

69899

50376
1990
89

N° d'ordre : 569

50376
1990
89

THESE

Présentée à

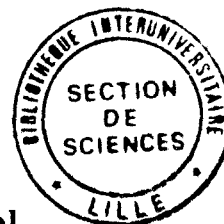
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Ali AL-MAZOUARI
Ingénieur industriel chimiste
de l'Institut Supérieur Industriel
du Hainaut (Charleroi, Belgique)



HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE
SUR DES CATALYSEURS CARBURES DE
TUNGSTENE SUPPORTES SUR
DIFFERENTS OXYDES

soutenue le 11 juillet 1990 devant la Commission d'examen

Membres du Jury :

MM. L. LECLERCQ,
A. FRENNET,
A. MORTREUX,
G. MAIRESSE,
G. LECLERCQ,

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

*A mes Parents
pour leurs sacrifices*

*A mon frère et
A mes deux soeurs*

A ma grande famille

A la mémoire de mon oncle

*Les amis du Laboratoire qui m'ont
apporté leur soutien moral et maté-
riel peuvent avoir ici l'assurance de
ma reconnaissance éternelle*

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

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur L. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordé en initiant cette thèse, pour l'efficacité et la rigueur avec lesquelles il a dirigé cette étude et pour la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard et je le remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Monsieur le Professeur A. FRENNET, Directeur de Recherches à l'Université Libre de Bruxelles (U.L.B) et Monsieur le Professeur A. MORTREUX, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, me font l'honneur d'accepter la charge de rapporteurs. Je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très vive gratitude.

J'associe à ces remerciements Monsieur le Professeur G. MAIRESSE, de l'Université de Valenciennes, qui a accepté de participer au jury d'examiner cette thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Je lui exprime ma profonde gratitude pour les réflexions qu'elle m'a suggérées.

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

J'associe enfin à ces remerciements tous mes collègues du Laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer durant mon séjour.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| | |
| <u>CHAPITRE I</u> : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE | 3 |
| | |
| I - PREPARATION DES CARBURES MASSIQUES | 3 |
| | |
| II - PRETRAITEMENT ET ACTIVITES CATALYTIQUES DES CARBURES MASSIQUES | 5 |
| II.1 - Prétraitements d'activation | 5 |
| II.2 - Réactivité des carbures (dans les réactions autres que l'hydrogénation du monxyde de carbone) | 7 |
| II.2.1 Analogies avec les métaux nobles de la mine du platine | 7 |
| II.2.2 Spécificité des carbures massiques dans des réactions chimiques | 9 |
| II.2.3 Préparation et réactivité des carbures supportés (dans des réactions autres que CO + H ₂) | 10 |
| | |
| III - LES REACTIONS D'HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE : SYNTHESSES FISHER-TROPSH | 11 |
| III.1 - Réactions mises en jeu dans les synthèses Fischer-Tropsch | 11 |
| III.2. - Mécanismes réactionnels | 13 |

| | |
|--|----|
| IV - REACTIVITE DES CARBURES METALLIQUES DANS LES REACTIONS D'HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE | 18 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| <u>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE</u> | 21 |
|--|----|

| | |
|--------------------------------------|----|
| I - TESTS CATALYTIQUES SOUS PRESSION | 21 |
|--------------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| I.1 - Dispositif expérimental | 21 |
| I.2 - Analyse des produits de réaction | 26 |
| I.2.1 Analyse en ligne sous pression | 26 |
| I.2.2 Conditions d'analyses | 28 |
| I.2.3 Calculs du bilan de la réaction | 34 |
| I.2.4 Analyse par chromatographie couplée avec la spectrométrie de masse | 38 |

| | |
|---|----|
| II - ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (S.P.X.) | 41 |
|---|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| II.1 - Principe | 41 |
| II.2 - Analyse qualitative | 41 |
| II.3 - Analyse quantitative | 45 |

| | |
|--------------------------------|----|
| III - MESURES DE CHIMISORPTION | 48 |
|--------------------------------|----|

| | |
|----------------------|----|
| III.1 - Appareillage | 48 |
| III.2 - Isotherme | 50 |

| | |
|--|----|
| IV - ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X | 50 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| IV.1 - Principe : Méthode de DEBYE et SCHERRER | 50 |
|--|----|

| | |
|---|-----------|
| IV.2 - Appareillage | 51 |
| CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS | 53 |
| I - PREPARATION DES CATALYSEURS | 53 |
| I.1- Catalyseurs massiques | 53 |
| I.1.1 Préparation du carbure de ditungstène (hémicarbure) : "W ₂ C" | 53 |
| I.1.2 Préparation du carbure de tungstène : "WC" | 54 |
| I.2 - Catalyseurs supportés | 54 |
| I.2.1 Préparation du précurseur oxyde | 54 |
| I.2.2 Carburation après réduction | 54 |
| I.2.3 Carburation directe | 56 |
| II - COMPOSITION CHIMIQUE DES CATALYSEURS | 58 |
| II.1 - Dosage des métaux | 58 |
| II.2 - Dosage du carbone | 58 |
| II.3 - Composition chimique des catalyseurs massiques | 59 |
| II.4 - Composition chimique des catalyseurs supportés | 60 |
| III - STRUCTURE DES CARBURES MASSIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X | 63 |
| IV - CARACTERISATION DES PROPRIETES DE SURFACE | 68 |
| IV.1 - Par mesures de chimisorption : Adsorption de CO | 68 |
| IV.1.1 Catalyseurs massiques | 68 |
| IV.1.2 Catalyseurs supportés | 72 |

| | |
|--|------------|
| IV.2 - Caractérisation physico-chimique de surface par analyse ESCA (X.P.S.) | 76 |
| IV.2.1 Etude par X.P.S. des catalyseurs massiques | 76 |
| IV.2.2 Etude par X.P.S. des catalyseurs supportés | 91 |
| V - CONCLUSION | 114 |

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES CARBURES DE TUNGSTENE DANS LES REACTIONS DE FISCHER-TROPSCH

115

| | |
|--|------------|
| I - ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES OPERATOIRES | 115 |
| I.1 - Influence de la composition du gaz de synthèse : H_2/CO | 116 |
| I.2 - Température de réaction | 125 |
| I.3 - Vitesse spatiale (VVH) | 125 |
| I.4 - Distribution des produits obtenus | 134 |
| II - ACTIVITE ET SELECTIVITE DES CATALYSEURS MASSIQUES | 136 |
| II.1 - Activité et sélectivité du précurseur oxyde WO_3 | 136 |
| II.2 - Activité et sélectivité du carbure de tungstène WC800 | 136 |
| II.3 - Activité et sélectivité du carbure de tungstène W_2C665 | 138 |

| | |
|---|-----|
| III - INTERPRETATION DES RESULTATS POUR LES CATALYSEURS MASSIQUES | 138 |
| IV - ACTIVITE ET SELECTIVITE DES CARBURES DE TUNGSTENE SUPPORTES | 146 |
| IV.1 - Carbure de tungstène sur alumine | 146 |
| 1 - Essai d'un traitement carburant par CO "in situ" | 146 |
| 2 - Comparaison avec des catalyseurs carbures (K ₀ et I ₁) (par Eurotungstène de Grenoble) | 150 |
| 3 - Comparaison avec un catalyseur à base de rhodium (Rh/Al ₂ O ₃) | 150 |
| IV.2 - Carbure de tungstène sur oxyde de titane | 151 |
| 1 - Précurseur (WO _x /TiO ₂) : WOT (To) | 151 |
| 2 - Comparaison des différents modes de carburation | 151 |
| IV.3 - Réactivité des carbures de tungstène sur ZrO ₂ , CeO ₂ , SiO ₂ et TiO ₂ préparés par carburation directe | 157 |
| 1 - Activité et sélectivité des précurseurs oxydes | 157 |
| 2 - Réactivité des phases carburées | 160 |
| IV.4 - Modification de la réactivité par addition d'un promoteur (carbonate de potassium) | 161 |
| 1 - Influence de promoteur sur l'activité et la sélectivité | 161 |
| 2 - Comparaison de l'évolution de la surface active avant et après le test catalytique par analyse X.P.S. | 161 |
| V - CONCLUSION | 166 |

**DISCUSSION GENERALE ET INTERPRETATION
DES RESULTATS EXPERIMENTAUX**

169

CONCLUSION GENERALE

175

INTRODUCTION

Les synthèses de Fisher-Tropsch consistant à transformer catalytiquement les mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$, issus soit de la gazéification des résidus pétroliers ou du charbon, soit du vaporéformage du gaz naturel, en hydrocarbures et composés oxygénés sont une voie intéressante de diversification des sources de matières premières. De plus, l'avènement de l'essence sans plomb a motivé le développement de procédés conduisant à la synthèse d'alcools supérieurs légers ($\text{C}_2\text{-C}_5$) utilisés soit en tant que carburant, soit en tant que compatibilisants du méthanol ajouté aux essences ou comme additifs pour améliorer l'indice d'octane sans addition de plomb.

Pour la plupart des catalyseurs à base de métaux de transition supporté sur oxyde utilisés dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone, les phases superficielles peuvent être considérées comme des systèmes catalytiques composés de métal-oxygène-carbone qui sont souvent transformés partiellement en phases carbures dans les conditions de réaction. Malgré la littérature abondante sur les synthèses Fischer-Tropsch, le rôle catalytique des phases carbures reste obscur surtout en ce qui concerne leur participation à la composition des sites. Pourtant, il s'avère que la vitesse d'hydrogénation du monoxyde de carbone semble étroitement reliée à la formation de carbure superficiel comme l'atteste plusieurs auteurs (1-7) qui ont observé une augmentation de l'activité du catalyseur pendant la carburation de celui-ci par le mélange réactionnel.

Cependant, certains travaux (8) suggèrent que la phase carbure est responsable d'une rapide désactivation du catalyseur.

La majeure partie des études réalisées sur les catalyseurs à base de carbure, utilisés dans différentes réactions chimiques sont des composés

massiques. De nombreuses méthodes de préparation (1) 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 de catalyseurs et d'obtenir des stoechiométries métal-carbone (type carbure) bien déterminées. Il nous a semblé intéressant d'appliquer les progrès réalisés dans les synthèses de carbures métalliques massiques à des catalyseurs à base de carbure de tungstène supporté sur différents oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2). Notre étude fait suite à des essais d'hydrogénation du monoxyde de carbone sur des carbures mixtes supportés sur alumine en microréacteur sous une pression de 50 bars (5 MPa). Elle a été menée dans le cadre d'un contrat européen (n° ST.25.0467.) intitulé : "Pseudo-métaux (carbures, nitrures) substitués possibles des métaux de la mine du platine en catalyse".

Dans la recherche de nouveaux matériaux catalytiques, il est important de trouver des réactions spécifiques pour lesquelles ces catalyseurs auront une meilleure activité ou une meilleure sélectivité. Il nous a semblé que les réactions de synthèse Fischer-Tropsch pouvaient être des réactions spécifiques des carbures. Dans une première partie, nous avons étudié l'influence des paramètres cinétiques tout en mettant au point les analyses des produits de réaction. Puis nous avons mis en évidence la spécificité des phases carbures supportées sur alumine et oxyde de titane en soulignant l'importance de l'étape de carburation sous des agents carburants différents. Dans ce but, nous avons comparé à un catalyseur de référence à base de rhodium qui présente pour ces réactions une activité et une sélectivité très particulières. Dans la littérature, il semble que les catalyseurs les plus actifs ou les plus sélectifs pour la formation d'alcools sont ceux qui associent des phases métalliques et des phases oxydes.

Nous avons donc étudié plus particulièrement l'interaction du carbure de tungstène avec des phases oxydes en mesurant le taux de carburation superficielle qui varie avec le support par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X. ou E.S.C.A.) avant et après les tests catalytiques.

Dans une dernière partie, nous avons voulu voir si comme pour les catalyseurs classiques, il était possible de modifier les sélectivités par des promoteurs tels que le potassium ou l'oxyde de cérium.

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I - PREPARATION DES CARBURES MASSIQUES

Les carbures de métaux de transition sont des matériaux bien connus en métallurgie pour leurs propriétés réfractaires dues à leur stabilité thermique, ils sont de plus inertes chimiquement et ont une grande dureté mécanique (12-14).

Les méthodes de synthèse des carbures pour la catalyse sont d'abord inspirées des préparations des poudres de frittage en métallurgie. Les méthodes générales sont rassemblées dans le tableau I (1). Au départ, l'objectif était d'obtenir des produits puis de stoechiométrie bien définie pour cela la voie la plus simple consiste à faire réagir le métal avec le carbone à haute température en s'appuyant sur les diagrammes de phases (20). Les carbures obtenus présentent alors une très faible surface spécifique (de l'ordre de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (15). Cette limitation dans l'obtention de phases très divisées a longtemps constitué le principal handicap pour l'utilisation des carbures en catalyse hétérogène. A partir des précurseurs du type métaux carbonyles, halogénures et oxydes de métaux de transition des carbures massiques de grandes aires superficielles ont été synthétisés tout en essayant de minimiser le dépôt de carbone libre (de type polymérique). PALANKER et coll. (21,22) ont optimisé la préparation du précurseur acide tungstique (H_2WO_4) obtenu avec une aire spécifique de $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Mais la réduction sous hydrogène à 550°C puis la carburation par le monoxyde de carbone ramenaient cette aire à $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Tableau 1 :Méthodes générales de préparation des nitrures
et des carbures de métaux de transition (1)

| Méthode | Réaction | Exemple |
|--|---|--|
| Réaction directe des métaux avec le carbone par fusion ou frittage, des hydrures de métaux avec le carbone en atmosphère confinée ou sous vide | $Me + C \rightarrow MeC$ | WC-AEG commerciaux obtenus à AEG-TELEFUNKEN |
| Réaction directe des métaux avec le diazote | $Me + N_2 \rightarrow MeN$ | |
| Réaction directe des oxydes de métaux et du carbone en excès en atmosphère confinée ou réductrice | $MeO + C \rightarrow MeC + CO$ | WC-PWA par PRATT et WHITNEY AIRCRAFT (MeO = WO ₃) |
| Réaction directe des oxydes de métaux avec l'ammoniac | $MeO + NH_3 \rightarrow MeN + H_2O$ | TiN, Mo ₂ N et W ₂ N (MeO = TiO ₂ , MoO ₃ et WO ₃) |
| Réaction des métaux avec des gaz réducteurs | $Me + CO \rightarrow MeC + CO_2$ $Me + C_xH_y \rightarrow MeC + H_2$ | Me = Mo, Co, Ti C _x H _y = CH ₄ ou C ₄ H ₁₀ |
| Réaction des halogénures des métaux avec l'hydrogène ou décomposition des métaux carbonyles en présence d'hydrogène ou gaz | $MeCl_6 + C_xH_y + H_2 \rightarrow MeC + HCl + C_mH_n$ $Me \text{ carbonyl} + H_2 \rightarrow MeC + (CO, CO_2, H_2, H_2O)$ | MeCl ₆ = WCl ₆ Me carbonyl = Mo (CO) ₆ MeC = MoC, MoO _x C _y |

En utilisant une méthode de condensation de vapeurs issus d'un mélange de gaz réactifs ($\text{Mo}(\text{CO})_6$ avec H_2 ou CO), LECLERCQ et coll. (1,9,10) ont obtenu des tailles de particules d'oxycarbures de molybdène de l'ordre de 10 nm. Les surfaces spécifiques correspondantes varient entre 15 et 60 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces oxycarbures pouvaient ensuite être activés par des prétraitements sous hydrogène ou avec des agents carburants.

BOUDART et coll. (11,23,24) ont réalisé des synthèses de carbures de tungstène et molybdène par des réactions d'oxydes précurseurs à température programmée avec un mélange carburant $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Un oxyde de faible aire (10 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) était alors transformé en un carbure de grande surface spécifique (de 50 à 100 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) en une seule étape. Ces auteurs ont montré qu'il était intéressant de carburer les nitrures (W_2N ou Mo_2N) pour diminuer les dépôts de carbone graphitique (23).

En outre, ces réactions de transformation nitrure-carbure sont des réactions topotactiques : le produit solide résultant de cette transformation possède une ou plusieurs directions cristallographiques parallèles aux directions cristallographiques du cristal parent. OYAMA et coll. (25) ont généralisé la préparation des carbures du groupe IV B et VI B en programmation linéaire de température. Ils ont souligné l'importance des paramètres expérimentaux tels que le débit total du gaz réactionnel lorsque la vitesse spatiale augmente la surface spécifique des carbures croît parallèlement. Ce phénomène a été attribué à l'élimination de la vapeur d'eau formée au cours de la réduction des précurseurs oxydes.

Un essai de contrôle du carbone graphitique déposé et de la stoechiométrie C/W lors de la synthèse du carbure de tungstène a été réalisé en carburant sous un mélange CO/CO_2 (26). La quantité de carbone déposé et le rapport $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$ peuvent être ajustés par la variation du rapport des pressions partielles $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ qui modifie l'équilibre de la réaction de BOUDOUARD ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) conduisant à un dépôt de carbone superficiel qui peut diffuser dans le réseau.

II - PRETRAITEMENT ET ACTIVITES CATALYTIQUES DES CARBURES METALLIQUES

II.1 - PRETRAITEMENTS D'ACTIVATION

Au cours de leur synthèse, les carbures métalliques sont contaminés par du carbone graphitique et par de l'oxygène incorporé lors de la préparation ou pendant le traitement de passivation. Les carbures qui

présentent en catalyse un comportement métallique ont été activés sous vide ou sous hydrogène selon les méthodes généralement utilisées pour les métaux.

a) Activation sous vide

KOJIMA et coll. (31,32) ont montré que l'activation des carbures est associée au nettoyage de l'oxygène superficiel sur les carbures de métaux de transition. C'est ainsi que pour TiC et TaC, l'oxygène est éliminé en chauffant sous vide vers 1000°C et à 600-700°C pour Mo₂C, W₂C et WC. L'élimination complète de l'oxygène de surface a été vérifiée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S). Ce traitement sous vide augmente rapidement l'activité catalytique de WC dans l'hydrogénation de l'éthylène. Par contre, dans le cas de HfC, NbC et ZrC, bien que l'oxygène ait été totalement éliminé à 1100°C sous vide, aucune activation n'a été observée dans l'hydrogénation de l'éthylène (32).

b) Activation sous hydrogène

VIDICK et coll. (26) ont montré par X.P.S. qu'un traitement d'activation du WC sous un mélange 50% H₂ dans l'argon pendant 16 heures à 300°C est suffisant pour réduire la surface oxydée pendant la passivation. Un résultat identique a été trouvé pour le carbure de molybdène (20). En outre, BOUDART et coll. (24) ont observé qu'il était possible d'éliminer le carbone polymérique à la surface de Mo₂C sous hydrogène à haute température (847°C) et même d'optimiser ainsi l'aire superficielle en se basant sur le maximum de formation de CH₄ par TPR. L'élimination du carbone polymérique est alors catalysée par Mo₂C, les sites catalytiques étant régénérés par la réaction d'hydrogénation du carbone ce qui constitue un exemple de comportement autocatalytique.

Il était intéressant de contrôler si l'élimination d'oxygène ou du carbone polymérique avait un effet sur le carbone de type carbidique. LEARY et coll. (33) ont utilisé la réduction et la désorption en températures programmées (TPR et TPD) afin de déterminer la mobilité de l'oxygène et du carbone pendant l'activation de Mo₂C. Ces auteurs ont montré que les spectres de TPR de l'oxygène adsorbé sont constitués par deux pics d'eau. Le premier pic est dû à l'oxygène superficiel, le second provient de l'oxygène qui diffuse pendant la montée en température de la zone massique vers la surface. Simultanément en TPR, sont observés des pics de CO, CO₂, CH₄ et C₂H₆. Les auteurs en concluent que l'oxygène dissous dans le solide ne peut pas être éliminé par TPD ou TPR sans élimination de carbone carbidique en sous-couche. Il semble alors préférable de compléter ou de remplacer le prétraitement sous hydrogène par un traitement sous mélange carburant comme l'a fait BELL et coll. (34,35). Le but du traitement est alors d'assurer la carburation de toute trace d'atome métallique présent à la surface.

II.2 - REACTIVITE DES CARBURES (dans des réactions autres que l'hydrogénation du monoxyde de carbone)

Les réactions catalysées par les carbures métalliques peuvent être classées en deux groupes (36) :

- Les réactions d'oxydation dans lesquelles les carbures sont moins actifs que leur métal parent telles que l'oxydation de l'hydrogène (16), du CO (15), de l'ammoniac (37).

- Les réactions en atmosphère réductrice (CO, hydrocarbures en présence d'hydrogène) qui sont plus typiques de la catalyse par les métaux nobles et pour lesquelles les carbures sont plus actifs que le métal parent.

Les premières réactions sur les carbures métalliques ont été des réactions de déshydrogénation du cyclohexane et de l'éthylbenzène en styrène (38,39). La comparaison des activités des carbures des métaux des groupes IV à VI indiquait que ceux du groupe VI étaient les plus actifs.

II.2.1 - Analogies avec les métaux nobles de la mine du platine

L'intérêt pour les carbures s'est accru lorsqu'on a observé des analogies de comportement catalytique entre les carbures et les métaux nobles de la mine du platine. C'est ainsi que MULLER ET GAULT (40) ont remarqué qu'en étudiant la réaction d'isomérisation du 1, 1, 3 triméthyl cyclopentane sur des films de tungstène, l'activité se modifiait après une période d'induction et ils obtenaient alors une sélectivité importante en faveur de la formation du xylène qui ressemblait plus à celle du platine ou du palladium qu'à celle du tungstène. La formation de carbure de tungstène pouvait expliquer la variation d'activité et de sélectivité du tungstène. Un effet du même type a été observé par SINFELT et coll. (41) dans l'hydrogénation de l'éthane sur un catalyseur au molybdène. A partir du métal, l'activité augmente en fonction du temps de réaction de l'éthane, jusqu'à un état stationnaire correspondant à la transformation du molybdène métal en carbure Mo_2C , l'activité du carbure étant environ 60 fois plus grande que celle du métal et ressemblait à celle du ruthénium. De la même façon, LEVY et BOUDART (42) ont trouvé des analogies qualitatives entre l'activité du carbure de tungstène et le platine dans l'isomérisation du néopentane.

Toutes ces analogies de réactivité des carbures avec les métaux du groupe VIII de la classification périodique peuvent s'expliquer par la structure électronique des carbures et notamment par le transfert électronique du métal vers le carbone. Le sens de ce transfert a donné lieu à de nombreuses

controverses. Ainsi, on expliquait que la stabilité (et l'énergie de liaison métal-carbone) passe par un maximum en fonction de la position du métal de transition dans la classification périodique, par remplissage de la bande liante puis antiliante par le transfert électronique du carbone dans la bande d du métal. Par contre, RAMQUIST et coll. (43,44) ont montré par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S. ou E.S.C.A) que pour les carbures des métaux de transition des groupes IV, V et VI, le spectre E.S.C.A. du carbone (C_{1s}) se compose d'un doublet comportant une raie à 285 eV pour le carbone graphitique ou de contamination, tandis que le carbone de type carbure présente une raie de plus basse énergie de liaison indiquant un carbone chargé négativement. Le glissement chimique pour le carbone de type carbure est plus grand pour les carbures du groupe IV et varie de 2 à 4 eV du groupe VI au groupe IV, selon l'échelle d'électronégativité de Pauling. Inversement, le métal de transition se comporte comme un donneur d'électron plutôt chargé positivement dans le carbure avec des énergies de liaison plus grande que le métal pur.

Les travaux théoriques de SIEGEL (45) et GELATT et coll. (46) ont résolu la contradiction apparente du sens du transfert électronique en suggérant que le transfert simultané d'électrons du carbone au métal et le remplissage de la bande d ne sont pas antinomiques. En effet, si la largeur de la bande d diminue par formation du carbure, cette bande peut perdre des électrons et cependant être remplie à un niveau plus élevé que la bande originale plus large du métal pur. Dans la formation du carbure à partir du métal, du fait de l'augmentation du paramètre de maille, la largeur de la bande d du métal diminue comme l'a prévu la théorie de HEINE (47) (variation en $1/a^5$).

D'autres travaux de recherche ont eu pour but de trouver des corrélations entre la structure électronique du WC et l'activité catalytique, pour expliquer les ressemblances de WC et Pt, plusieurs auteurs (48,49) ont également trouvé des analogies entre la structure électronique du WC et Pt par spectroscopie X.P.S. et S.X.A.P.S. (Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy). WC ressemble plus au platine qu'au W. La densité d'état au niveau de Fermi de WC présente des similitudes avec celle du Pt par contre au-dessus du niveau de Fermi, WC possède beaucoup plus de niveaux d'énergie inoccupés. Le comportement chimique de WC de type métallique est celui d'un accepteur d'électron comme l'a montré OHKUBO et coll. (50) qui ont calculé par la méthode d'Hückel extrapolée que la structure électronique des monocarbures des groupes IV et V peut être corrélée avec leurs activités dans la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène : la constante de vitesse de cette réaction augmente avec la contribution des orbitales inoccupées les plus basses d_{t_2g} .

II.2.2 - Spécificité des carbures massiques dans des réactions chimiques

Les réactions les plus étudiées sur les carbures métalliques sont :

- Les réactions d'hydrogénation de l'éthylène (31-33,51); du propène (54) (où la stoechiométrie du carbure de titane TiC_X influence l'activité catalytique qui est plus grande quand X diminue de 0,9 à 0,6) et du benzène (51,53)
- Les réactions de déshydrogénation du cyclohexane (20,51) et de l'éthylbenzène (19)
- Les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation d'hydrocarbures saturés qui peuvent modéliser les réactions de réformage pétrolier (10,20,28,41,42).

Pour toutes ces réactions qui font référence à des carbures massiques, les activités restent très inférieures à celle du platine comme l'ont montré dans leur revue OYAMA et HALLER (54). Aussi pour espérer concurrencer le platine, les catalyseurs à base de carbures devront d'abord être synthétisés avec des aires superficielles plus importantes en passant à des phases carbures supportées, de plus il faudra rechercher des réactions spécifiques des carbures pour lesquelles les sélectivités peuvent être améliorées par rapport au Pt ou aux métaux nobles. Les progrès réalisés dans ces domaines ont donné lieu à plusieurs brevets soulignant la spécificité des carbures dans certaines réactions.

C'est ainsi que même si en général pour les réactions d'oxydation, l'activité des carbures reste inférieure aux métaux purs, la sélectivité importante des carbures (borures et nitrures) du groupe IV et V dans la réaction d'oxydation sélective de l' α -méthylacroléine en acide méthacrylique a été exploitée dans le brevet de BLJUMBERG (55). De même, RYCHECK et PEWELLA (56) ont breveté les carbures (nitrures et siliciures) des métaux du groupe VI (VII et VIII dans l'hydrogénation de monooléfines pour laquelle Mo_2C et WC sont les catalyseurs les plus actifs. D'autres réactions où le carbure de tungstène présente des sélectivités intéressantes, ont été étudiées par HORANYI et coll. (58,59) : dans l'hydrogénation de composés carbonyles et nitrés (57-59) ou dans la réduction en phase liquide de la butadione (biacétyle) en acétoïne où l'activité du WC est comparable à celle du platine tandis que la sélectivité atteint 100% pour WC alors que sur le Pt la sélectivité est plus faible à cause de la réduction de l'acétoïne (59).

II.2.3 - Préparation et réactivité des carbures supportés (dans des réactions autres que $\text{CO}+\text{H}_2$)

Très peu d'études concernent les carbures métalliques supportés. L'augmentation des aires spécifiques ainsi recherchées s'est surtout faite à partir des composés massiques qui comportent des phases mieux définies. Les premiers carbures supportés ont donné lieu à des brevets dans l'industrie pétrolière pour les réactions de réformage d'hydrocarbures (61). Les précurseurs étaient des oxydes de molybdène, tungstène, cobalt et nickel supportés sur alumine, silice et silice-alumine qui étaient carburés sous CO.

Cette carburation augmentait l'activité des carbures dans l'hydrocraquage des charges lourdes. De même, la préparation de carbure de tungstène sur différents supports (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , zéolites, terres rares, etc...) (62) a été réalisée à partir d'oxyde de tungstène qui était nitruré par l'ammoniac à 750°C pendant 16 heures. Le nitrure de tungstène W_2N était ensuite transformé en carbure par un mélange $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ à 750°C pendant 17 heures. Ces catalyseurs ont été testés dans des réactions de déshydrogénation, désalkylation et craquage d'hydrocarbures, la molécule modèle étant le méthylcyclohexane.

Nos travaux antérieurs en collaboration avec Eurotungstène (28,29) (actuellement CERMEP Grenoble) ont porté sur des catalyseurs à base de carbures mixtes de molybdène et de tungstène supportés sur alumine et sur charbons actifs en vue de leur utilisation dans le réformage pétrolier.

Sur alumine, les catalyseurs ont une activité supérieure d'un facteur 100 à celle des carbures massiques. De plus, si on les compare aux catalyseurs supportés sur charbons actifs, ils sont moins hydrogénolysants plus isomérisants mais un peu moins cyclisants à 500°C . Par contre, une augmentation de température de (500 à 550°C) semble améliorer considérablement la sélectivité en défavorisant l'hydrogénolyse par rapport à la cyclisation pour les carbures supportés sur alumine. Pourtant, l'activité et la sélectivité des carbures restent inférieures à celles du platine bien que pour certaines compositions, la sélectivité en benzène est supérieure à celle du platine dans le réformage de l'hexane.

D'autres réactions conduisant à une spécificité du carbure de tungstène supporté ont été étudiées. C'est ainsi que WILLIS (60) a montré que WC/SiO_2 présente une activité plus élevée que les oxydes WO_3 et WO_2 supportés sur silice avec une sélectivité de plus de 99% à 480°C dans la réaction de métathèse du stilbène avec l'éthylène pour la formation de styrène. En partant des oxydes de tungstène, la réaction présente une période d'induction, pendant laquelle l'activité augmente lentement, correspondant à la formation de la

phase carbure. Cette période d'induction est supprimée lorsque le carbure de tungstène est préparé préalablement par carburation sous CO à des températures supérieures à 550°C.

III - LES REACTIONS D'HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE : SYNTHESSES FISCHER-TROPSCH

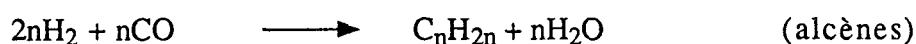
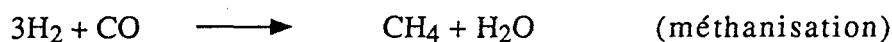
III.1 - REACTIONS MISE EN JEU DANS LES SYNTHESSES FISCHER-TROPSCH

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

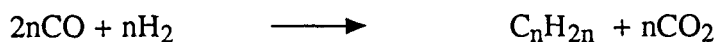
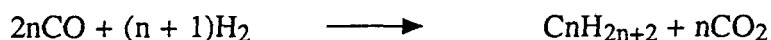
III.1.1 - Réactions de synthèse d'hydrocarbures :

La formation de ces hydrocarbures est schématisée par les réactions suivantes :

- production d'eau :



- production de gaz carbonique :

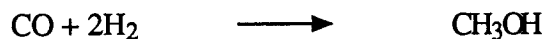


La réaction la plus simple est la réaction de méthanisation qui conduit au méthane, seul produit pouvant atteindre une sélectivité de 100%. Cette réaction est utilisée industriellement comme traitement de finition des effluents de reformage à la vapeur d'eau du naphta ou du gaz naturel, on

élimine ainsi sous forme de méthane les dernières traces de monoxyde de carbone.

III.1.2 - Réactions de synthèse de produits oxygénés

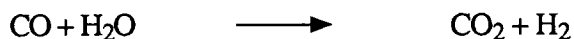
Les principaux produits les plus couramment rencontrés dans la littérature sont le méthanol et les alcools supérieurs surtout linéaires :



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

III.1.3 - Réactions secondaires

- Réactions de conversion du CO (water gaz shift) :



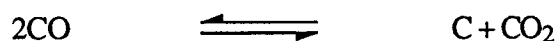
- la gazéification à l'eau du coke/carbone :



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

III.1.4 - Réactions modifiant la surface du catalyseur

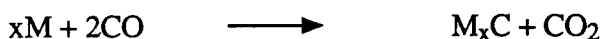
- La réaction de Boudouard qui est la dismutation du CO :



à la suite de laquelle le carbone formé peut polymériser pour donner d'importants dépôts de coke qui inhibent la réaction par recouvrement des

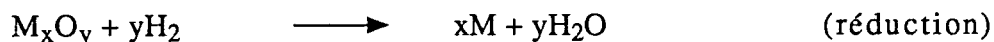
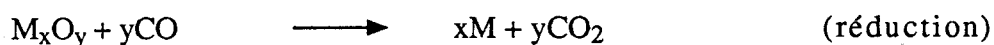
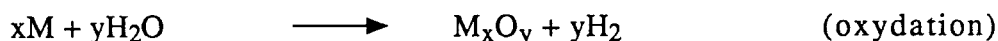
sites actifs du catalyseur en bouleversant totalement sa structure et en affaiblissant sa résistance mécanique.

- Formation de carbure superficiel



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

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

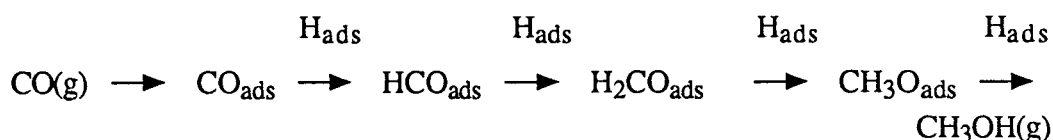


III.2 - MECANISMES REACTIONNELS

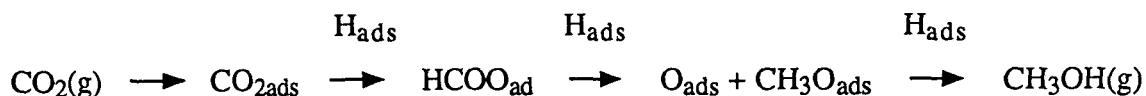
III.2.1 -Synthèse du méthanol

Les premiers catalyseurs les plus actifs et les plus sélectifs dans la production du méthanol ont été développés industriellement par ICI. Ces catalyseurs sont à base de Cu/ZnO/Al₂O₃. De nombreuses revues ont été publiées sur la synthèse du méthanol dont une plus récente (63) bien documentée qui fait le bilan des études expérimentales et des mécanismes proposés.

Le mécanisme de la synthèse du méthanol à partir de CO/H₂ se différencie de celui à partir des mélanges CO/CO₂/H₂ et CO₂/H₂ (64-67). Le mécanisme suivant établi à partir d'études cinétiques avec marquages isotopiques sur catalyseurs à base de cuivre apparaît comme un mécanisme probable :



avec l'adjonction de CO_2 dans le mélange de synthèse le mécanisme de la synthèse du méthanol fait intervenir des espèces formiates :



L'hydrogénation des espèces formiates de surface est proposée comme étape cinétiquement déterminante et l'activité en méthanol est proportionnelle à la surface métallique du cuivre.

Le rôle des espèces carbonates comme précurseur d'intermédiaires réactionnels formiates a été souligné (68) en relation avec le rôle des lacunes en oxygène d'oxydes mixtes tels que $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (69) susceptibles de favoriser le stockage d'hydrogène. Des mesures de thermodésorption à températures programmées de l'hydrogène corrobore le rôle essentiel des sites du support situés au voisinage du cuivre vis à vis du stockage d'hydrogène. Le site actif est alors constitué d'un site mixte comprenant un site métallique (Cu°) et d'un réservoir d'hydrogène du support oxyde situé à proximité immédiate comme dans le cas des chromites de cuivre (70,71).

III.2.2. Les réactions de synthèse Fischer-Tropsch

Il semble y avoir un consensus dans la littérature (72-80) pour s'accorder sur un mécanisme de production d'aldéhydes, d'alcools et d'hydrocarbures basé sur des intermédiaires connus pour ces types de produits (Fig. 1).

Le schéma réactionnel proposé explique la production d'alcools linéaires saturés en bout de chaîne et d'alcanes linéaires, chaque famille ayant une distribution spécifique selon SCHULZ-FLORY (80-81). Les valeurs α des coefficients de propagation pour les alcools (autres que le méthanol) et les hydrocarbures sont égales pour les catalyseurs Cu-Co-Al (81) et les catalyseurs à base de rhodium (79,80) ce qui indique que ces produits se forment à partir des mêmes intermédiaires.

De plus, pour les catalyseurs à base de rhodium, la même énergie d'activation apparente (28 Kcal.mol^{-1}) a été trouvée pour les hydrocarbures, les alcools et les aldéhydes ce qui est en faveur d'un même intermédiaire de réaction avec une même étape déterminante (certainement la dissociation de CO) (79,80). En outre, l'insertion de CO dans la propagation de chaîne C-C représente une étape de terminaison plutôt qu'une étape de propagation dans la réaction de polymérisation (77,78,80). Enfin, des études avec du CO marqué ont montré que pour les alcools ou aldéhydes, le carbone en α du groupement fonctionnel provient du CO inséré (75).

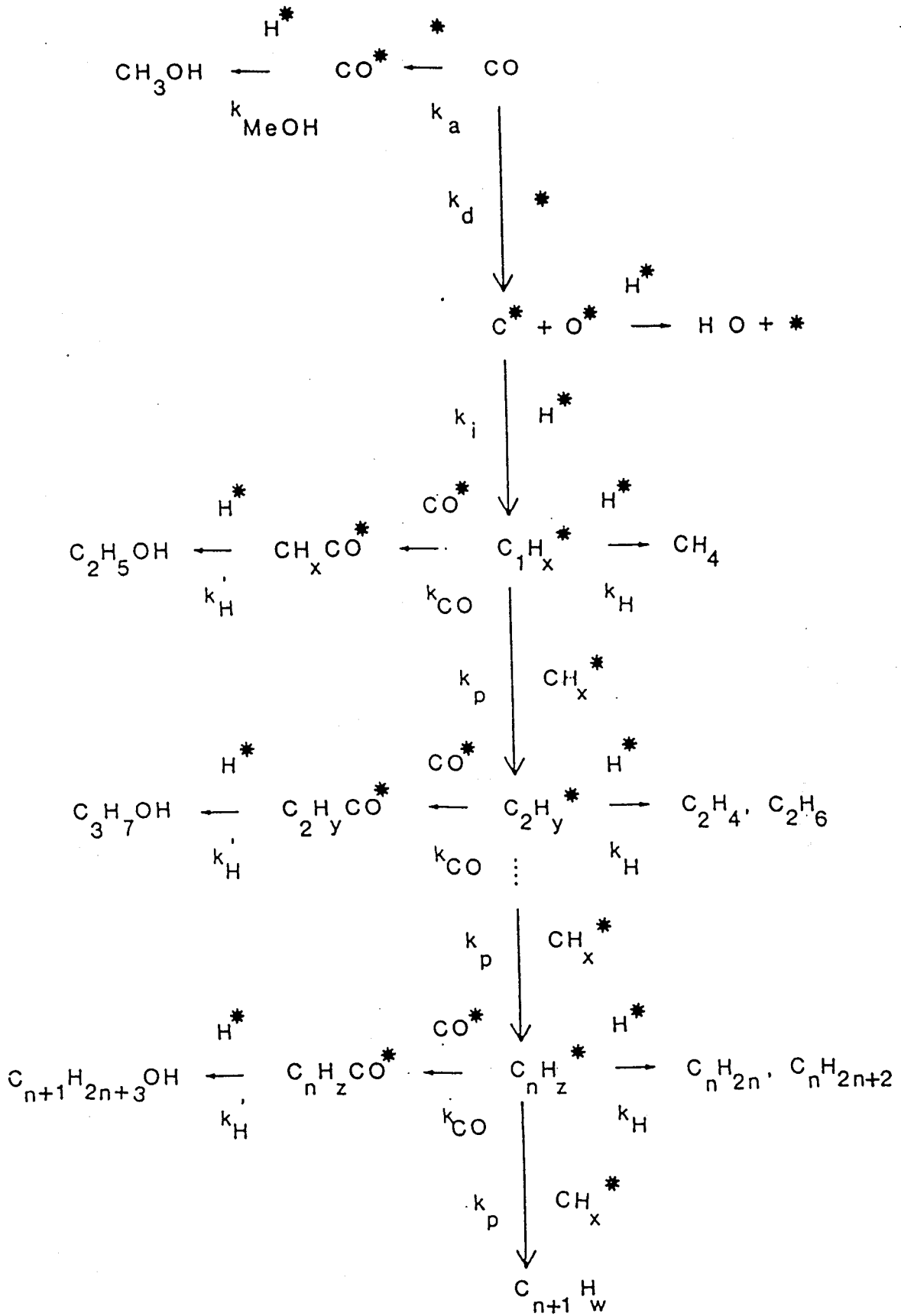


Figure 1 : Schéma réactionnel de la formation des alcools supérieurs à partir de gaz de synthèse

III.2.3 - Les différents types de catalyseurs

a) Catalyseurs de synthèse du méthanol

α - Catalyseurs à base de zinc

Les premiers catalyseurs sont des oxydes mixtes de chrome et de zinc et ils ont été utilisés industriellement par BASF (1923) à hautes températures et fortes pressions (250-400°C, 300 bars).

Ce catalyseur était très sensible au soufre.

β - Catalyseurs à base de cuivre

Les premiers catalyseurs à base de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ travaillant entre 150-250 bar ont été introduits en Pologne en 1952 (82). Ils furent supplantés en 1966 par les catalyseurs de la firme ICI (G.B) actifs à plus basse pression (70-100 bar). En outre, ces catalyseurs étaient très sélectifs (99% en méthanol) mais également très sensibles aux poisons ce qui nécessitait un gaz de synthèse purifié (83).

χ - Catalyseurs à base de métaux nobles

Avant la découverte de POUTSMA et coll. (84), les métaux tels que Pd, Pt, Ir étaient généralement considérés comme des catalyseurs peu actifs en synthèses Fischer-Tropsch formant de plus de grandes quantités de méthane (85-87), en comparaison des catalyseurs classiques à base de cobalt, de fer ou de ruthénium très actifs pour la synthèse d'hydrocarbures supérieurs. Ce fait a été confirmé par les travaux de VANNICE (88) qui a montré qu'à 275°C les métaux nobles supportés sur alumine étaient environ 100 fois moins actifs que le meilleur ruthénium.

POUTSMA et coll. (84) ont montré que les métaux (Pd, Pt, Ir) produisaient du méthanol avec une sélectivité importante à haute pression ce qui a déclenché l'apparition de nombreux travaux pour tenter d'élucider le rôle de la dispersion des métaux, de la nature du support et de l'influence de promoteurs sur l'activité et la sélectivité en méthanol. C'est ainsi que UNION CARBIDE a obtenu des sélectivités supérieures à 95% sur des catalyseurs à base de Pd, Pt, Rh grâce à l'addition de promoteurs Li, Mg, Ba (89).

Le rôle du support et la dispersion du métal ont été étudiés par ICHIKAWA et coll. (90,91) qui ont conclu que les composés oxygénés sont favorisés sur des supports basiques et que pour le Pd les gros cristallites sont préférables puisque les grandes dispersions conduisent à la formation de méthane. En outre, le rôle majeur de la morphologie des cristallites de Pd a été

souligné par HICKS et BELL (92), en effet, ils ont montré que les plans (100) étaient trois fois plus actifs que les plans (111). De plus, l'activité supérieure du Pd/La₂O₃ comparée à celle du Pd/SiO₂ (facteur 7,5) les amenaient à conclure que "l'effet morphologique" sur la synthèse du méthanol s'accompagnait d'un "effet électronique" résultant d'un transfert de charge du support La₂O₃ aux clusters de Pd.

b) Catalyseurs de synthèse d'alcools supérieurs

α - Les catalyseurs de synthèse du méthanol modifiés

Depuis longtemps, on sait qu'en ajoutant des composés alcalins ou alcalino-terreux à des catalyseurs typiques de la synthèse du méthanol, on pouvait aussi produire des alcools supérieurs (93,94). C'est ainsi que les catalyseurs brevetés par SUD CHEMIE (95) à base de Cu-Zn-Al ont pu être produit par un procédé industriel développé par LURGI (96) outre les éléments alcalins K, Rb ou Cs, ces catalyseurs avaient des promoteurs tels que Cr, Ce, La, Mn, Th. En ce qui concerne la sélectivité de ces catalyseurs pour un taux de transformation du CO de 0,21-0,29, la sélectivité en alcools est de 66 à 79% avec 29-45% en alcools C₂⁺ et 17 à 25% de CO₂ (pour 250 < T < 400°C et P = 80-150 bar).

Récemment, plusieurs brevets de catalyseurs de synthèses d'alcools supérieurs ont été déposés par l'IFP pour des catalyseurs à base d'oxydes mixtes de Cu-Co-Cr additionnés d'éléments alcalins ou de promoteurs (97-99). Les synthèses de ces catalyseurs et leur performance ont été décrites en détails dans les références 72 et 100.

L'importance de l'homogénéité des précurseurs de catalyseurs sous forme de spinelle de type M₁²⁺M₂³⁺O₄ a été soulignée pour la sélectivité élevée en alcools (de C₁-C₄OH) pouvant atteindre 98-99% (101).

β - Les catalyseurs à base de rhodium

Grâce à des effets de supports et des promoteurs appropriés, les métaux nobles peuvent conduire à des alcools supérieurs. C'est ainsi que ICHIKAWA (102,103) a montré que sur des supports basiques (ZnO, MgO) le rhodium donne surtout du méthanol. Sur des supports de faible acidité (La₂O₃, CrO₃, TiO₂, ZrO₂) le rhodium catalyse la formation de l'éthanol et de composés oxygénés en C₂. Par contre, sur les supports acides (silicagel, γ-Al₂O₃, V₂O₅, SnO₂, WO₃) les produits principaux sont le méthane et les hydrocarbures supérieurs (C₅⁺).

Des brevets UNION CARBIDE (104,105) portent sur des catalyseurs à base de rhodium promus par du Fe, Mn, Mo, W, Th, U, etc.... Le fer est le plus sélectif pour les composés oxygénés en C₂, le meilleur catalyseur étant Rh-Fe-

SiO₂ : 2,5% Rh sur SiO₂ avec 0,05% Fe ; pour une conversion inférieure à 10%, on obtient une sélectivité de 32% en éthanol.

χ - Catalyseurs à base de molybdène

Le système développé par DOW CHEMICAL (106) est un catalyseur à base de sulfure de molybdène sur silice alcalinisée par du carbonate de potassium. Le molybdène (ou W ou Re) peut aussi se trouver sous forme carbonyles, carbures ou oxydes. Il ne doit pas contenir les éléments suivants : Fe, Co, Cu, Zn, Rh, Ru, Ti, V, Ce, Th, U, Ir, Pd, Pt, Ag, Cd et pas d'halogènes.

Ces catalyseurs sont résistants au soufre et au cokage malgré des rapports H₂/CO 0,7-1. Les sélectivités en alcools sont de 20-70% en méthanol, 15-30% en éthanol et C₅+OH < 10% tandis que la production d'hydrocarbures reste élevée de 12 à 71%.

On trouve très peu de travaux utilisant le molybdène sous forme oxyde. INOUE et coll. (107) ont montré que l'utilisation de l'oxyde de molybdène associé à l'oxyde de ruthénium augmente l'activité et la sélectivité en alcools, tandis que TATSUMI et coll. (108) ont obtenu une sélectivité supérieure à 70% sur Mo + alcalin/SiO₂ et Mo/MgO. L'association de nickel à l'oxyde de molybdène (109) semble être différente de celles rencontrées avec les promoteurs habituels. La modification du nickel par le molybdène augmente la sélectivité en hydrocarbures et en alcools supérieurs alors que le nickel est bien connu pour sa forte activité en méthanation. L'utilisation de ZnO de grande aire pour ces catalyseurs donne une sélectivité supérieure à 70% en alcools. De plus ces catalyseurs sont stables même avec des gaz contenant de 35 à 40 ppm de soufre sous forme H₂S qui augmente la sélectivité en produits oxygénés et inhibe donc préférentiellement l'adsorption dissociative du CO

IV - REACTIVITE DES CARBURES METALLIQUES DANS LES REACTIONS D'HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE

Les premières investigations concernant la mise en évidence de la carburation des espèces métalliques de surface pendant les réactions d'hydrogénation du monoxyde de carbone ont porté sur des catalyseurs à base de fer. RAUPP et DELGASS (4) ont montré par des études de spectroscopie MOSSBAUER in situ et des mesures cinétiques que la formation de carbure de fer pendant la réaction produisait l'augmentation de l'activité des catalyseurs, à base de fer supporté, pour la formation d'hydrocarbures. En général, dans les réactions de synthèses F.T., les carbures étaient surtout connus pour donner principalement du méthane et des hydrocarbures (1,4,110) d'autant plus que

les réactions étaient conduites à pression atmosphérique. Pourtant, pour les catalyseurs à base de fer, l'association de phases carbures, oxydes et métalliques permettent l'obtention de produits oxygénés en plus des hydrocarbures (111). Mais il existe une controverse concernant la relation entre activité catalytique et carburation superficielle d'une part et la nature de la phase active d'autre part. Pour certains auteurs (8,112-116), les phases carbures sont responsables de la rapide désactivation des catalyseurs due à la formation de carbone graphitique. Au contraire, d'autres auteurs (4,6) ont constaté que le maximum d'activité est atteint lorsque la carburation se produit. Les conclusions sur la nature des sites actifs sont tout à fait opposées : REYMOND et coll. (8) et KUIVILA et coll. (117) concluent que Fe_3O_4 est la phase active tandis que DICTOR et BELL (111) ont proposé que le site actif est composé d'un mélange de phases carbures de fer (α et ϵ') et d'une petite quantité de fer (α) métallique.

Des carbures métalliques tels que TiC , TaC et Mo_2C présentent des sélectivités singulières en faveur d'oléfines surtout l'éthylène (31). En outre, MADON et SHAW (119) ont montré que les carbures de fer sont capables de résister à deux fois plus le soufre que les catalyseurs métalliques (oxydes de fer réduits) pour ceux-ci la sélectivité en hydrocarbures gazeux est alors augmentée alors que de faibles quantités de soufre augmentent la sélectivité en hydrocarbures (C_5^+) pour les carbures.

Quelques brevets concernent les réactions d'hydrogénation du monoxyde de carbone en méthane. Du carbure de tungstène est additionné à des hydrogels d'alumine (50% en poids de W). Ces catalyseurs ont une activité relativement faible pour la réaction de méthanation du CO . L'ajout de promoteurs à base de Pt, Pd et Re (0,1%) augmente considérablement l'activité des catalyseurs montrant un effet de synergie par rapport aux métaux seuls déposés sur alumine (27).

De même, un brevet de préparation de carbure de molybdène (120) concerne la méthanation de CO où il est montré que le carbure est plus actif que le molybdène métal particulièrement lorsque le catalyseur contient des quantités importantes de molybdène (28% en poids).

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

I - TESTS CATALYTIQUES SOUS PRESSION

I.1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La réaction catalytique d'hydrogénation du monoxyde de carbone est réalisée sous pression à l'aide du montage schématisé sur la figure 2.

I.1.1 - Réacteur

Le réacteur (usiné par M. CLEMENT au laboratoire de catalyse) est du type tubulaire isotherme à lit fixe et à flux continu. Il est constitué d'un tube inox, dont la partie utile 10 cm de long pour un diamètre interne 2 cm. Il a été conçu pour fonctionner sous une pression inférieure à 120 bars et une température inférieure à 700°C. Le catalyseur est maintenu en lit fixe sur un disque d'inox fritté, deux thermocouples plongés dans un puit thermométrique permettent de repérer la température au niveau du lit catalytique, l'un étant relié à un thermomètre numérique A.O.I.P ; l'autre au régulateur de température STATICOR.

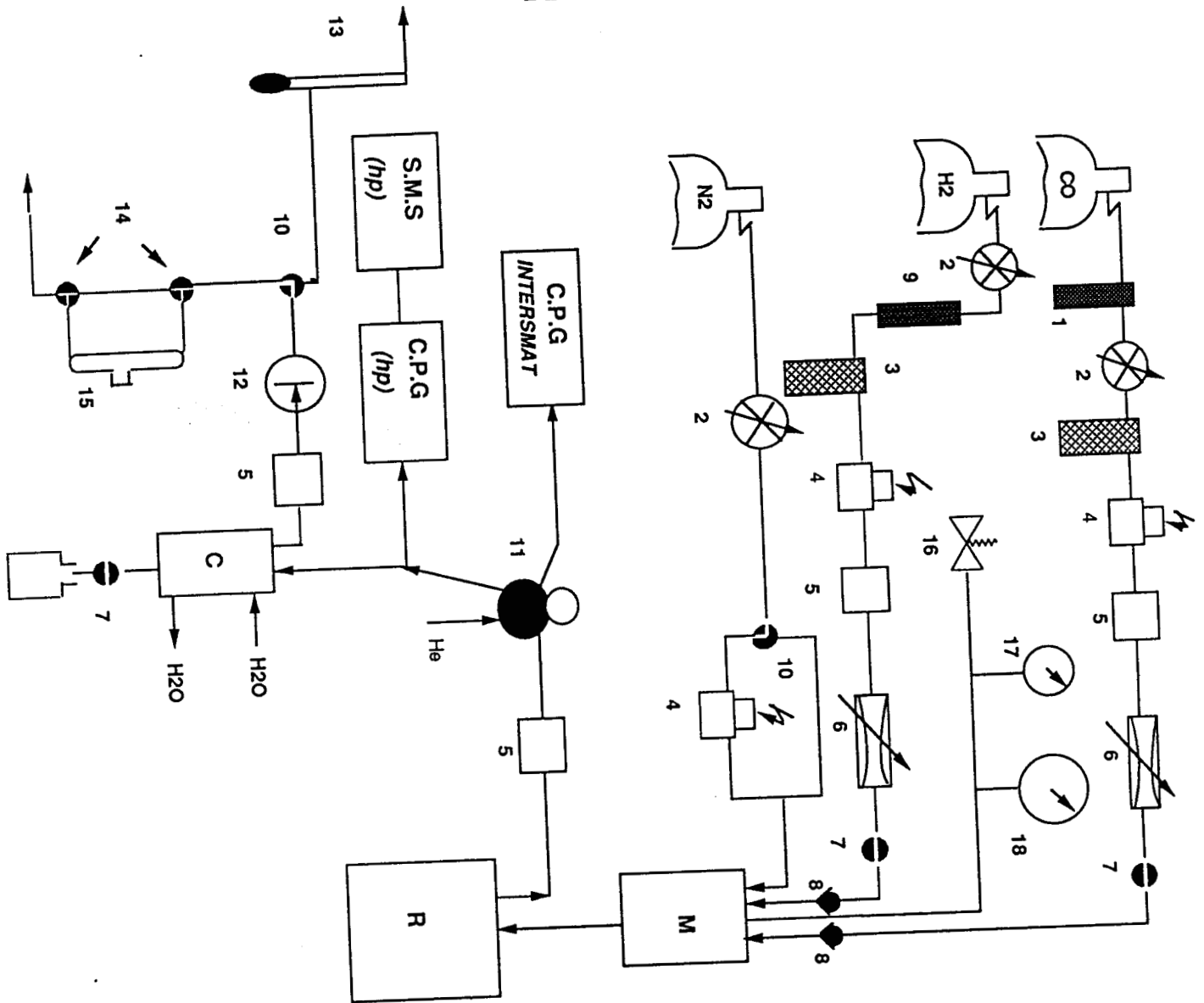


Figure 2 : Montage du test catalytique

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

I.1.2 - Système d'introduction des gaz circuits d'alimentation en réactifs :

a) Circuit d'hydrogène

L'hydrogène de qualité U fournit par l'AIR LIQUIDE ($O_2 < 5$ Vpm, $H_2O < 5$ Vpm) est détendu grâce à un manomètre détendeur haute pression puis

Pd

purifié par un DEOXO ($H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$). L'eau formée et les autres impuretés sont piégées dans un filtre à tamis moléculaires 13X. Un filtre NUPRO à cartouche en acier inox fritté (\emptyset des pores = 2μ) protège un débitmètre massique BROOKS situé en aval. Une vanne d'arrêt WHITEY permet d'isoler ce circuit qui comporte en outre une électro-vanne SKINNER reliée au système de sécurité.

b) Circuit de monoxyde de carbone

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

c) Circuit d'azote

L'azote U ($O_2 < 5$ ppm, $H_2O < 5$ ppm, $H_2 < 5$ ppm) sert à purger le montage de toute trace d'air avant l'activation du catalyseur sous courant d'hydrogène, avant sa mise à l'air après réactions ou en cas de fuite risquant d'entraîner une entrée d'air accidentelle.

I.1.3 - Contrôle des paramètres opératoires

a) Régulation des débits gazeux

Les débits des deux composants du gaz de synthèse (H_2 , CO) sont mesurés et régulés automatiquement par deux débitmètres massiques BROOKS étalonnés (Fig. 3 et 4) qui permettent l'obtention d'un débit de gaz constant, indépendamment de la pression et de la température. Ils sont composés d'un capteur et d'une électrovanne reliés à un tiroir électronique de régulation.

Figure 3 : Courbe d'étalonnage du débitmètre
massique d'hydrogène

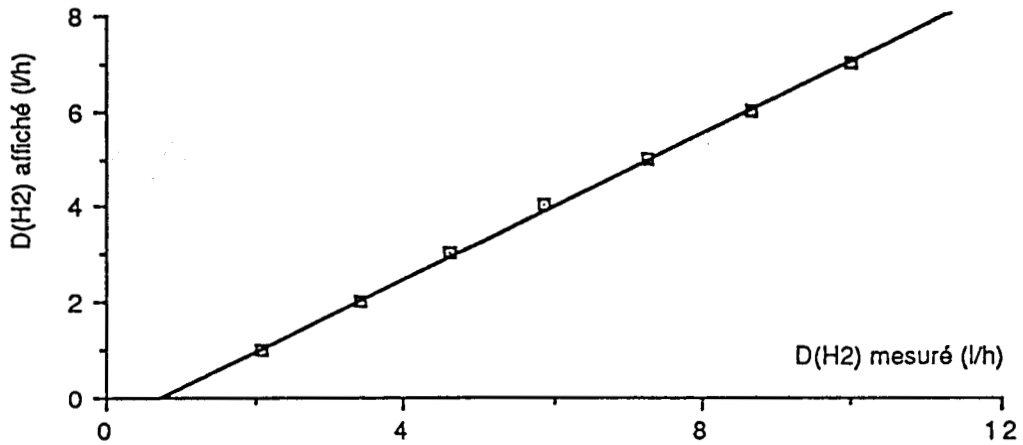
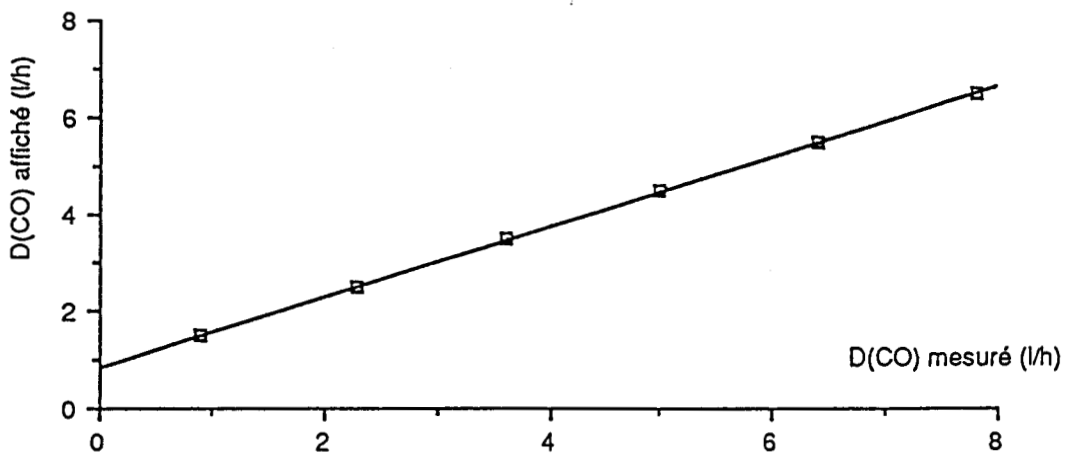


Figure 4 : Courbe d'étalonnage du débitmètre
massique de monoxyde de carbone



b) Régulation de pression

Un régulateur déverseur de type GROVE, situé en fin de montage, permet de fixer la pression en amont, jusqu'aux clapets anti-retour (Fig. 2). Il fonctionne comme une soupape dont la pression de déclenchement peut être réglée à volonté.

c) Régulation de température

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

I.1.4 - Le système de sécurité

Compte tenu du danger que représente d'une part, la forte toxicité du monoxyde de carbone (norme en atmosphère confinée - 50 ppm) et d'autre part les exigences du travail sous pression et haute température, nous avons mis en place un système de sécurité permettant de contrôler à tout instant :

- la température de réaction (régulateur STATICOR)
- la pression de réaction grâce au déclenchement d'un manomètre à contact haute et basse pression
- la teneur en monoxyde de carbone grâce à un toxicimètre de type "DRAGER, AKZ", qui effectue en permanence des prélèvements et l'analyse de l'atmosphère de l'enceinte.

Un dépassement du seuil autorisé par l'un de ces contrôles, provoque la mise en fonctionnement d'une ventilation efficace, d'une alarme sonore, ainsi que la fermeture d'électrovannes commandant l'arrivée des gaz.

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

I.2 ANALYSE DES PRODUITS DE REACTION

I.2.1 - Analyse en ligne sous pression

a) Echantillonnage

Une vanne d'échantillonnage VALCO à six voies (Fig. 5), haute pression (105 atm) et une haute température ($< 300^{\circ}\text{C}$) permet d'injecter périodiquement un volume constant de l'effluent gazeux du réacteur dans le chromatographe d'analyse (C.P.G.). Elle est actionnée automatiquement par un verin pneumatique commandé par le microprocesseur qui gère le C.P.G.

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

L'appareil de chromatographie en phase gaz est un I.G.C. 131 INTERSMAT équipé de deux injecteurs, deux détecteurs à ionisation de flamme (F.I.D.) et un détecteur catharométrique (T.C.D.). Il comporte un microprocesseur qui contrôle les paramètres de ses différents organes et permet d'effectuer une programmation de température ainsi que la commande de la rotation de la vanne VALCO et de la mise en route du calculateur-intégrateur. Ceci autorise le fonctionnement en analyse simple ou en cycles automatiques d'analyses à intervalles de temps réguliers pour suivre l'évolution de la réaction.

Le détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.) est très sensible et présente l'avantage de donner un signal proportionnel au nombre d'atomes de carbone pour les produits hydrocarbures mais il est insensible à CO , CO_2 et H_2O . Cet inconvénient rend nécessaire l'emploi complémentaire d'un détecteur catharométrique (T.C.D.).

c) Principe de l'analyse des produits

Deux colonnes d'analyse (Fig. 6) sont raccordées, par l'intermédiaire d'un té à la sortie de l'injecteur n° 1 auquel est relié la vanne VALCO :

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

- La seconde, remplie de PORAPAK SUPER Q (L = 1,80 m), est suivie d'une autre colonne remplie de PORAPAK R (L = 2 m) qui est raccordée à un détecteur T.C.D. Des colonnes identiques sont raccordées entre l'injecteur n° 2 et les détecteurs F.I.D. et T.C.D. n° 2 et servent de référence.

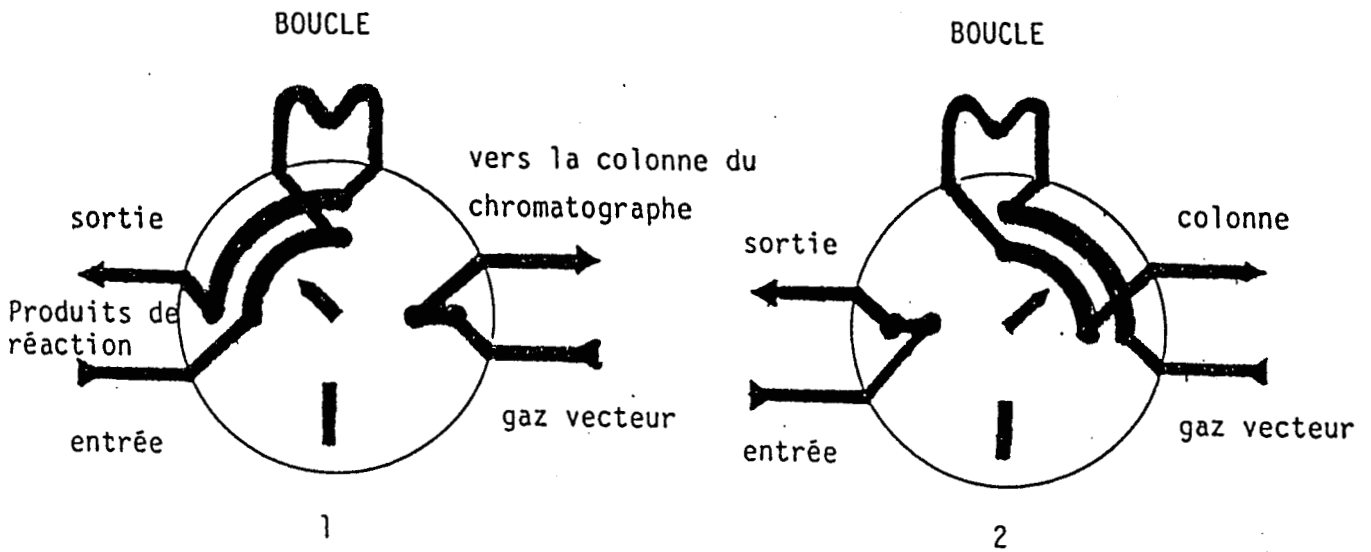


Figure 5 : Schéma du principe de l'échantillonnage (vanne VALCO)

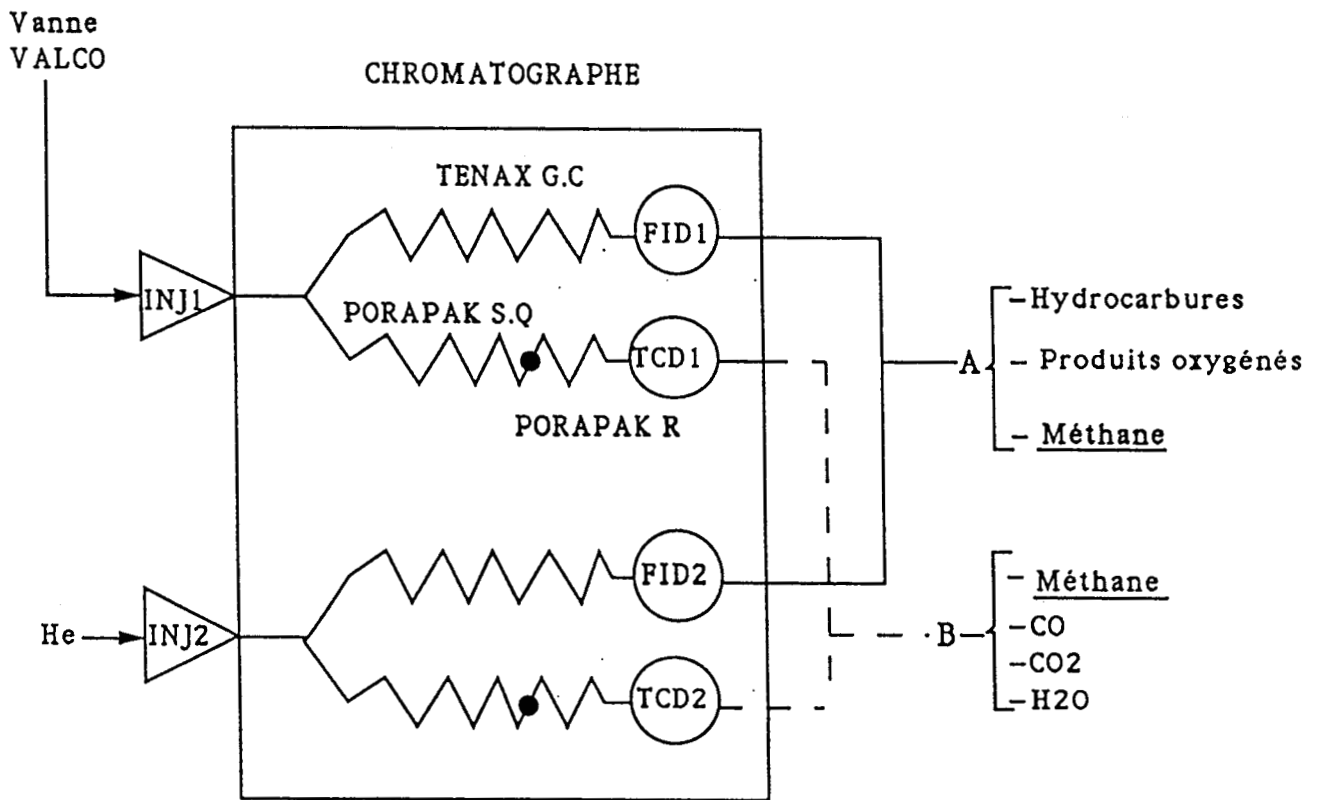


Figure 6 : Schéma du dispositif d'analyse en ligne sous pression

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

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

I.2.2 - Conditions d'analyses

a) Analyse par C.P.V. (I.G.C. 131 INTERSMAT)

a.1) Conditions d'analyse communes aux deux voies

- gaz vecteur : He
- température des injecteurs : 210°C
- durée de l'injection : 30 s

Programmation de température :

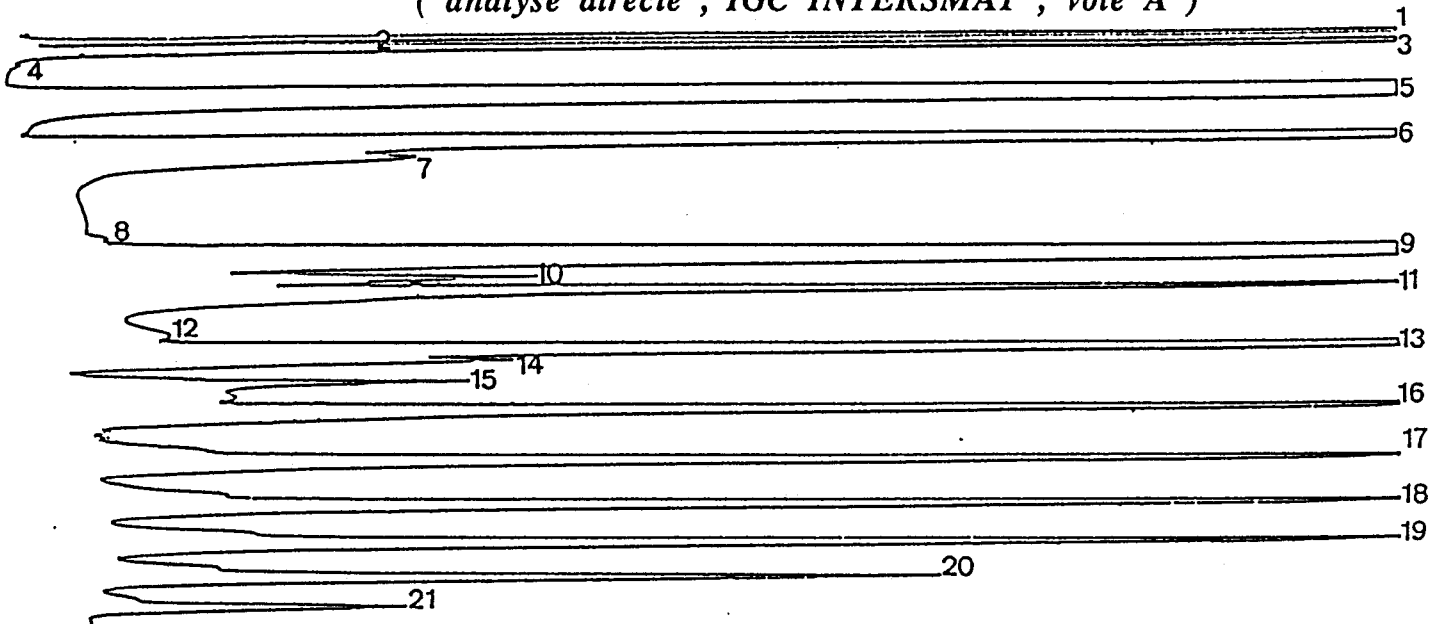
- isotherme initial à 30°C pendant 15 mn
- élévation régulière de la température à raison de 3°C/mn
- isotherme final à 240°C pendant 10-25 mn.

La durée totale d'une analyse est de 95-110 minutes. En mode de fonctionnement cyclique, le four s'ouvre et se refroidit automatiquement. Lorsque la température initiale est atteinte et après 6 minutes de stabilisation une nouvelle injection est déclenchée. Le temps moyen écoulé entre deux injections successives est de 150 minutes.

a.2) Analyse sur la voie A (F.I.D.)

Le détecteur à ionisation de flamme qui équipe cette voie (Fig. 6) est sensible à tous les composés hydrocarbonés présents dans nos produits de réaction qui sont essentiellement des alcanes, des oléfines, des alcools et des étheroxydes (Fig. 7).

Figure 7 : Chromatogramme des produits détectés par le FID
(analyse directe , IGC INTERSMAT , voie A)



| | |
|--------------------------|-----------------|
| 1 : Méthane | 12 : Isopentane |
| 2 : Ethylène | 13 : Pentane |
| 3 : Ethane | 14 : Acétone |
| 4 : Propène | 15 : Propanol |
| 5 : Propane | 16 : Hexane |
| 6 : Méthanol | 17 : Heptane |
| 7 : Diméthyléther | 18 : Octane |
| 8 : Isobutane | 19 : Nonane |
| 9 : Butane | 20 : Décane |
| 10 : Formiate de méthyle | 21 : Undécane |
| 11 : Ethanol | |

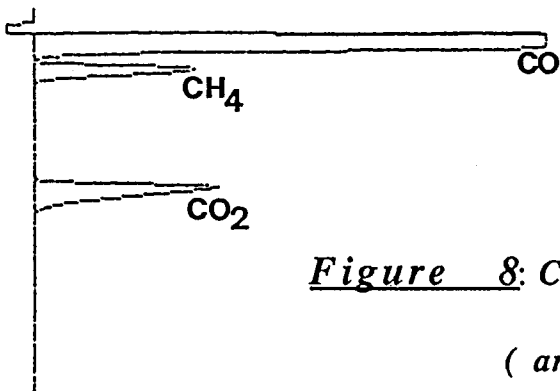


Figure 8 : Chromatogramme des produits
détectés par le catharomètre
(analyse directe , IGC INTERSMAT , voie B)

a.2.1) Conditions d'analyses

- débit d'hélium : 18 cm³/mn
- colonne remplie de TENAX GC (Ø 1/8", l = 2 m)
- détecteur à ionisation de flamme chauffé à 240°C

a.2.2) Facteurs de corrections spécifiques molaires

Les facteurs de correction spécifiques molaires relatifs au méthane K'_i (Tableau 2) ont été calculés pour les hydrocarbures à partir des facteurs de réponse molaires donnés par DIETZ (121).

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

$$\frac{P_i}{P_{CH_4}} = K'_i \frac{B_i}{B_{CH_4}} \quad (1)$$

a.3) Analyse sur la voie B (CATHAROMETRE)

Elle concerne le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone (qui ne sont pas détectés par le F.I.D.) ainsi que le méthane (Fig. 8).

a.3.1) Conditions d'analyse

- débit d'hélium : 8 cm³/mn
- colonnes remplies de PORADAK super Q (L = 1,8 m ; Ø 1/8") et de PORAPAK R (L = 2 m ; Ø 1/8") montées en série,
- détecteur catharométrique chauffé à 220°C et alimenté par un courant de 150 mA.

a.3.2) Étalonnage du catharomètre

Nous avons préalablement réalisé un étalonnage absolu de la réponse du détecteur en fonction de la pression partielle du monoxyde de carbone, par analyse de mélanges H₂-CO de composition connue. Dans des conditions données d'échantillonnage (volume et température de la boucle d'injection),

Tableau 2 : Facteurs de correction spécifiques molaires pour le F.I.D

| Produit | Facteur de correction K _i | Temps de rétention (minute) |
|---------------------|---|--------------------------------|
| Méthane | 1,0000 | 0,67 |
| Ethylène | 0,5434 | 1,22 |
| Ethane | 0,5353 | 1,87 |
| Propène | 0,3622 | 5,41 |
| Propane | 0,3599 | 7,49 |
| Méthanol | 1,3536* | 13,45 |
| Diméthyléther | 0,8091 | 16,09 |
| Isobutane | 0,2455 | 26,41 |
| Butane | 0,2455 | 28,42 |
| Formiate de méthyle | 0,1482 | 31,30 |
| Ethanol | 0,7676* | 32,61 |
| Isopentane | 0,2073 | 38,41 |
| Pentane | 0,2073 | 40,26 |
| Acétone | 0,6553 | 41,51 |
| Propanol | 0,4511 | 44,58 |
| Hexane | 0,1752 | 48,13 |
| Butanol | 0,3326 | 51,70 |
| Heptane | 0,1552 | 54,50 |
| Octane | 0,1325 | 60,01 |
| Nonane | 0,1176 | 64,87 |
| Décane | 0,1064 | 69,29 |
| Undécane | 0,0966 | 73,29 |

* : (Référence 30)

la surface du pic correspondant au monoxyde de carbone A_{CO} est proportionnelle à sa pression partielle P_{CO} suivant la formule :

$$P_{CO} = K A_{CO} \quad (2)$$

Nous avons opéré avec différentes boucles (313, 250, 299 μ l) dont les valeurs K correspondantes sont les suivantes :

- boucle 313 μ l, $K = 1,5 \cdot 10^{-6}$ (Fig. 9)
- boucle 250 μ l, $K = 2,45 \cdot 10^{-6}$ (Fig. 10)
- boucle 299 μ l, $K = 1,7 \cdot 10^{-6}$ (Fig. 11)

La réponse d'un détecteur catharométrique vis à vis d'un composé dépend de la nature du gaz porteur (vecteur), du soluté et du titre molaire (molarité). Plusieurs auteurs (121,123,124) en ont fait une étude détaillée et rapportent, sous forme de tableaux, les facteurs de réponse molaire relative R_i d'un certain nombre de substances en choisissant souvent le benzène comme référence. Connaissant les facteurs R_i et R_j pour deux composés i et j ainsi que les surfaces correspondantes dans une même analyse A_i et A_j , les pressions partielles P_i et P_j vérifient la relation :

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{A_i/R_i}{A_j/R_j} \quad (3)$$

Nous avons utilisé les facteurs donnés par ROSIE (123) en les mettant sous la forme de facteurs de correction spécifiques relatifs au monoxyde de carbone $k_{i/CO}$ avec :

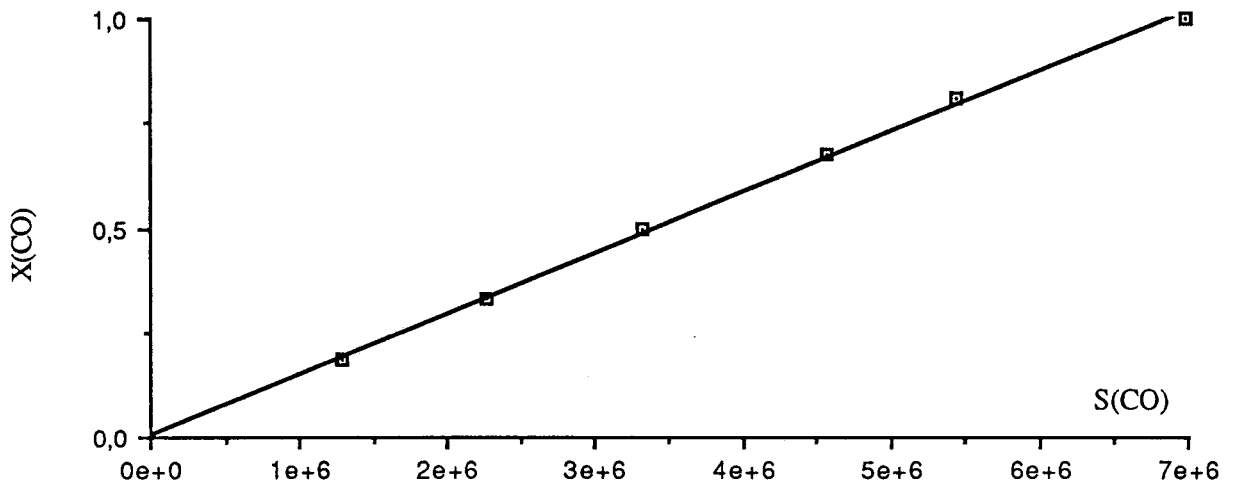
$$k_{i/CO} = R(CO)/R_i$$

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

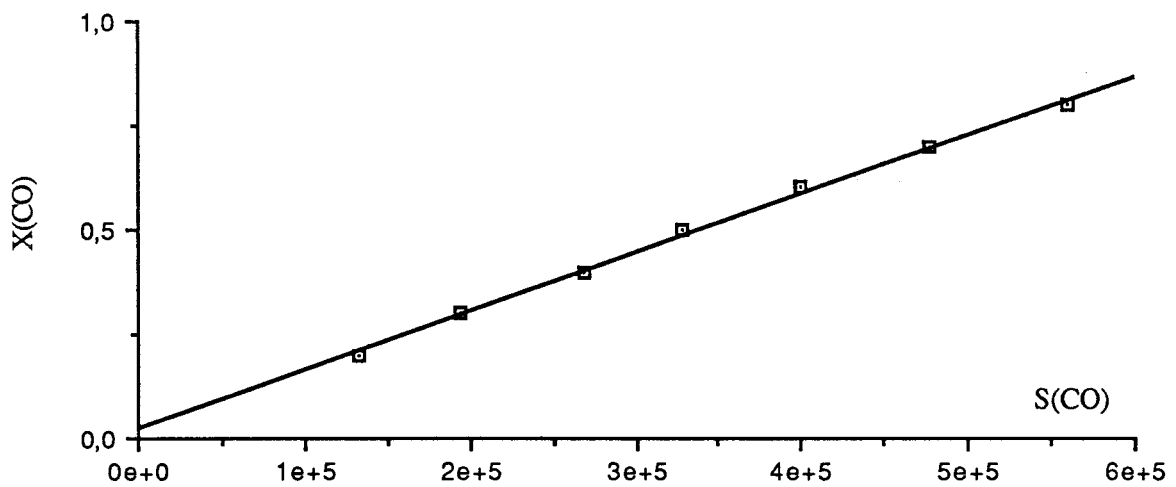
$$P_i = k_{i/CO} \frac{A_i}{A_{CO}} P_{CO} = k_{i/CO} K A_i \quad (4)$$

Figure 9

: Courbe d'étalonnage de la réponse du détecteur catharométrique au CO (boucle 313 μ l)

**Figure 10**

: Courbe d'étalonnage de la réponse du détecteur catharométrique au CO (boucle 250 μ l)

**Figure 11**

: Courbe d'étalonnage de la réponse du détecteur catharométrique au CO (boucle 299 μ l)

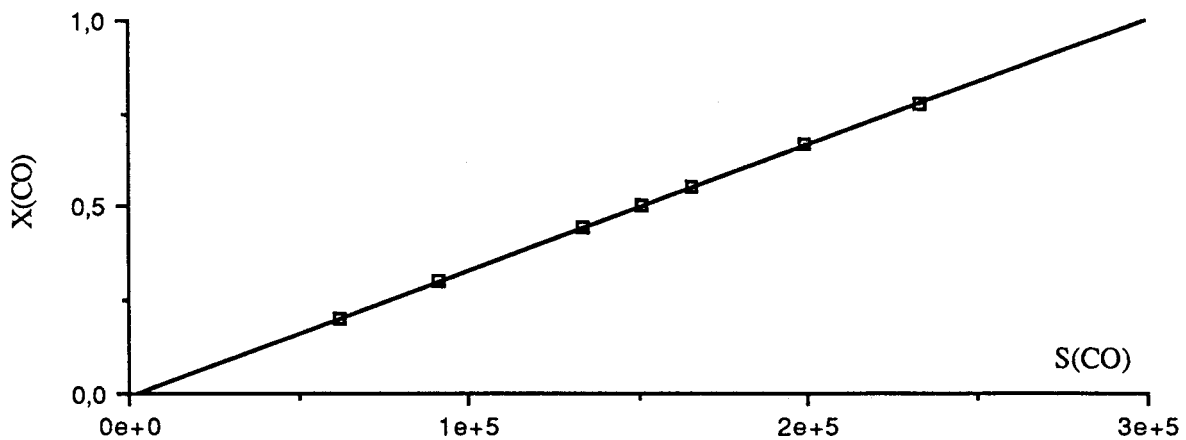


Tableau 3 :

Facteurs de réponse du détecteur à catharomètre.

| Produit | Réponse molaire relative R_i * | Facteur de correction spécifique molaire k_i/CO | Temps de rétention (minutes) |
|---------------------|----------------------------------|---|------------------------------|
| monoxyde de carbone | 42 | 1,000 | 1,51 |
| méthane | 36 | 1,167 | 2,6 |
| dioxyde de carbone | 48 | 0,875 | 7,22 |
| eau | 33 ** | 1,273 | 45,87 |

* exprimée avec le benzène comme référence ($R_O = 100$)

** donnée par DIETZ (121)

I.2.3 - Calculs du bilan de la réaction

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

a) Calcul de la fraction molaire x_i

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

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

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

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

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

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

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

b) Calcul du pourcentage en moles C_i

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

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

c) Calcul de la sélectivité en produits i , S_i

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

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

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

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

- en faisant intervenir la variation du débit molaire de CO entre l'entrée et la sortie du réacteur : $(CO) = x(CO)_E D_T / 24,04$

$$TTG_{CO}(\%) = \frac{x(CO)_E D_{TE} - x(CO)_E D_{TE}}{x(CO)_E D_{TE}} \times 100 = \tau (\%)$$

avec : $x(CO)_E$ = fraction molaire de CO dans le mélange H₂-CO avant réaction

$x(CO)$ = fraction molaire de CO dans l'effluent du réacteur

D_{TE} = débit total du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur (*)

D_{TS} = débit total du gaz, après détente à pression atmosphérique, en sortie de réacteur (*)

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

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

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

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

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

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

- en faisant intervenir le débit molaire de produit i :

$$D_i = x_i D_{TS}/24,04$$

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

- en faisant intervenir le nombre de moles de CO converties en produit i pour cent moles de carbone.

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

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

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

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

$$V_i (\text{mole.g}^{-1}.\text{h}^{-1}) = \frac{\tau_i \times D(\text{CO})_E}{M} = \frac{\tau_i \times D(\text{CO})_E}{M \times 24.04}$$

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

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

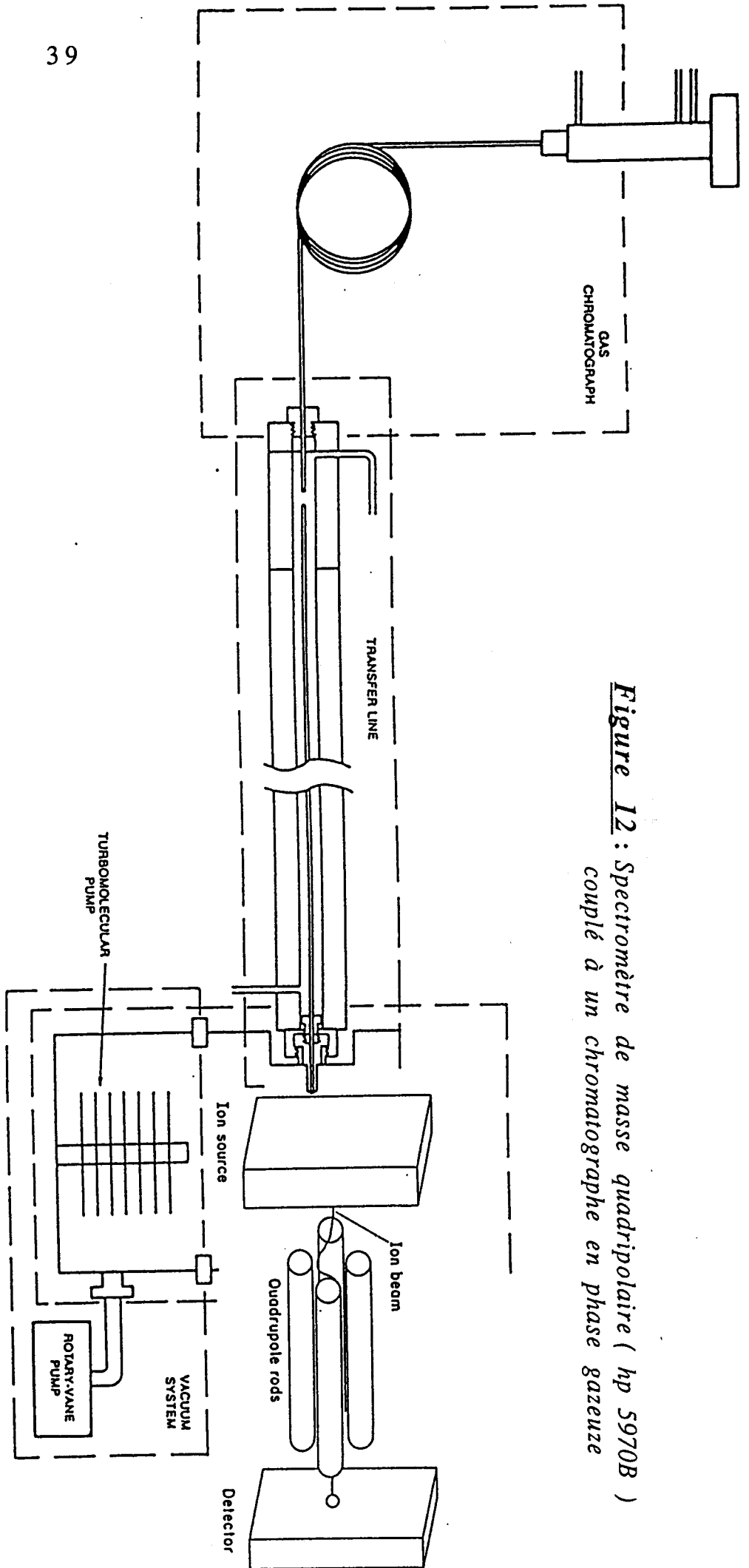
I.2.4 - Analyse par chromatographie couplée avec la spectrométrie de masse

Pour permettre une meilleure identification des constituants de l'échantillon analysé, on a utilisé un chromatographe (HEWLETT PACKARD 58901) couplé avec un détecteur de masse de type spectromètre de masse quadripolaire (HP 5970B) (Fig. 12). Ce détecteur de masse comporte un analyseur de masse à filtre quadripolaire hyperbolique qui autorise les vitesses de balayage élevées nécessaires pour les pics capillaires étroits. Comme dans un spectre de masse, les ions sont produits par impact électronique sur les composants moléculaires élués de la colonne capillaire aboutissant par la ligne de transfert à la chambre d'ionisation. Après séparation des ions en fonction du rapport m/e entre la masse et la charge de chaque espèce ionique par le filtre quadripolaire hyperbolique, le détecteur de masse fournit des spectres de masse correspondant aux chromatogrammes ioniques des espèces détectées. L'analyse des données est réalisée par un système informatique (MS chemstation HP-UX 98785 A) qui permet l'acquisition des chromatogrammes ioniques en temps réel (Fig. 13) et aussi le stockage et le retraitement pour l'identification de chaque pic par son spectre de masse (Fig. 14). Le détecteur de masse balaye n'importe

quelle plage de masse entre 10 et 800 UMA avec un choix de 8 vitesses de balayage. En détection d'ions spécifiques, le détecteur de masse peut être réglé pour ne mesurer que les ions caractéristiques d'un composé donné : 10 groupes de 20 ions chacun peuvent être mesurés.

Les spectres de masse ont été identifiés à l'aide de la station informatisée disposant d'une bibliothèque de spectres de référence (NBS) comprenant 43 000 spectres de référence.

Les composés analysés ont été séparés sur une colonne capillaire en silice de type DB1 (J et W) de 60 m et 0,32 mm de diamètre comportant comme phases stationnaire du diméthylpolysiloxane. Cette colonne a été utilisée en programmation de température à partir de 80°C jusqu'à 250°C (5°C/min), le gaz vecteur étant l'hélium (N55).



*Figure 12 : Spectromètre de masse quadripolaire (hp 5970B)
couplé à un chromatographe en phase gazeuse*

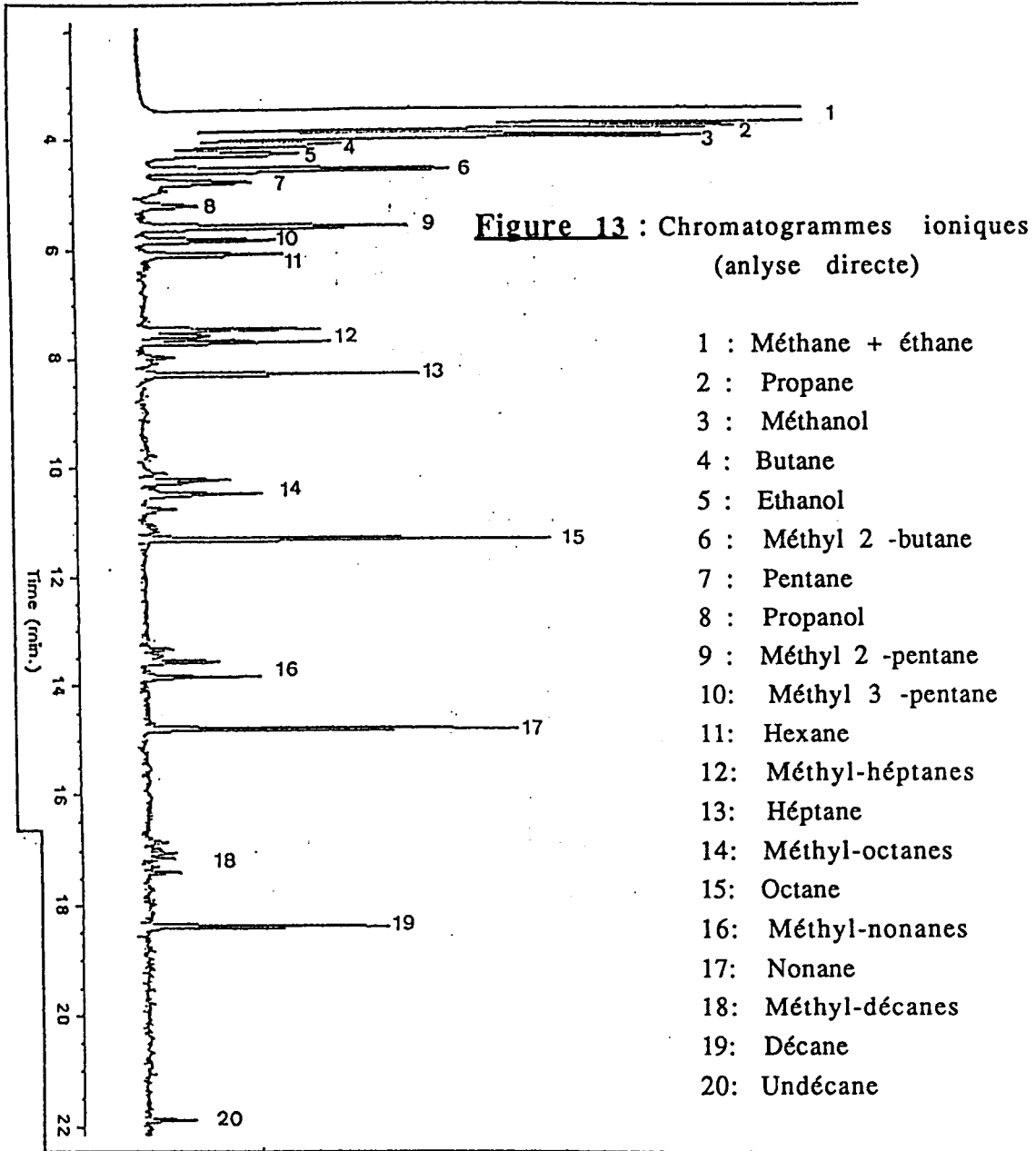
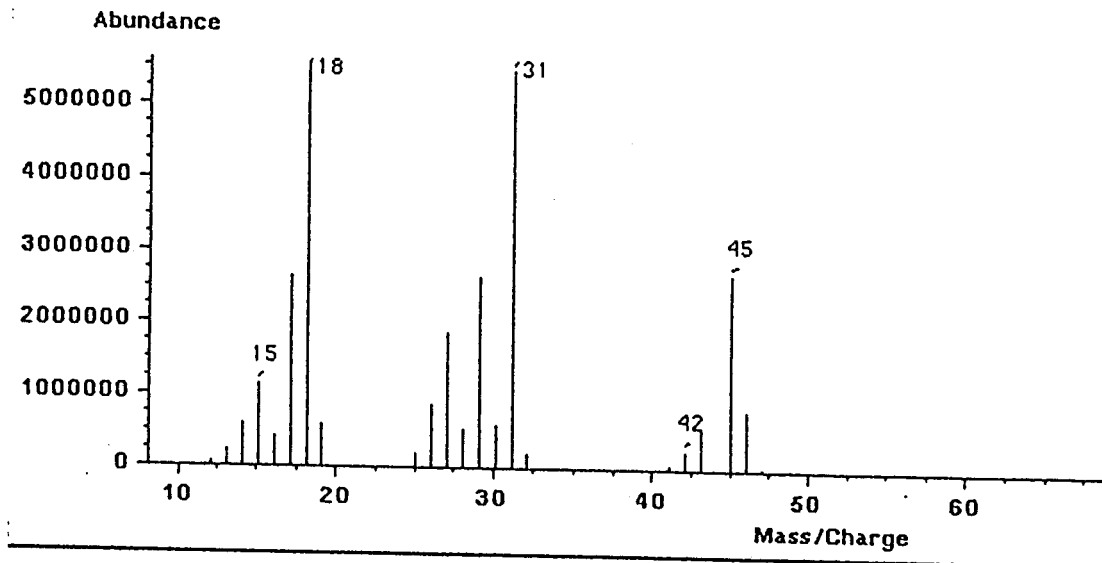


Figure 14 : Spectre de masse du pic n° 5 : Ethanol



II - ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (S.P.X.)

II.1 - PRINCIPE

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à irradier un matériau par un faisceau de rayons X et à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par photoémission. Le principe de la conservation de l'énergie est respecté et la formule reliant l'énergie cinétique d'un électron à l'énergie de liaison de niveau dont il provient s'écrit :

$$E_{Ci} = hv - E_{li} \quad (I)$$

- où :
- E_{Ci} désigne l'énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné
 - hv l'énergie des photons X incidents
 - E_{li} l'énergie de liaison du niveau électronique i pour un élément donné.

II.2 - ANALYSE QUALITATIVE

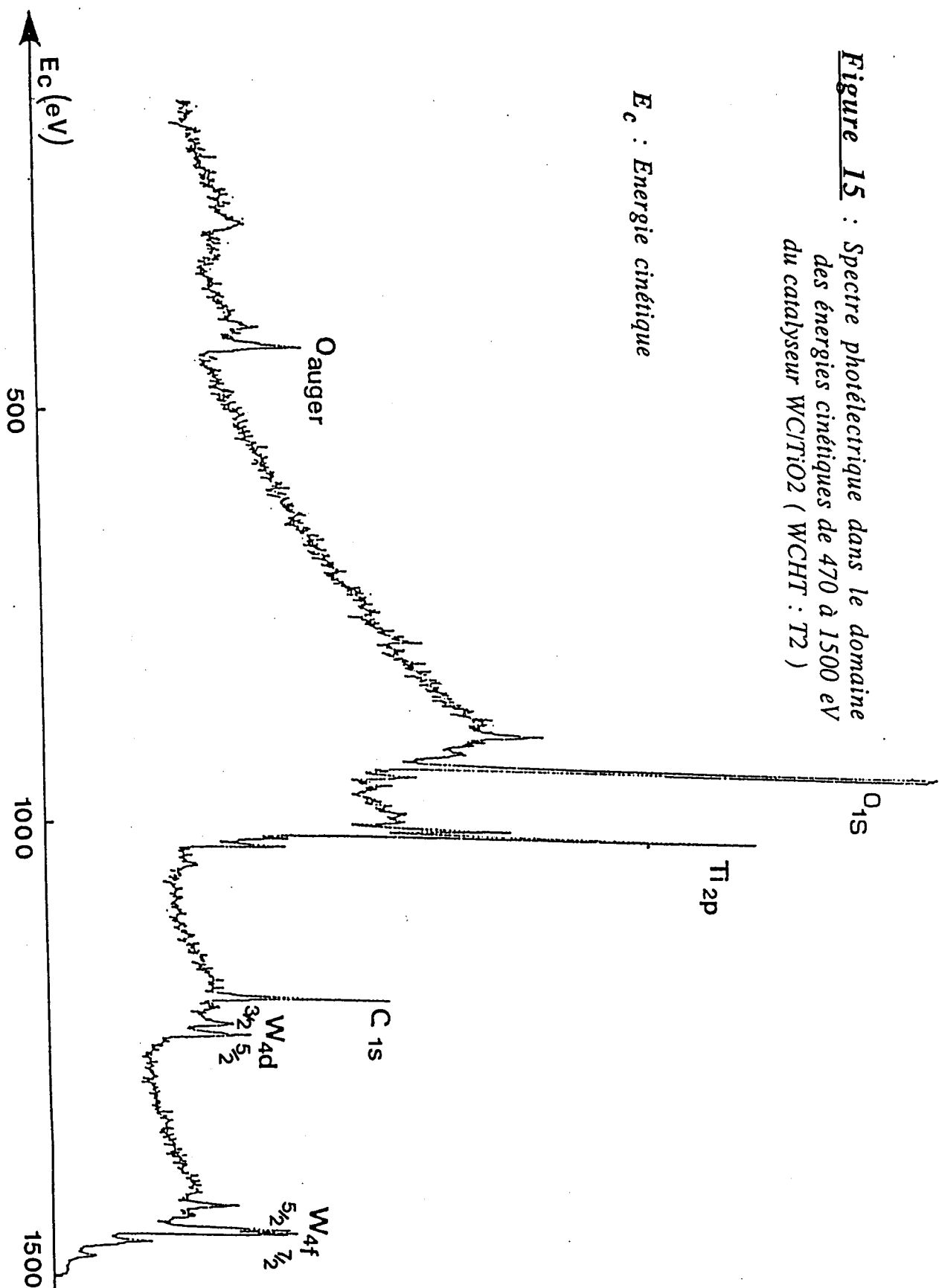
a) Généralités

L'énergie de liaison d'un niveau électronique déterminé est caractéristique d'un élément et dans la mesure où l'énergie des photons X incidents lui est supérieure, la spectroscopie S.P.X. permet de détecter tous les éléments constituant le matériau analysé exceptés H et He. Dans la figure 15 est reporté un spectre S.P.X. caractéristique d'un catalyseur à base de carbure de tungstène déposé sur l'oxyde de titane (WC/TiO₂)

Les pics peuvent se présenter sous la forme des singulets (O_{1s} , C_{1s}) ou de doublets ($W_{4f5/2-7/2}$, $W_{4d3/2-5/2}$), ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage L-S. Certaines de ces raies sont accompagnées d'un pic satellite situé du côté des basses énergies cinétiques du pic principal. En outre, les électrons ayant perdu de l'énergie cinétique par des chocs inélastiques durant la traversée du solide, provoque l'apparition d'un bruit continu croissant avant chaque raie intense (O_{1s}). Enfin, il existe des structures qui ont pour origine le phénomène "Auger" et

Figure 15 : Spectre photoélectrique dans le domaine des énergies cinétiques de 470 à 1500 eV du catalyseur WC/TiO₂ (WCHT : T2)

E_c : Energie cinétique

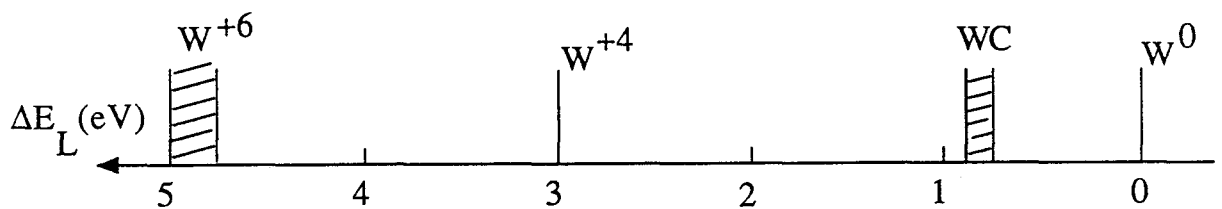


dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie de photons X incidents.

b) Déplacement chimique

La spectroscopie S.P.X. permet également de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure l'environnement chimique immédiat des éléments par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome.

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



c) Détermination de l'énergie de liaison - Choix d'une référence

D'après la formule (I) présentée dans le paragraphe II.1 on peut déterminer l'énergie de liaison E_{li} si l'on connaît E_{Ci} et $h\nu$. En réalité, il faut compléter cette égalité de la manière suivante :

$$E_{li} = h\nu - E_{Ci} - \Phi_{sp} \quad (II)$$

où Φ_{sp} est la fonction d'extraction du spectromètre. 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 de l'échantillon semi-conducteur ou isolant, un potentiel positif qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. C'est l'effet de charge.

Il existe plusieurs méthodes pour pallier ces difficultés :

- Utilisation d'un étalon interne en contact intime avec les éléments du matériau analysé. Par exemple, l'aluminium dans des catalyseurs supportés sur alumine,
- Déposition d'or utilisé comme référence sous forme d'ilôts métalliques à la surface de l'échantillon;
- Utilisation du carbone de contamination s'il ne subit pas de transformation chimique durant l'analyse.

Pour les catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , nous avons choisi la première méthode en utilisant le niveau Al_{2p} à 74,8 eV comme référence. Mais pour tous les autres échantillons, nous avons opté pour la troisième méthode en considérant que les transformations chimiques du carbone, notamment l'oxydation, sont peu probables à la surface des solides étudiés. L'énergie de liaison du carbone de contamination communément admise dans la littérature, est au niveau C_{1s} de 285 eV. Ces deux méthodes consistent à calculer les énergies de liaison des éléments étudiés à partir de celle de l'aluminium au niveau Al_{2p} ou du carbone au niveau C_{1s} de la manière suivante :

Si $E_{\text{C}(\text{C}_{1s})}$ est l'énergie cinétique du carbone au niveau C_{1s} , dans une expérience donnée, on a d'après (II) :

$$E_{\text{C}(\text{C}_{1s})} + 285 = h\nu - \Phi_{\text{sp}}$$

et pour tout élément au niveau électronique i :

$$E_{\text{C}i} + E_{\text{li}} = h\nu - \Phi_{\text{sp}}$$

et donc :

$$E_{\text{li}} = E_{\text{C}(\text{C}_{1s})} + 285 - E_{\text{C}i}$$

Pour que cette expérience reste correcte, il faut que $E_{\text{C}(\text{C}_{1s})}$ soit mesurée fréquemment pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge durant l'expérience.

Les énergies des électrons émis par l'élément tungstène dans divers environnements chimiques (métal, oxyde, carbure) l'oxygène 1s (dans les phases oxydes) et le carbure sont reportées dans le tableau 4.

II.3 - ANALYSE QUANTITATIVE

a) Aspect général

Il existe une relation entre le nombre de centres émetteurs et l'intensité du signal S.P.X. correspondant à ce niveau électronique. Dans le cas de photoélectrons provenant d'une couche d'épaisseur dZ et de profondeur Z , cette formule s'écrit :

$$dI = F \cdot \sigma_{n,l} \cdot N \cdot T \cdot \exp(-Z/\lambda) dZ$$

où F : désigne le flux de photons X incidents,

$\sigma_{n,l}$: désigne la section de capture de la sous-couche n,l

N : désigne la densité atomique ou le nombre de centres émetteurs par unité de volume,

T : désigne le facteur de transmission du spectromètre,

λ : désigne le libre parcours moyen de l'électron dans le solide.

Si Z varie de 0 à ∞ , il vient :

$$I = F \cdot \sigma_{n,l} \cdot N \cdot T \cdot \lambda \quad (\text{III})$$

b) Analyse de surface

Le libre parcours moyen λ est la distance moyenne que peut parcourir l'électron dans le solide entre deux chocs. L'atténuation du flux des photons X incidents est très faible dans la région de solide émettant des électrons capables de sortir de l'échantillon sans subir de chocs inélastiques, c'est donc la valeur λ qui déterminera la profondeur maximale analysée par S.P.X. Cette valeur, qui dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons, est comprise entre 5 et 50 Å (146,147). Cela signifie que les électrons analysés proviennent des premières couches du solide et donc la spectroscopie S.P.X. est essentiellement une technique d'analyse de surface. Elle est en cela tout indiquée pour l'étude des catalyseurs.

| Echantillons | W _{4f7/2} | W _{4f5/2} | $\Delta W_{4f7/2-5/2}$ | W _{5p5/2} | $\Delta W_{4f7/2-5p5/2}$ | O _{1s} | Références |
|-----------------------|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------------|-----------------|---|
| W (125) | 31,4 | 33,6 | 2,2 | 36,8 | 5,4 | - | C _{1s} = 285 |
| WO ₃ (126) | 36,4 | | | | | 530,4 | Au _{4f7/2} = 84 |
| WO ₃ (127) | 36,2 | 38,3 | 2,1 | 41,9 | 5,7 | 530,9 | C _{1s} = 285 |
| WO ₂ (127) | 33,2 | | | | | | C _{1s} = 285 |
| (128) | 33,5 | | | | | | |
| (129) | 34,0 | | | | | | |
| WC (126) | 32,3 | | | | | | W _{4f7/2} de WO ₃ = 36,4 |
| WC (30) | 32,2 | | | | | | C _{1s} = 285 C = 283,2 (type carbure) |

Tableau 4

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

c) Analyse semi-quantitative

D'après l'expression (III), il est possible en théorie de déterminer la concentration d'un élément si l'on connaît l'intensité du pic d'un de ses niveaux électroniques. Mais pratiquement, 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 échantillons.

T est proportionnel à l'énergie cinétique E_C et pour un matériau donné $\lambda = (E_C)^n$ avec $0,5 < n < 0,8$ ($n = 0,77$ d'après EBEL) (122).

Dans les catalyseurs supportés (ex : WO_3/Al_2O_3), nous utiliserons l'expression (M_x/Al_{2p}) qui représente le rapport des intensités du pic de l'espèce supportée M au niveau X (W_{4f}) et de la raie de l'aluminium au niveau Al_{2p} (dans le cas où le support est Al_2O_3).

$$\frac{I_{Mx}}{I_{Al2p}} = \frac{n_{Mx}}{n_{Al2p}} \cdot \frac{\sigma_{Mx}}{\sigma_{Al2p}} \cdot \left(\frac{E_{C(Mx)}}{E_{C(Al2p)}} \right)^{1+n} \quad \text{on a pris } 1+n = 1,77$$

$$\frac{n_{Mx}}{n_{Al2p}} = \frac{I_{Mx}}{I_{Al2p}} \cdot \frac{\sigma_{Al2p}}{\sigma_{Mx}} \cdot \left(\frac{E_{C(Al2p)}}{E_{C(Mx)}} \right)^{1,77}$$

Pour obtenir le maximum de précision sur les calculs de concentration et sur les déplacements chimiques d'un état d'oxydation ou d'une phase définie, nous avons choisi d'analyser les pics $W_{4f5/2-7/2}$. Pour une espèce chimique ce doublet est relativement bien résolu $\Delta E_{W_{4f}} = 2,2$ eV, mais lorsqu'un mélange d'espèces est présent, on peut essayer d'évaluer la proportion de l'espèce correspondant à l'énergie de liaison la plus faible (partie droite du spectre) en mesurant uniquement l'aire du niveau, s'il est bien marqué, se détachant sur le flanc droit du massif ($W_{4f7/2}$).

Le doublet $W_{4f5/27/2}$ est perturbé par un signal $W_{5p3/2}$ de faible intensité dont la contribution peut être théoriquement éliminée par la relation suivante (IV) :

$$\sigma W_{4f} = 9,80 \quad , \quad \sigma W_{5p3/2} = 0,811$$

$$I_{W4f} = \frac{I_{(W)} \cdot 9,8}{(9,8+0,811)} = 0,924 I_{(W)} \quad (IV)$$

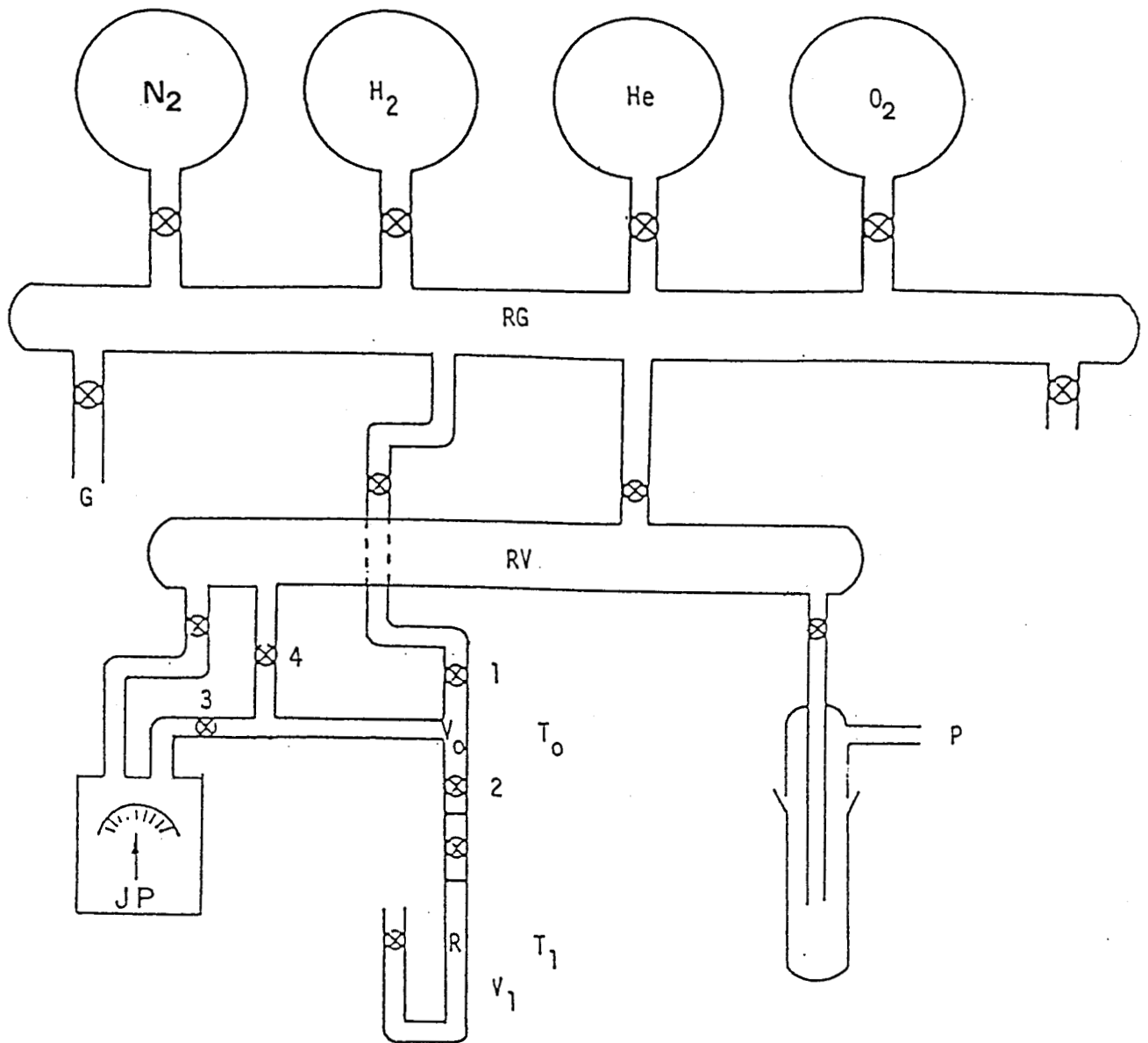
Dans le cas où l'oxyde de titane est utilisé comme support, le doublet $W_{4f5/2-7/2}$ est perturbé en plus par un signal Ti_{3p} dont la contribution peut être théoriquement éliminée par la relation suivante (V) :

| |
|--|
| $I_{Ti3p} = 20\% \times Ti_{2p}$ |
| $I_{W4f(-Ti3p)} = I_{W4f} - I_{Ti3p}$ |
| $= I_{W4f} - 0,2 I_{Ti2p}$ |
| d'où : $I_{W4f} = I_{W4f(-Ti3p)} \times 0,924$ |

III - MESURES DE CHIMISORPTION

III.1 - APPAREILLAGE

Les mesures d'adsorption de monoxyde de carbone sont réalisées dans un montage volumétrique (Fig.16), à température ambiante et avec une gamme de pression allant de 80 à 350 torrs. Pour les mesures de pression, on utilise une jauge de type BOURDON (TEXAS INSTRUMENTS) reliée d'une part à un volume étalon et d'autre part, par la vanne 4, à la rampe à vide qui donne la pression de référence. Le volume étalon est délimité par les vannes 1, 2, 3, 4 et connecté au réacteur de volume V_1 , contenant le catalyseur, par la vanne 2.



Légende .

G : Arrivée des gaz
 He : Hélium
 H_2 : Hydrogène
 JP : Jauge de Pression
 O_2 : Oxygène

P : Pompe
 R : Réacteur
 RG : Rampe à Gaz
 RV : Rampe à vide
 V_0 : Volume étalon

Figure 16 : Schéma du montage volumétrique d'adsorption

III.2 - ISOTHERME

Le catalyseur est préalablement réduit à 400°C pendant une nuit (12 heures) sous courant d'hydrogène puis dégazé à la même température sous une pression de 10^{-6} torr pour obtenir une surface nue.

Après refroidissement à température ambiante T_0 , on procède à la détermination de l'isotherme d'adsorption de monoxyde de carbone, dont le premier point est déterminé comme suit :

- remplissage du volume étalon : V_0 par le monoxyde de carbone à la pression P_0

- mise en contact de monoxyde de carbone contenu dans V_0 avec le catalyseur

- mesure de la pression de monoxyde de carbone P_1 dans le volume V_1 (volume de référence + volume de réacteur).

Connaissant P_0V_0 , P_1V_1 , on calcule n_{CO} le nombre de moles de monoxyde de carbone chimisorbé par gramme de catalyseur à la pression P_1

$$n_{CO} = \frac{1}{m \cdot R} \left(\frac{P_0V_0}{T_0} - \frac{P_1V_1}{T_1} \right)$$

où m désigne la masse du catalyseur.

Par convention, l'ordonnée à l'origine de la partie pseudo-linéaire de l'isotherme est considérée représenter la quantité du monoxyde de carbone adsorbée dans une monocouche sur le catalyseur.

IV - ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

IV.1 - PRINCIPE : METHODE DE DEBYE ET SCHERRER

L'échantillon est placé au centre d'une chambre photographique cylindrique. Les rayons diffractés par l'échantillon forment des cônes concentriques d'angle solide égal à 4Θ , Θ variant d'un cône à un autre. Ces cônes sont interceptés sur un film photographique cylindrique, ainsi le

spectre obtenu se présente sous forme d'un ensemble de raies symétriques par rapport à la trace du faisceau direct. La mesure de l'écartement entre deux raies symétriques est proportionnelle à 4Θ .

D'après la loi de Bragg : $\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta$, connaissant la longueur d'onde du faisceau d'électrons incidents (λ) et l'angle de diffraction Θ , il est possible de calculer la distance réticulaire d_{hkl} . Les indices h, k, l , sont les indices de Miller.

Pour le système hexagonal, la distance réticulaire d_{hkl} est reliée aux paramètres de la maille a et c par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2 a^2 / c^2}}$$

L'identification du spectre se fait par comparaison des distances réticulaires et des intensités des raies avec le fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

IV.2 - APPAREILLAGE

Lors de nos essais, nous avons utilisé un générateur Philips PW 1008.

La cellule émissive de rayons X est une anticathode en cuivre. Le cuivre possédant trois rayonnements $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta}$, nous avons utilisé un filtre en nickel pour éliminer le rayonnement K_{β} . Les rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ ayant des valeurs très proches ne peuvent être séparées de façon simple.

Les longueurs d'onde utilisées sont donc :

$$K_{\alpha \text{moyen}} = 1,54178 \text{ et } K_{\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA.}$$

CHAPITRE III

**PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-
CHIMIQUE DES CATALYSEURS**

I - PREPARATION DES CATALYSEURS

I.1 - CATALYSEURS MASSIQUES

I.1.1 - Préparation du carbure de ditungstène (hémicarbure) : "W₂C"

Les préparations des carbures de tungstène massiques sont inspirées de la méthode de préparation de BOUDART et coll. (24) qui ont utilisé un mélange carburant à 20% CH₄/H₂ lors d'une carburation directe du précurseur oxyde.

Le précurseur oxyde de tungstène commercial (FLUKA) (WO₃) de pureté 99,9%), est prétraité sous courant d'azote (D_{N2} = 5 l/h) à 500°C pendant 10 heures, refroidi sous azote, réduit sous courant d'hydrogène (D_{H2} = 8 l/h) à 500°C pendant 2 heures puis carburé directement (500°C → 665°C) sous un mélange 20% CH₄/H₂ (D_T = 10 l/h) à 665°C pendant 10 heures, refroidi sous courant d'hydrogène et passivé sous courant d'azote contenant 10% d'air à température ambiante.

I.1.2 - Préparation du carbure de tungstène : "WC"

Le protocole opératoire est semblable au précédent et ne diffère que par la température de carburation qui est de 800°C.

I.2 - CATALYSEURS SUPPORTES

Les différentes étapes de préparation des catalyseurs supportés sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2) sont résumées dans le diagramme de la figure 17.

Elles comprennent :

- la préparation du précurseur oxyde supporté,
- La réduction de l'oxyde,
- La carburation par différents agents carburants,
- La passivation.

Pour certains catalyseurs, l'étape de réduction a été supprimée et la carburation se fait directement à partir de l'oxyde en programmation de température.

I.2.1 - Préparation du précurseur oxyde

Le support en suspension dans l'eau est imprégné par une solution de métatungstate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) constamment agitée pour homogénéiser l'imprégnation et évaporée à sec.

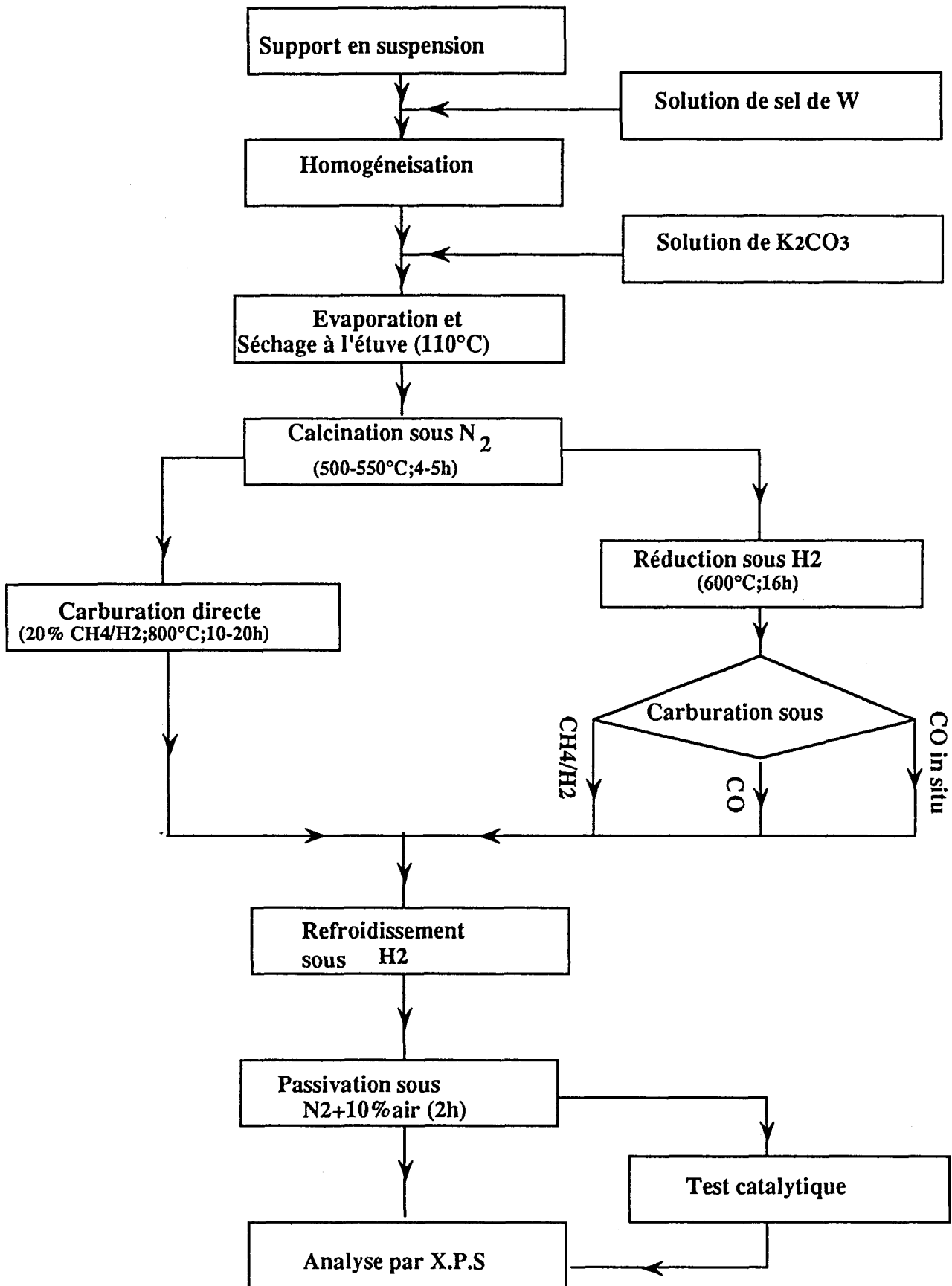
C'est pendant l'étape d'imprégnation que sont incorporés différents promoteurs étudiés (oxyde de cérium et carbonate de potassium).

Le tungstate supporté obtenu est séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit. L'imprégnation est toujours suivie d'une étape de calcination sous azote à 500°C pendant 5 heures pour décomposer les ions ammonium et transformer le sel en oxyde WO_3 supporté.

I.2.2 - Carburation après réduction

Après la calcination sous azote, le précurseur oxyde est réduit sous hydrogène à 600°C avec une montée en température de 60°C/h pendant

Figure 17 : Préparation des catalyseurs supportés



16 heures. Différentes méthodes de carburation ont alors été utilisées avec les agents carburants suivants (Tableau 5) :

a) Mélange 20% CH₄/H₂

Après réduction, l'hydrogène est remplacé par un mélange 20% CH₄/H₂ et la température est augmentée de 600°C à 800°C (vitesse de chauffe 60°C/h). La température est alors maintenue à 800°C pendant 20 heures (échantillons WRCHT (T₂) et WRCHKT (T₄)). Les catalyseurs sont ensuite refroidis sous hydrogène à température ambiante puis passivé sous azote contenant 10% d'air.

b) Monoxyde de carbone

Deux échantillons de carbure de tungstène supporté sur alumine ont été préparés par la Société Eurotungstène (Grenoble) (WCA(K₀), WCA(I₁)).

De la même manière que précédemment, les précurseurs oxydes ont été réduits sous hydrogène à 600°C pendant 6 heures. A cette température, l'hydrogène est remplacé par le monoxyde de carbone et la température croît de 600 à 900°C pendant 6 heures puis la carburation se poursuit sous CO pendant 20 heures pour K₀ et 40 heures à 1000°C pour I₁. Le catalyseur est refroidi sous CO et passivé sous un courant d'argon contenant 1% d'oxygène.

De la même manière, un échantillon d'oxyde de tungstène supporté sur TiO₂ (WRCOC'T (T₆)) auquel a été ajouté de l'oxyde de cérium comme promoteur (en quantité égale à celle de l'oxyde de tungstène) a été carburé par CO dans les mêmes conditions ainsi qu'un échantillon sans promoteur WRCOT(T₁).

c) Carburation in situ par le monoxyde de carbone

Un essai de carburation "in situ" d'un précurseur oxyde de tungstène sur alumine dans le réacteur de test sous pression a été réalisé avec le monoxyde de carbone à 600°C, après la réduction sous H₂ pendant 12 heures à 480°C. Cet échantillon n'a donc pas été passivé et a été testé directement après la carburation.

I.2.3 - Carburation directe

Les précurseurs oxydes supporté sur TiO₂, sur ZrO₂, sur CeO₂ et SiO₂ ont été carburés directement par le mélange 20% CH₄/H₂ à 800°C après calcination sous azote à 500°C pendant 5 heures. La carburation se fait à

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des échantillons de catalyseurs à base de carbures supportés rappelant leur mode de préparation

| Catalyseur | étapes de préparation |
|------------------------------------|---|
| <i>WC/Al2O3</i> | |
| WOA (A0) | précurseur oxyde - calcination sous N ₂ , 500°C, 5h . (comme tous les précurseurs) |
| WRCOA (A1) | réduction sous H ₂ , 480°C , une nuit , carburation in situ sous CO , 603°C ,41 h. |
| WCA (K0) | réduction sous H ₂ , 600°C -----> 900°C (6 h) , carburation sous CO , 900°C ,20 h. |
| WCA (I1) | réduction sous H ₂ , 600°C -----> 900°C (6 h) , carburation sous CO , 1000°C , 40 h. |
| <i>WC/TiO2</i> | |
| WRCOT (T1) | réduction sous H ₂ , 1000°C , 10 h , carburation sous CO , 1000°C ,12 h. |
| WCHT (T2) | carburation directe , 800°C , 20%CH ₄ /H ₂ ,10 h. |
| WRCHT (T3) | réduction sous H ₂ , 600°C , 16 h , carburation 20%CH ₄ /H ₂ , 800°C ,20 h. |
| <i>WC/ZrO2</i> | |
| WCHZ (Z1) | carburation directe , 800°C , 20%CH ₄ /H ₂ ,10 h. |
| <i>WC/CeO2</i> | |
| WCHC (C1) | carburation directe , 800°C , 20%CH ₄ /H ₂ ,10 h. |
| <i>WC/SiO2</i> | |
| WCHS (S1) | carburation directe , 800°C , 20%CH ₄ /H ₂ ,10 h. |
| <i>Catalyseurs avec promoteurs</i> | |
| <i>Sur Al2O3</i> | |
| potassium WRCHKA (A2) | réduction sous H ₂ , 600°C , 16 h , carburation 20%CH ₄ /H ₂ , 800°C ,35 h. |
| <i>Sur TiO2</i> | |
| potassium WRCHKT (T4) | réduction sous H ₂ , 600°C , 16 h , carburation 20%CH ₄ /H ₂ , 800°C ,20 h. |
| potassium WCHKT (T5) | carburation directe 800°C ,20%CH ₄ /H ₂ , 20 h. |
| Cerium WRCOCT (T6) | réduction sous H ₂ , 600°C , 16 h , carburation sous CO , 900°C ,20 h. |

Nomenclature des catalyseurs

WOA : WO =précurseur oxyde de tungstène
A = alumine

WRCHT : R = réduction
CH = carburation sous CH₄/H₂
T = support TiO₂

WRCOCT : R = réduction
CO = carburation sous CO
C = promoteur cérium
T = support TiO₂

WCHZ : WCH = carburation directe sous CH₄/H₂(sans réduction)
Z = support ZrO₂

température programmée (60°C/h) pendant 10 heures, le débit du mélange carburant étant constant (5 l/h). Les échantillons sont ensuite refroidis à température ambiante sous hydrogène et passivés sous courant d'azote contenant 10% d'air.

Le catalyseur comportant du carbonate de potassium comme promoteur sur le support TiO₂ (échantillon WCHKT (T₅)) a été préparé de façon identique mais la durée de carburation a été portée à 20 heures.

II - COMPOSITION CHIMIQUE DES CATALYSEURS

La détermination de la composition des catalyseurs obtenues par analyses chimiques élémentaires a été réalisée par la Société UGICARB MORGON pour ses échantillons et les méthodes et techniques ont ensuite été reprises par le Service Central d'Analyse du CNRS pour tous les autres échantillons.

II.1 - DOSAGE DES METAUX

La teneur en tungstène des catalyseurs a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A.) à la longueur d'onde $\lambda = 2551 \text{ \AA}$ en flamme réductrice acétylène-protoxyde d'azote (N₂O).

II.2 - DOSAGE DU CARBONE

a) Dosage du carbone total

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

b) Dosage du carbone libre

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

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

La détermination du carbone combiné au métal (C) se fait par différence entre la quantité de carbone total (C_T) et celle du carbone libre (C_L).

La composition pondérale des catalyseurs est reportée dans les tableaux 6 et 7.

A partir de ces valeurs, on a pu calculer la stoechiométrie de carbure de tungstène par le nombre d'atomes de carbone combinés par atome de métal (C/W). Le taux de carbone libre pour les carbures supportés est calculé par atome de tungstène et d'élément atomique S du support (S = Al, Ti, Ce, Zr, Si).

II.3 - COMPOSITION CHIMIQUE DES CATALYSEURS MASSIQUES

Les résultats obtenus pour les catalyseurs massiques sont reportés dans le tableau 6. La stoechiométrie carbone (total)/tungstène est proche de 1 pour le catalyseur massique carburé à 800°C (WC800) corroborant un carbure de type "WC" tandis que pour le catalyseur carburé à 665°C , on trouve $C/W = 0,5$ correspondant à un carbure de type " W_2C ". Il faut noter que l'aire spécifique de ces deux catalyseurs n'est pas très élevée et qu'elle est naturellement plus faible pour le carbure préparé à plus haute température. On peut aussi remarquer que la quantité d'oxygène incorporée aux carbures est beaucoup plus importante pour le $\text{W}_2\text{C}665$ que pour le WC800. On peut penser que la faible quantité d'oxygène présente dans le WC800 provient essentiellement de l'étape de passivation tandis que pour

l'échantillon W₂C665 la formule brute du composé W₂C_{1,05}O peut provenir soit de la formation d'un oxycarbure, l'oxygène étant en compétition avec le carbone pour les sites d'insertion ou soit de la réduction à coeur incomplète, le carbure enrobe une phase oxyde non carburée.

Tableau 6

Composition par analyse chimique élémentaire
et aire spécifique des catalyseurs massiques.

| Catalyseur | W (%) | C(T) % | O (%) | Rapport atomique C(T)/W | Formule W _x C _y O _z | Aire B.E.T. (m ² /g) |
|-----------------------|-------|--------|-------|----------------------------|---|------------------------------------|
| WC800 * | 92,46 | 5,88 | 0,32 | 0,97 | WC _{0,97} O _{0,03} | 2,7 |
| WC800 ** | 92,63 | 6,06 | 0,24 | 1,00 | WCO _{0,03} | - |
| W ₂ C665 * | 92,12 | 3,14 | 3,99 | 0,52 | W ₂ C _{1,05} O | 7,8 |

*: Avant réaction

** : Après réaction

II.4 - COMPOSITION CHIMIQUE DES CATALYSEURS SUPPORTES

Les résultats obtenus pour les catalyseurs supportés sont reportés dans le tableau 7 pour la composition pondérale et dans le tableau 8 pour la composition atomique et l'aire spécifique. les catalyseurs supportés ont des teneurs en tungstène autour de 5 et 10% en poids. Contrairement aux catalyseurs massiques, la composition atomique ne permet pas d'obtenir la stoechiométrie du carbure supporté.

Pour les précurseurs oxydes supportés (WOS, S = première lettre du support), la composition chimique élémentaire a été obtenue après le test catalytique d'hydrogénation du monoxyde de carbone ce qui explique qu'il existe du carbone de type carbure provenant soit d'une carburation de l'oxyde de tungstène pendant la réaction-test et également du carbone libre

Tableau 7 : Composition pondérale des catalyseurs à base de carbures supportés
(teneurs exprimées en grammes pour 100 g de produits bruts)

| <i>Catalyseur</i> | W % | C(T) % | C (L) % | O % | S % (a) | Promoteur |
|---------------------------------------|-------|--------|---------|-------|---------|-----------|
| <i>WC/Al₂O₃</i> | | | | | | |
| WCOA (A0) | 5,87 | 0,10 | - | 45,47 | 47,60 | |
| WRCOA (A1) | 4,24 | 2,10 | - | 48,50 | 45,16 | |
| WCA (K0) | 4,09 | 0,80 | 0,64 | 47,76 | 46,55 | |
| WCA (I1) | 5,30 | 0,62 | 0,35 | 48,12 | 45,34 | |
| <i>WC/TiO₂</i> | | | | | | |
| WOT (T0) | - | - | - | - | - | |
| WRCOT (T1) | 4,43 | 0,32 | 0,24 | 34,86 | 60,39 | |
| WCHT (T2) | 9,44 | 2,03 | - | 27,63 | 55,53 | |
| WRCHT (T3) | 9,14 | 0,35 | 0,27 | 34,24 | 56,27 | |
| WRCHRT (T7) | 9,42 | 0,50 | 0,24 | 35,04 | 55,04 | |
| <i>WC/ZrO₂</i> | | | | | | |
| WOZ (Z0) | 9,65 | 0,39 | - | 28,63 | 61,33 | |
| WCHZ (Z1) | 9,74 | 0,38 | - | 26,17 | 63,71 | |
| <i>WC/CeO₂</i> | | | | | | |
| WOC (C0) | 9,89 | 0,53 | - | 17,95 | 71,63 | |
| WCHC (C1) | 10,36 | 0,70 | - | 13,35 | 75,59 | |
| <i>WC/SiO₂</i> | | | | | | |
| WOS (S0) | 10,07 | 0,20 | 0,10 | 52,13 | 37,60 | |
| WCHS (S1) | 10,38 | 0,49 | 0,10 | 55,79 | 33,34 | |
| <i>Catalyseurs avec promoteurs</i> | | | | | | |
| WRCHKA (A2) | 4,68 | 0,53 | 0,30 | 45,75 | 49,04 | 0,11 * |
| WRCHKT (T4) | 9,77 | 0,94 | - | 32,24 | 57,05 | 0,11 * |
| WCHKT (T5) | 9,52 | 0,64 | 0,50 | 33,77 | 56,05 | 0,11 * |
| WRCOCT (T6) | 5,97 | 3,82 | - | 34,49 | 51,20 | 4,52 ** |

(a) S : élément atomique du support (Al,Ti,Zr,Ce,Si)

* : Potassium

** : oxyde de cérium

Tableau 8

: Composition atomique et aire spécifique des carbures de tungstène supporté

| <i>Catalyseur</i> | <i>Rapport atomique</i> | | | | | | Aire B.E.T m ² /g |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------|--------------------|--------------------|-----------------|---------------|---------------------------------|
| | W % (a) | $\frac{C}{W}$ | $\frac{C(T)}{W+S}$ | $\frac{C(L)}{W+S}$ | $\frac{O}{W+S}$ | $\frac{O}{S}$ | |
| <i>WC/Al₂O₃</i> | | | | | | | |
| WCOA (A0) | 5,87 | - | 0,005 | - | 1,58 | 1,61 | 97,9 |
| WRCOA (A1) | 4,24 | - | 0,103 | - | 1,79 | 1,81 | 93,8 |
| WCA (K0) | 4,09 | 0,60 | 0,038 | 0,031 | 1,71 | 1,73 | 87,7 |
| WCA (I1) | 5,30 | 0,78 | 0,030 | 0,017 | 1,76 | 1,79 | 50,0 |
| <i>WC/TiO₂</i> | | | | | | | |
| WOT (T0) | - | - | - | - | - | - | - |
| WRCOT (T1) | 4,43 | 0,28 | 0,021 | 0,016 | 1,70 | 1,73 | 3,8 |
| WCHT (T2) | 9,44 | - | 0,140 | - | 1,43 | 1,49 | 5,5 |
| WRCHT (T3) | 9,14 | 0,13 | 0,024 | 0,018 | 1,75 | 1,82 | 7,5 |
| WRCHRT(T7) | 9,42 | 0,42 | 0,035 | 0,017 | 1,82 | 1,91 | - |
| <i>WC/ZrO₂</i> | | | | | | | |
| WOZ (Z0) | 9,65 | - | 0,045 | - | 2,47 | 2,66 | - |
| WCHZ (Z1) | 9,74 | - | 0,042 | - | 2,18 | 2,34 | 16,9 |
| <i>WC/CeO₂</i> | | | | | | | |
| WOC (C0) | 9,89 | 0,53 | 0,078 | - | 1,99 | 2,19 | - |
| WCHC (C1) | 10,36 | 0,70 | 0,098 | - | 1,40 | 1,55 | 6,8 |
| <i>WC/SiO₂</i> | | | | | | | |
| WOS (S0) | 10,07 | 0,15 | 0,012 | 0,006 | 2,34 | 2,43 | - |
| WCHS (S1) | 10,38 | 0,58 | 0,033 | 0,007 | 2,80 | 2,94 | 140,0 |
| <i>Catalyseurs avec promoteurs</i> | | | | | | | |
| WRCHKA (A2) | 4,68 | 0,753 | 0,024 | 0,014 | 1,55 | 1,57 | - |
| WRCHKT (T4) | 9,77 | - | - | - | 1,62 | 1,69 | 9,4 |
| WCHKT (T5) | 9,52 | 0,225 | 0,50 | 0,034 | 1,73 | 1,80 | 7,6 |
| WRCOCT (T6) | 5,97 | - | - | - | 1,96 | 2,02 | - |

(a) Composition pondérale : teneur en W

(ou carbone graphitique) pouvant provenir de la dismutation de l'oxyde de carbone. En ce qui concerne le rapport oxygène sur élément métallique du support (stoechiométrie de l'oxyde du support : O/S, Tableau 8) pour l'alumine O/S est supérieur à 1,5 pour ZrO_2 , CeO_2 et SiO_2 , O/S est supérieur à 2 ce qui peut s'expliquer par l'incorporation d'eau pendant la préparation ou pendant l'étape de passivation où l'hydrogène adsorbé peut réagir avec l'oxygène. L'oxyde de titane a une stoechiométrie O/Ti inférieure à 2 proche de 1,5 (T_2) qui pourrait correspondre à l'oxyde Ti_2O_3 . De même pour l'oxyde de cérium (après réaction), O/Ce est proche de 1,5 pour Ce_2O_3 (C_1).

III - STRUCTURE DES CARBURES MASSIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les carbures de tungstène sont des composés interstitiels dans lesquels le carbone occupe un site trigonal prismatique entre les atomes métalliques en accord avec la règle de HAGG (130). Celle-ci postule qu'un tel composé aura une structure interstitielle simple si le rapport des rayons atomiques carbone/métal est inférieur à 0,59 ce qui est le cas pour le tungstène. Cette structure explique leurs propriétés physiques telles qu'une grande dureté et un point de fusion très élevé qui sont à la base de leurs applications en métallurgie.

Les diagrammes de phase du système W-C (131) sont représentés dans la figure 18. En dessous de $2525^\circ C$, les phases stables du carbure de tungstène consistent en α -WC (structure hexagonale simple) et W_2C (hexagonale compacte). A plus hautes températures, d'autres structures peuvent être trouvées β - WC_{1-x} (structure cubique faces centrées) avec une grande variété de composition en carbone distribué au hasard dans le réseau dans les interstices octaédrique.

De telles structures ont été obtenues par VOLPE et BOUDART (132) par carburation avec un mélange 20% CH_4/H_2 de nitrure de tungstène cubique face centrée obtenant ainsi une transformation topotactique du nitrure en carbures.

Les spectres de diffraction de rayons X obtenus pour nos catalyseurs massiques confirment bien une structure hexagonale comme l'indiquent les tableaux 9 et 10 par comparaison avec les spectres de composés de références obtenus dans les tables JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

L'échantillon WC800 a une structure hexagonale simple caractérisée par un empilement successif de plans compacts de type A,A (Fig. 19). Les

Figure 18 : Diagramme de phase du système W-C (131), la partie hachuré correspond au carbure cubique faces centrées

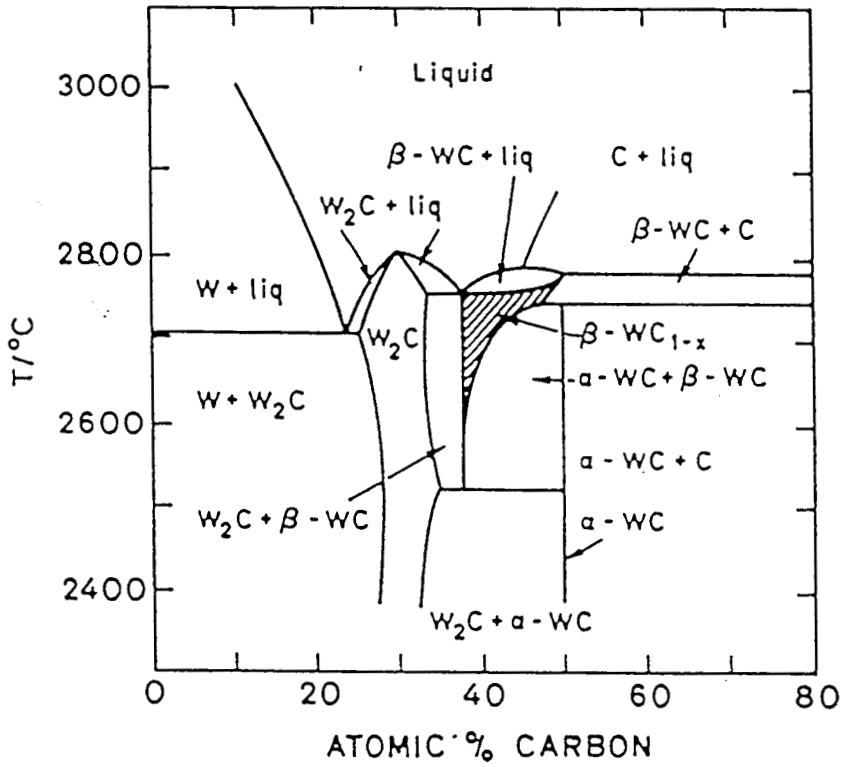


Figure 19 : Structure de carbure de tungstène
 ○ : W , ● : C

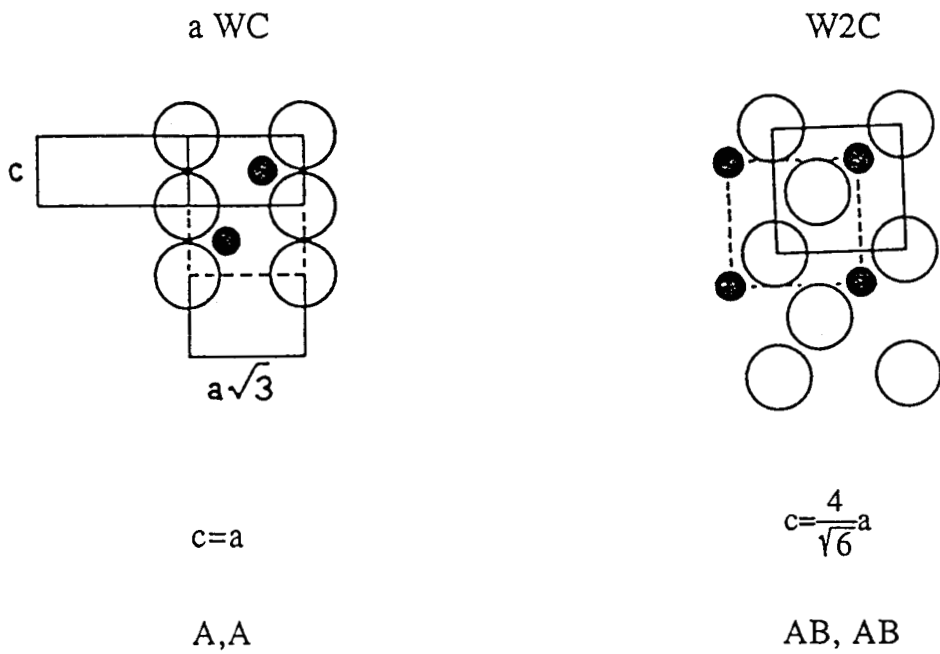


Tableau 9 :

Angles de diffraction (2Θ), distances réticulaires (d)
et intensités relatives des diagrammes de
diffraction de rayons X pour WC et W₂C.

| WC800 | | | WC25-1047 (148) | | |
|---------------------|-------|----|---------------------------------|-----|-----|
| 2Θ | d (Å) | I | d (Å) | I | hkl |
| 32,00 | 2,79 | m | 2,84 | 45 | 001 |
| 36,50 | 2,46 | F | 2,52 | 100 | 100 |
| 49,25 | 1,85 | TF | 1,88 | 100 | 101 |
| 66,00 | 1,27 | m | 1,29 | 25 | 111 |
| 74,50 | 1,41 | f | 1,42 | 6 | 002 |
| 77,00 | 1,24 | m | 1,24 | 30 | 102 |
| W ₂ C665 | | | W ₂ C (2-1134) (148) | | |
| 35,20 | 2,55 | tf | 2,60 | 50 | 100 |
| 38,50 | 2,34 | tf | 2,36 | 40 | 002 |
| 40,50 | 2,23 | TF | 2,27 | 100 | 101 |
| 63,00 | 1,47 | m | 1,49 | 60 | 110 |
| 70,50 | 1,34 | tf | 1,34 | 50 | 103 |
| 76,00 | 1,25 | f | 1,25 | 50 | 201 |

TF : très fort

m : moyen

tf : très faible

F : fort

f : faible

atomes de tungstène et les atomes de carbure interstitiels sont donc disposés dans des couches alternées, les atomes de tungstène de 2 couches successives étant exactement superposés ainsi que les atomes de carbone. La structure diffère pour l'échantillon W_2C_{665} qui a une structure proche de l'hexagonale compacte. En fait, une étude de diffraction par des neutrons (136) a montré que les composés de types $\alpha-W_2C$ synthétisés à basse température possèdent un arrangement des atomes de carbone qui leur confèrent seulement une structure pseudo-hexagonale compacte. Par contre, comme le montre la figure 19, contrairement à WC deux couches de tungstène sont au contact l'une de l'autre séparées de deux en deux par une couche d'atome de carbone si bien que certains plans peuvent avoir un caractère métallique plus prononcé dans W_2C que dans WC. Une telle propriété peut avoir des répercussions importantes en catalyse notamment dans le mode d'adsorption du monoxyde de carbone sur les différents plans cristallins.

Tableau 10 :

Paramètres de maille cristallographique
des catalyseurs massiques

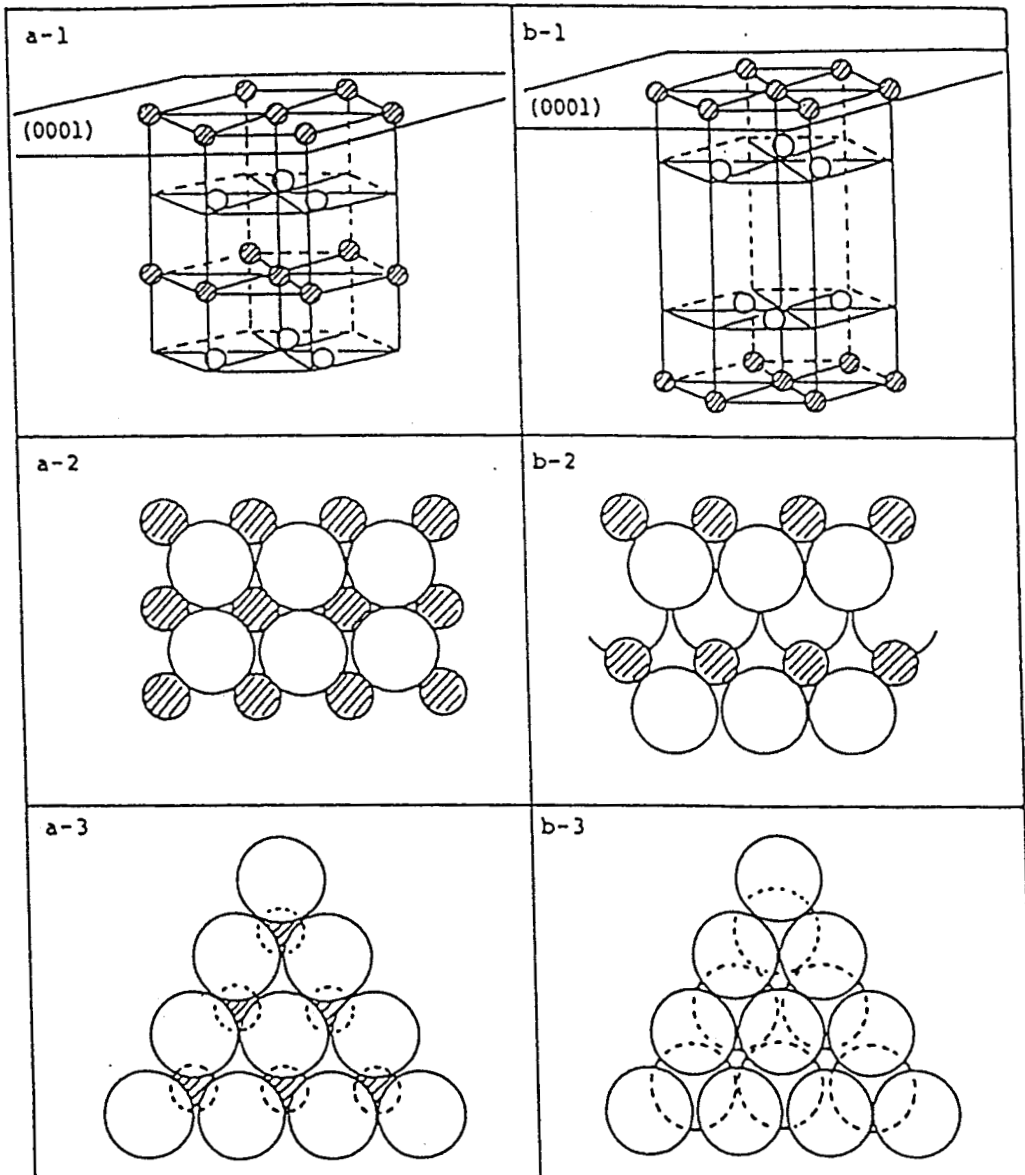
| Phases | paramètres de maille | | | volume de maille V (Å) ³ | Référence |
|----------------------------------|----------------------|----------|-------|---|-------------|
| | c (Å) | a (Å) | c/a | | |
| W ₂ C (hcp) | 4,73 | 3,00 | 1,577 | 36,87 | (12) |
| | 4,72 | 2,99 | 1,578 | 36,54 | (134) |
| | 4,68 | 2,94 | 1,592 | 35,03 | notre étude |
| α -WC (h) | 2,84 | 2,91 | 0,976 | 20,83 | (12) |
| | 2,83 | 2,90 | 0,976 | 20,61 | (135) |
| | 2,83 | 2,90 | 0,977 | 20,65 | (20) |
| | 2,79 | 2,84 | 0,982 | 19,49 | notre étude |
| β -WC _{1-x} (Fcc) | - | 4,22 | - | 75,15 | (12) |
| | - | 4,125 | - | 69,94 | (131) |

Figure 20 : Structures de WC(a) et W₂C(b)

1 : structure du cristal , 2 : face (1010) , 3 : face (0001)

○ : W , ⊙ : C

(a) WC

(b) W₂C

IV - CARACTERISATION DES PROPRIETES DE SURFACE

IV.1 - PAR MESURES DE CHIMISORPTION : ADSORPTION DE CO

IV.1.1 - Catalyseurs massiques

Depuis les travaux de VANNICE (137) dans les réactions de synthèse Fischer-Tropsch sur différents métaux supportés, les mesures d'adsorption de CO à température ambiante ont été utilisées pour standardiser les activités des catalyseurs dans cette réaction et faciliter leur comparaison en permettant l'expression des vitesses en nombre de rotations. Par hypothèse, un site actif pour les réactions F.T. est supposé être un site d'adsorption d'une molécule de CO.

Le nombre de sites actifs est obtenu par extrapolation à pression nulle des isothermes d'adsorption de CO obtenus à température ambiante. Avant les mesures d'adsorption, les échantillons ont été prétraités sous un flux d'hydrogène à 400°C pendant une nuit puis dégazés à la même température pendant environ 4 heures et refroidis à la température ambiante. Les isothermes d'adsorption de CO à température ambiante sont représentés sur la figure 21 et les valeurs des quantités de CO adsorbées (en micromoles de CO par gramme de catalyseur) extrapolées à pression nulle figurent dans le tableau 11.

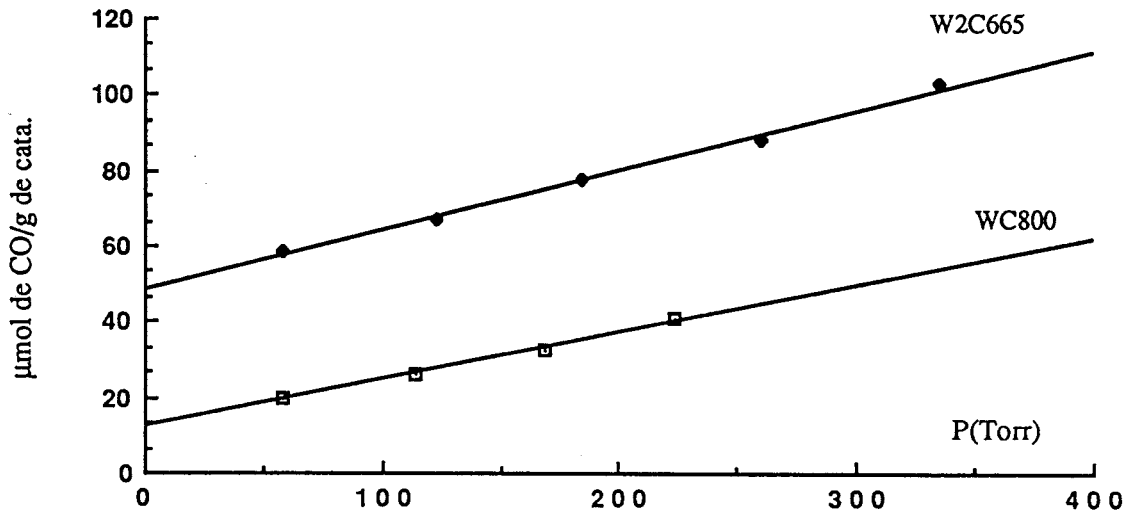
Sur l'échantillon WC800, la moitié de l'aire superficielle déterminée par B.E.T. est occupée par CO adsorbé en admettant qu'un CO adsorbé linéairement est lié à un atome de tungstène. Par contre, pour le W₂C, on a remarqué que sa structure cristallographique présentait des plans de caractère métallique plus marqué qui pouvait induire soit une dissociation de CO soit une adsorption pontée sur plusieurs sites.

Pour WC/Al₂O₃, BALLOY (30) a montré que le rapport quantité d'hydrogène adsorbé sur celle de CO adsorbé (H/CO) était voisin de 1 tandis que pour Mo₂C de même structure que W₂C (hcp) H/CO était le double de cette valeur suggérant ainsi que l'adsorption de CO fait appel à 2 sites potentiels d'adsorption d'hydrogène (Mo-H).

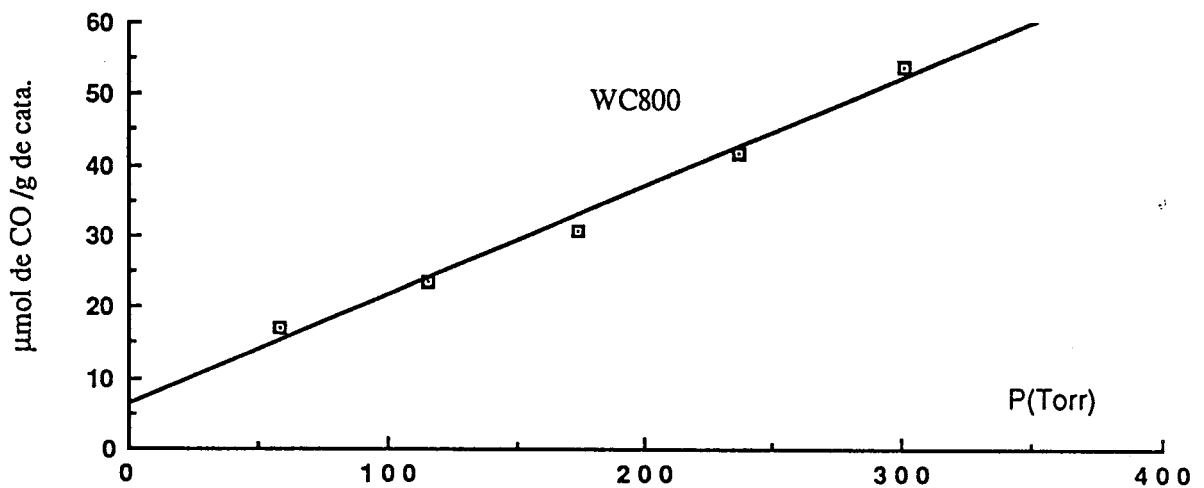
Les travaux de VIDICK et coll. (26) ont corroboré ces résultats par mesure de l'aire métallique de plusieurs échantillons composés de mélange W₂C et WC par rapport aux W₂C et WC, puis la quantité de WC étant augmentée en fonction du taux de carburation variable avec les conditions de synthèse (Fig. 22). Ils ont déterminé le rapport de la surface du

Figure 21: isothermes d'adsorption de CO à température ambiante

a) - Réduction sous H₂ à 400°C
- Dégazage à 400°C



b) - Réduction sous H₂ à 800°C
- Dégazage à 400°C



pseudométal sur l'aire B.E.T. totale ($S_{\text{métallique}}/S_{\text{B.E.T.}}$) par une méthode de titrage $\text{H}_2\text{-O}_2$ à température programmée inspirée de la méthode de BLANCHARD et coll. (140) L'oxygène est d'abord adsorbé pendant l'étape de passivation à température ambiante puis titré par l'hydrogène en programmation de température jusqu'à 300°C , la quantité d'eau formée étant alors mesurée par chromatographie. Le rapport $S_{\text{métal}}/S_{\text{B.E.T.}}$ (Fig. 22) varie en fonction de la conversion de W_2C en WC de 1 pour W_2C à 0,5 pour WC. L'oxygène adsorbé occuperait tous les atomes de W dans W_2C et seulement 1 sur 2 pour le carbure de tungstène. De la même manière, nos résultats indiqueraient donc qu'une molécule de CO adsorbé linéairement occupe 1 atome de W sur 2 à la surface du WC alors qu'un CO ponté ou adsorbé dissociativement occuperait 2 atomes de W dans W_2C .

Tableau 11 :

Mesures d'adsorption de CO à température ambiante sur les catalyseurs massiques.

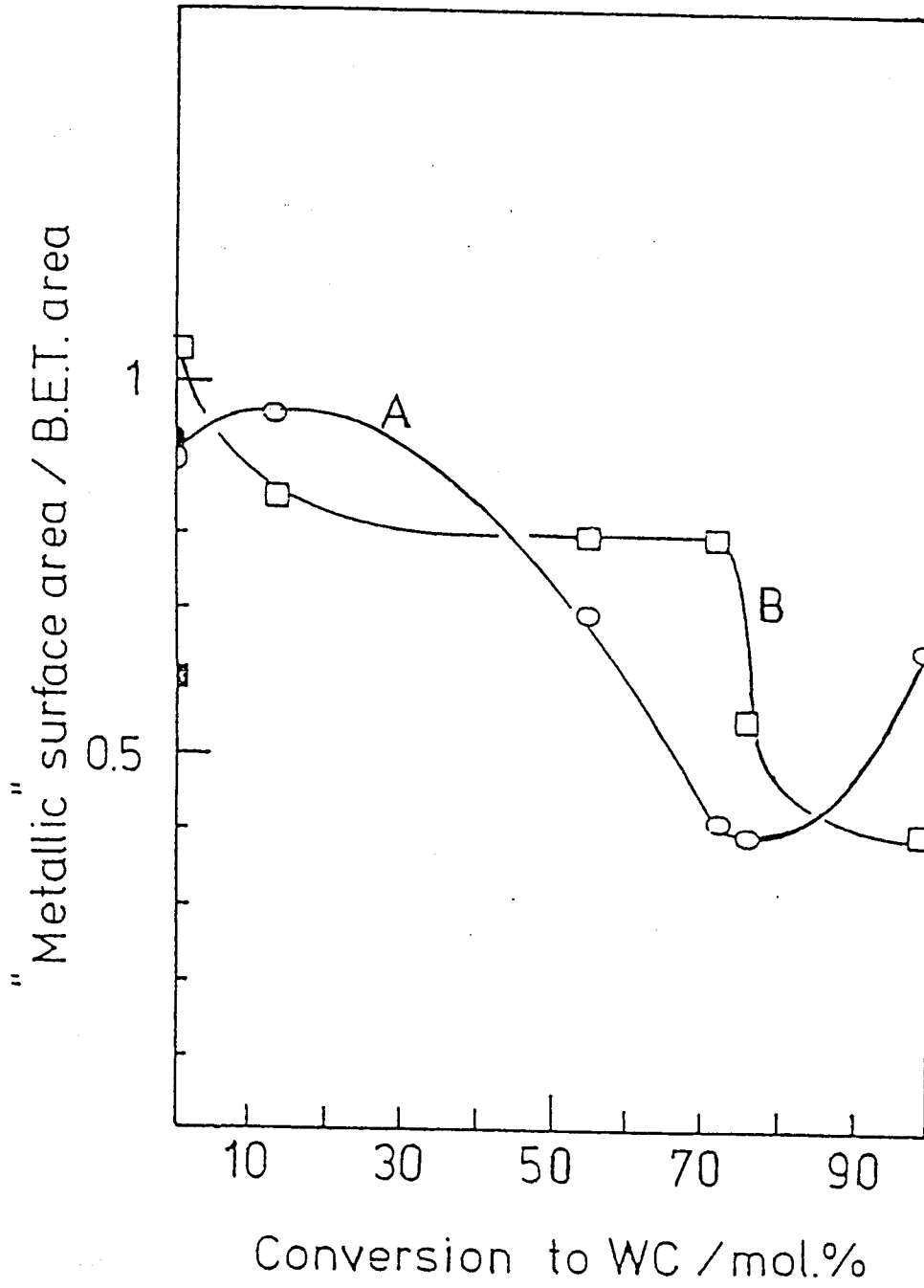
| Catalyseur | Aire B.E.T (m^2/g) | CO adsorbé ($\mu\text{mol}/\text{g}$ de cata) | CO/W | taille de particule d(nm) |
|-------------------------|---|---|------|------------------------------|
| $\text{W}_2\text{C}665$ | 7,8 | 48,60 | 0,60 | 45 |
| WC800 | 2,7 | 13,80 | 0,45 | 142 |
| WC800 * | 2,7 | 6,40 | 0,21 | - |

* Réduction sous H_2 à 800°C (dégazage à 400°C)

Comme le rapport CO/W dans W_2C est de l'ordre de 0,5, tous les tungstène superficiels sont ainsi occupés.

Il est alors intéressant de constater (tableau 11) que lorsque l'échantillon WC800 a été traité à 800°C sous hydrogène, la quantité de CO adsorbé est réduite de moitié environ, alors que l'aire B.E.T. est restée identique. Ce résultat suggère qu'une partie du carbone-carbure a été

Figure 22 : Rapport $S_{\text{m\u00e9tal}}/S_{\text{BET}}$ en fonction de la conversion de W_2C en WC



transformée en méthane et qu'en surface WC a été transformé en WC_{1-x} réduisant ainsi la quantité de CO adsorbée alors de manière pontée ou dissociative.

En conclusion, comme l'a montré la composition chimique de nos échantillons (tableau 6), le carbone total correspondant au carbone-carbure, nos échantillons ne contiennent donc pas de carbone libre qui diminuerait la quantité de site d'adsorption pour CO comme l'ont montré VOLPE et BOUDART (132) qui trouvent alors un nombre de site d'adsorption d'hydrogène et de CO plus faible de l'ordre de 11 à 50% des atomes de W superficiels à cause de l'empoisonnement par les dépôts carbonés.

De plus, il faut souligner l'importance de la stoechiométrie du carbone sur l'adsorption du CO dont la nature est en relation avec la formation de méthanol ou d'éthanol comme l'a montré MATSUMOTO (141) sur les catalyseurs au fer : le carbone-carbure affaiblit les liaisons métal-CO et accroît la concentration superficielle de CO faiblement lié qui serait l'espèce active au moins dans la formation du méthanol par un mécanisme non dissociatif (142) ou pour la formation de produits oxygénés en C_2 formés par insertion de CO dans les espèces carboniques adsorbées (143).

L'échantillon W_2C_{665} adsorbe environ trois fois plus de CO que celui de WC800 dans le rapport de leurs aires spécifiques.

A partir des aires spécifiques des deux échantillons et du calcul de la surface d'un atome de tungstène superficiel dans WC et W_2C d'après la référence 26 (tableau 12), on a pu déterminer la fraction d'atomes de tungstène occupés par le CO adsorbé soit CO/W . Ce rapport est sensiblement égal ($0,5 \pm 0,1$) pour le WC et W_2C . Or BENZIGER et coll. (138) ont comparé l'adsorption sur W métal et sur carbure, ils ont trouvé que l'adsorption dissociative de CO était inhibée par la formation d'un carbure superficiel. La poursuite de ces travaux par l'équipe de MADIX (140) a montré que des surfaces carburées de W (100) supprimaient totalement la dissociation de CO qui s'adsorbe linéairement sous forme moléculaire jusqu'à former une monocouche à basse température (200K). Par contre, à des températures de l'ordre de 400 K, toutes les molécules de CO adsorbées pouvaient être désorbées par flash désorption suggérant ainsi qu'à température ambiante, la quantité de CO adsorbée peut être inférieure à celle d'une monocouche.

Tableau 12 :

Surface calculée d'un atome de tungstène superficiel pour différents plans cristallographiques des carbures de tungstène (26)

| Catalyseur | Plans cristallographiques | Surface/W (nm ²) | Surface moyenne (nm ²) |
|------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| WC | (001) | 0,1457 | 0,1460 |
| | (100) | 0,1642 | |
| | (111) | 0,1317 | |
| W ₂ C | (001) | 0,1538 | 0,1593 |
| | (100) | 0,1404 | |
| | (111) | 0,1920 | |

IV.1.2 - Catalyseurs supportés

A titre indicatif, des mesures de chimisorption de CO à température ambiante ont été effectuées sur quelques catalyseurs supportés sur Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SiO₂. Les isothermes d'adsorption sont représentés sur la figure 23. En comparaison des valeurs obtenues pour les catalyseurs massiques, les quantités de CO adsorbé sont faibles et correspondent à une dispersion du tungstène de 1 à 4% pour des aires spécifiques variant de 5 à 140 m².g⁻¹ (tableau 13).

Pour le carbure de tungstène sur CeO₂, l'extrapolation de l'isotherme d'adsorption de CO à pression nulle passe par zéro, ce qui peut indiquer un affaiblissement de la liaison W-CO par CeO₂ ou bien un effet d'empoisonnement des sites d'adsorption par des dépôts carbonés ou par l'oxygène de passivation.

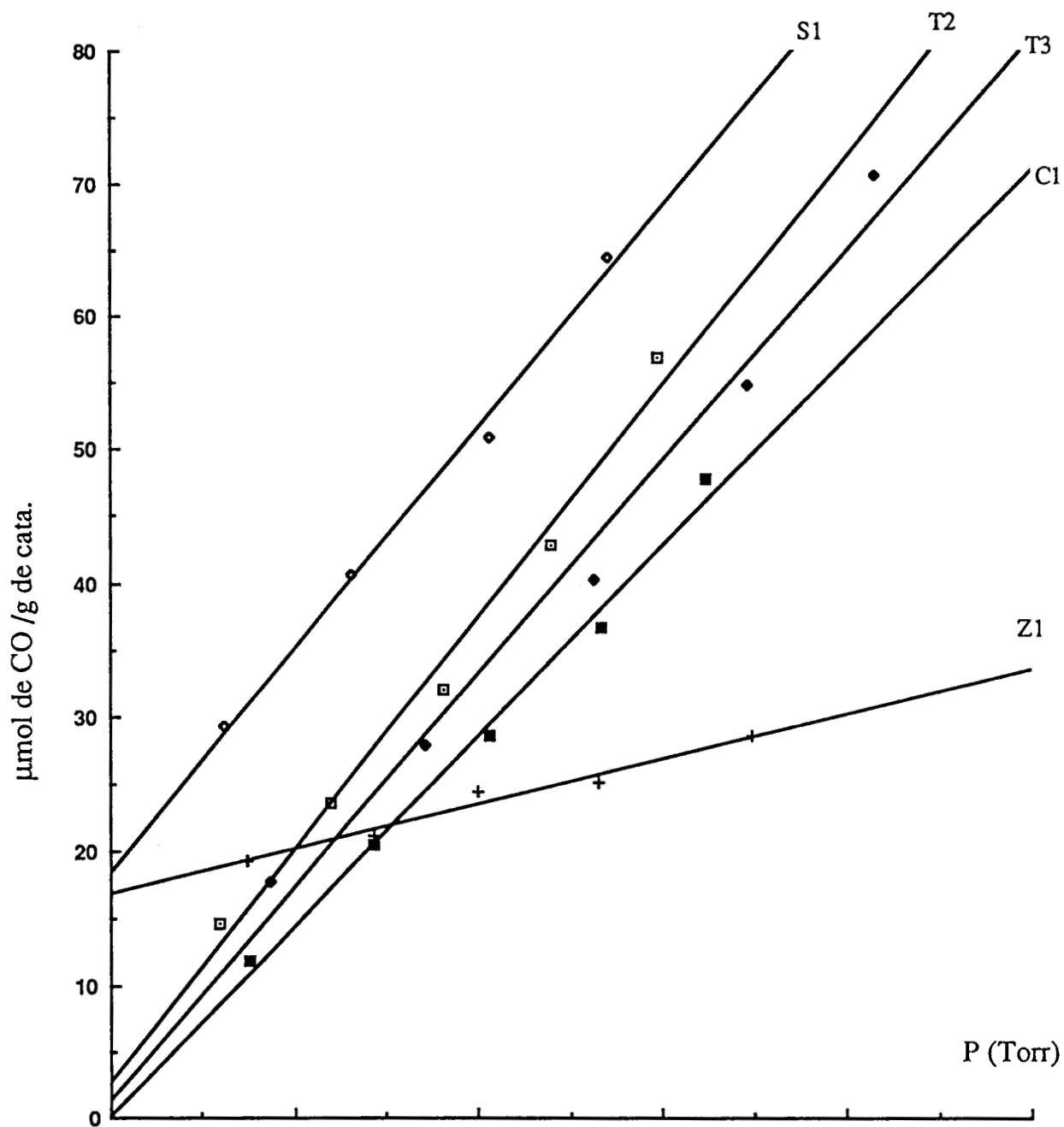
Figure 23 : Isothermes d'adsorption de CO des catalyseurs supportés

Tableau 13 :

Mesures d'adsorption de CO à température ambiante
sur les catalyseurs supportés.

| Catalyseur | Aire B.E.T m ² /g | CO adsorbé (μ mol./g de cata) | Dispersion CO/W (%) | W% (en poids) |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------|
| <u>WC/Al₂O₃</u> WCA (KO) | 87,7 | 8,6 | 3,9 | 4,09 |
| <u>WC/TiO₂</u> WCHT (T ₂) WRCHT (T ₃) | 5,5 7,5 | 9,9 4,2 | 1,9 0,9 | 9,44 9,14 |
| <u>WC/ZrO₂</u> WCHZ (Z ₁) | 16,9 | 16,8 | 3,2 | 9,74 |
| <u>WC/CeO₂</u> WCHC (C ₁) | 6,8 | - | - | 10,36 |
| <u>WC/SiO₂</u> WCHS (S ₁) | 140,0 | 18,5 | 3,3 | 10,38 |

IV. 2 - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE SURFACE PAR ANALYSE ESCA (X.P.S)

IV.2.1 - Etude par X.P.S. des catalyseurs massiques

Comme nous l'avons évoqué précédemment (§ I), nous avons préparé deux types de carbure de tungstène massique de structures cristallographiques différentes :

- WC800, carburé à 800°C de structure hexagonale simple,
- W₂C665, carburé à 665°C de structure hexagonale compacte.

Ces deux carbures vont nous servir de composés de référence dans la suite de notre étude par X.P.S.

a) Carbure de tungstène WC800

Ce catalyseur donne des spectres électroniques typiques du carbure de tungstène comparables à ceux de la littérature (20,26,36,43,44). Le spectre du carbone C_{1s} comporte généralement quatre composantes correspondant aux différents types de carbone rencontrés lors de l'interaction de CO ou d'hydrocarbures avec des métaux tels que tungstène ou molybdène chauffés à haute température et conduisant à la carburation de ces métaux. Les énergies de liaison du niveau C_{1s} pour ces différents types de carbone sont rappelés dans le tableau 14.

Tableau 14 :

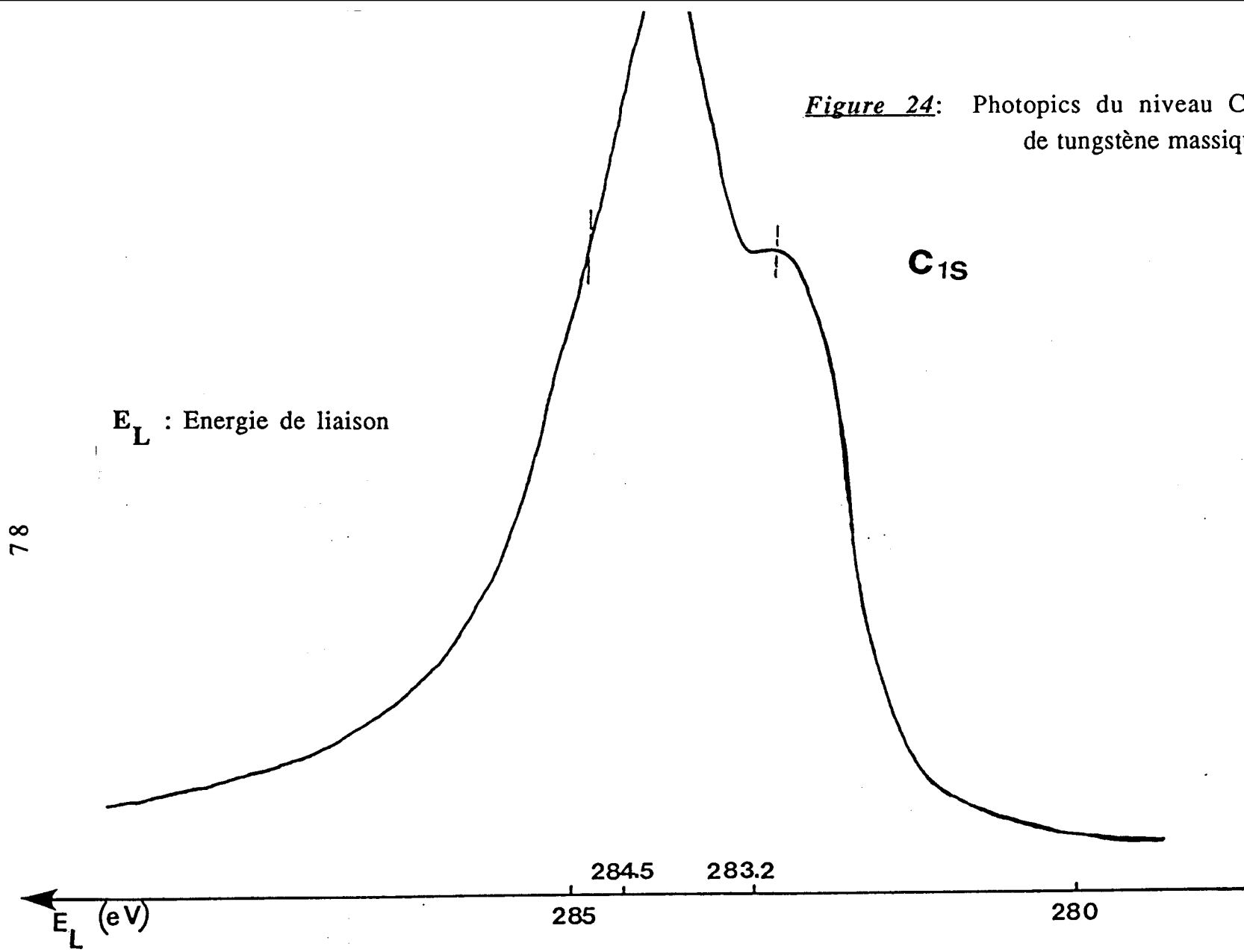
Energies de liaison du C_{1s} pour les différents types de carbone (144).

| Nature du carbone | Energie de liaison C _{1s} (eV) |
|-----------------------|--|
| CO | 285,9 |
| C _{graphite} | 285,0 |
| CH _x | 284,7 |
| C _{carbure} | 283,3 |

La figure 24 représente le spectre du carbone obtenu pour l'échantillon WC800. Il se compose de deux pics principaux. L'un qui correspond à l'énergie de liaison la plus élevée dans lequel se trouvent mal résolues les deux composantes du carbone de type graphitique (285 eV) et du carbone issu des dépôts hydrocarbonés (284,5 eV). Ces deux types de carbone peuvent provenir de la contamination interne du spectromètre mais surtout des dépôts de carbone libre (non lié au métal) difficilement contrôlable lors de la préparation des échantillons. L'autre pic à 283,2 eV est caractéristique du carbone de type carbure. La valeur de l'énergie de liaison, correspondant à un glissement chimique vers les basses énergies de liaison, indique que le carbone-carbure est chargé négativement. ce spectre du carbone illustre le transfert électronique de l'atome métallique W vers le carbone-carbure qui peut être vérifié à partir des énergies de liaison des électrons des niveaux de coeur du métal constituant le carbure. Comme le montre la figure 25, le spectre du tungstène se compose d'un doublet pour les niveaux d'énergie $W_{4f7/2}$ à 32,2 eV et $W_{4f5/2}$ à 34,2 eV ($\Delta E_1 = 2$ eV). Par comparaison avec la raie $W_{4f7/2}$ obtenue pour le métal à 31,3 eV (145), celle du tungstène dans le carbure fait apparaître un glissement chimique vers les fortes énergies de liaison (32,2 eV). Le transfert électronique du métal vers le carbone, le métal devenant chargé positivement dans la liaison W-C doit avoir des conséquences importantes sur les propriétés adsorptives et catalytiques des carbures métalliques puisqu'elles dépendent de la structure électronique et de la nature des liaisons du carbure. Le sens du transfert électronique avait donné lieu à une controverse dans la littérature puisque des calculs théoriques (36) impliquaient le remplissage de la bande d du métal par transfert d'électrons du métal au carbone. Des travaux récents (45,46) ont permis de résoudre cette contradiction en démontrant que le transfert électronique vers le carbone et le remplissage de la bande d n'était pas incompatible. Ils ont utilisé la relation de HEINE (47) selon laquelle la largeur de bande est inversement proportionnel à la distance métal-métal à la puissance 5.

Comme les paramètres de maille sont plus grands pour le carbure que pour le tungstène métal, le carbure possède donc une largeur de bande plus faible. Une bande d plus étroite du W dans le carbure peut transférer des électrons vers le carbone mais cependant elle peut être remplie à un niveau plus haut que celle de la bande plus large du W métal. On comprend mieux ainsi que malgré un transfert de charge du W dans les carbures, la bande d semble quand même enrichie en électrons.

Figure 24: Photopics du niveau C_{1S} du carbure de tungstène massif WC (WC800)



E_L : Energie de liaison

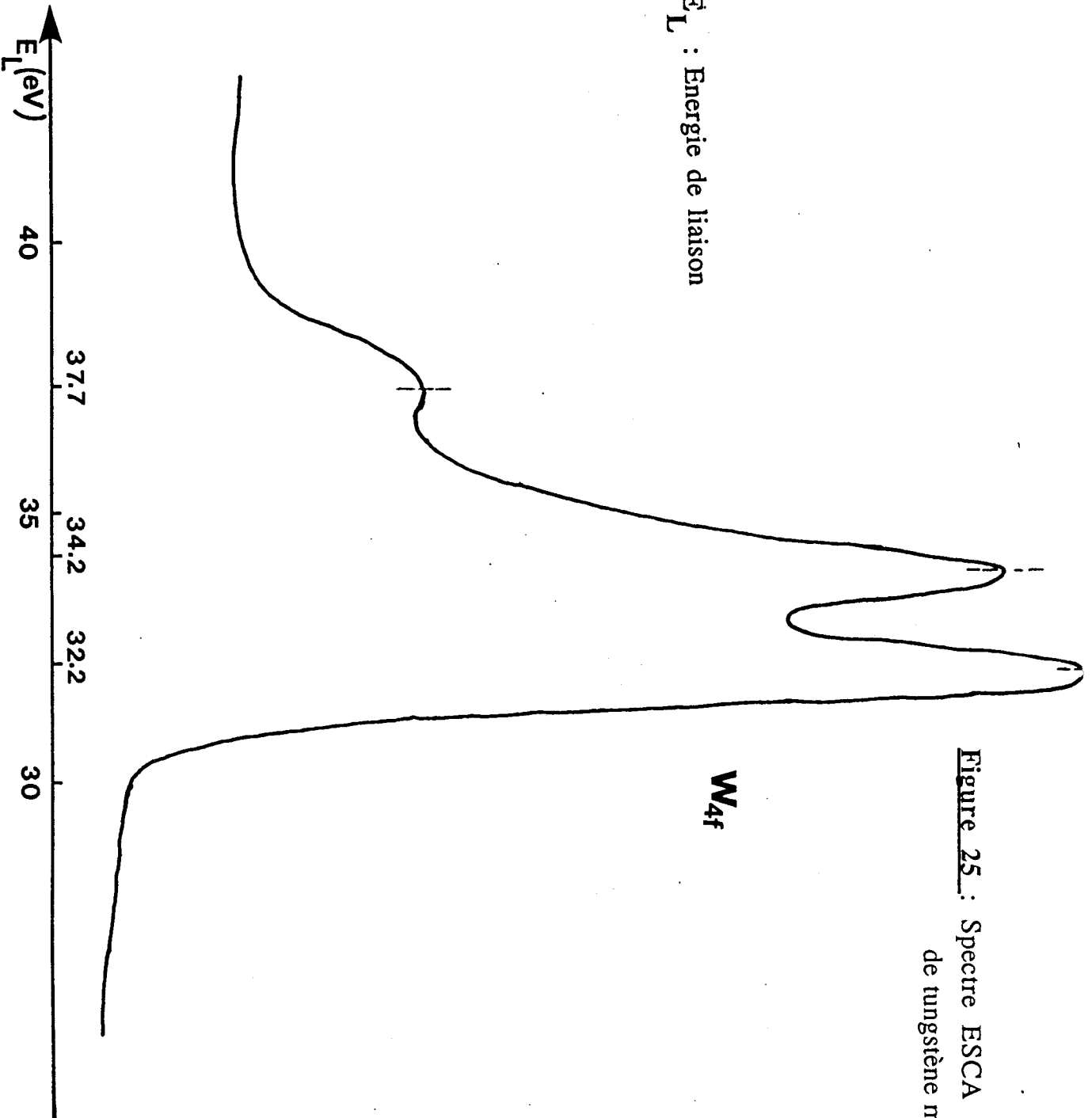


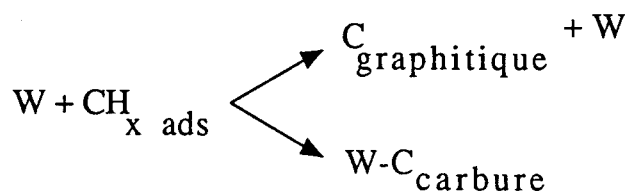
Figure 25 : Spectre ESCA du niveau W_{4f} du carbure de tungstène massif WC (WC800)

Sur la figure 25, on peut observer un pic de faible intensité vers 37 eV qui est en fait un doublet mal résolu à plus fortes énergies correspondant à un oxyde superficiel formé pendant la passivation de l'échantillon après la préparation. La quantité d'oxyde est ici particulièrement faible pour le WC800 comme l'indiquait l'analyse chimique élémentaire (tableau 6). Cet oxyde superficiel est facilement réductible comparé à des phases WO_3 comme l'a constaté VIDICK et coll. (26), il suffit d'un traitement de 16 heures sous hydrogène à 300°C pour réduire cet oxyde superficiel alors que pour WO_3 massique la température de réduction est plus élevée (600°C) (149).

On peut également comparer les spectres obtenus pour les niveaux d'énergie $W_{4d5/2-3/2}$. On observe (figure 26) que le doublet est beaucoup mieux résolu, l'énergie de liaison du $W_{4d3/2}$ est de 266,8 eV et celui du $W_{4d5/2}$ de 244,2 eV ce qui fait une différence de $\Delta E_1 = 12,6$ eV. L'intégration de ces pics, de plus grande largeur à mi-hauteur, peut quand même apporter une meilleure précision pour la détermination du pourcentage de phase carbure. Pour des composés purs la largeur des pics limite également la précision sur l'évaluation des phases oxydes superficielles. On a pu comparer la composition superficielle obtenue à partir des niveaux 4f et 4d (tableau 15) et les valeurs semblent en assez bon accord.

b) Carbure de tungstène W2C665

Ce catalyseur diffère du catalyseur WC800 surtout par le spectre du carbone C_{1s} qui forme un seul pic large englobant les composantes des raies des différentes formes de carbone : graphitique, hydrocarbonée et carbure (Figure 27). La forme prédominante correspond au carbone provenant de dépôts hydrocarbonés (CH_x) à une énergie de liaison de 284,5 eV. On peut penser que ce type de carbone peut être l'intermédiaire de transformation entre le carbure graphitique et le carbone-carbone dans des réactions compétitives lors de la carburation par le méthane en présence d'un excès d'hydrogène.



En ce qui concerne le spectre du tungstène, on trouve également le doublet caractéristique d'un carbure avec les raies $W_{4f7/2}$ à 31,8 et $W_{4f5/2}$ à

Figure 26 : Spectre ESCA du niveau W_{4d} du carbure de tungstène massif WC (WC800)

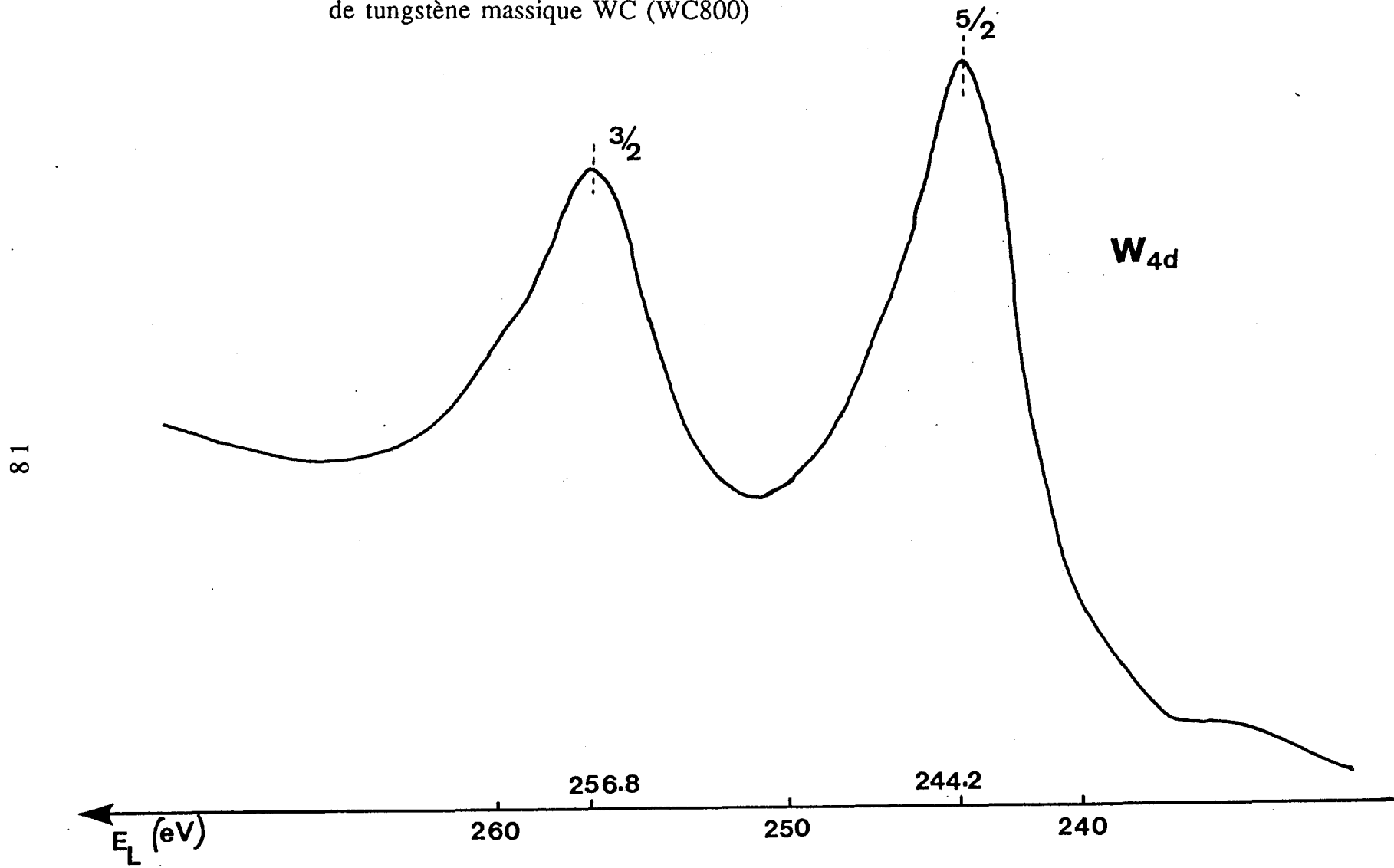
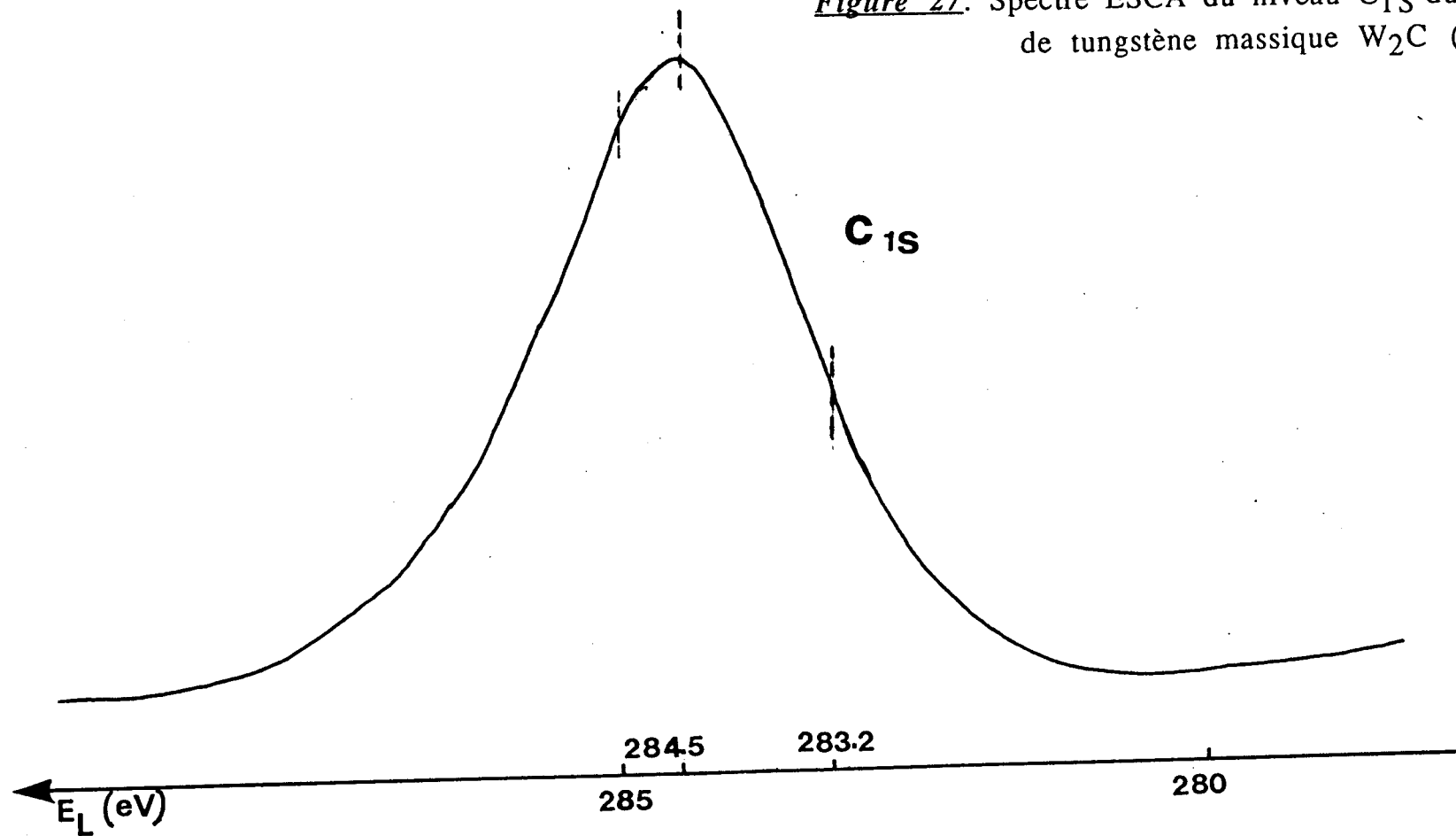


Figure 27: Spectre ESCA du niveau C_{1s} du carbure de tungstène massif W_2C (W2C665)

82



33,9 avec un glissement chimique vers le métal (31,3 eV) de $\Delta E_1 = 0,5$ eV ce qui implique un transfert électronique de plus faible amplitude du métal vers le carbone pour W_2C en comparaison du WC. Pour observer cette différence (Figure 28), nous avons utilisé les raies de l'oxyde de passivation, correspondant à WO_3 , qui sont plus intenses sur le W_2C que sur le WC, comme raies de référence.

c) Comparaison des phases carbures et oxydes après test catalytique

Après la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone, nous avons comparé l'évolution des différentes phases superficielles par rapport aux catalyseurs neufs pour des échantillons WO_3 , WC800 et W_2C665 . Tous ces échantillons ont subi le même prétraitement sous hydrogène avant la réaction (à $400^\circ C$ pendant une nuit) ce qui est insuffisant pour réduire l'oxyde WO_3 massif comme l'a montré WACHS et coll. (149). Il faut atteindre des températures de $600^\circ C$ pour réduire totalement l'oxyde en métal. La réduction de $300^\circ C$ à $600^\circ C$ passe par des états d'oxydation intermédiaires du tungstène +5, +4 et +2. La durée de la réaction est identique pour les 3 échantillons environ 24 heures dans les mêmes conditions expérimentales ($H_2/CO = 2$, $220-300^\circ C$, 50 bar). Comme l'indique la figure 29 pour l'échantillon WC800, l'évolution des phases carbures est faible avant et après la réaction ce qui indique que les catalyseurs sont relativement stables. La comparaison des différentes formes de carbone sur les échantillons (Fig. 30) indique que la forme prépondérante sur l'oxyde WO_3 est celle du carbone graphitique, celle sur WC reste les dépôts hydrocarbonés et que seul l'échantillon WC800 donne une forme carbure importante qui n'est plus masquée par des dépôts hydrocarbonés provenant de la formation des hydrocarbures par la réaction.

d) Composition superficielle des carbures massiques avant et après test catalytique

La composition superficielle des trois échantillons précédents (WO_3 , WC800, W_2C665) déterminée par X.P.S. est reportée dans le tableau 15. Pour les échantillons WC800 et W_2C665 , on peut comparer l'évolution des rapports atomiques de surface avant et après le test catalytique. L'oxyde de tungstène massif après test est couvert d'un dépôt carboné (principalement de type graphitique) dû aux produits de réaction (dissociation de CO et formation d'hydrocarbures). Il n'apparaît pas de carbure superficiel qui pourrait être masqué par les dépôts carbonés ($C(T)/W = 1$) et la stœchiométrie de l'oxyde après réaction reste égale à 3 aux erreurs expérimentales près.

Figure 28 : Spectre ESCA du niveau W_{4f} du carbure de tungstène massif W_2C (W2C665)

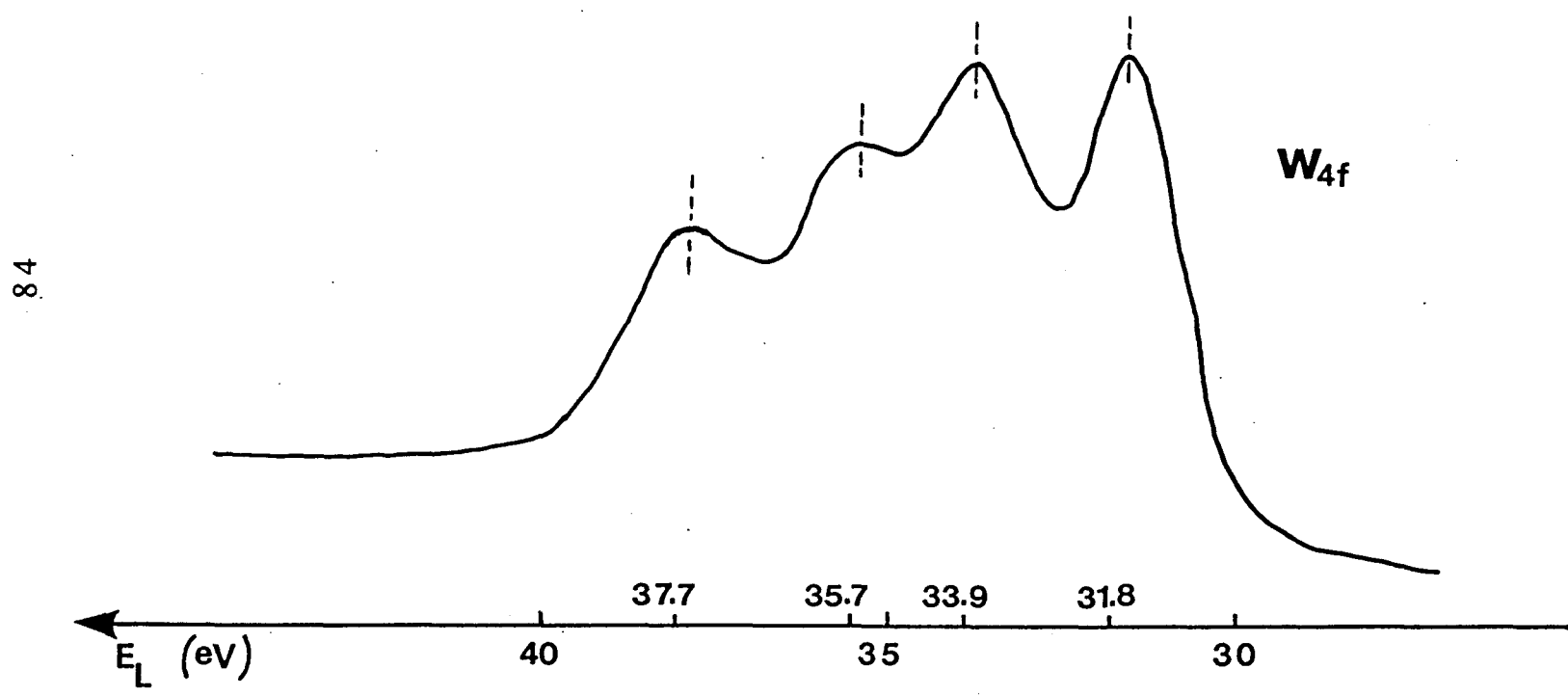


Figure 29 : Spectre ESCA du niveau W_{4f} du carbure de tungstène massif WC (WC800)
----- après la réaction $CO+H_2$
—— avant la réaction $CO+H_2$

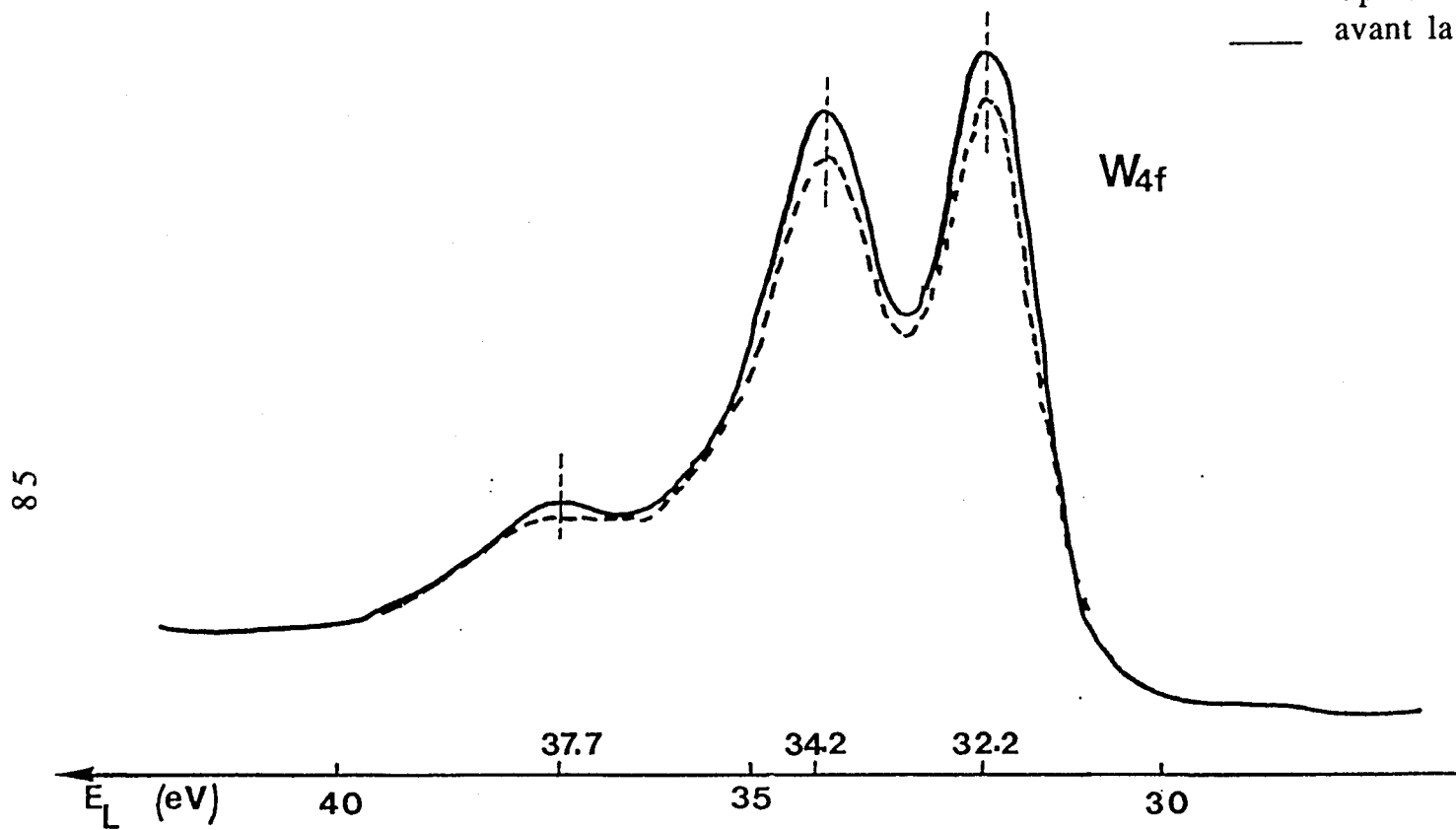


Figure 30 : Comparaison des différentes formes de carbone(C_{1s}) sur les échantillons(WO_3 , WC, W_2C) après la réaction $CO+H_2$
a: WC (WC800)
b: W_2C (W2C665)
c: précurseur (WO_3)

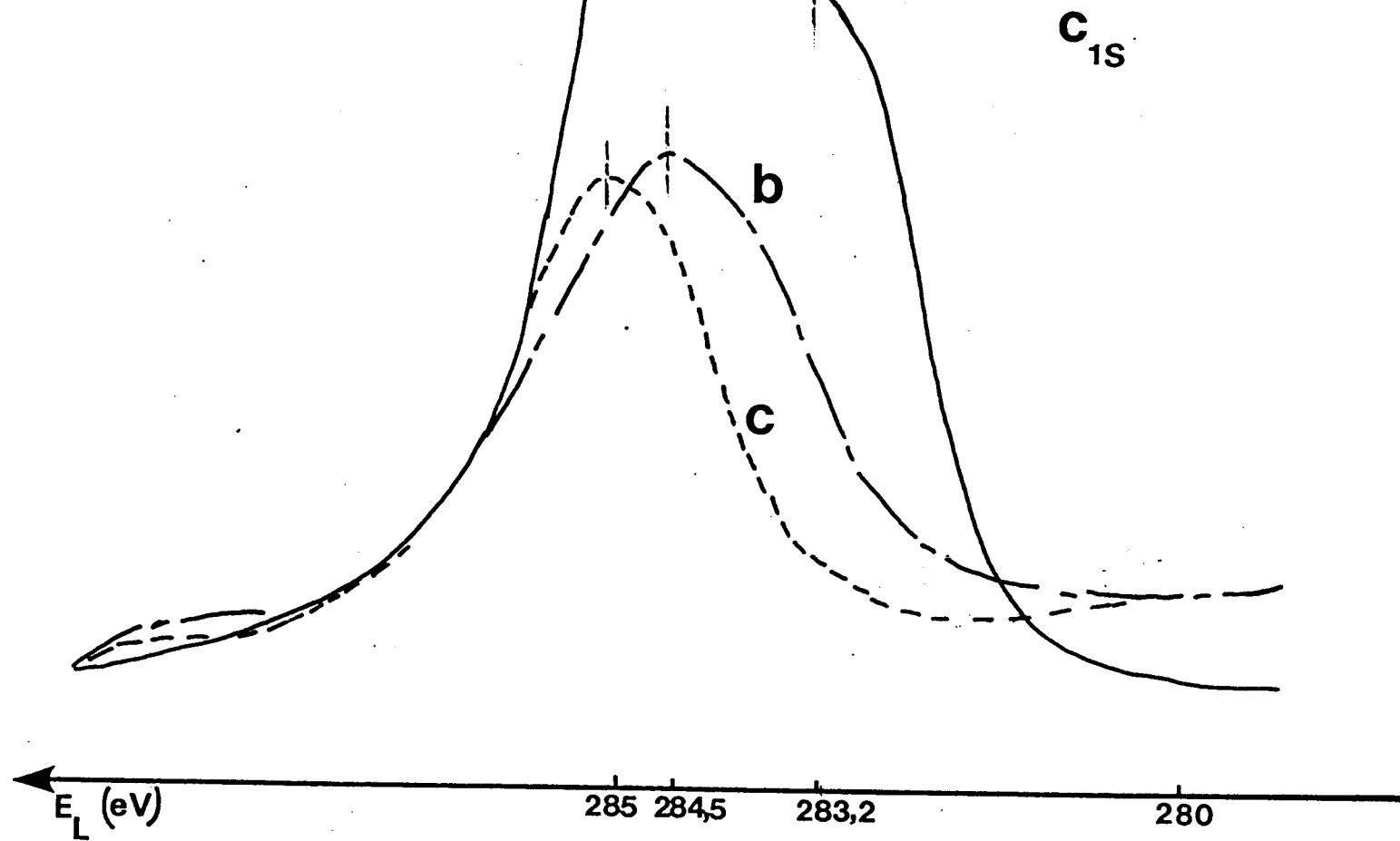


Tableau 15 : Composition superficielle des carbures massiques déterminée par XPS

| <i>Catalyseur</i> | C(T)/W | | O/W | | C/W _c | | % Wcarbure | | |
|-------------------|--------|------|------|------|------------------|------|------------|------|------------|
| | W4f | W4d | W4f | W4d | W4f | W4d | W4f | W4d | |
| WO ₃ | 1,15 | 1,03 | 2,97 | 2,68 | - | - | 0 | 0 | après test |
| WC800 | 2,14 | 1,98 | 0,65 | 0,60 | 1,22 | 1,08 | 83,6 | 87,4 | avant test |
| | 2,53 | 2,62 | 0,65 | 0,68 | 1,44 | 1,47 | 78,5 | 79,1 | après test |
| W2C665 * | 0,84 | 0,78 | 1,43 | 1,32 | - | - | 61,2 | 67,7 | avant test |
| | 1,29 | 1,23 | 1,33 | 1,27 | - | - | 63,3 | 67,8 | après test |
| W2C665 ** | 0,84 | 0,78 | 1,79 | 1,66 | - | - | 46,4 | 54 | avant test |

* : carburé pendant 10 h

** : carburé pendant 5 h

W_c = tungstène carbure

Sur l'échantillon, WC800 avant réaction test, le nombre d'atomes de carbone total par atome de tungstène est voisin de 2 alors que par analyse chimique ce nombre était égal à 1 et laissait penser que la stoechiométrie de WC était respectée et que le carbure était pur. Cette quantité importante de carbone dans la couche analysée par X.P.S. provient de la formation de carbone graphitique ou de dépôts hydrocarbonés (CH_x) lors de la synthèse par le mélange 20% CH_4/H_2 . Le taux de carburation du WC800 se situe entre 84 et 87%, valeurs déterminées à partir des niveaux W_{4f} et W_{4d} . Les deux méthodes donnent des résultats assez proches et permettent ainsi d'évaluer l'incertitude expérimentale. Outre la phase carbure, on a donc 13 à 16% de tungstène sous forme oxyde dûe à la passivation. La stoechiométrie du carbure, déterminée à partir de l'aire partielle du pic correspondant au carbone C_{1s} de type carbure et du W carbure, est proche de 1 et conduit bien à une formule superficielle "WC". L'altération de la surface du catalyseur par les conditions de réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone se traduit par une augmentation du carbone total alors que la quantité d'oxygène reste constante lors de la passivation. Les dépôts carbonés (graphitiques ou hydrocarbonés) ont pour effet de diminuer la quantité de tungstène accessible à l'analyse X.P.S. et comme la quantité de carbone-carbure ne varie pas le rapport $C_{\text{carbure}}/W_{\text{carbure}}$ augmente jusqu'à 1,5. On peut penser alors que les dépôts de carbone sont tridimensionnels et localisés sur certains sites d'accumulation couvrant ainsi une aire faible puisqu'alors le taux de carbure superficiel n'a diminué que de 5 à 8% (tableau 15).

Pour l'échantillon W_2C665 , on peut faire la même remarque en ce qui concerne le carbone total ($C_T/W = 0,8$), il comporte également du carbone graphitique ou hydrocarboné. La quantité d'oxygène est double de celle de l'échantillon WC800. La quantité de tungstène du W_2C liée à l'oxygène lors de la passivation est double de celle du WC dans la couche analysée par X.P.S. Le taux de carburation est d'environ 65% de la couche analysée par X.P.S., l'oxyde superficiel correspondant donc à 35%. Après réaction-test, la quantité de carbone superficiel augmente, par contre le rapport O/W reste constant ainsi que le taux de carburation. Le cokage du catalyseur W_2C par la réaction, sans effet sur le taux de carburation, contrairement au WC laisse penser que la répartition des dépôts carbonés est plus homogène et moins localisée ce que traduit la forme du pic du carbone qui englobe les trois types de carbone graphitique, hydrocarboné et carbure sans qu'on puisse distinguer nettement le pic du carbone-carbure comme pour le WC. Il n'est donc pas possible alors de déterminer la stoechiométrie de W_2C par X.P.S. alors qu'on a pourtant le doublet W_{4f} caractéristique du carbure.

e) Interprétation quantitative des spectres X.P.S. des carbures de tungstène passivés

En fait, le rapport O/W égal respectivement à 0,65 pour WC et à 1,30 pour W_2C qui concerne l'épaisseur d'analyse par X.P.S. est en général de l'ordre de 3 fois le libre parcours moyen des électrons. Pour WC, d'après SEAH et DENCH (150) le libre parcours moyen des électrons W_{4f} est de 1,75 nm. On peut essayer d'interpréter les résultats de l'X.P.S. d'une manière un peu plus quantitative pour évaluer si l'oxydation superficielle due à la passivation peut être restreinte réellement à la première monocouche des W de surface des carbures (W_S). Nous allons donc calculer le rapport W^{+6}/W_S du nombre d'atomes de surface oxydée, sur le nombre d'atomes exposés réellement en surface à la première monocouche en utilisant la relation suivante :

$$W^{+6}/W_S = \frac{(W^{+6}/W_T)_{X.P.S.}}{W_S/W_T} \quad (R_1)$$

dans laquelle W_S/W_T est le rapport du nombre de W de surface sur le nombre total de W dans une particule cubique d'arête d. La valeur de d a été calculée à partir de l'aire BET ($S \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) suivant la formule classique $d = 6.10^4/\rho S_{BET}$ (ρ étant la masse volumique du W_2C (17.01 g/cm^3) et celle du WC (15.67 g/cm^3)). On a donc le nombre d'atomes de surface de la particule cubique $W_S = (6 \times d^2/a)$, a étant l'aire par atome de W (en nm^2) estimée pour W_2C et WC à partir des structures cristallines (Tableau 12).

$$W_T = \frac{d^3 \cdot \rho \cdot N \cdot x}{M}$$

N: nombre d'Avogadro

M: la masse molaire des carbures

x: la stoéchiométrie des carbures

d'où

$$W_S/W_T = 6M/(d \cdot a \cdot x \cdot N \cdot \rho) \quad (R_2)$$

$(W^{+6}/W_T)_{X.P.S.}$ est la fraction de tungstène oxydé déterminée par X.P.S. On obtient ainsi W^{+6}/W_S .

Les valeurs de ces différents rapports atomiques figurent dans le tableau 16 ainsi que les grandeurs physiques utilisées pour le calcul de W_S/W_T .

Tableau 16 :

Interprétation quantitative des spectres X.P.S.
des carbures de tungstène passivé.

| Catalyseur | masse volumique ρ (g/cm ³) | taille de particule calculée (nm) | aire par atome de W (nm ²) | W^{+6}/W_T X.P.S | W_S/W_T | W^{+6}/W_S | O/w calculé |
|---------------------|--|-----------------------------------|--|--------------------|---------------------|--------------|-------------|
| WC800 | 15,67 | 142 | 0,1460 | 0,126 | $5,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,22 | 0,66 |
| W ₂ C665 | 17,01 | 45 | 0,1593 | 0,323 | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,43 | 1,29 |

Le rapport W_S/W_T est en fait par définition la dispersion des carbures de tungstène, elle est de $5,6 \cdot 10^{-3}$ pour WC correspondant à des grosses particules (142 nm) et de $7,5 \cdot 10^{-3}$ pour le W₂C pour des particules de 45 nm. La fraction de surface de la monocouche composée d'oxyde de tungstène est de 0,22 pour le WC et à peu près le double pour W₂C soit 0,43. Si on admet que l'oxyde a 3 oxygènes par W⁺⁶ comme l'atteste le spectre X.P.S. donnant un doublet caractéristique du WO₃ pour l'oxyde superficiel, on retrouve bien les valeurs O/W expérimentales soit 0,66 pour le WC et 1,33 pour W₂C du tableau 15.

En conclusion, en rapprochant les résultats obtenus par diffraction des rayons X, chimisorption de CO et X.P.S., on peut quantifier les sites superficiels des carbures WC et W₂C. La surface du carbure WC peut adsorber des CO à raison d'une demi-monocouche environ (CO/W = 0,45). L'oxygène adsorbée représente 1/4 de monocouche environ ($W^{+6}/W_S = 0,22$) il faut 2 sites d'adsorption de CO pour adsorber une molécule d'oxygène. Le carbone graphitique issu du cokage de la réaction représente environ une valeur inférieure à 10% de la surface. Pour le W₂C, la fraction occupée par CO et par l'oxygène coïncide (CO/W = 0,6 et $W^{+6}/W_S = 0,45$) comme CO ponté ou dissocié et l'oxygène occupe 2 sites superficiels, la

totalité des atomes de tungstène participent à la chimisorption du CO et de l'oxygène à température ambiante. Il n'en est pas de même pour WC qui conserve en moyenne un atome sur deux libre.

IV.2.2 - Etude par X.P.S. des catalyseurs supportés

Les caractéristiques des supports utilisés (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et SiO_2) sont reportées dans le tableau 17. Leurs surfaces BET varient largement de 19 à 200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et on peut s'attendre à une influence de celles-ci sur le taux de carburation. Les énergies de liaison pour l'élément métallique des oxydes des supports ont été utilisées comme référence puisqu'elles ne varient pas de façon sensible au cours des traitements et réactions qu'ont subi les catalyseurs.

1) Carbures de tungstène supportés sur alumine

La comparaison des surfaces analysées par X.P.S. des deux échantillons préparés par Eurotungstène (Grenoble) K_0 et I_1 est très importante pour essayer de comprendre leur différence de comportement catalytique puisque K_0 donne des alcools dans les réactions de Fischer-Tropsch alors que I_1 n'en donne pas. En ce qui concerne leur préparation, c'est seulement l'étape de carburation qui les différencie puisque l'échantillon K_0 a été carburé sous CO à 900°C pendant 20 heures alors que I_1 a été carburé à 1000°C pendant 40 heures. Les étapes antérieures de leur synthèse sont identiques et les précurseurs oxydes supportés sur alumine K_0 et I_1 ont d'abord été réduits sous hydrogène à 900°C pendant 6 heures avant la carburation. De plus, leur teneur en tungstène est assez proche (4,1% de W pour K_0 et 5,3% de W pour I_1) pour être comparable. Les spectres présentent des différences très marquées non seulement par les raies correspondant à la phase carbure mais aussi par celles des phases oxydes (Fig. 31 et 32).

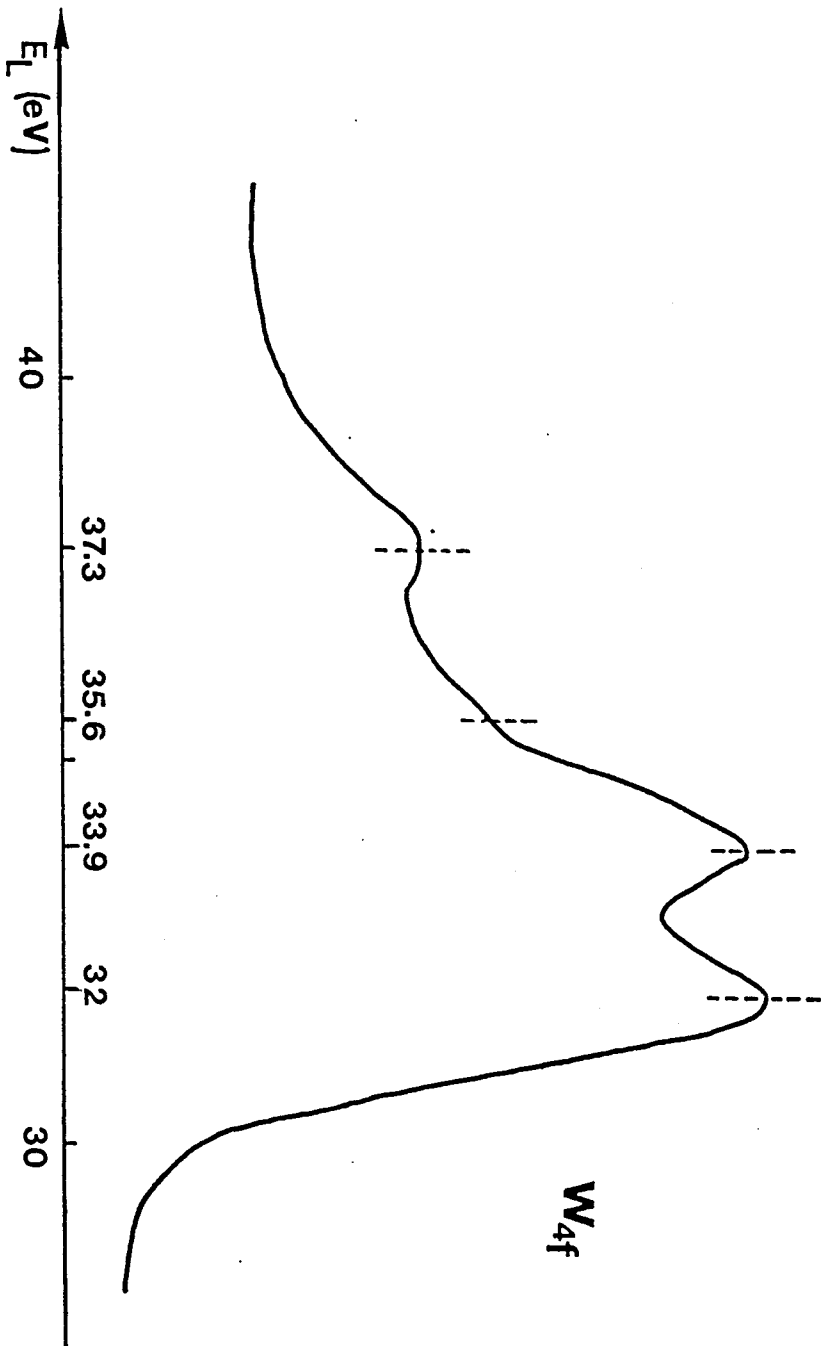
La phase carbure de l'échantillon K_0 est très faiblement carburée comme l'indique le photopic correspondant au niveau $\text{W}_{4f7/2}$ à 32 eV (Fig. 32) et celui du carbone C_{1s} (Fig. 33) le taux de carburation de la surface analysée par X.P.S. étant d'environ 5%. Par contre, il augmente à 16% pendant la réaction-test $\text{CO}+\text{H}_2$. La phase oxyde est caractérisée par un doublet mal résolu dont le niveau $\text{W}_{4f7/2}$ se situe après carburation (et avant réaction) à 36,7 eV correspondant à un W^{+6} avec un glissement chimique vers les grandes énergies de liaison comparées au WO_3 massique ($\text{W}_{4f7/2} = 35,7$ eV) qui traduit une interaction forte entre la phase oxyde de tungstène et l'alumine par l'intermédiaire de liaison Al-O-W. Ce même type de spectre X.P.S. a été obtenu par HERCULES et coll. (156), comme le montre

Tableau 17 :

Caractéristiques des supports

| Support | Elément Level | Energie de liaison (eV) | Surface BET (m ² /g) | Volume de pore (cm ³ /g) |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ | Al _{2p} | 74,8 | 100 | 1.15 |
| TiO ₂ | Ti _{2p1/2} | 464,8 | 40 | 0,97 |
| | Ti _{2p3/2} | 458,8 | | |
| ZrO ₂ | Zr _{3d3/2} | 183,9 | 70 | 0,72 |
| | Zr _{3d5/2} | 181,5 | | |
| CeO ₂ | Ce _{3d3/2} | 898,5 | 19 | - |
| | Ce _{3d5/2} | 882,5 | | |
| | Ce _{3d3/2} | 916,5 | | |
| | satellite | | | |
| SiO ₂ | Si _{2p} | 103,8 | 200 | - |

Figure 31 : Spectre ESCA du niveau W_{4f} du catalyseur WC/Al_2O_3 (II)



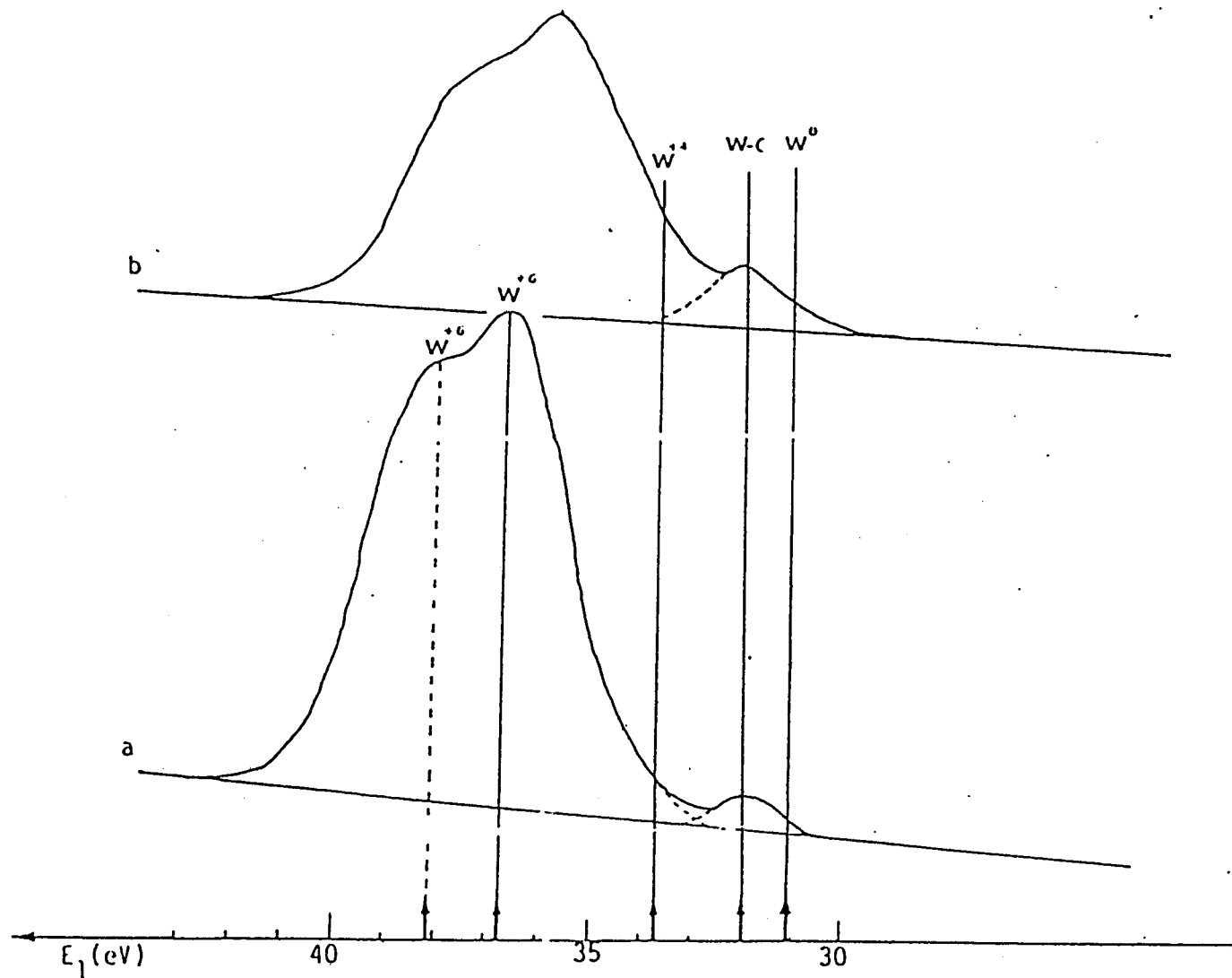


Figure 32 : Photopics du niveau W4f du catalyseur K₀ (WC/Al₂O₃)

a) avant la réaction CO+H₂ ; b) après la réaction CO+H₂

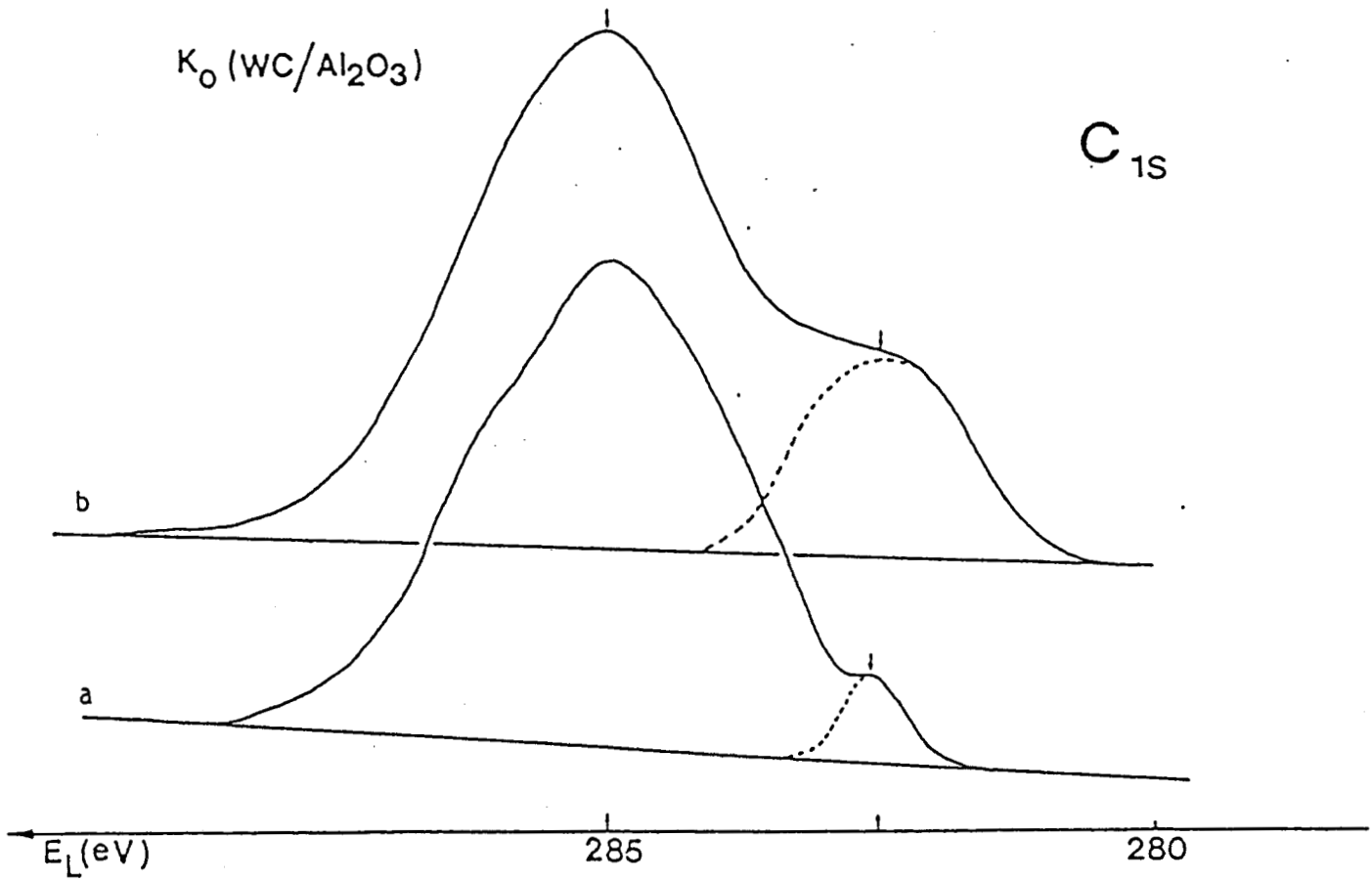


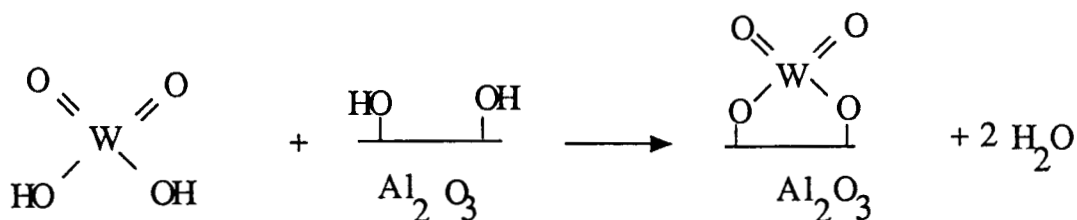
Figure 33 : Photopics du niveau C_{1s} du carbure de tungstène K_0 (WC/Al₂O₃)

a) avant la réaction $CO+H_2$

b) après la réaction $CO+H_2$

la figure 34B, pour des oxydes de nickel-tungstène-alumine réduit à 550°C sous H₂ pendant 6 heures. Malgré la présence du nickel et de son possible effet catalytique sur la réduction de la phase oxyde de tungstène, le pic correspondant au tungstène métal est très faible. La phase oxyde WO₃ en forte interaction avec l'alumine résiste donc à la réduction comme l'ont également montré les travaux de WACHS et coll. (149). Ils ont comparé la réduction du WO₃ massif et de l'oxyde supporté sur alumine. Alors que le WO₃ massif se réduit entre 300°C et 600°C en espèces de degrés d'oxydation intermédiaire (W⁺⁵, W⁺⁴) jusqu'au métal. Le WO₃/Al₂O₃ (à 10% de WO₃) au contraire ne présente pas de degrés intermédiaires d'oxydation observables par ESCA. L'alumine en surface stabilise la couche d'oxyde de tungstène sous forme d'oxyde W⁺⁶ qui résiste bien à la réduction par l'hydrogène puisqu'alors il faut des températures supérieures à 800°C pour commencer à voir une phase réduite du métal par ESCA. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux dans la littérature (157-160). En outre, l'oxyde de tungstène en excès par rapport à la monocouche sur alumine, (20% de WO₃/Al₂O₃ par exemple dans la référence (149)), présente une cinétique et un mécanisme de réduction identique au WO₃ massif (avec des degrés d'oxydation intermédiaires).

L'interaction forte de la phase oxyde WO₃ bien dispersée sur alumine a été expliquée par la formation d'un "complexe de HERCULES" (156) bien qu'un complexe analogue ait été proposé antérieurement par DUFAUX et coll. (161).



Le spectre de l'échantillon WO₃/Al₂O₃ (I1) est représenté sur la figure 31. Cet échantillon a été carburé sous CO à 1000°C pendant 40 heures alors que K₀ l'a été à 900°C pendant 20 heures. L'aire BET de I₁ supporté a fortement diminué par rapport à K₀ respectivement de 50 m².g⁻¹ et 88 m².g⁻¹. La phase carbure est beaucoup plus importante pour I₁ que pour K₀ (W_{4f5/2-7/2} = 31,7 et 33,8 eV). La forme des pics pour les phases oxydes et carbures est caractéristique d'un mélange de phases oxydes de degrés intermédiaires entre W⁺⁶ et W⁰ qui se superposent. Ce même type de spectre se rencontre lors de la réduction d'un composé massif de tungstate d'alumine Al₂(WO₄)₃ (Fig. 34A de la référence (156)). Ce changement de spectre impressionnant entre K₀ et I₁, alors que la température de carburation de I₁ n'est supérieur que de 100°C par rapport à K₀, a été bien

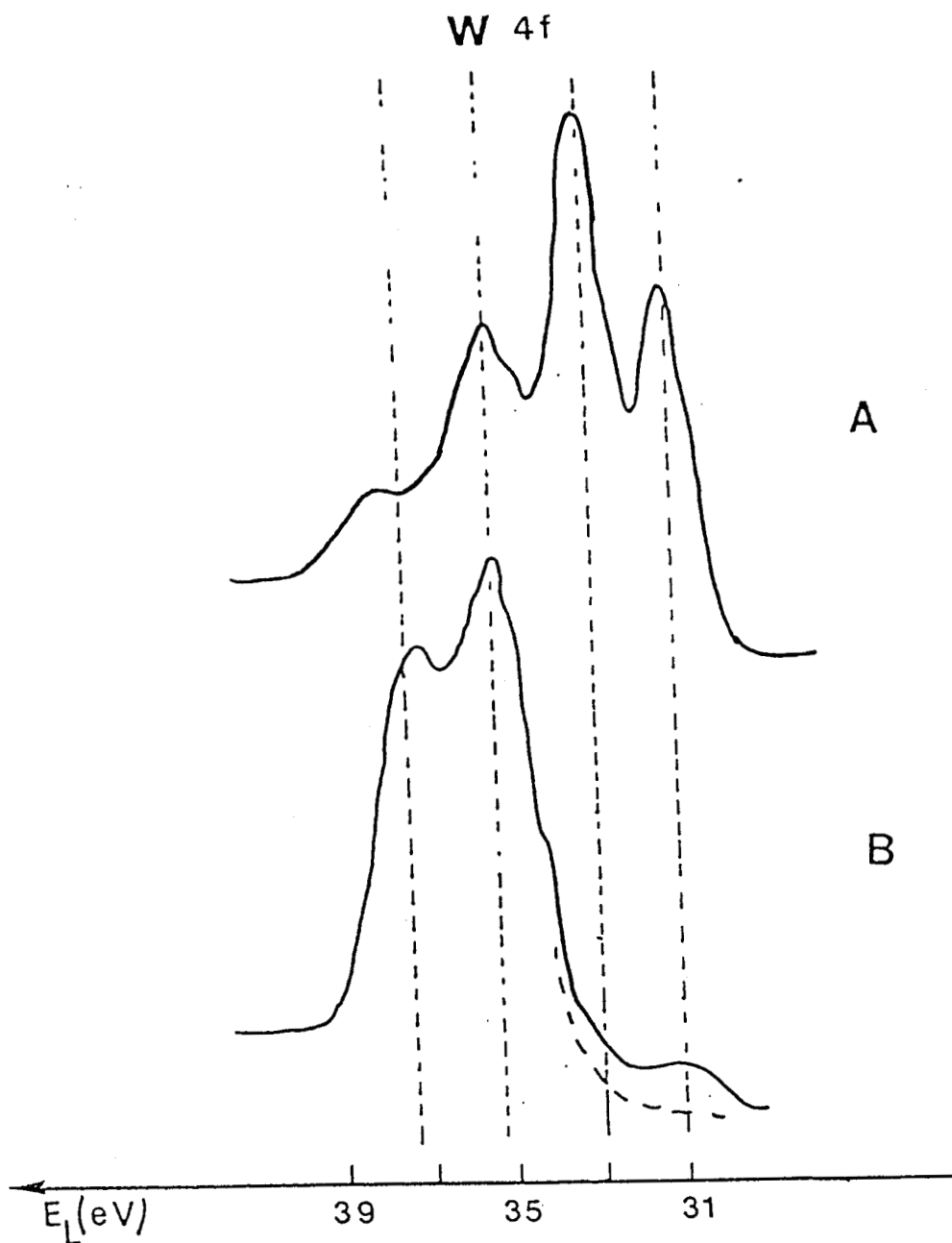
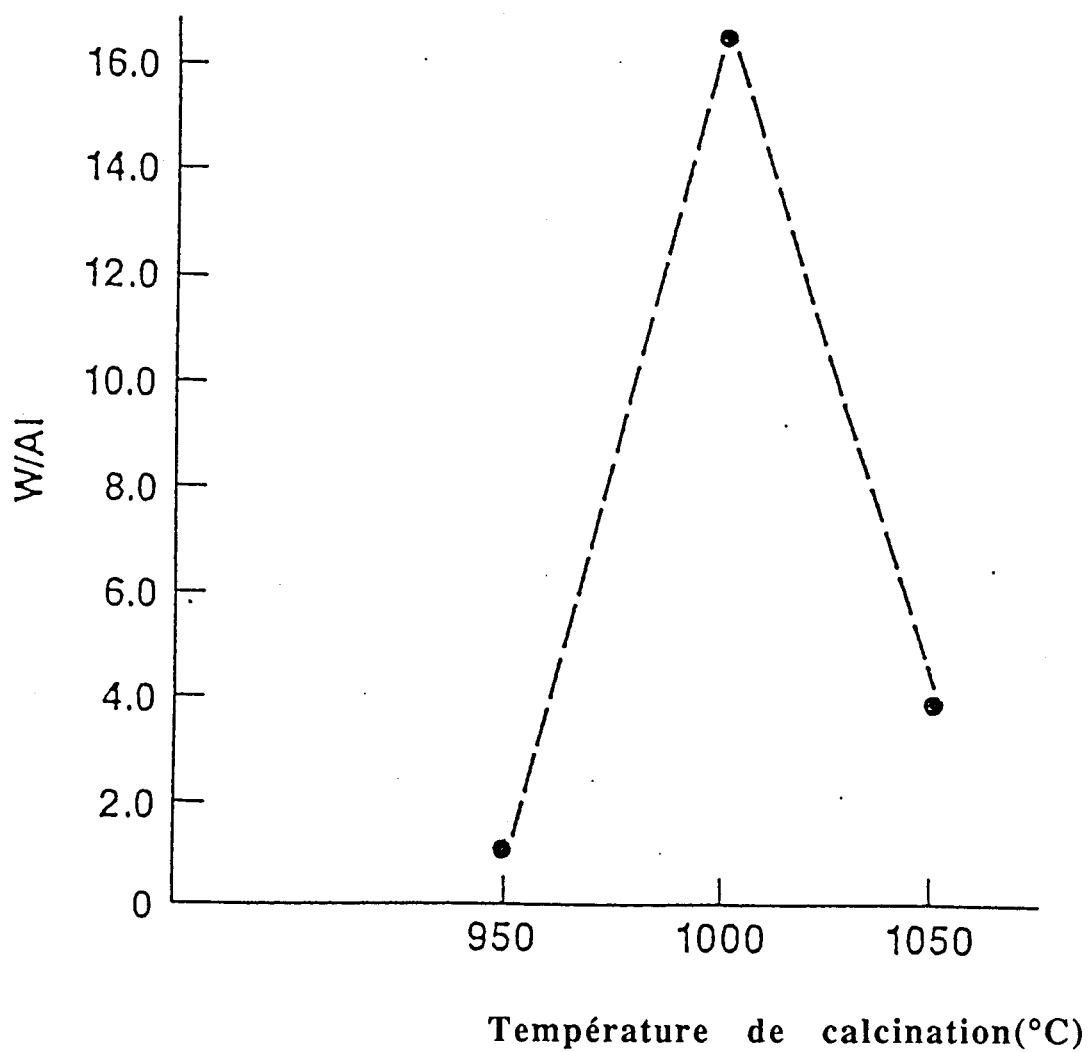


Figure 34: Spectre ESCA du niveau W4f pour (A) $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ et (B) oxydes de $\text{W-Ni-Al}_2\text{O}_3$ après réduction par l'hydrogène à 500°C pendant 6 heures (156)

Figure 35: Variation de l'intensité relative de W/Al déterminée par ISS en fonction de la température de calcination (10% $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) (162)



expliqué par CARVER et coll. (162). Dans la figure 35, le rapport W/Al est obtenu par spectroscopie (LEISS Low Energy Ion Scattering ou ISS) pour un échantillon d'oxyde de tungstène à 10% en WO_3 sur alumine calciné à 950, 1000 et 1050°C. Les points expérimentaux ont été collectés avec une énergie de 500 eV pour $^4\text{He}^+$ pour optimiser les contributions de la 1ère monocouche. On peut noter l'augmentation de W/Al en passant de la température de 950 à 1000°C et la dramatique diminution de W/Al en passant de 1000°C à 1050°C. L'augmentation de W/Al se produit à la même température que celle observée par spectroscopie Raman laser pour la formation des cristallites de WO_3 (163,164). L'augmentation de W/Al par calcination de 950°C à 1000°C résulte de la formation de tungstate d'aluminium (163-165). Les résultats ISS montrent en plus que le WO_3 est incorporé à l'alumine dans la structure massique $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, ce qui résulte alors à une diminution de W/Al pur (la température de calcination passe de 1000°C à 1050°C).

Ce tungstate massique par réduction ou par carburation se comporte plus comme un WO_3 massique comme le montre le spectre de réduction du $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ sous hydrogène puisqu'alors apparaissent des degrés d'oxydation intermédiaires pour le tungstène (W^{+5} , W^{+4} , W^{+2}) (Fig. 34A) ces sous-oxydes étant plus faciles à réduire en métal et donc plus faciles à carburer comme le montre nos résultats d'X.P.S. de I_1 (Fig. 31). On peut donc conclure que pour le carbure de tungstène sur alumine (I_1) l'interaction oxydes de tungstène-alumine est beaucoup moins forte, qu'elle s'accompagne alors d'une réduction plus facile et que la phase carbure est plus importante en taux de carburation avec des cristallites plus grosses puisque le frittage de l'alumine est passée de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces deux faits combinés diminuent l'interaction entre des phases carbures et oxydes qui apparaîtront par la suite comme la condition de formation des alcools dans les réactions de $\text{CO}+\text{H}_2$.

2) Carbures de tungstène supportés sur oxyde de titane

Plusieurs échantillons d'oxyde de tungstène sur oxyde de titane (Degussa P25) ont été préparés en faisant varier les étapes de préparation (avec ou sans réduction préalable avant la carburation et pour des agents carburant différents).

Le spectre X.P.S. d'un échantillon (WRCHT - T_3) WO_3/TiO_2 réduit à 600°C pendant 16 heures et suivi de la carburation sous mélange 20% CH_4/H_2 est représenté dans la figure 36. L'analyse de ce spectre est rendue complexe par l'interférence du niveau Ti_{3p} du support avec celui de $\text{W}_{4f5/2}$, mais la contribution de Ti_{3p} peut être éliminée par la relation entre les intensités des raies Ti_{3p} et Ti_{2p} : $I_{\text{Ti}_{3p}} = I_{\text{Ti}_{2p}} \times 20\%$.

Par comparaison avec le carbure de tungstène sur alumine, le doublet du carbure de tungstène supporté sur oxyde de titane est mieux résolu et le pic du niveau $W_{4f7/2}$ à 32,1 eV identifie sans ambiguïté la phase carbure. Par contre les hauteurs des 2 pics du doublet correspondant au tungstène carbure sont égales alors que les intensités des deux pics doivent être égales au rapport de multiplicité c'est à dire :

$$\frac{I(W_{f7/2})}{I(W_{f5/2})} = \frac{2S+1}{2S+1} = \frac{8}{6} = 1,33$$

$$I(W_{f7/2}) = 1,33 \times I(W_{f5/2})$$

Le fait que la composante $W_{4f5/2}$ du doublet soit égale et non inférieure à $W_{4f7/2}$ provient du pic du niveau $W_{4f7/2}$ de l'oxyde W^{+4} à 34 eV superposée au pic correspondant au niveau $W_{4f5/2}$ du carbure (Fig. 36).

Contrairement au carbure de tungstène sur alumine (K_0), on a donc une phase oxyde de degré W^{+4} mais aussi une phase oxyde W^{+6} identifiée par le pic au niveau $W_{4f7/2}$ à 36,2 eV. Les pics de $W_{4f7/2}$ du W^{+6} et $W_{4f5/2}$ du W^{+4} sont superposés. Si on traite ce catalyseur (après carburation) sous hydrogène à 600°C pendant 16 heures avant l'analyse spectrométrique qui a lieu après passivation (Fig. 37), le pic correspondant à W^{+6} au niveau $W_{4f7/2}$ diminue tandis que le doublet $W_{4f5/2-7/2}$ à 32,1 et 34,1 eV augmente légèrement en intensité tout en maintenant l'égalité entre les hauteurs des pics du doublet. Ce qui signifie que la quantité de tungstène W^{+4} augmente au détriment du W^{+6} mais aussi que la phase carbure a augmenté sans doute par un nettoyage superficiel de dépôt hydrocarbure CH_x qui en présence d'hydrogène conduit soit à une extension de la phase carbure soit à une élimination sous forme carbure. En conclusion, pour ce carbure supporté sur TiO_2 , 3 phases sont en présence une phase oxyde W^{+6} , une phase W^{+4} et une phase carbure.

Dans une étude comparative de la réduction de WO_3/TiO_2 et de WO_3/Al_2O_3 par réduction à température programmée, VERMAIRE et al. (166) ont montré que la quantité d'oxygène éliminée par réduction correspond à la transition $W^{+6} \rightarrow W^{+4}$.

Contrairement à l'alumine, l'oxyde de titane stabilise l'état d'oxydation W^{+4} . Le rayon ionique de W^{+4} et la longueur de liaison W-O sont très proches de ceux de l'oxyde de titane (pour le rutile $r_{Ti^{+4}} = 0,068$ nm et

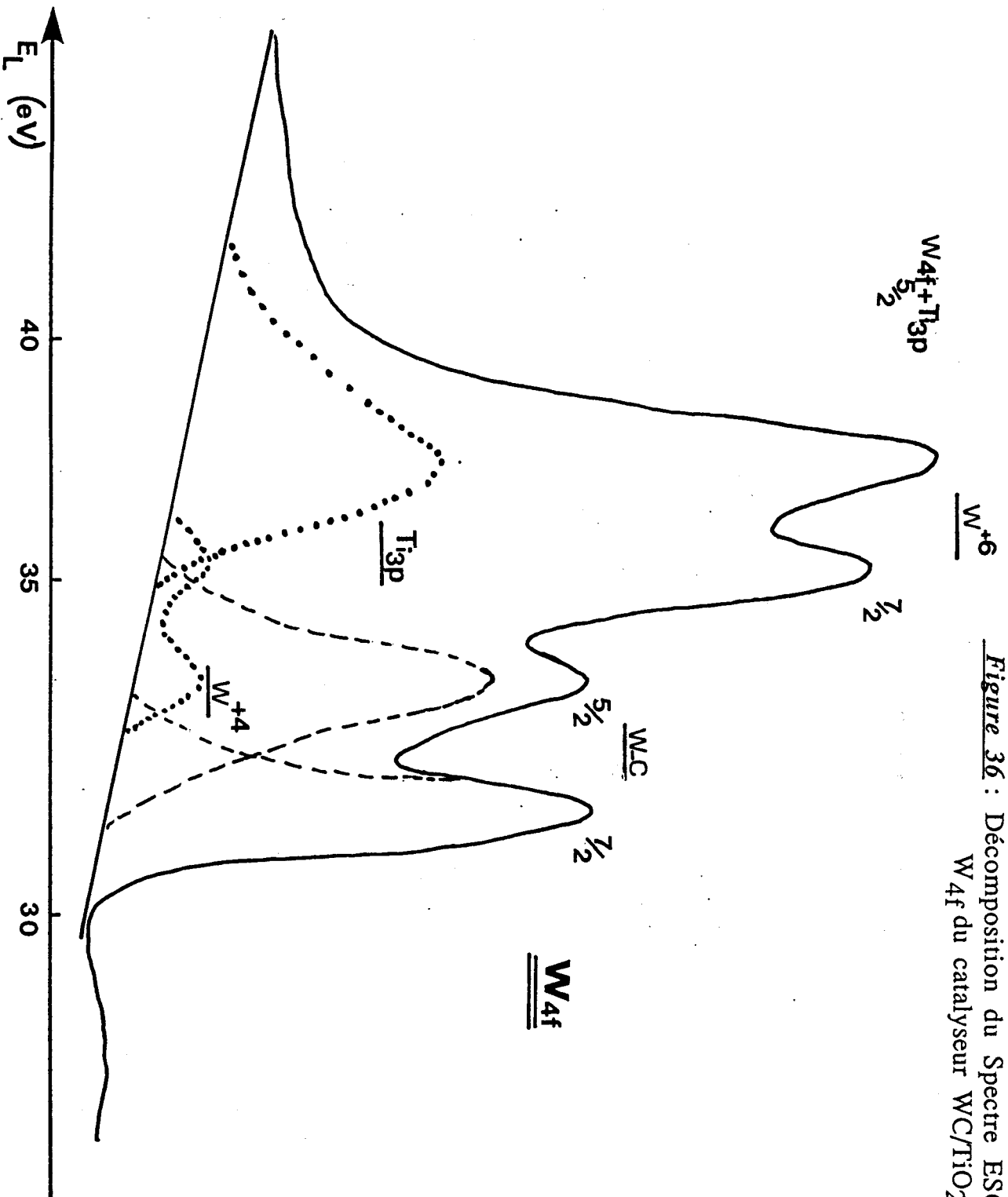


Figure 36 : Décomposition du Spectre ESCA du niveau W_{4f} du catalyseur WC/TiO₂(WRCHT:T3)

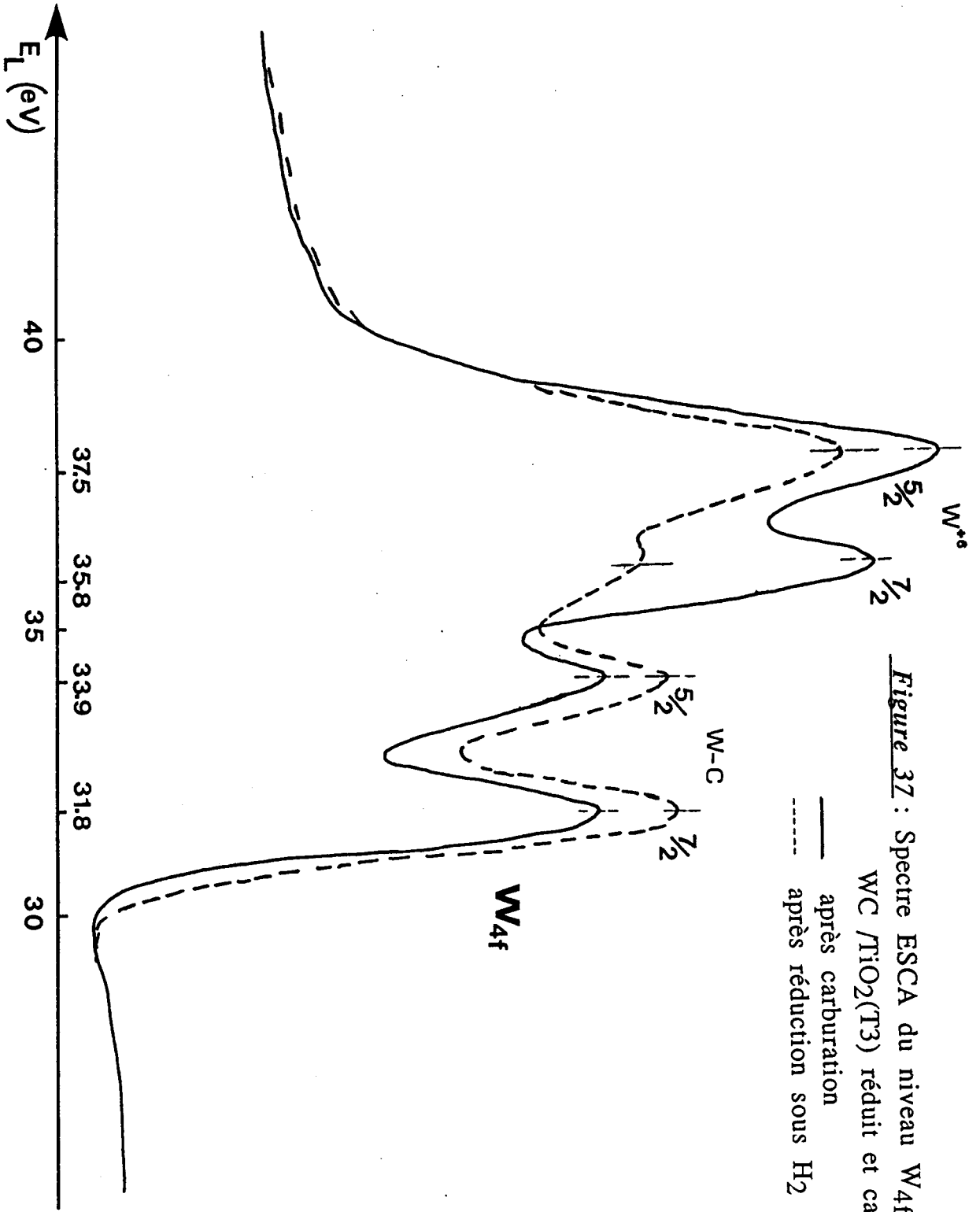


Figure 37 : Spectre ESCA du niveau W_{4f} du catalyseur WC /TiO₂(T3) réduit et carburé(WRCHT)
 — après carbururation
 - - - après réduction sous H₂ à 600°C, 16h

$r_{W^{4+}} = 0,064$ nm $l_{TiO} = 0,194$ nm et $l_{WO_2} = 0,200$ nm) tandis que la structure cristalline (tétraogonale) et le paramètre de maille du WO_2 et du TiO_2 sont très semblables (167). Pendant l'expérience de TPR l'anatase TiO_2 est transformée en rutile (vers 1000 K) tandis que WO_3 est réduit en WO_2 qui s'adapte parfaitement en épitaxie sur la surface du TiO_2 rutile. la température de réduction du WO_x supporté sur Al_2O_3 est plus élevée que celle du WO_x sur TiO_2 puisque l'alumine stabilise les ions W^{+6} . Pourtant, les auteurs affirment que le TiO_2 stabilise aussi les ions W^{+6} puisque l'énergie d'activation mesurée par TPR pour la réduction de W^{+6} en W^{+4} est double que pour la même réduction de WO_3 massique. mais en fait, le facteur préexponentiel pour la réduction du WO_3 sur TiO_2 est beaucoup plus grand ce qui compense l'augmentation de l'énergie d'activation. En fait, cette énergie d'activation élevée peut être expliquée par la réduction superficielle du titane qui commence dès 800 K d'après les profils de réduction de TPR et résulte en la formation d'ions Ti^{3+} (168). Ces ions Ti^{3+} pourraient agir comme centres actifs pour la dissociation catalytique de H_2 et pourrait catalyser la réduction du tungstène supporté.

En conclusion, l'oxyde de titane stabilise les phases oxydes W^{+6} et W^{+4} qui sont plus difficiles à réduire que l'oxyde massique WO_3 . Le catalyseur WC/TiO_2 (T_3) préalablement réduit à 600°C sous H_2 puis carburé à 800°C comporte donc ces deux phases oxydes et la phase carbure. On peut alors comparer cet échantillon T_3 aux deux autres T_1 et T_2 de WC/TiO_2 (T_1 a été réduit à 1000°C puis carburé une nuit sous CO à 1000°C tandis que T_2 a été carburé directement sous 20% CH_4/H_2 à 800°C). Les spectres X.P.S. comparatifs aux niveaux W_{4f} sont représentés dans la figure 38. L'intensité du pic Ti_{3p} interférant avec le $W_{4f_{5/2}}$ du W^{+6} est de plus en plus grande de T_1 à T_3 . Cette variation peut être expliquée par le degré de frittage de l'oxyde de titane après carburation : T_1 réduit et carburé à 1000°C a une aire BET de 3,8 m^2/g , T_2 carburé directement à 800°C sous 20% CH_4/H_2 a une aire de 5,5 $m^2.g^{-1}$ et T_3 a été réduit à 600°C puis carburé à 800°C également sous CH_4/H_2 (aire spécifique 7,5 m^2/g). La phase oxydée W^{+6} augmente sensiblement de T_1 à T_3 , cette augmentation est visualisée par le pic à 35,8 eV où se superpose $W_{4f_{7/2}}$ pour W^{+6} et $W_{4f_{5/2}}$ pour W^{+4} . Par contre, l'augmentation de la phase W^{+4} est beaucoup plus faible puisque celle-ci est représentée par la différence du pic à 33,9 eV du $W_{4f_{5/2}}$ du $W_{carbure}$ et du $W_{4f_{7/2}}$ du W^{+4} (Fig. 38) :

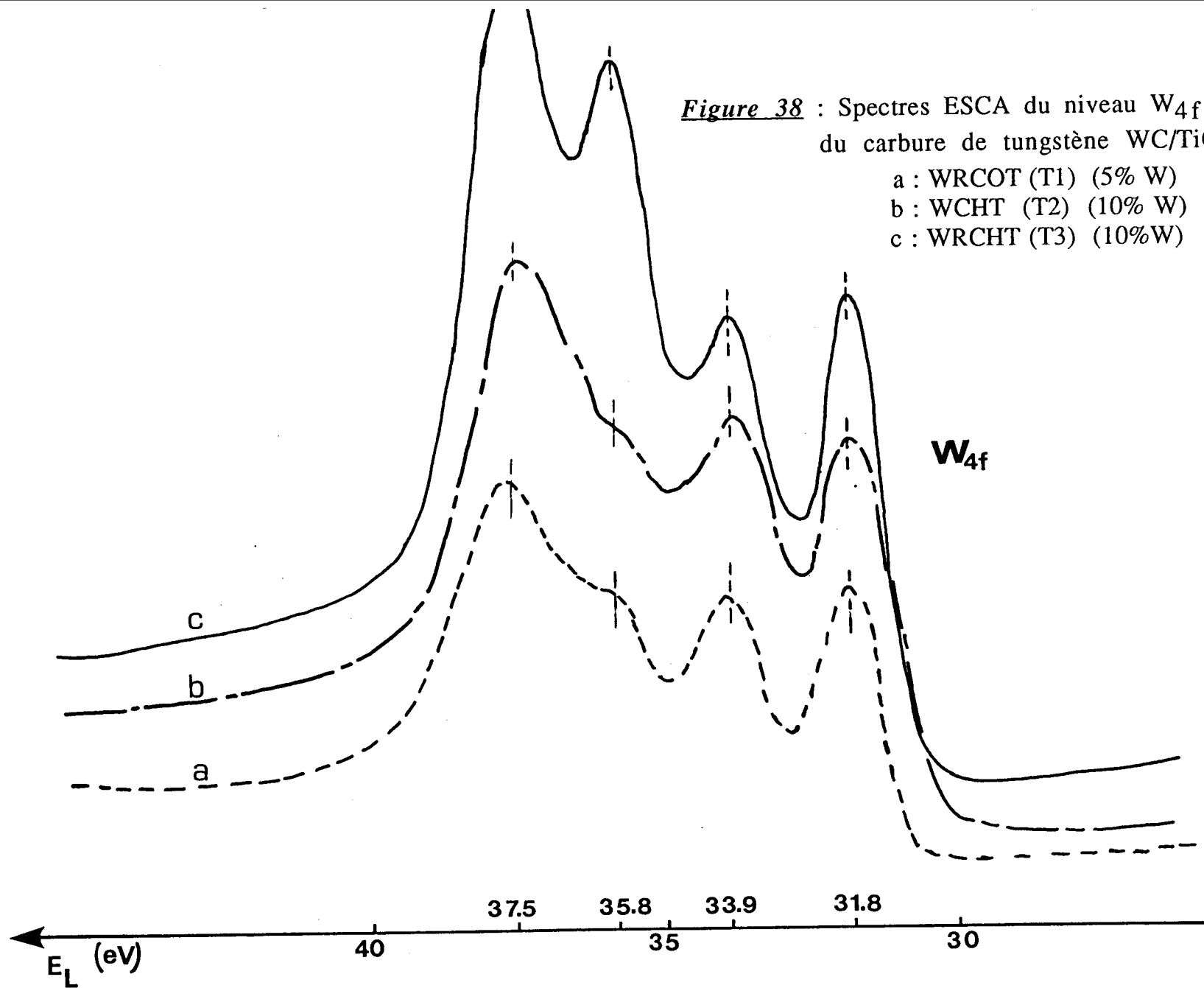
$$I_{W_{4f_{5/2}} \text{ du } W^{+4}} = (I_{total \text{ à } 33,9 \text{ eV}}) - 1,33 (I_{W_{4f_{7/2}} \text{ du } WC})$$

et comme le pic du $W_{4f_{7/2}}$ augmente de T_1 à T_3 , la phase W^{+4} augmente également mais reste minoritaire dans les 3 échantillons.

Figure 38 : Spectres ESCA du niveau W_{4f}
du carbure de tungstène WC/TiO₂ :

- a : WRCOT (T1) (5% W)
- b : WCHT (T2) (10% W)
- c : WRCHT (T3) (10%W)

104



Pour conclure, il est remarquable de constater que l'échantillon le plus sélectif en alcools est l'échantillon T₃ du carbure de tungstène sur titane et qu'il présente une forte analogie avec l'échantillon K₀ de carbure de tungstène sur alumine par la présence d'une phase oxyde W⁺⁶ difficilement réductible avec la phase carbure.

3) Carbures de tungstène sur les autres supports (ZrO₂, CeO₂, SiO₂)

Les catalyseurs préparés sur ces supports ont été préparés par carburation directe (sans réduction préalable) sous le mélange 20% CH₄/H₂ à 800°C pendant 10 heures puis passivés sous mélange azote contenant 10% d'air avant la réaction CO+H₂. Les spectres des échantillons de carbure de tungstène sur ZrO₂ (Z₁) CeO₂ (C₁), SiO₂ (S₁) ont été enregistrés après la réaction-test (Fig. 39, 40, 41). Pour l'oxyde de zirconium, on a interférence avec le niveau W_{4f} du carbure de tungstène et le niveau Zr_{4p} de ZrO₂ dont la contribution peut être théoriquement éliminée par la relation $I_{Zr4p} = I_{Zr3d} \times 12\%$ mais on a aussi utilisé les niveaux W_{4d} du tungstène qui n'interfère pas avec ceux du zirconium.

On a comparé sur une même figure le spectre X.P.S. du précurseur oxyde de tungstène avec le carbure sur un même support ce qui permet une meilleure comparaison de l'intensité des phases oxydes. Pour tous ces carbures supportés, la forme des spectres X.P.S. est identique et présentent des pics mal résolus qui sont en fait la superposition des pics des phases oxydes de degrés d'oxydation variable de W⁺⁵, W⁺⁴ à W_{carbure}, comme pour l'échantillon I₁ du carbure de tungstène sur alumine ressemblant à la réduction d'un WO₃ massique en degrés d'oxydation différents c'est à dire présentant avec les supports une interaction faible. Le taux de carburation est relativement plus important seul le carbure de tungstène sur CeO₂ possède des phases oxydées de tungstène supportées plus intenses que la phase carbure. Comme nous le verrons par la suite comme l'échantillon WC/Al₂O₃ (I₁), les carbures de tungstène sur ZrO₂, CeO₂ et SiO₂ ne donnent pas d'alcools dans la réaction CO+H₂.

4) Composition superficielle déterminée par ESCA des carbures de tungstène supportés (carburation directe)

Pour les catalyseurs préparés par la méthode de carburation directe sous mélange 20% CH₄/H₂, on a rassemblé les rapports de composition atomique superficielle déterminée par les rapports d'intensités corrigées des photopics aux niveaux W_{4d} pour les 4 échantillons de carbure de tungstène sur TiO₂ (T₂) sur ZrO₂ (Z₁) sur CeO₂ (C₁) et sur SiO₂ (S₁).

Figure 39 Spectres ESCA du niveau W_{4f} du carbure de tungstène WC/ZrO_2 :

a : Précurseur oxyde WO_3 (Z0)

b : $WCHZ$ (Z1)

106

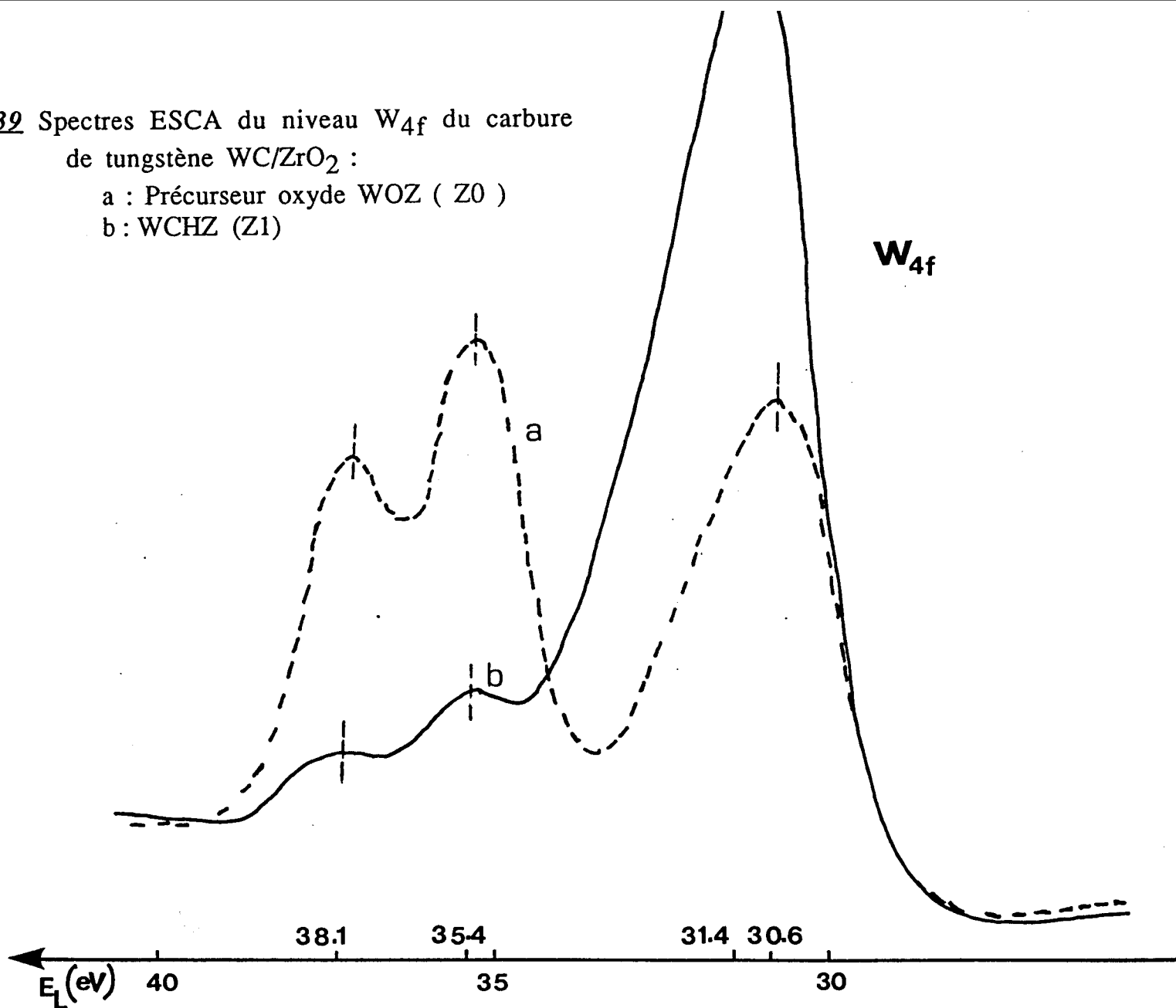


Figure 40 : Spectres ESCA du niveau W_{4f} du carbure
de tungstène WC/CeO₂ :

a : Précurseur oxyde WOC (C0)

b : WCHC (C1)

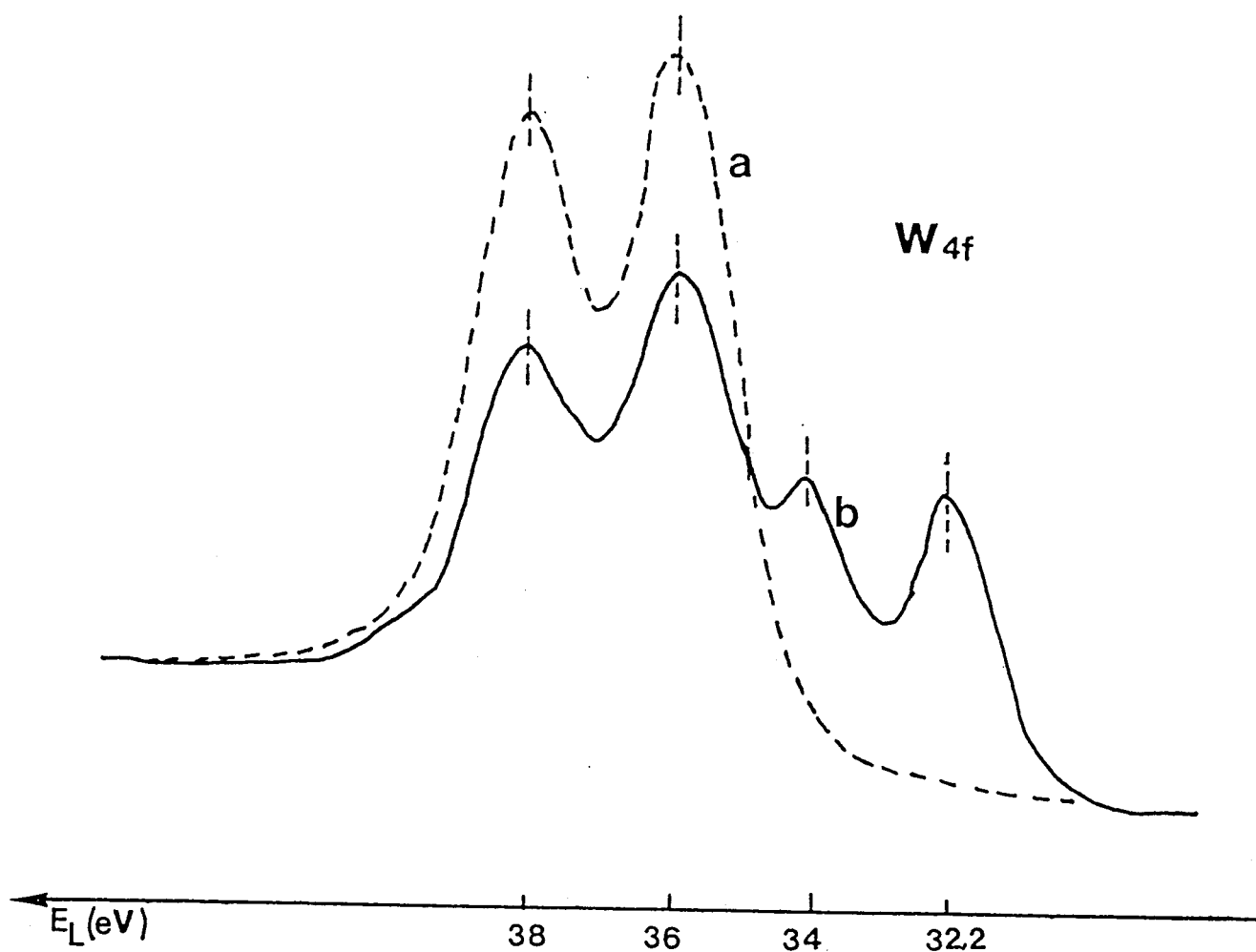
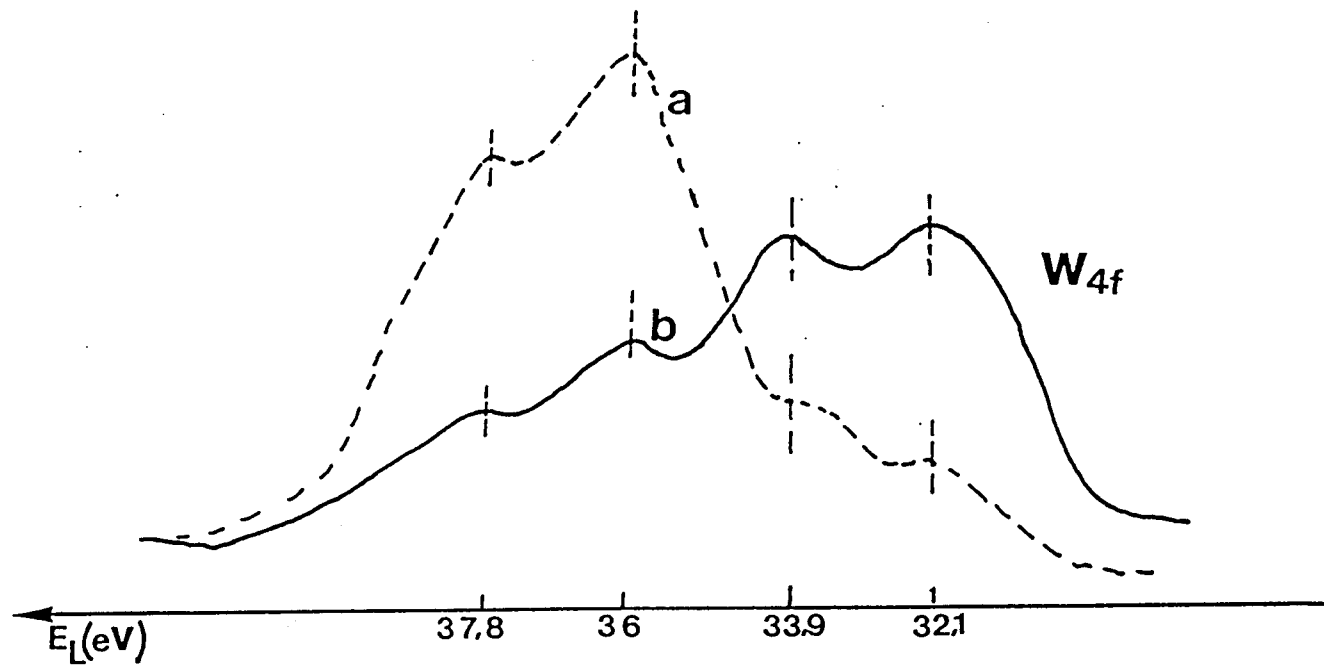


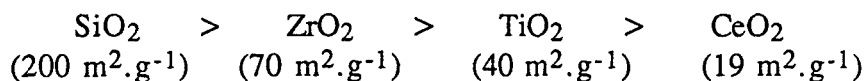
Figure 41 : Spectres ESCA du niveau W_{4f} du carbure de tungstène WC/SiO_2 :

a : Précurseur oxyde WOS (S0)

b : WCHS (S1)



On a ainsi pu calculer le taux de carburation superficiel du tungstène supporté qui augmente avec l'aire BET du support comme le montre la figure 42. Le pourcentage de phase carbure superficielle varie dans l'ordre :



Initialement, l'oxyde de tungstène est d'autant plus dispersé que l'aire spécifique du support est plus grande. Les particules oxydes de plus petites tailles semblent être plus facilement et plus complètement carburées.

On peut aussi évaluer le rapport du tungstène superficiel W_S déterminé par X.P.S. et du tungstène massique (W_T) obtenu par analyse chimique (par atome superficiel de l'élément métallique du support).

$$W_S/W_T = (W_S/S)_{\text{X.P.S.}} / (W_S/S)_{\text{massique}}$$

Ce rapport ne donne qu'une idée imprécise de la dispersion des phases tungstènes superficielles. Il faudrait en toute rigueur tenir compte des libres parcours moyens des électrons dans les phases supportées et le support et modéliser la forme des particules supportées, mais il faut alors faire varier la dispersion de la phase supportée pour obtenir un facteur de correction significatif.

Les rapports W_S/W_T sont reportés dans le tableau 18. Il est dans l'ordre décroissant $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{SiO}_2$. Il est bien dans l'ordre inverse de celui de l'aire spécifique initiale des supports. Pour mieux expliciter la variation de ce rapport W_S/W_T , on peut calculer le taux de frittage du carbure de tungstène supporté (après carburation et après réaction-test). Ce taux de frittage étant le rapport :

$$t_F = \frac{S_{\text{BET du support seul}}}{S_{\text{BET du carbure supporté}}} \quad (\text{Tableau 18}).$$

Il est dans l'ordre décroissant : $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{SiO}_2$. W_S/W_T et t_F varient dans le même sens.

Globalement, le catalyseur (phase superficielle du tungstène + support TiO_2) a apparemment beaucoup plus fritté que celui sur silice et pourtant la dispersion des phases superficielles du tungstène W_S/W_T sur TiO_2 est beaucoup plus grande que sur SiO_2 . Ce résultat rejoint les conclusions tirées de l'interaction des phases tungstène avec les supports à partir de la forme et des énergies de liaison des raies des spectres X.P.S.

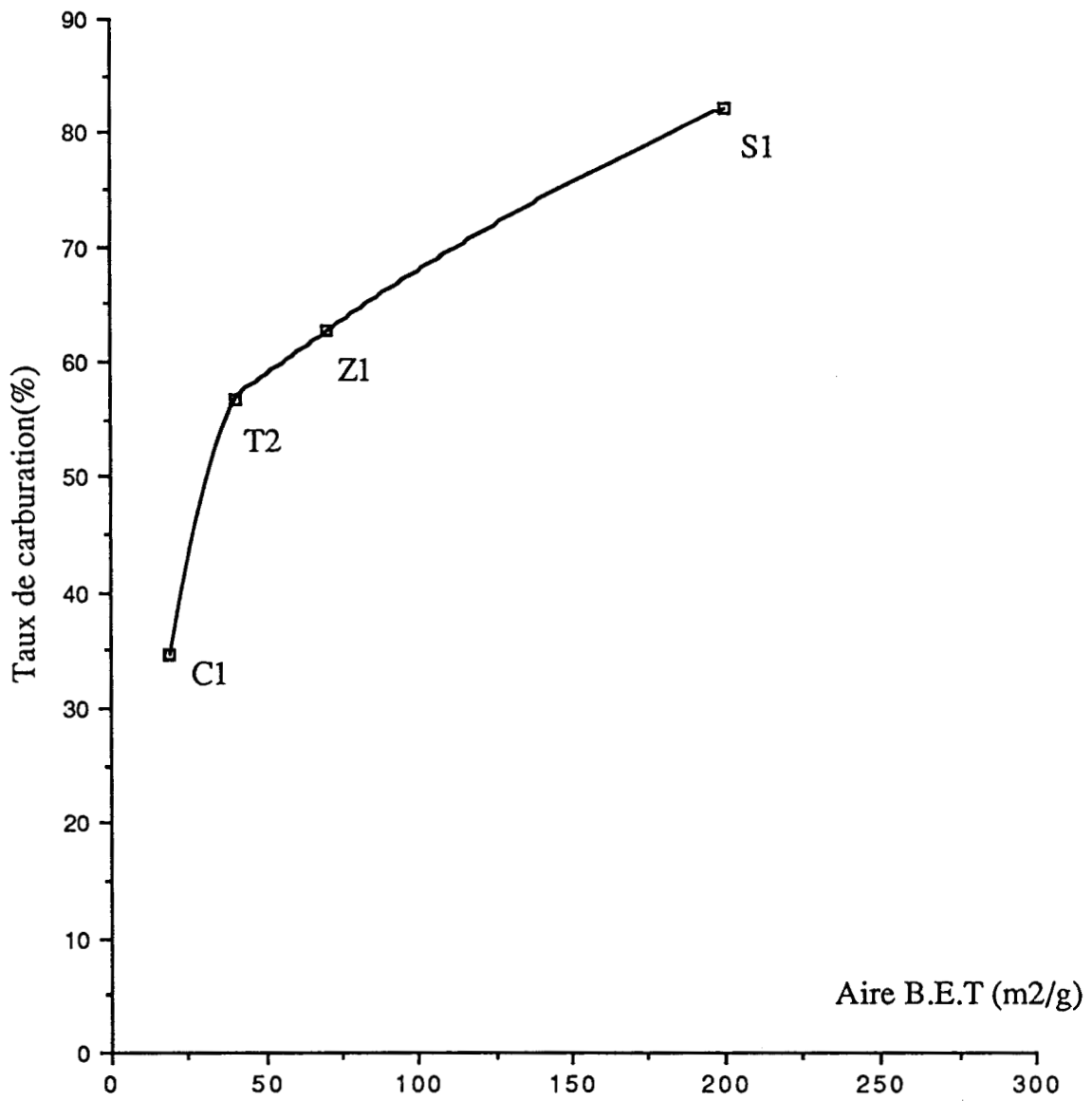


Figure 42 : Evolution du taux de carburation du tungstène supporté en fonction de l'aire spécifique initiale du support C1(CeO₂) , T2 (TiO₂) , Z1 (ZrO₂) , S1 (SiO₂)

Tableau 18 : Composition superficielle des catalyseurs
obtenus par XPS (catalyseurs carburés directement)

| Catalyseur | rapports atomiques | | | | Ws/Wt (a) | taux de carburation % W carbure | aire BET m ² /g (b) | taux de frittage (c) |
|---------------------------|--------------------|----------------|------------------|----------------|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | W/S | C(T)/Me | C (T) /W | O/Me | | | | |
| WC/TiO₂ | | | | | | | | |
| WOT(T0) WCHT (T2) | 0,357 0,270 | 0,878 5,147 | 2,455 11,440 | 4,081 3,256 | 6,10 | - 56,8 | 5,5 | 7,3 |
| WC/ZrO₂ | | | | | | | | |
| WOZ (Z0) WCHZ (Z1) | 0,117 0,065 | 0,577 0,933 | 4,944 14,420 | 2,267 2,253 | 0,92 | - 62,6 | 16,9 | 4,1 |
| WC/CeO₂ | | | | | | | | |
| WOC (C0) WCHC (C1) | 0,097 0,175 | 0,802 2,002 | 8,306 11,440 | 1,980 2,639 | 1,60 | - 34,6 | 6,8 | 2,8 |
| WC/SiO₂ | | | | | | | | |
| WOS (S0) WCHS (S1) | 0,009 0,006 | 0,153 0,065 | 16,802 11,124 | 1,570 1,450 | 0,13 | - 82,1 | 140,0 | 1,4 |

(a) : Rapport atomique (W/Me)_{xps} (Me élément métallique du support) déterminé par XPS du rapport (W/Me) massique déterminé analyse chimique . Ws/Wt = (W/S)_{xps} / (W/S) massique

(b) : Aire BET des catalyseurs après carburation et réaction test

(c) : Taux de frittage = (aire BET du support seul (m²/g)) / (aire BET du carbure supporté après test (m²/g))

Les phases oxydes de W (et carbures) étant en plus forte interaction avec le support TiO_2 qui stabilise à la fois les phases W^{+6} et W^{+4} ont fritté de manière épitaxiale avec le support d'où une meilleure dispersion de la phase oxyde de W supportée et donc de la phase carbure. Tandis que sur SiO_2 , le support ayant peu fritté mais l'interaction entre WO_x et SiO_2 étant faible, les particules d'oxydes et de carbure de W sont plus grosses rassemblées sur une surface plus faible qui masque moins les atomes de silicium du support $I_{\text{Si}} \gg I_{\text{W surface}}$ par XPS. On peut modéliser le résultat dans le schéma suivant :



En conclusion, la dispersion finale des phases carbures de tungstène (au contact de W_{oxydes}) dépend de la nature de la liaison et de l'interaction forte des espèces oxydes superficielles du tungstène avec le support pour les supports tels que TiO_2 et Al_2O_3 qui stabilisent les W_{oxydes} superficiels et maintiennent un meilleur contact entre phases oxydes et phases carbures.

5) Obtention de la stoechiométrie C/W de la phase carbure

A partir des spectres X.P.S., il n'est pas possible d'obtenir directement la stoechiométrie de carbure puisque l'analyse X.P.S. est une méthode globale qui moyenne les intensités sur une surface relativement grande de l'ordre du cm^2 . Aussi, les dépôts carbonés importants sur le support ne permettent pas d'obtenir l'évaluation directe du carbone-carbure. Nous avons donc utilisé une méthode indirecte de détermination du carbone-carbure à partir du taux de carburation et de la formule brute de la composition chimique massique où figure la quantité du carbone-carbure obtenue par expérience (voir partie expérimentale). On a donc rappelé dans le tableau 18 la composition massique à partir de laquelle on aboutit à la formule brute générale de la forme $\text{W}_v\text{C}_x\text{S}_y\text{O}_z$ (S étant l'élément du support et C_x le carbone-carbure) et à partir du taux de carburation déterminé par X.P.S., on peut obtenir la quantité de W_{oxyde} et $\text{W}_{\text{carbure}}$ et donc le rapport $\text{C}_{\text{carbone}}/\text{W}_{\text{carbure}}$. On peut constater que la stoechiométrie du carbure est

Tableau 19 : compositions massiques et superficielles des carbures de tungstène supporté

| Catalyseur | composition massique | | | rapport atomique | | formule brute | composition superficielle | |
|------------------------------------|----------------------|--------|---------|------------------|----------|--------------------------------|----------------------------------|---------|
| | W% (c) | C% (c) | Cl% (c) | W/Me % (d) | O/Me (e) | | taux de carburation %Wcarbure | C/W (f) |
| W/C/Al ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| WCA (K0) | 4,09 | 0,16 | 0,64 | 1,3 | 1,7 | W 0,022 C 0,013 Al 1,73 O 2,99 | 5 (b) 16 (a) | 0,6 |
| WCA (I1) | 5,3 | 0,24 | 0,35 | 1,8 | 1,8 | W 0,029 C 0,023 Al1,68 O 3,01 | 70 (b) | 1,1 |
| W/C/TiO ₂ | | | | | | | | |
| WRCOT (T1) | 4,43 | 0,08 | 0,24 | 1,9 | 1,7 | W 0,024 C 0,007 Ti 1,261 O 2,1 | 53 (a) 41,3 (b) | 0,32 |
| WRCHT(T3) | 9,14 | 0,08 | 0,27 | 4,2 | 1,9 | W 0,05 C 0,07 Ti 1,171 O 2,2 | 31,6 (a) | 0,44 |
| W/C/ZrO ₂ | | | | | | | | |
| WCHZ (Z1) | 9,74 | 0,38 | 0 | 7,1 | 2,3 | W 0,05 C 0,032 Zr 0,7 O 1,6 | 62,6 (a) | 1,2 |
| W/C/CeO ₂ | | | | | | | | |
| WCHC (C1) | 10,36 | 0,7 | 0 | 11,0 | 2,0 | W 0,056 C 0,058 Ce 0,51 O 1,04 | 34,6 (a) | 1,03 |
| W/C/SiO ₂ | | | | | | | | |
| WCHS (S1) | 10,38 | 0,39 | 0,1 | 4,7 | 2,9 | W 0,056 C 0,033 Si 1,19 O 3,05 | 82,1 (a) | 0,81 |

(a) : taux de carburation déterminé par XPS après réaction test

(b) : taux de carburation déterminé par XPS avant réaction test

(c) : pourcentage en poids

(d) : pourcentage atomique . Me = élément métal du support

très inférieure à 1 pour l'échantillon K_0 (WC/Al_2O_3) et pour les échantillons T_1 et T_3 (WC/TiO_2) entre 0,3 et 0,6. Ces catalyseurs donnent des alcools dans la réaction $CO+H_2$. Par contre, les catalyseurs à base de carbure de tungstène sur alumine (I_1), sur ZrO_2 , CeO_2 et SiO_2 présentent une stœchiométrie du carbure supérieure ou proche de 1, et ne donnent pas d'alcools. On remarque également (tableau 19) qu'après réaction-test pour les échantillons K_0 , T_1 , T_3 , la stœchiométrie se stabilise autour de la valeur $(C/W)_{\text{carbure}} = 0,5 \text{ à } 0,1$, ce qui semblerait correspondre à une formule globale sur carbure " W_2C ".

V - CONCLUSION

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X associée à la caractérisation des structures cristallines par diffraction des rayons X et des propriétés d'adsorption par chimisorption de CO sur des catalyseurs massiques WC et W_2C ont permis d'obtenir des composés de référence pour l'étude des phases carbures supportées sur différents supports.

Les carbures de tungstène supportés apparaissent toujours en présence d'une phase oxyde de tungstène dont l'interaction avec le support contrôle la dispersion de la phase carbure et ainsi son interaction avec le support. On a pu mettre en évidence les caractéristiques superficielles très marquées des phases carbures sur alumine et oxyde de titane par leurs spectres X.P.S. qui ont bien souligné leurs profondes différences avec les phases carbures supportées sur ZrO_2 , CeO_2 et SiO_2 .

Sur alumine et titane, la stabilisation des phases oxydes superficielles (W^{+6} et W^{+4}), alors difficilement réductibles, maintient une interaction forte avec ses supports qui permettent une meilleure dispersion de la phase carbure. Le taux de carburation est faible et la stœchiométrie du carbure est proche de " W_2C ", contrairement à ce qui est observé sur ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 où le taux de carburation est plus élevé et la stœchiométrie du carbure proche de la formule " WC ".

CHAPITRE IV

**ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES
CARBURES DE TUNGSTENE DANS LES REACTIONS
DE FISCHER-TROPSCH**

I - ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES OPERATOIRES

Une étude plus détaillée des paramètres cinétiques a été menée par BALLOY (30) sur des catalyseurs à base de carbures de tungstène et de molybdène dans les réactions de Fischer-Tropsch, lors de la construction du montage de test catalytique sous pression. Les conditions d'études pour s'affranchir des limitations diffusionnelles ont été précisées et nous utiliserons ses résultats qui ont validé les conditions expérimentales pour une étude en régime cinétique. Cette étude préliminaire de l'influence de quelques paramètres opératoires sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs n'a pour but que de montrer que les résultats s'inscrivent bien dans le schéma classique de réactions de polymérisation donnant une distribution des produits de réaction obéissant à une loi de répartition de Schulz-Flory. De plus, dans le but de déterminer les conditions les plus favorables à l'étude des propriétés de nos catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone sous pression, nous avons effectué une série d'essais préliminaires pour étudier l'influence des principaux paramètres suivants :

- Composition du gaz de synthèse (H_2/CO)

- Température de la réaction
- Vitesse spatiale (VVH)

L'une des conditions à remplir pour obtenir de bonnes sélectivités en produits oxygénés, en particulier en alcools, est de travailler sous pression élevée. Pour cette raison, nous avons décidé d'opérer à la pression maximale de 5 MPa pour rester dans les normes de sécurité de notre montage expérimental.

Les expériences réalisées dans le cadre de cette étude ont été faites avec les catalyseurs WRCHKT (T₄) et WCHKT (T₅).

Avant d'effectuer un test catalytique, le catalyseur est prétraité sous H₂ à 400°C pendant une nuit afin de réduire la couche d'oxyde superficiel formée lors de la passivation sous courant d'azote contenant de l'oxygène.

I.1 - INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU GAZ DE SYNTHÈSE : H₂/CO

Le rapport H₂/CO est un paramètre important dans la réaction de gaz de synthèse. Sous une pression totale constante, la variation de ce rapport modifiera les pressions partielles de H₂ et CO. Puisque la stœchiométrie du rapport H₂/CO est différente pour toutes les réactions possibles avec CO+H₂, l'influence de ce rapport est aussi différente pour ces réactions.

Le catalyseur WRCHKT (T₄) testé à la VVH de 4500 h⁻¹ en présence de gaz de synthèse de composition variable correspondant aux rapports H₂/CO = 1, 2, 3 et 4 à pression constante (5 MPa) et à différentes températures de réactions (270, 310, 340°C) a donné les résultats reportés dans les tableaux 20, 21, 22.

A 270°C (Tableau 20), l'activité globale diminue avec le rapport H₂/CO, ainsi que celle en hydrocarbure. Par contre, l'activité en alcools augmente, de même pour le taux de transformation global (TTG(CO)).

La sélectivité en alcools augmente avec le rapport H₂/CO et celle en hydrocarbures diminue.

A 310°C (Tableau 21), on observe qualitativement les mêmes tendances, il semble ici que l'activité en alcools atteigne un maximum pour un rapport H₂/CO = 3.

Tableau 20 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO2 (WRCHKT(T4)) en fonction du rapport H2/CO

P=50bars

T=270°C

VVH=4500/h

M=2.0134g

V=2 cm3

H2/CO

3:T=290°C

| H2/CO | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|-------|---------------------|------|------|-----|-----|-------|------|-------|-------------------|------|-------|-----|-------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | A.G | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | TTG(%) |
| 1 | 4911 | 2076 | 2465 | 836 | 717 | 12082 | 1077 | 12796 | - | 211 | 405 | 98 | 211 | 13,9 |
| 2 | 4374 | 1944 | 1307 | 389 | 400 | 8613 | 199 | 9292 | - | 402 | 175 | 127 | 402 | 15,0 |
| 3 | 4677 | 2512 | 1388 | 359 | 430 | 9389 | 23 | 11478 | 757 | 911 | 107 | 289 | 1688 | 25,0 |

| H2/CO | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 1 | 38,4 | 16,2 | 19,3 | 6,5 | 5,6 | 94,4 | 8,4 | | - | 1,7 | 3,1 | 0,8 | 1,7 | 94,4 |
| 2 | 47,0 | 21,4 | 14,1 | 4,4 | 3,6 | 92,7 | 2,2 | | - | 4,3 | 1,6 | 1,4 | 4,3 | 92,7 |
| 3 | 40,6 | 21,8 | 12,0 | 3,2 | 3,6 | 81,5 | 0,2 | | 6,4 | 7,9 | 1,7 | 2,5 | 14,3 | 81,5 |

| H2/CO | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 1 | 5,3 | 2,2 | 2,7 | 0,9 | 1,7 | 13,1 | 1,2 | | - | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 13,1 |
| 2 | 7,0 | 3,2 | 2,1 | 0,6 | 0,7 | 13,9 | 0,3 | | - | 0,6 | 0,3 | 0,2 | 0,6 | 13,9 |
| 3 | 10,1 | 5,4 | 3,0 | 0,8 | 1,0 | 20,3 | 0,1 | | 1,6 | 2 | 0,5 | 0,6 | 3,6 | 20,3 |

Tableau 21 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WRCHK(T4)) en fonction du rapport H₂/CO

P=50bars

T=310°C

VVH=4500/h

M=2.0134g

V=2 cm³

H₂/CO

| H ₂ /CO | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------|------|------|-----|------|-------|-------|-----|-------------------|------|-------|-----------------|-------|--------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | TTG(%) | |
| 1 | 5870 | 4297 | 3512 | 978 | 1220 | 16208 | 20086 | 331 | 1438 | 933 | 581 | 833 | 2450 | 22,1 | |
| 2 | 5852 | 3410 | 2633 | 662 | 574 | 13311 | 17506 | 180 | 1979 | 1138 | 382 | 459 | 3325 | 28,9 | |
| 3 | 5259 | 3240 | 2616 | 647 | 582 | 12437 | 16920 | 93 | 2258 | 1160 | 290 | 617 | 3576 | 35,3 | |
| 4 | 4871 | 2750 | 1596 | 406 | 439 | 10079 | 13551 | 17 | 1883 | 859 | 194 | 536 | 2742 | 37,0 | |

| H ₂ /CO | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC | |
| 1 | 29,3 | 21,4 | 17,5 | 5,6 | 5,3 | 80,7 | 1,6 | | 7,1 | 4,7 | 2,9 | 4,2 | 12,2 | 80,7 | |
| 2 | 33,2 | 19,3 | 14,9 | 3,9 | 3,1 | 75,4 | 1,0 | | 11,2 | 6,5 | 3,2 | 2,6 | 18,8 | 75,4 | |
| 3 | 31,8 | 19,2 | 14,7 | 3,8 | 3,1 | 73,1 | 0,5 | | 11,3 | 7,3 | 3,9 | 3,6 | 19,4 | 73,1 | |
| 4 | 35,9 | 20,3 | 11,8 | 3,1 | 3,2 | 74,4 | 0,1 | | 13,9 | 6,3 | 1,4 | 4,0 | 20,2 | 74,4 | |

| H ₂ /CO | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC | |
| 1 | 6,4 | 4,7 | 3,8 | 1,2 | 1,2 | 17,7 | 0,4 | | 1,6 | 1,0 | 0,7 | 0,9 | 2,7 | 17,7 | |
| 2 | 9,5 | 5,6 | 4,3 | 1,1 | 2,2 | 21,3 | 0,3 | | 3,2 | 2,2 | 0,6 | 0,7 | 5,7 | 21,7 | |
| 3 | 10,9 | 6,7 | 5,5 | 1,4 | 1,1 | 25,8 | 0,2 | | 4,7 | 2,5 | 0,6 | 1,3 | 7,5 | 25,8 | |
| 4 | 13,3 | 7,5 | 4,4 | 1,1 | 1,2 | 27,5 | 0,0 | | 5,1 | 2,3 | 0,5 | 1,5 | 7,4 | 27,5 | |

Tableau 22 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WRCHK(T4)) en fonction du rapport H₂/CO

P=50bars

T=340°C

VVH=4500/h

M=2.0134g

V=2 cm³

H₂/CO

3:T=330°C

| H ₂ /CO | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------|------|------|-----|-----|-------|-----|-------|-------------------|------|-------|-----------------|-------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | A.G | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | TTG(%) |
| 1 | 6786 | 4561 | 3790 | 940 | 830 | 12082 | 243 | 20935 | 1402 | 765 | 452 | 1166 | 2167 | 22,9 |
| 2 | 6332 | 3987 | 3104 | 769 | 738 | 8613 | 125 | 19751 | 1991 | 897 | 371 | 1383 | 2942 | 31,9 |
| 3 | 5659 | 3474 | 2757 | 689 | 677 | 13318 | 62 | 18184 | 2513 | 940 | 370 | 1043 | 3453 | 39,1 |

| H ₂ /CO | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC |
| 1 | 32,4 | 21,8 | 18,1 | 4,7 | 3,8 | 81,9 | 1,1 | | 6,7 | 3,7 | 2,1 | 5,6 | 10,4 | 81,9 |
| 2 | 32,0 | 20,2 | 15,7 | 4,0 | 3,7 | 76,2 | 0,6 | | 10,1 | 4,5 | 1,9 | 7,0 | 14,9 | 76,2 |
| 3 | 31,1 | 19,1 | 15,1 | 3,9 | 3,7 | 73,2 | 0,3 | | 13,8 | 5,2 | 2,0 | 5,8 | 19 | 73,2 |

| H ₂ /CO | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC |
| 1 | 7,4 | 5,0 | 4,2 | 1,1 | 0,7 | 18,7 | 0,3 | | 1,6 | 0,9 | 0,4 | 1,3 | 2,5 | 18,7 |
| 2 | 10,2 | 6,4 | 5,0 | 1,3 | 1,2 | 24,3 | 0,2 | | 3,2 | 1,4 | 0,6 | 2,2 | 4,7 | 24,3 |
| 3 | 12,1 | 7,5 | 6,2 | 1,5 | 1,2 | 28,6 | 0,1 | | 5,4 | 2 | 0,9 | 2,2 | 7,4 | 28,6 |

La figure 43 représente la variation du TTG(CO) en fonction du temps (min) pour différents rapports $H_2/CO = 1, 2$ et 4 à une température égale à $310^\circ C$, elle montre que le TTG varie dans le même sens que le rapport H_2/CO .

A $340^\circ C$ (Tableau 21), on observe qualitativement les mêmes tendances, il semble ici que la sélectivité en méthane n'a pas changé et reste aux alentours de 32%.

L'augmentation du rapport H_2/CO semble donc favoriser essentiellement la formation des produits oxygénés dont la sélectivité varie de 12,2% à 20,2% de CO converti (CO_2 compris) lorsque H_2/CO croît de 1 à 4. La sélectivité en CO_2 est faible, elle reste aux alentours de 4%. Il faut aussi noter que la sélectivité en éthylène ($C_2=$) diminue quand le rapport H_2/CO augmente (Fig. 44).

L'influence du rapport H_2/CO sur le comportement du catalyseur WCHKT (T_5) a également été étudiée à différentes températures ($290^\circ C$, $310^\circ C$). Nous l'avons testé avec un mélange de rapport $H_2/CO = 2$ et 3 , à la VVH de $4500 h^{-1}$. Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux 23 et 24.

Rappelons tout d'abord que le catalyseur WCHKT (T_5) ne diffère du catalyseur WRCHKT (T_4) que par les prétraitements lors de la carburation : le catalyseur WCHKT a été carburé directement sans subir une réduction sous H_2 à $600^\circ C$ pendant 16 heures. Quelque soit la température ($290^\circ C$ ou $310^\circ C$), on observe qualitativement les mêmes tendances du point de vue activité globale, sélectivité en hydrocarbures et en alcools que précédemment (WRCHKT : T_4). Cependant, la tendance à l'accroissement de la sélectivité en produits oxygénés lorsque H_2/CO augmente semble se confirmer, surtout dans le cas des alcools. La sélectivité pour la conversion du CO en alcools (CO_2 compris) varie de 19,4% à 23,4%, lorsque H_2/CO varie de 2 à 3.

En conclusion, un rapport H_2/CO élevé semble donc favoriser la formation des alcools. Néanmoins, le travail à un rapport $H_2/CO > 3$ n'est pas souhaitable en raison du faible débit de monoxyde de carbone. D'autre part, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux donnés par la littérature et qui sont souvent relatifs à une composition $H_2/CO = 2$, nous avons décidé de choisir cette valeur pour la suite de nos essais.

Figure 43 : Influence du rapport H₂/CO sur
le taux de transformation global

Catalyseur : WRCHKT (T4)

T=310°C , VVH=4500/h , P=50bar

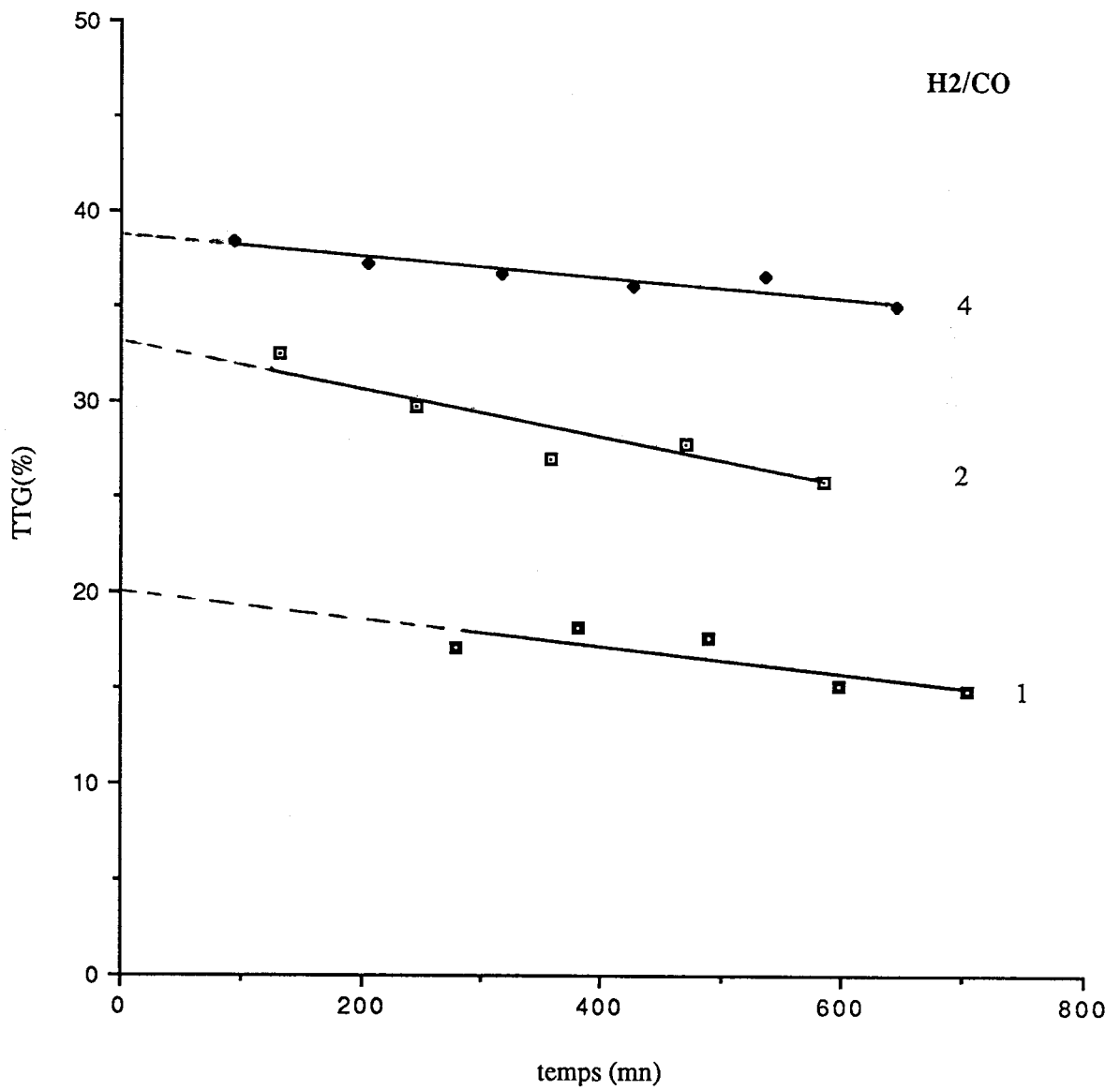


Figure 44 : Sélectivité en éthylène en fonction du rapport H₂/CO sur WC/TiO₂

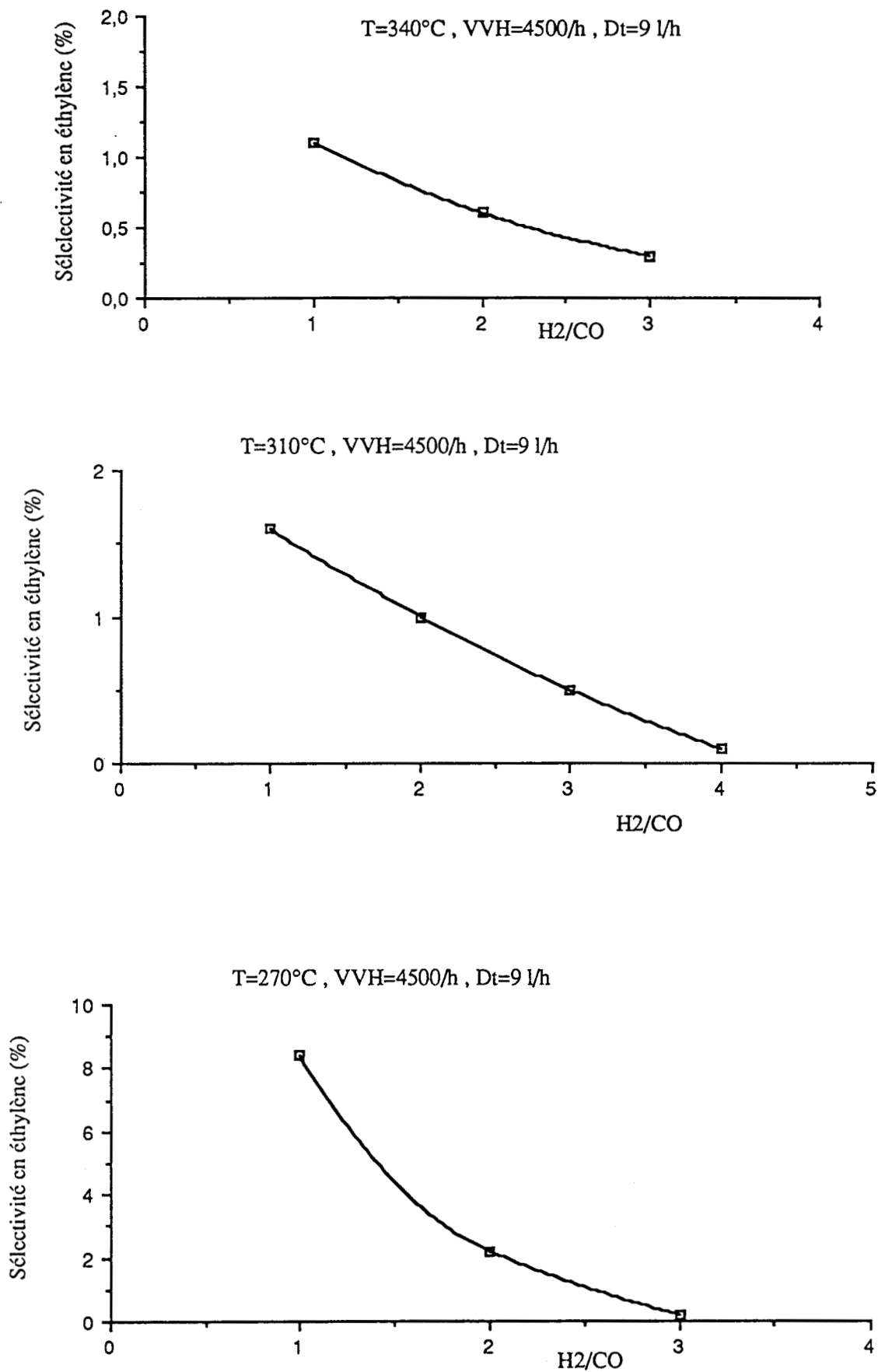


Tableau 23 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WCHK(T5)) en fonction du rapport H₂/CO

P=50bars

M=2.4938g

T=290°C

V=2 cm³

VVH=4500/h

H₂/CO

| H ₂ /CO | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------|------|------|-----|-----|------|-------|-----|-------------------|------|-------|-----------------|-------|--------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | TTG(%) | |
| 2 | 4369 | 1998 | 1304 | 363 | 285 | 8466 | 10544 | 147 | 997 | 726 | 194 | 161 | 1723 | 20,7 | |
| 3 | 4068 | 1762 | 1016 | 253 | 168 | 7320 | 9124 | 53 | 1096 | 441 | 103 | 128 | 1573 | 24,0 | |

123

| H ₂ /CO | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC | |
| 2 | 41,3 | 18,9 | 12,4 | 3,5 | 2,6 | 80,1 | 1,4 | | 9,5 | 6,9 | 2,0 | 1,5 | 16,4 | 80,1 | |
| 3 | 44,8 | 19,4 | 11,2 | 2,8 | 1,8 | 80,6 | 0,6 | | 12 | 4,8 | 1,2 | 1,4 | 16,8 | 80,6 | |

| H ₂ /CO | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC | |
| 2 | 8,6 | 3,9 | 2,6 | 0,7 | 0,5 | 16,6 | 0,3 | | 1,9 | 1,4 | 0,5 | 0,3 | 3,3 | 16,6 | |
| 3 | 10,7 | 4,7 | 2,7 | 0,7 | 0,3 | 19,2 | 0,1 | | 2,9 | 1,2 | 0,4 | 0,3 | 4,1 | 19,2 | |

Tableau 24 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WCHK(T5)) en fonction du rapport H₂/CO

P=50bars

M=2.4938g

T=310°C

V=2 cm³

VVH=4500/h

H₂/CO

| H ₂ /CO | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------|------|------|-----|-----|------|-------|-----|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | TTG(%) |
| 2 | 4493 | 2325 | 1611 | 394 | 277 | 9200 | 12018 | 102 | 1459 | 876 | 170 | 313 | 2335 | 23,8 |
| 3 | 4723 | 2161 | 1257 | 284 | 179 | 8659 | 11758 | 55 | 1977 | 769 | 95 | 258 | 2746 | 31,0 |

| H ₂ /CO | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | ΣHC |
| 2 | 37,4 | 19,5 | 13,4 | 3,4 | 2,0 | 76,6 | 0,9 | | 12,1 | 7,3 | 2,7 | 1,3 | 19,4 | 76,6 |
| 3 | 40,2 | 18,4 | 10,6 | 2,4 | 1,5 | 73,6 | 0,5 | | 16,9 | 6,5 | 0,8 | 2,2 | 23,4 | 73,6 |

| H ₂ /CO | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | ΣHC |
| 2 | 8,9 | 4,7 | 3,2 | 0,8 | 0,6 | 18,2 | 0,2 | | 2,9 | 1,8 | 0,3 | 0,6 | 4,7 | 18,2 |
| 3 | 12,4 | 5,7 | 3,3 | 0,8 | 0,6 | 22,8 | 0,1 | | 5,2 | 2,0 | 0,3 | 0,7 | 7,2 | 22,8 |

I.2 - TEMPERATURE DE REACTION

La température de réaction est l'un des paramètres opératoires qui peut avoir un effet important sur les vitesses de réaction et surtout sur l'évolution de la distribution des produits.

Le catalyseur à base de carbure de tungstène sur titane WRCHKT (T₄) testé à la VVH de 4500 h⁻¹ en présence de gaz de synthèse de composition variable (H₂/CO = 1, 2, 3) à pression constante (50 bars) et à différentes températures (270, 310, 340°C) a donné les résultats reportés dans les tableaux 25, 26 et 27. Quelque soit le rapport H₂/CO (1, 2 ou 3), la sélectivité en dioxyde de carbone (CO₂) croît quand la température augmente (Fig. 45) tandis que celle en alcools passe par un maximum à 310°C (Fig. 46). Ce catalyseur T₅ a été testé dans les mêmes conditions opératoires que WRCHKT (T₄). Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux 28 et 29. On observe qualitativement les mêmes tendances.

En conclusion, la sélectivité en alcools pour un rapport H₂/CO quelconque (1, 2 ou 3), passe par un maximum à une température égale à 310°C (Fig. 46) et inversement pour celle en hydrocarbures. Nous avons donc choisi d'effectuer les tests catalytiques ultérieurs à des températures comprises entre 280°C et 320°C. (280 < T < 320°C) afin d'obtenir des teneurs en produits oxygénés plus importantes.

I.3 - VITESSE SPATIALE (VVH)

Le catalyseur à base de carbure de tungstène sur titane WRCHKT (T₄), réduit sous H₂ à 400°C pendant une nuit, a été testé à 310°C sous une pression totale de 50 bars avec un gaz de synthèse de composition constante H₂/CO = 2 et à des VVH de 1500, 2225, 3000 et 6000 h⁻¹ (en faisant varier le débit total). Les résultats des 4 analyses correspondantes sont indiquées dans le tableau 30 où figurent les temps de contact θ respectifs ($\theta = 1/VVH$) exprimés en secondes.

La variation linéaire des taux de conversion du CO avec le temps de contact montre que les produits formés sont tous primaires (Fig. 47). L'activité du catalyseur (tableau 30) évolue peu et fluctue, sans doute en raison d'une certaine imprécision liée aux conditions expérimentales (mauvaise régulation des débits gazeux à faible valeur, en particulier à la VVH de 1500 h⁻¹ (D_T = 3l/h)).

Tableau 25 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WRCHK(T4)) en fonction de la température

P=50bars

M=2.0134g

H₂/CO=1

V=2 cm³

VVH=4500/h

TEMPERATURE

| T (°C) | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------|------|------|-----|------|-------|-------|------|-------------------|------|-------|-----------------|-------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | TTG(%) |
| 270 | 4911 | 2076 | 2465 | 836 | 717 | 12082 | 12796 | 1077 | - | 211 | 405 | 98 | 211 | 13,9 |
| 310 | 5870 | 4297 | 3512 | 978 | 1220 | 16208 | 20086 | 311 | 1438 | 933 | 595 | 833 | 2450 | 22,1 |
| 330 | 6786 | 4561 | 3790 | 940 | 830 | 17150 | 20935 | 243 | 1402 | 765 | 452 | 1166 | 2167 | 22,9 |

| T (°C) | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC |
| 270 | 38,4 | 16,2 | 19,3 | 6,5 | 5,6 | 94,4 | 8,4 | | - | 1,7 | 3,1 | 0,8 | 1,7 | 94,4 |
| 310 | 29,3 | 21,4 | 17,5 | 5,6 | 5,3 | 80,7 | 1,6 | | 7,1 | 4,7 | 2,9 | 4,2 | 12,2 | 80,7 |
| 330 | 32,4 | 21,8 | 18,1 | 4,7 | 3,8 | 81,9 | 1,1 | | 6,7 | 3,7 | 2,1 | 5,6 | 10,4 | 81,9 |

| T (°C) | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC |
| 270 | 5,3 | 2,2 | 2,7 | 0,9 | 1,7 | 13,1 | 1,2 | | - | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 13,1 |
| 310 | 6,4 | 4,7 | 3,8 | 1,2 | 1,2 | 17,7 | 0,4 | | 1,6 | 1,0 | 0,7 | 0,9 | 2,7 | 17,7 |
| 330 | 7,4 | 5,0 | 4,2 | 1,1 | 0,7 | 18,7 | 0,3 | | 1,6 | 0,9 | 0,4 | 1,3 | 2,5 | 18,7 |

Tableau 26 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO2 (WRCHK(T4)) en fonction de la température

P=50bars

H2/CO=2

VVH=4500/h

M=2.0134g

V=2 cm3

TEMPERATURE

| T (°C) | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------|------|------|-----|-----|-------|-------|-----|-------------------|------|-------|------|-------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | TTG(%) |
| 270 | 4374 | 1944 | 1307 | 389 | 400 | 8613 | 9292 | 199 | - | 402 | 150 | 127 | 402 | 15,0 |
| 310 | 5852 | 3410 | 2633 | 662 | 574 | 13311 | 17506 | 180 | 1979 | 1138 | 411 | 459 | 3325 | 28,9 |
| 340 | 6332 | 3978 | 3104 | 769 | 738 | 15055 | 19751 | 125 | 1991 | 897 | 371 | 1383 | 2942 | 31,9 |

| T (°C) | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 270 | 47,0 | 21,4 | 14,1 | 4,4 | 3,6 | 92,7 | 2,2 | | - | 4,3 | 1,6 | 1,4 | 4,3 | 92,7 |
| 310 | 33,2 | 19,3 | 14,9 | 3,9 | 3,1 | 75,4 | 1,0 | | 11,7 | 6,5 | 3,2 | 2,6 | 18,8 | 75,4 |
| 340 | 32,0 | 20,2 | 15,7 | 4,0 | 3,7 | 76,2 | 0,6 | | 10,1 | 4,5 | 1,9 | 7,0 | 14,9 | 76,2 |

| T (°C) | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 270 | 7,0 | 3,2 | 2,1 | 0,6 | 0,7 | 13,9 | 0,3 | | - | 0,6 | 0,3 | 0,2 | 0,6 | 13,9 |
| 310 | 9,5 | 5,6 | 4,3 | 1,1 | 2,2 | 21,7 | 0,3 | | 3,2 | 2,2 | 0,6 | 0,7 | 5,7 | 21,7 |
| 340 | 10,2 | 6,4 | 5,0 | 1,3 | 1,2 | 24,3 | 0,2 | | 3,2 | 1,4 | 0,6 | 2,2 | 4,7 | 24,3 |

126 bis

Tableau 27 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WRCHK(T4)) en fonction de la température

P=50bars

M=2.0134g

H₂/CO=3

V=2 cm³

VVH=4500/h

TEMPERATURE

| T (°C) | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------|------|------|-----|-----|-------|-------|-----|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | TTG(%) |
| 290 | 4677 | 2512 | 1388 | 359 | 430 | 9389 | 11478 | 23 | 757 | 911 | 132 | 289 | 1668 | 25,0 |
| 310 | 5259 | 3240 | 2616 | 647 | 582 | 12437 | 16920 | 93 | 2258 | 1160 | 290 | 617 | 3576 | 35,3 |
| 340 | 5659 | 3474 | 2757 | 689 | 677 | 13318 | 18184 | 62 | 2513 | 940 | 370 | 1043 | 3453 | 39,1 |

| T (°C) | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | ΣHC | |
| 290 | 40,6 | 21,8 | 12,0 | 3,2 | 3,6 | 81,5 | 0,2 | | 6,4 | 7,9 | 1,7 | 2,5 | 14,3 | 81,5 | |
| 310 | 31,8 | 19,2 | 14,7 | 3,8 | 3,1 | 73,1 | 0,5 | | 11,3 | 7,1 | 3,9 | 3,6 | 19,4 | 73,1 | |
| 340 | 31,1 | 19,1 | 15,1 | 3,9 | 3,7 | 73,2 | 0,3 | | 13,8 | 5,2 | 2,0 | 5,8 | 19,0 | 73,2 | |

| T (°C) | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | ΣHC | |
| 290 | 10,1 | 5,4 | 3,0 | 0,8 | 1,0 | 20,3 | 0,1 | | 1,6 | 2,0 | 0,5 | 0,6 | 3,6 | 20,3 | |
| 310 | 10,9 | 6,7 | 5,5 | 1,4 | 1,1 | 25,8 | 0,2 | | 4,7 | 2,5 | 0,6 | 1,3 | 7,5 | 25,8 | |
| 340 | 12,1 | 7,5 | 6,2 | 1,5 | 1,2 | 28,6 | 0,1 | | 5,4 | 2,0 | 0,9 | 2,2 | 7,4 | 28,6 | |

**Figure 45 : Sélectivité en CO₂ en fonction de la température
et du rapport H₂/CO**

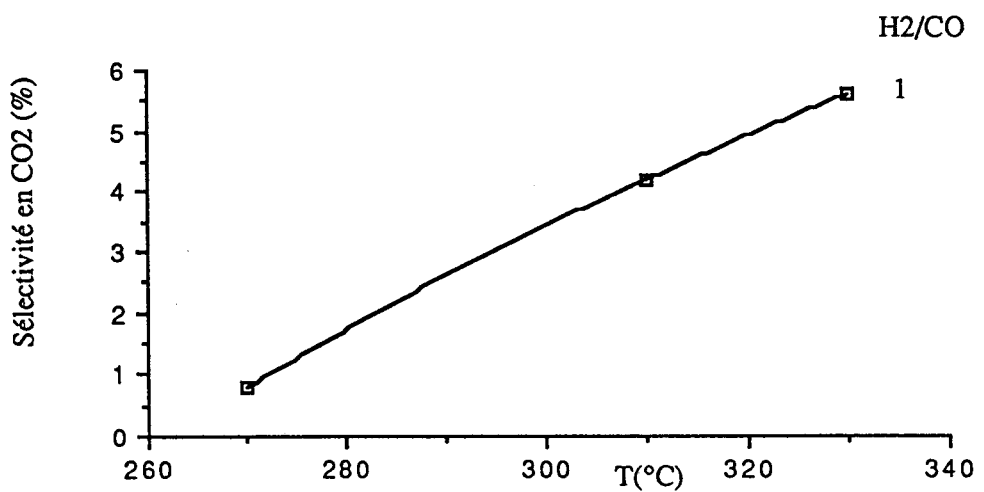
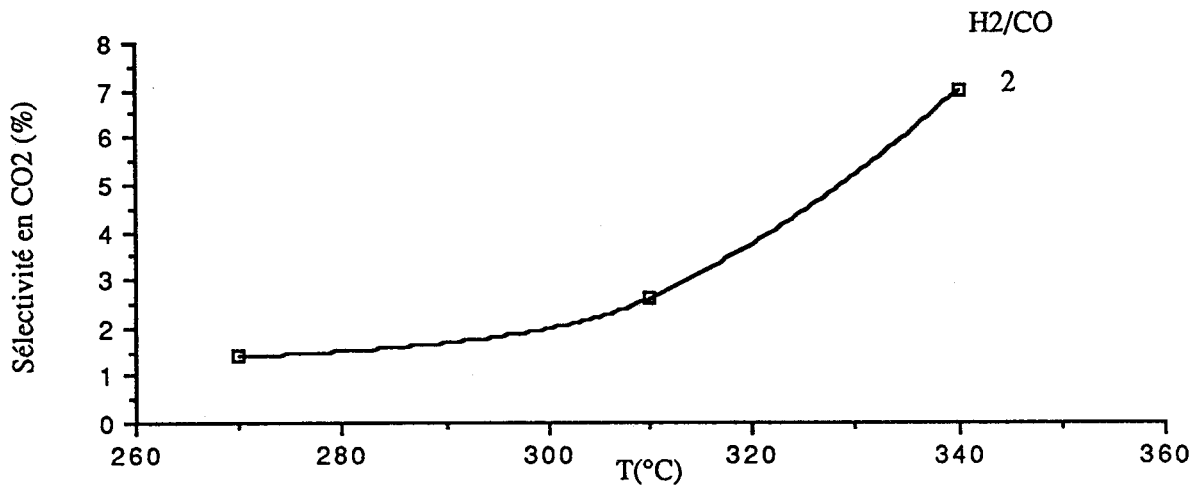
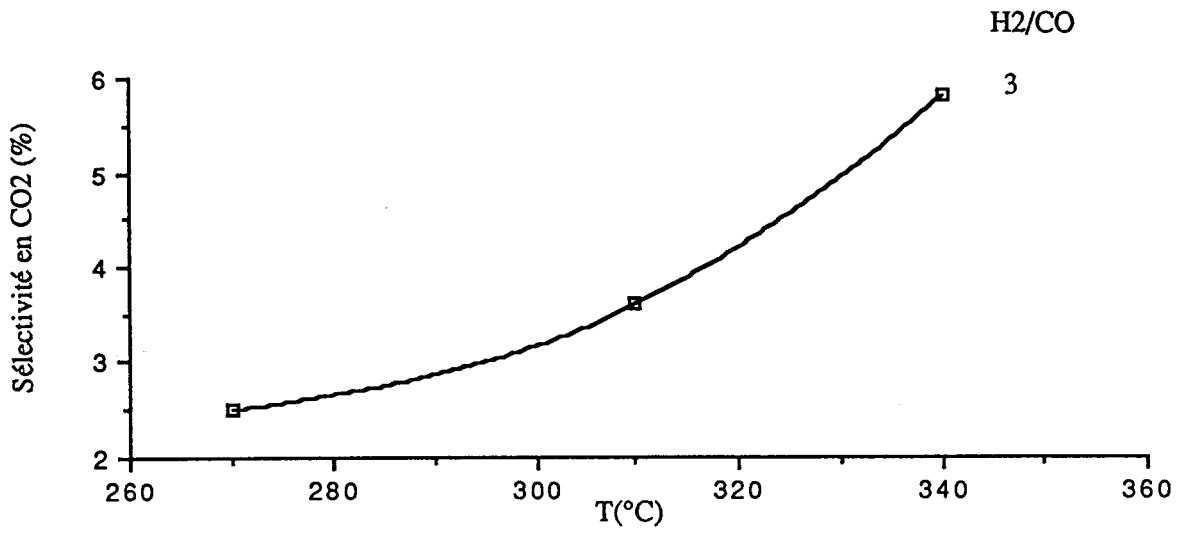


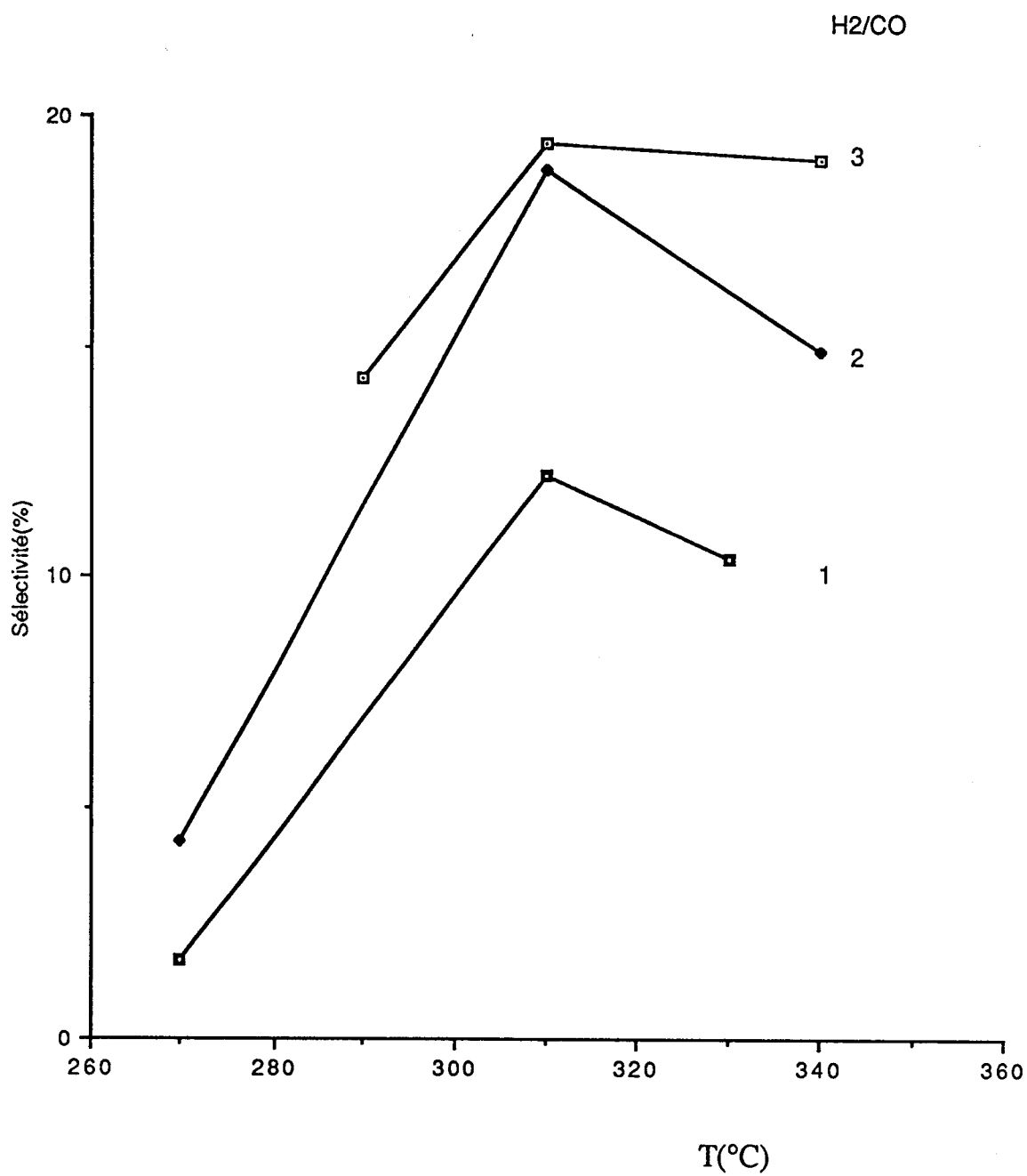
Figure 46 : Sélectivité en alcools en fonction de la températureet du rapport H₂/CO (WC/TiO₂ : T4)

Tableau 28 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO2 (WCHK(T5)) en fonction de la température

P=50bars

H2/CO=2

VVH=4500/h

M=2.0134g

V=2 cm3

Dt=91/h

TEMPERATURE

| T (°C) | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------|------|------|-----|-----|------|-------|-----|-------------------|------|-------|-----|-------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | TTG(%) |
| 290 | 4369 | 1998 | 1304 | 363 | 285 | 8466 | 10544 | 147 | 997 | 726 | 194 | 161 | 1723 | 20,7 |
| 310 | 4493 | 2325 | 1611 | 394 | 277 | 9200 | 12018 | 102 | 1459 | 876 | 170 | 313 | 2335 | 23,8 |

| T (°C) | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 290 | 41,3 | 18,9 | 12,4 | 3,5 | 2,6 | 80,1 | 1,4 | | 9,5 | 6,9 | 2,0 | 1,5 | 16,4 | 80,1 |
| 310 | 37,4 | 19,5 | 13,4 | 3,4 | 2,0 | 76,6 | 0,9 | | 12,1 | 7,3 | 2,7 | 1,3 | 19,4 | 76,6 |

| T (°C) | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----|-------|------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 290 | 8,6 | 3,9 | 2,6 | 0,7 | 0,5 | 16,6 | 0,3 | | 1,9 | 1,4 | 0,5 | 0,3 | 3,3 | 16,6 |
| 310 | 8,9 | 4,7 | 3,2 | 0,8 | 0,6 | 18,2 | 0,2 | | 2,9 | 1,8 | 0,3 | 0,6 | 4,7 | 18,2 |

Tableau 29 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WCHK(T5)) en fonction de la température

P=50bars

M=2.4938g

H₂/CO=3

V=2 cm³

VVH=4500/h

Dt=91/h

TEMPERATURE

| T (°C) | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------|------|------|-----|-----|------|-------|-----|-------------------|------|-------|-----------------|-------|--------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | TTG(%) |
| 290 | 4068 | 1762 | 1016 | 253 | 168 | 7320 | 9124 | 53 | 1096 | 441 | 103 | 128 | 1573 | 24,0 |
| 310 | 4723 | 2161 | 1257 | 284 | 179 | 8659 | 11758 | 55 | 1977 | 769 | 95 | 258 | 2746 | 31,0 |
| 330 | 5083 | 2479 | 1422 | 295 | 182 | 9526 | 12683 | 65 | 1877 | 632 | 80 | 568 | 2509 | 33,4 |

| T (°C) | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC | |
| 290 | 44,8 | 19,4 | 11,2 | 2,8 | 1,8 | 80,6 | 0,6 | | 12 | 4,8 | 1,2 | 1,4 | 16,8 | 80,6 | |
| 310 | 40,2 | 18,4 | 10,6 | 2,4 | 1,5 | 73,6 | 0,5 | | 16,9 | 6,5 | 0,8 | 2,2 | 23,4 | 73,6 | |
| 330 | 40,0 | 19,5 | 11,2 | 2,4 | 1,4 | 75,1 | 0,6 | | 14,8 | 5,0 | 0,6 | 4,5 | 19,8 | 75,1 | |

| T (°C) | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|--|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | ΣHC | |
| 290 | 10,7 | 4,7 | 2,7 | 0,7 | 0,3 | 19,2 | 0,1 | | 2,9 | 1,2 | 0,4 | 0,3 | 4,1 | 19,2 | |
| 310 | 12,4 | 5,7 | 3,3 | 0,8 | 0,6 | 22,8 | 0,1 | | 5,2 | 2,0 | 0,3 | 0,7 | 7,2 | 22,8 | |
| 330 | 13,4 | 6,5 | 3,8 | 0,8 | 0,4 | 25,1 | 0,2 | | 5,0 | 1,7 | 0,1 | 1,5 | 6,7 | 25,1 | |

**Figure 47 : Influence de la vitesse spatiale (VVH)
et du temps de contact (Θ) des réactifs
sur la conversion du CO en produit X**

(HC=hydrocarbures; P.O=produits oxygénés)

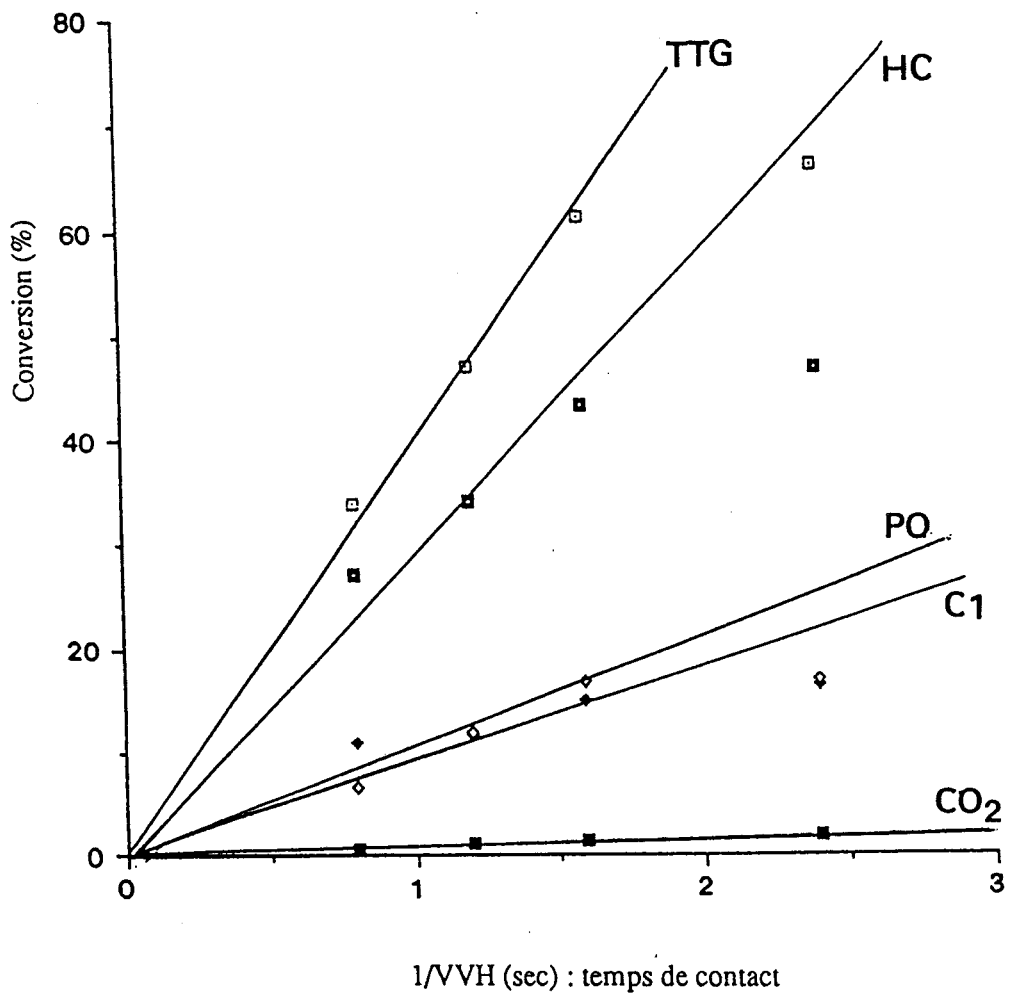


Tableau 30 : Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène supporté sur TiO₂ (WRCHK(T4)) en fonction du temps de contact

P=50bars
H₂/CO=2

M=2.0134g
V=2 cm³

T=310°C

VVH

| VVH (1/h) | ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | | | Θ 1/sec |
|--------------|---------------------|------|------|------|------|-------|-----|-------|-------------------|------|-------|-----------------|-------|------|--------|------------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | TTG(%) | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | AG | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | | | |
| 1500 | 3624 | 2569 | 2417 | 686 | 781 | 10117 | 40 | 17587 | 3845 | 1987 | 683 | 635 | 6152 | 66,5 | 2,4 | |
| 2250 | 5783 | 4019 | 3638 | 1054 | 1128 | 15708 | 85 | 22397 | 3265 | 1878 | 630 | 573 | 5486 | 61,6 | 1,6 | |
| 3000 | 5458 | 3779 | 3748 | 1053 | 1144 | 15358 | 178 | 22538 | 3700 | 2058 | 694 | 610 | 5876 | 47,1 | 1,2 | |
| 6000 | 9080 | 5705 | 4028 | 1043 | 1084 | 21185 | 245 | 27475 | 3172 | 1764 | 595 | 659 | 5036 | 34,1 | 0,6 | |

| VVH (1/h) | SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | | | Θ 1/sec |
|--------------|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------------------|-------|-----------------|-------|------|-----|-----|------------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | ΣHC | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | | | | |
| 1500 | 24,1 | 17,1 | 16,1 | 4,6 | 5,1 | 67,3 | 0,3 | 15,9 | 7,2 | 1,3 | 7,5 | 23,9 | 67,3 | 2,4 | | |
| 2250 | 25,6 | 17,8 | 16,1 | 4,9 | 4,7 | 69,5 | 0,4 | 14,9 | 7,0 | 3,1 | 4,2 | 23,2 | 69,5 | 1,6 | | |
| 3000 | 26,5 | 17,8 | 17,3 | 5,4 | 5,0 | 72,0 | 0,8 | 13,9 | 6,9 | 2,7 | 3,8 | 21,5 | 72,0 | 1,2 | | |
| 6000 | 33,2 | 20,9 | 14,8 | 4,3 | 3,5 | 77,6 | 0,9 | 10,6 | 5,9 | 2,1 | 2,8 | 17,5 | 77,6 | 0,6 | | |

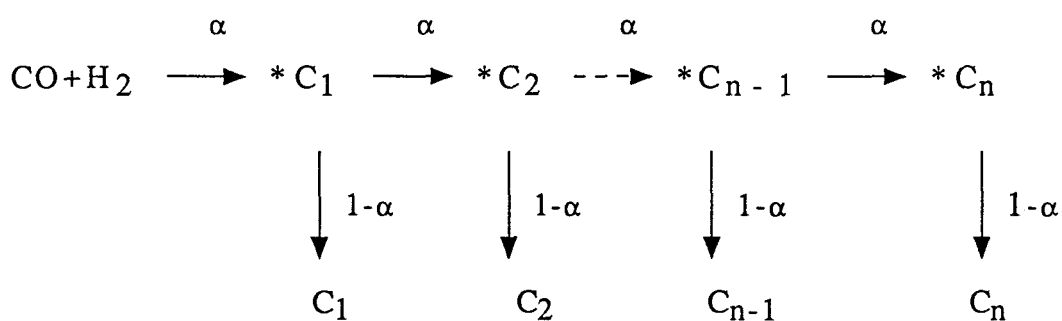
| VVH (1/h) | CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | | | Θ 1/sec |
|--------------|---------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------------------|-------|-----------------|-------|------|-----|-----|------------|
| | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | | ΣHC | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | | | | |
| 1500 | 16,8 | 13,7 | 12,1 | 4,0 | 4,2 | 47,1 | 0,2 | 10,4 | 4,9 | 1,0 | 1,9 | 16,2 | 53,9 | 2,4 | | |
| 2250 | 15,8 | 11,0 | 9,9 | 3,1 | 3,3 | 43,4 | 0,3 | 10,2 | 4,8 | 1,3 | 1,4 | 15,7 | 43,4 | 1,6 | | |
| 3000 | 11,9 | 8,2 | 7,7 | 2,4 | 2,3 | 32,8 | 0,4 | 7,3 | 3,6 | 1,4 | 1,1 | 11,5 | 32,8 | 1,2 | | |
| 6000 | 10,9 | 6,8 | 4,8 | 1,5 | 1,0 | 25,4 | 0,3 | 3,7 | 2,0 | 0,7 | 0,6 | 6,0 | 25,4 | 0,6 | | |

Θ : temps de contact

Pour nous affranchir de ce problème imputable aux trop faibles débits, par rapport aux caractéristiques de notre montage, nous avons décidé de travailler par la suite à la VVH de 4500 h⁻¹ (D_T = 9l/h).

I.4 - DISTRIBUTION DES PRODUITS OBTENUS

Il était intéressant de vérifier si la distribution des produits obéissait à une loi de répartition de SCHULZ-FLORY. En décrivant le mécanisme de formation des produits à n atomes de carbone par un schéma réactionnel de propagation de chaîne classique :



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

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

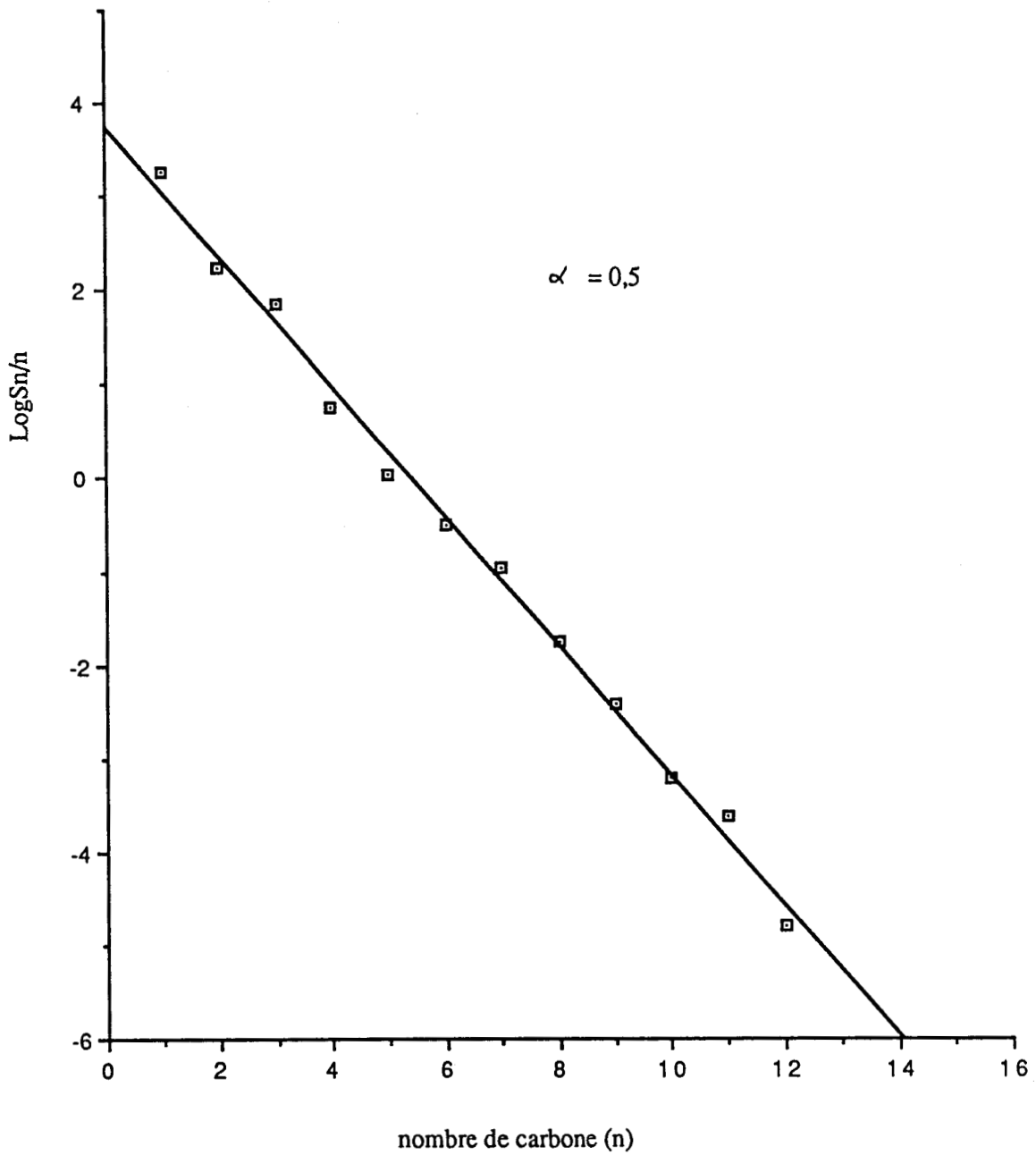
Cette expression, proposée initialement par ANDERSON (87) et reprise par SCHULTZ (118) puis plus récemment par HENRICI et OLIVE (116) est toujours employée sous une forme logarithmique :

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

en portant sur un graphique $\text{Log } \sqrt{W_n/n}$ en fonction de n la courbe obtenue doit être une droite de pente $\text{Log } \alpha$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log } \sqrt{(1-\alpha)^2/\alpha}$. C'est ce que nous avons fait dans le cas des hydrocarbures pour tous les catalyseurs. La figure 48 montre l'exemple de la répartition massique des hydrocarbures produits par le catalyseur WRCOT (T₁). La pente et l'ordonnée à l'origine de chaque droite permettent de calculer chacune une valeur du coefficient α (respectivement α_0 et α'_0). Dans tous les cas, α_0 et α'_0 sont proches l'un de l'autre, ce qui montre que la loi de distribution de SCHULZ-FLORY est assez bien vérifiée.

**Figure 48 : Répartition des hydrocarbures obtenus sur
le Catalyseur WRCOT :T1 (WC/TiO₂)**

T=290°C , H₂/CO = 1 , VVH = 4500/h , P = 50 bar



II - ACTIVITE ET SELECTIVITE DES CATALYSEURS MASSIQUES

Les réactions de synthèse Fischer-Tropsch ont été conduites sur le précurseur oxyde (WO_3) massique et sur les échantillons WC800 et $\text{W}_2\text{C665}$ après le même prétraitement thermique sous hydrogène à 400°C pendant une nuit. Pour ces catalyseurs, les conditions expérimentales ont été fixées de manière à pouvoir comparer simplement les résultats avec les catalyseurs supportés. C'est à dire qu'on a maintenu la vitesse spatiale constante à 4500 h^{-1} puisque la sélectivité en alcool augmente avec la vitesse spatiale ce qui a eu pour conséquence l'obtention de conversions élevées : pour un même volume, la masse de carbure de tungstène est plus importante pour les catalyseurs massiques que pour les supportés. Toutes les vitesses de réaction ont été comparées à 300°C pour un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ à une pression totale de 5 MPa.

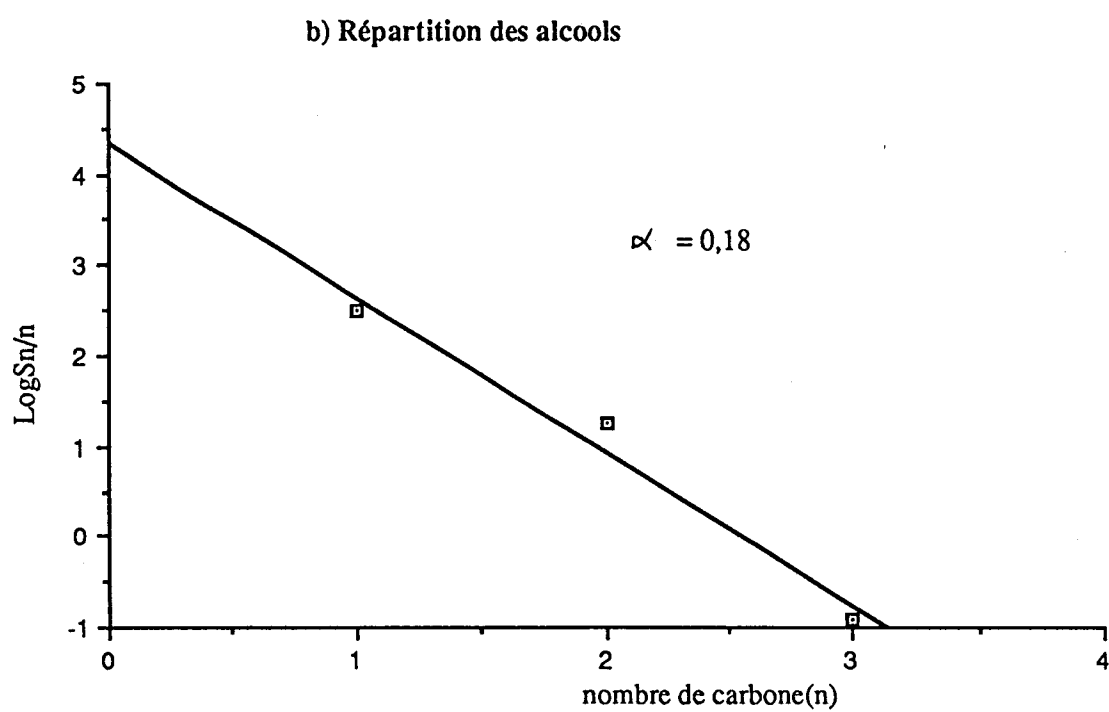
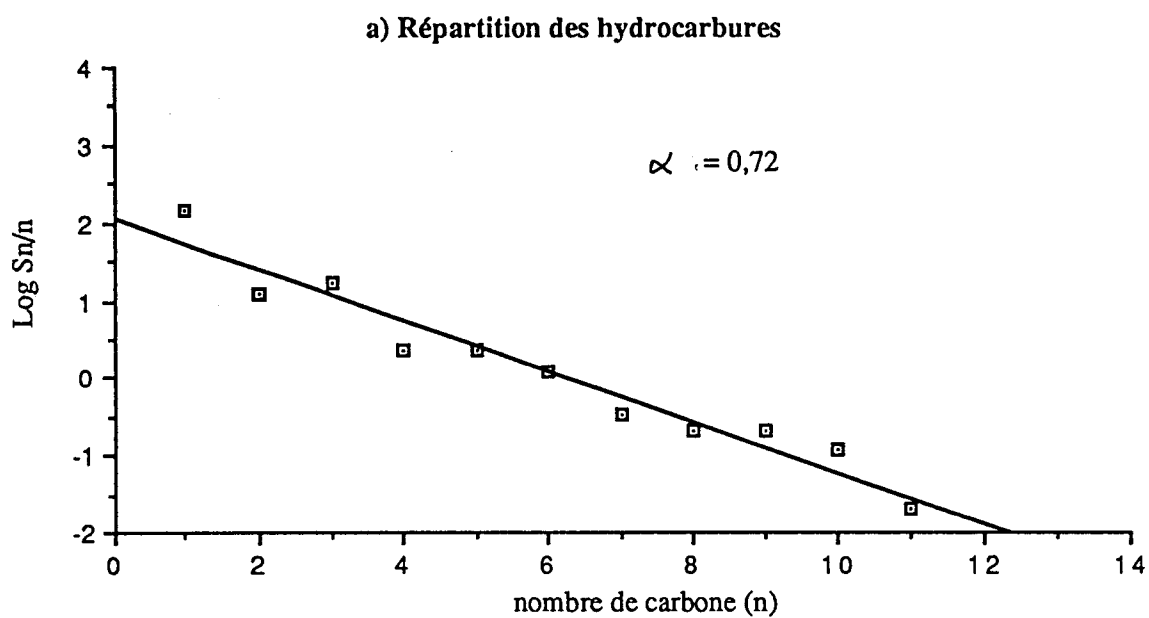
II.1 - ACTIVITE ET SELECTIVITE DU PRECURSEUR OXYDE WO_3

Le précurseur oxyde WO_3 donne principalement des hydrocarbures (68%) mais aussi du méthanol et de l'éthanol (20%) et 12% de CO_2 .

Les hydrocarbures sont des alcanes linéaires jusqu'à C_{11} dont la répartition suit la loi de distribution de Schulz-Flory avec relativement peu de méthane formé malgré la conversion totale élevée (44%) (Fig. 49).

II.2 - ACTIVITE ET SELECTIVITE DU CARBURE DE TUNGSTENE WC800

Par comparaison avec WO_3 , WC a une activité approximativement deux fois plus grande (Tableau31) ce qui peut être due à un nombre de sites actifs plus importants sur WC que sur WO_3 . Comme WO_3 , le WC800 donne une forte proportion d'hydrocarbures saturés à longue chaîne jusqu'à C_{13} (près de 80% de sélectivité), la quantité de méthane formé est faible également. En outre, comme l'oxyde, WC produit du méthanol et de l'éthanol en conversion pratiquement identique mais comme la proportion d'hydrocarbures est plus importante pour WC, la sélectivité en alcools est légèrement supérieure pour WO_3 . On peut remarquer également que le WC produit 5 fois moins de CO_2 que WO_3 .

Figure 49 : Répartition des produits obtenus sur WO3

II.3 - ACTIVITE ET SELECTIVITE DU CARBURE DE TUNGSTENE W₂C665

Le carbure de tungstène W₂C665 ne produit que des hydrocarbures linéaires et pas d'alcools. L'activité du W₂C est plus grande que WC pour la formation d'hydrocarbures mais le taux de transformation global est alors proche des 100% de transformation de CO. Les sélectivités en méthane et en CO₂ sont beaucoup plus grandes pour W₂C que pour WC.

Pour ce catalyseur, on a augmenté la vitesse spatiale de 4500 h⁻¹ à 22500 h⁻¹ pour favoriser la formation d'alcools, mais la quantité formée reste très faible. Un autre échantillon W₂C - 5h carburé à la même température dans les mêmes conditions que précédemment mais pendant 5 heures au lieu de 10 heures a été testé à différentes températures. A basse température qui favorise théoriquement la formation d'alcools, on n'obtient pas de composés oxygénés. La sélectivité en hydrocarbures ne varie pas en fonction de la température (Fig. 50) et à 300°C les deux échantillons sont identiques en activité et en sélectivité (Tableaux 31 et 32).

III - INTERPRETATION DES RESULTATS POUR LES CATALYSEURS MASSIQUES

La répartition des produits obtenus sur WO₃ est semblable à celles de WC et non à celles de W₂C. On a vu précédemment que d'après les travaux de WACHS et coll. (149), le trioxyde de tungstène massif commence à se réduire en surface à différents degrés d'oxydation à partir de 300°C sous hydrogène, dans une étude de réduction suivie par X.P.S. in situ. Le prétraitement avant la réaction-test sous hydrogène à 400°C est donc susceptible de réduire en partie l'oxyde de tungstène. De même sous l'influence des réactifs et produits de la réaction de CO et H₂, on peut penser qu'une carburation superficielle limitée à la première monocouche et à certains sites où l'oxyde serait plus facilement réductible peut se produire pendant la réaction-test à 300°C. Sur WO₃, on aurait alors quelques sites pseudo-métalliques dispersés sur une matrice oxyde. Ce type de surface catalytique donne une sélectivité identique à celle d'une surface WC ce qui à priori ne semble pas évident puisque W₂C possède des propriétés adsorptives plus proches du métal, WO₃ réduit pourrait plus s'apparenter à W₂C que WC. En fait, la spectroscopie X.P.S. n'a pas permis de mettre en évidence une phase carbure lors de la réduction et de la réaction-test, la quantité de carbone formée sur la surface masque la présence éventuelle d'un carbone-carbure car elle est beaucoup plus importante sur l'oxyde que sur les carbures (Tableau 15). En effet, sur l'oxyde de tungstène la réaction

Figure 50 : Sélectivité en hydrocarbures et en dioxyde de carbone

en fonction de temps et de la température sur W2C (carburé 5 heures)

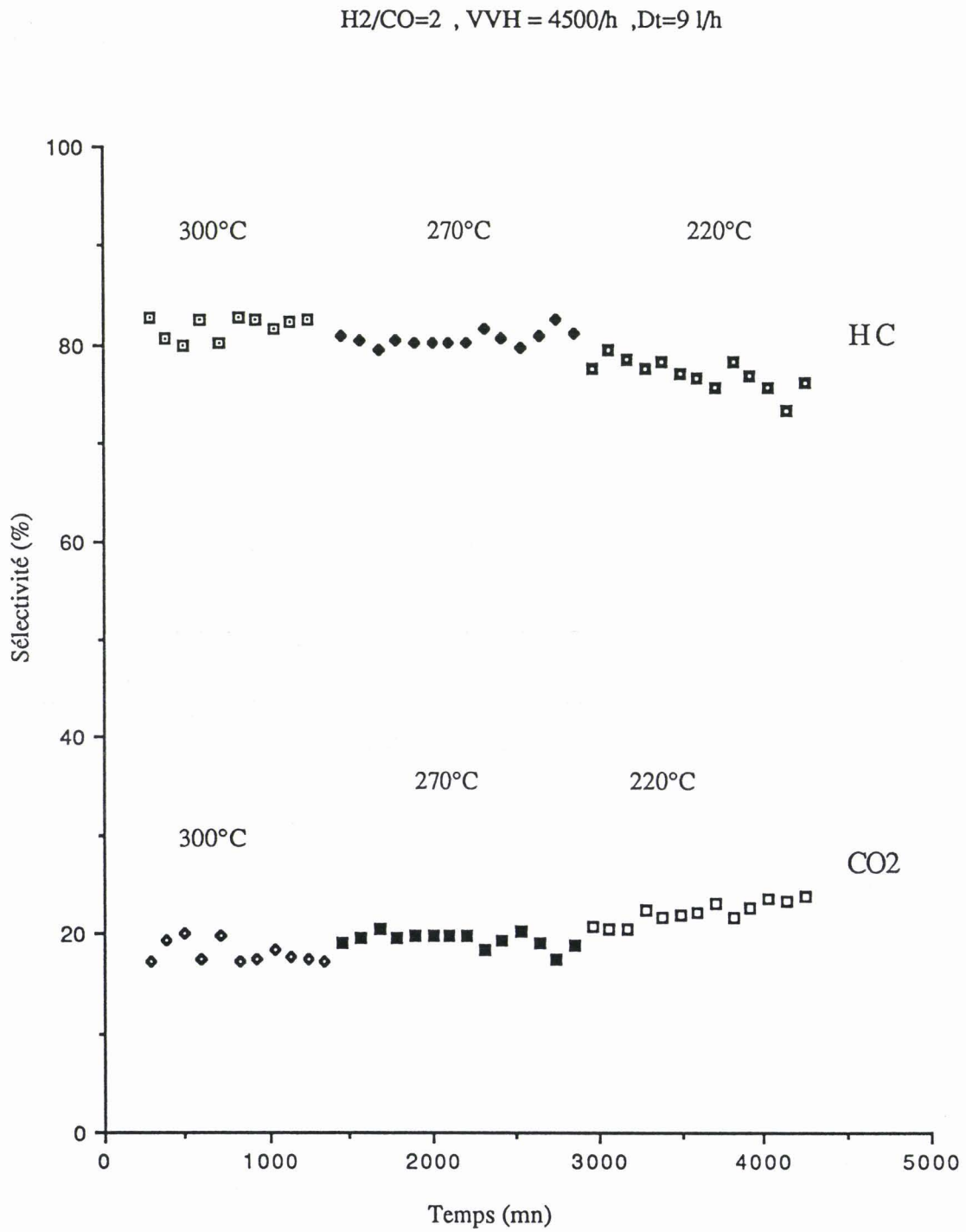


Tableau 31 : Activité , sélectivité et taux de conversion des carbures massiques (W2CetWC) dans la réaction CO+H2

T=300°C
P=50bars
H2/CO=2

** : VVH=4500/h
* : VVH=22500/h
Dt=9 l/h

A.P.O =Autres produits oxygénés (DME,FDM)

| ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-----|-------------------|------|-------|-------|-------|--------|
| Catalyseur | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | TTG(%) |
| W2C* | 13739 | 9715 | 15446 | 6866 | 24085 | 66317 | 86702 | 0 | 1843 | 680 | 1090 | 16337 | 2958 | 78,2 |
| W2C** | 2978 | 1847 | 3058 | 3231 | 6352 | 17466 | 20182 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2716 | 0 | 98,2 |
| WC** | 424 | 283 | 466 | 277 | 10233 | 11693 | 14693 | 10 | 1219 | 786 | 0 | - | 2726 | 68,6 |
| WO3** | 656 | 442 | 757 | 433 | 2762 | 5050 | 7422 | - | 900 | 529 | - | 857 | 1515 | 43,9 |

| SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|---------------|------|------|------|------|------|-----|---|-------------------|------|-------|------|-------|------|
| Catalyseur | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| W2C* | 16,0 | 11,3 | 17,9 | 8,0 | 23,9 | 77,0 | 0,0 | | 2,1 | 0,8 | 1,1 | 19,0 | 2,9 | 77,0 |
| W2C** | 14,8 | 9,2 | 15,1 | 16,0 | 31,5 | 86,5 | 0,0 | | - | - | - | 13,5 | - | 86,5 |
| WC** | 2,9 | 1,9 | 3,2 | 1,9 | 69,6 | 79,6 | 0,1 | | 8,3 | 5,4 | - | 2,1 | 18,4 | 79,6 |
| WO3** | 8,8 | 6,0 | 10,2 | 5,8 | 37,2 | 68,0 | - | - | 12,1 | 7,1 | - | 11,5 | 20,4 | 68,0 |

| CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------|-----|------|------|------|------|-----|--|-------------------|------|-------|------|-------|------|
| Catalyseur | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| W2C* | 12,5 | 8,8 | 14,0 | 6,2 | 18,5 | 60,2 | 0,0 | | 1,7 | 0,6 | 0,8 | 14,8 | 2,3 | 60,2 |
| W2C** | 14,5 | 9,0 | 14,9 | 15,6 | 30,9 | 85,0 | 0,0 | | - | - | - | 13,2 | - | 85,0 |
| WC** | 2,0 | 1,3 | 2,2 | 1,3 | 47,8 | 54,6 | 0,0 | | 5,7 | 3,7 | - | 1,4 | 12,6 | 54,6 |
| WO3** | 3,9 | 2,6 | 4,5 | 2,6 | 16,4 | 29,9 | 0,0 | | 5,3 | 3,1 | - | 5,1 | 9,0 | 29,9 |

Tableau 32: Activité , sélectivité et taux de conversion du carbure de tungstène
W2C (WO3 carburé(CH4/H2 (20%) , 665°C , 5h)) en fonction de la température

P=50bars
H2/CO=2
VVH=4500/h

M=6.2842g
V=2 cm3
Dt=9 l/h

TEMPERATURE

| ACTIVITE(μmole/g/h) | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------|------|------|------|------|-------|-------|-----|-------------------|------|-------|------|-------|--------|
| T(°C) | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | A.G | C2= | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | TTG(%) |
| 220 | 343 | 242 | 272 | 236 | 594 | 1687 | 2159 | 0 | 0 | 0 | 0 | 472 | 0 | 11,3 |
| 270 | 1656 | 1104 | 2127 | 2514 | 3815 | 11216 | 13901 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2685 | 0 | 72,5 |
| 300 | 2571 | 1627 | 2869 | 3353 | 4318 | 14738 | 17865 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3127 | 0 | 93,2 |

| SELECTIVITE(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|---------------|------|------|------|------|------|-----|--|-------------------|------|-------|------|-------|------|
| T(°C) | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 220 | 15,9 | 11,2 | 12,6 | 11 | 27,6 | 78,2 | 0 | | 0 | 0 | 0 | 21,8 | 0 | 78,2 |
| 270 | 11,9 | 7,9 | 15,3 | 18,1 | 27,5 | 80,7 | 0 | | 0 | 0 | 0 | 19,3 | 0 | 80,7 |
| 300 | 14,4 | 9,1 | 16,1 | 18,8 | 24,2 | 82,5 | 0 | | 0 | 0 | 0,0 | 17,5 | 0,0 | 82,5 |

| CONVERSION(%) | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------|-----|------|------|------|------|-----|--|-------------------|------|-------|------|-------|------|
| T(°C) | HYDROCARBURES | | | | | | | | PRODUITS OXYGENES | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C2= | | C1OH | C2OH | A.P.O | CO2 | ΣCnOH | ΣHC |
| 220 | 1,8 | 1,3 | 1,4 | 1,2 | 3,1 | 8,8 | 0 | | 0 | 0,0 | 0 | 2,5 | 0 | 8,8 |
| 270 | 8,6 | 5,8 | 11,4 | 13,1 | 19,9 | 58,5 | 0 | | 0 | 0,0 | 0 | 14 | 0 | 58,5 |
| 300 | 13,4 | 8,5 | 15 | 17,5 | 22,5 | 76,9 | 0 | | 0 | 0,0 | 0 | 16,3 | 0 | 76,9 |

de carburation par le méthane produit de l'eau dont la pression partielle régule la quantité de carbone superficiel déposée par la réaction :

$"C" + H_2O \rightarrow CO + H_2$ comme l'a montré OYAMA et coll. (24,25) dans son étude de l'influence du débit total sur la carburation des métaux de transition. Par contre sur un oxyde WO_3 , l'eau est incorporée à l'oxyde et en présence d'hydrogène et de phase carbure, on obtient la formation de WO_4H_X d'après LEVY et BOUDART (42), l'élimination de l'eau par cette réaction conduit à la formation de quantité de carbone incontrôlée par déplacement de l'équilibre de décomposition du méthane par l'oxyde.

Certains plans réticulaires de W_2C sont peu influencés par le carbone-carbure et se conduisent comme des surfaces métalliques. L'adsorption de CO y est dissociative comme l'atteste de nombreux travaux (151,152) et le mécanisme de PONEC (76) permet de prévoir la formation d'hydrocarbures à partir du carbone superficiel de type CH_X .

La formation d'alcools qui n'a lieu que pour WO_3 réduit et carburé et WC, nécessite l'interaction de tungstène oxyde et de tungstène carbure. La réalité de cette interaction sur WC peut être comprise à partir des mesures d'adsorption de CO et de la détermination de la composition de surface par XPS après passivation. On a vu précédemment (Chap. III, § 4.1) qu'à température ambiante, le CO s'adsorbe faiblement sur carbure de manière linéaire non dissociative (ou non pontée) avec $CO/W = 0,45$ pour WC. En outre, la passivation qu'on a pu identifier à l'adsorption superficielle d'oxygène affecte une surface correspondant à $W^{+6}/W_S = 0,22$. Ces deux types de sites : d'adsorption de CO et d'oxygène, ne peuvent pas être les mêmes. L'oxygène pour s'adsorber a besoin d'au moins 2 atomes de W voisin d'adsorption forte alors que pour adsorber CO linéairement sur un W de type carbure les W voisins ne doivent pas adsorber l'oxygène du CO par dissociation donc doivent être des W voisins de type carbure et non de type métallique. De plus, BENZIGER et coll. (138) a montré qu'à basse température (inférieure à 200 K) le monoxyde de carbone peut être adsorbé linéairement (sous forme moléculaire) en formant une monocouche complète. Tous les atomes de tungstène d'un carbure type WC sont des sites potentiels d'adsorption du CO moléculaire. Ce qui veut dire que pour passiver le carbure de tungstène et adsorber l'oxygène, le tungstène doit être de type plutôt métallique provenant soit d'un tungstène non carburé soit d'un carbure de tungstène qui a perdu en partie son carbone-carbure (déficientaire en carbone) pendant la réaction chimique et non au cours de la passivation à température ambiante.

Le carbure de tungstène WC comporte donc des sites "W à vacances de carbone" facilement oxydé par passivation et facilement réduit comme l'a montré VIDICK et coll. (26). Sur ces sites "W à vacances de carbone", le CO

peut être dissocié pour donner des hydrocarbures sur une fraction de surface pseudo-métallique dont l'extension dépend de l'oxydo-réduction de surface. CO transformé en CO₂ contribue à réduire l'oxydation superficielle formée par dissociation de CO mais en même temps CO₂ peut contribuer à diminuer le nombre de carbone carbure ou carbone prégraphitique par la réaction inverse de la dismutation de CO : $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ comme l'a montré VIDICK et coll. (26). Par contre, cette réaction d'élimination du carbone-carbure n'est pas favorisée sur les surfaces "WC" puisqu'on a montré qu'avant et après la réaction-test (d'une durée de 24 heures) le taux de carburation reste sensiblement constant de l'ordre de 80% (Tableau 13). De plus, ce rôle du CO₂ tend à diminuer lorsqu'il y a formation d'alcools puisqu'alors la production de CO₂ est considérablement diminuée.

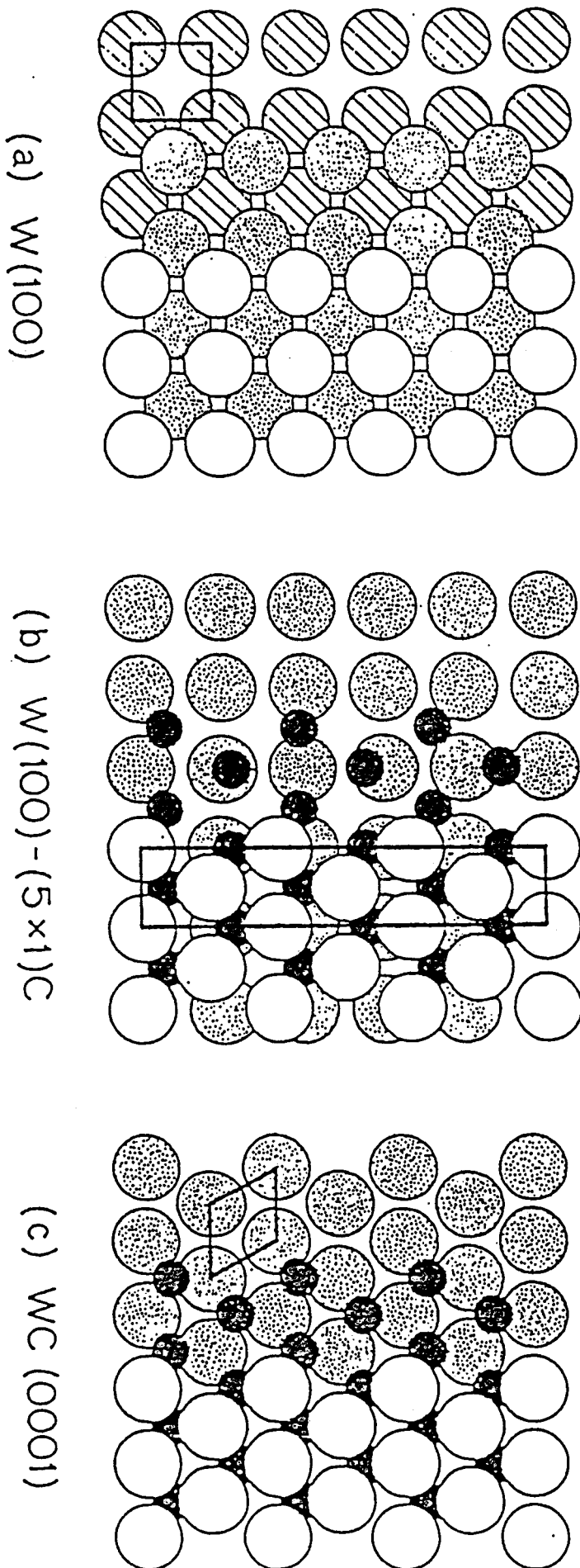
A la frontière des domaines W_{carbure} et $W_{\text{métal}}$, les espèces CO moléculaires adsorbées et les espèces CH_X voisinent respectivement sur chacune des phases, les alcools étant alors formés par hydrogénation à partir de CO linéaire pour donner les intermédiaires formyles ou formiates pour le méthanol et à partir de l'insertion de CO dans les intermédiaires alkyls adsorbés pour l'éthanol.

Sur la fraction de surface correspondant au $W_{\text{métal}}$, le CO peut être dissocié et forme une phase "pseudo-oxyde" qui a été bien mise en évidence dans des études de surfaces modélisant le tungstène métal W(100), le tungstène carbure WC(0001) et le métal carburé superficiellement W(100)-(5x1)C (153,154) (Fig. 51). STEFAN (153) a montré par spectroscopie UPS que l'oxygène O₂ s'adsorbe fortement sur W(100) et sur W(100)-(5x1)C mais la liaison W-O apparaît différente pour l'oxygène adsorbé de celle de W-O formée par dissociation de CO sur W(100).

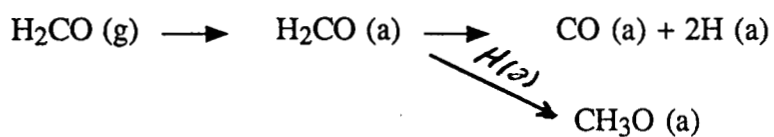
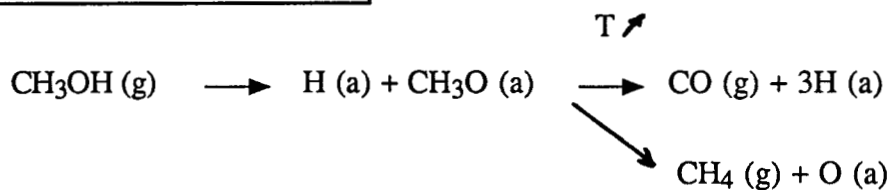
Si on examine maintenant les réactions de synthèse du méthanol, sa formation dépend de la stabilité des intermédiaires réactionnels tels que les espèces formyle et formiate qui sont postulées dans la littérature.

Par application de la thermodynamique des réactions de surface, BENZIGER et MADIX (155) ont étudié la possibilité de l'existence de certains chemins réactionnels dans les réactions de décomposition du méthanol, du formaldéhyde et de l'acide formique sur les surfaces Fe(100), W(100), Cu(110), Ag(110) et W(100)-(5x1)C (Fig. 52). Ils ont d'abord constaté que la surface propre W(100) était si réactive qu'elle provoquait la décomposition des espèces moléculaires en espèces atomiques adsorbées à basse température. Cependant, les mécanismes de réaction étaient clairement identifiables pour la surface W(100)-(5x1)C. Des intermédiaires réactionnels connus ont été trouvés pour tous ces métaux à savoir les espèces méthoxy (CH₃O_{ads}), formyl (H₂CO_{ads}) et formiate (HCOO_{ads}). Sur le W(100)-(5x1)C, on

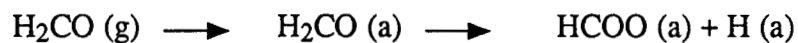
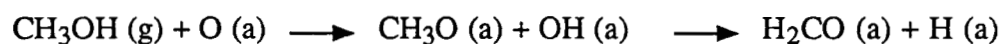
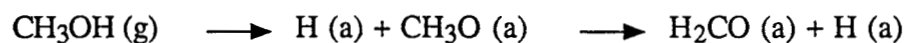
Figure 51 : Illustration du modèle de BENZIGER (156)



| |
|--------------------|
| Sur W(100) -(5x1)C |
|--------------------|



| |
|--------------|
| Sur Cu et Ag |
|--------------|



| |
|--------|
| Sur Ag |
|--------|

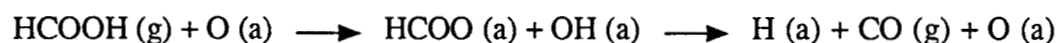


Figure 52 :

Réactions superficielles de décomposition de
 CH_3OH , HCHO , HCOOH sur des surfaces WC, Cu, Ag (155).

observe la formation d'intermédiaires méthoxy à partir du méthanol, d'intermédiaire formyl qui par hydrogénation donne l'espèce méthoxy, et que l'acide formique donne bien l'espèce formiate par adsorption dissociative. Sur le cuivre et sur l'argent (surfaces propres) on remarque que le passage formyl-méthoxy sous l'action de l'hydrogène ne se fait pas mais que par contre l'addition d'oxygène adsorbé favorise la transformation formyl-formiate. Par élévation de température, les espèces formyles et formiates sont décomposées en CO_{ads} et H_{ads} sur le carbure de tungstène alors qu'elles sont plus stables sur cuivre et argent, d'autant mieux que la surface contient de l'oxygène adsorbé qui se transforme en hydroxyle de surface. Ce rôle stabilisant d'oxygène de surface pourrait expliquer la formation d'espèces formyles ou formiates sans décomposition qui conduisent au méthanol sur les catalyseurs WO_3 et WC800.

IV.- ACTIVITE ET SELECTIVITE DES CARBURES DE TUNGSTENE SUPPORTES

IV.1 - CARBURE DE TUNGSTENE SUR ALUMINE

1) Essai d'un traitement carburant par CO "in situ"

Dans une étude préalable (28), les catalyseurs, à base de carbures de tungstène et de molybdène, ont été préparés par la Société Eurotungstène (Grenoble) selon une méthode proche de celle utilisée dans l'industrie métallurgique. Nous avons essayé de reproduire la préparation du carbure dans le réacteur de test catalytique sous pression en suivant l'évolution de l'activité et de la sélectivité de l'hydrogénation du monoxyde de carbone en fonction des différentes étapes de synthèse. La préparation de l'échantillon est identique aux autres précurseurs oxydes supportés obtenus après une calcination sous azote à 550°C pendant 16 heures.

Avant le test catalytique, le catalyseur $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A_0) est prétraité sous hydrogène 12 heures à 480°C . Après un tel traitement, l'état superficiel de notre catalyseur est composé d'une phase oxyde donnant un spectre ESCA (Fig. 53) où apparaissent les différents degrés d'oxydation du tungstène de W^{VI} à W^{IV} (WO_3 et WO_2), à 480°C il n'apparaît pas de phase métallique W^0 . Les résultats du test catalytique $\text{CO}+\text{H}_2$ seront donc caractéristiques de

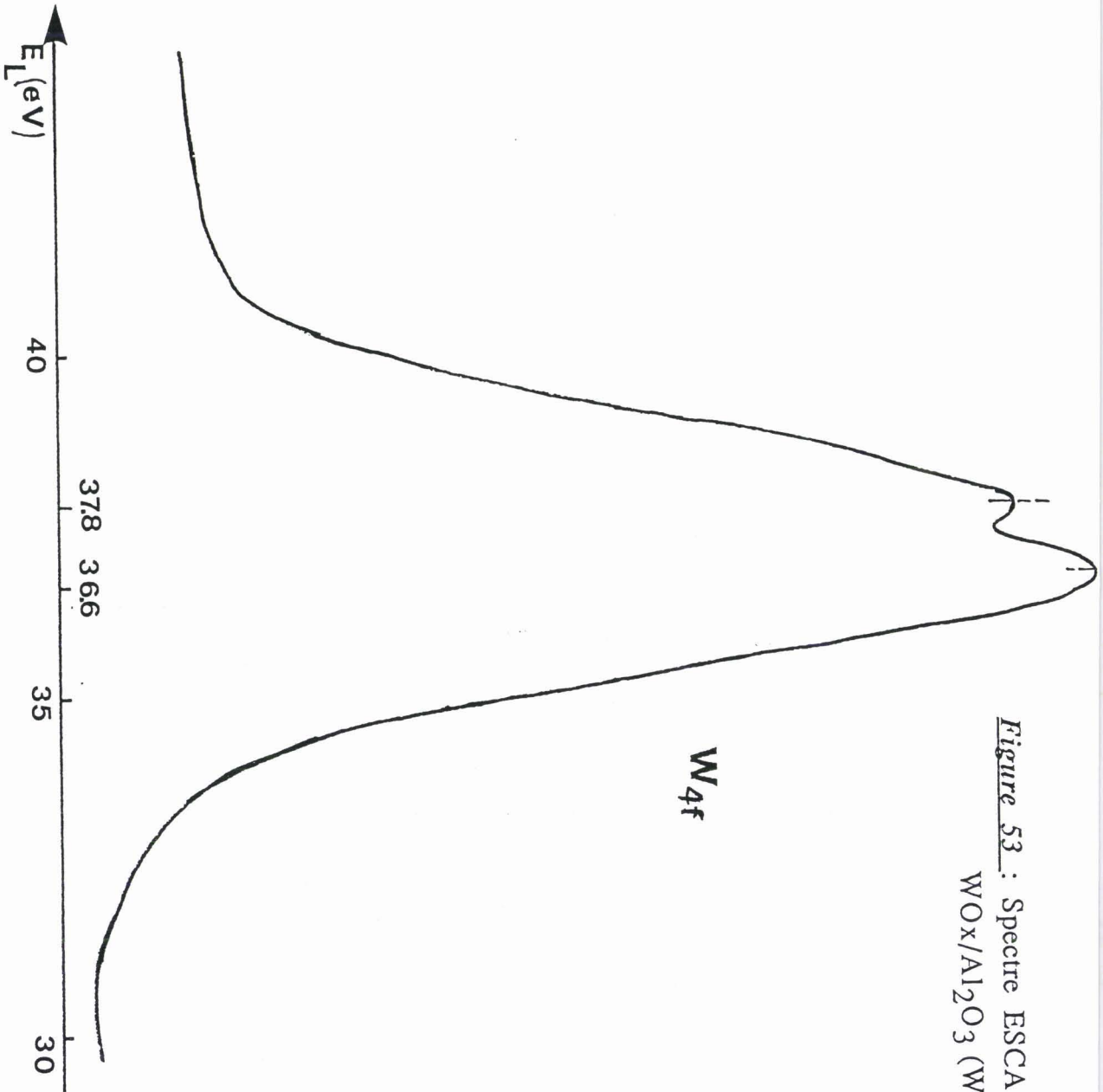


Figure 53 : Spectre ESCA du niveau W_{4f} du
WO_x/Al₂O₃ (WOA : A0) réduit à 480°

l'activité d'un mélange d'oxydes de tungstène supportés sur alumine ($\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$).

A 309°C ($P_T = 50$ bars), le précurseur oxyde a une activité importante, par contre la sélectivité en hydrocarbures est de 87,6% dont 40,2% de CH_4 . On obtient peu de produits oxygénés et principalement du méthanol et diméthyéther (Tableau 33). Le même échantillon de catalyseur a été carburé sous CO à 603°C pendant 41 heures, il a ensuite subi un traitement d'une heure sous H_2 . Un tel traitement est connu pour conduire à un important dépôt de carbone polymérique ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$) qui diminue très fortement l'activité du catalyseur (d'un facteur 15 environ), comme le montre le tableau 33. Ce traitement augmente la formation de méthane et diminue fortement les autres hydrocarbures tout en augmentant le pourcentage de produits oxygénés formés (31% hors CO_2). Malgré un cokage important, le catalyseur n'est pas inactif alors que pour un échantillon massique de carbure de tungstène carburé par CO seul pendant 24 heures, VIDICK et coll (26) a montré que cet échantillon ne présentait aucune activité pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène et de deshydrogénation du cyclohexane.

Il semblerait donc que les dépôts carbonés n'affectent pas la totalité des sites actifs, mais qu'ils se font sur des sites préférentiels de type métallique et sur le support. Cette constatation rejoint celle qui a été faite sur les carbures massiques.

Traitement sous H_2 à 606°C

Après carburation, le même échantillon a été traité sous hydrogène à 606°C pendant 64 heures pour nettoyer la surface du catalyseur du carbone graphitique qui empoisonne certains sites. On restaure ainsi l'activité globale du catalyseur par rapport à l'échantillon initial. De plus, le pourcentage d'hydrocarbures supérieurs au méthane augmente sensiblement et la quantité de produits oxygénés formés (34% hors CO_2) reste élevée (Tableau 33).

On peut donc conclure que la carburation sous CO, qui s'accompagne d'un important dépôt de carbone graphitique, n'affecte que la sélectivité en formation d'hydrocarbures et non la formation d'alcools qui est favorisée par la carburation. Il est nécessaire que celle-ci soit suivie par un traitement de nettoyage par l'hydrogène à haute température pour diminuer l'empoisonnement par l'excès de carbone en surface.

Tableau 33 : Activités et sélectivités du catalyseur WO_x/Al₂O₃ carburé in situ par CO dans la réaction CO + H₂ (après réduction à 480°C) comparées aux catalyseurs d'Eurotungstène (K0 et I1)

| Catalyseur | Conditions opératoires | Activité globale (μmol/g/h) | Sélectivité(hors CO ₂) (%) | | |
|---|---|-----------------------------|--|------------------|------|
| | | | Hydrocarbures | | P.O |
| | | | CH ₄ | C ₂ + | |
| WO _x /Al ₂ O ₃ Réduction sous H ₂ à 480°C (12heures) (WOA :A0) | T=310°C P = 50 bar VVH=720/h H ₂ /CO = 2 | 3197 | 40,2 | 47,4 | 12,4 |
| WO _x /Al ₂ O ₃ +carburation sous CO à 603 °C (41heures) +1heure sous H ₂ (WRCOA : A1) | T=309°C P = 50 bar VVH=720/h H ₂ /CO = 2 | 235 | 49,8 | 19,2 | 31,0 |
| WO _x /Al ₂ O ₃ +Réduction sous H ₂ à 606°C (64 heures) (WRCOA : A1) | T=310°C P = 50 bar VVH=720/h H ₂ /CO = 2 | 2675 | 36,2 | 29,4 | 34,4 |
| WCA (I1) Réduction sous H ₂ à 300°C (une nuit) | T=300°C P = 46 bar VVH=1125/h H ₂ /CO = 2 | 1578 | 46,6 | 45,2 | 8,2 |
| WCA (K0) Réduction sous H ₂ à 400°C (7 heures) | T=300°C P = 50 bar VVH=1500/h H ₂ /CO = 2 | 1050 | 30,8 | 32,7 | 36,5 |

P.O : Produits oxygénés

2) Comparaison avec des catalyseurs carbures (K_0 et I_1) (par Eurotungstène de Grenoble)

La première partie de la synthèse de ces catalyseurs est identique à celle reportée précédemment jusqu'à la préparation des précurseurs oxydes WO_x/Al_2O_3 (après la calcination sous azote). Ces oxydes supportés sont d'abord réduits sous H_2 à $600^\circ C$ pendant 6 heures. A cette température, l'hydrogène est remplacé par le monoxyde de carbone et la température croît de 600 à $900^\circ C$ pendant 6 heures, puis la carburation se poursuit sous CO pendant 20 heures pour K_0 à $900^\circ C$ et 40 heures pour I_1 à $1000^\circ C$. Le catalyseur est ensuite refroidi sous CO et passivé sous un courant d'argon contenant 1% d'oxygène. Comme nous l'avons rappelé dans le tableau 8, les catalyseurs diffèrent par leur composition pondérale en W, leur aire BET, la stœchiométrie C/W (C de type carbure) et la composition proche de W_2C et de ce fait suivant le diagramme de phase, le dépôt de carbone graphitique est plus important. Tandis que l'échantillon I_1 est sensiblement plus carburé, son aire BET a diminué plus fortement, la stœchiométrie du carbure est de 0,8 et comporte deux fois moins de carbone libre.

Avant le test catalytique, K_0 et I_1 ont été traités sous hydrogène à basse température (respectivement 400 et $380^\circ C$) (Tableau 33). Seul le catalyseur K_0 a une sélectivité identique à l'échantillon A_1 après réduction à haute température avec une plus forte teneur en produits oxygénés (36,5%). Au contraire, l'échantillon I_1 donne principalement des hydrocarbures (91,8%) et peu de produits oxygénés. Une sous-stœchiométrie du carbure semble donc un facteur plus favorable pour produire des composés oxygénés.

3) Comparaison avec un catalyseur à base de rhodium (Rh/Al_2O_3) (3,5% poids de Rh)

Le rhodium est connu pour donner une sélectivité particulière dans les synthèses Fischer-Tropsch, restreinte au méthanol et éthanol pour les composés oxygénés et au glycol pour les plus hautes pressions. Le support est une alumine GFS d'aire BET $210\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ préparée par RHONE-POULENC. Le rhodium est déposé par imprégnation du support sous forme de sel de chlorure de rhodium. Après séchage à l'étuve ($110-120^\circ C$) pendant 20 heures, ce précurseur du catalyseur est réduit sous hydrogène à $450^\circ C$ pendant 10 heures. On a déterminé la quantité d'hydrogène chimisorbé par extrapolation de l'isotherme d'adsorption à température ambiante (après réduction sous H_2 à $450^\circ C$ et évacuation sous vide de 10^{-6} torr pendant 4 heures), soit $168\ \mu\text{moles}$ d'hydrogène par gramme de catalyseur, ce qui conduit à une dispersion du rhodium de 94%.

Avant la réaction, le catalyseur a été prétraité sous hydrogène à 225°C pendant une nuit, puis testé à une pression totale de 40 bars (VVH = 7200 h⁻¹), la composition du gaz de synthèse étant H₂/CO = 2.

Le catalyseur à base de rhodium est très actif, ce qui permet d'obtenir des taux de conversion importants à basse température, condition thermodynamique favorable pour la formation des alcools.

A 203°C, le taux de transformation global du CO est de 51%. En ce qui concerne les sélectivités, les produits principaux sont le méthanol et l'éthanol, respectivement 51,8% et 37,3%. Les hydrocarbures sont très minoritaires : 2,9% de méthane et de 2,4% d'hydrocarbures de C₂ à C₇. De plus, il se forme du diméthyl et du diéthyléther (5,6%), sans doute par deshydratation des alcools sur l'alumine (Tableau 34). Le CO₂ est formé en quantité trop faible pour être mesuré, alors que les catalyseurs industriels brevetés (à base d'autres métaux que les métaux nobles) donnent parfois jusqu'à 40% de CO₂, ce qui conduit à une perte importante de CO. Par contre, à 250°C, la sélectivité en produits oxygénés diminue considérablement et celle des hydrocarbures devient majoritaire (77%), tandis que le CO₂ augmente fortement (23%).

IV.2 - CARBURE DE TUNGSTENE SUR OXYDE DE TITANE

1) Précurseur (WO_X/TiO₂) : WOT (To)

Avant le test catalytique, le précurseur WO_X/TiO₂ est traité sous azote à 400°C pendant 12 heures puis réduit sous hydrogène "in situ" à 400°C pendant 16 heures.

A 300°C (P_T = 50 bars, VVH = 4500 h⁻¹, H₂/CO = 2), le précurseur oxyde (WO_X/TiO₂) a une activité importante, elle est un peu supérieure à celle de WO_X/Al₂O₃ (Tableau 35), par contre la sélectivité en produits oxygénés est négligeable, les produits principaux sont des hydrocarbures saturés qui sont accompagnés de la formation d'une quantité importante de CO₂ (31,4%) (Tableau 36).

2) Comparaison des différents modes de carburation

La carburation sous CO (après réduction sous H₂) augmente l'activité globale par rapport au précurseur oxyde supporté en accroissant à la fois la vitesse de formation des alcools et celles des hydrocarbures (Tableau 35). La sélectivité en hydrocarbures reste sensiblement la même mais celle en

**Tableau 34 : Activité et sélectivité du catalyseur
Rh/Al₂O₃ (GFS 3,5%)**

Prétraitement : Réduction sous H₂ à T=225°C pendant 12 heures
Conditions opératoires : H₂/CO = 2 ; P=40 bars ; VVH=7200 l/h

| T (°C) | Activité (μmol/g/h) | | | | | A.G (μmol/g) | TTG(%) |
|--------|---------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------|-----------------|--------|
| | Hydrocarbures | | Produits oxygénés | | CO ₂ | | |
| | CH ₄ | C ₂ à C ₇ | DME+C ₁ OH | DEE+>C ₁ OH | | | |
| 203 | 1722 | 1453 | 32607 | 24000 | - | 59782 | 50,7 |
| 250 | 39524 | 2092 | 0,0 | 86 | 42111 | 83813 | 71,2 |

A.G : Activité globale

| T (°C) | Sélectivité (%) | | | | | Sans CO ₂ | |
|--------|-----------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| | Hydrocarbures | | Produits oxygénés | | CO ₂ | Sans CO ₂ | |
| | CH ₄ | C ₂ à C ₇ | DME+C ₁ OH | DEE+>C ₁ OH | | CH ₄ | DME+C ₁ OH |
| 203 | 2,9 | 2,4 | 54,5 * | 40,1** | - | 2,9 | 54,5 |
| 250 | 71,9 | 5,2 | 0,0 | 0,2 | 22,8 | 93,1 | - |

* : 95% C₁OH

** : 93% C₂OH

alcools augmente de 0,6 à 23,9% (Tableau 36), ce qui représente un changement important de la nature des sites catalytiques. De plus, la carburation sous un mélange 20% CH₄/H₂ (après réduction sous H₂) double l'activité de formation des alcools par rapport à la méthode de carburation précédente, la sélectivité en alcools atteint 47,6% et est alors supérieure à celle en hydrocarbures (44,4%). L'activité globale est légèrement inférieure à la méthode précédente (Tableau 34). De plus, la formation de CO₂ a fortement diminué (7,2% pour la carburation sous CO et 2,1% pour la carburation sous 20% CH₄/H₂).

En conclusion, la carburation de précurseur à base de tungstène sur TiO₂ (après réduction et avec le mélange 20% CH₄/H₂) a permis d'augmenter fortement la sélectivité en alcools (en majorité méthanol et éthanol), ce qui se rapproche de la réactivité particulière du rhodium dans les réactions de Fischer-Tropsch.

L'activité des catalyseurs étudiés qui donnent des alcools peut être comparée plus facilement si celle-ci est exprimée par sites catalytiques définis par le nombre de sites d'adsorption du CO et d'hydrogène déterminé à température ambiante (en admettant CO/W = 1 et H/Rh = 1). Sauf sur les catalyseurs massiques où la quantité de CO chimisorbé reflète bien l'état de surface des carbures de stoéchiométries différentes. Sur les catalyseurs supportés, le nombre de sites actifs est faible en relation avec la carburation incomplète ou avec des possibilités d'empoisonnement par l'oxygène ou le carbone graphitique. Aussi ces comparaisons n'ont lieu qu'à titre indicatif et les résultats sont difficiles à extrapoler à ceux de la littérature.

On peut constater (Tableau 37) que le carbure de tungstène WC massique a une activité en hydrocarbures supérieure aux autres catalyseurs supportés et du même ordre de grandeur pour l'activité en alcools, légèrement inférieures au meilleur catalyseur à base de carbure de tungstène supporté sur TiO₂ tandis que l'échantillon K₀ de carbure de tungstène sur alumine qui était très faiblement carburé a une activité plus de 60 fois plus faible. Le carbure massique WC est nettement plus actif que le W₂C. Ce résultat obtenu à une pression de 5 MPa confirme celui déjà obtenu à pression atmosphérique par KOJIMA et al. (169) qui trouvait que l'hydrogénation du monoxyde de carbone en hydrocarbures sur WC à pression atmosphérique est environ 20 fois plus grande par site de CO adsorbé que sur W₂C.

La comparaison avec le rhodium est rendue difficile par le fait qu'au-dessus de 225°C la sélectivité de celui-ci change fortement et il ne donne alors que des hydrocarbures. Il est évidemment le plus actif et le plus sélectif en alcools (C₁ et C₂) aux basses températures.

Tableau 35 : Activité des catalyseurs à base de W supportés sur oxyde de titane dans la réaction CO+H₂

Conditions opératoires :

P = 50 bars
T = 300°C
H₂/CO = 2

VVH = 4500 /h
V = 2 cm³
Dt = 9 l/h

| Catalyseurs | Activité (µmole/g/h) | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|----------------------|------|------|------|------|-------|-------------------|------|-------|-----------------|-------|-------|------|
| | Hydrocarbures | | | | | | Produits oxygénés | | | | | A.G | TIG% |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | | |
| WOT (T0) | 1725 | 1006 | 880 | 247 | 424 | 4335 | 39 | - | - | 2005 | 39 | 6340 | 5,9 |
| WRCOT (T1) | 2965 | 1452 | 1187 | 431 | 230 | 6769 | 1313 | 707 | 155 | 200 | 2229 | 6769 | 11,3 |
| WCHT (T2) | 2809 | 1911 | 3216 | 1520 | 6555 | 16011 | 4189 | 2718 | 490 | 1860 | 7720 | 26087 | 42,3 |
| WRCHT (T3) | 1620 | 903 | 851 | 241 | 213 | 3832 | 2857 | 1114 | 66 | 625 | 4118 | 8641 | 14,4 |

A.P.O = Autres Produits Oxygénés (DME,FDM)

A.G = Activité Globale

Tableau 36 : Sélectivité des catalyseurs à base de W supportés sur oxyde de titane dans la réaction CO+H₂

Conditions opératoires :

P = 50 bars
T = 300°C
H₂/CO = 2

VVH = 4500 /h
V = 2 cm³
Dt = 9 l/h

| Catalyseurs | Sélectivité (%) | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------|------|------|-----|------|------|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|------|
| | Hydrocarbures | | | | | | Produits oxygénés | | | | | ΣHC |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | |
| <i>WOT (T0)</i> | 27,0 | 15,8 | 13,8 | 3,9 | 7,5 | 68,0 | 0,6 | - | - | 31,4 | 0,6 | 68,0 |
| <i>WRCOT (T1)</i> | 31,7 | 15,5 | 12,7 | 4,6 | 7,8 | 72,3 | 14,0 | 7,5 | 1,7 | 2,1 | 23,9 | 72,3 |
| <i>WCHT (T2)</i> | 10,8 | 7,3 | 12,3 | 5,8 | 25,1 | 61,4 | 16,1 | 10,4 | 1,9 | 7,2 | 29,6 | 68,0 |
| <i>WRCHT (T3)</i> | 18,7 | 10,4 | 9,8 | 2,8 | 2,7 | 44,4 | 33,0 | 12,9 | 0,7 | 7,2 | 47,6 | 44,4 |

A.P.O = Autres Produits Oxygénés

Tableau 37 :

Activités comparées des carbures de tungstène supportés exprimées en nombre de rotations (s^{-1}) avec celle du rhodium sur alumine.

| Catalyseur | CO adsorbé ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de cata) | Hydrogène adsorbé ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de cata) | Activité en hydrocarbure ΣHC $10^{-3} s^{-1}$ | Activité en alcools ΣOH $10^{-3} s^{-1}$ |
|---|--|---|---|--|
| W ₂ C (300°C) WC (300°C) | 48,6 13,8 | - - | 359 847 | 0 198 |
| WC/Al ₂ O ₃ K ₀ (300°C) (250°C) | 8,6 | 4,1 | 13 0,9 | 7,5 0,6 |
| WC/TiO ₂ T ₂ (300°C) T ₃ (300°C) | 9,9 4,2 | - - | 449 253 | 217 272 |
| Rh/Al ₂ O ₃ (203°C) (250°C) | - - | 168 - | 2,6 34,4 | 4,7 0 |

En ce qui concerne les carbures sur oxyde de titane, la somme des activités en alcool et en hydrocarbures est à peu près équivalente pour les deux échantillons T₂ et T₃ qui ont été carburés tous deux par le mélange CH₄/H₂, T₃ ayant été préalablement réduit est plus sélectif pour les alcools. Malgré une différence importante de leur surface analysée par X.P.S. où une phase oxyde de tungstène plus importante était apparue. Il semble que ce qui les différencie n'est donc pas une quantité de sites mais leur qualité qui favorise une augmentation des alcools au détriment des hydrocarbures.

IV.3 - REACTIVITE DES CARBURES DE TUNGSTENE SUR ZrO₂, CeO₂, SiO₂ et TiO₂ PREPARES PAR CARBURATION DIRECTE

Dans cette partie, les catalyseurs ont été préparés de manière identique par carburation directe des précurseurs oxydes sous le mélange 20% CH₄/H₂ à 800°C. L'activité et la sélectivité de chaque catalyseur carburé dans la réaction CO+H₂ a été comparée à celle de son précurseur oxyde WO_x sur le même support (à 300°C, 5 MPa). Les résultats sont rassemblés dans le tableaux 38 et 39.

1) Activité et sélectivité des précurseurs oxydes

Tous les précurseurs oxydes (réduits préalablement à 480°C sous H₂) ont des activités faibles à 300°C. Pour le WO_x supporté sur oxyde de cérium l'activité est négligeable à cette température. Par contre, quoique faible à 320°C les produits principaux sont le méthanol (31,5% hors CO₂) avec le méthane (34,1%) tandis que le CO₂ est le produit majoritaire, avec une sélectivité de 50,2%. Une sélectivité particulière est rencontrée avec le WO_x/ZrO₂ dans la formation d'hydrocarbures ramifiés. mais le ZrO₂ seul est connu pour donner à des températures supérieures entre 350°C et 400°C sous 35 atm des produits d'isosynthèse (170,171). Des études de marquage isotopique par l'oxygène (172,173) ont montré que l'oxygène de réseau était incorporé dans le méthanol, le site actif proposé pour l'hydrogénation du CO en méthanol sur ZrO₂ était une vacance anionique. Un exemple de la répartition des hydrocarbures ramifié est donné dans le tableau 40

Pour tous ces précurseurs oxydes supportés de grandes quantités de CO₂ sont formées et les produits oxygénés sont négligeables.

Tableau 38 : activité des carbures de tungstène supporté sur CeO₂ , ZrO₂ , SiO₂
comparée à celle de WC/TiO₂ (même préparation par carburation directe)

Conditions opératoires :

P = 50 bars

VVH = 4500 /h

T = 300°C

V = 2 cm³

H₂/CO = 2

Dt = 9 l/h

| Catalyseurs | Activité (μmol./g/h) | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------|------|------|------|------|-------|-------------------|------|-------|-----------------|-------|-------|------|
| | Hydrocarbures | | | | | | Produits oxygénés | | | | | A.G | TTG% |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣCnOH | | |
| sur TiO₂ | | | | | | | | | | | | | |
| WOT (T0) | 785 | 442 | 308 | 109 | 161 | 2078 | - | - | - | 570 | - | 2648 | 5,9 |
| WCHT (T2) | 2809 | 1911 | 3216 | 1520 | 6555 | 16011 | 4189 | 2718 | 490 | 1866 | 7720 | 26087 | 42,3 |
| sur CeO₂ | | | | | | | | | | | | | |
| WOC (C0) * | 218 | 11 | 57 | 79 | 17 | 404 | 202 | 32 | - | 642 | 234 | 1280 | 3,8 |
| WCHC (C1) * | 137 | 102 | 63 | 18 | 9 | 329 | 5 | - | - | - | 5 | 591 | 1,4 |
| sur ZrO₂ | | | | | | | | | | | | | |
| WOZ (Z0) | 829 | 618 | 629 | 726 | 747 | 3549 | - | - | - | 1541 | - | 5090 | 12,0 |
| WCHZ (Z1) | 960 | 484 | 322 | 92 | 67 | 1925 | - | - | 453 | 1152 | - | 3530 | |
| sur SiO₂ | | | | | | | | | | | | | |
| WOS (S0) | 1422 | 846 | 540 | 137 | 174 | 3119 | 8 | - | - | 1100 | 8 | 4227 | 2,6 |
| WCHS (S1) | 2506 | 1689 | 1122 | 260 | 150 | 5727 | 157 | 7 | - | 2822 | 164 | 8713 | 4,9 |

* : T=320°C

A.P.O = Autres Produits Oxygénés (acétone, formiate de méthyl)

A.G = Activité Globale

Tableau 40 :Répartition des hydrocarbures ramifiés pour le WO_x/ZrO_2

| Produit | Sélectivité (%) (hors CO_2) | iC_n/C_n |
|-----------------|-----------------------------------|------------|
| C ₄ | 6,1 | 2,4 |
| iC ₄ | 14,4 | |
| C ₅ | 2,0 | 5,2 |
| iC ₅ | 10,3 | |
| C ₆ | 1,7 | 3,1 |
| iC ₆ | 5,2 | |
| C ₇ | 0,5 | 2,2 |
| iC ₇ | 1,1 | |
| C ₈ | 0,2 | 0,5 |
| iC ₈ | 0,1 | |

2) Réactivité des phases carburées

Les carbures de tungstène sur les supports ZrO_2 , CeO_2 et SiO_2 présentent des analogies de comportement catalytique dans la réaction $CO+H_2$ (Tableaux 38 et 39). Ils ne forment pratiquement pas d'alcools (de 1 à 3% seulement). Les quantités de CO_2 formées sont très grandes (43% pour WC/CeO_2 , 32% pour WC/SiO_2 et ZrO_2). La sélectivité en méthane est prépondérante (environ 40% pour tous ces catalyseurs hors CO_2) tandis que l'allongement des chaînes carbonées est très défavorisé (C_5^+ de 2 à 4%).

Le carbure de tungstène sur titane qui a pourtant été préparé exactement dans les mêmes conditions que les échantillons précédents (Z_1 , C_1 , S_1) a un comportement totalement différent, il donne une proportion importante de méthanol et d'éthanol (16% et 10% respectivement) quoique

inférieure à l'échantillon de WC sur TiO_2 carburé après réduction (T₃). Une fois de plus, on vérifie que le mode de préparation des carbures n'est pas seul en cause dans la formation d'alcools mais qu'il faut faire appel à la spécificité de support tel que TiO_2 et Al_2O_3 tout en recherchant les bonnes conditions de synthèse pour valoriser cette spécificité. On remarquera alors que pour le carbure de tungstène sur TiO_2 , on obtient non seulement une meilleure sélectivité que pour les autres catalyseurs préparés de façon identique mais qu'en plus l'activité reste la plus forte (d'un facteur supérieur de 5 à 10).

IV.4 - MODIFICATION DE LA REACTIVITE PAR ADDITION D'UN PROMOTEUR (CARBONATE DE POTASSIUM)

1) Influence de promoteur sur l'activité et la sélectivité

Le promoteur sous forme de carbonate de potassium (2% de carbonate par W) a été introduit lors de l'imprégnation du support par le sel de tungstène. On a ensuite procédé à la carburation par le mélange 20% CH_4/H_2 (après réduction : échantillon : WRCHKT (T₄)) et par carburation directe (échantillon : WCHKT (T₅)). Le rôle de promoteur du potassium est encore mal compris et il est très complexe puisqu'il peut accroître le rendement en alcools à longue chaîne d'un catalyseur de synthèse du méthanol mais aussi augmenter la formation d'oléfines et la longueur de chaîne des hydrocarbures saturés (174,175). La comparaison des activités et sélectivités des carbures promus par le potassium sur TiO_2 est reportée dans les tableaux 41 et 42.

Le potassium augmente fortement l'activité globale quel que soit la méthode de carburation. La méthode de carburation après réduction donne une activité supérieure à celle de carburation directe. Le promoteur augmente surtout la formation d'hydrocarbures et n'affecte que très peu la formation d'alcools qui restent essentiellement du méthanol et de l'éthanol. Par contre, la sélectivité en produits légers (C_1 , C_2 , C_3) est beaucoup plus importante qu'en hydrocarbures à plus longues chaînes.

2) Comparaison de l'évolution de la surface active avant et après le test catalytique par analyse X.P.S

Le spectre X.P.S. de la phase tungstène superficielle au niveau W_{4f} est reporté dans la figure 54. Avant test catalytique, on obtient pour le carbure avec promoteur (T₄) un spectre analogue à l'échantillon sans

**Tableau 41 : Activité des catalyseurs à base de W
supportés sur oxyde de titane**

Conditions opératoires :

P = 50 bars

VVH = 4500 /h

T = 300°C

V = 2 cm³

H₂/CO = 2

Dt = 9 l/h

| Catalyseurs | Activité (µmole/g/h) | | | | | | | | | | | | A.G | TTG% |
|--------------------|----------------------|------|------|------|------|-------|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|-------|------|------|
| | Hydrocarbures | | | | | | Produits oxygénés | | | | | | | |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | | | |
| <i>WCHT (T2)</i> | 2809 | 1911 | 3216 | 1520 | 6555 | 16011 | 4189 | 2718 | 490 | 1860 | 7720 | 26087 | 42,3 | |
| <i>WRCHT (T3)</i> | 1620 | 903 | 851 | 241 | 213 | 3832 | 2857 | 1114 | 66 | 625 | 4118 | 8641 | 14,4 | |
| <i>WRCHKT (T4)</i> | 5852 | 3410 | 2633 | 662 | 574 | 13311 | 1979 | 1138 | 411 | 459 | 3325 | 17506 | 28,9 | |
| <i>WCHKT (T5)</i> | 4493 | 2325 | 1611 | 394 | 277 | 9200 | 1459 | 876 | 170 | 313 | 2335 | 12018 | 31,0 | |

A.P.O = Autres Produits Oxygénés

A.G = Activité Globale

Figure 54: Spectre ESCA du niveau W_{4f} du carbure de tungstène (WRCHKT : T4)

a : avant la réaction $CO+H_2$

b : après la réaction $CO+H_2$

164

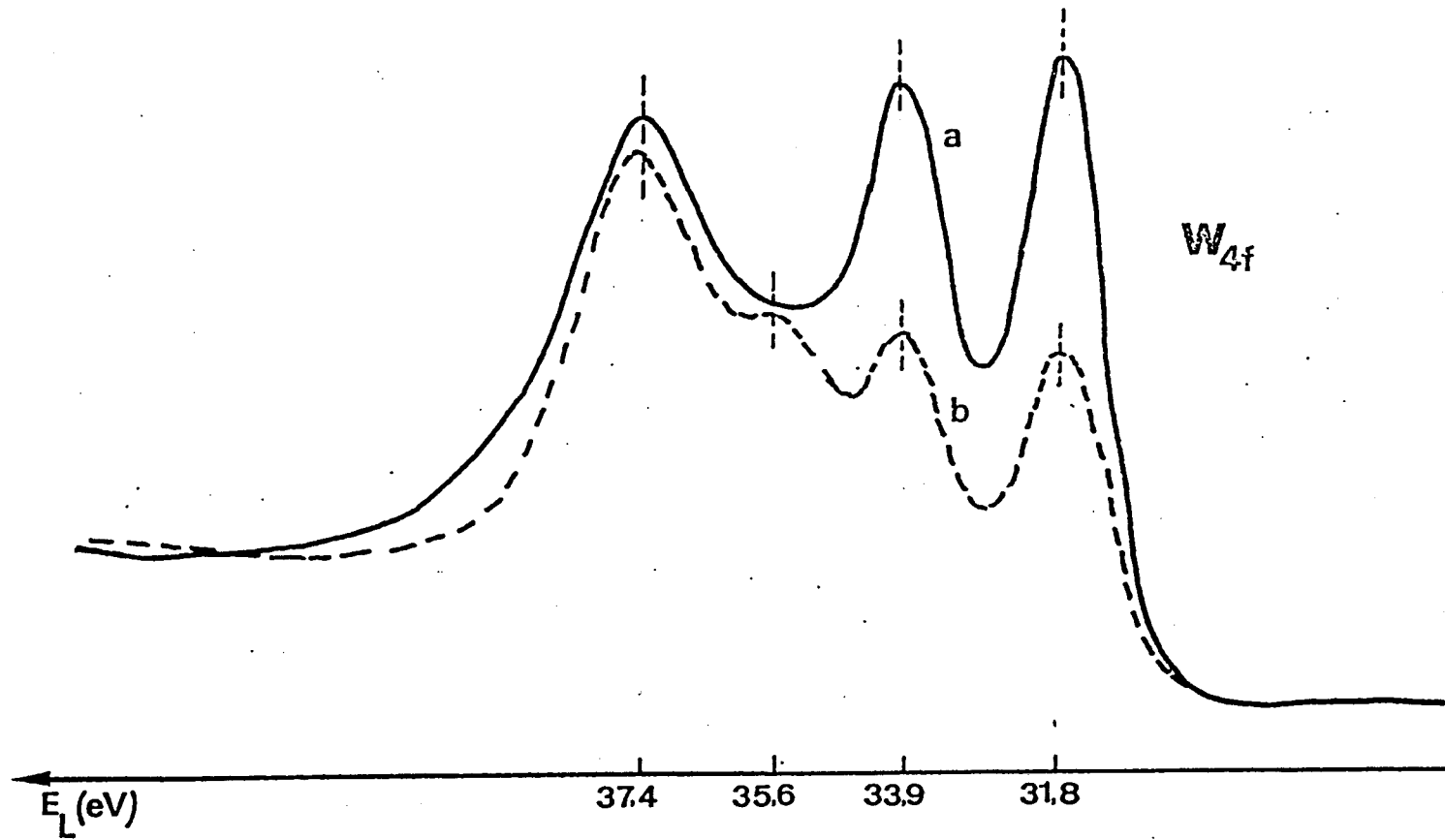


Tableau 42 : Sélectivité des catalyseurs à base de W supportés sur oxyde de titane

Conditions opératoires :

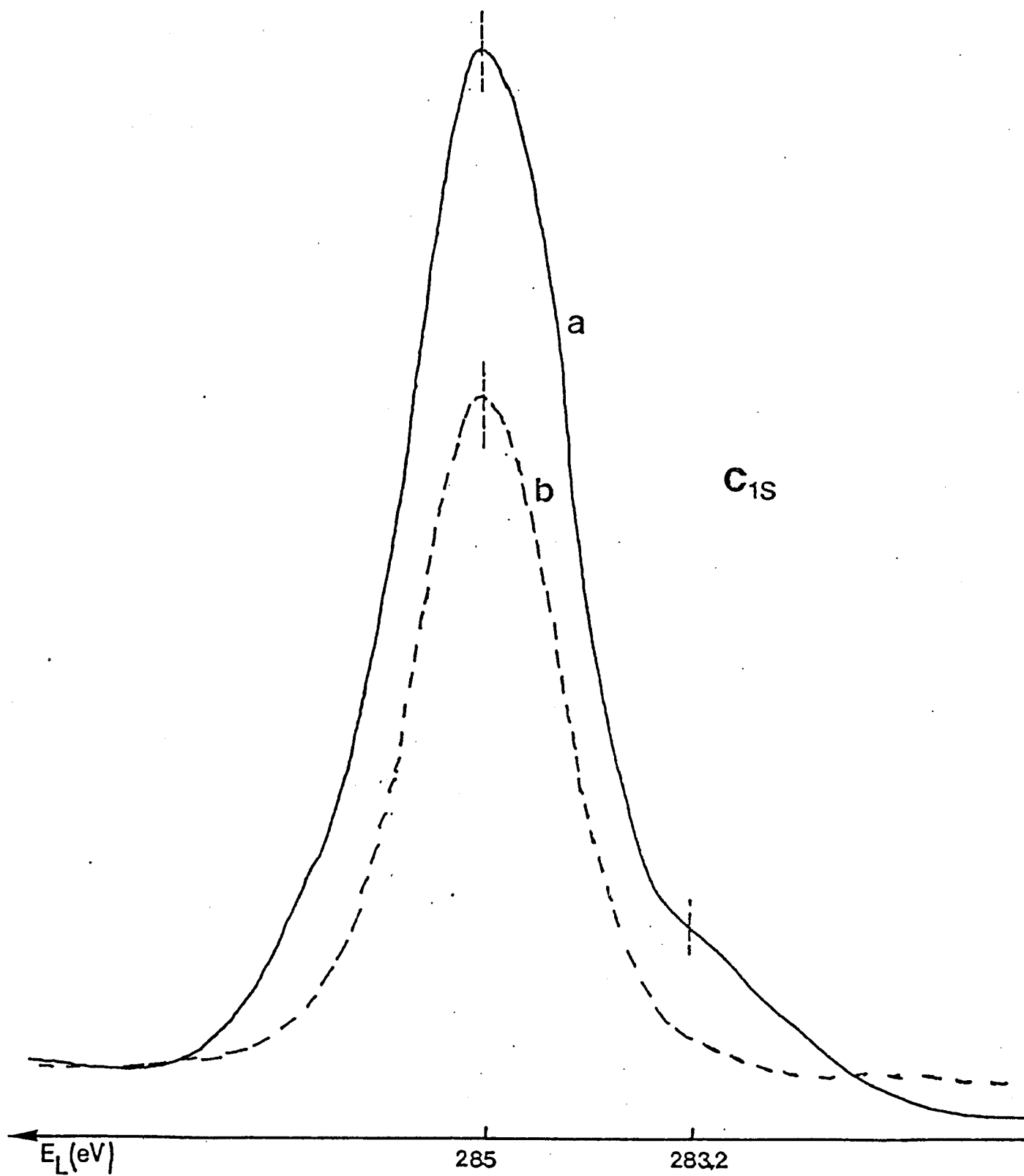
P = 50 bars
T = 300°C
H₂/CO = 2

VVH = 4500 /h
V = 2 cm³
Dt = 9 l/h

| Catalyseurs | Sélectivité (%) | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|------|-----|------|------|-------------------|------|-------|-----------------|--------------------|------|
| | Hydrocarbures | | | | | | Produits oxygénés | | | | | ΣHC |
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5+ | ΣHC | C1OH | C2OH | A.P.O | CO ₂ | ΣC _n OH | |
| <i>WCHT (T2)</i> | 10,8 | 7,3 | 12,3 | 5,8 | 25,1 | 61,4 | 16,1 | 10,4 | 1,9 | 7,2 | 29,6 | 68,0 |
| <i>WRCHT (T3)</i> | 18,7 | 10,4 | 9,8 | 2,8 | 2,7 | 44,4 | 33,0 | 12,9 | 0,7 | 7,2 | 47,6 | 44,4 |
| <i>WRCHKT (T4)</i> | 33,2 | 19,3 | 14,9 | 3,9 | 3,1 | 75,4 | 11,2 | 6,5 | 3,2 | 2,6 | 18,8 | 75,4 |
| <i>WCHKT (T5)</i> | 37,4 | 19,5 | 13,4 | 3,4 | 2,0 | 76,6 | 12,1 | 7,3 | 2,7 | 1,3 | 19,4 | 76,6 |

A.P.O = Autres Produits Oxygénés

Figure 55 : Spectre ESCA du niveau C_{1s} du carbure de tungstène (WRCHKT : T4)
a : avant la réaction $CO+H_2$ (intensité: I)
b : après la réaction $CO+H_2$ (intensité: $I \times 10$)



promoteur (T3) de la figure 36. Le doublet correspondant au carbure est bien résolu et semble plus intense que celui des phases oxydes (malgré l'interférence du pic Ti_{3p}). L'égalité des composantes $W_{7/2}$ et $W_{5/2}$ laisse supposer l'existence de phase W^{4+} en interaction forte avec le support TiO_2 . Après la réaction-test l'intensité du doublet diminue dramatiquement alors que les phases oxydes évoluent peu.

En observant le photopic du carbone C_{1s} (Fig. 55), on constate un énorme pic correspondant au carbone de type graphitique, le carbone carbure faible initialement est totalement masqué. Le potassium a surtout favorisé la formation d'hydrocarbures légers et d'importants dépôts carbonés. L'incorporation de potassium semble avoir augmenté la carburation du tungstène tout en contribuant à réduire une partie des phases oxydes. Il a donc eu un rôle néfaste dans la diminution de l'interaction des phases carbures et oxydes ou par un dépôt sélectif de carbone amorphe sur le carbure et non sur les oxydes (puisque l'intensité des pics du support et oxydes de W n'a pas changé).

V - CONCLUSION

Dans les réactions de synthèse Fischer-Tropsch, les carbures de tungstène présentent une activité élevée dans la formation d'hydrocarbures associée à une bonne stabilité. Le mélange réactionnel affecte peu le taux de carburation superficiel du tungstène. Parmi les catalyseurs massiques et supportés étudiés, la sélectivité des phases carbures dans les réactions d'hydrogénation du monoxyde de carbone permet de faire apparaître deux séries de catalyseurs aux propriétés catalytiques très différentes.

Pour les catalyseurs massiques, le carbure W_2C ne donne que des hydrocarbures sans formation de produits oxygénés. Ce qui l'apparente à des catalyseurs métalliques qui ont la propriété de favoriser la dissociation de CO, l'hydrogénation du carbone superficiel conduisant aux hydrocarbures. Par contre, le carbure WC donne une quantité non négligeable d'alcools restreinte au méthanol et à l'éthanol. De même, pour les catalyseurs supportés, la distinction semble encore plus nette puisque seules les phases carbures associées à des phases oxydes sur alumine et oxyde de titane ont une sélectivité accrue vers la formation d'alcools tandis que celles qui sont supportées sur oxydes de zirconium, de cérium et de silicium ne donnent pas du tout d'alcools. Il est important de remarquer que pour le carbure de tungstène sur oxyde de titane, l'augmentation de la sélectivité en alcools selon les conditions de préparation du catalyseur se fait également avec une

augmentation de l'activité du catalyseur faisant penser à un phénomène d'effet promoteur ou de synergie.

DISCUSSION GENERALE ET INTERPRETATION
DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'objet de ce travail était d'abord de caractériser la spécificité de carbures de tungstène modèles de structures cristallines différentes dans les réactions de synthèse Fischer-Tropsch. A partir de l'expérience acquise sur les préparations et la réactivité des carbures massiques, on se proposait de trouver les conditions expérimentales pour passer aux carbures supportés et faire en sorte que les interactions entre les différentes phases du tungstène puissent contribuer à favoriser la sélectivité en alcools, à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$ en contre-courant la formation d'hydrocarbures qui semblait à priori inéluctable pour les métaux et pseudo-métaux.

En effet, comme l'ont montré les travaux de BENZIGER et MADIX (155) (déjà évoqués dans le chapitre IV) à partir de la réactivité de surfaces métalliques et de carbure de tungstène dans les réactions de décomposition du méthanol, du formaldéhyde et de l'acide formique, les espèces méthoxy et formyl qui sont des intermédiaires possibles dans la formation des alcools à partir de CO et H_2 peuvent s'interconvertir sur carbure de tungstène mais sont thermodynamiquement instables encore plus pour l'espèce formiate qui est formé à partir de l'espèce formyl sur le cuivre mais en présence d'oxygène adsorbée. Pour le tungstène métal, la même étude n'a pu être menée puisque même à basse température toutes ses espèces intermédiaires sont décomposées. Cette instabilité des espèces réactionnelles est le principal handicap des phases carbures comme d'ailleurs d'autres phases métalliques comme le cuivre seul. C'est ce qu'on observe avec le carbure massique W_2C qui offre en surface certains plans cristallins à caractère métallique capable d'adsorber le CO sous forme dissociative qui favorise la formation d'hydrocarbures. Par elle-même, la phase carbure WC permet une

adsorption non dissociative de CO ($\theta_{CO} = 0,6$ à température ambiante) contrairement à la phase métallique W^0 ou W_2C .

En outre, comme l'ont confirmé nos études de chimisorption, de diffraction des rayons X et de spectroscopie ESCA, sur carbure de tungstène WC, il existe une phase superficielle d'oxyde de degré W^{+6} mais facilement réductible qu'on a pu identifier à la couche superficielle de passivation ($\theta_{OX} = 0,22$).

Cet oxygène de chimisorption facilement réductible prendrait place sur des lacunes de carbone à la surface de WC (ou au contact d'une phase W^{n+} minoritaire non carburée (n pouvant être égal à zéro) qui dans le mécanisme de transformation aurait le même rôle que les lacunes en oxygène dans le support aluminaté de zinc (177-181).



Ces lacunes favoriseraient l'adsorption d'hydrogène pour des rapports CO/CO_2 élevés ce qui est souvent notre cas. Ce qui explique l'activité accrue par formation de l'espèce formyl par hydrogénation du CO (linéaire sur WC). D'autre part, par réoxydation par l'eau ou du CO_2 , cet oxygène pourrait stabiliser l'espèce formyle en formiate qui conduit ensuite par déshydrogénation en méthoxy et méthanol comme le cuivre en présence d'oxygène adsorbé et le carbure de WC peut le faire d'après les travaux de BENZIGER et MADIX (155).

Pour stabiliser les intermédiaires réactionnels de synthèse d'alcools, il faut donc, à la nécessaire phase métallique ou carbure pour les former à partir de $CO+H_2$ adjoindre des phases oxydes facilement réductibles comme l'ont montré les nombreux travaux sur la synthèse du méthanol avec les catalyseurs à base d'oxydes et de cuivre. La nécessité d'une importante phase carbure pour maintenir une grande activité a été démontrée par comparaison de la réactivité des phases carbures supportés qui sont toujours plus actives que les phases WO_x supportés. De même l'activité de WC massique d'aire spécifique faible ($2,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est plus grande que WO_3 (réduit à 480°C) (Tableau 31), mais l'effet de masse volumique plus grande pour maintenir une vitesse spatiale constante est en faveur de WC. Par contre, la sélectivité très proche de WO_3 et WC aussi bien pour la répartition des hydrocarbures que pour celles des alcools sous-entend qu'une partie de l'oxyde a pu être réduit et carburé et qu'une phase oxyde en plus de la phase carbure est nécessaire dans la formation d'alcools sur WC et que de toute façon le contact étroit entre la phase carbure et oxyde est nécessaire comme l'ont montré également les travaux du groupe de catalyse de l'IFP

pour les catalyseurs à base de cuivre où l'interaction des oxydes et du métal est favorisée par la formation de spinelles (176).

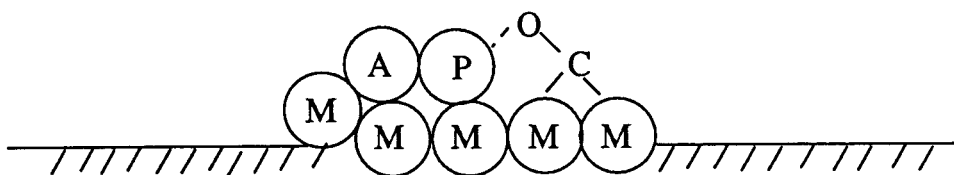
Pour les carbures de tungstène supportés, ces conclusions restent valables mais nos résultats peuvent permettre de mieux préciser le rôle du support dans la formation (ou l'absence de formation d'alcools à partir de CO et H₂).

Le premier rôle qui se dégage de la réactivité du carbure de tungstène sur alumine peut être qualifié par un effet structural. Selon les conditions de réduction et de carburation, les phases WO_x carburées peuvent ou bien donner des alcools (catalyseur K₀) ou bien ne pas en donner (catalyseur I₁). Les échantillons K₀ et I₁ diffèrent fortement par leurs phases superficielles comme l'ont montré les spectres X.P.S. Dans l'échantillon K₀, la phase oxyde (W⁺⁶) est en forte interaction avec l'alumine, elle est difficilement réductible et résiste à la carburation dont le taux de carburation est restreint (5% pour I₀ avant test mais peut augmenter légèrement sous l'influence des conditions de réaction). Les travaux de WACHS et coll. (149) nous montrent, en outre, que les degrés d'oxydation inférieurs à +6 ne sont pas observables par X.P.S. sur alumine lors de la réduction de WO_x/Al₂O₃ (10% de WO_x) contrairement au WO₃ massif ou l'on peut observer la présence simultanée de W⁺⁵, W⁺⁴ jusqu'à W⁰.

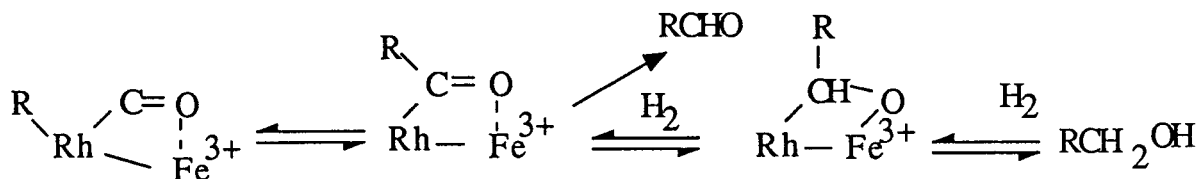
L'interaction phase oxyde-phase carbure en contact intime favorise la formation d'alcools. Par contre, la faiblesse de la phase carbure explique qu'en activité intrinsèque celle de WC/Al₂O₃ est inférieure à celle de WC massif. On peut aussi supprimer l'interaction phase oxyde-phase carbure en réduisant le promoteur oxyde WO_x/Al₂O₃ et en carburant à plus haute température (1000°C). On a alors un frittage plus important comme dans le cas de I₁ (diminution de l'aire BET de 100 à 50 m².g⁻¹ par rapport à K₀ de 100 à 88 m².g⁻¹) et l'oxyde WO_x supporté dont on a supprimé l'interaction forte avec le support se conduit lors de la réduction et la carburation comme un WO₃ massif (ou en excès de la monocouche) et laisse apparaître des degrés d'oxydation inférieurs dans le spectre X.P.S. du carbure I₁ sur alumine frittée.

Le second rôle attribué au support est celui d'une participation active au mécanisme de formation des alcools dans les synthèses Fischer-Tropsch, rôle identique à celui d'un promoteur. Les résultats obtenus sur les différents échantillons de carbure de tungstène sur oxyde de titane peuvent être expliqués par ce rôle du support associé à l'effet structural précédemment évoqué.

L'effet promoteur de petite quantité d'ions métalliques (qui ne sont pas réduits à l'état métallique K^+ , Mn^{++}) est connu depuis longtemps en catalyse Fischer-Tropsch (182). Cet effet promoteur est basé sur l'activation du CO par interaction de l'ion promoteur avec l'oxygène du carbonyl chimisorbé selon le modèle simple suivant (183) :



Dans ce schéma, le CO est lié à 1 ou plus atomes de métal M et le promoteur P est lié à l'oxygène. A est un anion qui compense la charge de P. ICHIKAWA et coll. (184) ont ainsi expliqué l'effet promoteur du Fe^{3+} sur le rhodium dans le mécanisme de formation d'alcool.



Nos résultats obtenus sur les carbures de tungstène supportés sur TiO_2 sont d'abord basés sur un effet structural des phases oxydes W^{+6} et W^{+4} correspondant à une accommodation superficielle par épitaxie surtout des phases WO_2 et TiO_2 rutile qui ont alors des structures et paramètres cristallins identiques (166). Nos résultats X.P.S. sur ces carbures sur TiO_2 ont montré que malgré un frittage important du TiO_2 , les phases oxydes et carbures conservaient une bonne interaction avec le support et que par comparaison avec SiO_2 le rapport W_S/W_T (obtenu à partir des W/Ti déterminé par X.P.S.) restait élevé maintenant ainsi l'interaction entre les phases oxydes et carbure de tungstène et le TiO_2 d'autant mieux que la réduction superficielle des phases oxydes de W étaient plus faibles et que la température de carburation était plus basse. Ce qui alors définit les conditions optimales pour obtenir une activité élevée associée à une grande sélectivité en alcool ce que nous obtenons avec l'échantillon T_3 . Par contre, avec les supports tels que SiO_2 , l'interaction initiale avec les phases oxydes de tungstène est faible et malgré un frittage faible de la silice après carburation (comparée à celle du TiO_2), les intensités W/Si déterminées par

X.P.S. sont très faibles. Elles suggèrent que les particules sont plus grosses et que l'interaction bénéfique entre les phases carbures et oxydes et le support est supprimée et par conséquent les carbures sur SiO_2 (de même sur ZrO_2 et CeO_2) ne donnent pas d'alcools. La suppression de la synergie oxyde-carbure est d'autant plus forte que le taux de carburation est alors plus fort et la stoéchiométrie globale du carbure C/W proche de 1. Les dépôts carbonés pourraient également concourir à isoler le support de la phase active du carbure, cela n'exclut pas la participation de Ti^{3+} qui se forme facilement par réduction sous H_2 (168) ou lors de la carburation, ainsi que le rôle de vacances anioniques et de promoteur (Ti^{3+} analogue à Fe^{3+} pour le rhodium).

De plus, l'importance de la stoéchiométrie du carbure semble être soulignée par nos résultats sur les carbures massiques et supportés. En effet, on a vu que WC massique conduisait à la formation d'alcools contrairement à W_2C . Par contre, sur alumine pour l'échantillon K_0 (qui donne des alcools) la stoéchiométrie du carbure est de 0,6 (déterminée par analyses chimiques) et de 0,8 pour l'échantillon I_1 (qui ne donne pas d'alcool). De même, on a vu que les carbures sur TiO_2 qui conduisent à des sélectivités supérieures en alcools, présentent également un défaut en carbone. Sur Al_2O_3 et TiO_2 , la formule globale des carbures correspond à W_2C_{1-x} avec $0,1 < x < 0,4$. Ceci semble contredire les résultats d'activité et de sélectivité des carbures massiques. De manière analogue, la stoéchiométrie de carbures de fer Fe_{2+x}C a également une influence déterminante sur leur activité dans la réaction de $\text{CO} + \text{H}_2$ et celle de l'hydrogénation de l'éthylène comme l'a montré PIJOLAT et coll. (190). L'activité du carbure de fer dans ces deux réactions diminue quand la stoéchiométrie du carbure devient proche de Fe_2C . Ce résultat souligne donc l'importance de vacances de carbone dans les carbures de métaux de transition sur leur capacité hydrogénante et donc sur leur activité catalytique et leur sélectivité. Une telle observation avait été faite par JENSEN et MASSOTH (187). Au contraire, lorsque la stoéchiométrie du carbure est proche de 1 sur CeO_2 , ZrO_2 et SiO_2 , il ne se forme pas d'alcool dans la synthèse Fischer-Tropsch. cette notion de stoéchiométrie déterminée par analyse chimique (pour K_0 et I_1) est une valeur moyenne impliquant la masse. Même dans notre méthode d'évaluation pour les autres catalyseurs, la valeur à partir de la formule globale massique corrigée par le taux de carburation du tungstène analysé par X.P.S. suppose implicitement que la composition massique est identique à celle de la surface. La stoéchiométrie réelle de la première monocouche est difficile à déterminer sans ambiguïté. Les vacances en carbone peuvent jouer le même rôle que les vacances d'oxygène dans le mécanisme réactionnel. Pourtant elles ne peuvent intervenir que pour une structure WC, où l'organisation des plans cristallins du carbone et du tungstène sont alternés alors que pour W_2C les plans métalliques forment deux couches successives au contact sans carbone

intermédiaire (plan 1010) qui ont alors un caractère métallique, favorise la dissociation de CO et ne donne pas d'alcools. La formule W_2C_{1-x} est donc trompeuse et ne doit pas correspondre à la structure hexagonale compacte du W_2C . En outre, ces vacances de carbone qui dans le carbure de fer semble liées à l'activité hydrogénante du catalyseur pourrait favoriser l'augmentation d'hydrogène actif, de même dans $CO+H_2$ soit par stabilisation directe d'espèces hydrures (identiques à Cu^+H^-) déjà décrites dans le cas des chromites de cuivre (70,71) mais inconnues pour le tungstène, soit par modification de l'interaction Cu/Zn et/ou de la densité des lacunes en oxygène de l'oxyde mixte $ZnO-Al_2O_3$ (69) susceptibles toutes deux de favoriser le stockage d'hydrogène pour l'hydrogénation du CO en espèce formyle par exemple.

D'autres interprétations pourraient être proposées dans le cadre de l'effet SMSI quant au rôle particulier du TiO_2 comme par exemple la possibilité pour des ions Ti^{n+} ($n < 4$) et O^{2-} de couvrir en partie la phase active par migration nécessite d'autres preuves expérimentales. Mais elle pourrait rejoindre le mode d'adsorption de CO (C lié au métal et O du CO lié à l'ion positif coadsorbé) pour expliquer l'effet du SMSI comme l'ont fait BURCH et coll. (185) ainsi que VANNICE et coll. (186).

Enfin, on pourrait approfondir un peu plus les implications sur le mécanisme de synthèse d'alcools à partir des travaux des chercheurs de ICI (187,188) et en s'appuyant sur les intermédiaires réactionnels proposés par les techniques de piégeage chimique (187,189). C'est ainsi que SPENCER et coll. (188) proposent deux types de mécanisme :

- Type I : la formation de formyl à partir de CO sans rupture de la liaison CO

- Type II : la formation d'un formiate à partir de CO (ou HCO) intermédiaire que contient 2 liaisons CO.

Pour ces auteurs, l'adsorption sous forme de bidentate du formiate à la périphérie des clusters de cuivre pour les catalyseurs Cu/ CeO_2 illustre l'interaction métal-support. la forte basicité des supports oxydes (CeO_2 , ThO_2 et oxydes de terres rares) a un effet promoteur sur la conversion du CO en formiate, de même l'alumine et l'oxyde de titane favoriseraient cette conversion (181). De plus amples études sont nécessaires pour aller dans ce sens.

CONCLUSION GENERALE

Malgré la forte tendance qu'ont les phases carbures à orienter les réactions de synthèse Fischer-Tropsch vers la formation d'hydrocarbures, notre travail a montré qu'on pouvait quand même améliorer leur sélectivité vers la production d'alcools. Dans ce but, nous avons mis en évidence des effets de structure et les conditions de synthèse de phases carbures qui conditionnent l'obtention d'alcools. Pour cela la réduction préalable des oxydes mixtes supportés est nécessaire et la carburation doit être opérée à température pas trop élevée mais suffisante (autour de 800°C) sous mélange carburant CH₄/H₂ de préférence.

Nous avons mis en évidence pour ces systèmes catalytiques les deux rôles essentiels du support pour favoriser l'interaction étroite indispensable entre les espèces oxydes et carbures de tungstène avec le support :

- un rôle structural ou épitaxial de phases mixtes oxydes et carbures avec le support

- un rôle de participation active au mécanisme des réactions d'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Ce rôle illustré pour des catalyseurs à base de carbure de tungstène sur TiO₂ présente une grande analogie avec le mécanisme de promotion du rhodium par Fe³⁺ dans la formation d'alcools proposé par ICHIKAWA et coll. (184). Si les phases carbures peuvent jouer le rôle du rhodium grâce à un choix judicieux de promoteur, de support et de conditions de préparation en optimisant les températures de réduction et de carburation, nous aurons atteint le but fixé pour le carbure de tungstène dans le cadre du Programme Européen de recherche de substitut aux métaux de la mine du platine dans lequel s'insère cette étude. Mais la comparaison actuelle avec le rhodium montre qu'il faudra compléter les études d'interaction des phases superficielles supportées et mieux les intégrer au mécanisme de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. LECLERCQ, K. IMURA, S. YOSHIDA, T. BARBEE et M. BOUDART
"Préparation of Catalysts II" Editeurs B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs et G. Poncelet, Elsevier (1978) 627.
- (2) H. MATSUMOTO et C.O. BENNET
J. Catal. 53 (1978) 331.
- (3) J.A. AMELSE, J.B. BUTT et L.H. SCHWARTZ
J. Phys. Chem., 82 (1978) 558.
- (4) G.B. RAUPP et W.N. DELGASS
J. Catal. 58 (1979) 348.
- (5) H. SCHAFFER-STAHL
Angew. Chem. 19 (1980) 729.
- (6) J.W. NIEMANTSVERDRIET, A.M. VAN DER KRANN, W.L. VAN DIJK et
H.S. VAN DER BAAN
J. Phys. Chem. 84 (1980) 3363.
- (7) D.J. DWYER et J.H. HARDENBERGH
J. Catal., 87 (1984) 66.
- (8) J.P. REYMOND, P. MERIAUDEAU et S.J. TEICHNER
J. Catal., 75 (1982) 39.
- (9) M. BOUDART et L. LECLERCQ
U.S. Patent 4, 271, 041 (1981).
- (10) M. BOUDART, S.T. OYAMA et L. LECLERCQ
Proceedings 7th. Int. Cong. Catalysis, Tokyo, éditeurs T. Seiyama et K. Tanabé Elsevier, Amsterdam (1981) 578.
- (11) M. BOUDART, S.T. OYAMA et L. VOLPE
U.S. Patent 4, 515, 763 (1985).

- (12) L.E. TOTH
Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New-York (1971).
- (13) T.Y. KOSOLAPOVA
Carbides, Properties, Production and Application Plenum, New-York (1971).
- (14) E.K. STORMS
Refractory Carbides, Academic Press, New-York (1967)) ib. Int. Rev. Inorg. Chem. 10 (1972) 37.
- (15) A.I. KHARLAMOV, T.Y. KOSOLAPOVA, A.N. RAFAL et N.V. KIRILLOVA
Kinet. Katal., 21 (3) (1980) 721.
- (16) N.I. IL'CHENKO
Kinet. Katal., 18 (1) (1977) 153.
- (17) G.V. SAMSONOV, T.G. BULANKOVA, P.A. KHODAK, E.M. PRSHEDROMIRSKAYA, V.S. SINEL'NIKOVA, V.M. SLEPTSOV
Kinet. Katal., 10 (5) (1969).
- (18) A.I. KHARLAMOV
Kinet. Katal., 21 (1) (1980) 245.
- (19) A.I. KHARLAMOV, V.P. KRIVITSKII et N.D. LEMESHKO
React. Kinet. Katal. Lett., 17 (1) (1981) 63.
- (20) L. LECLERCQ, M. PROVOST, H. PASTOR et G. LECLERCQ
J. Catal., 117 (1989) 384.
- (21) V.SH. PALANKER, D.V. SOKOLSKY, E.A. MAZULEVSKY et E.N. BAYBATYROV
J. Power Sources 1 (1976) 169.
- (22) E.A. MAZULEVSKY, V. Sh. PALANKER, E.N. BAYBATYROV, A.M. KHISAMETDINOV et E.I. DOMANOVSKAYA
Kinet. Kata. 18(1977) 767
- (23) L. VOLPE et M. BOUDART
J. Solid State Chem., 59 (1985) 332
ib. 59 (1985) 348.

- (24) J.S. LEE, S.T. OYAMA et M. BOUDART
J. Catal., 106 (1987) 125.
- (25) S.T. OYAMA, J.C. SCHLATTER, J.E. METCALFE III et S.M. LAMBERT Jr
Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988) 1639.
- (26) J. LEMAITRE, B. VIDICK et B. DELMON
J. Catal., 99 (1986) 415
ib. 99 (1986) 428.
- (27) J.N. FINCH
U.S. Patent, 4, 219, 445, Aug. 26 (1980).
- (28) M. PROVOST
"Etude des propriétés catalytiques d'alliages de molybdène et du tungstène avec le carbone", Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Poitiers (1984).
- (29) L. LECLERCQ, M. PROVOST et EUROTUNGSTENE
U.S. Patent 4, 522, 708, Jun. 11 (1985).
- (30) D. BALLOY
"Etude des propriétés de atalyseurs à base de carbures de tungstène et de molybdène dans les réactions $\text{CO}+\text{H}_2$ ", Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université de Lille (1986).
- (31) I. KOJIMA, E. MIYAZAKI et I. YASUMORI
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1980) 573.
- (32) J. KOJIMA, E. MIYAZAKI, Y. INOUE, I. YASUMORI
J. Catal., 59 (1979) 472
ib. 73 (1982) 128.
- (33) K.J. LEARY, J.N. MICHAELS et A.M. STACY
J. Catal., 101 (1986) 301.
Ib. 107 (1987) 393.
- (34) G.S. RANHOTRA, G.W. HADDIX, A.T. BELL et J.A. REIMER
J. Catal., 108 (1987) 40.
- (35) G.S. RANHOTRA, A.T. BELL et J.A. REIMER
J. Catal. 108 (1987) 40

- (36) L. LECLERCQ
"Non-metallic Pseudo-metals" dans "Surface Properties and Catalysis by Non-metals" éditeurs J.P. Bonnelle, B. Delmon, E. Derouane, Edit. Reidel Pub. company NATO ASI series (1983) 433.
- (37) N.I. ILCHENKO, N.P. CHEBOTAREVA and N.V. SHIVIDAK
React. Kinet. and Catal. letters, 4, n°3 (1974) 343.
- (38) G.A. GAZIEV, G.V. SAMSONOV, O.V. KYLON, S.Z. ROGINSKI, E.A. FORIKA et I.F. YANOVSKII
Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 140 (1961) 863.
- (39) G.V. SAMSONOV, V.K. VITRYANYUK and F.I. CHAPLYGIN
The carbides of Tungsten, Nauk. Dumka, Kiev (1974) 62.
- (40) J.M. MULLER et F.G. GAULT
Bull. Soc. Chim. Fr., 2 (1970) 416.
- (41) J.S. SINFELT and D.J.C. YATES
Nature 229 (1971) 27.
- (42) R.B. LEVY and M. BOUDART
Science 181 (1973) 547.
- (43) L. RAMQVIST and K. HAMRIN, G. JOHANSSON, A. FAHLMAN and C. NORDLING
J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 1835.
- (44) L. RAMQVIST
Jerkontorets Ann., 153 (1969) 159.
- (45) E. SIEGEL
Semiconductor Insulator, 5 (1979) 47.
- (46) C.D. GELATT, A.R. WILLIAMS and V.L. MORUZZI
Conference of the Physics of Transition Metals, Leeds, England (1980).
- (47) V. HEINE
Phys. Rev., 153 (1967) 673.
- (48) L.H. BENNETT, J.R. CUTHILL, A.J. Mc ALISTER, N.E. ERICKSON and R.E. WATSON
Science, 184 (1974) 563.

- (49) R.I. COLTON, J.I. HUANG and J.W. RABALAIS
Chem. Phys. Lett., 34 (1975) 337.
- (50) K. OHKUBO, H. SHIMADA and M. OKADA
Bull. Chem. Soc. Jap., 45 (1975) 3485.
- (51) B. VIDICK, J. LEMAITRE et L. LECLERCQ
J. Catal., 99 (1986) 439.
- (52) E. MIYAZAKI et K. FUSE
Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Jpn) (1972) 815.
- (53) E. MIYAZAKI
J. Chem. Soc. Jpn. (1973) 1388.
- (54) S.T. OYAMA and G.L. HALLER
Catalysis (Spec. Per. Repts, Roy. Soc. Chem. London) 5 (1982) 333.
- (55) E.A. BLUMBERG
U.S. Patent 4, 127, 603 (1978).
- (56) M.R. RYCHECK and R. PENNELLA
U.S. Patent 4, 101, 592 (1978)
- (57) G. VERTES, G. HORANYI and S. SZAKACS
J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 10 (1973) 1400.
- (58) G. HORANYI and G. VERTES
J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 8 (1975) 827.
- (59) G. HORANYI and E.M. RIZMAYER
React. Kinet. Catal. Lett., 13 (1980)
- (60) D.E. WILLIS
J. Catal., 84 (1983) 344.
- (61) V.J. ANHORW, M.M. STEWART and W.E. MORROW
U.S. Patent, 2, 755, 228 (1958).
- (62) L.H. SLAUGH, R.J. HOXMEIER
U.S. Patent, 4, 325, 843 (1982).
- (63) J.C.J. BART and R.P.A. SNEEDEN
Catalysis Today, 2 (1987) 1.

- (64) G.C. CHINCHEN, P.J. DENNY, J.R. JENNINGS, M.S. SPENCER and K.C. WAUGH
Appl. Catal., 36 (1988) 1.
- (65) G.C. CHINCHEN, K.C. WAUGH and D.A. WHAN
Appl. Catal., 25 (1986) 101.
- (66) G.C. CHINCHEN, P.J. DENNY, D.G. PARKER, M.S. SPENCER and D.A. WHAN
Appl. Catal., 30 (1987) 333.
- (67) G.C. CHINCHEN, M.S. SPENCER, K.C. WAUGH and D.A. WHAN
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 83 (1987) 2193.
- (68) P. CHAUMETTE, P. COURTY, J. BARBIER, T. FORTIN, J.C. LAVALLEY, C. CHAUVIN, A. KIENNEMANN, H. IDRISSE, R.P.A. SNEEDEN, B. DENISE
Proceedings 9th Intern. Congress on Catalysis Calgary (1988) edit. M.J. Phillips and M. Ternan 2 (1988) 585.
- (69) T. FORTIN
Thèse Université de Poitiers (1986).
- (70) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16 (1985) 15.
- (71) G. WROBEL, L. JALOWIECKI, J.P. BONNELLE, F. BALI, A. BETTAHAR
New. J. Chem., 11 (1987) 10.
- (72) XU. XIAODING, E.B.M. DOESBURG and J.J.F. SCHOLTEN
Catal. Today 2, 1 (1987) 125.
- (73) W.M.A. SACHTLER, D.F. SHRIVER, W.B. HOLLENBERG and A.F. LANG
J. Catal., 92 (1985) 429.
- (74) G. VAN DER LEE and V. PONEC
J. Catal., 99 (1986) 511.
- (75) M. ICHIKAWA, T. FUKUSHIMA and K. SHIKAKURA
Proc. of 8th Int. Cong. Catal., Vol. II, Berlin (Germany) (1984) 69.
- (76) V. PONEC
Catal. Rev. - Sci. Eng., 18 (1) (1978) 151.
- (77) P. BILOEN and W.M.H. SACHTLER
Adv. Catal., 30 (1981) 165.

- (78) M.A. VANNICE
"Catalysis, Science and Technology" ed. J.R. Anderson and M. Boudart,
Springer-Verlag (Berlin) 3 (1984) 139.
- (79) P.R. WATSON and G.A. SOMORJAI
J. Catal., 72 (1981) 347.
J. Catal., 74 (1982) 282.
- (80) W.M.H. SACHTLER
Proc. 8th Int. Cong. Catal. Berlin (Germany) 1 (1984) 151.
- (81) P. COURTY, D. DURAND, E. FREUND and A. SUGIER
J. Mol. Catal., 17 (1982) 241.
- (82) W. KOTOWSKI
Chem. Tech., 15 (1963) 204.
- (83) J.T. GALLAGHER and J.M. KIDD
(Imperial Chemical Industries) BRIt. Patent 1, 159, 035 (sept. 27,
1965).
- (84) M.L. POUTSMA, F. ELEK, P.A. IBARBIA and J.A. RABO
J. Catal., 52 (1978) 157.
- (85) G.A. MILLS and F.W. STEFFGEN
Catalysis Rev., 8 (1973) 159.
- (86) M.A. VANNICE
Rev. Sci. Eng., 14 (1976) 153.
- (87) R.B. ANDERSON
in "Catalysis" P.H. Enrmett Ed. Vol. 4 Reinhold Publ. Corp. (New-York)
(1956).
- (88) M.A. VANNICE
J. Catal., 40 (1985) 462.
- (89) S.W. KAISER and Union Carbide
U.S. Patent 4, 289, 709, 4, 289, 710 (1981).
- (90) M. ICHIKAWA and K. SHIKAKURA
Proceedings, 7th Int. Cong. on Catal., Tokyo (1980) (Seiyama, Tanabe
Eds.) Elsevier Amsterdam (1981) 925.

- (91) M. ICHIKAWA, H. POPPA and M. BOUDART
J. Catal., 91 (1985) 1
- (92) R.F. HICKS and A.T. BELL
J. Catal., 90 (1984) 205.
- (93) F. RUNGE, K. ZAPF
Brennst. Chem., 35 (1954) 167.
- (94) G. NATTA, V. COLOMBO and I. PASQUON
in "Catalysis" Vol. V, P.H. Emmett Ed., Reinhold Publ. Corp., New-York
(1957) 131.
- (95) C.E. HOFSTADT, K. KOCHLOEFL, O. BOCK and SUD CHEMIE AG
EP-0034338-Az, Aug. 26 (1981), Jan. 26 (1985).
- (96) F. MARSCHNER and M.G. MOERTEL
Hydrocarbon Processing, Jan. (1986)
- (97) A. SUGIER, E. FREUND et Institut Français du Pétrole
U.S. Patent 4, 122, 110 oct. 24 (1978), U.S. Patent 4, 291, 126 dec. 19
(1979).
- (98) PH. COURTY, D. DURAND, A. SUGIER and E. FREUND and Institut
Français du Pétrole
G.B. Patent 2, 118, 061 March 25 (1983).
- (99) P. CHAUMETTE, Ph. COURTY, D. DURAND, P. GRANDVALLET and C.
TRAVERS and Institut Français du Pétrole
G.B. Patent 2, 158, 730 May 10 (1985).
- (100) P. GRANDVALLET
Thèse "Synthèse d'alcools supérieurs à partir de (CO+H₂) -
Préparation et caractérisation de catalyseurs oxydes mixtes à base de
cuivre et de cobalt" Université de Strasbourg (1985).
- (101) Ph. COURTY, D. DURAND, E. FREUND and A. SUGIER
J. Mol. Catal., 17 (1981) 241.
- (102) M. ICHIKAWA
Bull. Chem. Soc., Japan 51 (8) (1978) 2268.
Ib. 51 (8) (1978) 2273.

- (103) M. ICHIKAWA
J.C.S. Chem. Commun. (1978) 566.
- (104) P.C. ELLGEN and M.M. BHASIN and Union Carbide
U.S. Patent 4, 014, 913 (1977) ; 4, 096, 164 (1978).
- (105) M.M. BHASIN, W.J. BARTLEY, P.C. ELLGEN and T.P. WILSON
J. Catal. 54 (1978) 120.
- (106) G.J. QUARDERE, G.A. COCHRAN and DOW CHEMICAL
Europ. Patent EP-0119609-A1 (1984).
- (107) M. INOUE, T. MIYAKE, T. INUI and Y. TAKEGAMI
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 70 (1983).
- (108) T. TATSUMI, A. MURAMATSU, H.O. TOMINAGA
Chem. Lett., 685 (1984).
Ib. Polyhedron, 5 (1986) 257.
Ib. J. Catal., 101 (1986) 553.
- (109) M. GHAZI
Thèse "Conversion du gaz de synthèse en produits oxygénés en présence de catalyseurs Nickel-Molybdène supportés" Université de Poitiers (1988).
- (110) M. SAITO and R.B. ANDERSON
J. Catal., 63 (1980) 438.
- (111) R.A. DICTOR and A.T. BELL
J. Catal., 97 (1986) 121
Ib. Appl. Catal., 20 (1986) 145.
- (112) H.J. KREBS, H.P. BONZEL and G. GAFNER
Surf. Sci., 88 (1979) 269.
- (113) H.P. BONZEL, H.J. KREBS
Surf. Sci., 117 (1982) 639.
- (114) H.J. KREBS, H.P. BONZEL, W. SEBWARTING and G. GAFNER
J. Catal., 63 (1980) 226.
- (115) D.J. DWYER and G.A. SOMORJAI
J. Catal., 52 (1978) 291.

- (116) G.HENRICI, S. OLIVE
Angew. Chem. 88 (5) (1976) 144.
- (117) C.S. KUIVILA, P.C. STAIR and J.B. BUTT
J. Catal., 118 (1989) 299.
- (118) G.V.SCHULZ,
Z.Phys.Chem.B43 (1939) 25.
- (119) R.J. MADON and H. SHAW
Catal. Rev. Sci. Eng., 15, 1 (1977) 69.
- (120) L.H. SLAUGH, R.J. HOXMEIER and SHELL OIL Comp.
U.S. Patent 4, 326, 992 Apr. 27 (1982).
- (121) W.A. DIETZ
"Gas. Chrom. February (1967) 68-71.
- (122) M.F.EBEL
Surf.Interface Anal. , 2 , 173 (1980).
- (123) D.M. ROSIE, A.E. MESSNER, J.W. AMY and P.A. ARGABRIGHT
Anal. Chem. Vol. 31, n°2 (1959) 231-233.
- (124) R. KAISER
"Gas phase chromatography", Vol. 3, Ed. Butter worths (1963).
- (125) J.C. FUGGLE et N. MARTENSSON
J. Elect. Spectr. and Relat. Phenom., 21 (1980) 275.
- (126) A.RODERO
PHD "X-Ray photoelectron spectroscopie studies of supported transition metal catalysts and electron in carbides, borides and silicides". Université de South Florida (1976).
- (127) G.HOLLINGER
Thèse Université de Lyon (1979).
- (128) B.A. DE ANGELIS and M. SCHIAVELLO
J. Sol. State. Chem., 21 (1977) 67.
- (129) L.P. KASANSKY and J.P. LAUNAY
Chem. Phys. Let., 51 (1977) 242.

- (130) G.HAGG
Z. Phys. Chim., 12 (1931) 33.
- (131) R.V. SARA
J. Amer. Chem. Soc., 48 (1965) 251.
- (132) L. VOLPE and M. BOUDART
J. of Solidstate Chem., 59 (1985) 348.
- (133) L.E. TOTH
"Transition Metal Carbides and Nitrides" Academic Press, New York (1971).
- (134) ZF.BECKER
Phys., 51 (1928) 481.
- (135) N.SCHONBERG
Acta Metallurgica, 2 (1954) 427.
- (136) E. PARTHE and V. SADAGOPAN
Acta Crystallogr., 16 (1963) 202.
- (137) M.A. VANNICE
J. Catal., 37 (1975) 449.
- (138) J.B. BENZIGER, E.I. KO and R.J. MADIX
J. Catal., 54 (1978) 414.
- (139) E.I. KO and R.J. MADIX
Surf. Sci., 109 (1981) 221.
- (140) G. BLANCHARD, H. CHARCOSSET, H. DEXPERT, E. FREUND, C. LECLERCQ
and G. MARTINO
J. Catal., 70 (1981) 168.
- (141) H. MATSUMOTO
J. Catal., 86 (1984) 201.
- (142) A. TAKEUCHI and J.R. KATZER
J. Phys. Chem., 85 (1981) 937.
- (143) A. TAKEUCHI and J.R. KATZER
J. Phys. Chem., 86 (1982) 2438.

- (144) H.P. BONZEL and H.J. KREBS
Surf. Sci., 91 (1980) 489.
- (145) L. SALVATI, L.E. MAKOVSKY, J.M. STENCEL, F.R. BROWN and D.M. HERCULES
J. Phys. Chem., 85 (1981) 3700.
- (146) M.REYNAUD,
Thèse de 3 ème cycle , Lyon (1979) .
- (147) I.LINDAU et W.E.SPICER ,
J. Electr. Spectr . 3 ,409(1974).
- (148) V.A. WESTGREN et G. PHRAGMEN
Z. Anorg. Chem., 156 (1926) 27.
Phys. Rev. 153 (1967) 673.
- (149) I.E. WACHS, C.C. CHERSICH and J.H. HARDENBERGH
Appl. Catal., 13 (1985) 335.
- (150) M.P. SEAH and W.A. DENCH
Surf. Interfac. Anal., 1 (1979) 2.
- (151) J.T. YATES, T.E. MADEY and N.E. ERICKSON
Surf. Sci., 43 (1974) 257.
- (152) E. UMBACH and D. MENZEL
Surf. Sci., 135 (1983) 199.
- (153) P.M. STEFAN, PhD Dissertation Stanford University (1983).
- (154) J.P. JENKINS, PhD. Dissertation Stanford University (1987).
- (155) J.B. BENZIGER and R.J. MADIX
J. Catal., 74 (1982) 67.
- (156) K.T. NO and D.M. HERCULES
J. of Phys. Chem., 80, 19 (1976) 2094.
- (157) P. BILOEN and G.T. POTT
J. Catal., 30 (1973) 169.
- (158) J. HABER, J.STOCH and L. UNGIER
J. Sol. St. Chem., 19 (1976) 113.

- (159) B.A. DE ANGELIS and M. SCHIAVELLO
J. Sol. St. Chem., 21 (1977) 67.
- (160) E. SALJE, A.F. CAILEY and M.W. ROBERTS
J. Sol. St. Chem., 29 (1979) 237.
- (161) M. DUFAUX, M. CHE and C. NACCACHE
C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C., 268 (1969) 2255.
- (162) J.C. CARVER and I.E. WACHS, L.L. MURRELL
J. Catal., 100 (1986) 500.
- (163) S.S. CHAN, I.E. WACHS and L.L. MURRELL
J. Catal., 90 (1986) 1.
- (164) S.S. CHAN, I.E. WACHS and L.L. MURRELL and N.C. DISPENZIERS
J. Catal., 92 (1985) 1.
- (165) P. TITTARELLI, A. IANNIBELLO and P.L. VILLA
J. Solid State Chem., 37 (1981) 95.
- (166) D.C. VERMAIRE and P.C. VANBERGE
J. Catal., 116 (1989) 30.
- (167) O.V. KRYLOV
"Catalysis by Non-Metals, Rules for Catalyst Selection". Academic
Press, New York (1970).
- (168) T. HUIZINGA and R. PRINS
J. Phys. Chem., 85 (1981) 2156.
- (169) I. KOJIMA, E. MIYAZAKI, Y. INOUE and I. YASOMORI
Bull. Chem. Soc. Jpn., 611 (1985) 617.
- (170) H. PICHLER and K.H. ZIESECKE
Breunst. Chem., 30 (1950) 360.
Ibid. Bur. Mines Bull., 448 (1950).
- (171) S.C. TSENG, N.B. JACKSON and J.G. IKERDT
J. Catal., 109 (1988) 284.
- (172) N.B. JACKSON and J.G. IKERDT
J. Catal., 101 (1986) 90.

- (173) R.G. SILVER, J.H. CHEINCHANG and J.G. EKERDT
J. Catal., 118 (1989) 400.
- (174) M.E. DRY and G.J. OOSTHVIZER
J. Catal., 11 (1968) 18.
- (175) S.C. CHVANG, J.G. GOODWIN JR and I. WENDER
J. Catal., 95 (1985) 435.
- (176) F. LE PELTIER, Thèse IFP Université P. et M. Curie de Paris VI (1989).
- (177) H. IDRIS, Thèse Université de Strasbourg (1987).
- (178) M. BOWKER, H. HOUGHTON, K.C. WAUGH
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 77 (1981) 3023.
- (179) W. GOPEL, R.S. BAUER, G. HANSSON
Surf. Sci., 99 (1980) 138.
- (180) W.H. CHENG, H.H. KUNG
Surf. Sci., 122 (1982) 21.
- (181) D.G. RETHWISCH, J.A. DUMESIC
Langmuir, 2 (1986) 73.
- (182) P.J. DENNY and D.A. WHAN
Catalysis, 2 (1978) 46.
- (183) W.M.H. SACHTLER, D.F. SHRIVER, W.B. HOLLENBERG, A.F. LANG
J. Catal., 92 (1985) 429.
- (184) M. ICHIKAWA, A. FUKUOKA and T. KIMURA
Proceedings 9th Int. Congress on Catalysis Ed. M.J. Phillips and M.
Ternan, Vol. 2, C1 chemistry, Calgary (1988) 569.
- (185) R. BURCH and A.R. FLAMBARD
J. Catal., 78 (1982) 389.
- (186) M.A. VANNICE and C. SUDHAKAR
J. Phys. Chem., 88 (1984) 2429.
- (187) K.B. JENSEN and F.E. MASSOTH
J. Catal., 92 (1985) 109.

- (188) M.E. FAKLEY, J.R. JENNINGS, M.S. SPENCER
J. Catal., 118 (1989) 483.
- (189) H. IDRIS, J.P. HINDERMAN, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN, A.
VALLET, C. CHAUVIN, J.C. LAVALLEY, P. CHAUMETTE
J. Mol. Catal., 42 (1987) 205.
- (190) M. PIJOLAT, V. PERRICHON and P. BUSSIÈRE
J. Catal., 107 (1987) 82.



RESUME

--0000000--

Ce travail a été mené dans le cadre d'un contrat européen (N° ST.25.0467.C) intitulé : "Pseudo-métaux (carbures nitrures...) substituts possibles des métaux de la mine du platine en catalyse". Dans la recherche de nouveaux matériaux catalytiques, il est important de trouver des réactions spécifiques pour lesquelles ces catalyseurs auront une meilleure activité ou une meilleure sélectivité. Il nous a semblé que les réactions de synthèse Fischer-Tropsch pouvaient être des réactions spécifiques des carbures puisque les conditions de réaction conduisent à la carburation de métaux tels que le tungstène, le fer ou le molybdène. L'étude de l'activité et de la sélectivité de carbures de tungstène massiques et supportés sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 et SiO_2) dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone a été menée dans un réacteur sous pression (5 MPa) à des températures comprises entre 523 et 623K.

Sur les supports tels que SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 les réactions principales sont celles de la synthèse d'hydrocarbures avec seulement des quantités négligeables d'alcools. Par contre, sur Al_2O_3 et TiO_2 , la sélectivité en alcools augmente fortement (jusqu'à 50% avec TiO_2). Ce changement de sélectivité favorisant la formation d'alcools peut être corrélé avec la stoechiométrie du carbure de tungstène ainsi qu'avec le taux de carburation. Un taux de carburation élevé semble défavoriser la formation d'alcool qui nécessite une interaction entre phases carbure et oxyde.

MOTS CLES

--0000000--

Catalyseurs carbures de tungstène supportés
Catalyse hétérogène
Réactions Fischer-Tropsch
Hydrogénation du monoxyde de carbone
Alcools - hydrocarbures

