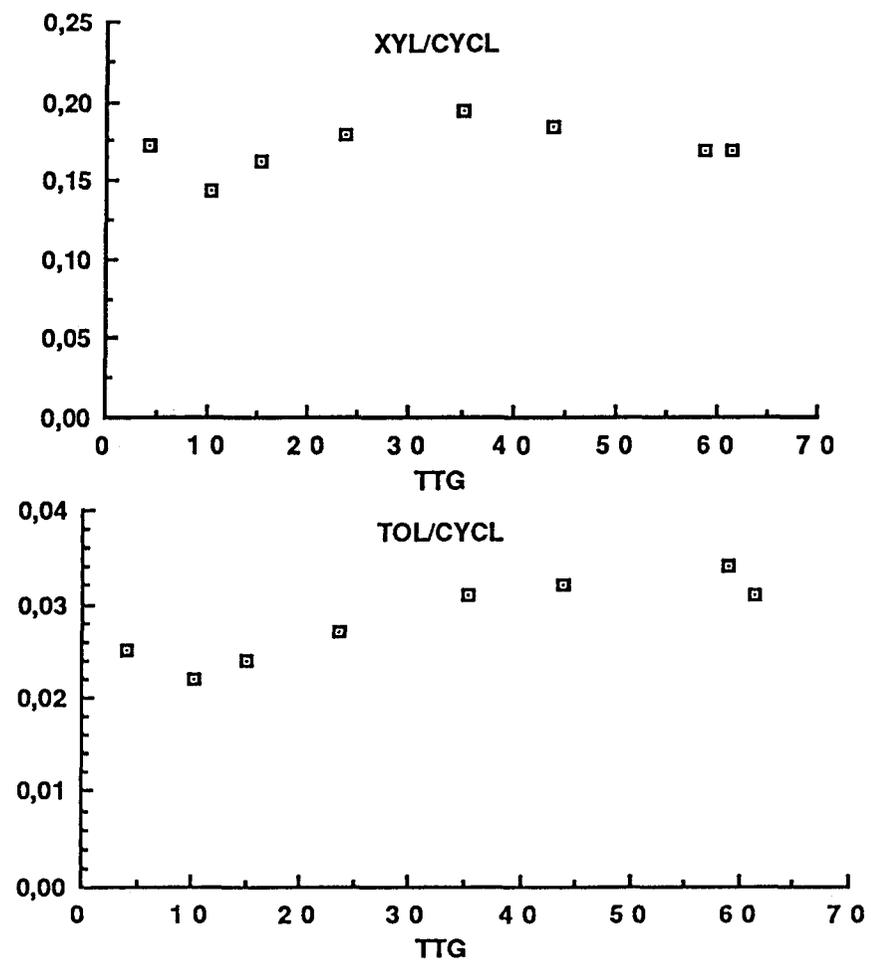


Figure III.2. 44. Fractions molaires de chaque produit dans l'ensemble des produits cycliques pour la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène en présence de tétraline sur le catalyseur Fe Mo/SiO₂ à 400°C et 90 bars de pression totale

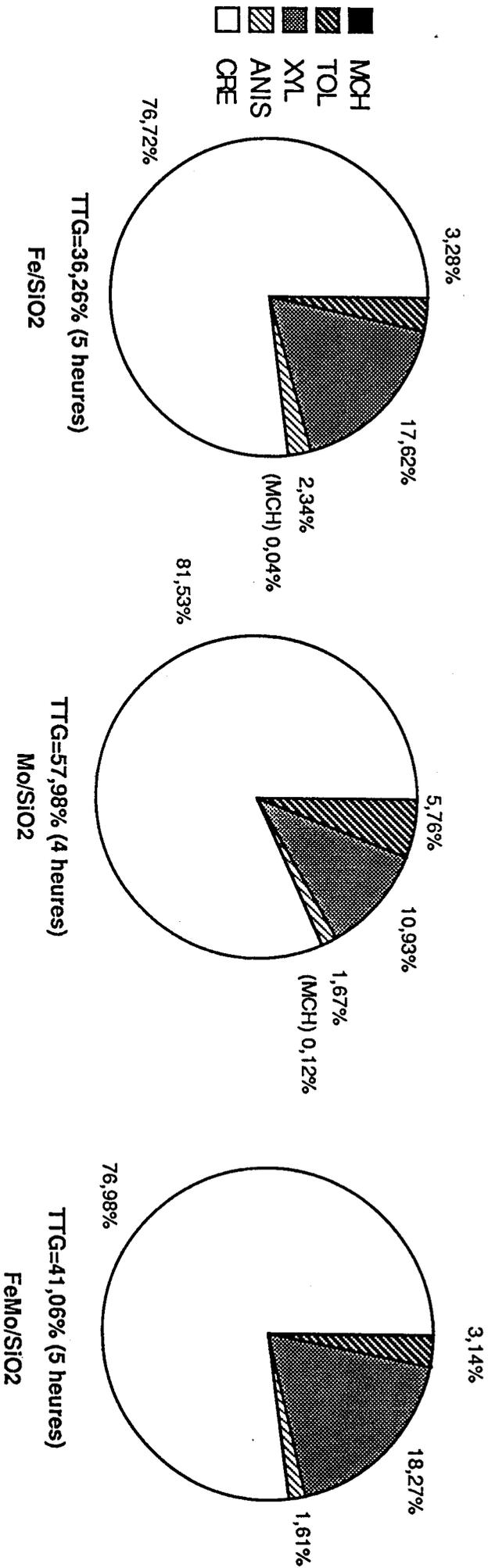


Figure III.2. 45. Répartition des produits cycliques de la réaction du méthylanisole avec l'hydrogène en présence de tétraline (x=0,5)

T=400°C p=90 bars

Pour le catalyseur au fer et molybdène tous les produits sembleraient être primaires et leurs proportions ne changent pas beaucoup en cours de réaction.

Le p-crésol est aussi le produit le plus abondant, comme on le voit dans le tableau suivant, où les vitesses par gramme de catalyseur ont été calculées pour la partie linéaire des courbes PRODUIT/MEL en fonction du TEMPS:

CATALYSEUR	MCH	TOL	XYL	p-CRESOL	ANISOLE
Fe/SiO ₂	(2.10 ⁻⁵)	1.10 ⁻³	9.10 ⁻³	0,022	1.10 ⁻³
FeMo/SiO ₂	-	1.10 ⁻³	7.10 ⁻³	0,037	7.10 ⁻⁴
Mo/SiO ₂	-	3.10 ⁻³	7.10 ⁻³	0,046	1.10 ⁻³

CHAPITRE IV

TESTS CATALYTIQUES: CATALYSEURS SULFURES

SULFURATION DES CATALYSEURS A 350°C

Comme on l'a déjà dit dans la partie expérimentale de ce mémoire, la sulfuration des catalyseurs supportés a été réalisée à 350°C.

La procédure expérimentale après sulfuration a été la même que celle utilisée pour les tests catalytiques à flux continu sans présulfuration.

Les catalyseurs supportés ont été présulfurés *in situ* à 350°C et sous pression de 30 bars pendant 10 à 12 heures avec un mélange hexane:diméthyldisulfure (DMDS), avec un rapport volumique 2:1. Le débit de liquide sulfurant est de 0,4 cm³/h et celui d'hydrogène de 450 Scm³/min. Ceci correspond à une pression partielle d'H₂S, $P_{H_2S} = 0,08$ bar si on admet que le diméthyldisulfure se transforme quantitativement en H₂S (60).

Ensuite les catalyseurs sont refroidis sous hydrogène pur jusqu'à la première température de réaction: 250°C. Les test catalytiques ont été effectués par paliers à 250, 300, 350 et 400°C, d'abord avec le méthylanisole seul. Après cette première serie d'expériences on refroidi le réacteur de 400 à 250°C et on remplace le méthylanisole par un mélange contenant 10% en volume de diméthyldisulfure dans le méthylanisole. et on effectue une deuxième serie de manipulations; cela permet de vérifier si une désulfuration des catalyseurs se produit au cours de la réaction. Dans les conditions de la réaction le DMDS se transforme complètement en donnant du méthane comme principal produit organique (81).

Les produits obtenus sur les catalyseurs sulfurés sont fondamentalement les mêmes que ceux obtenus en absence de sulfuration: c'est à dire toluène, méthylcyclohexane, xylènes, p-crésol et polyméthylphénols, dont diméthyl- et triméthylphénols. Il faut remarquer néanmoins, que les produits d'hydrogénation comportent non seulement le méthylcyclohexane (qui, ici, est très minoritaire) mais aussi deux méthylcyclohexènes dont la présence a été confirmée par spectrométrie de masse. Nous avons également décelé la présence de triméthylbenzènes (que nous avons inclus sous le nom de polyméthylaromatiques, PMA) et de phénol, malheureusement en très faible proportion.

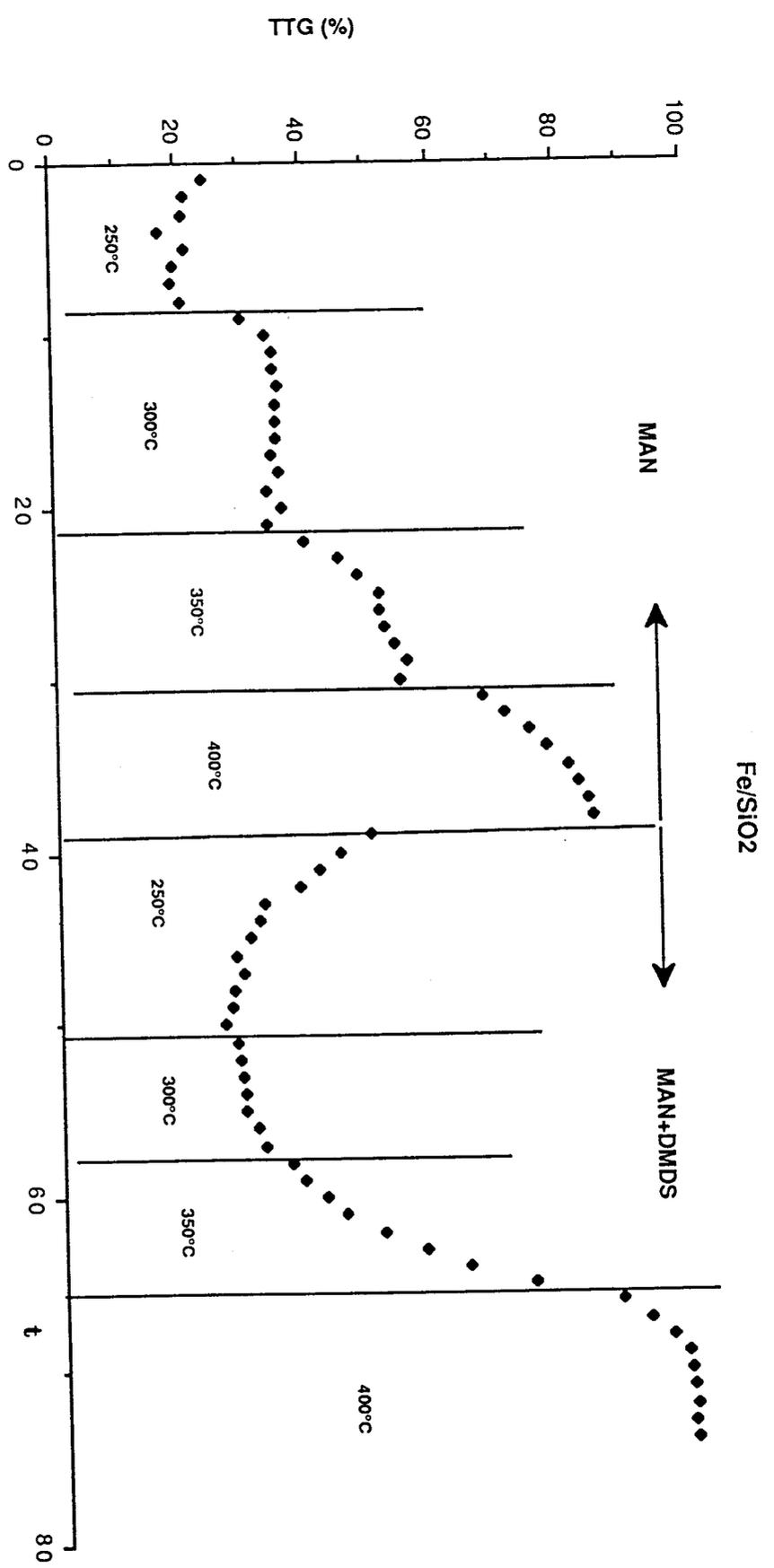


Figure 1. Variations du TTG en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,5 g) présulfuré

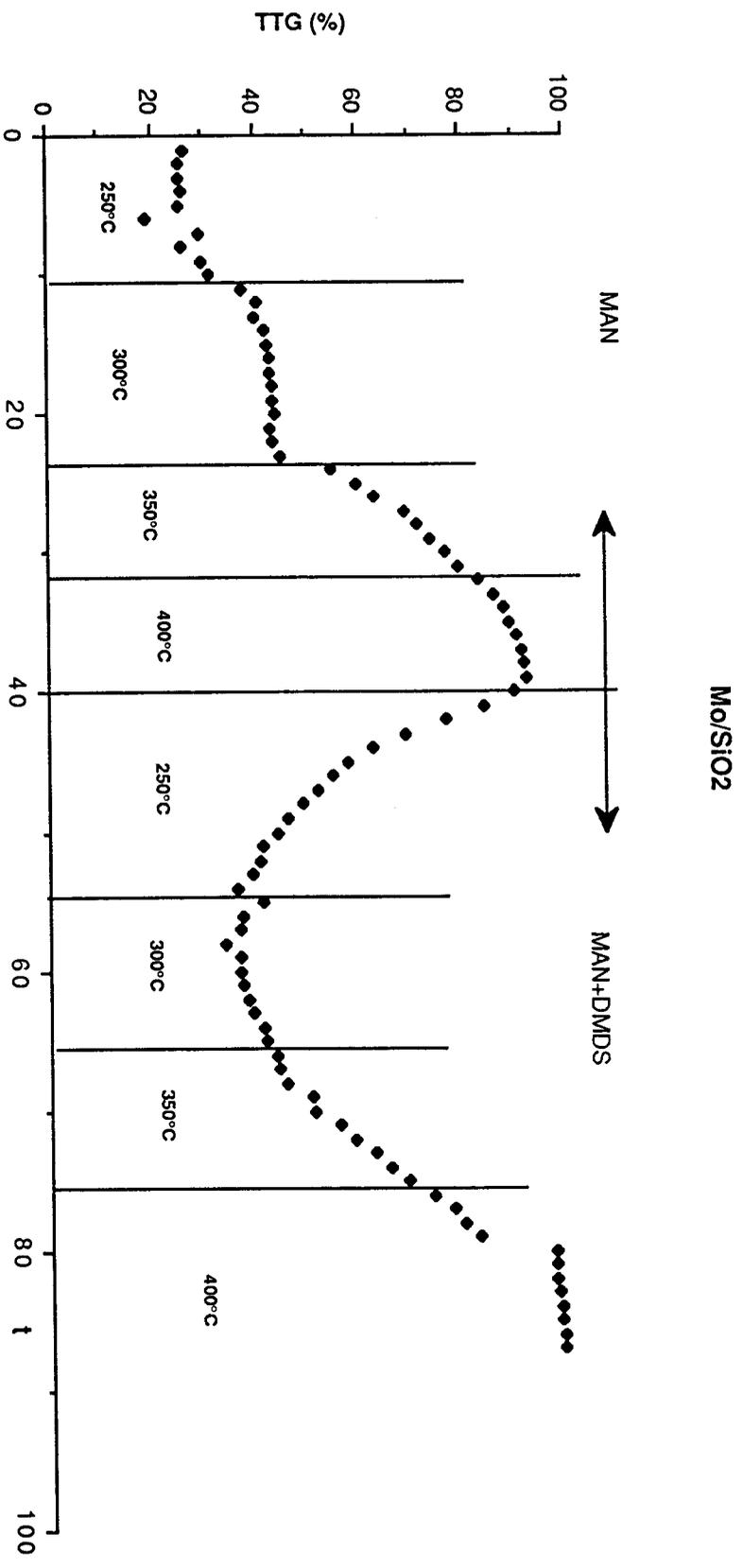


Figure IV.2. Variation du TTG en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Mo/SiO₂ (0,1 g) présulfuré

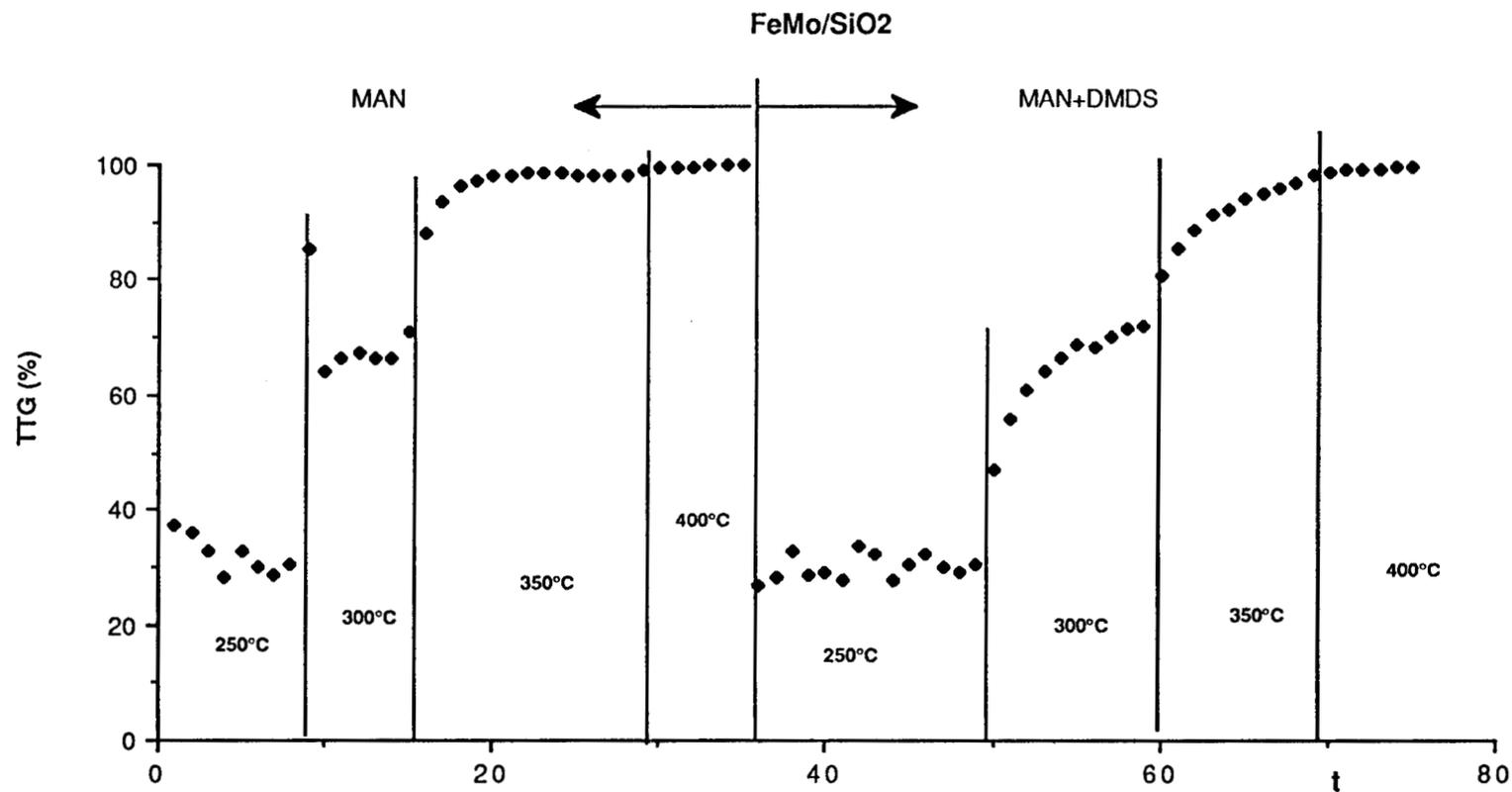


Figure IV.3. Variations du TIG en fonction du temps et de la température sur le catalyseur FeMo/SiO_2 (0,5 g) présulfuré

METHYLANISOLE							METHYLANISOLE+DMDS			
CATALYSEUR	ACTIVITES	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	
Fe/SiO ₂ (0,5 g)	TTG moyen	20,6	35,2	53	83	28,3	29,2	75	99	
	mmol/h.g cat	1,3	2,2	3,4	5,3	1,62	1,67	4,28		
	mmol/h.g métal	29,5	50,7	76	120	36,8	38	97,3		
	TN (1/h)	34,9	61,3	92,3	145	44,5	45,9	117		
non sulfuré	mmol/h.g cat	2,56-0,9	1,6	3,2	4,8					
Mo/SiO ₂ (0,1 g)	TTG moyen	24	43,7	77	92	40	40	69	98	
	mmol/h.g cat	7,6	13,9	24		11,4	11,4	19,69		
	mmol/h.g métal	167	307	537	11,4	259	259	435		
	TN (1/h)	157	287	504		243	243	406		
non sulfuré	mmol/h.g cat	3	18,7							
FeMo/SiO ₂ (0,5 g)	TTG moyen	30,5	66,7	98,4	99,7	30	69	95	99	
	mmol/h.g cat	1,93	4,22			1,71	3,94	5,42	5,64	
	mmol/h.g métal	21,6	47,4			19,2	44,2			
	TN (1/h)	29,9	65,3			26,5	60,9			
non sulfuré	mmol/h.g cat	3,8	11,2	16,6	22,4					

Tableau IV.1. Vitesses de réaction sur les catalyseurs sulfurés à 350°C

IV.1. ACTIVITES

Les évolutions des taux de conversion sur les trois catalyseurs sont reportées dans les Figures IV. 1 à 3. Dans les expériences faites avec le méthylanisole seul, on remarque pour les trois catalyseurs la stabilité du TTG à basse température et l'activation qui se produit à 350 et 400°C. Cette dernière n'a pas pu être confirmée pour le catalyseur bimétallique étant donné que le TTG atteint 100% dans ce cas.

Dans les expériences effectuées avec le mélange méthylanisole-diméthylsulfure, on assiste d'abord à une désactivation progressive des catalyseurs monométalliques à 250°C. Cette désactivation n'a pas lieu dans le cas du catalyseur bimétallique FeMo/SiO₂. Ensuite une activation des trois catalyseurs est observée à plus haute température (300°C pour le FeMo/SiO₂ et 350°C pour le Fe/SiO₂ et le Mo/SiO₂).

Nous avons calculé les vitesses de réaction dans chaque palier pour tous les catalyseurs. Les résultats sont rassemblés et comparés avec ceux obtenus sur catalyseurs non présulfurés dans le tableau IV.1.

Les valeurs obtenues indiquent qu'il n'y a pas de grande différence entre les vitesses de réaction obtenues sur catalyseurs sulfurés ou non sulfurés (seul le catalyseur bimétallique semble être deux fois moins actif à l'état sulfuré), contrairement à ce qu'on avait observé sur les catalyseurs massiques (9), et que l'ajout de DMDS n'a pas d'influence notable sur l'activité des catalyseurs. Les phénomènes observés sur les catalyseurs massiques peuvent donc être attribués à un frittage poussé de ces derniers.

IV.2. SELECTIVITES

Dans les tableaux IV.2 et IV.3 nous avons rassemblé les sélectivités des trois catalyseurs supportés, sulfurés à 350°C. Dans le premier les sélectivités concernent l'hydrogénolyse multiple (rapport CH₄/C₇), l'hydrogénation (rapport MCH/TOL) et la répartition des produits cycliques, phénols et hydrocarbures. Dans le deuxième tableau, nous avons reporté la répartition des produits dans ces derniers groupes ainsi que la proportion de produits polyméthylaromatiques.

CATALYSEUR	T (°C)	METHYLANISOLE				METHYLANISOLE+DMDS			
		CH4/C7	MCH/TOL	HYDROC	PHEN	CH4/C7	MCH/TOL	HYDROC	PHEN
Fe/SiO ₂	250°C	0,20	0,34	0,05	0,95	0,12	0,22	0,02	0,98
	300°C	0,28	1,18	0,05	0,95	0,26	0,95	0,04	0,96
	350°C	0,47	1,05	0,11	0,89	0,19	0,59	0,08	0,92
	400°C	0,45	0,43	0,32	0,68	0,12	0,13	0,08	0,92
Mo/SiO ₂	250°C	0,31	0,19	0,04	0,96	0,27	1,05	0,01	0,99
	300°C	0,32	0,98	0,04	0,96	0,41	0,77	0,03	0,97
	350°C	0,55	0,55	0,09	0,91	0,36	0,65	0,09	0,91
	400°C	0,18	0,22	0,29	0,71	0,35	0,55	0,11	0,89
FeMo/SiO ₂	250°C	0,63	0,24	0,06	0,94	0,79	0,13	0,07	0,93
	300°C	1,02	0,32	0,42	0,58	1,13	0,36	0,22	0,80
	350°C	0,55	0,42	0,53	0,46	0,85	0,48	0,49	0,53
	400°C	0,35	0,22	0,71	0,29	0,63	0,30	0,70	0,31

Tableau IV.2. Selectivites des catalyseurs supportés présulfurés à 350°C

METHYLANISOLE								
CATALYSEUR	T (°C)	MCH	TOL	XYL	PHENOL	CRESOL	PMPH	PMA
Fe/SiO ₂	250°C	0,005	0,02	0,014	-	0,68	0,27	0,30
	300°C	0,017	0,01	0,007	-	0,73	0,22	0,23
	350°C	0,047	0,04	0,006	-	0,73	0,17	0,18
	400°C	0,093	0,22	0,010	0,003	0,55	0,12	0,13
Mo/SiO ₂	250°C	0,000	0,01	0,012	-	0,67	0,29	0,31
	300°C	0,010	0,01	0,008	-	0,63	0,33	0,35
	350°C	0,020	0,04	0,026	-	0,56	0,35	0,39
	400°C	0,040	0,18	0,073	0,030	0,41	0,30	0,37
FeMo/SiO ₂	250°C	0,010	0,04	0,005	-	0,73	0,21	0,22
	300°C	0,098	0,31	0,010	-	0,48	0,10	0,11
	350°C	0,152	0,36	0,020	-	0,41	0,06	0,08
	400°C	0,125	0,56	0,030	-	0,25	0,03	0,06

TABLEAU IV.3a. Répartition des produits cycliques sur les catalyseurs sulfurés à 350°C. Réactif= méthylanisole

METHYLANISOLE + DMDS								
CATALYSEUR	T (°C)	MCH	TOL	XYL	PHENOL	CRESOL	PMPH	PMA
Fe/SiO ₂	250°C	0,001	0,01	0,005	-	0,76	0,22	0,23
	300°C	0,011	0,01	0,008	-	0,71	0,25	0,26
	350°C	0,028	0,03	0,005	-	0,73	0,20	0,21
	400°C	0,008	0,07	0,002	-	0,76	0,16	0,17
Mo/SiO ₂	250°C	0	0,00	0,000	0,006	0,46	0,46	0,47
	300°C	0,01	0,01	0,000	0,011	0,42	0,42	0,43
	350°C	0,02	0,03	0,018	0,000	0,35	0,35	0,38
	400°C	0,03	0,06	0,024	0,013	0,51	0,38	0,41
FeMo/SiO ₂	250°C	0,004	0,05	0,010	-	0,83	0,10	0,11
	300°C	0,048	0,15	0,000	-	0,70	0,10	0,10
	350°C	0,158	0,30	0,001	-	0,48	0,06	0,07
	400°C	0,141	0,53	0,003	-	0,28	0,02	0,05

TABLEAU IV.3b. Répartition des produits cycliques sur les catalyseurs sulfurés à 350°C. Réactif= méthylanisole+DMDS

IV.2.1. Fe/SiO₂

Le catalyseur au fer, comme on l'a déjà dit, subit une nette activation à 350°C. Nous avons essayé de corrélérer cette activation avec un changement de sélectivité.

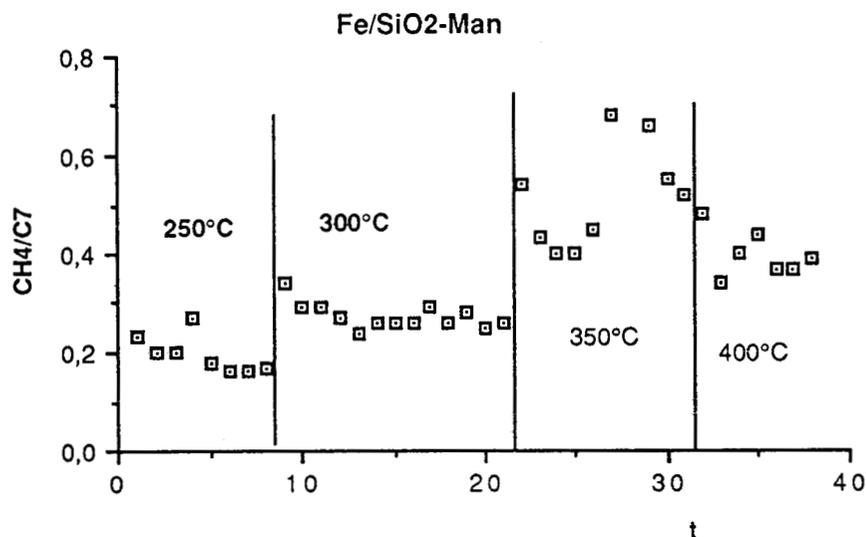


Figure IV. 4. Evolution du rapport CH_4/C_7 en fonction de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ (0,5 g) sulfuré à 350°C

En général le rapport CH_4/C_7 est plus faible que celui obtenu sur le catalyseur réduit non sulfuré, surtout à basse température. Néanmoins, à 350°C il y a une nette augmentation de la proportion de méthane (Figure IV. 4) produit dans la réaction et qui est accompagnée d'une diminution de la proportion de produits polyméthylaromatiques (Figure IV.5).

Cette distribution de produits se rapproche sensiblement de celle obtenue sur le catalyseur au fer non sulfuré réduit. Par ailleurs une augmentation de la proportion d'hydrocarbures par rapport à celle des phénols est observée à haute température (Figure IV. 6). Rappelons ici que le catalyseur au fer réduit, non sulfuré était très peu désoxygénant.

Pour expliquer ces faits il faut rappeler que le catalyseur au fer supporté peut ne pas être entièrement réduit à 350°C, température de sulfuration. Dans ce cas, une partie des atomes de fer serait toujours à

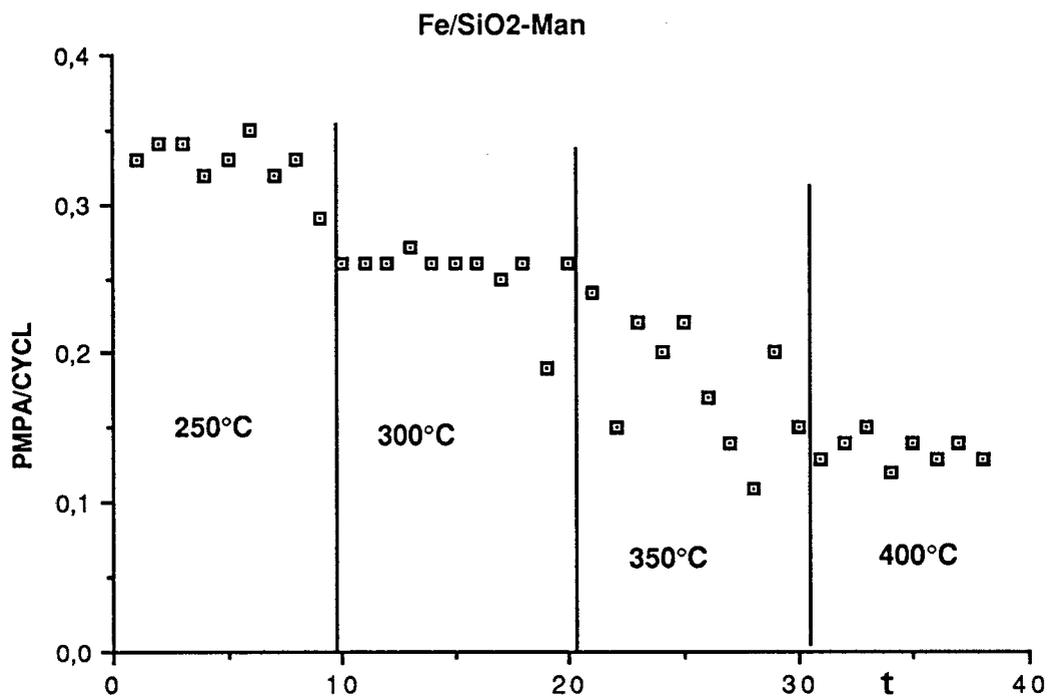


Figure IV.5. Evolution de la proportion des produits polyméthylaromatiques en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ sulfuré à 350°C. Réactif= méthylanisole

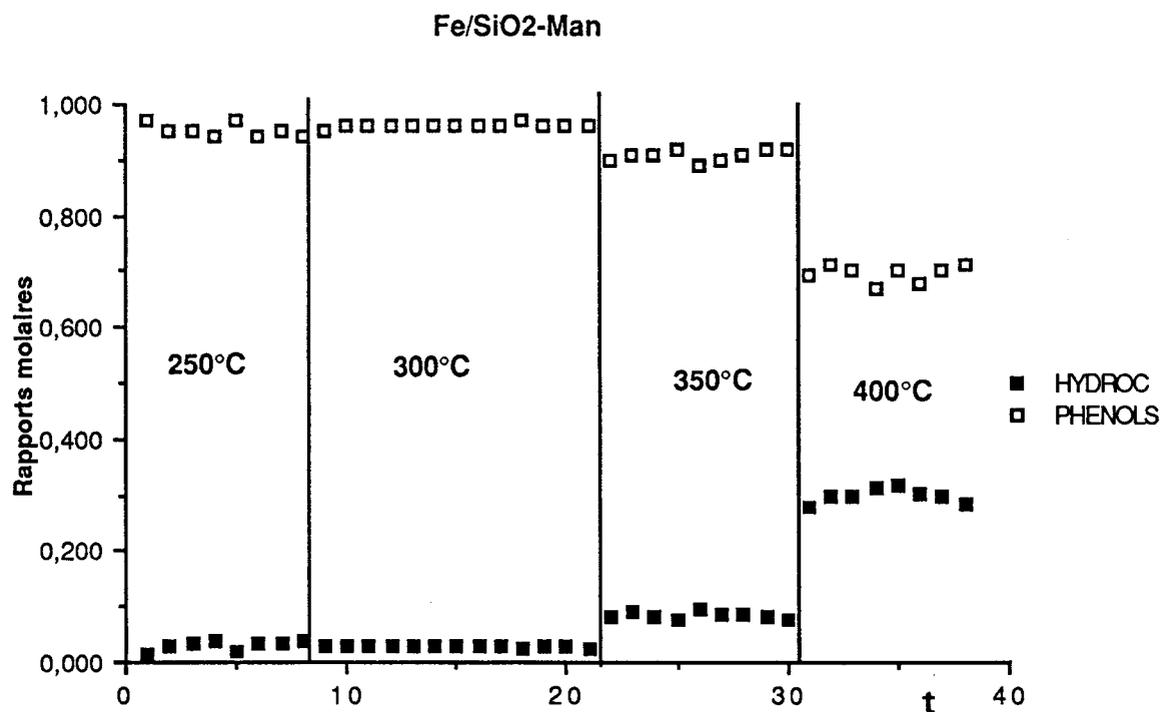


Figure IV.6. Evolution d'hydrocarbures et de phénols en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ sulfuré à 350°C. Réactif= Méthylanisole

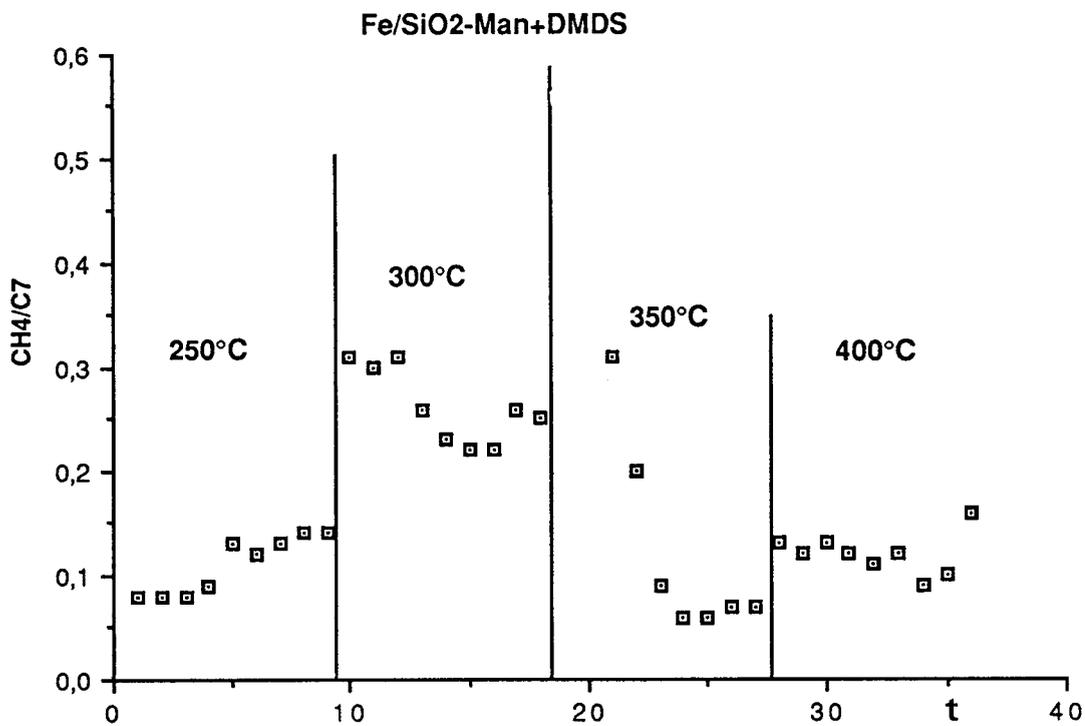


Figure IV.7. Evolution en fonction du temps et de la température du rapport CH₄/C₇ sur le catalyseur Fe/SiO₂ sulfuré à 350°C. Réactif= méthylanisole+DMDS

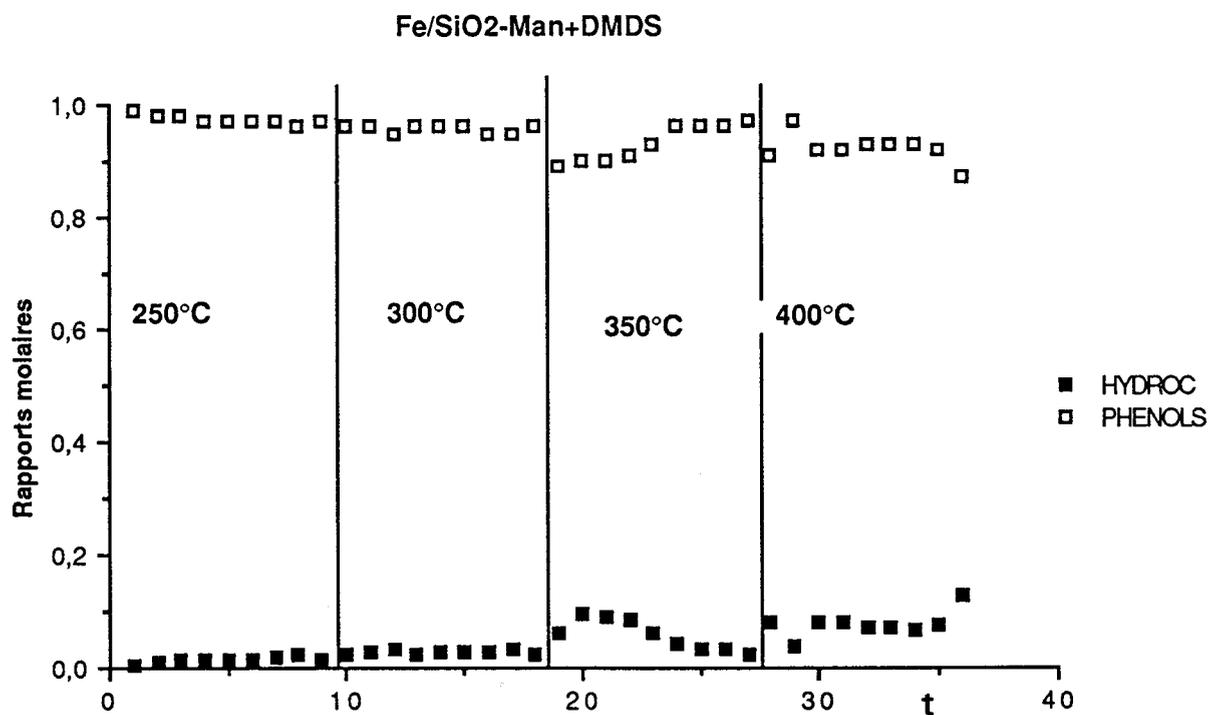


Figure IV.8. Evolution de phénols et d'hydrocarbures en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Fe/SiO₂ sulfuré à 350°C. Réactif= méthylanisole+DMDS

l'état oxydé sans être touchée par le processus de sulfuration. Lors du travail à haute température (350 et 400°C) la réduction de cet oxyde rémanent pourrait s'amorcer avec la création de nouveaux sites du type Fe métal. Ces sites seraient responsables de l'augmentation de l'activité du catalyseur et du changement de sélectivité observé.

Cette hypothèse expliquerait également les changements de sélectivité et d'activité du catalyseur en présence de DMDS; les sites nouveaux créés lors de la réaction du méthylanisole à 400°C subirait une sulfuration quand ce catalyseur est par la suite, exposé au mélange réactionnel additionné de composé soufré.

On pourrait enfin proposer une explication plus complexe: réoxydation du fer non sulfuré du catalyseur à 250°C (une désactivation est observée dans la Figure IV.1) suivie d'une réduction combinée avec la sulfuration à 350 et 400°C (activation, changement de sélectivité).

Les sites créés, du type FeS, seraient encore plus actifs que les sites fer métal, ce qui provoquerait l'augmentation du TTG et de la vitesse de réaction observés à 350 et 400°C (Figure IV. 1). Cette augmentation de l'activité est à nouveau accompagnée d'un changement dans la distribution des produits: la production de méthane décroît (Figure IV. 7) et la proportion de phénols augmente par rapport à celle d'hydrocarbures (Figure IV. 8).

Les variations observées dans la proportion de polyméthylaromatiques (PMA) (tableau IV. 3), sont en accord avec l'hypothèse exposée ci-dessus (une sulfuration augmentant la proportion de polyméthylaromatiques).

IV.2.2. Mo/SiO₂

Le catalyseur au molybdène présente un comportement semblable à celui du catalyseur à base de fer. Une nette activation se produit à 350 et 400°C, elle est accompagnée d'une diminution de la proportion de phénols (Figure IV. 9). Nous avons également remarqué une augmentation à 350°C de la proportion de produits polyméthylaromatiques (Figure IV. 10) qui se corrèle avec la diminution de la proportion de méthane observée à cette température (Figure IV. 11). On peut avancer une explication pareille à celle proposée pour les changements observés sur le catalyseur au fer, c'est à dire une sulfuration incomplète du molybdène qui pourrait se réduire aux températures élevées avec la formation de nouveaux sites actifs du même type que ceux présents sur le catalyseur non sulfuré.

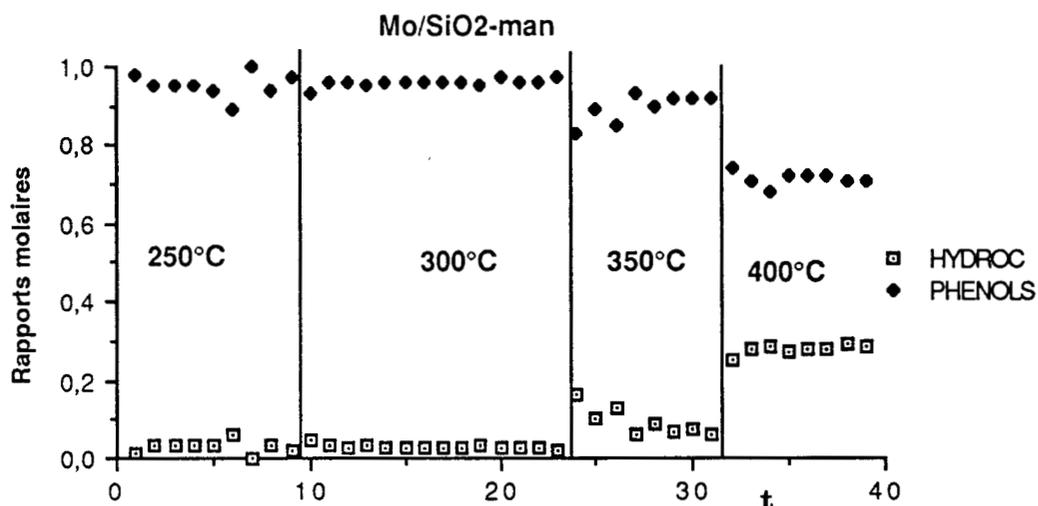


Figure IV. 9. Evolution de la proportion de phénols et d'hydrocarbures en fonction du temps et de la température sur le catalyseur au molybdène sulfuré à 350°C

La proportion totale de phénols dans les produits cycliques est sensiblement la même que celle obtenue sur le catalyseur à base de fer (tableau IV. 2), mais la répartition dans ce groupe de produits est plus en faveur des polyméthylphénols (tableau IV. 3): ils constituent 40-50% environ du mélange (20-30% sur le catalyseur Fe/SiO₂).

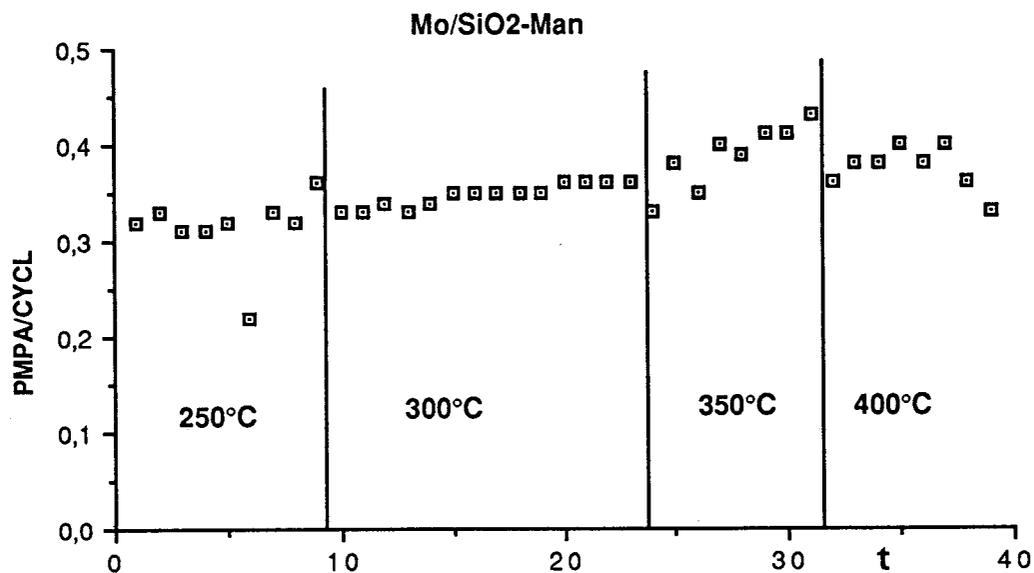


Figure IV.10. Evolution de la proportion de polyméthylaromatiques en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Mo/SiO₂ sulfuré à 350°C. Réactif= méthylanisole

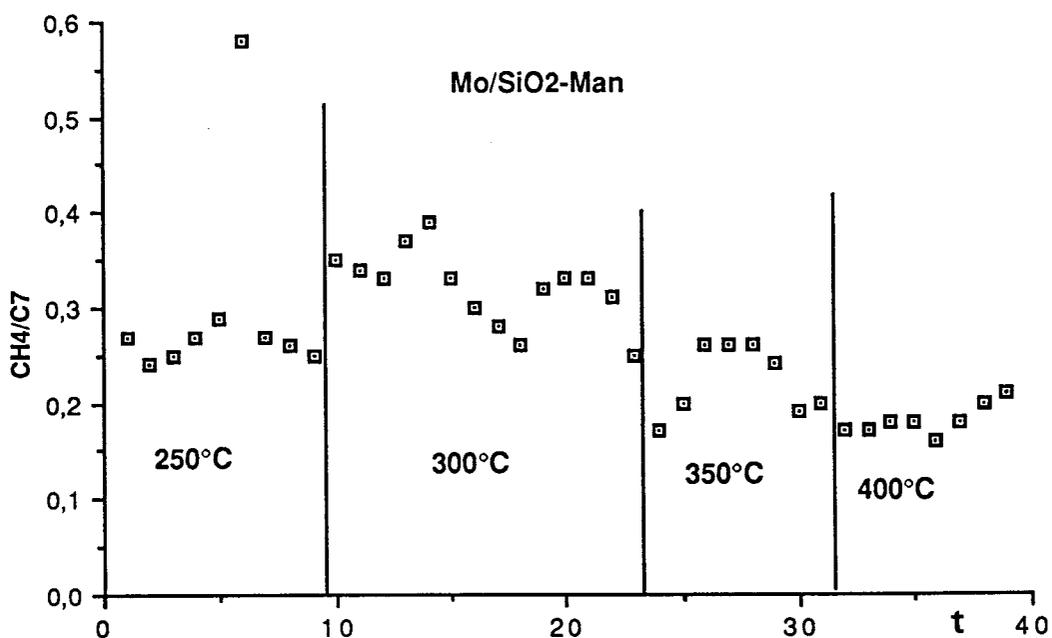


Figure IV.11. Evolution du rapport CH₄/C₇ en fonction du temps et de la température sur le catalyseur Mo/SiO₂ sulfuré à 350°C. Réactif=méthylanisole

IV.2.3. FeMo/SiO₂

L'activité et la distribution des produits obtenus sur le catalyseur bimétallique montrent que ce catalyseur est le moins affecté aussi bien par la sulfuration que par la présence de DMDS dans le mélange réactionnel.

En effet le rapport CH_4/C_7 n'est pas très éloigné de l'unité (figure IV.12) et révèle que l'alkylation n'est pas, pour ce catalyseur, très poussée comme c'était le cas pour les catalyseurs monométalliques sulfurés. Ce résultat va de pair avec une proportion de produits polyméthylaromatiques nettement plus faible que sur les autres catalyseurs.

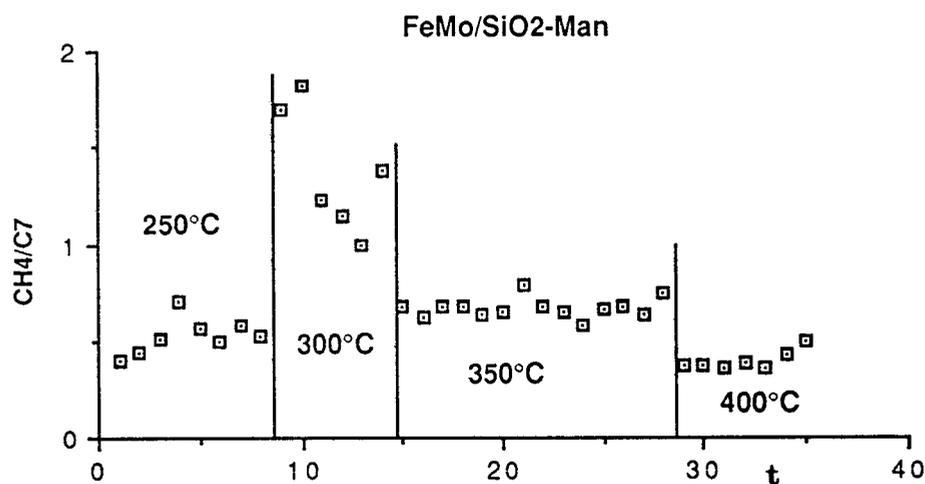


Figure IV. 12. Evolution du rapport CH_4/C_7 en fonction du temps et de la température sur le catalyseur FeMo/SiO_2 sulfuré à 350°C.

Ce catalyseur s'est révélé être le moins hydrogénéant de tous les catalyseurs supportés sulfurés (tableau IV. 2).

La répartition entre phénols et hydrocarbures (Figure IV. 13), est beaucoup plus en faveur de ces derniers par comparaison avec les autres deux catalyseurs: la proportion d'hydrocarbures atteint 70% à 400°C tandis que sur les catalyseurs monométalliques on atteint 30% environ à la même température.

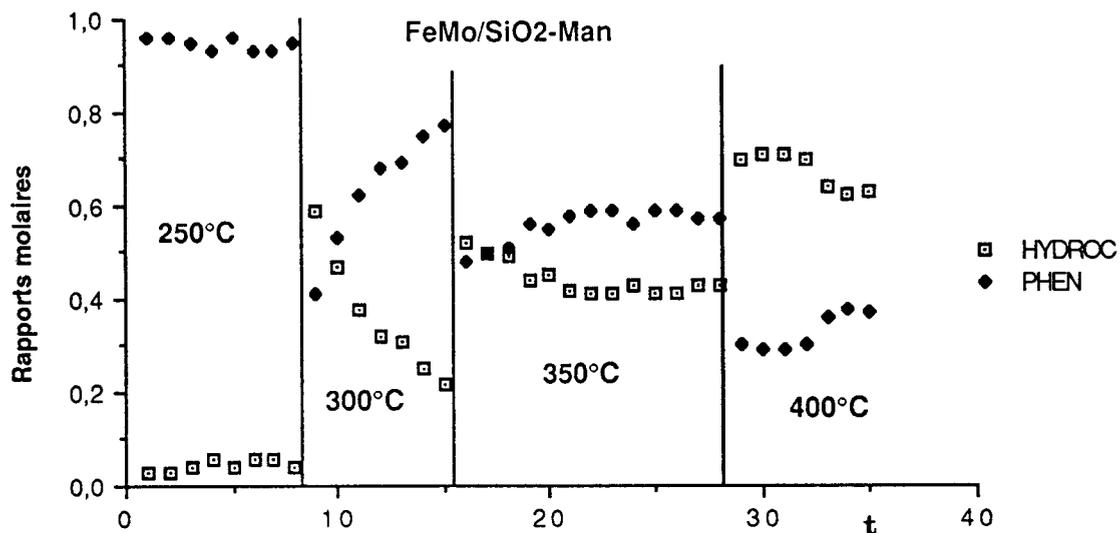


Figure IV. 13. Evolutions de la proportion de phénols et d'hydrocarbures en fonction du temps et de la température sur le catalyseur FeMo/SiO₂ sulfuré à 350°C.

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE

Dans ce chapitre nous présentons une discussion générale sur les résultats obtenus au cours des expériences réalisées ainsi que quelques propositions sur les mécanismes impliqués dans les réactions observées. Ces propositions concernent d'une part la réaction thermique présente dans les expériences réalisées dans l'autoclave et d'autre part les voies possibles dans les réactions catalytiques.

V.1. REACTION THERMIQUE

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I partie 2, nous avons trouvé une réaction parallèle à la réaction catalytique lors du travail en régime statique. Cette réaction a été mise en évidence par un test à blanc réalisé à 90 bars et 350°C. Le taux de conversion du méthylanisole dans cette réaction était de 2,5% au bout de cinq heures de travail et les produits obtenus étaient principalement un xylène et le p-crésol, on avait observé la présence de toluène et d'anisole en moindre quantité. Le temps de rétention du xylène correspond bien à l'isomère méta; néanmoins étant donné la faible différence entre les temps de rétention du méta- et du para-xylène et la très faible surface du pic on ne peut pas exclure la possibilité que le produit obtenu soit en réalité le p-xylène.

Les produits obtenus sont analogues à ceux signalés pour la réaction thermique des anisoles substitués et autres éther-oxydes alkyl-aromatiques. Par exemple BREDENBERG (72) a trouvé que la thermolyse de l'anisole (à 375-400°C dans un tube scellé en atmosphère inerte) donne le phénol et le benzène mais aussi des produits de réarrangement comme l'alcool benzylique, le benzaldéhyde et le toluène, ainsi que les o- et p-crésols. La participation de l'hydrogène moléculaire dans la réaction n'a pas été confirmée.

Une étude analogue de SCHLOSBERG et coll (73,74) a aussi montré la présence parmi les produits de phénol et de benzaldéhyde. Il faut souligner que le p-fluoroanisole a donné comme produit le p-fluorobenzaldéhyde. Dans les deux cas une quantité de produits lourds a été détectée.

Par analogie, en partant du p-méthylanisole, on s'attendrait à la

formation des produits correspondants substitués en para: p-méthylbenzaldéhyde et p-méthylbenzylalcool voire p-xylène.

Tous les auteurs mentionnés ainsi que d'autres (72, 73, 74, 75) semblent être en accord avec l'hypothèse qui considère comme étape initiale de la réaction la rupture homolytique de la liaison C_{alkyl}-O. Cette rupture donnerait lieu à la formation de radicaux qui par la suite subiraient des évolutions différentes selon le schéma de la figure V.1.

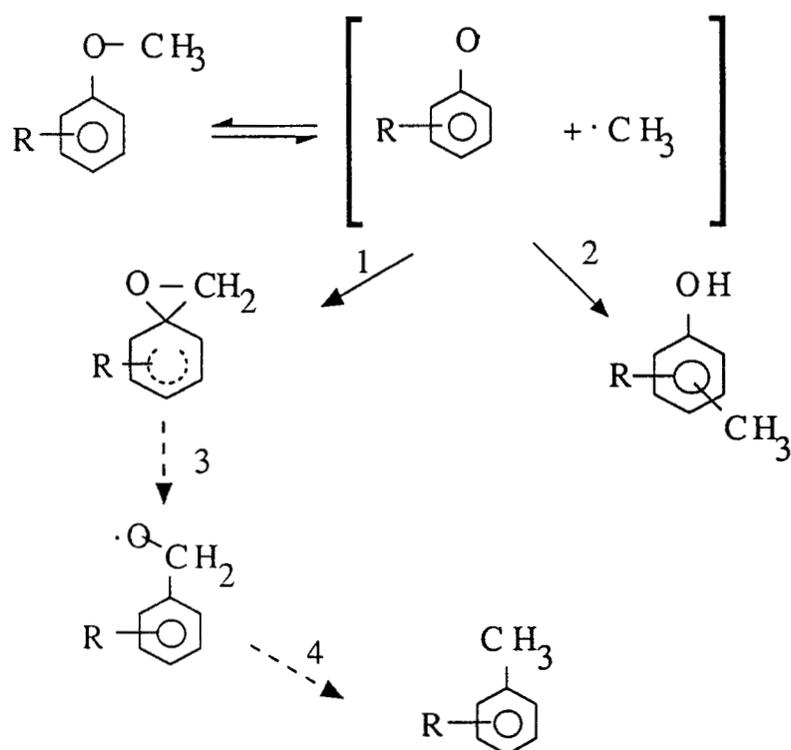


Figure V.1. Schéma réactionnel de la thermolyse d'un éther-oxyde alkyl-aromatique (en absence d'hydrogène moléculaire).

Nous pouvons supposer que les produits oxygénés dérivés du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique ont été désoxygénés dans notre test à blanc donnant les hydrocarbures correspondants (xylènes).

Le fait que nous ayons trouvé le m-xylène et non pas l'isomère para, peut être une indication que dans le test à blanc il pourrait y avoir non seulement participation d'une réaction thermique mais aussi une réaction catalysée par le réacteur lui-même.

Une autre différence par rapport au schéma V.1. est la présence de toluène, de p-crésol et surtout d'anisole. Mais les résultats de VOURI et BREDENBERG (72) confirment la formation des phénols et des hydrocarbures correspondants.

Le schéma V.1 est donc certainement incomplet. De plus notre étude étant réalisée en phase liquide, on peut s'attendre à une complexité accrue du mécanisme.

Ce schéma donne une séquence réactionnelle, en absence d'hydrogène moléculaire, qui tient compte de la formation initiale des produits phénoliques et des hydrocarbures qui peuvent ensuite évoluer vers la formation de produits hydroaromatiques dans les conditions d'hydropyrolyse.

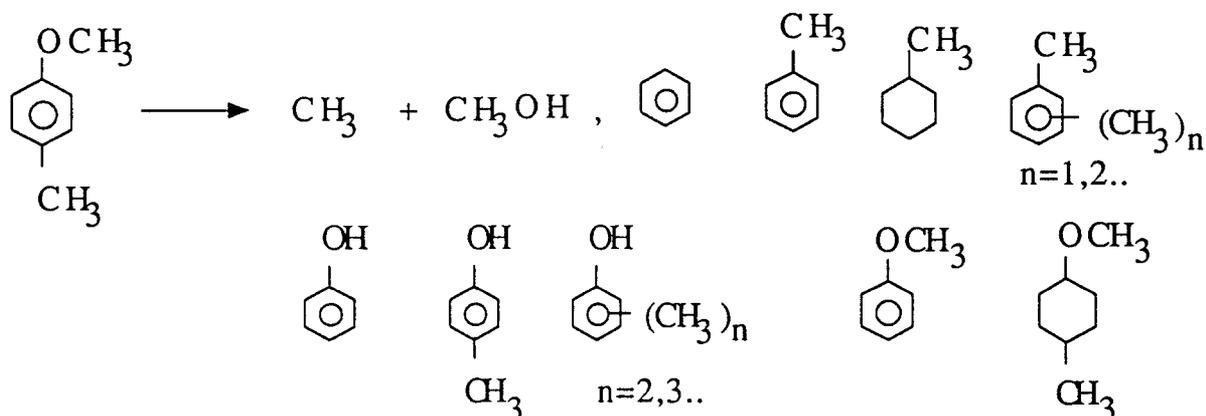
McMILLEN et al. (67) ont proposé une autre voie pour la réaction 1 dans ce schéma; le déplacement de l'oxygène se ferait par l'intermédiaire d'une espèce cétone et non pas d'un cycle à trois atomes qui donnerait comme produits final du toluène et de l'o-crésol (substitués).

V.2 TRANSFORMATIONS CATALYTIQUES DU p-METHYLANISOLE

Comme il a déjà été dit, l'intérêt pour les réactions des étheroxydes alkyl-aromatiques dans les conditions d'hydrotraitement vient en partie du rôle attribué aux chaînes pontantes de la structure du charbon dans la liquéfaction du charbon (1), mais aussi du fait que les structures similaires existent dans les lignines et la biomasse et dans les produits de leur valorisation par action de l'hydrogène (83).

Dans le premier cas, étant donné un effet bien connu des solides contenant du fer dans l'hydroliquéfaction (catalyseurs ajoutés ou substances minérales du charbon lui-même), l'objectif a été d'établir le rôle possible des catalyseurs au fer dans les transformations des étheroxydes alkyl-aromatiques. Les catalyseurs proposés pour le deuxième processus sont plus proches des catalyseurs classiques d'hydrotraitement, à base de sulfures de molybdène et de cobalt ou de nickel.

Les produits obtenus dans la réaction catalytique sont les suivants:



Il est évident que la voie principale de la réaction catalytique est l'hydrogénolyse des liaisons C-O. Néanmoins, on peut envisager une autre route qui passerait par l'hydrogénation du cycle aromatique comme première étape.

On pourrait supposer que l'hydrogénolyse des liaisons C-O dans le méthylmétoxycyclohexane soit plus facile que dans le méthylanisole lui-même. Il faut souligner qu'en aucun cas dans nos systèmes cette voie ne serait la route principale puisque les valeurs du rapport MCH/TOL sont toujours très inférieures à celles de l'équilibre. Or dans le cas considéré ici, le toluène serait formé par la déshydrogénation du méthylcyclohexane, donc les valeurs du rapport MCH/TOL devraient être supérieures ou égales aux valeurs de ce rapport à l'équilibre.

Nous avons essayé de vérifier la participation de cette possible voie secondaire. Pour cela nous avons réalisé d'abord l'hydrogénation du p-méthylanisole sur un catalyseur Ni/SiO₂ à 20% de Ni. Le mélange obtenu a été ensuite distillé dans une colonne adiabatique. Nous avons obtenu finalement le p-méthylmétoxycyclohexane à 99%.

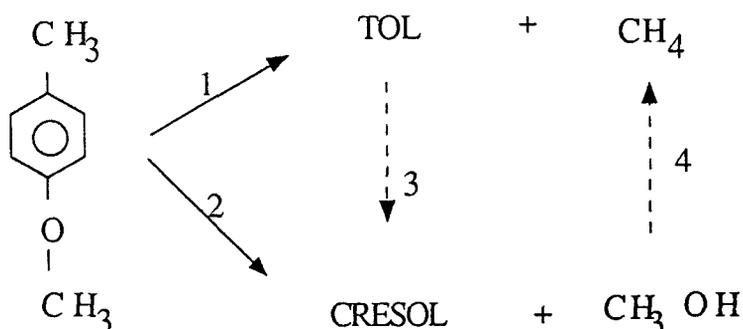
Quelques expériences exploratoires avec le méthylmétoxycyclohexane ont été faites sur nos catalyseurs supportés. Elles ont montré que la réaction principale de ce composé modèle avec l'hydrogène entraîne l'ouverture du cycle naphthénique avant l'hydrogénolyse avec formation de composés en C₂ à C₆, qui n'ont pas été observés avec le méthylanisole. Cette voie secondaire serait alors très peu importante.

Si on peut assimiler l'énergie de la liaison $C_6H_{11}-O$ à celle de la liaison $C_{alkyl}-O$ (80 Kcal/mol), elle serait très proche de l'énergie de liaison $C-C$ dans les alcanes (67). D'autre part l'énergie de liaison CH_3-O dans le méthylanisole est de 63,8 Kcal/mol donc (85), vraisemblablement l'hydrogénation du cycle aromatique renforce la liaison CH_3-O dans les anisoles.

Il est donc évident que dans notre cas la première étape de la réaction n'est pas l'hydrogénation du cycle aromatique comme c'était le cas sur d'autres catalyseurs tels que le platine et le rhodium où les produits obtenus à partir de l'anisole sont principalement le benzène et le méthanol (66) ou sur des catalyseurs à base de nickel sur lesquels on obtient fondamentalement méthoxycyclohexane mais aussi cyclohexane et méthanol (3).

Dans le méthylanisole nous avons deux liaisons $C-O$. Comme il est bien connu que le diphényléther est l'un des composés le plus difficile à désoxygéner (68), on serait tenté de croire que dans notre composé modèle la rupture de la liaison CH_3-O est favorisée par rapport à celle de la liaison C_6H_5-O . Cependant sur les métaux mentionnés ci-dessus: Pt, Rh, Ni, la rupture de cette dernière liaison se produit.

Dans notre cas, les produits obtenus sur catalyseurs réduits non sulfurés sont fondamentalement: méthane, p-crésol hydrocarbures cycliques aromatiques, méthylcyclohexane. En contradiction avec un schéma simple



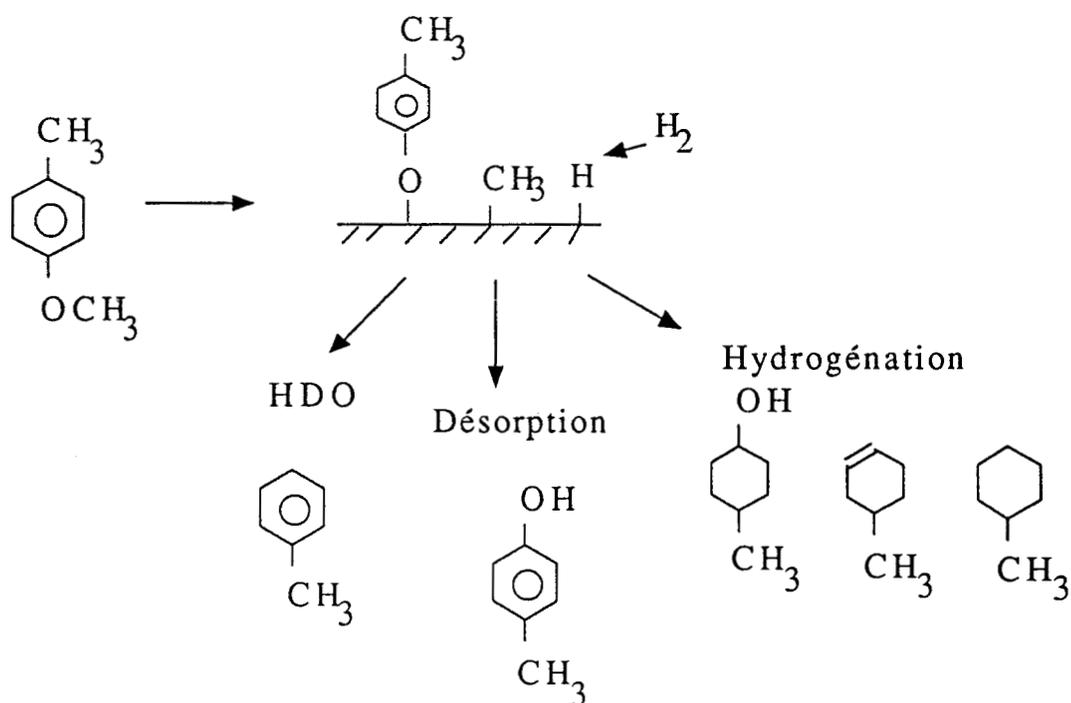
dans lequel les rapports $TOL/(TOL+CRES)$ et $CH_3OH/(CH_3OH+CH_4)$ auraient des valeurs proches, nous avons trouvé des valeurs proches de l'unité pour le premier rapport et proche de zéro pour le deuxième, ce qui montre la participation des processus 3 et/ou 4.

La situation dans notre cas est donc plus complexe.

En général sur le même catalyseur on obtient plus de composés phénoliques en phase liquide qu'en phase gaz. On pourrait donc supposer que ce-la sont Des produits primaires de la réaction (sauf peut-être pour le catalyseur Fe/SiO₂), la première liaison qui se coupe serait dans ce cas la liaison CH₃-O contrairement à ce qui est le cas pour des catalyseurs à base de nickel et de rhodium, mais qui est en accord avec les résultats de BREDENBERG et HUUSKA (32, 33, 34) concernant les catalyseurs à base de Mo et Co.

Il faut souligner que les résultats obtenus en phase gaz à faible conversion montrent une forte proportion d'hydrocarbures notamment de méthane; il est donc possible que la transformation entre phénols et hydrocarbures dans ce cas se fasse sans désorption de la molécule mais comme hydrogénéolyse primaire.

Le schéma réactionnel serait donc le suivant:



La première étape serait donc la rupture de la liaison CH₃-O avec formation des espèces CH₃ et C₆H₅-O adsorbées.

La deuxième étape de la réaction dépend fortement de la nature du catalyseur et des conditions de réaction. Les processus suivants peuvent intervenir:

$$K = \frac{(B)}{(A \cdot P_{H_2}^3)}$$

$$v_{TOL} = k_1 P_{H_2}^a (A)$$

$$v_{MCH} = k_2 P_{H_2}^b (B)$$

$$\frac{MCH}{TOL} = \frac{v_{MCH}}{v_{TOL}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot K P_{H_2}^{3+b-a}$$

L'espèce A pourrait être par exemple l'espèce phénoxy invoquée précédemment.

Les produits polyméthylaromatiques sont formés en plus grande proportion pendant la réaction en phase liquide qu'en phase gaz. C'est le catalyseur au molybdène qui donne la proportion la plus élevée de ces composés surtout des polyméthylphénols. Par ailleurs et comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre III deuxième partie, les polyméthylphénols seraient des produits primaires sur ce catalyseur tandis que sur les autres catalyseurs (Fe/SiO_2 et $FeMo/SiO_2$) ils semblent être des produits secondaires.

Cette hypothèse impliquerait que sur le catalyseur au molybdène, l'alkylation pourrait se produire sur l'espèce phénoxy adsorbée, tandis que pour les autres catalyseurs l'alkylation se produirait comme une réaction secondaire après désorption, étant donné la forte proportion de crésol présent dans le mélange. Dans ce cas on pourrait envisager deux processus différents: soit l'alkylation se produit grâce aux espèces méthyle présentes, soit elle se produit grâce au méthylanisole lui-même (84).

V.3. PROPRIETES DES CATALYSEURS

V.3.1 Catalyseurs à base de fer

Les propriétés des catalyseurs au fer ont été discutées en détail dans des travaux antérieurs de l'équipe (8,9).

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont compatibles avec les idées générales proposées précédemment: l'état d'oxydation du fer est un facteur décisif de l'activité et de la distribution des produits, en particulier, les propriétés hydrogénolysantes, hydrogénantes et désoxygénantes.

- a. En lit fixe plusieurs phénomènes peuvent se produire:
 - réoxydation et réduction du catalyseur Fe/SiO₂ préréduit
 - réduction du catalyseur Fe₂O₃ non préréduit ce qui entraîne une augmentation de l'activité.
- b. Concernant les expériences en autoclave, il faut remarquer les points importants suivants:
 - le catalyseur Fe/SiO₂ produit seulement des hydrocarbures si on tient compte de la réaction thermique.
 - le catalyseur massique non réduit donne beaucoup de phénols. A 350°C ce catalyseur devrait se réduire, mais dans l'autoclave il y a une accumulation d'eau. Si le rapport de fugacités entre l'eau et l'hydrogène présents est supérieur à 0,117, la réduction de l'oxyde pourrait amener le fer jusqu'à l'état +2 seulement et non pas à l'état métallique.
- c. Les catalyseurs sulfurés ont donné des quantités considérables de phénols.

Une différence importante par rapport aux travaux précédents (9) peut venir du fait que le catalyseur supporté que nous avons utilisé résiste beaucoup mieux au frittage. L'étude de la chimisorption a montré que la taille des particules de l'oxyde de fer non supporté, passe de 60 nm à 1100 nm tandis que la taille des cristallites de Fe dans le Fe/SiO₂ est de 32nm. Nous n'avons pas déterminé la taille de Fe/SiO₂ avant réduction, mais une étude similaire (70) a montré que les particules superparamagnétiques donc très fines, sont minoritaires dans les catalyseurs Fe/SiO₂ similaires.

La diminution d'activité dans le catalyseur non supporté doit être attribuée au frittage.

V.3.2. Catalyseur au molybdène

Le molybdène est présent à la surface du catalyseur au moins sous trois formes différentes (69):

- Mo⁺⁶ isolé et dispersé à la surface.
- MoO₃
- Polymolybdates

Cette dernière phase serait la plus facile à réduire. Le degré d'oxydation dans notre catalyseur Mo/SiO₂ est de +1,5; ceci est compatible

avec des résultats précédents de notre groupe (51) et implique la présence de molybdène à l'état métal.

L'alkylation observée avec ce catalyseur peut être due à l'acidité du Mo^{+6} ou à celle des phases produites par sa combinaison avec les support. L'hydrogénation est plus faible que sur les autres catalyseurs, cette propriété va de pair avec la faible proportion d'hydrogénolyse multiple. Cette dernière constatation n'implique pas forcément que le processus d'hydrogénolyse soit absent sur ce catalyseur mais que l'alkylation est un processus beaucoup plus favorisé.

V.3.3. Catalyseur bimétallique au fer et au molybdène.

Les propriétés de ce catalyseur sont très différentes de celles des deux catalyseurs monométalliques, ce qui implique une influence mutuelle (interaction) des deux composants.

On peut envisager trois possibilités:

- formation d'oxydes mixtes avec participation éventuelle du support
- formation d'un alliage Fe-Mo
- décoration de la surface du fer métallique par les espèces Mo^{+6} plus ou moins mobiles
-

La courbe TPR du catalyseur bimétallique est sensiblement une superposition des courbes correspondantes aux deux catalyseurs monométalliques. L'interaction ne se manifeste donc pas au niveau de la réduction.

L'atténuation des propriétés acides du molybdène (diminution de l'alkylation) et des propriétés hydrogénéolysantes du fer semblent indiquer que l'interaction entre les deux métaux est complexe. On pourrait imaginer "l'empoisonnement" de la surface du fer métallique par Mo^{+x} qui réduirait le nombre de sites à plusieurs atomes de fer contigus nécessaires pour l'hydrogénolyse (76).

D'autre part, la formation de molybdates ou de silicomolybdates de fer pourrait atténuer l'acidité. Une étude par spectroscopie Mössbauer du catalyseur bimétallique réduit et passivé, suggère la présence de molybdate de fer, car il présente des pics centraux intenses (doublet, singulet) qui pourraient être dus au fer dans les composés paramagnétiques du type molybdate de fer (ces pics sont semblables à ceux présentes par la boue rouge, voir chapitre II).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré dans ce travail que les catalyseurs à base de fer et/ou de molybdène, sulfurés ou non sulfurés, sont actifs dans la coupure des liaisons C-O du méthylanisole. Avec certaines différences en activité et sélectivité, tous ces catalyseurs présentent des caractéristiques intéressantes pour les processus d'hydroliquéfaction et valorisation des goudrons.

Tous les systèmes catalytiques étudiés dans ce travail conduisent en général aux mêmes produits: méthane, méthylcyclohexane, méthylcyclohexènes, toluène, xylènes, anisole, crésol, polyméthylphénols et polyméthylbenzènes, dans des proportions variables selon la nature des catalyseur et les conditions de la réaction (T, P, milieu). En particulier, les proportions de ces produits varient en fonction de l'état d'oxydation des phases actives. Ainsi nous avons démontré que dans nos conditions de travail, le fer dans le catalyseur Fe/SiO₂ est réduit à l'état métal, tandis que le molybdène n'est que partiellement à 500°C, température à laquelle il y aurait au moins deux ou trois degrés d'oxydation différents du molybdène dans le catalyseur Mo/SiO₂. Pour le catalyseur bimétallique la réduction des deux métaux semble indépendante, sans qu'une synergie soit discernable. Cette idée serait en accord avec l'hypothèse des deux métaux agissant séparément dans le catalyseur FeMo/SiO₂; cependant une interaction entre eux doit se produire et elle se manifeste aussi bien à l'état réduit qu'à l'état sulfuré car les propriétés des catalyseurs sont différentes de celles présentées par les deux catalyseurs monométalliques.

Les trois catalyseurs supportés non sulfurés ainsi que les deux catalyseurs massiques étudiés dans ce travail conduisent à une forte proportion d'hydrocarbures, avec quelques différences en sélectivités:

- les catalyseurs au fer se sont avérés très hydrogénolysants et plus hydrogénants que les autres.
- le catalyseur au molybdène donne une forte proportion de produits polyméthylaromatiques vraisemblablement grâce à son caractère acide.

Quelque soit le procédé utilisé dans la transformation du charbon ou des goudrons, ces deux processus sont indésirables. L'hydrogénolyse multiple amène une perte de matériau sous forme de méthane, tandis que l'alkylation conduit à des produits lourds difficilement transformables.

Il est donc particulièrement important que sur le catalyseur bimétallique au fer et au molybdène on obtienne une distribution de produits tout à fait intéressante: on assiste à une diminution de l'hydrogénolyse multiple propre au catalyseur au fer, mais aussi de l'alkylation donnée par le catalyseur au molybdène (ce qui fait que le rapport CH_4/C_7 est toujours proche de l'unité). En effet en régime dynamique les produits polyméthylaromatiques sont presque absents et en régime statique, dans l'autoclave, ils sont beaucoup moins abondants que sur le catalyseur au molybdène. De plus, ce catalyseur présente une activité proche de celle du catalyseur au molybdène qui s'est montré le plus actif de tous les catalyseurs étudiés ici.

La sulfuration des catalyseurs rend plus difficile la réaction de désoxygénation, c'est à dire, elle favorise la rupture de la liaison $C_{alkyl}-O$ par rapport à la coupure de la liaison $C_{arom}-O$, et ceci se traduit par une grande proportion de produits phénoliques, crésols et polyméthylphénols. Ce comportement est moins accentué sur le catalyseur bimétallique qui garde en partie ses propriétés: l'hydrogénolyse multiple n'est pas très importante et l'alkylation non plus, la formation de polyméthylaromatiques est atténuée par rapport aux autres catalyseurs.

Il est évident que le catalyseur bimétallique présente des propriétés très satisfaisantes du point de vue de l'hydroliquéfaction ou de la valorisation des goudrons. Malheureusement dans nos conditions de travail nous n'avons jamais obtenu des proportions importantes de phénol, les recherches ultérieures devraient par conséquent viser à incorporer d'autres composants, soit des supports soit des métaux qui permettent

l'obtention directe de ce produit. La valorisation des goudrons nécessiterait une activité pour la coupure de liaisons C-C.

Parmi les autres catalyseurs étudiés, la boue rouge a montré des propriétés proches de celles du FeMo/SiO_2 , à savoir, le rapport CH_4/C_7 proche de l'unité et une bonne stabilité, de plus c'est un catalyseur très bon marché ce qui éviterait les problèmes de régénération puisque le travail à catalyseur perdu est possible. Par contre à 400°C ce catalyseur devient également assez hydrogénolysant.

Les propriétés particulières de la boue rouge semblent être liées aux diverses formes sous lesquelles l'élément fer est présent dans ce solide. Dans les conditions de réaction relativement douces seuls les oxydes de fer peuvent être réduits tandis que les températures plus élevées amènent une réduction progressive d'oxydes mixtes: titanates et aluminates de fer, avec une formation probable de fer métallique très dispersé.

Nous avons étudié également l'influence de la présence d'un solvant-donneur d'hydrogène. Les solvants hydroaromatiques largement utilisés en hydroliquéfaction sont dans ce travail modélisés par la tétraline. Nous avons étudié deux températures de réaction: 350 et 400°C . Nous avons pu confirmer qu'à 350°C la tétraline ne joue pas son rôle de donneur d'hydrogène et sa conversion en naphtalène reste très faible. A 400°C par contre la tétraline cède son hydrogène au milieu réactionnel mais seulement en présence des catalyseurs au molybdène et au fer-molybdène, le fer étant complètement inactif pour la transformation de la tétraline en naphtalène.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. MONTAGE DE TESTS CATALYTIQUES SOUS PRESSION

On a utilisé deux montages différents pour l'étude des réactions de composés modèles oxygénés avec l'hydrogène:

-Un autoclave, appareil fonctionnant en régime statique en phase liquide qui peut travailler à des pressions allant jusqu'à 230 atmosphères et à des températures jusqu'à 450°C.

-Un montage à flux continu, pouvant être utilisé à des pressions comprises entre 1 et 50 atmosphères et à des températures allant jusqu'à 500°C.

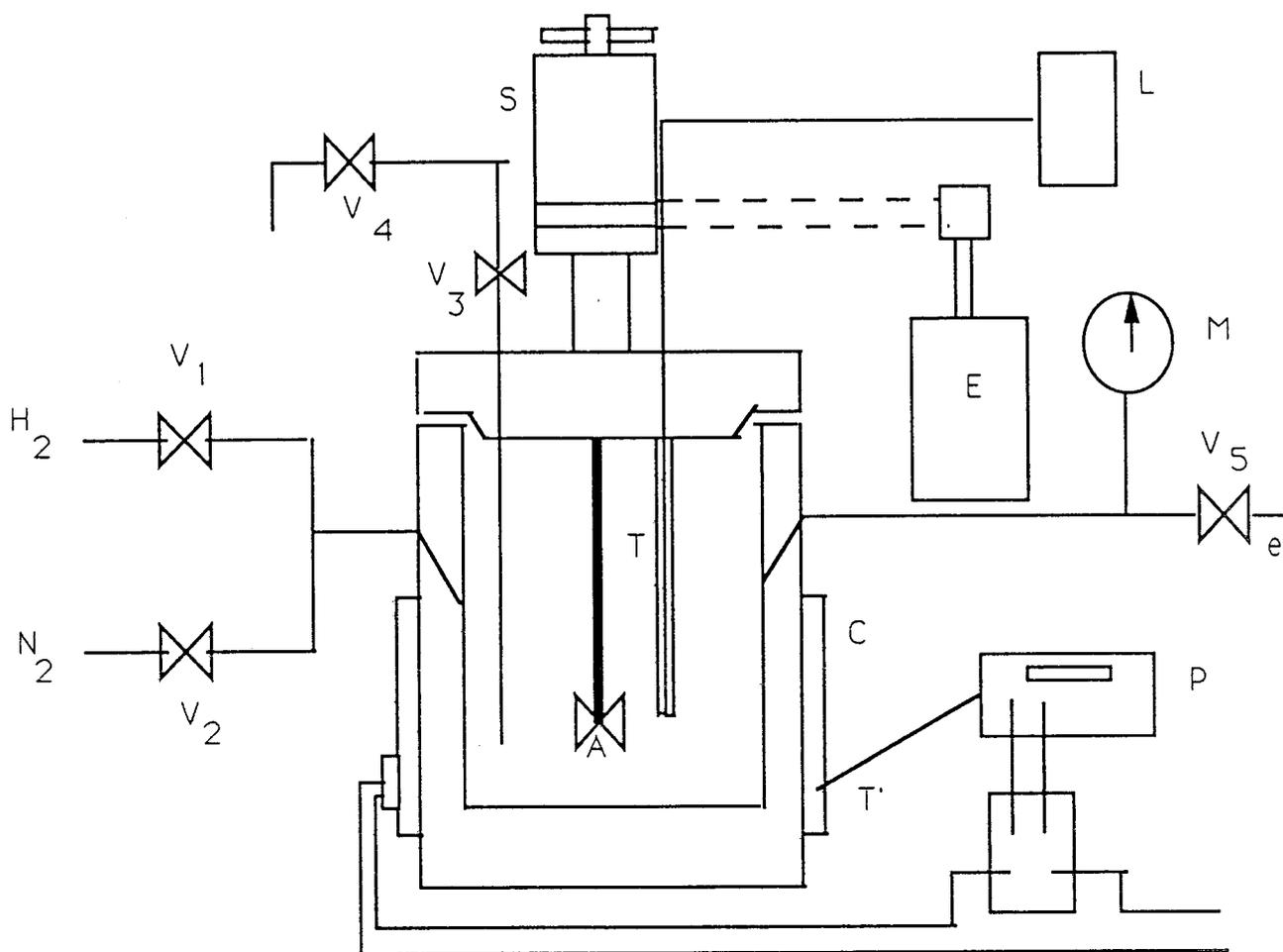
I.1. AUTOCLAVE

Nous disposons, pour effectuer les hydrotraitements en phase liquide, d'un autoclave de fabrication "Autoclave Engineers"- "Type Magnedrive " en acier inoxydable, d'une capacité de 300 cm³, muni d'un agitateur rotatif interne à transmission magnétique. Il comporte un dispositif permettant de prélever à tout instant des échantillons de liquide. Un puits thermométrique rend possible le repérage de la température au cours d'une expérience. Le schéma général du montage est représenté dans la figure I.

Cet appareil permet de travailler à des pressions jusqu'à 230 bars et à des températures allant jusqu'à 450°C.

Les réactifs sont chargés dans l'enceinte de l'autoclave, avec le catalyseur, préréduit et enfermé dans une ampoule en verre scellée. La procédure de réduction ressemble à celle employée avant les tests catalytiques en lit fixe. On réduit un échantillon de 1 gramme de catalyseur à 500°C pendant sept heures, avec une programmation de température de 150°C/h et un débit d'hydrogène de 1 litre/h. Après réduction l'ampoule contenant le catalyseur est balayée avec de l'azote, elle est ensuite scellée.

On ferme l'autoclave et on le purge plusieurs fois, d'abord avec de l'azote et ensuite avec de l'hydrogène. On vérifie son étanchéité à



A= agitateur

C=manchon chauffant

e=sortie vers l'extérieur

E= Moteur d'entraînement

L= Thermomètre potentiométrique

M=Manomètre

P= Régulateur de température

R= Relais

S= système de transmission magnétique

T= Prise thermométrique

T'= Thermocouple du manchon chauffant

V= Vanne haute pression ; V3 et V4 =vanne de prélèvement d'échantillons

Figure 1. Schéma général de l'autoclave

température ambiante à la pression de travail à l'aide d'un détecteur électronique de gaz combustibles. On fixe la pression d'hydrogène à environ la moitié de celle choisie pour l'expérience, et on chauffe le contenu, sans agitation. Quand la température de réaction est atteinte (environ deux heures), on ajuste la pression d'hydrogène à la valeur désirée et on lance l'agitation, ce qui provoque la rupture de l'ampoule et la mise en contact du catalyseur avec le réactif (temps de réaction zéro).

Quelques secondes avant les prélèvements d'échantillons (au départ toutes les quinze minutes, ensuite chaque heure) on arrête l'agitation. Après six ou sept heures de réaction on arrête l'agitation et on laisse l'autoclave se refroidir jusqu'à la température ambiante.

Habituellement, l'expérience est poursuivie le lendemain, à pression ou température différente.

Dans les tests avec le méthylanisole seul, la température maximum utilisée était de 350°C à cause de la température critique du méthylanisole: 389°C. Au contraire, dans les manipulations avec les mélanges méthylanisole-tétraline, nous avons pu atteindre 400°C. L'intérêt de la tétraline était lié essentiellement à son caractère de donneur d'hydrogène bien connu.

Après deux journées de travail on arrête l'expérience en refroidissant d'abord jusqu'à la température ambiante et en détendant son contenu à la pression atmosphérique. On ouvre ensuite le réacteur.

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

I.2. MONTAGE A FLUX CONTINU

Ce montage se compose de plusieurs éléments fonctionnels:

- le réacteur
- les circuits de purification et d'introduction des gaz
- les systèmes de régulation
- la partie analytique
- les systèmes de sécurité

Le montage a été déjà décrit en détail(9). Rappelons ici, que ce

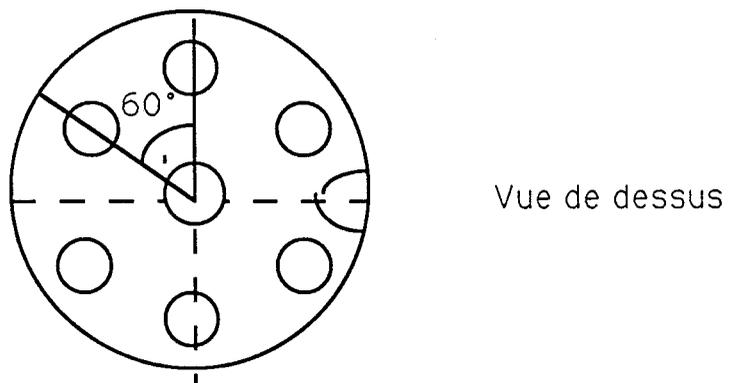
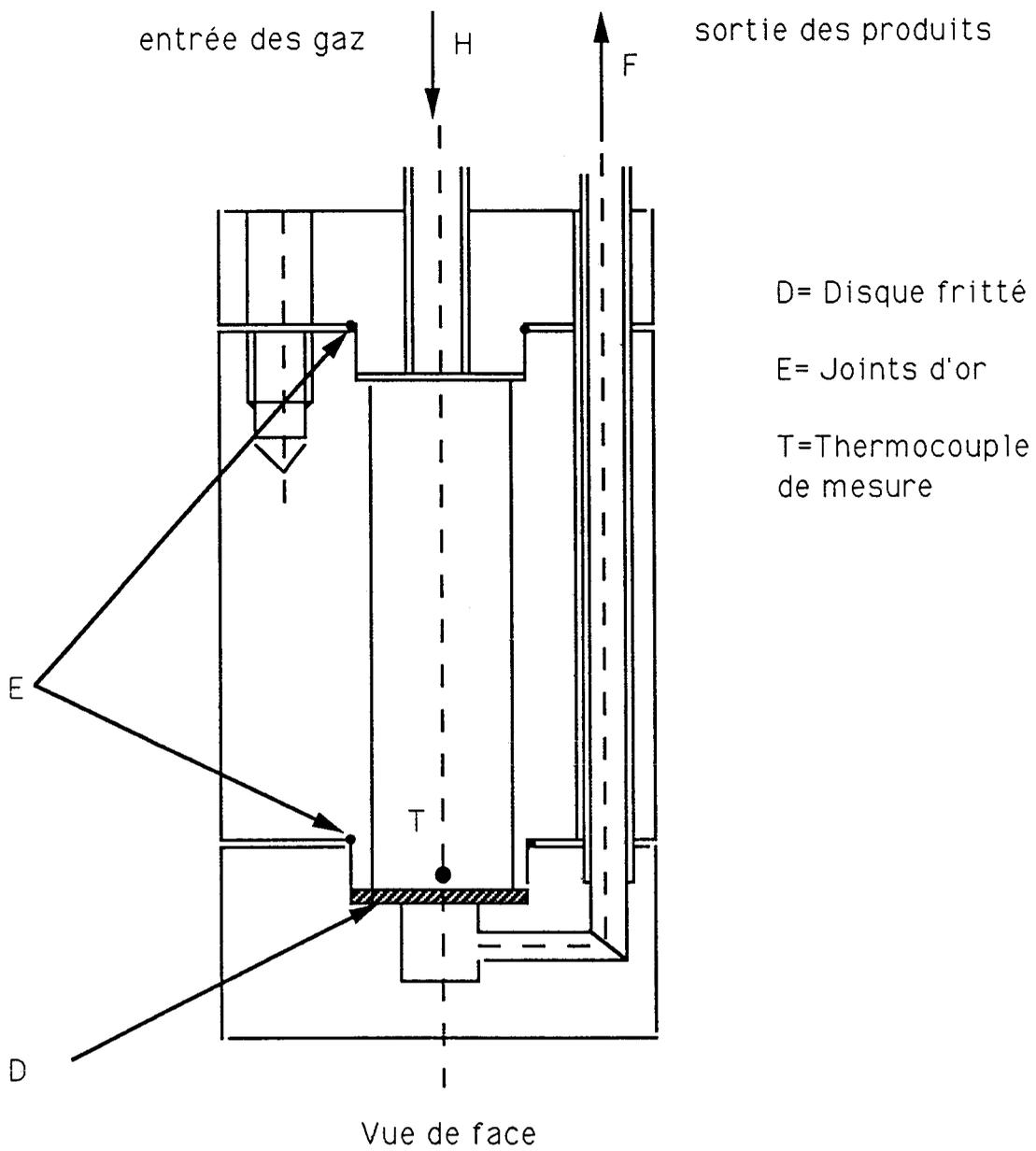


Figure 2. Schéma du réacteur à lit fixe

type de montage permet seulement l'utilisation de produits suffisamment volatils, car le réacteur travaille en phase gaz et l'injection des produits se fait directement sans séparation préalable.

REACTEUR

Ce réacteur (figure 2), réalisé au laboratoire 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 températures jusqu'à 500°C et à des pression jusqu'à 50 bars. Etant construit en acier inoxydable 316, et en raison des propriétés physico-chimiques 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:

- 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 à la partie centrale par 6 vis.

L'étanchéité de l'ensemble est assurée par écrasement de deux joints toriques en or de diamètre 0,5mm.

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

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.

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 cm³).

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.

LES CIRCUITS D'ALIMENTATION

Les gaz utilisés sont:

- l'hydrogène utilisé pour la réduction des catalyseurs et pour les tests catalytiques. Il est de qualité U et purifié successivement par un purificateur Déoxo avec catalyseur au Pd pour éliminer l'oxygène. Un piège avec zéolithe 13X sèche le gaz et un filtre Nupro de pores de 2 µm arrête les microparticules solides.

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 de circuit).

- l'azote peut intervenir dans deux circuits différents. L'un permet une dilution éventuelle d'hydrogène et l'autre permet de purger le montage avant toute manipulation. Seul le premier circuit d'azote est équipé d'un système de purification semblable à celui de l'hydrogène, excepté pour le Déoxo auquel est substitué un piège contenant de l'Oxisorb.

Pompe à injection sous pression

L'injection sous pression du réactif liquide dans la partie du circuit en amont du réacteur est assurée par une pompe HPLC (ISCO modèle 314), capable de fonctionner sous une gamme de pressions importante (1 à 200 atm). Elle fournit un débit constant et réglable de 0,08 à 200 cm³/h.

SYSTEME DE REGULATION

On distingue trois systèmes de régulation: ceux 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 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) qui permet l'obtention d'un débit de gaz constant, pratiquement 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 grâce aux cordons chauffants qui assurent une température d'environ $200^{\circ}C$.

L'échantillonnage se réalise par une vanne 6 voies (VALCO) haute pression et haute température commandée par le microprocesseur du chromatographe. Les prélèvements des produits se font à intervalles de temps réguliers; un volume constant d'environ $100 \mu l$ (représentant le volume de la boucle) des produits de réaction est injecté dans le chromatographe. La vanne a deux positions (figure 3):

- position normale 1: les produits de réaction traversent la boucle d'échantillonnage et vont ensuite vers le condenseur.

- position d'injection 2 (rotation de 90° par rapport à la position normale 1): le gaz vecteur du chromatographe entraîne le contenu de la boucle vers les colonnes pour analyse.

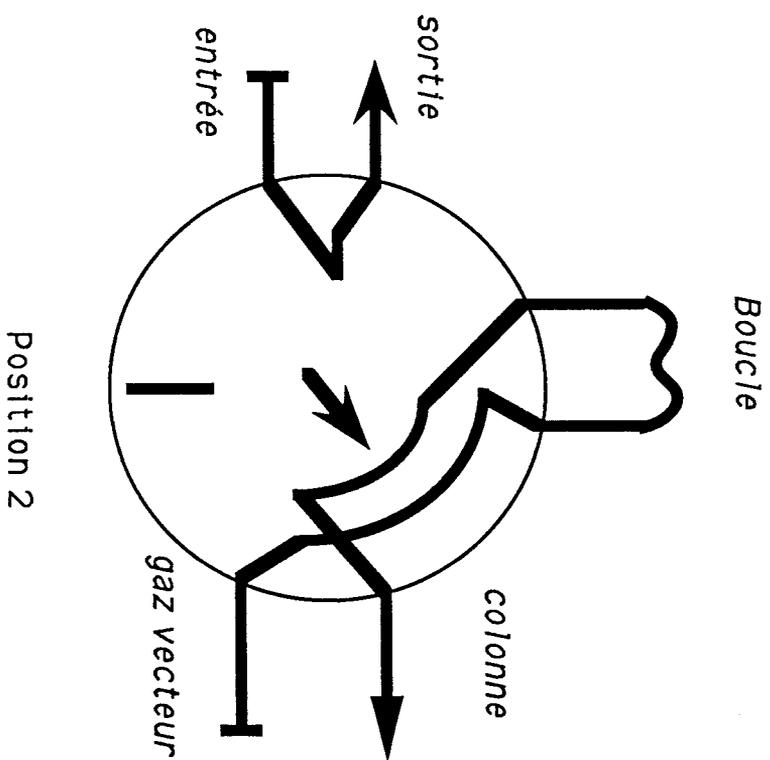
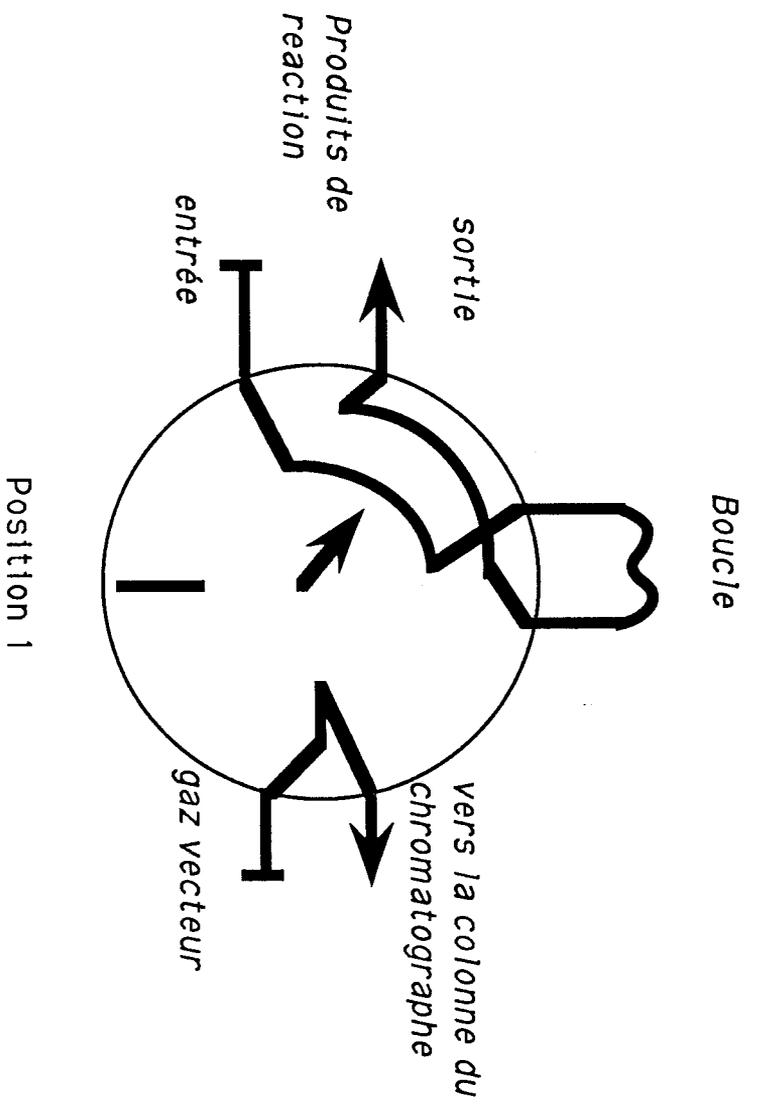


Figure 3. Schéma de principe de la vanne d'échantillonnage (VALCO).

II. 1. ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

Les produits de réaction sont analysés avec un chromatographe en phase gaz IGC 131 INTERSMAT équipé de détecteurs à ionisation de flamme. Nous avons choisi comme phase stationnaire TENAX GC 60/80 (INTERCHIM) pour séparer les différents constituants des produits de réaction, car cette phase s'est montrée particulièrement performante dans la séparation des produits oxygénés (phénols et éthers-oxydes).

Deux colonnes (TENAX GC, 1,5m x1/8") sont montées en parallèle dans le four du chromatographe; la détection se fait par deux détecteurs à ionisation de flamme montés en différentiel.

Le débit du gaz vecteur (azote) est de 60 cm³/min et la séparation des produits se réalise en fonction de la programmation de température suivante:

T ₁ =100°C	t ₁ =1 min	G ₁ =10 K/min
T ₂ =200°C	t ₂ =2 min	G ₂ =10 K/min
T ₃ =300°C	t ₃ =10 min	

T_{injecteur}=320°C T_{détecteur}=340°C

Les temps de rétention moyens des principaux produits obtenus sont les suivants:

Produits	Temps de rétention (mn)
Méthane	1,2
Méthanol	3,5
Cyclohexane	9,6
Benzène	10,5
Méthylcyclohexane	10,9
Toluène	12,6
m-Xylène	14,1
Anisole	15,6
p-Méthylanisole	17,7
p-Crésol	19,2

Les surfaces des pics correspondant aux différents produits ont été mesurées par un intégrateur Spectra-Physics SP 4920 couplé à un ordinateur PC-EPSON capable de stocker les chromatogrammes pour un traitement *a posteriori* avec l'aide du logiciel WINNER.

II.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE 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 des produits de réaction.

L'appareil utilisé est un ensemble GC/MS Hewlett-Packard 5890/MSD5970 doté d'un système informatique et d'une bibliothèque comportant les spectres de plus de 45000 produits.

Le chromatographe en phase gaz utilisé est équipé d'une colonne capillaire HP- DB1 (méthylsilicone) de 20 mètres de longueur. Le gaz porteur (hélium) a un débit de 60 cm³/min. Pour les analyses on a choisi une montée en température de 80°C à 250°C avec un gradient de 5 K/min.

Le gaz porteur avec les produits séparés sortant de la colonne capillaire traverse l'interface "open-split" (non directe) et pénètre dans la source du détecteur MS. Les ions produits par impact des électrons à 70 eV sont accélérés et déviés par un champ magnétique. Ils passent ensuite à travers un filtre de masse quadripolaire au détecteur photomultiplicateur d'électrons.

Le balayage se fait avec résolution de 0,1 unités de masse atomique dans une zone de 10 à 800 unités, avec une vitesse maximale de 1500 unités/min.

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

Nature des produits	Provenance, pureté
<hr/>	
Catalyseurs	
<hr/>	
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/SiO ₂ (5%)	
Mo/SiO ₂ (5%)	Préparés au laboratoire
FeMo/SiO ₂ (5%, 5%)	
Ni/SiO ₂ (20%)	
<hr/>	
Réactifs	
<hr/>	
p-Méthylanisole	Fluka >98%
Anisole	Fluka >98%
Méthylcyclohexane	Fluka >97%
Toluène	Fluka >99,5%
Xylènes	Aldrich >97%
Crésol	Fluka >97%
Diméthylsulfure	Fluka >99%
Tétraline	Fluka >97%

III. PREPARATION DES CATALYSEURS

OXYDE DE FER NON SUPPORTE Fe_2O_3

L'oxyde de fer non supporté a été préparé par la Société de Fabrication d'Eléments Catalytiques par la méthode dite du chalumeau (36) qui consiste à vaporiser un chlorure métallique (par exemple FeCl_3)

et à l'entraîner dans une flamme $H_2 + O_2$, où il réagit avec la vapeur d'eau (produite dans la combustion) ou avec l'oxygène en excès pour former l'oxyde métallique correspondant. La forme et la structure des particules du produit final seront déterminées par la température de la flamme (57), mais aussi par la concentration d'espèces réactives dans la flamme et par leur temps de séjour. Les solides obtenus sont non poreux.

BOUE ROUGE

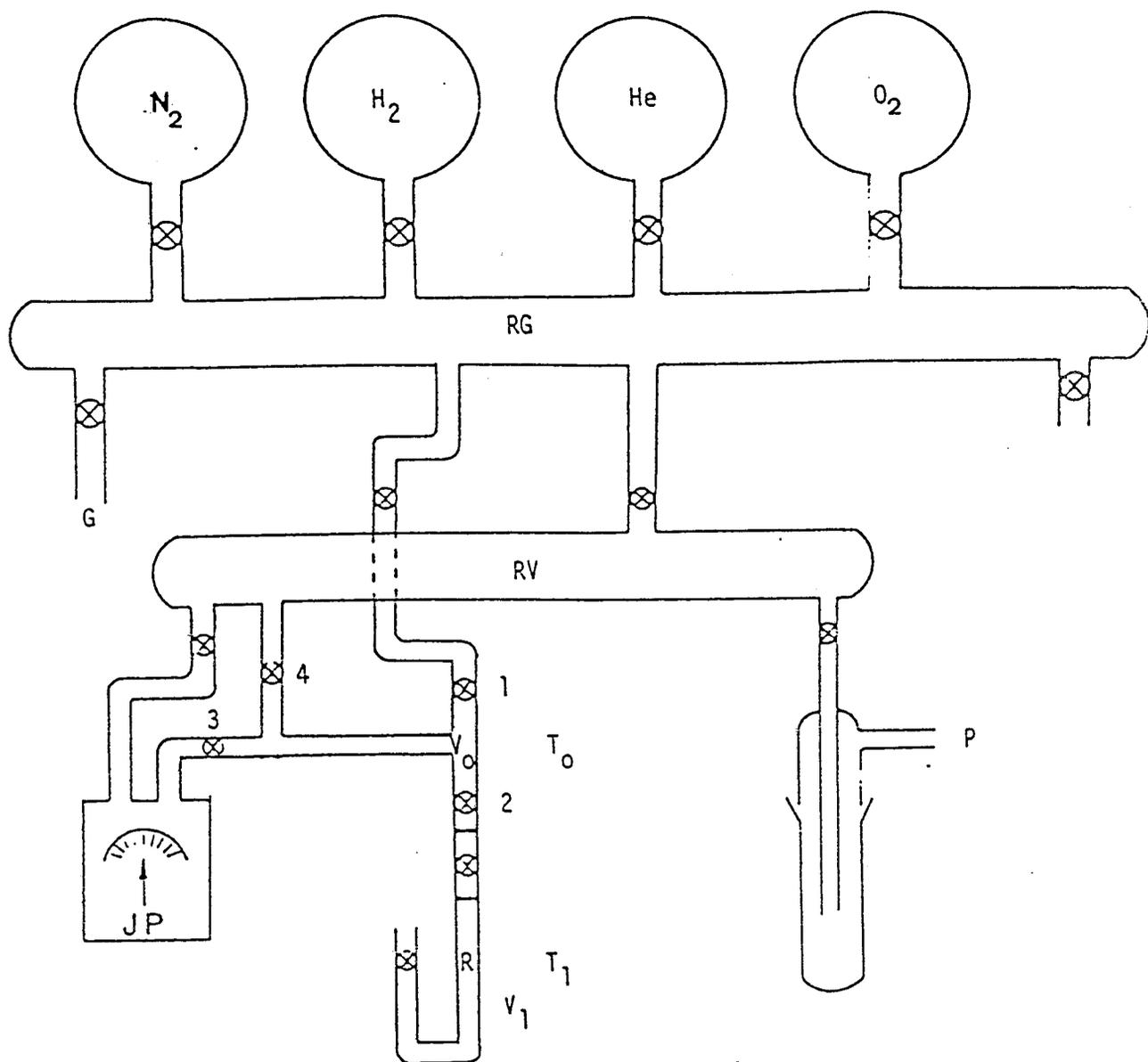
Nous avons utilisé un échantillon de boue rouge provenant de l'usine ALCOA à Ludwigshafen (R.F.A.) conditionné dans les laboratoires du CERCHAR (Verneuil en Halatte). Ce solide, de coloration rouge brique, est un déchet industriel de la production de l'alumine par la méthode de Bayer.

Le catalyseur nous a été livré sans homogénéisation préalable. Il est séché à l'air dans une étuve à $105^\circ C$. Il a été concassé et broyé pour obtenir des particules de diamètre inférieur à $80 \mu m$.

CATALYSEURS SUPPORTES

Ce sont trois solides préparés dans notre laboratoire par la méthode d'imprégnation pour les catalyseurs monométalliques et par la méthode de coimprégnation pour le catalyseur bimétallique. Nous avons utilisé le nitrate de fer, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, et l'heptamolybdate d'ammonium, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, comme précurseurs. Ils sont ensuite ajoutés à une suspension aqueuse de silice Degussa Aérosil 200. Les solides sont alors séchés à $105^\circ C$ et calcinés sous air à $500^\circ C$ pendant 10-12 heures (montée en température $150 K/h$).

La teneur en métal est d'environ 5% en poids pour les catalyseurs monométalliques et 5% en poids de chaque composant pour le catalyseur bimétallique.



Légende

G : Arrivée des gaz
 He : Hélium
 H₂ : Hydrogène
 JP : Jauge de Pression
 O₂ : Oxygène

P : Pompe
 R : Réacteur
 RG : Rampe à Gaz
 RV : Rampe à vide
 V₀ : Volume étalon

Figure 4. Schéma du montage volumétrique d'adsorption

IV. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

IV.1 MESURES DE CHIMISORPTION

Les catalyseurs ont été caractérisés par une série d'expériences volumétriques afin de déterminer leur capacité d'adsorption d'hydrogène et leur degré de réduction.

APPAREILLAGE

Les mesures de chimisorption sont réalisées dans un montage volumétrique à volume constant (figure 4). Ce montage est équipé d'un four piloté par un programmateur de température, d'une jauge de mesure de pression, de type Bourdon (TEXAS INSTRUMENTS) dont la précision est de 10^{-2} torr, et d'un groupe de pompage (pompe à palettes-pompe turbomoléculaire) qui permet d'établir un vide de l'ordre de 10^{-6} torr en régime dynamique.

Nous avons utilisé l'hydrogène, l'azote et l'oxygène de qualité U, et l'hélium N55 . Tous les gaz sont purifiés par passage dans des pièges à azote liquide ou carboglace/acétone et stockés dans les ballons en verre.

Le réacteur est une cellule en verre (ou en quartz), dans lequel on place l'échantillon entre deux couches de laine de silice lavée.

La partie principale de ce montage est celle comprise entre les robinets 1, 2, 3 et 4. Le volume de cette partie, égal à $25,86 \text{ cm}^3$ est déterminé avec précision dans une manipulation séparée (détente d'hélium du volume - étalon primaire, vers le volume considéré du montage).

Le volume étalon peut être évacué et rempli d'un gaz quelconque et mis en communication avec la cellule contenant le catalyseur. Les variations de pression permettent de calculer les variations des quantités de gaz dues à l'adsorption, désorption, oxydation, réduction, etc. (interaction du gaz avec l'échantillon de catalyseur).

EXPLOITATION DES RESULTATS

Après la réduction du catalyseur et son évacuation on procède à la détermination de l'isotherme d'adsorption d'hydrogène, dont le premier point est déterminé comme suit:

- * Remplissage du volume étalon, V_0 , par l'hydrogène à la pression P_0
- * Mise en contact de l'hydrogène contenu en V_0 avec le catalyseur
- * Mesure de la pression de l'hydrogène P_1 dans le volume V_1 (volume de référence V_0 + volume de la cellule V_m - "volume mort").

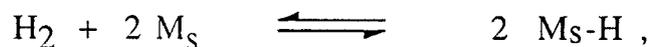
Connaissant P_0, V_0, P_1, V_1 , on calcule n_{H_2} , le nombre de moles d'hydrogène chimisorbé par gramme de catalyseur à la pression P_1 :

$$n_{H_2} = \frac{1}{m.R} \left(\frac{P_0 V_0}{T_0} - \frac{P_1 V_1}{T_1} \right) \quad (1)$$

où m désigne la masse de catalyseur, R la constante des gaz parfaits et T_0, T_1 , sont les températures en K.

On traite de façon similaire les points successifs, obtenant ainsi un isotherme d'adsorption, $A = f(P)$ à température constante.

Habituellement l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de l'isotherme est considérée comme la quantité de gaz chimisorbée. En supposant que la stoechiométrie de chimisorption est:



le rapport H/M_s est considéré égal à 1 (58, 59), M_s représentant un atome de métal en surface.

On peut ainsi calculer facilement la dispersion du métal:

$$D = \frac{M_s}{M_{\text{total}}}$$

DEGRE DE REDUCTION

En général, après l'adsorption d'hydrogène, le catalyseur est évacué à 450°C jusqu'à une pression finale de 6.10^{-5} torr et refroidi jusqu'à température ambiante. Pour déterminer son état de réduction le catalyseur est mis en contact avec l'oxygène contenu dans le volume étalon V_0 (pression initiale P_0), puis porté à 400°C, où l'oxydation s'achève lorsque la pression devient stable. La valeur P_1 de pression d'oxygène emprisonné dans V_1 , est mesurée de nouveau à température ambiante. La quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation du métal est déterminée par extrapolation de l'isotherme de désorption à la pression zéro.

IV.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 500°C), il est vraisemblable qu'une réduction au moins partielle intervienne. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude par TPR des catalyseurs employés dans ce travail.

IV.2.1. PRINCIPE

Le principe de cette technique consiste à mettre le catalyseur, placé dans un réacteur chauffé progressivement, en contact avec un gaz réducteur (H_2) 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, on peut savoir si celui-ci existe sous une ou plusieurs formes suivant qu'il se réduit en une ou plusieurs étapes.

IV.2.3 APPAREILLAGE

Dans les réductions à température programmée, on chauffe l'échantillon dans un flux de mélange H₂/gaz vecteur, ou dans l'hydrogène pur pour tenter de caractériser les différentes phases qui se réduisent à des températures différentes. Le progrès de la réduction est suivi par la diminution de la masse de l'échantillon, par la variation de la pression d'hydrogène dans l'enceinte avec catalyseur, ou par l'évolution de la teneur en hydrogène du mélange après son passage par l'échantillon.

Nous avons réalisé, sur nos catalyseurs supportés deux mesures différentes de TPR.

La première a été faite dans notre laboratoire sous H₂ pur. L'appareil utilisé pour ces manipulations comporte un système d'introduction et purification des gaz employés, et une partie mesures, qui comprend une balance Sartorius type 4102. En général nous avons travaillé avec un débit d'hydrogène de 4 l/h et une masse d'échantillon de 20-30 mg. Les thermoréductions ont été effectuées jusqu'à une température de 650°C-700°C avec une montée en température de 2 C/mn. Avant de commencer la montée en température l'échantillon est maintenu à 20°C sous flux d'hydrogène pendant 1:30 - 2:00 h pour éliminer l'humidité présente dans l'échantillon.

Une autre étude par TPR à été réalisée dans le Laboratorio de Superficies e Interfases, C.S.I.C. Instituto de Ciencias de Materiales, Universidad de Sevilla, Espagne, dans le service du Professeur MUNUERA. Ce montage est un système de TPR conventionnel, avec détection catharométrique. Les expériences ont été faites sous un flux de 5%H₂/Ar et les produits de réduction (H₂O) sont condensés dans un piège carboglace/acétone. La quantité de catalyseur était de 25 mg et le débit de gaz porteur de 10 ml/min. Le processus de réduction a été poursuivi jusqu'à une température de 900°C avec une montée de 10 C/min.

IV.3. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Ayant opéré avec des catalyseurs à base de fer, nous avons pu appliquer la spectroscopie Mössbauer pour élucider la nature des espèces présentes dans les catalyseurs en fonction du prétraitement.

La spectroscopie Mössbauer permet la détermination d'un nombre considérable d'éléments concernant la structure d'un solide. Bien qu'elle ne soit pas une technique de surface, elle fournit des renseignements intéressants tels que le degré d'oxydation, les différents types de sites structuraux (environnement de l'atome à l'intérieur de la même phase). On peut également obtenir des informations qualitatives sur les tailles des particules de catalyseur et sur la dynamique d'un atome autour de son site d'équilibre. La quantité de solides qui peuvent être étudiés par spectroscopie Mössbauer est cependant relativement restreinte aux isotopes susceptibles d'émission et d'adsorption de radiation γ sans recul.

Le principe de cette technique est le suivant: un parent radioactif donne un noyau excité de l'élément étudié (ou d'un de ses isotopes présent dans l'échantillon). Ce noyau excité passe à l'état fondamental en émettant un rayon γ d'énergie E_0 . L'énergie de cette radiation ($E_0 = h\nu$) très précise (pratiquement monochromatique) peut être modulée pour un mouvement relatif source-échantillon de vitesse v , grâce à l'effet Doppler:

$$E = h\nu = E'' - E' = E_0 (1 + v/c) \quad c = \text{célérité de la lumière dans le vide}$$

Cette énergie correspond à une transition permise (E, E') par les règles de sélection entre deux niveaux énergétiques du noyau étudié.

Le spectre Mössbauer représente l'intensité du comptage des photons γ après absorption par l'échantillon en fonction de la vitesse de déplacement relative source - échantillon.

Les pics obtenus en spectroscopie Mössbauer sont très étroits. On peut mesurer l'influence de l'état électronique de l'atome absorbant et des champs électrique et magnétique sur le noyau.

- L'état électronique (degré d'oxydation) est donné par le déplacement isomérique (IS).
- Le champ électronique défini par l'effet quadrupolaire (EQ) donne

l'influence de l'environnement.

- Le champ magnétique interne (H), enfin donne des informations sur l'ordre magnétique, la taille des particules et sur les différentes phases présentes.

Les éléments de base du montage que nous avons utilisé sont:

- la source de radiation γ (dont on fait varier la longueur d'onde observée grâce à l'effet Doppler produit par le mouvement relatif source-échantillon). Dans notre cas la source radioactive est le ^{57}Co dans une matrice de rhodium.

- l'échantillon solide. Nos catalyseurs contiennent du fer; l'isotope étudié est le ^{57}Fe , représente environ 2,2% du fer naturel.

- Le système de comptage. Les photons sont détectés par un compteur à scintillation NaI. Ces photons sont amplifiés et le système enregistre le spectre (intensité transmise ou diffusée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde observée).

- On a utilisé comme étalon une feuille de fer α de 20 μm d'épaisseur.

IV.4. DIFFRACTION DE RAYONS-X

La diffraction de rayons-X permet d'identifier les différentes phases cristallographiques d'un échantillon.

Les mesures d'intensité des rayons-X diffractés ou diffusés sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS comportant un goniomètre et une chambre Debye-Scherrer de diamètre 11,4 cm.

Le rayonnement utilisé correspond au doublet $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ du cobalt de longueur d'onde moyenne=1,7902 Å, la raie K_{β} étant éliminée par un filtre de fer.

Un compteur à scintillation (NaI) mesure l'intensité du rayonnement diffracté et ces informations ainsi que la commande angulaire du goniomètre sont gérées par un microprocesseur DACO-MP

connecté à un terminal graphique.

Les distances réticulaires d sont calculées à l'aide de la relation de Bragg,

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

où θ = angle d'incidence, λ = longueur d'onde

IV.5 REDUCTION ET SULFURATION DES CATALYSEURS

REDUCTION DES CATALYSEURS

Seuls les catalyseurs supportés ont été préréduits avant test catalytique. Les catalyseurs massiques ont été utilisés sans aucun prétraitement.

1. MONTAGE A LIT FIXE

Dans ce montage les catalyseurs ont été réduits in situ juste avant l'expérience. La réduction a été réalisée à 500°C avec une programmation de température de 150°C/h. La température est ensuite maintenue pendant 7-9 heures. Le débit d'hydrogène est de 450 Scm³/min (S= conditions standard de pression et température) à pression atmosphérique et à la fin de la réduction le solide est refroidi sous hydrogène jusqu'à la température de réaction.

2. MONTAGE EN REGIME STATIQUE

Dans ce cas les catalyseurs sont réduits à pression atmosphérique dans un petit réacteur en verre, extérieur à celui qu'on utilise pour l'expérience. La montée de température est la même que pour le montage à flux mais le débit d'hydrogène est de 1 l/h. On balaie ensuite le réacteur avec de l'azote et on le scelle afin d'éviter tout contact avec l'air et d'empêcher une éventuelle réoxydation du catalyseur. Le catalyseur enfermé dans *l'ampoule* est ensuite introduit dans l'enceinte de l'autoclave avec le/s réactif/s.

SULFURATION DES CATALYSEURS

La présulfuration des catalyseurs a été effectuée à 350°C suivant un procédé généralement utilisé dans l'industrie d'hydrodésulfuration (60).

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 continu 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 Scm^3/min , la température est élevée progressivement jusqu'à la température choisie pour la sulfuration (350°C) et la charge sulfurante est injectée dans le montage à un débit de 0,4 cm^3/h . Le catalyseur est alors maintenu dans cet état pendant une durée de 7 à 10 heures. Il est ensuite porté à la température de réaction sous flux d'hydrogène pur à 30 bars.

Nous avons réalisé deux types d'expériences différentes. Dans la première, après la sulfuration du catalyseur on injecte le méthylanisole seul, dans la deuxième on introduit un mélange méthylanisole diméthylsulfure (10% en volume) pour vérifier si une désulfuration du catalyseur ne se produit pas en cours de réaction.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1) R.C. NEAVEL
Phil.Trans. R. Soc. London, A 300, 141 (1981)
- 2) A.F. GAINES
Pure and Applied Chemistry, 58, 6, 833 (1986)
- 3) E.M. VAN DUZEE and H. ADKINS
J. Am. Chem. Soc., 57, 147 (1935)
- 4) J. B. SON BREDEBERG, M. HUUSKA, J. RATY and M. KORPIO
J. Catal., 77, 242 (1982)
- 5) H. MATSUHASHI, H. HATORI and K. TANABE
Fuel 64,1224 (1985)
- 6) J. SHABTAI, N. K. NAG and F.E. MASSOTH
J. Catal., 104, 413 (1987)
- 7) H. HATORI, T. OGAWA, F. JONES C. KNUDSON, W. WILLSON, J. RINDT,
M. MITCHELL, V. STENBERG, L. RADONOVIIH and S. JANIKOWSKI
Fuel 65, 780 (1986)
- 8) S.PIETRZYK, A. BENCHEIKH and G. LECLERCQ
Process. Int. Conf. Coal Science. Maastricht, 1987, p 263
- 9) A. BENCHEIKH
Thèse de Doctorat. Université de Lille I, 1988
- 10) E. KIKUCHI, M.TSURIMI and Y.MORITA
J. Catal., 22, 226 (1971)
- 11) H. MATSUMOTO, Y. SAITO and Y.YONEDA
J. Catal., 22, 182 (1971)
- 12) L. GUCZI, K. MATUSEK, A. SARKANY and P. TETENYI
Bull. Soc. chim. Belg., 88 (7-8), (1979)
- 13) J. L. CARTER, J. A. CUSUMANO and J. H. S. SINFELT
J. Catal., 20, 223 (1971)

- 1 4) G. DJEGA-MARIADASSOU, M. BESSON, D. BRODZKI, H. CHARCOSSET, TRAN VINH HUU and J. VARLUOD
Fuel Process. Techn., 12, 143, (1986)
- 1 5) -H. CHARCOSSET, R. BACAUD, M. BESSON, A. JEUNET, B. NICKEL and M. OBERSON
Fuel Process Techn. 12, 189, (1986)
-M. BESSON and H. CHARCOSSET
Revue Institut Français du Pétrole, 39, 209 and 365(1984)
- 1 6) R. KUBICKA and Z. KVPAIL
Freiburger Forschungsh; A340, 73, (1964)
- 1 7) L. F. ATHERTON and G. L. KULIK
"Coal Liquefaction Chemistry", présenté à,l'A.I.Ch.E. Spring Meeting
1984, Anaheim, CA, U. S. A.
- 1 8) V.I. STENBERG and P.A. MONTANO
J. Phys. Chem., 90, 156 (1986)
- 1 9) J.P. JOLY and O. OLLIS
J. Catal., 60, 216 (1979)
- 2 0) R. CYPRES, M. GHODSI and R. STOCQ
Fuel, 60, 247, (1981)
- 2 1) G.V. SMITH, C.C. HINCKLEY, T. NISHIZAWA, N.YOSHIDA, M. SAPORSCHENKO
and R. H. SHILEY
Proc. 8th Int. Congr. Catal., Berlin West, 1984; Vol IV p.439
- 2 2) G.V. SMITH, C.C. HINCKLEY, O. ZAHRAA, T.NISHIZAWA, M. SAPORSCHENKO
and R. H. SHILEY
J. Catal., 78, 262 (1982)
- 2 3) P.A. MONTANO and A.S. BOMMANAVAR
J. Molec. Catal., 20, 393 (1983)
- 2 4) G.MURALIDHAR, F. E. MASSOTH and J. SHABTAI
J. Catal, 85, 44-52 (1984)
- 2 5) H. V. VOGELZANG, G.L. LEE, G.C.A. SCHUIT, B.C. GATES, and L. PETRAKIS
J. Catal., 84, 170 (1983)

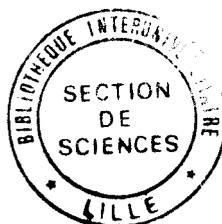
- 26) P. A. HERTAN F. P. LARKINS and R. JACKSON
Applied Catalysis 11, 139, (1984)
- 27) E.O. ODEBUNMI and D.F. OLLIS
J. Catal., 80, 65 (1983)
- 28) C.O. HAWK and R.W. HITESHUE
Bulletin 622 Bureau of Mines (1969)
- 29) D.GARG and E.N. GIVENS
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 66 (1985)
- 30) W. KAWA, R.W. HITESHUE, R.B. ANDERSON, and H. GREENFIELD
US. Bur. of Mines, Rept. Invest. 5690 (1960)
- 31) S. PREGERMAIN
Fuel Processing Technology, 12, 155 (1986)
- 32) J. B. SON BREDEBERG M. HUUSKA and P. TOROPAINEN
Proc. 9th Iberoam. Symp. Catal., Lisbonne 1984, p.650
- 33) M. HUUSKA and J. RINTALA
J. Catal., 94, 230 (1985)
- 34) M. HUUSKA
Polyhedron 5, 233 (1986)
- 35) H. MATSUMOTO, Y. SAITO and Y. YONEDA
J. Catal., 19, 101 (1970)
- 36) P. G. VERGNON and H. BATHIS LANDOULSI
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 147, (1980)
- 37) D.J. WIMMERS, P. ARNOLDY and J.A. MOULIJN
J. Phys. Chem., 90, 1931, (1986)
- 38) A. BENCHEIKH
Thèse de Etat. Université de El-Jadida. (en préparation)
- 39) M.C. HOBSON, dans "Characterization of Solid Surfaces"
(P.F. KANE and G.R. LARRABEE Editors), Plenum Press, New York 1974, p. 379
- 40) R.L. COHEN
"Applications of Mössbauer Chemistry", Vol II., Murray Hill, New Jersey 1980

- 4 1) N. N. GREENWOOD and T. C. GIBB
"Mössbauer Spectroscopy". Chapman and Hall Ltd. London 1971
- 4 2) E. E. UNMUTH, L. H. SCHAWRTZ and J.B. BUTT
J. Catal., 61, 39, (1980)
- 4 3) O. FUNAKI
J. Electroch. Soc. Japan 18, 198, (1950)
- 4 4) O. FUNAKI
J. Electroch. Soc. Japan 18, 336, (1950)
- 4 5) I. V. UVAROVA
Zh. Fiz. Khim., 48, 597, (1974)
- 4 6) R. THOMAS, E.M. VAN OERS, V.H.J. DE BEER and J. A. MOULIJN
J. Catal. 84, 275, (1983)
- 4 7) S. J. TAUSTER, S. C. FUNG, R. T. K. BAKER and J. A. HORSLEY
Science, 211, 1121 (1981)
- 4 8) B. H. CHEN and J.M. WHITE
J. Phys. Chem., 86, 3534 (1982)
- 4 9) O. H. ELLESTED and C. NACCACHE
Perspectives in Catalysis (R. Larsson Ed.), Gleeurp, Lund, Sweden, 95,
(1981)
- 5 0) J. M. HERRMANN, J. DISDIER and PICHAT
Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis (B. Imelik Ed.)
Elsevier, Amsterdam, 27 (1982)
- 51)-G. LECLERCQ, T. ROMERO, S. PIETRZYK, J. GRIMBLOT and L. LECLERCQ
J. molec. Catal., 25, 67, (1984)
-T. ROMERO
Thèse de Doctorat, Université de Lille I, 1985
- 5 2) C. H. BARTHOLOMEW
"Hydrogen Effects in Catalysis" (Paàl and Menon, Ed.)

- 5 3) S.W. BENSON and M. BOUDART
J. Catal, 4, 706, (1965)
- 5 4) J. L. RANKIN and C. H. BARTHOLOMEW
J. Catal., 100, 533, (1986)
- 5 5) C. H. BARTHOLOMEW and R. J. FARRAUTO
J. Catal., 45, 41, (1976)
- 5 6) J. A. AMELSE, L. H. SCHAWRTZ and J.B. BUTT
J. Catal., 72, 95, (1981)
- 5 7) M. OBERSON
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 1987
- 58) C.H. BARTHOLOMEW, R.B. PANNELL, J.L. BUTLER and D.G. MUSTARD
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 296, (1981)
- 5 9) J.G. GOODWIN
J. Catal., 68, 227, (1981)
- 60) G. DECAT
Thèse de Docteur Ingénieur. Université de Caen (1984)
- 6 1) R. MAUREL and G. LECLERCQ
Bull. de la Société Chimique de France, 4, 1234, (1971)
- 6 2) D.R. STULL, E.F. WESTRUN, G.C. SINHE
"The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds" Wiley, New York, 1969
- 6 3) E. KIKUCHI AND Y. MORITA
J. Catal., 15, 127, (1969)
- 64) M. KARROUA
Thèse de 3^{ème} Cycle. Université de Lille I, 1984
- 6 5) I.G.C. DRYDEN,
"Chemical constitution and reaction of coal", supplément volume
(H.H. LOWEY, ed.), Wiley, New York, (1963)

- 6 6) -H.A. SMITH and R.G. THOMPSON
Adv. catal., 9, 727 (1957)
- H.A. SMITH
"The Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds" dans
Catalysis, 5, 175. P.H. Emmett Ed. Reinhold, New York, (1957)
- 6 7) D.F. McMILLEN and D.M. GOLDEN
Am. Rev. Phys. Chem. 33, 493 (1982)
- 6 8) E. FURIMSKY
Chemistry of Catalytic Hydrodeoxygenation
Catal. Rev. Sci. Eng., 25 (3), 421 (1983)
- 69) S. R. SEYEDMONIR and R.F. HOWE
J. Catal., 110, 216, (1988)
- 7 0) F.J. BERRY, L. LIN, D. LIANG, C. WANG, R. TANG and S. ZHANG
Applied Catalysis, 27, 195 (1986)
- 7 1) C.G. FRYE and A. W. WEITCAMP
J. Chem. Eng. Data, 14, 373, (1969)
- 7 2) A. VOURI, T. KARINEN, J.B. SON BREDEBERG
Finn. Chem. Lett. 4, 89 (1984)
- 7 3) R.H. SCHLOSBERG, P.F. SZAJOWSKI, G.D. DUPRE, L.A. DANIK, A. KURS, T.R. ASHE,
W.N. OLMSTEAD
Fuel, 62, 690 (1983)
- 7 4) R.H. SCHLOSBERG, W.H. WILLIAMS and T.R. ASHE
Fuel, 60, 201 (1981)
- 7 5) C.J. COLLINS, V.F. RAEEN, B.M. BENJAMIN, P. H. MAUPIN and W. HOWARD
Journal of American Chemical Society, 101, 5009 (1979)
- 76)- J.H. SINFELT
Bimetallic Cluster Catalysis, 10, 15, (1977)
- J. H. SINFELT
"Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by metals", dans
Advances in Catalysis 23. D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz Eds.
Academic Press. New York, 1973, 91

- 7 7) R. RAMAZAN, J.B. SON BREDEBERG
Fuel, 61, 377, (1982)
- 7 8) N. P. VASILAKOS and D. M. AUSTGEN
Ind. Eng. Chem Process. Des. Dev., 24, 304 (1985)
- 7 9) C. SONG, M. NOMURA and K. HANAOKA
Proc. Int. Conf. coal Sci., Maastricht 1987, p.239
- 8 0) D. C. CRONAUER, D.M. JEWELL, Y. T. SHAH, R.J. MODI, and K.S. SESHADRI
Ind. Eng. Chem., 18, 368 (1979)
- 8 1) M.A. BESSON
Thèse d'état Université Claude Bernard Lyon I (1984)
- 82) D.D. WHITEHURST, T.O. MITCHELL, M. FARCASSIU
"Coal Liquéfaction", Academic Press, New York, 1980
- 8 3) -M. T. KLEIN and P. S. VIRK
Ind. Eng. Chem. Fundam. , 22, 35 (1983)
-M.T. KLEIN and P.S. VIRK
Am Chem. Soc., Div. Fuel. Chem., 25, 180(1980)
- 8 4) P. BALTRAME, P. L. BELTRAME, P. CARNITI, A. CASTELLI, and L. FORNI
Applied Catalysis, 29, 327, (1987)
- 8 5) R. H; SCHLOSBERG, P.F. SZAJOWSKI, G.D. DUPRE, JA. DANIK, A. KURS, T.R. ASHE
Fuel, 62, 690 (1983)



The aim of this work which started within the National Research Group GRECO "Coal Hydroconversion and Pyrolysis" was to study the reactions of an alkyl-aromatic ether: p-methylanisole, a model compound for some oxygen structures present in coals and coal-derived liquids, with hydrogen, on some iron and molybdenum containing catalysts.

The catalysts studied, unsupported or mono- and bimetallics supported as well as one industrial waste (red mud) have been characterized by many techniques: TPR, Mössbauer Spectroscopy, DRX and hydrogen and oxygen chemisorption.

To enlarge the scale of parameters considered, two reaction test systems were employed:

- a fixed bed continuous flow reactor, to study the gas-phase reaction with on line analysis of products (5-40 bars, 250-450°C)
- a batch reactor (autoclave) for liquid phase reaction (90 and 160 bars, 350 and 400°C)

The reaction products were analysed by Gas Phase Chromatography and GPC-MS.

All the catalysts have been found active in C-O bond hydrogenolysis. Considering their possible application in coal hydroliquefaction or upgrading coal liquids, the bimetallic FeMo/SiO₂ catalyst is much better than the two corresponding monometallic ones: the reactions that could cause losses of liquid material, such as C-C bond multiple hydrogenolysis to methane typical of Fe catalysts, and alkylation of aromatics (Mo) which leads to solid unreactive materials are considerably diminished.

The activity of bimetallic FeMo catalyst is similar to that of Mo catalysts and much higher than that of Fe catalyst.

