

N° d'ordre : 570

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en SPECTROCHIMIE

par

Nour-el-insan RACHIDI

Maître ès Sciences



.....
**Etude physico-chimique et propriétés catalytiques du système
Ni-W massique ou supporté sur alumine après divers traitements de
réduction et de carburation**
.....

Soutenue le 13 juillet 1990 devant la commission d'examen

Membres du jury :	MM G. LECLERCQ	Président
	M. GUISET	Rapporteur
	J. GRIMBLON	Rapporteur
	G. DJEGA-MARIADASSOU	Examineur
	F. PETIT	Examineur
	L. LECLERCQ	Examineur

A mon père pour son soutien

A la mémoire de ma mère

A mes frères et soeurs

et à ma femme Fatima

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de catalyse homogène et hétérogène , U.A. CNRS 402, de l'université des sciences et techniques de Lille Flandre Artois et je remercie vivement son directeur Monsieur le professeur J.P. BONNELLE de m'y avoir accueilli.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame G.LECLERCQ, professeur à l'université des sciences et techniques de Lille Flandre Artois., Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour l'efficacité et la rigueur avec lesquelles elle a dirigé cette étude et pour les réflexions qu'elle m'a suggérées et je la remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur M.GUISNET ,Professeur à l'université de Poitiers et J.GRIMBLOT ,Professeur à l'université des sciences et techniques de Lille Flandre Artois , d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce mémoire .

Je tiens également à adresser mes remerciements à Monsieur G. DJEGA-MARIADASSOU , Professeur à l'université de Paris IV et Monsieur F. PETIT et Monsieur L.LECLERCQ, Professeurs à l'université des sciences et techniques de Lille Flandre Artois, de m'avoir fait l'honneur de siéger à ce jury.

Je suis très heureux de remercier Monsieur L.LECLERCQ, Professeur à l'université des sciences et techniques de Lille Flandre Artois, pour la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard .

Je remercie particulièrement Monsieur J.GRIMBLOT ,Professeur à l'université des sciences et techniques de Lille Flandre Artois , pour ses fructueux conseils lors des études ESCA .

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer durant mon séjour.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES CATALYSEURS

1 - Préparation des précurseurs-----	3
1 - 1 - Catalyseurs supportés sur Al ₂ O ₃ -----	3
1 - 1 - 1 - Support-----	3
1 - 1 - 2 - Imprégnation, séchage, et calcination	
1 - 1 - 3 - Nomenclature et dosage-----	4
1 - 2 - Catalyseurs massiques -----	4
1 - 2 - 1 - Coprécipitation, séchage et calcination-----	4
1 - 2 - 2 - Nomenclature et dosage-----	5
2 - Prétraitements des catalyseurs-----	6
2 - 1 - Réduction des catalyseurs-----	6
2 - 2 - Carburation des catalyseurs-----	7
2 - 2 - 1 - mélange méthane-hydrogène-----	7
2 - 2 - 2 - mélange méthanol-hydrogène-----	9
2 - 2 - 3 - mélange hexane-hydrogène-----	9

II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

1 - Spectroscopie S.P.X.-----	9
1 - 1 - Principe et application à la catalyse-----	9
1 - 2 - Analyse qualitative-----	10
1 - 3 - Déplacement chimique-----	12
1 - 4 - Détermination de l'énergie de liaison-----	12
1 - 5 - Analyse quantitative-----	13
1 - 6 - Description des spectromètres-----	17
1 - 7 - Mise en oeuvre de l'échantillon-----	18
2 - Diffraction de rayons X-----	18
3 - Mesure de l'aire spécifique-----	18
4 - Mesures de chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone-----	20
4 - 1 - Appareillage-----	20
4 - 2 - Mode opératoire-----	20

III - TESTS CATALYTIQUES-----	23
1 - Choix des réactions tests-----	23
2 - Dispositif expérimental-----	23
3 - Réactifs-----	25
4 - Conditions opératoires-----	25
5 - Analyses chromatographique des produits-----	26
6 - Mise en oeuvre des expériences-----	26
7 - Mode d'expression de l'activité des catalyseurs-----	28
8- Définition des grandeurs caractéristiques des catalyseurs.-----	29

PARTIE I;

ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

CHAPITRE I

I - Caractérisation par S. P. X. de la surface des catalyseurs.

I - 1 - Les catalyseurs massiques Ni-W-----	31
1 - 1 - Etat du nickel et du tungstène-----	31
1 - 1 - 1 - Dans les précurseurs neufs-----	31
1 - 1 - 2 - Dans les catalyseurs réduits-----	38
1 - 1 - 3 - Dans les catalyseurs carburés-----	47
1 - 2 - Composition superficielle-----	70
1 - 2 - 1 - Dans les précurseurs neufs-----	70
1 - 2 - 2 - Dans les catalyseurs réduits-----	71
1 - 2 - 3 - Dans les catalyseurs carburés-----	71
I - 2 - Les catalyseurs supportés Ni-W/Al ₂ O ₃ -----	75
2 - 1 - Etat du nickel et du tungstène-----	75
2 - 1 - 1 - Dans les précurseurs neufs-----	75
2 - 1 - 2 - Dans les catalyseurs réduits-----	79
2 - 1 - 3 - Dans les catalyseurs carburés-----	84
2 - 2 - Composition superficielle-----	98
2 - 2 - 1 - Dans les précurseurs neufs-----	98
2 - 2 - 2 - Dans les catalyseurs réduits-----	102
2 - 2 - 3 - Dans les catalyseurs carburés-----	102

CHAPITRE II

II - Etude de la chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par les catalyseurs

II - 1 - Adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par les catalyseurs massiques Ni-W-----	106
II - 1 - 1 - Catalyseurs réduits-----	106
II - 1 - 2 - Catalyseurs carburés-----	111
II - 2 - Adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par les catalyseurs supportés Ni-W/Al ₂ O ₃ -----	113
II - 2 - 1 - Catalyseurs réduits-----	116
II - 2 - 2 - Catalyseurs carburés-----	116
II - 3 - Discussion , récapitulation et conclusion de la caractérisation physico-chimique.-----	120

PARTIE III

PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS Ni-W

CHAPITRE III

III - INFLUENCE DES PRETRAITEMENTS THERMIQUES REDUCTEURS ET CARBURANTS SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS Ni-W DANS LA DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE A 300°C

III - 1 - Catalyseurs massiques Ni-W-----	127
III - 1 - 1 - Activités et sélectivités des catalyseurs réduits--	127
a - réduits à 500°C-----	127

b - réduits à 600°C-----	131
III - 1 - 2 - Activités et sélectivités des catalyseurs carburés	136
III - 2 - Catalyseurs supportés Ni-W/Al ₂ O ₃ -----	154
III - 2 - 1 - Activités des catalyseurs réduits et carburés---	154
III - 2 - 2 - Sélectivités des catalyseurs réduits et carburés-	154
III - 3 - Conclusion-----	162

CHAPITRE IV

IV - INFLUENCE DES PRETRAITEMENTS THERMIQUES REDUCTEURS ET CARBURANTS SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS Ni-W DANS L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

IV -1 - Catalyseurs massiques Ni-W-----	163
IV - 1 - 1 -Activités et sélectivités des catalyseurs réduits	
1 - 1 - 1 -Comparaison des activités-----	167
1 - 1 - 2 -Comparaison des sélectivités-----	171
IV - 1 - 2 -Activités et sélectivités des catalyseurs carburés-	171
1 - 2 - 1 - résultats-----	171
1 - 2 - 2 - discussion-----	183
IV - 2 - Catalyseurs supportés Ni-W/Al ₂ O ₃ -----	186
IV - 3 - Conclusion-----	196

conclusion générale -----	203
---------------------------	-----

INTRODUCTION

En catalyse, les carbures métalliques (1-10) peuvent être considérés comme de nouveaux matériaux qui ont connu un regain d'intérêt avec la découverte d'analogies entre leurs activités catalytiques et celles des classiques métaux du groupe VIII de la classification périodique, comme le platine.

Pourtant leur étude encore insuffisante porte surtout sur des carbures monométalliques et principalement, sur ceux à base de tungstène et de molybdène.

C'est ainsi que SINFELT et YATES (11) ont montré que l'activité du carbure de molybdène (Mo_2C) est environ 60 fois plus grande que celles du métal parent dans l'hydrogénolyse de l'éthane et ressemble au ruthénium ; MULLER et GAULT (12) ont remarqué des similitudes dans les propriétés catalytiques du carbure de tungstène et celle du platine dans la réaction d'isomérisation du triméthyl-1,1,3-cyclopentane, de même LEVY et BOUDART (13) ont trouvé une analogie de même type dans l'isomérisation du diméthyl-2,2propane. Plus récemment MADDIX et Coll (14) ont montré que le carbure de nickel avait la même sélectivité que le cuivre métal dans la réaction de décomposition de l'acide formique. On peut donc penser que les carbures pourront concurrencer en catalyse les métaux nobles tels que Pt, Pd, Ru, plus rares et plus chers.

Dans ce travail, nous avons étudié le système Ni-W pour mettre en évidence l'effet de l'addition d'un métal non précieux du groupe VIII sur la préparation des carbures de tungstène et sur les activités catalytiques.

Nous avons donc préparé des précurseurs oxydes de nickel et tungstène massiques et supportés sur alumine à des teneurs variables en nickel pour la synthèse d'alliages ternaires avec le carbone après différents traitements (calcination, réduction, carburation). La phase importante est le mode de carburation (l'agent carburant, la température et la durée), de nombreuses méthodes de préparation (15) ont été élaborées dans le but d'augmenter les aires spécifiques, de minimiser les dépôts de carbone amorphe de type graphitique (ou polymérique) ainsi que l'oxygène superficiel qui sont des poisons des catalyseurs.

Il a été montré (16) que les phases oxydes superficielles de W et Mo se carbureraient pendant le reformage de l'hexane à 500°C ; cette réaction sera donc utilisée pour la préparation "in situ" des carbures superficiels ; nous avons utilisé aussi des mélanges carburants tels que le méthanol-hydrogène ou le méthane-

hydrogène ou le monoxyde de carbone à des températures allant de 300°C à 900°C et des durées en moyenne de 10 heures.

Tous les catalyseurs ont été testés dans deux réactions simples : la déshydrogénation du cyclohexane et l'hydrogénolyse de l'hexane en présence d'hydrogène.

Les différentes phases superficielles des catalyseurs (après chaque traitement) ont été examinées par S.P.X. pour en déduire le degré d'oxydation et la composition des éléments des catalyseurs afin d'établir des corrélations avec leur activité et leur sélectivité dans les réactions tests.

D'autres techniques d'analyse, comme la chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde carbone et de masse comme la diffraction de rayons X, ont été également utilisées pour mieux identifier les différentes phases en présence dans les catalyseurs.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- PREPARATION DES CATALYSEURS

1 - Préparation des précurseurs

Les sels métalliques utilisés pour la préparation des catalyseurs sont :

Le nitrate de Nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Rhône Poulenc) et le métatungstate d'ammonium $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ (FLUKA).

1 - 1 - Catalyseurs supportés sur Al_2O_3

1 - 1 - 1 - Support

Le support utilisé est l'alumine Al_2O_3 Dégussa sous forme d'une poudre de granulométrie fine (la taille des grains est de 200Å) et d'une surface B.E.T. de $100m^2/g$.

Les principales impuretés sont : SiO_2 , TiO_2 (< 0,1 %) et Fe_2O_3 (< 0,2 %). L'alumine a été préalablement agglomérée en ajoutant de l'eau distillée qu'on évapore ensuite au bain de sable jusqu'à obtention d'une poudre bien sèche, puis séchée à l'étuve à $110^\circ C$ pendant 14 heures.

1 - 1 - 2 - Imprégnation, séchage et calcination

Les catalyseurs bimétalliques nickel-tungstène sont préparés par co-imprégnation du support noyé dans environ deux fois son volume d'eau distillée, par un mélange des solutions aqueuses de nitrate de nickel et de métatungstate d'ammonium.

Les catalyseurs monométalliques nickel et tungstène sont préparés par imprégnation du support à partir des solutions des sels respectifs.

Tous les catalyseurs contiennent approximativement le même total d'atomes de métal par gramme de catalyseur (environ 10^{20} atomes, ce qui correspond pour le catalyseur au nickel seul à une teneur en poids de 5 % et de 12 % en poids pour le tungstène seul).

L'eau est évaporée lentement par chauffage au bain de sable sous agitation constante, jusqu'à obtention d'une poudre bien sèche, qui est ensuite placée dans l'étuve pendant une nuit à 110°C.

Les catalyseurs sont ensuite traités à 500°C sous azote pendant 15 heures pour décomposer les sels en oxydes.

1 - 1 - 3 - Nomenclature et dosage

Les catalyseurs seront désignés par la notation suivante : NWAX où : N = nickel ; W = tungstène ; A = Alumine Dégussa et X = pourcentage atomique de nickel dans le métal total : % Ni/Ni+W.

Les métaux contenus dans nos catalyseurs ont été analysés par le service central de microanalyse du C.N.R.S. où les teneurs en nickel et en tungstène ont été déterminées par absorption atomique.

les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

1 - 2 - Catalyseurs massiques

1 - 2- 1 - Coprécipitation, séchage et calcination

Les catalyseurs mixtes nickel-tungstène ont été préparés par coprécipitation des solutions aqueuses de nickel et de tungstène en milieu ammoniacal. Les solutions sont mélangées dans les proportions voulues et portées à 80°C sous agitation constante, le pH des solutions est alors voisin de 4.

L'ammoniaque diluée (1/5) est ajoutée rapidement jusqu'à pH = 8 et l'agitation est maintenue pendant une heure. Les précipités obtenus sont lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 110°C pendant une nuit et enfin traités sous azote à 500°C pendant 15 heures.

Les précurseurs des catalyseurs monométalliques nickel et tungstène sont respectivement NiO et WO₃ (Merck).

1 - 2 - 2 - Nomenclature et dosage

Les catalyseurs seront représentés par la notation suivante : NWX où : N = nickel ; W = tungstène et X = pourcentage atomique du nickel dans le métal total : % Ni/Ni+W.

La nomenclature et la composition des catalyseurs sont reportées dans le tableau 2.

CATALYSEURS	TENEUR EN POIDS (%)		Ni/Ni+W (%) ATOMIQUE	TENEUR EN METAL (Ni+W) en $\mu\text{mol/g}$
	Ni	W		
NWA100	4.14	0	100	705
NWA82	3.36	2.38	81.55	702
NWA62	2.46	4.64	62.41	672
NWA42	1.68	7,26	42.02	681
NWA22	0.84	9,54	21.61	662
NWA0	0	12,17	0	662

TABLEAU :1

NOMENCLATURE ET COMPOSITION DES CATALYSEURS SUPPORTES Ni-W/Al₂O₃

CATALYSEURS	TENEUR EN POIDS (%) APRES :				% Ni/Ni+W ATOMIQUE	
	SECHAGE A 110°C		500°C /N2/ 15h		SECHAGE A 110°C	500°C/N2/15h
	%Ni	%W	%Ni	%W		
NW100	/	0	78,6	0	100	100
NW86	54.96	28.85	/	/	85.6	/
NW68	24.34	36.3	28.26	41,73	67,7	68
NW37	10.11	53,7	11.03	58.24	37,1	37.2
NW28	07.9	63,5	8.85	71.46	28	28
NW3	0.650	60,1	/	/	3.3	/
NW0	0	/	0	79.3	0	0

TABEAU : 2

NOMENCLATURE ET COMPOSITION DES CATALYSEURS MASSIQUES

2 Prétraitements des catalyseurs

2 - 1 - Réduction des catalyseurs

Avant chaque test catalytique les catalyseurs ont été réduits "insitu" à différentes températures (de 300°C à 800°C).

Les conditions opératoires utilisées habituellement sont les suivantes :

- balayage du réacteur par l'azote pendant environ 15 minutes,
- balayage par l'hydrogène à température ambiante pendant 15 minutes,
- débit de H₂ : 5l/h,
- montée en température : 3°C/mn,

La durée de réduction à température stabilisée est de 7 heures pour les catalyseurs massiques et de 10 heures pour les catalyseurs supportés.

Lorsque la réduction est terminée, le catalyseur est refroidi sous hydrogène et ramené à la température à laquelle le catalyseur est testé.

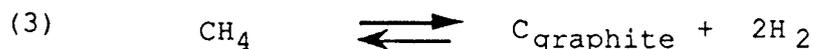
2 - 2 - Carburation des catalyseurs

La carburation des catalyseurs s'effectue "insitu" avant le test catalytique à l'aide de divers agents carburants :

2 - 2 - 1 - Le mélange méthane-hydrogène

La carburation se fait à pression atmosphérique, le débit total du méthane et d'hydrogène est d'environ 68 $\mu\text{mol/s}$.

Le rapport $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$ et la température de la carburation sont choisis judicieusement selon le domaine de stabilité du carbure de tungstène WC. En effet, le tungstène et ses carbures W_2C et WC en présence du mélange CH_4/H_2 donnent lieu aux équilibres chimiques suivants :



soit x la fraction molaire de CH_4 : $x = P_{\text{CH}_4}/P_{\text{T}}$

$$P_{\text{T}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4} \quad \text{donc} \quad P_{\text{H}_2} = (1-x) \cdot P_{\text{T}}$$

et les constantes d'équilibre s'écrivent

$$K_1(T) = K_2(T) = K_3(T) = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$$

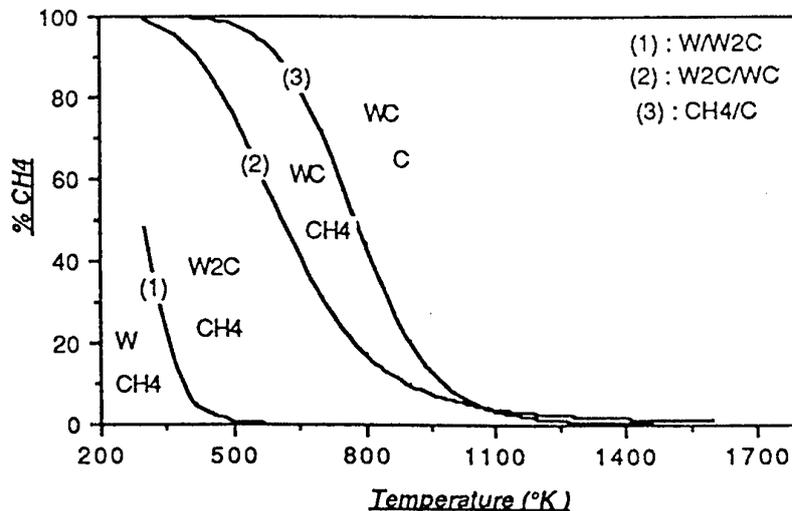
D'autre part, la constante d'équilibre d'une réaction chimique est liée à l'enthalpie libre standard de réaction par la relation :

$$\ln K(T) = -\Delta G_r(T) / RT$$

Pour chaque température, on calcule le rapport P_{CH_4}/P_{H_2} et on détermine le diagramme d'existence, figure (1).

Les valeurs numériques des fonctions thermodynamiques utilisées dans les calculs sont celles données dans les tables de I.-BARIN et O.KNACKE (1). On a choisi de travailler avec un rapport $P_{CH_4}/(P_{CH_4}+P_{H_2}) = 20\%$ et des températures entre 600°C et 700°C .

Figure 1 : Limites de phase calculées pour les systèmes W/W₂C/WC en fonction du rapport $P_{CH_4}/(P_{CH_4}+P_{H_2})$ en fonction de la température absolue, l'équilibre CH₄/C est également représenté.



2 - 2 - 2 - Le méthanol-hydrogène

Cette réaction donne entre autre du monoxyde de carbone et de l'hydrogène qui serviront à carburer les catalyseurs.

Le débit du méthanol est de $2\text{cm}^3/\text{h}$ et le rapport $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_4} = 5$, la température de carburation varie de 300 à 800°C pendant 2 à 30 heures.

2 - 2 - 3 - L'hexane-hydrogène

Le débit de l'hexane est de 2cm^3 avec un rapport $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_6\text{H}_{14}} = 9$ à 600 et à 800°C pendant 3 à 10 heures.

II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

1 - Spectroscopie S.P.X.

- 1 - Principe et application à la catalyse

1 - 1 - 1 - Principe à la méthode

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X consiste à exciter les atomes d'un solide par un faisceau de rayon X et à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons.

Compte tenu du principe de conservation de l'énergie, on peut écrire en première approximation :

$$E_{ci} = h\nu - E_{li} \quad (1)$$

E_{ci} désigne l'énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné.

$h\nu$ désigne l'énergie des photons X incidents.

E_{li} désigne l'énergie de liaison du niveau électronique i pour un élément donné.

1 - 1 - 2 - Application à l'étude des catalyseurs

L'une des caractéristiques de cette technique est qu'elle concerne essentiellement l'analyse de surface. En effet, le libre parcours moyen de l'électron dans un solide, qui est la distance moyenne parcourue par cet électron entre deux chocs, est de l'ordre de 5 à 10 Å. (18,19) dans le domaine d'énergie couramment exploité. Les électrons recueillis ne peuvent donc provenir que des quelques couches superficielles, d'où l'intérêt de cette technique pour la catalyse hétérogène.

1 - 2 - Analyse qualitative

D'après la relation précédente, on recueille tous les électrons issus de niveaux dont l'énergie est inférieure à l'énergie incidente $h\nu$.

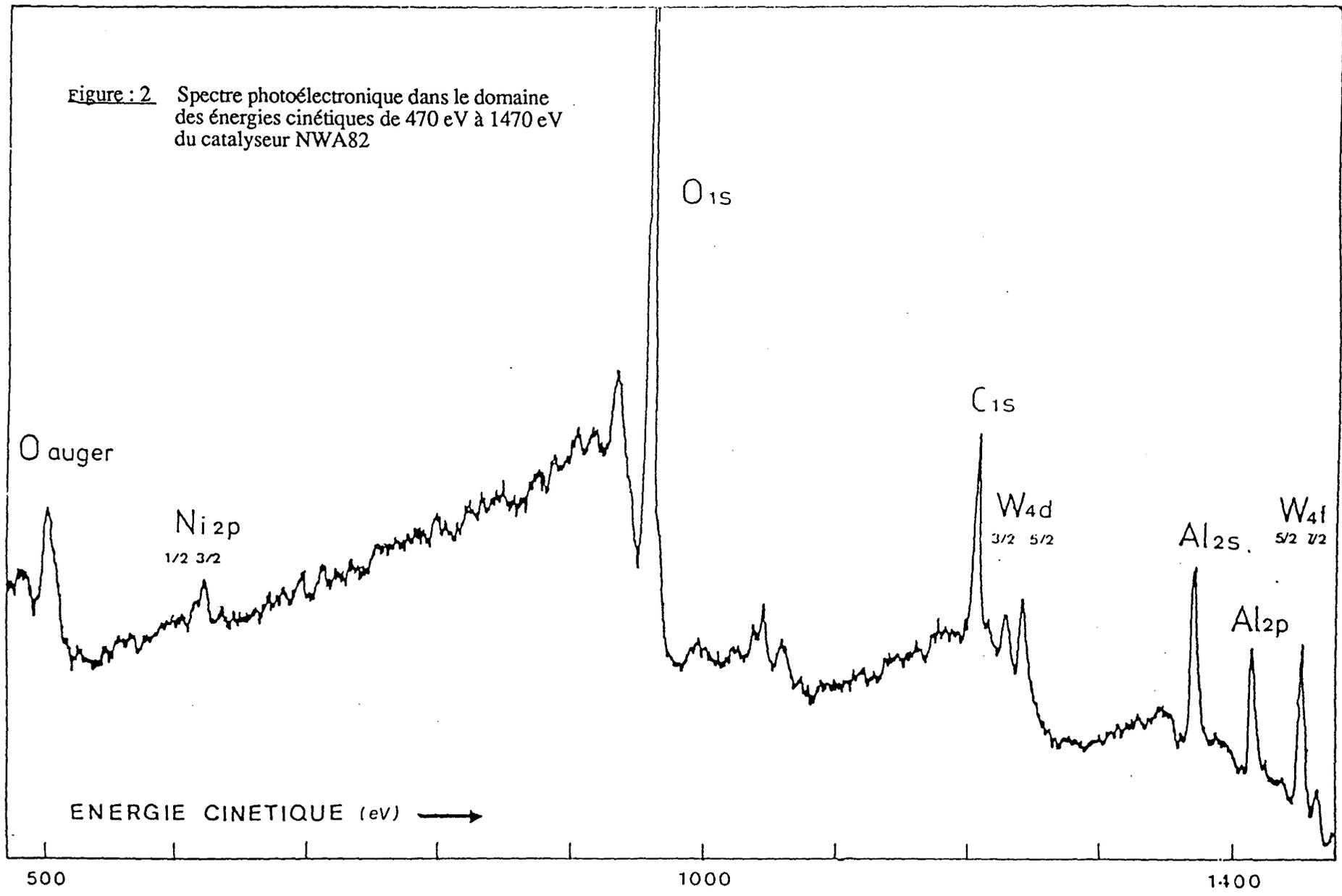
En S.P.X., celle-ci est suffisamment élevée pour atteindre les niveaux de coeur dont l'énergie est caractéristique d'un atome donné. Le premier intérêt de la méthode S.P.X. est donc de permettre l'analyse qualitative de tous les éléments (exceptés H et He).

La figure 2 représente le spectre photoélectronique d'un catalyseur NWA82 dans le domaine d'énergie cinétique allant de 500 à 1500eV. Chaque signal principal correspond à des électrons issus de certains niveaux énergétiques des éléments constituant l'échantillon : on peut obtenir des pics singuliers (O1s, Al2p, Al2p Cls (contamination), ou des doublets (W4f5/2,7/2) provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage L - S. Certains de ces pics sont accompagnés d'un pic satellite situé du côté des basses énergies cinétiques du pic principal (Ni2p1/2 - Ni2p3/2).

En outre, les électrons ayant perdu de l'énergie cinétique dans des chocs inélastiques au cours de la traversée du solide, provoquent l'apparition d'un fond continu croissant avant chaque pic intense (O1s).

Enfin, il existe des structures qui ont pour origine le phénomène "Auger" et dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie des photons X incidents.

Figure : 2 Spectre photoélectronique dans le domaine des énergies cinétiques de 470 eV à 1470 eV du catalyseur NWA82



1 - 3 - Déplacement chimique

La spectroscopie S.P.X. permet également d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des atomes. En effet, les niveaux électroniques internes sont légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prend part cet atome ; il en résulte des déplacements chimiques sur les pics de l'ordre de quelques eV. On peut ainsi distinguer facilement le métal de son oxyde ou de son carbure ou un même cation dans des sites différents.

- 1 - 4 - Détermination de l'énergie de liaison

Pour pouvoir calculer les énergies de liaison correspondant aux énergies cinétiques afin d'identifier les différents pics, il faut compléter l'équation (1) :

$$E_{li} = h\nu - E_{ci} - \phi_{sp} \quad (2)$$

D'autre part, le processus de photoéjection des électrons induit un appauvrissement de la région de surface en porteurs libres et crée, au niveau des premières couches d'un échantillon semi-conducteur ou isolant, un potentiel positif qui ralentit les électrons et diminue leur énergie cinétique. C'est l'effet de charge.

Pour surmonter cette difficulté, on a calculé toutes les énergies par rapport à l'énergie de liaison du niveau 1s du carbone de contamination provenant du système de pompage (285 eV valeur la plus communément utilisée dans la littérature).

Pour les catalyseurs supportés sur alumine, c'est l'énergie du niveau 2p de l'aluminium qui a été retenue comme référence, en effet, le pic Al2p est plus intense, et a un maximum mieux défini que celui du C1s., de plus, la stabilité de l'aluminium dans son oxyde assure une bonne reproductibilité de l'état de ses niveaux électroniques.

Si E_{C1s} est l'énergie cinétique d'un électron du carbone au niveau C1s dans une expérience donnée, on a d'après (2)

$$E_{C1s} + 285 = h\nu - \phi_{sp}$$

et pour tout élément au niveau électronique i :

$$E_{ci} + E_{li} = h\nu - \phi_{sp}$$

d'où il vient

$$E_{li} = E_{C1s} + 285 - E_{ci}$$

Si on prend le niveau 2p de l'aluminium comme référence on aura :

$$E_{li} = E_{Al2p} + 74,8 - E_{ci}$$

Pour que ces deux expressions restent correctes, il faut que E_{C1s} et E_{Al2p} soient mesurées fréquemment pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge durant l'expérience qui dure en moyenne 12 heures.

1 - 5 - Analyse quantitative

Il existe une relation entre la concentration d'un élément déterminé et l'intensité de son signal S.P.X. ; qui dépend d'une part du nombre de centres émetteurs d'électrons et d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux liés par la relation suivante :

$$I = F.n.\sigma_{n,1}.T.(1 - \exp(-z/\lambda \sin\theta)) \quad (3)$$

- F : flux de photons incidents
- n : nombre d'atomes par unité de volume de l'élément
- σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

- λ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement du photoélectron
- T : facteur de transmission du spectromètre
- z : profondeur analysée
- θ : angle d'émission du photoélectron par rapport à la surface de l'échantillon.

Les valeurs de F et de T sont difficiles à mesurer et, pour éliminer ces deux facteurs, on se servira de rapports d'intensités de pics qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des catalyseurs.

Dans les catalyseurs massiques, nous comparerons souvent la composition globale avec la stoechiométrie de surface. L'utilisation de la formulation classique (Ax/By)S.P.X. comparée au rapport stoechiométrique (A/B)STO n'est pas satisfaisante lorsque la composition des catalyseurs varie de 0 à 100 % en élément A par exemple, c'est pourquoi nous emploierons dans ce cas le rapport :

$$Ax/(Ax+By).$$

L'expression (3) dans le cas de matériau d'épaisseur infinie s'écrit (4).

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T \quad (4)$$

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant de l'énergie d'excitation et du niveau électronique, on utilise généralement les calculs théoriques de SCOFIELD (21), mais on dispose aussi de valeurs expérimentales (22,23). Les valeurs de σ des éléments utilisés dans ce travail sont reportées dans le tableau 3.

Pour les libres parcours moyen $\lambda(E)$ les calculs théoriques (23) conduisent à l'expression :

$$\lambda(E) = E / (a + (\ln E + b)) \quad \text{où :}$$

a et b sont des paramètres dépendant de la concentration des électrons. λ est également souvent exprimé par une expression empirique donnée par EBEL (24) à partir des résultats de D.PENN

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

a est une constante qui dépend du matériau.

Le facteur de transmission pour le spectromètre utilisé dans cette méthode s'écrit (25) :

$$T(E) \approx E$$

D'après la formule (4) le rapport d'intensité entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau s'écrit (20) :

$$\frac{I_A}{I_B} = K \cdot \frac{n_A}{n_B} \quad \text{avec} \quad K = \frac{\sigma_A \cdot \lambda_A \cdot T_A}{\sigma_B \cdot \lambda_B \cdot T_B}$$

D'où :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1,77} \cdot \frac{n_A}{n_B}$$

et le rapport d'intensité des espèces A et B pourra être considéré comme une mesure quantitative du rapport des concentrations (26-27).

Dans ce travail, nous avons utilisé un planimètre manuel pour mesurer les aires comprises entre le tracé du pic et une ligne de base rectiligne. Les intensités des pics suivants ont été retenues :

IA1 : aluminium au niveau 2p
 IC : carbone " " 1s
 IO : oxygène " " 1s
 INi : nickel " " 2p3/2
 IW : tungstène " " 4f5/2,7/2

Le doublet W4f5/2,7/2 est perturbé par un signal W5p3/2 de faible intensité dont la contribution peut être théoriquement éliminée par :

$$I_{W4f5/2,7/2} = I(W) \cdot \sigma_{W4f} / (\sigma_{W4f} + \sigma_{W5p3/2}) = 0,924 \cdot I(W)$$

De la même façon, on peut évaluer la proportion du tungstène réduit ou carburé lorsque celui-ci est en présence d'un mélange d'espèces en mesurant l'intensité du niveau 4f7/2 du tungstène. On retrouve la contribution complète de cette espèce par la relation suivante :

$$I_{W4f} = I_{Wf7/2} \cdot (\sigma_{W4f7/2} + \sigma_{W4f5/2}) / \sigma_{W4f7/2} = 1,788 \cdot I_{Wf7/2}$$

Elements	Section de capture	Ec (ev)
Al2p	0,5371	1404
C1s	1	1192
W4f5/2,7/2	4,32 + 5,48 = 9,8	1442
5p3/2	0,811	1436
Ni2p3/2	14,61	626
O1s	2,93	950

Tableau : 3

Sections de capture et énergies cinétiques
des éléments étudiés

1 - 6 - Description des spectromètres

Deux types de spectromètres ont été utilisés :

- un spectromètre A.E.I ES 200 B équipé d'une boîte à gants purgée par un courant d'azote, attachée entre le spectromètre et un réacteur dans lequel nous pouvons effectuer des traitements,

- un spectromètre LEYBOLD-HERAEUS LHS 10 qui permet d'effectuer un décapage ionique et des traitements "in situ".

Chaque spectromètre se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'un

groupe de pompage. Le schéma de principe est illustré dans la figure 3.

La source utilisée est la raie $K\alpha_{12}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV) , la puissance fournie au canon à rayon X est de 300 watts et l'angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est d'environ 45° pour le type A.E.I. ES 200 B alors que pour le type LEYBOLD-HERAEUS LHS 10 la puissance et l'angle sont respectivement de 260 watts et 90° .

Les caractéristiques des différents éléments importants du spectromètre (source, analyseur, système de détection et d'acquisition) ont été déjà développées dans les thèses de P.DUFRESNE (29) et A.D'HUYSSER (30).

1 - 7 Mise en oeuvre de l'échantillon

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de poudre. Ceux qui ne nécessitent pas de traitement thermique sont pressés sur un porte-échantillon recouvert d'indium alors que les autres sont pressés sur la grille en acier inoxydable du porte-échantillon, ils sont ensuite traités puis transférés sous azote dans le spectromètre par l'intermédiaire de la boîte à gants.

2 - Diffraction de rayons X

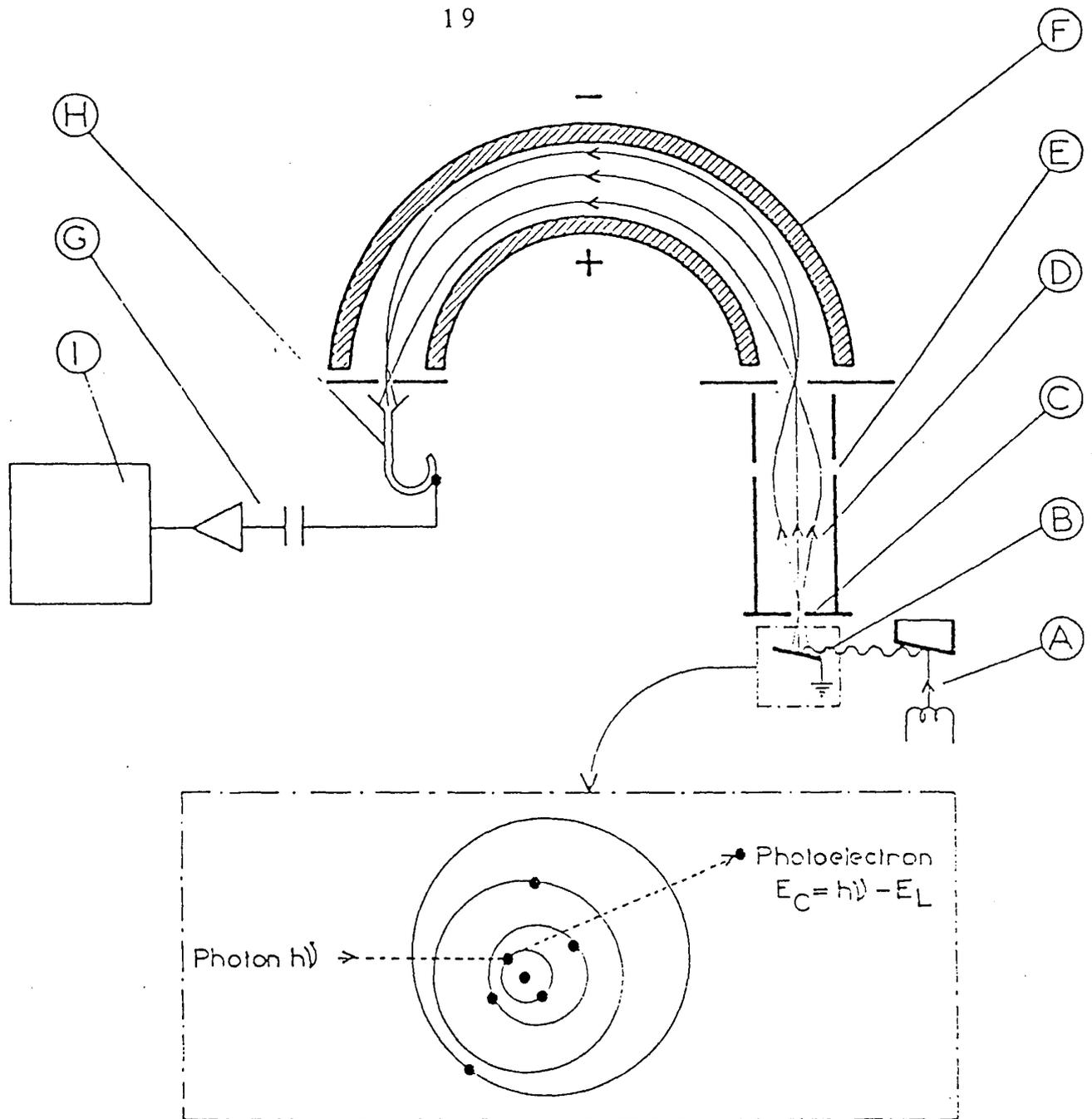
On a utilisé un diffractomètre de poudre philips PW1008 qui utilise une chambre cylindrique de périmètre 360 mm.

La source de rayons X est constituée d'une anticathode en cuivre filtrée par le nickel.

Les longueurs d'onde utilisées sont : donc $K\alpha_{\text{moyen}} = 1,54178\text{\AA}$ et $K\alpha_1 = 1,54051\text{\AA}$.

3 - Mesure de l'aire spécifique totale

Les aires spécifiques totales sont mesurées à l'aide d'une balance différentielle SARTORIUS par la méthode B.E.T. L'absorbant utilisé est l'argon à la température de l'azote liquide.



- (I) Enregistreur
- (H) Multiplicateur d'électrons
- (G) Amplification et comptage
- (F) Analyseur d'énergie
- (E) Lentille
- (D) Photoelectrons
- (C) Fente
- (B) Echantillon
- (A) Générateur de rayons X

Figure : 3

Principe et schéma
d'un spectromètre
de photoélectrons

4 - Mesures de chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone

- 4 - 1 Appareillage

Les mesures de chimisorption de gaz sont effectuées dans un montage volumétrique (figure 4) équipé d'une jauge de mesure de pression, type Bourdon (TEXAS INSTRUMENT), d'une précision de 10^{-2} torr ; et d'un système de pompage turbomoléculaire qui permet d'établir un vide primaire et secondaire de l'ordre de 10^{-6} torr.

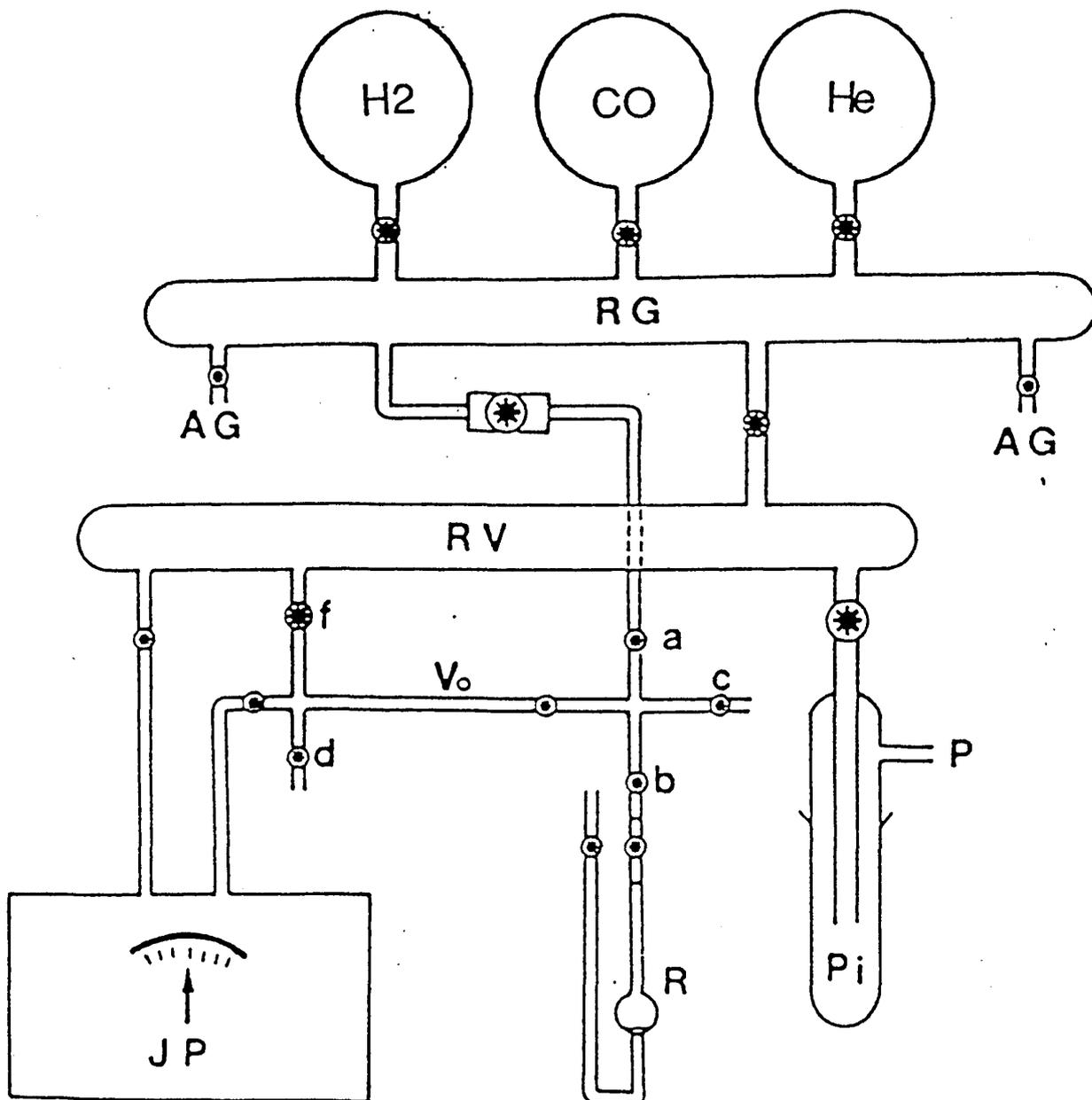
- 4 - 2 Mode opératoire

Avant d'effectuer les mesures de chimisorption les catalyseurs ont été réduits comme décrit précédemment (I-2-1) alors que les carbures ont été prétraités à 600°C sous hydrogène pendant 10 heures.

Les catalyseurs ont été dégazés à 400°C pendant environ 12 heures sous une pression de l'ordre de 10^{-5} torr, puis refroidis jusqu'à la température ambiante à laquelle est effectuée la chimisorption sélective de l'hydrogène et du monoxyde de carbone comme suit : à la température ambiante T_0 , l'adsorbat est introduit à la pression P_0 dans le volume étalon V_0 délimité par les vannes a,b,c,d, et f, puis par ouverture de la vanne b on met en contact l'adsorbat avec le catalyseur. Finalement, on mesure la pression P_1 , à l'équilibre dans le volume final $(V_0 + V_2)$ à la température T_1 le nombre de moles de gaz adsorbé sur le catalyseur est calculé par la différence de P_0V_0/RT_0 et $P_1(V_0+V_2)/RT_1$.

Les volumes sont déterminés par étalonnage avec l'hélium dans les mêmes conditions expérimentales.

On trace l'isotherme de chimisorption de l'hydrogène ou de dioxyde de carbone entre 50 et 300 torr (figure 5).



H₂: Hydrogène
 CO: Monoxyde de carbone
 He: Hélium
 RG: Rampe à gaz
 RV: Pompe à vide
 AG: Arrivée des gaz

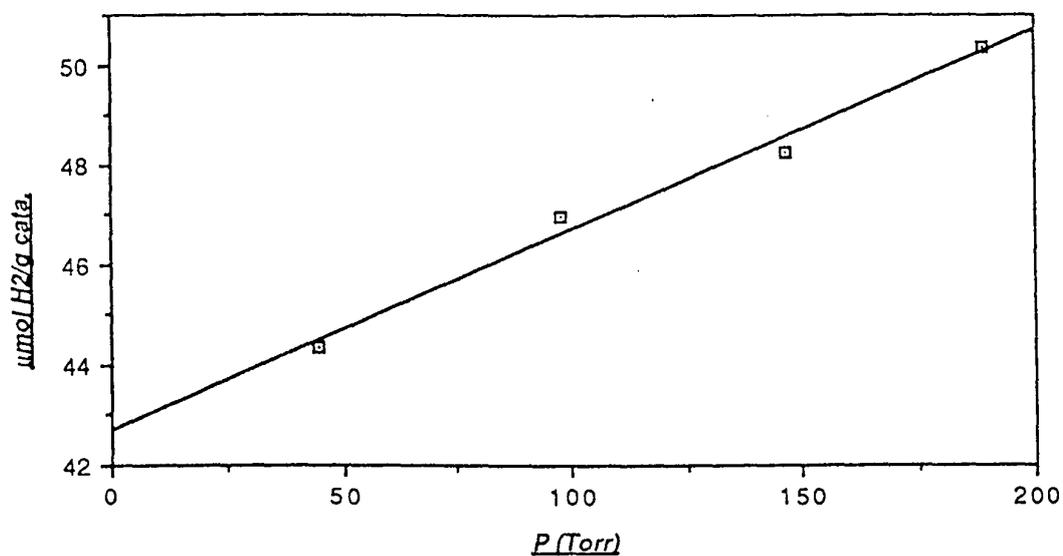
V_o: Volume étalon
 R: Réacteur
 P: Pompe
 P_i: Piège à azote liquide
 JP: Jauge de Pression

Figure : 4

schéma du montage volumétrique
d'adsorption des gaz

La capacité d'adsorption du catalyseur est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de l'isotherme à pression nulle pour tenir compte de l'adsorption sur le support et on détermine ainsi le nombre de sites actifs superficiels des catalyseurs.

Figure : 5 Isotherme de chimisorption de l'hydrogène sur NW86 à température ambiante



III - TESTS CATALYTIQUES

1 - Choix des réactions tests

Les catalyseurs massiques et supportés ont été testés dans deux réactions :

- la déshydrogénation du cyclohexane à 300°C
- l'hydrogénolyse de l'hexane à 250°C.

Ces deux réactions vont nous servir de sonde chimique pour tester les propriétés catalytiques des systèmes Ni-W avant et après les traitements thermiques réducteurs ou carburants.

2 - Dispositif expérimental

Le dispositif est schématisé sur la figure 6.

Les réactions sont conduites dans un réacteur dynamique à flux continu, en quartz, à la pression atmosphérique. Le catalyseur est déposé dans le réacteur sur un verre fritté. La température du réacteur, placé dans un four tubulaire, est réglée à 1°C près sur une plage isotherme d'au moins 20 cm.

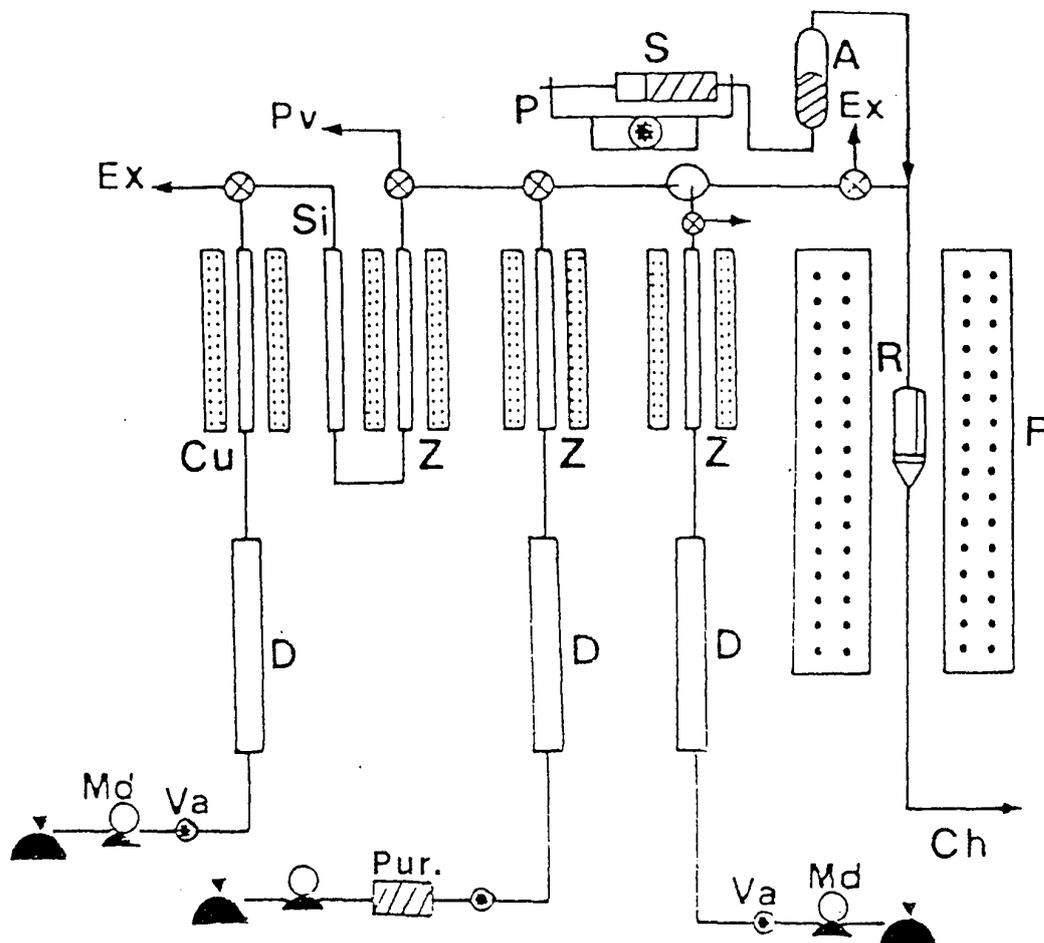
Les gaz utilisés au cours du prétraitement du catalyseur ou du test catalytique sont purifiés de la façon suivante :

- le circuit d'hydrogène comprend un purificateur d'hydrogène à membrane de palladium qui élimine les traces d'oxydène et un piège à tamis moléculaire 13X (union carbide) qui arrête les dernières impuretés (eau + hydrocarbures),

- le circuit d'azote comprend un tube contenant du cuivre maintenu à 300°C pour éliminer l'oxygène, un piège rempli de silicagel (Si) qui retient l'humidité et un piège à tamis moléculaire 4A pour retenir les traces d'humidité,

- le circuit des gaz carburants (CH₄ ou C₀) comprend un piège rempli de tamis moléculaire 4A.

Les zéolithes sont régénérées périodiquement sous vide à 300°C environ, le cuivre oxydé est réduit sous hydrogène à 350°C.



- | | | | |
|------|--|----|---------------------------|
| Md | : Manomètre détenteur | F | : Four |
| Va | : Vanne aiguille | Z | : Tamis moléculaire |
| D | : Débitmètre | Si | : Silicagel |
| P | : Perfuseur | Cu | : Cuivre |
| S | : Seringue | Pv | : Pompe à vide |
| A | : Ampoule | Ch | : Chromatographe |
| R | : Réacteur | Ex | : Sortie vers l'extérieur |
| Pur. | : Purificateur de H ₂ à membrane de palladium | | |

Figure : 6

Dispositif expérimental des tests catalytiques

Les gaz sont d'abord détendus et leurs débits sont réglés à l'aide de vannes-aiguilles et mesurés dans des débitmètres à film de savon avant purification.

Les réactifs liquides sont injectés un peu en amont du réacteur par l'intermédiaire d'une seringue remplie de mercure actionnée par un perfuseur BRAUN. Le liquide est poussé dans une ampoule verticale munie d'un tuyau en téflon à l'extrémité duquel est fixée une aiguille piquée dans une pastille en néoprène en amont du réacteur.

3 - Réactifs

- le cyclohexane (FLUKA, qualité "puriss") a une pureté de 99,99%. Il est conservé au contact d'un catalyseur Pt/zéolithe 13 X à 1 % pour éliminer les impuretés (souffrées principalement),

- l'hexane (FLUKA, qualité "purissimum") a une pureté de 99,56 %. Ses impuretés sont : 0,22 % de méthyl-3 pentane, 0,02 % de méthyl-2 pentane et 0,2 % de méthylcyclopentane Il est conservé au contact de zéolithe 13 X.

4 - Conditions opératoires

Tous les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, avec des pressions partielles d'hydrogène et d'hydrocarbure de 0,9 et 0,1 atmosphère respectivement, avec un débit standard de l'hydrocarbure de $2\text{cm}^3/\text{h}$.

La masse du catalyseur pour le test est choisie de telle sorte que le taux de transformation de l'hydrocarbure reste suffisamment faible (pratiquement inférieur à 10 %) pour qu'on puisse déterminer la vitesse et les sélectivités initiales.

Les masses de catalyseur utilisées varient entre 0,5 et 1,5 g et la température de réaction entre 250°C et 300°C.

5 - Analyses chromatographiques des produits

Les produits de réaction sont analysés à l'aide d'un chromatographe GIRDEL 3000 à ionisation de flamme équipé d'une colonne capillaire de squalane de 100 m de longueur et de 0,26 mm

de diamètre intérieur. L'injection des produits se fait automatique-ment grâce à une vanne d'injection 4 voies (INTERSMAT.

Les conditions d'analyse chromatographique sont :

- gaz vecteur : l'azote,
- débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne : $1,6\text{cm}^3/\text{mn}$
- rapport de by pass : 2/100,
- débit additionnel du gaz vecteur : $17\text{cm}^3/\text{mn}$,
- température de la colonne : ambiante,
- température de l'injecteur et du détecteur : 150°C .

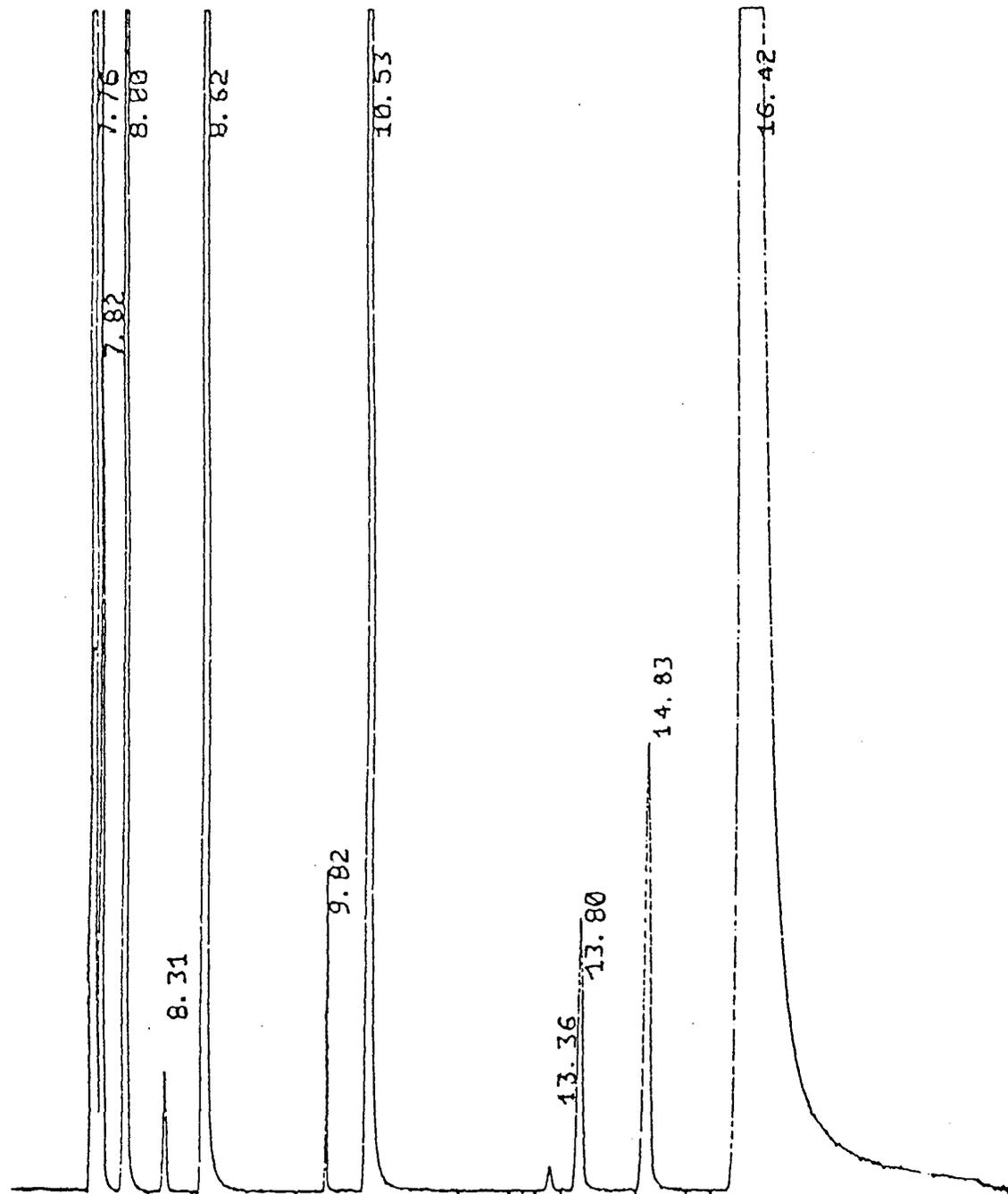
Un exemple de chromatogramme est montré sur la figure 7.

6 - Mise en oeuvre des expériences

Avant tout traitement des catalyseurs, on effectue un balayage du circuit réactionnel à température ambiante par l'azote purifié pendant 15 mn afin d'éliminer toute trace d'oxygène, on introduit ensuite l'hydrogène à température ambiante et on élève la température du catalyseur progressivement jusqu'à la valeur choisie pour son traitement. Lorsque la réduction est terminée le catalyseur toujours sous hydrogène, est amené à la température de réaction. Le catalyseur est alors soumis au mélange réactionnel hydrogène et hydrocarbure.

Après la réaction, le catalyseur est carburé par différents agents carburants et à différentes températures. Entre chaque traitement, le catalyseur est testé soit par l'hydrogénolyse de l'hexane ou la déshydrogénation du cyclohexane, ce qui permet d'étudier l'influence de ces différents traitements.

En fin d'expérience, le catalyseur est refroidi sous hydrogène, puis passivé avec l'azote contenant un faible taux d'oxygène (environ 2 %) à température ambiante. Il est ensuite sorti du réacteur et analysé par S.P.X. ou par diffraction de rayons X.



Nom	Temps de rétention (mn)	T.ébullition (°c)
méthane	7,76	-161,5
éthane	7,82	-88,3
propane	8,00	-42,17
isobutane	8,31	-10,2
n-butane	8,62	-0,5
isopentane	9,82	28
n-pentane	10,53	36,2
diméthyl-2,3butane	13,36	58,1
méthyl-2pentane	13,8	60
méthyl-3pentane	14,83	64
n-hexane	16,42	69

Figure : 7 Chromatogramme des hydrocarbures obtenus dans la réaction de l'hexane à 250°C sur NWA22 réduits à 600°C/H2/10h

7 - Mode d'expression de l'activité des catalyseurs

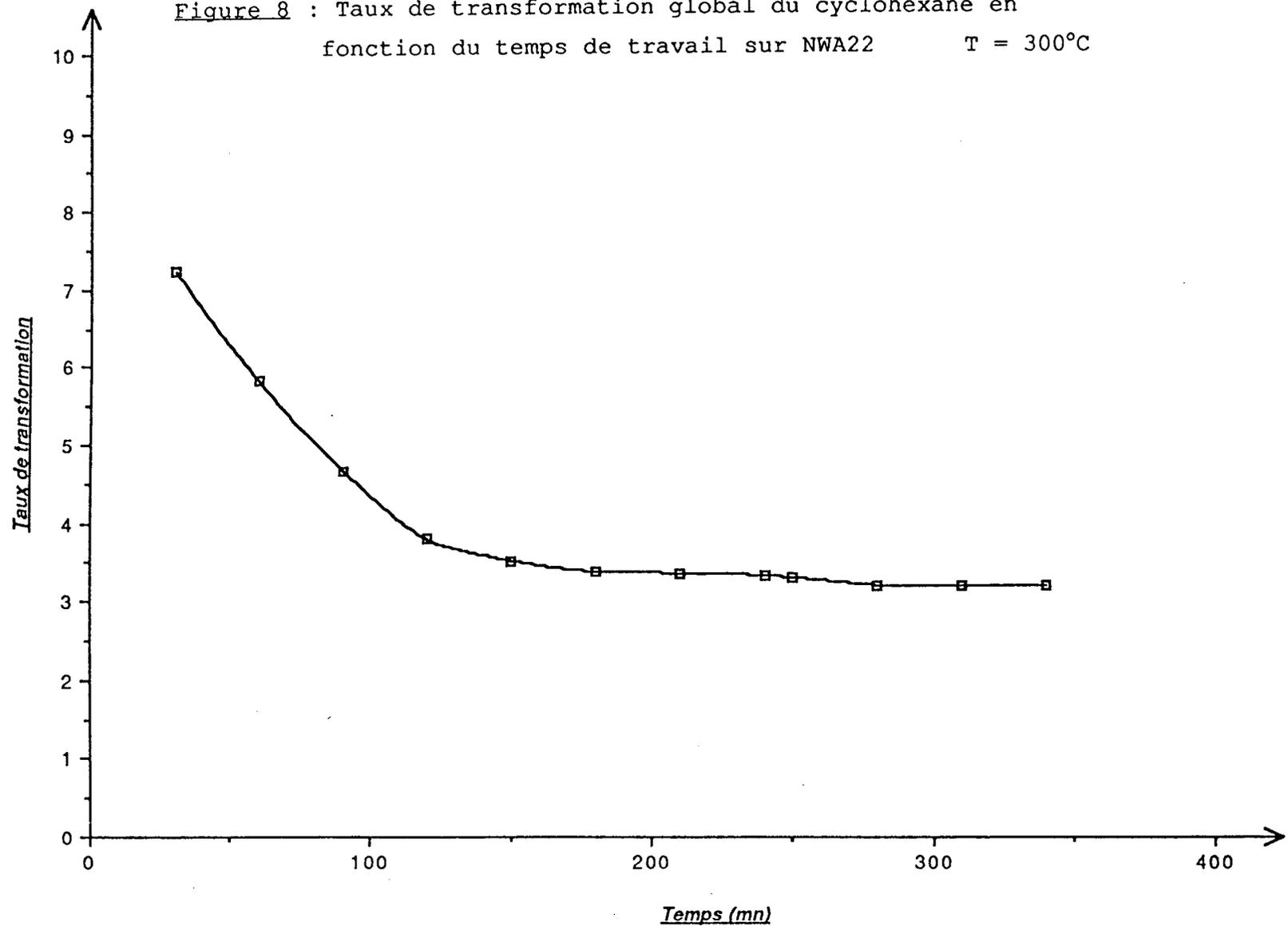
Le taux de transformation des réactifs décroît plus ou moins vite au cours du temps à cause de l'encrassement du catalyseur. Pour tenir compte de cette évolution du catalyseur on trace la courbe : taux de transformation en fonction du temps de travail (courbe d'encrassement : figure 8) et après mise en régime de 8 heures environ le taux de transformation suit une loi linéaire. L'extrapolation de la portion linéaire à temps de travail zéro (taux de transformation τ_0) permet de calculer l'activité initiale du catalyseur à la température choisie.

$$a_0 = \tau_0 \cdot D/m \quad \text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

D : débit de l'hydrocarbure en mol h⁻¹

m : masse du catalyseur en grammes

Figure 8 : Taux de transformation global du cyclohexane en fonction du temps de travail sur NWA22 T = 300°C



8- Définition des grandeurs caractéristiques des catalyseurs

- 8 - 1 - Désydrogénation du cyclohexane

Suivant la composition des catalyseurs et leurs prétraitements la désydrogénation du cyclohexane donne en plus du benzène les produits suivants :

- méthylcyclopentane (résultant de l'isomérisation)
- méthane, éthane, propane, butane, pentane et l'hexane (produits d'hydrogénalyse)

Nous avons défini les sélectivités suivantes :

- SB : pourcentage de cyclohexane transformé en benzène
- Sdeg : pourcentage de cyclohexane transformé en produits de dégradation du cycle: méthane, éthane, propane; butane, pentane et l'hexane.
- SMcyC5 : pourcentage de cyclohexane transformé en méthylcyclopentane.

- 8 - 2 - Hydrogénolyse de l'hexane

Cette réaction donne beaucoup de produits, le calcul des différentes sélectivités est détaillé dans le chapitre correspondant.

PREMIERE PARTIE

**ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES DES
CATALYSEURS**

CHAPITRE I

Caractérisation par S. P. X. de la surface des catalyseurs.

I - 1 - Les catalyseurs massiques Ni-W

1 - 1 - Etat du nickel et du tungstène

1 - 1 - 1 - Dans les précurseurs neufs

1 - 1 - 2 - Dans les catalyseurs réduits

1 - 1 - 3 - Dans les catalyseurs carburés

1 - 2 - Composition superficielle

1 - 2 - 1 - Dans les précurseurs neufs

1 - 2 - 2 - Dans les catalyseurs réduits

1 - 2 - 3 - Dans les catalyseurs carburés

I - 2 - Les catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

2 - 1 - Etat du nickel et du tungstène

2 - 1 - 1 - Dans les précurseurs neufs

2 - 1 - 2 - Dans les catalyseurs réduits

2 - 1 - 3 - Dans les catalyseurs carburés

2 - 2 - Composition superficielle

2 - 2 - 1 - Dans les précurseurs neufs

2 - 2 - 2 - Dans les catalyseurs réduits

2 - 2 - 3 - Dans les catalyseurs carburés

I - 1 - Les catalyseurs massiques Ni-W

Pour nous permettre d'identifier les différents environnements du nickel et du tungstène dans les catalyseurs, on a relevé dans la littérature les valeurs des énergies de liaison aux niveaux $Ni_{2p_{3/2}}$ et $W_{4f_{5/2,7/2}}$ dans différents composés considérés comme références (tableaux I-1, 2 et 3).

Des divergences entre les résultats provenant de sources différentes peuvent apparaître : elles sont dues soit à un état de surface différent du composé analysé (réduction , oxydation , décomposition), soit à une calibration des énergies de liaison différente.

Dans nos catalyseurs nous avons calculé les énergies de liaison des différents niveaux en prenant comme référence le niveau $1s$ du carbone à 285 eV ; on détermine ainsi l'énergie de liaison d'un niveau quelconque de la façon suivante :

$$E_{lx} = 285 + E_{cC1s} - E_{cx}$$

où : E_{lx} = Energie de liaison E_{lx} (n, l, j) d'un niveau n, l, j , d'un élément émetteur x

E_{cC1s}, E_{cx} = Energies cinétiques mesurées du niveau $C1s$ et du niveau n, l, j , de l'élément x , mesurées dans la même expérience.

1 - 1 - Etat du nickel et du tungstène

Les énergies de liaison des différents niveaux ont été calculées par rapport au $C1s$ à 285 eV .

1 - 1 - 1 - Dans les précurseurs neufs

Le catalyseur à base de nickel seul (NW100) est l'oxyde de nickel (Merck), son spectre S.P.X., (figure I-1), au niveau $2p_{3/2}$ est constitué d'un pic principal présentant deux maximums dont les énergies de liaison respectives sont : $854,2$ et $855,9 \text{ eV}$ et d'un pic satellite adjacent au pic principal à $862,5 \text{ eV}$, ce pic satellite a pour origine essentiellement le processus de "shake up" ou de double excitation (50).

Tableau : I-1

Energies de liaison du nickel au niveau 2p3/2
dans différents composés

Composés	Energies de liaison en (eV)			Références	
	Ni2p3/2		O1s		
Ni°	(a)	852,8		31	
	(b)	852,9		32	
	(a)	853,0		40	
	(b)	852,5		38	
	(c)	852,8		37	
	(a)	853,2		41	
	(a)	852,8		Nos résultats	
NiO	(a)	854,6	856,0	529,6	31
	(b)	854,5		529,9	32
	(a)	854,3	855,7		36
	(b)	854,0	856,0	529,6	38
	(c)	854,6		530,0	37
	(a)	854,3	856,0		40
	(d)	854,9	856,8	530,0	39
	(a)	854,3	855,7		41
	(a)	854,2	855,9		Nos résultats
Ni(OH)2	(a)	855,5		531,0	31
	(d)	856,3			34
	(b)	856,3			35
	(b)	855,6		531,2	38
	(a)	855,8		531,4	33
	(a)	856,1			40
	(b)	856,6		531,7	32
	(c)	856,5		532,0	37
Ni2O3	(b)	855,8		531,7	32
	(c)	855,7			37
	(d)	857,1		531,2	39
Ni(NO3)2	(a)	857,2		/	41
Ni(NO3)2,xH2O	(a)	857,2		/	36
Ni(NO3)2,6H2O	(d)	857,1		/	34

Références :

(a) C1s à 285 eV
(c) Au4f7/2 à 83,95 eV(b) Au4f7/2 à 84,0 eV
(d) Au 4f7/2 à 83,8 eV

Tableau : I-2

Energies de liaison du tungstène aux niveaux 4f5/2 et 4f7/2
dans différents composés

Composés	Energies de liaison en (eV)				Références
	W4f7/2	W4f5/2	O1s	C1s	
W°	(d) 30,7 (a) 31,8 (a) 31,4 (a) 31,5	33,6 33,7		284,2 285	39 42 43 Nos résultats
WC	(e) 32,3 (a) 32,2 (a) 32,2 (a) 32,2			285	44 46 47 Nos résultats
WO2	(d) 32,7 (a) 34,4 (a) 33,2 (a) 33,5 (a) 34,0		531,5	284,5	39 42 45 48 49
WO3	(a) 35,0 (d) 36,4 (a) 35,8 (a) 36,2 (b) 35,5 (a) 36,4	38,3 38,5	531,0 530,4 530,9 530,2 531,1	284,8 285	39 44 40 45 37 Nos résultats
H2WO4	(a) 36,4				42
(NH4)6W7O24,4H2O	(a) 36,5				42

Références :

- (a) C1s à 285 eV
 (b) Au4f7/2 à 84,0 eV
 (c) Au4f7/2 à 83,95 eV
 (d) Au4f7/2 à 83,8 eV
 (e) W4f7/2 de WO3 à 36,4 eV

Tableau : I-3

Energies de liaison des éléments
W, Ni, Al, O, C et leurs références en (eV)

Composés	Energies de liaison en (eV)					Références	
	W4f7/2	Ni2p3/2	Al2p	O1s	C1s		
Al ₂ (WO ₄) ₃	(d)	35,4	/	74,1	531,8	285,1	39
	(a)	36,5	/	/	/	/	42
NiAl ₂ O ₄	(a)	/	856,2	74,6	531,6	285	33
	(a)	/	857,2	74,8	/	285	36
	(d)	/	857,2	73,8	531,9	285	39
	(a)	/	857,2	/	/	285	41
NiAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	(d)	/	856,0	74,2	/	/	34
NiWO ₄	(d)	35,2	857,5	/	531,5	286	39
	(a)	35,5	/	/	/	/	40
	(a)	35,8	856,1	/	530,7	285	Nos résultats
Al ₂ O ₃	(d)	/	/	74,1	532	284,6	39
	(c)	/	/	74,9	531	/	37

Références :

(a) C1s à 285 eV

(c) Au4f7/2 à 83,95 eV

(d) Au4f7/2 à 83,8 eV

Le catalyseur à base de tungstène seul (NW0) est l'oxyde de tungstène WO₃ commercial (Merck), son spectre S.P.X. (figure I-2) au niveau 4f_{5/2,7/2} présente un doublet bien résolu à 38,5 et 36,4 eV, l'énergie de liaison de l'oxygène au niveau 1s est de 531,5 eV.

Les précurseurs mixtes Ni-W ont été analysés après un traitement à 500°C sous azote pendant 15 heures.

Les spectres du nickel au niveau 2p_{3/2} sont représentés dans la figure I-1:

NW86 a un élargissement vers 854 eV qui correspond sans doute à NiO. Aucun spectre n'est caractéristique de NiO, BLANCHARD (10) a montré par diffraction X qu'il y a formation de NiO après calcination à 600°C sous air d'échantillons Ni-W riches en nickel. La valeur de l'énergie de liaison du Ni_{2p}_{3/2} est de 856,1±0,1 eV dans NW86, NW68 et NiWO₄, elle passe à 856,5 ± 0,1 eV dans les échantillons riches en tungstène NW28 et NW37.

De même l'énergie de liaison du W_{4f}_{7/2} est de 35,8 eV dans NW86, NW68 et NiWO₄ et passe à 36,2 eV dans NW28 et NW37, ce glissement observé des niveaux Ni_{2p}_{3/2} et W_{4f}_{7/2} dans les précurseurs mixtes lorsque la teneur en nickel augmente, n'est pas accompagné d'une modification de la forme des spectres (figures I-1 et 2) ce qui montre que la nature des espèces du tungstène et du nickel ne change pas, il est probable que ce déplacement ait pour origine un effet de charge variant avec les échantillons et dont le carbone choisi comme référence ne rend pas entièrement compte.

Afin de s'affranchir de cet effet de charge, nous avons calculé la différence entre les énergies de liaison Ni_{2p}_{3/2} et W_{4f}_{7/2} (tableau I-4). Cette valeur est de $E_{Ni2p3/2} - E_{W4f7/2} = 820,4 \pm 0,1$ eV, et ne varie pas avec le rapport atomique Ni/Ni+W dans les précurseurs, tableau I-4.

Etant donné la similitude des énergies de liaison du tungstène W⁶⁺ et le nickel Ni²⁺ engagés dans les phases oxydes WO₃, NiWO₄, Ni(OH)₂ et polytungstates, il est difficile de préciser avec certitude laquelle de ces phases se forment ici. Il est pourtant vraisemblable de penser qu'il se forme du tungstate de nickel (les énergies de liaisons correspondant aux maximums des pics de Ni_{2p}_{3/2} et W_{4f} sont très proches des valeurs reportées dans la littérature pour NiWO₄) avec un peu de NiO dans les catalyseurs contenant une forte proportion en nickel comme semblent le montrer les élargissements de la base des pics Ni_{2p}_{3/2} vers les faibles énergies de liaison ,surtout visible sur NW86.

Figure : I-1

Spectres photoélectroniques du niveau $Ni_{2p_{3/2}}$
dans les précurseurs Ni-W

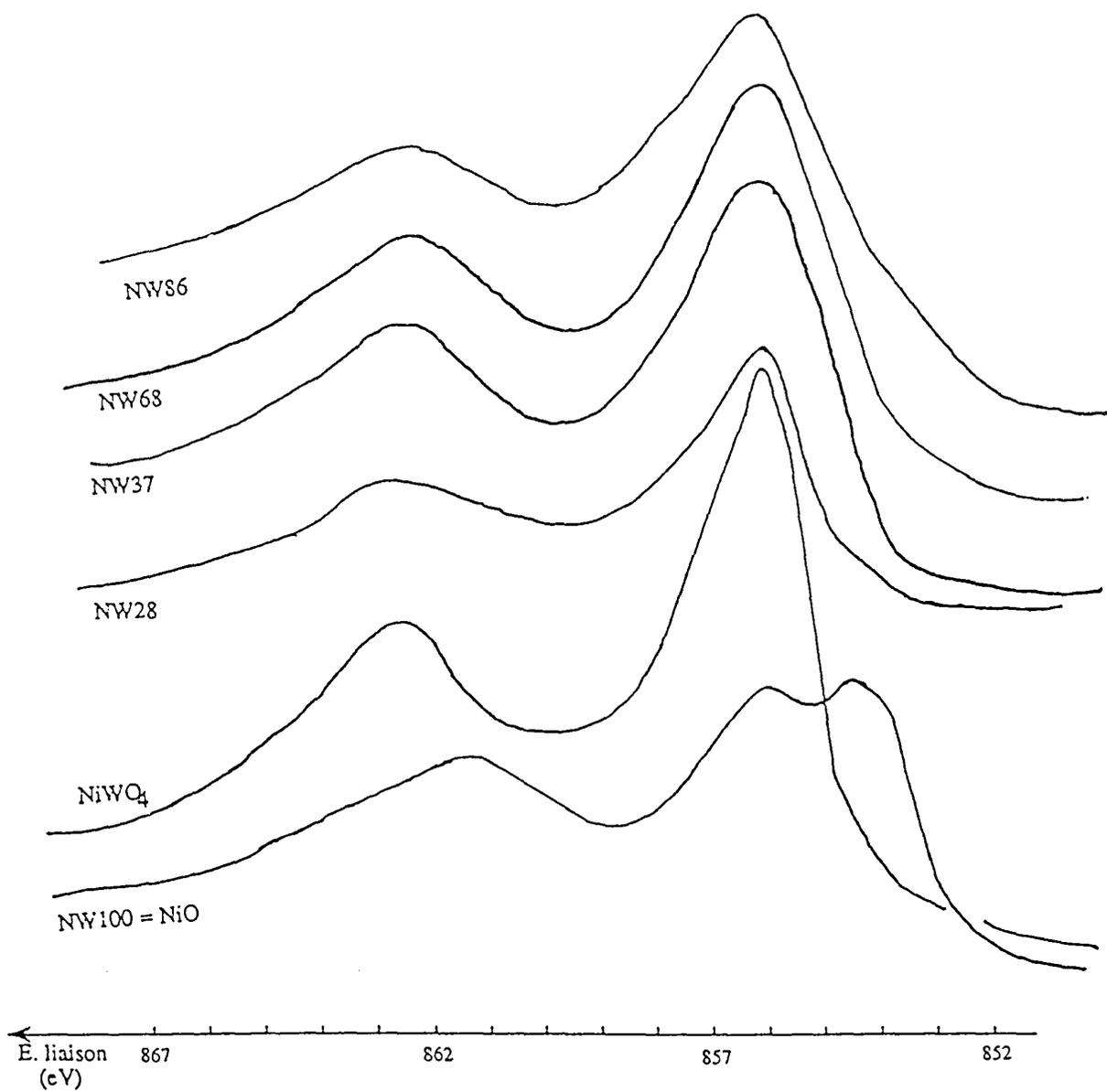
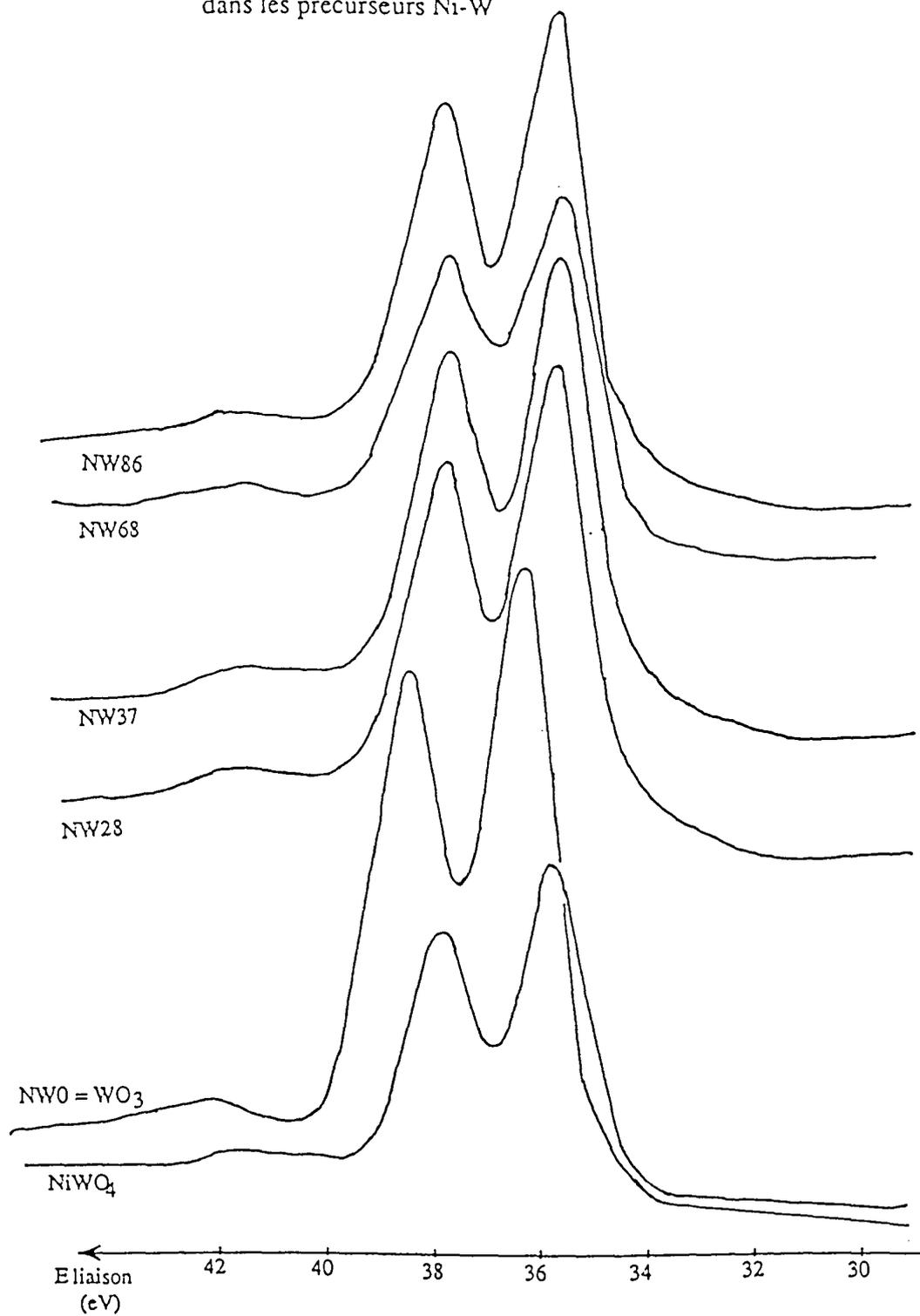


Figure : I-2

Spectres photoélectroniques du niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$
dans les précurseurs Ni-W



I - 1 - 2 - Dans les catalyseurs traités sous hydrogène à 500°C et à 600°C

Le nickel et le tungstène à l'état métallique se réoxydent facilement à température ambiante au contact de l'air; de même que pour les catalyseurs supportés, les catalyseurs massiques ont été réduits dans un tube en U qu'on peut isoler de l'air grâce à deux robinets. Le transfert pour l'analyse S.P.X. se fait dans une boîte à gants purgée et remplie d'azote purifié.

Dans l'oxyde de nickel NiO réduit à 300°C, le nickel présente au niveau 2p_{3/2} (figure I-3) un pic très intense à 852,8 eV caractéristique du nickel métal (Ni⁰), et un pic de très faible intensité vers 856,5±0,15 eV correspondant à du nickel Ni²⁺ non réduit ou formé par réoxydation au cours du passage dans la boîte à gants ; la proportion du nickel sous forme réduit est d'environ 85 %.

L'oxyde de tungstène WO₃ pur réduit à 500°C par l'hydrogène pendant 7 heures présente au niveau 4f_{5/2,7/2} (figure I-4) un doublet très intense bien résolu à 33,6 et 31,5 eV, caractéristique du tungstène métal (W⁰), et un signal complexe très large qui indique la présence de plusieurs degrés d'oxydation. La proportion du tungstène réduit en W⁰ est d'environ 65 % après réduction à 500°C et de 80 % après réduction à 600°C par l'hydrogène pendant 7 heures.

BILOEN et POTT (42) ayant montré que l'oxyde de tungstène pur WO₃ subit un début de réduction au cours d'un traitement à 310°C par l'hydrogène pendant deux heures, tandis qu'à 550°C il est totalement réduit en W⁰, il est vraisemblable qu'une grande partie du tungstène oxydé provient d'une réoxydation par l'oxygène résiduel de la boîte à gants.

Les spectres des niveaux Ni_{2p}_{3/2} du nickel et W_{4f}_{5/2,7/2} du tungstène dans les catalyseurs réduits à 500°C et à 600°C sont portés respectivement dans les figures I-3, 4, 5, et 6, les valeurs des énergies de liaison dans le tableau I-5.

On peut remarquer :

Les spectres du nickel sont constitués d'un pic très intense à 852,8±0,1eV caractéristique du nickel métal Ni⁰. Il persiste toujours une phase correspondant au nickel oxyde Ni²⁺ dont l'énergie de liaison est d'environ 856±0,15 eV. Le tableau I-6 montre que la proportion de Ni réduit en métal est toujours voisine de 85 %, que la réduction ait eu lieu à 500 ou à 600°C, ce qui montre que la faible réoxydation du nickel s'est probablement effectuée au cours du transfert des échantillons. Les catalyseurs NW37 et NW28 réduits à 600°C semblent s'être réoxydés plus profondément lors du transfert dans la boîte à gants, soit à cause d'une

légère fuite dans le réacteur en U, soit à cause d'une purge insuffisante de la boîte à gants.

Les spectres du tungstène au niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ dans les catalyseurs réduits à 500°C et à 600°C (figures I-4 et 6) présentent un doublet bien résolu et très intense à 33,6 et $31,5 \pm 0,1$ eV correspondant à du tungstène métal W^0 et un signal complexe très large qui indique la présence de plusieurs degrés d'oxydation W^{+x} avec $x \leq 6$.

La proportion du tungstène réduit en W^0 par rapport au tungstène total est chiffrée dans le tableau I-6.

La proportion de tungstène oxydé dans les Ni-W réduits varie de façon aléatoire avec la composition du catalyseur pour chaque température de réduction. Il semblerait, avec une exception pour le NW68, qu'en général, le pourcentage de W métal dans la couche analysée par S.P.X., soit un peu supérieur après réduction à 600°C qu'après réduction à 500°C. Les oxydes de tungstène semblent donc moins facilement réductibles que les oxydes de nickel qui étaient probablement totalement réduits dès 500°C. D'une façon générale la fraction de tungstène oxydé est plus importante que celle du nickel, sans doute en partie à cause de la plus grande facilité de réduction du nickel (ceci est sans doute surtout vrai à 500°C).

Cependant, il ne faut pas oublier qu'au cours des manipulations de transfert dans l'appareil, une réoxydation des atomes de métal en surface se produit et il est possible que le tungstène métal soit plus facilement réoxydé que le nickel (soit par un phénomène d'enrichissement superficiel en tungstène dans les Ni réduits, soit par une plus grande oxydabilité du tungstène par rapport au nickel - éventuellement le nickel pourrait avoir un effet catalytique dans l'oxydation du tungstène -).

Il n'est pas simple d'estimer la part de l'oxydation au cours du transfert dans le pourcentage de métaux sous forme oxyde et par conséquent il est difficile de connaître avec certitude l'état de réduction des deux métaux sous H_2 à 500 ou à 600°C. Cependant, on a vu que, après réduction à 500 ou à 600°C, le pourcentage du nickel réduit est le même, ce qui semble l'indice évident d'une réduction totale par l'hydrogène aux deux températures suivie d'une oxydation au cours du transfert de l'échantillon. L'oxyde de tungstène n'est sans doute pas complètement réduit en métal par l'hydrogène à 500°C, mais on peut voir que pour NW0 (tungstène seul) on observe par S.P.X. que la fraction de tungstène réduit (80 %) est la même que celle du nickel dans tous les autres échantillons. Il est donc vraisemblable que WO_3 soit complètement réduit en W^0 à 600°C. Pour les autres échantillons NW il serait difficile d'admettre que la présence de nickel retarde la réduction des oxydes de tungstène. Au contraire la

littérature reporte souvent des cas où le phénomène inverse a été observé (50)

Il est donc probable que, à 600°C le tungstène se trouve entièrement à l'état métallique. Cette conclusion sera d'ailleurs confirmée par les résultats de chimisorption reportés dans le chapitre suivant. Pour obtenir une réduction complète de Ni et W il est donc nécessaire d'opérer une réduction par l'hydrogène à 600°C. La plus grande réoxydation du tungstène observée par S.P.X. dans les Ni-W par rapport au NW0 pourrait résulter d'un effet catalytique du nickel dans l'oxydation du tungstène métal.

Catalyseurs	%Ni/Ni+W	Energies de liaison en (eV)					
		Ni2p3/2		W4f5/2		W4f7/2	
		500°C	600°C	500°C	600°C	500°C	600°C
NW100	100	856,5 - 852,8	/	/	/		
NW86	85,6	856,4 - 852,8	856,4 - 852,8	37,4 - 33,7	37,3 - 33,6	35,3 - 31,6	35,1 - 31,5
NW68	68	856,5 - 852,9	856,5 - 852,9	37,9 - 33,6	37,5 - 33,6	35,8 - 31,6	35,3 - 31,6
NW37	37,2	856,4 - 852,8	856,1 - 852,8	37,8 - 33,6	37,5 - 33,6	35,8 - 31,6	35,3 - 31,5
NW28	28	856,5 - 852,9	856,1 - 852,8	38,1 - 33,6	37,9 - 33,6	36,1 - 31,5	35,7 - 31,5
NW0	0	/	/	37,8 - 33,7	/ - 33,6	35,8 - 31,5	/ - 31,5

Tableau : I-5 Energies de liaison des différents éléments dans Ni-W réduits par l'hydrogène à 500°C et à 600°C

Catalyseurs	(Ni/Ni+W) _{sto}	% Ni réduit (Ni°)		% W réduit (W°)		(Ni/Ni+W) _{réduit}	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
NW100	1	85,4*	/	/	/	1	1
NW86	0,86	81,5	84,7	57,1	60	58,8	58,5
NW68	0,68	83,7	84,3	45,2	62,5	64,9	57,4
NW37	0,37	82,5	85,6	36,6	74,4	69,3	53,5
NW28	0,28	81,1	78,4	51	70,4	61,4	52,7
NW0	0	/	/	55,1	80	/	/

Tableau : I-6

Pourcentage de nickel et de tungstène réduits, déterminé par S.P.X., dans les précurseurs réduits :

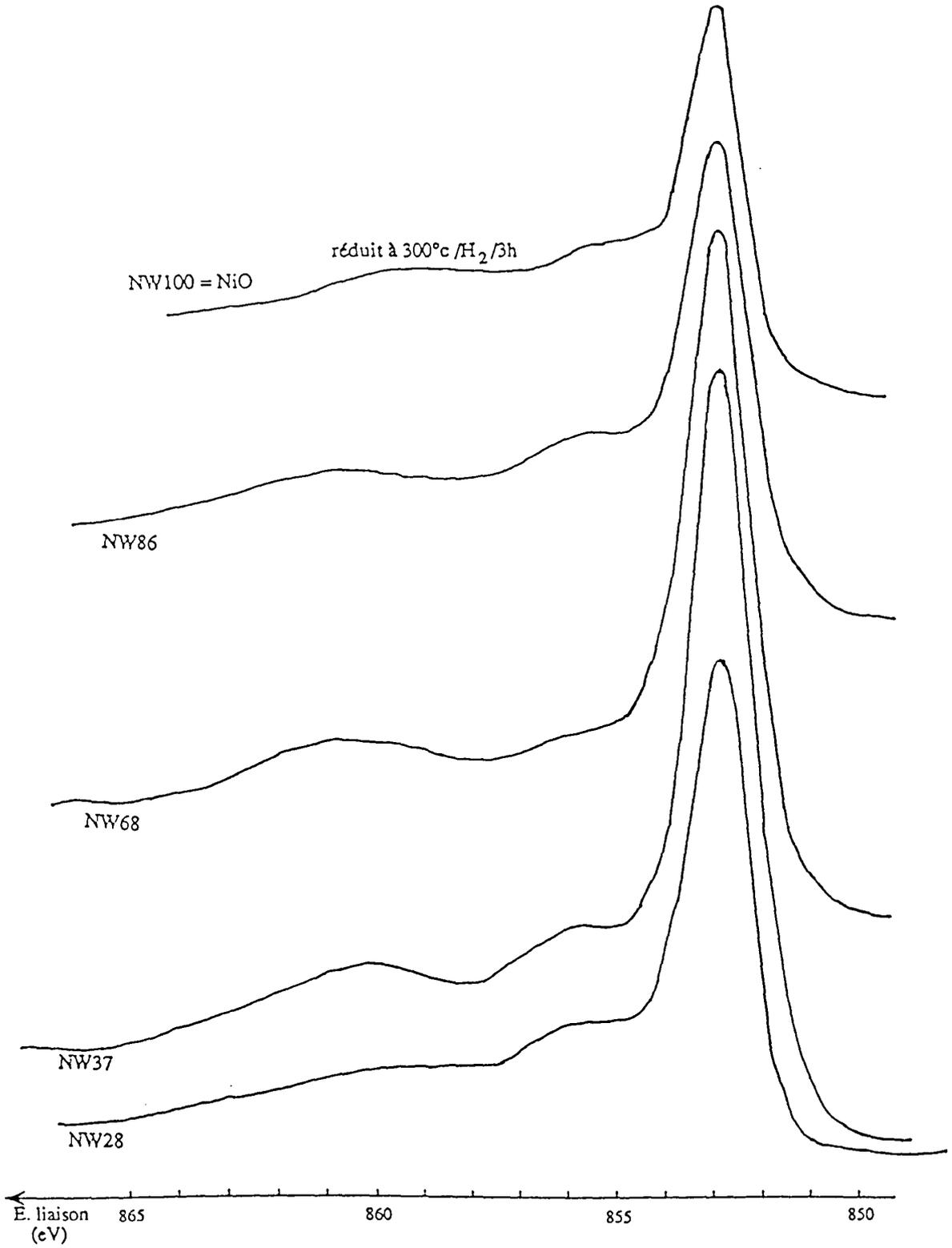
(a) 500°C

(b) 600°C

* 300°C

Figure : I-3

Spectres photoélectroniques du niveau $Ni\ 2p_{3/2}$
dans les catalyseurs Ni-W réduits à 500°C/H₂/10h



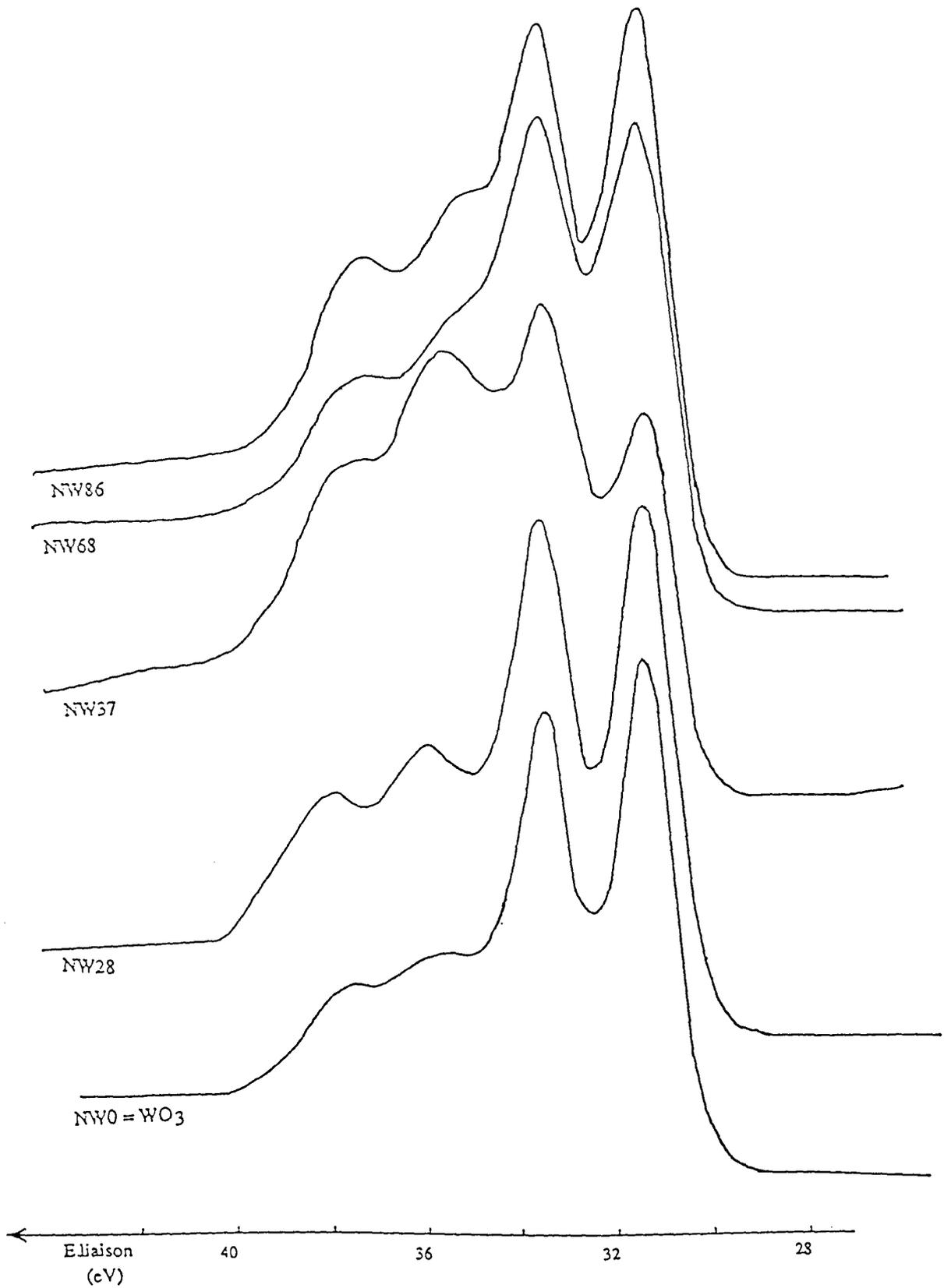


Figure : I-4

Spectres photoélectroniques du niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$
 dans les catalyseurs Ni-W réduits à 500°C/H₂/10h

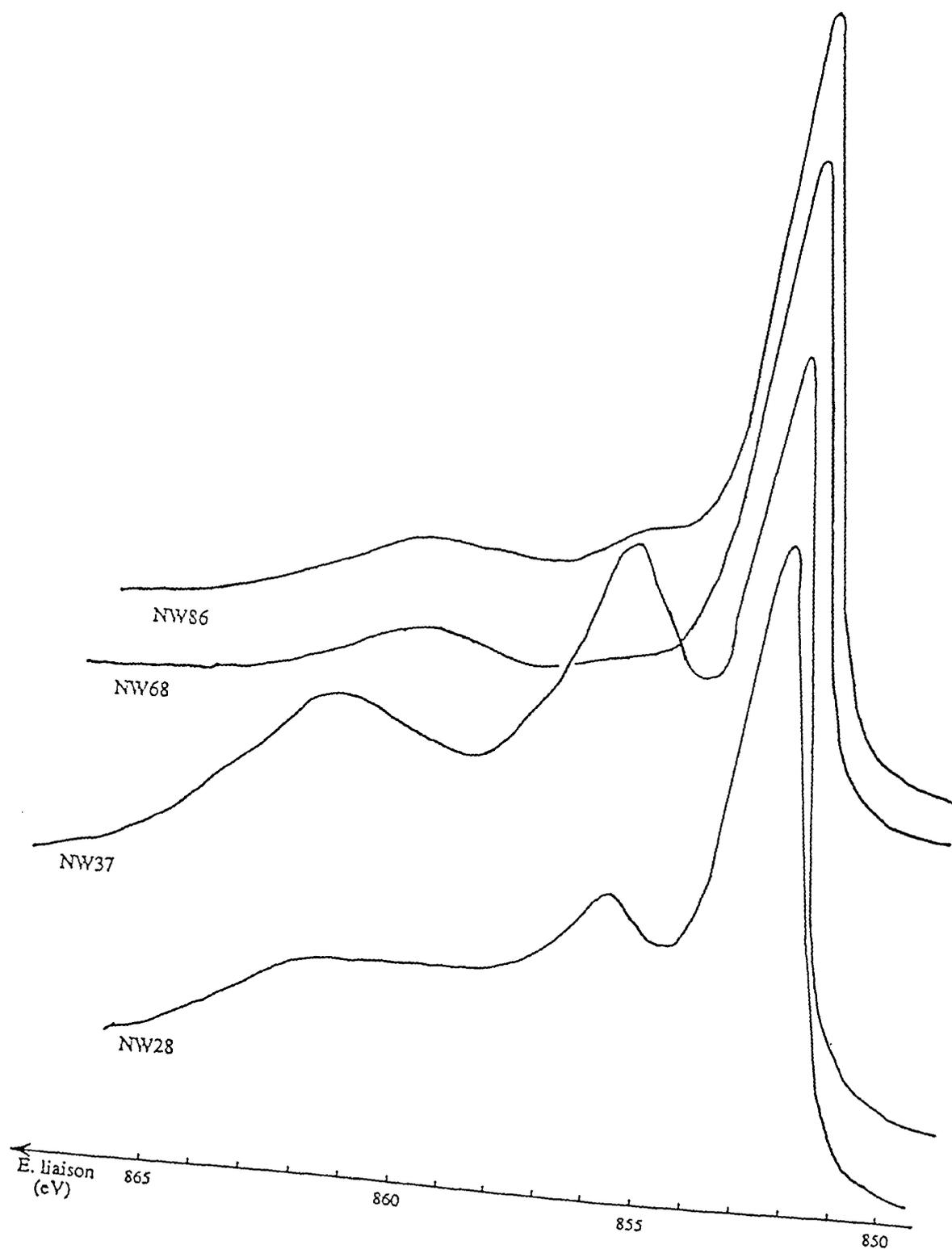


Figure : I-5

Spectres photoélectroniques du niveau $Ni_{2p_{3/2}}$
 dans les catalyseurs Ni-W réduits à 600°C/H₂/10h

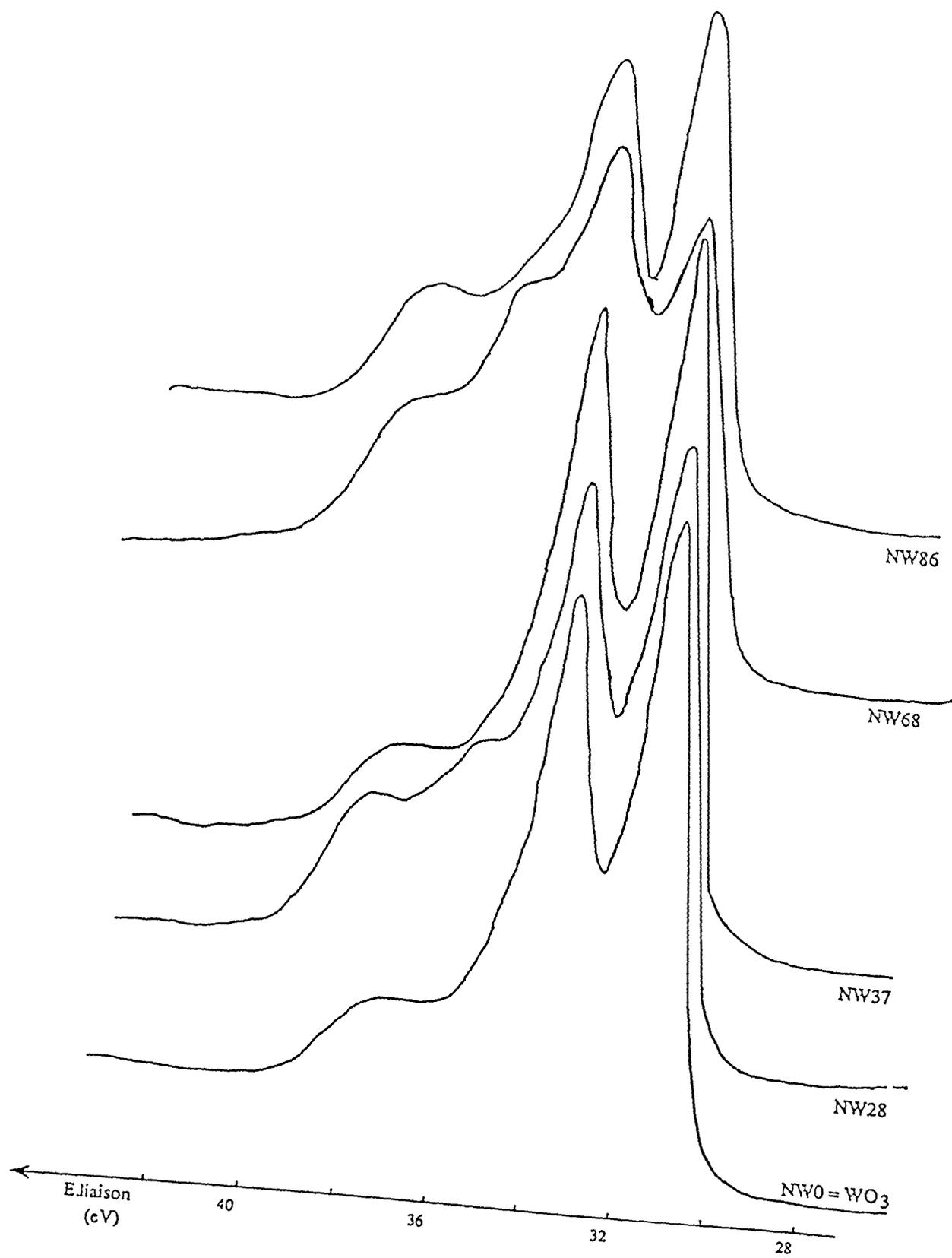


Figure : I-6

Spectres photoélectroniques du niveau $W 4f_{5/2,7/2}$
 dans les catalyseurs Ni-W réduits à 600°C/H₂/10h

1 - 1 - 3 - Dans les catalyseurs carburés

a - Introduction

A notre connaissance aucune étude par spectrométrie S.P.X. sur les carbures de nickel n'a été faite. Par contre, dans plusieurs travaux l'analyse par S.P.X. a été utilisée pour caractériser les carbures de tungstène (44,51,52).

Dans la figure I-7 sont portés les spectres aux niveaux $W4f_{5/2,7/2}$ et $C1s$ dans le carbure de tungstène massif commercial (BATTELLE), l'énergie de liaison du tungstène au niveau $W4f_{7/2}$ est de 32,2 eV, ceci représente un déplacement chimique d'environ 0,8 eV par rapport au tungstène métal.

Dans le spectre du carbone au niveau $C1s$ on observe deux pics l'un à 285 eV correspondant à un carbone libre déposé lors de la carburation ou à celui de contamination dû au système de pompage du spectromètre, et un deuxième vers 283 eV correspondant à du carbone type carbure.

Ces déplacements chimiques observés dans le tungstène et le carbone sont dus au transfert électronique du carbone vers le tungstène dans le carbure de tungstène.

La littérature (53,56) montre que le carbure de nickel Ni_3C se forme à 300°C par traitement du nickel par du monoxyde de carbone mais qu'il est instable entre 300°C et 1600°C.

COAD et RIVIERG (56) ont montré par spectroscopie Auger que le carbure de nickel Ni_3C se décompose entre 400°C et 900°C.

b - Résultats

* Le carbure de nickel

A cause de la grande instabilité du carbure de nickel, la carburation du nickel pur (Merck) a été effectuée dans le spectromètre LEYBOLD à 300°C par le monoxyde de carbone à pression atmosphérique pendant 4 heures.

Les spectres du niveau $Ni2p_{3/2}$ dans le nickel métal et carbure sont représentés dans la figure I-8, l'énergie de liaison du nickel au niveau $Ni2p_{3/2}$ est de 852,8 eV pour le nickel métal et de 853,4 eV dans le carbure de nickel Ni_3C ce qui correspond à un déplacement d'environ 0,6 eV entre le métal et le carbure. Ce déplacement est légèrement inférieur à celui trouvé dans le cas du tungstène métal, et son carbure (0,6 eV).

Figure : I-7

Spectres photoélectroniques des niveaux C_{1s} et $W_{4f_{5/2,7/2}}$
dans un carbure de tungstène WC - BATTELLE

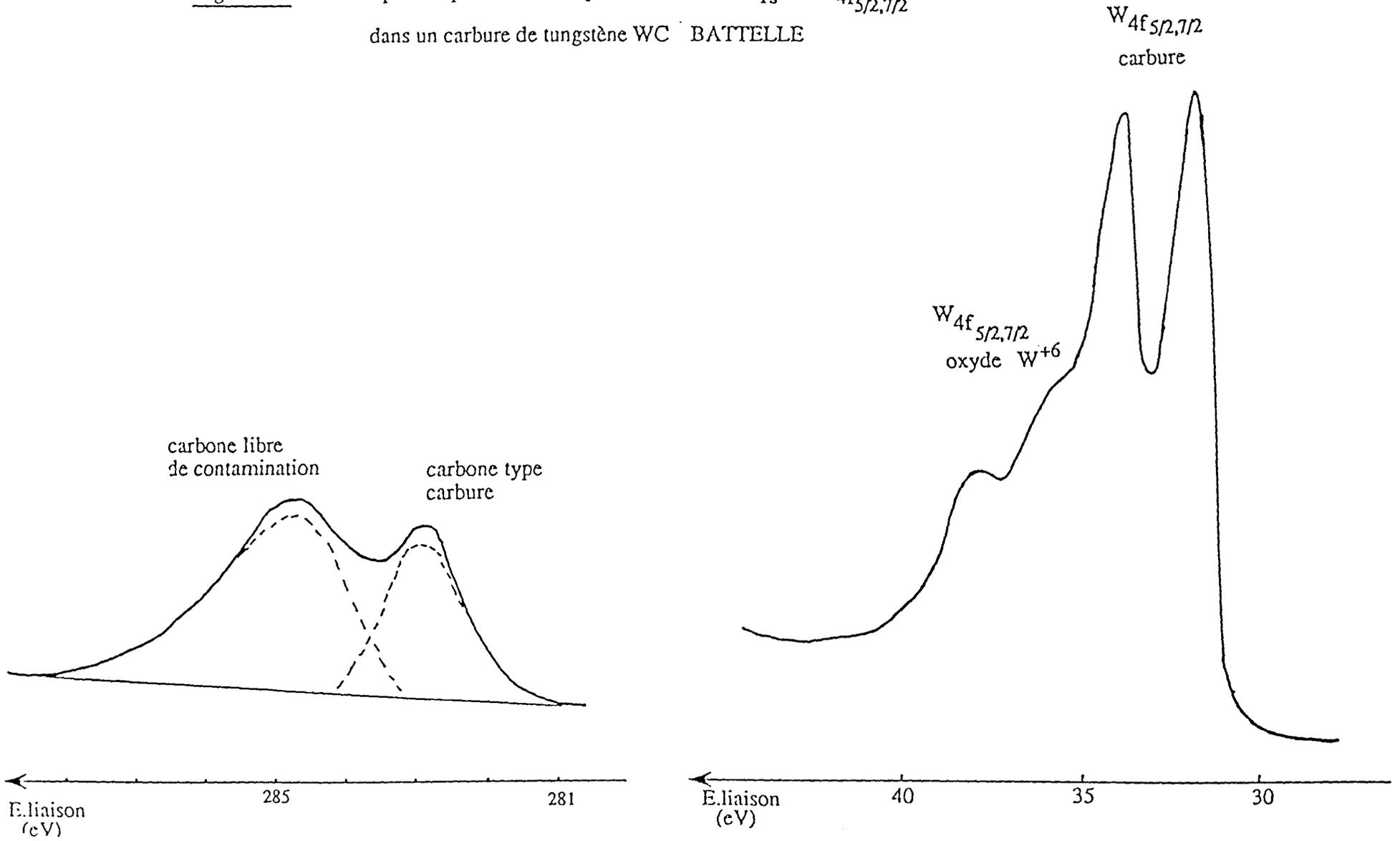
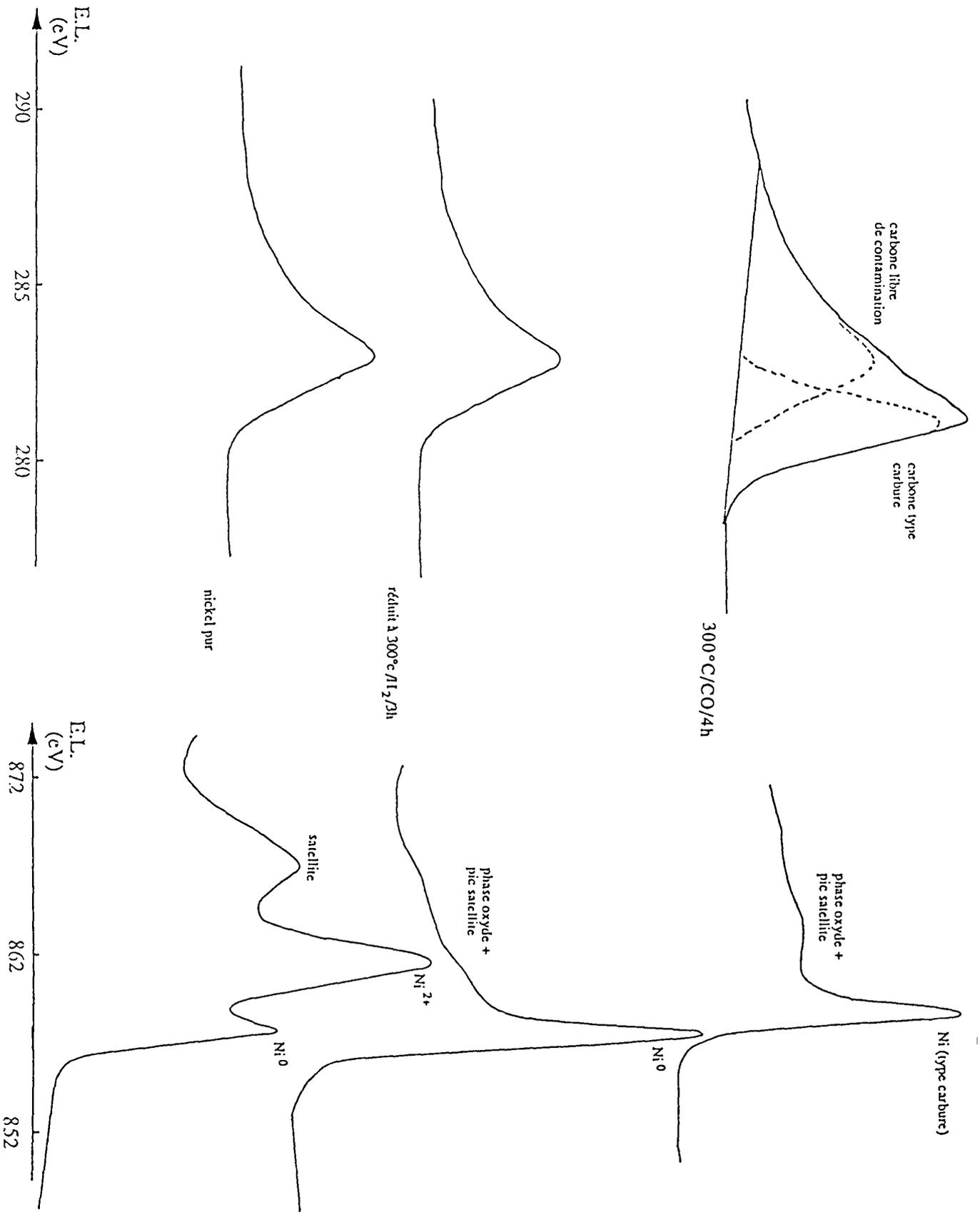


Figure : I-8

Spectres photoélectroniques des niveaux C_{1S} et $Ni_{2p_{3/2}}$ dans le nickel pur tel quel , réduit , carburé avec CO à $300^{\circ}C$



Ceci indique que malheureusement il sera difficile de distinguer le nickel métallique du nickel carburé. Le spectre du C1s dans le carbure de nickel (figure I-8) se compose d'un pic à 285 eV correspondant à du carbone libre de contamination et d'un autre pic à 283,5 eV correspondant à du carbone engagé dans la phase carbure.

* Ni-W carburés

Différents traitements de carburation ont été appliqués aux Ni-W réduits. Les mélanges carburants utilisés sont les suivants :

- CO pur
- hexane - hydrogène
- méthanol - hydrogène (équivalent à CO+H₂)
- méthane - hydrogène

L'effet de tous ces traitements a été examiné par S.P.X. seulement sur le catalyseur NW28. Quelques essais ponctuels ont été effectués sur les autres solides.

Rappelons que pour tous ces solides le calcul des énergies de liaisons a été fait en prenant C1s de "pollution" à 285 eV.

1 - Carburation par CO

Seul NW28 a été carburé sous flux de monoxyde de carbone à 600°C pendant 24 heures. Il a ensuite été passivé, soit immédiatement après carburation, soit après un traitement sous flux d'hydrogène de 10 ou 48 heures à 600°C.

Les résultats sont représentés dans les figures I-9, 10 et 11 (spectres W4f, C1s et Ni2p_{3/2}), et le tableau I-7 où l'on a reporté les différentes valeurs des énergies de liaison.

Pour tous ces solides, on remarque au moins deux formes de tungstène et de nickel :

- une forme réduite correspondant à W4f_{7/2} entre 32 et 32,7 eV due sans ambiguïté à un carbure de tungstène, et à Ni2p_{3/2} entre 853,6 et 853,8 eV. Cette dernière valeur semble trop élevée pour un nickel métal (habituellement à 852,8±0,1 eV : tableau I-5) mais correspondrait mieux à un carbure de nickel comme on vient de le voir ci-dessus. Il semblerait donc que malgré l'instabilité du carbure de nickel dans les conditions de carburation celui-ci se soit néanmoins formé au moins en surface soit au cours du refroidissement sous monoxyde de carbone, soit par stabilisation

due à la présence de W, on pourrait dans ces conditions former un carbure mixte de tungstène et de nickel.

- une forme oxydée avec deux maximums pour Ni_{2p3/2} vers 856,6 eV et 862 eV dus à Ni²⁺ sans qu'on puisse préciser davantage dans quel composé il se trouve inséré, et un maximum pour W_{4f7/2} vers 36,2±0,4 eV dû à W⁺⁶

Le photopic du carbone au niveau 1s indique la présence de carbone "libre" (de contamination) pris comme référence à 285 eV et de carbone type carbure vers 283,6 eV.

On remarque (figure I-10) que pour le solide non traité par l'hydrogène après carburation, la proportion de carbone en surface est telle (tableau I-8) que le carbone de type carbure est complètement masqué par le carbone de contamination. Corrélativement la proportion de phase oxydée aussi bien pour W que pour Ni est bien plus faible (tableau I-8), ce qui montre que le carbone "libre" en surface protège les phases réduites (ici vraisemblablement sous forme carbure) de la réoxydation lors de la passivation et de la remise à l'air.

Les résultats de l'analyse S.P.X. semblent donc bien montrer que un traitement par CO à 600°C carbure, à la fois W et Ni, au moins dans les couches superficielles analysables en S.P.X. Cependant, le diagramme de diffraction de rayons X (figure I-12) de NW28 carburé par CO montre que la phase prépondérante dans la masse de l'échantillon est le tungstène à l'état métallique et n'indique que la présence d'une faible quantité de carbure de tungstène. Le nickel est présent en trop faible quantité pour que l'on puisse le détecter.

La carburation par CO pendant 24 heures à 600°C semble donc incomplète et ne concerner que les premières couches superficielles des échantillons.

2 - Carburation par le mélange hexane - hydrogène

Le mélange employé ici contient 90% (% molaire) d'hydrogène et 10% d'hexane.

On a examiné par S.P.X. les échantillons NWO et NW28 après carburation par ce mélange hexane/H₂ à 600°C pendant environ 12 heures. Les photopics caractéristiques des niveaux W_{4f}, Ni_{2p3/2} et C1s de ces catalyseurs après carburation suivi ou non d'un traitement sous flux d'hydrogène sont représentés dans les figures I-13,14 et 15. Les énergies de liaison correspondantes sont dans le tableau I-7 et les pourcentages de W, Ni et C inclus dans une phase réduite sont dans le tableau I-8.

Figure : I-9

Spectres photoélectroniques du niveau $W 4f_{5/2,7/2}$ dans NW28 après différents traitements :

- (a) 600°C/CO/24h
- (b) 600°C/H₂/10h
- (c) 600°C/H₂/48h

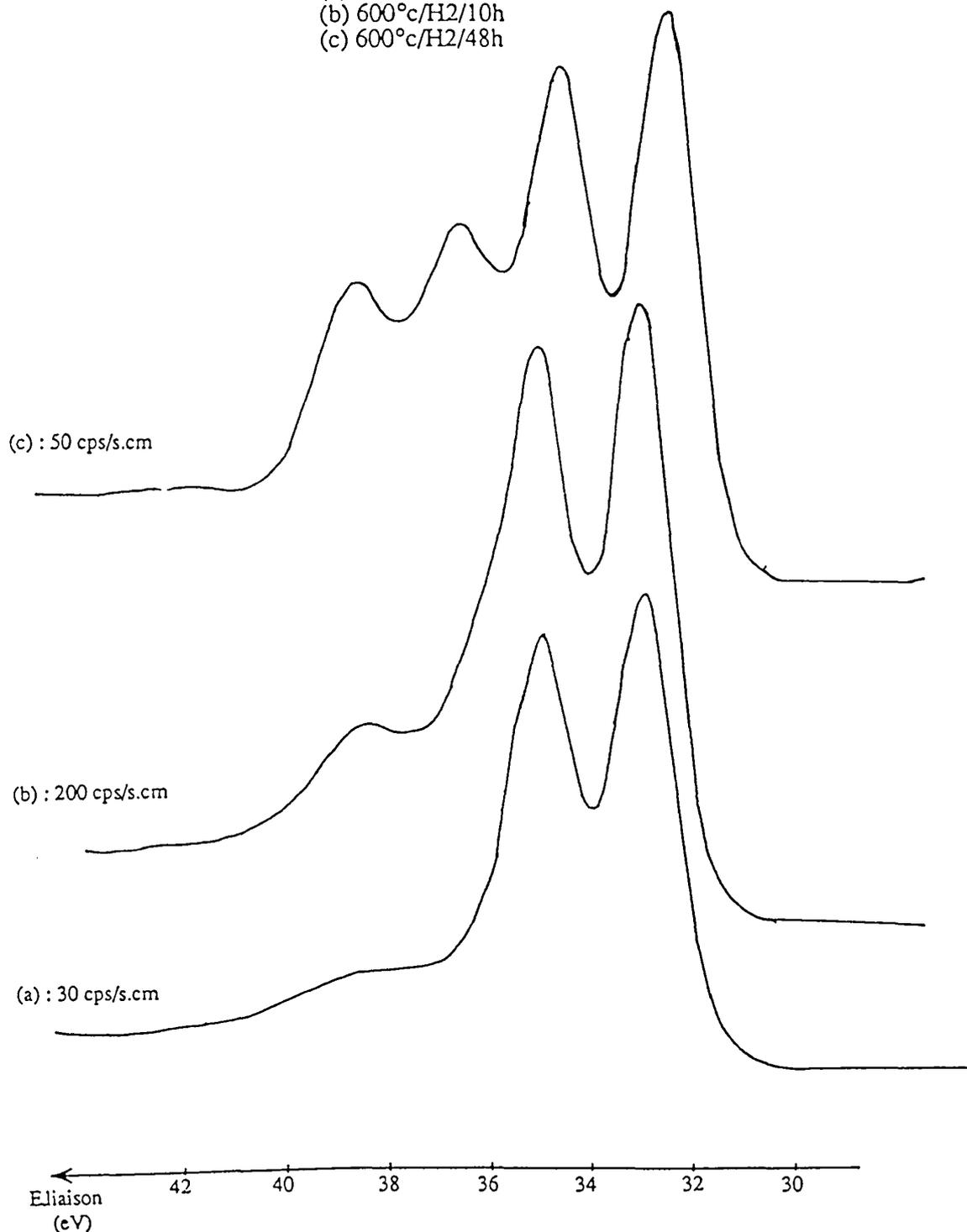


Figure : I-10

Spectres photoélectroniques du niveau C_{1s} dans NW28
après différents traitements :

- (a) 600°C/CO/24h
- (b) 600°C/H₂/10h
- (c) 600°C/H₂/48h

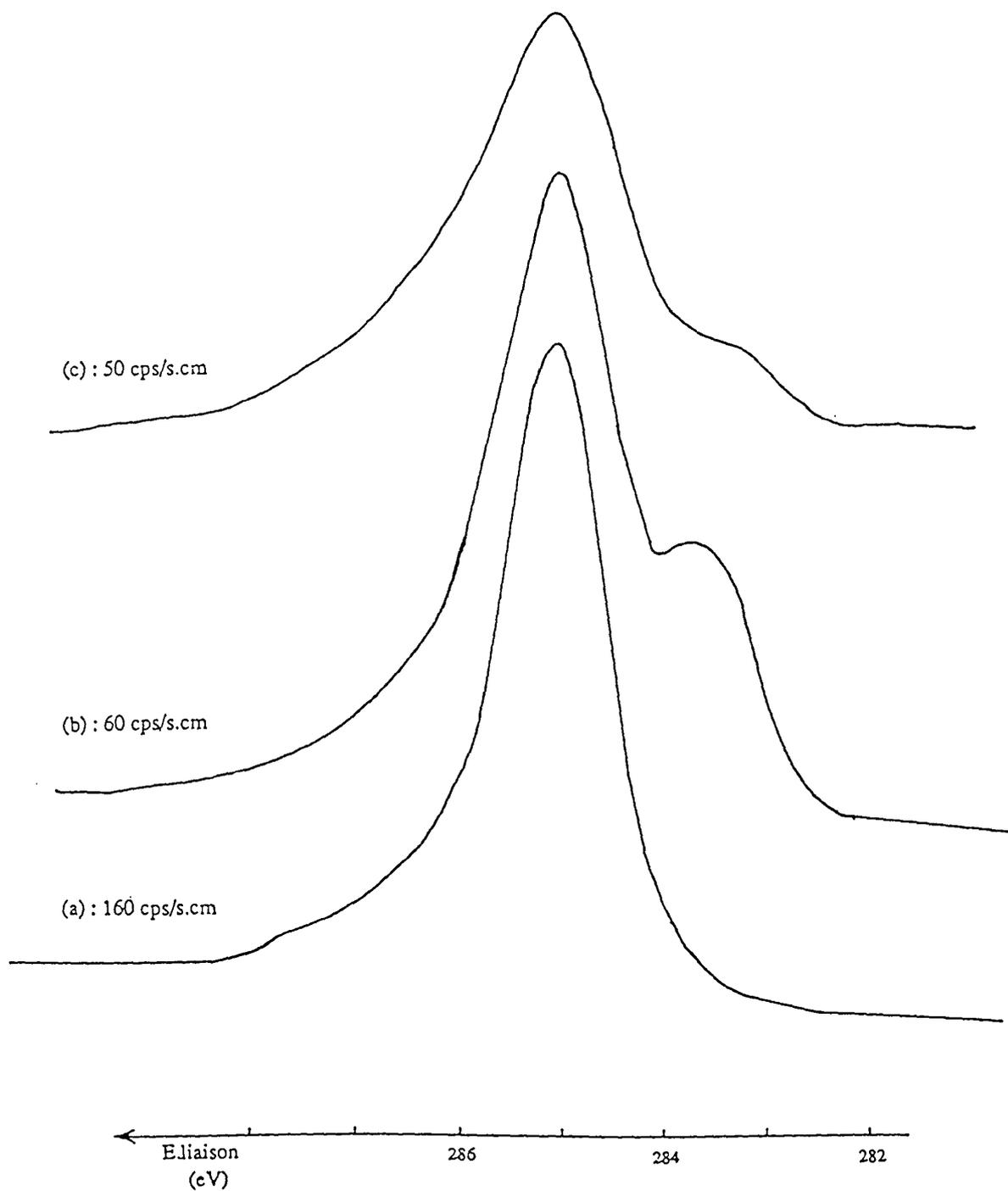
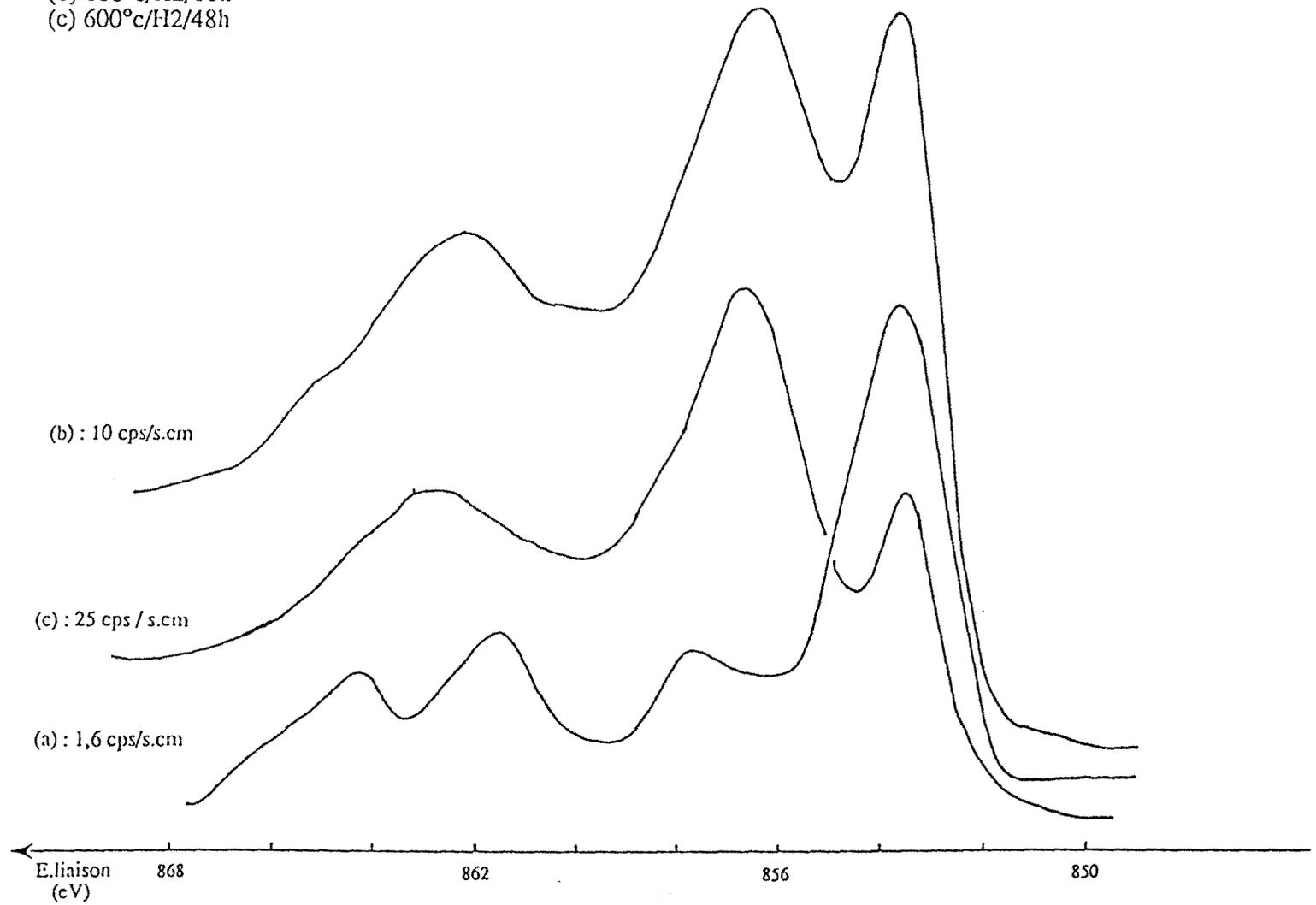


Figure : I-11

Spectres photoélectroniques du niveau Ni $2p_{3/2}$ dans NW28
après différents traitements :

- (a) 600°C/CO/24h
- (b) 600°C/H₂/10h
- (c) 600°C/H₂/48h



Les valeurs des énergies de liaison relatives au catalyseur NW28 qui n'a pas subi de traitement sous hydrogène après carburation semblent bien montrer que Ni et W sont inclus dans des phases carbures au moins en surface.

Le carbone de contamination en proportion trop importante masque complètement en S.P.X. le carbone carbure vers 283 eV. ($n_C/n_{Ni+nW}=15,3$).

Le traitement ultérieur sous hydrogène a pour premier effet de réduire la proportion de carbone en "nettoyant" la surface du carbone de contamination. Mais il semblerait également décarburer le tungstène en surface puisque après un tel traitement l'énergie de liaison de la forme réduite du tungstène diminue et se rapproche de celle du tungstène métal. Ces signaux W4f7/2 à 32,2 eV pour NW0 et 31,8 eV pour NW28 sont sans doute le résultat de la superposition d'un pic dû au W métal vers 31,5 eV et d'un autre dû au(x) carbure(s) de W (vers 32,3 - 32,5 eV).

De même pour le signal C1s on distingue un seul pic (auquel on a assigné arbitrairement une énergie de liaison de 285 eV) ce qui montre que le signal dû au C carbure est faible devant celui du carbone de contamination.

Par contre le traitement par l'hydrogène ne modifie pas l'énergie de liaison de Ni2p3/2 à l'état réduit.

Les diagrammes de diffraction de rayons X des NW0 et NW28 carburés par le mélange nC_6H_{14}/H_2 indiquent souvent la présence de tungstène métal dans la masse de l'échantillon avec peut-être un peu de phase cubique βWC_{1-x} .

Comme dans le cas de la carburation par CO à 600°C on peut donc dire que le mélange nC_6H_{14}/H_2 à 600°C carbure W et Ni essentiellement en surface.

3- Carburation par le mélange méthanol - hydrogène

Les échantillons NW28, NW68 et NW86 après traitement sous un mélange CH_3OH/H_2 (80% de H_2 et 20% de méthanol (% molaire)) à diverses températures ont été examinés par S.P.X. Les signaux correspondant à W4f, Ni2p3/2 et C1s sont représentés dans les figures I-16,17 et 18, et les énergies de liaison ainsi que la composition des différentes phases en surface sont reportées dans les tableaux I-7 et 8 respectivement.

Le mélange CH_3OH/H_2 à 600°C semble donc bien carburer à la fois Ni et W. Il semblerait que le traitement sous H_2 à 600°C décompose au moins partiellement le carbure de tungstène métal (pour NW60 on a W4f à 31,9 eV, valeur qui se rapproche de celle caractéristique de W métal). Le nickel n'est pas perturbé par ce traitement.

Figure : I-13

Spectres photoélectroniques au niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ dans NW0 et NW28 après traitement par le mélange n-hexane -hydrogène à 600°C pendant 12 heures

suivi de : (a) : 600°C/H₂/8h
670°C/H₂/4h
700°C/H₂/15h
(b) : 600°C/H₂/8h

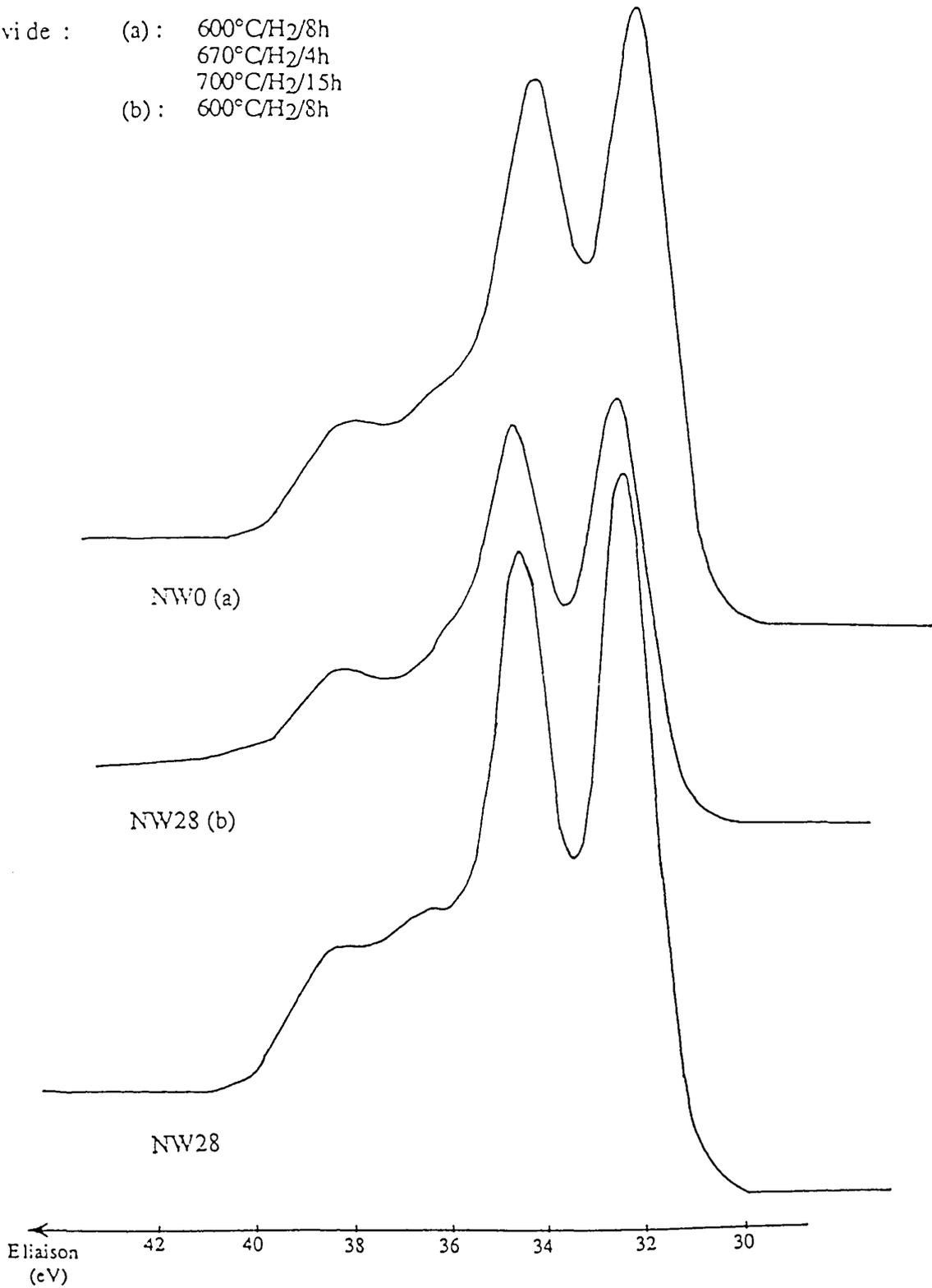
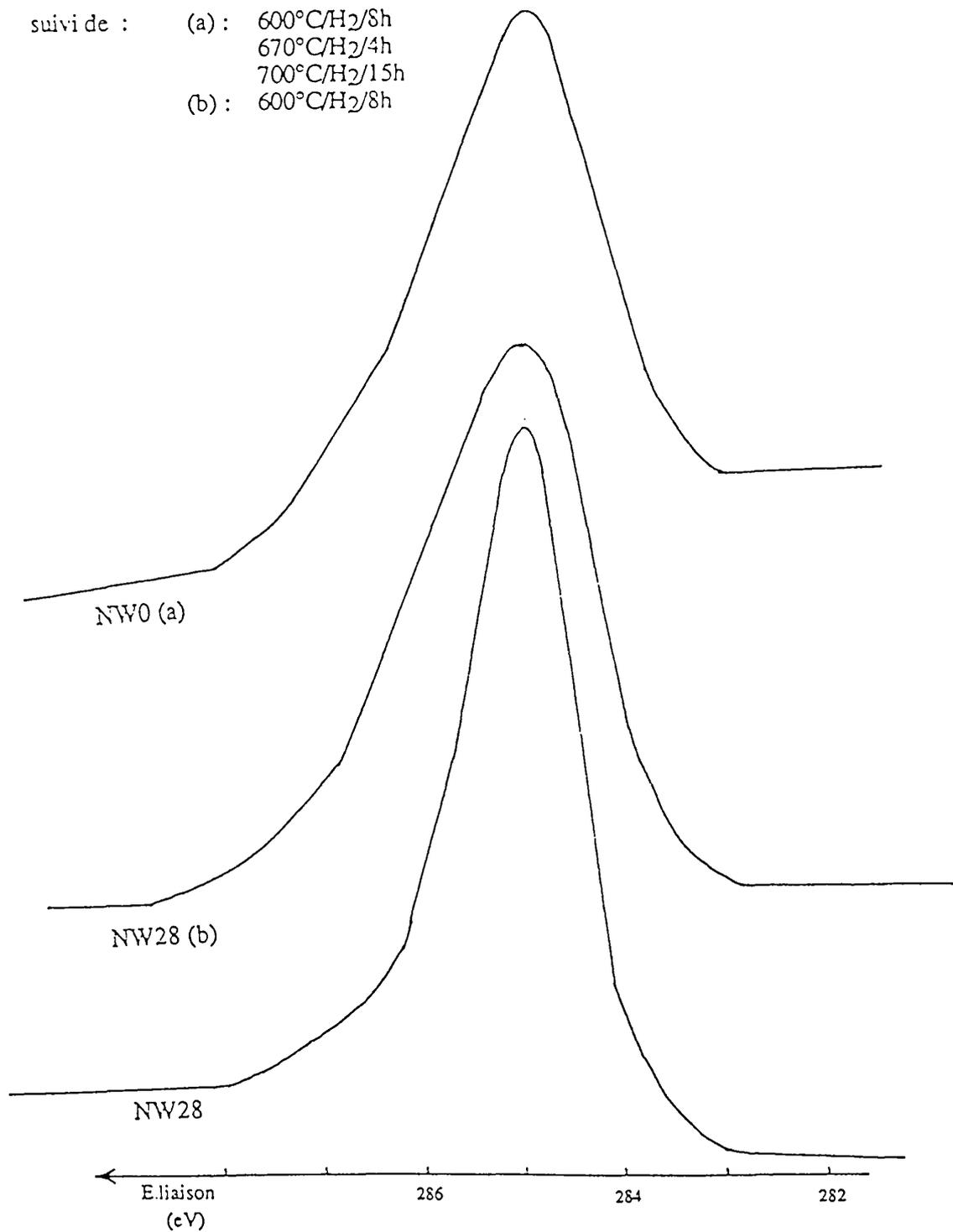


Figure : I-14

Spectres photoélectroniques au niveau C1s dans NW0 et NW28 après traitement par le mélange n-hexane -hydrogène à 600°C pendant 12 heures

suivi de : (a) : 600°C/H₂/8h
670°C/H₂/4h
700°C/H₂/15h
(b) : 600°C/H₂/8h



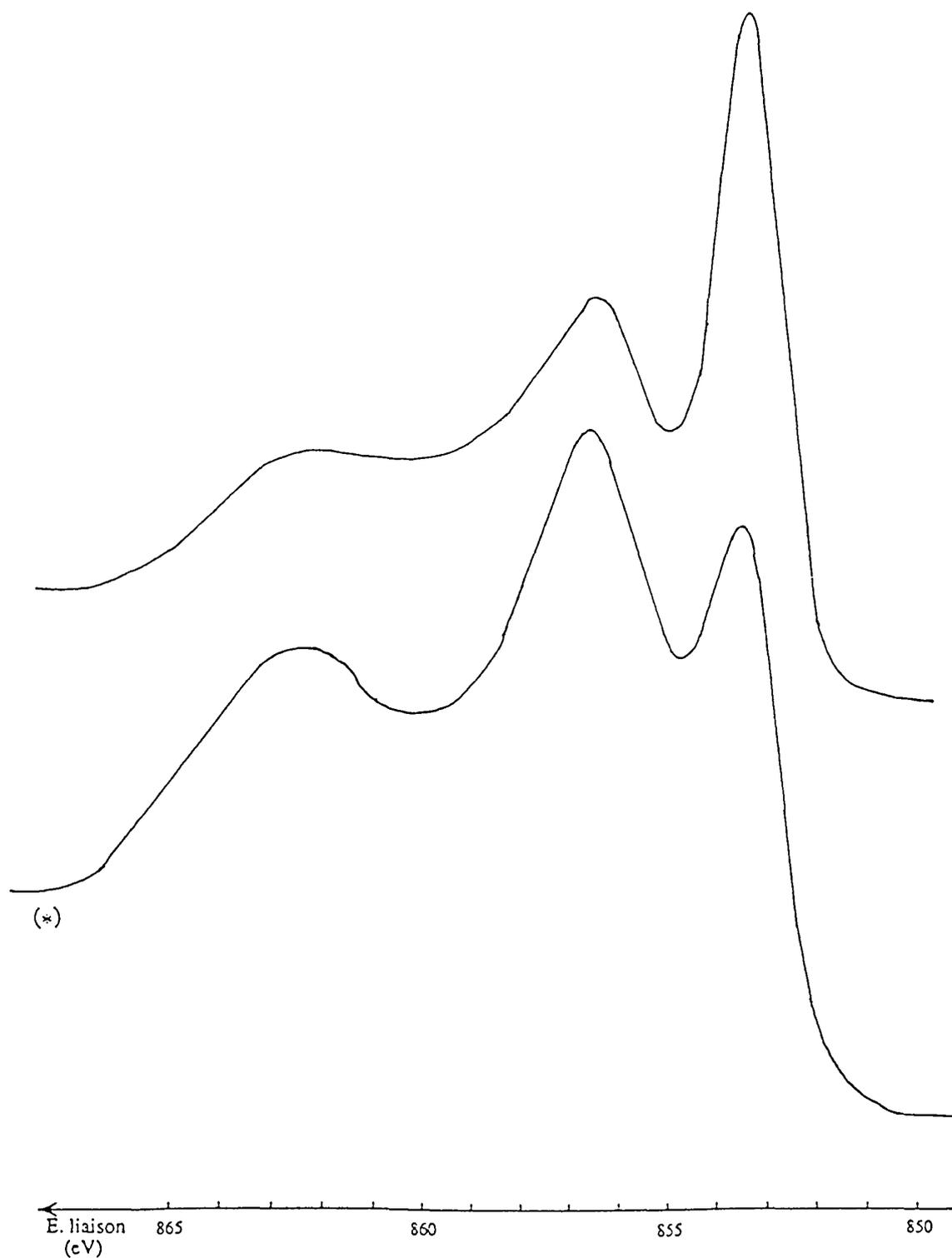


Figure : I-15 Spectres photoélectroniques au niveau Ni_{2p_{3/2}} dans NW28 après traitement par le mélange n-hexane -hydrogène à 600°C pendant 12 heures

(*) : suivi de 600°C/H₂/8h

A 300°C, le mélange H₂/CH₃OH ne fait que réduire le tungstène et ne le carbure pas (ou peu), par contre il semblerait bien que le nickel soit carburé, au moins en partie (E.L.=853,1eV). A 500°C, il semblerait qu'il y ait un début de carburation du tungstène, comme l'atteste la valeur de l'énergie de liaison de la forme réduite de W4f à 32 eV. A cette température, on dépose beaucoup de carbone en surface, ce qui explique le fait que l'on n'observe qu'un seul maximum pour le signal C1s, il faut cependant remarquer que ce pic est dissymétrique et présente un élargissement vers les faibles énergies de liaison où l'on observerait un carbone de type carbure.

4 - Carburation par le mélange méthane - hydrogène

Seuls les échantillons NW0 et NW28 ont été traités par le mélange H₂/CH₄ à 20% de méthane à 660°C.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I-7 et 8. Les signaux correspondant à W4f, Ni2p_{3/2} et C1s sont représentés dans les figures I-19, 20 et 21.

Le calcul de ces énergies de liaisons est très difficile à cause de la trop faible quantité de carbone de contamination. En fait, il existe 3 sortes d'atomes de carbone, ce qui rend trop aléatoire le pointé du maximum correspondant à une énergie de liaison de 285 eV au niveau C1s. Pour pallier cette difficulté nous avons ici adopté le niveau O1s comme référence et lui avons attribué la valeur de 531 eV pour énergie de liaison (cette valeur est environ la moyenne des données de la littérature pour WO₃). On voit ici encore une carburation qui doit concerner à la fois W et Ni.

Cette fois les rayons X montrent clairement la formation d'une phase W₂C pure dans les deux cas (figure I-22). Le diagramme de diffraction semblerait correspondre plus à un W₂C orthorhombique qu'au W₂C hexagonal.

En conclusion, il semblerait que les traitements à 600°C dans le monoxyde de carbone, et dans les mélanges hydrogène + hexane et hydrogène + méthanol conduisent à une carburation des premières couches superficielles de tungstène et de nickel. Seul le traitement à 660°C avec le mélange CH₄/H₂ conduit à une carburation du tungstène dans la masse avec formation d'une phase W₂C orthorhombique.

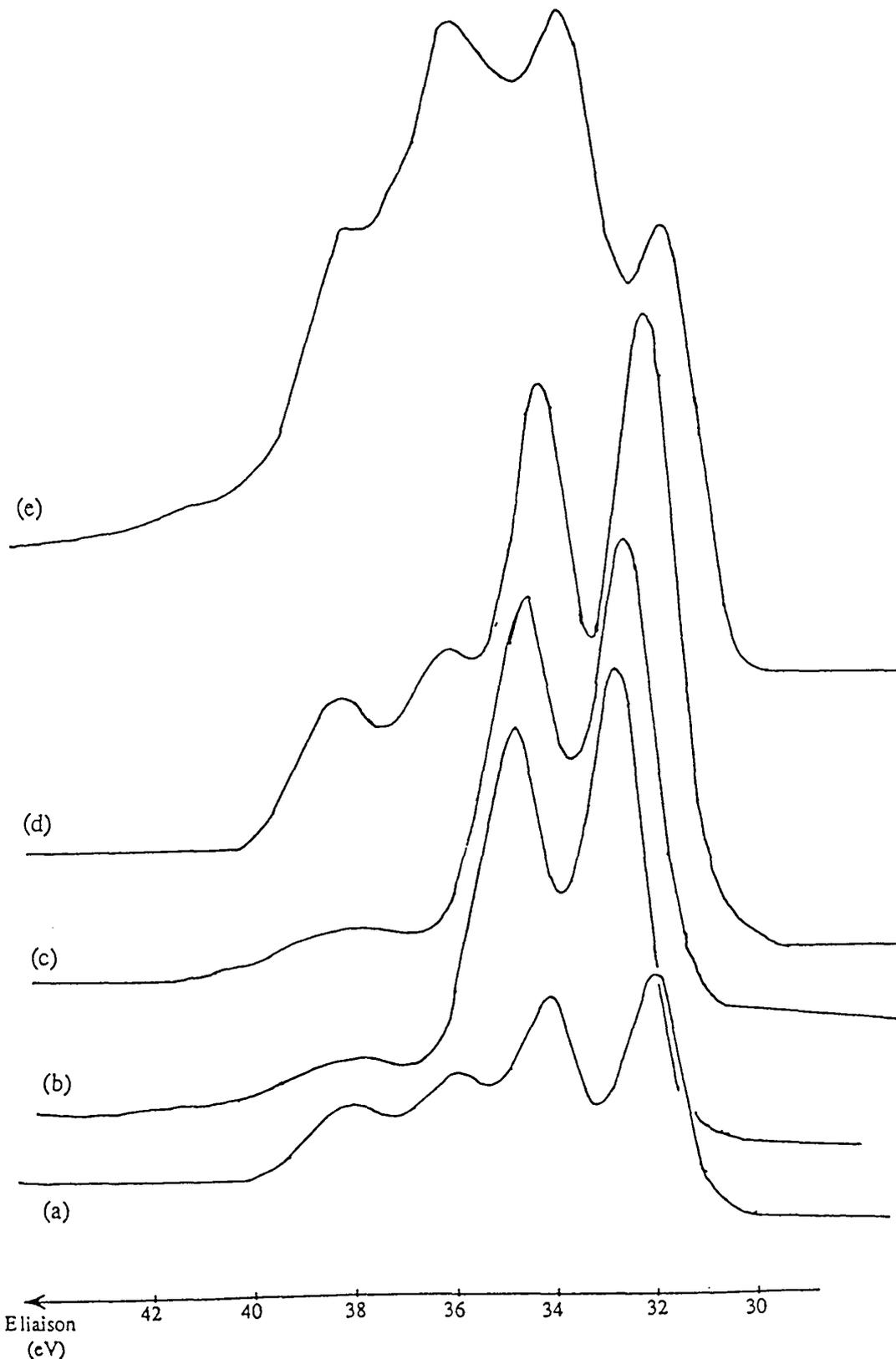


Figure : I-16 Spectres photoélectroniques au niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ dans NW28, NW68 et NW86 après traitement par le mélange méthanol -hydrogène

- (a) : NW68 traité à 600°C pendant 12 heures
- (b) : NW86 traité à 600°C pendant 10 heures
- (c) : NW28 traité à 600°C pendant 10 heures
- (d) : NW28 traité à 500°C pendant 12 heures + test avec le cyclohexane à 300°C
- (e) : NW28 traité à 300°C pendant 12 heures

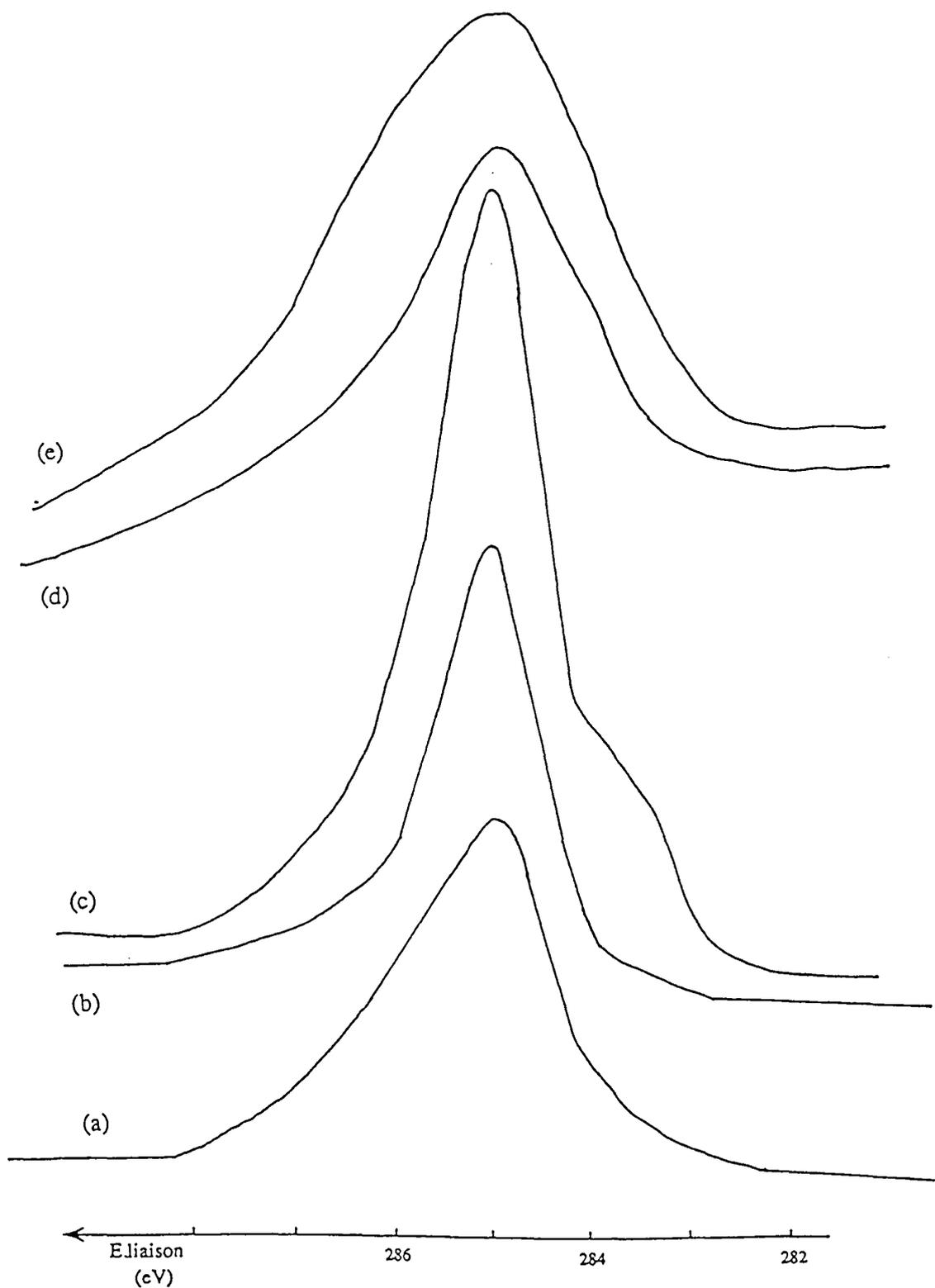


Figure : I-17 Spectres photoélectroniques au niveau C1s dans NW28, NW68 et NW86 après traitement par le mélange méthanol -hydrogène

- (a) : NW68 traité à 600°C pendant 12 heures
- (b) : NW86 traité à 600°C pendant 10 heures
- (c) : NW28 traité à 600°C pendant 10 heures
- (d) : NW28 traité à 500°C pendant 12 heures + test avec le cyclohexane à 300°C
- (e) : NW28 traité à 300°C pendant 12 heures

Figure : I-18 Spectres photoélectroniques au niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ dans NW28, NW68 et NW86 après traitement par le mélange méthanol -hydrogène

- (a) : NW68 traité à 600°C pendant 12 heures
- (b) : NW86 traité à 600°C pendant 10 heures
- (c) : NW28 traité à 600°C pendant 10 heures
- (d) : NW28 traité à 500°C pendant 12 heures + test
- (e) : NW28 traité à 300°C pendant 12 heures

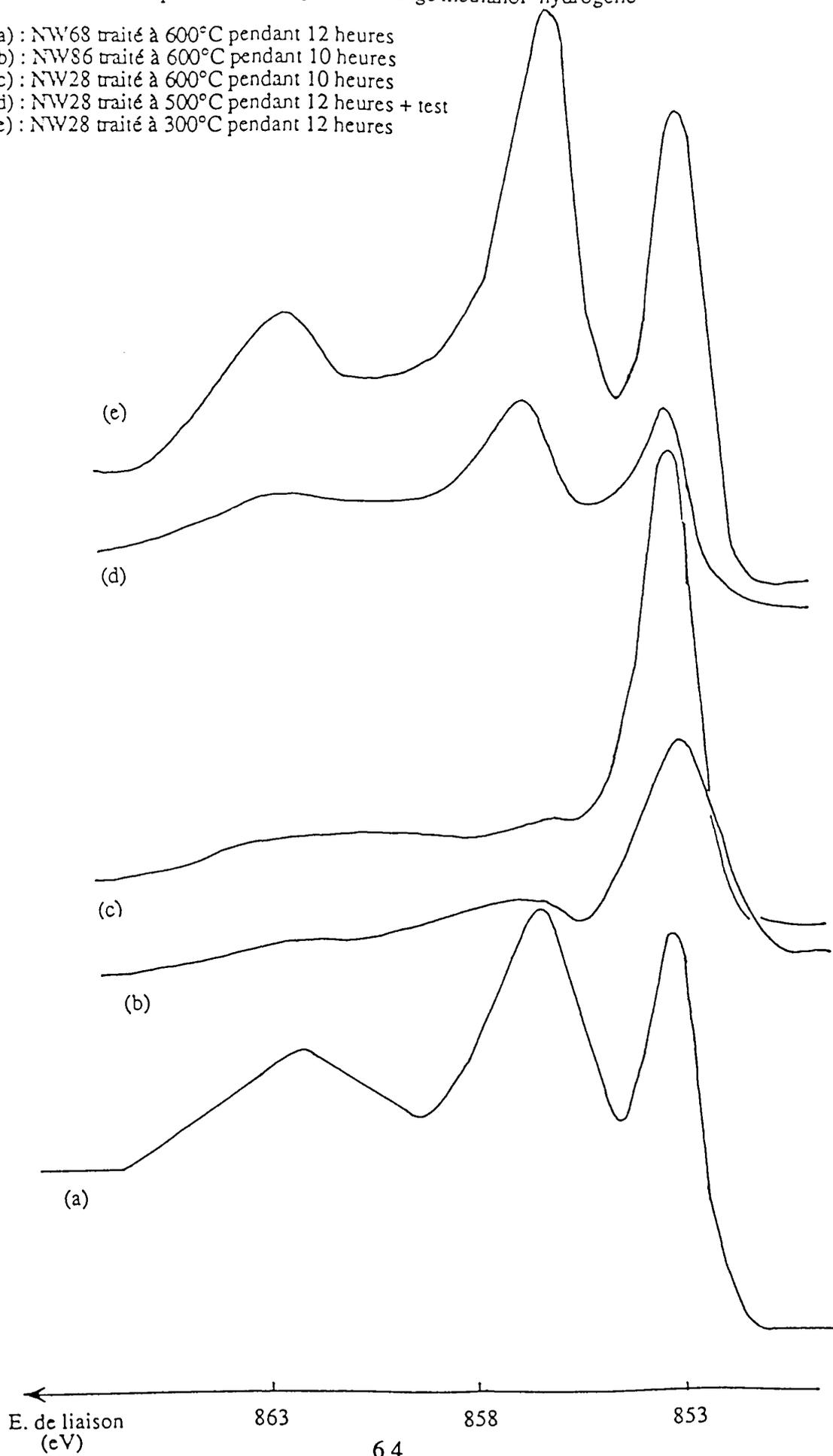


Figure : I-19 Spectres photoélectroniques au niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ dans NW0 et NW28 après traitement par le mélange méthane -hydrogène à $660^{\circ}C$ pendant 2heures

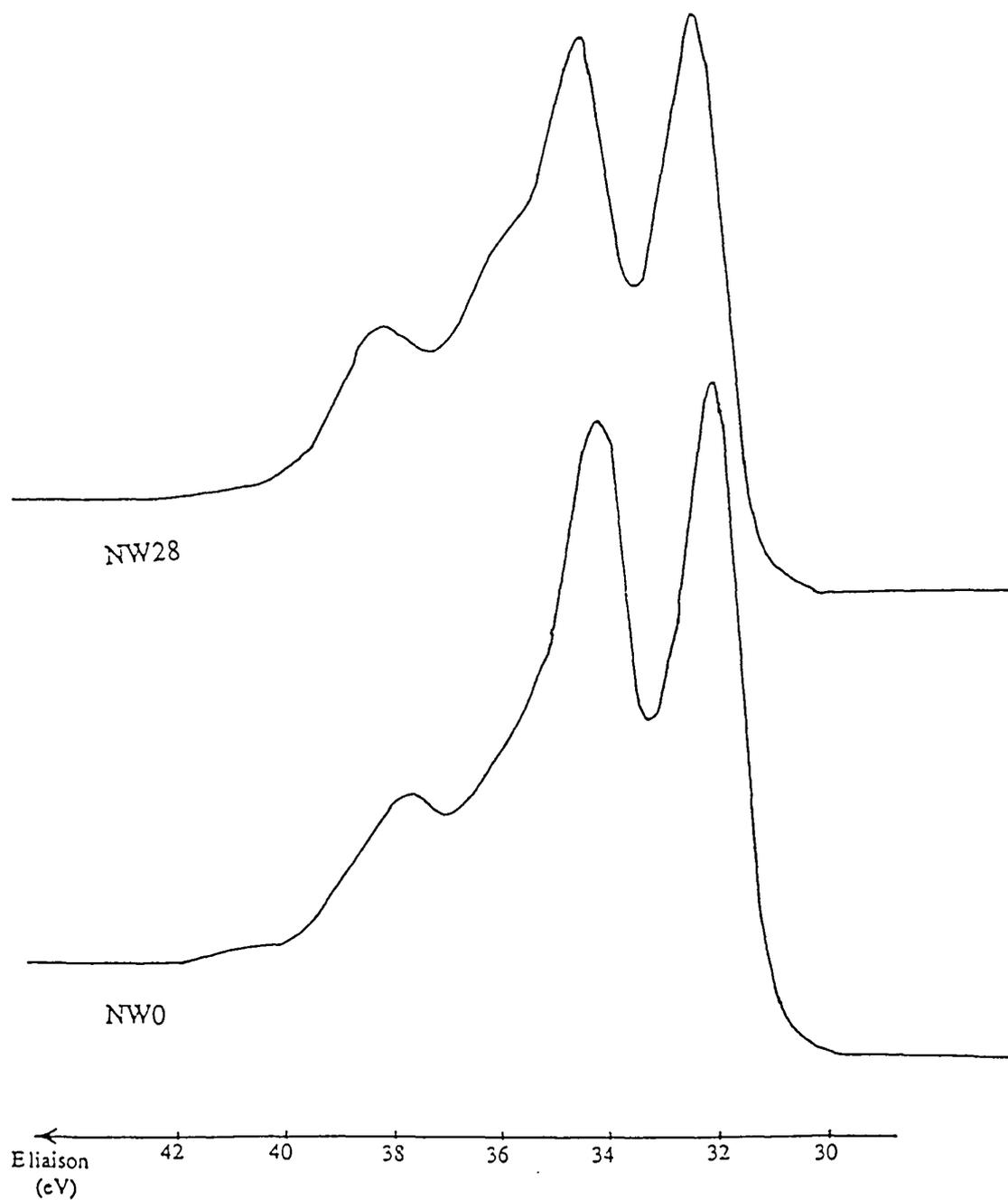


Figure : I-20 Spectres photoélectroniques au niveau C1s dans NW0 et NW28 après traitement par le mélange méthane -hydrogène à 660°C pendant 2 heures

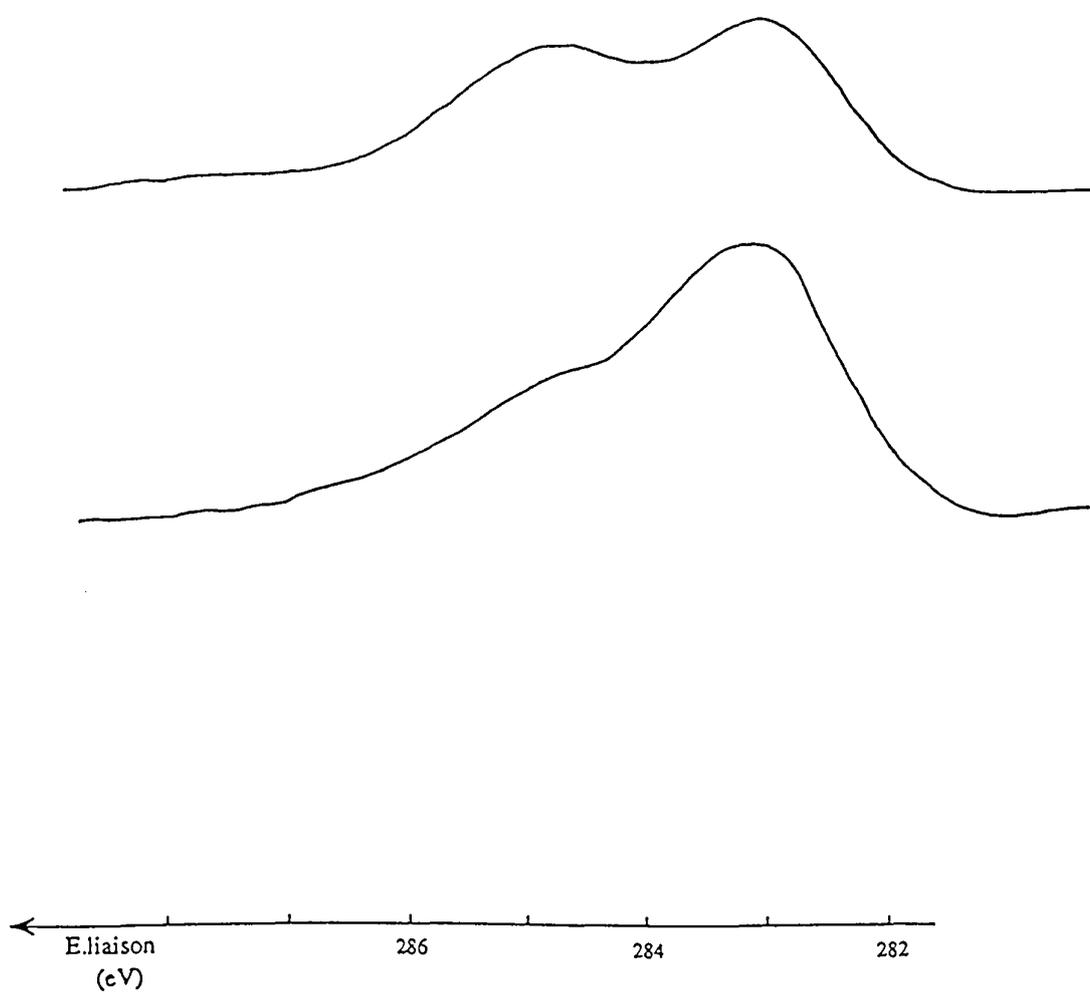
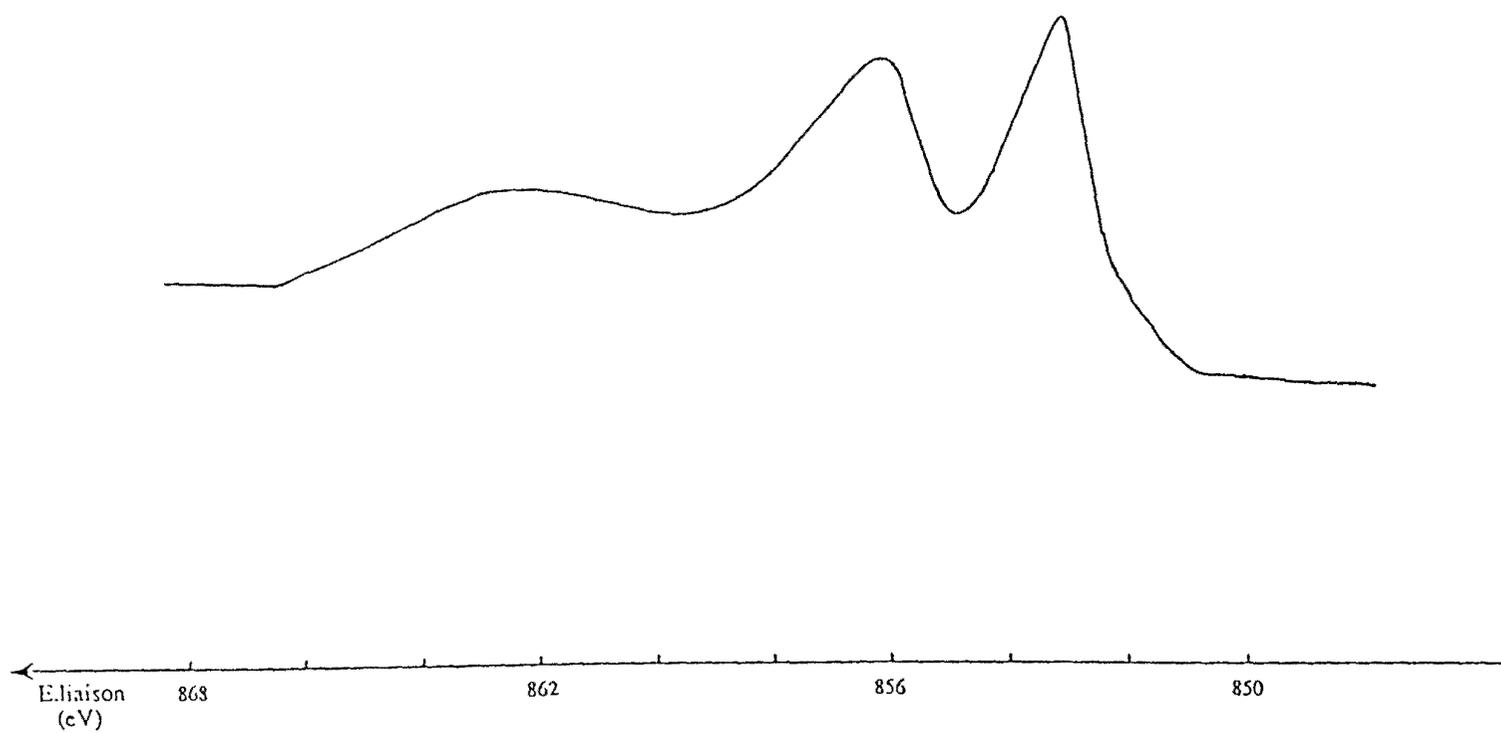


Figure : I-21 Spectres photoélectroniques au niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ dans NW28 après traitement par le mélange méthane -hydrogène à $660^{\circ}C$ pendant heures



Catalyseurs	Traitements	Energies de liaison en (eV)			
		Ni2p3/2	W4f7/2	O1s	C1s
NW0	600°C/n-hexane+H2/10h 600°C/H2/8h 670°C/H2/4h 700°C/H2/15h	/	32,2 36,3	531,4	285
NW0	660°C/CH4+H2/4h	/	32,2 35,9	531	285,6 284
NW28	600°C/CO/24h	862 856,6	≈853,8 ≈36,2	≈32,7 531,5 534	285
	600°C/H2/10h	862,4 856,6	853,8 ≈36,1	32,6 531,2	285-283,6
	600°C/H2/48h	862 856,8	853,6 ≈36,2	32 531,5	285-283,6
NW28	600°C/n-hexane+H2/10h	863 856,5	853,3 36,1	32,4 31,8	531,2 285
	600°C/n-hexane+H2/10h 600°C/H2/10h	862,6 856,7	853,6 35,8	531,5	285
NW28	300°C/CH3OH+H2/10h	862,8 856,3	853,1 31,6-31,9 36-35,7	531	285-283
	500°C/CH3OH+H2/10h + test catalytique*	862,6 856,9	853,6 36,1	32 531,4	285 dissymétrique
	600°C/CH3OH+H2/10h	861,6 /	853,4 36,6	32,5 531,1	285-283,5
NW28	660°C/CH4+H2/4h	862,8 856,6	853,4 36	32,1 531	285,8 284
NW68	600°C/CH3OH+H2/10h 600°C/+H2/12h	862,5 856,7	853,4 35,9	31,9 531,5	285
NW86	600°C/CH3OH+H2/10h	862,7 856,3	853,1 ≈36,6	32,7 531	285

Tableau : I-7

Energies de liaison des différents niveaux dans
Ni-W massiques après différents traitements carburants

(*) : Test catalytique avec le cyclohexane à 300°C

Catalyseurs	Traitements	% Ni "carburé"	% W "carburé"	$\frac{n\text{Nicar}}{n\text{Nicar}+n\text{Wcar}}$	$\frac{n\text{C}}{n\text{Ni}+n\text{W}}$	$\frac{n\text{O}}{n\text{Ni}+n\text{W}}$
NW0	600°C/n-hexane+H2/10h 600°C/H2/8h 670°C/H2/4h 700°C/H2/15h	/	58	/	4,2	1,1
NW0	660°C/CH4+H2/4h	/	68	/	0,74	1
NW28	600°C/CO/24h	64	78	0,14	29,2	1,57
	600°C/H2/10h	22	68	0,11	2	0,77
	600°C/H2/48h	15	54	0,12	0,9	1,5
NW28	600°C/n-hexane+H2/10h	61	71	0,31	15,3	1,1
	600°C/n-hexane+H2/10h 600°C/H2/10h	16	68	0,09	1,17	1,4
NW28	300°C/CH3OH+H2/10h	17	0	1	0,6	2
	500°C/CH3OH+H2/10h + test catalytique*	42	61	0,13	0,5	1,2
	600°C/CH3OH+H2/10h	76	59	0,47	3,1	0,5
NW28	660°C/CH4+H2/4h	21	57	0,08	0,7	0,6
NW68	600°C/CH3OH+H2/10h 600°C/+H2/12h	24	57	0,31	1,6	1,8
NW86	600°C/CH3OH+H2/10h	78	89	0,18	49	0,4

Tableau : I-8

Composition des différentes phases en surface , déterminée par S.P.X., dans Ni-W massiques après différents carburants

(*) : Test catalytique avec le cyclohexane à 300°C

1 - 2 Composition superficielle

Comme nous l'avons montré dans la partie expérimentale (page 14), le rapport d'intensité de deux espèces A et B est proportionnel au rapport des concentrations, on rappelle :

$$\frac{I_A}{I_B} = K \cdot \frac{n_A}{n_B} \quad \text{avec} \quad K = \frac{\sigma_A \cdot \lambda_A \cdot T_A}{\sigma_B \cdot \lambda_B \cdot T_B}$$

où :

σ_A : la section de capture de l'élément A

λ_A : le libre parcours moyen

T_A : le facteur de transmission, proportionnel à l'énergie cinétique.

D'où :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1,77} \cdot \frac{n_A}{n_B}$$

Les valeurs des sections de capture et des énergies cinétiques correspondantes sont portées dans le tableau 3 de la partie expérimentale (page : 17) Les valeurs des rapports (Ni/Ni+W)S.P.X. déterminés par S.P.X. après divers traitements de nos catalyseurs sont reportés dans le tableau I-9

1 - 2 - 1 - Précurseurs

Les rapports (nNi/nNi+nW)S.P.X. des catalyseurs calcinés à 500°C sous azote sont peu différents des valeurs théoriques . On peut cependant remarquer que les valeurs de ce rapport déterminées par S.P.X. sont systématiquement inférieures aux valeurs théoriques (figure I-23), la différence étant nettement plus marquée pour le NW86, plus riche en Ni. Il est donc possible que cela traduise un léger enrichissement de la surface en W par rapport à la composition moyenne ; cet enrichissement serait plus marqué pour le catalyseur NW86 qui pourrait être constitué d'un noyau de NiO (qui semble être détecté par la forme du signal Ni2p3/2 de la figure I-1 page 36) recouvert de tungstate de nickel. Cette structure expliquerait les rapports nNi/nNi+nW sensiblement égaux pour les catalyseurs plus riches en Ni que NiWO₄. Par contre pour une teneur relative en Ni inférieure à 50% on formerait WO₃ à côté de NiWO₄.

1 - 2 - 2 - Catalyseurs réduits

Après réduction des catalyseurs à 500°C et à 600°C par l'hydrogène les rapports $(Ni/Ni+W)S.P.X.$ restent en général sensiblement les mêmes par rapport aux précurseurs neufs, figure I-24. L'enrichissement superficiel en tungstène observé par les solides calculés à 500°C se maintient donc, et semble même augmenter pour le NW68. Cette observation est en bon accord avec la plus grande oxydation du tungstène par rapport au nickel signalé auparavant lors du transfert des échantillons dans le spectromètre.

1 - 2 - 3 - Dans les catalyseurs carburés

Les rapports $(Ni/Ni+W)S.P.X.$ dans les catalyseurs carburés sont rassemblés dans le tableau I-9 et comparés à ceux trouvés dans les précurseurs neufs et réduits; on remarque que ce rapport est toujours inférieur au rapport stoechiométrique $(Ni/Ni+W)$, traduisant ainsi une légère diminution d'atomes de nickel au profil du tungstène en surface. Le rapport $(Ni/Ni+W)S.P.X.$ dans le catalyseur riche en nickel NW 86 est environ 4 fois plus faible que dans la composition massique, ceci peut être expliqué par l'important dépôt de carbone qui masque les atomes de nickel.

Figure I-23 :

Rapport $(Ni/Ni+W)_{STO}$, déterminé par analyse chimique, en fonction de $(Ni/Ni+W)_{S.P.X.}$ dans NWX neufs

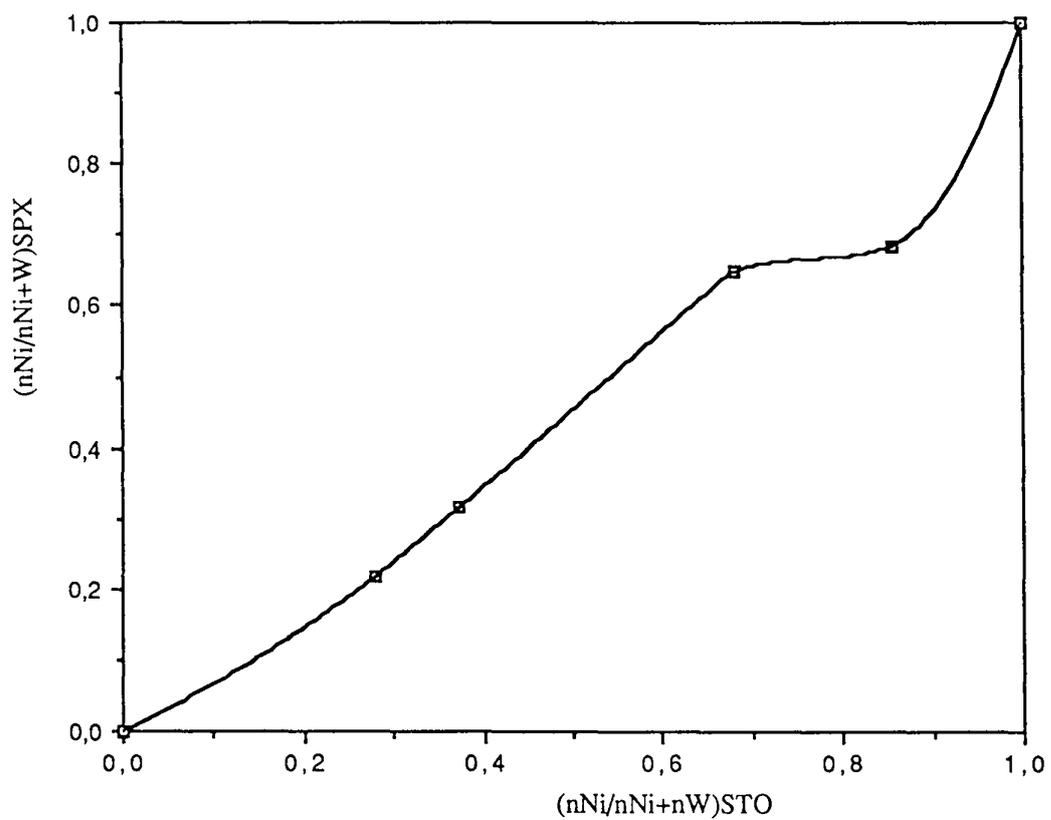
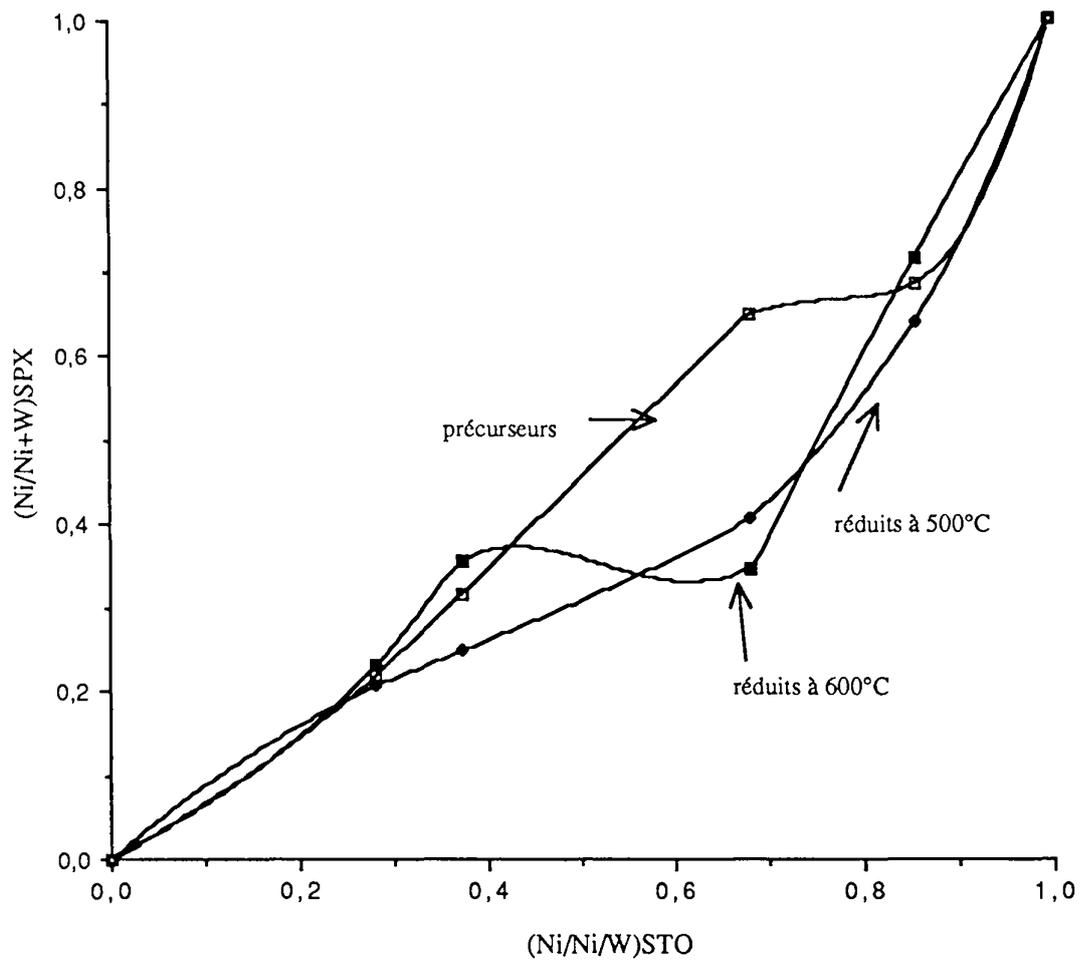


Figure I-24 :

Catalyseurs NWX précurseurs et réduits



Catalyseurs	$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$	^(a) $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$	^(b) $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$	^(c) $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$	^(d) $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$
NW100	1	1	1	1	1
NW86	0,856	0,685	0,641	0,716	0,202
NW68	0,68	0,648	0,406	0,346	0,519
NW37	0,372	0,316	0,248	0,353	0,264
NW28	0,28	0,218	0,206	0,23	0,195
NW0	0	0	0	0	0

Tableau : I-9 Composition massique et superficielle des catalyseurs Ni-W

(a) : précurseurs neufs

(b) : après réduction à 500°C

(c) : après réduction à 600°C

(d) : après traitement :

- NW100 , NW37,NW28 et NW0 par le mélange n-hexane-H₂ à 600°C/10h

- NW86 et NW68 par le mélange méthanol-H₂ à 600°C+ test avec le cyclohexane à 300°C

I - 2 - Les catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

Les énergies de liaisons des différents niveaux ont été calculées par rapport au niveau Al₂p à 74,8 eV.

2 - 1 - Etat du nickel et du tungstène

2 - 1 - 1 - Les précurseurs neufs

Les précurseurs ont été analysés par S.P.X. après chauffage sous azote pur à 500°C pendant 15 heures, le transfert dans le spectromètre se fait à l'air.

a - Tungstène

La figure I-25 rassemble les photocopies du tungstène au niveau W_{4f}5/2,7/2 dans les précurseurs Ni-W/Al₂O₃ et le tableau I-10 les valeurs des énergies de liaison des différents éléments.

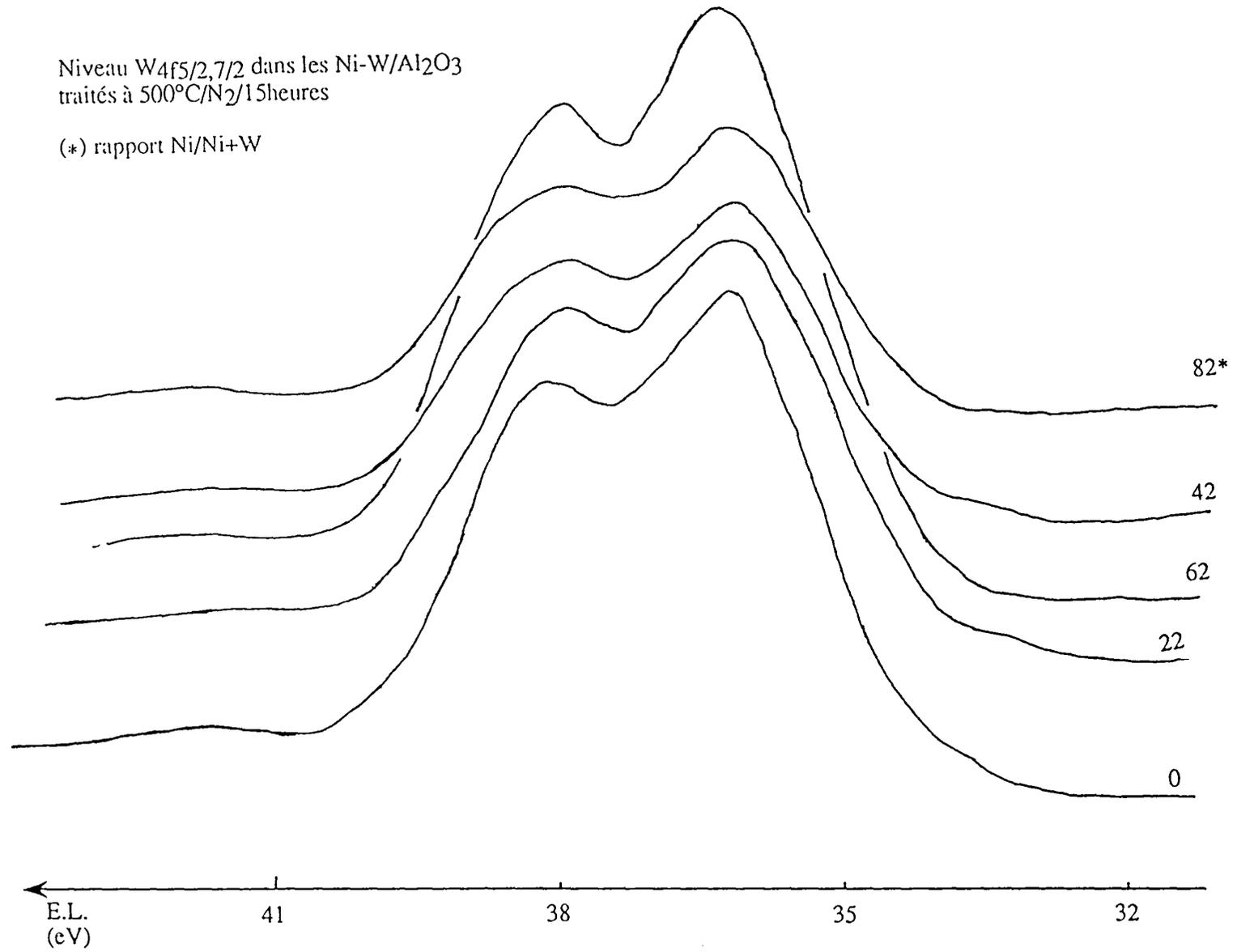
Pour tous les échantillons le niveau W_{4f}7/2 est pointé à 36,2±0,1eV ce qui correspond à un tungstène au degré d'oxydation +6. Il est cependant difficile de préciser à quel composé le spectre correspond plus particulièrement à cause de la grande proximité des énergies de liaison de W_{4f}7/2 dans la phase WO₃, aluminate de tungstène, tungstate de nickel ou polytungstate (tableaux I-2 et 3). Il faut noter cependant que la largeur à mi-hauteur du photopic W_{4f}7/2 est toujours sensiblement égale à 2,2 eV et on ne décèle aucune évolution notable dans l'allure des spectres lorsque le rapport Ni/Ni+W change. Comme l'énergie de liaison correspondant au niveau W_{4f}7/2 dans le tungstate de nickel semble en moyenne légèrement inférieure à celles correspondant à WO₃ ou au tungstate d'aluminium, s'il y avait formation de tungstate de nickel, sa présence en proportions variables à différentes teneurs relatives en nickel devrait entraîner un élargissement du pic qui de plus varierait avec la composition du catalyseur. Il ne semble donc pas que l'on ait formé du tungstate de nickel au cours du séchage du catalyseur sous azote à 500°C. Mais il n'est pas impossible que l'on ait formé un composé ternaire entre NiO, WO₃ et Al₂O₃. Il est difficile de tirer des conclusions quant à la présence de tungstate d'aluminium ou de polytungstates.

D'autres études reportées dans la littérature conduisent aux mêmes conclusions. En particulier sur WO₃/γAl₂O₃ et Ni-W/γAl₂O₃, De Beer (57), Iannibello (58) et Hercules (59) par spectrométrie Raman n'ont pas réussi à choisir entre un polytungstate ou des espèces WO₄²⁻ tétraédriques déformées.

Figure : I-25

Niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ dans les Ni-W/ Al_2O_3
traités à $500^\circ C/N_2/15$ heures

(*) rapport Ni/Ni+W

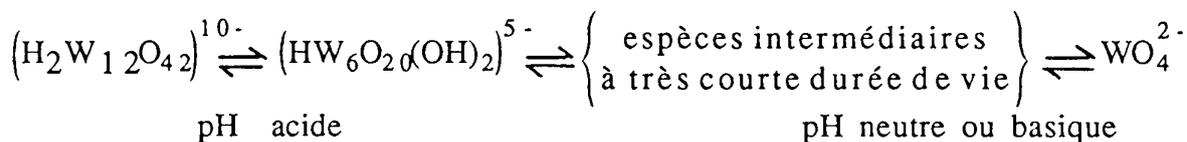


b - Nickel

Dans la figure I-26 sont portés les spectres du nickel au niveau Ni2p3/2.

L'échantillon (NWA100, catalyseur au nickel seul) séché à 110°C présente au niveau Ni2p3/2 le spectre caractéristique de l'hydroxyde de nickel (El = 856,8±0,1 eV et largeur à mi-hauteur = 2,5 eV). Après séchage à 500°C sous azote l'énergie de liaison du nickel au niveau 2p3/2 reste sensiblement la même, alors que la largeur à mi-hauteur devient de 3,4 eV, le spectre de l'aluminium au niveau Al2p est également modifié par ce traitement ; en effet sa largeur à mi-hauteur passe de 2,25 à 2,6 eV. Lorsque les catalyseurs s'enrichissent en tungstène, aucune modification n'est décelée pour l'énergie de liaison du niveau Ni2p3/2 (856,8±0,1 eV) par contre la largeur à mi-hauteur du pic diminue et passe à 2,4±0,15 eV alors que celle du tungstène au niveau W4f7/2 ne varie pas et est égale à 2,2 eV.

On peut penser que lors de la préparation des catalyseurs les ions WO_4^{2-} provenant de la dissolution du métatungstate d'ammonium (60)



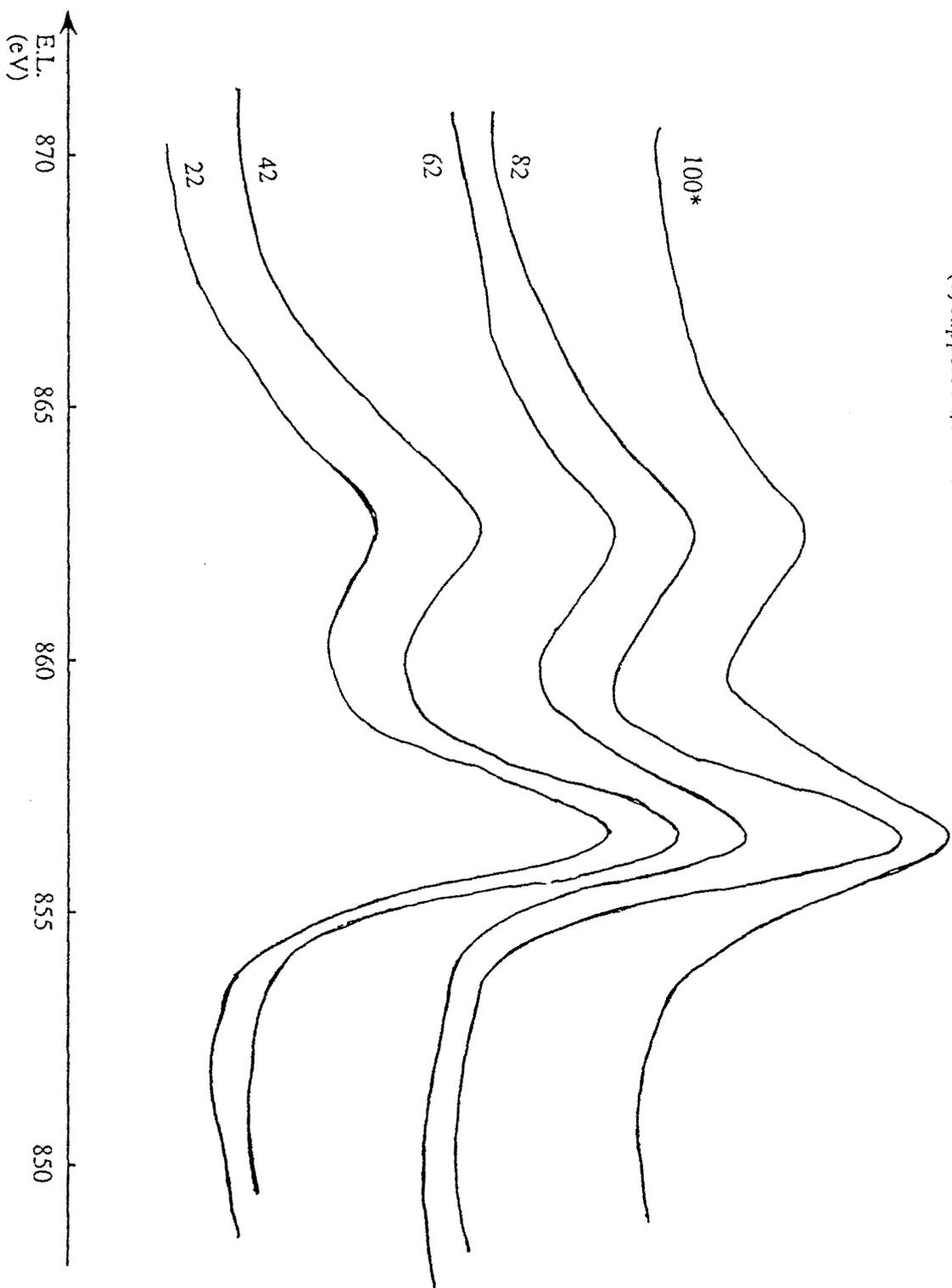
se déposent en premier sur l'alumine et diminuent le phénomène d'interaction nickel-alumine observé dans le catalyseur NWA100 et NWA82 riche en nickel.

Une autre explication pourrait être avancée compte-tenu du fait que la teneur en Ni du NWA100 est plus élevée que dans les autres catalyseurs : l'élargissement à base du pic centré à 856,9 eV pourrait provenir de la formation de cristallites de NiO à côté de l'aluminate de Ni (ou de NiO en forte interaction avec Al₂O₃). Les deux phénomènes peuvent d'ailleurs se produire simultanément.

Figure : I-26

Niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ dans les Ni-W/Al₂O₃
traités à 500°C/N₂/15heures

(*) rapport Ni/Ni+W



Catalyseurs	%Ni/Ni+W	Energies de liaison en (eV)				
		Ni2p3/2	W4f5/2	W4f7/2	O1s	C1S
NWA100	100	856,9 - 862,4	/	/	/	285,5
NWA82	81,55	856,8 - 862,5	37,9	36,1	531,8	285,4
NWA62	62,4	856,8 - 862,5	38	36,2	531,8	285,1
NWA42	42	856,8 - 862,5	37,9	36,1	531,8	285,1
NWA22	21,6	856,9 - 862,7	38	36,2	531,8	285
NWA0	0	/	38	36,2	531,6	284,8

Tableau : I-10

Energies de liaison des différents éléments dans les précurseurs supportés neufs Ni-W/Al₂O₃

2 - 1 - 2 - Dans les catalyseurs réduits

Les catalyseurs ont été réduits par l'hydrogène dans un réacteur en U qu'on peut isoler de l'air grâce à deux robinets et le transfert pour l'analyse S.P.X. se fait dans une boîte à gants purgée et remplie d'azote.

a - Tungstène

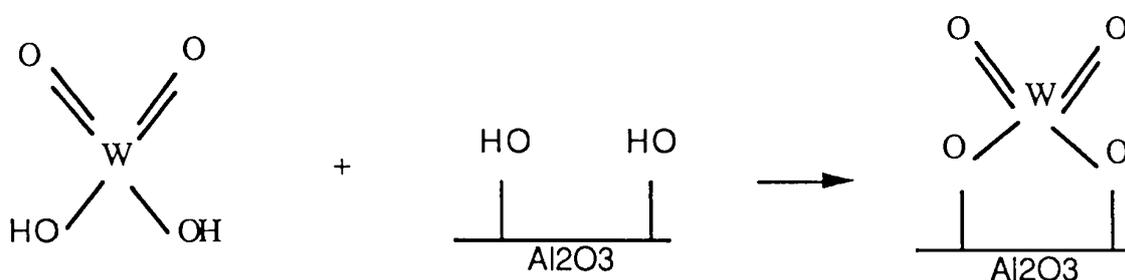
Les spectres correspondant au niveau W4f5/2,7/2 dans les catalyseurs supportés sur alumine et réduits par l'hydrogène à 500°C, 600°C ou à 800°C sont portés dans la figure I-27 et les valeurs des énergies de liaison dans le tableau I-11. On peut remarquer que :

- Les spectres des catalyseurs NWA0, NWA42, NWA62 et NWA82 réduits par l'hydrogène à 500°C ou à 600°C ressemblent sensiblement à ceux trouvés dans les précurseurs séchés à 500°C par l'azote, les valeurs des énergies de liaison aux niveaux W4f5/2,7/2 sont respectivement d'environ (38 , 36,2 eV) correspondant au tungstène à l'état W⁺⁶ et aucune trace de tungstène métallique (W⁰) ou de degré d'oxydation inférieur n'est décelée, ceci confirme l'existence d'interaction entre le tungstène et l'alumine puisque nous avons montré précédemment que le tungstène pur non supporté est totalement réduit par l'hydrogène à 500°C, ceci montre que

dans les catalyseurs supportés et calcinés, le tungstène n'est pas sous forme de W_2O_7 mais sous une autre forme difficilement réductible par l'hydrogène.

Biloen et Pott (42) ont montré par S.P.X. que $W_2O_7/\gamma-Al_2O_3$ ne se réduit pas à $(550^\circ C/H_2/2h)$ ce qu'ils ont expliqué par une interaction entre W_2O_7 et le support et formation de $Al_2(WO_4)_3$ dans lequel l'espèce WO_4^{2-} est très stable et difficile à réduire.

Hercules et Coll (39) ont montré que $Al_2(WO_4)_3$ ne se réduit pas par l'hydrogène à $550^\circ C$ et proposent un modèle d'interaction du tungstène supporté sur de l'alumine lors de la calcination semblable au modèle proposé par DUFAUX et Coll (61) pour $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$.



Cette représentation très schématique a le mérite d'illustrer l'interaction avec le support mais est probablement incomplète car d'autres entités polymérisées ou des phases bien définies peuvent également être présentes.

- Pour les catalyseurs NWA22 et NWA42 réduits par l'hydrogène à $800^\circ C$, on observe des signaux larges et complexes correspondant à un mélange d'oxydes de tungstène de degrés d'oxydation intermédiaires, ainsi que la présence de 2 maximums plus ou moins nets vers 31,5 et 33,7 eV correspondant au niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ du tungstène métal W^0 .

- La quantité de tungstène réduite en W^0 dans le catalyseur NWA22 est visiblement supérieure à celle dans le catalyseur NWA42, ceci est sans doute dû à une réoxydation plus forte du NWA42 lors du transfert en boîte à gants.

b - Le nickel

Les spectres du nickel au niveau $2p_{3/2}$ sont portés dans la figure I-28. Contrairement au tungstène ils sont influencés par la réduction. Dès $600^\circ C$ on observe l'apparition d'un pic à $852,9 \pm 0,1$ eV caractéristique du

Figure : I-27

Niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ dans les Ni-W/ Al_2O_3 réduits par l'hydrogène

- (a) 500°C/ H_2 /10h
- (b) 600°C/ H_2 /10h
- (c) 800°C/ H_2 /10h

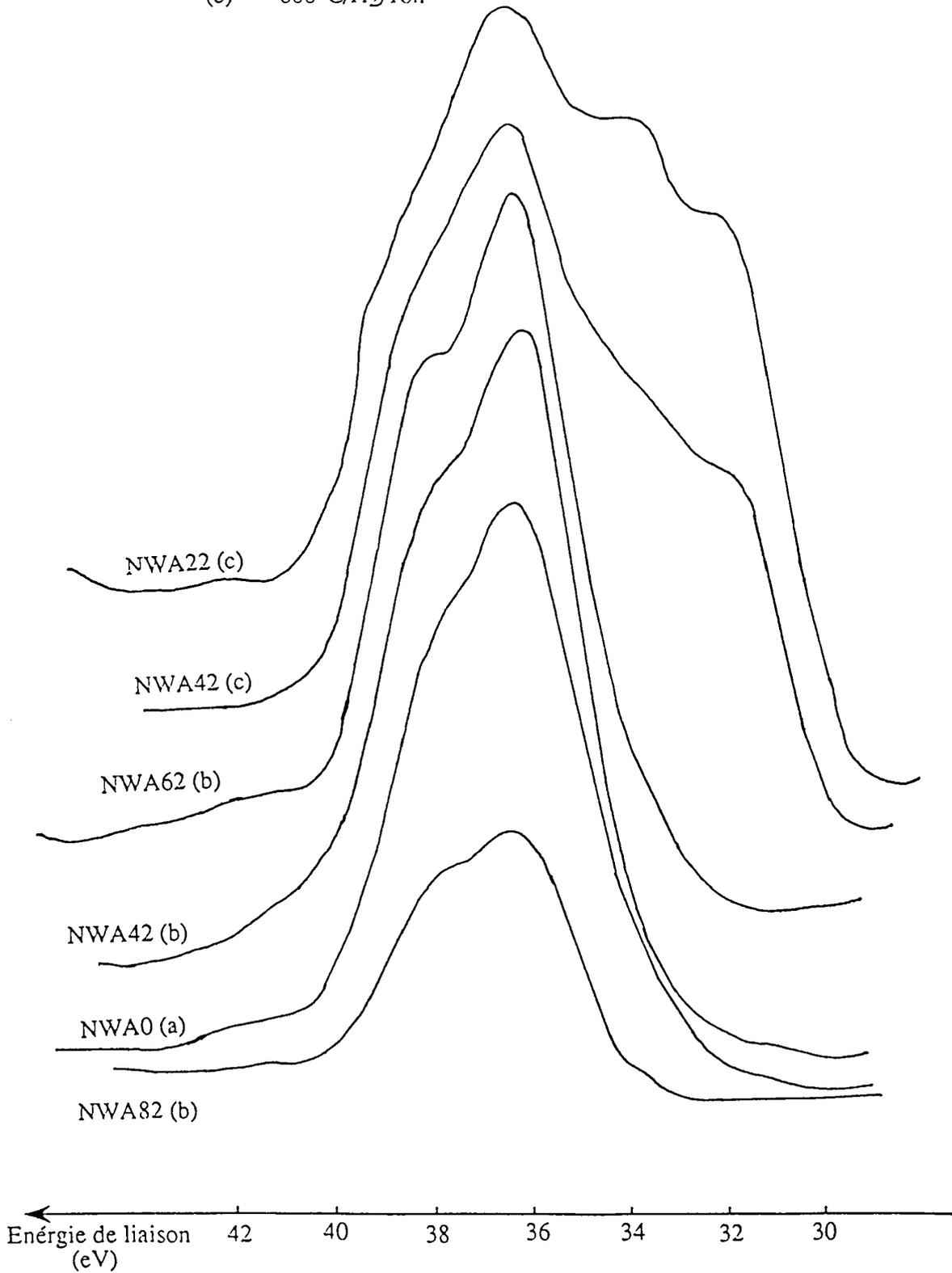
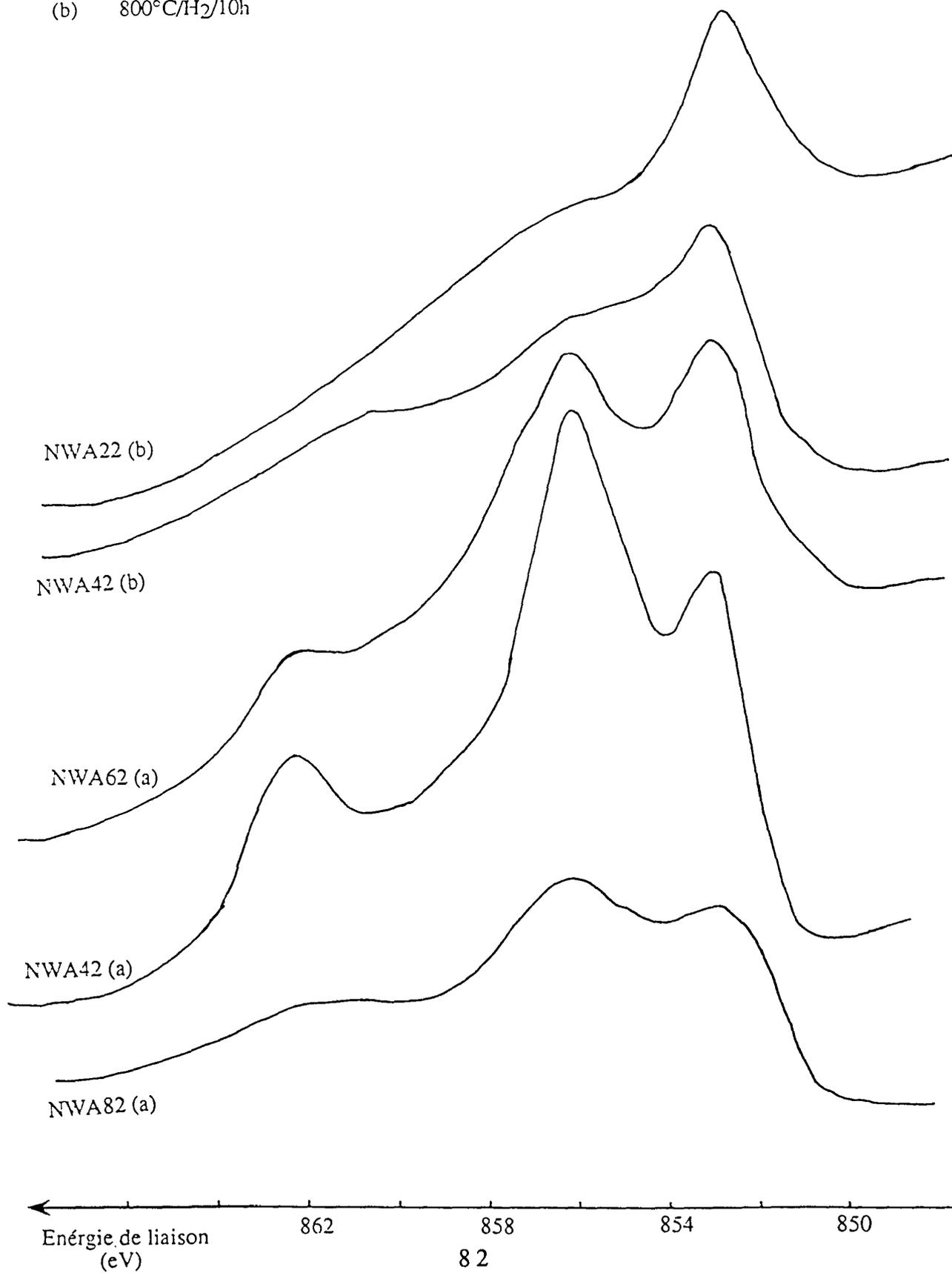


Figure : I-28

Niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ dans les $Ni-W/Al_2O_3$
réduits par l'hydrogène

- (a) 600°C/H₂/10h
- (b) 800°C/H₂/10h



Catalyseurs	%Ni/Ni+W	Energies de liaison en (eV)			
		Ni2p3/2	W4f7/2	O1s	C1s
NWA0 (a)	0	/	36,1	531,2	284,5
NWA22 (c)	21,6	860,6 - 852,9 856,4	36,1 - 31,5	531,2	284,7
NWA42 (b)	42	860,5 - 852,9 856,3	36,3	531,3	284,4
NWA42 (c)	42	860,4 - 852,9 856,2	36 - 31,5	531,4	284,9
NWA62 (b)	62,4	862,2 - 853 856,4	36,1	531,2	284,9
NWA82 (b)	81,55	862,3 - 853 856,4	36,2	531,6	284,9

Tableau : I-11

Energies de liaison des différents éléments dans les précurseurs supportés Ni-W/Al₂O₃ réduits par l'hydrogène

(a) : 500°C
(b) : 600°C
(c) : 800°C

Catalyseurs	NWA0 (a)	NWA22 (c)	NWA42 (b)	NWA42 (c)	NWA62 (b)	NWA82 (b)
Ni°/Nitotal	/	60	20	33	28	30
W°/Wtotal	0	41	0	33	0	0

Tableau : I-12

Pourcentage de nickel ou de tungstène metal dans les précurseurs supportés Ni-W/Al₂O₃ réduits par l'hydrogène

(a) : 500°C
(b) : 600°C
(c) : 800°C

nickel métallique Ni°. Nous avons montré dans le paragraphe précédent (1-1-2 page 32) que l'oxyde de nickel massique NiO est réduit totalement par l'hydrogène à 300°C, la présence de nickel non réduit même après traitement sous hydrogène à 600°C montre une fois de plus que le nickel est en forte interaction avec le support et par analogie avec le tungstène, on peut penser à la formation d'aluminate de nickel (NiAl₂O₄) difficile à réduire.

- A 800°C la quantité de nickel réduite dans les catalyseurs NWA22 et NWA42 est plus importante qu'après réduction à 600°C.

Dans le tableau I-12 nous avons essayé d'évaluer la proportion de nickel et de tungstène à l'état métallique (Ni° ou W°) par rapport au nickel ou au tungstène total ; les pourcentages sont entachés d'une grande erreur expérimentale (la méthode de calcul est détaillée dans la partie expérimentale page 16)

2 - 1 - 3 - Les catalyseurs carburés

Après le traitement carburant, les catalyseurs sont passivés sous azote contenant de l'oxygène (environ 2 % en volume) ce qui nécessite un prétraitement par l'hydrogène juste avant l'analyse S.P.X. pour réduire l'oxyde de tungstène formé lors de celle-ci ; B. VIDICK (62) a montré que pour un carbure de tungstène massique un traitement par l'hydrogène à 300° C suffit pour réduire cet oxyde superficiel.

Dans notre étude les catalyseurs supportés ont été prétraités "in-situ" dans le spectromètre par l'hydrogène à 600°C pendant 10 heures. Cette température élevée choisie est nécessaire pour les catalyseurs supportés (16) à cause des interactions avec l'alumine qui conduisent à des combinaisons plus difficilement réductibles.

b - Résultats

- Catalyseur au tungstène seul NWA0

Dans la figure I-29, sont représentés les photopics W_{4f}5/2,7/2 du tungstène dans le catalyseur NWA0 après différents modes de carburation.

On remarque que les spectres sont larges et complexes correspondant à un mélange de tungstène sous forme oxyde, métal et/ou carbure.

Le traitement par le mélange méthanol-hydrogène à 800°C ne semble pas carburer le catalyseur car on n'observe pas de pic correspondant à la forme carbure du tungstène ; les pics du niveau W_{4f}5/2,7/2 à 33,7 et 31,5 eV correspondant à un tungstène métal et ceux à 35,6 et 37,7 eV à un tungstène proches de W^{VI}.

Par contre, le catalyseur se carbure par le mélange hexane-hydrogène à 600°C ou à 800°C et avec le méthane en présence d'hydrogène à 800°C; en effet le tungstène donne un pic au niveau W4f7/2 à 32,2 eV correspondant à un carbure de tungstène. A partir des surfaces des différents pics nous avons évalué le pourcentage de tungstène sous forme carbure par rapport au tungstène total (tableau I-13).

Figure : I-29

Niveau W4f5/2,7/2 du catalyseur NWA0 traité par :

- (a) n-C₆H₁₄+H₂/600°C/10h
- (b) n-C₆H₁₄+H₂/800°C/10h
- (c) CH₄+H₂/800°C/24h
- (d) CH₃OH+H₂/800°C/24h

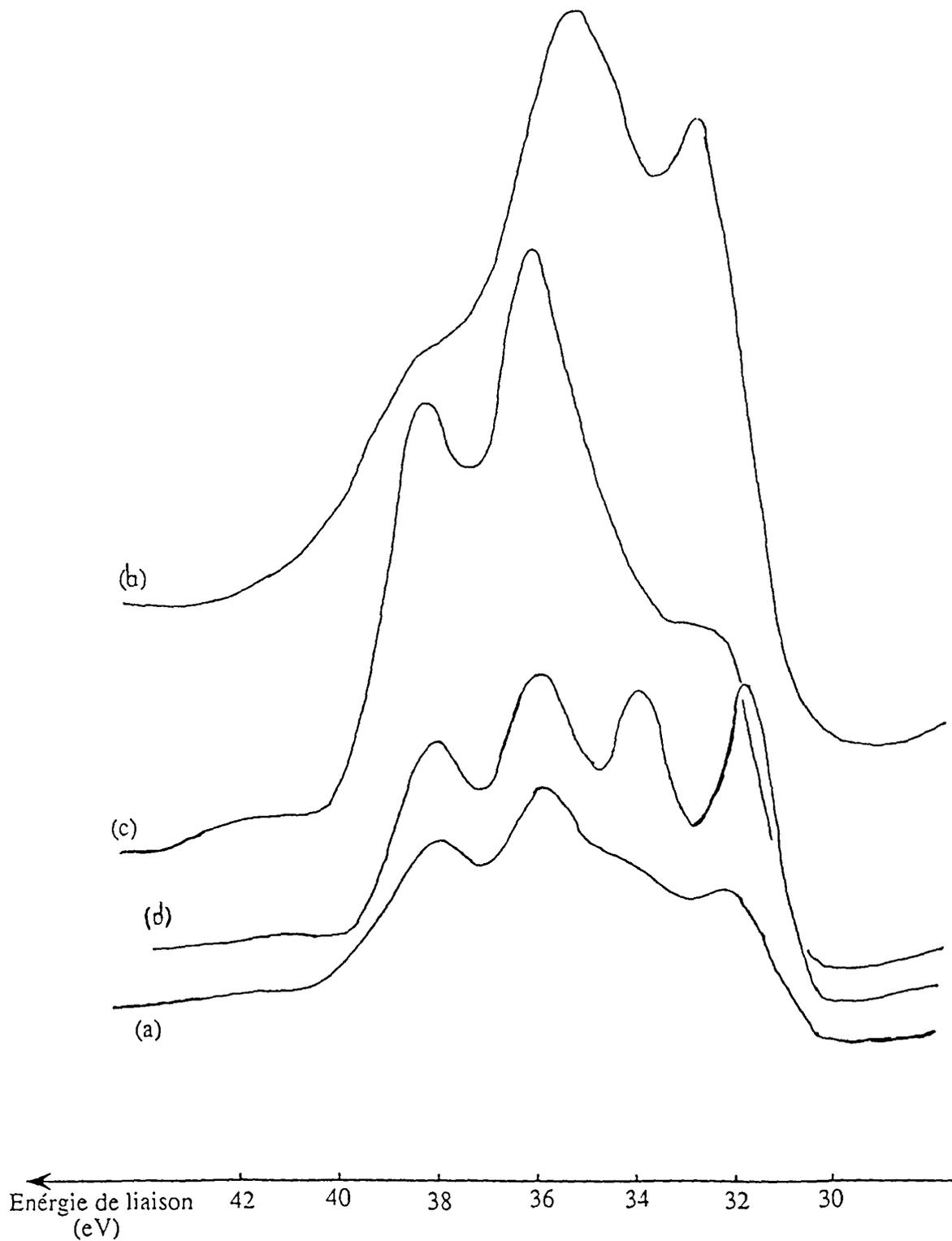
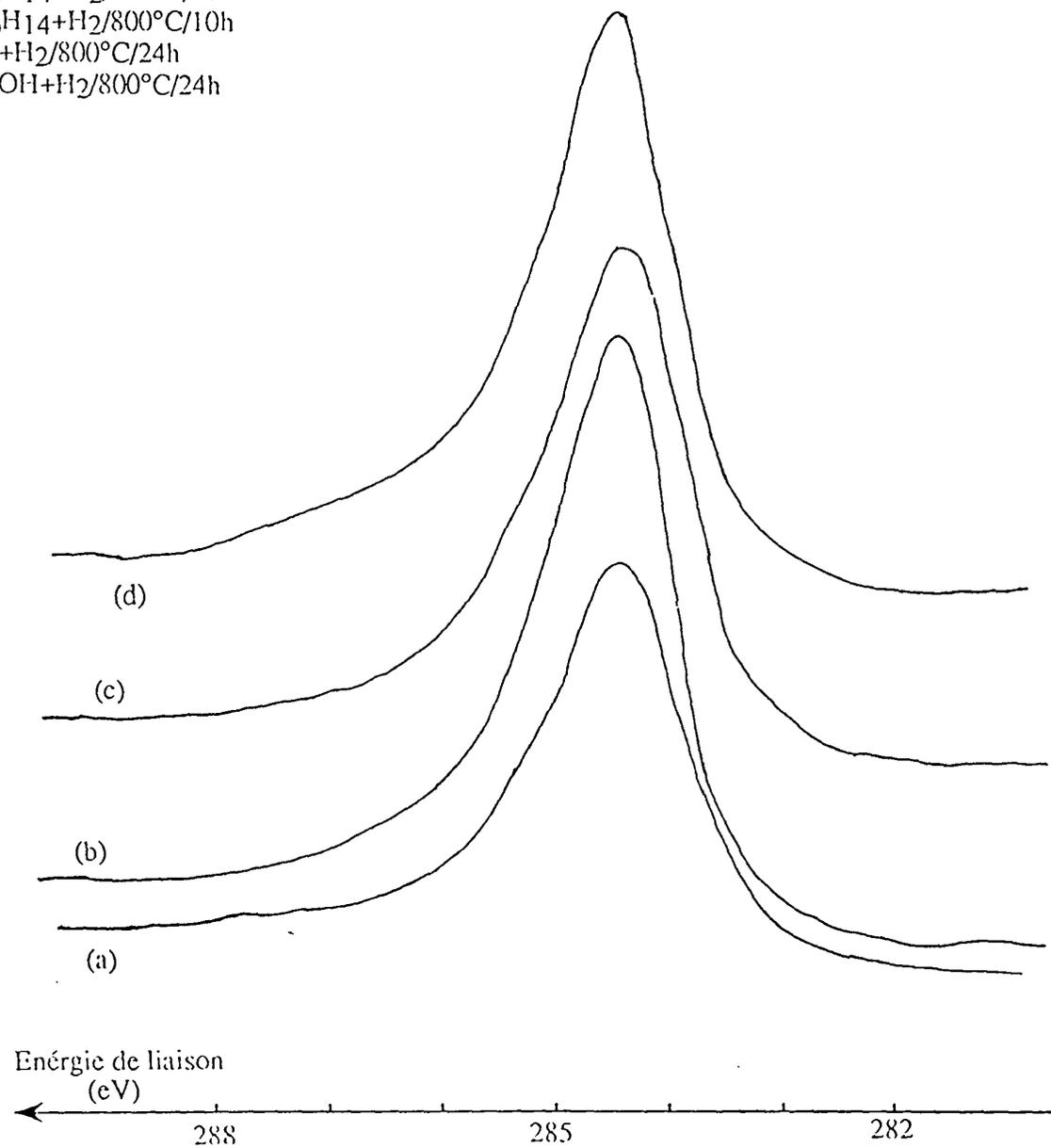


Figure : I-30

Niveau C1S du catalyseur NWA0 traité par :

- (a) n-C₆H₁₄+H₂/600°C/10h
- (b) n-C₆H₁₄+H₂/800°C/10h
- (c) CH₄+H₂/800°C/24h
- (d) CH₃OH+H₂/800°C/24h



Les valeurs du tableau I-13 nous montrent que la carburation à 800°C par l'hexane donne le meilleur pourcentage de carbure de tungstène : le triple de la quantité trouvée par la carburation avec le méthane et environ le double de celle trouvée par une carburation avec le même agent carburant (hexane) mais à plus basse température, à 600°C.

Les spectres du carbone au niveau C_{1S} (figure I-30) correspondant au même catalyseur après les différents modes de traitements carburants ont une énergie de liaison de 284,4 eV et une largeur à mi-hauteur d'environ 1,5±0,05 eV caractéristique du carbone libre. On remarque l'absence de carbone type carbure à 283 eV, masqué par le dépôt de carbone libre lors de la carburation. En effet le rapport atomique (C/W)S.P.X. (tableau I-13) passe d'environ 3 dans le catalyseur neuf à environ 50 dans le catalyseur carburé (tableau I-13) soit un rapport d'environ 15. Après les différentes carburations la surface du catalyseur est donc polluée par un important dépôt de carbone.

- Catalyseur au nickel seul (NWA100)

Dans la figure I-31 est représenté le spectre du nickel au niveau Ni_{2p3/2} dans le catalyseur NWA100 carburé avec le mélange méthanol-hydrogène à 800°C pendant 4 heures, il se compose d'un pic à 856,4±0,1 eV correspondant à du Ni²⁺, et d'un épaulement vers 853 eV correspondant à du nickel métallique, l'énergie de liaison du carbone au niveau C_{1S} est de 285,1 eV (figure I-32). Ceci montre, comme pour le catalyseur au tungstène seul (NWA0), que le traitement avec le méthanol est inefficace pour carburer l'échantillon.

Par contre, le spectre du nickel au niveau Ni_{2p3/2} (figure I-31) dans NWA100 carburé par un mélange n-hexane-hydrogène à 600°C pendant 8h30 présente une énergie de liaison correspondant au maximum apparent à environ 853,8±0,2 eV. On remarque que le pic est très large correspondant à un mélange d'espèces difficiles à identifier. Dans ce pic, il y a sans doute du nickel carbure puisque le carbone au niveau C_{1S} (figure I-32) a une énergie de liaison de 283 eV correspondant à du carbone type carbure.

Le rapport atomique (C/Ni)S.P.X. passe de 1,6 dans le catalyseur neuf à 74,8 dans le catalyseur carburé avec le méthanol et à 104 pour une carburation avec le n-hexane à 600°C. Ce qui montre que le dépôt de carbone est plus important dans la carburation avec l'hexane avec un rapport d'environ 60 par rapport au catalyseur neuf.

- NWA22

Dans la figure I-33 sont reproduits les spectres au niveau $W_{4f5/2,7/2}$ dans le catalyseur NWA22 traités avec le n-hexane- H_2 à $600^\circ C$ pendant 4 heures ou avec le mélange méthanol - hydrogène à $800^\circ C$ pendant 24 heures. On remarque que le spectre du tungstène au niveau $W_{4f5/2,7/2}$ dans le catalyseur carburé avec le méthanol (figure I-33) donne un tungstène type W^{+6} (l'énergie de liaison du $W_{4f7/2}$ est d'environ 36,4 eV) et un pic de très faible intensité correspondant à un tungstène type carbure, (l'énergie de liaison du $W_{4f7/2}$ est d'environ 32,2 eV).

La carburation avec le n-hexane à $600^\circ C$ donne environ 36 % de tungstène type carbure, une phase oxyde persiste.

Le nickel au niveau $2p_{3/2}$ (figure I-31) donne un pic très large le maximum apparent à une énergie de liaison d'environ $854,4 \pm 0,2 eV$, correspondant peut-être à un mélange de nickel carbure et metal .

L'énergie de liaison du C_{1s} (figure I-32) est de 285,5 eV il présente un épaulement vers les plus basses énergies de liaison correspondant à du carbone type carbure à environ 283 eV pour les deux carburations .

Le rapport $(C/Ni+W)_{S.P.X.}$ est d'environ 10 pour les deux carburations . Contrairement aux catalyseurs monométalliques la quantité de carbone déposé est très faible dans ce catalyseur mixte (NWA22) et il est carburé partiellement avec le méthanol - hydrogène à $800^\circ C$.

- NWA42

Ce catalyseur a été traité soit par le mélange méthanol-hydrogène pendant 24 heures ou par le mélange hexane-hydrogène à $600^\circ C$ pendant 4 ou 10 heures .

Les spectres du tungstène au niveau $W_{4f5/2,7/2}$ (figure I-33) ne font apparaître aucune forme du tungstène carbure et cela quel que soit le mode de carburation ; en effet l'énergie de liaison du niveau $W_{4f7/2}$ est d'environ $36 \pm 0,1 eV$ correspond à une espèce W^{+6} .

Par contre le niveau C_{1s} du carbone (figures I-32) a une énergie de liaison d'environ 283,3 eV correspondant à un carbone type carbure. Ce carbone est sans doute lié au nickel puisque le niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ (figure I-31) présente en plus du nickel type oxyde à environ 856,2 eV un épaulement vers les plus basses énergies de liaison correspondant à un nickel engagé dans une phase carbure.

Figure : I-31

Niveau Ni_{2p3/2} dans les Ni-W/Al₂O₃ traités par :

- (a) n-C₆H₁₄+H₂/600°C
- (b) CH₃OH+H₂/800°C

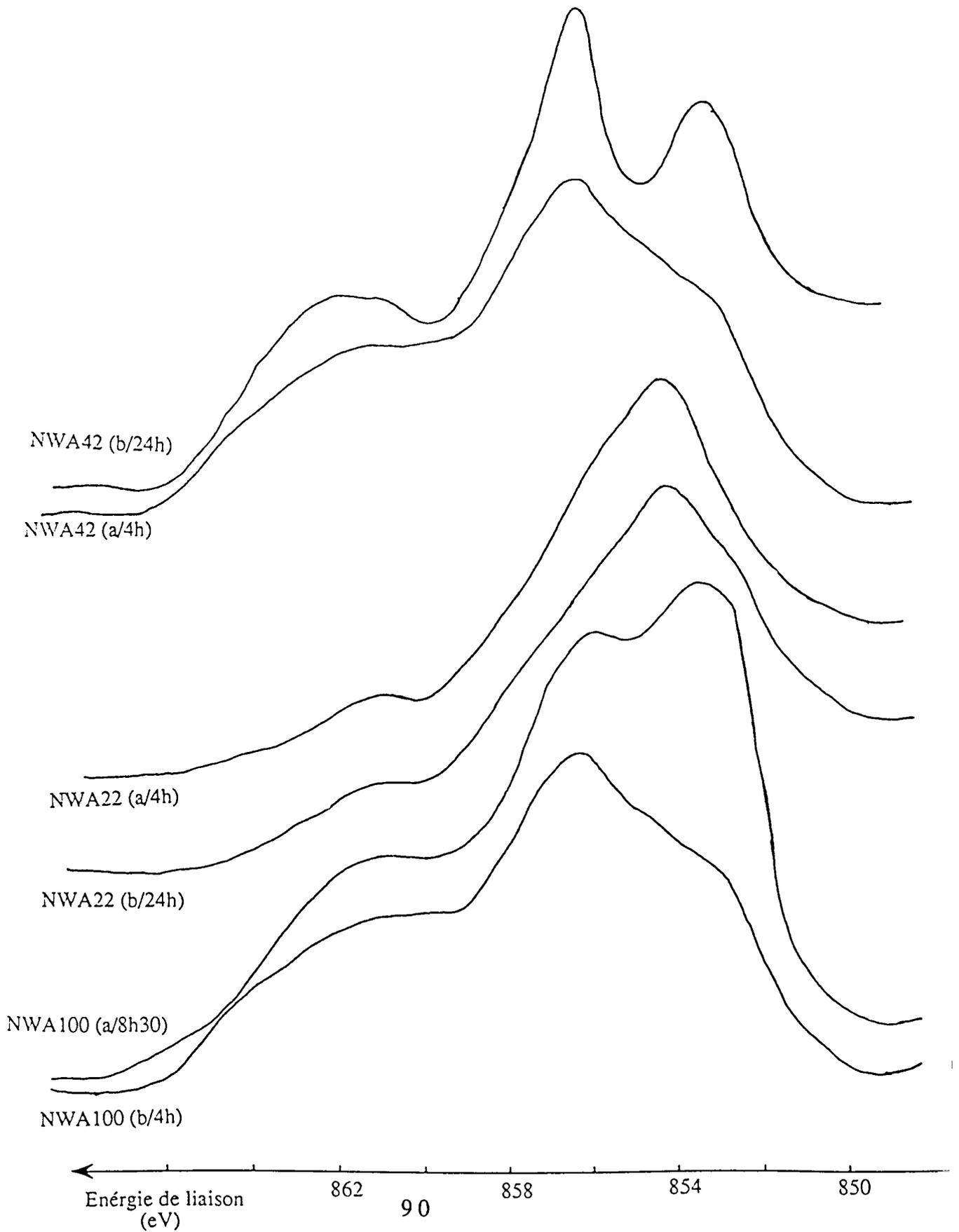


Figure : I-32

Niveau C1S dans les Ni-W/Al₂O₃ traités par :

- (a) n-C₆H₁₄+H₂/600°C
- (b) CH₃OH+H₂/800°C

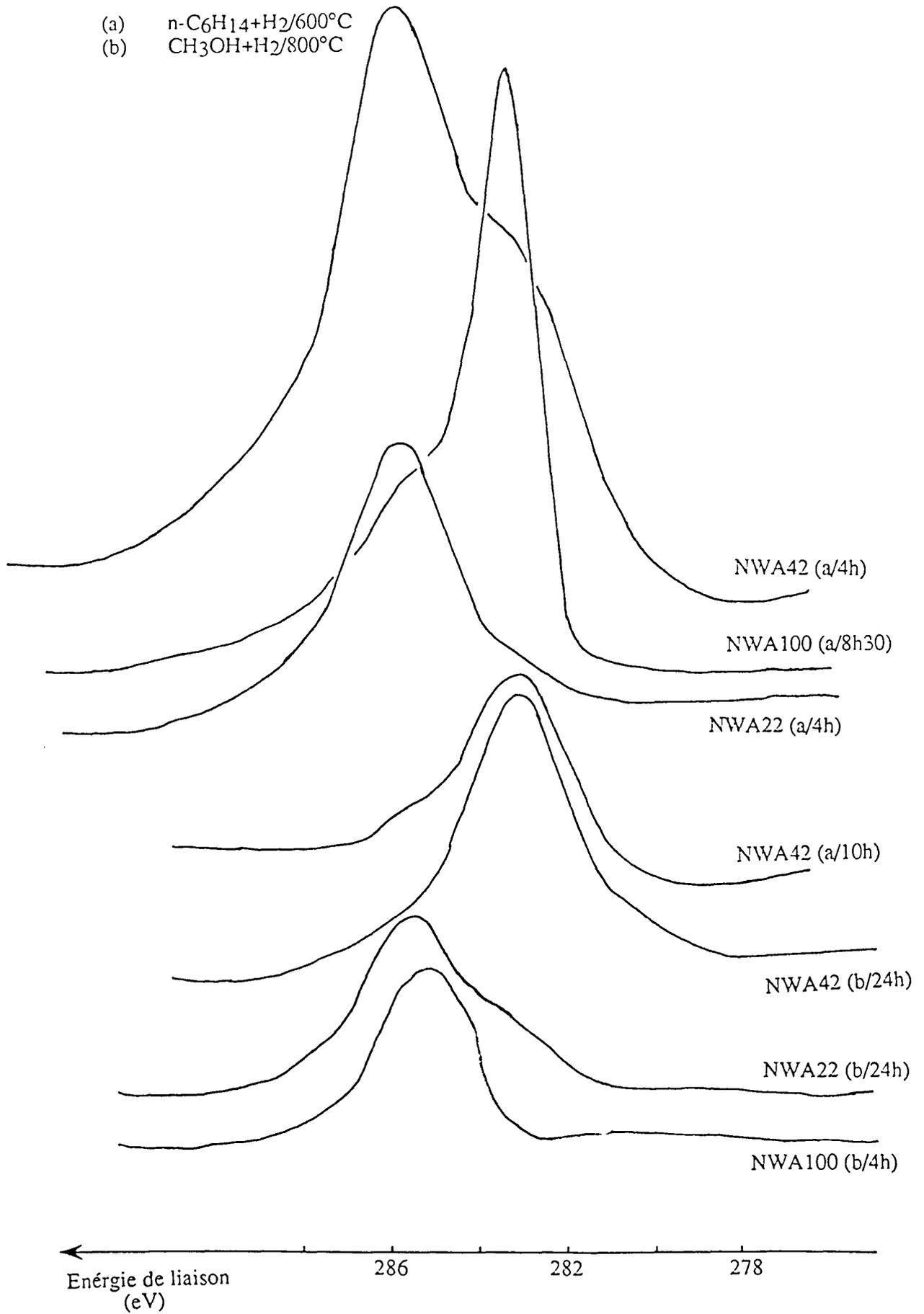
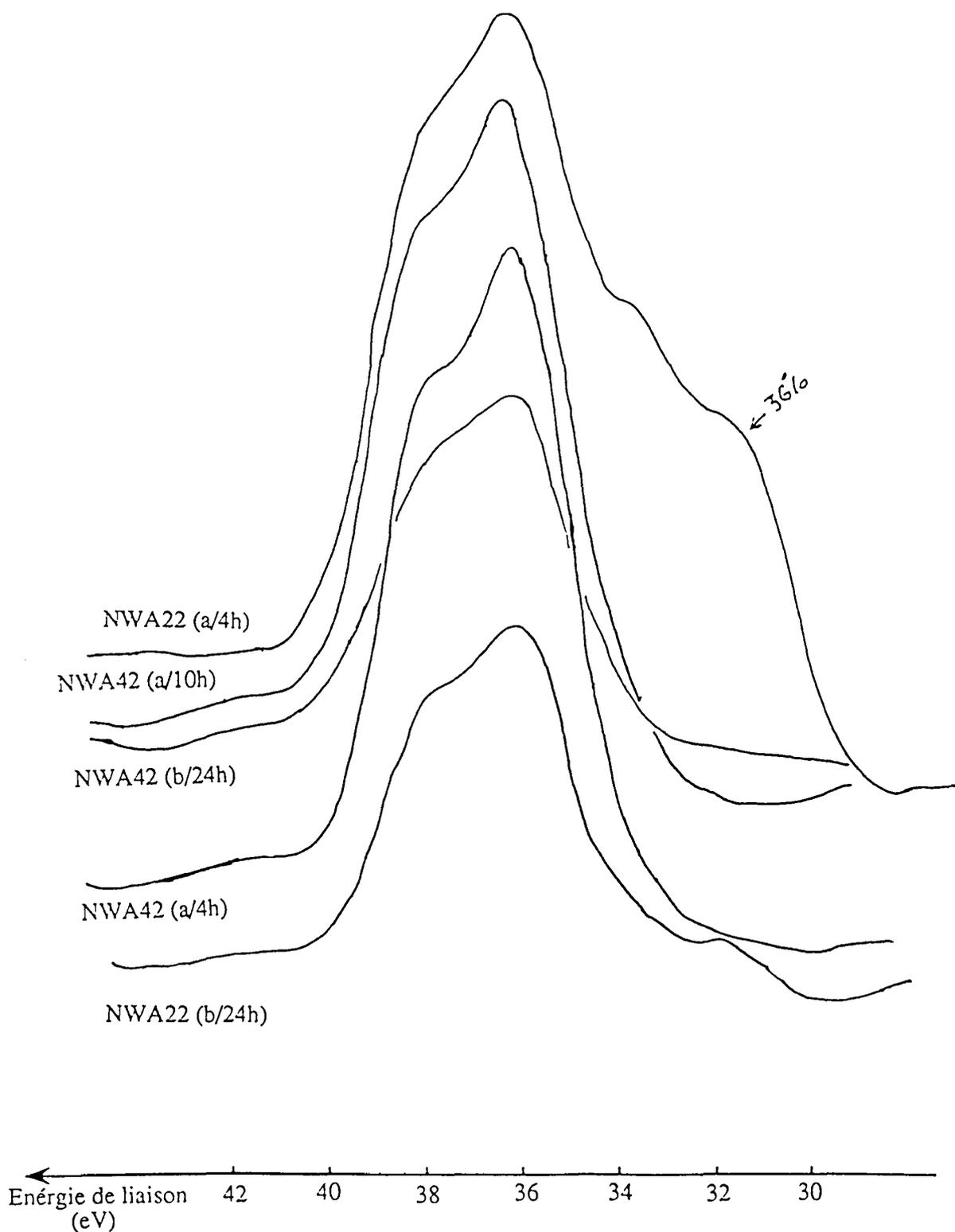


Figure : I-33

Niveau W_{4f5/2,7/2} dans NWA22 et NWA42 traités par :

- (a) n-C₆H₁₄+H₂/600°C
- (b) CH₃OH+H₂/800°C



- NWA62

Ce catalyseur a subi deux modes de carburations :

- avec un mélange méthanol-hydrogène à 800°C pendant 19 heures
- avec un mélange n-hexane-hydrogène à 800°C pendant 10 heures.

Le doublet $W_{4f_{5/2,7/2}}$ est mal résolu, l'énergie de liaison au niveau $W_{4f_{7/2}}$ est d'environ $36,3 \pm 0,1$ eV correspondant à un tungstène W^{+6} (figure I-34). Le catalyseur carburé avec le mélange méthanol - hydrogène à 800°C présente au niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ un pic de très faible intensité correspondant probablement à du tungstène type carbure (figure I-34).

Ce qui est curieux c'est que même une carburation avec le mélange n-hexane-hydrogène à 800°C ne donne pas de tungstène carbure. Par contre, les spectres du carbone au niveau C_{1s} (figure I-35) mettent en évidence l'existence d'un carbone type carbure à environ 283,2 eV dans le cas de la carburation avec l'hexane-hydrogène à 800°C et avec le mélange méthanol-hydrogène. Dans ce dernier cas la proportion de carbone type carbure n'est que d'environ de 16 % par rapport au carbone total.

Le nickel présente au niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ un maximum à 856,2 eV correspondant à des espèces Ni^{2+} et un maximum à environ 854 eV lors de la carburation avec le mélange méthanol-hydrogène à 800°C et à 853 eV lors de la carburation avec le mélange n-hexane-hydrogène à 800°C pendant 10 heures (figure I-36)

- NWA82

Ce catalyseur a été carburé avec le mélange n-hexane-hydrogène à 500°C pendant 10 heures.

Le spectre du niveau $W_{4f_{5/2,7/2}}$ est porté dans la figure I-34. Le doublet est mal résolu et large et a pour énergie de liaison au niveau $W_{4f_{7/2}}$ environ 36,3 eV correspondant à un tungstène W^{+6} , aucune phase de tungstène type carbure n'est observé. De même que le nickel ne semble pas être carburé par le mélange n-hexane-hydrogène à 500°C (figure I-33) cette température est vraisemblablement trop basse .

Figure : I-34

Niveau W4f5/2,7/2 dans NWA62 et NWA82 traités :

- (a) n-C₆H₁₄+H₂/800°C/10h
- (b) n-C₆H₁₄+H₂/500°C/10h
- (c) CH₃OH+H₂/800°C/19h

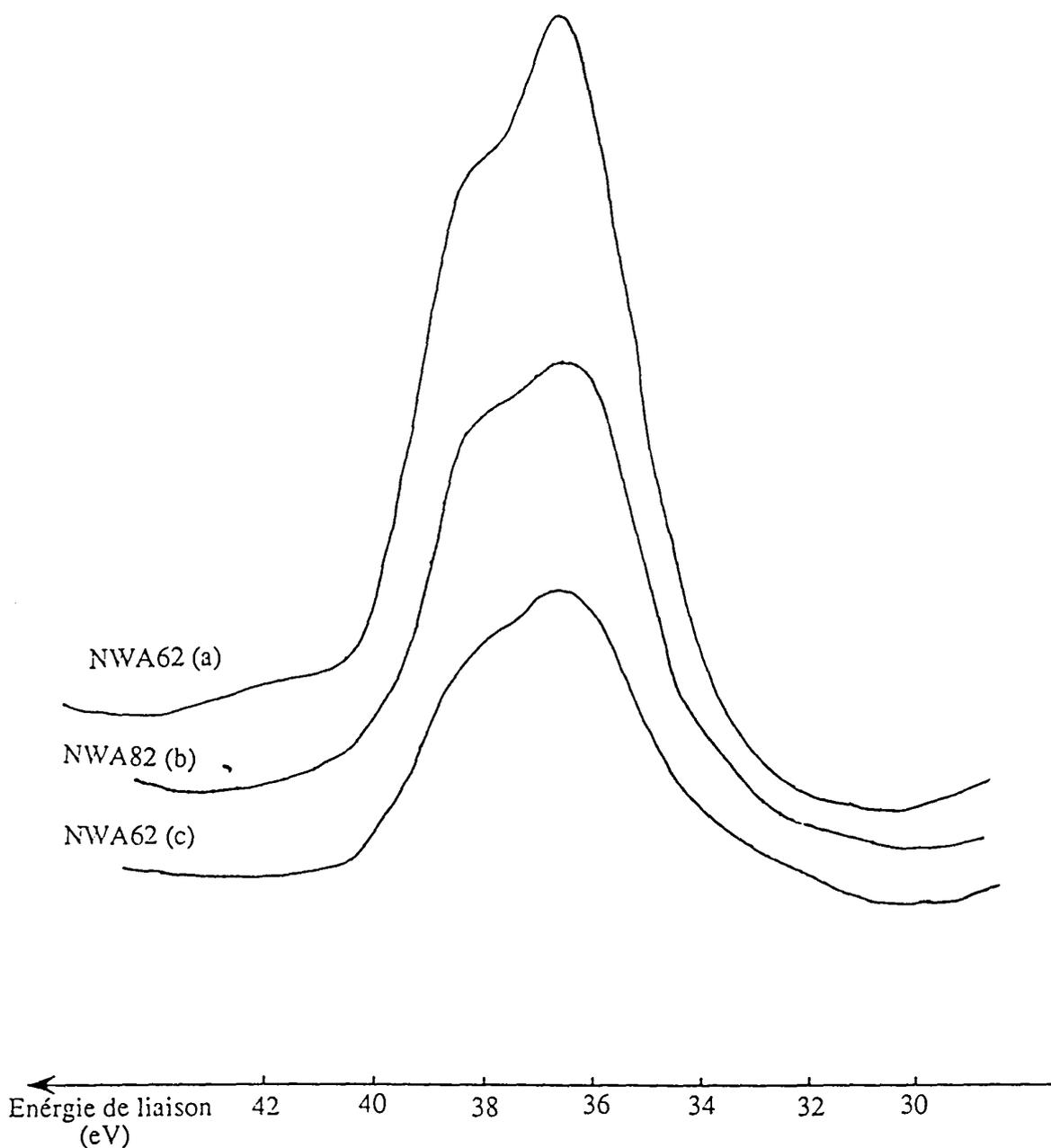


Figure : I-35

Niveau C1S dans NWA62 et NWA82 traités :

- (a) $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2 / 800^\circ\text{C} / 10\text{h}$
- (b) $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2 / 500^\circ\text{C} / 10\text{h}$
- (c) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 / 800^\circ\text{C} / 19\text{h}$

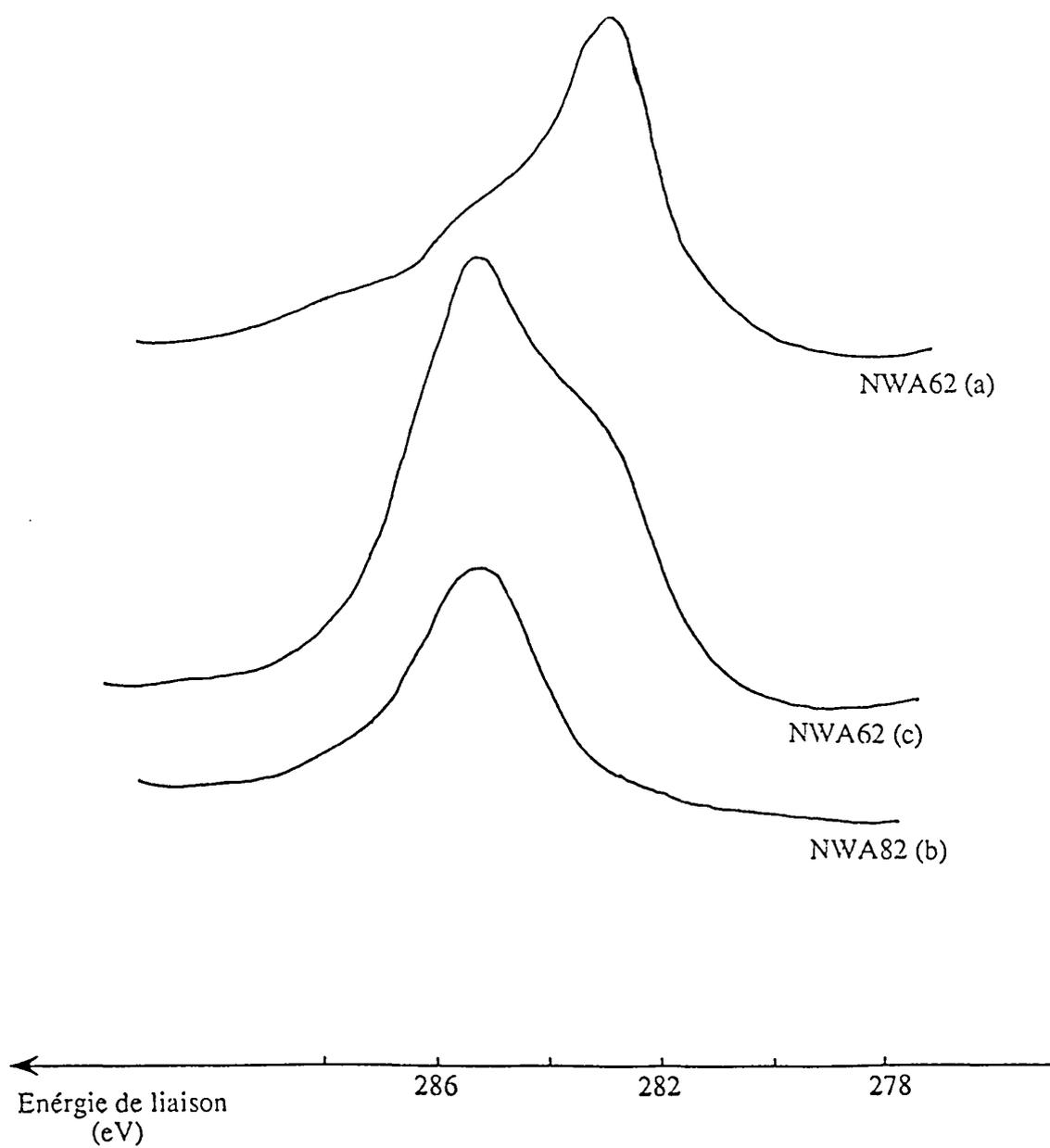
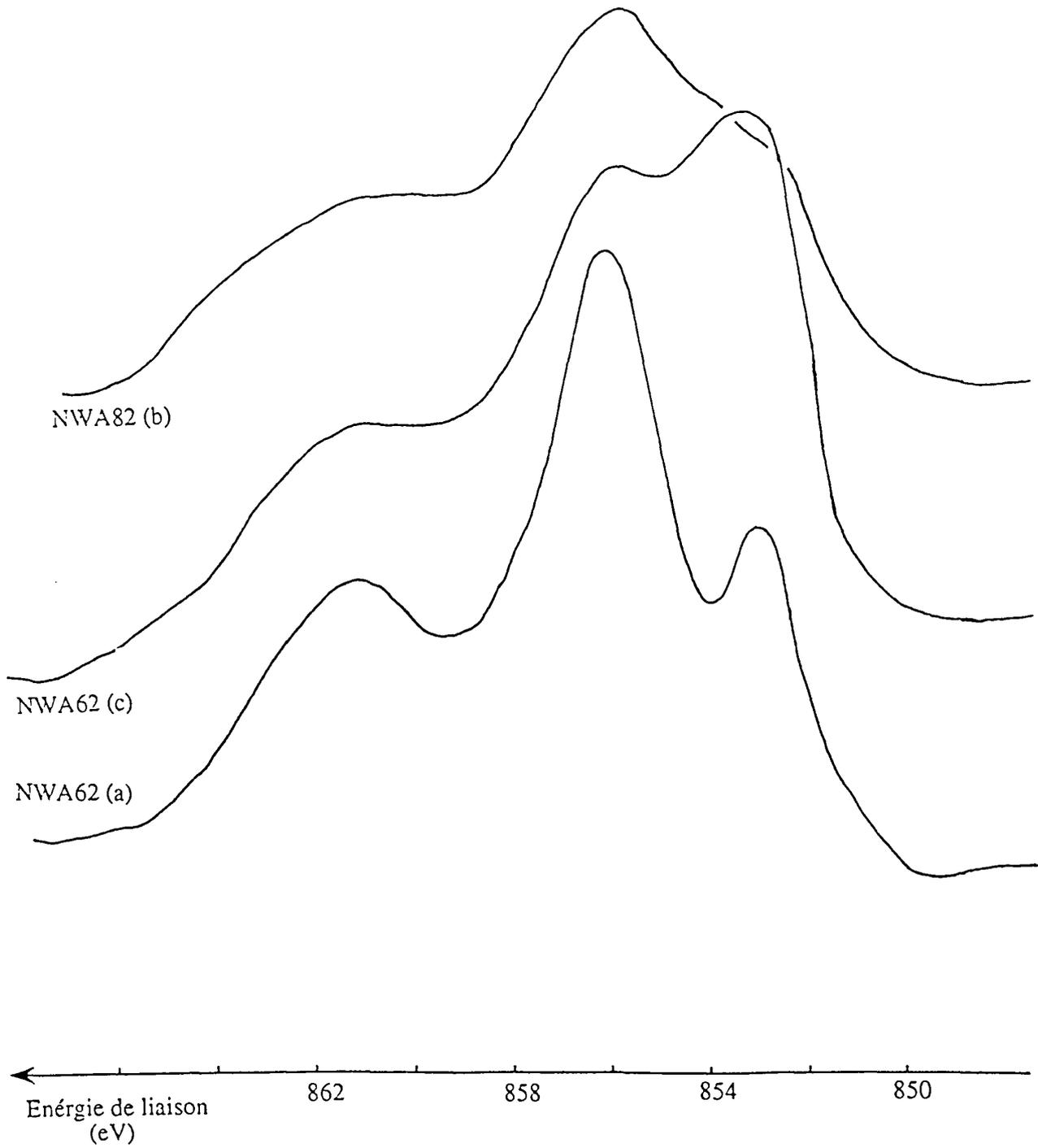


Figure : I-36

Niveau Ni_{2p}3/2 dans NWA62 et NWA82 traités :

- (a) n-C₆H₁₄+H₂/800°C/10h
- (b) n-C₆H₁₄+H₂/500°C/10h
- (c) CH₃OH+H₂/800°C/19h



Catalyseurs	Durée de la carburation	Température de la carburation	Energies de liaison en (eV)			
			Ni2p3/2	W4f7/2	O1s	C1S
NWA100	(a) 8 h 30 mn	600°C	856,1 - 853,8	/	531,5	285,2 - 283
	(b) 4 h	800°C	856,4 - 853	/	531,4	285,1
NWA82	(a) 10 h	500°C	856,2 - 853	36,3	531,3	285,1
NWA62	(a) 10 h	800°C	856,2 - 853	36,3	531,2	285,2 - 283,2
	(b) 19 h	800°C	856,3 - 854	36,2	531,3	285,1 - 283,2
NWA42	(a) 4h	600°C	856,2 - ≈853,5	36	531,2	285,5 - 283,3
	(a) 10 h	600°C	856,3 - ≈853,5	36	531,2	283,3
	(b) 24h	800°C	856,2 - ≈853,5	36	531,3	283,3
NWA22	(a) 4 h	600°C	854,4	36,3 - ≈32,2	531,2	285,5 - 283
	(b) 24 h	800°C	854,4	36,3 - ≈32,2	531,4	285,5 - 283
NWA0	(a) 10 h	600°C	/	34,9 - 32,2	531,3	284,4
	(a) 10 h	800°C	/	35,7 - 32,2	531,2	284,4
	(b) 24 h	800°C	/	35,8 - 31,5	531,3	284,4
	(c) 24 h	800°C	/	35,8 - 32,2	531,3	284,4

Tableau : I-14

Energies de liaison des différents éléments dans les catalyseurs Ni-W/Al₂O₃ traités

- (a) n-hexane+H₂
- (b) méthanol+H₂
- (c) méthane+H₂

2 - 2 - Composition superficielle

2- 2 - 1 - Les précurseurs Ni-W/Al₂O₃

Les rapports des réponses photoélectroniques des différents éléments sont portés dans le tableau I-15.

La figure I-37 présente les réponses photoélectroniques du nickel et du tungstène en fonction des rapports stoechiométriques (Ni/Al)_{STO} ou (W/Al)_{STO}.

Pour les catalyseurs NWA22,42,et 62 la réponse photoélectronique du nickel est sensiblement proportionnelle à la quantité de nickel déposé jusqu'à un rapport (Ni/Al)_{STO} d'environ $2,7 \cdot 10^{-2}$ au-delà duquel la quantité du nickel en surface ne varie pas lorsque la quantité de nickel dans les catalyseurs augmente.

L'hypothèse d'une bonne répartition du nickel de type monocouche pour les catalyseurs NWA0 à 62 est donc vraisemblable. Pour les solides plus riches en nickel un composé tridimensionnel de type NiO doit se former à côté de la "monocouche" résultant de l'interaction NiO-Al₂O₃. Cette observation est en bon accord avec l'élargissement du pic Ni2p_{3/2} centré à 856,9 eV observé précédemment (p 79) et confirmerait la seconde hypothèse formulée page 78 de ce chapitre.

Par contre la réponse photoélectronique du tungstène est proportionnelle à la quantité du tungstène déposé (figure I-37) jusqu'à au moins la composition correspondant à NWA0. Ceci peut s'expliquer par un recouvrement de tungstène en monocouche sur l'alumine.

Cette saturation intervenant plus tôt pour le nickel que pour le tungstène peut s'expliquer par la formation de polytungstates ou par le fait que, à l'état précurseur oxydé, le nickel et le tungstène se fixent sur des sites différents du support ; le nombre de sites d'adsorption du nickel serait inférieur à celui des sites d'adsorption du tungstène.

La plus faible réponse photoélectronique peut également s'expliquer de deux façons : d'abord par la formation de polytungstates ou bien par une adsorption préférentielle du tungstène sur l'alumine suivie d'une adsorption du nickel sur la couche du composé WO₃-Al₂O₃ ainsi formé.

La figure I-38 dans laquelle est porté le rapport (Ni/Ni+W)_{S.P.X.} déterminé à partir des réponses photoélectroniques et le rapport (Ni/Ni+W) déterminé à partir des analyses chimiques du nickel et du tungstène pour les différents catalyseurs, montre que la répartition de



Catalyseurs	(Ni/Al)S.P.X.	(W/Al)S.P.X.	(nNi/nAl)S.P.X.	(nNi/nAl)STO	(nW/nAl)S.P.X.	(nW/nAl)STO	(Ni/Ni+W)STO	(Ni/Ni+W)S.P.X.	(C/Ni+W)S.P.X.
NWA100 *	0,43-0,42 0,4	0	6,2E-2 5,8E-2	4,5E-2	0	0	1	1	1,9
NWA80 *	0,42 0,47	0,26 0,19	6,1E-2 6,8E-2	3,7E-2	1,4E-2 1,0E-2	8,3E-3	0,816	0,817 0,873	3,4 3,0
NWA60	0,44	0,47	6,4E-2	2,7E-2	2,5E-2	1,6E-2	0,624	0,722	5,2
NWA40	0,27	0,66	3,9E-2	1,8E-2	3,5E-2	2,5E-2	0,42	0,531	6,8
NWA20	0,27	1,01	2,0E-1	9,2E-3	5,3E-2	3,3E-2	0,216	0,787	7,2
NWA0 (d)	0	1,19 1,2	0	0	6,2E-2 6,3E-2	4,5E-2	0	0	3,2

Tableau : I-15

Composition superficielle des catalyseurs

Ni-W/Al₂O₃ (500°C/N₂/15h)

* avant le traitement (500°C/N₂/15h)

Figure : I-37

Réponses photoélectroniques (Ni/Al)S.P.X. et (W/Al)S.P.X. en fonction des taux de nickel et de tungstène déposés sur l'alumine dans Ni-W/Al₂O₃ neufs

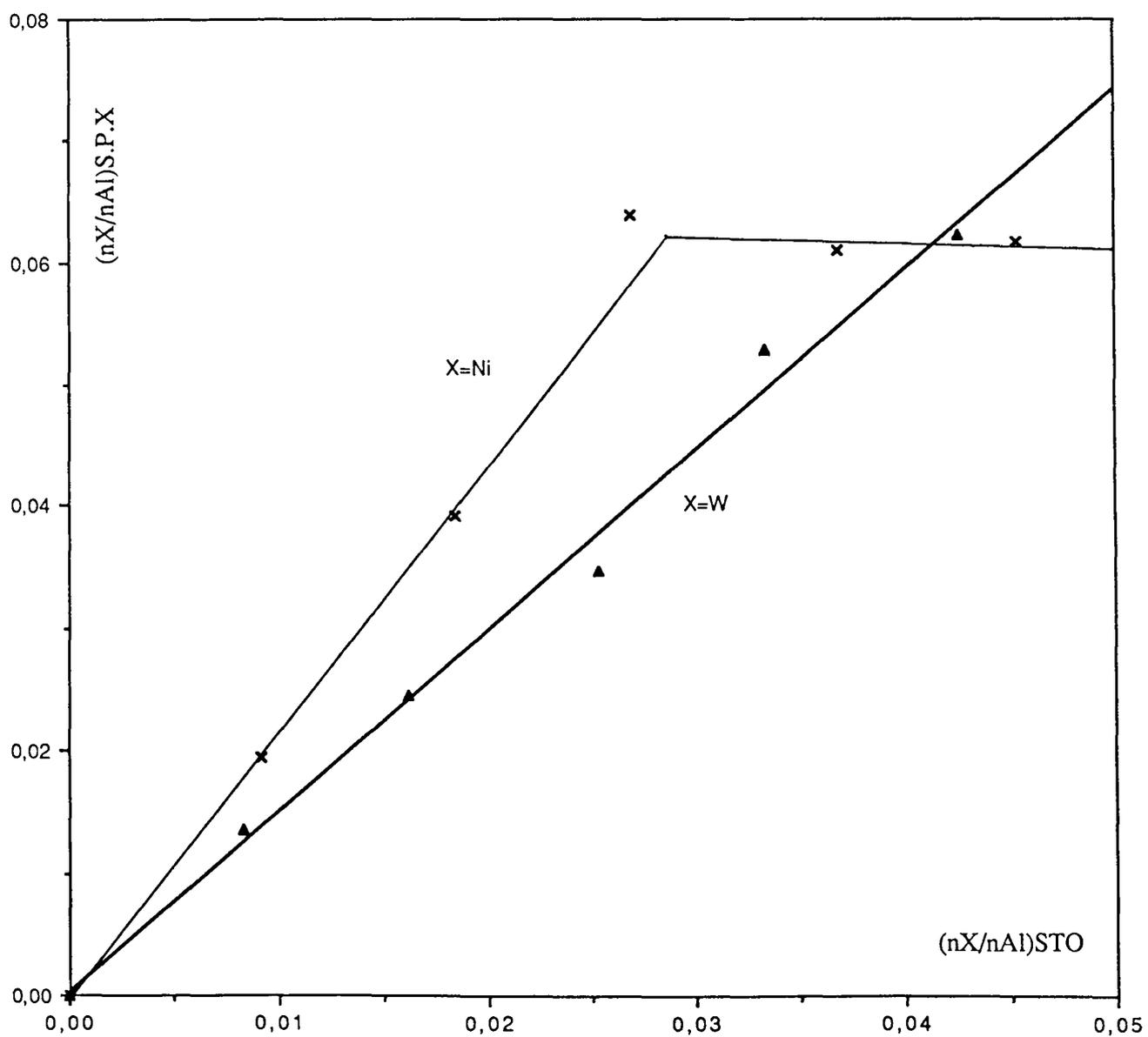
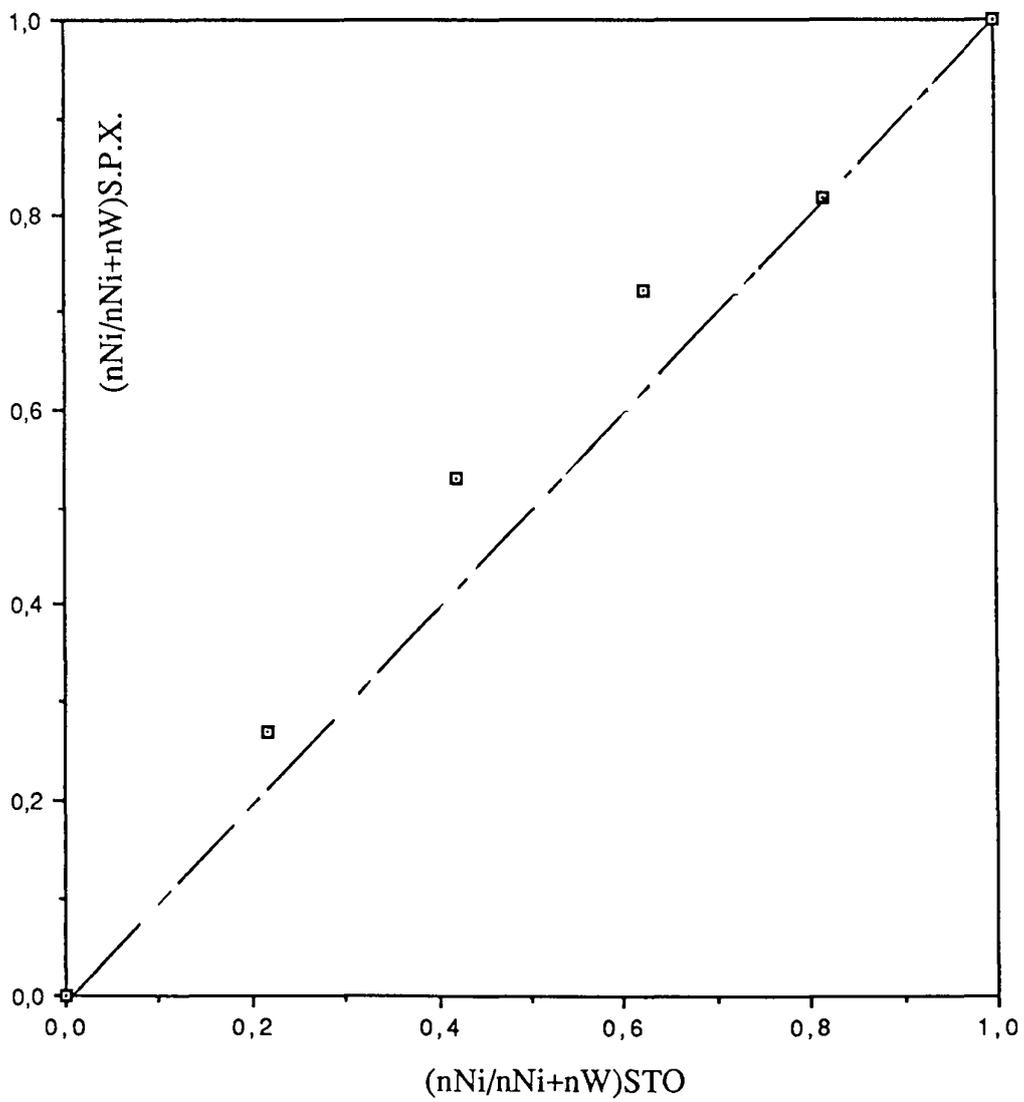


Figure I-38

Rapport (Ni/Ni+W)STO ,déterminé par analyse chimique,en fonction de (Ni/Ni+W)S.P.X. dans NWAX neufs



surface est équivalente à la composition massique des catalyseurs. On observe un léger enrichissement superficiel en Ni que laissait d'ailleurs prévoir la position relative des deux courbes de la figure I-37.

2 - 2 - 2 - Les catalyseurs réduits

Dans les catalyseurs réduits à différentes températures (500°C, 600°C ou 800°C) les rapports d'intensité (Ni/Al)_{S.P.X.} déterminés par S.P.X. (tableau I-16) sont très affectés par rapport à ceux dans les précurseurs neufs. Pour toute la série des catalyseurs ce rapport est nettement inférieur à celui trouvé dans les précurseurs, la réponse photoélectrique (Ni/Al)_{S.P.X.} est diminuée d'environ 70 %.

On peut admettre que l'intensité du signal de l'aluminium du support est indépendante du traitement, c'est donc l'intensité du photopic du nickel qui décroît, ce qui indique que ce traitement thermique a favorisé soit la migration du nickel dans le réseau de l'alumine, soit la formation de cristallites de nickel métallique dont le spectromètre ne détecterait que la surface. Il est vraisemblable que la diminution du rapport (Ni/Al)_{S.P.X.} est plutôt reliée à la formation de cristallites de nickel métallique dont la taille est largement supérieure au libre parcours moyen des photoélectrons issus du niveau Ni_{2p3/2}.

Le rapport (I_W/I_{Al})_{S.P.X.} dans les catalyseurs réduits ne varie pas de la même façon dans toute la série ; dans les catalyseurs NWA0, 42 et 82 réduits à (500°C, 600°C). Ce rapport est de même ordre de grandeur que dans les précurseurs neufs. Ce traitement thermique par l'hydrogène semble ne pas affecter la répartition des espèces du tungstène à la surface de l'alumine ; de la même façon nous avons montré que la réduction n'affecte par leur nature. Le traitement réducteur préserve la monocouche de type polytungstate.

Par contre, (I_W/I_{Al})_{S.P.X.} dans les catalyseurs, NWA22 et NWA42 réduits à 800°C par l'hydrogène diminue nettement par rapport aux précurseurs, ce qui montre que la répartition des espèces du tungstène à la surface de l'alumine est modifiée ainsi que leur nature ; cette diminution est sans doute expliquée par la formation de cristallites de tungstène métal ou à la migration du tungstène dans le réseau de l'alumine comme pour le nickel.

2 - 2 - 3 - Les catalyseurs carburés

Dans le tableau I-17 sont portés les rapports des intensités des différents éléments déterminés par S.P.X. dans les catalyseurs après carburation, on peut remarquer que :

Catalyseurs	(INi/IAI)S.P.X.	(IW/IAI)S.P.X.	(nNi/nAl)S.P.X.	(nW/nAl)S.P.X.	(Ni/Ni+W)STO	(Ni/Ni+W)S.P.X.	(C/Ni+W)S.P.X.	(d) R(Ni)	(d) R(w)
NWA82 - (b)	0,1438	0,316	0,0209	0,0165	0,816	0,938	8,2	0,34	1,2
NWA62 - (b)	0,0455	1,11	0,0066	0,0581	0,624	0,994	2,4	0,1	2,4
NWA42 - (b)	0,072	0,792	0,0104	0,0415	0,42	0,987	5,1	0,3	1,2
- (c)	0,073	0,496	0,0106	0,0260		0,979	5,4	0,3	0,75
NWA22 - (c)	0,0258	0,575	0,0037	0,0301	0,216	0,994	2,2	0,2	0,57
NWA0 - (a)	/	1,248	/	0,0654	0	0	4,8	/	1,05

Tableau : I-16

Composition superficielle des catalyseurs Ni-W/Al₂O₃

réduits par l'hydrogène à : (a) 500°C , (b) 600°C , (c) 800°C

(d) : R(X) = rapport de (Ix/IAI)S.P.X. ,dans les catalyseurs réduits ,
par (Ix/IAI)S.P.X ,dans les précurseurs neufs.

- Le rapport $(I_{Ni}/I_{Al})_{S.P.X.}$ diminue dans les catalyseurs carburés par rapport aux précurseurs neufs. Cette variation est représentée par R_{Ni} ; dans le tableau I-17, ce rapport est diminué d'environ 70 % sauf une exception pour le catalyseur NWA42 carburé avec le n-hexane à 600°C pendant 10 heures qui n'est diminué que de 20 %. Ceci peut être expliqué par l'absence de la phase carbure de nickel. Le spectre du nickel au niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ présente un spectre caractéristique d'un nickel Ni^{2+} .

- Le rapport $(I_W/I_{Al})_{S.P.X.}$ ne semble pas trop affecté et ne varie pas de la même façon pour tous les catalyseurs. Dans le catalyseur au tungstène seul (NWA0) carburé à 800°C par le méthanol pendant 24 heures, le rapport $(I_W/I_{Al})_{S.P.X.}$ est diminué d'environ 50 %. La carburation avec le n-hexane ou le méthane à 600°C ou à 800°C ne semble pas trop affecter ce rapport.

- Le rapport atomique $(C/Ni+W)_{S.P.X.}$ qui peut nous renseigner sur le dépôt de carbone à la surface des catalyseurs. Le tableau I-17 montre que ce rapport dans le catalyseur au tungstène seul (NWA0) carburé est d'environ 50 quelque soit l'agent carburant, la température ou la durée de carburation ; Cette valeur est trop grande par rapport au rapport atomique stoechiométrique qui est de 1 dans WC ou de 0,5 dans W_2C . Ce qui montre que lors de la carburation il y a un dépôt important de carbone à la surface du catalyseur et ce dépôt de carbone persiste même après un traitement par l'hydrogène à 600°C pendant 10 heures.

Dans les catalyseurs mixtes Ni-W/ Al_2O_3 le rapport I_C/I_{Ni+W} est diminué d'environ 90 % ; ce qui montre que le nickel joue un rôle important dans le processus de carburation du tungstène, on peut penser que le nickel évite le dépôt de carbone sous forme de coke en le transformant en méthane qui va carburer progressivement le tungstène. Le nickel peut à son tour être carburé même si le carbure du nickel Ni_3C n'est pas stable dans le domaine de température utilisé dans notre travail (300°C-800°C) en formant des carbures mixtes (Ni-C-W) stable.

- Le rapport atomique $(Ni/Ni+W)_{S.P.X.}$ en surface diminue fortement et ne dépasse pas 40 % même dans le catalyseur riche en nickel (82 %).

Catalyseurs	Durée de la carburation	Température de la carburation	(Ni/Al)S.P.X.	(W/Al)S.P.X.	(nNi/nAl)S.P.X.	(nW/nAl)S.P.X.	(Ni/Ni+W)STO	(Ni/Ni+W)S.P.X.	(C/Ni+W)S.P.X.	(d) R(Ni)	(d) R(W)
NWA100	(a) 8 h 30 mn	600°C	0,12	0	0,0174	0	1	1	104	0,29	0
	(b) 4 h	800°C	0,0936	0	0,0136	0	1	1	74,8	0,22	0
NWA82	(a) 10 h	500°C	0,105	0,165	0,0152	0,0086	0,816	0,389	8,3	0,25	0,63
NWA62	(a) 10 h	800°C	0,137	0,475	0,0199	0,0249		0,224	12,6	0,31	1
	(b) 19 h	800°C	0,0695	0,2	0,0101	0,0105	0,624	0,258	5,8	0,16	0,4
NWA42	(a) 4 h	600°C	0,13	0,398	0,0189	0,0208		0,246	20,5	0,48	0,6
	(a) 10 h	600°C	0,216	0,795	0,0314	0,0416	0,42	0,214	9,2	0,8	1,2
	(b) 24 h	800°C	0,0954	0,747	0,0138	0,0391		0,113	9	0,35	1,13
NWA22	(a) 4 h	600°C	0,0439	0,42	0,0064	0,0220		0,095	10	0,33	0,42
	(b) 24 h	800°C	0,054	0,627	0,0078	0,0328	0,216	0,079	12	0,4	0,62
NWA0	(a) 10 h	600°C	0	0,85	0	0,0445	0	0	50,2	/	0,7
	(a) 10 h	800°C	0	1,04	0	0,0545	0	0	49,1	/	0,9
	(b) 24 h	800°C	0	0,625	0	0,0327	0	0	59,1	/	0,53
	(c) 24 h	800°C	0	0,992	0	0,0520	0	0	45,8	/	0,83

Tableau : I-17

Composition superficielle des catalyseurs Ni-W/Al₂O₃ traités

- (a) n-hexane+H₂
- (b) méthanol+H₂
- (c) méthane+H₂

(d) : R(X) = rapport de (Ix/Al)S.P.X. ,dans les catalyseurs traités ,
par (Ix/Al)S.P.X. ,dans les précurseurs neufs.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE ET DU MONOXYDE DE CARBONE PAR LES CATALYSEURS.

II - 1 - Adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par les catalyseurs massiques Ni-W

II - 1 - 1 - Catalyseurs réduits

II - 1 - 2 - Catalyseurs carburés

II - 2 - Adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par les catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

II - 2 - 1 - Catalyseurs réduits

II - 2 - 2 - Catalyseurs carburés

II - 3 - Conclusion des mesures de chimisorption

Nous avons essayé de déterminer les quantités d'hydrogène et de monoxyde de carbone chimisorbés sur nos catalyseurs de manière à pouvoir comparer leurs activités par site de chimisorption dans les réactions étudiées.

L'hydrogène est connu pour s'adsorber sur les métaux à température ambiante, par contre D. Balloy (46) a montré qu'il ne se chimisorbe pas à température ambiante sur le carbure de tungstène, sur lequel au contraire s'adsorbe le monoxyde de carbone. Nous espérons donc, à partir des chimisorptions de H₂ et CO à température ambiante, pouvoir déterminer la quantité de nickel et de carbure de tungstène à la surface de nos échantillons.

Nous avons choisi, comme il est communément admis, de caractériser la capacité de chimisorption de H₂ et de CO des catalyseurs, par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire des isothermes de chimisorption entre 50 et 250 torr. Pour les catalyseurs supportés nous avons vérifié que les isothermes d'adsorption de H₂ et de CO sur l'alumine s'extrapolent bien à zéro figure II-1et2, il n'y aura donc pas à faire de correction pour tenir compte de la participation du support.

II - 1 - Adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par les catalyseurs massiques Ni-W

II -1 - 1 - Catalyseurs réduits

Les échantillons (environ 0,5 g) ont été réduits in situ à 500°C puis à 600°C par l'hydrogène pendant 10 heures puis dégazés à 400°C sous une pression de 10⁻⁵ torr pendant 10 heures. L'adsorption de l'hydrogène ou de monoxyde de carbone est faite à température ambiante comme indiquée dans la partie expérimentale (page 20).

On a reporté les résultats dans le tableau II-1

a - Chimisorption de l'hydrogène

La chimisorption de l'hydrogène sur tous les catalyseurs massiques après réduction à 500°C ou à 600°C est très faible puisqu'elle conduit à des dispersions du métal comprises entre 0,1 et 1 %, ce qui correspond à des aires métalliques (calculées en admettant que 1 atome d'hydrogène s'adsorbe en moyenne sur 1 atome de métal et que la densité atomique superficielle de Ni et W est de l'ordre de 10¹⁹ atomes/m² réf. Anderson-63-)) comprises entre 0,3 et 2,8 m²/g de catalyseur.

Il ne semble pas y avoir corrélation claire entre la capacité de chimisorption de l'hydrogène et la composition des catalyseurs. En fait, toutes les quantités d'hydrogène chimisorbés sont du même ordre de grandeur pour tous les échantillons, à l'exception du NW68, et peuvent

Figure : II-1

Isotherme de chimisorption de H₂ à T. amb.

sur NWA100 et Al₂O₃ réduits à 800°C par H₂

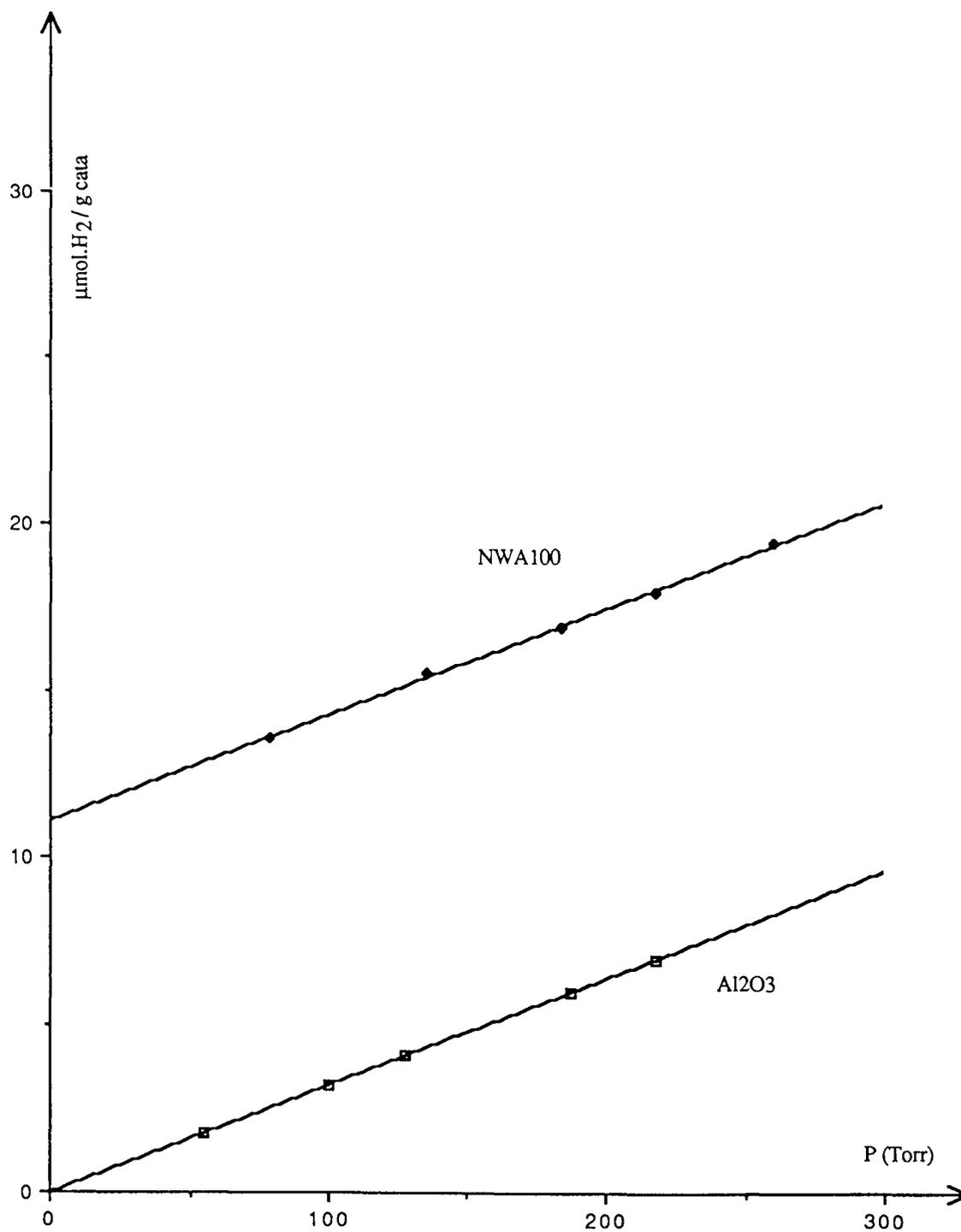
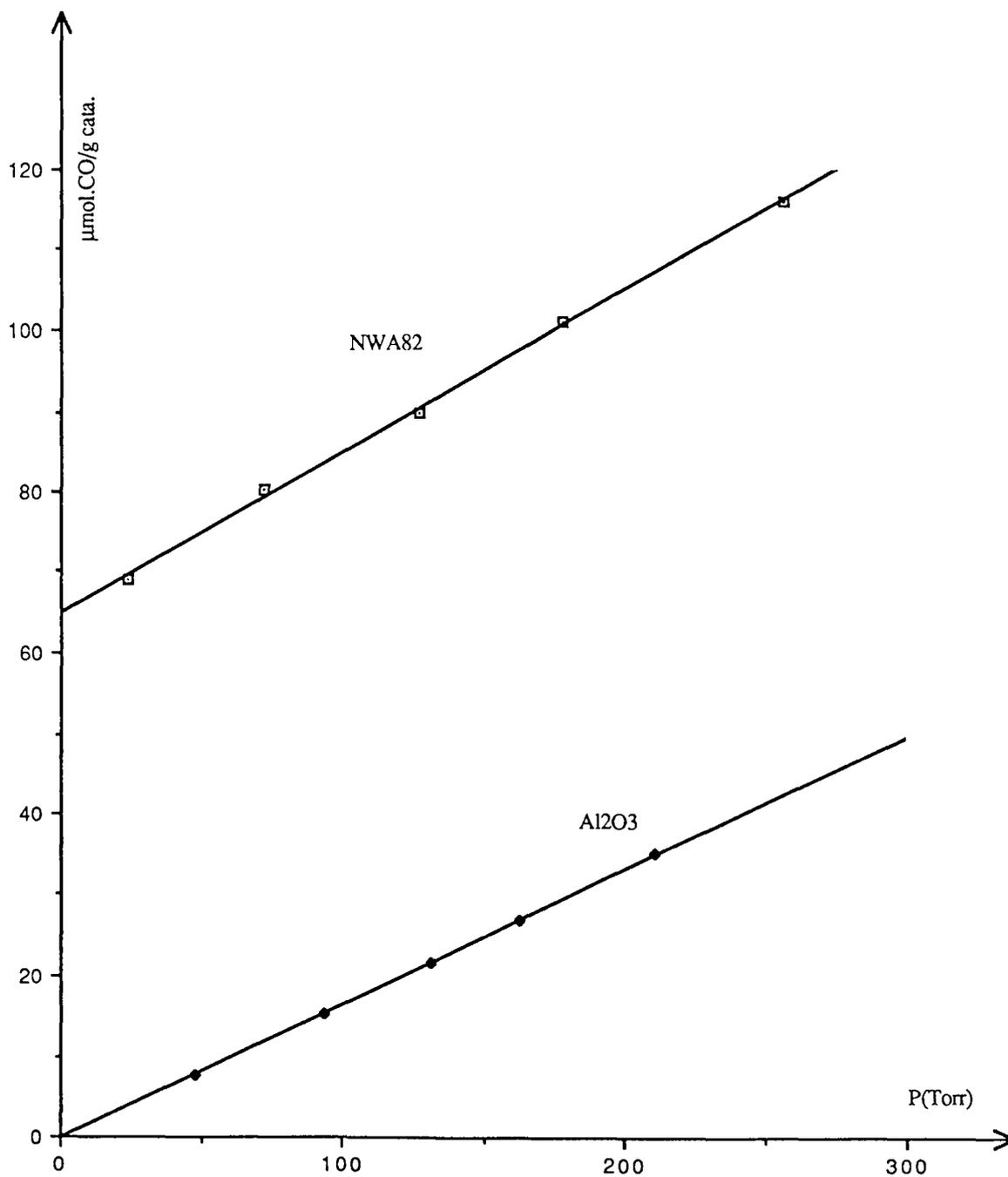


Figure : II-2

Isotherme de chimisorption de CO à T.amb.

sur NWA82 et Al₂O₃ réduits à 800°C



Catalyseurs	Ni/Ni+W %	(a) Aire B.E.T. m ² /g	Après réduction à 500°C					Après réduction à 600°C				
			μmol H ₂ /gcata	μmol CO/gcata	H/CO	100*D	(b) Aire m ² /g	μmol H ₂ /gcata	μmol CO/gcata	H/CO	100*D	(b) Aire m ² /g
NW100	100	160	8,15	41	0,4	0,12	1	6	21,2	0,57	0,09	0,72
NW86	85,6	27,9	42,7	68,5	1,25	0,78	5	14,5	24,6	1,18	0,26	1,75
NW68	68	60	9,1	55,8	0,33	0,28	1,1	23,4	50,15	0,93	0,71	2,8
NW37	37,2	15,2	2,55	7,5	0,68	0,11	0,3	9,4	19,9	0,94	0,39	1,1
NW28	28	13,7	3,6	29,6	0,24	0,14	0,43	21,9	33,1	1,32	0,86	2,6 2,5(aire B.E.T.)
NW3	3,3	4,03	5,8	15,6	0,74	0,24	0,7	8	17,5	0,91	0,48	0,48
NW0	0	2,2	12,5	61,34	0,41	0,61	1,5	19,8	72,5	0,55	0,96	2,4

Tableau : II-1

Résultats de la chimisorption de H₂ et CO
sur Ni-W massiques réduits à 500°C et à 600°C

(a) : aire des précurseurs

(b) : aire active déterminée avec une densité de 10E+19 atomes/m²

être considérées comme similaires compte-tenu de l'incertitude expérimentale (de l'ordre de quelques $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ de catalyseur). L'adsorption sur l'échantillon NW86 réduit à 500°C semble élevée ($42,7\mu\text{mol H}_2$) et pourrait, peut-être, être reliée à une meilleure réduction du tungstène due à la forte proportion de nickel qui jouerait un rôle catalytique dans la réduction des oxydes de tungstène.

Il faut noter cependant que cette hypothèse ne semble pas confirmée par les résultats de S.P.X. (tableau I-6 page 42) qui montrent que environ 60 % de W se trouve à l'état métal dans les couches superficielles. On a cependant précisé dans le chapitre précédent que cette mesure peut être perturbée par une oxydation de surface lors du transfert des échantillons. Le phénomène observé pourrait également être relié à une plus grande proportion de W en surface dans les précurseurs oxydes du solide NW86 révélée par S.P.X. (tableau I-9 page 74) , ce tungstène en surface, en meilleur contact avec l'hydrogène pourrait être mieux réduit, surtout si sa réduction est facilitée par la présence de nickel.

Une élévation de la température de réduction de 500 à 600°C conduit à une augmentation de la chimisorption de l'hydrogène pour les catalyseurs riches en tungstène, sans doute en relation avec une meilleure réduction du tungstène en métal, qui semble d'ailleurs révélée par les résultats de S.P.X. comme on l'a vu au chapitre précédent (tableau I-6 page 42).

Au contraire, pour les catalyseurs NW100 et NW86 riches en nickel, la chimisorption d'hydrogène décroît quand la température de réduction augmente probablement à la suite d'un frittage plus important. D'une façon générale les catalyseurs contenant du tungstène chimisorbent plus H_2 que le nickel seul après réduction à 600°C , ce qui révèle une meilleure résistance au frittage.

Un essai de comparaison entre l'aire B.E.T. et l'aire métallique à partir de la chimisorption de H_2 a été fait avec l'échantillon NW28, la valeur de $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenue par la méthode BET est en bonne concordance avec la valeur de $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ par chimisorption de l'hydrogène. Ceci montre que la totalité de la surface de l'échantillon est bien réduite par l'hydrogène à 600°C et que tous les atomes de métal en surface chimisorbent l'hydrogène à raison de 1 atome en moyenne par atome de métal en surface.

b - Chimisorption du monoxyde de carbone

Le catalyseur au nickel chimisorbe plus CO que H_2 . On l'attribue à l'adsorption de plusieurs molécules de CO par atome de nickel en surface avec même éventuellement formation de nickel carbonyle.

En fait, si l'on excepte le catalyseur NW86, pour tous les solides Ni-W réduits à 500°C on observe un rapport H/CO voisin de 0,5 (compte-tenu des importantes incertitudes relatives sur les quantités chimisorbées). On peut attribuer ce phénomène à la même cause que pour le nickel (formation de

"tungstène carbonyle" en surface) ou encore à une adsorption de CO sur les atomes de tungstène oxydes (ou sous oxydes) W^{+x} .

La réduction à 600°C ne change que peu le rapport H/CO pour les catalyseurs purs NW100 et NW0, par contre pour tous les catalyseurs bimétalliques Ni-W, le rapport H/CO est très proche de 1. Cette valeur semble caractéristique des catalyseurs mixtes Ni-W totalement réduits sans que l'on puisse sans ambiguïté en expliquer l'origine. Il est possible que les espèces polycarbonyles ($M(CO)_x$) ne puissent se former que si les atomes de métal ont des voisins de même nature. Une étude par infra-rouge du CO chimisorbé pourrait peut-être apporter une explication à ce phénomène. En tout état de cause un rapport H/CO égal à 1 semble être un critère de bonne réduction de la surface des catalyseurs mixtes Ni-W.

II - 1- 2 - Catalyseurs carburés

Les catalyseurs carburés et passivés ont été prétraités, avant les mesures de chimisorption, dans le montage de chimisorption à 600°C pendant 10 heures, pour réduire la couche d'oxydes formés lors de la passivation. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-2.

On remarque :

Après carburation à 600°C par les mélanges hexane/H₂ ou méthanol/H₂, les rapports H/CO changent peu par rapport aux valeurs obtenues après simple réduction par H₂ à 600°C, rapport inférieur ou voisin de 0,5 pour les solides monométalliques et voisin de 1 pour les bimétalliques et caractéristique d'une surface complètement réduite en métal au degré d'oxydation 0 (métal ou carbure). On peut remarquer ici la meilleure réduction de NW3 après carburation (H/CO=1,02) qu'après simple réduction à 600°C (H/CO=0,46).

La carburation des monométalliques semble faire décroître le rapport H/CO (en particulier pour NW100 en augmentant la capacité de chimisorption). Il convient cependant d'être prudent, les mesures de chimisorption sur les catalyseurs massiques étant assez imprécises.

L'analyse S.P.X. ayant montré que la surface de ces solides était au moins en partie carburée après les traitements de carburation appliqués ici, il semblerait que, soit le Ni ou le W au degré d'oxydation zéro chimisorbe l'hydrogène et le monoxyde de carbone avec la même stœchiométrie qu'ils soient à l'état métal ou à l'état carbure, soit les métaux seuls chimisorbent H₂ en CO. Des travaux antérieurs (thèse Balloy) ayant montré que les carbures de W et de Mo chimisorbent le monoxyde de carbone, nous donnons la préférence à la première explication.

Catalyseurs	% Ni Ni + W atomique	$\mu\text{mol H}_2$ adsorbées par g.de cata.	$\mu\text{mol CO}$ adsorbées par g.de cata.	$\frac{\text{H}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{H}}{\text{Ni+W}}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Ni+W}}$	$\frac{\text{H}}{\text{CO}}$
(a) NW100	100	5,09	38,13	0,00076	0,00076	0,00285	0,00285	0,27
(b) NW86	85,6	6,48	10,5	0,00139	0,00119	0,00112	0,00096	1,23
(b) NW68	68	/	20,14	0,01875	0,01275	0,00418	0,00284	/
(a) NW37	37,2	10,87	17,52	0,01158	0,00431	0,00933	0,00347	1,24
(a) NW22	28	39,6	66,6	0,05244	0,01468	0,04409	0,01235	1,19
(b) NW 3	3,3	25,4	49,8	0,45900	0,01470	0,44652	0,01474	1,02
(a) NW0	0	10,2	52,4	/	0	/	0,01215	0,39

TABLEAU : II-2

CHIMISORPTION DE H₂ ET CO
SUR LES CATALYSEURS MASSIQUES Ni-W
CARBURES

(a) mélange nC₆H₁₄+H₂/600°C/10h

(b) mélange CH₃OH+H₂/600°C/10h

II -2 - Adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par les catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

II - 2 - 1 - Catalyseurs réduits

Dans le tableau II-3 sont rassemblés les résultats de chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à température ambiante sur la série des catalyseurs Ni-W/Al₂O₃ après réduction à 600°C et à 800°C pendant 10 heures.

a - Chimisorption de l'hydrogène

On remarque que pour la majorité des catalyseurs supportés (sauf pour NWA22 et NWA0) la dispersion métallique est bien plus grande que pour tous les Ni-W massiques. Cette dispersion est encore néanmoins relativement faible et ne dépasse en aucun cas 10 %. Une augmentation de la température de réduction à 800°C diminue la quantité de H₂ chimisorbé sur Ni/Al₂O₃ par rapport à la réduction à 600°C par suite du frittage du métal. Mais pour tous les autres catalyseurs (NWA82 à NWA0) la réduction à 800°C conduit à des solides qui chimisorbent plus d'hydrogène que ceux réduits à 600°C. Ce phénomène est sans doute en partie lié à une réduction des atomes de tungstène à l'état métallique qui chimisorbent à leur tour l'hydrogène. En effet, les résultats de S.P.X. (tableau I-12 page 83) montrent que la quantité de tungstène métal dans les couches superficielles augmente après réduction à 800°C.

D'autre part, en comparant entre eux tous les catalyseurs réduits à 800°C on voit que globalement après réduction à 800°C la dispersion de la phase métallique est meilleure pour les catalyseurs mixtes que pour Ni/Al₂O₃ ou W/Al₂O₃. Il est possible que ce phénomène soit relié à la nature des précurseurs oxydes ou à une meilleure résistance au frittage de particules mixtes composées d'atomes de nickel et de tungstène.

Pour le catalyseur NWA100 (Ni/Al₂O₃.) après réduction à 600°C ou à 800°C, les rapports H/CO sont analogues à ceux obtenus sur le catalyseur massique (compte-tenu des incertitudes expérimentales) ce qui montre que la stœchiométrie d'adsorption sur Ni n'est pas modifiée par une éventuelle interaction avec le support. Quant au solide NWA0 (W/Al₂O₃.), on voit que après réduction à 600°C le tungstène n'est probablement pas réduit à l'état métallique puisqu'il ne chimisorbe pas l'hydrogène. Ce résultat est en bon accord avec ceux de l'analyse S.P.X. On remarque également que NWA0 réduit à 600°C ne chimisorbe pratiquement pas CO, ce qui indique que la chimisorption de CO sur les NWA massiques a bien lieu uniquement sur Ni et W à l'état métallique et probablement pas sur W à l'état oxydé comme nous l'avons suggéré précédemment. La figure II-3 qui montre que le rapport CO/(Ni+W) est proportionnel à Ni/(Ni+W) confirme bien cette observation.

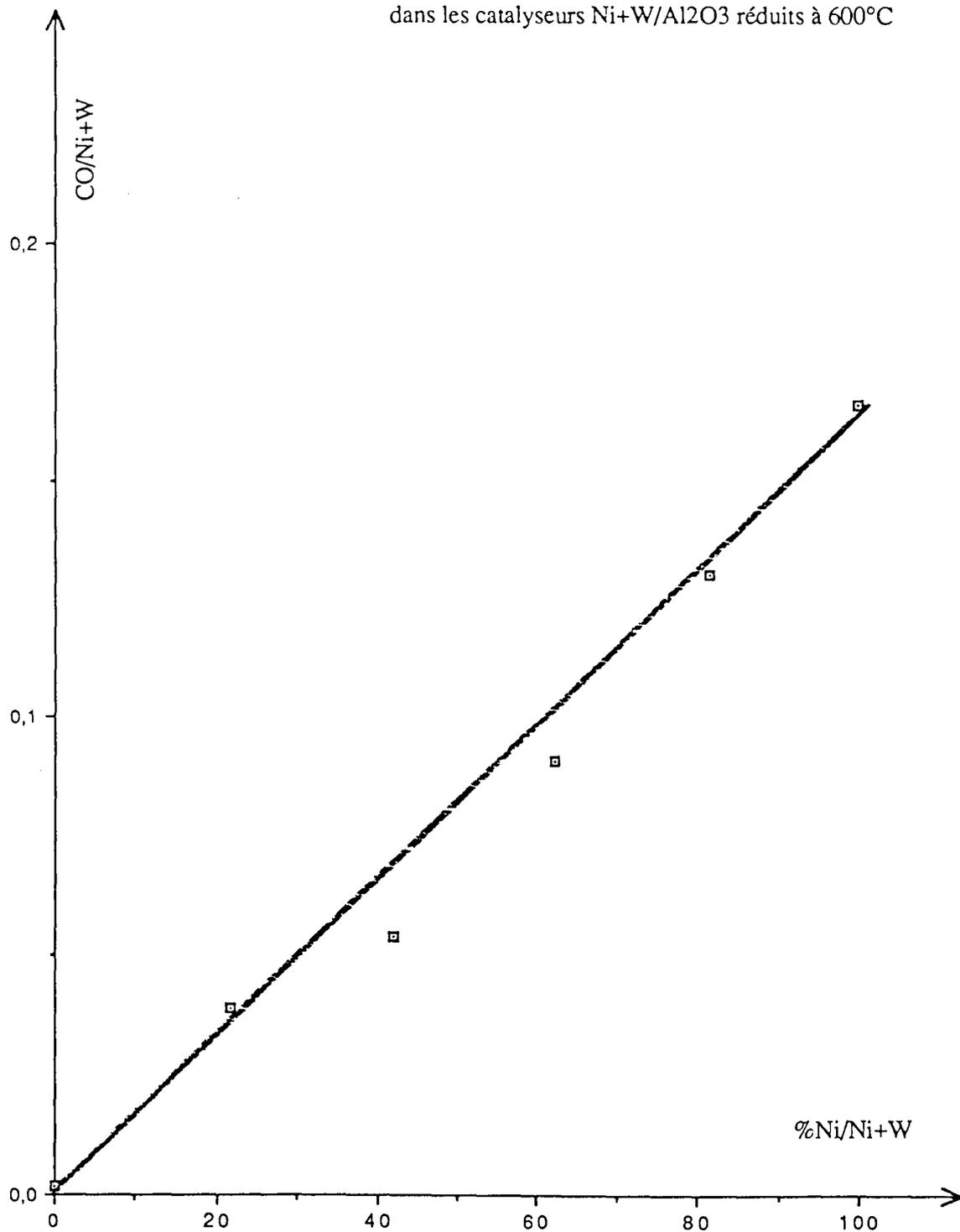
Catalyseurs	μmol d'atomes (Ni+W) totaux par g. de cata.	%Ni/Ni+W	Aire B.E.T.(m ² /g) des précurseurs	Après réduction à 600°C					Après réduction à 800°C				
				μmol H ₂ /gcata	μmol CO/gcata	H/CO	D(H ₂) (%)	D(CO) (%)	μmol H ₂ /gcata	μmol CO/gcata	H/CO	D(H ₂) (%)	D(CO) (%)
NWA100	705	100	77,5	21,3	117	0,36	6	16,6	13,55	104,55	0,26	3,800	14,80
NWA82	702	81,55	68,5	23,78	91	0,52	6,8	13	32,95	57,5	1,15	9,400	8,200
NWA62	672	62,4	72	17,91	61	0,59	5,3	9	28,56	55,1	1,04	8,500	8,200
NWA42	681	42	73	11,59	37	0,63	3,4	5,4	19,81	40,37	1	5,800	5,920
NWA22	662	21,6	61,3	7,5	26	0	0	4	20,75	57,6	0,72	6,300	8,700
NWA0	662	0	73	0	1	0	0	0,15	7,7	26	0,60	2,300	3,900

TABLEAU : II-3

CHIMISORPTION DE H₂ ET CO
 SUR LES CATALYSEURS SUPPORTES Ni-W/Al₂O₃
 REDUITS PAR L'HYDROGENE A 800°C

Figure : II-3

Variation de CO/Ni+W en fonction de la teneur en nickel
dans les catalyseurs Ni+W/Al₂O₃ réduits à 600°C



Les catalyseurs Ni-W/Al₂O₃ mixtes réduits à 600°C, se caractérisent par un rapport H/CO nettement inférieur à 1, qui comme pour les Ni-W réduits à 500°C, traduit sans doute une réduction incomplète de la surface (d'ailleurs bien révélée par S.P.X.).

Au contraire, après réduction à 800°C, ce rapport devient proche de 1 (sauf pour NWA0 et NWA100) à cause de la réduction des atomes Ni et W de surface à l'état métallique.

Ces résultats de chimisorption confirment bien ceux obtenus par analyse S.P.X. qui montrent que les catalyseurs Ni-W supportés sur alumine se réduisent beaucoup plus difficilement que les non supportés à cause d'une interaction forte avec le support. Il semble que la surface des Ni-W soit complètement réduite par l'hydrogène vers 600°C pour les massiques et vers 800°C pour les supportés sur alumine.

De plus la variation du rapport H/CO quand on passe de Ni/Al₂O₃ ou W/Al₂O₃ à Ni-W/Al₂O₃ sur les surfaces complètement réduites, alliée à la meilleure résistance au frittage des catalyseurs mixtes semble mettre en évidence une interaction entre les deux métaux probablement assemblés dans des particules métalliques mixtes.

II - 2 - 2 - Catalyseurs carburés

Ces catalyseurs ont été réduits par H₂ à 600°C et carburés par le mélange n-C₆H₁₄/H₂ à 600°C passivés et remis à l'air, puis prétraités sous flux d'hydrogène à 600°C pendant 10 heures avant les mesures de chimisorption pour réduire la couche de passivation, les résultats sont rassemblés dans le tableau II-4.

Le rapport H/CO dont les valeurs sont bien inférieures à 1 pour tous les catalyseurs Ni-W/Al₂O₃ indique que la surface des solides n'est pas complètement réduite après traitements à 600°C, ce qui confirme bien les résultats S.P.X. qui avaient montré une forte proportion de forme oxyde pour le nickel et le tungstène, ce dernier ne présentant d'ailleurs que très partiellement une forme réduite que pour NWA22 et NWA0. Il faut cependant rappeler ici la possibilité d'une réoxydation au cours du transfert de l'échantillon dans le spectromètre, et tenir compte également de l'effet catalytique du nickel sur la réoxydation du tungstène à l'état réduit que nous pensons avoir mis en évidence au cours de l'étude par S.P.X. des catalyseurs massiques à l'état réduit.

Le traitement de carburation de Ni/Al₂O₃ (NWA100) entraîne une augmentation de la quantité d'hydrogène adsorbé et une diminution de celle de CO. La stœchiométrie de la chimisorption de ces adsorptions sur carbure de nickel n'est pas connue. Comme l'analyse S.P.X. a montré que le nickel était probablement carburé, au moins partiellement (en particulier par suite de la présence du pic C1s vers 283 eV), il est logique de penser que le changement de stœchiométrie est dû au carbure de nickel.

Il est cependant impossible d'en tirer des conclusions plus précises sur les stœchiométries de chimisorption, et en particulier de savoir si le carbure de nickel chimisorbe l'hydrogène, au contraire du carbure de tungstène, puisqu'il est toujours possible qu'en surface une partie du nickel soit encore à l'état de métal non carburé. Quoi qu'il en soit l'évolution du rapport H/CO est un nouvel indice de la présence de carbure de nickel.

Pour tous les autres catalyseurs (NWA82 à NWA0) la carburation diminue de façon notable la quantité d'hydrogène adsorbée en accord avec le fait que le carbure de tungstène ne chimisorbe pas l'hydrogène à température ambiante. Le NWA0 chimisorbe un peu l'hydrogène, ce qui montre probablement qu'une partie du tungstène de surface est à l'état métal. Si l'on suppose que la chimisorption de H et CO obéit à la même stœchiométrie pour un mélange W métal et W carbure que pour le métal seul (1 H pour 1 W et H/CO=0,6), en admettant que le carbure de tungstène adsorbe 1 CO pour 1 atome W, on peut calculer que en surface 60 % environ des atomes de tungstène seraient à l'état métal non carburé. Ceci constitue sans doute une surestimation puisqu'il n'est pas certain que la stœchiométrie d'adsorption reste la même que sur le métal, il est au contraire assez vraisemblable que la présence de carbone en surface (carbone carbure ou carbone libre) inhibe, au moins partiellement la formation d'espèces polycarbonyle). Il est néanmoins très probable qu'une partie du W réduit n'est pas carburé. Ceci pourrait en partie résulter du prétraitement sous hydrogène à 600°C, des travaux récents dans notre laboratoire ayant montré qu'un traitement par H₂ à 600°C était susceptible de décarburer lentement les carbures de tungstène. Cependant, ce phénomène est lent et a en moyenne une durée de 10 h comme nous l'avons adopté pour le passage de l'hydrogène, ce traitement ne peut en aucun cas décarburer complètement le carbure de tungstène.

Dans les NWA82 à 22, il est impossible d'analyser les résultats en détails à cause de la complexité probable des surfaces qui peut associer aux carbures de nickel et de tungstène, Ni et W métalliques.

La comparaison des quantités d'hydrogène et de monoxyde de carbone chimisorbés sur les catalyseurs Ni-W simplement réduits et carburés est un outil intéressant qui a permis de confirmer les résultats de l'analyse S.P.X. sur la présence de carbures de nickel et de tungstène à la surface de nos catalyseurs.

Catalyseurs	μmol d'atomes (Ni+W) totaux par g.de cata.	%Ni Ni+W atomique	μmol H ₂ adsorbées par g.de cata.	μmol CO adsorbées par g.de cata.	$\frac{\text{H}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{H}}{\text{Ni+W}}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Ni+W}}$	$\frac{\text{H}}{\text{CO}}$
NWA100	705	100	23,96	74,07	0,068	0,068	0,11	0,105	0,65
NWA82	702	81,55	14,8	89,45	0,052	0,042	0,16	0,127	0,33
NWA62	672	62,4	9,23	61,83	0,044	0,027	0,15	0,092	0,30
NWA42	681	42	12,02	34,71	0,084	0,035	0,12	0,051	0,69
NWA22	662	21,6	3,67	31,56	0,051	0,011	0,22	0,048	0,23
NWA0	662	0	2,24	10,27	/	0,007	/	0,016	0,44

TABLEAU II-4

CHIMISORPTION DE H₂ ET CO
 SUR LES CATALYSEURS SUPPORTES Ni-W/Al₂O₃
 CARBURES PAR LE MELANGE nC₆H₁₄+H₂ A 600°C/10HEURES

III -3 - Conclusion des mesures de chimisorption

Les mesures de chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone ont montré que la dispersion des métaux dans les catalyseurs Ni-W massiques est toujours très faible (pratiquement toujours inférieure à 1 %) quel que soit le degré de réduction ou de carburation des éléments métalliques. Bien sûr, lorsque Ni et W sont supportés sur alumine la dispersion est meilleure, bien qu'encore faible : de l'ordre de 0,1 dans les catalyseurs réduits.

Le rapport H/CO s'est révélé être un outil intéressant donnant des indications sur l'état de réduction des catalyseurs mixtes Ni-W. Lorsque les Ni-W ne sont que partiellement réduits le rapport H/CO est toujours inférieur à 1 (égal à $0,5 \pm 0,2$ environ) tandis qu'un rapport H/CO proche de 1 aux incertitudes expérimentales près est caractéristique d'une surface complètement réduite.

On a ainsi montré que si une température de 600°C est insuffisante pour réduire complètement les catalyseurs massiques sous courant d'hydrogène, il faudra traiter aux environs de 800°C les catalyseurs supportés sur alumine pour atteindre une réduction totale.

Malheureusement il semblerait que les métaux réduits sous forme métal en carbure chimisorbent H₂ et CO avec la même stœchiométrie, le rapport H/CO ne peut donc pas apporter d'information sur le degré de carburation des catalyseurs.

De plus, ce même rapport H/CO, voisin de 0,5 ($\pm 0,1$) pour les catalyseurs monométalliques (Ni et W à l'état massique ou déposés sur alumine) à l'état réduit devient voisin de 1 comme on vient de le rappeler pour les catalyseurs bimétalliques réduits, mettant ainsi en évidence une interaction entre Ni et W dont les atomes à l'état réduit sont vraisemblablement inclus dans des particules mixtes comportant les deux types d'atomes.

*DISCUSSION, RECAPITULATION ET CONCLUSION DE
LA CARACTERISATION PHYSICO CHIMIQUE*

L'étude par spectroscopie de photoélectrons X (S.P.X.) a montré que dans les précurseurs oxydes mixtes massiques, le nickel et le tungstène étaient sans doute sous forme de tungstate de nickel, ce dernier entourant un noyau d'oxyde nickel pour les solides riches en nickel.

La réduction à 300°C de l'oxyde de nickel pur conduit à une réduction totale du nickel à l'état métal puisque l'analyse S.P.X. indique dans les couches superficielles analysées par cette technique une proportion de 85 % de nickel à l'état métallique (énergie de liaison au niveau $Ni_{2p_{3/2}}=852,8$ eV), le reste sous forme d'oxyde de nickel provenant selon toute vraisemblance d'une réoxydation partielle de surface au cours du transfert de l'échantillon dans le spectrophotomètre. Pour l'oxyde de tungstène pur une réduction par H_2 à 500°C conduit à un solide pour lequel l'analyse S.P.X. indique la présence de 65 % de tungstène métal tandis que l'échantillon réduit par H_2 à 600°C contient 80 % de W^0 . L'oxyde de tungstène n'est donc que partiellement réduit à 500°C, tandis qu'à 600°C il est probablement totalement réduit, les 20 % de phase oxyde s'étant comme pour le nickel formés par réoxydation lors du transfert. Cette moins bonne réduction du tungstène à 500°C qu'à 600°C est également révélée par la chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (à 500°C : 12,5 $\mu\text{mol } H_2$ et 61,3 $\mu\text{mol } CO$ et à 600°C : 19,8 $\mu\text{mol } H_2$ et 72,5 $\mu\text{mol } CO$ adsorbées par gramme de catalyseur).

Pour les oxydes massiques mixtes une réduction à 500 ou à 600°C conduit au nickel métal (80 à 85 % par S.P.X.) tandis qu'une seule réduction à 600°C donne complètement du tungstène métal (80 % par S.P.X.), la réduction à 500°C n'étant pas tout à fait complète. D'une façon générale par analyse S.P.X. on observe toujours une plus grande proportion de phase oxydes de tungstène pour les solides Ni-W mixtes que pour W seul. Ceci met en évidence un effet catalytique du nickel sur la réoxydation du tungstène. On aurait également pu attribuer ce phénomène à une plus petite taille de particules bimétalliques que pour le tungstène seul, qui conduirait à une plus forte proportion de tungstène en surface des solides mixtes et donc à une réoxydation plus facile. Les résultats de chimisorption (tableau II-1) semblent infirmer cette hypothèse puisque les dispersions mesurées pour le solide NW0 réduit à 500 ou 600°C n'est pas plus faible que celle des autres solides.

Les divers traitements de carburation : par CO à 600°C, par les mélanges hexane-hydrogène et méthanol-hydrogène à 600°C conduisent à des solides pour lesquels les énergies de liaison correspondant aux niveaux $Ni_{2p_{3/2}}$ et $W_{4f_{7/2}}$ sont respectivement voisines de 853,5 eV et 32,3 eV caractéristiques de ces éléments en phase carbure. Dans la plupart des cas, lorsque la quantité de carbone libre (C_{1s} à 285 eV) n'est pas trop importante, la présence de carbure est confirmée par un pic C_{1s} à une énergie de liaison voisine de 283 eV. Puisque le carbure de nickel seul n'est pas stable dans ces conditions de température élevée, on forme ainsi dans la couche analysée par S.P.X. un carbure mixte de tungstène et de nickel. La

présence de ces carbures mixtes sera par ailleurs confirmée par les expériences de tests catalytiques.

Cependant, ces traitements ne conduisent qu'à la formation de carbures de surface (de quelques couches atomiques d'épaisseur) puisque la diffraction de rayons X (méthode d'analyse de la masse de l'échantillon) ne révèle la présence que d'une phase ayant des distances inter-réticulaires voisines de celles du tungstène métal en proportion notable (avec un peu de NiO dans les solides riches en Ni formés lors de la remise à l'air et du stockage des échantillons) avec éventuellement une très faible quantité de carbure.

On peut donc visualiser nos catalyseurs par des cristallites mixtes de tungstène et de nickel réduits dans le réseau desquels se sont insérés des atomes de carbone dans les premières couches superficielles.

Les trois traitements de carburation évoqués ci-dessus conduisent à un fort dépôt de carbone (rapport C/W+Ni de 15 à 49) plus important semble-t-il lorsque la teneur en Ni est plus forte. Le nickel aide probablement la décomposition des produits carbonés plus que la carburation de la masse de l'échantillon qui est vraisemblablement limitée par la diffusion du carbone de la surface vers l'intérieur du solide. Ce dépôt de carbone a évidemment l'inconvénient de masquer la phase active aux réactants lors des tests catalytiques, mais il a l'avantage de protéger les atomes de Ni et W de la réoxydation lors des remises à l'air et des transferts d'échantillon.

Après carburation, un traitement par l'hydrogène à température élevée -vers 600°C- élimine, au moins en partie, le carbone libre ; ce qui se traduit par une forte diminution du rapport C/Ni+W déterminé par S.P.X..

Là encore, la diminution du rapport C/Ni+W après ce post traitement par H₂ semble facilitée par la présence de nickel (pour NW0 on obtient un rapport C/Ni+W de 4,2 et pour NW28 de 1,17 dans les deux cas après carburation par nC₆H₁₄+H₂/10 heures à 600°C et traitement par H₂ à 600°C).

Un traitement par le méthanol avec l'hydrogène à 300°C conduit à un solide dont les énergies de liaison correspondant aux niveaux Ni_{2p3/2} et W_{4f7/2} sont respectivement pour les formes réduites de 853,1 eV et 31,6-31,9 eV et sont intermédiaires entre les énergies de liaison correspondant aux éléments sous forme métal et sous forme carbure. On observe un signal C_{1s} à 283 eV dû à une forme carbure du carbone. Dans ces conditions, il est probable que la carburation des couches superficielles n'est que partielle. Elle pourrait même ne concerner que le nickel, puisque 300°C entre dans le domaine de température où le carbure de nickel est stable. A 500°C, le mélange CH₃OH-H₂ conduit à une carburation plus poussée et qui cette fois concernerait sans ambiguïté les deux éléments métalliques. Ces traitements à 300°C et 500°C ne déposent que peu de carbone puisque le rapport C/Ni+W déterminé à partir des résultats S.P.X. n'est que de l'ordre de 0,5-0,6.

Enfin, le mélange CH₄-H₂ est le seul à carburer dans sa masse les Ni-W, on obtient un solide ayant la structure de W₂C (déterminé par diffraction

de rayons X) confirmée par le rapport $C/Ni+W=0,7$ qui montre entre autre que le dépôt de carbone libre est peu important.

L'analyse S.P.X. montre en outre que pour les catalyseurs NW68 et NW86 riches en nickel au moins, le rapport $Ni/Ni+W$ mesuré à partir des intensités des photopics en S.P.X. est sensiblement inférieur à la valeur théorique.

La chimisorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone sur les solides réduits à 500, 600°C ou carburés indique que l'aire active de ces catalyseurs est faible et de l'ordre de quelques m^2/g (dispersion comprise entre 0,1 et 1,5 %). La comparaison entre les capacités de chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone est intéressante pour les métaux purs : Ni(NW100) et W (NW0) le rapport H/CO est toujours nettement inférieur à 1 (voisin de 0,5) après réduction à 500, à 600°C ou après carburation. Ce phénomène est sans doute la conséquence de la formation d'espèces polycarboxylées du type métal carbonyle. Au contraire, pour les solides mixtes Ni-W ce rapport varie avec le traitement. Après réduction à 500°C le rapport H/CO est en général du même ordre de grandeur que pour les monométalliques (voisin de 0,5) ; par contre, un changement total se produit après réduction à 600°C ou après carburation puisque ce même rapport devient très voisin de 1. Nous attribuons ce phénomène à la formation de particules métalliques mixtes contenant à la fois des atomes de Ni et de W à l'état réduit (métal ou carbure). La réduction à 500°C, qui n'est pas complète pour le tungstène comme on l'a vu, ne suffirait pas à homogénéiser les particules et à conduire à une bonne interaction entre Ni et W.

Pour les précurseurs oxydes de nickel et de tungstène il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation du tungstate de nickel. Au contraire, il existe une interaction entre le nickel et le tungstène à l'état oxydé avec l'alumine support. Cette interaction avec le support rend beaucoup plus difficile la réduction des éléments Ni et W en métal. En effet, pour les solides supportés la réduction du nickel commence seulement vers 600°C, et à cette température le tungstène n'est pas du tout réduit (tableau I-12 page 83) alors que dans les solides massiques ces deux éléments étaient complètement réduits à l'état métal. A 800°C, le nickel est mieux réduit qu'à 600°C et la réduction du tungstène se produit. Les problèmes de réoxydation lors des transferts d'échantillons avant analyse S.P.X. font qu'il est difficile de préciser la proportion de phase réduite pour les deux éléments. Ces problèmes, déjà présents pour les solides massiques sont encore plus cruciaux ici puisque les particules métalliques étant plus petites pour les catalyseurs supportés que pour les massiques, une plus grande proportion d'éléments métalliques est donc susceptible d'être concernée par une réoxydation.

La réduction à 500 ou 600°C entraîne une agglomération des atomes de nickel par formation de cristallites de taille très supérieure au libre parcours moyen des photoélectrons issus du niveau $Ni2p_{3/2}$, révélée par la forte diminution du rapport Ni/Al déterminé par S.P.X. (tableau I-15 page

99). Au contraire, ces mêmes traitements ne diminuent pas le rapport W/Al en accord avec l'absence de réduction déjà signalée. En fait, ce rapport augmente pour les Ni-W réduits à 600°C pour lesquels le nickel se trouve sous forme de cristallites métalliques. Ceci indique que le frittage qui accompagne la réduction du nickel a libéré le tungstène de la couche de composé du nickel qui le recouvrait vraisemblablement. Par contre, après réduction à 800°C, la diminution de W/Al indique bien que la réduction du tungstène se produit.

Les mesures de chimisorption ont bien confirmé le fait que les particules métalliques supportés sont plus petites que dans les catalyseurs par la bien plus grande quantité adsorbée (tableau II-4). Le rapport H/CO nous indique que dans les solides réduits à 600°C (H/CO=0,5 environ), Ni et W ne sont pas en interaction, ce qui est tout-à-fait normal puisque le tungstène n'est pas réduit en métal. Par contre, le traitement par H₂ à 800°C qui réduit les deux métaux conduit à des particules métalliques pour lesquelles Ni et W sont en interaction (H/CO=1 environ).

Pour les solides réduits soumis à divers traitements de carburation, il n'est pas facile d'en déterminer les effets avec précision à cause de la réoxydation des petites particules lors des transferts d'échantillons. Résumons brièvement ici les diverses observations :

- Pour le solide NWA0 (W/Al₂O₃) les traitements par le mélange hexane+H₂ à 600 ou à 800°C et par le mélange CH₄+H₂ à 800°C font apparaître en S.P.X. un pic du tungstène caractéristique d'une phase carbure.

- NWA22 est partiellement carburé par le mélange hexane+H₂ à 600°C et CH₃OH+H₂ à 800°C comme le montrent les photopics centrés vers 32,2 eV et la présence d'un épaulement sur le pic C1s vers 283 eV.

- Les spectres S.P.X. de NWA42 et NWA62 après traitements avec les mélanges hexane+H₂ et CH₃OH+H₂ à 600°C (NWA42) ou à 800°C (NWA62) ne montrent pas de pic W_{4f7/2} correspondant à un carbure (tout le tungstène se présente en S.P.X. sous forme d'oxydes), par contre, les pics Ni_{2p3/2} présentent un épaulement correspondant à un nickel engagé dans une phase carbure dont la présence est confirmée par le photopic C1s à une énergie de liaison voisine de 283,3 eV.

Dans tous les cas, on observe une très forte proportion d'oxydes de nickel et de tungstène.

Il est remarquable de constater que seuls les catalyseurs à faible teneur en nickel (NWA0 et NWA22) ont révélé sans ambiguïté la présence de tungstène en phase carbure.

Toutes ces observations peuvent se rationaliser dans l'interprétation suivante : les différents traitements de carburation conduisent dans le cas des Ni-W supportés sur alumine comme dans celui des massiques à une

carburation de surface pour tous les catalyseurs contenant du tungstène. Dans les solides mixtes massiques on forme un carbure mixte de tungstène et de nickel en surface. Les petites particules supportées sur alumine se réoxydent facilement, et d'autant plus facilement que cette transformation est facilitée par la présence de nickel, ce qui explique que dans les solides NWA42 et NWA62 on n'ait pas observé de tungstène à l'état carbure alors qu'on voyait un carbone de type carbure, tandis que pour NWA0 et NWA22 qui contiennent moins de nickel une partie du carbure subsiste après transfert. Le nickel peut ainsi jouer un rôle dans l'élimination du dépôt carboné de surface, celui-ci ne jouant plus son rôle de protecteur de la surface, celle-ci sera davantage réoxydée.

Enfin, les résultats du tableau I-16 (page 103) montrent que globalement dans les catalyseurs carburés, comme dans ceux simplement réduits, un appauvrissement global de la surface en nickel. Cependant, à cause de la complexité des catalyseurs examinés par S.P.X. due à la présence de phases oxydes provenant d'une réduction incomplète des phases réduites lors du transfert dans l'appareil, il est difficile de dire si un tel appauvrissement existe dans les particules réduites.

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS Ni-W

Les catalyseurs massiques et supportés ont été testés dans deux réactions simples:

- la déshydrogénation du cyclohexane à 300°C
- l'hydrogénolyse de l'hexane à 250°C

Ces deux réactions vont nous servir de sonde chimique pour comparer les propriétés catalytiques des systèmes Ni-W avant et après les traitements thermiques réducteurs ou carburants. En effet la déshydrogénation du cyclohexane est une réaction insensible à la structure du catalyseur sur les métaux de transition du groupe VIII (64,65,66), c'est-à-dire qu'elle se produit de la même façon sur tous les atomes de métal superficiel, donc sa vitesse est proportionnelle à la surface métallique. Au contraire, l'hydrogénolyse des hydrocarbures est sensible à la structure des catalyseurs (67-71), la vitesse et la sélectivité de cette réaction étant influencées par divers paramètres, tels que la dispersion du métal, le mode de préparation ou de prétraitement du catalyseur, la nature du support etc... Cette réaction se produit vraisemblablement sur certains sites particuliers.

Ces deux réactions associées pourront nous renseigner sur d'éventuelles modifications des propriétés des catalyseurs après traitements.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES PRETRAITEMENT THERMIQUES REDUCTEURS ET CARBURANTS SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS Ni-W DANS LA DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE A 300°C

III - 1 - Catalyseurs massiques Ni-W

III - 1 - 1 - Activités et sélectivités des catalyseurs réduits

a - réduits à 500°C

b - réduits à 600°C

III - 1 - 2 - Activités et sélectivités des catalyseurs carburés

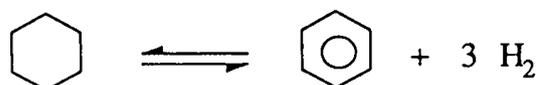
III - 1 - 3 - Discussion

III - 2 - Catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

III - 3 - Conclusion

Cette réaction a été effectuée à 300°C avec des pressions partielles d'hydrogène et de cyclohexane respectivement égales à 0,9 et 0,1 atm, avec un débit en cyclohexane de 0,0185 mol.h⁻¹ (2 cm³ liquide/h)

Cette réaction conduit principalement à la formation de benzène



A 300°C, la constante d'équilibre de déshydrogénation du cyclohexane est:

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_6 \text{ eq}} \cdot (P_{\text{H}_2 \text{ eq}})^3}{P_{\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ eq}}} = 4,4$$

Ceci correspond, dans nos conditions de travail à un taux de transformation du cyclohexane à l'équilibre d'environ 80 %. De façon à nous éloigner de cette limite thermodynamique nous avons choisi d'opérer à un taux de transformation inférieur à 20 %.

Suivant la composition des catalyseurs et leurs prétraitements la déshydrogénation du cyclohexane donne en plus du benzène les produits suivants :

- méthylcyclopentane (résultant de l'isomérisation)
- méthane, éthane, propane, butane, pentane et l'hexane (produits d'hydrogénolyse)

Nous avons défini les sélectivités suivantes :

- SB : pourcentage de cyclohexane transformé en benzène
- Sdeg : pourcentage de cyclohexane transformé en produits de dégradation du cycle : méthane, éthane, propane; butane, pentane et l'hexane.
- SMcyC5 : pourcentage de cyclohexane transformé en méthylcyclopentane.

Dans toute cette étude, nous avons exprimé l'activité des catalyseurs de quatre façons :

- A1 : en mol/h/g de catalyseur
- A2 : en molécules/h/atome de métal total
- A3 : en molécules/h/atome de nickel
- A4 : en molécules/h/site de chimisorption de l'hydrogène
- A'4 : en molécules/h/site de chimisorption de CO.

III - 1 Catalyseurs massiques Ni-W

III - 1 - 1 - Catalyseurs réduits

Nous avons mesuré la vitesse de cette réaction sur tous les catalyseurs massiques de la série de NW0 à NW100 après réduction à 500°C et à 600°C par l'hydrogène successivement dans des manipulations séparées.

a - Catalyseurs réduits à 500°C

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-1

- Activités

Dans la figure III-1 on a reporté les variations de l'activité A2 (molécules/h/atome de métal) en fonction du pourcentage atomique relatif en nickel. La courbe met en évidence un important effet de synergie avec un maximum d'activité situé entre 65 et 70 % en nickel. Le rapport de l'activité maximum à celle du nickel est d'environ 40.

On remarque dans le tableau III-1 que le nickel réduit à 500°C est environ 7 fois plus actif que le tungstène réduit à 500°C.

Lorsque la vitesse de la réaction est exprimée en molécules par heure et par site d'adsorption de l'hydrogène (A4) ou d'adsorption de CO (A'4), elle augmente de NW0 à NW37 puis diminue pour se stabiliser pour les catalyseurs NW86 et NW100 (figure III-2)

Si on compare dans un premier temps l'activité du nickel (NW100) et celle du tungstène (NW0) par atome de métal total, on peut voir que les grandeurs diffèrent assez peu (0,22 pour Ni et 0,13-0,18 pour W).

Par contre, le nombre de rotation (A4 ou A'4) est bien supérieur pour Ni que pour W. Ceci peut résulter, soit d'une activité intrinsèque plus grande pour les atomes de nickel de surface que pour les atomes de tungstène, ou d'une stœchiométrie d'adsorption différente sur les 2 métaux. Le phénomène de spill-over peut également venir perturber les mesures de chimisorption. En effet, on a montré par analyse S.P.X. qu'après réduction par l'hydrogène à 500°C, le nickel se trouve complètement réduit à l'état de métal. Par contre, il semblerait que le tungstène ne soit que partiellement réduit à cette température. Il est donc possible que cet (ou ces) oxyde(s) de tungstène restant(s) puisse(nt) emmagasiner des molécules d'hydrogène (ou de CO ?) par spill-over. Les mesures A4 et A'4 peuvent donc ne pas refléter complètement l'activité des atomes de métal de surface. Quoi qu'il en

Catalyseurs	Ni/Ni+W (%)	T.T.G. (%)	ACTIVITES GLOBALES				SELECTIVITES (%)					
			A1 mol/h/gcata	A2 molec./h/at.metal	A3 molec./h/at.Ni	A4 molec./h/at.Hads	S dég	SMcyc5	SB	S dégradation		
										hyd <C6	iso	hexane
NW100	100	3,9	2,91E-3	0,217	0,217	179	9	0,4	90,6	100	0	0
NW86	85,6	32	15,5E-3	1,42	1,66	181	9	2,5	88,5	92,4	4,9	2,7
NW68	68	32,8	59,5E-3	9,03	13,28	3280	3,8	1,8	94,4	86,6	6,9	6,5
		29,8	59,7E-3							84,7	7,6	7,7
NW37	37,2	3,8	2,27E-3	0,47	1,26	445	1,2	96,2	2,6	54,2	23	22,8
NW28	28	3,8	2,19E-3	0,43	1,54	304	1,2	98,2	0,6	61,2	26,1	12,7
NW3	3,3	5	1,54E-3	0,456	13,8	133	0,1	98,4	1,5	précision très mauvaise		
NW0	0	1,6	5,50E-4	0,13	0	22	4,6	15	80,4	53,1	9,7	37,2
		1,9	7,80E-4	0,18	0	31	3,4	29,1	67,5	52,1	11,3	36,6

Tableau : III-1

Activités et sélectivités des Ni-W massiques réduits à 500°C
en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C

soit il est vraisemblable qu'un atome Ni soit intrinsèquement plus actif qu'un atome W.

De la discussion qui précède, il résulte qu'il est difficile de savoir lequel des deux modes d'expression des vitesses A2 ou A4 (A'4) reflète le mieux l'activité intrinsèque des catalyseurs. Quoi qu'il en soit, les variations de A2 ou de A4 (ou A'4) en fonction de la composition du catalyseur (rapport Ni/Ni+W) sont qualitativement les mêmes.

Si on considère maintenant les catalyseurs "bimétalliques", on observe comme on l'a mentionné ci-dessus, un effet de synergie assez important lorsque l'on incorpore du tungstène au nickel. Cet effet se manifeste quel que soit le mode d'expression des vitesses, Il est cependant plus important si on rapporte la vitesse à un atome de métal (facteur 7 du NW100 au NW86) que si celle-ci est rapportée au site de chimisorption de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone. Ceci montre sans doute que la présence d'un peu de tungstène dans un catalyseur massif au nickel joue un rôle bénéfique en diminuant fortement le frittage. Cet effet se manifeste nettement dans les expériences de chimisorption où on a vu qu'après réduction à 500°C l'aire spécifique du catalyseur NW100 passe de 160m²/g (dans le précurseur) à environ 1 m²/g (facteur 160) tandis que celle du NW86 diminue seulement d'un facteur 5,6 (de 28 à 5 m²/g). Ce phénomène se manifeste également, mais à moindre degré, après réduction à 600°C.

La très forte activité A2 du catalyseur NW68 peut, en partie, être reliée, à la grande aire spécifique des précurseurs oxydes de départ (60m²/g), mais en partie seulement puisque l'aire spécifique du précurseur du NW68 n'est que d'environ 2 fois celle du NW86. La valeur élevée de A4 confirme ces observations.

Si on calcule la vitesse de réaction par rapport à 1 atome de nickel, on voit (tableau III-1) que si on ajoute du tungstène cette vitesse passe de 0,22 à environ 1,5 molécule/h/atome Ni (1,26 à 1,66 ou 1,9 à 2,2 si on corrige les vitesses de la variation de composition superficielle révélée par S.P.X. (tableau I-6)). Deux catalyseurs conduisent à des valeurs deux fois plus fortes : NW68 et NW3. Cependant ces exceptions pourraient être reliées à une grande aire spécifique pour NW68, et à un fort enrichissement de surface en nickel pour NW3. Cette augmentation de vitesse par atome de nickel d'un facteur 7 environ indique bien que dans les Ni-W réduits à 500°C, le nickel n'est sans doute pas le seul élément actif pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, tout au moins dans un état modifié électroniquement, tel qu'il est dans le NW100, mais qu'un effet de synergie dû à une coopération des atomes de Ni et de W se produit.

-Sélectivités

On remarque dans le tableau III-1 que la déshydrogénation du cyclohexane donne essentiellement du benzène (environ 90 %) sur les catalyseurs NiW riches en nickel (NW100, NW86 et NW68 réduits à 500°C pendant 10 heures.

Par contre, les catalyseurs riches en tungstène (NW3, NW28 et NW37) donnent essentiellement du méthylcyclopentane (environ 98 %) sauf le tungstène seul NW0 dont les valeurs ne sont pas précises à cause de sa très faible activité (T.T.G. d'environ 1,7 %), mais qui cependant semble donner une bonne proportion de benzène dans les produits.

La sélectivité élevée en benzène n'est pas surprenante et est caractéristique des métaux réduits. L'étude physico-chimique nous a par ailleurs montré que le NW37 est complètement réduit à 500°C. De même, la chimisorption nous a montré que NW86 se comportait comme un catalyseur complètement réduit (H/CO voisin de 1) au moins en surface. Par contre, les résultats pour NW68 semblent contradictoires : forte sélectivité en benzène et rapport H/CO inférieur à 1, caractéristique d'un catalyseur incomplètement réduit. Il est possible que cette ambiguïté soit tout simplement due à une température de réduction du NW68 légèrement inférieure avant les expériences de chimisorption d'hydrogène à celle de la réduction avant test catalytique conduisant ainsi à un catalyseur moins bien réduit.

Au contraire une sélectivité élevée en isomérisation (formation de méthylcyclopentane) semble associée à la fois à la présence de nickel réduit et à celle d'une phase oxyde de nickel. Il est donc possible que la réaction se fasse ici selon un mécanisme bifonctionnel où les étapes d'hydrogénation-déshydrogénation auraient lieu sur Ni principalement et celles d'isomérisation sur la phase oxyde de tungstène à caractère acide.

Dans tous les cas la sélectivité en produits de dégradation (hydrogénolyse du cycle) est faible (< 10 %).

Il est clair que Ni est nettement plus craquant que W et surtout que les Ni-W. La teneur en produits de dégradation est influencée par la composition du catalyseur : elle diminue de façon notable au fur et à mesure que l'on ajoute du tungstène (de 9 à 0,1 %). Là encore le catalyseur NW0, contenant seulement du tungstène seul se distingue des autres solides contenant du tungstène par sa sélectivité en produits de dégradation un peu plus élevée. En ce qui concerne la répartition des produits de dégradation répartie également dans le tableau III-1, on voit que le nickel conduit essentiellement à des produits d'hydrogénolyse multiple (9 à 65), cette propriété du nickel était déjà bien connue pour l'hydrogénolyse des alcanes. La proportion des produits d'hydrogénolyse multiple diminue au fur et à mesure que l'on ajoute du tungstène, le pourcentage d'isoalcanes augmente en même temps (mais semble diminuer pour NW0) sans doute à cause de l'effet isomérisant des oxydes de W).

b - Catalyseurs réduits à 600°C

Les activités et les sélectivités des différents catalyseurs Ni-W réduits à 600°C dans la déshydrogénation du cyclohexane à 300°C sont rassemblées dans le tableau III-2.

Si l'on examine l'effet de la température de réduction, on sait que l'activité du nickel seul dans NW100 réduit à 600°C est la même que dans le catalyseur réduit à 500°C, quel que soit le mode d'expression de la vitesse. La valeur légèrement supérieure pour A₄ lorsque le solide est réduit à 600°C reflète sans doute l'incertitude sur la mesure de chimisorption. Par contre, il semblerait que l'activité du NWO diminue légèrement avec la température de réduction. Cependant, le phénomène est de peu d'importance et pourrait également être dû aux incertitudes expérimentales. Pour les catalyseurs bimétalliques l'influence de la température est plus complexe et dépend de la composition du solide. Le catalyseur NW86, riche en nickel, environ 7 fois plus actif que NW100 (comme après réduction à 500°C), ne semble pas non plus modifié par une réduction à 600°C. Rappelons que pour le solide les mesures chimisorption semblaient montrer, que après réduction à 500°C comme à 600°C, la surface était complètement réduite en métal. A 600°C le solide NW68, dont le précurseur présentait une aire spécifique nettement plus élevée que celles des précurseurs des autres catalyseurs, voit son activité diminuer environ de moitié après réduction à 600°C sans doute par frittage. Au contraire, les catalyseurs NW28 et NW3 riches en tungstène, pour lesquels à la fois la sélectivité dans les réactions du cyclohexane en présence d'hydrogène et les mesures de chimisorption avaient mis en évidence la réduction incomplète, une meilleure réduction (à 600°C) augmente notablement l'activité globale d'environ un facteur 6, lorsque celle-ci est exprimée en molécules transformées par heure et par atome de métal (figure III-3). Mais cette augmentation d'activité semble surtout due à l'augmentation du nombre de sites actifs (révélée par l'augmentation de la quantité d'hydrogène adsorbé) plutôt qu'à une augmentation du nombre de rotation (A₄) qui change peu. La valeur très élevée de A₄ pour le NW3 est sans doute due à une chimisorption sur ce solide. Il est probable qu'un incident se soit produit au cours du prétraitement de réduction).

Quant à l'influence de la composition des catalyseurs sur leur activité après réduction par l'hydrogène à 600°C, elle est qualitativement la même qu'après réduction à 500°C : l'adjonction de W à Ni ou de Ni à W augmente nettement la vitesse de transformation du cyclohexane (cet effet étant beaucoup plus important dans le cas d'ajout de Ni à W). Ici la précision des mesures de vitesse ou, surtout, de chimisorption ne permet pas de dire quelle composition massique serait la plus favorable. Les vitesses exprimées en molécules transformées par heure et par site d'adsorption de l'hydrogène sont sensiblement du même ordre de grandeur.

Figure III-1

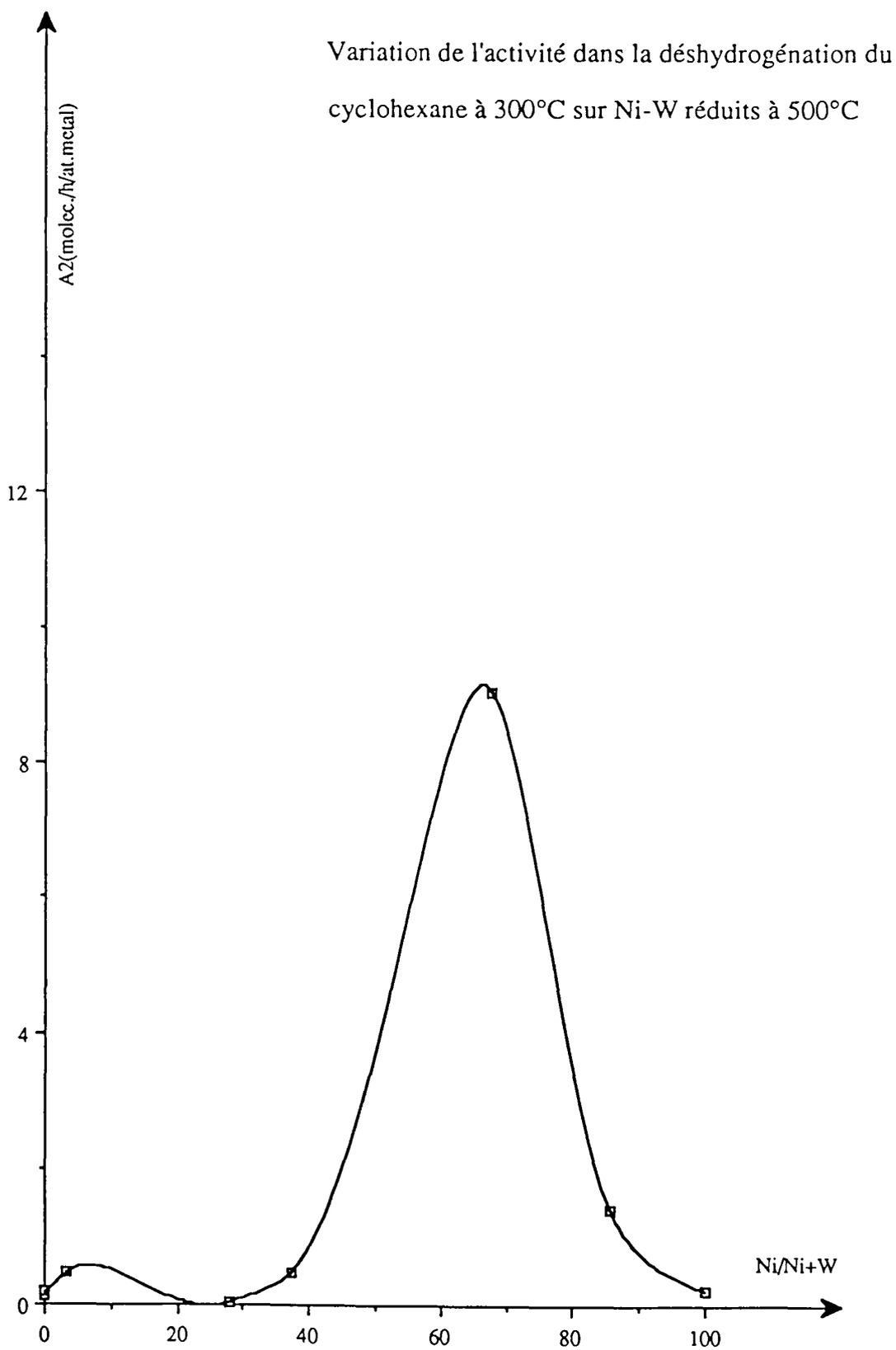
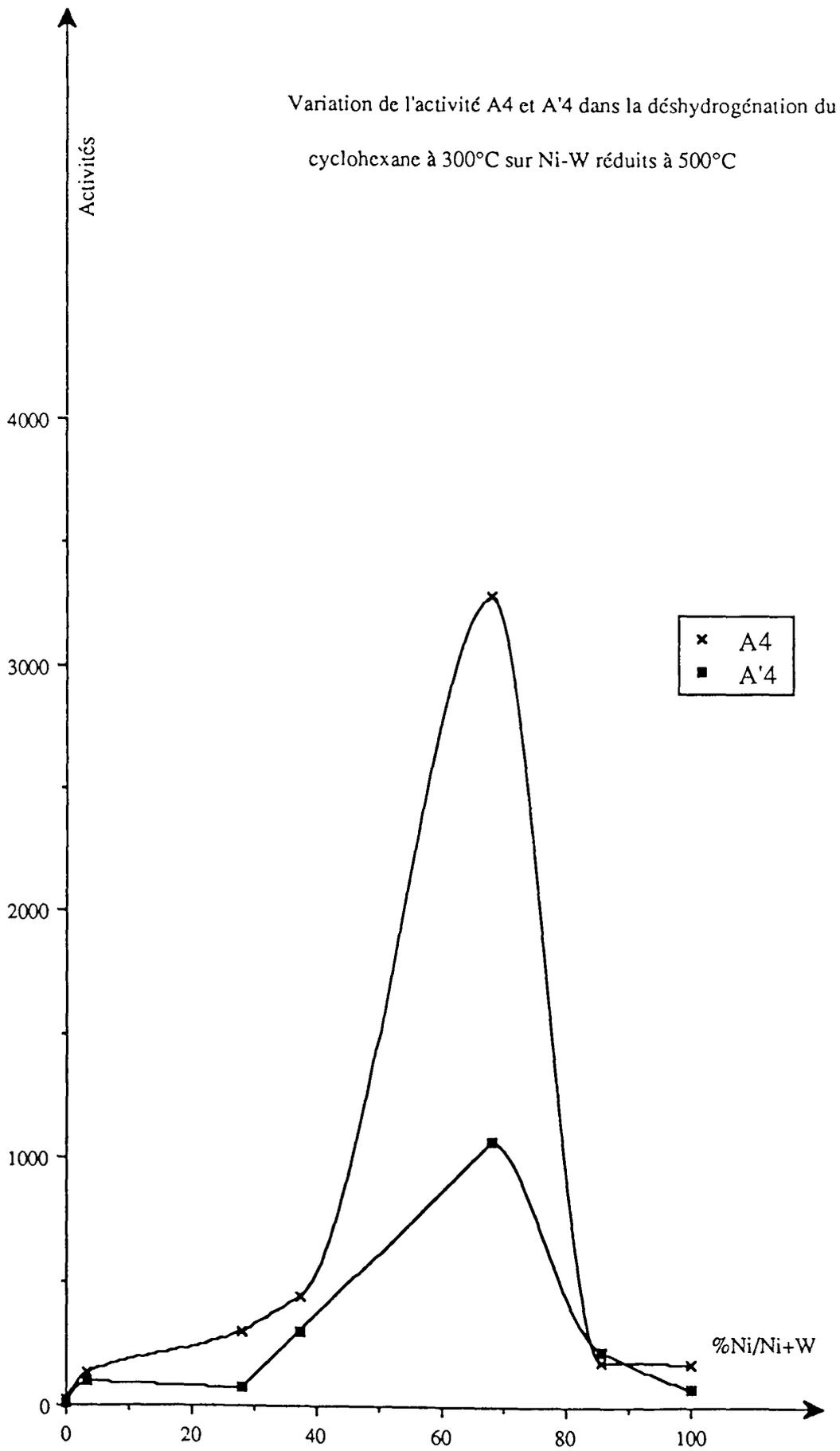


Figure III-2

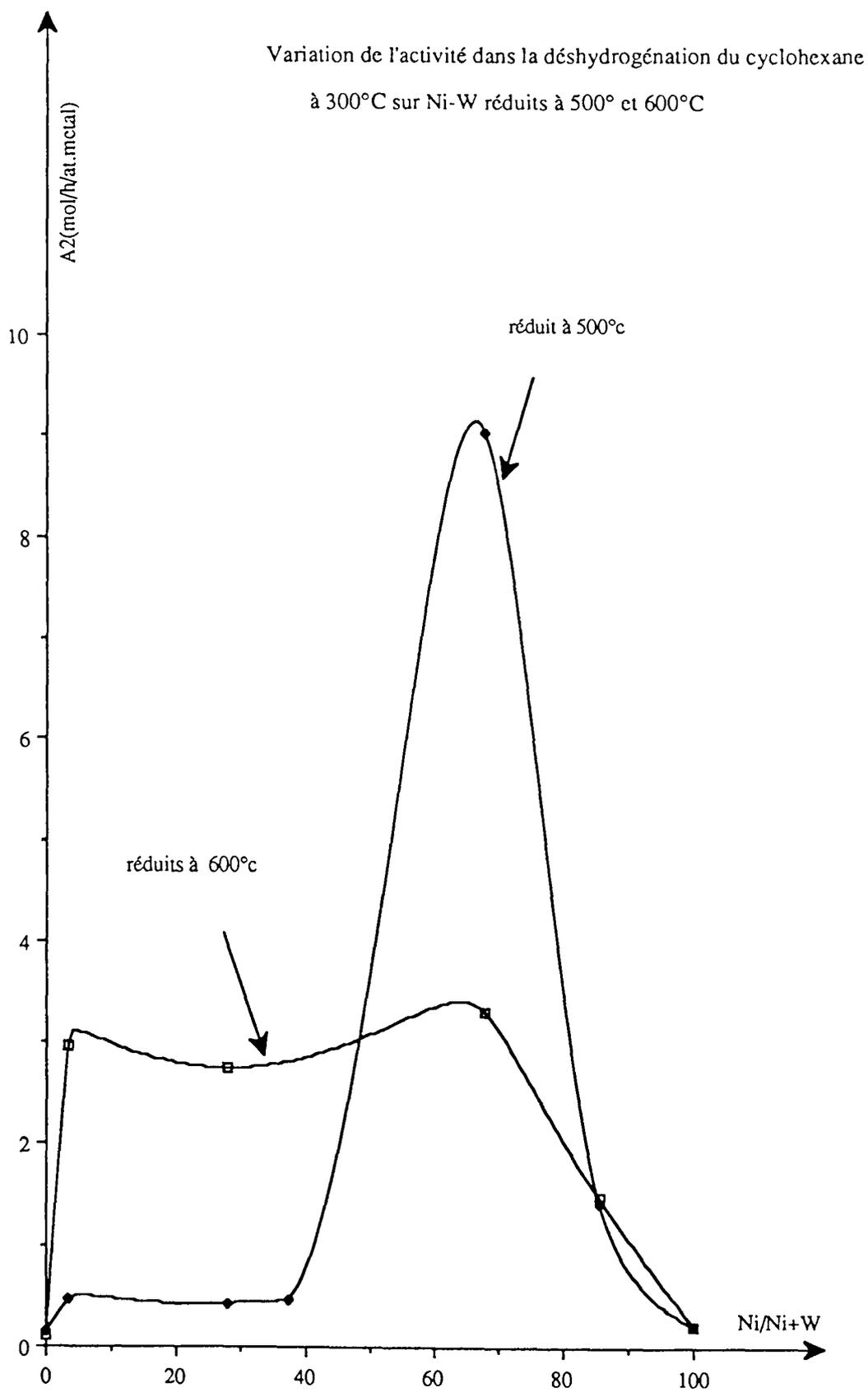


Catalyseurs	Ni/Ni+W (%)	T.T.G. (%)	ACTIVITES GLOBALES					SELECTIVITES (%)					
			A1 mol/h/gcata	A2 molec./h/at.metal	A3 molec./h/at.Ni	A4 molec./h/at.Hads	A'4 molec./h/COads	Sdeg	SMcyc5	SB	S dégradation		
											hyd	iso	hexane
NW100	100	4	2,98E-3	0,22	0,22	248	140	4,2	0,5	95,3	91,3	0	8,7
NW86	85,6	5	1,61E-2	1,47	1,72	555	654	10	0,4	89,6	90,2	2,1	7,7
NW68	68	11,9	2,18E-2	3,3	4,86	466	435	5,9	1,1	93	91,1	1,9	7
NW28	28	11,5	1,38E-2	2,71	9,68	314	414	4,6	0,7	94,7	92,9	3,2	3,9
		13	1,40E-2	2,75	9,82	319	423	4,5	0,8	94,7	83,6	3,2	13,2
		11,1	1,44E-2	2,83	10,1	328	435	4,6	1	94,4	86,6	4,4	9
NW3	3,3	29,8	1,01E-2	2,97	90,1	1256	574	4	2,1	93,9	67,9	11,2	20,9
NW0	0	0,94	4E-4	0,093	/	10,1	6	3,2	66,4	30,4	5	0	95
		1,05	4,2E-4	0,097	/	10,6	6	0,4	41,6	58	10,5	0	89,5

Tableau : III-2

Activités et sélectivités des Ni-W massiques réduits à 600°C
en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C

Figure III-3



En ce qui concerne la sélectivité de transformation, tous les catalyseurs réduits à 600°C (sauf pour NW0 pour lequel le faible taux de conversion conduit à une incertitude sur les sélectivités plus importantes) produisent en grande majorité au benzène (environ 94 %). Ceci est en bon accord avec l'analyse S.P.X. et les mesures de chimisorption qui montraient que la surface de tous ces solides est complètement réduite à 600°C.

Cette meilleure sélectivité en benzène s'accompagne d'une augmentation de la proportion de produits de dégradation (d'un facteur 2 à 4 pour les solides riches en tungstène) pour les bimétalliques et d'une diminution de l'isomérisation, ce qui montre bien le rôle important des oxydes de tungstène pour cette réaction.

Ceci montre l'intérêt des systèmes Ni-W dans les réactions du cyclohexane en présence d'hydrogène puisque, en modulant le degré de réduction des oxydes de tungstène, on pourra modifier à volonté la sélectivité de réaction en l'orientant soit vers la production de méthylcyclopentane soit vers celle de benzène. Il est aussi remarquable de constater que la présence de tungstène diminue la dégradation des C6 ou produits légers, ceci étant particulièrement vrai pour les solides incomplètement réduits.

III - 1 - 2 - Catalyseurs carburés

Plusieurs traitements thermiques réducteurs ou carburants se sont succédés pour un même échantillon de chaque catalyseur. Pour le même catalyseur on effectue le test catalytique, la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, après chaque traitement.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux catalyseurs au tungstène seul ainsi qu'aux catalyseurs contenant peu de nickel pour étudier l'effet de l'ajout d'un promoteur sur les propriétés catalytiques du tungstène.

a - Tungstène seul : NW0

Les activités et sélectivités après les différents traitements sont rassemblées dans le tableau III-3 où les activités A1, A2, A3, A4 et A'4 ont la même définition que précédemment.

Nous remarquons dans le tableau III-3 qu'après un traitement avec le mélange méthanol-hydrogène l'activité diminue de moitié par rapport au catalyseur réduit à 600°C, et les sélectivités changent. Ici on obtient essentiellement du méthylcyclopentane ce qui montre qu'à 300°C et avec le mélange méthanol-hydrogène le tungstène se réoxyde.

Après traitement par l'hydrogène à 600°C pendant 10 heures l'activité est multipliée par environ 25 et la sélectivité en benzène passe à 99,7 %. Ces propriétés catalytiques ne correspondent pas à celle du tungstène métal réduit à 600°C pour lequel l'activité et la sélectivité étaient beaucoup plus

faibles (tableau III-2) mais certainement à un carbure de tungstène qui se forme lors du traitement sous hydrogène à 600°C par le carbone déposé lors des traitements précédents. Cette activité de $6,6 \cdot 10^{-3}$ mol/h/g. de tungstène (ou spécifique d'environ $3 \cdot 10^{-3}$ mol/h/m²) est environ 20 fois supérieure à celle trouvée pour des solides massiques ayant une aire spécifique voisine de 30m²/g, qui étaient pour la plupart comprises entre 0,2 et 0,4. 10^{-3} mol/h/g soit environ $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/h/m² pour des carbures de tungstène WC (47) Vraisemblablement cette activité correspond à celle d'un carbure de tungstène ayant un défaut stoéchiométrique en carbone WC_x (avec x<1) qui est plus actif que WC, en effet KHARLAMOV et COLL (72) ont constaté une augmentation de l'activité des catalyseurs TiC_x dans la déshydrogénation du propène avec une augmentation du défaut en carbone. De plus, dans les spectres de rayons X de ces carbures de titane, l'intensité de la bande du titane associée aux orbitales des liaisons métal-métal pour les états énergétiques t_{2g} s'accroît quand les défauts en carbone augmentent. Ainsi la variation d'activité du TiC_x peut être attribuée à un changement de l'activation du propène par la rétrodonation des atomes de métal aux orbitales anti-liants du propène, celle-ci dépendant du transfert électronique entre le métal et le carbone dans le carbure.

Lorsque le catalyseur est traité par l'hydrogène à 800°C l'activité est réduite d'un facteur 2 environ mais sans modification importante des sélectivités : ceci est vraisemblablement dû à un frittage, mais pourrait également être attribué à une carburation plus complète à cette température plus élevée.

Un traitement ultérieur à 600°C par le mélange CH₃OH-H₂ dépose sans doute une grande quantité de carbone libre puisque le catalyseur perd presque totalement son activité. Celle-ci n'est que partiellement régénérée par un traitement de 3 heures sous hydrogène à 600°C. Une durée plus grande aurait sans doute été nécessaire. Enfin un dernier traitement avec le mélange nC₆H₁₄/H₂ à 600°C suivi d'un "nettoyage" de 10 heures sous hydrogène à 600°C redonne une activité un peu plus faible qu'après le premier traitement de carburation. A cette activité plus faible on peut imaginer plusieurs causes : un dépôt de carbone libre plus important par l'hexane, que le traitement de 10 heures sous hydrogène n'aurait pas totalement éliminé; ou encore une "désactivation" du catalyseur au cours des traitements qui ont précédé, enfin il est possible aussi qu'après traitement par l'hexane la carburation, au moins en surface, soit plus complète et s'approche de la structure de WC qui serait moins actif qu'un WC_{1-x} formé précédemment. Après ce dernier traitement la capacité de chimisorption de H₂ et de CO a été déterminée, ce qui permet de calculer un nombre de rotation A₄ (par rapport à H) de 70 mol/h/site d'adsorption, ou A'₄ (par rapport à CO) de 28 mol/h/site d'adsorption, ce qui est nettement supérieur à ce qui a été obtenu par NW0 réduit à 500 ou à 600°C, même après toute cette série de traitements.

Rappelons encore qu'avant chimisorption, le solide a été à nouveau soumis à balayage par H₂ à 600°C (environ 10 h) puis dégazé à 400°C, ce qui

peut lui conférer par suite d'un meilleur nettoyage de surface, une aire active supérieure à celle qu'il avait au cours du test. Ceci contribuerait naturellement à sous-estimer les activités.

Il apparaît donc qu'après carburation le tungstène soit intrinsèquement plus actif qu'après réduction. Une carburation incomplète semble conduire à une meilleure activité.

En ce qui concerne les sélectivités de réaction, la carburation améliore sensiblement la production de benzène et diminue aussi la proportion de produits de dégradation (tableaux III-3). Parmi ces produits de dégradation, la proportion en produits d'hydrogénolyse multiple (hydrocarbures de C1 à C5) est plus faible après carburation incomplète (CH₃OH/H₂ puis H₂ 600°C) qu'après carburation plus complète (nC₆H₁₄/H₂ puis H₂ 600°C) puisqu'on obtient respectivement 50 et 59 % d'hydrogénolyse multiple (par rapport aux produits de dégradation). De même on peut constater (lignes 2,3,6 et 7) que si la surface du catalyseur est moins bien dégagée de son carbone libre l'hydrogénolyse multiple est moins importante.

Cette observation est parfaitement explicable car il est bien connu que sur métaux (73) l'hydrogénolyse (et en particulier l'hydrogénolyse multiple) nécessite la présence de plusieurs atomes de métal voisins. Si la surface est partiellement recouverte de carbone, la probabilité de trouver cet ensemble de sites diminue, ce qui entraîne une diminution de l'hydrogénolyse.

En résumé la carburation du tungstène augmente son activité en déshydrogénation du cyclohexane et améliore sensiblement la sélectivité de formation du benzène en diminuant la dégradation des hydrocarbures.

b - NW3

Pour le catalyseur NW3 à faible teneur en nickel on observe qualitativement les mêmes phénomènes (tableau III-4) d'augmentation d'activité après carburation que pour NW0. On observe cependant quelques différences sans doute dues à la présence de nickel.

En effet, après traitement avec le mélange méthanol-H₂ à 300°C le catalyseur est ici complètement inactif, sans doute à cause de l'aide apportée par Ni à la décomposition du méthanol provoquant un important dépôt de carbone libre en surface, ou encore à la réoxydation de la surface du catalyseur par CH₃OH. Il est difficile de juger ici, si ensuite le nickel a un effet bénéfique sur l'élimination du carbone de pollution comme on pourrait s'y attendre, car le NW0 n'a été traité que 3 heures sous H₂ à 600°C après carburation par le mélange CH₃ OH/H₂ à 600°C alors que ce traitement a duré 10 heures pour NW3.

On met encore une fois ici en évidence l'importance du taux de carbone libre dans la détermination de l'activité catalytique des carbures de tungstène déjà signalée par ROSS et STOMEHART (74,75) et BOUDART et Coll (76).

Il semble à priori que l'augmentation d'activité qui résulte de la carburation soit plus faible pour le NW3 que pour le NW0. Ceci était

Traitements	T.T.G. (%)	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene	S dégradation		
							hyd	iso	hexane
500°C/H2/10h	1,9	7,80E-4	0,18	3,4	29,1	67,5	52,1	11,3	36,6
300°C/CH3OH-H2/10h	0,64	2,60E-4	0,06	1,8	94,1	4,1	31,3	0	68,7
600°C/H2/10h	16	6,60E-3	1,52	0,2	0,1	99,7	49,8	0	50,2
800°C/H2/10h	6,1	2,50E-3	0,6	0,2	0,2	99,6	42,3	0	57,7
600°C/CH3OH-H2/10h	0	0	0	0	0	0	0	0	0
600°C/H2/3h	1,2	4,90E-4	0,11	0,5	0,9	98,6	34	0	66
600°C/n-hexane-H2/10h 600°C/H2/10h	3,5	1,44E-3	0,33	0,4	0,9	98,7	59	0	41

Tableau : III-3

Activités et sélectivités de NWO en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C après différents traitements

parfaitement prévisible puisque la participation du nickel à la réaction était déjà effectuée après réduction à 500°C.

Le nombre de rotation après carburation par le mélange CH₃OH/H₂ à 600°C puis traitement par l'hydrogène 10 heures à 600°C est de 88 h⁻¹ ou de 90 h⁻¹ respectivement par rapport à la chimisorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Cette valeur légèrement plus élevée que pour NW0 est sans doute à relier à la présence de nickel en surface.

La sélectivité en produits de dégradation est plus importante pour le NW3 que pour le NW0 à cause de l'activité hydrogénolysante du nickel. Il en est de même pour les produits d'isomérisation.

c - NW28

Le catalyseur NW28 (contenant 8,9 % en poids de nickel) ne se comporte pas de la même façon que NW0 et NW3. En effet, ces catalyseurs sont devenus inactifs après traitement par le mélange méthanol-hydrogène à 300°C alors que l'activité de NW28 a presque triplé (tableau III-5), et la réaction ne donne pratiquement pas de benzène. Il est possible que ce phénomène soit relié à la carburation du nickel seul à 300°C puisqu'il est indispensable qu'un catalyseur traité par CH₃OH/H₂ à 300°C puisse être plus réduit que par H₂ à 500°C.

Le traitement ultérieur dans l'hydrogène à 500°C a pour effet d'augmenter un peu l'activité (d'un facteur 1,8) sans doute à la suite d'un double phénomène : nettoyage de surface et début de carburation du tungstène par le carbone déposé par le méthanol. Au cours du test catalytique, le catalyseur s'est encrassé et un traitement sous hydrogène à la température de réaction (300°C) n'est pas suffisant pour restaurer son activité initiale comme le montre la 4^{ème} ligne du tableau III-5.

Enfin, après un traitement par le mélange hexane-hydrogène à 600°C l'activité du catalyseur NW28 est multipliée par 10 environ.

En principe, avec ce type de traitement les catalyseurs s'encrassent et deviennent inactifs à cause du dépôt du carbone ; ceci montre l'effet remarquable de l'ajout du nickel dans le catalyseur qui joue probablement le rôle d'auto-nettoyeur de la surface du catalyseur et n'empêche pas le processus de carburation.

D'autres modes de carburation ont été utilisés pour NW28 à hautes températures 900°C-950°C par le mélange CH₄/H₂ et le monoxyde de carbone tableau III-5

La comparaison de divers modes de carburation est intéressante et montre que chacun des traitements a des caractéristiques différentes : le monoxyde de carbone à 600°C ou à 900°C sans traitement ultérieur par H₂ à 600°C désactive complètement le catalyseur alors qu'une carburation par le mélange CH₄/H₂ à 950°C laisse une activité non négligeable bien que réduite par rapport à celle du solide réduit à 600°C. Ceci montre que CO

Traitements	T.T.G. (%)	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene	S dégradation		
							hyd	iso	hexane
500°C/H ₂ /10h	5	1,54E-3	0,456	0,1	98,4	1,5	100	0	0
300°C/CH ₃ OH-H ₂ /10h	0	0	0	0	0	0	0	0	0
600°C/H ₂ /10h	23,6	7,27E-3	2,15	2,4	2,8	94,8	62	10,5	27,5
600°C/CH ₃ OH-H ₂ /10h	0	0	0	0	0	0	0	0	0
600°C/H ₂ /10h	14,5	4,47E-3	1,3	3,9	5,9	90,2	59,6	17,5	22,9

Tableau : III-4

Activités et sélectivités de NW3 en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C après différents traitements

	Traitements	T.T.G. (%)	A1	A2	S dég	S McyC5	S benzene	S dégradation		
								hyd	iso	hexane
	500°C/H2/10h	3,8	2,19E-3	0,43	1,2	98,2	0,6	61,2	26,1	12,7
	300°C/CH3OH-H2/10h	9,5	5,47E-3	1,08	2,1	3,2	94,7	65	17,2	17,8
	500°C/H2/10h	14,3	8,24E-3	1,62	1,4	0,8	97,8	63,9	23	13,1
	300°C/H2/10h	10,8	6,22E-3	1,22	1,4	1,9	96,7	69,1	19,5	11,4
	600°C/n-hexane-H2/10h	34,4	19,8E-3	3,9	4,6	0,6	94,8	79,1	11,5	9,4
Nouvel échantillon	600°C/H2/10h	11,5	13,8E-3	2,71	4,6	0,7	94,7	92,9	3,2	3,9
	950°C/CH4-H2/10h	3,8	4,56E-3	0,9	1,8	1,8	96,4	78,4	12,2	9,4
	700°C/H2/10h	5	6,00E-3	1,18	4	0,6	95,4	77,9	13	9,1
Nouvel échantillon	600°C/H2/10h	13	14,0E-3	2,75	4,5	0,8	94,7	83,6	3,2	13,2
	600°C/CO/24h	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	600°C/H2/10h	19	20,5E-3	4,02	4	1,1	94,9	89,4	5,3	5,3
	900°C/CO/24h	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	600°C/H2/10h	10,4	11,2E-3	2,2	1,6	1,1	97,3	83,4	7,7	8,9
Nouvel échantillon	300°C/H2/10h	0,17	9,70E-5	0,02	4,1	77,7	18,2	33,3	0	66,7
	400°C/H2/10h	4,8	2,73E-3	0,54	0,6	94,9	4,5	50,8	25,6	23,6
	500°C/H2/10h	7,7	4,39E-3	0,86	1,8	8	80,2	68,9	15,4	15,7
	600°C/H2/10h	19,3	11,0E-3	2,16	4	2,1	93,9	87,1	5	7,9

Tableau : III-5

Activités et sélectivités de NW28 en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C

même à 600°C, se décompose davantage que le méthane et dépose beaucoup plus de carbone libre, ce qui a été confirmé par l'étude S.P.X..

Cependant, la "qualité" de ce carbone libre est bien différente. En effet, le dépôt carboné formé par le méthane, de formule globale C_xH_y s'élimine relativement mal, même par l'hydrogène à 700°C puisque l'activité augmente seulement de 4,56 à 6×10^{-3} mol/h/g cata, le rapport y/x doit donc être faible et le dépôt carboné s'apparente sans doute à un carbone graphitique.

Au contraire, le dépôt formé par CO (de formule C_xO_y) s'élimine relativement bien par un traitement sous hydrogène à 600°C. Celui formé par CO à 900°C semble s'éliminer moins bien que celui formé à 600°C ; il correspond probablement à un degré de polymérisation plus élevé. Il faut aussi penser à un frittage possible à 900°C.

La carburation par CO à 600°C donne des résultats équivalents à une carburation par le mélange nC_6H_{14}/H_2 à la même température : $20,5 \times 10^{-3}$ et $19,8 \times 10^{-3}$ mol/h/g cata, avec des sélectivités très semblables. Une carburation à température plus élevée par CO ou par CH_4/H_2 conduit à des solides moins actifs, sans doute partiellement à cause du frittage mais aussi comme on l'a vu par formation de dépôts carbonés plus polymérisés, donc moins facilement éliminés par un traitement ultérieur par l'hydrogène. La présence de ce carbone libre semble d'ailleurs provoquer une diminution du pourcentage de produits de dégradation comme on l'a déjà signalé précédemment.

Si l'on tient compte de cet effet du carbone libre tous les NW28 carburés ont une sélectivité dans les réactions du cyclohexane assez semblable et proche de celle de ce catalyseur réduit à 600°C.

d - NW37

Le catalyseur NW37 a été soumis à un seul traitement de carburation par $CH_3/OH/H_2$ à 300°C puis traitement par H_2 à 600°C. (tableau III-6). On retrouve qualitativement et même quantitativement les mêmes résultats qu'avec NW28 : augmentation de la vitesse d'un facteur 2 environ (2,5 pour NW28 et 2,1 pour NW37) après la "carburation" seule par rapport à la réduction à 500°C; sans doute liée à une carburation du nickel, car la carburation du tungstène à une température aussi basse que 300°C est peu vraisemblable. Le traitement par H_2 conduit à un nouveau doublement de l'activité (2,2 pour NW37 et 1,5 pour NW28 mais après H_2 à 500°C) pour des raisons signalées précédemment : carburation du tungstène et nettoyage de surface.

e - NW68 et NW86

Le catalyseur NW68 se distingue comme on l'a déjà vu par la grande aire spécifique de son précurseur qui conduit à un catalyseur

Traitements	T.T.G. (%)	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene	S dégradation		
							hyd	iso	hexane
500°C/H ₂ /10h	3,8	2,27E-3	0,47	1,2	96,2	2,6	54,2	23	22,8
300°C/CH ₃ OH-H ₂ /10h	8,1	4,84E-3	1	1,2	93,5	5,3	61	21,7	17,2
600°C/H ₂ /10h	18,1	10,8E-3	2,24	2,8	39,6	96,5	57,3	29,7	13

Tableau : III-6

Activités et sélectivités de NW37 en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C après différents traitements

particulièrement actif après réduction à 500°C, mais son activité est notablement réduite après réduction à 600°C.

Il est donc normal qu'après les traitements de carburation à 600°C on observe une diminution d'activité (tableau III-7), au contraire de ce qui avait été obtenu dans la majorité des cas précédents. Il est donc difficile, en se basant sur les activités mesurées comme A1 par gramme de catalyseur ou comme A2 par atome de métal total, de conclure sur un effet de carburation.

Il est par contre très clair pour le NW86 (tableau III-8) que la carburation par CH₃OH/H₂ 600°C et H₂/600°C augmente l'activité du catalyseur malgré déjà une probable désactivation au cours des traitements prolongés.

Les sélectivités sont peu affectées par la carburation compte-tenu de l'imprécision sur les mesures.

f - NW100

Le catalyseur au nickel seul n'est pas affecté par les traitements réducteurs ou carburants et donne après réduction à 500°, à 600°C, après traitement par CH₃ OH/H₂ à 600° et H₂ à 600°C ou avec le mélange hexane/H₂ à 600°C puis H₂ à 300°C sensiblement les mêmes activités aux erreurs d'expérience près (tableau III-9).

On a vu dans le second chapitre qu'il en était de même pour les chimisorptions (toujours aux incertitudes près qui sont grandes). Il semblerait donc que le nickel seul ne se carbure pas dans ces conditions de températures, ce qui est tout-à-fait en accord avec la littérature scientifique (53,56) qui indique que le carbure de nickel n'est pas stable à haute température.

Traitements	T.T.G. (%)	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene	S dégradation		
							hyd	iso	hexane
500°C/H2/10h	32,8	59,5E-3	9,03	3,8	2,8	93,4	86,6	6,9	6,5
300°C/CH3OH-H2/10h	9,2	16,7E-3	2,53	0,8	3	96,2	74,7	8,4	16,9
600°C/H2/10h	13,6	24,7E-3	3,74	7,4	1,1	91,5	91,7	4,3	4
600°C/méthanol-H2/10h 600°C/H2/10h	11,8	21,4E-3	3,25	4,4	1	94,6	88	5,9	6,1

Tableau : III-7

Activités et sélectivités de NW68 en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C après différents traitements

Traitements	T.T.G. (%)	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene	S dégradation		
							hyd	iso	hexane
600°C/H2/10h	5	16,1E-3	1,47	10	0,4	89,6	90,2	2,1	7,7
600°C/CH3OH-H2/10h	0	0	0	0	0	0	0	0	0
600°C/H2/10h	10,3	33,2E-3	3,03	5,3	0,4	94,3	95,8	2,2	2

Tableau : III-8

Activités et sélectivités de NW86 en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C après différents traitements

Traitements	T.T.G. (%)	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene	S dégradation		
							hyd	iso	hexane
500°C/H2/10h	3,9	2,91E-3	0,217	9	0,4	90,6	100	0	0
300°C/CH3OH-H2/10h	2,9	2,16E-3	0,16	10,5	0,4	89,1	98,2	0	1,8
600°C/H2/10h	4	2,98E-3	0,222	4,2	0,5	95,3	91,3	0	8,7
600°C/nhexane-H2/12h 300°C/H2/48h	4,4	3,28E-3	0,245	10,3	0,4	89,3	98	0	2

Tableau : III-9

Activités et sélectivités de NW100 en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C après différents traitements

III - 1 - 3 - Discussion

Examinons successivement l'effet des différents traitements de carburation sur les différents catalyseurs.

a - CH₃ OH/H₂ à 300°C

Un simple traitement par CH₃OH/H₂ à 300°C non suivi d'un traitement sous H₂ a un effet variable avec la composition du catalyseur: il diminue l'activité des catalyseurs pauvres en nickel (NW0 et NW3) sans doute par dépôt de carbone (ou même d'oxygène) à la surface du catalyseur, par contre il active les bimétalliques contenant une proportion notable de nickel (NW28 et NW37, NW68 est un cas particulier dont on a déjà discuté) et n'a aucun effet sur le nickel seul. L'augmentation d'activité de NW28 et NW37 peut être attribuée à la formation au moins partielle d'un carbure de nickel, ou plutôt d'un carbure mixte de nickel et de tungstène, puisque l'analyse S.P.X. a montré que les énergies de liaison, à la fois du Ni et du W sont intermédiaires entre celles caractéristiques des éléments à l'état carbure et métal.

En fait, les photopics correspondants résultent vraisemblablement de la superposition de 2 pics l'un correspondant au carbure, l'autre au métal. Il est vraisemblable que pour les catalyseurs avec une proportion importante de nickel, ce dernier aide à la carburation grâce à ses propriétés dissociantes de CO.

Après le traitement par H₂ à 600°C tous les catalyseurs voient leur activité augmenter, le nickel excepté. L'augmentation d'activité, très importante pour les solides riches en tungstène est de l'ordre d'un facteur 2 environ pour les NW28,37 et 68.

b - CH₃OH/H₂ à 600°C

Comme on l'a vu précédemment, ce traitement carbure les catalyseurs contenant du tungstène. Il augmente l'activité par rapport à la réduction à 500°C. Trop peu de catalyseurs ont été soumis à ce traitement - avec trop de cas particuliers : NW0, NW68 - pour que l'on puisse juger du bénéfice de ce traitement par rapport à celui à 300°C suivi d'une réduction sous H₂ à 600°C.

c - Hexane/H₂ à 600°C

Ce traitement carbure - sauf pour le NW100 - mais il provoque un dépôt de carbone libre important que le traitement sous hydrogène à 600°C n'élimine sans doute qu'incomplètement.

Dans le tableau III-10 nous avons essayé de comparer les activités des catalyseurs après réduction par l'hydrogène à 600°C (puisqu'après carburation tous les solides ont été traités par H₂ à 600°C.

Il faut signaler que cette comparaison est rendue difficile et aléatoire par les mesures de chimisorption qui sont, comme on l'a vu, très imprécises du fait de la faible chimisorption sur ces catalyseurs massiques de faible aire spécifique.

De plus, rappelons que la chimisorption sur les catalyseurs carburés a été faite sur des échantillons qui ont, après toute la série de tests, été remis à l'air puis retraités sous courant d'hydrogène à 600°C pendant 10 heures, ce qui a pu entraîner une modification de surface, donc de capacités de chimisorption.

En effet, au cours de la remise à l'air a pu avoir lieu une réoxydation partielle du carbone de contamination qui pourrait être éliminé plus facilement ensuite par l'hydrogène. Il est donc probable que l'aire active mesurée par chimisorption est surestimée par rapport à la surface active au cours du test. Quoi qu'il en soit, l'effet positif de la carburation sur NW0 est clair puisqu'elle augmente l'activité A4 ou A'4 d'un facteur 5 environ. Cet effet sur NW100 est nul comme on l'a déjà signalé.

En ce qui concerne les catalyseurs mixtes l'effet d'un traitement de carburation est moins net à cause des problèmes que l'on vient d'évoquer : désactivation des catalyseurs au cours de traitement et remise à l'air des échantillons avant chimisorption.

Il semble clair cependant, si on considère les activités A2 par atome de métal, que pour NW86 (carburé par CH₃OH/H₂ à 600°C) et dans une moindre mesure pour NW68 et NW28, la carburation augmente l'activité des solides. Ce résultat est ici qualitatif car pour une comparaison des activités intrinsèques il aurait fallu considérer les activités A4 ou A'4 qui sont vraiment trop imprécises.

Le catalyseur NW3 semble peu actif après carburation. Ceci est sans doute à relier à une forte quantité de carbone de contamination qui semble révélée par la mesure de son aire spécifique totale. Le précurseur oxyde dont l'aire spécifique initiale est de 4 m²/g donne un carbure après traitement par CH₃OH-H₂ à 600°C, puis par H₂ à 600°C et test catalytique sans nouveau traitement sous H₂ après remise à l'air, d'aire spécifique 12 m²/g. Cette augmentation d'aire est sans doute à attribuer à la présence d'un important dépôt de carbone libre.

En conclusion on peut dire que la carburation augmente l'activité intrinsèque des catalyseurs contenant du tungstène. La comparaison des activités des différents solides semble montrer que le nickel joue un rôle efficace dans le "nettoyage" des surfaces puisque l'effet activant de la carburation est plus net sur les solides ayant une teneur en nickel plus importante. Il serait intéressant de suivre l'évolution de la composition des produits lors du traitement sous hydrogène après carburation pour confirmer ces effets.

Enfin, le nickel et le tungstène dans les catalyseurs carburés présentent un effet notable de synergie, plus important que pour les catalyseurs simplement réduits.

Tous les catalyseurs carburés présentent une bonne sélectivité de formation du benzène (90 à 99 %) (tableau III-11).

On remarque cependant que la présence de nickel augmente la proportion de produits de dégradation, et semble diminuer légèrement l'isomérisation.

Par rapport aux catalyseurs réduits à 600°C, on constate peu de changement dans les sélectivités (sauf pour NW0), ce qui à priori semble normal puisque les éléments métalliques sont au degré d'oxydation zéro. Tout au plus on pourrait signaler une légère diminution de la sélectivité de dégradation.

Catalyseurs	Ni/Ni+W (%)	Réduits à 600°C			Carburés		
		A2	A4	A'4	A2	A4	A'4
NW100	100	2,20E-3	250	140	0,22(a) 0,24 (b)	290	86
NW86	85,6	1,50E-2	555	655	3 (c)	2560	3160
NW68	68	3,30E-2	470	435	3,7 (a) 3,2 (c)	/	1060 (ou 470)
NW37	37,2	non mesuré			2,2 (a)	500	620
NW28	28	2,80E-2	320	420	1,6 (a)* 3,9 (b)	250	300
NW3	3,3	3,0E-2		577	2,1 (a) 1,3 (c)	88	90
NW0	0	9,5E-2	10,5	6	1,52 (a) 0,33 (b)	70	28

Tableau : III-10

Activités des Ni-W massiques réduits à 600°C
et carburés en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C

(a) : carburé par CH₃OH/H₂ à 300°C puis H₂/600°C

(b) : carburé par nC₆H₁₄/H₂ à 600°C puis H₂/600°C

(c) : carburé par CH₃OH/H₂ à 600°C puis H₂/600°C

* traitement par H₂ à 500°C après carburation

Catalyseurs	Ni/Ni+W	Réduits à 600°C			Carburés		
		S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene	S dégradation	S méthylcyclopentane	S benzene
NW100	100	4	0,5	95	4-10	0,4	89-95
NW86	85,6	10	0,4	90	5	0,4	94
NW68	68	6	1	93	4-7	1	91-95
NW37	37,2	non mesuré			2	1	97
NW28	28	4,5	1	94,5	2-4	1-2	95-98
NW3	3,3	4	2	94	1-2	3-6	90-95
NW0	0	0,4-3	41,6-66	58-31	≈ 0,5	≈ 0,5	≈ 99

Tableau : III-11

Sélectivités des Ni-W massiques réduits à 600°C
et carburés en déshydrogénation du cyclohexane à 300°C

(a) : carburé par CH₃OH/H₂ à 300°C puis H₂/600°C

(b) : carburé par nC₆H₁₄/H₂ à 600°C puis H₂/600°C

(c) : carburé par CH₃OH/H₂ à 600°C puis H₂/600°C

* traitement par H₂ à 500°C après carburation

III - 2 - Catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

Nous avons mesuré la vitesse de cette réaction sur tous les catalyseurs de la série NWA0 à NWA100 et nous avons exprimé l'activité et la sélectivité des catalyseurs de la même façon que précédemment.

Sur le même catalyseur nous avons procédé de la façon suivante :

- réduction à 300°C par l'hydrogène pendant 14 heures,
- test avec le cyclohexane à 300°C,
- traitement à 500°C par l'hydrogène pendant 14 heures,
- test avec le cyclohexane à 300°C
- traitement à 800°C par l'hydrogène pendant 14 heures,
- test avec le cyclohexane à 300°C,
- traitement carburant par le mélange méthanol-hydrogène ou l'hexane-hydrogène,
- test avec le cyclohexane à 300°C.

Tous les résultats des activités sont rassemblés dans le tableau III-12.

Dans la figure III-4 nous avons reporté la variation de l'activité A₂(molécules/h/atome de métal) en fonction du rapport atomique (Ni/Ni+W) dans les catalyseurs après différents traitements. Nous remarquons que l'activité des catalyseurs (en molécules/h/atome de métal ou en mol/h/g de catalyseur, les catalyseurs contiennent le même nombre d'atomes total) augmente lorsque les températures des traitements augmentent.

Les résultats du tableau III-12 parlent d'eux-mêmes, on peut cependant brièvement faire ressortir les points suivants :

- à 300 et 500°C le catalyseur contenant seulement du tungstène NWA0 n'est pas réduit. Ceci est confirmé par le tableau III-13 qui montre que la transformation du cyclohexane donne surtout du méthylcyclopentane, avec une sélectivité de l'ordre de 95 % caractéristique d'un catalyseur au tungstène non réduit. Au contraire après réduction à 800°C et carburation la très forte augmentation de l'activité du NWA0, alliée à une sélectivité de formation du benzène de l'ordre de 95 % montre bien que le tungstène est réduit au degré d'oxydation zéro.

- à 300°C seul le nickel est sans doute partiellement réduit comme l'atteste la variation de l'activité A₃ par atome de nickel quasi-constante (ou du même ordre de grandeur) figure III-5 pour tous les catalyseurs NWA sauf pour NWA22. Pour ce dernier catalyseur, l'activité anormalement basse après réduction à 300°C peut être due à un recouvrement partiel du nickel par l'oxyde de tungstène. La sélectivité encore élevée en isomérisation : 23,7 % (tableau III-13 et 14) semble confirmer cette hypothèse.

Catalyseurs	Ni Ni + W	Réduits à 300°C			Réduits à 500°C			Réduits à 800°C				Carburés (*)			
		A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
NWA100	100	6.37E-3	9	9	10.63E-3	15.1	15.1	11.2E-3	15.9	15.9	413	^(a) 10.5E-3	14.9	14.9	219
NWA82	81,55	4.76E-3	6.78	8.32	7.75E-3	11	13.5	6.26E-3	8.9	10.9	95	^(a) 7,50E-3	10,6	13	253
NWA62	62,4	5.16E-3	7.7	12.3	6.04E-3	9.01	14.4	7.1E-3	10.6	16.9	124	^(b) 7,50E-3	11.1	17.8	406
NWA42	42	3.5E-3	5.12	12.2	4.86E-3	7.12	16.95	8.43E-3	12.34	29.4	213	^(c) 10.2E-3	15.05	35.8	424
NWA22	21,6	0.24E-3	0.36	1.67	4.2E-3	6.31	29.3	8.77E-3	13.25	61.32	211	^(d) 8.26E-3	12.5	57.7	1125
NWA0	0	0.014E-3	0.022	/	0.104E-3	0.16	/	1.28E-3	1.93	/	83	^(e) 1.38E-3	2.09	/	308

Tableau III-12

ACTIVITES DES CATALYSEURS Ni-W/Al₂O₃ EN DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE A 300°C

- (*) : (a) : CH₃OH+H₂ / 800°C / 4h
(b) : CH₃OH+H₂ / 800°C / 19h
(c) : CH₃OH+H₂ / 800°C / 13h + 800°C / H₂ / 7h
(d) : C₆H₁₄+H₂ / 600°C / 4h + 600°C / H₂ / 20h
(e) : CH₃OH+H₂ / 800°C / 24h

- Le traitement par l'hydrogène à 500°C améliore la réduction de tous les catalyseurs et augmente leur activité. Dans tous les cas, l'activité d'un catalyseur donné n'est pas éloigné de la somme de la contribution du nickel et du tungstène, dans l'hypothèse où l'aire spécifique de tous les solides serait la même et où la composition superficielle en Ni et W correspondrait à l'analyse chimique. Les quelques écarts observés peuvent être dûs à une variation soit de l'aire spécifique, soit du rapport Ni/W de surface. Il est difficile de conclure quant à l'existence ou non d'un effet de synergie. Il est clair cependant que le tungstène dans les bimétalliques est déjà réduit à 500°C, au moins partiellement en surface, puisque les sélectivités de tous les Ni-W avec une sélectivité en benzène de l'ordre de 95 % sont caractéristiques de catalyseurs réduits. La différence de comportement entre NWA0 et tous les autres NWA met en évidence l'effet catalytique du nickel sur la réduction du tungstène.

- Le traitement par H₂ à 800°C entraîne une nouvelle augmentation de l'activité des catalyseurs riches en tungstène, NWA0, 22, 42 et 62, liée sans doute en partie à une réduction plus poussée du tungstène. Remarquons que la réduction à 800°C ne modifie pratiquement pas, aux erreurs expérimentales près, les activités par rapport à la réduction à 600°C. On observe ici un effet de synergie entre le tungstène et le nickel que l'on n'obtenait pas après réduction à 500°C, mais qui s'était manifesté pour les NW massiques réduits à 600°C. Le traitement réducteur à 800°C entraîne donc sans doute à la fois une meilleure réduction comme on vient de le dire, mais aussi une meilleure homogénéisation des éléments. En outre, il est vraisemblable que ces solides ont été au moins partiellement carburés à 800°C par le dépôt carboné qui s'est formé lors des tests qui ont précédé le traitement à 800°C, l'augmentation d'activité est donc sans doute en partie liée à la carburation.

- La carburation entraîne peu de variation dans les activités spécifiques A1 ou A2. Cependant il est clair que cette constance n'est qu'apparente (et résulte de la compensation de deux phénomènes : diminution de l'aire active, mais augmentation de l'activité intrinsèque) puisque si l'on rapporte l'activité au site de chimisorption de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone (A4 ou A'4) on voit que cette activité augmente pour tous les NWA contenant du tungstène.

Ces observations sont qualitativement les mêmes que pour les Ni-W massiques. La comparaison des activités intrinsèques des Ni-W massiques ou supportés sur alumine après carburation, montre que les valeurs pour les deux séries sont du même ordre de grandeur compte-tenu des incertitudes importantes sur les mesures de chimisorption pour les raisons discutées à propos des catalyseurs massiques.

Si l'on compare maintenant l'évolution des nombres de rotation (A4 ou A'4) en fonction de la composition des catalyseurs pour les NW massiques ou supportés sur alumine, réduits ou carburés, cette évolution est qualitativement la même avec existence d'un net phénomène de synergie.

CATALYSEURS	NWA0			NWA22			NWA42			NWA62			NWA82			NWA100		
SELECTIVITES	Sb	Sm	Sd	Sb	Sm	Sd	Sb	Sm	Sd	Sb	Sm	Sd	Sb	Sm	Sd	Sb	Sm	Sd
TRAITEMENTS 300°C/H ₂ /14h	0	96.7	3.3	74.1	23.7	2.2	97.5	1.2	1.3	97.7	1.2	1.1	98.2	0.9	0.9	96.6	0.4	3
500°C/H ₂ /14h	3.8	94.5	1.7	93.4	5.2	1.4	96.8	1.3	1.9	96.6	0.9	2.5	96	1.1	2.9	89.9	0.8	9.3
800°C/H ₂ /14h	94.8	2	3.2	96.6	0.7	2.7	96.4	1	2.6	95.3	1.3	3.4	91.4	1.4	7.2	85.6	0.9	13.5
Carburation (*)	95.9	2.2	1.9	97.1	0.6	2.3	96	1.7	2.3	93.2	1.8	5	92,5	1,2	6,3	92.2	1	6.8

TABLEAU III-13

SELECTIVITES DANS LA DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE A 300°C

SUR LES CATALYSEURS Ni-W/Al₂O₃ APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS

Sb : POURCENTAGE DE CYCLOHEXANE TRANSFORME EN BENZENE

Sm : POURCENTAGE DE CYCLOHEXANE TRANSFORME EN METHYLCYCLOPENTANE

Sd : POURCENTAGE DE CYCLOHEXANE TRANSFORME EN PRODUITS DE DEGRADATION DU CYCLE

(*) : VOIR LE TABLEAU III-12 POUR LE MODE DE CARBURATION

CATALYSEURS	NWA0			NWA22			NWA42			NWA62			NWA82			NWA100		
SELECTIVITES	SHyd	Siso	SHex	SHyd	Siso	SHex	SHyd	Siso	SHex	SHyd	Siso	SHex	SHyd	Siso	SHex	SHyd	Siso	SHex
TRAITEMENTS 300°C/H2/14h	0	0	100	100	0	0	88,7	7,7	3,6	86,8	7,4	5,8	87	0	13	89,5	4,1	6,4
500°C/H2/14h	0	0	100	71,4	22,9	5,7	90,9	6,2	2,9	92,6	4,3	3,1	91,6	3,6	4,8	96	1,9	2,1
800°C/H2/14h	79,8	5,7	14,5	91	3,6	5,4	90,4	4,7	4,9	87	7,4	5,6	93,3	3,3	3,4	96,5	1,7	1,8
Carburation (*)	72	16,7	11,3	89,4	4,2	6,4	83,9	0	16,1	88	7,1	4,9	93,4	3,3	3,3	96,9	1,6	1,5

TABLEAU : III-14

SELECTIVITES EN HYDROGENOLYSE DU CYCLOHEXANE A 300°C

SUR LES CATALYSEURS Ni-W/Al₂O₃ APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS

(*) : VOIR LE TABLEAU III-12 POUR LE MODE DE CARBURATION

On observe cependant quelques différences aisément explicables. En effet, si pour les deux séries le catalyseur contenant du tungstène seul est moins actif que tous les autres, l'évolution de l'activité du catalyseur au nickel lorsqu'on ajoute environ 20 % (teneur atomique relative) d'atomes de tungstène est différente à première vue pour les catalyseurs massiques et supportés.

En effet, pour les solides massiques l'ajout de W au Ni augmente immédiatement le nombre de rotation (tableau III-10) alors que pour les supportés le NWA82 a sensiblement le même nombre de rotation que le NWA100. Il faut ici faire un commentaire sur les stoéchiométries de chimisorption : après réduction à 800°C, NWA100 conduit à un rapport H/CO beaucoup trop faible (0,26), ce qui montre que la chimisorption d'hydrogène est très nettement sous-évaluée (la chimisorption de CO est sans doute relativement correcte puisque l'évolution du catalyseur réduit à 600°C, puis à 800°C et enfin carburé est monotone et semble normale), l'activité A4 pour le NWA100 est donc très surévaluée. Au contraire après carburation le rapport H/CO est trop important (0,68) et pourrait correspondre à une chimisorption de CO trop faible.

Cette égalité dans les nombres de rotation pour NWA82 et NWA100 peut s'expliquer de façon logique par le fait que dans les 2 solides réduits ou "carburés" seul le nickel a été réduit. En effet, dans le catalyseur NWA82, la quantité de tungstène est relativement faible et il est très possible que la totalité de l'oxyde de tungstène soit en interaction très forte avec l'alumine et donc non réductible dans les conditions employées ici. Ce phénomène est d'ailleurs bien connu pour le système WO_3/Al_2O_3 . Ceci pourrait d'ailleurs expliquer la "déformation" des courbes A4 (ou A'4) pour les catalyseurs supportés par rapport aux massiques, puisque pour chaque catalyseur supporté une fraction de tungstène (décroissante lorsque la teneur en tungstène augmente) reste piégée à l'état oxyde par le support. Cette hypothèse est en bon accord qualitatif avec les observations par S.P.X. qui montraient que pour les catalyseurs pauvres en tungstène, la presque totalité du tungstène se trouve à l'état W^{+6} . Cette observation est cependant à tempérer à cause de la réoxydation des éléments lors de la passivation avant l'analyse S.P.X. Il est donc vraisemblable que le rapport Ni/Ni+W réel dans la phase réduite est bien plus élevé que le rapport théorique, surtout pour les catalyseurs pauvres en tungstène.

Figure : III-4

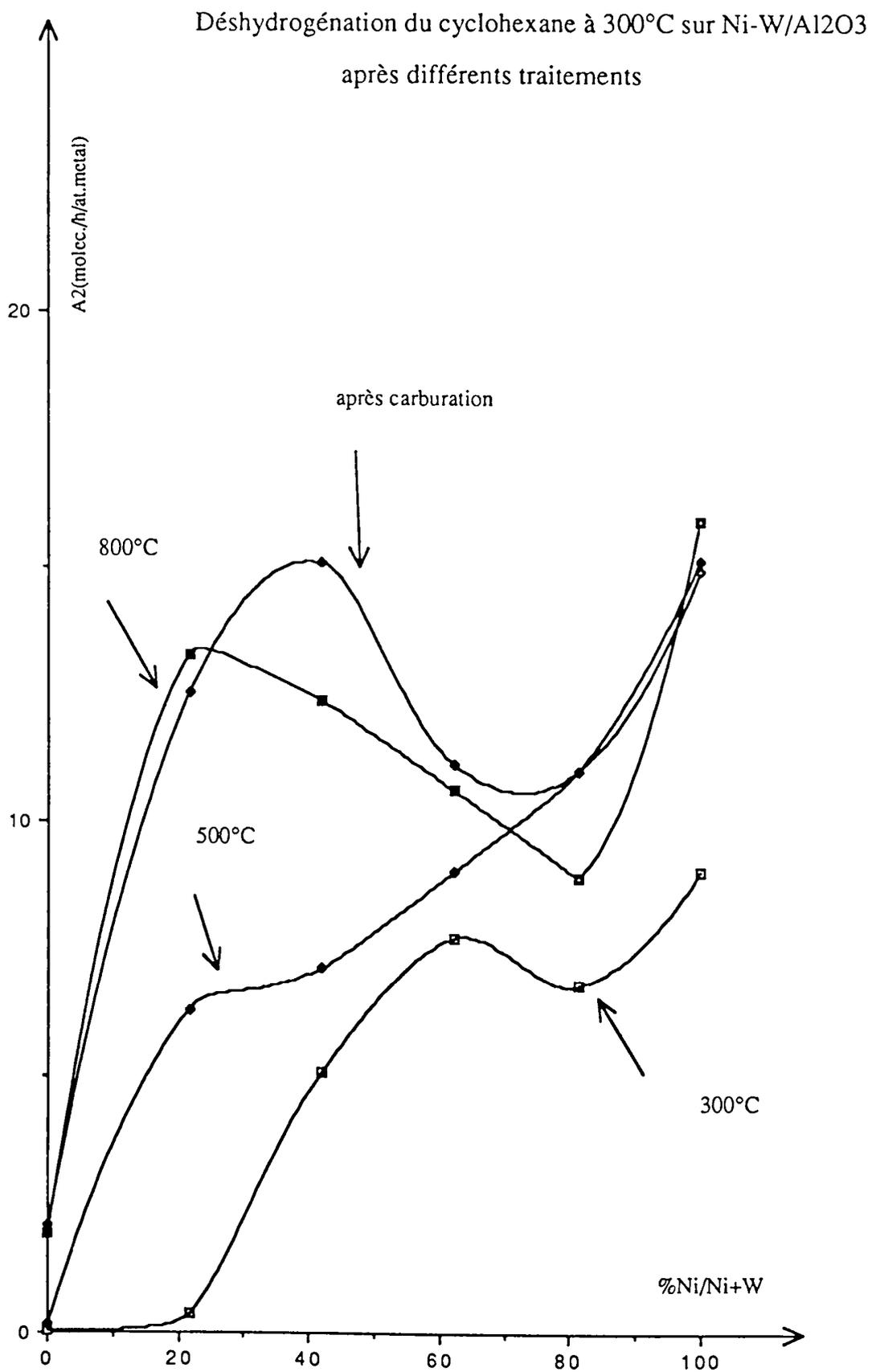
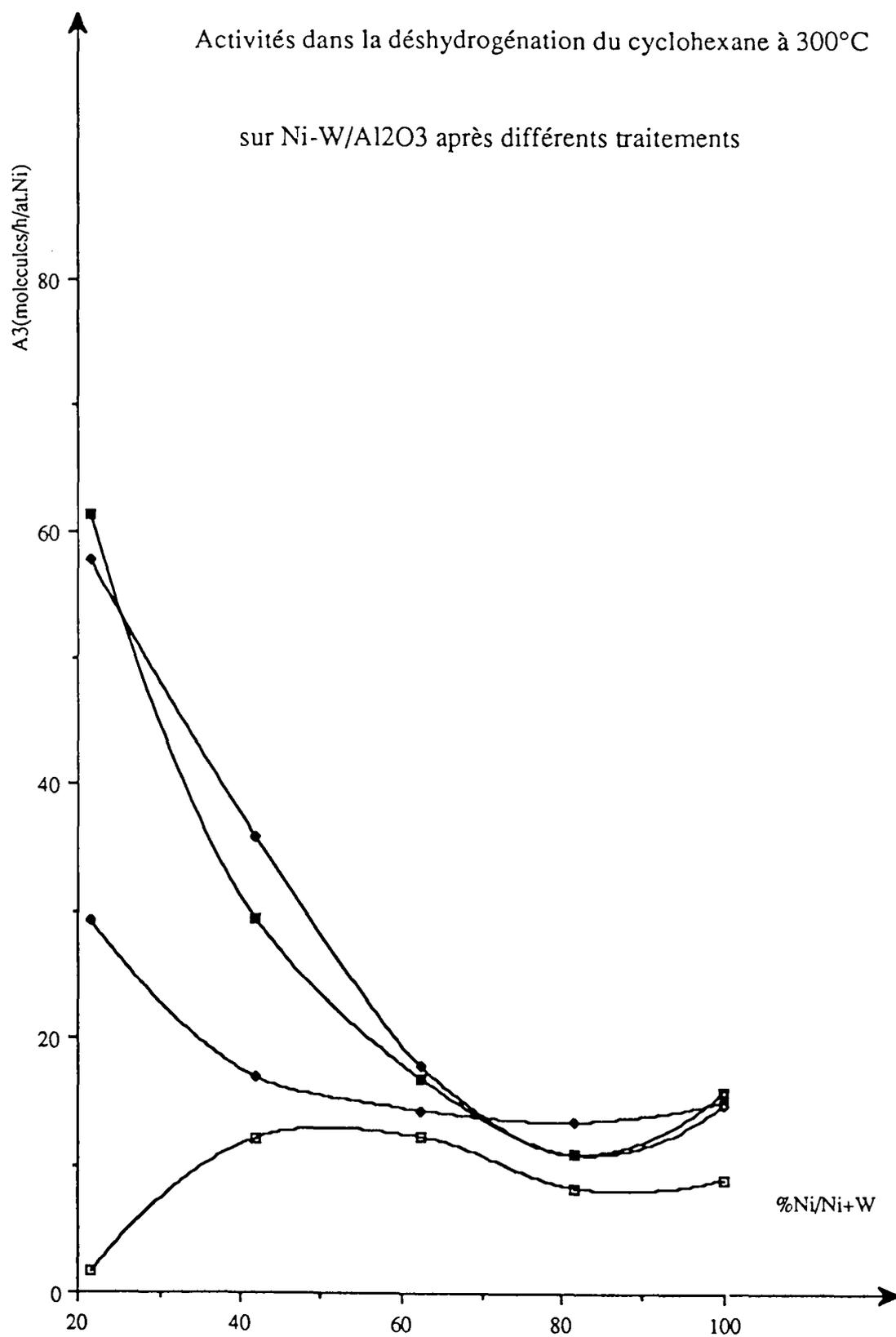


Figure III-5 :



III - 3 - Conclusion

Une température de réduction de 500°C est nécessaire pour réduire, au moins partiellement l'oxyde de tungstène en tungstène métal. Cependant une température de réduction plus élevée conduit à une augmentation notable de l'activité des catalyseurs Ni-W pour la déshydrogénation du cyclohexane par suite d'une meilleure réduction du tungstène. Le tungstène seul à l'état réduit a une activité nettement plus faible que le nickel, mais dans les bimétalliques réduits l'addition de tungstène au nickel (et bien entendu de nickel au tungstène) accroît l'activité de façon notable. Pour tous les catalyseurs dont la surface est complètement réduite, la réaction du cyclohexane conduit en grande majorité au benzène (avec une sélectivité de l'ordre de 95 %). Cependant le nickel provoque la formation d'une plus grande proportion de produits de dégradation, la présence de tungstène améliore donc à la fois l'activité et la sélectivité de la transformation.

Il est intéressant de constater que si l'on associe le nickel métal à un oxyde de tungstène (catalyseur non complètement réduit : Ni-W à 500°C) on peut orienter la transformation vers l'isomérisation du cyclohexane en méthylcyclopentane.

Les divers traitements par le mélange méthanol-hydrogène à diverses températures (300 ou 600°C suivi d'une réduction par H₂ à 600°C), par le mélange hexane-hydrogène à 600°C, par le mélange méthane-hydrogène à 650 ou 950°C, et par le monoxyde de carbone à 900°C carburent les catalyseurs nickel-tungstène ; pour les deux premiers traitements en surface seulement. Ces traitements de carburation déposent entre autre du carbone libre qui pollue la surface des catalyseurs et qu'il faut éliminer sous un flux d'hydrogène à température élevée.

Les Ni-W carburés ont une activité intrinsèque supérieure aux catalyseurs simplement réduits, leur sélectivité est par contre sensiblement la même, ce qui est logique puisque les éléments métalliques sont au degré d'oxydation 0 dans les carbures. On observe un effet de synergie dans les nickel-tungstène carburés plus accentués que pour les mêmes solides à l'état métallique.

CHAPITRE IV

IV - INFLUENCE DES PRETRAITEMENTS THERMIQUES REDUCTEURS ET CARBURANTS SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS Ni-W DANS L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

IV -1 - Catalyseurs massiques Ni-W

IV - 1 - 1 -Activités et sélectivités des catalyseurs réduits

1 - 1 - 1 -Comparaison des activités

1 - 1 - 2 -Comparaison des sélectivités

IV - 1 - 2 -Activités et sélectivités des catalyseurs carburés

1 - 2 - 1 - résultats

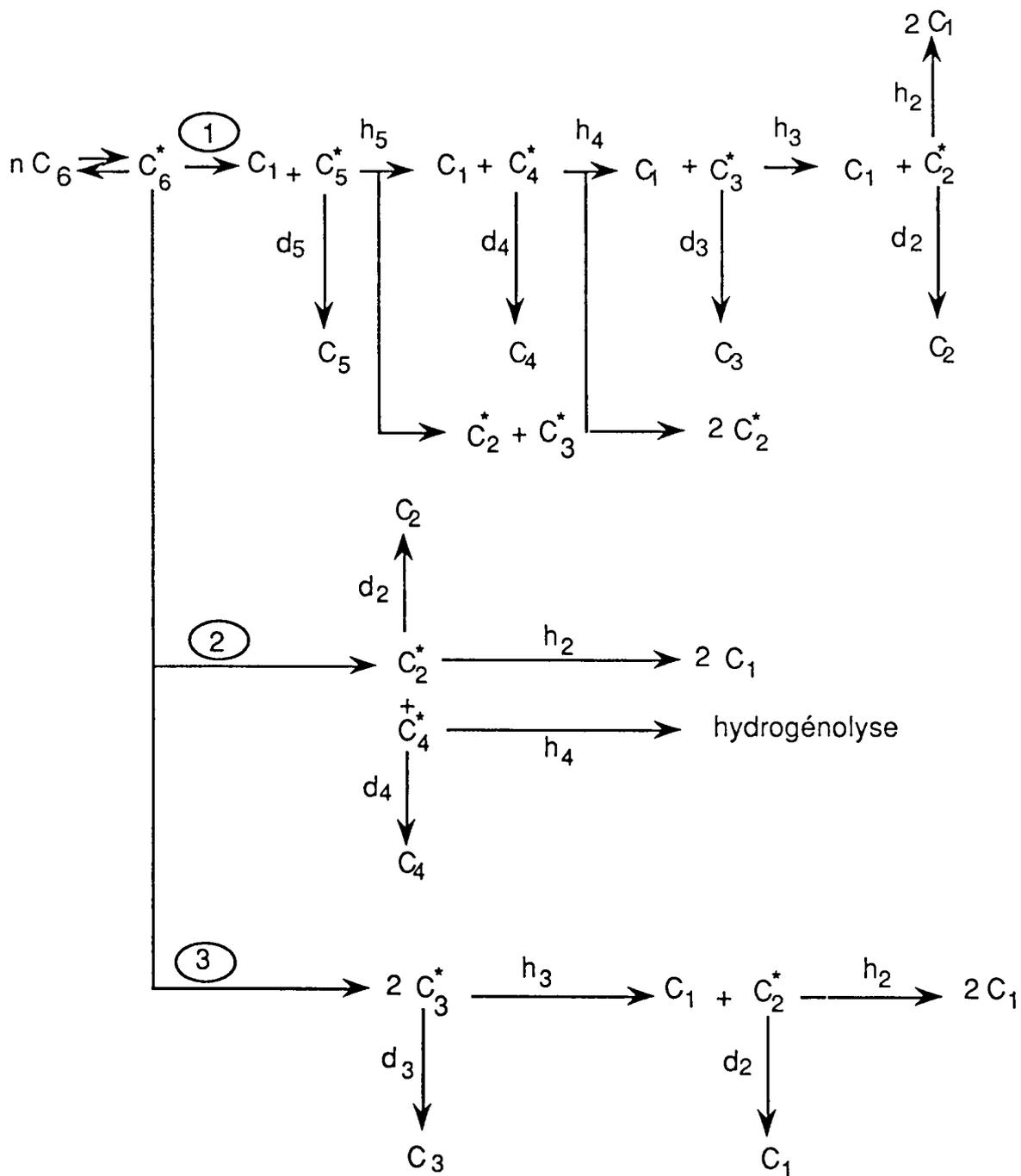
1 - 2 - 2 - discussion

IV - 2 - Catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

IV - 3 -Conclusion

L'hydrogénolyse des hydrocarbures en présence d'hydrogène a fait l'objet de plusieurs travaux dans notre laboratoire (73,77).

Le schéma général de l'hydrogénolyse de l'hexane est le suivant :



où :

C_i : représente une molécule de l'hydrocarbure C_iH_{2i+2} en phase gaz et C^*_i une molécule du même hydrocarbure adsorbée sur le catalyseur.

h_i et d_i : représentent respectivement les vitesses d'hydrogénolyse et de désorption des hydrocarbures adsorbés à i atomes de carbone.

Les voies (1), (2) et (3) représentent les trois modes de rupture de l'hexane.

Si d_i est très supérieur à h_i il y aura hydrogénolyse simple puisqu'il ne se produira qu'une seule rupture de liaison C-C. Dans le cas contraire il y aura hydrogénolyse multiple.

Suivant la nature du catalyseur on peut avoir l'un ou l'autre type d'hydrogénolyse. Par exemple le fer, le cobalt, le nickel et le ruthénium (1, 2, 3, 4, 5) conduisent tous plus ou moins à hydrogénolyse multiple.

Dans le cas où l'hydrogénolyse de l'hexane aurait lieu seulement par diméthylations successives (1ère ligne de la voie (1) du schéma précédent), les quantités C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , et C_5 (teneurs molaires en méthane, éthane, propane, butane et pentane) doivent obéir à la relation suivante :

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

x = quantité de méthane qui provient de l'hydrogénolyse de l'espèce C^*_2 absorbée

$$\text{Soit } y \text{ la somme } C_5 + 2C_4 + 3C_3 + 4C_2$$

On va systématiquement calculer la quantité $y-C_1$ qui nous renseignera sur le mode de coupure des liaisons C-C dans l'hexane.

Si $y-C_1 < 0$ l'hydrogénolyse du n-hexane intervient selon la voie (1)

$y-C_1$ légèrement positif il y a donc prépondérance de la voie (1)

$y-C_1$ très supérieure à 0 : les trois types de liaisons dans l'hexane se coupent à des vitesses comparables.

Nous avons évalué le pourcentage de molécules de l'hexane qui s'hydrogénéolysent selon les voies (2) et (3), (nous l'appellerons le pourcentage d'hydrogénolyse de liaisons $C_{II}-C_{II}$ noté $\%(C_{II}-C_{II})$ et le pourcentage d'hydrogénolyse multiple, c'est-à-dire le pourcentage d'espèce C^*_5 absorbée qui subit une coupure de liaison C-C avant désorption selon la méthode développée dans la thèse de PEYROVI (77), que nous rappelons brièvement ci-après.

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

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

$$C_{II}-C_{II} = \frac{y-C_1}{\sum_1^5 iC_i}$$

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

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

En appelant C_5° le nombre de molécules de pentane qui seraient formées sans hydrogénolyse multiple et ΔC_5 le nombre de molécules de pentane qui ont été coupées avant adsorption (et qui ont donné successivement butane, propane, éthane, -et méthane que l'on néglige-)

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

$$\text{et } C_5^{\circ} = C_5 + \Delta C_5$$

D' où :

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

Rappelons que de par ces approximations ce calcul n'est valable que si l'hydrogénolyse multiple est faible.

- 1 - Catalyseurs massiques Ni-W

Cette réaction a été effectuée à 250° C avec des pressions partielles de l'hexane et d'hydrogène respectivement de 0,1 et de 0,9 atm.

Les deux réactions suivantes peuvent se produire.

- l'hydrogénolyse qui conduit aux méthane, éthane, propane, isobutane, butane, isopentane, et pentane,

- L'isomérisation qui conduit aux méthyl-2pentane et méthyl-3 pentane et diméthyl-2,2 et 2,3 butanes..

III- 1 - 1 - Catalyseurs réduits à 500°C

Rappelons que les catalyseurs ont été réduits "insitu" avant chaque test catalytique sous flux d'hydrogène ($\approx 5l/h$) à 500°C pendant 10 heures. Ils sont ensuite refroidis, toujours sous courant d'hydrogène, jusqu'à 250° C et testés par l'hexane.

- 1 - 1 - 1- Comparaison des activités

L'activité des catalyseurs, c'est-à dire la vitesse de la réaction, exprimée en moles d'hexane transformées par gramme de catalyseur ou par gramme de métal doit être calculée à partir d'un taux de transformation suffisamment faible pour que celui-ci soit proportionnel au temps de contact du réactif en défaut sur le catalyseur. On a travaillé avec des taux de transformation de l'hexane inférieurs à 15 %.

Dans le tableau IV-1 sont reportées les activités globales des catalyseurs exprimées en :

- A1 : mol/h/g de catalyseur
- A2 : molécules/h/atome de métal total
- A3 : molécules/h/atome de nickel
- A4 : molécules/h/site de chimisorption de l'hydrogène.
- A'4 : molécules/h/site de chimisorption de CO.

L'activité par gramme de catalyseur ou par atome de métal du tungstène réduit à 500°C est faible. La vitesse augmente quand la teneur en nickel, dans les catalyseurs, augmente et devient maximale pour le catalyseur NW68 qui est environ 150 fois supérieure à celle du tungstène seul (figure IV-1).

Catalyseurs	$\frac{\%Ni}{W+Ni}$	T.T.G. (%)	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	A3 molcc/h/at.Ni	A4 molec/h/Hads	A'4 molec/h/COads
NW86	85,6	36,5	14,2.10 ⁻³	1,3	1,52	166	207
NW68	68	24	36,2.10 ⁻³	5,48	8,06	1989	650
NW37	37,2	4,2	2,94.10 ⁻³	0,607	1,63	576	390
NW28	28	2,7	1,34.10 ⁻³	0,26	0,93	186	45
NW3	3,3	1,4	0,34.10 ⁻³	0,1	3,03	29,3	22
NW0	0	2,05	0,234.10 ⁻³	0,054	/	9,4	4

Tableau IV-1

Activités des catalyseurs massiques Ni-W réduits à 500°C

dans l'hydrogénolyse du n-hexane à 250°C

Figure : IV-1

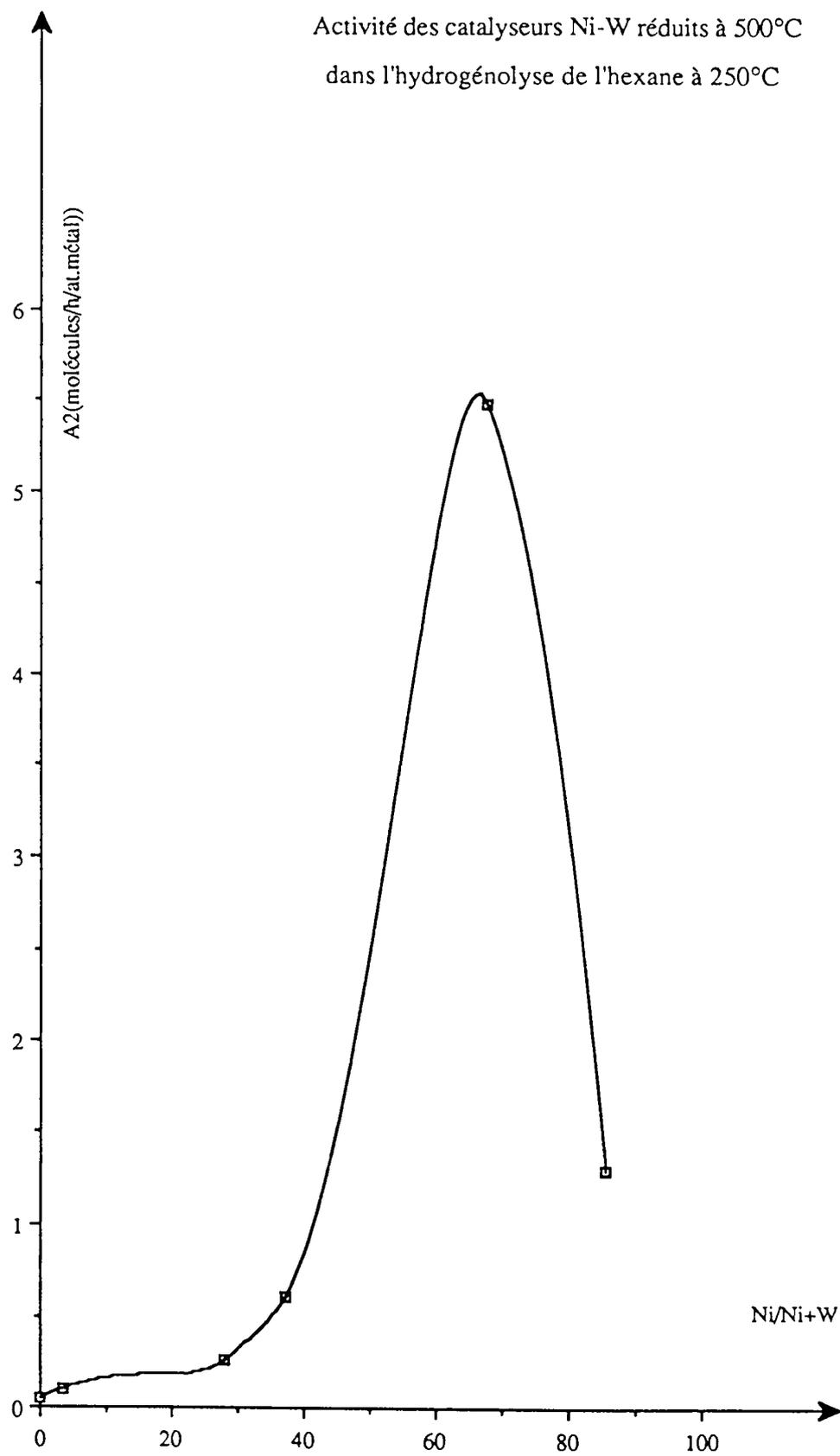
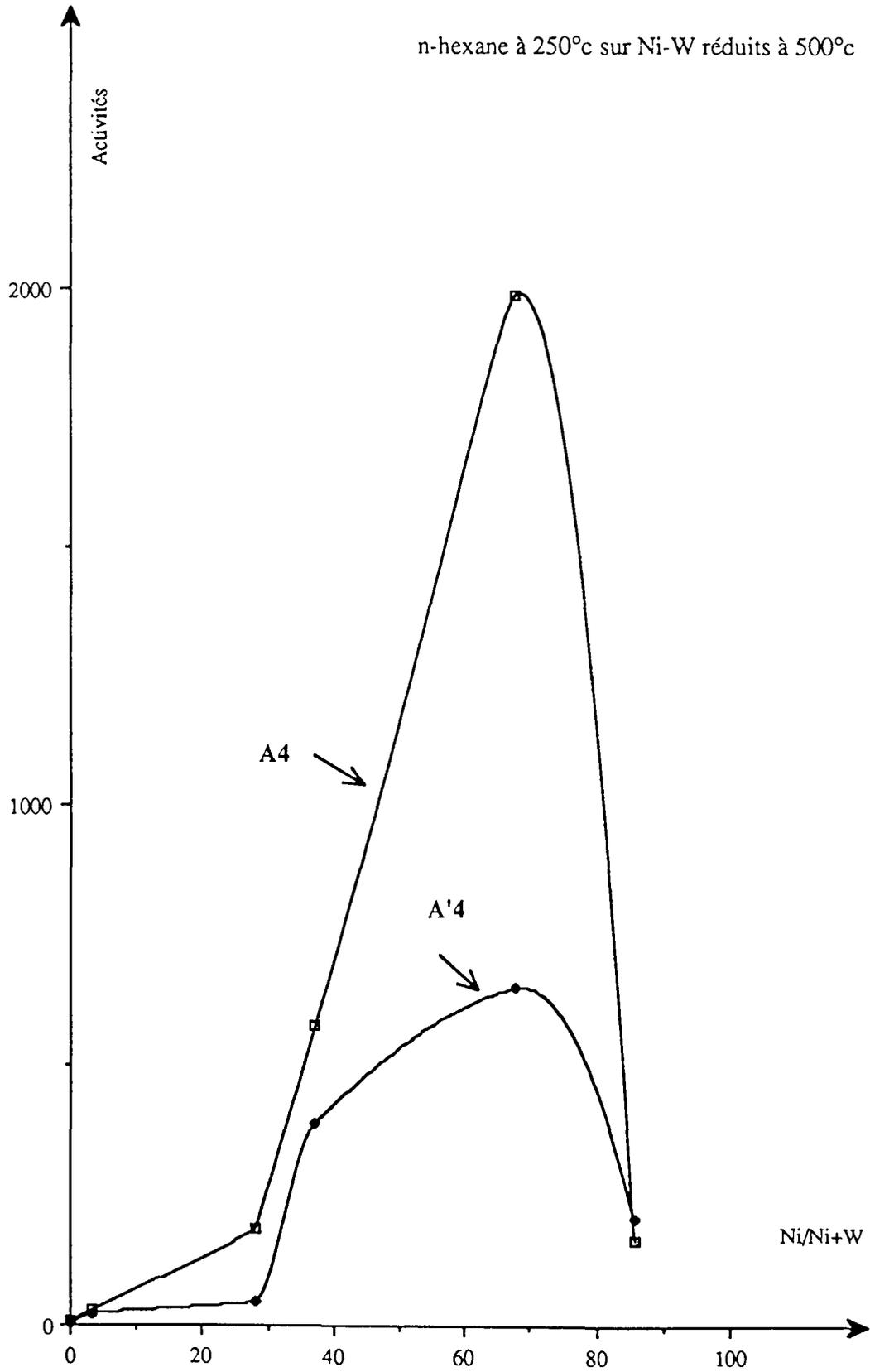


Figure : IV-2



L'évolution de A4 et A'4 (figures IV-2), respectivement par site de chimisorption de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone, fait apparaître un maximum d'activité spécifique pour le catalyseur NW68, ce qui montre que l'activité de ce catalyseur n'est pas due à son aire spécifique élevée (60m²/g), mais à la formation de sites Ni-W très actifs dans les deux réactions tests utilisées.

L'activité du NW100 n'a pas été déterminée mais dans ses travaux sur l'hydrogénolyse de l'hexane sur des Ni/SiO₂ à diverses teneurs en nickel, Peyrovi (77) rapporte des nombres de rotation à 240°C de 144h⁻¹ à 24 h⁻¹ diminuant avec la dispersion du nickel. Ces résultats laissent penser que, à 250°C sur un catalyseur massique, donc de faible dispersion, l'activité A4 d'un Ni pur massique doit être de l'ordre de grandeur de celle de NW86 ou même inférieure.

1 - 1 - 2 - Sélectivités

Dans le tableau IV-2, nous avons reporté la répartition des produits de l'hydrogénolyse de l'hexane à 250°C, les grandeurs figurant dans ce tableau ont été définies au début de ce chapitre.

Les catalyseurs riches en nickel (NW68 et 86) donnent principalement des produits d'hydrogénolyse (environ 95 %) et peu de produits d'isomérisation. La sélectivité en hydrogénolyse décroît lorsque la quantité de nickel diminue dans les catalyseurs pour devenir nulle pour les catalyseurs NW0, NW3, et NW28, corrélativement la sélectivité en isomérisation augmente très fortement. Ce phénomène est sans doute lié au caractère acide de WO₃ qui n'est pas totalement réduit à 500°C, température à laquelle les catalyseurs sont prétraités avant le test catalytique comme on l'a montré par S.P.X.

Le catalyseur NW28 ne donne pratiquement que de l'isomérisation malgré la présence de nickel en surface détecté par S.P.X., c'est à partir d'une composition superficielle relative en nickel supérieure à 25 % que les catalyseurs donnent pratiquement de l'hydrogénolyse. Une forte sélectivité en isomérisation avait déjà été observée pour les réactions du cyclohexane avec l'hydrogène sur les catalyseurs massiques à forte teneur en tungstène réduits à 500°C.

En ce qui concerne la répartition des produits d'hydrogénolyse, le tableau IV-2 montre que le rapport C1/C5 augmente lorsque la teneur relative en nickel dans les catalyseurs augmente, de même que la proportion de produits légers (C1 et C2) ; ceci traduit une importante augmentation de l'hydrogénolyse multiple qui passe de 22 % dans NW37 à 47,4 % dans NW86. Il est difficile ici de dire si l'hydrogénolyse des liaisons internes de la molécule augmente, à cause de la précision assez faible sur le calcul du %C_{II}-C_{II} ; cette grandeur semblerait cependant augmenter légèrement avec la teneur en nickel dans les catalyseurs.

Les teneurs molaires en méthane, éthane, propane, butane et pentane se classent de la façon suivante dans NW37, NW68 et NW86 :

Catalyseurs	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
NW86	95,3	4,7	53,4	11,7	9,3	0,5	10,8	1	13,3	58,2	47,4	26,3	3,7
NW68	96,4	3,6	51,2	10,3	8,8	0,3	11,4	0,7	17,2	57,8	39,2	24,6	2,9
NW37	13,2	86,6	46,5	8,9	8	0,3	10,3	1,3	24,7	60,3	22,1	23,1	1,8
NW28	1,1	98,9	39,8	7,1	16,1	1,2	12,8	4,7	18,2	87,8	25,7	32,2	1,7
NW3	0	100	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
NW0	0	100	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
25%Ni/SiO ₂ -77-			61,4	3,8	5,9	/	8,4	/	20,6	/	42	4,4	3
6%Ni/SiO ₂ -77-			57,5	3,7	5,7	/	8,3	/	24,8	/	33,4	6,6	2,3

* : à 240°C

Tableau IV -2

Répartition des produits de l'hydrogénolyse de
l'hexane à 250°C sur Ni-W réduits à 500°C

C1 > C5 > C4 > C2 > C3

On peut comparer ces sélectivités à celles obtenues par Peyrovi (77) sur des catalyseurs Ni/SiO₂ (pour lesquels l'interaction avec le support est faible ou nulle) réduits à 500°C, et dont les sélectivités en hydrogénolyse de l'hexane à 240°C sont reportées dans les dernières lignes du tableau IV-2. Malheureusement la température du test est inférieure de 10°C à celle choisie dans ce travail, l'hydrogénolyse multiple est donc plus faible. A titre d'exemple sur le catalyseur à 6 % Ni/SiO₂ aérosil : % H.M. à 200° et 220°C est respectivement de 13,4 et 23,9 % et % C_{II}-C_{II} est de 4,2 et 7,0 %, le % H.M. sur les catalyseurs étudiés par Peyrovi est donc sans doute à 250°C du même ordre de grandeur que pour NW86. Par contre il est clair que l'adjonction de tungstène accroît nettement la rupture de liaisons entre 2 atomes de carbone secondaires.

On met donc en évidence ici un net effet de coopération entre Ni et W qui augmente l'activité et modifie la sélectivité en hydrogénolyse de l'hexane.

Les catalyseurs NW0 et NW3 ne donnent que des produits d'isomérisation : les méthyl-2 et 3 pentanes et les diméthyl-2,2 et 2,3 butanes. Pour ces catalyseurs et les NW28 et NW37 nous avons calculé les teneurs molaires des produits d'isomérisation, les valeurs sont reportées dans le tableau IV-3.

On remarque que le rapport du méthyl-2pentane au méthyl-3pentane reste constant et est égal à 1,7 ce qui correspond à environ 2/3 de méthyl-3 pentane et 1/3 de méthyl-2 pentane.

La proportion des diméthyl-2,2 et 2,3butane est très faible.

1 - 2 - Catalyseurs Carburés

1 - 2 - 1 résultats

Après chaque traitement thermique, réducteur ou carburant, les catalyseurs ont été testés par l'hexane à 250°C, ces traitements se font in-situ dans le même réacteur, ce qui nous permet de suivre l'évolution de leurs propriétés catalytiques.

a - Catalyseur au tungstène seul NW0

Les valeurs des activités et sélectivités après les différents traitements figurent dans le tableau IV-4. On remarque :

Un traitement par l'hydrogène à 600°C, après le test catalytique, augmente son activité de 5 fois par rapport au catalyseur réduit à 500°C par l'hydrogène. On pourrait penser que ce changement d'activité est lié à une meilleure réduction à 600°C qu'à 500°C, l'analyse S.P.X. ayant semblé monter

Catalyseurs	diméthyl-2,2 butane	diméthyl-2,3 butane	méthyl-2 pentane	méthyl-3 pentane	$\frac{\text{méthyl-2 C5}}{\text{méthyl-3 C5}}$
NW86	0	0	66	34	1,8
NW68	0	0	64	36	1,8
NW37	0,3	0,3	38,4	60,5	1,6
NW28	1,1	4,4	34,1	60,4	1,7
NW3	1,2	5,6	35,2	58,1	1,7
NW0	0,9	4,3	34,7	60,1	1,7

Tableau : IV-3

Teneurs molaires des produits d'isomérisation dans
l'hydrogénolyse de l'hexane à 250°C sur Ni-W réduits à 500°C

Traitements	T.T.G. (%)	A1	A2	A4	A'4	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
500°C/H2/10h	2,05	2,3E-4	0,054	9,4	3,8	0	100	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
600°C/H2/10h	9,5	1,1E-3	0,25	27,3	15	0,6	99,4	diméthyl-2,2butane=3,9 diméthyl-2,3butane=6,3						méthyl-2pentane =57,3 méthyl-3pentane =32,5				
600°C/n-hexane-H2/10h 600°C/H2/8h 670°C/H2/4h	2	2,3E-4	0,053	11,2	43	94	6	40,3	12,4	13,1	0,2	11,8	0,3	21,9	95	20,9	36	1,8
700°C/H2/15h	1,3	1,5E-4	0,034	/	/	93,2	6,8	34,1	12,3	16,1	0,1	12,6	0,3	24,6	114	11,4	40,3	1,4

175

Tableau : IV-4

ACTIVITES ET SELECTIVITES DE NW0 ,APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS,EN HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

que le pourcentage de réduction du W est légèrement inférieur à 500 qu'à 600°C (tableau I-6). Cependant ce phénomène n'était pas très important et de plus il est très probable que la surface soit, elle, complètement réduite ; la très grande analogie des activités en réaction du cyclohexane sur NW0 réduit à 500 ou à 600°C (chap III, tableau III-1 et III-2) en apporte une preuve. L'augmentation d'activité est donc en très grande partie à attribuer à un début de carburation du tungstène par le carbone ou le dépôt carboné CxHy formé lors du test catalytique par l'hexane.

b - NW3

Les résultats obtenus avec le catalyseur NW3 après différents traitements sont reportés dans le tableau IV-5.

On voit que, comme avec le NW0, un traitement sous hydrogène à 600°C après un test avec le cyclohexane, entraîne une augmentation de l'activité d'un facteur 4 environ par rapport au solide réduit à 500°C (4,2 pour NW3 et 4,6 pour NW0) à la suite d'un début de carburation du catalyseur. Un nouveau traitement par H₂ à 660°C après test catalytique provoque un plus fort accroissement de vitesse (facteur 3 par rapport au traitement précédent) à cause d'une carburation plus poussée. Ceci est confirmé dans un autre essai où le NW3 a été carburé par le mélange méthane-hydrogène à 660°C dont la diffraction de rayons X a montré qu'il conduisait à la formation de W₂C. Ce traitement non suivi d'un nettoyage par H₂ donne un solide peu actif par suite de la formation d'un fort dépôt carboné, qu'un balayage de 10 h par H₂ à 660°C élimine, au moins en partie en donnant un catalyseur ayant une activité légèrement supérieure au précédent après test catalytique et traitement par H₂ à 660°C. Ces deux solides ont des sélectivités très voisines.

Le traitement par H₂ à 660°C du catalyseur NW3 carburé par le mélange CH₄/H₂ entraîne une modification de sélectivité car on passe d'un catalyseur donnant une forte proportion d'isomérisation (tableau IV-6) à un solide peu isomérisant. Cependant après les deux traitements la vitesse d'isomérisation est sensiblement la même : 0,06 et 0,07 mol/h/gcatalyseur. C'est donc une forte augmentation de la vitesse d'hydrogénolyse (0,05 à 1,56 mol/h/g catalyseur) qui provoque le changement de sélectivité.

c - NW28

Ce catalyseur devient inactif après les traitements carburants avec le mélange méthanol-hydrogène à 300°C ou avec le mélange hexane-hydrogène à 500°C ou à 600°C à cause du dépôt de carbone libre, par contre son activité est multipliée par environ 10 après un traitement par l'hydrogène à 600°C qui permet de nettoyer la surface des catalyseurs (tableau IV-7) et il donne principalement des produits d'hydrogénolyse; on peut remarquer que cette activité est celle d'une phase carbure du tungstène ou nickel-tungstène puisque le catalyseur réduit directement par

Traitements	T.T.G. (%)	A1	A2	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
500°C/H2/10h	1,4	3,40E-4	0,1	0	100	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
600°C/H2/10h	5,9	1,43E-3	0,42	35,6	64,4	49,7	5,6	6,1	0,4	9,4	1,7	27,1	39,4	22,5	15	1,7
660°C/H2/8h	18,2	4,42E-3	1,3	97,9	2,1	55,6	6,4	7,1	0,2	9,8	0,5	20,5	32,1	37,8	13,7	2,6

Nouvel échantillon

660°C/CH4-H2/2h	0,6	3,80E-4	0,11	45,9	57,1	51	8,1	7,7	0,3	8,9	0,6	233	47	28	19	2,13
660°C/H2/10h	8,7	5,51E-3	1,63	95,8	4,2	51,5	6,3	10,1	0,2	9,5	0,5	17	35,8	44,6	15,9	3,2

Tableau : IV-5

ACTIVITES ET SELECTIVITES DE NW3 ,APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS,EN HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

Catalyseurs	diméthyl-2,2 butane	diméthyl-2,3 butane	méthyl-2 pentane	méthyl-3 pentane	<u>méthyl-2 C5</u> <u>méthyl-3 C5</u>
500°C/H2/10h	1,2	5,6	58	35,2	1,64
600°C/H2/10h	0,6	1	60,2	38,2	1,6
660°C/H2/8h	0	0	62	38	1,63

Nouvel échantillon

660°C/CH4-H2/2h	0	0	56,4	43,6	1,3
660°C/H2/10h	0	0	56,8	43,2	1,3

Tableau : IV-6

Teneurs molaires des produits d'isomérisation dans
l'hydrogénolyse de l'hexane à 250°C sur NW3 après différents traitements

Traitements	T.T.G. (%)	A1	A2	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
500°C/H2/10h	2,7	1,3E-3	0,26	1,1	98,9	39,8	7,1	16,1	1,2	12,8	4,7	18,2	87,8	30,35	32,2	1,7
300°C/CH3OH-H2/10h	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
500°C/n-hexane-H2/12h	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
600°C/H2/10h	31,6	1,6E-2	3,08	60,2	5,4	6,9	0,2	9,6	0,5	17,3	19,5	46,7	8,9	3,38		
600°C/n-hexane-H2/10h	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
600°C/H2/10h	32	1,6E-2	3,12	98,3	1,7	61,6	5,4	7,2	0,2	9,4	0,5	15,9	17,2	50,1	8	3,75

Tableau : IV-7

ACTIVITES ET SELECTIVITES DE NW28 ,APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS,EN HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C
HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

H₂ à 600°C a une activité inférieure (tableau IV-8), à celle trouvée après les traitements carburants (tableau IV-7). Un traitement par le mélange nC₆H₁₄/H₂ à 500 ou à 600°C suivi d'un balayage par H₂ à 600°C conduit au même état de surface puisqu'on obtient les mêmes activités et sélectivités après les deux traitements.

On remarque, dans le tableau IV-8, que le catalyseur devient inactif après carburation par le monoxyde de carbone à 600°C ou à 900°C et qu'après traitement à 600°C par l'hydrogène le catalyseur garde une activité inférieure à celle trouvée par la carburation avec l'hexane-hydrogène ou le mélange méthane-hydrogène ce qui montre que la carburation avec le monoxyde de carbone dépose énormément de carbone libre et pour le détruire il faudrait des traitements prolongés, comme on l'a remarqué par S.P.X. il faut un traitement par l'hydrogène à 600°C pendant 48 h pour nettoyer la surface du catalyseur.

L'effet de ce dépôt de carbone libre est plus important pour la réaction de l'hexane que pour celle du cyclohexane. En effet ici, l'activité de NW28 passe de $15,9 \times 10^{-3}$ après carburation par nC₆H₁₄/H₂ à 600°C (puis H₂ à 600°C) à $7,3 \times 10^{-3}$ après carburation par CO à 600°C (puis H₂ à 600°C) et enfin à $1,9 \times 10^{-3}$ mol/h/gcatalyseur après carburation par CO à 900°C (puis H₂ à 900°), tandis que pour la déshydrogénation du cyclohexane les mêmes traitements donnaient respectivement des activités de $19,8 \times 10^{-3}$, $20,5 \times 10^{-3}$ et $11,2 \times 10^{-3}$ mol/h/gcatalyseur. Cet effet plus important est très compréhensible puisqu'il est connu que sur métaux, l'hydrogénolyse des alcanes nécessite plusieurs atomes de métal voisins libres, tandis qu'au contraire la déshydrogénation du cyclohexane n'a besoin que d'un petit nombre d'atomes de métal, vraisemblablement un seul. La présence de carbone en surface diminuera donc beaucoup plus la probabilité de trouver un ensemble de plusieurs atomes libres voisins que le nombre d'atomes de métal non encombrés par le carbone et la vitesse de l'hydrogénolyse des alcanes est donc beaucoup plus sensible à la présence de carbone de pollution que celle de déshydrogénation du cyclohexane. La sélectivité de réaction semble elle aussi sensible à la présence de carbone libre, le pourcentage d'hydrogénolyse multiple décroît (de 43,8 % après réduction à 600°C, à 40,5 % puis à 37,5 % après carburation par CO à 600°C et à 900°C), parallèlement la rupture des liaisons entre deux atomes de carbone secondaires augmente. On s'éloigne ainsi d'une sélectivité proche de celle du nickel pour le solide réduit à 600°C, pour s'approcher davantage de celle du tungstène carburé (tableau IV-4). Il est donc possible que le "cokage" du catalyseur concerne davantage le nickel de surface que le tungstène.

Tous les traitements à 600°C, de réduction ou de carburation conduisent à une très forte sélectivité de réaction pour l'hydrogénolyse.

d - NW68

Initialement , ce catalyseur est le plus actif, dans l'hydrogénolyse de l'hexane et la déshydrogénation du cyclohexane, de toute la série. Par contre,

Traitements	T.T.G (%)	A1	A2	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
600°C/H2/10h	6,37	6,6E-3	1,3	96,5	3,5	58,7	5,6	7,6	0,2	9,2	0,6	18,1	24	43,8	10,7	3,27
600°C/CO/24h	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
600°C/H2/10h	7	7,3E-3	1,43	95,2	4,8	53,6	9,3	8,3	0,3	10,4	0,7	17,4	48	40,5	20,8	3
900°C/CO/10h	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
600°C/-H2/10h	1,8	1,9E-3	0,373	94,5	5,5	52	9,2	8,4	0,3	10,9	0,8	18,5	51,7	37,5	21,8	2,7

TABLEAU : IV-8

ACTIVITES ET SELECTIVITES DE NW28 ,APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS,EN HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

Traitements	T.T.G. (%)	A1	A2	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
500°C/H2/10h	24	3,6E-2	5,48	96,4	3,6	51,2	10,3	8,8	0,3	11,4	0,7	17,2	57,8	39,2	24,6	2,9
600°C/H2/10h	6,9	1,04E-2	1,58	92,6	7,4	50,9	8,5	7,3	0,4	11,3	1	20,7	50	33,3	20,4	2,3
600°C/n-hexane-H2/10h 300°C/H2/8h	4,5	6,8E-3	1,03	92,3	7,7	50,5	7,7	6,7	0,4	10,7	1	22,9	46,6	29,4	18,6	2,1
600°C/H2/10h	4,9	7,4E-3	1,12	91,3	8,7	50,1	9,7	9,3	0,4	10,9	1	18,8	46,6	35	24,3	2,5

TABLEAU : IV-9

ACTIVITES ET SELECTIVITES DE NW68 ,APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS,EN
HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

les résultats du tableau IV-9 montrent que contrairement aux autres catalyseurs riches en tungstène l'activité de NW68 diminue avec la température de prétraitement, par suite du frittage et sans doute de cokage comme on l'a vu à propos de la déshydrogénation du cyclohexane. On peut remarquer que contrairement aux autres catalyseurs un traitement sous hydrogène ne suffit pas à éliminer le carbone libre déposé par l'hexane à 600°C à la surface du catalyseur.

Comparons maintenant ces résultats à ceux obtenus en déshydrogénation du cyclohexane sur le catalyseur NW68 carburé par le méthanol. Dans ce dernier cas on observait une augmentation d'activité (faible si on considérait les activités A2, plus importante si on considérait A4 ou A'4) pour les catalyseurs carburés par rapport au solide réduit à 600°C, mais une diminution d'activité d'environ un facteur 3 pour A2 par rapport à une réduction à 500°C. Ici, pour l'hydrogénolyse de l'hexane, une carburation par l'hexane + H₂ à 600°C entraîne une décroissance de l'activité plus importante (facteur 5 environ). Ceci résulte sans doute d'une pollution plus importante par le carbone libre par l'hexane que par le méthanol. On a vu de plus, à propos du solide NW28 que l'hydrogénolyse de l'hexane est plus sensible à la présence de carbone libre que la déshydrogénation du cyclohexane.

e - NW86

Ce catalyseur présente le même caractère que le NW68, même s'il est beaucoup moins actif, en effet son activité diminue avec la température de prétraitement.

Ce phénomène est sans doute dû comme pour le NW68 à un cokage lors du traitement par le méthanol (peut-être aussi à une oxydation partielle), le dépôt n'étant pas totalement éliminé lors du traitement ultérieur par H₂ à 500°C. La température de 500°C pour le post-traitement avec H₂ est sans doute trop basse pour bien carburer la surface.

Notons cependant que même dans ces conditions un échantillon après deux tests catalytiques et un traitement par le mélange méthanol-hydrogène à 300°C suivi d'un balayage à 500°C est plus actif (A₂=0,9) qu'un échantillon neuf simplement réduit par H₂ à 600°C (A₂=0,73 mol/h/atome de métal). Le premier traitement a donc bien déjà carburé, au moins partiellement la surface du catalyseur.

Ici encore, les sélectivités sont très en faveur de l'hydrogénolyse et caractéristiques de métaux au degré d'oxydation zéro.

- 2 Discussion

Comme pour la déshydrogénation du cyclohexane la carburation par divers traitement des Ni-W massiques contenant du nickel augmente l'activité en hydrogénolyse de l'hexane. (Tableau IV-11). L'adjonction de nickel augmente l'activité du tungstène (réduit à 500°C ou carburé). Par

Traitements	T.T.G. (%)	A1	A2	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
500°C/H2/10h	36,5	1,4E-2	1,3	95,3	4,7	53,4	11,7	9,3	0,5	10,8	1	13,3	58,2	47,4	26,3	3,6
300°C/CH3OH-H2/10h	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
500°C/H2/10h	25,3	9,8E-3	0,9	95,4	4,6	57,1	9,1	7,8	0,5	10,1	1	14,4	39,3	48,3	18	3,7
300°C/CH3OH-H2/10h 300°C/H2/10h	3,6	1,4E-3	0,13	91,4	8,6	52,8	6,5	5,7	0,4	9,8	1,2	23,6	35,5	29,9	14,3	2,1

Nouvel échantillon

600°C/H2/10h	3	8,0E-3	0,73	91	9	49,8	7,9	6,5	0,5	10,6	1,4	23,3	48,2	27,6	19,1	2
600°C/CH3OH-H2/10h	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

TABLEAU : IV-10

ACTIVITES ET SELECTIVITES DE NW86 ,APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS,EN
HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

Catalyseurs	Ni/Ni+W (%)	Réduits à 500°C			Carburés		
		A2	A4	A'4	A2	A4	A'4
NW86	85,6	1,00E+0	166	207	0,9	759	937
NW68	68	5,50E+0	1989	650	1,6	/	/
NW37	37,2	6,10E-1	576	390	/	/	/
NW28	28	2,60E-1	186	45	3,1	200	239
NW3	3,3	1,0E-1	29	22	1,3	87	89
NW0	0	5,4E-2	9,4	4	0,25-0,054	15	27-11

Tableau : IV-11

Activités des Ni-W massiques réduits à 500°C
et carburés en hydrogénolyse de l'hexane à 250°C

Catalyseurs	Siso	Shyd	%H.M.	%CII-CII	C1/C5
NW86	5	95	48	18	3,7
NW68	9	91	35	24	2,5
NW28	2	98	50	8-9	3,7
	5	95	40	21	3
	5,5	94,5	37	22	2,7
NW3	2-4	96-98	38	14	2,6
NW0	6	94	11	40	1,4

TABLEAU IV-12

Résumés des sélectivités des NiW carburés

comparaison avec les résultats obtenus par Peyrovi on peut dire que pour les catalyseurs réduits à 500°C l'adjonction de tungstène au nickel provoque une amélioration de l'activité. Le nickel n'étant pas affecté par un traitement de carburation il est vraisemblable que cette observation soit également valable. dans le cas des catalyseurs soumis à un traitement carburant.

La sélectivité des catalyseurs riches en tungstène change complètement après carburation puisque l'on passe d'un solide donnant essentiellement de l'isomérisation à un autre provoquant surtout l'hydrogénolyse de l'hexane (tableau IV-12).

Pour NW68 et NW86 plus riches en nickel la sélectivité n'est pas influencée par la carburation compte-tenu de l'imprécision.

Pour les catalyseurs carburés il est clair que plus la teneur en nickel augmente, plus l'hydrogénolyse multiple prend de l'importance, ce qui était prévisible compte-tenu des propriétés très hydrogénolysantes du nickel.

En ce qui concerne l'hydrogénolyse des liaisons entre 2 atomes de carbone secondaires, elle est fortement diminuée par l'adjonction de nickel. Il est difficile de voir une évolution logique du % CII-CII avec la teneur en nickel, celle-ci est probablement influencée par la stoéchiométrie dans le carbure et la teneur en carbone libre de la surface.

IV - 2 - Catalyseurs supportés Ni-W/Al₂O₃

Sur chaque catalyseur de la série sont effectués des tests avec la réaction d'hydrogénolyse de l'hexane à 250°C après différents traitements in-situ :

- réduction à 600°C par l'hydrogène
- carburation avec le mélange hexane-hydrogène à 600°C suivi d'un traitement par l'hydrogène à 600°C
- traitement par l'hydrogène à 600 ou 800°C.

Après chaque traitement on a déterminé :

- les activités globales des catalyseurs exprimées comme précédemment :

A1 : mol/h/g de catalyseur

A2 : molécules/h/atome de métal

A3 : molécules/h/atome de nickel

A4 : molécules/h/site d'adsorption de l'hydrogène

A'4: molécules/h/site d'adsorption de CO

- les sélectivités

Shyd : sélectivité en hydrogénolyse qui représente le pourcentage des produits d'hydrogénolyse (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂) par rapport à la conversion totale.

Siso : sélectivité en produits d'isomérisation comportant les méthyl-2 et 3-pentane.

IV - 2 - 1 - Catalyseurs réduits à 600°C

a - Activités

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV-13. Le catalyseur à base de nickel "NWA100" est environ 150 fois plus actif que celui à base de tungstène "NWA0". Pour les catalyseurs mixtes l'activité en mol/h/atome de métal augmente lorsque la teneur en nickel dans les catalyseurs augmente.

Dans la figure IV-3 on remarque que l'activité des catalyseurs mixtes est toujours inférieure à celle calculée par la somme des activités du nickel et du tungstène :

$$6,52x_{Ni} + 0,045y_W$$

où x_{Ni} et y_W représentent respectivement les pourcentages atomiques en nickel et tungstène dans un catalyseur donné

Ceci est sans doute, au moins en partie, dû à un phénomène d'enrichissement superficiel en tungstène qui a d'ailleurs été révélé par S.P.X. On pourrait par conséquent en conclure que pour les Ni-W/Al₂O₃ réduits à 600°C seul le nickel est actif. Cependant la très nette variation de sélectivité (tableau IV-14) va à l'encontre de cette hypothèse. On constate en effet que lorsque la teneur en tungstène croît, le pourcentage d'hydrogénolyse multiple décroît de façon significative, tandis qu'au contraire l'importance de l'hydrogénolyse secondaire augmente fortement de même que l'isomérisation. Ceci est l'indice d'une très nette interaction entre le nickel et le tungstène. Les atomes de nickel et de tungstène à l'état réduit sont probablement sous forme de particules mixtes. Il est difficile de connaître la composition de ces particules mixtes à cause de la structure complexe des catalyseurs.

Comme dans le cas de la déshydrogénation du cyclohexane, il est difficile pour les Ni-W/Al₂O₃ simplement réduits de conclure sur l'existence d'un effet de synergie à cause du phénomène signalé ci-dessus. Cependant, puisqu'un tel effet d'augmentation de vitesse existe dans le cas des catalyseurs massiques, on pourrait difficilement expliquer pourquoi ce phénomène ne se produirait pas dans les catalyseurs supportés (il semble d'ailleurs s'amorcer pour NWA22 dans la figure IV-3) Il est donc sans doute, dans ce dernier cas, "masqué" par le fait que dans les particules

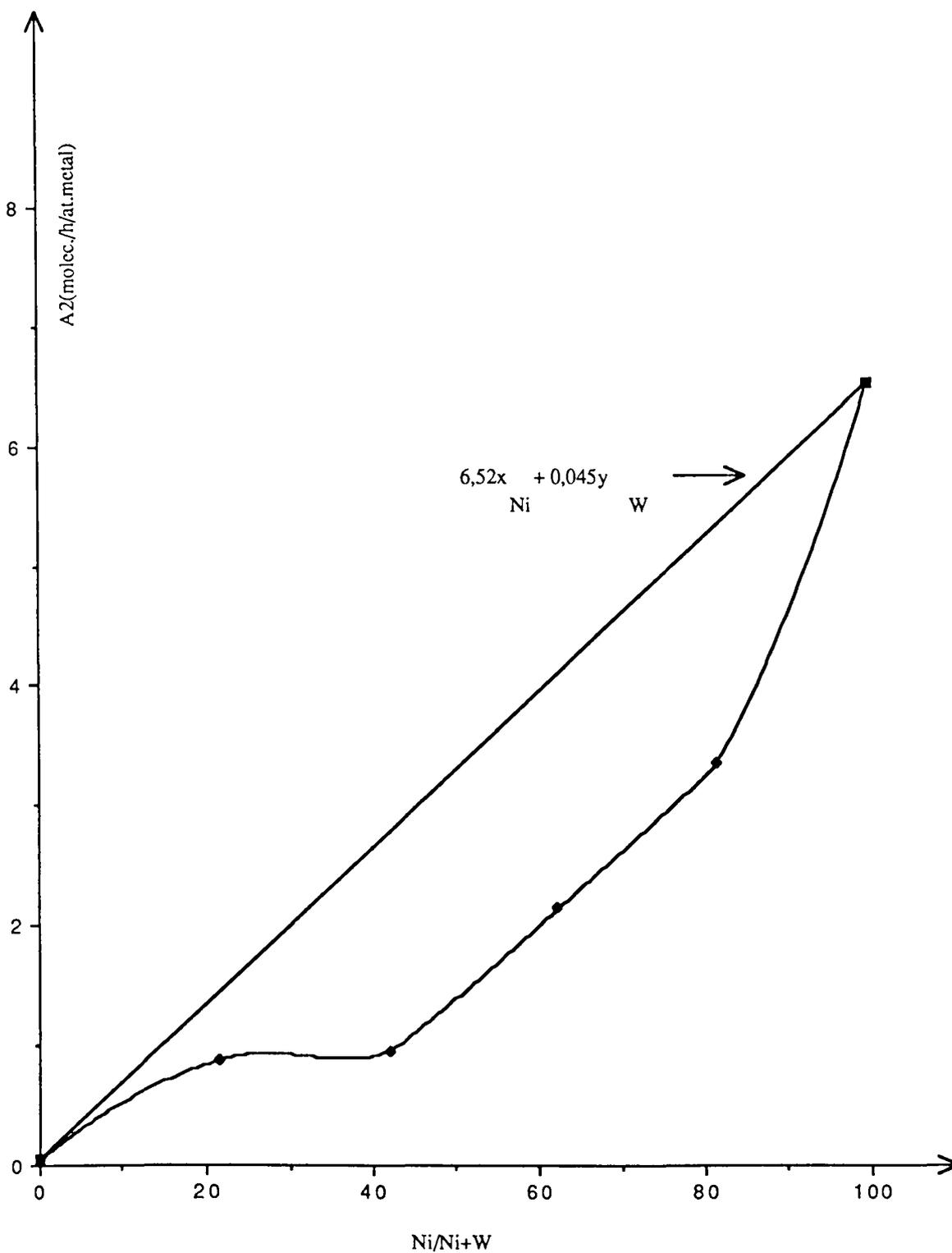
Catalyseurs	$\frac{\%Ni}{W+Ni}$	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	A3 molec/h/at.Ni	A4 molec/h/Hads	A'4 molec/h/COads
NWA100	100	4,60E-3	6,52	6,52	108	39
NWA82	81,55	2,35E-3	3,35	4,1	49	26
NWA62	62,41	1,44E-3	2,14	3,43	40	24
NWA42	42,02	6,50E-4	0,95	2,26	28	18
NWA22	21,61	5,80E-4	0,876	4,05	38	22
NWA0	0	3,00E-5	0,045	0	/	/

Tableau : IV-13 Activités des catalyseurs Ni-W / Al₂O₃ réduits à 600°C
par l'hydrogène dans l'hydrogénolyse du n-hexane à 250°C

Figure : IV-3

Activités A2 en hydrogénolyse de l'hexane à 250°C

sur NWAX réduits à 600°C



bimétalliques le tungstène est en plus grande quantité en surface que dans la totalité du solide. Il est d'ailleurs possible que le tungstène en surface des particules soit à l'état W^{+x} par suite de migration de ces espèces.

b - Sélectivités

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-14. La réaction de l'hexane en présence de H_2 à $250^\circ C$ sur les catalyseurs réduits à $600^\circ C$ par l'hydrogène donne principalement de l'hydrogénolyse (méthane, éthane, propane, butane, pentane) sur les catalyseurs contenant du nickel. L'hydrogénolyse diminue sensiblement lorsque la teneur en nickel diminue dans les catalyseurs (elle passe de 97,7 % dans NWA100 à 89 % dans NWA22). Par contre le catalyseur à base de tungstène seul NWA0 donne essentiellement de l'isomérisation (diméthyl-2,2 butane : 1,4 % , diméthyl-2 3butane : 9,2, méthy 2 pentane : 55,4 % et le méthyl 3pentane 34 %) et après peu d'hydrogénolyse environ 4 %.

Dans ce même tableau on peut remarquer que les teneurs molaires en méthane, éthane, propane, butane et pentane se classent de la façon suivante :

$C1 > C5 > C4 > C3 > C2$ sauf pour NWA0 et NWA22

Les catalyseurs contenant du nickel donnent une répartition de produits avec deux maximums à $C1$ et à $C5$, ce qui indique une prédominance nette de l'hydrogénolyse de la liaison C-C en bout de chaîne.

Ces résultats concernant la prédominance de la scission des liaisons terminales sur nickel sont bien en accord avec la littérature qui indique souvent que ce métal conduit uniquement à l'hydrogénolyse en bout de chaîne (67,69).

Les sélectivités initiales en méthane, éthane, propane butane et pentane évoluent avec le rapport atomique (Ni/Ni+W) dans les catalyseurs (figure IV-4). Lorsque la teneur en tungstène dans les catalyseurs augmente la proportion du méthane diminue. Elle passe de 65,5 % dans NWA100 à 41,6 % dans NWA22, et celle du pentane augmente alors que la somme (méthane+pentane) ne varie pas et présente 80 %.

La proportion des produits ($C2$ à $C4$) reste constante, sauf dans les catalyseurs contenant un rapport atomique $Ni/Ni+W < 22\%$ où leurs proportions sont multipliées par deux.

Dans le catalyseur à base de tungstène seul NWA0, les teneurs molaires se classent de la façon suivante :

propane > éthane > isobutane > butane > isopentane > pentane

La précision est assez faible sur le calcul des teneurs molaires d'une part à cause de la faible activité de ce catalyseur et d'autre part ce catalyseur donne essentiellement des produits d'isomérisation.

Catalyseurs	% T.T.G.	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	$\frac{\text{Me2C5}}{\text{Me3C5}}$	$\frac{\text{C1}}{\text{C5}}$
NWA100	8,4	97,7	2,3	65,5	3,9	6,0	0,2	8,0	0,6	15,8	0,9	52,6	0,4	1,1	4,0
NWA82	5	95,7	4,4	61,4	3,7	6,0	0,2	8,5	0,8	19,3	8,9	43,4	4,0	1,1	3,1
NWA62	3	95,3	4,7	60,8	3,3	6,1	0,2	8,8	0,8	20,6	9,5	42,3	4,2	1,1	2,8
NWA42	1,65	91,8	8,2	55,3	4,5	6,4	0,2	8,9	1,1	23,5	24,8	32,4	10,2	1,2	2,3
NWA22	1,6	89,0	11,0	41,6	12,7	11,3	0,3	13,3	0,8	20,1	90,9	25,7	35,0	1,4	1,8
NWA0	1,2	4,0	96,0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1,6	1,9

TABLEAU : IV-14

REPARTITION DES PRODUITS DE L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

SUR NWAX APRES REDUCTION A 600°C

Dans NWA100 la valeur de γ -C1 est presque nulle ce qui signifie que l'hydrogénolyse de l'hexane intervient uniquement selon la voie (1) (voir le schéma de la page 163)

Dans les catalyseurs bimétalliques le pourcentage de l'hydrogénolyse multiple diminue lorsque la teneur en tungstène augmente dans les catalyseurs.

Dans NWA42 et NWA22, les valeurs de γ -C1 sont respectivement 24,8 et 90,9 très supérieures à 0. Les trois types de liaison dans l'hexane se coupent donc à des vitesses comparables.

Le catalyseur au tungstène seul "NWA0" donne essentiellement du propane (60 %), éthane (16 %) et plus d'isobutane (11 %) que de butane (8 %).

IV - 2 - 2 - Catalyseurs carburés

Les catalyseurs NWAX ont été carburés avec le mélange hexane-hydrogène à 600°C pendant en moyenne 10 heures, puis traités par l'hydrogène à 600°C. Les résultats d'activités obtenus après ces traitements sont rassemblés dans le tableau IV-15.

La vitesse de réaction sur les catalyseurs monométalliques après le traitement carburant augmente d'environ 15 fois pour le catalyseur à base de tungstène (NW0) tandis qu'elle reste sensiblement la même pour le catalyseur au nickel seul (NWA100) ; ceci confirme une nouvelle fois que le nickel ne se carbure pas dans ces conditions et montre aussi qu'au contraire le tungstène conduit à la formation de carbure plus actif que le métal.

Pour les catalyseurs bimétalliques on peut constater que l'activité augmente nettement après carburation. Les sélectivités sont peu changées (tableau IV-16), au moins dans la limite de l'erreur expérimentale, sauf pour NWA0 qui devient surtout hydrogénolysant alors qu'après réduction à 600°C il était surtout isomérisant. On a calculé le rapport des vitesses sur catalyseur carburé et réduit dont les valeurs sont reportées ci-dessous pour les différentes compositions.

On peut constater que, apparemment, les bimétalliques Ni-W sont moins sensibles que le tungstène seul (NWA0) à la carburation. Ceci est parfaitement normal si l'on considère que le nickel à la surface des catalyseurs participe pour une bonne part à l'activité.

Catalyseurs	Traitements	A1 mol/h/gcata	A2 molec/h/at.metal	A3 molec/h/at.Ni	A4 molec/h/Hads	A'4 molec/h/COads
NWA100	600°C/H2/10h	4,60E-3	6,52	6,52	59	39
	carburation+ 600°C/H2/10h	5,01E-3	7,1	7,1		
	800°C/H2/10h	5,00E-3	7,1	7,1	104	68
NWA82	600°C/H2/10h	2,35E-3	3,35	4,1	49	26
	carburation+ 600°C/H2/10h	3,52E-3	5,01	6,14		
	600°C/H2/10h	3,43E-3	4,9	6	116	38
NWA62	600°C/H2/10h	1,44E-3	2,14	3,43	40	24
	carburation+ 600°C/H2/10h	2,45E-3	3,65	5,85		
	800°C/H2/14h	3,41E-3	5,07	8,12	185	55
NWA42	600°C/H2/10h	6,50E-4	0,95	2,26	28	18
	carburation+ 600°C/H2/10h	1,47E-3	2,16	5,14		
	600°C/H2/14h	1,80E-3	2,64	6,28	75	52
NWA22	600°C/H2/10h	5,80E-4	0,88	4,05	38	22
	carburation + 600°C/H2/10h	2,70E-4	2,56	11,8	37	54
NWA0	600°C/H2/10h	3,00E-5	0,045	/	/	/
	carburation+ 600°C/H2/10h	0	0	/	/	/
	800°C/H2/14h	4,50E-4	0,68	/	100	44

Tableau : IV-15

ACTIVITES DES CATALYSEURS NWAX DANS L'HYDROGENOLYSE
DE L'HEXANE A250°C APRES CARBURATION PAR LE MELANGE
C6H14 / H2 / 600°C / 10 HEURES

Catalyseurs	Traitements	% T.T.G.	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	Me2C5	C1
															Me3C5	C5
NWA100	600°C/H2/10h	8,4	97,7	2,3	65,5	3,9	6,0	0,2	8,0	0,6	15,8	0,9	52,6	0,4	1,1	4,0
	carburation+ 600°C/H2/10h	9,1	94,9	5,1	65,7	4,0	6,1	0,2	7,9	0,6	15,4	0,8	52,8	0,4	1,1	4,1
	800°C/H2/10h	9	94,5	5,5	65,5	4,1	5,9	0,3	7,8	0,6	15,9	1,1	51,7	0,5	1,1	4,0
NWA82	600°C/H2/10h	5	95,7	4,4	61,4	3,7	6,0	0,2	8,5	0,8	19,3	8,9	43,4	4,0	1,1	3,1
	carburation+ 600°C/H2/10h	7,5	95,6	4,4	60,9	4,0	6,3	0,3	8,6	0,8	19,0	11,4	43,6	4,3	1,3	3,1
	600°C/H2/10h	7,3	96,0	4,1	62,0	4,1	6,2	0,2	8,5	0,8	18,2	9,4	45,5	5,0	1,3	3,3
NWA62	600°C/H2/10h	3	95,3	4,7	60,8	3,3	6,1	0,2	8,8	0,8	20,6	9,5	42,3	4,2	1,1	2,8
	carburation+ 600°C/H2/10h	5,1	94,7	5,3	60,0	3,5	6,0	0,3	8,8	0,9	20,6	11,4	40,6	6,4	1,2	2,8
	800°C/H2/14h	7,1	92,7	7,3	49,9	6,4	6,5	0,3	9,7	1,1	26,2	42,5	24,2	11,5	1,4	1,8
NWA42	600°C/H2/10h	1,65	91,8	8,2	55,3	4,5	6,4	0,2	8,9	1,1	23,5	24,8	32,4	10,2	1,2	2,3
	carburation+ 600°C/H2/10h	3,7	90,9	9,1	53,3	4,9	5,9	0,3	8,7	1,3	25,6	28,8	27,5	11,5	1,4	2,0
	600°C/H2/14h	4,55	91,9	8,1	53,0	4,1	5,3	0,3	8,1	1,2	28,0	25,3	24,4	9,9	1,3	2,0

SUITE PAGE SUIVANTE

Catalyseur	Traitements	% T.T.G.	S hyd	S iso	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	Y-C1	%H.M.	%CII-CII	$\frac{\text{Me2C5}}{\text{Me3C5}}$	$\frac{\text{C1}}{\text{C5}}$
NWA22	600°C/H2/10h	1,6	89,0	11,0	41,6	12,7	11,3	0,3	13,3	0,8	20,1	90,9	25,7	35,0	1,4	1,8
	carburation 600°C/H2/10h	0,75	88,2	11,8	52,8	5,6	5,3	0,3	8,7	1,0	26,2	30,8	26,2	12,2	1,3	2,0
NWA0	600°C/H2/10h	1,2	4,0	96,0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1,6	1,9
	carburation+ 600°C/H2/10h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
	800°C/H2/14h	4	98,5	1,5	41,6	15,0	10,9	0,2	12,0	0,4	19,9	95,6	23,3	37,6	1,70	2,05

Tableau : IV-16

REPARTITION DES PRODUITS DE L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE A 250°C

SUR NWAX APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS

Les résultats du tableau IV-13 nous apportent également des informations sur le rôle du nickel sur l'élimination du carbone libre qui se dépose toujours lors des traitements carburants. En effet, pour NWA0 un traitement sous hydrogène à 600°C après carburation ne suffit pas pour enlever le carbone de pollution puisqu'on obtient encore un catalyseur inactif, un traitement par H₂ à 800°C est nécessaire pour éliminer le dépôt carboné, peut-être seulement en partie. Au contraire, tous les catalyseurs contenant à la fois Ni et W sont nettoyés par un traitement par H₂ à 600°C et l'hydrogène à 800°C n'augmente que peu l'activité du NWA62 par rapport au traitement à 600°C. On a donc mis ici en évidence de façon très nette le rôle catalytique de l'hydrogène dans la décontamination des surfaces des Ni-W.

Pour visualiser l'effet de la composition des catalyseurs sur leur activité on a porté dans les figures IV-5,6 et 7 les vitesses A₂ (mol/h/atome de métal), A₄ (mole/h/site d'adsorption de H) et A'₄ (mole/h/site d'adsorption de CO) en fonction du rapport nominal Ni/Ni+W.

Si on considère les variations de A₂ en fonction de Ni/Ni+W on voit que ces variations sont pratiquement linéaires, et un examen rapide pourrait faire conclure à une non interaction entre Ni et W dans les catalyseurs carburés. Cependant, si l'on tient compte de l'enrichissement de surface en tungstène, peut-être en partie à l'état W^{+x} (rappelons que Ni/Ni+W déterminé par S.P.X. est peu différent pour les NWA réduits et carburés. Tous les points représentatifs des catalyseurs mixtes doivent être déplacés vers la gauche. On observera donc un phénomène de synergie, comme on l'a déjà observé sur les catalyseurs massiques. Ce phénomène est d'ailleurs révélé dans les figures IV-5 et IV-6. Dans la figure IV-7 la remontée d'activité avec NWA0 (Ni/Ni+W = 0) n'est sans doute due qu'à la très grande incertitude sur la mesure de la quantité d'hydrogène adsorbé qui n'est, rappelons-le, que de 2,2 μmol H₂/g de catalyseur.

L'effet du nickel sur la sélectivité de réaction est le même pour les catalyseurs carburés que pour les catalyseurs simplement réduits par l'hydrogène à 600°C : augmentation de l'hydrogénolyse multiple et diminution de la proportion de rupture de liaisons entre 2 atomes de carbone secondaires.

IV - 3 - Conclusion

Le comportement des Ni-W Massiques ou supportés sur alumine est assez analogue dans les réactions entre l'hexane et l'hydrogène d'une part, et le cyclohexane et l'hydrogène d'autre part.

Pour les Ni-W massiques réduits à 500°C, on observe un effet de synergie notable qui montre une exaltation réciproque de l'activité du nickel et du tungstène par la présence d'atomes de l'autre métal et indique bien une coopération entre les deux types d'atomes. A cette température le tungstène n'est pas complètement réduit, ce qui entraîne pour les catalyseurs riches en tungstène une sélectivité de réactions liées en faveur

Figure : IV-4

Pourcentages molaires des produits d'hydrogénolyse de l'hexane
à 250°C sur NWAX après réduction à 600°C

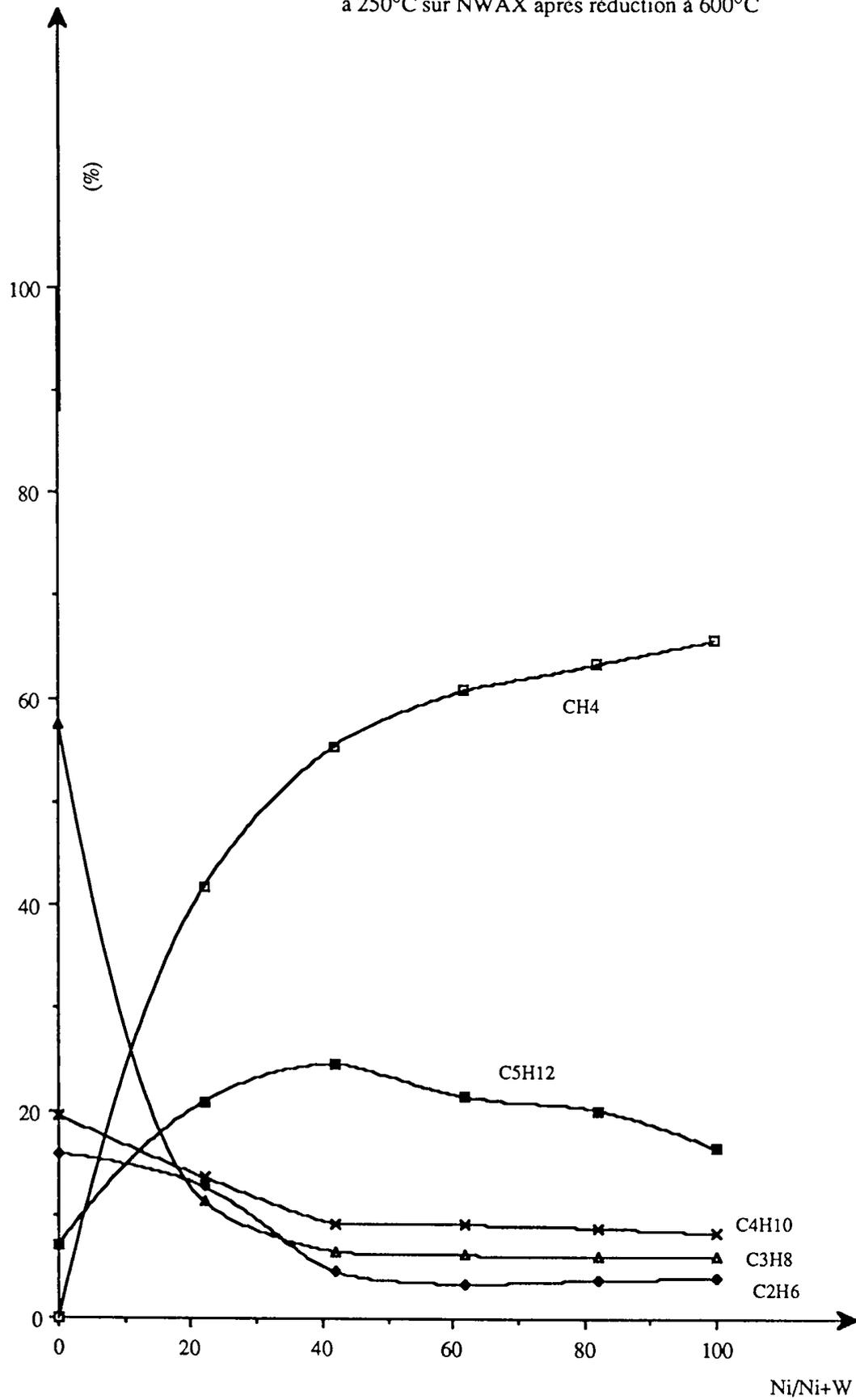


Figure : IV-5

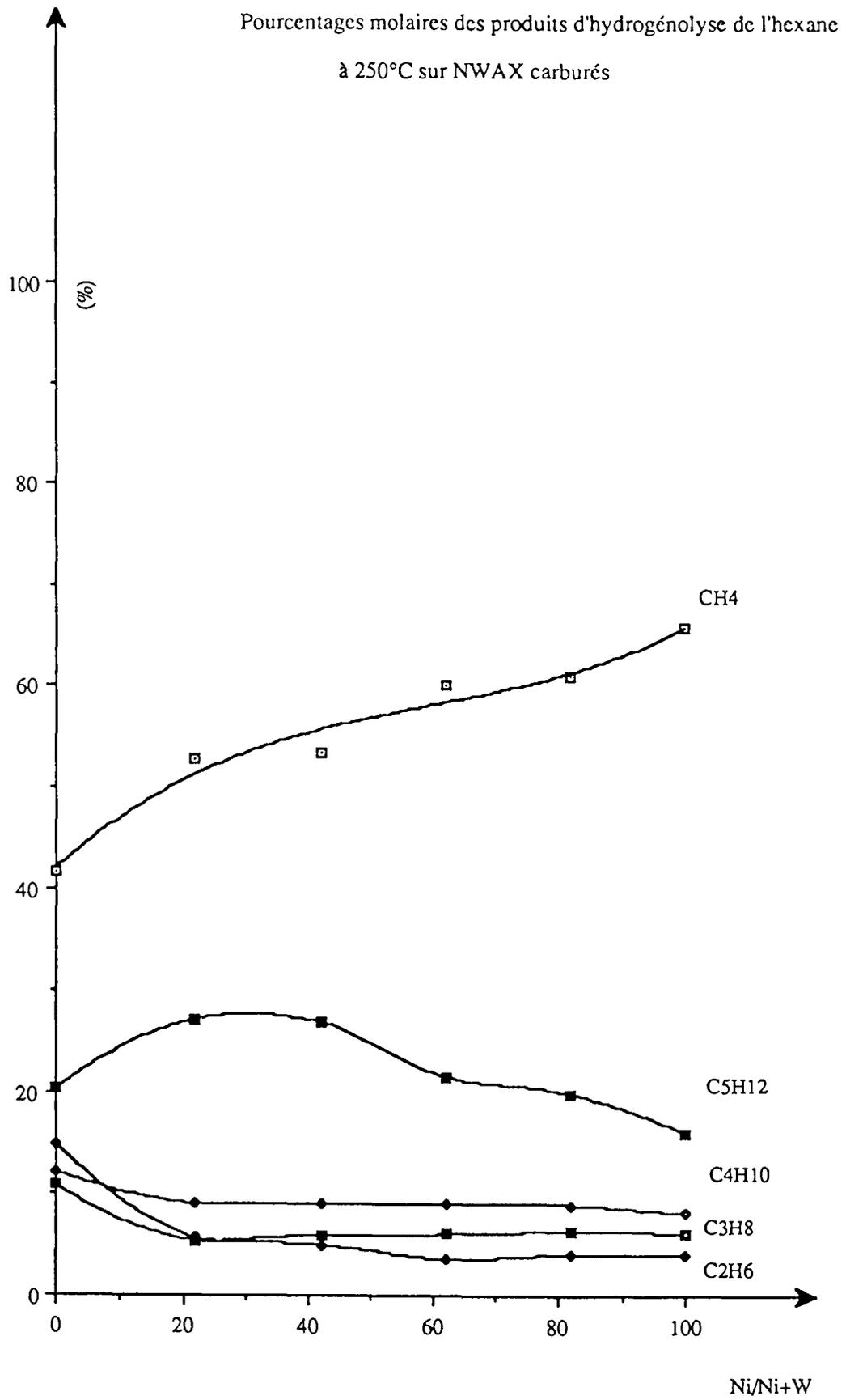


Figure IV-6

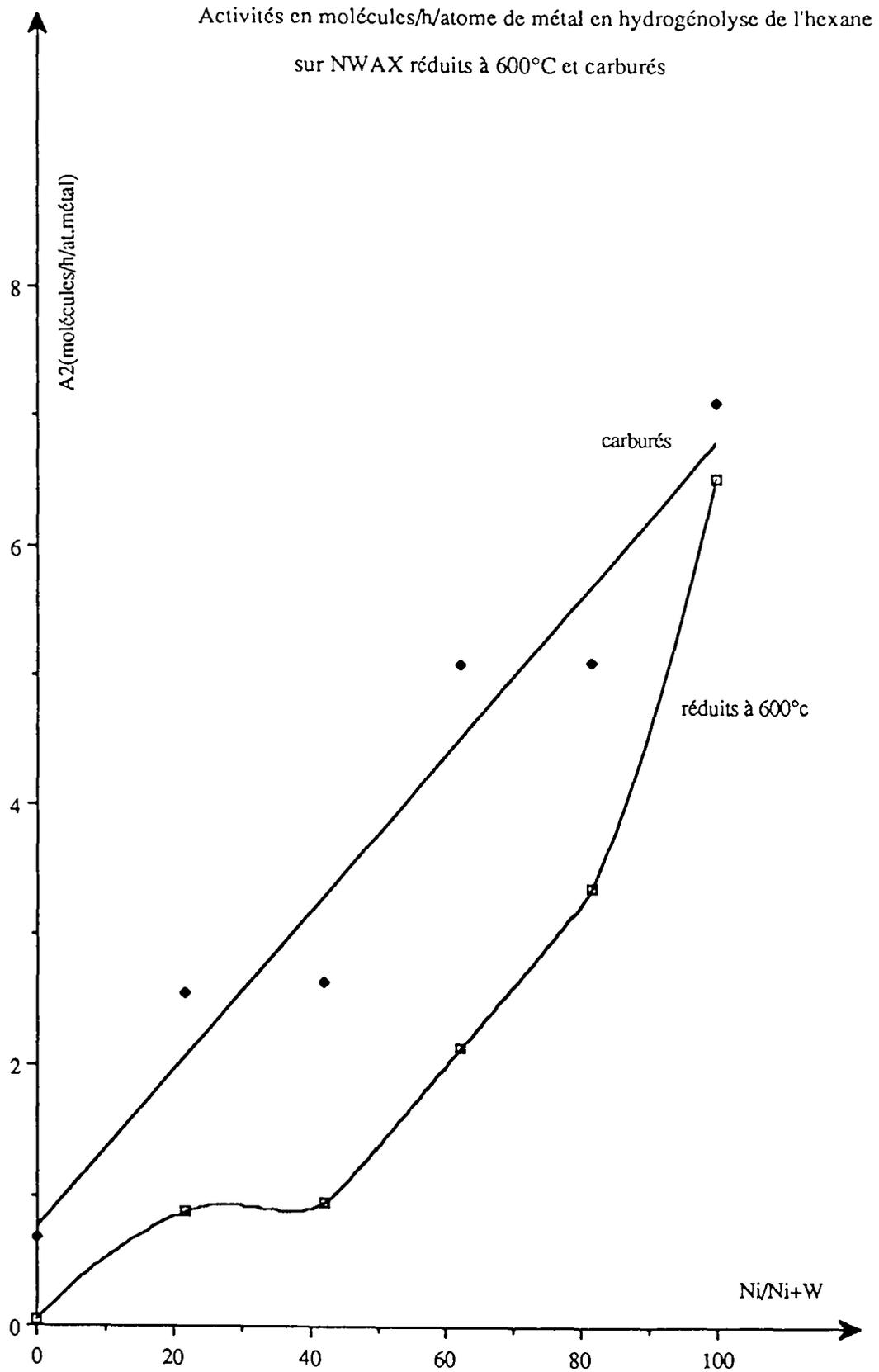


Figure : IV-7

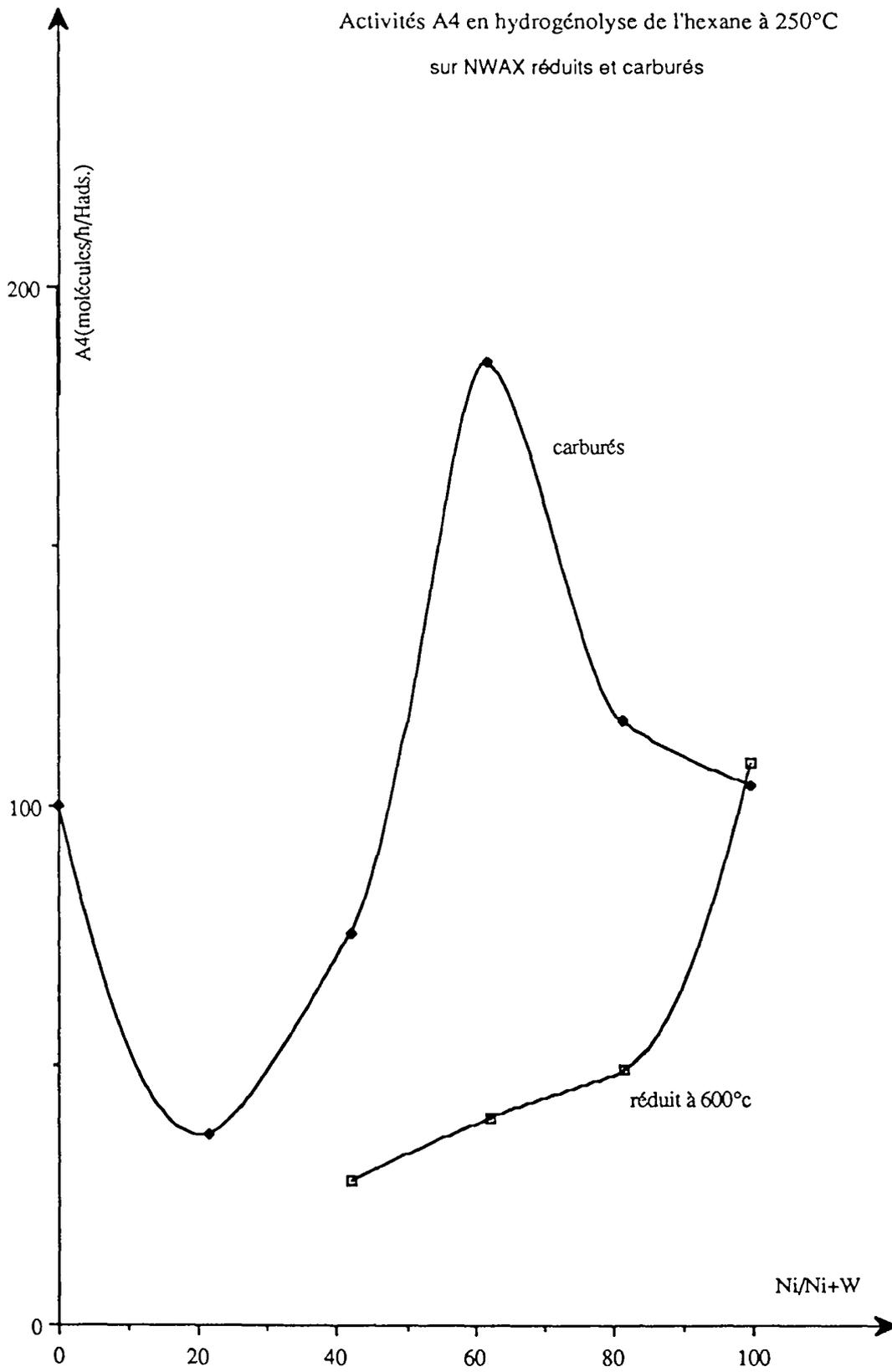
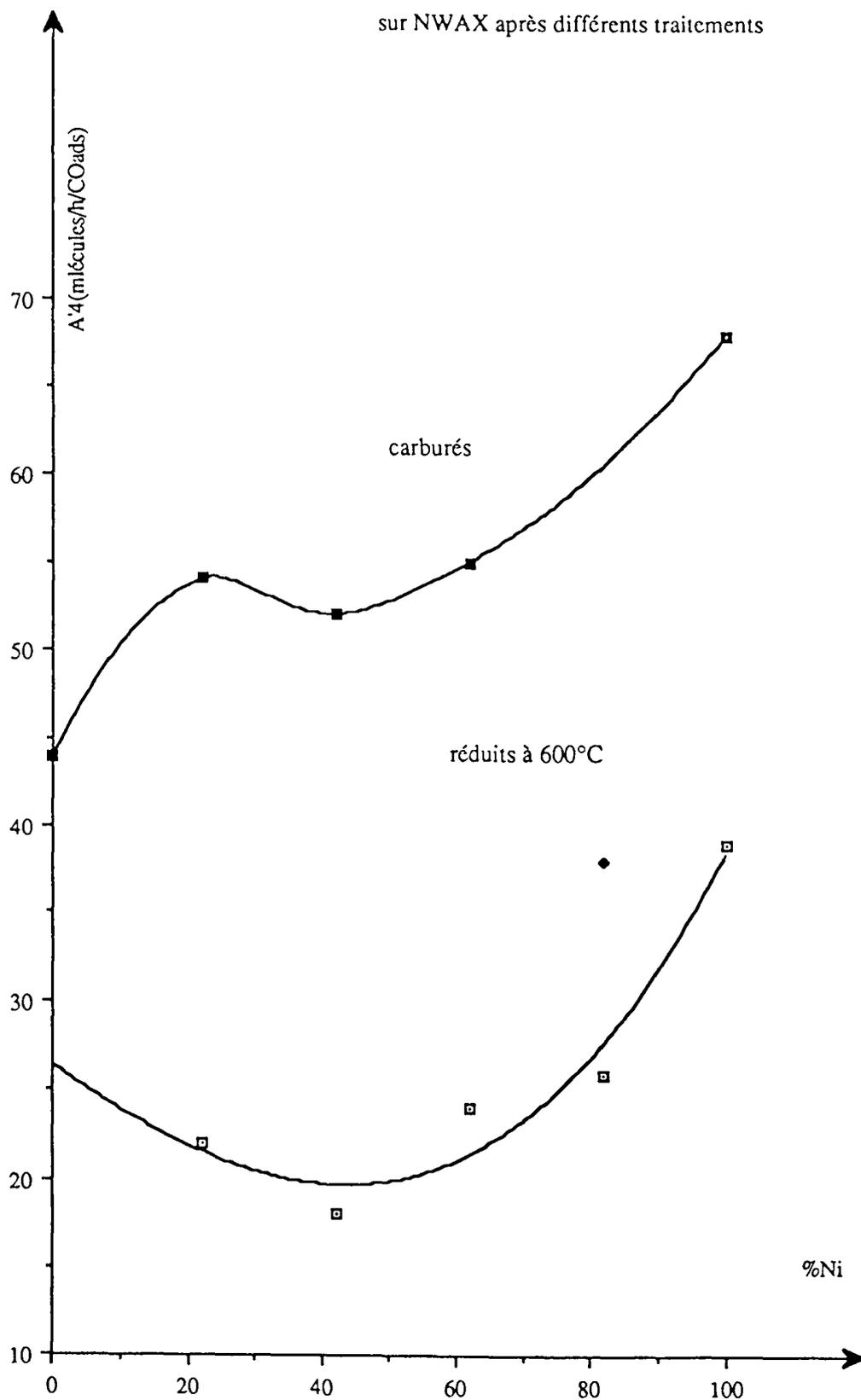


Figure IV-8

Activités A'4 en hydrogénolyse de l'hexane à 250°C

sur NWAX après différents traitements



de l'isomérisation. Au contraire, les catalyseurs riches en nickel orientent majoritairement la réaction vers l'hydrogénolyse.

Pour les Ni-W massiques réduits à 600°C, l'effet de synergie est moins évident en liaison avec une réduction des métaux beaucoup plus difficile lorsqu'ils sont supportés sur alumine qu'à l'état massique. Ceci entraîne en particulier la présence d'espèces W^{+x} qui irriguent sans doute facilement à la surface des particules métalliques et masquent les atomes de Ni en provoquant globalement une diminution de la proportion de nickel en surface et donc de l'activité par suite de l'appauvrissement de la surface en nickel. Ici, pour tous les catalyseurs - sauf le NWA0 qui ne contient pas de nickel et qui conduit surtout à des isomères de l'hexane - on obtient une très forte proportion de produits d'hydrogénolyse (de 89 à 97 %). L'ajout de nickel au tungstène entraîne une modification de la sélectivité en hydrogénolyse par une augmentation de l'hydrogénolyse multiple et une diminution de la rupture de liaisons entre deux atomes de carbone secondaires.

Pour les 2 séries de catalyseurs, massiques ou supportés, divers traitements par le méthanol, l'hexane ou le méthane vont carburer au moins la surface des solides, sauf pour les deux catalyseurs ne contenant que du nickel. Cette carburation entraîne un accroissement de l'activité intrinsèque.

Pour tous les catalyseurs carburés la sélectivité de réaction est très en faveur de l'hydrogénolyse, ce qui est bien caractéristique de métaux au degré d'oxydation zéro. L'accroissement de la teneur en nickel provoque une augmentation de l'hydrogénolyse multiple et une diminution de la coupure des liaisons internes de la molécule d'hexane.

La carburation a donc pour effet d'augmenter la vitesse des réactions d'hydrocarbures et ceci aussi bien pour une réaction sensible et pour une réaction insensible à la structure des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII. Ceci résulte sans doute d'une diminution de la force d'adsorption des hydrocarbures qui conduit à des espèces plus réactives. Cependant la structure de ces espèces adsorbées ne semble pas modifiée puisque leur transformation ultérieure sous l'influence de l'hydrogène a lieu avec sensiblement la même sélectivité que sur les solides seulement réduits.

conclusion générale

La caractérisation physico-chimique des systèmes Ni-W massiques ou supportés par les techniques d'analyse par spectroscopie de photoélectrons X, de diffraction de rayons X et de chimisorption sélective d'hydrogène et de monoxyde de carbone associée aux tests catalytiques de déshydrogénation du cyclohexane et d'hydrogénolyse de l'hexane a permis de préciser l'état du système après divers traitements de réduction par l'hydrogène et de carburation. Ces systèmes sont complexes, en particulier l'état supporté, et c'est par l'association de toutes ces techniques que nous pouvons en proposer une représentation relativement précise.

Dans les précurseurs oxydes Ni-W massiques, Ni et tungstène à l'état oxydé sont en association sous forme de tungstate de nickel. Un traitement par l'hydrogène à 500°C réduit totalement le nickel mais seulement partiellement le tungstène dont la réduction totale nécessite une température de 600°C. Pour Ni-W supportés sur alumine, l'interaction forte des oxydes précurseurs avec le support diminue l'interaction entre Ni et W. Il semblerait que Ni⁺² et W⁺⁶ ne s'adsorbent pas en compétition sur les mêmes sites du support, le nickel vient sans doute se fixer sur une couche de type tungstate d'aluminium. La saturation de surface intervient pour une plus faible proportion atomique de nickel (Ni/Al=0,026) que de tungstène (W/Al=0,046).

L'interaction oxydes de nickel et de tungstène avec l'alumine les rend plus résistants à la réduction par l'hydrogène : à 600°C la réduction du nickel n'est que partielle, le tungstène n'étant pratiquement pas réduit. Il faut, pour les solides supportés une température de 800°C pour que la réduction à l'état métal des éléments soit importante (sans doute complète, en surface au moins). Il semblerait que l'homogénéisation du Ni et du W dans les particules métalliques ne se produise que dans les catalyseurs complètement réduits (à 600°C pour les massiques, à 800°C pour les supportés). Lorsque le tungstène n'est pas complètement réduit (500°C pour les massiques, 600°C pour les supportés) il ne semble pas y avoir interaction entre Ni et W, ou celle-ci est bien plus faible.

Tous les traitements de carburation appliqués dans ce travail :

- par le monoxyde de carbone à 600°C,
- par le mélange hexane-hydrogène à 600 ou 800°C,
- par le mélange méthanol-hydrogène à 600 ou 800°C,
- par le mélange méthane-hydrogène à 660°C,

carburent à la fois W et Ni en surface dans les solides Ni-W mixtes . Seul le dernier traitement conduit à une carburation dans la masse et forme un carbure dont la structure est de type W₂C orthorombique. Le nickel ne semble pas aider à la carburation.

La représentation des Ni-W après les trois premiers traitements de carburation que nous proposons est donc la suivante: il se forme des cristallites mixtes d'atomes de nickel et de tungstène au degré d'oxydation zéro, et des atomes de carbone viennent s'insérer dans les premières couches du réseau métallique, plus ou moins profondément pour former les carbures mixtes de surface. La stoéchiométrie d'adsorption de H₂ et de CO ne semble pas modifiée par la carburation.

Le mélange CH₃OH/H₂ à 300°C ne carbure pas le tungstène, cependant les tests catalytiques ont montré qu'un traitement ultérieur par l'hydrogène à 600°C va entraîner la carburation de la surface par le carbone déposé par le méthanol.

Le contact des carbures avec l'oxygène (lors de la passivation ou au cours des transferts d'échantillons) provoque une oxydation plus ou moins profonde qui perturbe l'analyse des surfaces. Cette réoxydation semble d'ailleurs favorisée par la présence de nickel.

Au cours des carburations par CO ou par le mélange hexane-hydrogène une grande quantité de carbone libre se dépose à la surface des échantillons. Ce dépôt plus important en présence de nickel semble montrer que le nickel aide plus à la décomposition des produits carbonés plus qu'à la carburation dans la masse de l'échantillon, qui est sans doute limitée par la diffusion du carbone vers l'intérieur du solide. Ce dépôt de carbone protège la surface de l'échantillon de la réoxydation. Il s'élimine, au moins en partie, par un traitement sous courant d'hydrogène à 600°C. Le nickel semble catalyser cette transformation. On peut donc préconiser le mode opératoire suivant pour les échantillons de carbure qui doivent être transférés : carburation, passivation, transfert, puis traitement "in situ" sous H₂ à 600°C pour la réduction de la couche de passivation et élimination du carbone libre.

Pour les catalyseurs complètement réduits, on observe un effet de synergie dans les réactions de déshydrogénation du cyclohexane et d'hydrogénolyse de l'hexane, qui montre que l'addition de nickel au tungstène et de tungstène au nickel accroît l'activité des catalyseurs.

Dans tous les cas la déshydrogénation du cyclohexane conduit au benzène avec une sélectivité supérieure à 90 %, mais elle augmente avec la proportion de tungstène qui diminue la proportion des produits de dégradation et améliore ainsi non seulement l'activité mais aussi la sélectivité des catalyseurs. La réaction de l'hexane avec l'hydrogène conduit essentiellement (sauf pour le tungstène seul) à la formation de produits d'hydrogénolyse (sélectivité supérieure à 90 %). Mais la répartition des produits d'hydrogénolyse change avec la composition des catalyseurs. Le nickel conduit à une forte proportion d'hydrogénolyse multiple (rupture de plusieurs liaisons C-C au cours d'un séjour d'une molécule sur le catalyseur) par déméthylations successives et ne coupe que peu les liaisons internes C_{II}-C_{II} de la molécule.

L'addition de tungstène au nickel provoque une diminution de l'hydrogénolyse multiple et une augmentation de la rupture des liaisons entre deux atomes de carbone secondaires.

Il est intéressant de constater que si dans les Ni-W riches en nickel, le tungstène n'est pas complètement réduit on oriente alors les réactions - aussi bien du cyclohexane et que de l'hexane - vers la formation d'isomères : méthylcyclopentane et hexane branchés. On voit donc que pour ces catalyseurs on pourra moduler la sélectivité vers l'isomérisation ou vers la déshydrogénation en jouant sur le degré de réduction.

Pour tous les catalyseurs (sauf pour ceux ne contenant que du nickel) la carburation de surface augmente l'activité intrinsèque mais ne modifie pratiquement pas les sélectivités de réactions. Ce qui montre que si la formation de carbures par insertion d'atomes de carbone dans le réseau métallique entraîne la diminution de la force d'adsorption des espèces carbonées et les rend ainsi plus réactives pour les transformations ultérieures, elle ne modifie pas la structure de ces espèces puisque la sélectivité de réaction n'est pas changée. L'effet de synergie est accentué par rapport à ce qui a été observé dans les catalyseurs simplement réduits.

L'effet du nickel dans les systèmes Ni-W est donc multiple : il favorise la réoxydation des échantillons réduits (effet néfaste) et semble plus aider à la décomposition des composés carbonés qu'à la carburation des métaux dans la masse en provoquant la formation d'un dépôt carboné plus important. Mais il favorise ensuite l'élimination de ce carbone libre.

Enfin, il provoque l'apparition d'un effet de synergie (augmentation des activités des catalyseurs) à la fois dans la réactions de déshydrogénation du cyclohexane, et l'hydrogénolyse de l'hexane, réactions respectivement insensibles et sensibles à la structure des catalyseurs sur les métaux du groupe VIII.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L.LECLERCQ "Surface properties and catalysis by non metals"
Edit. J.P.BONNELLE, B.DELMON, E.DEROUANE, NATO ASI series (1983)
433
- (2) M.BOUDART, S.T OYAMA et L.VOLPE, U.S Patent 4, 515, (1988) 763
- (3) L.VOLPE et M.BOUDART, J.Solid State chem 59 (1985) 332
- (4) J.S LEE, S.T OYAMA et M.BOUDART, J. catal. 106 (1987) 125
- (5) S.T OYAMA, J.C SCHLATTER, J.E METLALFE III et J.M LAMBR. Ind. Eng.
Chem. Res. 27 (1988) 1639
- (6) I. KOJIMA E.MIYAZAKI et I. YASUMORI, J. chem. soc. chem. commun.
(1980) 573
- (7) I.KOJIMA, E.MIYAZAKI, Y.INOVE, I.YASUMORI, J. catal. 73 (1982) 128
- (8) K.J LEARY, J.N MICHAELS et A.M STACY, J. catal. 101 (1986) 301
- (9) G.S RANHOTRA, G.W. HADDIX, A.T BELL et J.A REIMER,
J. catal. 108 (1987) 24
- (10) G.S RANHOTRA, A.T BELL et J.A REIMER, J. catal. 108 (1987) 40
- (11) J. H. SINFELT et D. J. C. YATES, Nature Physical science 229(1971) 27
- (12) J. M. MULLER et F.G. GAULT, Bull. Soc. Chim. Fr.2 (1970) 416
- (13) M. BOUDART et R. LEVY, Science 1981 (1973) 547
- (14) R.J. MADIX , catal. Rev. Sci. and Engrg. 15 (1977) 42
- (15) L. LECLERCQ, K. IMURA, S. YOSHIDA, T. BARBEE et M. BOUDART
"Preparation of Catalysts II" Edit B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs et
G. Poucelet, Elsevier (1970) 628
- (16) M. PROVOST thèse ingénieur Poitiers (1984)
- (17) - I. BARIN et O. KNACKE , Thermochemical properties of inorganic
substances Springer-Verlag, Berlin, (1973)

- (18) - I. LINDAU et W.E. SPICER , J. élect. spectr. 3, 409 (1974)
- (19) - M. REYNAUD , Thèse de 3ème cycle, Lyon (1979)
- (20) - P. E. LARSON , Anal. chem. 44. 1678 (1972)
- (21) - J. H. SCOFIELD , J. Electr. spectr. and Relat. Phenom. 8, 129 (1976)
- (22) - J. SZAJMAN, J.G. JENKIN, R.C.G. LECKEY et J. LIESEGANG , J. elect. spectr. and Relat. Phenom. , 19 , 393 (1980)
- (23) - S. EVANS , R.G. PRITCHARD et J.N. THOMAS , J. elect. spectr. and Relat. Phenom. , 14, 341 (1978)
- (24) - M. EBEL , Surf. Interf. Anal., 2, 173 (1980)
- (25) - J. MENDIALDVA , Thèse d'Etat Lille n° 599 (1983)
- (26) - W.J. CARTER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON , J. electr. spectr. and Relat. Phenom. , 5, 827 (1974)
- (27) - P. BRANT et R.D. FELTMAN , J. electr. spectr. and Relat. Phenom. , 9, 77 (1976)
- (28) - A.J. BRIDGEWATER, R. BURCH et P.C. MITCHELL , J. catal., 78, 116 (1982)
- (29) - P. DUFRESNE , Thèse de docteur - ingénieur Lille (1981)
- (30) - A. D'HUYSSER , Thèse d'Etat Lille (1982)
- (31) R. B. SHALVOY, P.J. REUCROFT, et B. H. DAVIS , J. Catal. 56, 336 (1979)
- (32) K. S. KIM et N. WINOGRAD , Surf. Sci. 43, 625 (1974)
- (33) P. LORENZ, J. FINSTER, G. WENDT, J. V. SALYN, E. K. ZUMADILOV et V. I. NEFEDOV , J. Electron spectroscopie : 16, 267, (1979)
- (34) J. K. GIMZEWSKY, B. O. PADALIA et S. AFROSMAN , J Catal . 55, 250 (1978)
- (35) J.C. VERDINE, G. HOLLINGER et T. M. DUC , J. Phys. chem. 82, 1515 (1978)
- (36) P. DUFRESNE, E. Payen, J. GRIMBIOT, et J. P. BONNELLE , J. Phys. chem. 85, 2344 (1981)

- (37) T. L. Borr , J. Phys. chem. 82, 1801 (1978)
- (38) N. S. Melsityre and M. G. Cook , An chem., 47, 2208 (1975)
- (39)K. T. Ng et D. Hercules , J. Phys. chim. 80, 2094 (1976)
- (40) L. BLANCHARD , Thèse de 3ème cycle à Lille (1984)
- (41)P. DUFRESNE , Thèse de Docteur-ingénieur Lille (1981)
- (42) P. BILOEN et G. T. POTT , J. Catal. 30, 169 (1973)
- (43)J. C. FUGGLE et N. MARTENSSON , J. Elect. Spectr. and Relat. Phenom. 21, 275 (1980)
- (44)A. RODERO , PHD "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of supported transition metal catalysts and electron transfer in carbides, borides and silicides" , Université de South Florida (1976)
- (45) G. HOLLINGER , Thèse université de Lyon (1979)
- (46) D. BALLOY , Thèse de 3ème cycle, Lille (1986)
- (47) B. A. DE ANGELIS et M. SCHIAVELLO , J. Sol. State chem. 21, 67, (1977)
- (48) L. P. KASANSKY and J. P. LAUNAY , Chem. Phys. Let. 51, 242 (1977)
- (49) R. BECHARA , Thèse d'Etat, Lille (1986)
- (50) C. BOLIVAR , Thèse d'Etat , Lyon 1975
- (51) L. RAMQVIST, K. HAMRIN, G. TAMANSSON, A. FAHLLMANC. NORDLING , J. Phys. chem. solids, 30, 1835 (1969)
- (52) L. RAMQVIST, J. Chem. Phys. 41, 159 (1969)
- (53) E. BRINER and R. SENGLET , J. chim. phys, 13, 351 (1915)
- (54) G. MEYER et F.E.C. SCHEFFER , Rec. trav. chim. 46, 1 (1972)
- (55) H.A. BAHR et T. BAHR , Ber. dent. chem. 600, 61, 2177 (1928)
- (56) J. P. COAD et J. C. RIVIERE , Surface sci. 25, 609 (1971)

- (57) R. THOMAS, M.C. MITTELMEIJER-HAZELEGER, F.P.J.M. KERKHOF, J. MOULIN, J. MEDEMA et V.H.J. DE BEER, Proc. of the third. Int. Conf. on Molybdenum. USA, H.F. BARRY et P.C.H. MITCHELL Ed., 261 (1982).
- (58) A. IANNIBELLO, S. MARENGO, F. TRIFIDO et P.L. VILLA in "Preparation of catalysts" II 3 , 65 .B. DELMON Ed. Elseveiser Amsterdam (1979)
- (59) L. SALVATI Jr. L.E. MAKOSKY, J.M. STENCEL, F.R. BROWN et D.M. HERCULES, J. Phys. Chem. 85,3700 (1980)
- (60) D.L. KEPERT. in "Comprehensive inorganic chemistry" , 4, 607 (1975) A.F. TROTMAN-DICKENSON , Ed., Pergamon Press, New York.
- (61) M. DEFAUX, M. che, et C Naccache, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. c, 268, 2255 (1969)
- (62) B. VIDIK Thèse "Controle de l'activité catalytique des carbures de tungstène " Université de Louvin-La-Neuve Belgique (1984)
- (63) J.R. ANDERSON , Structure of metallic catalysts (1975)
- 64) P. C. ABEN, J. C. PLATTENE EUW et B. STOUTHAMER, Proc. 4th Congress Catalysis, Moscou, (1968)
- (65) O. V. NIKOLAJENKO, W. BOSACEK et V. L. DANES, J. Catal. 2 (1969), 127
- (66) R. MUTIN, J. M. BASSET et M. PRETTRE, C. R. Acad. Sci., 273 (1971) 1704
- (67) R. MAUREL et G. LECLERCQ, Bull. Soc. chim. 1971, p.1234
- (68) J. P. BOITIAUX, G.MARTINO et R. MONTARNAL, C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C 281 (1975), p 483.
- (69) J. L. CARTER, J. A. CUSUMANO and J. H. SINFELT, J. Phys. chem. 70 (1966), p 2257
- (70) G. A. MARTIN et J. A. DALMON, C. R. Acad. Sci; Paris, Sér. C286 (1978), p 127
- (71) J. MASSARDIER et G. DALMAI-IMELIK , J. Chim. Phys. 73 (1976), p 890

- (72) A. I. KHARLAMOV, Kinet. Katal. 21, 1, 245, (1980)
- (73) R. TRINO ,Thèse d'état Lille 1985
- (74) P. N. ROSS et P. STONEHART, J. Catal, 39, 298 (1975)
- (75) P. N. ROSS et STONEHART J. Catal, 48, 42 (1977)
- (76) L; LECLERCQ, K. IMURA, S. YOSHIDA, T. BARBEE et M. BOUDART,
Préparation of catalysts II, Elsevier scientific Publishing 3,627
(1979)
- (77) M. PEYROVI ,Thèse de spécialité Lille 1983

