

50376
1992
180

69191

50376
1992
180

N° d'Ordre : 956

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN CHIMIE
Spécialité : Spectrochimie

par

Mustapha KAMAL



"ETUDE DE LA PREPARATION, DE L'ACTIVATION
ET DES PROPRIETES CATALYTIQUES DANS LES
REACTIONS DU METHYL-2 PENTANE AVEC L'HYDROGENE
DES CARBURES DES METAUX DU GROUPE VI-B"

Soutenue le 15 juillet 1992 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

- Madame G. LECLERCQ, Président
- Monsieur A. FRENNET, Rapporteur
- Monsieur J. GRIMBLLOT, Rapporteur
- Monsieur G. MAIRE, Examineur
- Monsieur L. LECLERCQ, Examineur

050 036315

A mes parents,
mes frères et soeurs
pour leur encouragement.

A mon oncle M'hamed
et ma tante Jacqueline
pour leur réconfort.

A Janine

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène U.R.A. 402 de l'Université de Sciences et Technologies de LILLE en collaboration avec l'Université Louis PASTEUR de STRASBOURG.

Je remercie Monsieur Le Professeur BONNELLE, Directeur du Laboratoire, de m'avoir accueilli.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Madame Le Professeur G. LECLERCQ d'avoir encadré ce travail de recherches et de la confiance qu'elle m'a témoignée. Je lui suis également reconnaissant d'avoir voulu présider le jury de cette thèse.

Monsieur Le Professeur A. FRENNET, Directeur de Recherches à l'Université Libre de BRUXELLES (U.L.B.) et Monsieur J. GRIMBLOT, Professeur à l'E.N.S.C. de LILLE, me font l'honneur d'accepter la charge de rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

J'associe à ces remerciements, Monsieur Le professeur G. MAIRE, Directeur de Recherches à l'Université Louis PASTEUR de STRASBOURG, d'avoir accepté de participer au jury de cette Thèse.

Je suis reconnaissant à Monsieur Le Directeur de l'U.F.R. de chimie, le Professeur L. LECLERCQ de m'avoir initié à la recherche et d'avoir suivi ce travail en me faisant bénéficier de son expérience. Je le remercie de m'avoir fait l'honneur de siéger à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur C.N.R.S. au Laboratoire de Catalyse pour son aide précieuse et sa constante disponibilité, lors de l'utilisation des spectromètres X.P.S..

Je remercie particulièrement Mlle C. GOBERT pour la dactylographie et sa patience ainsi que Mme M. SAINLEGER pour le tirage, qui ont concouru efficacement à la mise en forme de cette thèse.

Enfin, à tous les membres du Laboratoire, pour leurs conseils, leur amitié et leur sympathie, un très grand merci.

INTRODUCT	1
-----------	---

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

<u>I - STRUCTURES CRISTALLINES DES CARBURES DE W, DE Mo ET DE Cr</u>	3
1 - <u>Carbures de tungstène</u>	3
2 - <u>Carbures de molybdène</u>	5
3 - <u>Carbures de chrome</u>	8
<u>II - SYNTHÈSES DES CARBURES DE MÉTAUX DE TRANSITION</u>	8
<u>III - PRÉTRAITEMENTS THERMIQUES ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES CARBURES MÉTALLIQUES</u>	12
1 - <u>Prétraitements thermiques</u>	12
1-1 - <u>Activation sous vide</u>	13
1-2 - <u>Activation thermique sous hydrogène</u>	14
2 - <u>Activité catalytique</u>	15

PARTIE EXPERIMENTALE

<u>I - PRÉPARATION DES CATALYSEURS</u>	17
1 - <u>Matériaux</u>	17
2 - <u>Dispositif expérimental</u>	17
3 - <u>Analyses chromatographiques</u>	17
<u>II - RÉACTION THERMOPROGRAMMÉE (T.P.R.)</u>	19
<u>III - ANALYSE GRAVIMÉTRIQUE</u>	21
<u>IV - CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS</u>	21
1 - <u>Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S.)</u>	21
A - <u>But</u>	21
B - <u>Principe</u>	21
C - <u>Analyse qualitative</u>	21
C.1 - <u>Déplacements chimique des électrons de cœur</u>	21

C.2 - <u>Détermination de l'énergie de liaison</u>	25
D - <u>Analyse quantitative</u>	25
2 - <u>Analyse par diffraction de rayons X</u>	28
3 - <u>Mesure de la surface spécifique</u>	29
4 - <u>Mesure de chimisorption de CO</u>	30
5 - <u>Réactions tests</u>	31
A - Réactif	31
B - Mode opératoire	31
C - Conditions opératoires	33
D - Réaction entre l'hydrogène et le méthyl-2 pentane	33
E - Mode d'expression de l'activité	34

1ère partie

CHAPITRE I

SUIVI DES PREPARATIONS PAR REACTION THERMOPROGRAMMEE

<u>I-1 CARBURES DE TUNGSTENE</u>	37
I-1-1 <u>Etude thermogravimétrique du prétraitement</u>	37
I-1-2 <u>Etude de la réduction de l'oxyde WO₃ par T.P.R.</u>	39
I-1-3 <u>Etude thermodynamique du système CH₄/W/C</u>	42
I-1-4 <u>Préparation suivie par analyse thermoprogrammée des réactions en surface (A.T.P.R.S.)</u>	48
a) <u>Préparation des carbures de tungstène à partir du tungstène-métal.</u>	48
b) <u>Préparation du carbure de tungstène à partir de l'oxyde de tungstène WO₃.</u>	55
<u>I-2 CARBURE DE MOLYBDENE</u>	67
I-2-1 <u>Réduction de MoO₃ par H₂ suivie par Analyse Thermogravimétrique A.T.G.</u>	67
I-2-2 <u>Etude thermodynamique</u>	69
I-2-3 <u>Préparation du carbure de molybdène</u>	69
a) <u>A partir de Mo métal</u>	69
b) <u>A partir de l'oxyde MoO₃</u>	77

<u>I-3 CARBURE DE CHROME</u>	84
<u>I-3-1 Etude thermodynamique</u>	84
<u>I-3-2 PREPARATION DU CARBURE DE CHROME</u>	88

CHAPITRE II

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

<u>II-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X</u>	103
<u>II-1-1 Carbure de tungstène</u>	103
<u>II-1-2 Carbure de molybdène</u>	103
<u>II-1-3 Carbure de chrome</u>	103
<u>II-2 ETUDE PAR S.P.X. DE LA SURFACE DES CATALYSEURS</u>	103
<u>II-2-1 Energies de liaison</u>	103
<u>II-2-1-1 Carbure de tungstène</u>	107
<u>II-2-1-2 Carbure de molybdène</u>	112
<u>II-2-1-3 Carbure de chrome</u>	122
<u>II-2 ANALYSE DE LA COMPOSITION DE SURFACE</u>	122
<u>II-3 CARACTERISATION DES CARBURES PAR ADSORPTION DE CO</u>	130

2ème partie

Etude de l'influence de quelques paramètres sur la préparation des carbures de tungstène et caractérisations physico-chimiques.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA TENEUR EN METHANE, DE LA PRESENCE DE NICKEL ET D'UN SUPPORT D'ALUMINE SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE.

<u>III-1 INFLUENCE DE LA TENEUR EN METHANE DANS LE MELANGE CARBURANT CH₄/H₂</u>	143
<u>III-1-1 Suivi de la réaction thermoprogrammée</u>	143
<u>III-1-2 Caractérisation physico-chimique</u>	148

<u>III-2 EFFET DE L'AJOUT DU NICKEL SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE</u>	152
<u>III-2-1 Réaction thermo-programmée</u>	153
<u>III-2-2 Caractérisation physico-chimique</u>	161
a) <u>Diffraction de rayons X</u>	161
b) <u>Analyse X.P.S.</u>	161
c) <u>Adsorptions</u>	165
<u>III-3 EFFET DE L'ALUMINE SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE</u>	168
<u>III-3-1 Suivi de la réaction thermoprogrammée</u>	168
<u>III-3-2 Caractérisation physico-chimique</u>	178
a) <u>Diffraction de rayons X</u>	178
b) <u>Analyse X.P.S.</u>	178
c) <u>Chimisorption de CO</u>	186

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE MAXIMUM DE CARBURATION SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE

<u>IV-1 CARBURATION ENTRE 600°C ET 660°C</u>	189
a) <u>Préparation</u>	189
b) <u>Caractérisations de surface</u>	195
<u>IV-2 CARBURATION ENTRE 700°C ET 730°C</u>	210
a) <u>Préparation</u>	210
b) <u>Analyse X.P.S.</u>	216
<u>IV-3 CARBURATION DE 800 A 900°C</u>	216
a) <u>Préparations</u>	216
b) <u>Analyse X.P.S.</u>	226

3ème partie

Traitement par l'hydrogène des carbures des métaux du groupe VI-B

CHAPITRE V

ETUDE DU TRAITEMENT SOUS HYDROGENE DES CARBURES DES METAUX DU GROUPE VI B

<u>V-1 ETUDE DU TRAITEMENT SOUS HYDROGENE</u>	236
--	-----

V-1-1 <u>Carbures de tungstène</u>	236
V-1-1-1 <u>Carbure de tungstène W₂C</u>	236
V-1-2 <u>Carbure de tungstène WC</u>	243
a) <u>Etude par A.T.G.</u>	243
b) <u>Etude par suivi chromatographique</u>	246
V-1-2 <u>Carbure de molybdène</u>	262
V-1-3 <u>Carbure de chrome</u>	267
V-2 <u>ADSORPTION DU MONOXYDE DE CARBONE</u>	270
V-2-1 <u>Prétraitement à 550°C</u>	270
V-2-2 <u>Prétraitement entre 600°C et 800°C</u>	273

4ème partie

Activités catalytiques des carbures des métaux du groupe VI

CHAPITRE VI

ACTIVITES ET SELECTIVITES DES CARBURES DES METAUX DU GROUPE VI DANS LES REACTIONS DU METHYL-2 PENTANE AVEC L'HYDROGENE

VI-1 <u>CARBURE DE TUNGSTENE WC</u>	281
VI-1-1 <u>Préparation du catalyseur</u>	281
VI-1-2 <u>Activité</u>	284
VI-1-3 <u>Sélectivités</u>	284
VI-1-3-1 <u>Transformation globale</u>	284
VI-1-3-2 <u>Sélectivité en hydrogénolyse</u>	286
VI-1-3-3 <u>Sélectivités en isomérisation, cyclisation et homologation</u>	288
VI-2 <u>COMPARAISON ENTRE WC, W₂C, Mo₂C et Cr₃C₂</u>	289
VI-2-1 <u>Préparation des catalyseurs</u>	289
a) <u>Carbure de tungstène W₂C</u>	289
b) <u>Carbure de molybdène Mo₂C</u>	289
c) <u>Carbure de chrome Cr₃C₂</u>	289
VI-2-2 <u>Activités dans les réactions du méthyl-2 pentane avec l'hydrogène</u>	290
VI-2-3 <u>Sélectivités</u>	295
VI-2-3-1 <u>Transformation globale</u>	295

<u>VI-2-3-2 Sélectivité en hydrogénolyse</u>	296
<u>VI-2-3-3 Sélectivités en isomérisation et en cyclisation</u>	302
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	306
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	308

Les carbures de métaux de transition apparaissent en catalyse comme une famille de matériaux relativement nouveaux, ayant leurs caractéristiques propres, mais intermédiaires entre les métaux de transition et leurs oxydes.

Comme les oxydes, les carbures peuvent catalyser des réactions d'oxydation (1) par l'intermédiaire des phases oxycarbures à basse température. Mais c'est surtout par leur comportement catalytique proche de celui des métaux nobles, leur conférant ainsi un caractère de "pseudo-métaux", que les carbures de métaux de transition ont connu un regain d'intérêt. C'est ainsi que certains auteurs (1-9) ont découvert que l'insertion du carbone aux métaux de transition leur permet d'avoir des activités catalytiques comparables à celles des métaux nobles.

L'obtention de catalyseurs massiques à base de carbures métalliques de grandes aires superficielles reste un enjeu important, mais jusqu'à présent les surfaces spécifiques élevées qui ont pu être obtenues l'ont été au détriment de la pureté des catalyseurs. En fait, de tels carbures fraîchement préparés sont souvent initialement peu actifs ou même inactifs, à cause des quantités importantes de carbone polymérique déposé à la surface lors des synthèses. Il nous a donc semblé important de préparer des catalyseurs à base de carbures de structure bien définie présentant une activité catalytique initiale et une bonne stabilité au cours de la réaction, même si l'aire spécifique doit être réduite fortement pour atteindre ce but. Même dans ce cas, le contrôle des dépôts carbonés pendant la synthèse est difficile et il faut alors trouver des méthodes d'activation sous hydrogène qui jouent un rôle déterminant pour l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de carbures. En effet, le contrôle des traitements d'activation est crucial, car il faut éviter de modifier la stoechiométrie de surface (C/W) et même à plus haute température la structure des phases superficielles et massiques. Il faut donc préserver le rôle bénéfique du carbone de type carbure qui par transfert électronique du métal au carbone (10-11) modifie les propriétés adsorptives des métaux tels que W et Mo pour des molécules telles que CO ou les alcanes. Il contribue ainsi à transformer l'activité et la sélectivité des métaux de transition pour les faire ressembler (à l'état carbure) à des catalyseurs dont les propriétés catalytiques ressemblent à celles des métaux nobles tout en conservant quelques différences spécifiques comme l'illustrent plusieurs exemples (2, 5, 12, 13).

Un autre problème pour les carbures métalliques est la présence d'oxygène, dont les effets sur les réactions catalytiques peuvent être très marqués et très variés. Des quantités variables d'oxygène peuvent être introduites lors de la préparation des carbures métalliques lors de la réduction ou de la carburation incomplète des précurseurs oxydes ou lors de l'étape de passivation suivant celle de la carburation. Le rôle le plus évident de l'oxygène superficiel est celui d'empoisonnement des catalyseurs (14). Le traitement d'activation des carbures consiste donc également à réduire cette

couche de passivation à basse température sous hydrogène et sans détruire les phases carbures.

D'un point de vue théorique, les carbures métalliques sont intéressants, car ils peuvent apporter de nouvelles perspectives quant à la possibilité de corrélations entre les paramètres électroniques, la nature de la liaison métal-carbone et l'activité catalytique. Ainsi, si on compare la température de fusion des métaux de transition avec celle des carbures et des nitrures, le plus haut point de fusion pour les métaux se trouve en général dans le groupe VI de la classification périodique, tandis que pour les carbures, c'est le groupe V et pour les nitrures le groupe VI qui ont le plus haut point de fusion. Quand on considère que le carbone et l'azote diffèrent d'un électron, le déplacement des propriétés selon la position de l'atome métallique dans la classification périodique suggère des modifications systématiques intéressantes reliées à la structure électronique des composés. De plus, les premiers travaux en catalyse sur les carbures de métaux de transition (15, 16) dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène et du cyclohexane en benzène ont montré que pour les carbures des métaux des groupes IV, V, VI, le groupe VI possède la plus grande activité pour ces deux réactions. Nous avons donc décidé de nous intéresser plus particulièrement à la carburation des métaux du groupe VI : W, Mo et Cr, d'autant plus que le Cr présente une singularité par rapport au W et au Mo. Pour ces derniers, les carbures sont des composés interstitiels vérifiant la règle de Hagg (17), le rapport C/W ou C/Mo étant inférieur à 0,59, tandis que pour le chrome la taille du rayon atomique est plus faible. Les carbures sont donc en interaction entre-eux et les structures distordues conduisent à des composés de stoechiométries nombreuses et complexes. On pourrait donc s'attendre à des propriétés catalytiques différentes pour le Cr par rapport au W et Mo.

Pour tenter de contrôler la réactivité catalytique de nos carbures, nous nous sommes attachés, dans les deux premières parties, à bien définir les conditions expérimentales des différentes étapes de synthèse pour aboutir à déterminer les zones thermiques de formation des différentes phases carbures lors de la carburation par le mélange CH_4/H_2 , suivie par analyse thermoprogrammée des réactions de surface (A.T.P.R.S.).

Dans la troisième partie, nous avons étudié les problèmes d'activation des carbures par rapport aux effets interactifs du carbone et de l'oxygène superficiels en utilisant la spectroscopie ESCA (X.P.S.) et l'analyse thermogravimétrique.

Enfin la dernière partie est consacrée aux tests catalytiques de l'hydrogénolyse d'un hydrocarbure saturé (le méthyl-2pentane) sur les carbures WC, W_2C , Mo_2C , et Cr_3C_2 en essayant de corrélérer réactivité catalytique, structure et composition superficielle.

Ce travail a été entrepris dans le cadre d'un Contrat Européen de Stimulation (n° ST2J-0467-C(TT)) intitulé : "Pseudo-métaux (carbures, nitrures, ...), substituts possibles des métaux de la mine du platine en catalyse" en collaboration avec l'Université Libre de Bruxelles et l'Université Louis PASTEUR de Strasbourg.

MISE AU POINT
BIBLIOGRAPHIQUE

Les carbures des métaux de transition sont connus pour leurs propriétés mécaniques intéressantes (dureté entre 2000 et 3000 kg mm⁻²), pour leur grande résistance thermique (température d'ébullition 1500°C à 3900°C) et pour leur résistance à l'oxydation à basse température. Cela permet de les utiliser dans les outils de coupe, dans le revêtement des aciers afin d'augmenter leur résistance à l'oxydation et dans les installations génératrices d'énergies (3, 6, 18). Ils sont souvent non stoechiométriques (3, 19). Les monocarbures "MeC" des groupes IVB et VB, tels que TiC, ZrC, HfC ont une structure cubique à faces centrées, tandis que ceux du groupe VIB (MoC et WC) ont une structure hexagonale.

I - STRUCTURES CRISTALLINES DES CARBURES DE W, DE Mo ET DE Cr

Dans les carbures de métaux de transition, il faut distinguer deux types de carbures très différents :

- les carbures interstitiels, qui suivent la règle de HAGG (17) avec un rapport des rayons atomiques C/Me < 0,59, ont des atomes de carbone isolés au sein de la matrice métallique sans interaction entre eux.

- les carbures qui ne suivent pas la règle de HAGG (C/Me > 0,59) et qui sont dits "non HAGG" ont des carbones en interaction mutuelle avec des liaisons C--C semblables à des chaînes carbonées comme pour le carbure de chrome. Cette dernière catégorie est caractérisée par des stoechiométries multiples et complexes.

1 - Carbures de tungstène

Le diagramme de phases du système W-C (20) est représenté dans la figure 1. Les carbures de tungstène peuvent être obtenus par union du carbone et du tungstène à des températures supérieures à 2000°C.

Le domaine de formation de la phase W₂C est étroit et est situé à environ 30 % de carbone dans l'échantillon. La phase WC est obtenue pour un taux en carbone proche de 50 % dans l'échantillon. A des températures au-dessus de 2530°C, d'autres structures peuvent être trouvées (WC_{1-X}) avec une grande variété de composition en carbone distribué au hasard dans le réseau dans les interstices octaédriques. Les atomes de tungstène sont disposés dans des plans du type ABC.ABC (Fig. 2). De tels composés tendent à s'enrichir en carbone, ce qui a des effets sur les dimensions de la maille cubique à faces centrées.

Le carbure de tungstène W₂C peut être obtenu dans deux structures cristallines différentes (la structure orthorhombique (β - W₂C) et la structure hexagonale compacte (α - W₂C)). Les atomes de carbone et de tungstène occupent des sites dans β-W₂C qui se transforme par un processus désordre en α-W₂C comme cela a été observé pour Nb₂C, V₂C et Mo₂C (21-24). En fait, une étude de diffraction par des

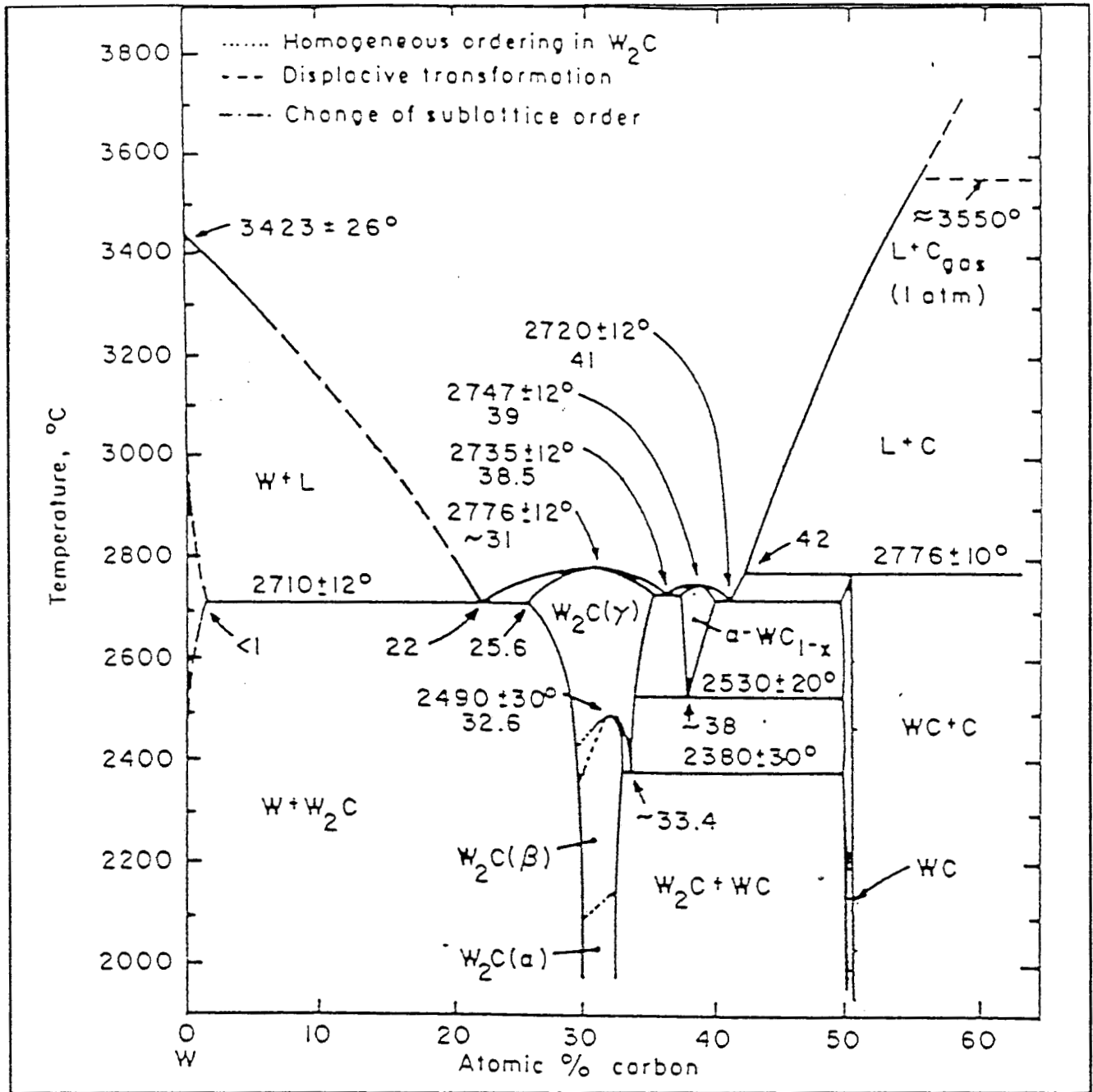


Figure 1 Diagramme de phases du système W-C (20)

WC	Hexagonal	WC _{1-x}	Cubique
α-W ₂ C	Hexagonal	β-W ₂ C	Orthorhombique

neutrons (25) a montré que les composés de type α - W_2C , synthétisés à basse température, possèdent un arrangement des atomes de carbone qui leur confèrent une structure pseudo-hexagonale compacte.

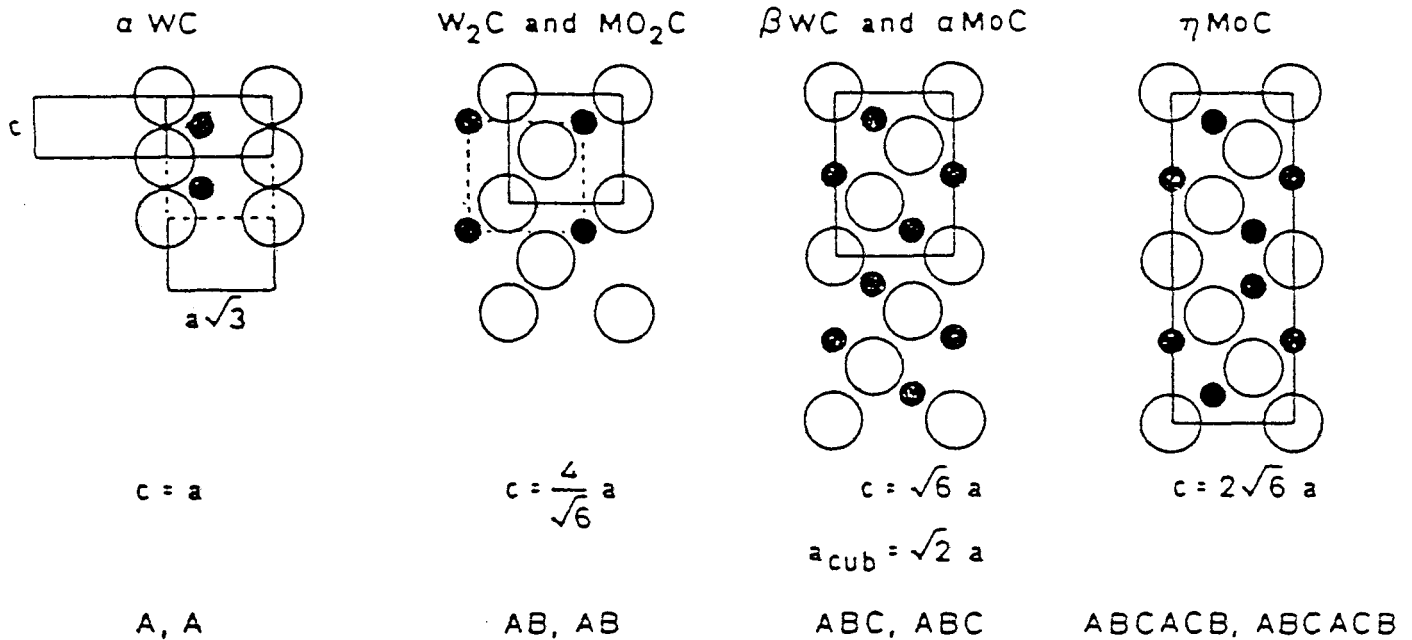


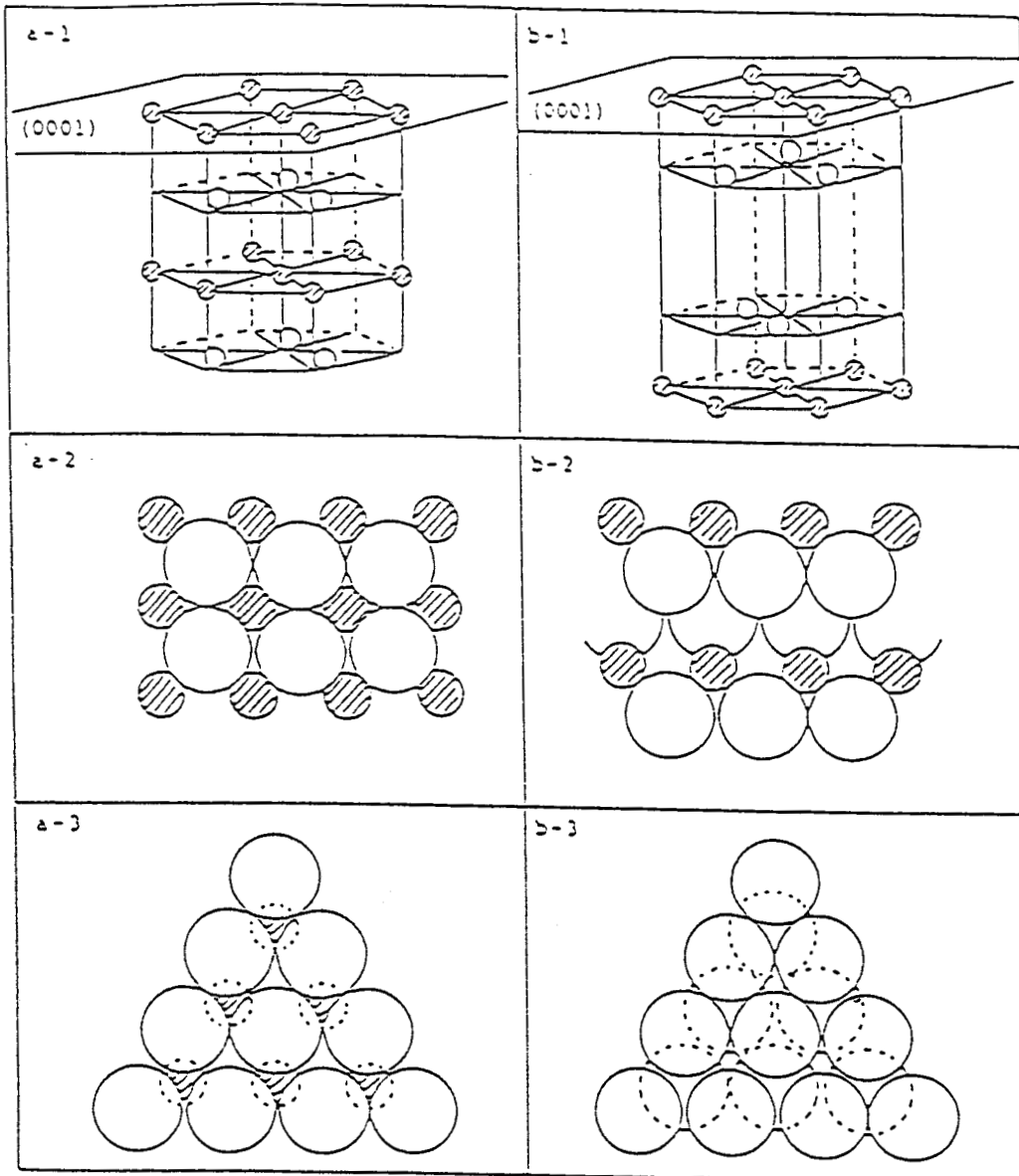
Figure 2 - Structures des carbures de tungstène et de molybdène

La figure 3b montre la répartition des atomes de tungstène et de carbone dans le système α - W_2C hexagonal compact. Les atomes de deux couches de tungstène sont au contact l'une de l'autre, séparées de deux en deux par une couche d'atomes de carbone pour WC. Par contre, comme le montre la figure 3a contrairement à α - W_2C , les atomes de W et de C interstitiels sont disposés dans des couches alternées. Les atomes de W de deux couches successives sont exactement superposés ainsi que ceux de carbone.

2 - Carbures de molybdène

Le diagramme de phases du système Mo-C (Fig. 4) indique la formation d'une phase stable Mo_2C à des températures inférieures à $1655^\circ C$ qui se présente sous deux types de structures cristallines : α - Mo_2C (orthorhombique) et β - Mo_2C (hexagonale compacte). En fait, comme cela a été montré pour W_2C , il a été mis en évidence lors d'une étude par diffraction des neutrons que les atomes de molybdène et ceux de carbone dans α - Mo_2C sont répartis dans un ordre qui leur donne une structure pseudo-hexagonale compacte (25). La figure 2 présente les différentes structures du système Mo-C. Comme pour les atomes de W dans W_2C , ceux de Mo dans β - Mo_2C sont répartis dans des plans de type AB, AB avec une couche d'atomes de carbone entre deux plans successifs

(a) WC

(b) W₂CFigure 3 Structure de WC(a) et de W₂C(b)

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

○ = W

⊗ = C

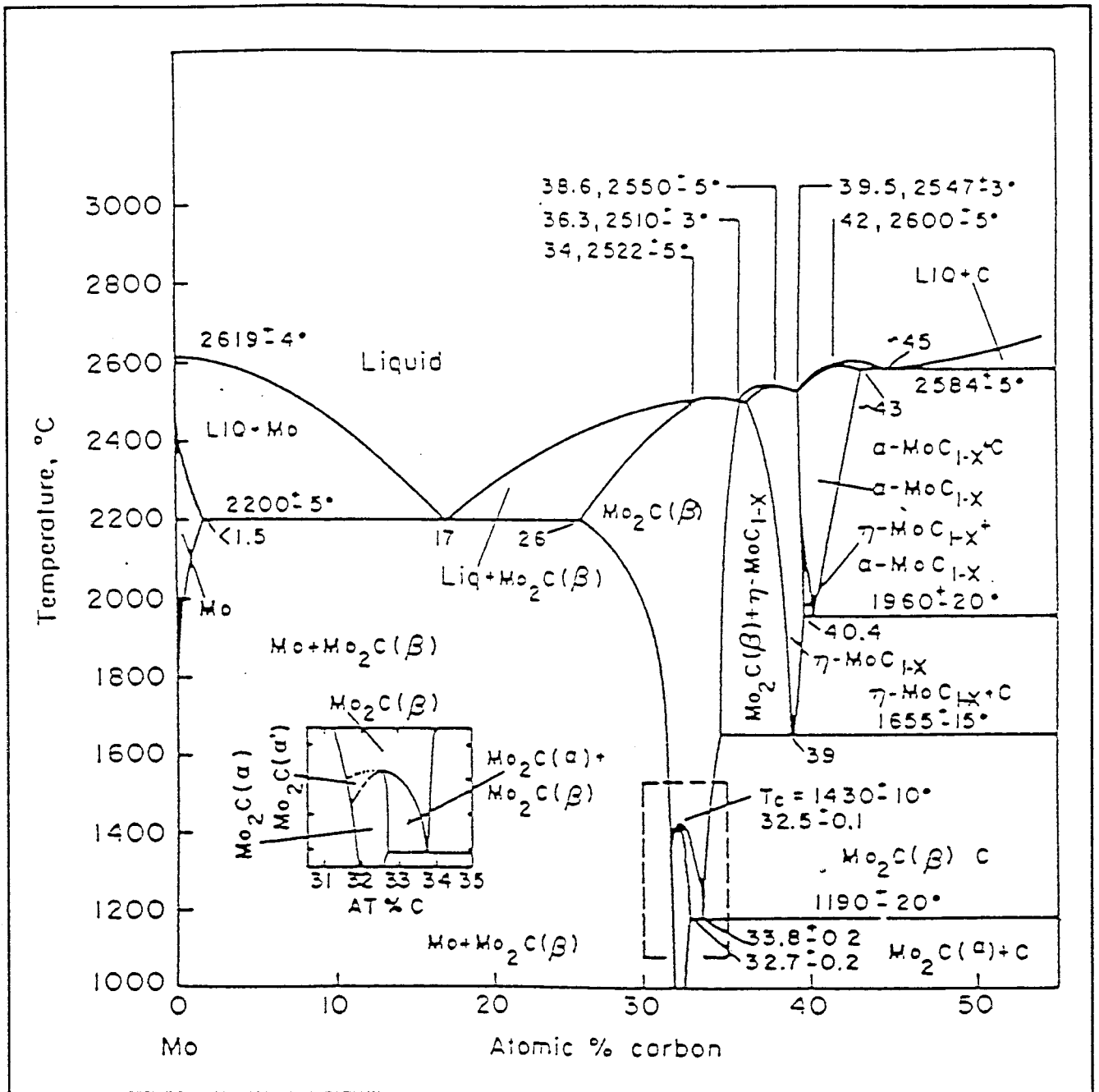


Figure 4 Diagramme de phases du système Mo-C (20)

γ-MoC Hexagonal

α-MoC_{1-x} Hexagonal

α-Mo₂C Orthorhombique

η-MoC_{1-x} Orthorhombique

α-Mo₂C Hexagonal

AB. Les atomes de molybdène occupent des plans séparés par des couches de carbone dans le cas de α - MoC_{1-X} cubique à faces centrées et β - MoC_{1-X} hexagonal. Ces plans sont dans une succession du type ABC, ABC pour α - MoC_{1-X} et du type ABC ACB, ABC ACB pour β - MoC_{1-X} .

3 - Carbures de chrome

Le diagramme de phases du système Cr-C est plus complexe que ceux des systèmes Mo-C et W-C. Il montre la présence de trois composés différents Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Cr_3C_2 pour des teneurs en carbone respectivement de 20 %, 30 % et 40%. L'étroitesse des domaines de formation des trois composés ne permet pas d'obtenir des carbures purs (Fig. 5). La projection de la structure Cr_3C_2 orthorhombique sur le plan (010) est donnée par la figure 6a. Chaque atome de carbone est entouré de six atomes de chrome qui constituent un prisme triangulaire ayant des côtés communs avec d'autres prismes (Fig. 6b).

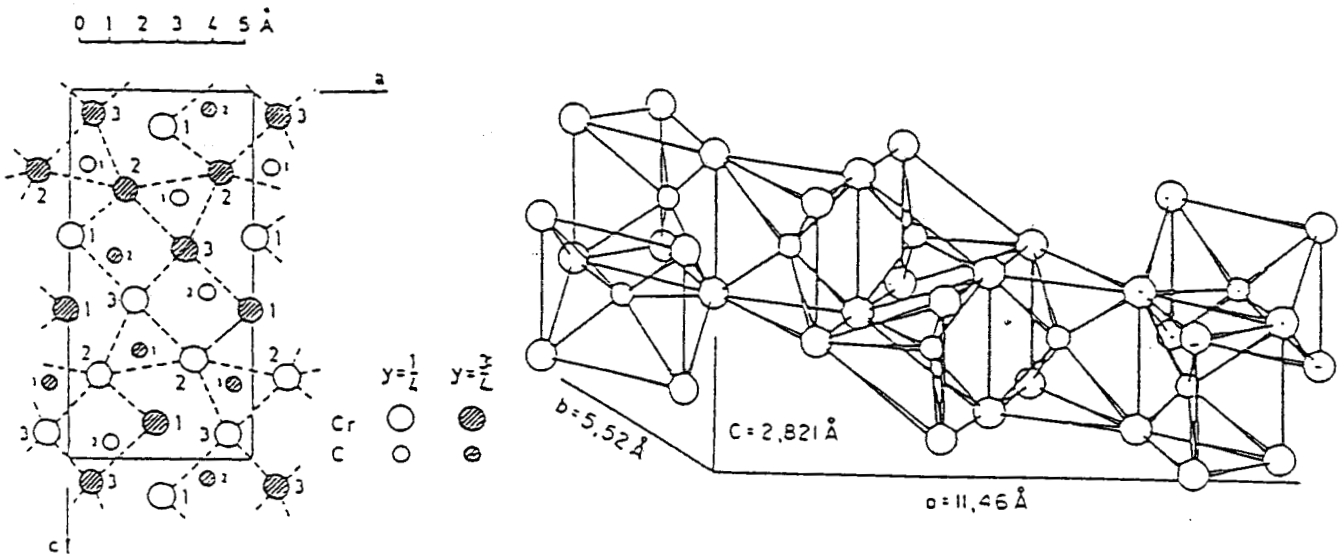


Figure 6 - Structure du carbure de chrome Cr_3C_2

II - SYNTHÈSES DES CARBURES DE METAUX DE TRANSITION

Les méthodes générales de préparation sont résumées dans le tableau 1. La première voie consiste à faire réagir le métal avec le carbone à haute température, en respectant les rapports C/Me et les températures données dans les diagrammes de phases. Les carbures ainsi obtenus présentent une très faible surface spécifique (de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) (19, 26, 27). Cette limitation dans la synthèse de phases très

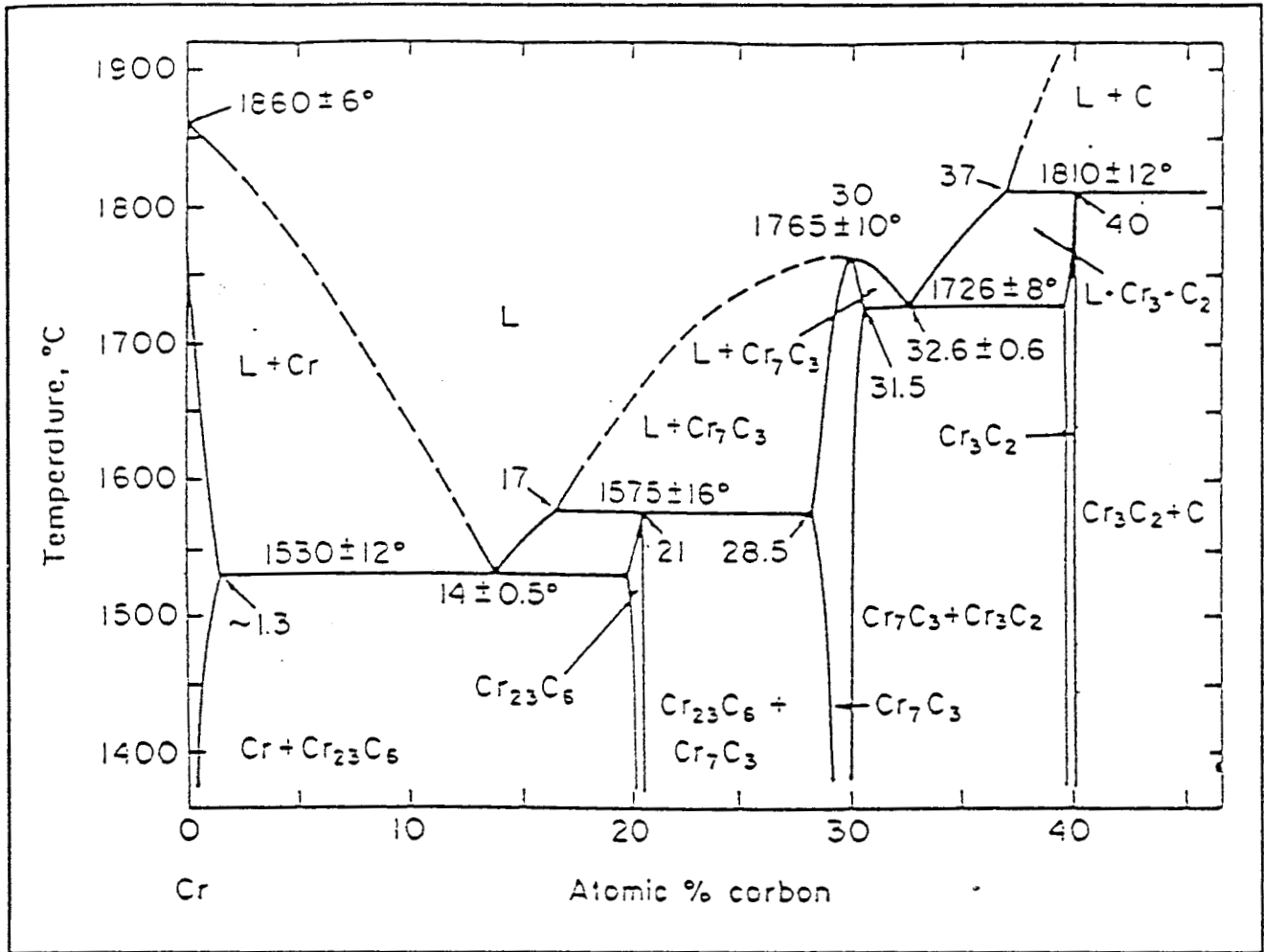


Figure 5 Diagramme de phases du système Cr-C (20)

- Cr_3C_2 Orthorhombique
- Cr_7C_3 Hexagonal
- Cr_{23}C_6 Cubique à faces centrées

Méthode	Réaction	Catalyseur	S.BET m ² g ⁻¹	Références
Réaction directe des métaux avec le carbone par fusion ou par frittage	$Me + C \longrightarrow MeC$	Cr ₃ C ₂ ; Mo ₂ C ; WC ; W ₂ C ; TaC ; ZrC	< 1,5	26-29 30 31
Réaction des oxydes de métaux avec le carbone en atmosphère réductrice	$MeO + C \xrightarrow{H_2} MeC + CO$	Mo ₂ C-WC		29
Réaction des métaux avec des gaz réducteurs	$Me + CO \longrightarrow MeC + CO_2$	WC ; W ₂ C ; Mo ₂ C	5 à 60	32 33
Réaction des oxydes de métaux avec des hydrocarbures en présence d'hydrogène	$MeO + C_XH_Y \longrightarrow MeC$	WC ; Mo ₂ C ; W ₂ C TiC ; Cr ₃ C ₂	4 à 200	34 35
Réaction de nitrures de métaux avec le méthane en présence d'hydrogène	$Me_2N + CH_4 \longrightarrow MeC$	WC _{1-X} ; Mo ₂ C	185-55	36 37
Décomposition de métaux carbonyles et réaction des halogénures en milieu réducteur	$Mo(CO)_6 + H_2$ ou CO ou nCH_4 $MoCl_6 + nCH_4$	MoC _X O _Y WC	20-60 15	13, 38 30

Tableau 1 - Principales méthodes générales de préparation des carbures de métaux de transition.

dispersées a longtemps constitué un handicap pour l'utilisation des carbures en catalyse hétérogène.

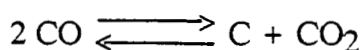
La deuxième voie a permis, à partir de précurseurs de type métaux carbonyles, halogénures et oxydes de métaux de transition, de préparer des carbures de grandes aires spécifiques avec des surfaces peu contaminées en carbone libre et en oxygène. En effet, PALANKER et COLL (28) ont optimisé la préparation du précurseur acide tungstique (H_2WO_4) produit avec une aire spécifique de $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mais la réduction sous hydrogène à 550°C et la carburation par le monoxyde de carbone ramènent cette aire à $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

LECLERCQ et COLL (2, 13), en utilisant une méthode de condensation de vapeurs issues d'un mélange de gaz réactifs $Mo(CO)_6$ avec l'hydrogène ou le monoxyde de carbone, ont eu des tailles de particules d'oxycarbures de molybdène de l'ordre de 10 nm. Les surfaces spécifiques correspondantes varient entre 15 et $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

BOUDART et COLL (35, 37) ont préparé des carbures de tungstène et de molybdène à partir de précurseurs oxydes en programmation linéaire de température ; ils ont obtenu un carbure de molybdène Mo_2C dont l'aire spécifique est de $51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ils ont également préparé des carbures de tungstène WC_{1-X} et de molybdène Mo_2C à partir de nitrures W_2N et Mo_2N , avec des aires spécifiques de 100 à $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

OYAMA et COLL (39) ont étudié les paramètres de préparations des carbures des groupes IV et VI des métaux de transition et ont montré l'existence d'une corrélation entre la vitesse spatiale des gaz réactifs et l'aire spécifique des carbures et des nitrures. Le tableau 2 illustre cette corrélation dans le cas du carbure de molybdène Mo_2C .

LEMAITRE et COLL (32, 40) ont étudié la préparation des carbures de tungstène à partir du précurseur $WO_3, x H_2O$ sous courant d'un mélange $CO-CO_2$. Le rapport CO_2/CO et la température de carburation permettent d'obtenir des carbures d'aires spécifiques comprises entre 20 et $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ avec de faibles taux en carbone libre, puisque ce rapport régit l'équilibre de BOUDOUARD :



Cette réaction conduit à un dépôt de carbone superficiel qui peut désactiver le carbure lorsqu'on utilise le CO seul.

Catalyseur	Vitesse spaciale (h^{-1})		S.BET (m^2g^{-1})
	volumique (a)	molaire (b)	
Mo ₂ C	2600	9	29
Mo ₂ C	8600	28	36
Mo ₂ C	-	70	60
Mo ₂ C	31000	100	100
Mo ₂ N	2900	10	22
Mo ₂ N	14000	48	88
Mo ₂ N	55000	180	190

Tableau 2 - Effet de la vitesse spaciale sur la surface spécifique lors de la préparation de Mo₂C et Mo₂N

(a) : rapport du débit volumique du gaz carburant par le volume du précurseur.

(b) : rapport du débit molaire du gaz carburant par le nombre de moles de précurseur.

Les préparations des carbures de chrome se font essentiellement par union du carbone et du chrome ou ses oxydes (41). Le carbure de chrome Cr₇C₃ a été réalisé par action de CH₄ sur le chrome entre 600°C et 800°C (42).

PARIS et COLL (34) ont obtenu le carbure de chrome Cr₃C₂ à des températures comprises entre 800°C et 1000°C, en partant soit de l'oxalato-chromate d'ammonium, soit du formiate de chrome, ou de l'oxyde hydraté. Les surfaces spécifiques de ces carbures sont de l'ordre de 10 m²g⁻¹.

III - PRETRAITEMENTS THERMIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE DES CARBURES METALLIQUES

1 - Prétraitements thermiques

En catalyse hétérogène, il est important de tenir compte de l'état de la surface des carbures métalliques. En effet, lors des traitements de carburation, tout le carbone ne se trouve pas sous forme carbure mais une quantité parfois importante est déposée en surface sous forme de carbone "polymérique" dit carbone libre ou de contamination et

masque bien évidemment une partie de la surface active. D'autre part, lors de la passivation et de la remise à l'air des carbures, une partie de ceux-ci est réoxydée, essentiellement dans les premières couches superficielles. Leurs activités catalytiques dépendront naturellement de la présence en plus ou moins grande quantité de ce carbone de contamination et d'oxygène (10, 38, 43). Ces polluants peuvent être éliminés par deux techniques.

1-1 - Activation sous vide

KOJIMA et COLL (5, 45) ont montré que l'activité catalytique des carbures augmente quand le taux d'oxygène superficiel diminue. Ils ont évoqué également qu'en chauffant sous vide, à 1000°C pour TiC et TaC et de 600°C à 700°C pour W₂C, WC et Mo₂C, l'oxygène peut être éliminé, comme le prouvent les spectres X.P.S. des niveaux W_{4f} et O_{1s} (fig. 7).

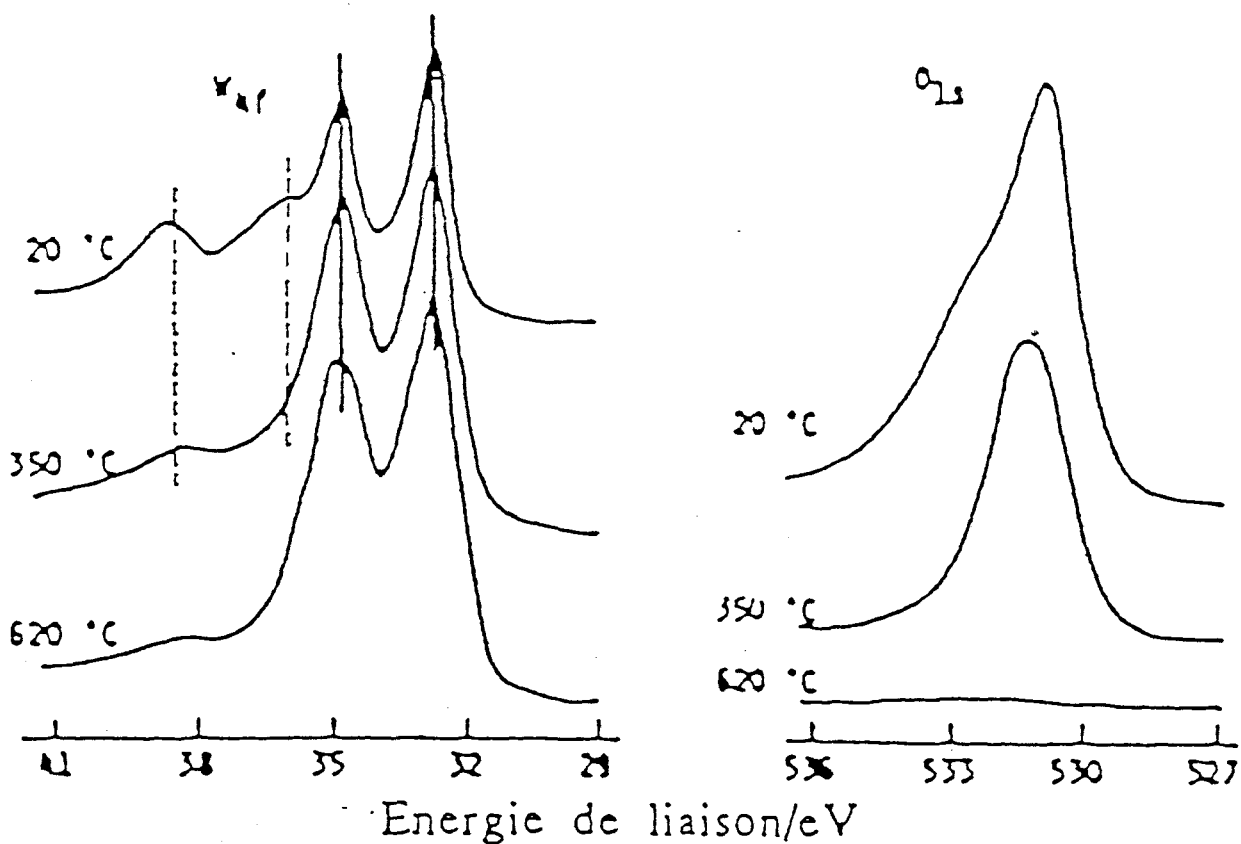


Figure 7 - Evolution des spectres X.P.S. des niveaux O_{1s} et W_{4f} par activation sous vide

- W_{4f} type carbure
- W_{4f} type oxyde

1-2 - Activation thermique sous hydrogène

L'élimination de l'oxygène superficiel des carbures a été obtenue par un traitement du WC sous hydrogène à 300°C (40) et du Mo₂C pendant 15 heures à 500°C (29). Cependant, l'élimination du carbone libre reste un grand problème pour les carbures métalliques en catalyse hétérogène.

Des études par T.P.R. et T.P.D. (46) ont montré que pendant l'activation de Mo₂C, il y a formation de H₂O, CO, CO₂, CH₄ et C₂H₆. Les auteurs en concluent que pendant la montée en température, une partie de l'oxygène superficiel diffuse dans le solide et réagit à des températures plus élevées avec le carbone de type carbure du réseau.

2 - Activité catalytique

Les carbures métalliques présentent des propriétés catalytiques différentes pour deux groupes de réactions (1) :

- les réactions d'oxydation pour lesquelles les carbures sont moins actifs que leurs métaux parents telles que l'oxydation de l'hydrogène (30), du monoxyde de carbone (26) et de l'ammoniac (47),

- les réactions en atmosphère réductrice (hydrocarbures, monoxyde de carbone en présence d'hydrogène) (Tableau 3) qui sont plus typiques de la catalyse par les métaux nobles et pour lesquelles les carbures sont plus actifs que leurs métaux parents.

Les premières réactions sur les carbures métalliques ont été des réactions de déshydrogénation du cyclohexane (11) et de l'éthylbenzène en styrène (12).

Un peu plus tard, en étudiant l'activité des métaux de transition pour les réactions d'isomérisation et d'hydrogénolyse du triméthyl 1-1-3 cyclopentane, MULLER et GAULT (7) ont remarqué que l'activité se modifiait après une période d'induction et que la sélectivité était en faveur de la formation du xylène, ce qui est plus caractéristique du Pt et du Pd que du tungstène. La formation de carbure pouvait expliquer le changement d'activité et de sélectivité du tungstène. D'autre part, SINFELT et COLL (12) ont montré que l'activité du carbure de molybdène Mo₂C était environ 60 fois plus grande que celle du métal parent dans l'hydrogénolyse de l'éthane et ressemblait à celle du ruthénium. De même, LEVY et BOUDARD (52) ont trouvé des analogies qualitatives entre l'activité du carbure de tungstène et le platine dans l'isomérisation du néopentane. LECLERCQ et COLL (2, 13) ont mis en évidence des similitudes entre le carbure de molybdène et le ruthénium dans la synthèse d'hydrocarbures avec le mélange CO/H₂.

Plus récemment, dans une mise au point bibliographique, OYAMA et HALLER (39) ont comparé l'activité des carbures métalliques à celle des métaux nobles de la mine du platine dans les réactions les plus étudiées :

Catalyseur	Prétraitement	Réaction	Références
TiC ; TaC ; Mo ₂ C	1100°C sous vide 600°C sous vide	CO + H ₂	4, 45
Mo ₂ C ; MoO _x C _y	Recirculation de nC ₄ + H ₂ ou CO + H ₂	Méthanation de CO	13
MoO _x C _y	CH ₄ - H ₂ à 350°C et sous vide	CO + H ₂ Hydrogénolyse de C ₂ H ₆	48, 49
TaC	1100°C sous vide	Hydrogénation de C ₂ H ₄	5
TiC ; TaC ; HfC ; ZrC ; NbC W ₂ C	1100°C sous vide 600°C sous vide	Hydrogénation de C ₂ H ₄	10
Mo ₂ C	H ₂ entre 160°C et 600°C	Hydrogénation de C ₂ H ₄	46, 50
WC ; W ₂ C	300°C sous H ₂	Hydrogénation de C ₂ H ₄ et déshydrogénation de C ₆ H ₁₂	51
TiC _x (0,6 < x < 0,95)	H ₂	Hydrogénation de C ₃ H ₆	27
TaC	1000°C sous vide	Hydrogénation de C ₆ H ₆	43, 44
WC	300°C sous H ₂	Isomérisation de néopentane et de diméthyl 2-2- propane Oxydation de H ₂	52

Tableau 3 - Prétraitements et réactions tests des carbures de métaux de transition

- les réactions d'hydrogénation de l'éthylène (5, 10, 46, 50, 51), du propène (27) 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 (43, 44),
- les réactions de déshydrogénation du cyclohexane (51) et de l'éthylbenzène (31),
- les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation d'hydrocarbures saturés qui peuvent modéliser les réactions de réformage pétrolier (52, 53).

Pour toutes ces réactions qui font référence à des carbures massiques, les activités restent très inférieures à celles du platine. Pourtant, récemment, RIBEIRO et COLL (53) ont trouvé que les carbures WC et W_2C pouvaient présenter des activités plus élevées que le platine ou le ruthénium dans l'isomérisation du néopentane en isopentane lorsque ces carbures sont modifiés par adsorption d'oxygène. Initialement WC fraîchement préparé et débarassé du carbone polymérique ne conduit qu'à l'hydrogénolyse du néopentane. L'adjonction d'oxygène par quantités croissantes conduit à l'inhibition de l'hydrogénolyse et augmente la sélectivité en isomérisation jusqu'à 80 %. Des études cinétiques par traçage isotopique (53) d'autres réactions d'hydrocarbures saturés comme l'heptane, le diméthyl 3-3 pentane et le méthylcyclohexane ont montré que l'isomérisation des alcanes se fait selon un mécanisme de migration de méthyle, d'intermédiaires réactionnels insaturés.

Par conséquent, les carbures de tungstène, modifiés par l'oxygène, catalysent à la fois la déshydrogénation et les réactions d'ion carbénium montrant ainsi la nature bifonctionnelle de ces surfaces de carbures oxydées (54).

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES CATALYSEURS

1 - Matériaux

Les matériaux utilisés pour la synthèse des carbures sont :

- le métatungstate d' ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (FLUKA) d'une pureté supérieure à 97%,
- l'oxyde de tungstène WO_3 (FLUKA) d' une pureté de 99,9%,
- l'oxyde de molybdène MoO_3 (FLUKA) a une pureté de 99,5%,
- l'oxyde de chrome Cr_2O_3 (PROLABO) de 99% de pureté,
- le nitrate de nickel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O})$ (RHONE POULENC),
- l'alumine Degussa oxide dont les principales impuretés sont : SiO_2 , TiO_2 (<1%) et Fe_2O_3 avec une aire spécifique de $100\text{m}^2/\text{g}$.

2 - Dispositif expérimental

La préparation des carbures des métaux de transition du groupe VI a lieu dans un réacteur à lit fixe, de type dynamique à flux continu et à pression atmosphérique (Fig. 8). Avant d'atteindre le réacteur, tous les gaz sont purifiés :

- l'azote par simple passage sur du cuivre en bâtonnets, chauffé à 350°C , se libère des traces d'oxygène, puis de son humidité en passant par un piège rempli de tamis moléculaire 13 X,
- l'hydrogène est débarrassé de ses impuretés en passant dans un filtre rempli de tamis moléculaire 13 X,
- le méthane de qualité N30 (pureté 99,9 %) est également purifié en passant par un filtre de tamis moléculaire 4 A,
- l'air comprimé est séché sur des tamis moléculaires 13 X.

Les gaz, dont les débits sont mesurés à l'aide de débitmètres à film de savon, sont analysés à la sortie du réacteur par chromatographie en phase gaz.

3 - Analyses chromatographiques

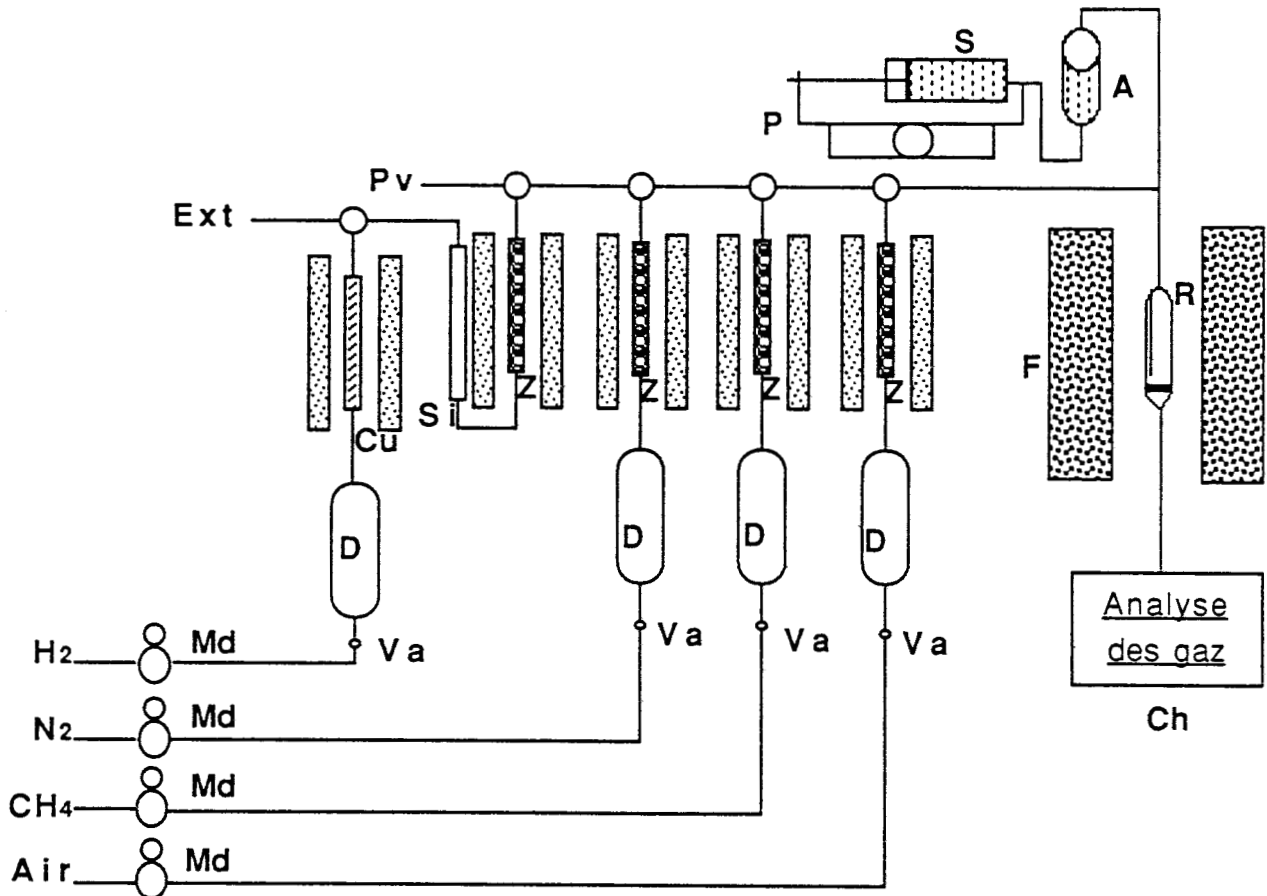
L'appareil de chromatographie en phase gaz utilisé est un "GC-9A SHIMADZU", équipé de deux injecteurs, deux détecteurs à ionisation de flamme (FID) et un détecteur catharométrique (TCD).

Conditions d'analyses

Pendant la préparation des carbures, les gaz émis sont envoyés périodiquement dans une colonne remplie de tamis moléculaires "carbosphère".

La présence de l'hydrogène parmi les gaz analysés impose le choix d'un gaz vecteur dont la conductivité thermique est plus faible que celle de l'hydrogène (Tab. 4) :

Les conditions d'analyses sont les suivantes :



- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| A : Ampoule | Pv : Pompe à vide |
| Ch : Chromatographe | R : Réacteur |
| Cu : Cuivre | Va : Vanne Aiguille |
| D : Débitmètre | S : Seringue |
| F : Four | Si : silice |
| Md : Manomètre détenteur | Z : Tamis moléculaire |
| P : Perfuseuse | |

Figure 8 : Dispositif expérimental de préparation et tests catalytiques

- débit du gaz vecteur (Argon) : 30 cc/min
- température du détecteur : 120°C
- température de l'injecteur : 100°C
- température de la colonne : 90°C
- courant des filaments fixé à : 60 mA

Les surfaces obtenues par un intégrateur Spectra Physics 4270 permettent de suivre l'évolution de composition des gaz émis en fonction de la température.

Gaz vecteur	C.T. à 100°C Cal/Cm sec deg 10 ⁵	C.T. relative à He = 100
Argon	5,2	12,5
Helium	41,6	100,0
Hydrogène	53,4	128,0
Azote	7,5	18,0

Tableau 4 - Conductivité thermique des gaz vecteurs (55)

II - REACTION THERMOPROGRAMMEE (T.P.R.)

L'étude de la réduction thermoprogammée de l'oxyde de tungstène par l'hydrogène a été effectuée dans un réacteur en quartz (Fig. 9.a). Avant de parvenir au réacteur, le mélange gazeux (Argon-hydrogène) passe dans le TCD par la voie de référence, traverse l'échantillon qui se trouve placé entre deux tampons de laine de quartz dans le réacteur, passe dans un piège contenant du tamis moléculaire 13X à 77K (pour être débarrassé de H₂O, qui peut être formée soit par réaction de l'hydrogène avec l'échantillon, soit par désorption thermique) et enfin traverse la voie d'analyse du TCD (IGC 11 Delsi). Le signal obtenu à la sortie du TCD exprime toute variation de la concentration d'hydrogène entre la voie de référence et la voie d'analyse. Les données issues du thermocouple et du TCD sont transmises à une centrale d'acquisition HP 3421 A puis retraitées par un microordinateur HP 85.

La figure 9.b donne un exemple de T.P.R.

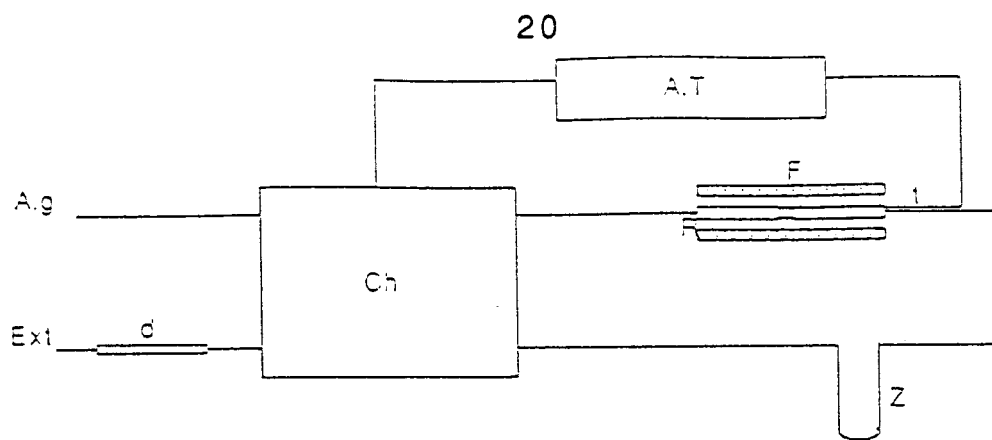


Figure 9.a - Montage d'étude des réactions thermoprogammées

- A.g : Arrivée des gaz
- A.T. : Acquisition et traitement
- Ch : Chromatographe
- d : Débitmètre
- Z : Tamis 13X à 77K
- Ext : Sortie vers l'extérieur
- F : Four
- R : Réacteur
- t : Thermocouple

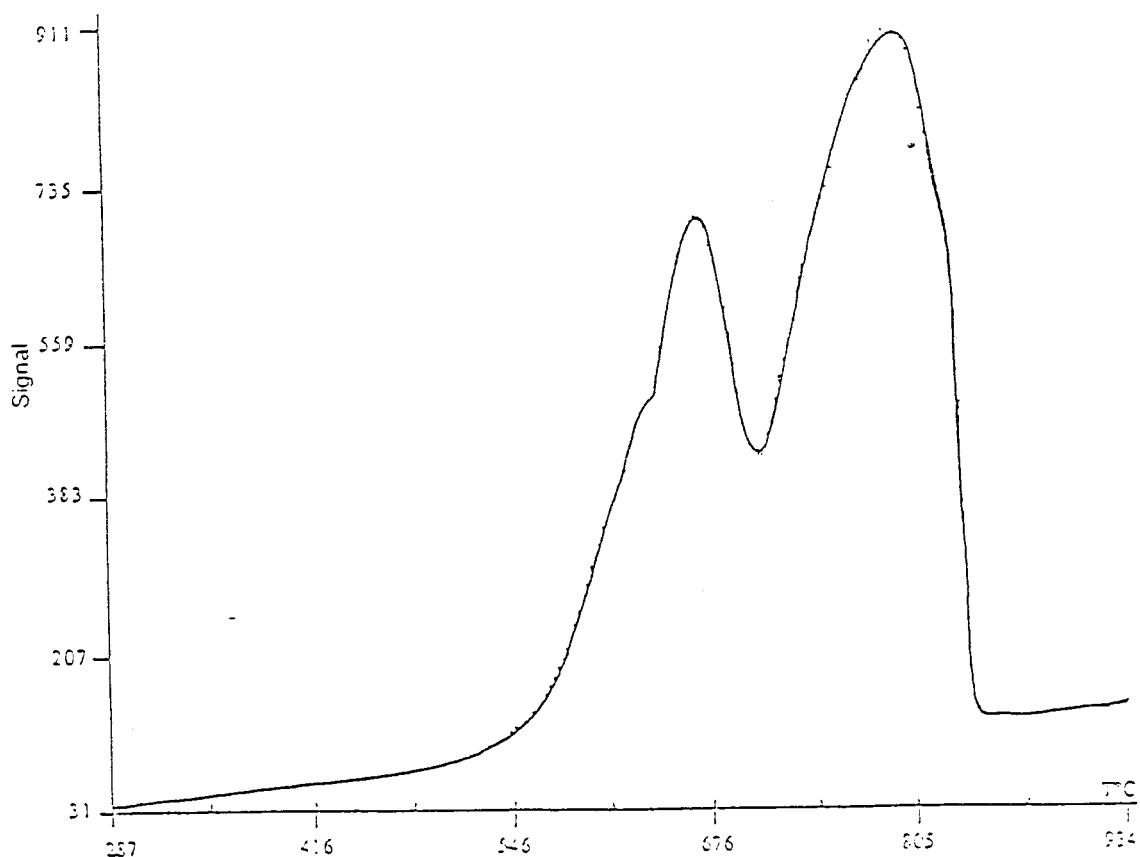


Figure 9.b Courbe de T.P.R de la réduction de l'oxyde de tungstène WO_3 en W métal par le mélange $H_2(30\%)/Ar$ à $5^\circ C/mn$
masse= 64 mg

III - ANALYSE GRAVIMETRIQUE

Le montage utilisé est représenté sur la figure 10. Il comporte un système de vide pour dégazer l'échantillon, un système de gaz de prétraitement et une partie de mesure constituée d'une microbalance électronique SARTORIUS.

Pendant le prétraitement sous hydrogène, la perte de masse de l'échantillon est repérée en fonction de la température ou en fonction du temps à température constante.

IV - CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS

1 - Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S.)

A - But

Cette technique permet essentiellement d'obtenir des informations sur l'état et l'environnement d'un atome, en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques, par détection des photons issus d'un bombardement de rayons X.

B - Principe

L'échantillon est exposé à des rayons X monochromatiques d'énergie $h\nu$. (Fig. 11).

La mesure des énergies cinétiques E_{ci} des photoélectrons émis conduit aux valeurs des énergies de liaisons E_{li} en vertu de la conservation de l'énergie :

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

C - Analyse qualitative

Le résultat d'une analyse X.P.S. est un spectre composé de raies (fig. 12). Les raies de base sont naturellement les photopics résultant de l'extraction d'électrons de coeur de chaque élément. Ces photopics se présentent sous forme de singulets ($C1s$, $O1s$, $Al2p$) ou de doublets ($W4f_{5/2-7/2}$, $Mo3d_{3/2-5/2}$, $Cr2p_{1/2-3/2}$) suite à une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques par couplage spin-orbital (L-S). Mais à côté de ces photopics se trouvent des pics satellites aux plus basses énergies d'origines diverses, et des pics "Auger" dont l'énergie cinétique ne dépend pas de celle des rayons X incidents. Aussi aux basses énergies apparaît une augmentation du fond continu liée aux pertes d'énergies provoquées par les multiples interactions que subissent les électrons.

C.1 - Déplacements chimique des électrons de coeur

L'analyse X.P.S. met en évidence de légères variations en énergie des photopics d'électrons de coeur, qui reflètent l'environnement chimique et l'état d'oxydation de

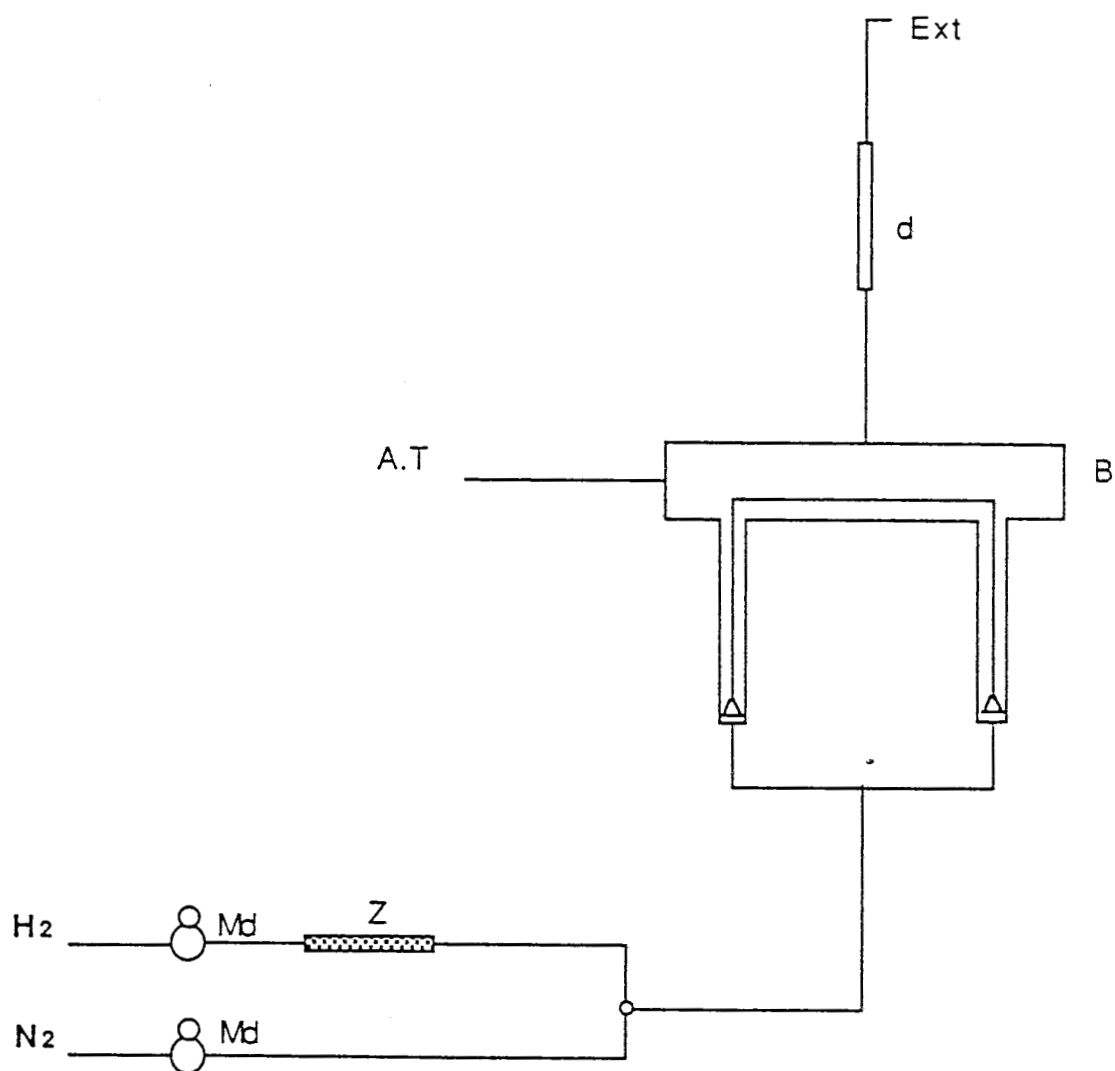


Figure 10 - Montage de thermogravimétrie

A.T : Acquisition et traitement

B : Balance

d : Débitmètre

Md : Manomètre détenteur

Z : Platine sur zéolithe

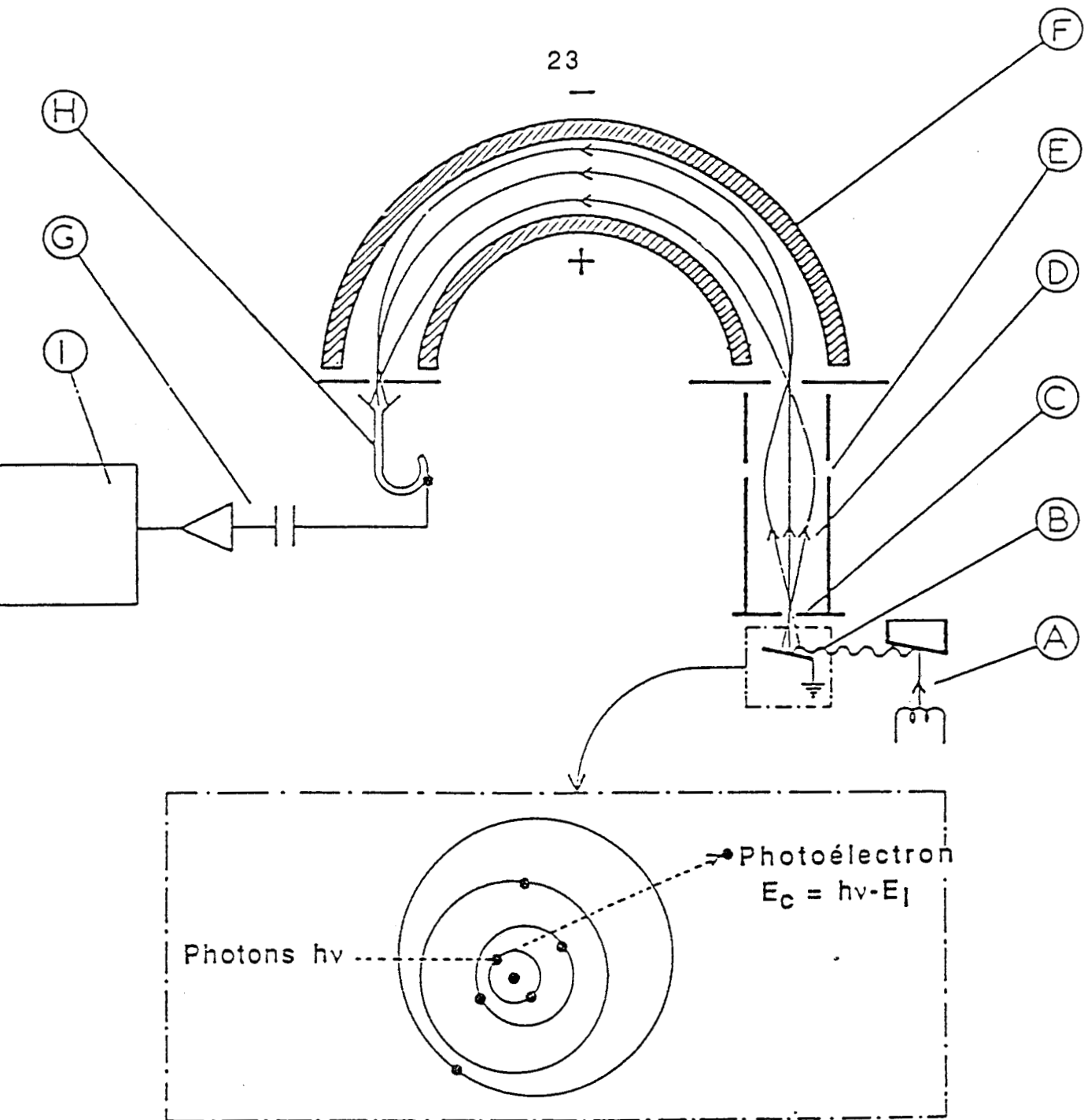
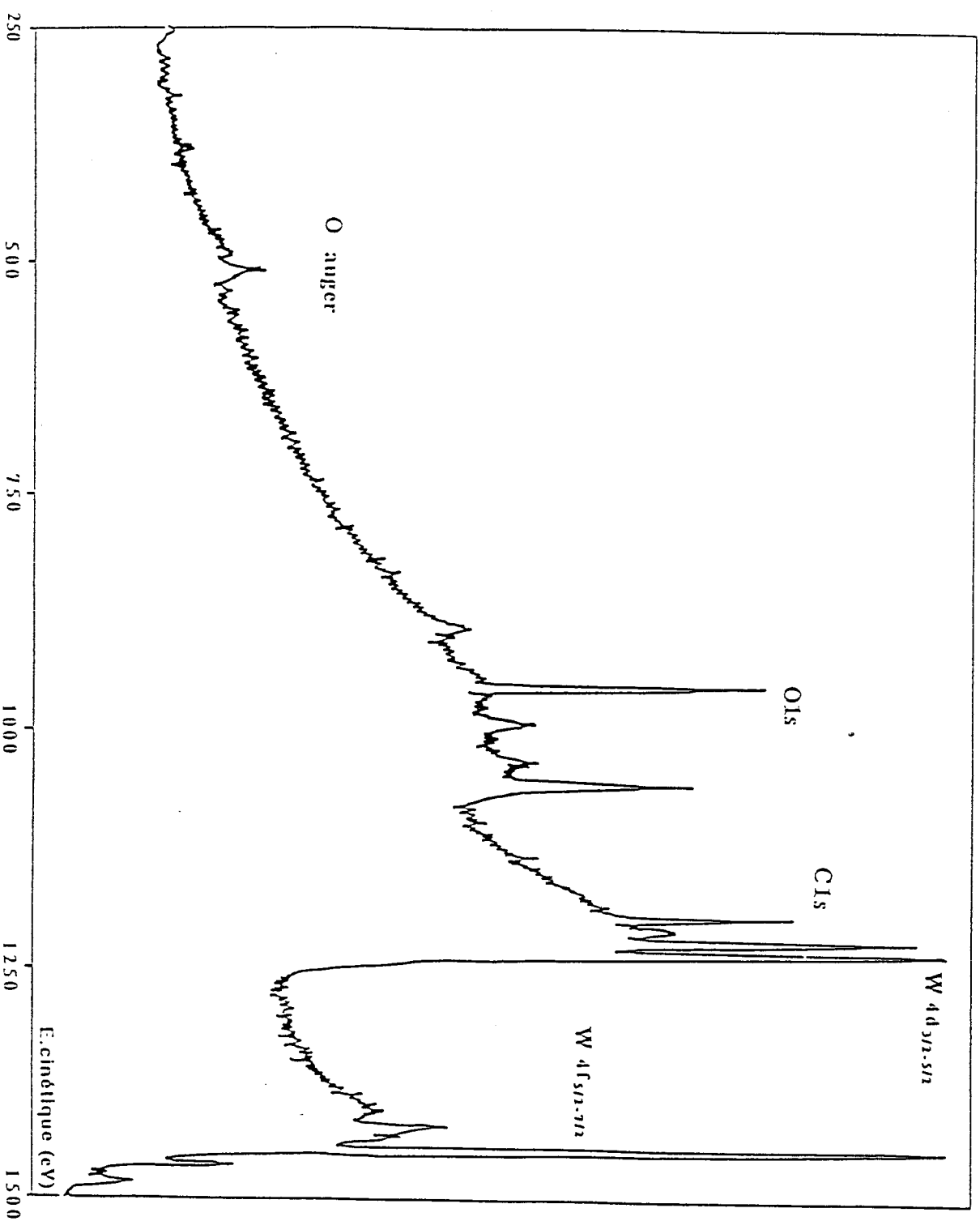


Figure 11 - Principe et schéma d'un spectromètre de photoélectrons

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

Figure 12 Spectre photoélectronique dans le domaine des énergies cinétiques de 250 à 1500 eV du catalyseur KB1



l'élément étudié. Ces déplacements qui peuvent dépasser 10 eV, mais souvent se limitent à quelques eV, traduisent les variations énergétiques des électrons du coeur de l'atome en fonction des états de valence.

C.2 - Détermination de l'énergie de liaison

L'énergie de liaison E_{li} d'un électron est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour le monter au niveau de Fermi. Pour avoir une énergie cinétique nulle, l'électron subit une énergie ϕ_{sp} (fonction travail du spectromètre), si bien que son énergie cinétique au moment de l'analyse est :

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

d'où

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

La relation II' montre que l'énergie de liaison de l'électron est liée à l'énergie cinétique mesurée par la constante ϕ_{sp} . Cette constante dépend des états de surface, des adsorptions et de l'effet de charge. Afin d'éviter l'évaluation de la fonction travail ϕ_{sp} , on a déterminé toutes les énergies de liaisons par rapport à une énergie de référence, celle du niveau 1s du carbone de contamination. En effet :

$$\begin{aligned} E_{lC1s} &= h\nu - E_{cC1s} - \phi_{sp} \\ E_{li} &= h\nu - E_{ci} - \phi_{sp} \end{aligned}$$

Par différence :

$$E_{li} - E_{lC1s} = E_{cC1s} - E_{ci}$$

L'énergie de liaison est donc égale à :

$$E_{li} = E_{lC1s} + E_{cC1s} - E_{ci} \quad (III)$$

D - Analyse quantitative

On peut écrire une expression du taux de comptage des photoélectrons reçus par le détecteur (fig. 11), issus d'une couche électronique d'un élément situé à une profondeur x et d'épaisseur dx :

$$dI = F. \sigma. N. T. \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) dx \quad (\text{IV})$$

où F = flux de photons incidents

σ = section de capture efficace (Tab. 5)

N = densité atomique

T = facteur de transmission du spectromètre

λ = libre parcours moyen de l'électron

Dans le cas de matériaux d'épaisseur infinie, l'expression IV conduit à la relation :

$$I = F. \sigma. N. T. \lambda \quad (\text{V})$$

Les valeurs des sections de capture σ dépendent de la raie excitatrice et du niveau électronique, elles ont fait l'objet de calculs théoriques par SCOFIELD (56) et de déterminations expérimentales (57) (Tab. 5).

Elément	Section de capture
C1s	1
W4f _{5/2-7/2}	4,32 + 5,48 = 9,80
W5p _{3/2}	0,811
Mo3d _{3/2-5/2}	3,88 + 5,62 = 9,50
Cr2p _{1/2-3/2}	3,98 + 7,69 = 11,67
O1s	2,93
Al2p	0,5371

Tableau 5 - Sections de capture des éléments étudiés selon SCOFIELD (56)

Les libres parcours moyens ont fait l'objet de modélisation par DENCH (58) et par PENN (59). EBEL (60), à partir des résultats de PENN, établit l'expression empirique suivante :

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

a : est une constante qui dépend du matériau étudié.

Le facteur de transmission du spectromètre utilisé dans le cadre de cette étude est proportionnel à l'énergie cinétique :

$$T(E) \approx E$$

En tenant compte des considérations précédentes, l'expression V devient :

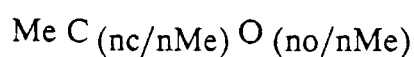
$$I = K. N. \sigma. E^{1,77} \quad (V')$$

Pour un oxycarbure de composition chimique Me C_x O_y, il est possible de déterminer la stoechiométrie superficielle à partir des intensités des photopics de tous les éléments de surface :

$$\frac{n_C}{n_{Me}} = \frac{I_C}{I_{Me}} * \frac{\sigma_{Me}}{\sigma_C} * \frac{E_{C_{Me}}^{1,77}}{E_{C_C}^{1,77}}$$

$$\frac{n_O}{n_{Me}} = \frac{I_O}{I_{Me}} * \frac{\sigma_{Me}}{\sigma_O} * \frac{E_{C_{Me}}^{1,77}}{E_{C_O}^{1,77}}$$

La formule globale superficielle est donc :



L'intensité du photopic du $W_{4f_{7/2-5/2}}$ est perturbée par le photopic $W_{5p_{3/2}}$ dont la contribution peut être théoriquement éliminée :

$$I_{W_{4f}} = \frac{9,8 I_W}{9,8 + 0,811} = 0,924 I_W$$

Pour un mélange de phases oxyde et carbure, le photopic W_{4f} présente autant de doublets que de phases présentes (idem pour Mo_{3d} et Cr_{2p}). La décomposition spectrale permet d'évaluer la contribution au signal total de la phase carbure à partir de l'intensité du pic $W_{4f_{7/2}}$ ($Mo_{3d_{5/2}}$ - $Cr_{2p_{3/2}}$) :

$$I_W = \frac{I_{W_{4f_{7/2}}} (4,32 + 5,48)}{5,48} = 1,788 I_{W_{4f_{7/2}}}$$

$$I_{Mo} = \frac{I_{Mo_{3d_{5/2}}} (3,88 + 5,62)}{5,62} = 1,690 I_{Mo_{3d_{5/2}}}$$

$$I_{Cr} = \frac{I_{Cr_{2p_{3/2}}} (3,98 + 7,69)}{7,69} = 1,518 I_{Cr_{2p_{3/2}}}$$

2 - Analyse par diffraction de rayons X

L'échantillon en poudre tassée dans un capillaire, est placé au centre d'une chambre photographique cylindrique. On fait tomber un pinceau de rayons X monochromatiques, de longueur d'onde λ fixée, les rayons diffractés par l'échantillon forment des cônes concentriques d'angle solide égal à $4.\theta$. L'intersection de chaque cône avec le film photographique cylindrique donne deux raies symétriques dont l'écartement est proportionnel à $4.\theta$.

En vertu de la loi de BRAGG :

$$\lambda = 2 d_{h.k.l} \sin(\theta)$$

Il est possible de calculer la distance réticulaire d_{hkl} , d'indices de miller h, k, l , à partir des mesures de l'angle de diffraction.

L'ensemble des raies obtenues sur le film permet d'identifier les phases analysées par comparaison des distances réticulaires calculées et celles données par les fiches J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3 - Mesure de la surface spécifique

La mesure de quantité d'un gaz inerte (N_2, Ar) physisorbé par la surface d'un catalyseur permet de calculer son aire spécifique (m^2/g).

En effet, la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.) (61, 62, 63), basée sur l'équation ci-dessous, permet l'évaluation de la quantité de gaz correspondant à la monocouche :

$$\frac{P}{Na (Po - P)} = \frac{1}{Nm \cdot C} + \frac{C - 1}{Nm \cdot C} * \frac{P}{Po}$$

où P : est la pression mesurée à l'équilibre.

Po : est la tension de vapeur du gaz à 77 K.

Na : est la quantité de gaz adsorbée.

Nm : est la quantité de gaz correspondante à la monocouche.

C : est une constante.

La surface occupée par une molécule d'azote étant de $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$ et connaissant le nombre de molécules adsorbées à la monocouche : Nm , la surface spécifique, est obtenue en utilisant la relation :

$$SBET = 16,2 \cdot 10^{-20} * \frac{Nm}{M}$$

avec M = masse du catalyseur.

4 - Mesure de chimisorption de CO

Mode opératoire :

Les mesures de chimisorption sont effectuées dans un montage volumétrique (Fig. 13). Le catalyseur est placé dans le réacteur, réduit à température constante ($500^\circ C \rightarrow 800^\circ C$) puis dégazé à $400^\circ C$ sous une pression de 10^{-6} Torr.

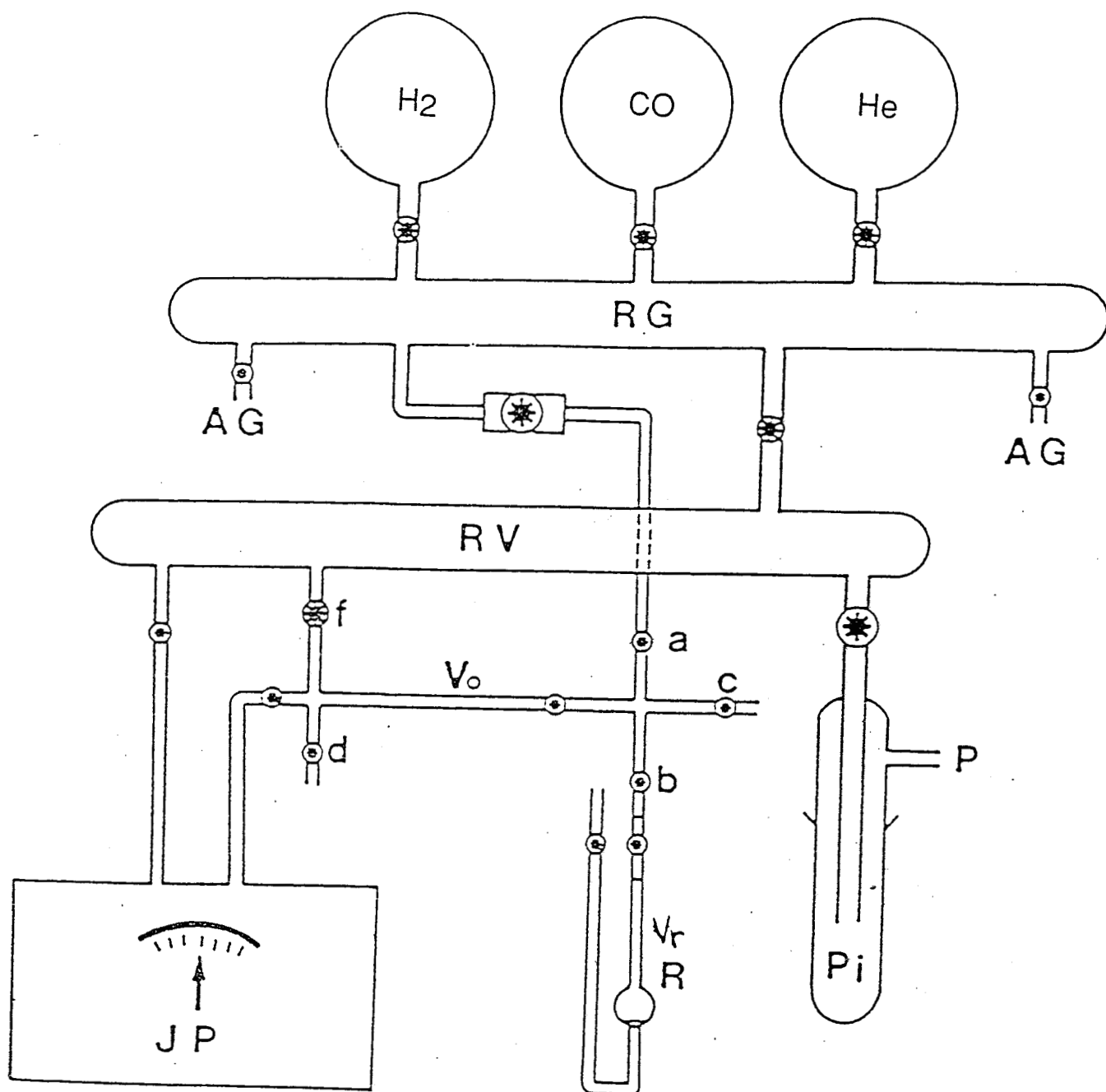


Figure 13 - Schéma du montage volumétrique d'adsorption des gaz

H ₂	: Hydrogène	V _o	: Volume étalon
CO	: Monoxyde de carbone	R	: Réacteur
He	: Hélium	P	: Pompe
RG	: Rampe à gaz	Pi	: Piège à azote liquide
RV	: Pompe à vide	JP	: Jauge de pression
AG	: Arrivée des gaz		

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le catalyseur est soumis à des pressions croissantes du monoxyde de carbone CO.

Le premier point de l'isotherme (Fig. 14) est déterminé comme suit :

- remplissage du volume étalon (V_0) par le monoxyde de carbone à la pression P_1 et à la température T_1 ,

- mise en contact de CO avec le catalyseur, puis mesure de la pression P_2 "à l'équilibre" à la température T_2 .

Le nombre de moles de CO chimisorbé par gramme de catalyseur à la pression d'équilibre P_2 est donné par la relation :

$$n_{\text{CO}} = \frac{1}{m \cdot R} \left(\frac{P_1 \cdot V_0}{T_1} - \frac{P_2 (V_0 + V_R)}{T_2} \right)$$

Où m : désigne la masse du catalyseur

R : la constante des gaz parfaits

V_0 : le volume étalon

V_R : le volume du réacteur

L'extrapolation à pression nulle représente la quantité de CO chimisorbée sous forme de la monocouche sur le catalyseur.

La figure 14 donne un exemple d'adsorption de CO sur le catalyseur KB1 ; la quantité adsorbée à pression nulle est de $22,5 \mu\text{mole/g}$.

5 - Réactions tests

A - Réactif

Le méthyl-2 pentane a été fourni par la Société FLUKA, il est de qualité "purissimum", de teneur supérieure à 99,5 %.

B - Mode opératoire

Les réactions sont réalisées dans un réacteur à flux continu, à pression atmosphérique (Fig. 8). L'hydrocarbure est injecté à l'aide d'un perfuseur rempli de mercure. Ce dernier est poussé dans une ampoule intermédiaire contenant

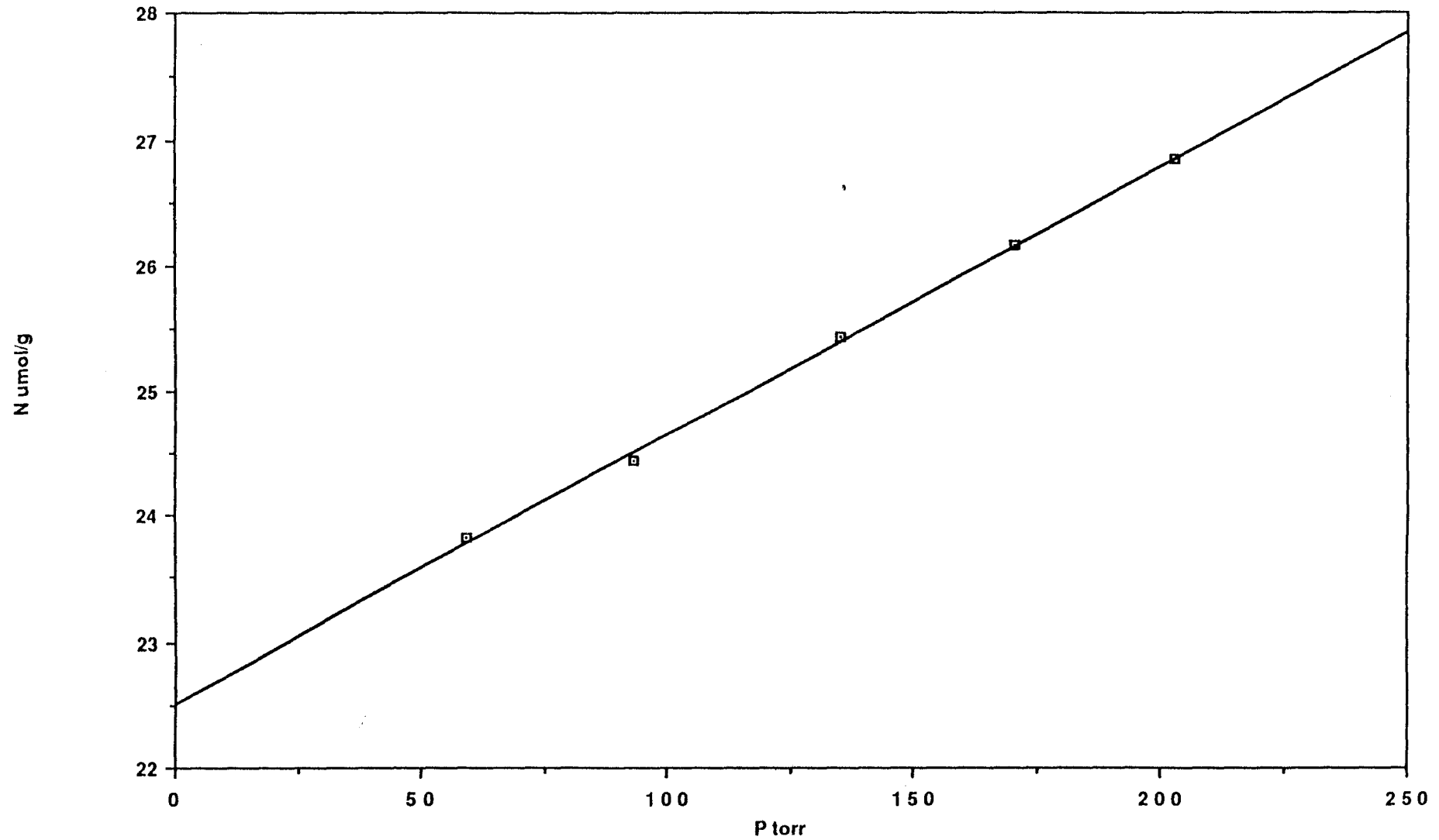


Figure 14 Isotherme d'adsorption de CO sur le catalyseur KB1 après traitement sous hydrogène à 800°C et dégazage à 400°C

l'hydrocarbure qui est ainsi injecté en amont du réacteur par une aiguille piquée dans une pastille en néoprène.

C - Conditions opératoires

Les produits de la réaction de l'hydrogène avec le méthyl-2 pentane en présence des carbures ont été analysés dans un chromatographe Shimadzu GC9A à programmation de température, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

La colonne utilisée est remplie de squalane à 10 % sur sphérone. Sa longueur est de 3 mètres et son diamètre est de 1/8 de pouce. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- débit de gaz vecteur (azote) : 7 cc/mn.
- température de l'injecteur et du détecteur : 120°C.
- la température du four suit le programme ci-dessous :

t1 = 6mn	T1 = 50°C	G1 = 20°C/mn
t2 = 5mn	T2 = 60°C	G2 = 10°C/mn
t3 = 10mn	T3 = 110°C	

G = représente le gradient de montée en température.

D - Réaction entre l'hydrogène et le méthyl-2 pentane

Les catalyseurs à base de carbures WC, W₂C, Mo₂C et Cr₃C₂ ont été testés dans la réaction du méthyl-2 pentane avec l'hydrogène.

Les principales réactions intervenant lors de ces tests sont :

- l'hydrogénolyse du méthyl-2 pentane conduisant à des produits plus légers obtenus par rupture des liaisons carbone-carbone,
- l'isomérisation, dont les produits principaux sont le diméthyl-2,3 butane, le méthyl-3 pentane et l'hexane,
- la déshydrocyclisation qui permet de transformer le méthyl-2 pentane en méthylcyclopentane, cyclohexane,
- l'homologation qui augmente la chaîne carbonée d'un alcane.

Les vitesses des différentes réactions sont exprimées comme précédemment en vitesse de transformation du méthyl-2 pentane en chacun des produits de réaction regroupés par type de réaction.

La vitesse globale est la somme des vitesses des réactions principales :

$$V_T = V_H + V_1 + V_D + V_0$$

où V_H = vitesse d'hydrogénolyse

V_1 = vitesse d'isomérisation

V_D = vitesse de déshydrocyclisation

V_0 = vitesse d'homologation

E - Mode d'expression de l'activité

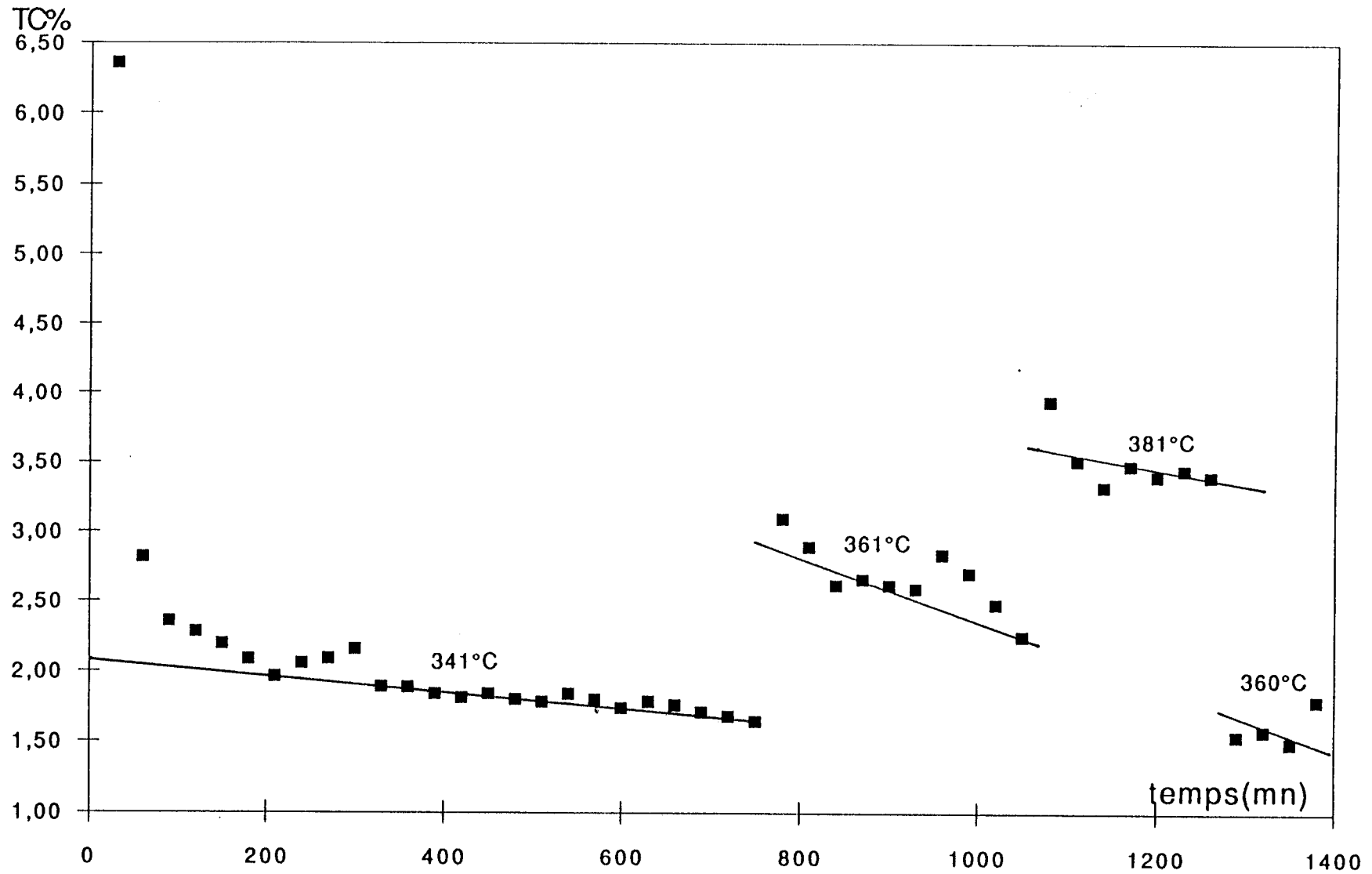
On envoie sur le catalyseur à la température de réaction choisie, un mélange d'hydrogène et de méthyl-2 pentane. On trace la courbe du taux de conversion en fonction du temps (courbe d'encrassement (fig. 15)). L'extrapolation de la partie linéaire à temps de travail nul, donne le taux de conversion τ_0 .

On modifie la température et on détermine un nouveau segment linéaire ; le taux de conversion à cette nouvelle température est calculé à partir de la relation :

$$\tau_{on} = \tau_{on-1} * \frac{\tau_n}{\tau_{n-1}}$$

où τ_n et τ_{n-1} sont obtenus par extrapolation des parties linéaires des courbes d'encrassement à un temps t situé entre les deux créneaux.

Figure 15 Taux de conversion du méthyl-2 pentane sur le carbure de molybdène Mo₂C
PH₂ = 0,9 atm PCH₄ = 0,1 atm



1ère partie

Préparation des carbures de tungstène, de molybdène et de chrome par réaction thermoprogrammée avec le mélange méthane (20 %) - hydrogène et caractérisation.

La synthèse des carbures massiques comporte les étapes suivantes :

- Prétraitement du précurseur (oxyde ou sel d'ammonium) sous azote,
- Réduction de l'oxyde sous hydrogène,
- Carburation sous un mélange CH_4/H_2 après réduction ou carburation directe de l'oxyde,
- Passivation sous un mélange O_2/N_2 .

Ces différentes étapes ont été successivement étudiées dans ce chapitre. L'influence des différents paramètres pouvant influencer sur la qualité du carbure métallique afin d'obtenir une structure bien définie fera l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE I

SUIVI DES PREPARATIONS PAR REACTION THERMOPROGRAMMEE

I-1 CARBURE DE TUNGSTENE

Les carbures de tungstène sont préparés à partir de l'oxyde de tungstène WO_3 ou à partir du métatungstate d'ammonium $(NH_4)_6 H_2 W_{12}O_{40}$, à des températures comprises entre $600^\circ C$ et $900^\circ C$.

Deux séries de catalyseurs ont été préparées :

- La série KR où le précurseur préalablement traité sous azote à $500^\circ C$ pendant 10 heures est réduit sous courant d'hydrogène à $600^\circ C$ pendant 10 heures et est soumis à un mélange carburant " CH_4/H_2 ".

- La série KB est constituée d'échantillons soumis au mélange " CH_4/H_2 " après un traitement sous azote à $500^\circ C$ pendant 10 heures sans réduction à l'hydrogène.

I-1-1 Etude thermogravimétrique du prétraitement

Le précurseur métatungstate d'ammonium (masse de départ = 34,6 mg) est traité sous courant d'azote ($DN_2 = 4$ l/h) en programmation linéaire de température avec un gradient de 60 K/h jusqu'à $800^\circ C$.

La figure I-1 représente les pertes relatives $\Delta m/m$ de la masse du précurseur en fonction de la température.

Dans le tableau I-1 sont reportées les pertes relatives et absolues en fonction de la température. La formule chimique du composé de départ annoncée par le fabricant FLUKA est $(NH_4)_6 H_2 W_{12} O_{40}$. Cependant la littérature (64) indique pour les métatungstates d'ammonium une formule du type : $(NH_4)_2 O, 4WO_3, H_2O$ caractérisée par un rapport WO_3/M_2O (ici $M = NH_4$) de 4.

La différence par rapport à la formule annoncée doit provenir d'un excès d'eau. La perte de poids relative de 10,66 % (tableau I-1) nous permet de calculer la formule brute suivante : $(NH_4)_6 O_3, 12 WO_3, 9,8 H_2O$. Cette eau excédentaire provient vraisemblablement d'une hydratation de l'échantillon au cours du stockage comme l'indiquent les traités de chimie minérale. Comme le montre la figure I-1, la décomposition du métatungstate d'ammonium a lieu en 4 étapes au moins. La 1ère étape entre la température ambiante et $160^\circ C$ environ a lieu avec une perte de masse de 121,5 g par mole de produit de départ, ce qui correspond à l'élimination de 6,7 moles d'eau. Si l'on tient compte que lors du "palier" centré vers $160^\circ C$ une légère perte de masse continue à se produire, cette étape pourrait correspondre en gros à l'élimination pratiquement totale de l'eau d'hydratation et d'une partie d'eau de constitution pour conduire à la formule globale approchée de :

$((NH_4)_2 O, 4 WO_3)_3 = (NH_3)_6, (WO_3)_{12} 6H_2O$ correspondant à un métatungstate d'ammonium anhydre. L'origine des étapes suivantes n'est pas simple compte tenu de la faible différence de masse entre NH_3 et H_2O .

Température °C

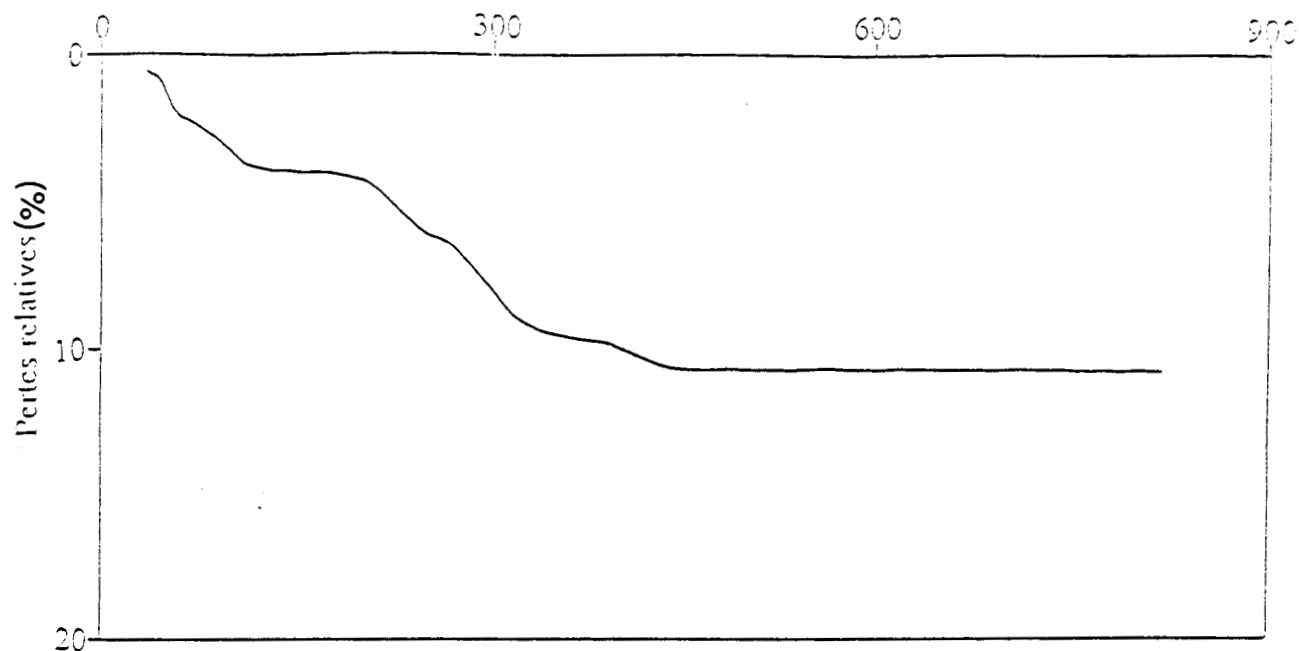


Figure 1.1 Décomposition du métatungstate d'ammonium sous courant d' azote (4l/h) à un gradient de 60°C/h

T°C	$\Delta m/m\%$	pertes relatives à 1 mole .(g)	pertes relatives à 12 WO_3 .(mole)	
160	3,90	121,5	6,75 H_2O	Déshydratation
244	6,22	193,7	2 $NH_3+2 H_2O$	Décomposition
360	9,57	297,9	4 $NH_3+2 H_2O$	
440	10,66	332,0	2 H_2O	

Tableau 1.1 : Décomposition par ATG du métatungstate d' ammonium sous courant d'azote

T°C	Durée.h	$WO_3\%$	$NH_3\%$	NH_3 .mole par 12 WO_3	H_2O .mole par 12 WO_3
200	24	93,99	3,27	5,69	4,1
250	24	94,13	3,29	5,71	3,7
300	24	98,03	1,27	2,12	1,1
350	24	98,45	0,95	1,58	0,9
400	24	99,04	0,51	0,84	0,7
450	24	100,00	0	0	0

Tableau 1.2 : résultat de l'analyse chimique de la décomposition du métatungstate d' ammonium (54)

Au cours de la seconde étape, entre 160 et 244°C, 1 mole de produit de départ subit une perte de masse de 72,2 g. Il est vraisemblable qu'il s'agit ici de l'élimination de 2 moles NH_3 et d'environ 2 moles d'eau (2,06). Ensuite il est difficile de dire si les 4 molécules NH_3 restantes sont éliminées ensemble dans la 3ème étape (104,2 g par mole) avec 2 molécules d'eau, les 2 dernières molécules d'eau partant au cours de la 4ème étape ou si seulement 2 molécules NH_3 et 4 H_2O sont éliminées dans la 3ème étape, et 2 NH_3 dans la dernière.

La détermination de la structure d'hétéropolyanion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par KEGGIN (65-67) est la base d'études et de suggestions que les métatungstates contiennent des ions $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{64}$. Le groupement central dans les métatungstates correspondant au groupement PO_4 dans l'acide phosphotungstique est un groupement H_2O_4 (68-69). La décomposition des métatungstates suivie par analyse thermogravimétrique, de diffraction de rayons X et analyse de l'ammoniac par distillation a été étudiée par MOONEY et COLL (64). Ils ont montré que les métatungstates perdent la totalité de leur eau d'hydratation entre 55°C et 200°C et le métatungstate anhydre se décompose entre 250°C et 450°C avec élimination simultanée de NH_3 et H_2O (tableau I-2). Quoi qu'il en soit un chauffage sous courant d'azote à 500°C décompose donc totalement le métatungstate d'ammonium en WO_3 anhydre. Le produit obtenu a bien la couleur jaune caractéristique du trioxyde de tungstène.

I-1-2 Etude de la réduction de l'oxyde WO_3 par T.P.R.

L'oxyde de tungstène WO_3 (64 mg) a été soumis au mélange Argon - 30 % hydrogène (DT = 2,6 l/h), après un traitement sous azote à 500°C.

Le dispositif expérimental est représenté dans la "partie expérimentale". Le mélange gazeux traverse la voie de référence du T.C.D. avant de parvenir au réacteur. A la sortie du réacteur, le mélange gazeux passe dans un piège contenant des tamis moléculaires 13 X refroidis par l'azote liquide pour piéger l'eau produite pendant la réduction. Le mélange gazeux est enfin envoyé sur la voie d'analyse du T.C.D.

Le signal électrique obtenu lors de la réduction thermoprogrammée (gradient 5 K/mn) de l'oxyde WO_3 est représenté par la figure I-2. Cette figure indique que la réduction de l'oxyde WO_3 se fait en passant par deux formes oxydes intermédiaires. En effet, à 638°C un épaulement de consommation d'hydrogène paraît indiquer la présence d'une forme oxyde comprise entre les oxydes WO_3 et WO_2 . La consommation d'hydrogène pour cet épaulement représente environ 9,3 % de la consommation totale, ce qui correspondrait à la formation de la phase $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. (70). Un pic de consommation d'hydrogène apparaît ensuite à la température de 668°C ; il représente 24 % de la consommation totale. La consommation totale des deux premiers pics (668°C et 638°C) est deux fois plus faible que la consommation du pic à 798°C. Il est donc

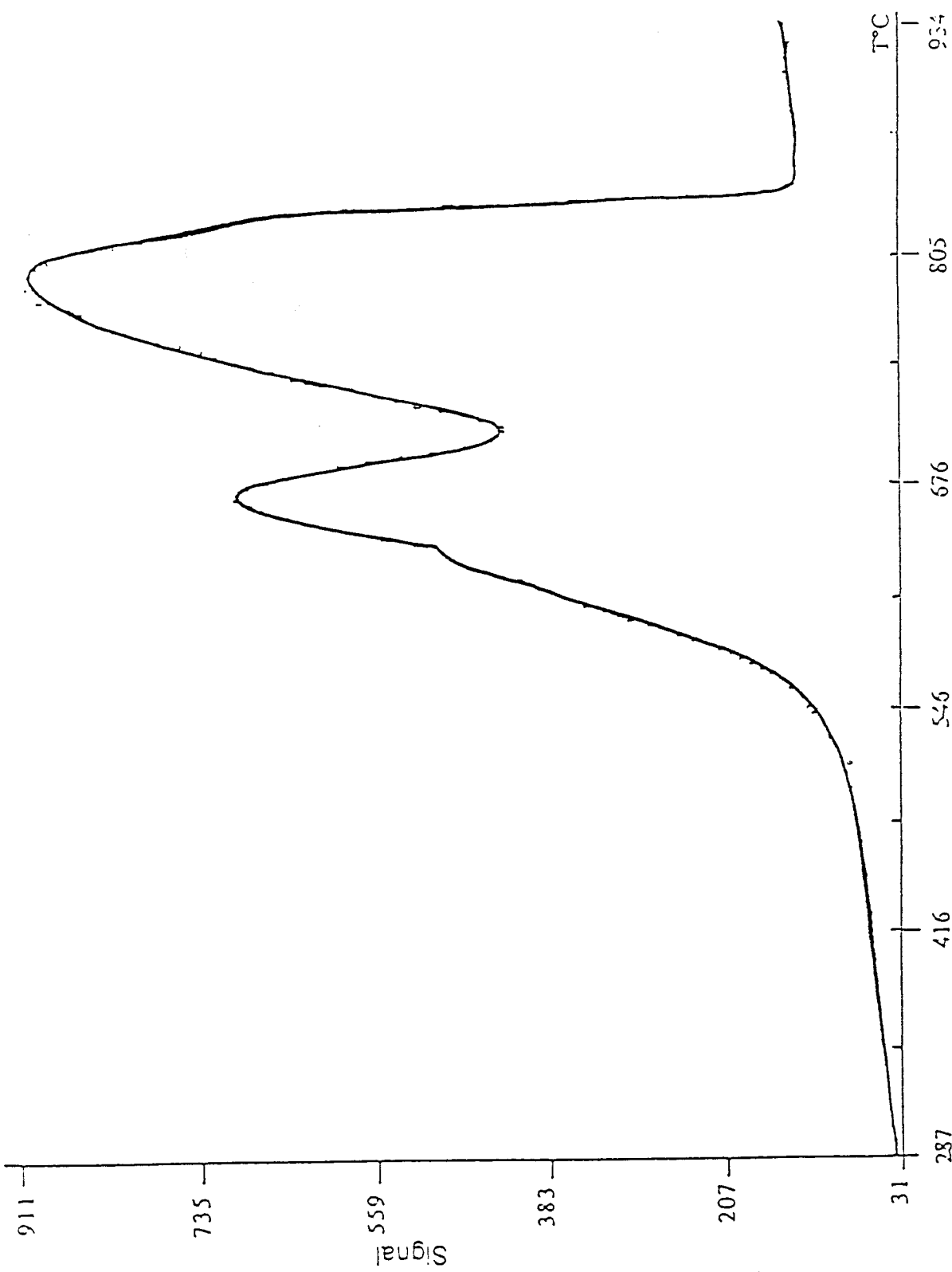
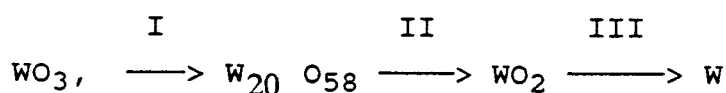


Figure 1 2 Courbe de T.P.R de la réduction de l'oxyde de tungstène WO_3 en W métal
par le mélange $H_2(30\%)/Ar$ à $5^\circ C/mn$
masse= 64 mg

probable qu'à 668°C la consommation d'hydrogène contribue à la formation du dioxyde de tungstène WO_2 . La dernière étape commence vers 680°C dans nos conditions opératoires et conduit à la réduction du dioxyde WO_2 en tungstène métal W à la température de 798°C.

Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux de VERMAIRE et COLL (71) qui ont montré par T.P.R. que le passage de la phase oxyde WO_3 au métal W se fait en trois étapes en traitant un échantillon de 103 mg par un mélange à 10 % H_2/Ar à un débit total de 1,69 l/h (28,2 ml/mn) et en chauffant à un gradient de 10 K/mn selon le schéma :



Ils ont également montré qu'une diminution de la masse (10 mg) masque l'étape I et abaisse les températures des étapes II et III, par suite de la faible production d'eau (faible pression partielle). Une forte pression partielle d'eau peut inhiber la réduction des oxydes (72).

GRUNERT et COLL (73) ont étudié par X.P.S. la réduction de l'oxyde de tungstène WO_3 . Ils ont ainsi montré que la réduction passe par des états d'oxydation intermédiaires du tungstène W^{+6} , W^{+5} , W^{+4} , W^{+2} et W^0 . Ils ont également constaté que la réduction était complète à 700°C pendant 2 heures.

Cette étude par T.P.R. a donc montré que la réduction de WO_3 a lieu en 2 ou 3 étapes avec passage par WO_2 . Dans les conditions expérimentales utilisées ($P_{H_2} = 0,3$ atm, gradient de température = 5 K/mn). La réduction de WO_2 en W métal ne démarre qu'aux environs de 700°C. Cependant, il est bien connu que les conditions opératoires, en particulier la pression d'hydrogène, jouent un rôle important sur la cinétique de réduction des oxydes (71) et il est probable que sous une pression de 1 atmosphère la réduction en W métal a lieu à plus basse température. On considère d'ailleurs (75, 76) que la réduction de WO_3 en W métal est complète à 550°C.

Dans la suite de notre travail nous avons donc décidé de réduire WO_3 à 600°C sous flux d'hydrogène pur de façon à éviter une température de réduction trop importante qui pourrait conduire à un filtrage des particules métalliques.

Nous avons d'ailleurs vérifié que la réduction par l'hydrogène de WO_3 en W métal à 600°C était totale dans l'expérience suivante : une masse de 3,05 g de WO_3 (0,01315 mole) a été placée dans le réacteur à flux et séchée sous courant (10,3 l/h) d'azote à 550°C après une montée en température de 50 K/h. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante et le courant d'azote est remplacé par un courant

d'hydrogène (9,6 l/h). La température est alors progressivement amenée à 600°C à raison de 50 K/h où elle reste stabilisée pendant 10 heures.

Au cours de la réduction sous H₂ les gaz sortant du réacteur sont suivis par analyse chromatographique toutes les 25 mn. On suit ainsi l'évolution de la pression partielle de l'hydrogène (proportionnelle à la surface du pic correspondant à H₂) au cours du temps (figure I-3 a). A partir de cette courbe, connaissant le débit de H₂ on calcule la quantité d'hydrogène consommé à un instant donné (figure I-3 b). Les figures I-3 a et b montrent bien que sous une pression de H₂ de 1 atmosphère la température de réduction de WO₃ est considérablement abaissée puisque celle-ci commence vers 300°C dans cette expérience. La pression partielle décroît au cours du temps jusqu'à 600°C, température à partir de laquelle on maintient le solide en isotherme.

A partir du moment où la température est maintenue constante et égale à 600°C la pression partielle d'hydrogène augmente, indiquant une diminution de la vitesse de réduction de WO₃ résultant matériellement de la diminution de la quantité de WO₃. Cependant la consommation d'hydrogène se poursuit en isotherme jusqu'à une durée totale d'expérience d'environ 1100 mn où la pression partielle d'hydrogène retrouve sa valeur de début d'expérience indiquant la fin de la réduction.

La quantité totale de H₂ consommée : 3,2 mol H₂/mol W montre bien la réduction totale de WO₃ en W métal. La réduction de WO₃ sous PH₂ = 1 atm a lieu progressivement avec passage par WO₂, mais la distinction entre les 2 étapes de réduction est moins nette que lors de l'expérience avec 30 % H₂ dans l'argon puisqu'ici à la température de 600°C correspondant à la remontée de PH₂ (figure I-3 a), la consommation de H₂ de 1,19 mol H₂/mol W, est supérieure à celle qui correspondrait à la formation de WO₂ (1 mol H₂/mol W). La réduction de WO₂ sous une pression d'hydrogène de 1 atm commence donc avant la réduction totale de WO₃ en WO₂.

I-1-3 Etude thermodynamique du système CH₄/W/C

La carburation du tungstène W dans un mélange CH₄/H₂ est régie par les équilibres thermodynamiques suivants :

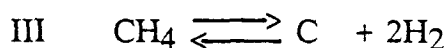
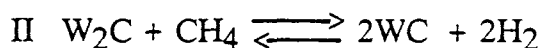
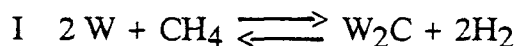


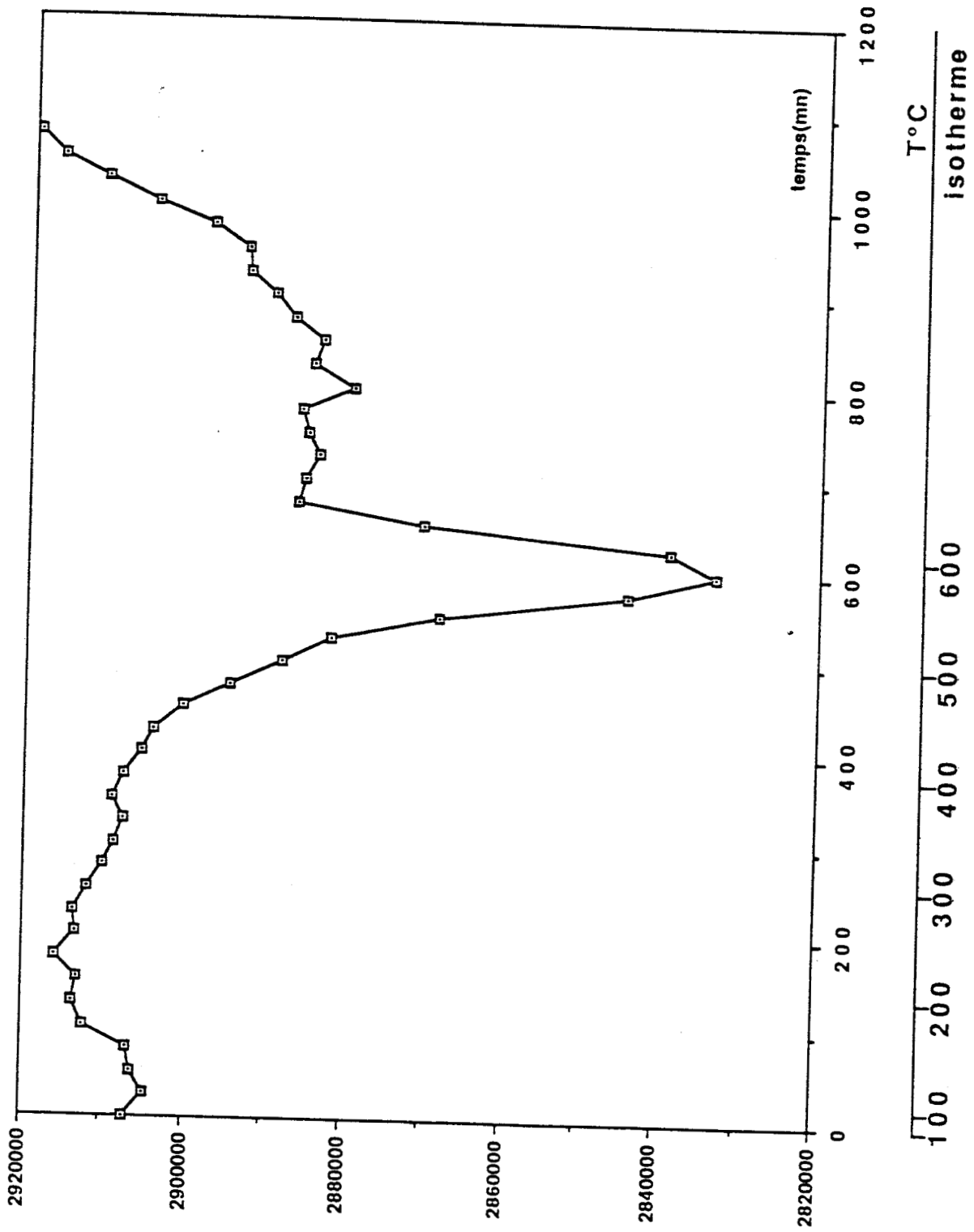
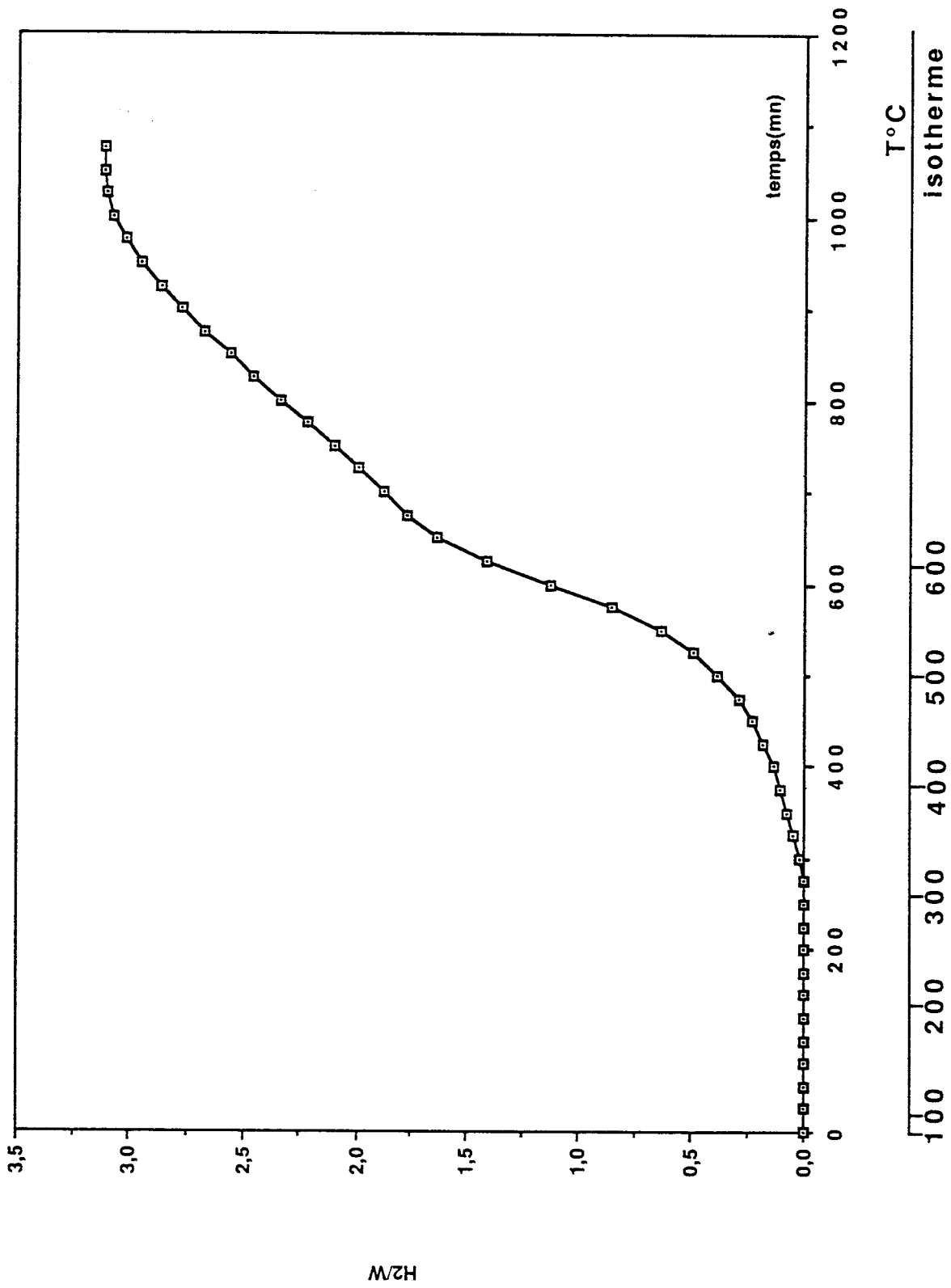
Figure 1. 3.a Courbe de variation de la pression d'hydrogène pendant la réduction de WO_3 (S(H₂))

Figure 1. 3. b Evolution du nombre de moles d'hydrogène consommées pendant la réduction de WO_3 

Les constantes d'équilibres s'écrivent :

$$K_i (T) = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$$

Soit x la fraction molaire de méthane dans le mélange réactionnel. On peut écrire :

$$P_{CH_4} = x.P_T \quad \text{et} \quad P_{H_2} = (1 - x) P_T$$

d'où pour chaque équilibre thermodynamique i (I, II, III) on a :

$$K_i (T) = \frac{(1 - x_i)^2}{x_i} P_T \quad (2)$$

La pression totale P_T étant la pression atmosphérique, l'expression (2) devient :

$$K_i (T) = \frac{(1 - x_i)^2}{x_i^2} \quad (3)$$

Sachant que la constante d'équilibre est liée à l'enthalpie libre standard de réaction par la relation :

$$\ln K_i (T) = - \frac{\Delta G_i^\circ (T)}{R T} \quad (4)$$

Pour chaque réaction i de constante d'équilibre $K_i(T)$, à la température T , on calcule l'enthalpie libre standard de réaction à partir des données thermodynamiques de BARIN I et KNACKE (77).

La résolution de l'équation (3) pour chaque équilibre thermodynamique i permet de tracer les limites d'existence des phases W , W_2C , WC et $WC-C$ dans un diagramme pression partielle du méthane dans le mélange CH_4/H_2 en fonction de la température absolue (figure I-4). Les valeurs numériques correspondantes sont reportées dans le tableau I-3.

Pour préparer des solides contenant peu de carbone libre, il semble préférable d'utiliser un mélange à faible taux en méthane et pour avoir une grande aire spécifique, il est logique d'essayer de carburer à des températures les plus basses possibles. Dans cette perspective, nous avons choisi de préparer les catalyseurs sous un mélange CH_4 (20 %)/ H_2 .

Tableau I 3 Données thermodynamiques du système W/W₂C/WC/C-CH₄/H₂

T K	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
β C	0,300	0,320	0,363	0,417	0,477	0,538	0,601	0,663	0,725	0,784	0,842	0,899	0,954	1,007	1,058	1,108
β H ₂	6,822	6,881	6,993	7,118	7,245	7,367	7,484	7,596	7,701	7,801	7,897	7,987	8,074	8,157	8,236	
β CH ₄	22,754	19,573	17,773	16,655	15,921	15,424	15,084	14,850	14,693	14,591	14,532	14,504	14,502	14,518	14,550	14,594
β W	1,706	1,7056	1,852	1,960	2,069	2,175	2,277	2,375	2,468	2,556	2,641	2,722	2,799	2,873	2,944	3,013
β W ₂ C	12,277	10,437	9,556	9,125	8,932	8,875	8,901	8,979	9,090	9,222	9,368	9,522	9,682	9,845	10,010	10,174
β WC	8,665	6,998	6,105	5,586	5,272	5,081	4,967	4,905	4,877	4,875	4,890	4,918	4,955	5,000	5,049	5,103
xW ₂ C	47,835	6,696	0,8465	0,163	0,0433	0,0146	0,0059									
xWC	91,94	59,83	21,22	5,526	1,636	0,6000	0,265	0,134	0,076	0,0467	0,0308					
xC	99,99	99,82	98,08	90,51	71,75	44,19	20,62	8,31	3,43	1,55	0,775	0,424	0,250	0,157	0,104	0,073

$$\beta(T) = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{2,3.RT}$$
 où G°= enthalpie libre standard
 R = Contante des gaz parfaits
 T = température K

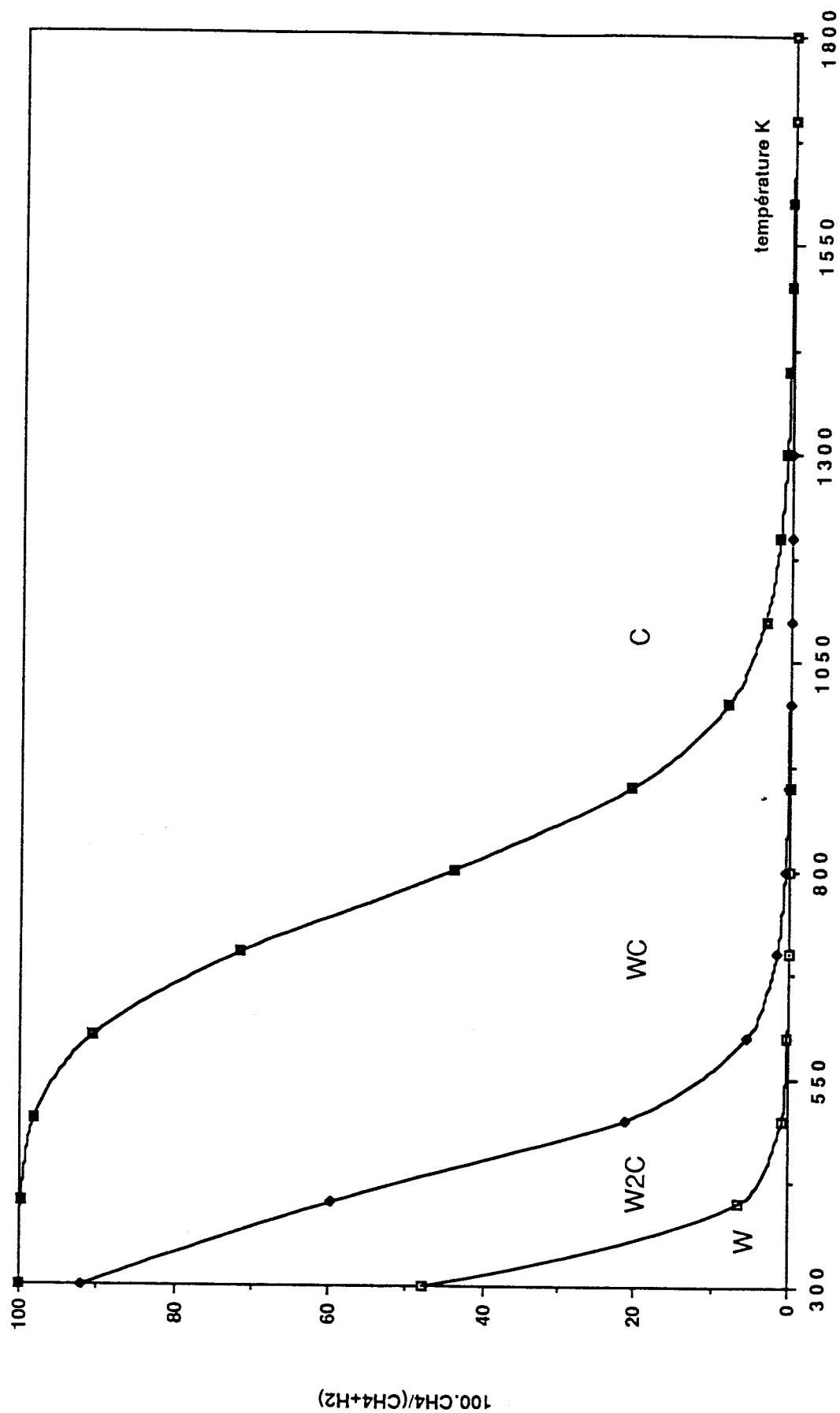


Figure 1 4 Zones d'existence thermodynamique des carbures W_2C , WC et du carbone dans le mélange CH_4/H_2

I-1-4 Préparation suivie par analyse thermoprogrammée des réactions en surface (A.T.P.R.S.)

a) Préparation des carbures de tungstène à partir du tungstène-métal. (Catalyseur KR3).

Le précurseur oxyde de tungstène WO_3 commercial (FLUKA) d'une masse de 3,2690 g est traité sous courant d'azote ($DN_2 = 9,9$ l/h) à $550^\circ C$ pendant 10 heures après une montée en température de 50 K/h, puis réduit sous courant d'hydrogène ($DH_2 = 8,02$ l/h) à $600^\circ C$ pendant 10 heures et ensuite refroidi à température ambiante. Le mélange méthane (20 %) - hydrogène est envoyé avec un débit total égal à 10,23 l/h dans le réacteur qui est chauffé en programmation linéaire de température à une vitesse de 50 K/h. Ce catalyseur a été refroidi sous mélange CH_4/H_2 de $800^\circ C$ jusqu'à la température ambiante puis soumis à un flux d'azote pendant 3 heures pour balayer l'hydrogène et enfin a été passivé par le mélange O_2 (1,5 %)/ N_2 à un débit total de 11 l/h pendant une nuit.

Les gaz sont analysés à la sortie du réacteur par chromatographie en phase gaz. La figure I-5 représente l'évolution de la surface des pics correspondant au méthane et à l'hydrogène (en unités arbitraires) de l'analyse chromatographique en fonction du temps. Ces surfaces sont proportionnelles aux pressions partielles de CH_4 et H_2 mais ne représentent pas directement la variation des nombres de moles.

Pour des températures inférieures à $600^\circ C$ on observe une faible diminution de la teneur en CH_4 dans le mélange qui semble se stabiliser à partir de $250^\circ C$ environ. Entre 600 et $800^\circ C$, la consommation de CH_4 passe par deux maximums, le premier vers $660^\circ C$ et le second vers $720^\circ C$. A $800^\circ C$ le taux de méthane dans l'hydrogène se stabilise à une valeur proche de la valeur stationnaire obtenue entre 250 et $600^\circ C$, mais, semblerait-il, légèrement inférieure.

Pour pouvoir calculer la quantité de méthane consommée au cours de la transformation il a fallu exprimer les nombres de moles consommées en fonction des pressions partielles.

Rappelons les réactions qui peuvent avoir lieu :

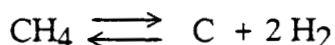
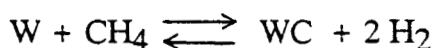
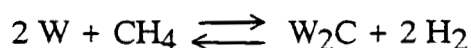
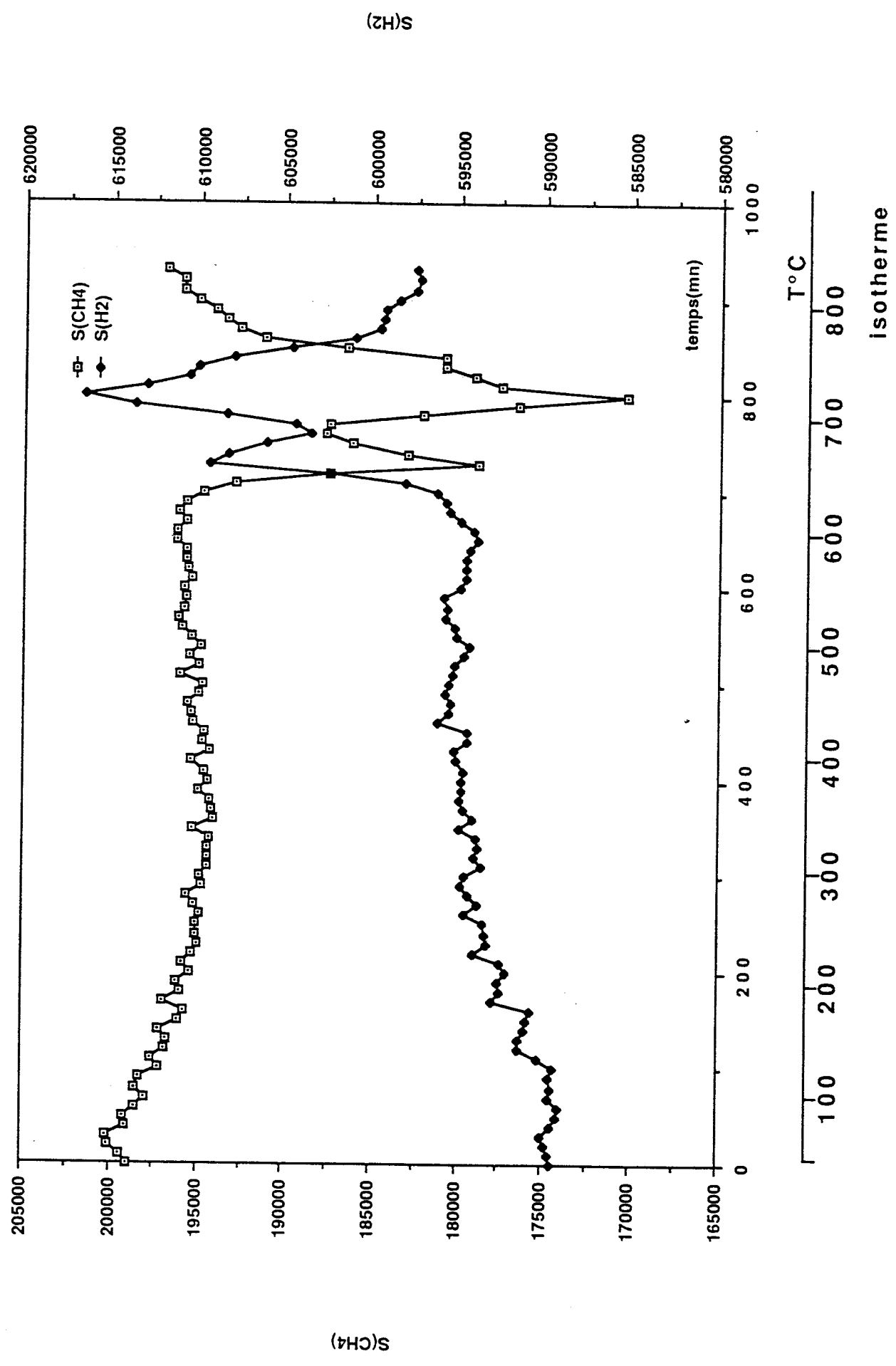


Figure I. 5 Evolution des pressions partielles d'hydrogène et de méthane pendant la carburation du catalyseur KR3



La disparition de 1 molécule de CH_4 s'accompagne donc de la formation de 2 molécules de H_2 .

Soit N_0 le nombre de moles de CH_4 dans le mélange carburant initial et X le nombre de moles de CH_4 transformées par unité de temps soit en carbone libre soit en carbone de type carbure.

La pression totale P_T est constante et est égale à $5 P_{0\text{CH}_4}$ où $P_{0\text{CH}_4}$ représente la pression partielle initiale.

Les nombres de moles de CH_4 et H_2 à un instant donné sont respectivement :

$$N_{\text{CH}_4} = N_0 - X$$

$$N_{\text{H}_2} = 4 N_0 + 2 X$$

$$\text{soit : } N_{\text{Total}} = 5 N_0 + X$$

Les pressions partielles seront alors :

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{P_T (N_0 - X)}{5 N_0 + X} = 5 P_{0\text{CH}_4} \frac{(N_0 - X)}{(5 N_0 + X)}$$

$$P_{\text{H}_2} = 5 P_{0\text{CH}_4} \frac{4 N_0 + 2 X}{5 N_0 + X}$$

On peut donc calculer le rapport X/N_0 :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{5 (P_{0\text{CH}_4} - P_{\text{CH}_4})}{5 P_{0\text{CH}_4} + P_{\text{CH}_4}}$$

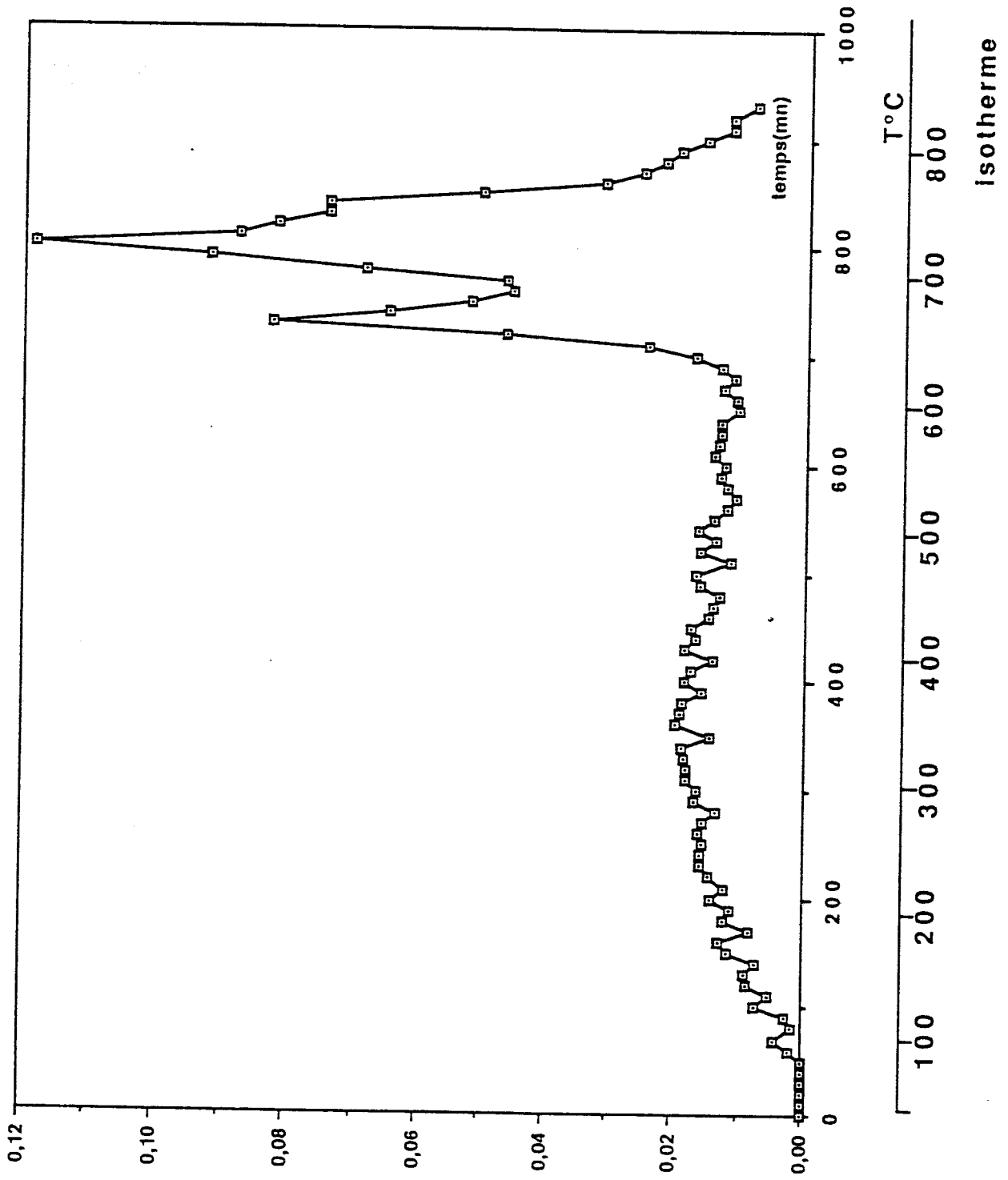
ou encore puisque les surfaces des pics des analyses chromatographiques sont proportionnelles aux pressions partielles :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{5 (S_0 (\text{CH}_4) - S (\text{CH}_4))}{5 S_0 (\text{CH}_4) + S (\text{CH}_4)}$$

où $S_0(\text{CH}_4)$ représente la surface du pic du méthane correspondant au mélange initial (analyses à température ambiante).

L'évolution du rapport X/N_0 en fonction de la température est représentée dans la figure I-6.

Figure 1. 6 Variation du rapport X/No pendant la carburation du catalyseur KR3



A partir de l'intégration de la courbe $X/No = f(\text{temps})$, on peut tracer la courbe de consommation du méthane $N_{CH_4} = f(T)$ représentée par la figure I-7. Cette courbe semble indiquer qu'à partir de 76°C la consommation de méthane commence. Une seconde et une 3ème vague ont lieu à partir de 630°C et 690°C respectivement. Ces deux consommations de CH_4 sont vraisemblablement liées à la carburation du tungstène, mais on peut s'interroger sur l'origine de la première consommation de CH_4 , s'agit-il d'une véritable fixation de carbone (éventuellement sous forme CH_x) sur le solide ou n'est-ce qu'un artéfact lié à une éventuelle modification dans la composition du mélange initial. En effet, l'élévation de la température peut entraîner un changement de la perte de charge occasionnée par la présence du catalyseur, à cause du changement de viscosité des gaz avec la température. Cette perte de charge pourrait modifier légèrement le réglage des débits et ceci de façon différente pour les 2 gaz CH_4 et H_2 , et donc la composition du mélange qui entre en contact avec le catalyseur.

Pour répondre à cette question il suffit de comparer la quantité de C qui serait déposé à la surface du solide d'après la courbe de la figure I-7 et celle calculée à partir de l'analyse chimique du catalyseur après carburation déterminée par le Service Central de Micro-analyse du C.N.R.S.

D'après la figure I-7, le nombre total de moles de méthane consommées après carburation à 800°C serait de $3,14 \times 10^{-2}$. Si on compare cette valeur au nombre de moles de W de l'échantillon : $1,41 \times 10^{-2}$, on obtient un rapport C/W de 2,2. L'analyse chimique conduit à une valeur de C/W de 1,2. Par contre, si on calcule le nombre de moles CH_4 consommées au cours des 2ème et 3ème étapes, en tenant compte de l'évolution de la "ligne de base" de la courbe (voir figure I-8), on trouve $N_{CH_4} = 1,72 \times 10^{-2}$ moles, soit un rapport C/W de 1,22 en très bon accord avec le résultat de l'analyse chimique.

Il est donc clair que, en tenant compte de l'évolution de la composition du mélange initial avec la température, notre méthode d'analyse nous permet de calculer le nombre de moles de CH_4 qui disparaissent au cours de la carburation et du dépôt de carbone libre en fonction de la température.

Puisque la carburation semble se produire en 2 étapes distinctes, l'une qui commence vers 620°C-630°C, l'autre vers 690-700°C, on peut essayer d'estimer les quantités de CH_4 consommées au cours de ces 2 étapes. Naturellement à la température de 690°C qui correspond au minimum de la courbe différentielle X/No de la figure I-6, la consommation de CH_4 dans la seconde étape de carburation commence mais la 1ère étape n'est pas terminée puisque sa vitesse diminue à cause de l'épuisement de l'un des réactifs (W métal). On a donc essayé dans la figure I-8 de tracer la courbe d'évolution de N_{CH_4} consommé de façon à estimer le nombre d'atomes de C déposés au cours de

Figure I. 7 Consommation apparente en nombre de moles de CH_4 pendant la carburation du catalyseur KR3

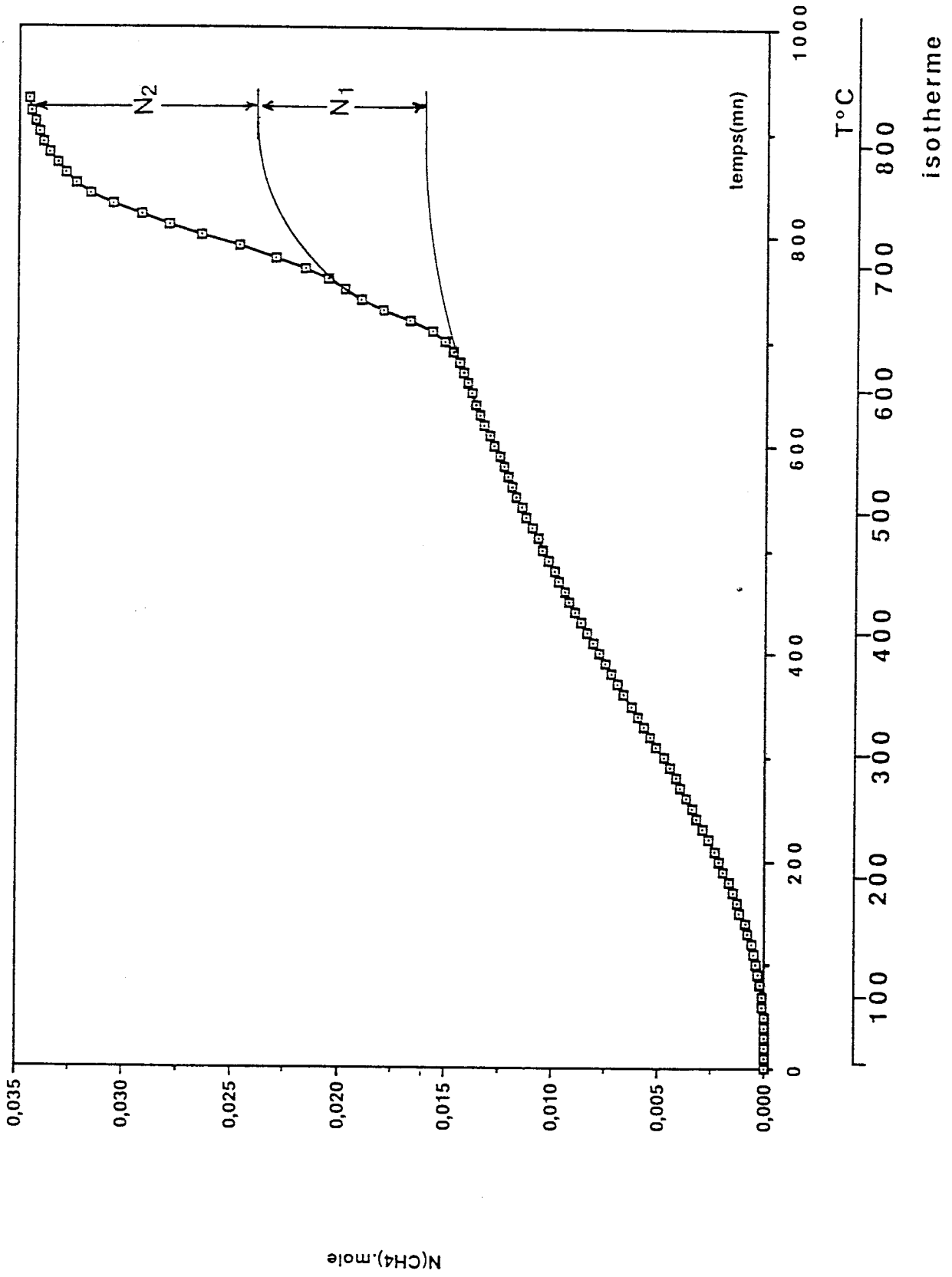
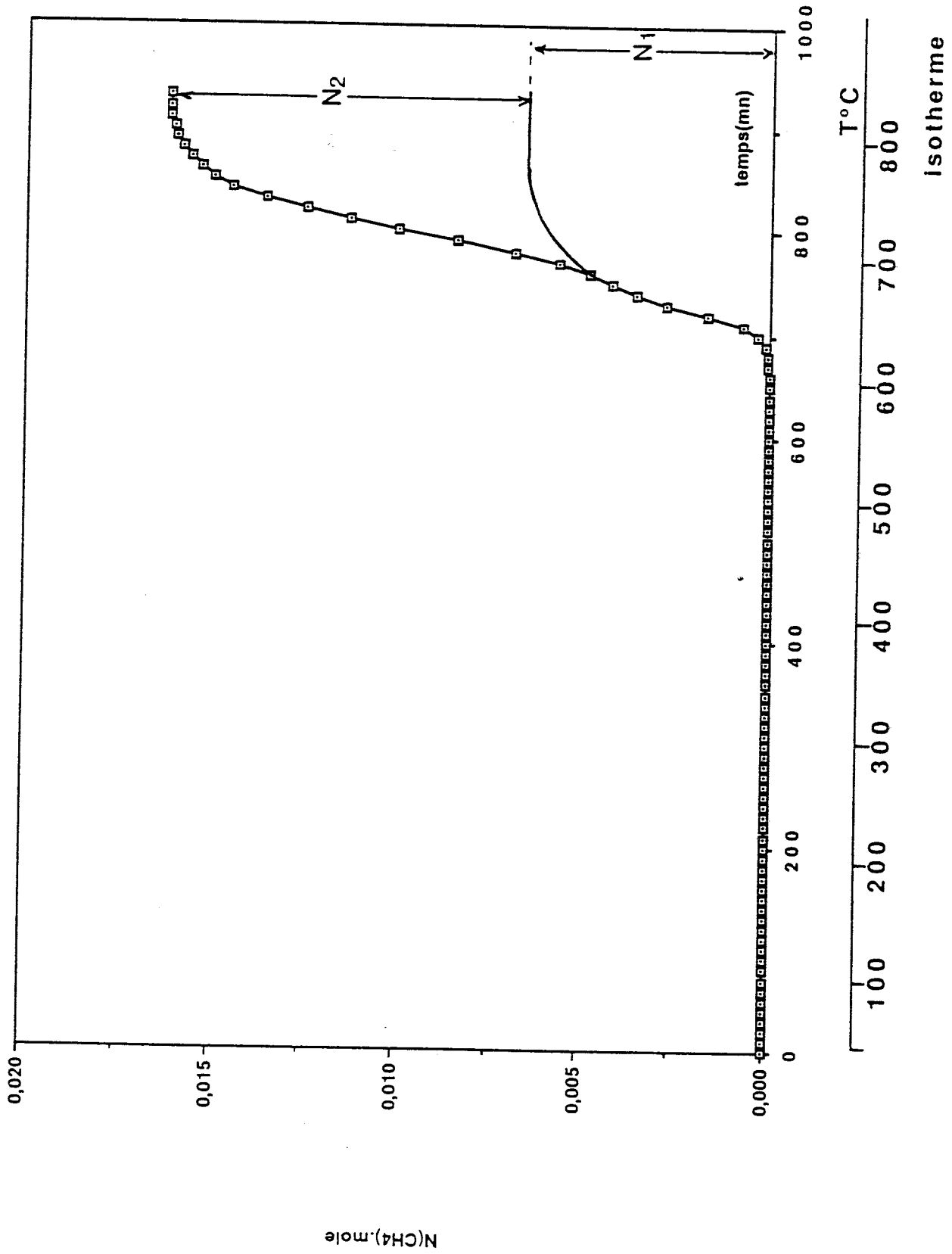


Figure 1. 8 Consommation réelle en nombre de moles de CH_4 pendant la carburation du catalyseur KR3



isotherme

cette étape, on obtient $N_1 = 7,09 \times 10^{-3}$ moles C donc un rapport $N_1/W = 0,5$, par différence pour la seconde étape on a donc $N_2/W = 0,7$.

Il semblerait donc vers 630-660°C on forme essentiellement le carbure W_2C , le carbure WC ne se formant de façon notable que vers 690°C. Notons que le rapport NC_{total}/W supérieur à 1 indique qu'on dépose également du carbone libre à la surface du catalyseur.

Signalons que l'échantillon obtenu après carburation à 800°C présente un diagramme de diffraction de rayons X caractéristique du carbure de tungstène WC hexagonal (voir p 104). De même nous vérifierons plus tard que le carbure obtenu à 650°C est bien W_2C .

b) Préparation du carbure de tungstène à partir de l'oxyde de tungstène WO_3 .(Catalyseur KB1).

Le précurseur métatungstate d'ammonium (FLUKA) (3,513 g) est traité sous courant d'azote (10,02 l/h) à 550°C pendant 10 heures, le gradient de température est de 50 K/h de la température ambiante jusqu'à 550°C. L'oxyde de tungstène ainsi obtenu est refroidi jusqu'à la température ambiante, puis soumis au mélange carburant méthane (20 %) - hydrogène ($D_T = 10,40$ l/h) en programmation linéaire de température avec un gradient de 50 K/h jusqu'à 900°C et pendant 10 heures à 900°C. Après carburation, ce catalyseur a été refroidi sous flux d'hydrogène de 850°C jusqu'à 800°C et maintenu pendant 5 heures à cette température et enfin refroidi jusqu'à température ambiante. Après un balayage sous flux d'azote, l'échantillon a été passivé par un mélange O_2 (1 %)/ N_2 à un débit total de 10 l/h pendant une nuit.

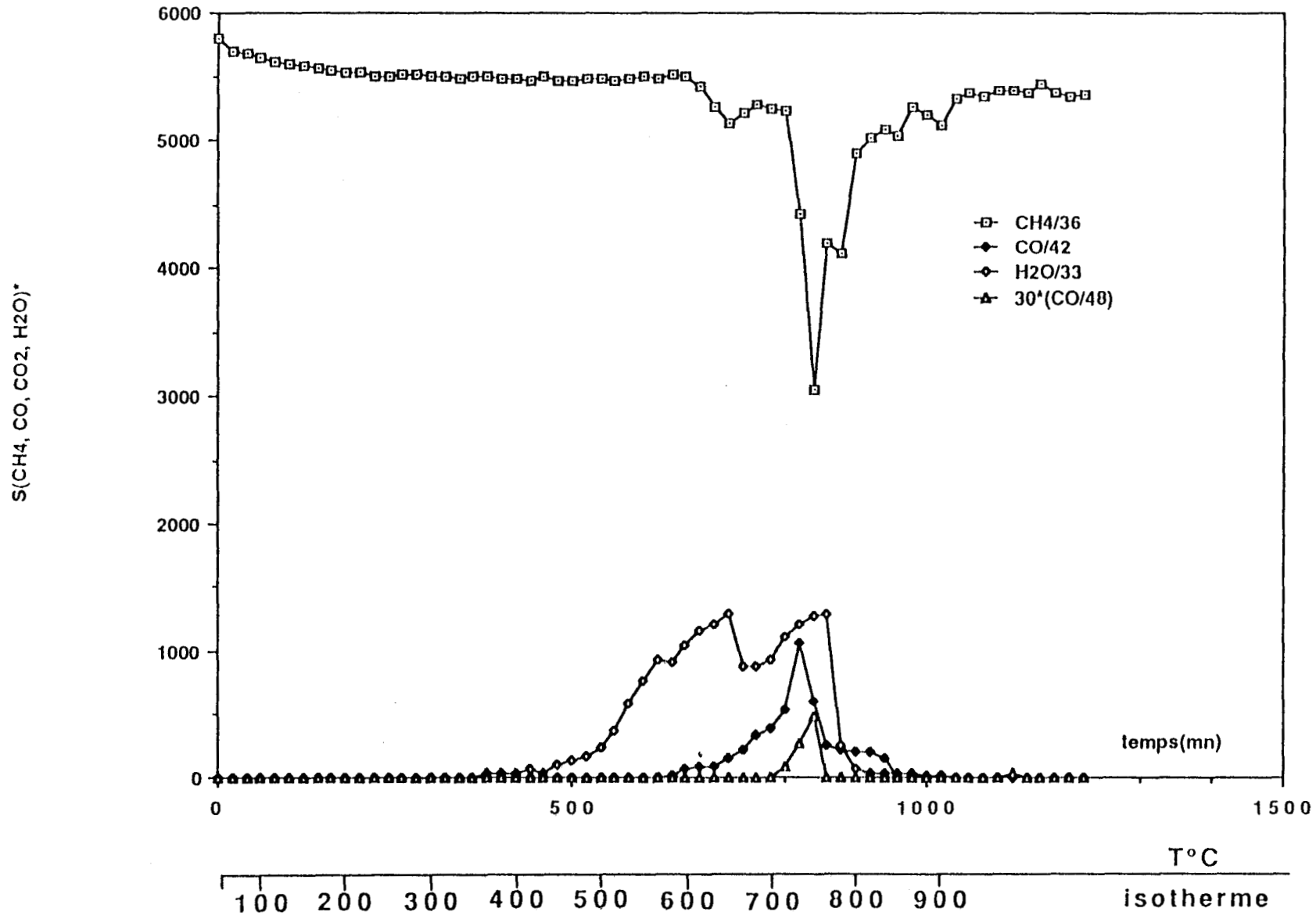
Au cours de cette expérience on a observé la formation d'eau, de monoxyde et de dioxyde de carbone.

La figure I-9 montre les variations de la composition des gaz à la sortie du réacteur pendant la carburation.

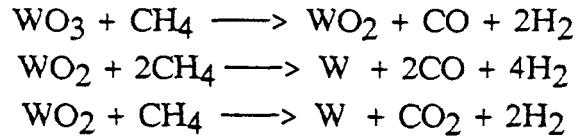
A partir de 300°C, la production d'eau montre que la réduction de l'oxyde de tungstène commence et se poursuit jusqu'à la température de 900°C. A partir de 550°C, il y a formation de CO, celle-ci est maximale vers 740°C et se poursuit jusqu'à 900°C. En outre, elle est accompagnée de CO_2 à partir de 700°C.

A partir d'environ 600°C on enregistre une diminution de la pression partielle de méthane, celle-ci passe par un faible minimum vers 650°C puis remonte avant de décroître de façon plus marquée à partir de 720°C. On observe ensuite deux autres minimums vers 750° et 785°C et la pression partielle de CH_4 se stabilise enfin progressivement.

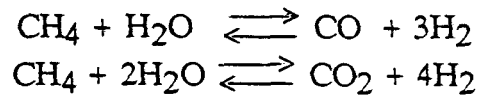
Figure I. 9 Variation des pressions partielles de CH₄ et de H₂ pendant le traitement carburant du catalyseur KB1



La formation de CO et de CO₂ est reliée à la réduction de l'oxyde de tungstène soit directement dans la réduction des oxydes de tungstène par CH₄ dans des réactions du type :



soit dans des réactions de reformage du méthane par l'eau de réduction selon (78 - 79)

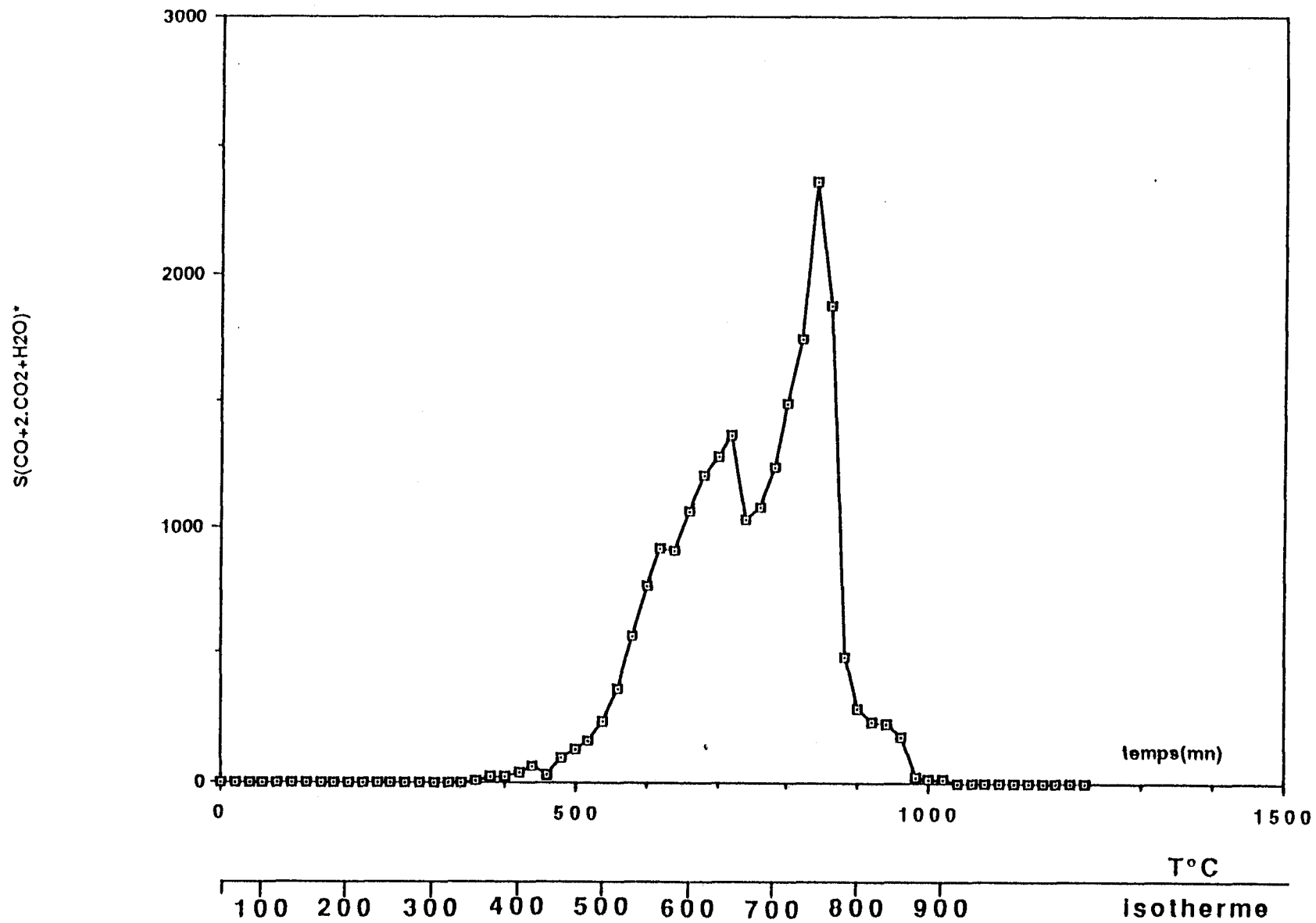


Cette réaction, catalysée par les métaux (Ni, Ru, Rh, W, etc...) se produit généralement à des températures comprises entre 600 et 800°C. L'analogie entre ces températures et celles auxquelles CO est formé dans nos expériences nous ferait plutôt pencher vers l'explication de la formation de CO et CO₂ par reformage à l'eau du méthane. Quoi qu'il en soit la réduction de WO₃ est liée à la production de H₂O, CO et CO₂ ; c'est pourquoi nous avons porté dans la figure I-10 la somme S* H₂O + S*CO + 2 S*CO₂ (S*x représentant les surfaces corrigées en tenant compte des facteurs de réponse du T.C.D. pour les différents produits), qui est reliée à la consommation de l'oxygène des oxydes de tungstène au cours de la réduction. Cette courbe présente une forte analogie avec celle de la figure I-2 relative à la T.P.R. de WO₃ (P_{H₂} = 0,3 atm ; gradient de température 300 K/h), puisque nous retrouvons un épaulement vers 565°C, puis 2 pics de réduction centrés vers 650 et 765°C correspondant respectivement à la formation de WO₂ et de W métal. La réduction de WO₂ en W devient notable vers 670°C (amorce du second pic de réduction) et se poursuit jusqu'à 845°C environ.

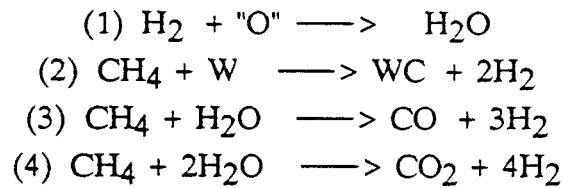
Pour calculer la consommation de méthane au cours de la carburation, il faut, comme précédemment, calculer le rapport X/No (X = nombre de moles CH₄ qui servent à la carburation par unité de temps, No = nombre initial de moles CH₄ par unité de temps). L'intégration de la courbe X/No donnera le nombre de moles C pour la carburation et le dépôt de carbone libre.

Pour calculer X/No à partir des surfaces des pics des analyses chromatographiques (donc des pressions partielles il faut tenir compte de la formation de H₂O, CO et CO₂).

Figure I. 10 Variation de la somme des pressions partielles relative à la consommation d'oxygène $(S(\text{CO})+2.S(\text{CO}_2)+S(\text{H}_2\text{O}))^*$ pendant le traitement carburant du catalyseur KB1



Récrivons la suite des réactions qui se produisent :



On appellera X, Y et Z le nombre de moles CH₄ consommées respectivement par les réactions (2), (3) et (4), N₀ sera le nombre initial de moles CH₄ dans le mélange initial (à 20 % CH₄ dans H₂) Y et Z représentent également les nombres de moles de CO et CO₂ formées.

On peut donc écrire les expressions des pressions partielles :

$$(1) \quad P_{\text{CH}_4} = \frac{N_0 - X - Y - Z}{N} P_T \quad (\text{Pression Totale} = 1 \text{ atm})$$

$$(2) \quad P_{\text{CO}} = \frac{Y}{N} P_T, \quad (3) \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{Z}{N} P_T$$

$$\text{et } P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N} P_T \quad (4)$$

On calcule que : $N = 5 N_0 + X + 2 Y + 2 Z$.

Les équations (1), (2) et (3) sont un jeu de 3 équations à 3 inconnues : X/N₀, Y/N₀ et Z/N₀ que l'on peut aisément résoudre.

Les résultats sont les suivants, en posant $P_T = 5 P_0$, P₀ étant la pression partielle initiale en méthane.

$$\frac{X}{N_0} = \frac{5 P_0 - 5 P_{\text{CH}_4} - 7 P_{\text{CO}} - 7 P_{\text{CO}_2}}{5 P_0 + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}}$$

$$\frac{Y}{N_0} = \frac{6 P_{\text{CO}}}{5 P_0 + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}}$$

$$\frac{Z}{N_0} = \frac{6 P_{\text{CO}_2}}{5 P_0 + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}}$$

$$\frac{N_{H_2O}}{N_O} = \frac{6 P_{H_2O}}{5 P_o + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}}$$

On peut généraliser ces équations aux cas où la proportion de CH_4 n'est pas de 20 %.

Si on appelle "a" le rapport du débit molaire initial d'hydrogène à celui du méthane, $a = (n_{H_2})/(n_{CH_4})$. On obtient les relations :

$$\frac{X}{N_O} = \frac{(a + 1) (P_o - P_{CH_4}) - (a + 3) (P_{CO} + P_{CO_2})}{(a + 1) P_o + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}}$$

$$\frac{Y}{N_O} = \frac{(a + 2) P_{CO}}{(a + 1) P_o + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}}$$

$$\frac{Z}{N_O} = \frac{(a + 2) P_{CO_2}}{(a + 1) P_o + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}}$$

$$\frac{N_{H_2O}}{N_O} = \frac{(a + 2) P_{H_2O}}{(a + 1) P_o + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}}$$

Les pressions partielles P_{CH_4} , P_{CO} , P_{CO_2} et P_{H_2O} sont proportionnelles aux surfaces des pics correspondants divisés par le facteur de réponse du T.C.D. Le gaz vecteur étant l'hélium.

$$\text{Ici } P_{CH_4} = k \frac{S(CH_4)}{36} \quad P_{CO} = k \frac{S(CO)}{42} \quad P_{CO_2} = k \frac{S(CO_2)}{48} \quad P_{H_2O} = k \frac{S(H_2O)}{33}$$

On peut ainsi tracer les courbes X/N_O et $Y/N_O + 2Z/N_O + N(H_2O)/N_O$ et qui représentent respectivement les consommations de méthane et d'oxygène dans l'oxyde de départ en fonction du temps (Figure I-11 a-b) et les intégrer.

Les courbes intégrées : X , Y , Z et $N_{H_2O} = f(\text{temps})$ sont représentées dans la figure I-12.

Les résultats de la figure I-12 nous montrent que la quantité totale d'oxygène initialement contenu dans le précurseur oxyde et qui sont sous forme de H_2O , CO et CO_2 est de 0,0446 moles d'atome O, ce qui correspond à un rapport O/W égal à 3,14 et montre bien que l'oxyde est totalement réduit en W^0 compte tenu des incertitudes de mesure. La quantité d'oxygène consommée au cours de la première étape de réduction (intégration correspondant au premier pic de réduction de maximum 650°C) est

Figure I. 11.a Rapport de transformation molaire de CH_4 pendant le traitement carburant du catalyseur KB1

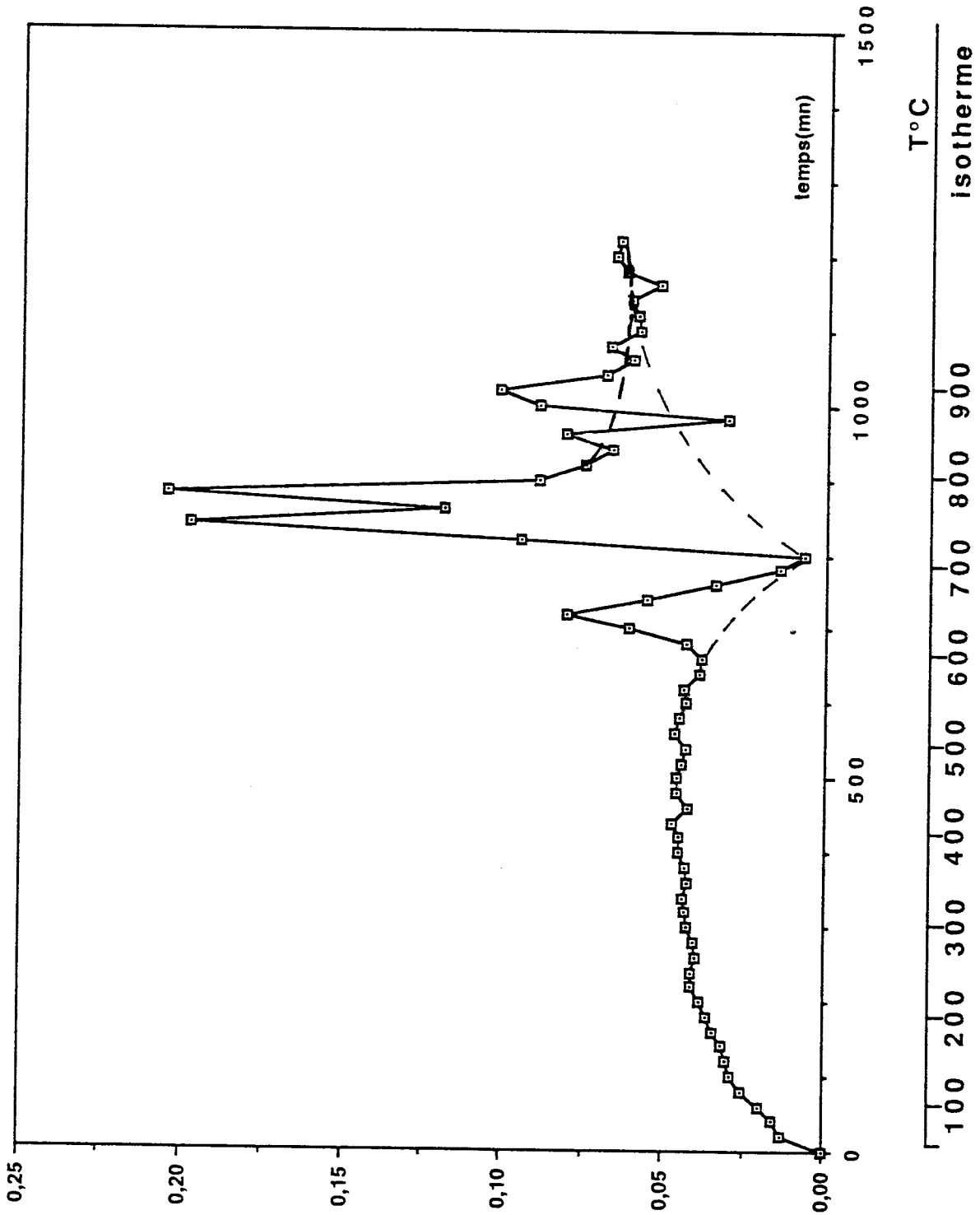


Figure I. 11.b Variation du rapport $(Y+2*Z+H_2O)/No$ pendant le traitement carburant du catalyseur KB1

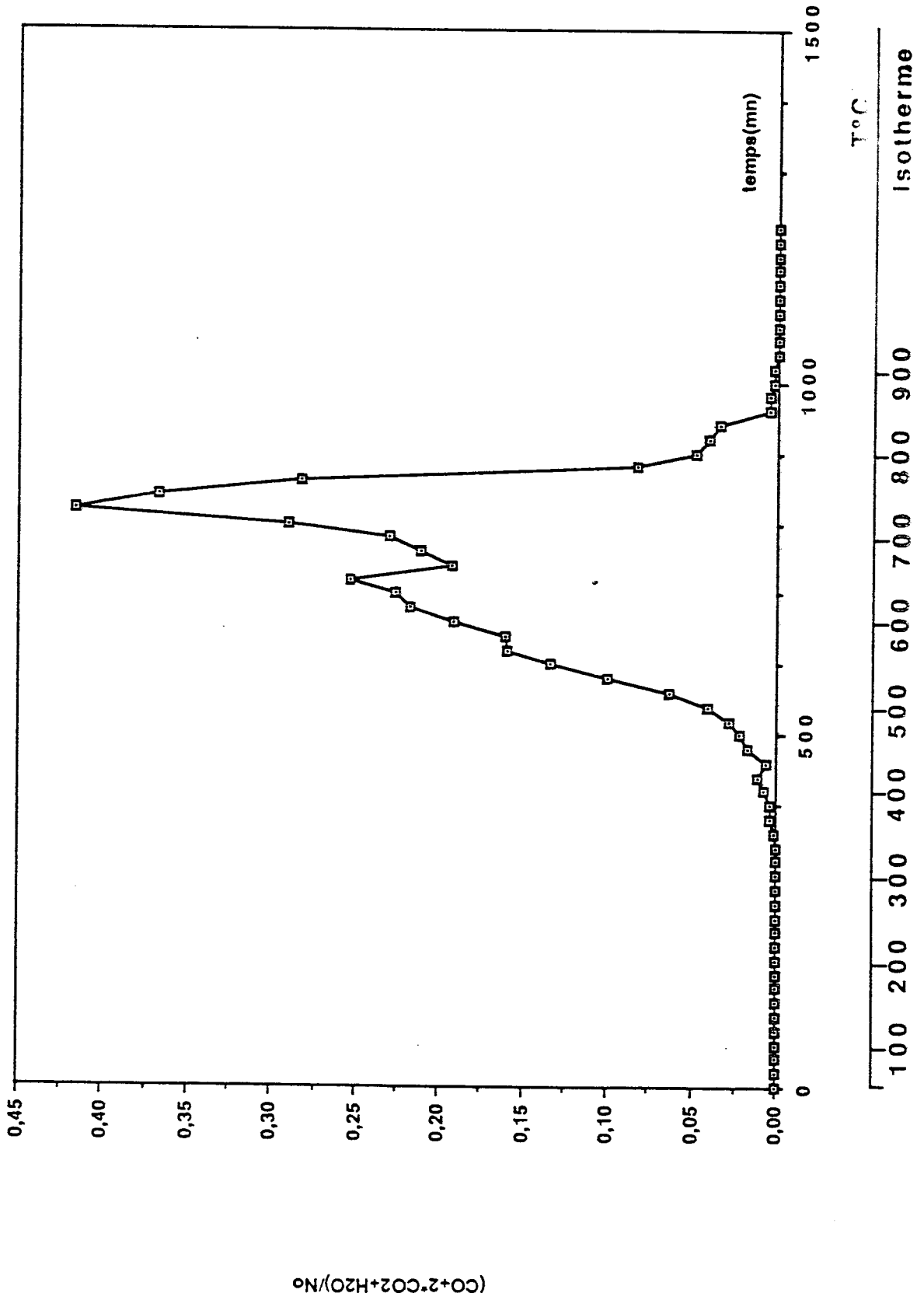
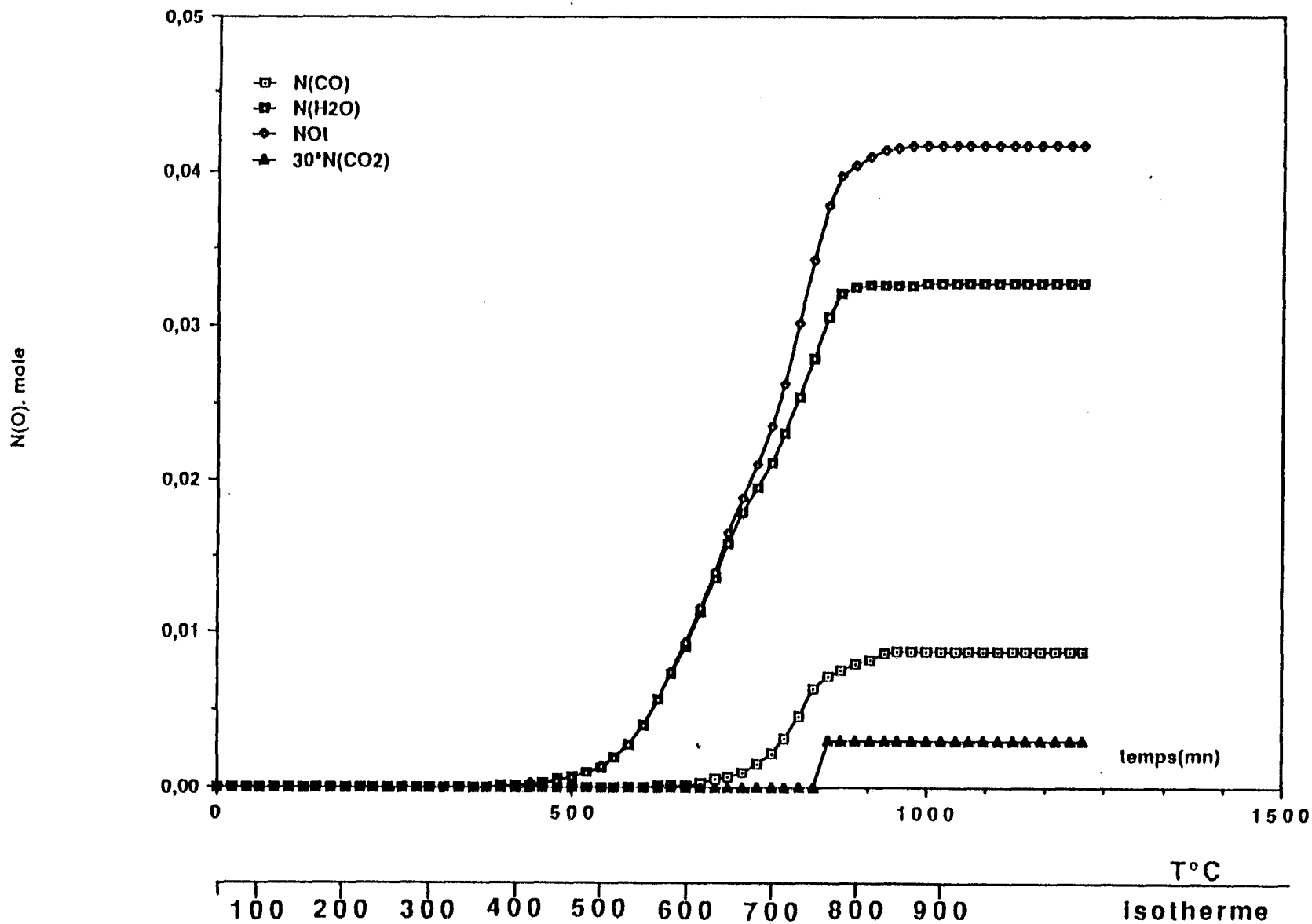


Figure I. 12 Variation du nombre de moles d'oxygène transformées en CO, CO₂ et en H₂O pendant la réduction de WO₃ par le mélange carburant CH₄(20%)/H₂



d'environ 0,02 mole d'atome O et représente plus d'un atome d'oxygène consommé par atome de tungstène ($O/W \approx 1,4$), ce qui indique qu'à 650°C il y a bien réduction de WO_3 en WO_2 mais à cette température du tungstène métal s'est déjà formé.

La courbe X/No de consommation de carbone pour la carburation de W ou le dépôt de carbone libre est complexe. On retrouve comme pour l'échantillon KR3 (figure I-6) aux basses températures une évolution de la "ligne de base" consécutive sans doute à une légère modification dans la teneur en méthane par suite des changements de viscosité du mélange. A partir de 620°C la véritable consommation de carbone commence et on observe un premier pic à 650°C. Vers 720°C la consommation de carbone redémarre avec un second et un troisième pic vers 750 et 790°C respectivement. Si on compare ces résultats à ceux obtenus au cours de la carburation du W métal, on voit qu'ici le premier pic de consommation de méthane a lieu sensiblement à la même température que pour le W métal (début vers 620-630°C et maximum vers 650-660°C). Par contre le second pic de consommation de C a lieu à température nettement plus élevée dans le cas de la carburation directe (maximum à 750°C au lieu de 720°C si on part du métal réduit). Le 3ème pic (maximum 790°C) serait à rapprocher de l'épaule à 750°C observé précédemment sur la courbe de la figure I-6. Il semble donc que si l'on soumet directement l'oxyde de tungstène WO_3 à l'action du mélange $H_2 - 20\% CH_4$ au cours d'une montée en température de 50 K/h, la formation de carbure de tungstène ait lieu à température plus élevée que si l'on carbure le tungstène à l'état métal, au moins pour ce qui concerne les seconde et troisième étapes de carburation.

Pour le calcul des quantités de carbone consommé par intégration de la courbe X/No = f (temps) se pose le problème de la ligne de base qui semble évoluer de façon curieuse à partir de 600°C (660 mn de durée d'exposition du solide au mélange). Elle décroît puis remonte jusqu'à se stabiliser vers 1000 mn. Nous avons essayé de tracer cette ligne de base de la façon représentée sur la figure de manière à pouvoir estimer les surfaces sous les différents pics et par conséquent les quantités de carbone consommé correspondantes.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Pic	TEMPERATURE °C	C / W
1er	600 - 720 °C	0,26
2ème	720 - 770 °C	0,59
3ème	770 - 900 °C	0,66

Si l'on considère maintenant les quantités de carbone consommé au cours de ces diverses étapes, on peut rappeler que pour le premier pic (maximum vers 650°C) le

rapport C/W correspondant était proche de 0,5 pour la carburation de W métal, ce qui était en bon accord avec la transformation de la totalité du métal en W_2C . Par contre, dans le second cas (précurseur WO_3) la consommation de C au cours du premier pic est bien plus faible et correspond à un rapport C/W de 0,26. Ici seulement environ 50 % de tungstène conduirait à W_2C .

Revenons maintenant à la quantité d'oxygène consommé au cours de la réduction jusqu'à la température de $720^\circ C$ qui correspond à la fin du premier pic de carburation. On peut déterminer à partir des courbes de la figure I-12 que 0,028 mole d'atome d'oxygène ont été réduits à $720^\circ C$ ce qui correspond à la réduction de la totalité de WO_3 en WO_2 (0,0142 mol O) et de 48,5 % de ce WO_2 en W métal. La comparaison de ce chiffre aux 50 % de tungstène transformé en W_2C semble montrer que pour que la carburation du tungstène ait lieu il faut que celui-ci soit réduit à l'état métal. Cette nécessité de la réduction des précurseurs en W explique bien la température plus élevée nécessaire pour la suite de la carburation.

La quantité totale de carbone déposée au cours de la carburation (C/W = 1,51) jusqu'à $900^\circ C$ montre que l'on dépose une grande quantité de carbone libre (figure I-13).

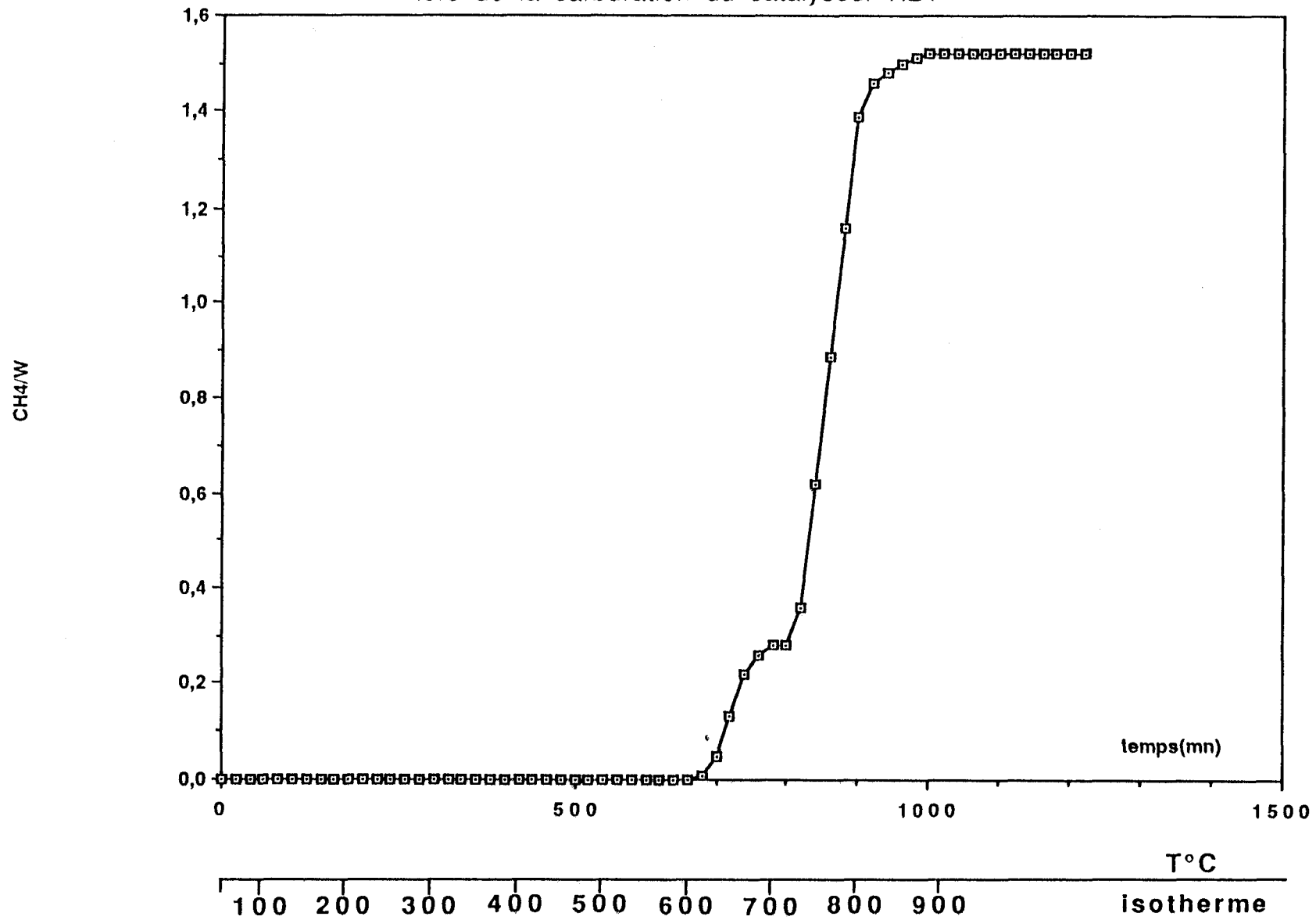
Signalons cependant qu'il est possible que nous ayons un peu surestimé les quantités de carbone consommé lors des 2e et 3e pics à cause du tracé de la ligne de base un peu aléatoire dans cette zone. Cependant cette valeur de 1,51 comparée à la valeur de 1,22 trouvée pour le rapport C/W lors de la précédente expérience de carburation à $800^\circ C$ n'est pas invraisemblable puisqu'il est logique que le dépôt de carbone de pollution soit plus important à $900^\circ C$ qu'à $800^\circ C$.

Il n'est pas évident d'apporter une explication à la présence des second et troisième pics de consommation de méthane. On peut penser que le second pic correspond à la fin de la formation de W_2C , mais sans doute aussi à un début de formation de WC ainsi qu'à un dépôt de carbone libre, le troisième pic interviendrait lors de la fin de la transformation de WC accompagnée toujours de dépôt de carbone.

En conclusion à cette étude de la carburation du tungstène par un mélange H_2 - 20 % CH_4 , soit au départ de W métal, soit au départ de WO_3 , il semblerait que la carburation ne se fasse qu'à partir du tungstène à l'état métal. La carburation a lieu en deux étapes distinctes, la première conduit à la formation de W_2C , la seconde à celle de WC. En ajustant les conditions de carburation on pourra donc, à volonté, préparer W_2C pur, WC pur ou un mélange de ces deux carbures.

Il semble que la carburation s'accompagne toujours d'un dépôt de carbone libre, celui-ci sera d'autant plus important que la température de fin de carburation sera plus élevée.

Figure 1 13 Rapport du nombre de moles de méthane consommées par mole de tungstène traitée lors de la carburation du catalyseur KB1



I-2 CARBURE DE MOLYBDENE

La préparation des carbures de molybdène a été effectuée dans un but comparatif avec celle des carbures de tungstène.

I-2-1 Réduction de MoO₃ par H₂ suivie par Analyse Thermogravimétrique A.T.G.

La réduction de l'oxyde de molybdène MoO₃ a été réalisée dans le montage décrit dans la partie expérimentale (p 21). Un échantillon d'une masse de 30 mg a été placé dans la nacelle et leché par un courant d'hydrogène (DH₂ = 4 l/h) entre la température ambiante et 900°C à un gradient de 5 K/mn.

La figure I-14 montre l'évolution des pertes relatives de la masse en fonction de la température.

La perte relative de masse est de 0,3 % jusqu'à 355°C on peut donc admettre qu'à partir de cette température, la réduction de l'oxyde MoO₃ commence. Elle se poursuit de façon continue sans distinction entre les deux étapes de réduction MoO₃ --> MoO₂ et MoO₂ --> Mo comme cela a été observé lors de la réduction de WO₃ suivie par T.P.R.

La courbe dérivée de la courbe m/m en fonction du temps (figure I-14) montre que la vitesse de consommation d'hydrogène est maximale aux environs de 660°C ; la perte relative est de 24 % ce qui implique l'élimination de 35 g/mole d'oxyde MoO₃. Compte tenu de l'incertitude expérimentale, la réduction est complète aux environs de 700°C où la perte totale est de l'ordre de 33 % soit un taux de réduction de MoO₃ de 99 % (tableau I-4).

Des résultats de T.P.R. qualitativement comparables à ceux obtenus par A.T.G. ont été obtenus par THOMAS et COLL (76) en traitant MoO₃ par un mélange H₂ (6,7 %) - Ar à un gradient de 5 K/mn entre la température de 473 K (200°C) et 1333 K (1060°C). Ils ont observé un faible début de réduction aux environs de 370°C, puis une réduction importante aux environs de 590°C. L'écart entre cette dernière température et celle où la vitesse de consommation d'hydrogène est maximale (660°C) dans notre expérience est dû à une faible diffusion de l'hydrogène à travers l'échantillon traité.

Cette étude a permis de déterminer le début et la fin de réduction de MoO₃ dans les conditions de l'expérience que nous avons réalisée.

La réduction de MoO₃ commence dans une même gamme de température que WO₃ (aux environs de 350°C), mais il semblerait que la différence de vitesse de réduction entre les 2 étapes MoO₃ --> MoO₂ --> Mo soit bien moins importante que pour WO₃.

Nous avons choisi de réduire l'oxyde MoO₃ à 600°C pendant 10 heures pour obtenir Mo métal avant l'étape de carburation de façon à essayer d'éviter un frittage trop important.

Figure I 14 Pertes relatives de la masse pendant la réduction de l'oxyde MoO_3 par l'hydrogène
 300 K/h $D(\text{H}_2) = 4 \text{ l/h}$ masse = 30mg

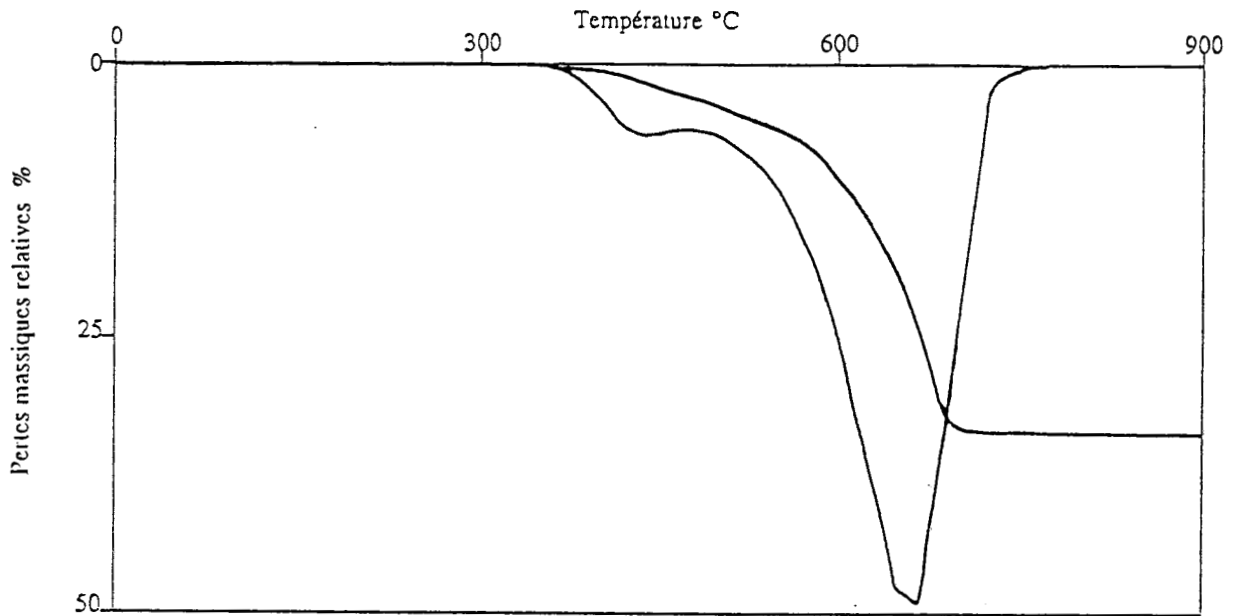
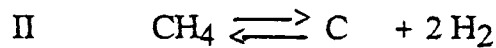
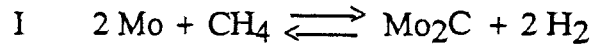


Tableau I 4 Pertes massiques relatives à la réduction de l'oxyde MoO_3 par l'hydrogène

T°C	Perte %	Perte g/mole	Taux de réduction	Formule globale
355	0,30	0,43	0,90	$\text{MoO}_{2,97}$
436	1,65	2,37	4,95	$\text{MoO}_{2,85}$
476	2,86	4,12	8,58	$\text{MoO}_{2,74}$
666	24,41	35,13	73,19	$\text{MoO}_{0,80}$
696	33,02	47,52	99,00	Mo

I-2-2 Etude thermodynamique

Comme pour la carburation du tungstène W, celle du molybdène Mo est gérée par les équilibres suivants :



L'expression des constantes d'équilibres est identique à celle donnée au "I-1-3".
La résolution de l'expression (3)

$$K_i (T) = \frac{(1 - x_i)^2}{x_i} \quad (3)$$

pour chaque équilibre permet d'avoir la fraction de CH_4 à l'équilibre en fonction de la température (tableau I-5).

Les figures I-15 et I-16 montrent les domaines d'existence du carbure Mo_2C pur ou Mo_2C en présence de carbone libre et ceux de W_2C et WC pour comparaison.

Dans le but de comparer la carburation du molybdène à celle du tungstène, on a choisi d'utiliser un mélange CH_4 (20 %)/ H_2 .

Dans ces conditions on peut s'attendre à obtenir un carbure Mo_2C pur pour des températures inférieures à 900 K (630°C) puisque à ces températures, l'équilibre thermodynamique de décomposition de CH_4 en carbone libre ne peut avoir lieu.

I-2-3 Préparation du carbure de molybdène

a) A partir de Mo métal (catalyseur KRM) :

L'oxyde de molybdène MoO_3 (FLUKA) d'une masse de 3,2386 g est traité sous courant d'azote à un débit de 10,11 l/h en programmation linéaire de température (50 K/h) jusqu'à seulement 300°C pour éviter la sublimation (81), puis maintenir à cette température pendant 11 heures et ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. L'échantillon est par la suite réduit sous hydrogène ($\text{DH}_2 = 9,45$ l/h) de la température ambiante jusqu'à 600°C à un gradient de 50 K/h et stabilisé à 600°C pendant 10 heures. Le métal Mo ainsi obtenu est refroidi de 600°C jusqu'à la température ambiante sous flux d'hydrogène. La carburation du métal Mo a eu lieu sous mélange carburant CH_4 (20 %)/ H_2 à un débit total de 10,56 l/h et un gradient de 50 K/h jusqu'à 900°C puis en isotherme à 900°C pendant 10 heures. Le catalyseur KRM après refroidissement

Tableau I 5 Données thermodynamiques du système Mo/Mo₂C/C-CH₄/H₂

T K	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
β C	0,300	0,320	0,363	0,417	0,477	0,538	0,601	0,663	0,725	0,784	0,842	0,899	0,954	1,007	1,058	1,108
β H ₂	6,822	6,881	6,993	7,118	7,245	7,367	7,484	7,596	7,701	7,801	7,897	7,987	8,074	8,157	8,236	
β CH ₄	22,754	19,573	17,773	16,655	15,921	15,424	15,084	14,850	14,693	14,591	14,532	14,504	14,502	14,518	14,550	14,594
β Mo	1,493	1,542	1,636	1,743	1,852	1,958	2,061	2,159	2,253	2,343	2,429	2,512	2,591	2,668	2,742	2,813
β Mo ₂ C	11,446	9,569	8,615	8,100	7,821	7,681	7,626	7,627	7,665	7,727	7,807	7,898				
x Mo ₂ C	62,57	15,22	2,635	0,63	0,205	0,84										
x C	99,99	99,82	98,08	90,51	71,75	44,19	20,62	8,31	3,43	1,55	0,775	0,424	0,250	0,157	0,104	0,073

$\beta(T) = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{2,3.RT}$ où G°= enthalpie libre standard
 R = Constante des gaz parfaits
 T = température K

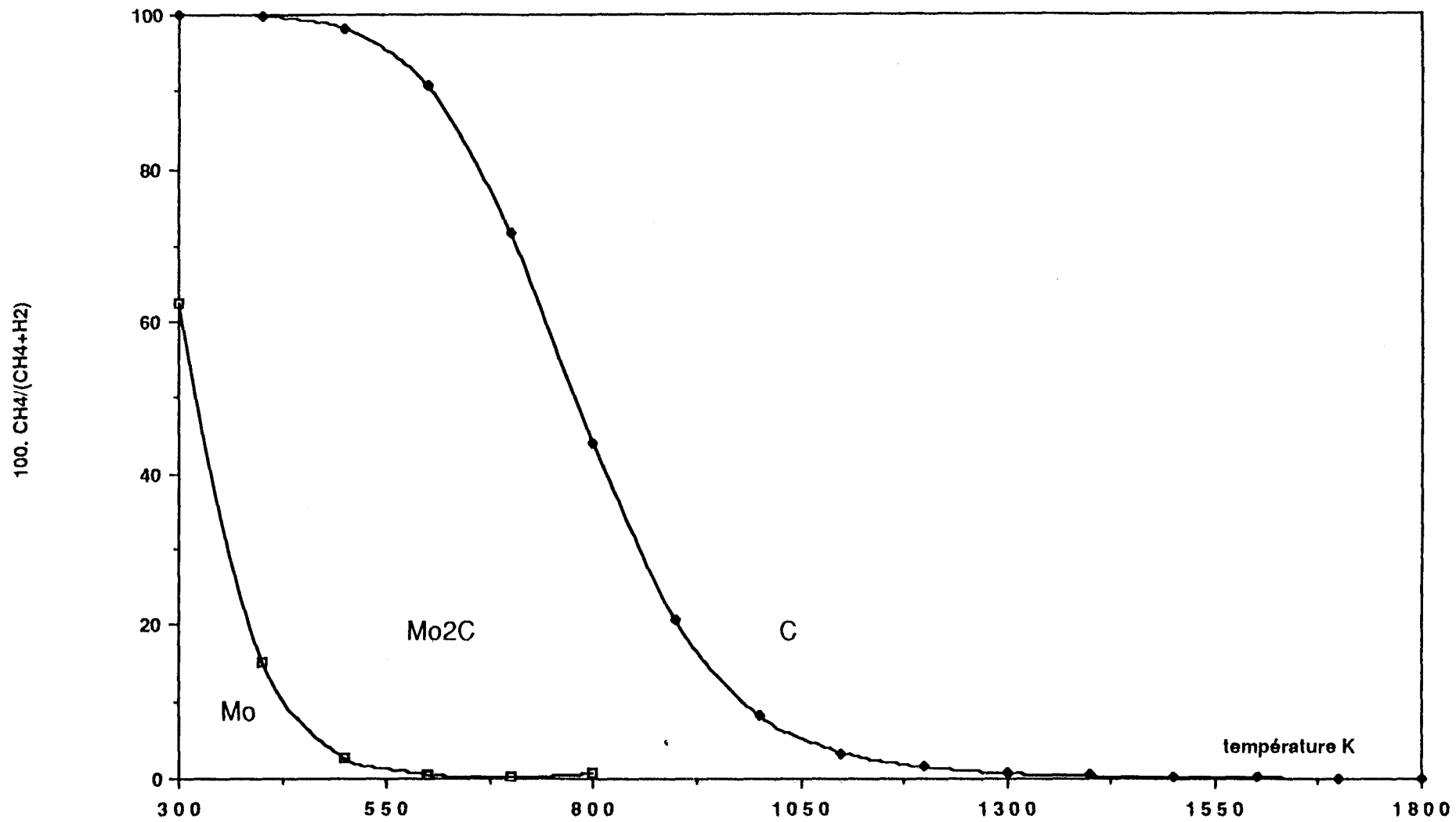


Figure I 15 Zones d'existence thermodynamique du carbure Mo₂C et du carbone dans le mélange CH₄/H₂

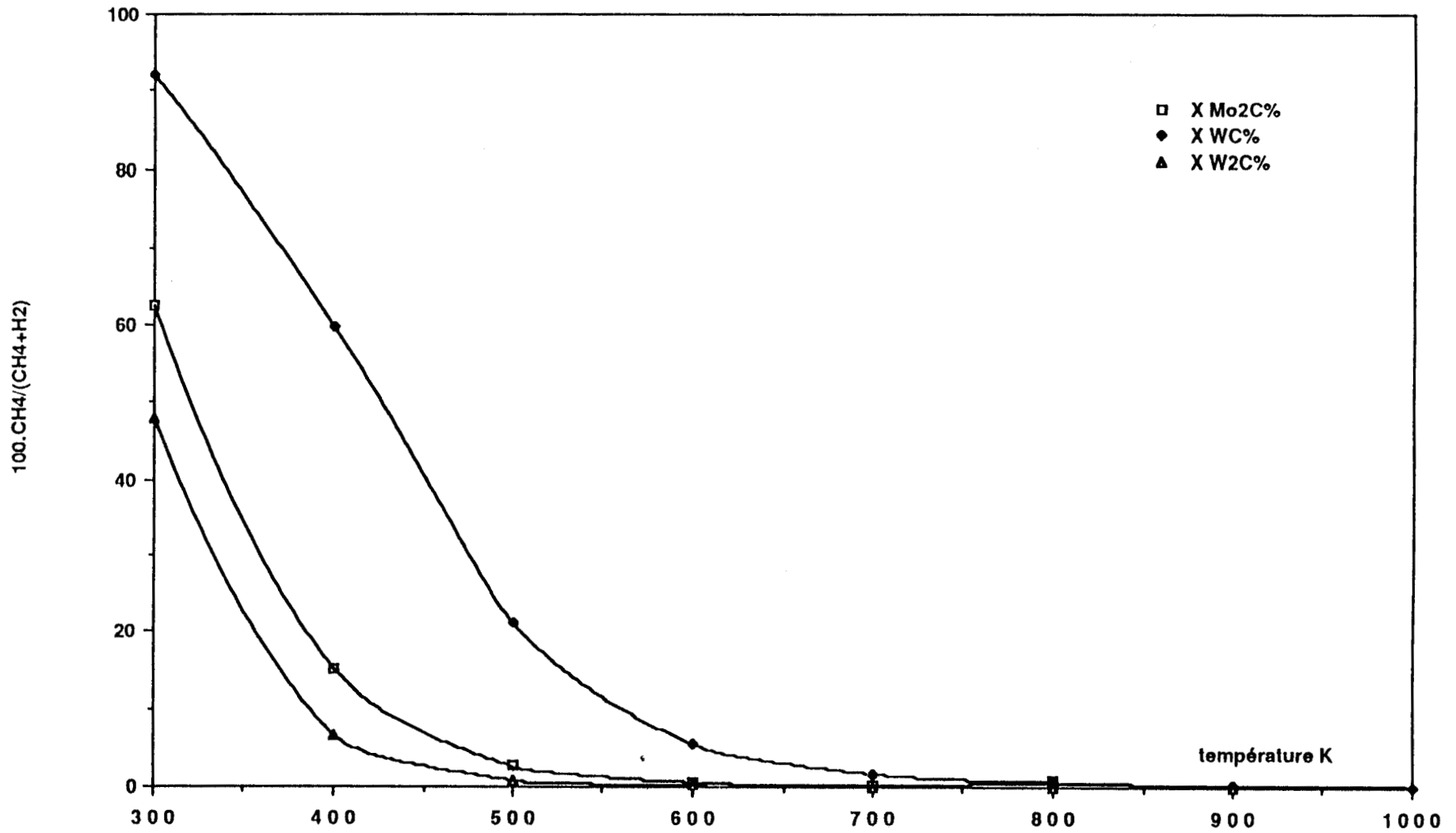
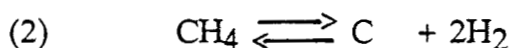
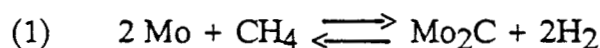


Figure I. 16 Zones d'existence thermodynamique des carbures Mo₂C, W₂C et WC dans le mélange CH₄/H₂

sous le mélange carburant CH_4 (20 %)/ H_2 a été soumis à un flux d'azote pendant 3 heures puis au mélange passivant O_2 (2 %)/ N_2 à un débit total de 10,2 l/h pendant une nuit. Nous avons suivi par analyses chromatographiques toutes les 15 minutes la composition du mélange de la même façon que lors de l'étude sur le tungstène.

L'analyse des gaz à la sortie du réacteur permet de conclure que la réduction de l'oxyde MoO_3 par l'hydrogène est complète. En effet, seuls l'hydrogène et le méthane ont été détectés à la sortie du réacteur pendant le traitement carburant. La figure I-17 montre l'évolution des pressions partielles ($P_i = kS_i$) de l'hydrogène et du méthane. Entre 500°C et $700\text{-}750^\circ\text{C}$ la pression partielle de CH_4 diminue considérablement et elle est minimale aux environs de 650°C . Cette diminution de la pression de CH_4 est attribuée aux étapes de carburation et de décomposition de CH_4 selon les équations :



Soient N_0 le nombre de moles de CH_4 qui traverse le réacteur par unité de temps et X le nombre de moles de CH_4 ayant réagi par unité de temps, dans l'une ou l'autre des deux réactions ci-dessus.

Comme nous l'avons vu dans le cas des carbures de tungstène, on peut calculer le rapport X/N_0 à tout instant à partir des surfaces des pics correspondants au méthane obtenu par analyse chromatographique. La relation suivante :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{5 (S_0(\text{CH}_4) - S(\text{CH}_4))}{5 S_0(\text{CH}_4) + S(\text{CH}_4)}$$

permet d'obtenir la fraction de CH_4 transformée en carbone de type carbure et en carbone libre. On peut ainsi tracer la courbe X/N_0 en fonction du temps (figure I-18) dont l'intégrale conduit au nombre de moles de CH_4 transformées par mole de Mo traitée (figure I-19).

A partir de $450\text{-}500^\circ\text{C}$ on peut noter l'évolution du rapport X/N_0 qui passe par un maximum et se stabilise aux environs de 800°C . La consommation de CH_4 relative à l'étape de carburation est de 0,012 mole pour 0,0225 mole de molybdène traité. Ceci implique la formation du carbure de molybdène dont la stoechiométrie est $\text{MoC}_{0,54}$ ($\text{Mo}_2\text{C}_{1,08}$) (figure I-16).

Cette carburation, bien qu'elle soit prolongée vers des températures élevées (isotherme à 900°C pendant 10 heures) ne permet pas d'obtenir le carbure de molybdène MoC . L'analyse chimique donne un rapport C/Mo égal à 0,55. Ces résultats

Figure I. 17 Evolution des pressions partielles de méthane et d'hydrogène pendant la carburation du catalyseur KRM

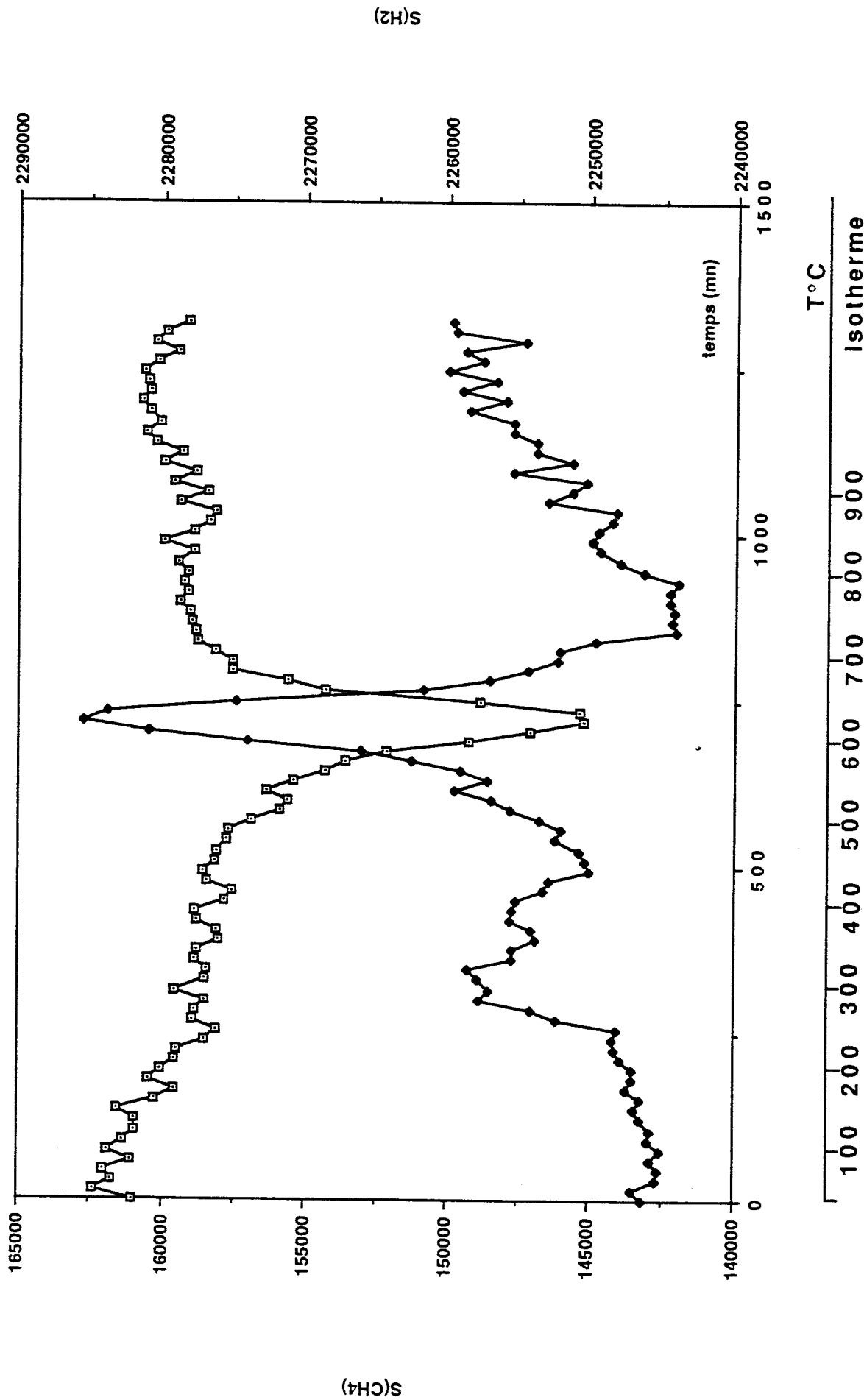


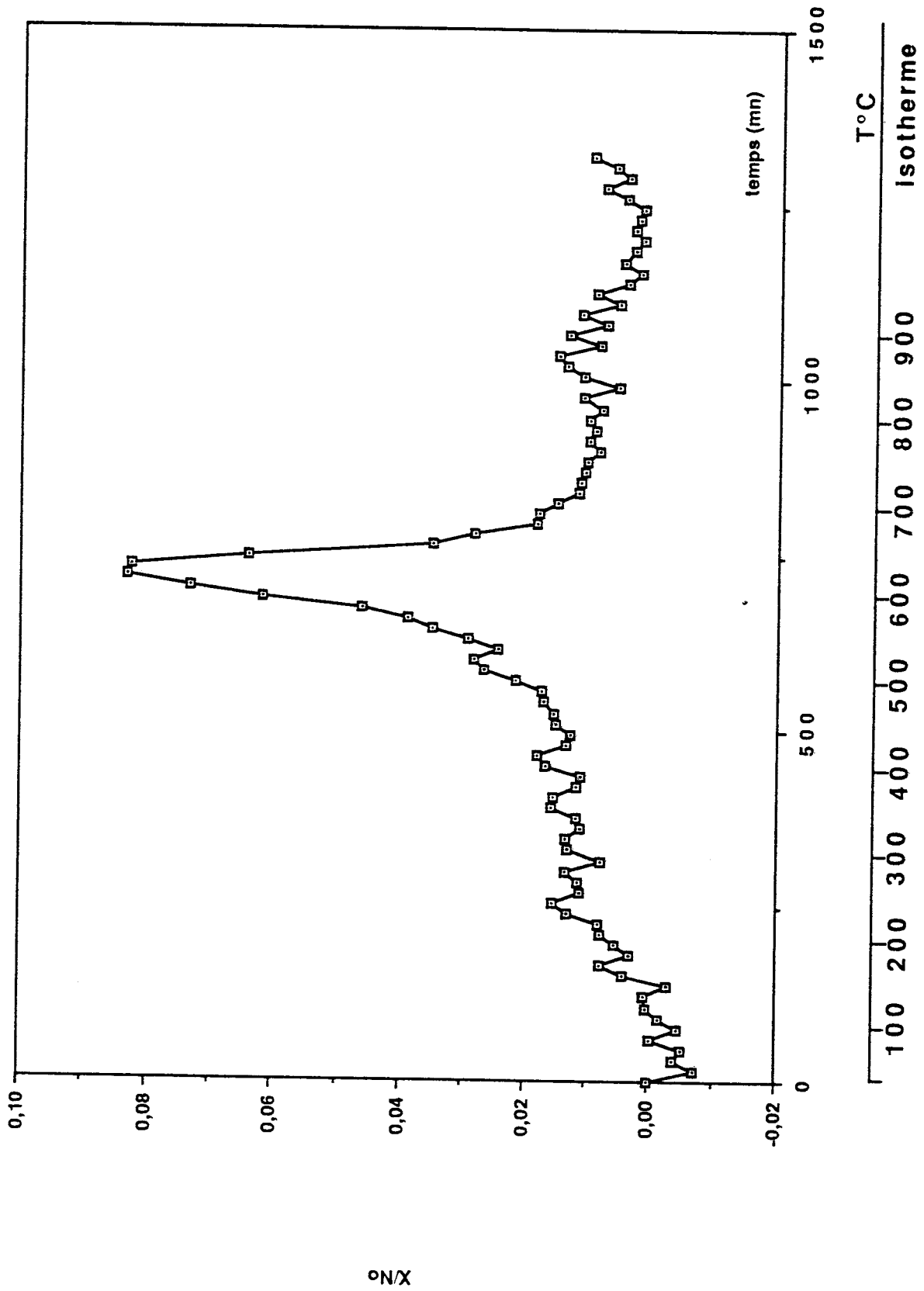
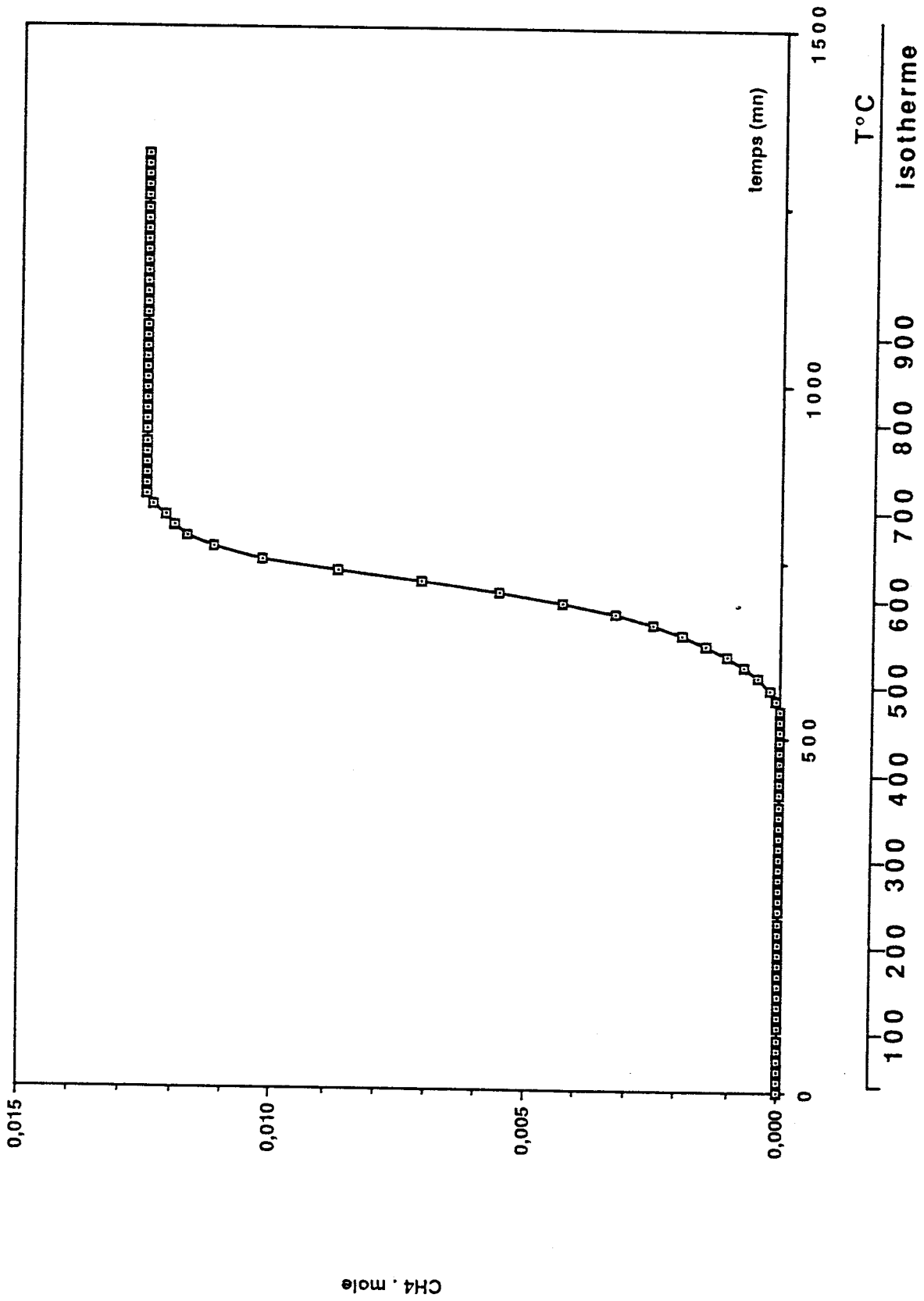
Figure I. 18 Taux de transformation de CH_4 pendant la carburation du catalyseur KRM

Figure I. 19 Evolution du nombre de moles de CH_4 transformées pendant la carburation du catalyseur KRM



sont corroborés par l'analyse de diffraction X qui montre la formation de la phase Mo_2C hexagonale (voir page 105).

La préparation du carbure de molybdène Mo_2C peut donc se faire à partir de la réaction entre le méthane et le molybdène métal à des températures comprises entre 500 et 700°C. Un traitement en isotherme à 900°C dans nos conditions opératoires ne permet pas d'obtenir une structure autre que Mo_2C hexagonal.

Si on compare les températures de début de carburation du tungstène et du molybdène métal (figures I-6 et I-18) on voit que le molybdène commence à consommer du méthane environ 100°C plus bas que le tungstène. Cependant la température maximum de carburation est du même ordre de grandeur pour les deux métaux (W : 660 et Mo : 630°C), ceci semblerait indiquer que Mo se carbure plus vite que W mais que l'énergie d'activation de formation de Mo_2C est plus faible que celle de W_2C .

b) A partir de l'oxyde MoO_3 (catalyseur KBM1)

L'oxyde de molybdène MoO_3 (FLUKA) (3,730 g) est traité sous azote à 300°C (10,03 l/h) pendant 11 heures puis refroidi jusqu'à la température ambiante sous courant d'azote. Il est ensuite soumis au mélange carburant CH_4 (20 %)/ H_2 à un débit de 10,876 l/h (2,201 l/h CH_4 + 8,675 l/h H_2) en programmation linéaire de température à un gradient de 50 K/h jusqu'à 730°C puis maintenu en isotherme à cette température pendant 10 heures. Le catalyseur KBM1 a ensuite été refroidi sous le mélange carburant CH_4 (20 %)/ H_2 , puis après un balayage par l'azote pendant 3 heures, soumis au mélange O_2 (2 %)/ N_2 à un débit total de 10,6 l/h pendant une nuit.

L'analyse des gaz à la sortie du réacteur pendant le traitement carburant montre que la réduction de MoO_3 se produit par élimination de l'oxygène sous forme de H_2O , CO et CO_2 (figures I-20 et I-21) comme cela a été observé pendant le traitement de l'oxyde de tungstène WO_3 . Aux environs de 350°C la production d'eau par action de l'hydrogène sur l'oxyde MoO_3 commence, elle croît et se stabilise à partir de 570°C, se stabilise à partir de 570°C pour décroître rapidement après 2 heures de traitement en isotherme ; entre 650°C et 700°C on peut noter la formation de CO et de CO_2 dûs probablement essentiellement au reformage de CH_4 à l'eau comme nous en avons discuté dans le cas de l'oxyde WO_3 traité par CH_4 (20 %)/ H_2 . Il est curieux de constater ici la différence des résultats obtenus par A.T.G. dans la réduction de MoO_3 par H_2 et ceux que nous venons de reporter. En effet, par A.T.G. nous avons vu que la réduction de MoO_3 est totale en Mo métal à 700°C après une montée en température rapide de 5 K/mn.

Il est difficile d'admettre que lors du traitement de MoO_3 par le mélange CH_4 (20 %) - H_2 (80 %) après une montée en température de seulement 50 K/h il faille aller jusqu'à 730°C et y laisser le solide encore 2 heures avant d'atteindre une réduction totale en Mo. Il est très probable que la réduction totale de MoO_3 en Mo soit obtenue bien avant,

Figure 1. 20 Evolution des pressions partielles de CH_4 et de H_2 pendant le traitement carburant du catalyseur KBM1

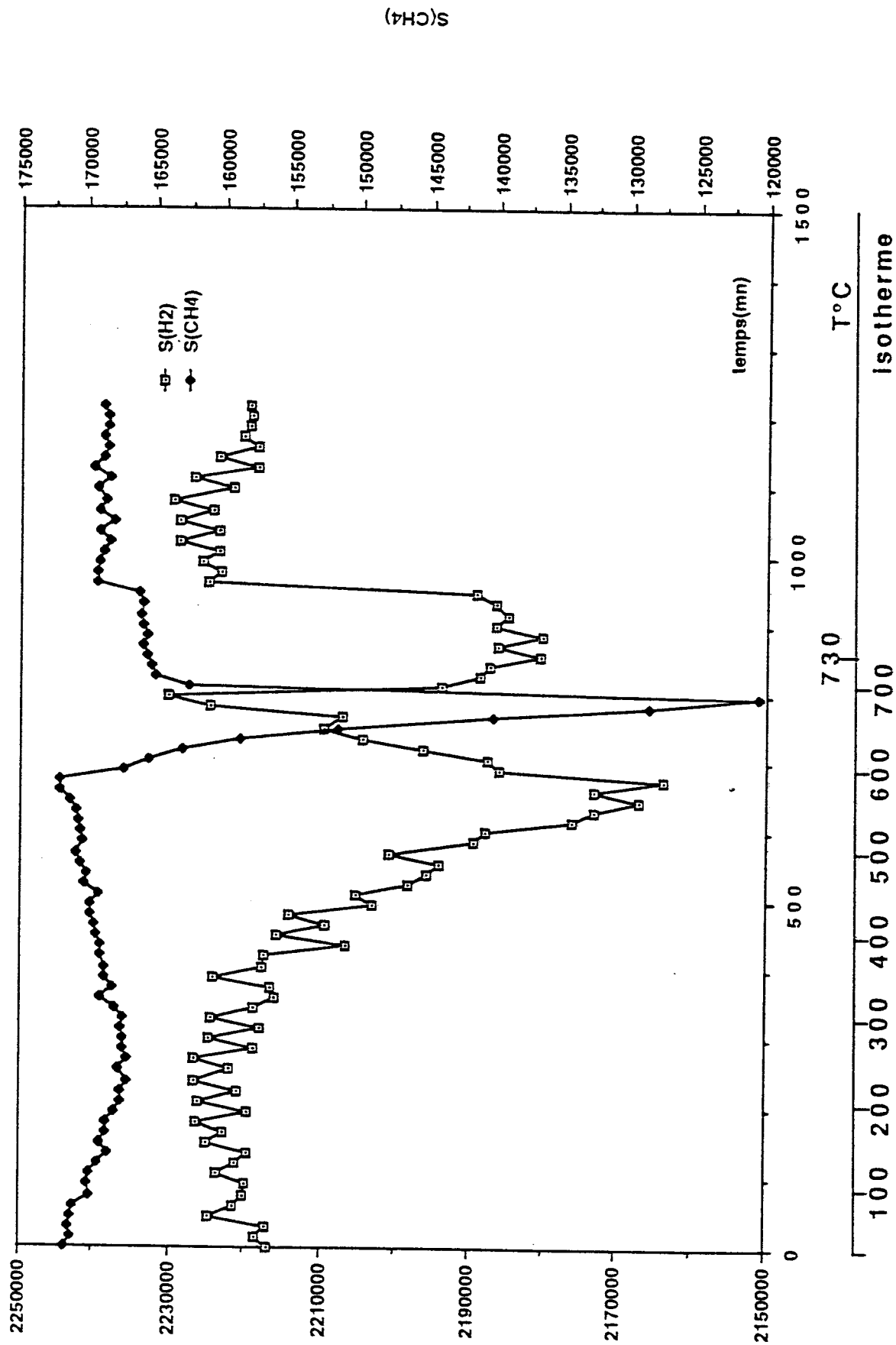
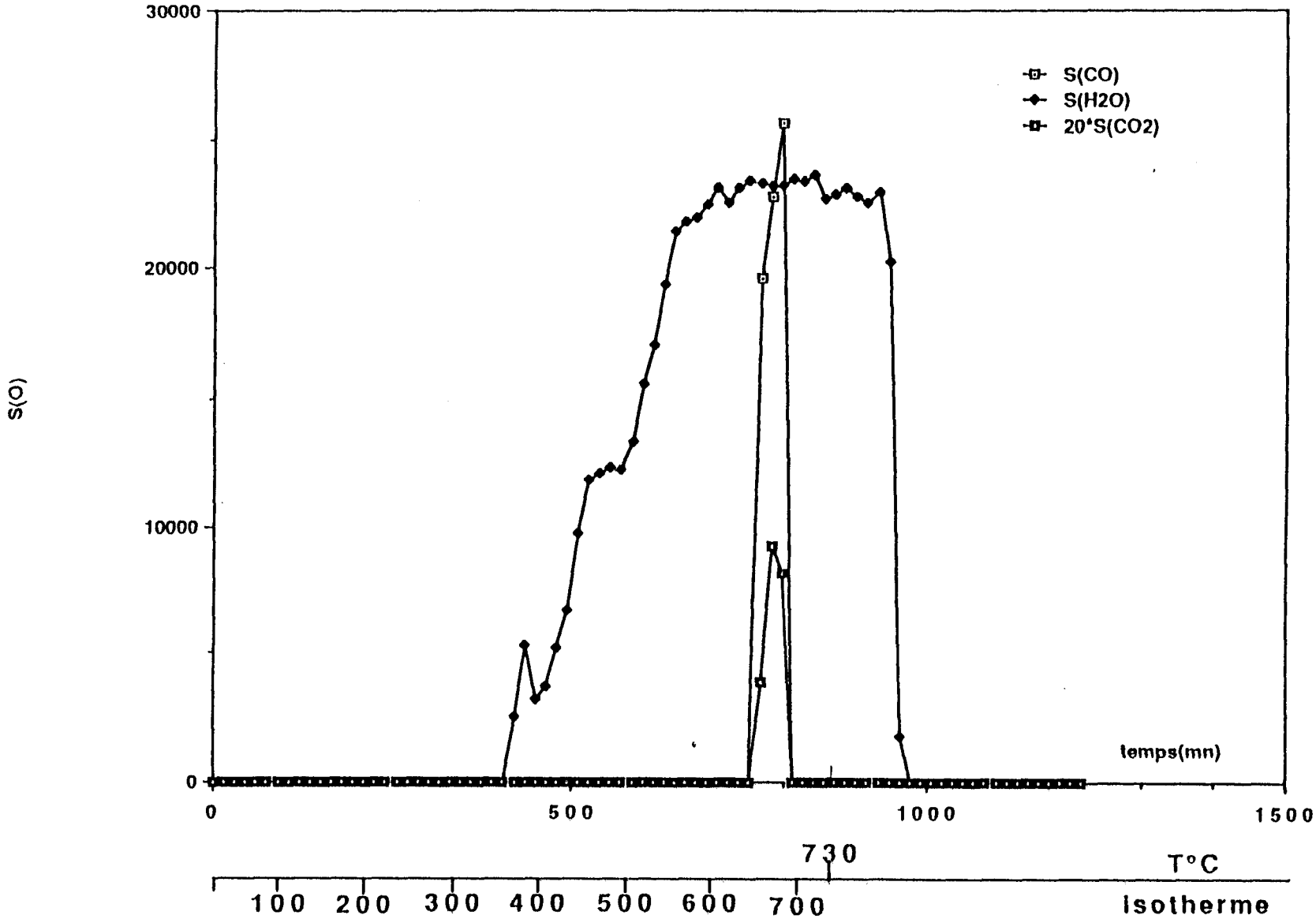


Figure I. 21 Production de CO,CO₂ et H₂O par réduction de MoO₃ pendant le traitement carburant du catalyseur KBM1



mais que, soit l'eau reste piégée en un endroit du réacteur et ne soit éliminée que progressivement, soit l'élévation de la pression partielle d'eau due à une masse importante d'oxyde de molybdène joue un effet inhibiteur sur la réduction (72) soit par réoxydation rapide des ions Mo soit par effet catalytique de reconstitution de surface. Nous verrons d'ailleurs que la transformation en Mo_2C est quasi totale vers 700-710°C.

Nous avons tenté de faire un bilan matière de la même manière que pour la carburation de WO_3 . Rappelons que la fraction de CH_4 consommé à tout instant peut être calculée à partir des surfaces des pics de CH_4 de CO et de CO_2 par la relation (pour les mélanges à 20 % en CH_4)

$$\frac{X}{N_0} = \frac{5 S_0(\text{CH}_4) - 5 S(\text{CH}_4) - 7 S(\text{CO}) - 7 S(\text{CO}_2)}{5 S_0(\text{CH}_4) + S(\text{CH}_4) - S(\text{CO}) - S(\text{CO}_2)}$$

S_{0i} et S_i sont respectivement les surfaces corrigées du constituant i dans le mélange avant et après son interaction avec le catalyseur. X représente le nombre de moles de CH_4 consommées par unité de temps et N_0 le nombre de moles de CH_4 initiales par unité de temps.

On peut également calculer les rapports Y/N_0 , Z/N_0 et $N(\text{H}_2\text{O})/N_0$ représentant respectivement la fraction de CH_4 transformée en CO, CO_2 et la fraction d'eau formée par action de H_2 sur l'oxygène de MoO_3 ramenée au nombre de moles de CH_4 initiale N_0 à partir des relations :

$$\frac{Y}{N_0} = \frac{6 S(\text{CO})}{5 S_0(\text{CH}_4) + S(\text{CH}_4) - S(\text{CO}) - S(\text{CO}_2)}$$

$$\frac{Z}{N_0} = \frac{6 S(\text{CO}_2)}{5 S_0(\text{CH}_4) + S(\text{CH}_4) - S(\text{CO}) - S(\text{CO}_2)}$$

$$\frac{N(\text{H}_2\text{O})}{N_0} = \frac{6 S(\text{H}_2\text{O})}{5 S_0(\text{CH}_4) + S(\text{CH}_4) - S(\text{CO}) - S(\text{CO}_2)}$$

La courbe de réduction de l'oxygène de MoO_3 ($Y + 2Z + N(\text{H}_2\text{O})/N_0$) est représentée sur la figure I-22. L'intégration de cette courbe conduit à une consommation de $7,45 \cdot 10^{-2}$ moles O, et à un rapport O/Mo de 3,13. La réduction de MoO_3 en fin d'expérience est donc totale. L'oxygène est essentiellement éliminé sous forme d'eau ($N(\text{H}_2\text{O})/\text{Mo} = 2,97$).

La figure I-23 montre l'évolution du rapport X/N_0 . Aux environs de 590-600°C on constate que la consommation de CH_4 croît rapidement ; elle est maximale vers 690°C

Figure I. 22 Evolution du rapport $(\gamma+2.Z+N(H_2O))/No$ pendant le traitement carburant du catalyseur KBM1

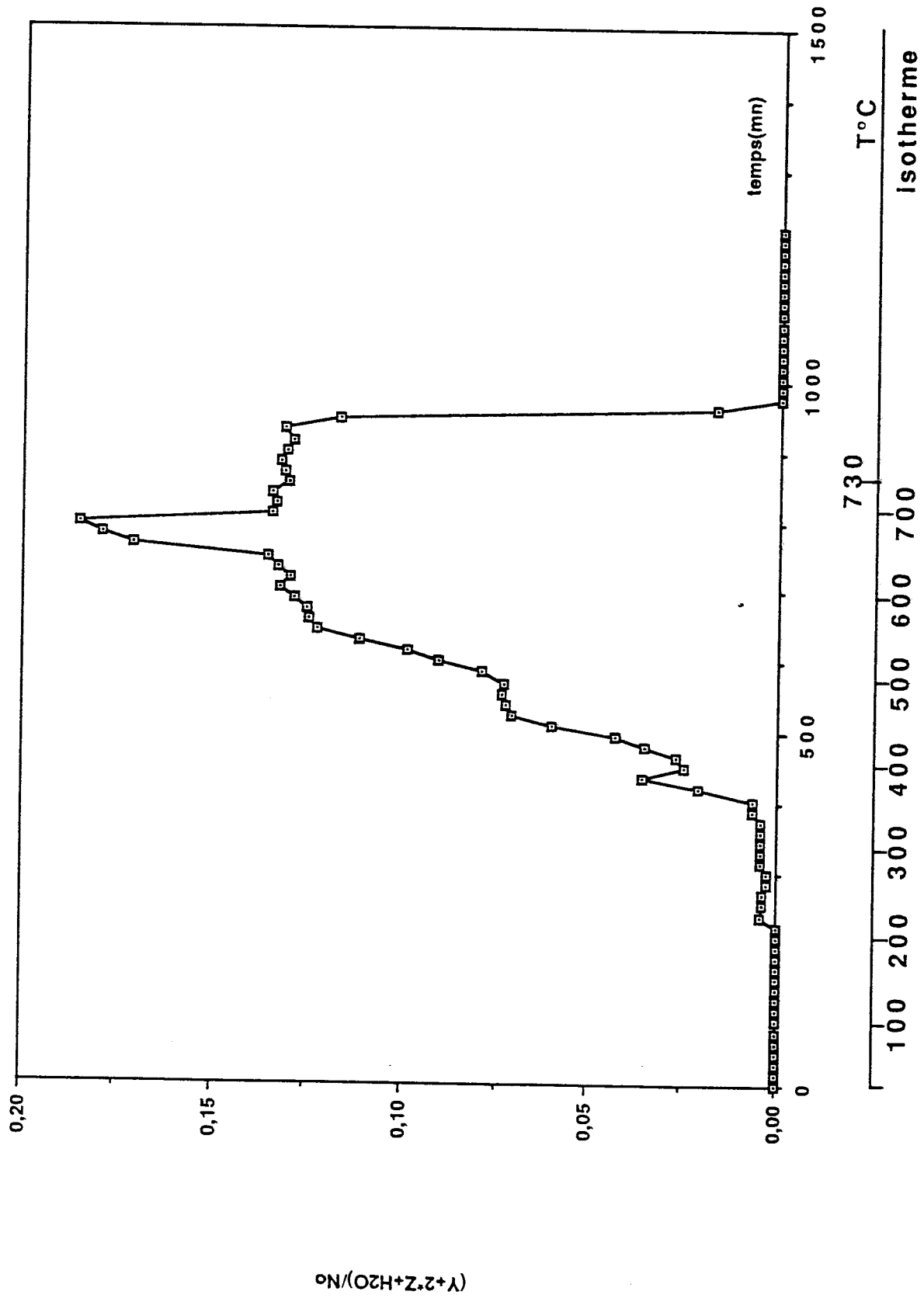


Figure I. 23 Variation du taux de transformation de CH_4 pendant le traitement carburant du catalyseur KBM

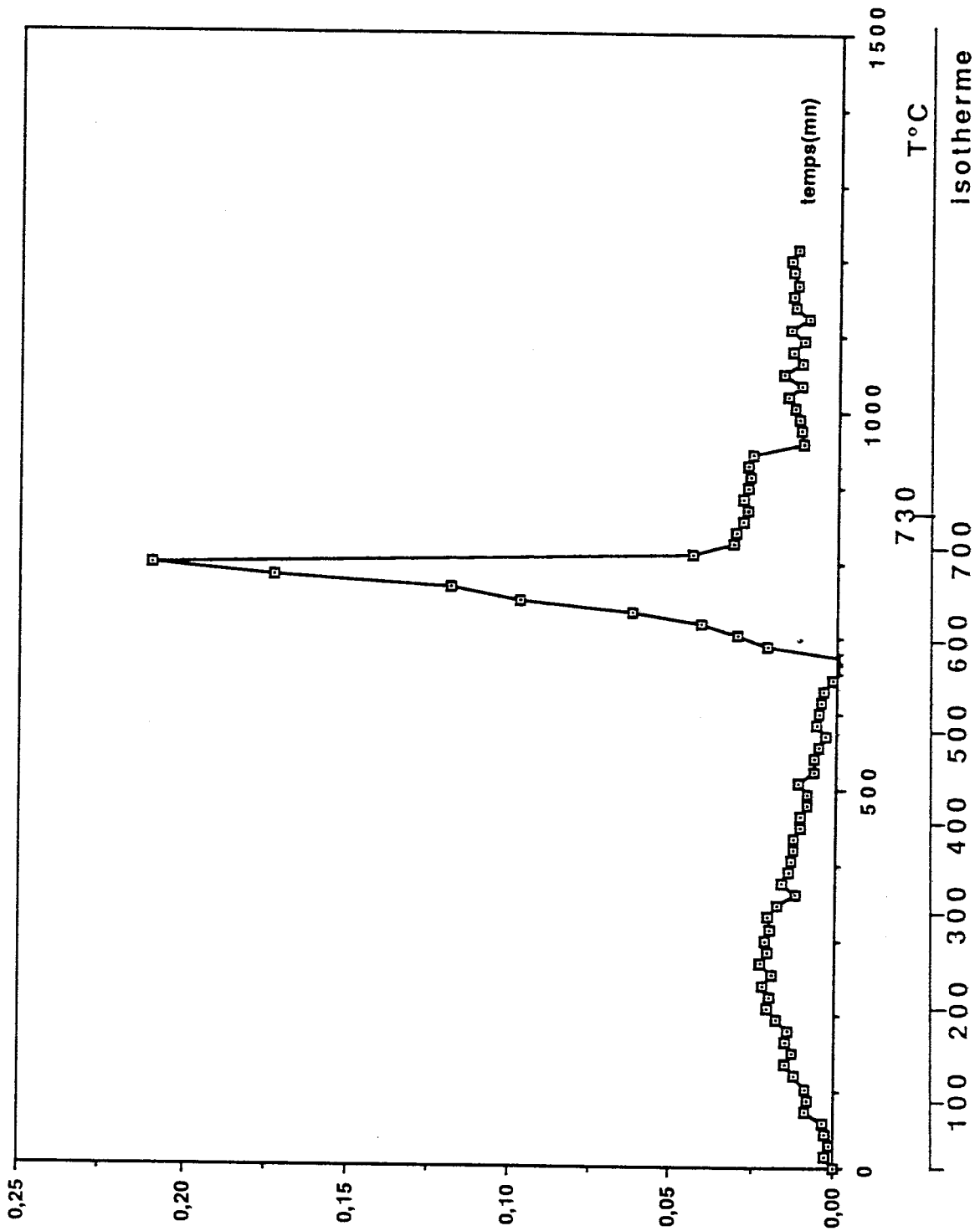
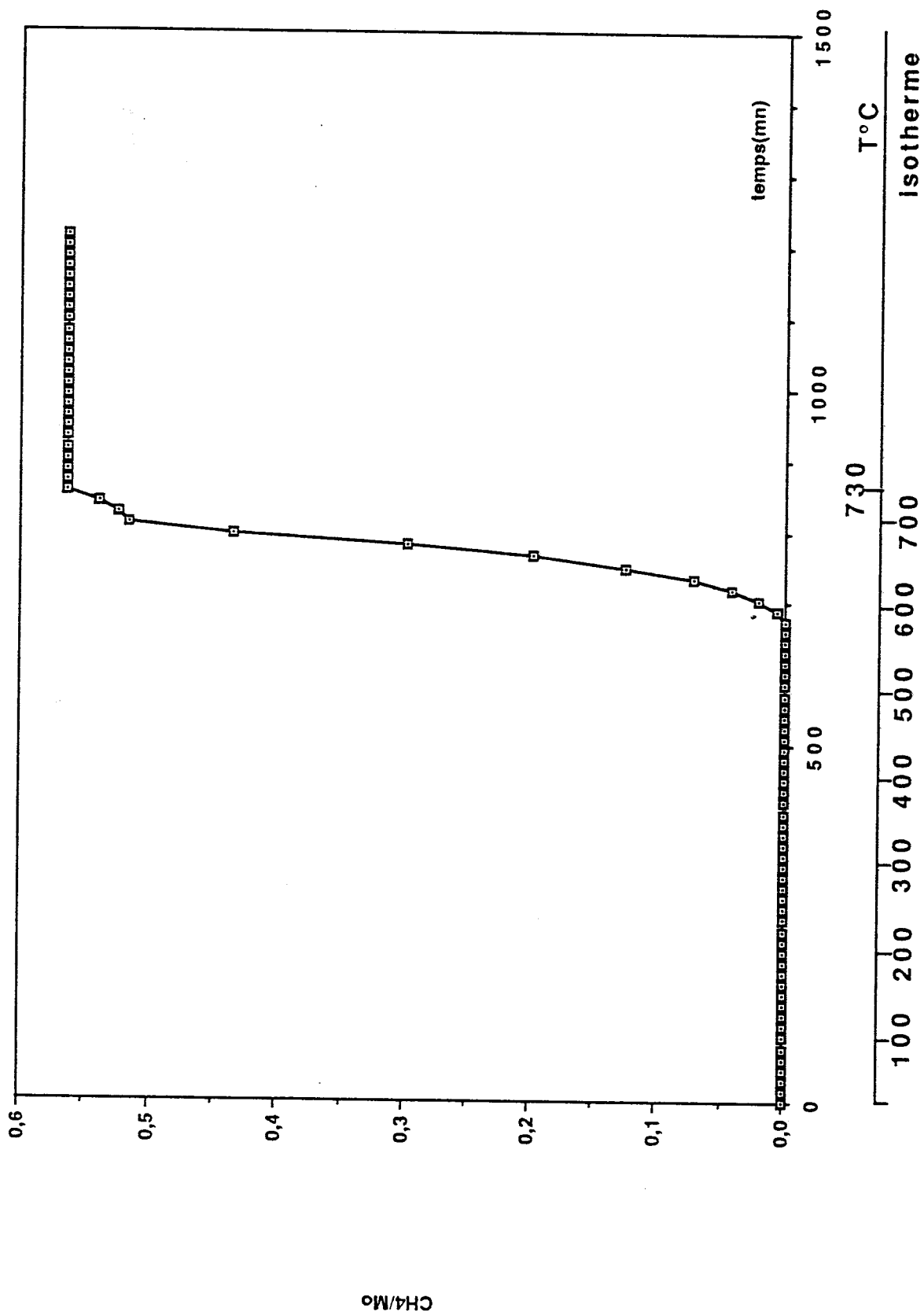


Figure I. 24 Variation du nombre de moles de méthane décomposées par mole de molybdène traité pendant la carburation du catalyseur KBM



puis décroît. A 730°C une faible consommation de CH₄ persiste. En fait à cette température MoO₃ n'est pas complètement réduit en Mo métal et la carburation des atomes Mo en Mo₂C se poursuit avec également la formation d'un dépôt de carbone libre.

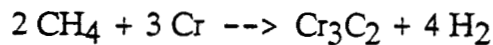
La consommation globale de CH₄ est de l'ordre de 1,44 10⁻² mole pour 2,6 10⁻² moles de Mo traité. Le rapport CH₄/Mo est donc égal à 0,55 (figure I-24) et le rapport C/Mo obtenu par analyse chimique est de 0,57 en très bon accord avec le résultat qui précède.

Si l'on compare la température de début de carburation dans le mélange CH₄-H₂ au départ de MoO₃ (sans réduction préalable mais qui se réduit en cours d'expérience) et de Mo métal, on voit que dans le premier cas la carburation commence bien plus tard que dans le second cas (590°C contre environ 500°). Ceci est probablement relié au fait que, comme pour le tungstène la carburation du molybdène se fait à partir de Mo métal. De même le déplacement vers les plus hautes températures du maximum du pic de carburation est sans doute la conséquence de la limitation du phénomène par la vitesse de réduction en Mo métal.

I-3 CARBURE DE CHROME

I-3-1 Etude thermodynamique

Comme pour le tungstène et le molybdène nous admettons dans cette étude que la réaction de carburation a lieu entre le méthane et le chrome métal selon l'équation bilan :



La constante d'équilibre K (T) = $\frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{CH}_4}^2}$ (1)

Si x représente la fraction molaire de CH₄ dans le mélange à l'équilibre thermodynamique, l'équation (1) devient :

$$\text{d'où } K (T) = \frac{(1 - x)^4 P_T^2}{x^2} \quad (2)$$

A partir des données thermodynamiques de BARIN et KNACKE (77) on a calculé la fraction de méthane dans le mélange à l'équilibre pour une température donnée.

Tableau I 6 Données thermodynamiques du système Cr/Cr₃C₂/C-CH₄/H₂

T K	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
β C	0,300	0,320	0,363	0,417	0,477	0,538	0,601	0,663	0,725	0,784	0,842	0,899	0,954	1,007	1,058	1,108
β H ₂	6,822	6,881	6,993	7,118	7,245	7,367	7,484	7,596	7,701	7,801	7,897	7,987	8,074	8,157	8,236	
β CH ₄	22,754	19,573	17,773	16,655	15,921	15,424	15,084	14,850	14,693	14,591	14,532	14,504	14,502	14,518	14,550	14,594
β Cr	1,242	1,290	1,385	1,493	1,605	1,716	1,824	1,929	2,030	2,127	2,222	2,313	2,402	2,488	2,571	2,653
β Cr ₃ C ₂	20,857	16,973	14,945	13,811	13,164	12,806	12,629	12,570	12,592	12,668	12,784	12,928	13,091	13,269		
x Cr ₃ C ₂	58,97	13,57	2,35	0,56	0,18											
x C	99,99	99,82	98,08	90,51	71,75	44,19	20,62	8,31	3,43	1,55	0,775	0,424	0,250	0,157	0,104	0,073

85

$\beta(T) = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{2,3.RT}$ où G° = enthalpie libre standard
 R = Constante des gaz parfaits
 T = température K

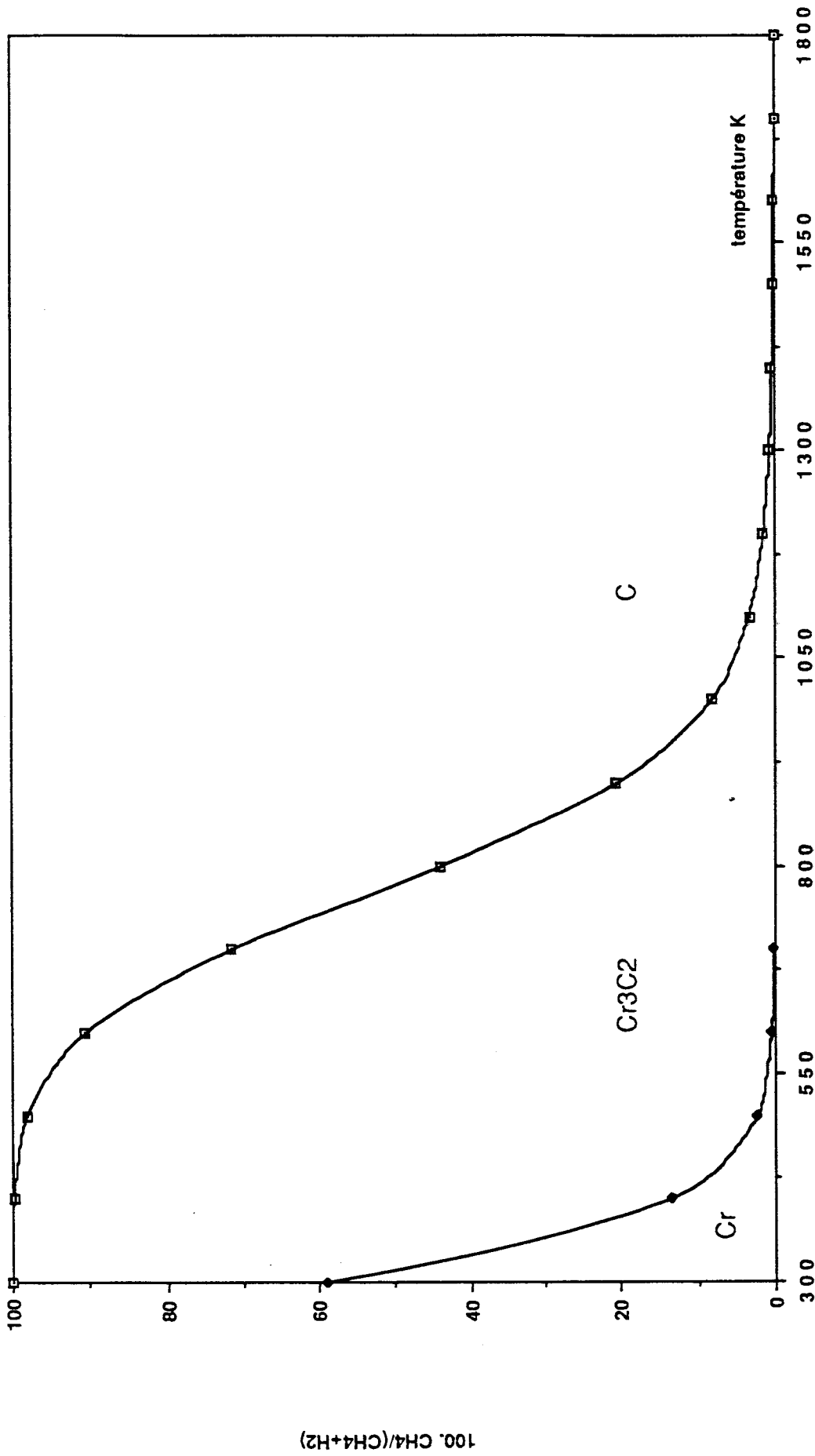


Figure I 25 Zones d'existence thermodynamique du carbure Cr_3C_2 dans le mélange CH_4/H_2

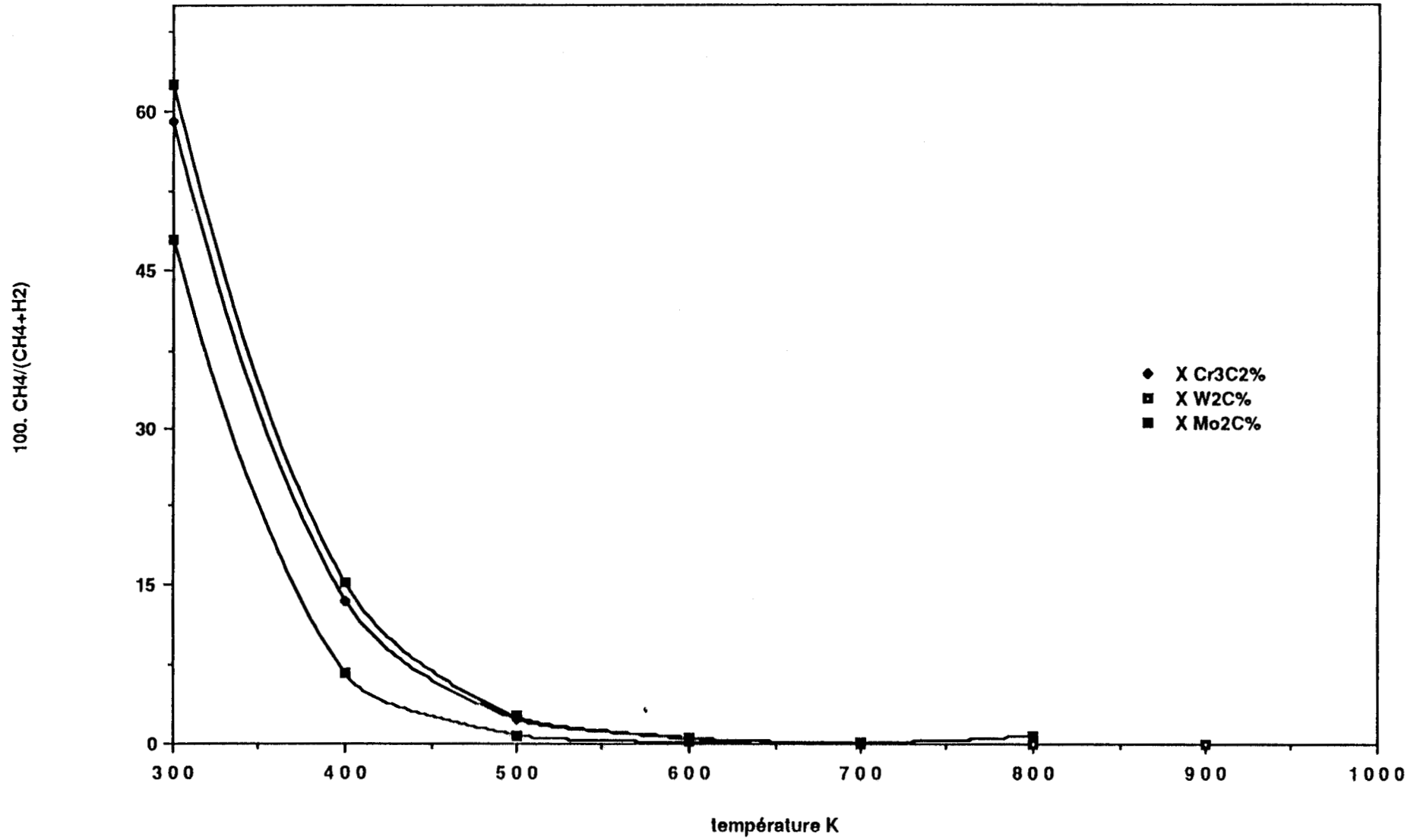


Figure I 26 Zones d'existence thermodynamique des carbures Cr₃C₂, Mo₂C et W₂C dans le mélange CH₄/H₂

Le tableau I-6 reprend les données thermodynamiques ainsi que les fractions de méthane x en fonction de la température.

La figure I-25 montre les limites d'existence de la phase Cr_3C_2 et celles du dépôt de carbone à partir du méthane.

Remarquons que le domaine de stabilité de Cr_3C_2 est pratiquement le même que celui de Mo_2C et se situe à des températures légèrement plus élevées que celui de W_2C (figure I-25 et I-26).

III-2 PREPARATION DU CARBURE DE CHROME

Un essai de réduction par l'hydrogène de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 (Prolabo) suivi par A.T.G. a révélé qu'aucune perte de masse n'est observée lors de l'action de l'hydrogène sur l'oxyde Cr_2O_3 entre la température ambiante et 900°C (température maximale du four). Nous n'avons donc pas étudié la carburation directe du chrome métal.

Préparation du carbure de chrome à partir de l'oxyde Cr_2O_3 (catalyseur KBC)

L'échantillon d'une masse de 3,55 g d'oxyde de chrome Cr_2O_3 a été traité sous flux d'azote à 10,3 l/h en programmation linéaire de température (50 K/h) jusqu'à 600°C puis stabilisé à cette température pendant 11 heures. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'azote est remplacé par le mélange CH_4 (20 %)/ H_2 à un débit total de 10,9 l/h. L'ensemble est porté à 1000°C à un gradient de 50 K/h puis maintenu en isotherme (1000°C) pendant 10 heures. A l'issue d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante, le mélange carburant est substitué dans un premier temps par un flux d'azote pour balayer le méthane et l'hydrogène, puis dans un second temps par un mélange passivant $\text{N}_2 - \text{O}_2$ (2 %) à 10,2 l/h pendant une nuit.

Comme dans le cas des préparations des carbures de tungstène et de molybdène, nous avons suivi par analyse chromatographique les gaz à la sortie du réacteur.

Les variations des pressions partielles de méthane, d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont représentées sur les figures I-27 et I-28. Aucune production d'eau n'a été observée. La figure I-27 montre qu'aucune réaction ne se produit pour des températures inférieures à $720-730^\circ\text{C}$, au delà de cette température une faible diminution de la pression partielle de CH_4 dans le mélange est observée. Cette diminution croît rapidement à partir de 800°C et est maximale à 980°C avant de se stabiliser après 2 heures de traitement à 1000°C . La diminution de la pression partielle de méthane est accompagnée de l'apparition de monoxyde de carbone (figure I-28) qui montre que la réduction de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 se fait par action du méthane. Cette réduction ne semble démarrer qu'aux environs de 850°C .

Figure 1. 27 Variation de la composition du mélange carburant CH₄(20%)/H₂ pendant la carburantion du catalyseur KBC

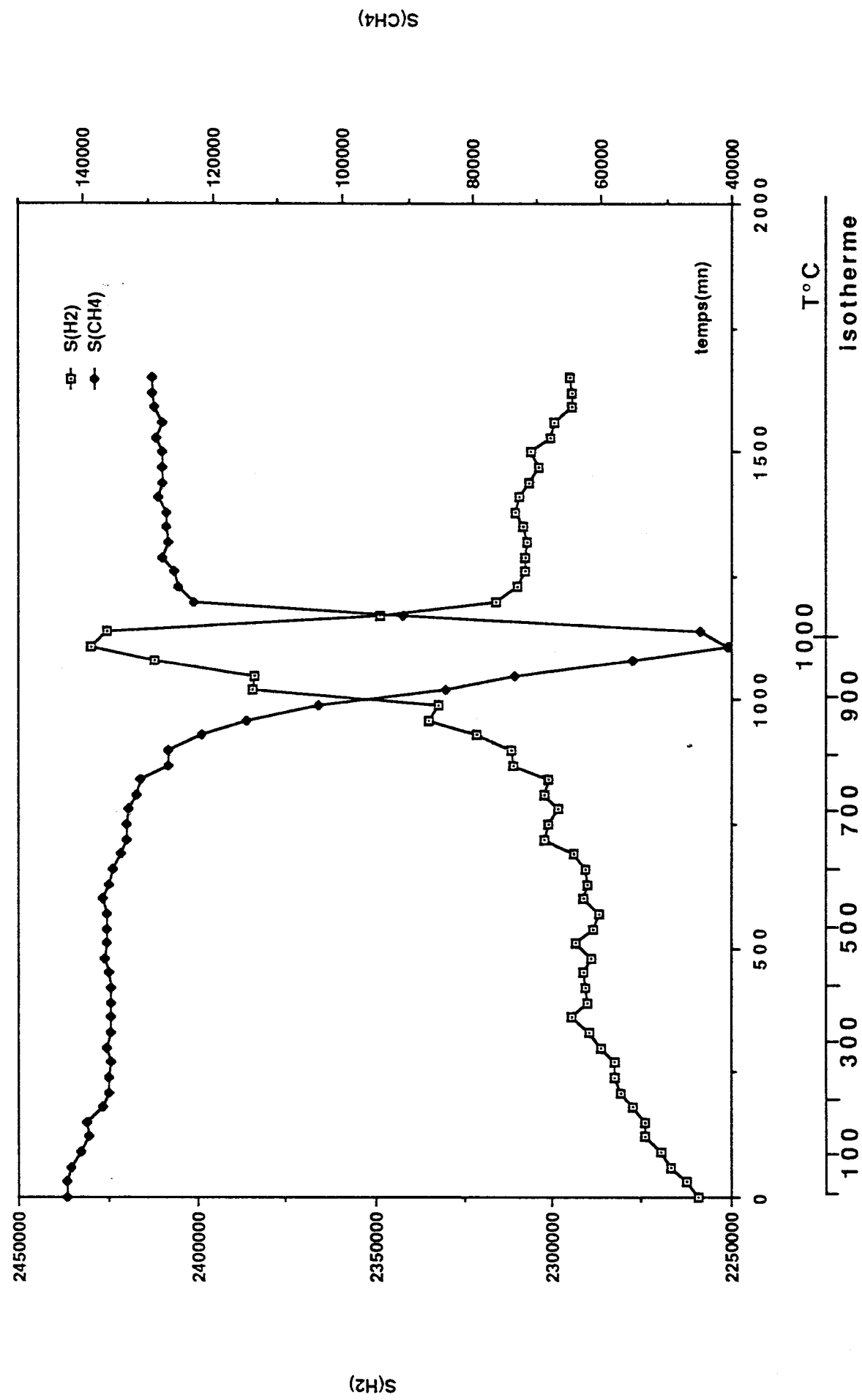
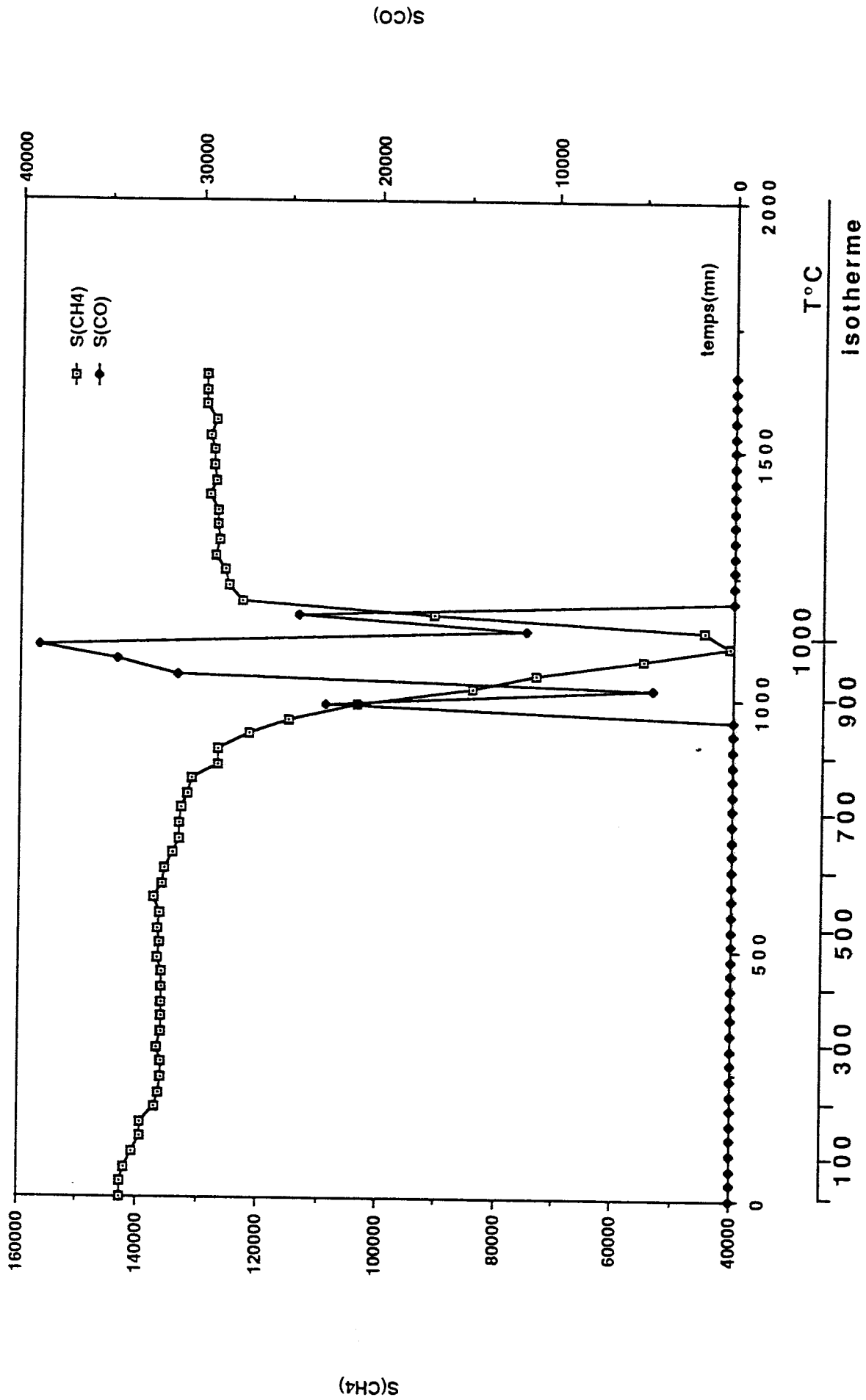


Figure I. 28 Formation de CO pendant la réduction de l'oxyde Cr₂O₃ pendant le traitement carburant du catalyseur KBC



Nous avons calculé le taux de transformation de CH_4 à partir des variations des pressions partielles de CH_4 et de CO en utilisant la même relation que dans le cas du carbure de tungstène KB1 et de molybdène KBM.

$$\frac{X}{\text{No}} = \frac{(a + 1) (P_o - P_{\text{CH}_4}) - (a + 3) (P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2})}{(a + 1) P_o + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}}$$

où P_o et P_{CH_4} représentent respectivement la pression de CH_4 dans le mélange initial et au moment de l'analyse et P_{CO} la pression partielle de CO dans le mélange.

La figure I-29 montre les variations du rapport X/No en fonction du temps et de la température. Cette courbe est étrange. En effet, entre le début et la fin de consommation de CH_4 (figure I-27 et I-28) le rapport X/No passe par des valeurs négatives (- 0,2) quand la production de CO est maximale. L'intégrale de la courbe X/No en fonction du temps permet de calculer le rapport entre le nombre de moles d'atome de carbone consommé par mole de Cr traité (figure I-30). Ce rapport est de "- 0,62", valeur manifestement erronée. La figure I-31 montre l'évolution du rapport CO/No en fonction du temps et de la température. L'intégrale de ce rapport en fonction du temps conduit à un rapport CO/Cr de 1,92 (figure I-32) alors que le rapport O/Cr dans Cr_2O_3 est de 1,5. Manifestement les résultats obtenus ici en tenant compte de l'évolution des pressions partielles du méthane et du monoxyde de carbone sont abérantes : valeur négative de la quantité de C consommé par la carburation et le dépôt de carbone libre et la quantité de CO formé lors de la réduction de l'oxyde de chrome par CH_4 est trop importante. Ces mauvais résultats ne peuvent s'expliquer que par une surestimation des surfaces des pics correspondant au CO . Ceci n'est pas surprenant à cause de la séparation insatisfaisante entre les 3 pics correspondant à H_2 , CO et CH_4 , le pic de CO étant inséré entre les 2 autres est sans doute mal intégré et l'intégrateur donne une surface bien trop grande pour CO . Nous avons donc essayé de calculer les quantités de méthane consommées respectivement pour la réduction de l'oxyde de chrome, pour la carburation et le dépôt de carbone libre à partir des pressions partielles de H_2 et de CH_4 .

Rappelons les réactions qui se produisent :

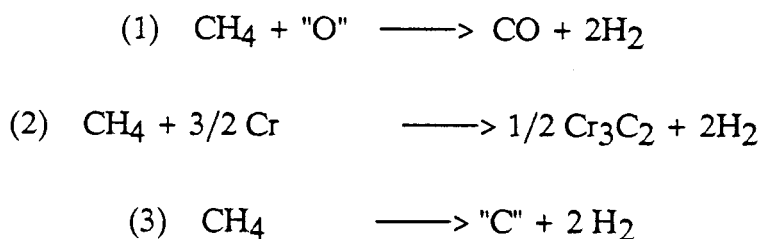


Figure I. 29 Variation apparente du taux de transformation de CH_4 pendant le traitement carburant du catalyseur KBC

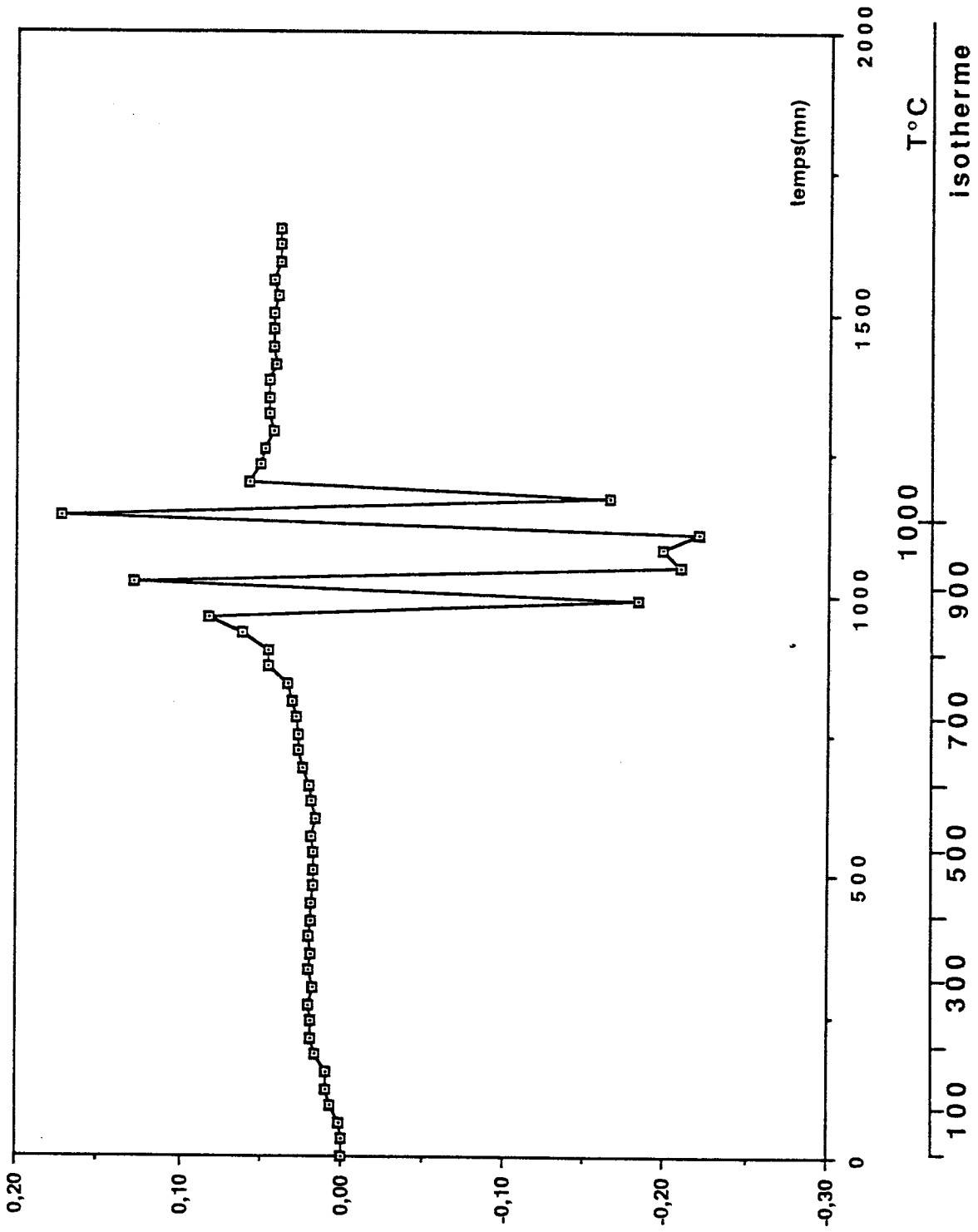


Figure I. 30 Variation apparente du rapport CH₄/Cr pendant le traitement carburant du catalyseur KBC

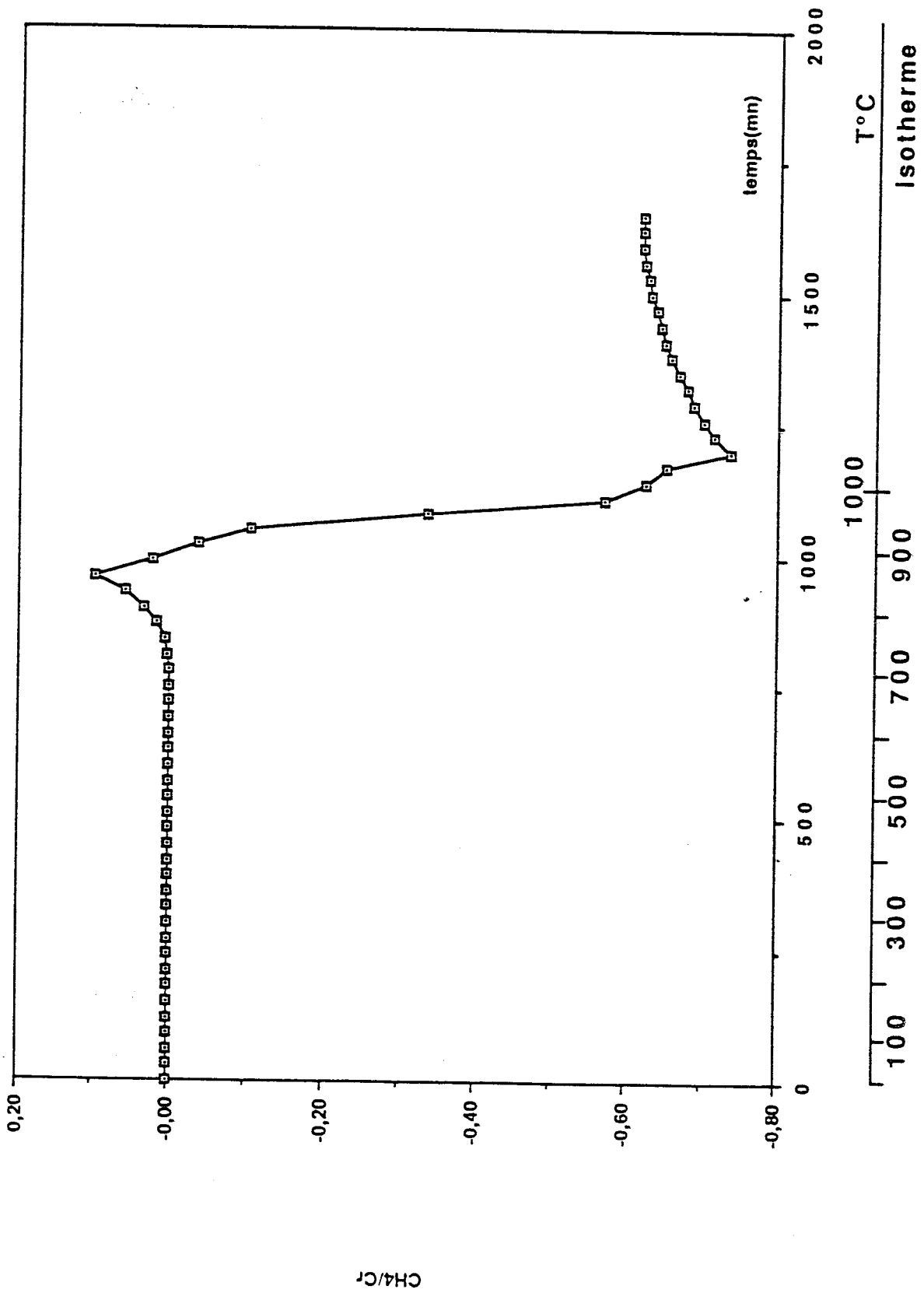


Figure I. 31 Variation apparente du taux de transformation de CH₄ en CO pendant le traitement carburant du catalyseur KBC

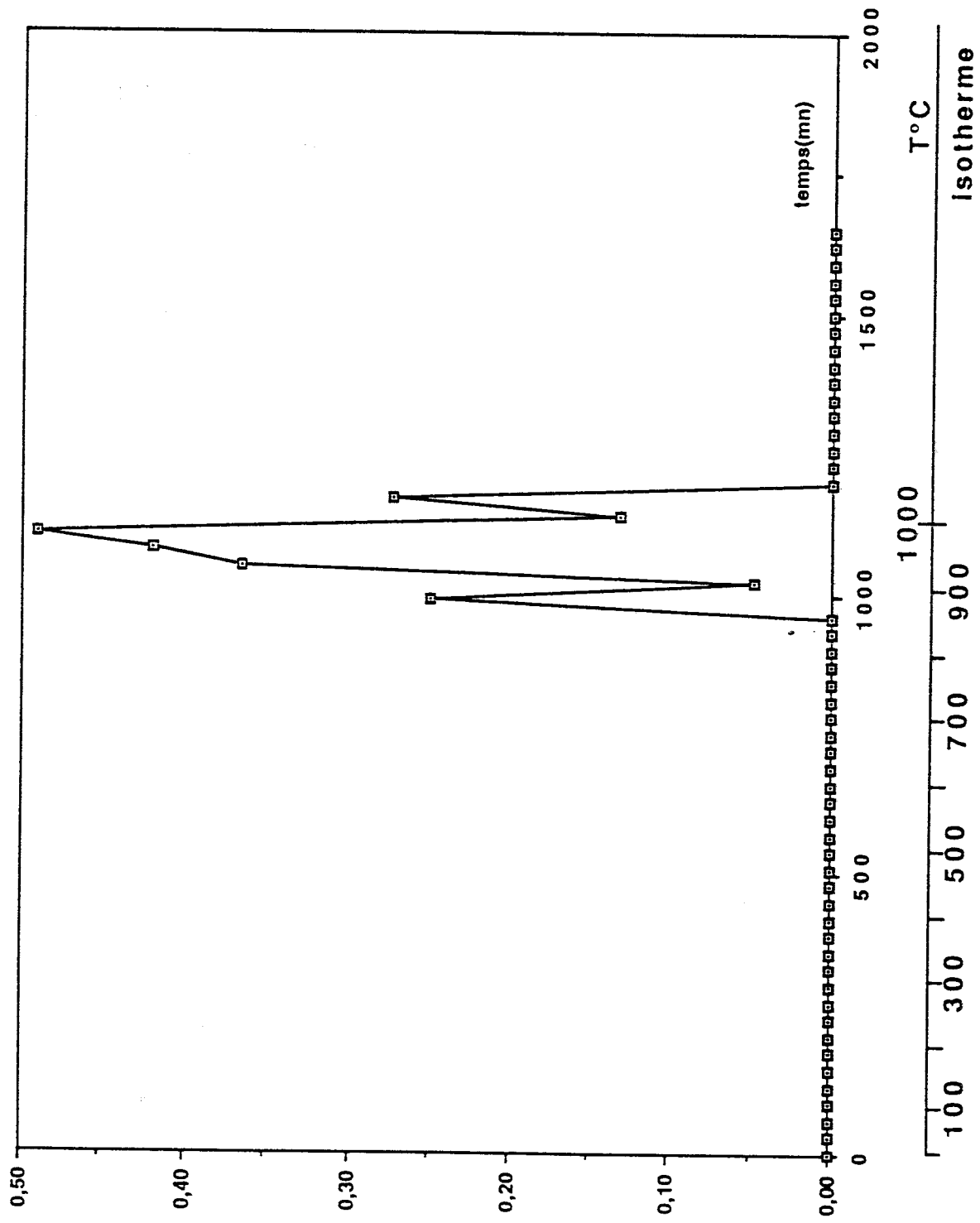
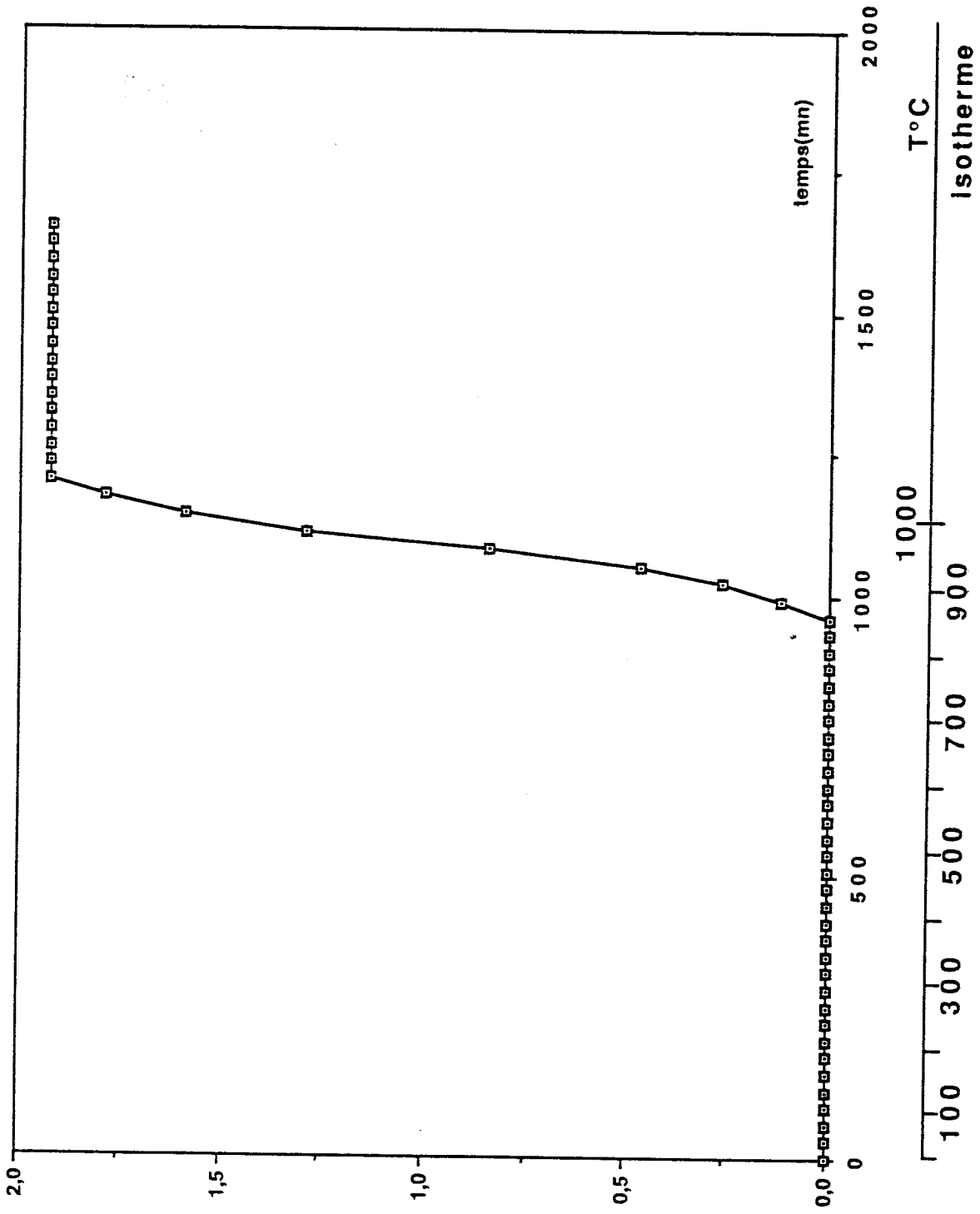


Figure I. 32 Rapport du nombre de moles de CO apparent par mole de Cr traitée pendant le traitement carburant du catalyseur KBC



CO/Cr

soient Y et X les nombres de moles de CH_4 par unité de temps consommées respectivement dans les réactions 1, 2 + 3, N_0 étant le nombre de moles de CH_4 par unité de temps dans le mélange initial.

Le nombre de moles de CH_4 , H_2 et CO par unité de temps sont respectivement de :

$$N(\text{CH}_4) = N_0 - X - Y$$

$$N(\text{H}_2) = aN_0 + 2X + 2Y$$

$$N(\text{CO}) = Y$$

a est le rapport entre la pression partielle initiale de CH_4 et la pression partielle initiale de H_2 .

Le nombre total de moles par unité de temps est donc :

$$N(T) = (a + 1)N_0 + X + 2Y.$$

Les pressions partielles sont :

$$P_{\text{H}_2} = \frac{a N_0 + 2 X + 2 Y}{(a + 1) N_0 + X + 2 Y} (a + 1) P_0 \quad (a)$$

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{N_0 - X - Y}{(a + 1) N_0 + X + 2 Y} (a + 1) P_0 \quad (b)$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{Y}{(a + 1) N_0 + X + 2 Y} (a + 1) P_0 \quad (c)$$

où P_0 = pression partielle de CH_4 dans le mélange initial. La résolution du système d'équations a et b aboutit aisément aux résultats :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{(a + 3) P_{\text{H}_2} + 2 P_{\text{CH}_4} - (2 + a) (a + 1) P_0}{2 P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{Y}{N_0} = \frac{(a + 2) (a + 1) P_0 - (a + 2) P_{\text{CH}_4} - (a + 2) P_{\text{H}_2}}{2 P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2}}$$

Les figures I-33 et I-34 représentent respectivement les courbes X/No et Y/No. On peut noter, comme lors de la préparation du carbure de tungstène KR3 (figure I-6) une évolution du rapport X/No entre la température ambiante et 780°C. Cette évolution est due aux pertes de charge dans le réacteur associées aux changements de viscosité des gaz avec la température. La décomposition du méthane a semble-t-il lieu à partir de 730°C, cette décomposition accompagnée de la carburation se poursuit pendant le traitement carburant. La réduction de l'oxyde Cr_2O_3 commence à environ 850°C, elle est maximale à 980-990°C (figure I-32). L'intégrale des courbes X/No et Y/No en fonction du temps donne le nombre de moles de CH_4 transformées en carbone libre et de type carbure, et de CH_4 en monoxyde de carbone. Les figures I-35 et I-36 représentent respectivement le nombre de moles de CH_4 transformées en carbone (carbure et libre) par mole de chrome traité et le nombre de moles de CO formées par mole de Cr lors de la réduction. Le rapport CH_4/Cr est de 1,5, celui déterminé par analyse chimique C/Cr est de 1,79 ; il y a donc une forte décomposition de CH_4 en carbone libre à la surface du catalyseur. L'analyse par X.P.S. confirmera cette observation (cf II-2). L'analyse par diffraction de rayons X indique la formation du carbure Cr_3C_2 orthorhombique.

Le rapport CO/Cr est de 1,97 si on compare ce rapport au rapport O/Cr dans Cr_2O_3 (1,5) on constate qu'il y a un excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie Cr_2O_3 . Cet excès est sans doute dû aux mesures peu précises des pressions partielles de CH_4 et H_2 dans cette expérience.

En conclusion, la préparation du carbure de chrome Cr_3C_2 à partir de l'oxyde Cr_2O_3 par l'action du mélange CH_4 (20 %)/ H_2 nécessite des températures élevées (supérieures à 850°C). En fait, la carburation ne commence qu'avec la formation du chrome métal, ce qui est difficilement réalisable à plus basse température. La température de carburation la plus basse qui puisse s'envisager dans les conditions choisies ici est donc de l'ordre de 850°C. A cette température le dépôt de carbone libre en surface sera important.

Si l'on veut envisager de préparer des carbures de chrome de surface moins polluée, il faudrait donc essayer de réduire le précurseur à plus basse température, soit par un réducteur plus puissant que CH_4 pour Cr_2O_3 , soit en partant éventuellement d'un oxyde de chrome plus facilement réductible. Dans ces conditions, la carburation par CH_4 du Cr métal pourrait avoir lieu à plus basse température, donc avec un plus faible dépôt de carbone libre.

Figure I. 33 Taux de transformation de CH_4 en carbure et en carbone libre pendant la carburation du catalyseur KBC

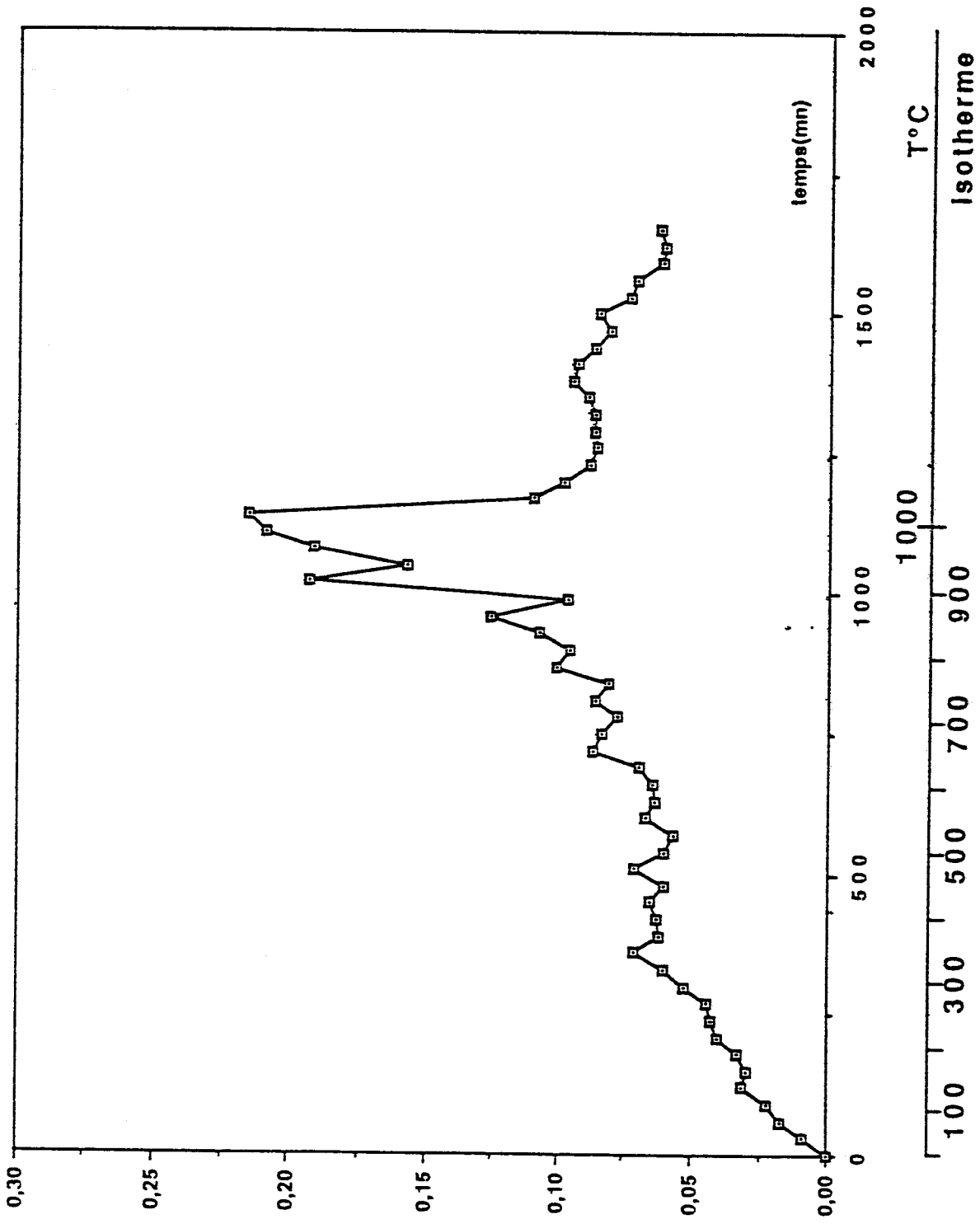


Figure I. 34 Evolution du rapport Y/No pendant la réduction de Cr2O3 lors du traitement carburant du catalyseur KBC

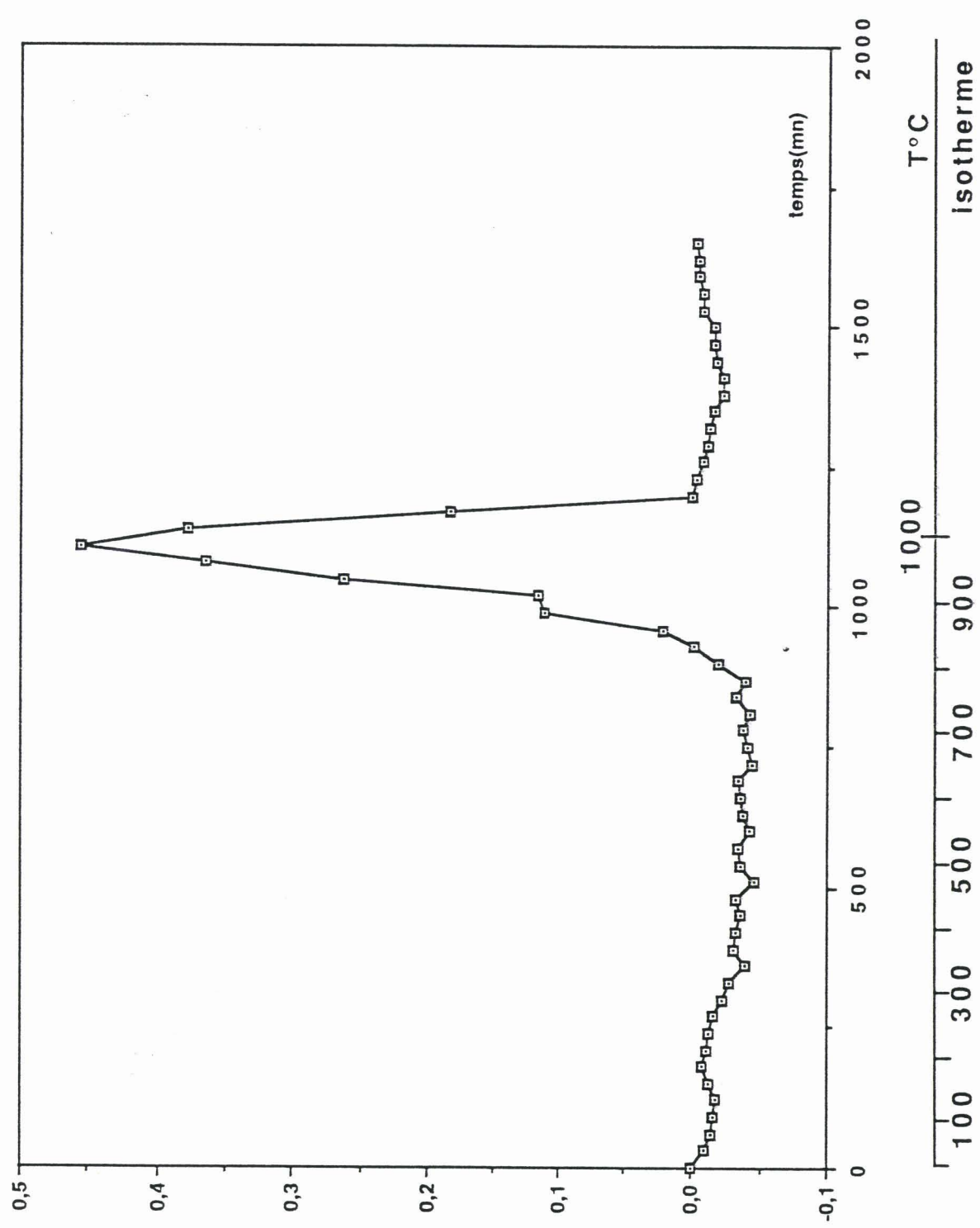


Figure I. 35 Evolution du nombre de moles de CH₄ par mole de Cr traitée pendant la carburation du catalyseur KBC

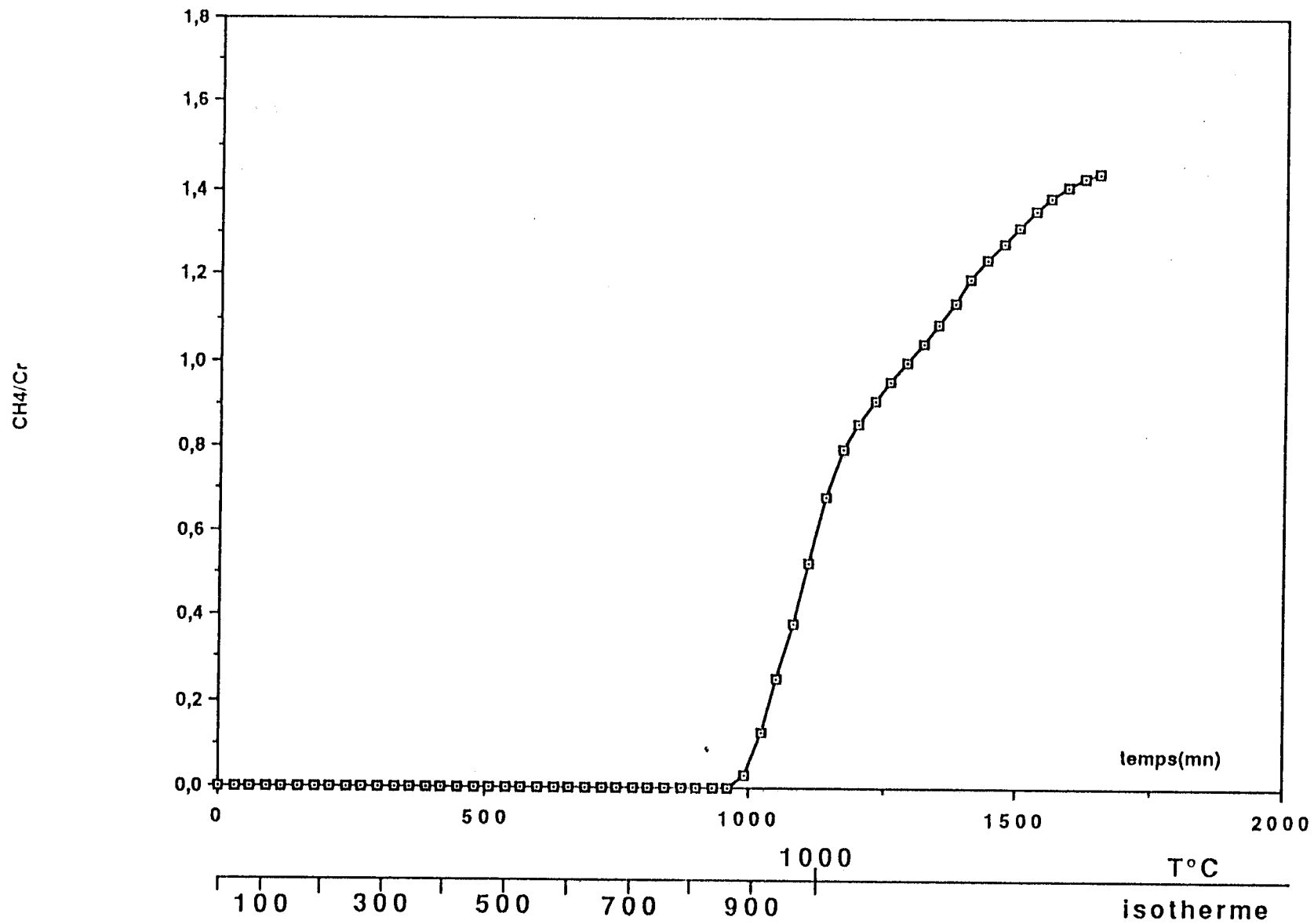
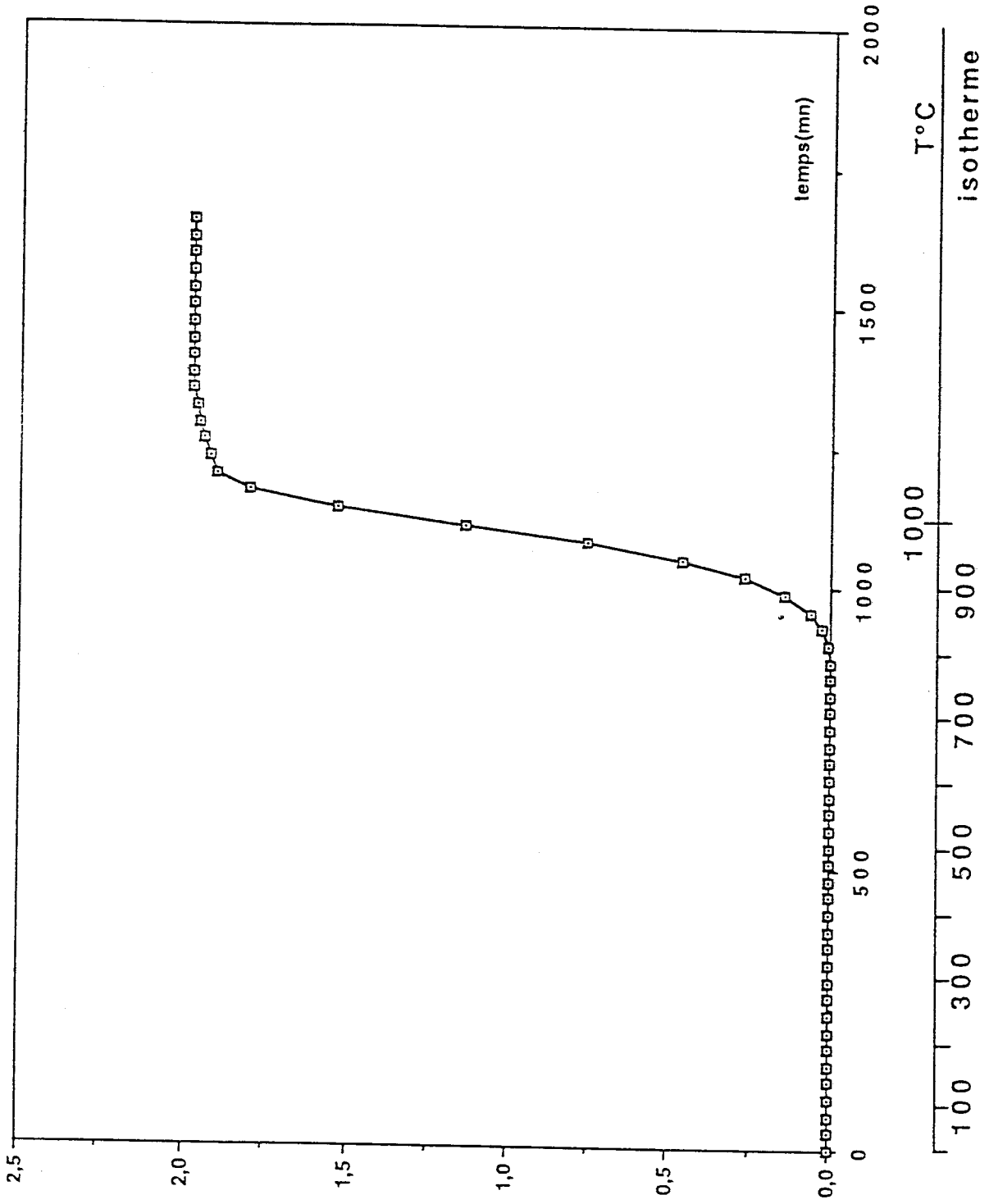


Figure I. 36 Evolution du nombre de moles de CO produites pendant la réduction de Cr₂O₃ par mole de Cr traitée pendant la carburation du catalyseur KBC



CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre la synthèse des carbures de W, de Mo ou de Cr semble avoir lieu à partir des éléments métal et non directement à partir des oxydes, ceux-ci devant au préalable subir une réduction en métal avant carburation. La carburation du tungstène a lieu en 2 étapes successives qui conduisent respectivement à W_2C (vers 600-650°C) puis à WC (vers 700°C). Il est intéressant de constater que, pour des raisons cinétiques et en dépit des conditions thermodynamiques défavorables (au-dessus de 520°C environ seul WC serait thermodynamiquement stable sous le mélange 20 % $CH_4 - H_2$) on puisse synthétiser simplement l'hémicarbone de tungstène W_2C .

La carburation du molybdène conduit uniquement à Mo_2C et jamais à MoC comme le veut la thermodynamique ; celle du chrome produit Cr_3C_2 . La carburation du Mo semble plus facile que celle du tungstène, la température de début de carburation de Mo sous le mélange (20 %) CH_4/H_2 étant une centaine de degrés inférieure à celle du W. A cause de la difficulté de réduction de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , il n'est pas possible de comparer la carburation du chrome métal à celle du molybdène et du tungstène. Au départ de Cr_2O_3 et du mélange CH_4 (20 %)/ H_2 la carburation ne commence qu'aux environs de 850°C. Dans tous les cas la carburation des métaux s'accompagne d'un dépôt de carbone libre dont la quantité semble varier avec la température maximum atteinte lors des carburations.

CHAPITRE II

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

Les catalyseurs préparés précédemment (chapitre I) ont été caractérisés par leur capacité de chimisorption du monoxyde de carbone déterminée par une technique volumétrique, par spectroscopie S.P.X. (ESCA), technique permettant l'analyse qualitative et semi-quantitative des éléments en surface et par analyse de diffraction de rayons X pour déterminer leurs structures.

II-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X :

II-1-1 Carbure de tungstène

Les spectres de diffraction de rayons X obtenus pour les catalyseurs KB1 et KR3 confirment bien la formation du carbure de tungstène WC hexagonal comme l'indique le tableau II-1, par comparaison avec les spectres de composés de références du fichier J.C.P.D.S.

II-1-2 Carbure de molybdène

Les spectres de diffraction de rayons X obtenus pour les carbures de molybdène sont identiques entre eux et comparables à celui du carbure Mo₂C de structure hexagonale.

Le tableau II-2 reprend les mesures effectuées à partir des diagrammes de diffraction de rayons X pour les catalyseurs KBM et KRM.

II-1-3 Carbure de chrome

Le catalyseur KBC a été caractérisé par la diffraction de rayons X. Les mesures sont reportées dans le tableau II-3.

Les raies observées sont caractéristiques du carbure de chrome Cr₃C₂.

II-2 ETUDE PAR S.P.X. DE LA SURFACE DES CATALYSEURS :

L'exploitation d'un spectre X.P.S. consiste à identifier les différents éléments, leurs états et leurs concentrations à la surface d'un catalyseur.

II-2-1 Energies de liaison

Dans le cas des catalyseurs préparés dans le cadre de cette étude, le calcul des énergies de liaison des différents niveaux est effectué en prenant comme référence le niveau 1s du carbone à 285 eV. Ainsi l'énergie de liaison d'un niveau quelconque peut être déterminée à partir de la relation :

Tableau II 1 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs KR3 et KB1

KR3		WC 5-728				KB1				W 4-806				α W ₂ C 2-1134				β W ₂ C 20-1315								
d(A)	I	d(A)	I	h	k	l	d(A)	I	h	k	l	d(A)	I	h	k	l	d(A)	I	h	k	l					
2,79	m	2,83	70	0	0	1	2,84	m									2,60	50	1	0	0	40	0	2	1	
2,46	F	2,51	80	1	0	0	2,51	F				2,36	40	0	0	2	2,36	40	0	0	2	35	2	0	2	
												2,27	100	1	0	1	2,27	100	1	0	1	100	1	2	1	
1,85	TF	1,87	100	1	0	1	1,88	TF				2,24	100	1	1	0									2	
												1,58	16	2	0	0						1,74	40	1	0	2
																						1,75	35	2	2	1
																									2	
1,27	m	1,29	70	1	1	1	1,29	m				1,29	23	2	1	1						1,49	60	1	1	0
		1,26	60	2	0	0	1,25	m														1,34	50	1	0	3
		1,23	70	1	0	2																1,35	40	3	2	1
																									2	
																									4	
																									2	
																									0	
																									4	
																									0	
																									2	
																									4	

TF = très forte F = forte m = moyenne
 tf = très faible f = faible

Tableau II 2 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs KRM, KBM1 et KBM3

KRM		Mo ₂ C 11-680				KBM		MoC 8-384				Mo 4-809						
d(Å)	l	d(Å)	l	h	k	l	d(Å)	l	d(Å)	l	h	k	l	d(Å)	l	h	k	l
2,54	m	2,60	20	1	0	0	2,54	m	2,56	50	1	0	1	2,56	50	1	0	1
2,31	m	2,37	30	0	0	2	2,31	m	2,44	100	1	0	2	2,44	100	1	0	2
2,23	TF	2,28	100	1	0	1	2,24	TF	2,29	100	1	0	3	2,29	100	1	0	3
1,71	f	1,75	16	1	0	2	1,72	f	2,12	80	1	0	4	2,12	80	1	0	4
1,47	f	1,50	12	1	1	0	1,48	f	1,94	40	1	0	5	1,94	40	1	0	5
									1,63	30	1	0	7	1,63	30	1	0	7
									1,50	80	1	1	0	1,50	80	1	1	0
									1,49	40	1	0	8	1,49	40	1	0	8
									1,38	40	1	0	9	1,38	40	1	0	9
									1,30	10	2	0	1	1,30	10	2	0	1
									1,29	39	2	1	1	1,29	39	2	1	1

KBM = KBM1, KBM3

Tableau II 3 Caractérisation par diffraction de rayons X du catalyseur KBC

KBC		Cr ₃ C ₂ 5-677					Cr ₇ C ₃ 11-550					Cr ₂₃ C ₆ 35-783				
d(Å)		d(Å)	l	h	k	l	d(Å)	l	h	k	l	d(Å)	l	h	k	l
												6,148	1	1	1	1
												3,214	1	3	1	1
												3,077	1	2	2	2
2,56	F	2,53	60	4	1	0	2,68	20	3	1	1	2,666	4	4	0	0
												2,445	1	3	3	1
												2,383	23	4	2	0
2,31	TF	2,30	100	2	1	1	2,35	20	3	2	1					
2,24	F	2,24	60	3	2	0	2,28	70	4	1	1					
				3	0	1	2,22	50	1	0	2	2,176	24	4	2	2
							2,14	50	5	0	1					
							2,12	70	2	0	1					
							2,04	100	4	2	1					
							2,02	50	6	0	0	2,052	100	5	1	1
1,95	F	1,95	60	1	2	1	1,96	70	5	1	1					
1,88	m	1,87	40	2	2	1	1,90	50	2	2	2					
							1,84	60	6	0	1	1,884	20	4	4	0
							1,81	70	4	0	2	1,802	22	5	3	1
							1,78	50	5	2	1					
												1,7767	12	6	0	0
							1,75	70	4	4	0					
1,70	m	1,69	40	5	1	1	1,71	60	6	1	1	1,6857	2	6	2	0
							1,62	60	3	3	2					
		1,54	20	1	3	1										
				4	3	0										

TF = très forte F = forte m = moyenne
 tf = très faible f = faible

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

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

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

II-2-1-1 Carbure de tungstène

Les énergies de liaison des électrons émis par les éléments tungstène, carbone et oxygène dans différents états reportées dans la littérature sont rassemblées dans les tableaux II-4, 5, 6.

a) catalyseur KR3

Le photopic relatif au niveau du $C1s$ est reporté dans la figure II-1. On voit nettement 2 pics qui se recouvrent en partie. Le pic de gauche, ici le plus intense du signal, correspondant à une énergie cinétique plus faible est attribué au carbone de contamination dit "polymérique" ou "libre", non inclus dans une phase carbure. Il provient d'une part de la contamination interne au spectromètre et surtout d'un carbone de type graphitique ou de dépôts hydrocarbonés qui se fixent à la surface du catalyseur (et éventuellement migrent vers l'intérieur) par décomposition de l'agent carburant (ici CH_4). Ce pic servira de référence au calcul des énergies de liaisons des autres éléments, son énergie de liaison sera prise à 285 eV. Le pic de droite, à plus faible énergie de liaison (283,3 eV) est caractéristique d'un carbone de type carbure de métaux de transition (82).

La décomposition du signal du $C1s$, en prenant comme largeurs à mi-hauteur une valeur de 1,7 eV, caractéristique des photopics du niveau $C1s$ (84), montre en outre l'existence d'une troisième composante à des énergies de liaisons plus fortes, vers 286,6 eV. Cette énergie de liaison pour un $C1s$ a été reportée dans la littérature pour des atomes de carbone liés à un atome d'oxygène par une simple liaison dans des poly-éther éther-cét (84), il s'agit donc d'atomes de carbone en surface liés à l'oxygène introduit lors de la passivation. La figure II-2 représente le spectre du niveau $W4f$ du tungstène. Il se compose d'un doublet pour les niveaux d'énergie $W4f_{7/2}$ à 32,2 eV ($\pm 0,2$ eV) et $W4f_{5/2}$ à 34,2 ($\pm 0,2$ eV) ($\Delta E = 2$ eV). Par comparaison avec la raie $W4f_{7/2}$ obtenue pour le W métal pur, 31,4 eV, (86), celle-ci fait apparaître un glissement chimique vers les fortes énergies de liaison (tableau II-6). Ce qui est en parfait accord avec le transfert électronique du métal vers le carbone observé dans les carbures de métaux de transition. En outre, un autre signal aux plus fortes énergies de liaison (vers 38 eV) indique la présence d'une phase oxyde de tungstène (W^{+3}). Le signal $W4f_{5/2}$ du carbure est d'ailleurs perturbé par les pics provenant des oxydes de W car le rapport des hauteurs au maximum des pics $W4f_{7/2}$ et $W4f_{5/2}$ est de 1,15, tandis que la valeur théorique de ce

Tableau II 4 Références énergétiques du niveau 1s du carbone

Nature de carbone	Energie de liaison (eV)	Référence
C carbure	283,3	82, 83
CHx	284,5	82
	284,8	83
Cgraphite	285	82
C-----O	285,9a	82
	286,4b	84
	286,7	83
C====O	287,4b	84
	289,1	83

a = C1s dans le monoxyde de carbone b = C1s dans des poly-ether-ether cetone

Tableau II 5 Références énergétique du niveau 1s de l'oxygène

Nature de l'oxygène	Energie de liaison (eV)	Référence
WO ₃	530,4	85
	531,0	86
MoO ₃	531,0	87
OH ⁻	531,8	88
OH ⁻ ou H ₂ O	532,6	89
H ₂ O	533,0	90
C-----O	533,8	83
	534,0a	84
C====O	532,1a	84

a = Carbone dans des poly-ether-ether cetone

Tableau II 6 Références énergétiques du niveau 4f7/2 du tungstène

Nature du tungstène	Energie de liaison (eV)	Référence
WO ₃	35,8	90
	36,2	91
WO ₂	32,7	92
	33,2	91
	531,8	88
W	31,4	93
WC	32,3	85
	32,2	29

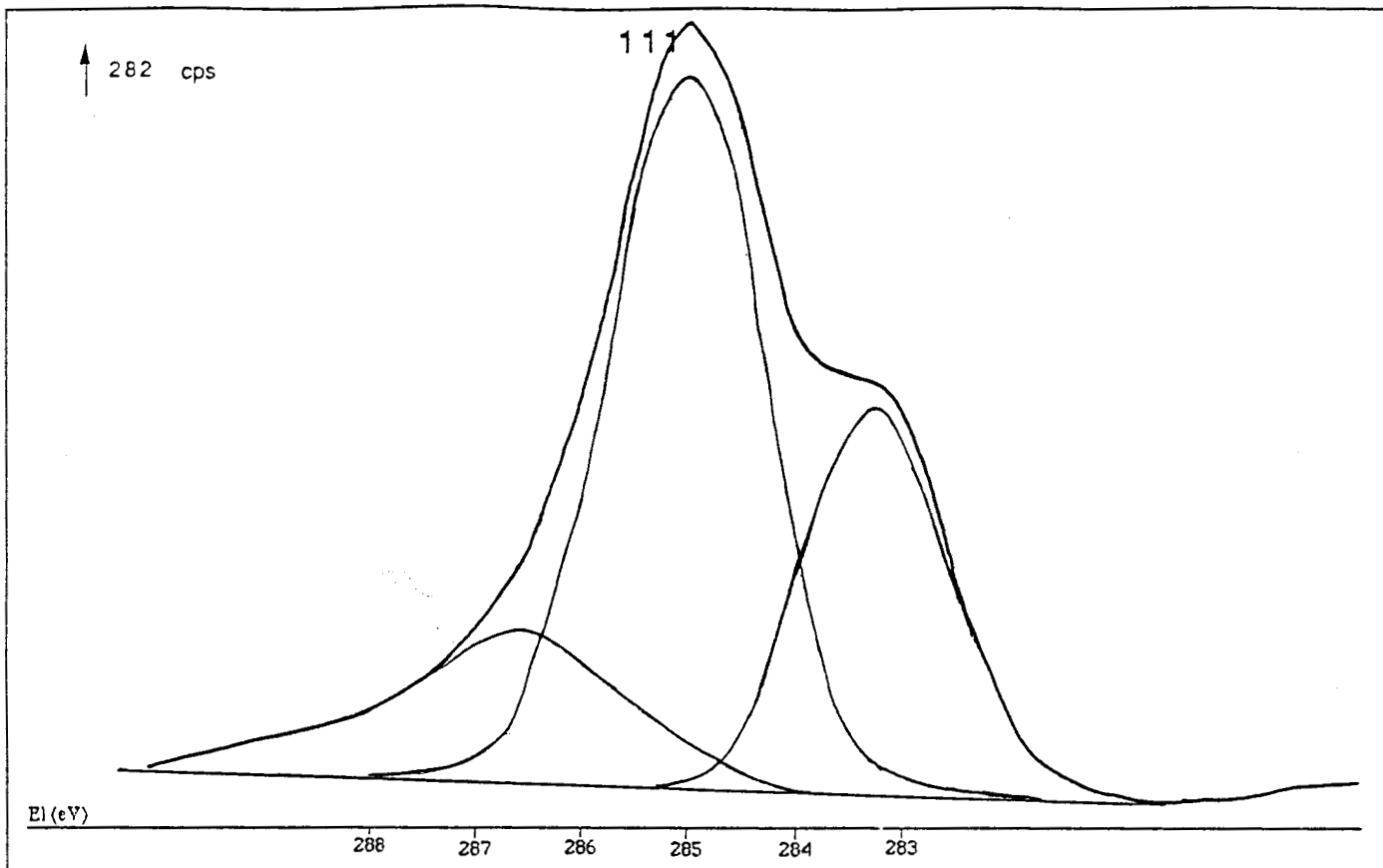


Figure II 1 Spectre photoélectronique du niveau 1s du carbone dans le catalyseur KR3

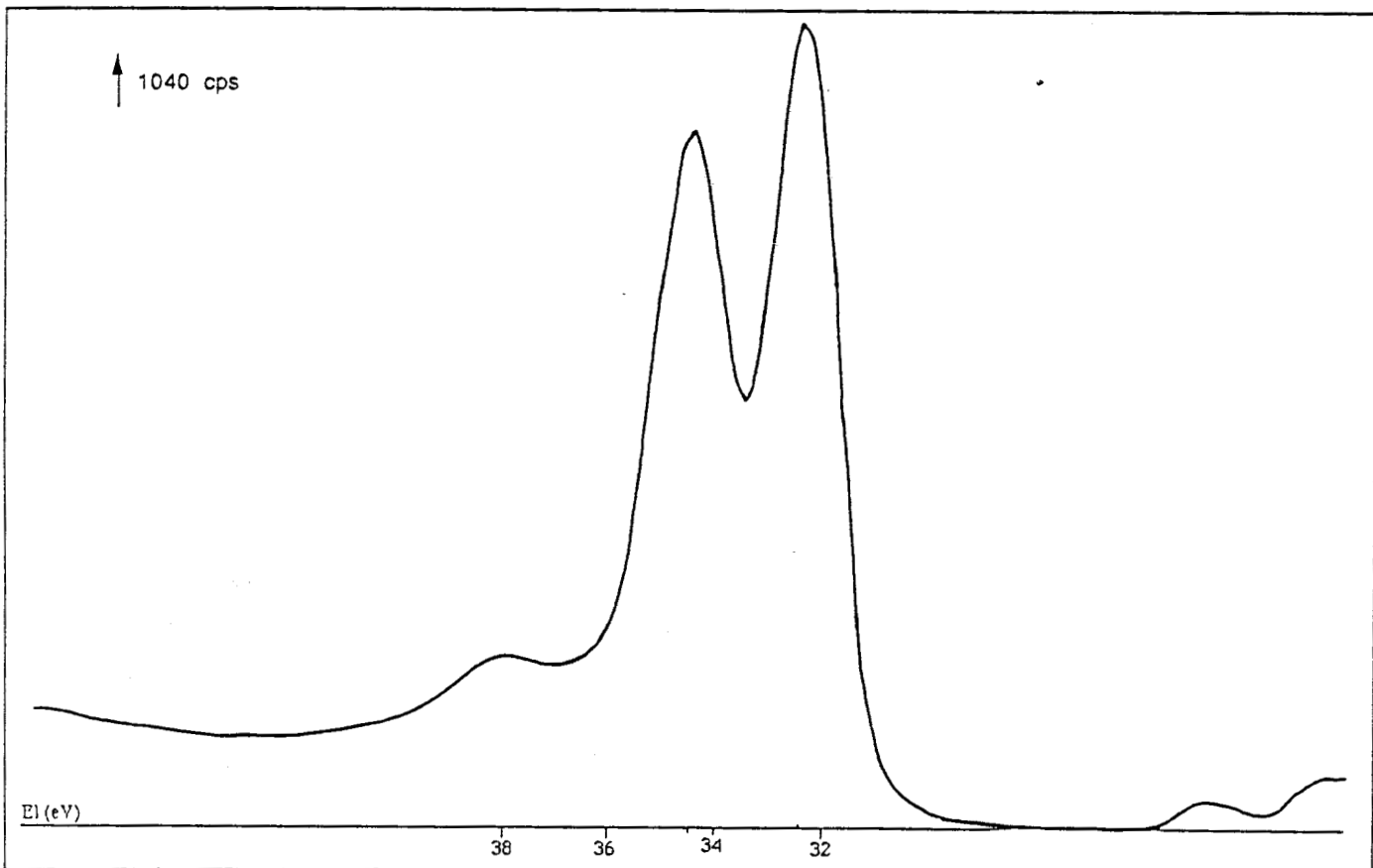


Figure II 2 Spectre photoélectronique du niveau 4f du tungstène dans le catalyseur KR3

rapport pour un composé pur de W, dans le rapport des sections de capture, est de 1,27. Au signal centré à $34,2 (\pm 0,2 \text{ eV})$ s'ajoute donc une composante due à une phase oxyde.

Le photopic de l'oxygène O 1s (figure II-3) est très large (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 4 eV) ce qui indique qu'il est constitué de plusieurs espèces. On distingue un premier pic vers une énergie de liaison de 531,6 eV correspondant à une phase oxyde de métaux de transition (phase oxyde du tungstène) et au moins un autre pic centré vers 533 eV qui est caractéristique d'oxygène lié au carbone (83, 84).

b) catalyseur KB1

Les signaux S.P.X. correspondant aux niveaux C1s, W4f et O1s sont reproduits dans les figures II-4 à II-6. On retrouve les mêmes composantes avec les mêmes énergies de liaisons caractéristiques d'un carbure de tungstène partiellement oxydé. Les intensités relatives des différentes composantes sont différentes de celles observées pour le KR3 (moins de carbone de pollution, phase oxyde du W plus importante).

Les surfaces de ces deux solides sont donc sensiblement différentes, ceci est probablement dû à la différence de traitement qui a suivi la carburation. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant consacré aux compositions superficielles obtenues par S.P.X..

II-2-1-2 Carbure de molybdène

Comme le tungstène, le molybdène possède des énergies de liaison du niveau 3 d caractéristique des formes carbures, oxydes et métal (tableau II-7).

Les déplacements chimiques vont de 1 eV pour le carbure à 5 eV pour l'oxyde MoO_3 par rapport au métal Mo.

a) catalyseur KRM

Le spectre du niveau Mo3d du molybdène dans le catalyseur KRM préparé par le traitement sous 20 % CH_4/H_2 à 900°C du métal Mo (après réduction de MoO_3 sous H_2 à 600°C), est composé d'un doublet pour les niveaux d'énergies Mo3d_{5/2} à 228,8 eV et Mo3d_{3/2} à 232 eV (figure II-7). Ces valeurs sont caractéristiques d'un carbure de molybdène (29), par conséquent la surface du solide KRM est essentiellement constituée de carbure de molybdène. Cependant, l'élargissement du signal vers les plus fortes énergies de liaison indique la présence de phase oxyde de molybdène. De même le rapport des hauteurs des 2 pics Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2} qui devrait théoriquement être égal à 1,45 (rapport des sections de capture) n'est que de 1,32, ce qui indique que le pic Mo3d_{3/2} du carbure est perturbé par une composante d'oxyde de tungstène.

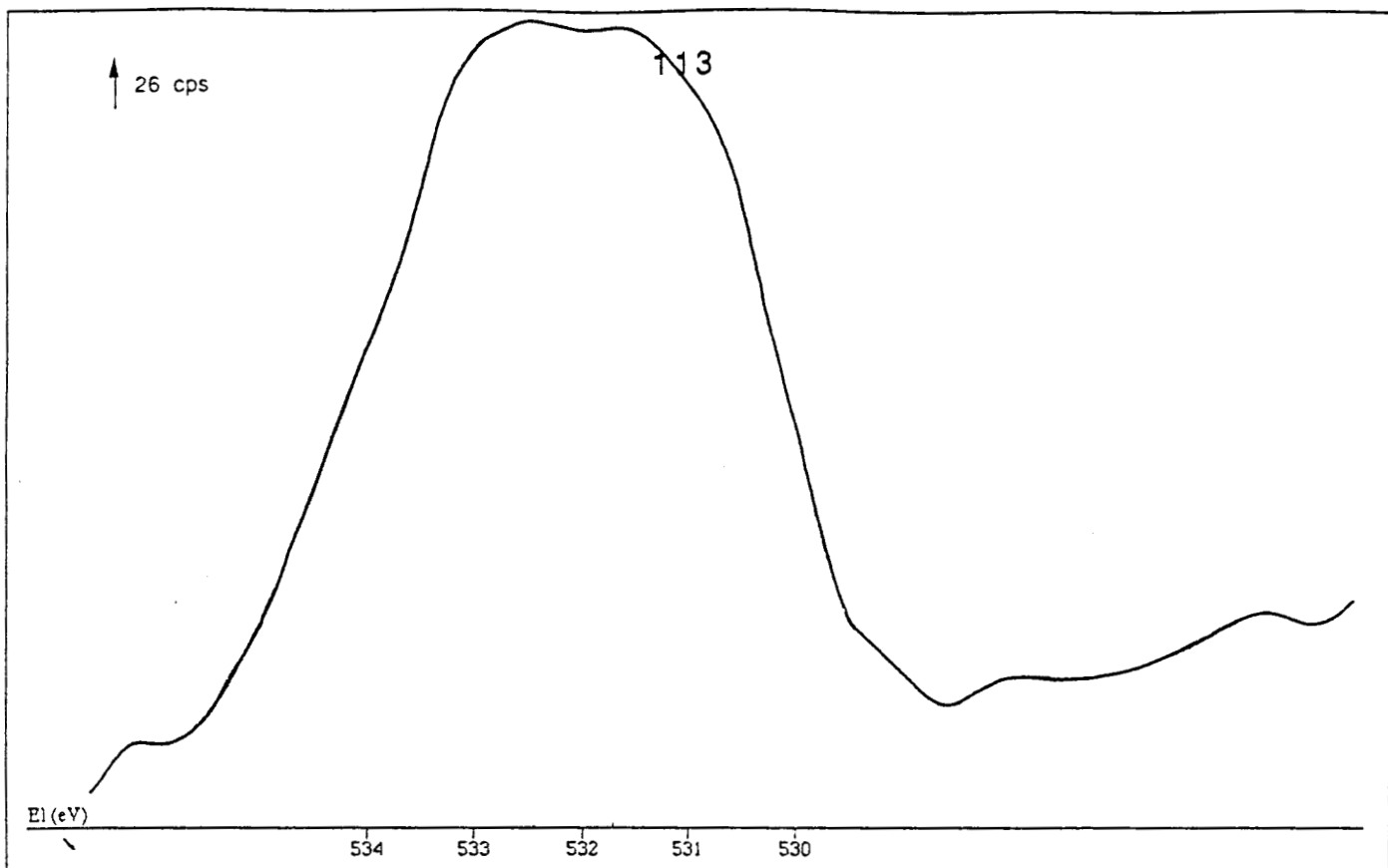


Figure II 3 Spectre photoélectronique du niveau 1s de l'oxygène dans le catalyseur KR3

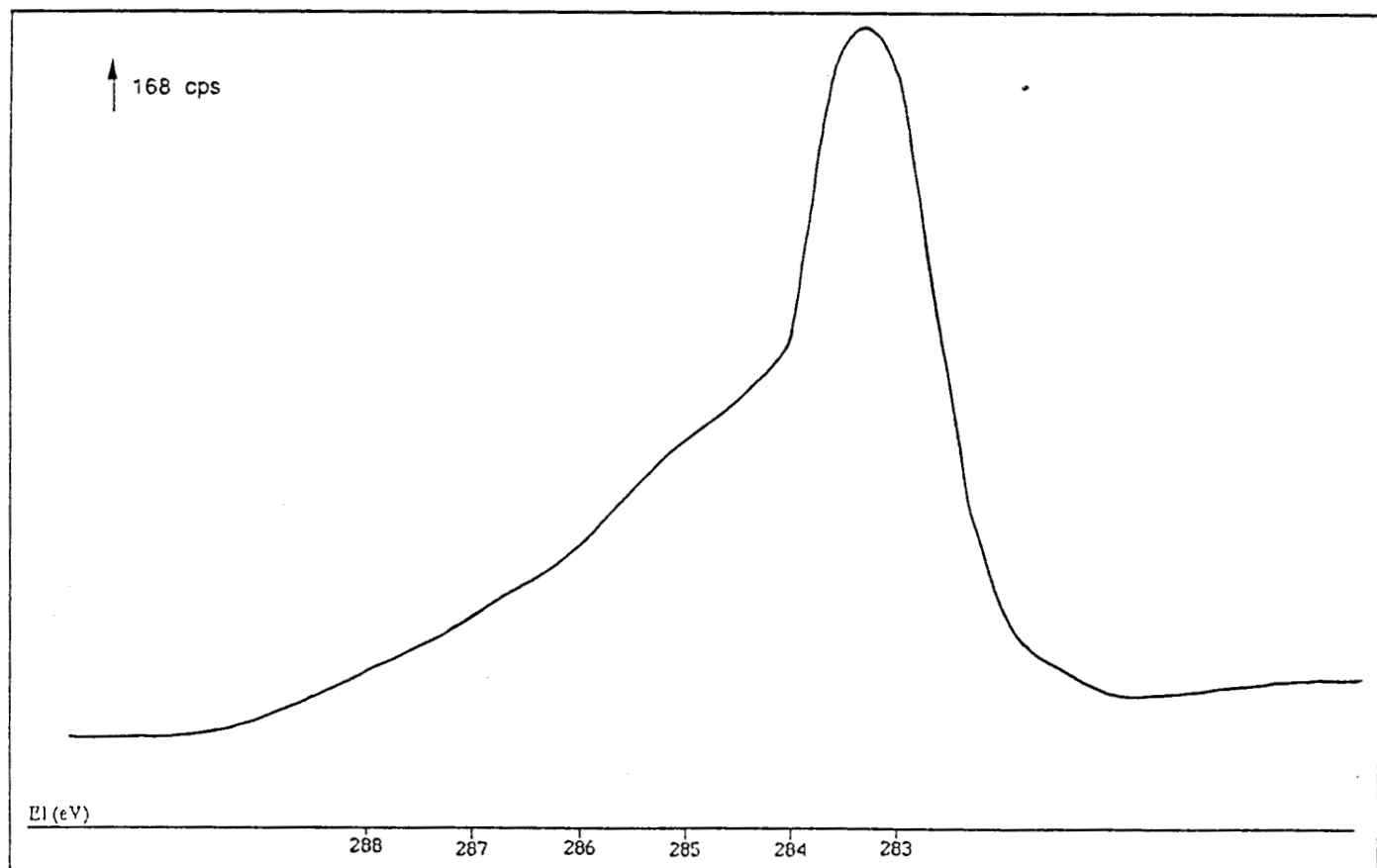


Figure II 4 Spectre photoélectronique du niveau C1s dans le catalyseur KB1

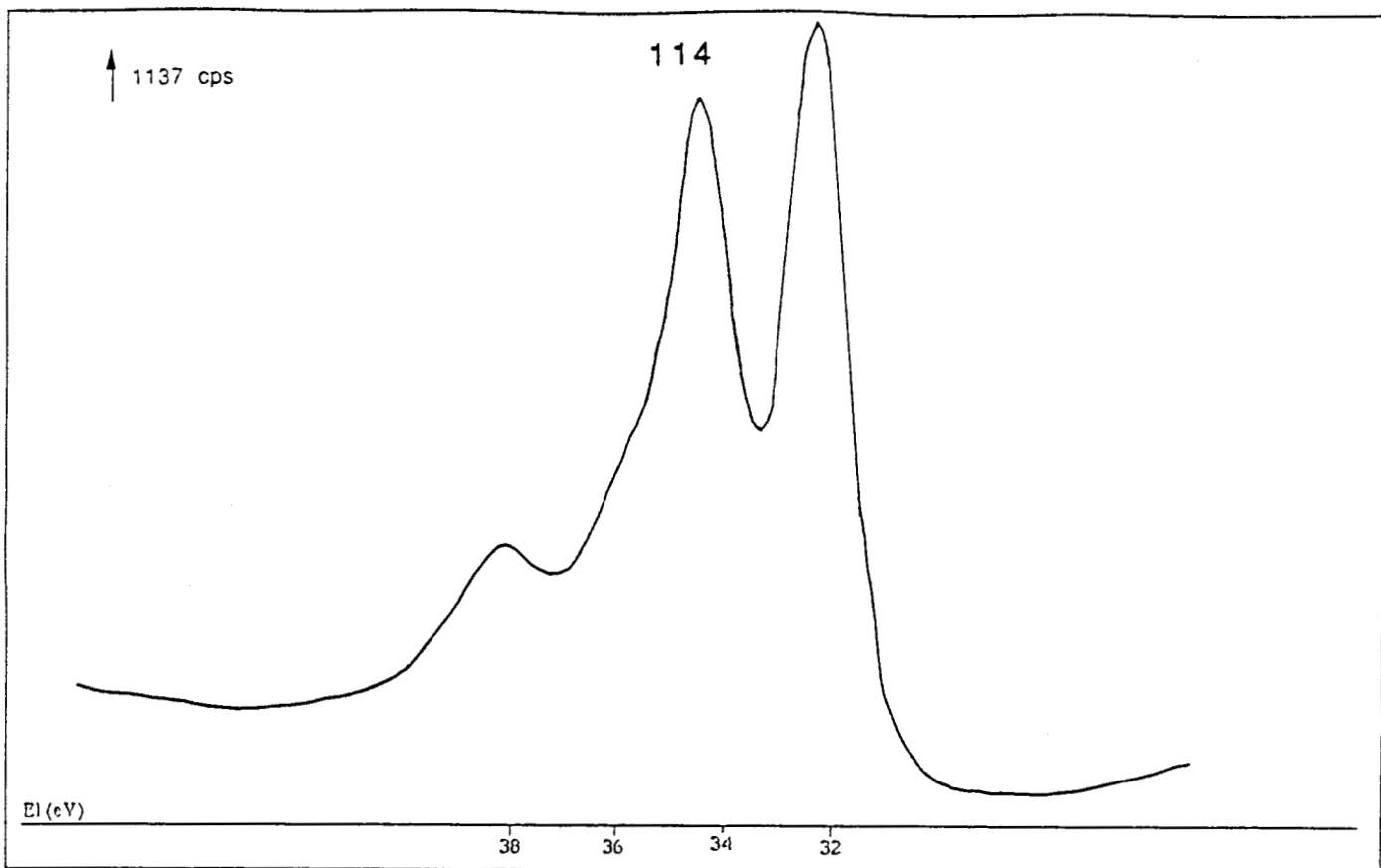


Figure II 5 Spectre photoélectronique du niveau W4f dans le catalyseur KB1

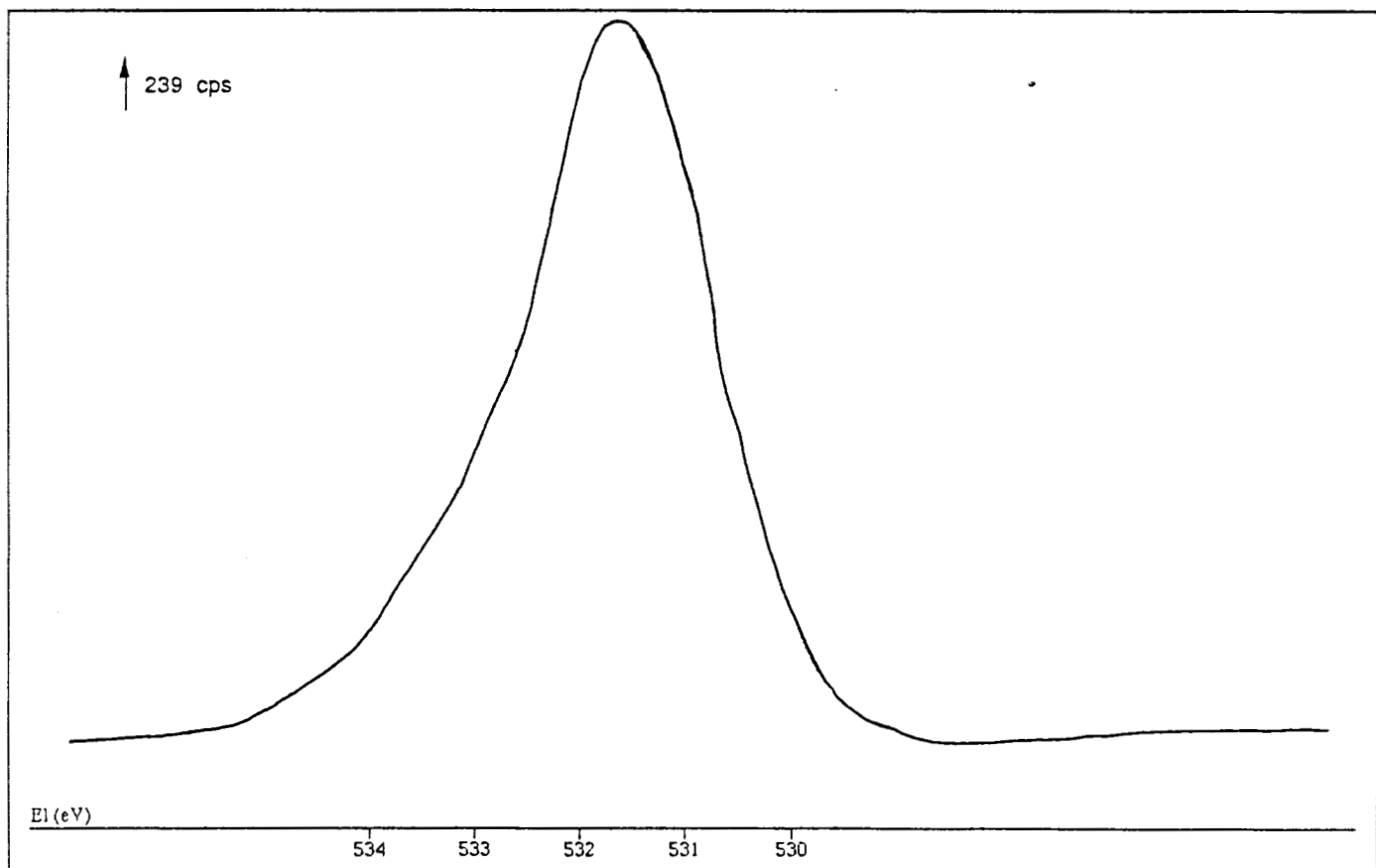


Figure II 6 Spectre photoélectronique du niveau O1s dans le catalyseur KB1

Tableau II 7 Références énergétique du niveau 3d_{5/2} du molybdène

Nature du molybdène	Energie de liaison (eV)	Référence
MoO ₃	233,2	94
MoO ₂	230	95
Mo	228,1	93
Mo ₂ C	229	29

Tableau II 8 Références énergétique du niveau 2p_{3/2} du chrome

Nature du Chrome	Energie de liaison (eV)	Référence
CrO ₃	580,3	97
CrV	577,8	97
Cr ₂ O ₃	577,6	97
CrII	576,6	98
Cr—C	574,9	96
Cr—C	574,1	1

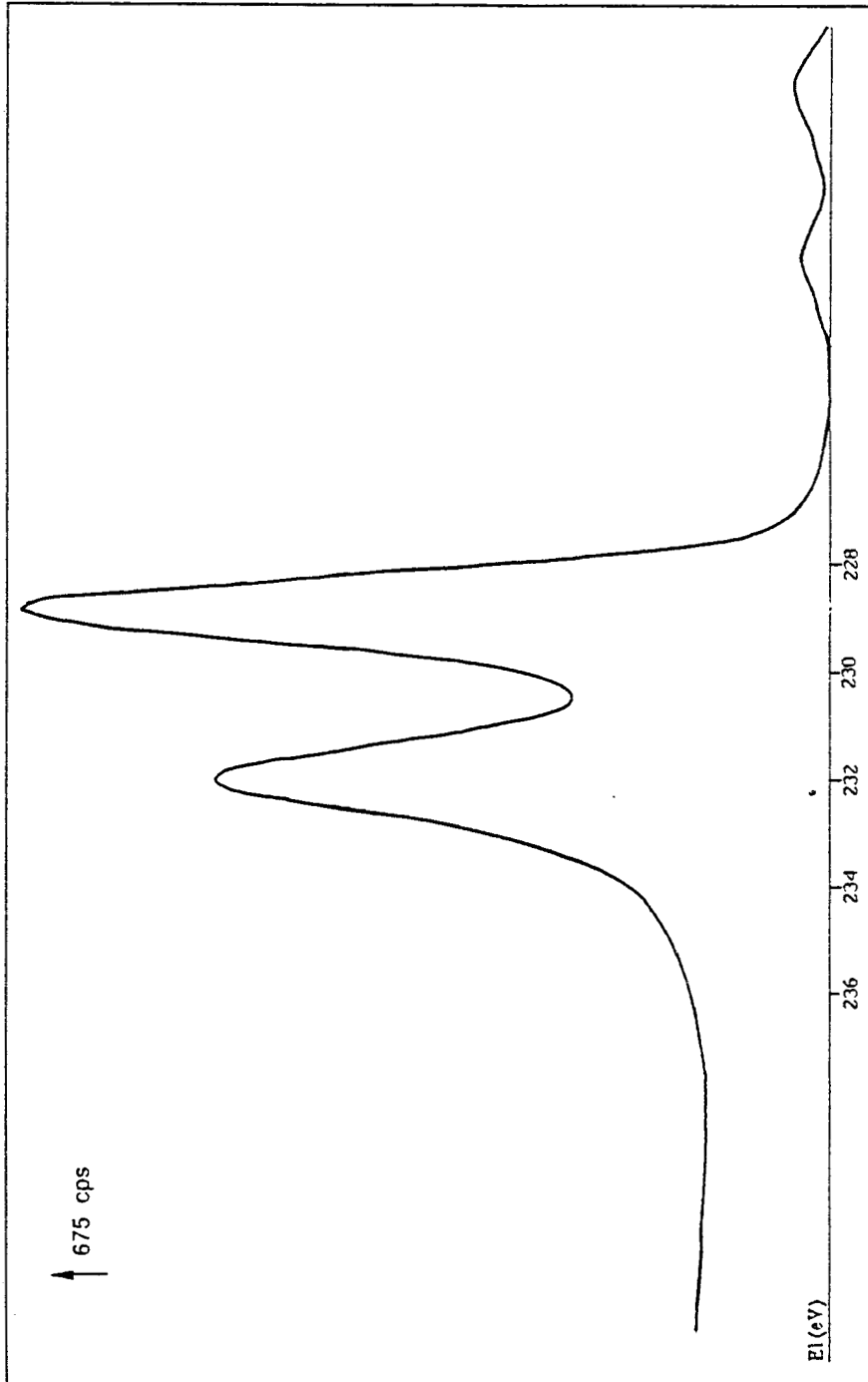


Figure II 7 Spectre photoélectronique du niveau 3d du molybdène dans le catalyseur KRM

Le signal du C1s (figure II-8) présente 1 seul pic de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 2,1 eV correspondant au carbone de pollution (El = 285 eV), cependant les élargissements vers les faibles et vers les fortes énergies de liaisons indiquent respectivement la présence de carbone de type carbure et de carbone associé à de l'oxygène comme nous l'avons observé pour le tungstène.

Dans le signal de l'O1s (figure II-9) on retrouve au minimum 2 pics vers 531 et vers 533 eV comme pour les carbures de tungstène et qui correspondent pour le premier à l'oxygène de l'oxyde de molybdène et pour le second à l'oxygène associé au carbone.

b) catalyseurs KBM1 ET KBM3

Les figures IV-10 et IV-11 montrent les spectres du niveau 3d du molybdène dans les deux catalyseurs KBM1 et KBM3. Ces catalyseurs sont préparés par carburation directe de l'oxyde MoO₃ à 730°C pour KBM1 et à 900°C pour KBM3. Les deux spectres présentent outre le doublet relatif au molybdène de type carbure (à 228,8 eV), un pic de faible intensité vers les fortes énergies de liaison à 236,1 eV caractéristique de la phase oxyde MoO₃. La largeur à mi-hauteur du pic à 232 eV est supérieure à celle observée pour le catalyseur KRM (figure II-10). Il y a donc un chevauchement entre le niveau Mo3d_{5/2} de la phase oxyde MoO₃ et le niveau Mo3d_{3/2} de la phase carbure.

La présence de la phase oxyde se manifeste également par les rapports des pics Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2} qui sont respectivement de 0,99 et de 1,08 pour les solides KBM1 et KBM3 au lieu de la valeur théorique de 1,45.

Les signaux du C1s (figures II-12 et II-13) sont qualitativement analogues à celui obtenu avec le KBM. Cependant, le signal relatif au solide KBM1 est beaucoup plus large que celui relatif au KBM3 (largeurs à mi-hauteur respectivement égales à 2,55 et 1,7 eV). Ceci montre que les proportions relatives des composantes des C carbure et C "libre" sont différentes pour les 2 solides, la proportion de C carbure étant bien plus importante pour KBM1 que pour KBM3. On voit d'ailleurs pour le 1er solide un épaulement vers 283,3 eV.

Pour l'oxygène O1s (figures II-14 et 15) on observe toujours un pic avec une énergie de liaison vers 531 eV, associé à une autre composante vers les plus fortes énergies de liaisons (vers 533 eV) due à l'interaction entre l'oxygène de passivation et le carbone (Oc), mais les proportions relatives sont fort différentes : pour KBM1, la proportion relative de Oc est plus faible que pour KRM, tandis qu'on observe l'inverse pour KBM3.

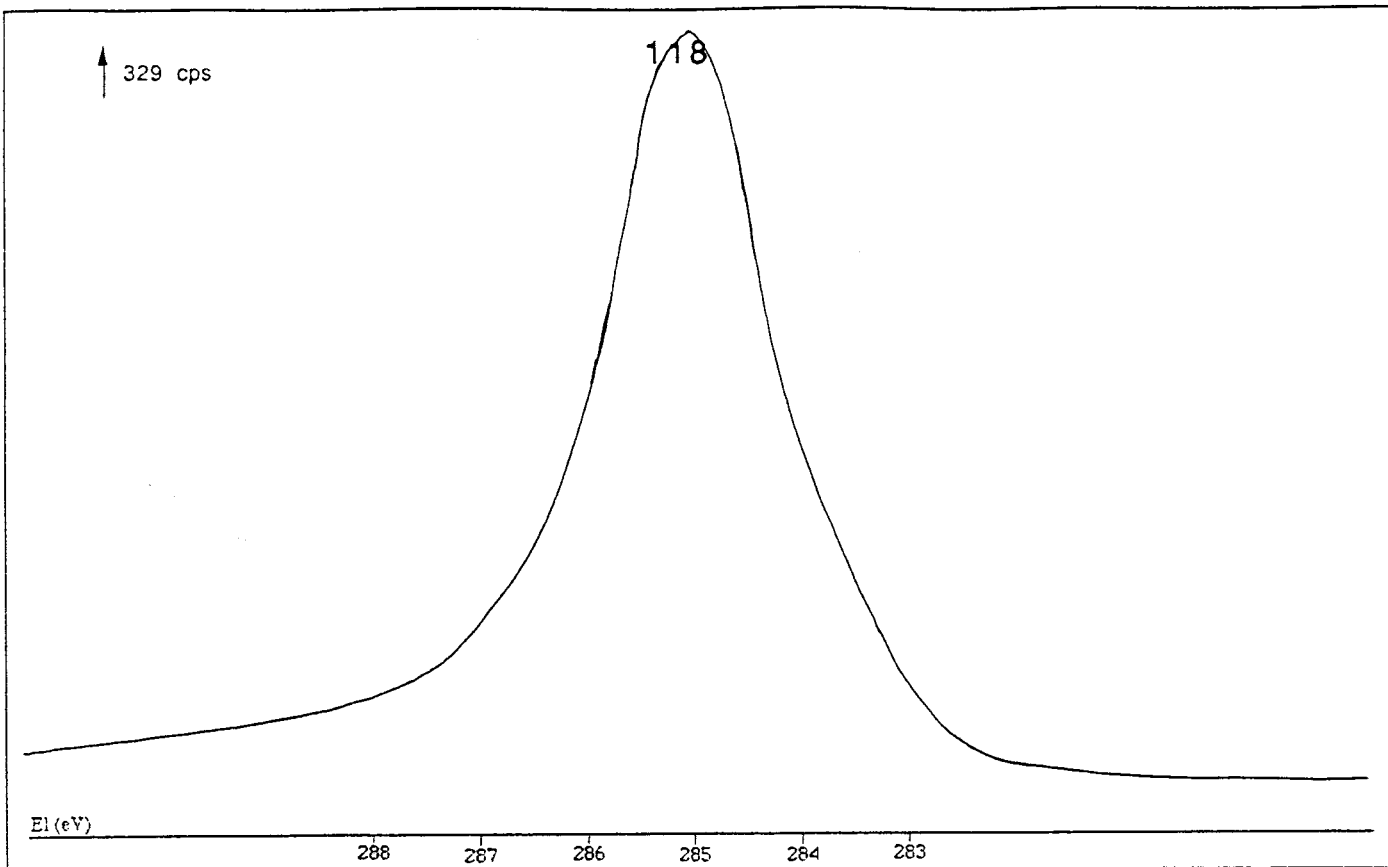


Figure II 8 Spectre photoélectronique du niveau C1s dans le catalyseur KRM

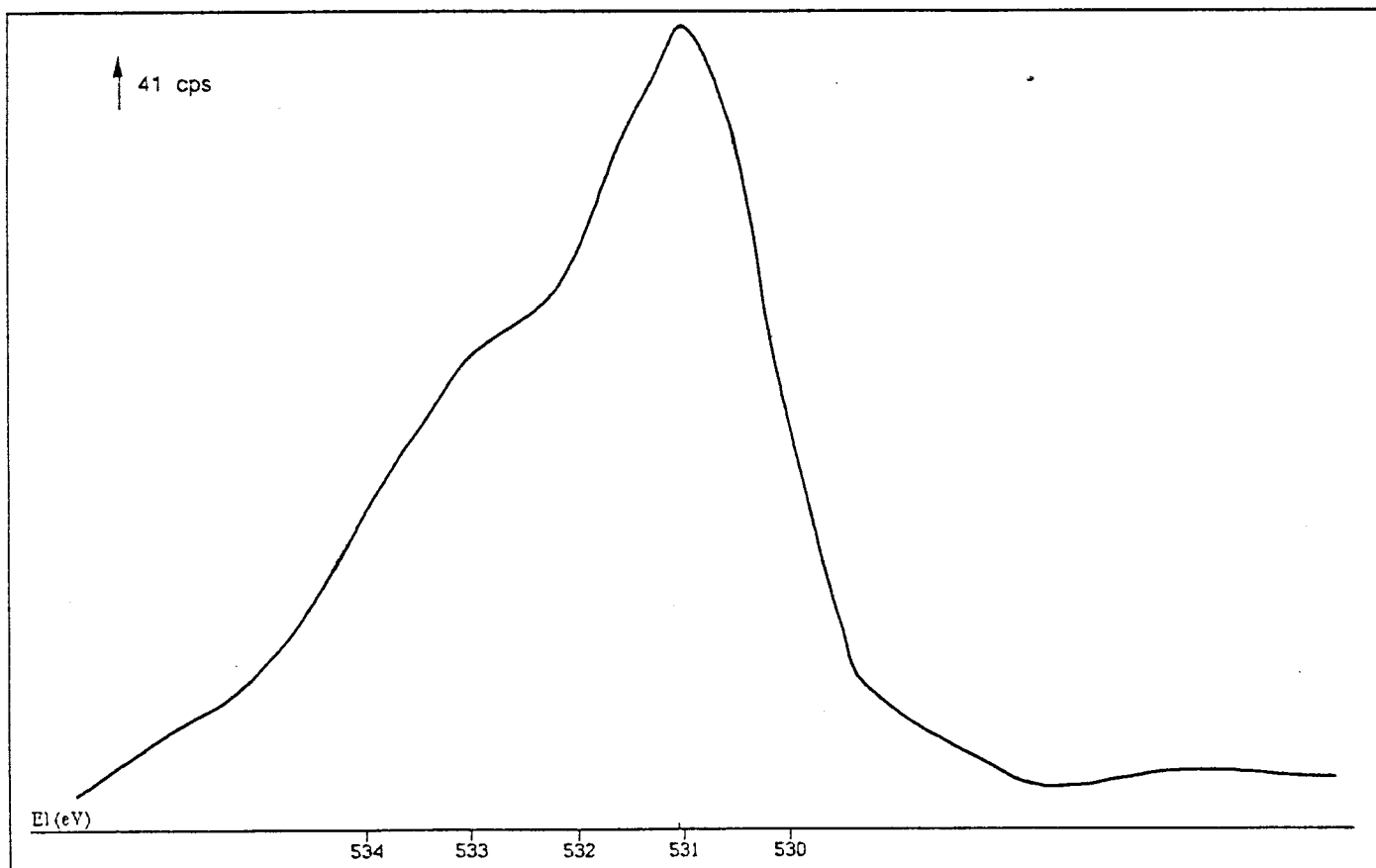


Figure II 9 Spectre photoélectronique du niveau O1s de l'oxygène dans le catalyseur KRM

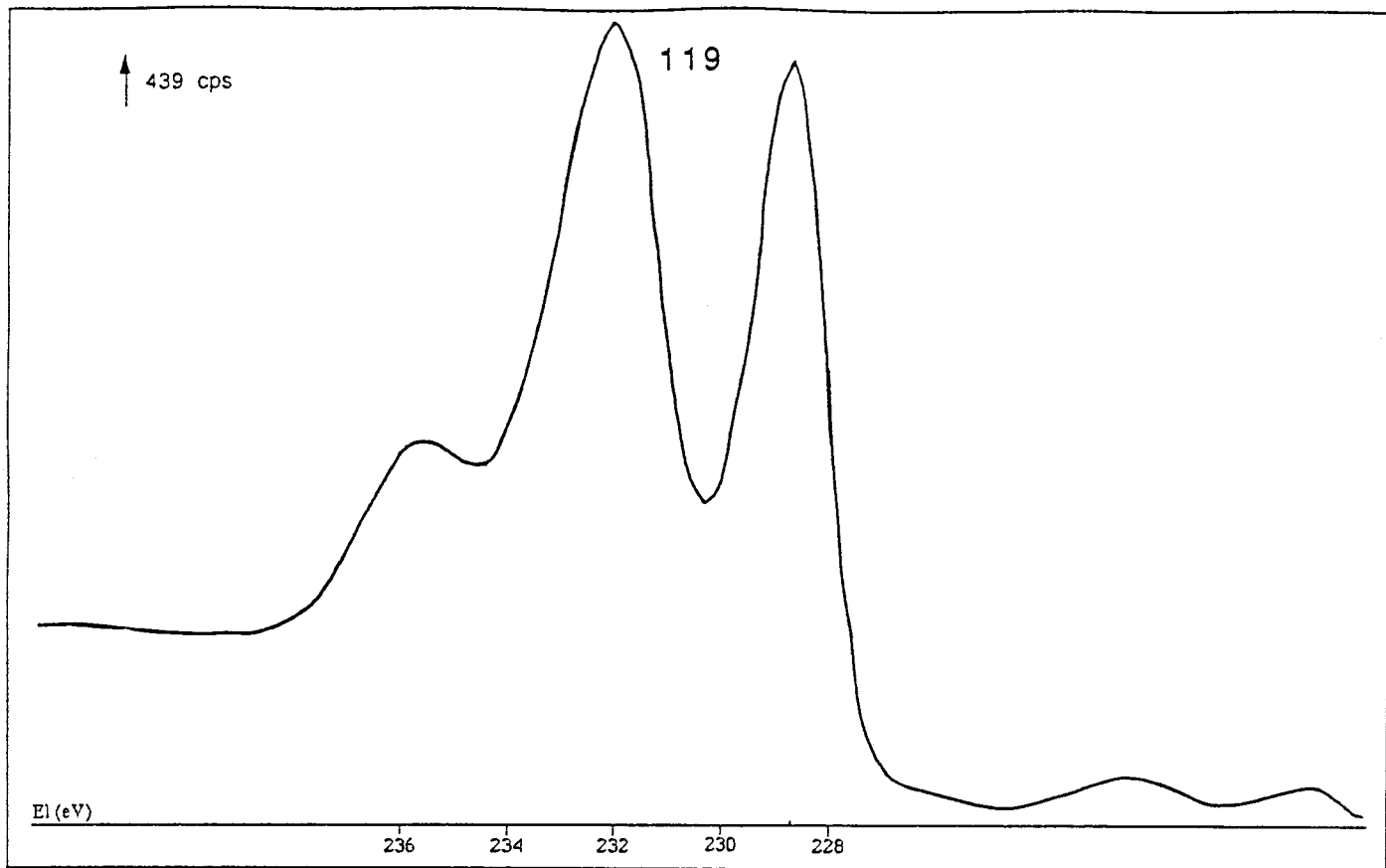


Figure II 10 Spectre photoélectronique du niveau Mo3d dans le catalyseur KBM1

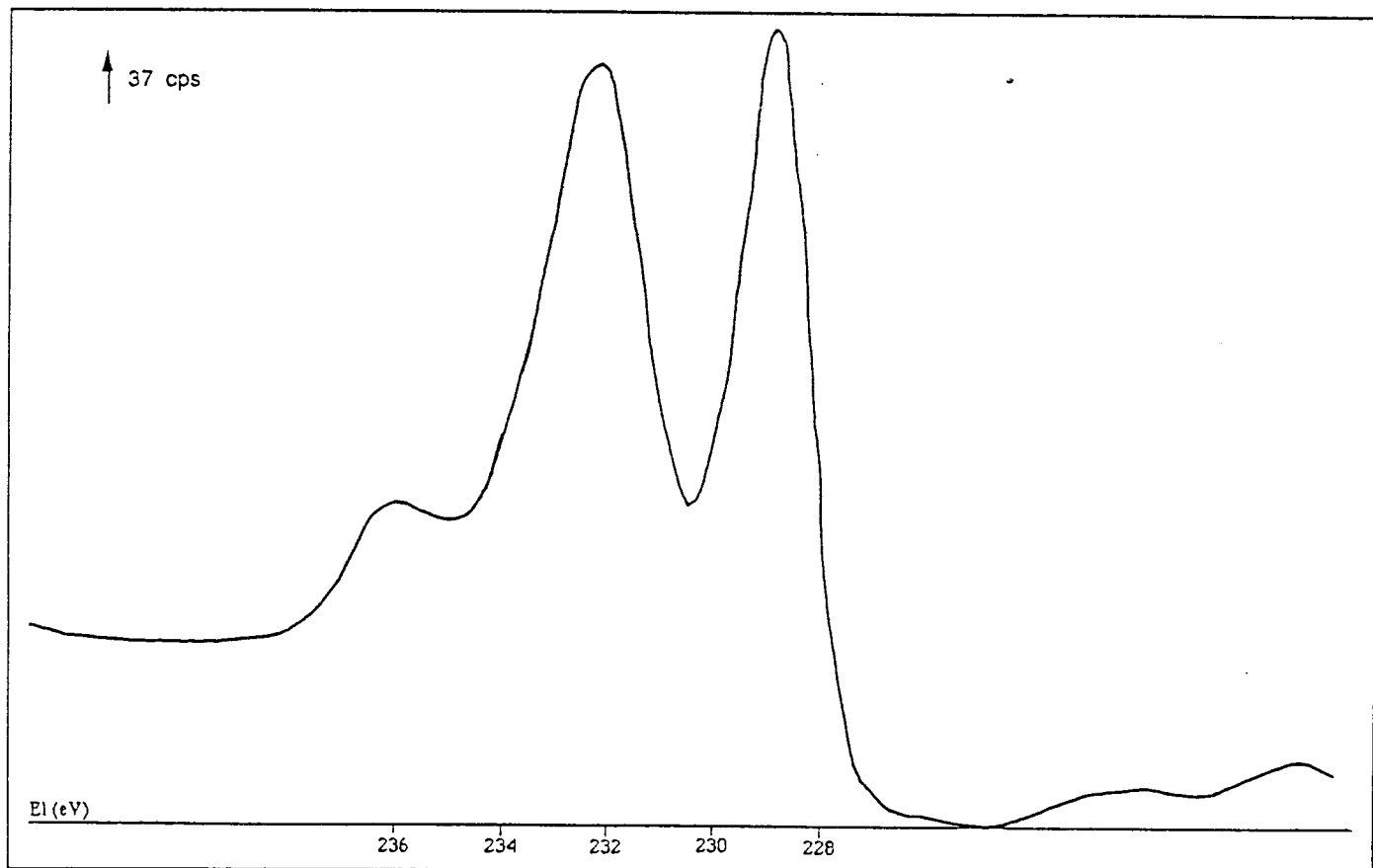


Figure II 11 Spectre photoélectronique du niveau Mo3d dans le catalyseur KBM3

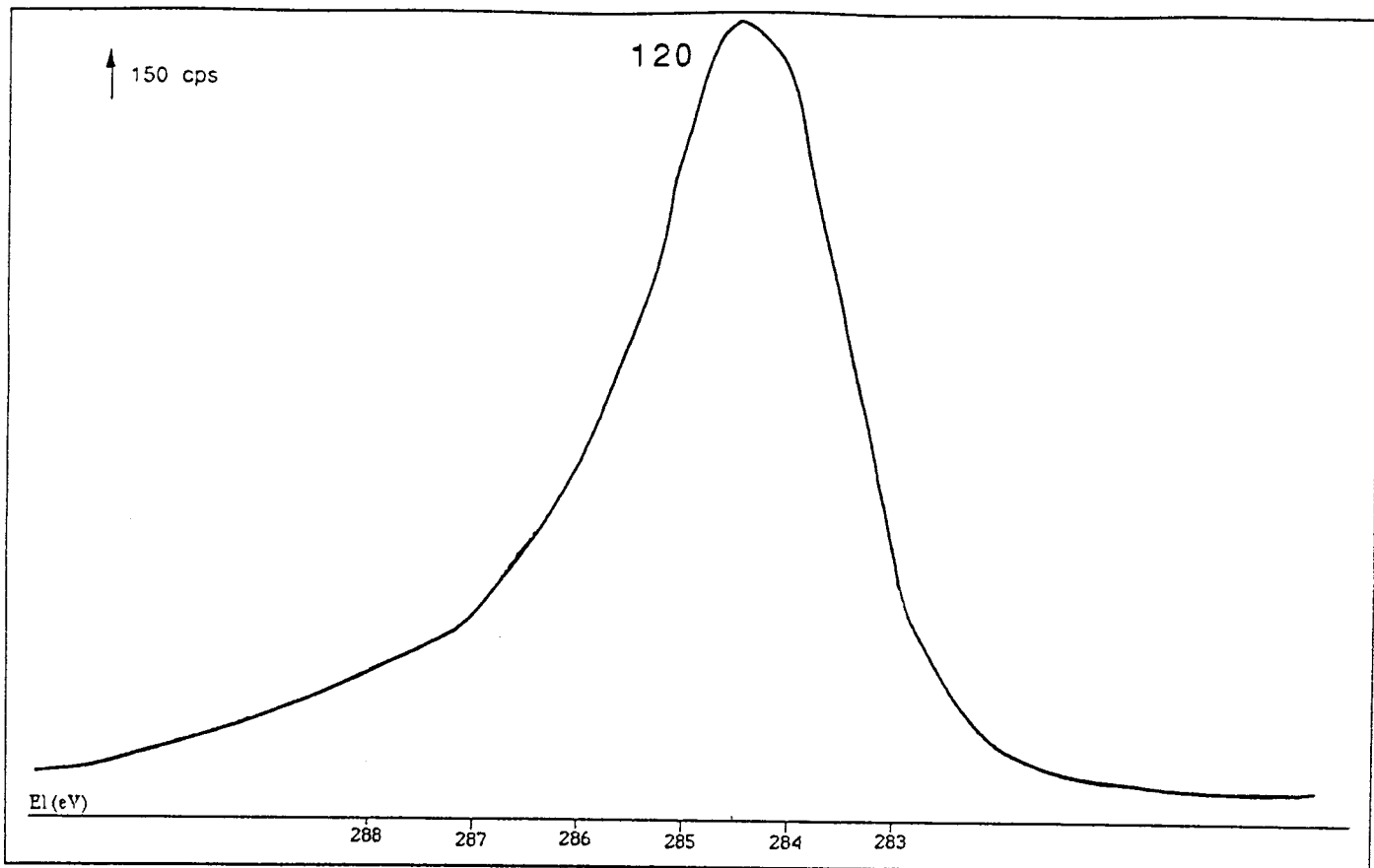


Figure II 12 Spectre photoélectronique du niveau C1s dans le catalyseur KBM1

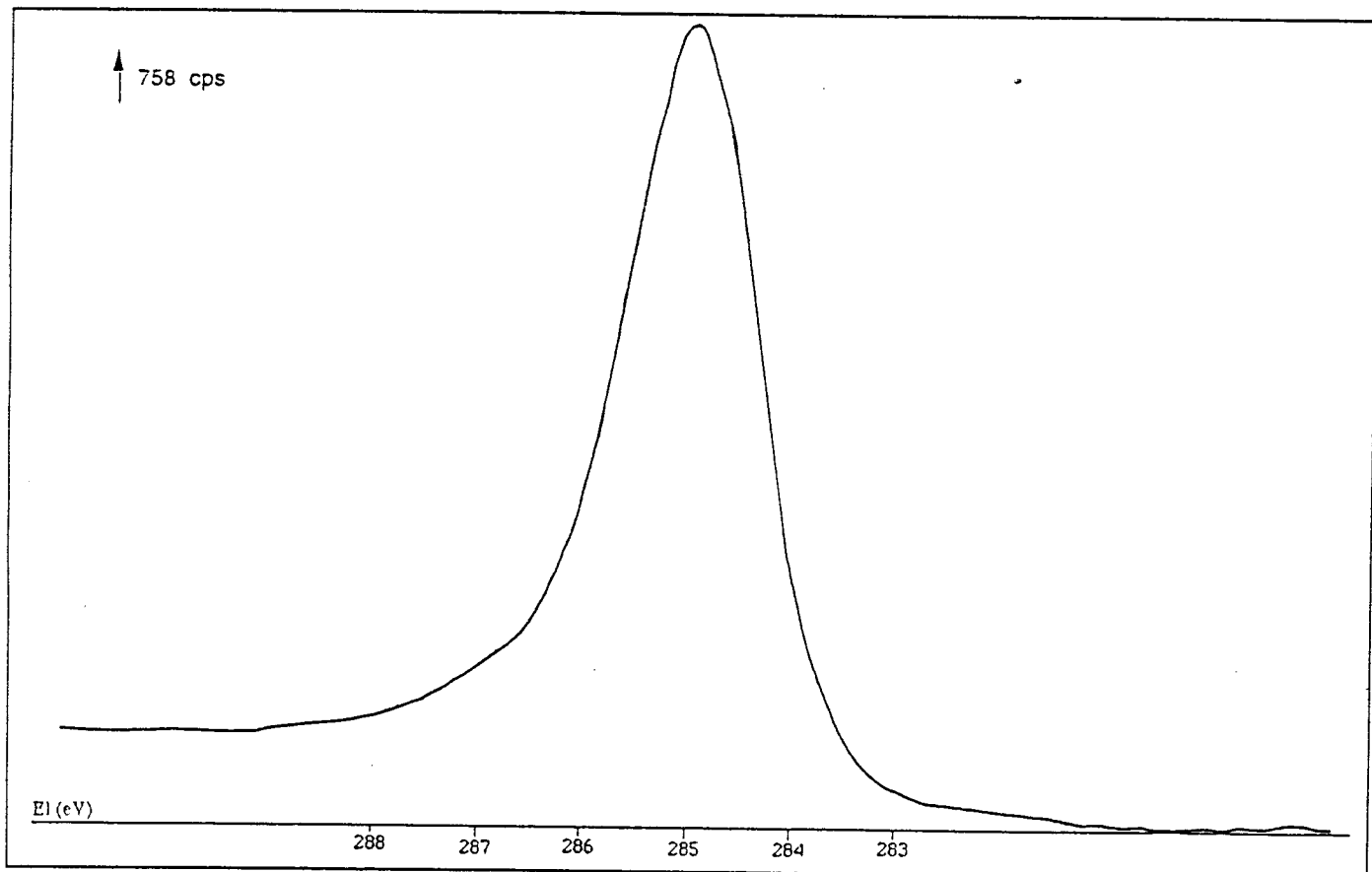


Figure II 13 Spectre photoélectronique du niveau C1s dans le catalyseur KBM3

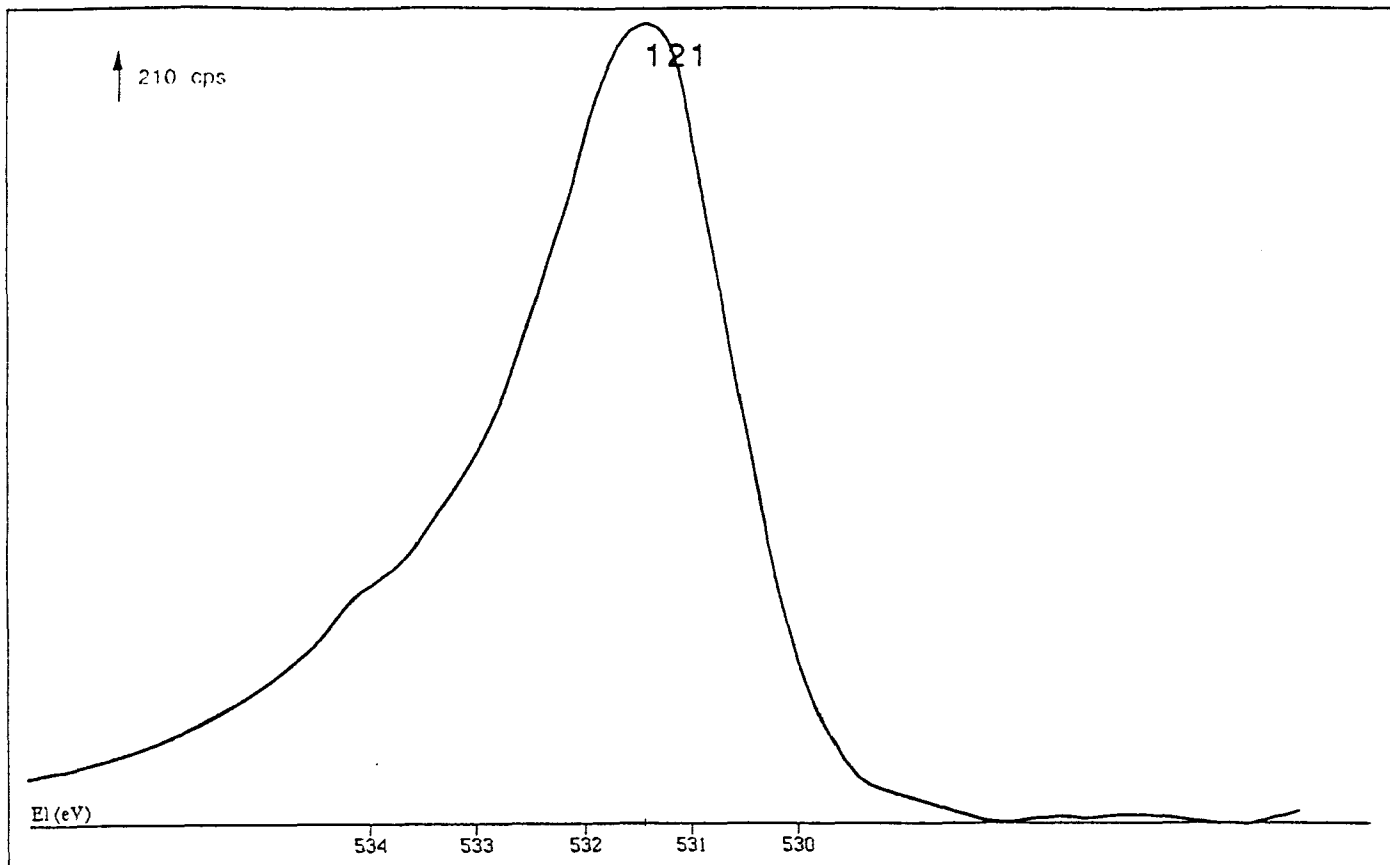


Figure II 14 Spectre photoélectronique du niveau O1s dans le catalyseur KBM1

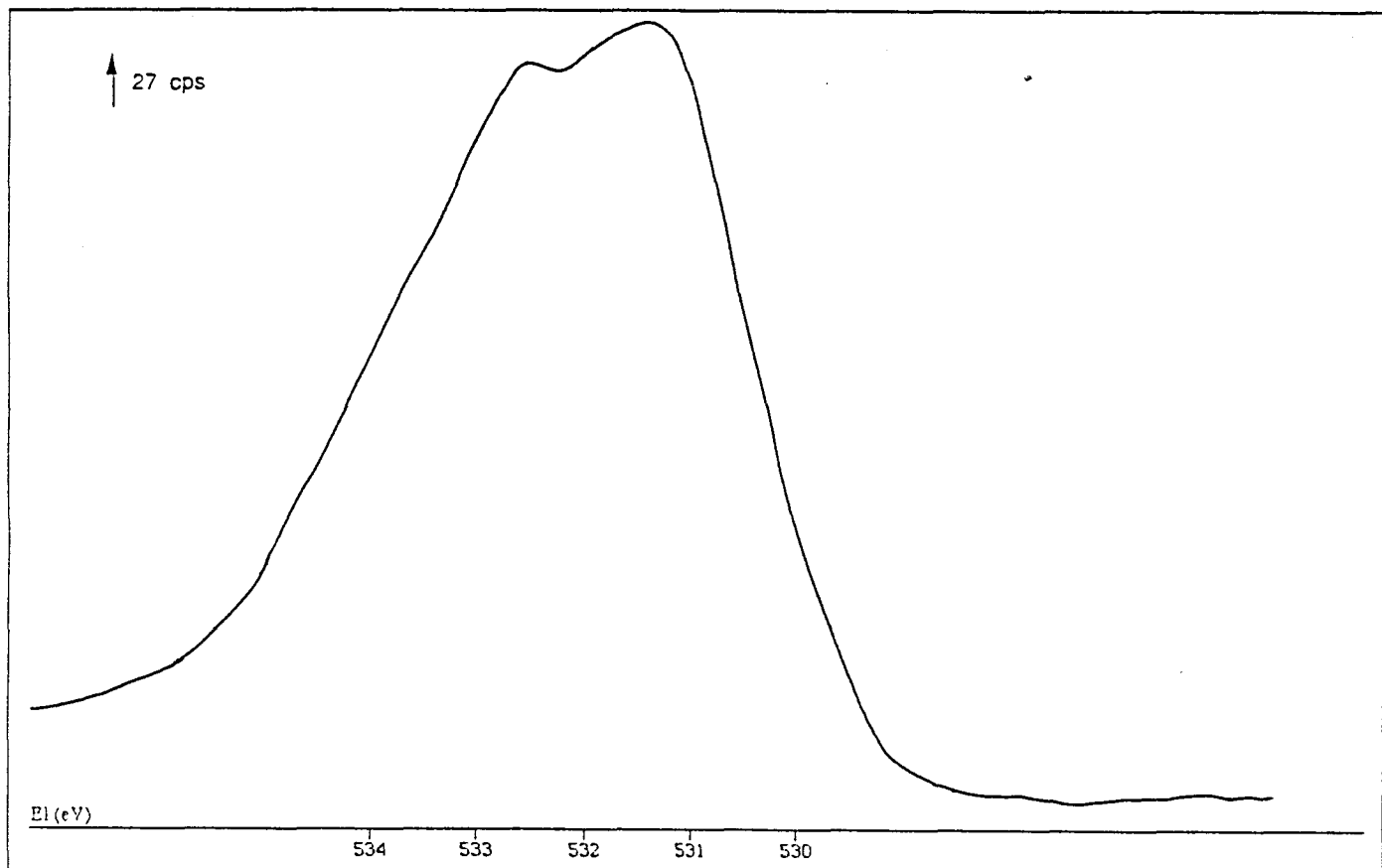


Figure II 15 Spectre photoélectronique du niveau O1s dans le catalyseur KBM3

II-2-1-3 Carbure de chrome

Le carbure de chrome a fait l'objet de peu d'études notamment par spectrométrie X.P.S.

Le tableau II-8 (page 115) reprend les énergies de liaison du niveau $Cr2p_{3/2}$ citées dans la littérature.

Le spectre du niveau $Cr2p$ du carbure de chrome (KBC) préparé par carburation directe de l'oxyde Cr_2O_3 (figure II-16a) est composé essentiellement de deux doublets. Le premier doublet caractérisé par l'énergie de liaison du niveau $Cr2p_{3/2}$ à 576,9 eV est attribué au chrome CrIII. Le deuxième doublet a une énergie du niveau $Cr2p_{3/2}$ à 575,3 eV, ce qui est différent de l'énergie du niveau $Cr2p_{3/2}$ à 574,2 eV reportée par LECLERCQ (1) pour le carbure, mais en bon accord avec l'énergie du niveau $Cr2p_{3/2}$ à 574,9 eV attribuée par MOULIN et COLL (96) au carbure de chrome, lors d'une étude par X.P.S. de l'effet des sulfures sur l'oxydation des alliages industriels. Bien que cette dernière énergie soit proche de celle du niveau $Cr2p_{3/2}$ dans le KBC, nous nous sommes posé la question si l'énergie à 575,3 eV ne correspondait pas au chrome à un degré d'oxydation inférieur à 3 (CR II).

L'analyse d'un carbure de chrome Cr_3C_2 industriel par X.P.S. a aboutit à un spectre (figure II-16 b) analogue à celui présenté par la figure II-16a en ce qui concerne la position des différents pics.

La proportion de la phase oxyde est plus importante pour Cr_3C_2 industriel, mais l'énergie du niveau $Cr2p_{3/2}$ dans la phase oxyde (Cr_2O_3) est sensiblement la même que pour notre catalyseur KBC. Le second pic du niveau $Cr2p_{3/2}$ est situé à 575,4 eV ce qui est en bon accord avec l'énergie de liaison du chrome dans l'échantillon KBC. Nous avons attribué cette énergie au niveau $Cr2p_{3/2}$ dans le carbure de chrome Cr_3C_2 .

Le signal du niveau 1 s du carbone (figure II-17) du KBC présente un seul pic de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,5 eV correspondant essentiellement au carbone de contamination à 285 eV. Cependant, un élargissement vers les fortes énergies de liaison indique la présence du carbone associé à l'oxygène. Le signal du carbone du type carbure se trouve complètement masqué par le signal du carbone de contamination.

Le spectre du niveau 1 s de l'oxygène présenté par la figure II-18 est composé d'un pic à 531,2 eV caractéristique de l'oxygène associé au métal Cr et d'un second pic à 532,8 eV dû à la contribution de l'oxygène dans des liaisons du type CO.

II-2 ANALYSE DE LA COMPOSITION DE SURFACE :

L'analyse X.P.S. permet de déterminer la composition d'une couche d'environ 50 Å d'épaisseur. Cette composition peut être calculée à partir des intensités des pics des différents éléments composant la surface du catalyseur.

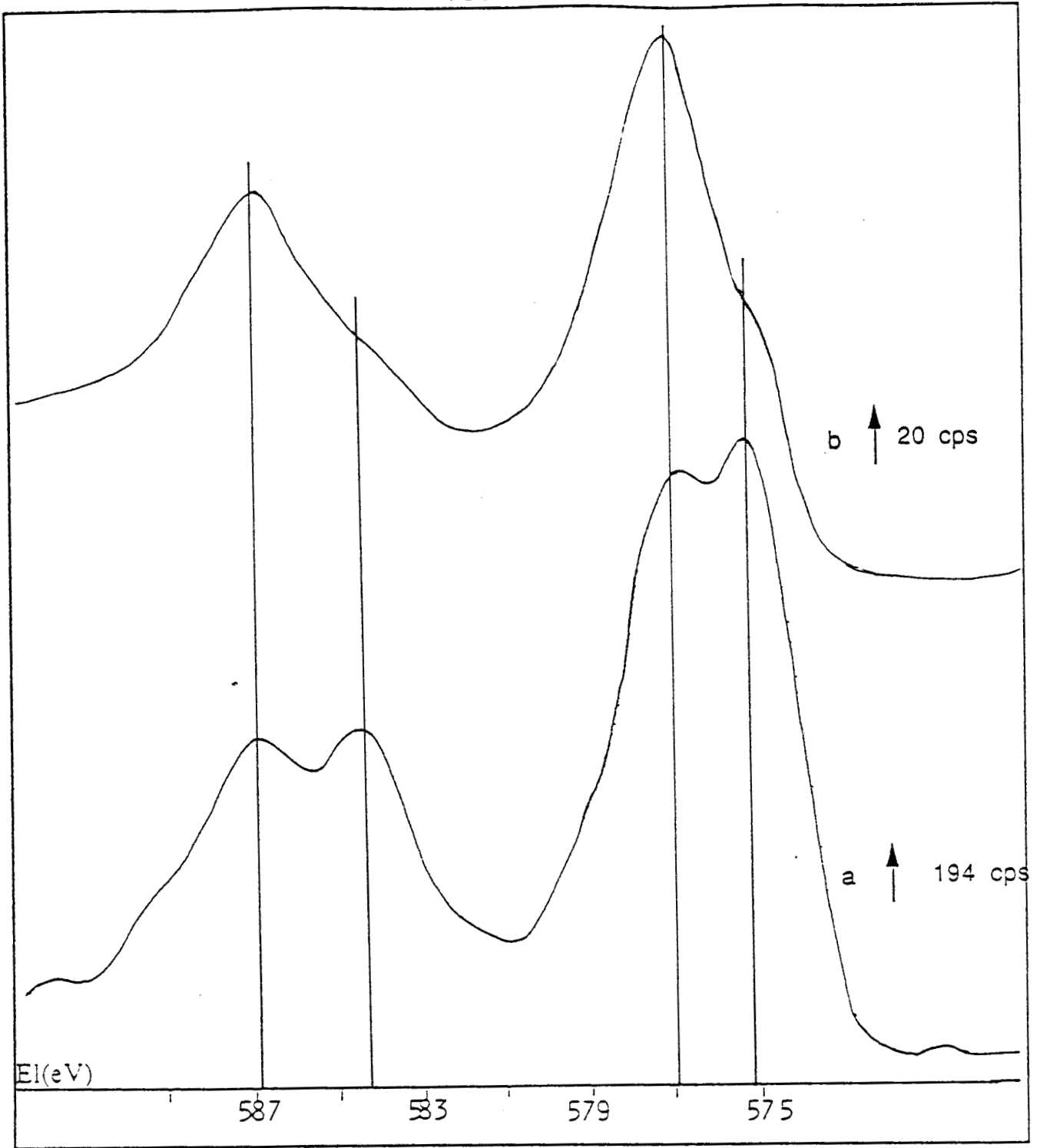


Figure II 16 Photopics du niveau Cr₂p dans le catalyseur KBC(a) et le carbure industriel Cr₃C₂(b)

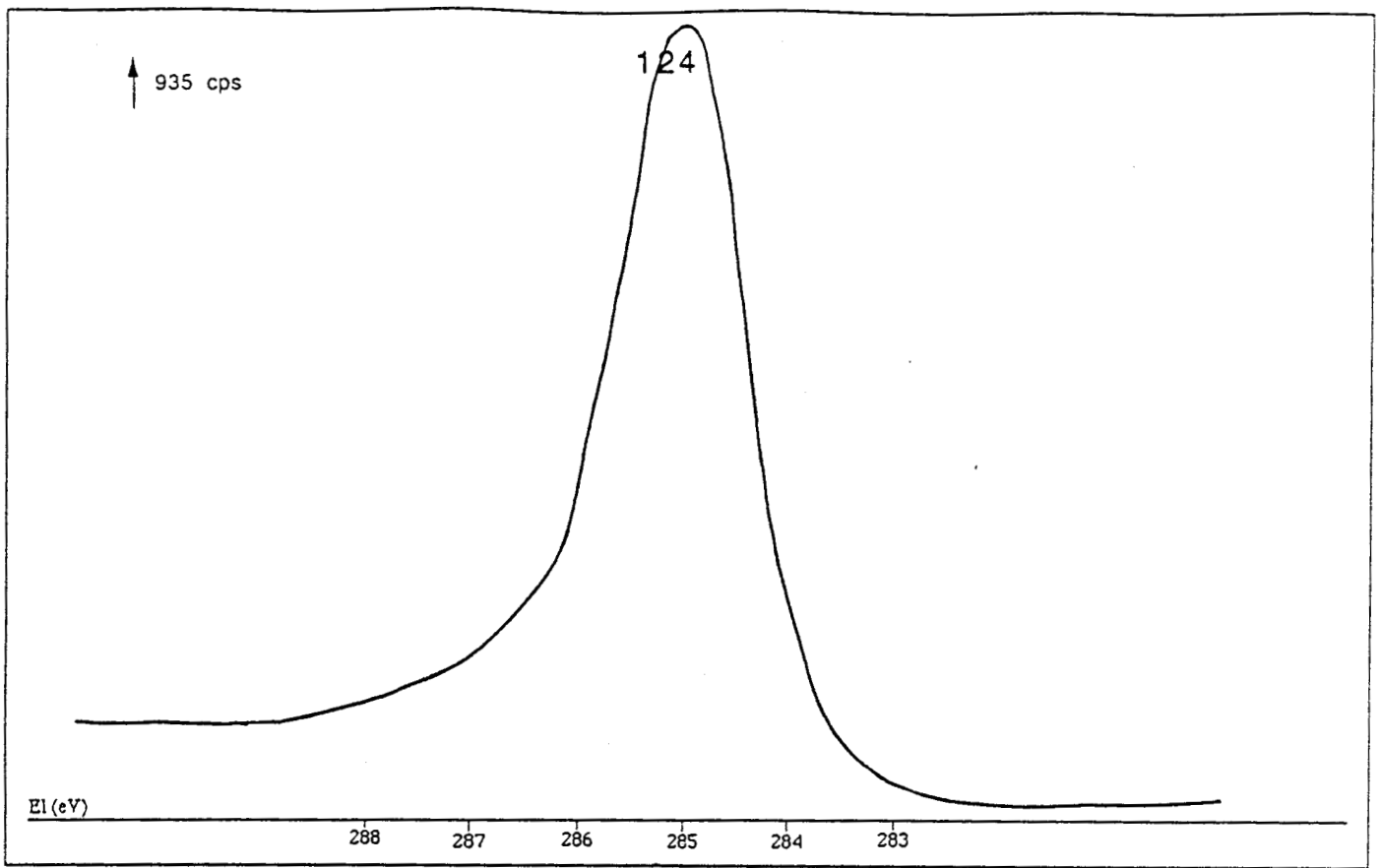


Figure II 17 Spectre photoélectronique du niveau C1s dans le catalyseur KBC

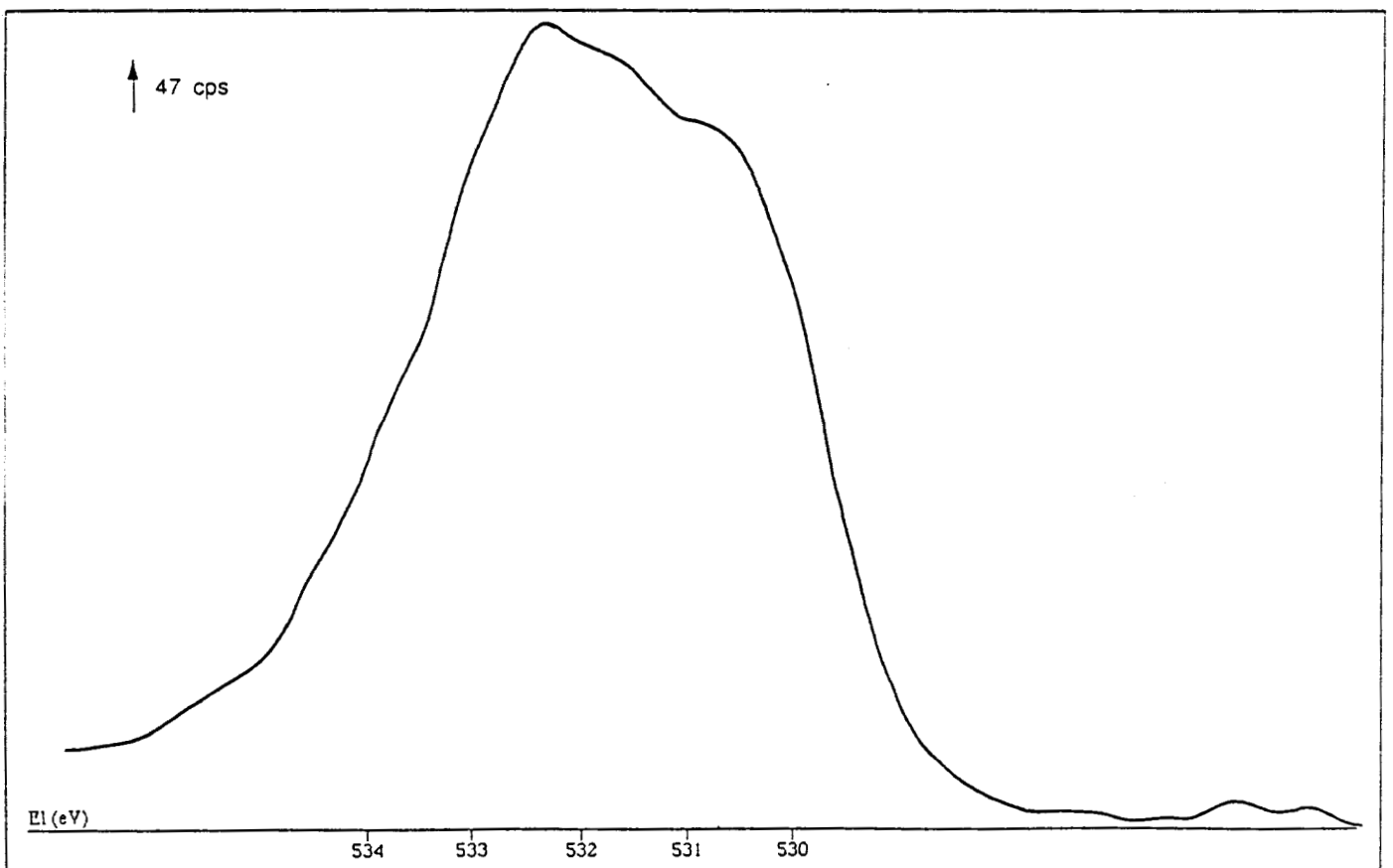


Figure II 18 Spectre photoélectronique du niveau O1s dans le catalyseur KBC

Comme nous l'avons évoqué dans la partie expérimentale (voir page 25), on peut calculer le rapport atomique de deux éléments à partir de la relation

$$\frac{n_x}{n_y} = \frac{I_x}{I_y} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \cdot \frac{E_{cx}^{1,77}}{E_{cy}^{1,77}}$$

Les valeurs des rapports atomiques calculés par X.P.S. ainsi que ceux déterminés par analyse chimique des catalyseurs KB1, KR3, KBM1, KBM3, KRM et KBC sont reportées dans le tableau II-9. On voit que pour tous les catalyseurs le rapport C/métal obtenu par X.P.S. est toujours nettement supérieur au rapport C/métal obtenu par analyse chimique et qui caractérise la masse du catalyseur. Cette différence montre qu'une grande partie du carbone libre se trouve en surface des solides. La même différence est observée pour les rapports O/métal, ce qui est parfaitement normal puisque la passivation qui a suivi le traitement de carburation concerne essentiellement les couches superficielles. Ce résultat met en évidence d'une part le phénomène de "pollution" de la surface par le carbone libre et d'autre part la présence des phases oxydes de surface. Ce carbone en excès et cet oxygène devront être éliminés par un traitement approprié avant les tests catalytiques pour bien caractériser les propriétés catalytiques des carbures "propres".

Les rapports C/métal et O/métal ne sont d'ailleurs pas indépendants l'un de l'autre et dépendent du traitement du catalyseur après carburation.

Pour le solide KR3 qui a été refroidi de 800°C à la température ambiante sous le mélange carburant avant passivation le rapport C/métal est plus important que pour le catalyseur KB1 qui lui, a été refroidi sous hydrogène pur de 850°C à 800°C, laissé à cette température pendant 5 heures puis ramené à température ambiante. Ceci montre clairement qu'un traitement sous hydrogène élimine une partie du carbone libre de la surface. Signalons ici, que le carbone de pollution observé par X.P.S. peut provenir du dépôt de carbone libre lors de la carburation mais qu'il peut également provenir du spectrophotomètre (système de pompage). Par conséquent, la valeur de 1,2 obtenue pour le KB1 est sans doute proche de 1, valeur du rapport stoechiométrique pour WC.

Au contraire, le rapport O/métal est nettement plus faible pour KR3 que pour KB1. Ceci est vraisemblablement la conséquence du rôle protecteur du carbone libre de surface vis-à-vis du carbure de tungstène.

Les carbures de molybdène ont tous été refroidis de la température de carburation à la température ambiante sous flux de mélange réactionnel. On peut ici avoir déjà une idée de l'influence de la température de carburation en comparant les solides KBM1 et KBM3 qui ont été carburés respectivement à 730 et 900°C. Pour KBM3, les rapports C/métal déterminés par analyse chimique ou par X.P.S. sont bien plus élevés que pour KBM1. Par conséquent plus la température de carburation est élevée, plus on déposera

Tableau II 9 Comparaison des compositions massiques et superficielles des catalyseurs

Catalyseur	T°C (a)	Analyse chimique					Analyse par X.P.S		
		C%	O%	Me%	C/Me	O/Me	C/Me	O/Me	O/C
KR3	800	7,39	0,17	92,82	1,22	0,02	3,4	0,2	0,07
KB1	900	5,4	1,59	92,35	0,90	0,20	1,2	0,8	0,67
KRM	900	6,54	0,11	95,09	0,55	0,01	3,2	0,3	0,09
KBM1	730	6,46	5,65	90,19	0,57	0,38	1,9	1,3	0,68
KBM3	900	25,52	0,10	73,30	2,78	0,01	77,5	2,9	0,04
KBC	1000	28,88	0,44	69,93	1,79	0,03	155	6,5	0,04

KR3 et KB1 (Me=W)

KRM, KBM1 et KBM3 (Me=Mo)

KBC (Me=Cr)

a = Température maximum de carburation

de carbone libre. Ici encore on voit que ce carbone libre est essentiellement en surface puisque la différence entre les 2 valeurs de C/métal par analyse chimique et par X.P.S. sont bien plus grandes pour KBM3 qui contient plus de carbone libre que pour KBM1.

La comparaison entre KRM (précurseur Mo métal) et KBM3 (précurseur MoO₃) est moins aisée. En effet, on aurait pu s'attendre, étant donné les températures de carburation et les post-traitements semblables à ce que les teneurs en carbone libre soient assez semblables. Or on voit que la teneur globale en carbone (analyse chimique) de KRM se rapproche beaucoup de la valeur stoechiométrique pour Mo₂C. Remarquons cependant que l'X.P.S. conduit pour KRM à un rapport C/métal bien supérieur à 0,5. On peut associer la faible quantité globale de carbone libre à la très faible aire spécifique obtenue pour KRM (voir plus loin), ce qui montrerait une fois de plus que le carbone libre se trouve essentiellement en surface. Par ailleurs puisque la teneur en C libre de ces solides semble reliée à leur surface spécifique, il est logique d'en conclure que le dépôt de carbone libre est un phénomène catalysé par la surface métallique ou pseudo métallique et n'est pas dû à une décomposition en phase homogène du méthane en carbone et en hydrogène.

Si on compare les rapports O/métal par X.P.S. pour les solides KRM et KBM1, on constate comme pour les carbures de tungstène, le rôle protecteur du carbone libre vis-à-vis de l'oxydation des phases carbures. Cette observation est ici cependant à tempérer à cause de la faible surface du KRM.

On peut a priori s'étonner que pour KBM3 qui contient une forte proportion de carbone libre en surface (C/métal = 77,5) le rapport O/métal de surface soit important (= 2,9). Ceci s'explique cependant aisément puisque cet oxygène est en grande partie associé au carbone libre de surface qui s'y trouve en grande quantité. Le rapport O/C correspondant à ce solide est d'ailleurs parfaitement comparable à ceux relatifs aux autres carbures (KR3, KRM et KBC) ayant une forte teneur en carbone libre à leur surface.

Le catalyseur KBC (carbure de chrome) contient une grande quantité de carbone libre sans doute due à la température de carburation élevée (1000°C).

Les observations précédentes portaient sur les compositions superficielles globales en carbone, oxygène et métal et les signaux X.P.S. de chacun de ces éléments ayant montré l'existence de plusieurs états pour ces éléments, nous allons maintenant présenter les résultats d'une analyse plus fine où nous avons essayé d'estimer les surfaces des pics correspondant au tungstène en phase carbure et en phase oxyde, au carbone de type carbure, au carbone libre et à celui associé à l'oxygène (voir paragraphe II-1) ainsi qu'à l'oxygène en phase oxyde de métal et à celui associé au carbone (dans des liaisons C-O).

Ces estimations sont naturellement fort imprécises, cependant on peut espérer en tirer des informations sur les stoechiométries dans les différents composés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-10.

Si on considère un métal donné, le pourcentage de phase oxyde varie en sens inverse par rapport à C/métal, ce qui confirme bien le rôle protecteur du carbone libre en surface pour l'oxydation des carbures lors de la passivation. Il semble de plus, que les carbures de tungstène WC soient moins facilement réoxydés que les carbures de molybdène Mo₂C, puisque pour des rapports C/métal assez équivalents le pourcentage de phase oxyde est plus important avec le molybdène. Rappelons que pour le KBM3, avec un rapport X.P.S. C/métal de 77,5, il y a néanmoins presque 40 % du carbure de molybdène qui s'est réoxydé. Pour le carbure de chrome, malgré le rapport C/métal très élevé la proportion de phase oxyde est importante également.

Pour le carbone, le pourcentage à l'état carbure augmente bien lorsque l'excès de carbone total par rapport à la stoechiométrie (C/métal = 1, 1/2 et 2/3 respectivement pour W, Mo et Cr) décroît. La proportion de carbone lié à l'oxygène est difficile à évaluer, les valeurs données pour C_x/C_{total} et C_x/C libre (où C_x = carbone lié à l'oxygène) sont donc fort imprécises. On peut cependant voir dans le tableau II-10 que le rapport C_x/C_{libre} est sensiblement du même ordre pour tous les solides, ce qui semblerait suggérer que le carbone lié à l'oxygène et qui donne un pic en X.P.S. vers 286 eV n'est pas le carbone inclus dans la phase carbure. Ceci est en bon accord avec nos précédentes observations qui tendaient à montrer que le carbone libre est en surface et qu'il est par conséquent plus directement touché par l'oxydation.

Le signal de l'oxygène O1s nous montre que la proportion d'oxygène lié au carbone est élevée (rapport O_c/O_t) lorsque l'excès de carbone par rapport à la stoechiométrie est important. Pour le KB1 qui contient peu de carbone libre, la proportion d'oxygène lié au carbone est faible.

Pour ce qui concerne la stoechiométrie des différentes phases constituant la surface de ces carbures, le rapport C_c/M_{ec} donne une estimation de la composition de la phase carbure. On voit que ce rapport voisin de 1 pour le tungstène et de 0,5 pour le molybdène est en assez bon accord avec les stoechiométries WC et Mo₂C, si l'on tient compte de la grande imprécision sur la détermination du carbone et du métal à l'état carbure.

Le rapport OMe/M_{ex} qui rend compte de la stoechiométrie dans la phase oxyde de métal varie dans de très larges limites, elle est en général inférieure aux stoechiométries des oxydes de Mo et de W (MeO₂ ou MeO₃) mais par contre elle est supérieure pour le Cr à la stoechiométrie des oxydes Cr₂O₃ ou CrO₃. L'imprécision trop importante des valeurs de ce rapport ne nous permet pas de tirer des conclusions sur la composition des phases oxydes de métaux.

Tableau II 10 compositions superficielles des catalyseurs à base de carbures de tungstène, de molybdène et de chrome

Catalyseur	métal		carbone				oxygène						
	Ct/Met	Ot/Met	Mec/Met	Mex/Met	Cc/Ct	Cl/Ct	Cx/Ct	Cx/Cl	Oc/Ot	Ome/Ot	Cc/Mec	Ome/Mex	Oc/Ox
KR3	3,4	0,2	0,86	0,14	0,35	0,65	0,17	0,26	0,49	0,51	1,38	0,73	0,22
KB1	1,2	0,8	0,69	0,31	0,62	0,38	0,17	0,16	0,34	0,66	1,07	1,70	1,34
KRM	3,2	0,3	0,86	0,14	0,12	0,88	0,15	0,17	0,39	0,61	0,45	1,31	0,23
KBM1	1,9	1,3	0,58	0,42	0,14	0,86	0,17	0,20	0,29	0,71	0,46	1,71	1,16
KBM3	77,5	2,9	0,60	0,40	-	1,00	0,12	0,12	0,61	0,39	-	2,36	0,19
KBC	155,0	6,5	0,46	0,54	-	1,00	0,16	0,16	0,66	0,34	-	3,8	0,17

KR3 et KB1 : carbures de tungstène

KRM, KBM1 et KBM3 carbures de molybdène

KBC carbure de chrome

Ct = Carbone total

Ot = oxygène total

Met = métal total

Cx = carbone lié à l'oxygène

Oc = oxygène lié au carbone

Mex = métal lié à l'oxygène

Cc = carbone carbure

OME = oxygène lié au métal

Mec = métal carbure

Cl = carbone libre

En conclusion on voit donc qu'un refroidissement après carburation sous hydrogène plutôt que dans le mélange carburant laisse une surface de carbure nettement moins polluée par le carbone libre. Cependant, ce carbone libre a l'avantage de protéger la surface des carbures de l'oxydation au cours de la passivation. Au cours de ce dernier traitement l'oxygène semble s'adsorber également sur le carbone libre.

II-3 CARACTERISATION DES CARBURES PAR ADSORPTION DE CO :

L'adsorption de gaz tels que le monoxyde de carbone ou l'hydrogène est une technique généralement utilisée pour la caractérisation et le dénombrement des sites actifs.

Nous avons choisi de caractériser nos catalyseurs par l'adsorption de CO à température ambiante. Avant toute chimisorption il est nécessaire de traiter les solides par un flux d'hydrogène (6 l/h) à 800°C pendant 9 heures pour éliminer l'oxygène de passivation et le carbone de contamination. Après un tel traitement le catalyseur est dégazé à 400°C sous une pression de 10^{-5} Torr pendant 4 heures. On détermine ensuite l'isotherme d'adsorption de CO pour des pressions partielles d'équilibre de CO comprises entre 50 et 250 torr. On obtient généralement, dans cette zone de pression d'équilibre une isotherme $n_{ads} = f(P_{CO})$ approximativement linéaire (figures II-19, 20, 21, 22 et 23) comme on l'observe couramment dans l'adsorption de l'hydrogène.

L'origine de cette partie linéaire pour l'isotherme d'adsorption est controversée. FRENNET et COL (100) ont montré que pour une très grande gamme de variation de pression d'équilibre de l'adsorbat (environ 10^{-4} à 100 torr) l'adsorption de l'hydrogène sur Pt obéit à une isotherme de TEMKIN, par conséquent, la partie pseudo linéaire observée dans une gamme restreinte de pressions n'est qu'approximative. Dans ces conditions l'extrapolation à pression nulle de la droite obtenue n'a pas de signification. D'autres prétendent que la droite $n_{ads} = f(P)$ est due à une physisorption (sur le support ou sur la phase active dans le cas de solides massiques) et que l'extrapolation à pression nulle de la partie linéaire donne la quantité d'adsorbat chimisorbé sur la phase active.

En traçant les courbes $n_{ads} = f(\ln P_{CO})$ et $\ln(n_{ads}) = f(\ln(P_{CO}))$ nous avons essayé de voir si l'adsorption de CO sur nos carbures obéit à une isotherme de TEMKIN ou de FREUNDLICH. Les courbes reportées dans les figures II-24 à II-33 montrent que l'on obtient jamais de droites, (sauf éventuellement pour la courbe $\ln(n) = f(\ln(P_{CO}))$ pour KBC). Il semblerait donc que nos résultats de chimisorption de CO ne correspondent pas à une loi de TEMKIN ou de FREUNDLICH.

Nous avons par conséquent pour la suite admis que l'extrapolation des droites $n_{ads} = f(P_{CO})$ mesurait la quantité de CO chimisorbée à saturation (nous avons également vérifié que les courbes $1/(n_{ads}) = f(1/P_{CO})$ n'étaient pas des droites donc

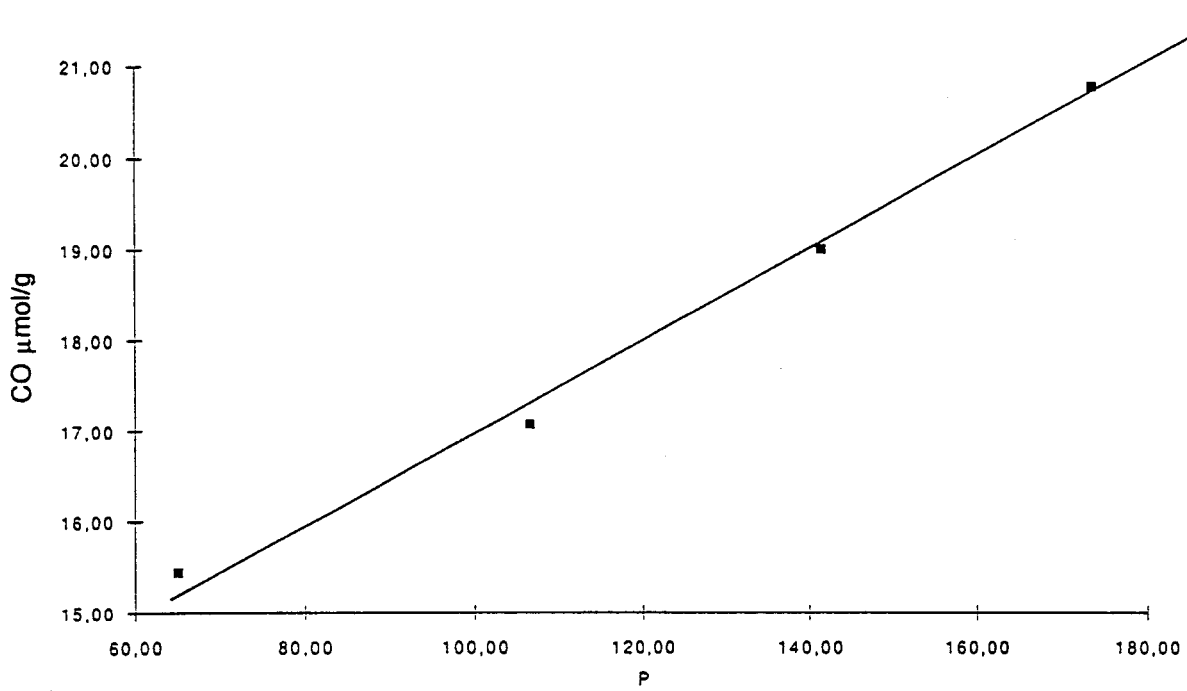


Figure II 19 Isotherme d'adsorption de CO sur le catalyseur KR3

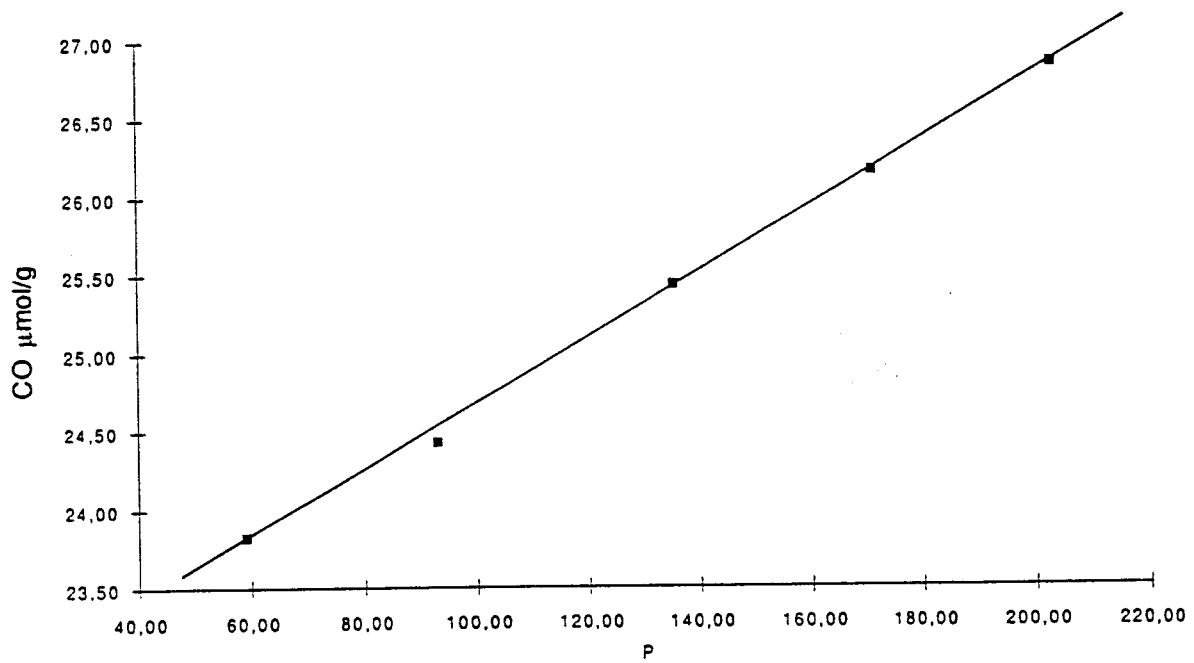


Figure II 20 Isotherme d'adsorption de CO sur le catalyseur KB1

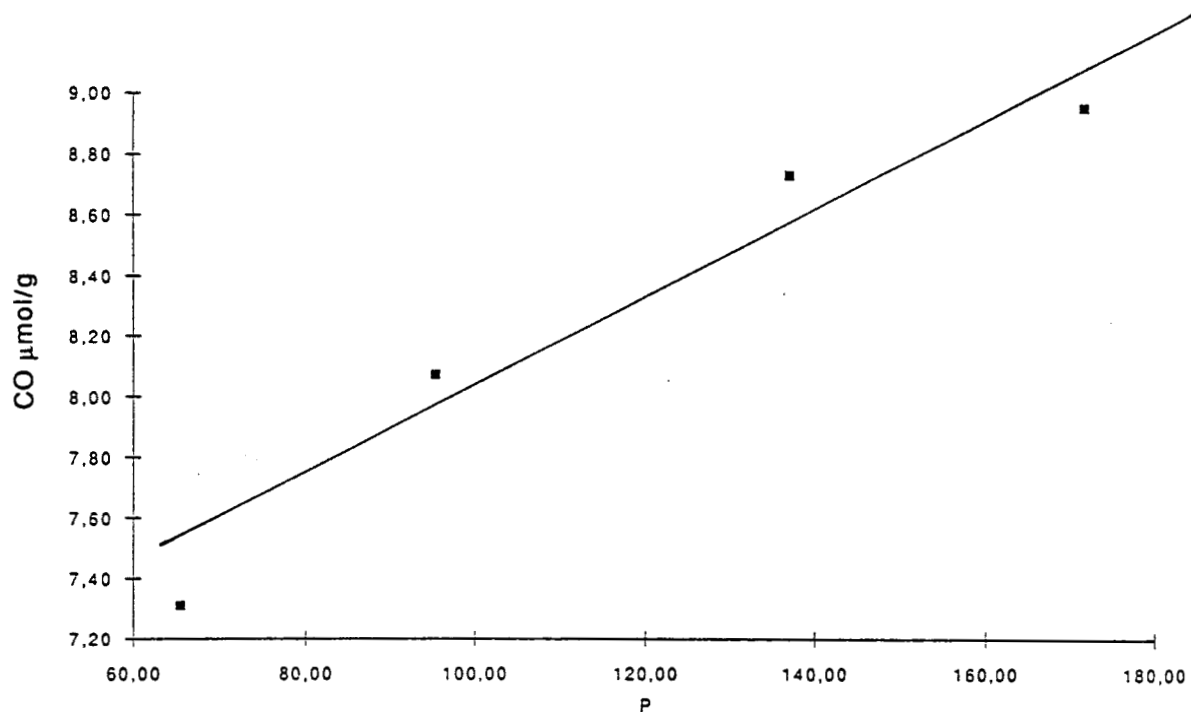


Figure II 21 Isotherme d'adsorption de CO sur le catalyseur KBM1

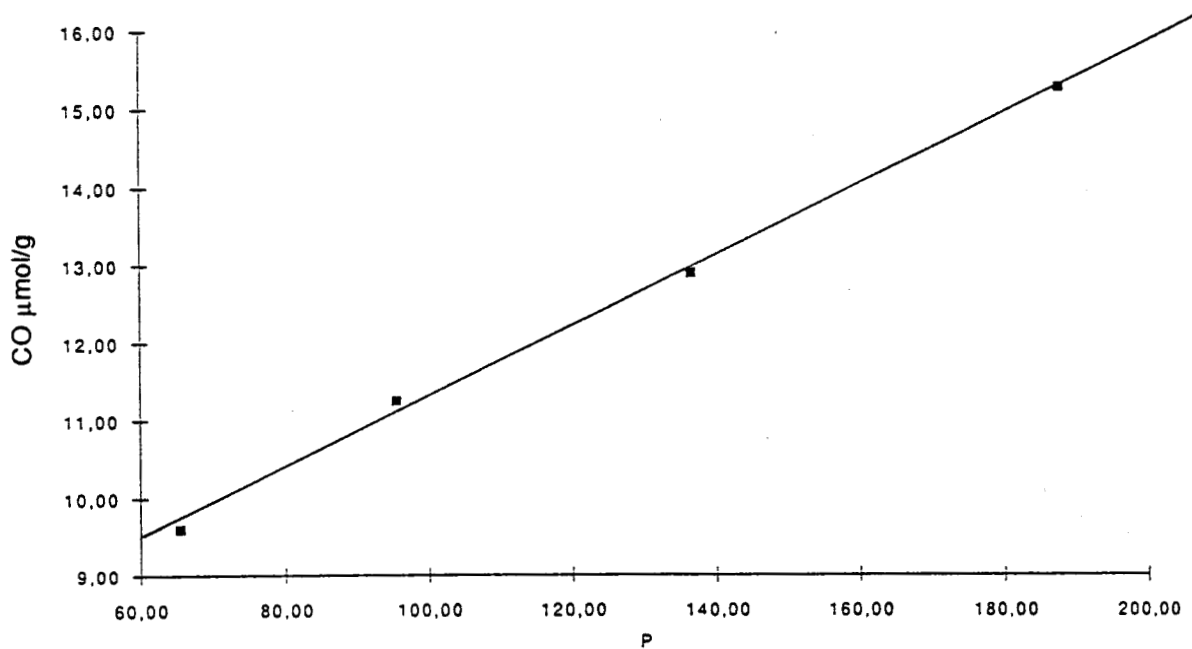


Figure II 22 Isotherme d'adsorption de CO sur le catalyseur KBM3

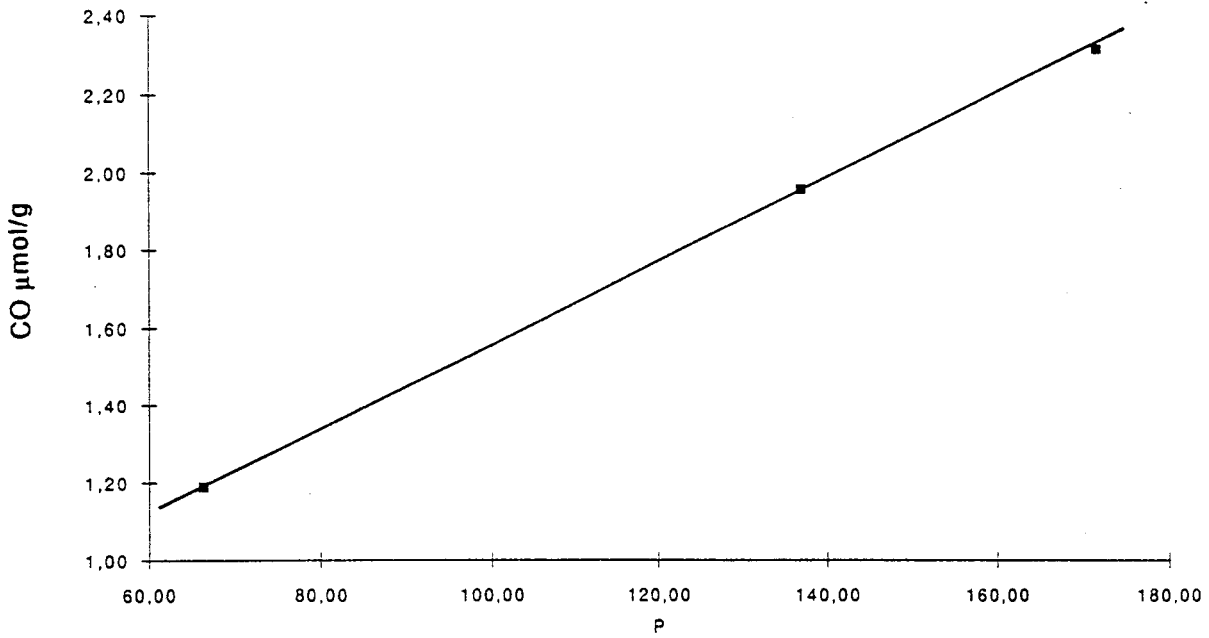


Figure II 23 . Isotherme d'adsorption de CO sur le catalyseur KBC

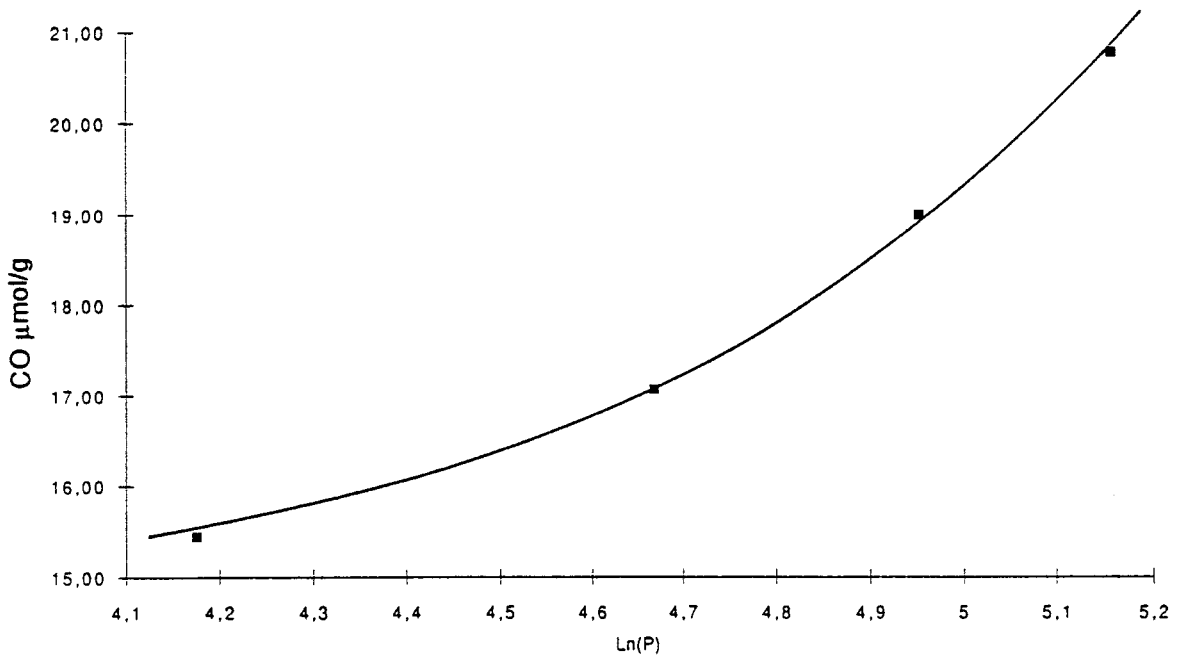


Figure II 24 Isotherme d'adsorption de CO selon TEMKIN sur le catalyseur KR3

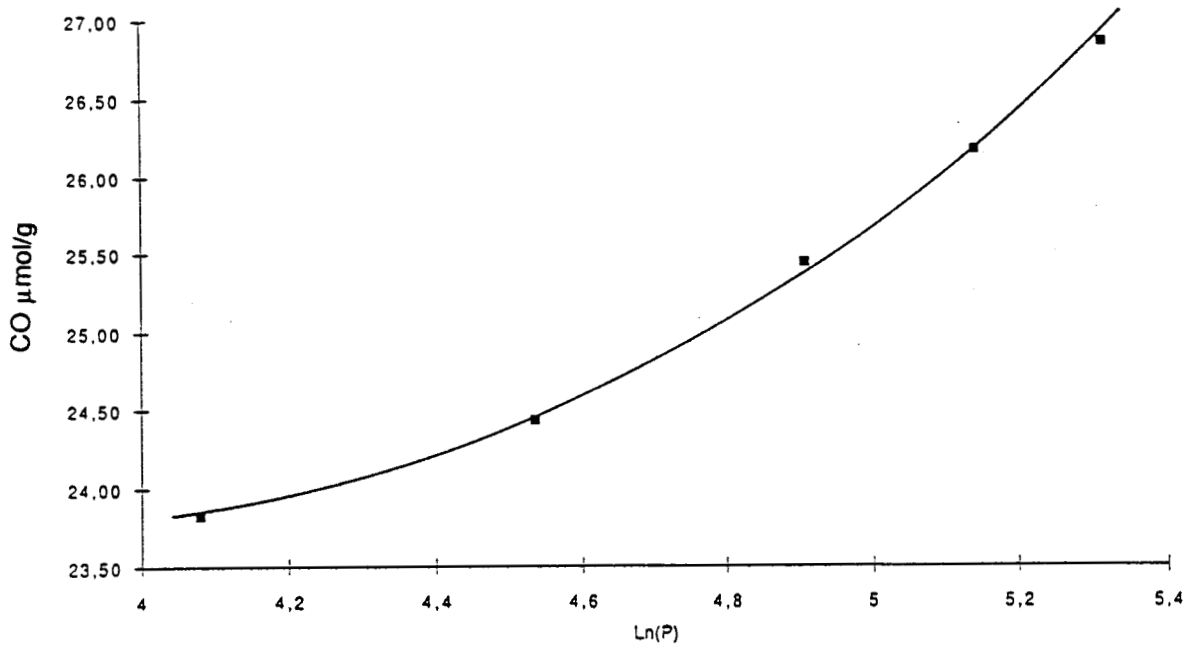


Figure II 25 Isotherme d'adsorption de CO selon TEMKIN sur le catalyseur KB1

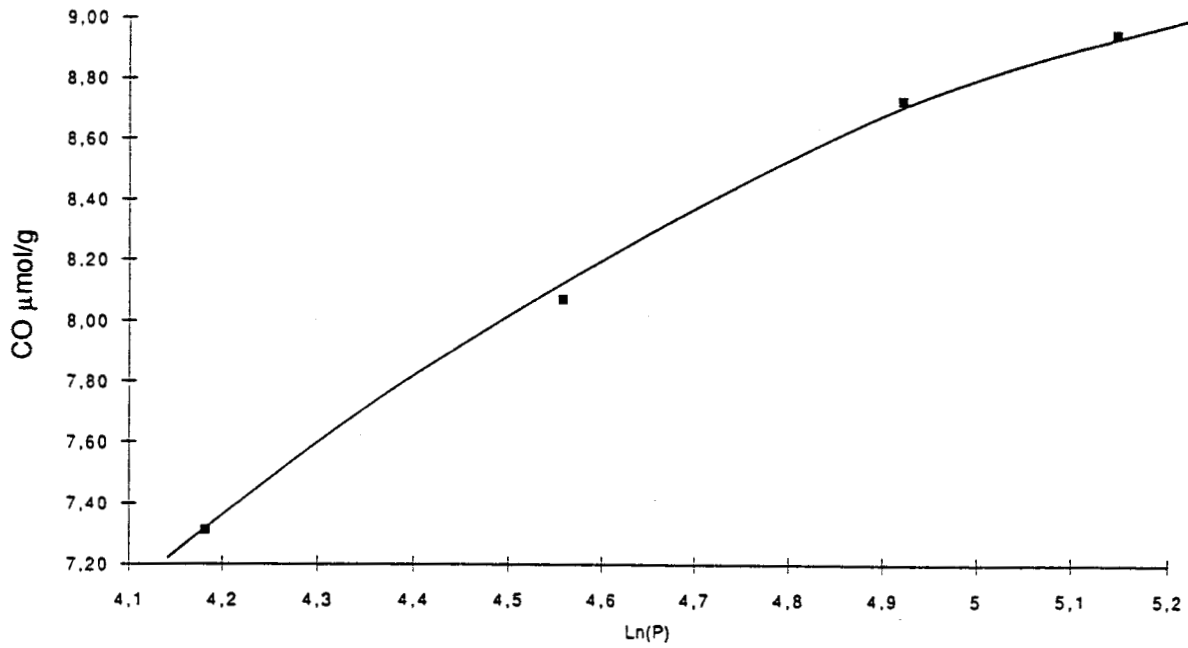


Figure II 26 Isotherme d'adsorption de CO selon TEMKIN sur le catalyseur KBM1

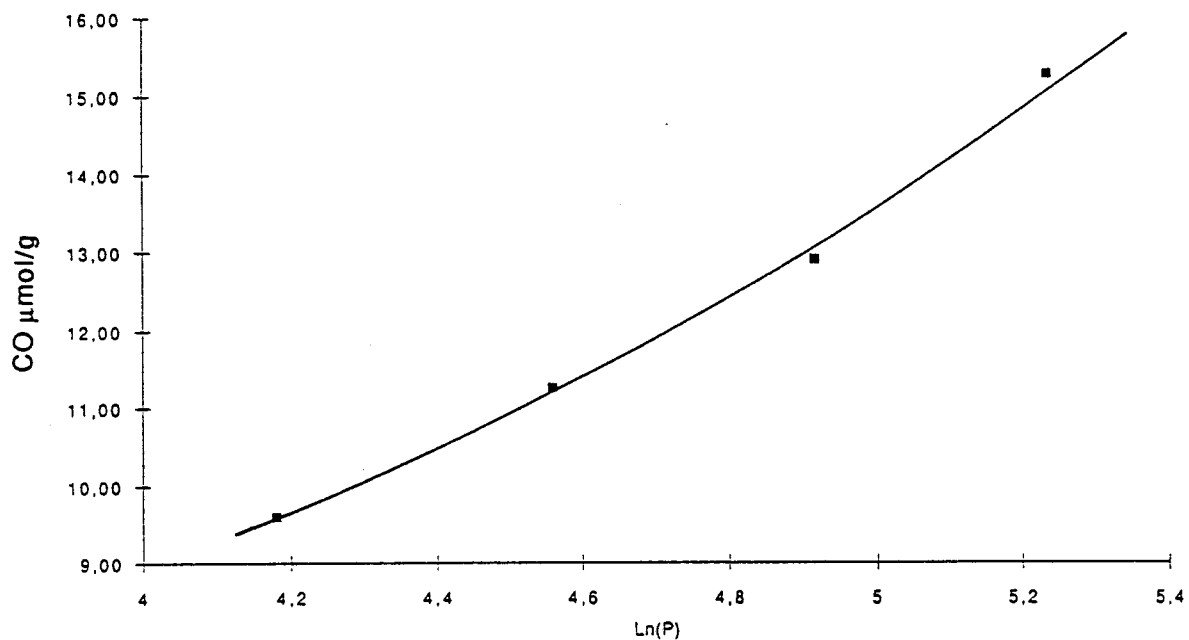


Figure II 27 Isotherme d'adsorption de CO selon TEMKIN sur le catalyseur KBM3

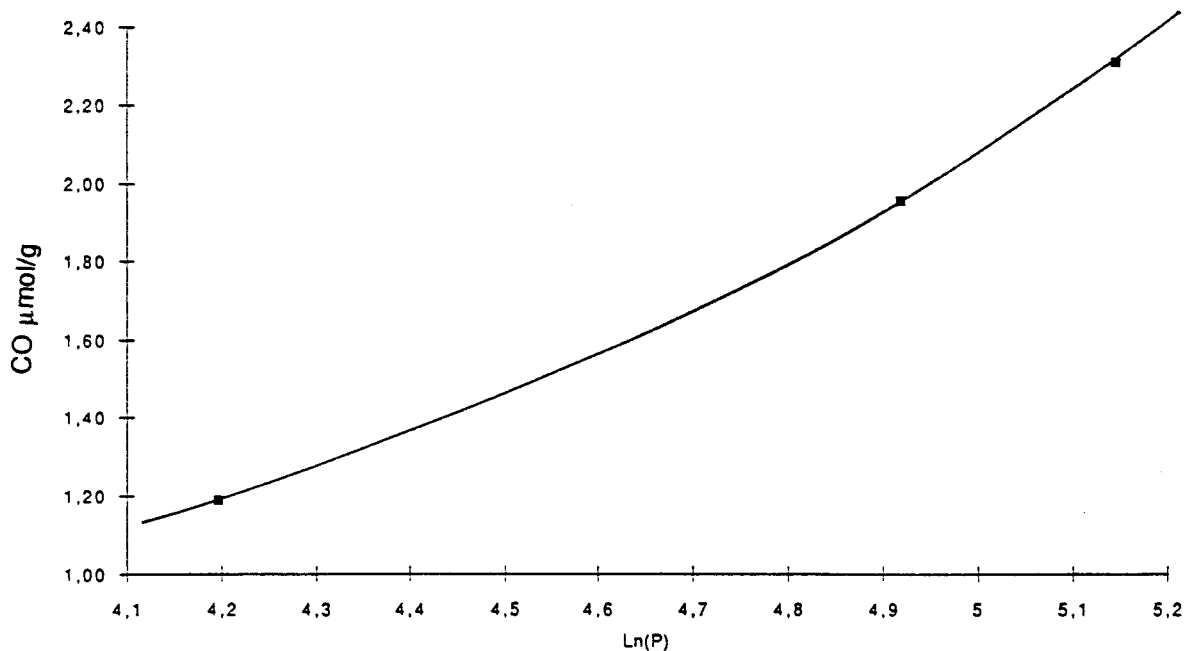


Figure II 28 Isotherme d'adsorption de CO selon TEMKIN sur le catalyseur KBC

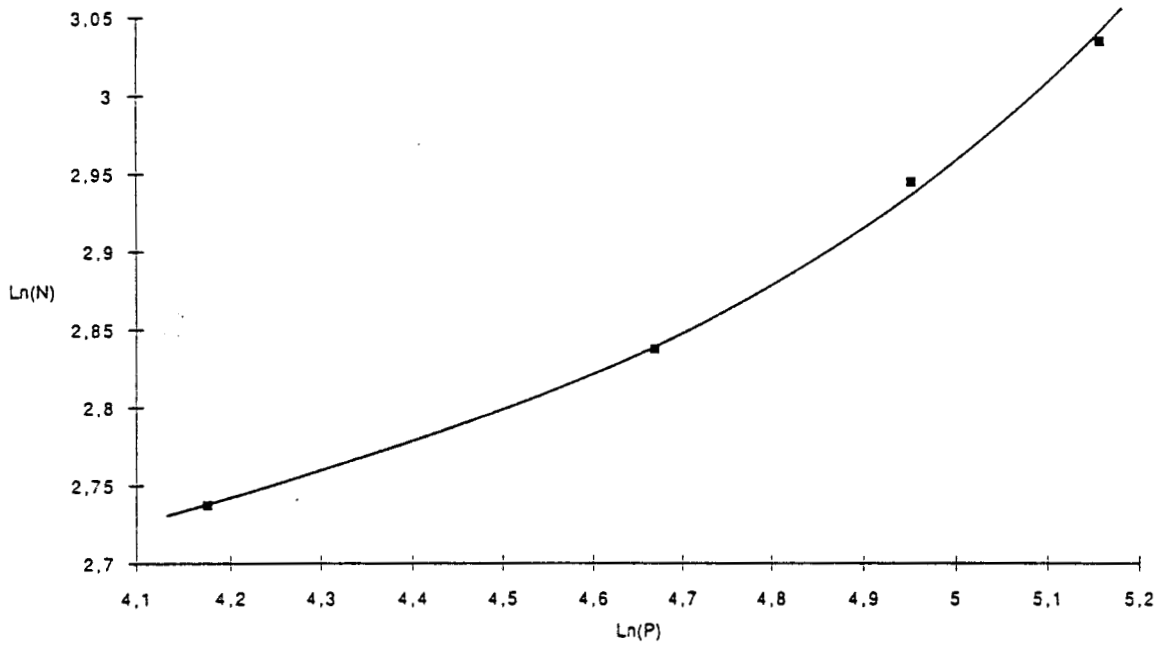


Figure II 29 Isotherme d'adsorption de CO selon FREUNDLICH sur le catalyseur KR3

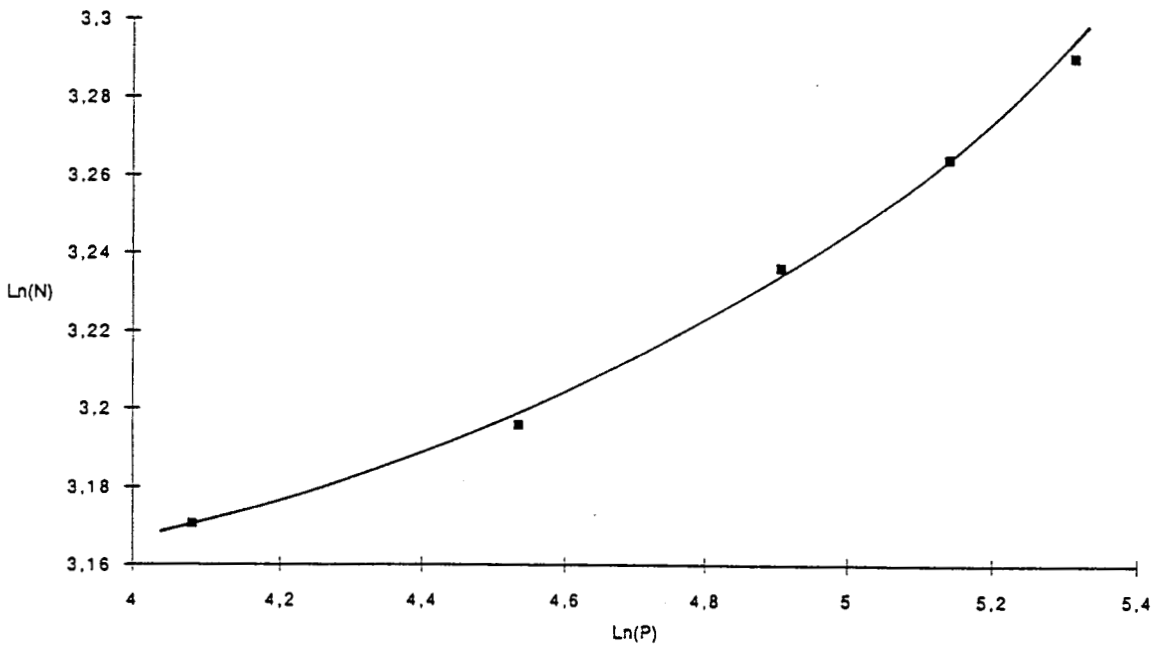


Figure II 30 Isotherme d'adsorption de CO selon FREUNDLICH sur le catalyseur KB1

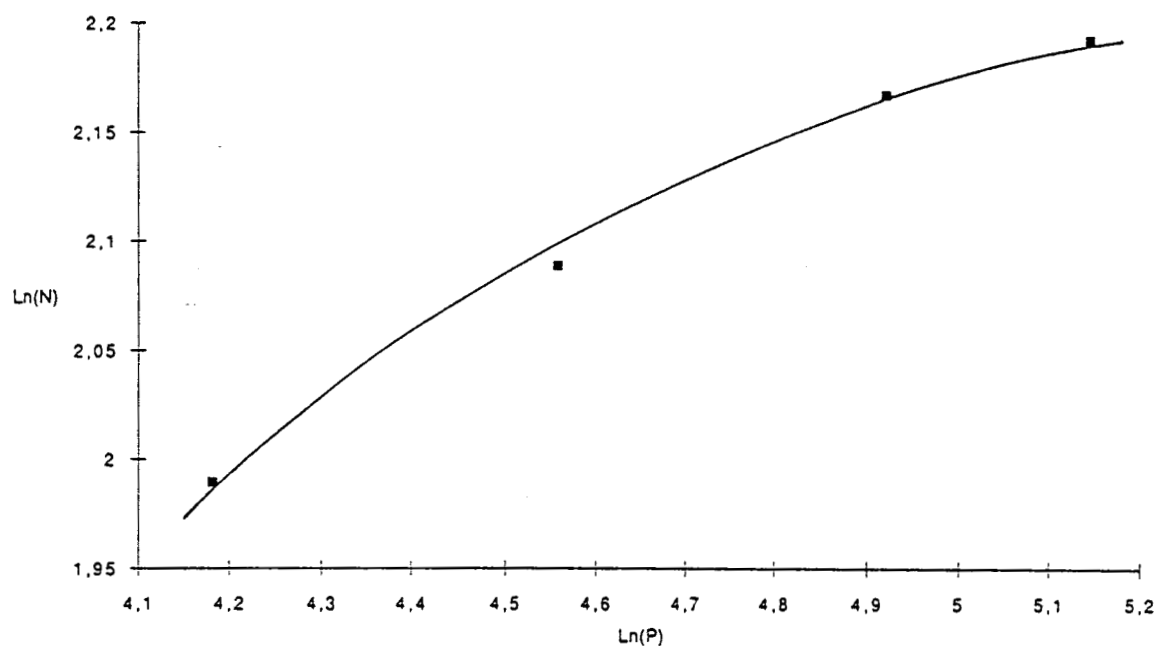


Figure II 31 Isotherme d'adsorption de CO selon FREUNDLICH sur le catalyseur KBM1

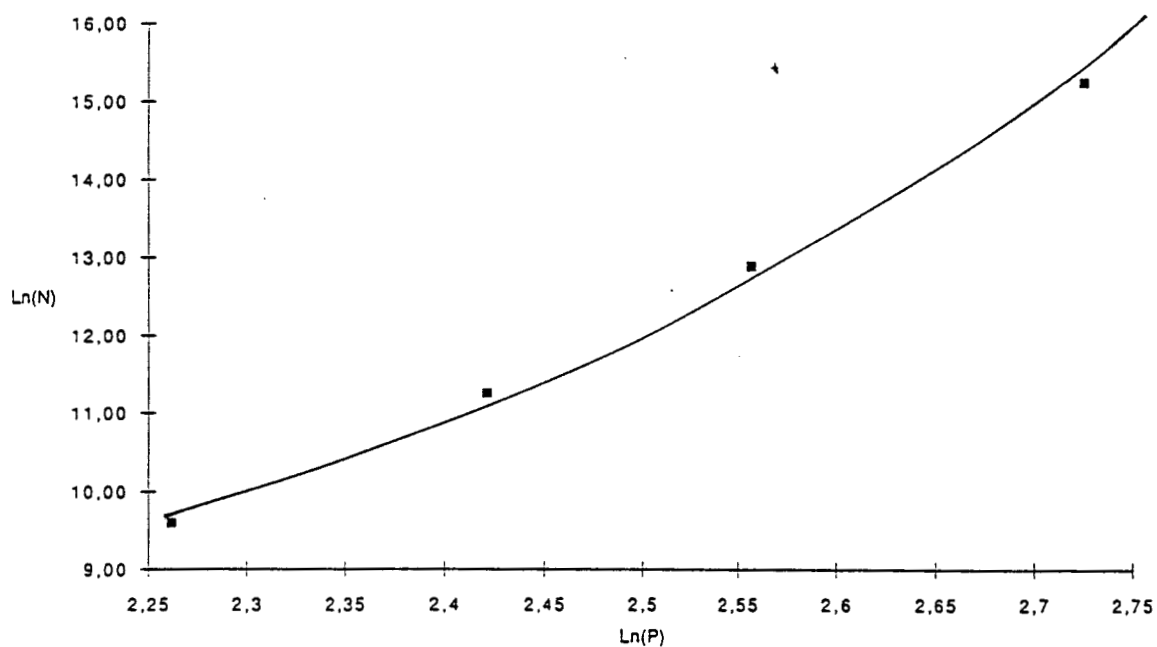


Figure II 32 Isotherme d'adsorption de CO selon FREUNDLICH sur le catalyseur KBM3

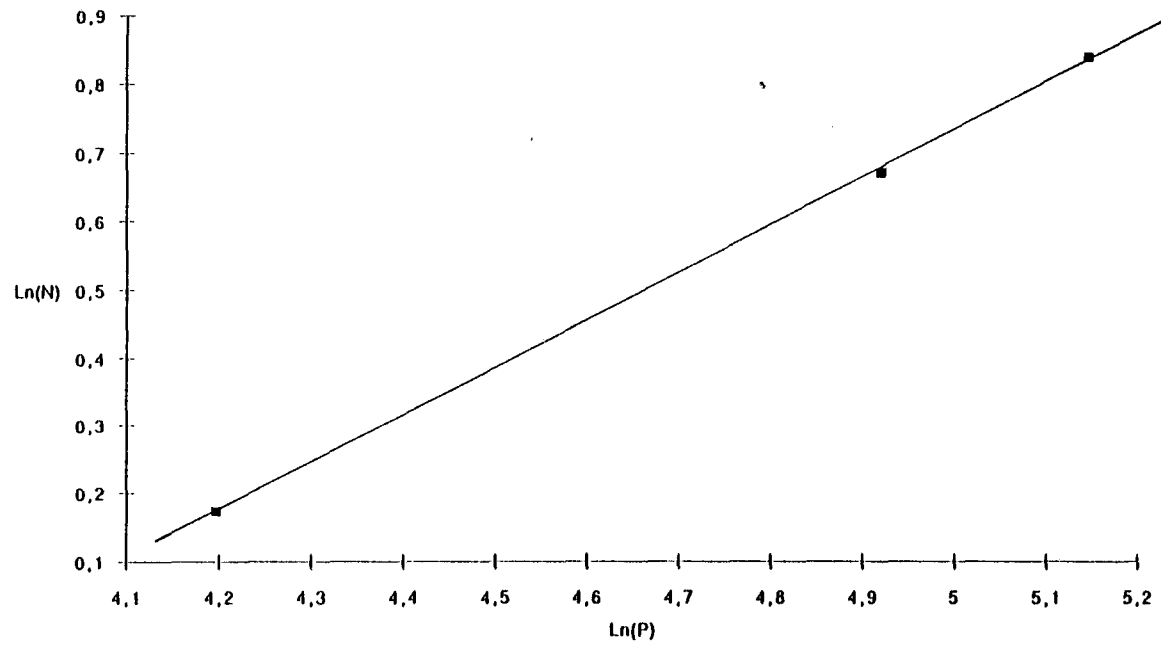


Figure II 33 Isotherme d'adsorption de CO selon FREUNDLICH sur le catalyseur KBC

que nos résultats ne correspondaient pas non plus à une chimisorption de type LANGMUIR).

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II-11. Les catalyseurs KRM (carbure de molybdène) et KBC (carbure de chrome) dont les aires B.E.T. sont très faibles, ont une capacité d'adsorption de CO quasiment nulle ; ceci peut être dû à la formation de grosses particules de carbure et donc à l'obtention d'une faible surface active.

Concernant la stoechiométrie d'adsorption, BALLOY (101) dans sa thèse, a suggéré, en comparant les capacités de chimisorption de CO à température ambiante et de H₂ à 400°C sur des carbures mixtes de Mo et de W de différentes compositions que CO s'adsorberait en moyenne sur 1 atome de W en surface sur WC mais sur 2 atomes de Mo sur Mo₂C. En adoptant ces stoechiométries et en admettant une densité atomique superficielle de l'ordre de 10¹⁹ atomes/m², nous avons calculé les surfaces actives des solides qui ont chimisorbé CO à température ambiante après le traitement de nettoyage par H₂ à 800°C (tableau II-11).

Nous avons comparé les surfaces actives aux aires B.E.T. déterminées par physisorption d'argon à - 196°C. On remarque que toutes les aires B.E.T. sauf pour KRM et KBC qui ont des aires spécifiques très faibles et non mesurables sont de l'ordre d'une dizaine de m²/g, tandis que les surfaces actives ne sont que de 1 à 2 m²/g.

Nous n'expliquons pas pour l'instant cette différence, il est possible que le traitement sous H₂ à 800°C, ou bien n'ait pas suffisamment nettoyé ou ait fritté l'échantillon. Il est également possible que certains sites métalliques ne soient pas capables d'adsorber CO, ou encore que la stoechiométrie moyenne d'adsorption de CO sur les carbures de tungstène et de molybdène ne soit pas de 1 molécule de CO (ou 0,5 pour Mo₂C) par atome de métal de surface (en phase carbure) et soit donc différente de ce qu'elle est sur Pt.

Quoi qu'il en soit, que l'aire active des carbures massiques soit de l'ordre de 1 ou de 10 m²/g, ceci correspond à une très faible dispersion du métal (de 0,3 à 3 % pour WC et de 0,1 à 1,5 % pour Mo₂C). Par conséquent, les méthodes de préparation des carbures massiques des métaux du groupe VI conduisent à des solides de faible aire spécifique (en général une dizaine de m²/g pour la surface totale) et de faible dispersion.

Tableau II 11 Mesures d'adsorption de CO sur les carbures à base de tungstène, de molybdène et de chrome

Catalyseur	Aire B.E.T m ² /g	CO adsorbé μmole/g	Aire active m ² /g
KR3	8,6	14,9	0,9
KB1	10,2	33,0	2,0
KPM	faible	≈ 0	-
KBM1	8,2	6,2	0,8
KBM3	9,2	6,6	0,8
KBC	faible	≈ 0	-

CONCLUSION

Cette partie sur la caractérisation physico chimique des carbures dont la préparation à l'aide du mélange CH_4 (20 %)/ H_2 en programmation de température a été relatée dans le 1er chapitre de ce travail, a tout d'abord bien confirmé la formation de carbures massiques WC , Mo_2C ou Cr_3C_2 par diffraction de rayons X.

La spectroscopie de photoélectrons X a montré que, si on observe bien les signaux des éléments métalliques W, Mo et Cr à des énergies de liaisons correspondant à des phases carbures et bien différentes de celles obtenues pour les métaux purs, une partie notable de ces éléments se trouve en surface en phase oxydée à la suite de la passivation qu'il a fallu pratiquer après les préparations de façon à éviter une réoxydation trop brutale des carbures au contact de l'air.

L'élément carbone se trouve au moins sous 3 formes à la surface de ces échantillons carbure ($\text{Ei} \approx 283 \text{ eV}$), carbone "libre" ($\text{Ei} \approx 285 \text{ eV}$) provenant de la décomposition du méthane à haute température au contact des phases pseudo métalliques et aussi sous une forme associée à l'oxygène en surface qui correspond à des énergies de liaison voisines de 286 eV , caractéristiques de liaisons $\text{C}-\text{O}$ dans divers composés.

Le carbone libre se trouve majoritairement en surface et sa proportion augmente avec la température maximum de carburation. La présence de ce carbone libre en surface sera naturellement gênante lors des tests catalytiques, il faudra donc envisager d'éliminer le plus possible de ce carbone de pollution par des traitements appropriés précédant l'utilisation de ces solides en catalyse. Cependant il est intéressant de noter que plus la teneur en carbone libre est importante, plus la proportion de phase oxyde de métal est faible, ce qui met en évidence le rôle protecteur du carbone de pollution vis-à-vis de l'oxydation des carbures au cours de la passivation.

Enfin les mesures d'aires spécifiques soit par la méthode B.E.T. de physisorption de l'argon, soit par chimisorption de monoxyde de carbone montrent que les solides obtenus par ces méthodes de préparation ont une faible surface ($1 \text{ m}^2/\text{g}$ (par chimisorption de CO) à une dizaine de m^2/g (par la méthode B.E.T.)). Il sera par conséquent intéressant d'essayer d'optimiser la préparation de ces solides.

2ème partie

Etude de l'influence de quelques paramètres sur la préparation des carbures de tungstène et caractérisations physico-chimiques.

L'obtention de carbures de tungstène de compositions et de structures bien définies est l'un des objectifs principaux de leurs préparations.

Différents paramètres susceptibles d'orienter la composition des catalyseurs seront étudiés dans cette partie :

- l'influence de la teneur en méthane dans le mélange carburant,
- l'effet de l'ajout d'un métal du groupe VIII (Ni) sur la carburation, un tel métal pouvant jouer un rôle catalytique,
- l'effet de l'alumine comme support,
- l'effet de la température maximum de carburation.

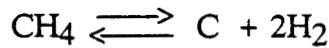
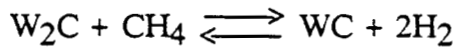
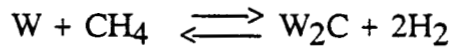
CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA TENEUR EN METHANE, DE LA PRESENCE DE NICKEL ET

D'UN SUPPORT D'ALUMINE SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE.

III-1 INFLUENCE DE LA TENEUR EN METHANE DANS LE MELANGE CARBURANT CH₄/H₂

L'étude thermodynamique du système WC/CH₄/C prévoit une élévation des températures des équilibres suivants :



quand le taux de CH₄ diminue dans le mélange carburant (figure I-4), ce qui peut avoir pour conséquence une diminution du taux de carbone en surface.

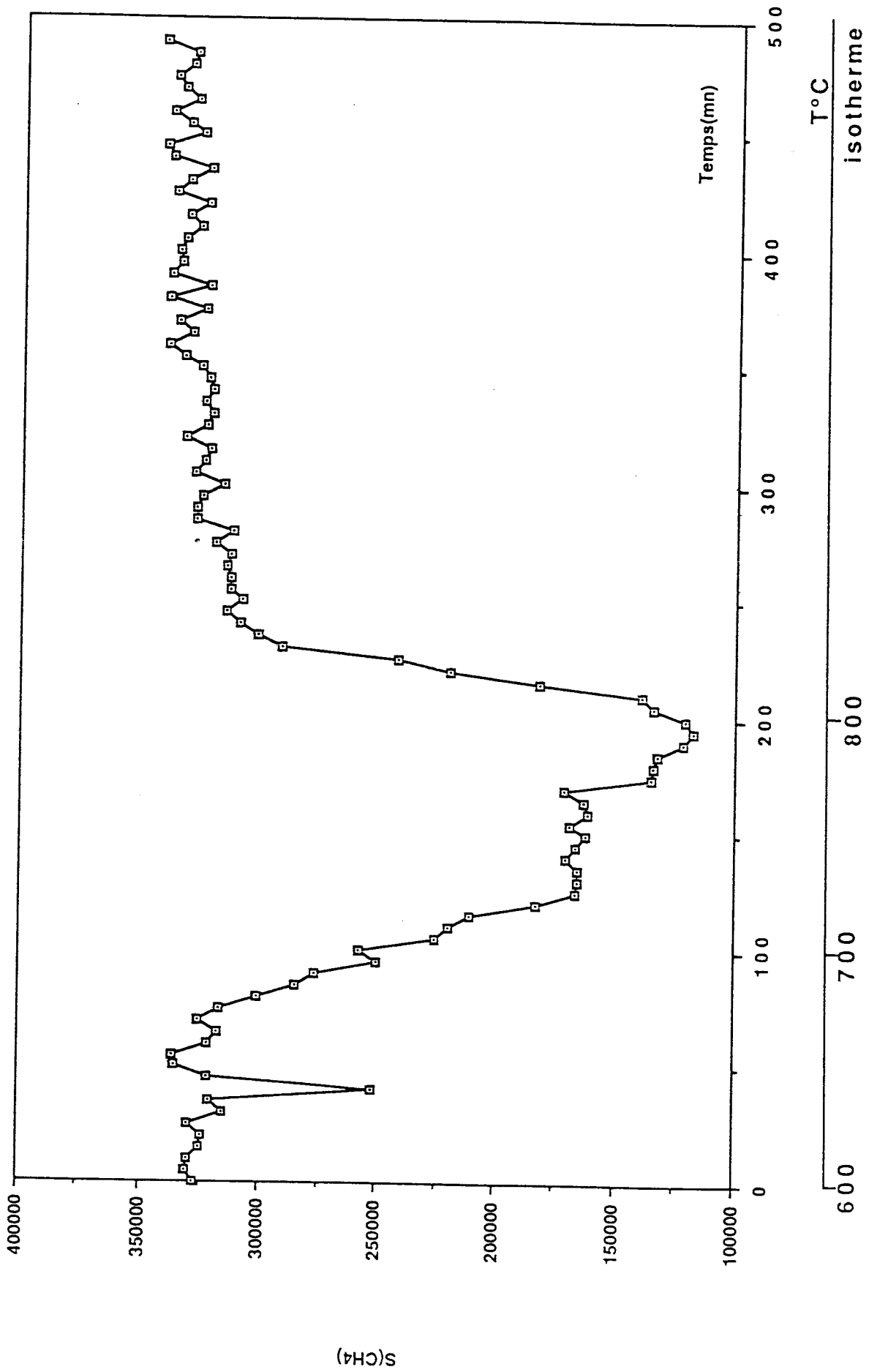
Afin de vérifier si une diminution du taux de CH₄ dans le mélange carburant aboutit à la formation d'un carbure WC contenant peu ou pas de carbone libre nous avons réalisé l'expérience suivante : une masse de 4,354 g d'oxyde de tungstène WO₃ a été traitée sous flux d'azote (3,56 l/h) en programmation linéaire de température (60 K/h) jusqu'à 500°C et pendant 14 heures à cette température. L'azote est ensuite remplacé par un courant d'hydrogène (3,64 l/h). La température est alors augmentée de 500°C à 600°C et maintenue à 600°C pendant 12 heures. La carburation du W métal ainsi obtenue est réalisée en programmation linéaire de température entre 600°C et 800°C à un gradient de 60 K/h. La température finale de 800°C a été maintenue pendant 5 heures. Le mélange carburant contient 10 % de méthane et est à un débit total de 3,08 l/h. Ensuite le débit de méthane a été arrêté et le catalyseur a été refroidi sous courant d'hydrogène (2,76 l/h) jusqu'à la température ambiante, puis balayé par un courant d'azote et enfin passivé avec le mélange à 2 % d'oxygène dans l'azote pendant 10 heures (3,2 l/h). Cet échantillon a été nommé KR11.

III-1-1 Suivi de la réaction thermoprogammée

La figure III-1 montre l'évolution de la pression partielle de CH₄ pendant la carburation de l'échantillon KR11 entre 600°C et 800°C. La consommation de CH₄ démarre vers 685°C, elle augmente rapidement et se stabilise aux environs de 740°C jusqu'à 780°C puis augmente à nouveau légèrement jusqu'à 800°C la température maximale de cette expérience, puis décroît et se stabilise.

A partir du rapport X/No déterminé comme précédemment (partie 1 - chapitre I) et en tenant compte du taux de CH₄ dans le mélange carburant, on peut calculer le nombre de moles CH₄ transformé et donc déterminer le rapport CH₄/W.

Figure III. 1 Evolution de la pression partielle de méthane pendant la carburation de KR11 par le mélange (10%)CH₄/H₂



La courbe X/No en fonction du temps et de la température (figure III-2) montre que l'étape de carburation est située entre 680°C et 800°C. Cependant, une faible consommation de CH₄ persiste à 800°C.

Le nombre de moles de CH₄ transformées est de $3,85 \cdot 10^{-3}$ mole à 735°C ; compte tenu du nombre de moles d'atomes de tungstène traitées ($1,88 \cdot 10^{-2}$ mole) on obtient un rapport CH₄/W de 0,21, ce rapport croît et atteint la valeur de 0,5 aux environs de 785°C (figure III-3). A cette température le taux de transformation de CH₄ (X/No) croît légèrement (figure III-2) et atteint sa valeur maximale de 0,62 aux environs de 800°C le rapport CH₄/W est alors de 0,63 ; ce rapport croît progressivement et atteint la valeur de 0,94. L'analyse chimique donne un pourcentage pondéral de carbone dans l'échantillon de l'ordre de 5,38 % et de tungstène de l'ordre de 90,83 % ce qui implique un rapport C/W égal à 0,91. L'analyse par diffraction X donne un spectre caractéristique du carbure de tungstène WC.

La comparaison entre les résultats de la carburation par le mélange 20 % CH₄ - H₂ (chapitre I) montre que lorsque le pourcentage en méthane est de 10 %, la consommation de CH₄ démarre à plus haute température (685 contre 630°C). Ici encore il semblerait que la carburation se fasse en deux étapes (de 680°C à 780°C puis à partir de 780°C) qui correspondraient respectivement à la formation de W₂C et de WC, mais ces deux étapes ne sont pas aussi distinctes que lors de la carburation avec 20 % de CH₄ et ont lieu à des températures plus élevées. A ce retard à la carburation avec une teneur plus faible en méthane on peut proposer deux explications. La 1ère est tout simplement cinétique. La seconde explication est suggérée par l'observation que lors de la carburation avec le mélange contenant 20 % de méthane, la consommation de méthane commence vers 630°C, or, cette température correspond à la température de décomposition de ce mélange qui est d'environ 900 K (627°C) (figure I-4). On pourrait donc penser que la carburation du tungstène n'a pas lieu directement par le méthane mais par le carbone provenant de sa décomposition et déposé à la surface.

Pour le mélange à 10 % de méthane, la thermodynamique conduirait à une température de début de décomposition d'environ 990 K (717°C) soit 90 degrés supérieure à celle correspondant au mélange à 20 % en méthane. On pourrait donc penser que le retard à la consommation du méthane pour 10 % de CH₄ serait dû à une température d'apparition de carbone plus élevée. Cependant le début de consommation du méthane avec 10 % en CH₄ est d'environ 685°C soit seulement 55° au dessus de celle obtenue avec 20 % de CH₄. Certes ces températures sont relativement imprécises, mais cette imprécision n'expliquerait sans doute pas la différence entre 55 et 90 degrés. De plus la carburation du molybdène (chapitre I) démarre vers 500°C, ce qui est bien inférieur à la température de décomposition du méthane (avec P_{CH₄} = 0,2 atm). Or il est logique de penser que les processus de carburation du tungstène et du molybdène

Figure III. 2 Variation du taux de transformation du méthane pendant la carburation de KR11

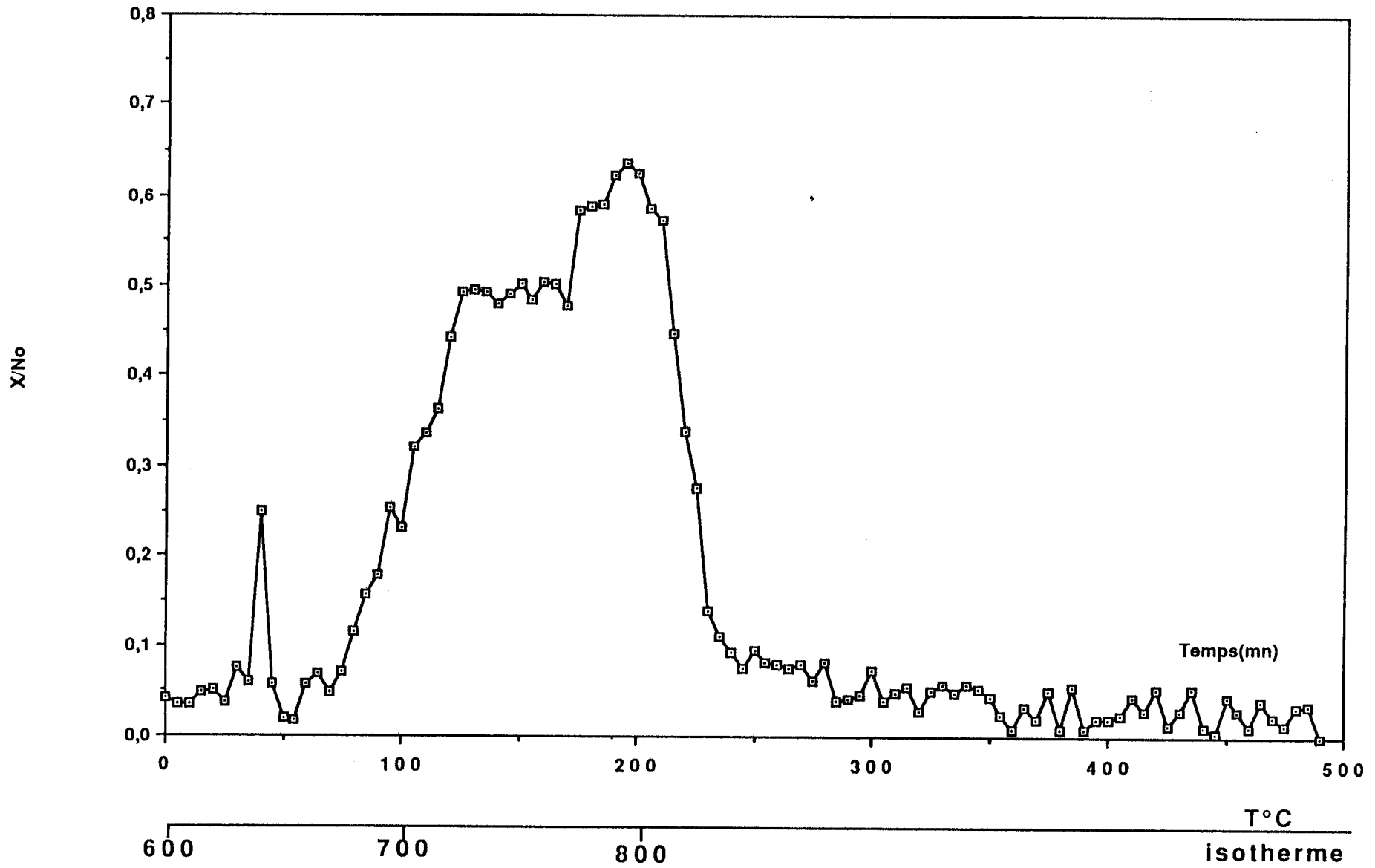
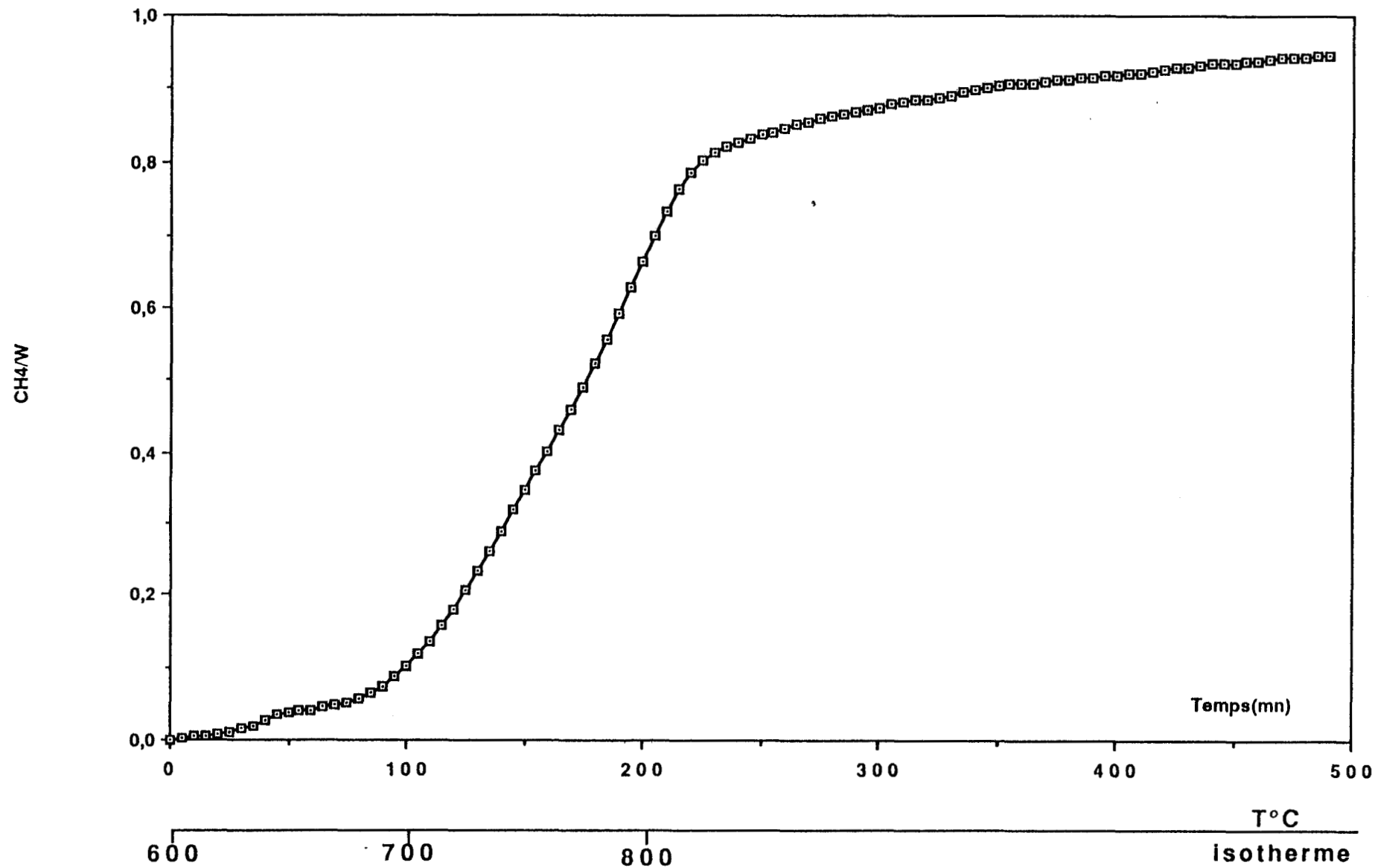


Figure III. 3 Courbe du rapport du nombre de moles de méthane transformées par mole de tungstène traitée pendant la carburation de KR11



sont analogues. Il semblerait par conséquent que la cause de l'élévation de la température de début de consommation du méthane lorsque la teneur en méthane du mélange carburant diminue soit essentiellement cinétique. En fait, en admettant une énergie d'activation de réaction de 20 kcal/mole, une variation de température de début de réaction de 630 à 680°C serait due à une diminution de vitesse d'un facteur proche de 2 (1,9) ce qui correspondrait en gros à un ordre de réaction égal à 1 par rapport au méthane. L'explication cinétique est donc vraisemblable.

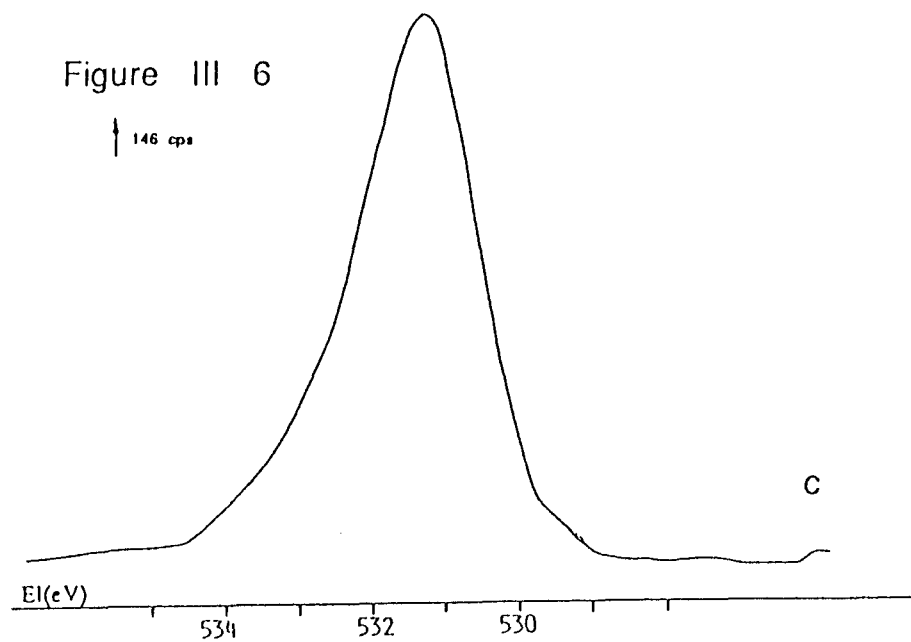
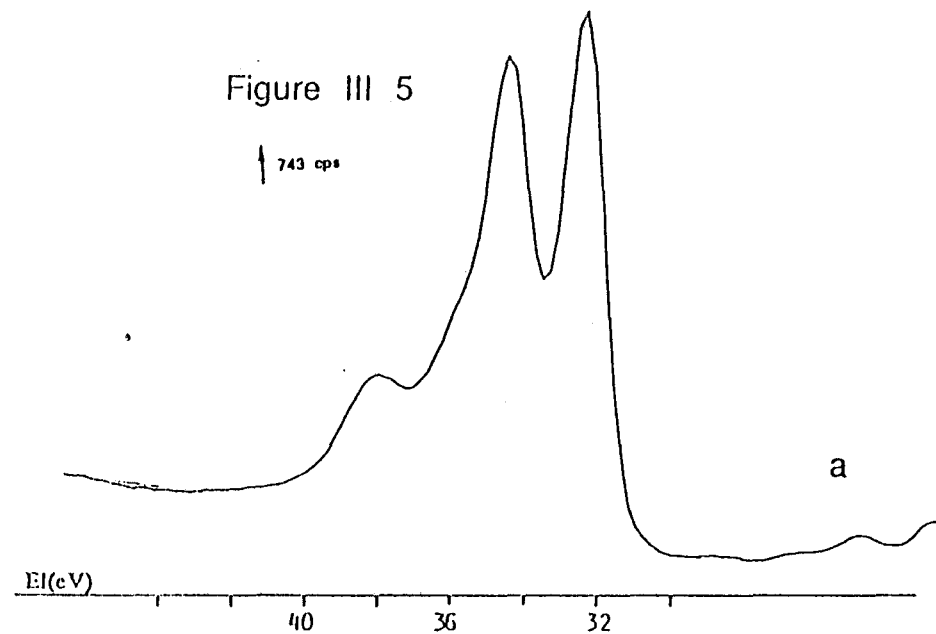
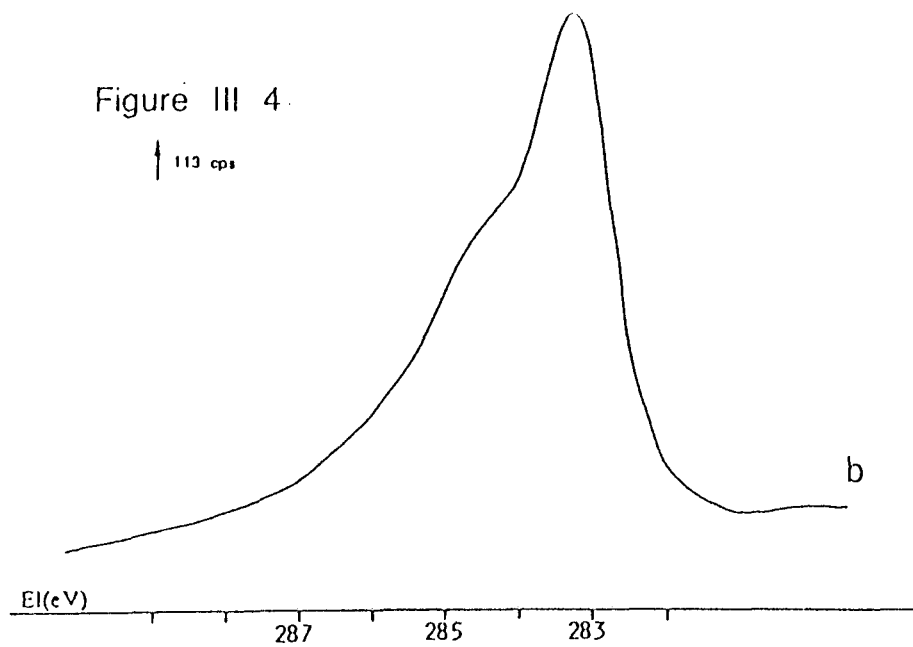
L'analyse chimique et l'analyse chromatographique montrent la formation à partir du mélange CH₄ (10 %) - H₂ d'un carbure de tungstène WC ayant un léger défaut en carbone. Une durée de 5 heures à 800°C n'est sans doute pas suffisante pour carburer complètement le tungstène en WC, il reste vraisemblablement des traces de carbure W₂C qui n'est pas complètement transformé en carbure WC.

En effet, NEWKIRK et COLL (102) ont montré qu'en traitant 0,846 g d'oxyde bleu de tungstène à 1000°C pendant 3 heures sous un débit d'hydrogène de 350 cc/mn et des débits de méthane de 3, 6, 12 ou 24 CC/mn ce qui correspond à des pourcentages en méthane de 0,85 %, 1,7 %, 3,3 % et 6,4 % que les pourcentages de carbone des produits obtenus étaient respectivement de 6,11 %, 6,49 %, 7,88 % et 8,02 % (rapports C/W égaux à 1, 1,06, 1,31 et 1,34). Ils ont également montré qu'en augmentant le taux de CH₄ dans le mélange carburant le taux de carbone dans les produits obtenus augmentait en opérant à des températures de 850°C ou de 900°C. Ces résultats sont en bon accord avec les observations obtenues dans la carburation du tungstène.

III-1-2 Caractérisation physico-chimique

L'analyse X.P.S. confirme bien les résultats ci-dessus. Les signaux W_{4f}, C1s et O 1s (figures III- 4 à III-6) montrent que le tungstène est présent sous forme carbure (El. W_{4f}_{7/2} = 32,3 eV) et sous forme oxyde (El. W_{4f}_{5/2} = 38,1 eV), cette dernière phase s'étant sans doute formée lors de la passivation. On distingue également nettement la présence de carbone à l'état carbure (El. = 283,3 eV) et bien entendu de carbone "libre" (El. = 285 eV) prise comme référence pour le calcul des autres énergies de liaisons). Le spectre du niveau O1s présente un maximum à une énergie de liaison de 531,3 eV caractéristique de l'oxygène associé au tungstène, avec un élargissement vers les plus fortes énergies de liaisons dû à l'oxygène fixé sur le carbone de pollution.

Nous avons rassemblé dans les tableaux III-1 et III-2 les données des compositions superficielles déterminées par X.P.S. pour tous les catalyseurs étudiés dans ce chapitre avec celles correspondant aux solides KR3 et KB1 étudiés dans la première partie. Le rapport carbone total/tungstène total égal à 1,44 montre que malgré le déficit global en carbone du carbure, il s'est déposé du carbone libre en surface, mais en quantité plus



Spectres photoélectroniques des niveaux
 W4f(a), C1s(b) et O1s(c) dans le catalyseur
 KR11 carburé par le mélange (10%)CH₄/H₂

Tableau III 1 Compositions massiques et superficielles des carbures de tungstène

Catalyseur	T°C carburation	Analyse X.P.S				Analyse chimique			
		C/W	O/W	W/AI	C/AI	C/W	O/W	W/AI	Formule chimique
KR3	800	3,4	0,23			1,22	0,002		WC _{1,22} O _{0,002}
KB1	900	1,2	0,8			0,9	0,2		WC _{0,9} O _{0,2}
KR11	800	1,44	0,83			0,9	0,15		WC _{0,9} O _{0,15}
KBNW1	800	4,3	0,40			1,3	0,01		WC _{1,3} O _{0,01}
KBNW10	800	768	21,8			30	0,04		WC ₃₀ O _{0,04}
KSA	900	35	1,5	0,05	1,75	9,8	1,5	0,07	WC _{9,8} O _{1,5}
KSAR	1000	405	1,4	0,02	8,1	30	1,5	0,07	WC ₃₀ O _{1,5}

Tableau III 2 Compositions superficielles des carbures de tungstène

Catalyseur	Wc/Wt	Cc/Ct	Cl/Ct	Cx/Ct	OMe/Ot
KR3	0,86	0,35	0,65	0,17	0,51
KB1	0,69	0,62	0,38	0,17	0,66
KR11	0,64	0,55	0,44	0,23	0,85
KBNW1	0,82	0,19	0,81	0,13	0,61
KBNW10	0,79	faible	≅1,00	0,21	0,23
KSA	0,54	faible	≅1,00	0,21	0,95
KSAR	0,80	faible	≅1,00	0,22	≅1,00

Ct = Carbone total Cx = carbone lié à l'oxygène Cc = carbone carbure
 Cl = carbone libre Ot = oxygène total OMe = oxygène lié au métal
 Wt = tungstène total Wc = tungstène carbure

faible qu'avec le mélange à 20 % en méthane (KR3 : Ct/Wt = 3,40) pour une même température de fin de carburation (800°C).

Parallèlement, conformément à ce qui avait été observé dans la première partie, le rapport O total / W total est plus important puisque la teneur en carbone libre est plus faible qu'après carburation à 800°C avec 20 % de méthane. Ceci entraîne également un plus faible pourcentage de tungstène en phase carbure (64 % contre 86 % pour le KR3 - Tableau III-2).

On peut par ailleurs remarquer que la composition superficielle du solide KR11 carburé avec 10 % de méthane à 800°C est assez semblable à celle du solide KB1 qui a subi un "nettoyage" par traitement à l'hydrogène à 800°C.

D'autre part, à partir des rapports X.P.S., Ct/Wt, Wc/Wt et Cc/Ct on peut calculer une stoechiométrie du carbure restant en surface Cc/Wc égal à 1,23. Il semblerait donc que le défaut de carbone dans la masse du carbure par rapport à une structure WC ne se manifeste pas en surface.

L'aire spécifique totale de KR11 est de 8 m²/g, du même ordre de grandeur que celles obtenues auparavant.

La chimisorption de CO à température ambiante après un traitement sous flux d'hydrogène à 550°C puis le dégazage à 400°C conduit à une quantité de 24 moles CO adsorbées par gramme. Soit une aire active d'environ 1,5 m²/g sensiblement du même ordre de grandeur que celles obtenues pour KR3 et KB1 au chapitre II.

En conclusion, dans la préparation des carbures de tungstène, par un mélange CH₄/H₂ l'augmentation du taux de CH₄ augmente la vitesse de carburation et permet de mieux distinguer les 2 étapes de carburation ; mais elle accroît le dépôt de carbone libre à la surface des solides.

III-2 EFFET DE L'AJOUT DU NICKEL SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE

La présence d'un métal du groupe VIII pouvant jouer un rôle catalytique dans la carburation des métaux du groupe VI, nous avons choisi d'étudier le rôle du nickel, métal peu coûteux et bien actif dans les réactions d'hydrocarbures.

Les catalyseurs mixtes nickel-tungstène ont été préparés par coprécipitation des solutions aqueuses de nitrate de nickel et de métatungstate d'ammonium, en milieu ammoniacal. Les solutions sont mélangées à 80°C sous agitation constante, le pH des solutions est alors voisin de 4. L'ammoniaque diluée (1/5) est ajoutée rapidement jusqu'à pH = 8 et l'agitation est maintenue pendant une heure. Les précipités obtenus sont lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 110°C pendant une nuit.

Deux précurseurs de compositions différentes (à 1 et 10 % en poids de nickel) ont été préparés dans les conditions précédentes.

III-2-1 Réaction thermo-programmée

L'échantillon à 10 % en poids de nickel d'une masse de 1,58 g a été traité sous azote ($DN_2 = 10,14$ l/h) à 500°C pendant 10 heures puis refroidi jusqu'à la température ambiante. L'échantillon est ensuite traité par le mélange carburant CH_4 20 %/ H_2 à un débit total de 10,11 l/h. Le catalyseur est ensuite ramené sous mélange carburant à la température ambiante. Après un balayage par l'azote (9,5 l/h) du catalyseur, ce dernier est passivé par le mélange à 1 % d'oxygène dans l'azote pendant 12 heures. Le solide ainsi obtenu sera nommé KBNW 10. La figure III-4 montre l'évolution des pressions partielles de CH_4 et de H_2 pendant le traitement carburant en programmation linéaire de température (50 K/h) puis en isotherme à 800°C pendant 10 heures.

On voit que la pression partielle de CH_4 décroît progressivement dès les basses températures et se poursuit jusqu'aux environs de 420°C où elle se stabilise pour décroître à nouveau rapidement au voisinage de 660°C, cette diminution de la pression partielle de CH_4 est maximale à 800°C et se stabilise au bout de 3 heures de traitement en isotherme à 800°C.

La pression partielle d'hydrogène croît dès les basses températures jusqu'à 500°C environ, ce qui est vraisemblablement dû aux pertes de charges du catalyseur. Entre 500°C et 660°C, une diminution de la pression partielle d'hydrogène indique la réduction du précurseur. L'eau formée étant piégée (condensation) entre le réacteur et le T.C.D., nous n'avons pas pu calculer le taux de réduction du précurseur.

Le rapport X/No calculé à partir de la surface du pic de CH_4 déterminée par analyse chromatographique, montre que la transformation de CH_4 persiste aux environs d'un taux de transformation de l'ordre de 8 % à 800°C (figure III-5).

Il est difficile de déterminer à partir de l'intégrale de la courbe $X/No = f(\text{temps})$ le nombre de moles de CH_4 transformées pendant le traitement de l'échantillon KBN10.

Cependant, si on admet, comme nous l'avons fait au départ de WO_3 pur, que l'évolution des pressions partielles aux basses températures ne fait que traduire une évolution des débits, on peut tracer la "ligne de base" en admettant que la consommation de CH_4 ne commence qu'à 660°C. Dans ces conditions, l'intégration de la courbe $X/No = f(\text{temps})$ nous permet de calculer un rapport CH_4 consommé/W de l'ordre de 12 (figure III-6) après 10 heures de carburation en isotherme à 800°C. Cette valeur est nettement plus faible que celle de 30 obtenue par analyse chimique. Il est difficile d'expliquer une telle différence. Il est possible que lors du refroidissement sous le mélange réactionnel le dépôt de carbone se soit poursuivi. Mais ce phénomène pourrait difficilement rendre compte d'une telle différence. Quoi qu'il en soit les 2 analyses mettent en évidence une énorme quantité de carbone libre qui est

Figure III. 4 Variation de la composition du mélange carburant pendant le traitement carburant du catalyseur KBNW10

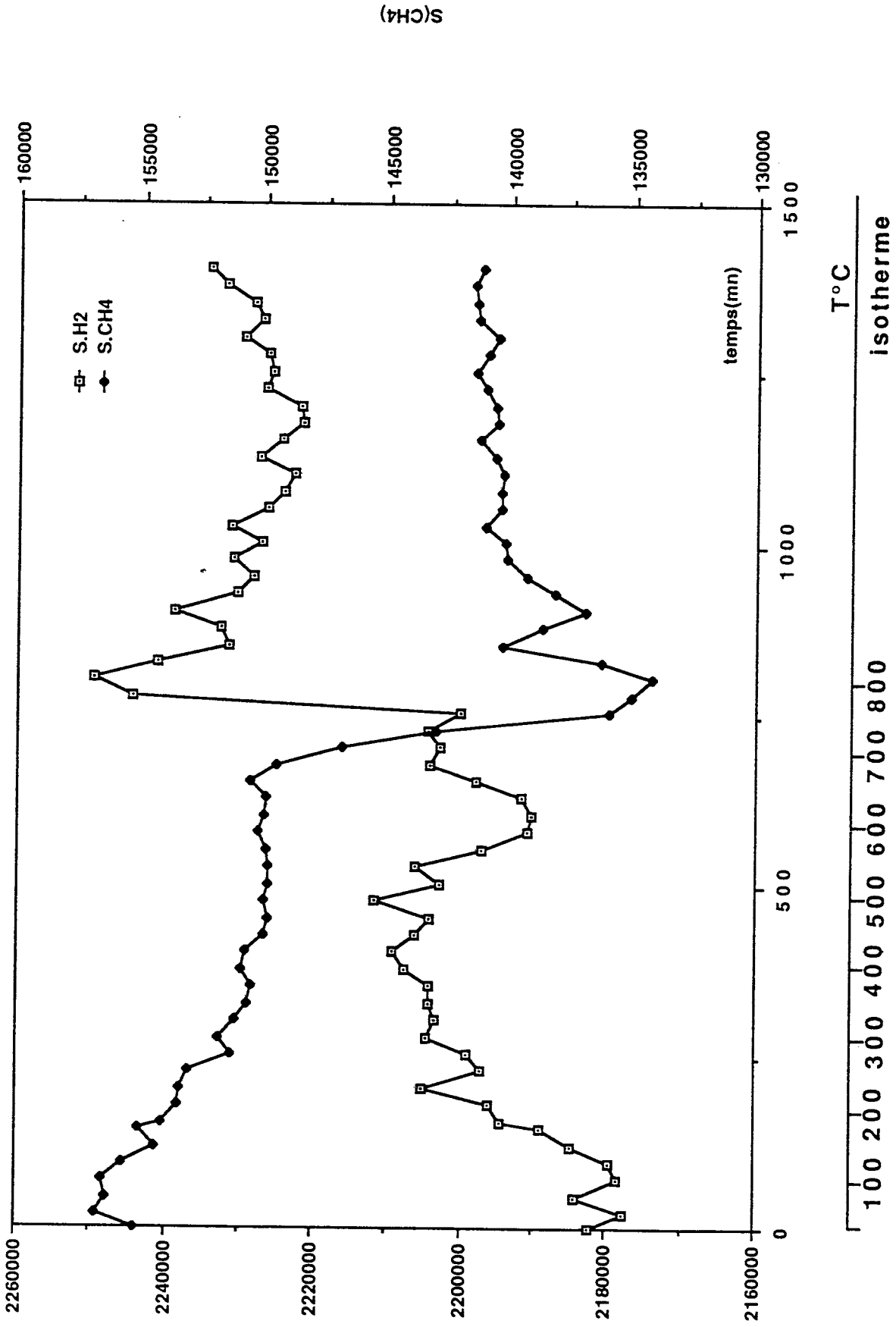


Figure III. 5 Taux de transformation de CH_4 pendant le traitement carburant du catalyseur KBNW10

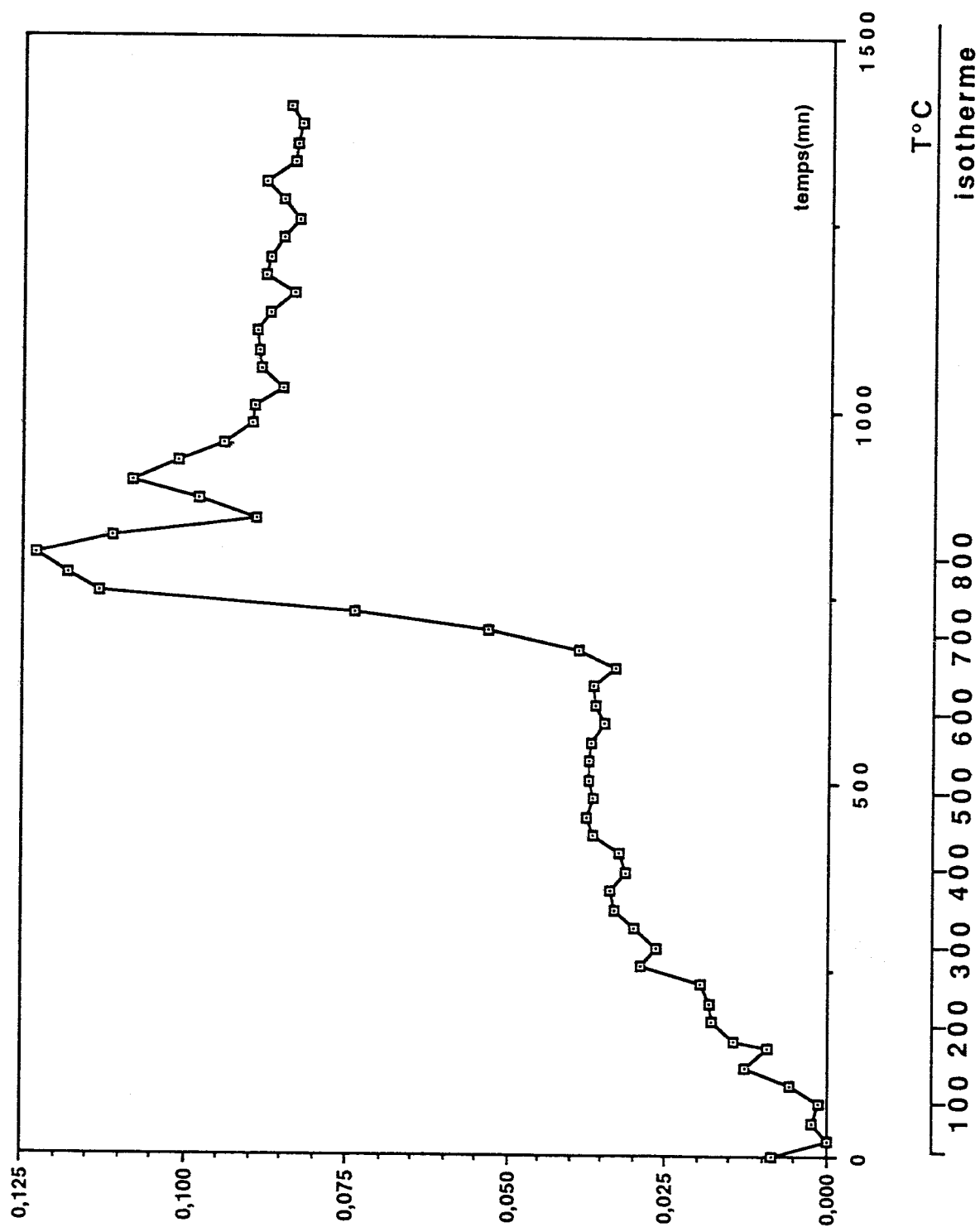
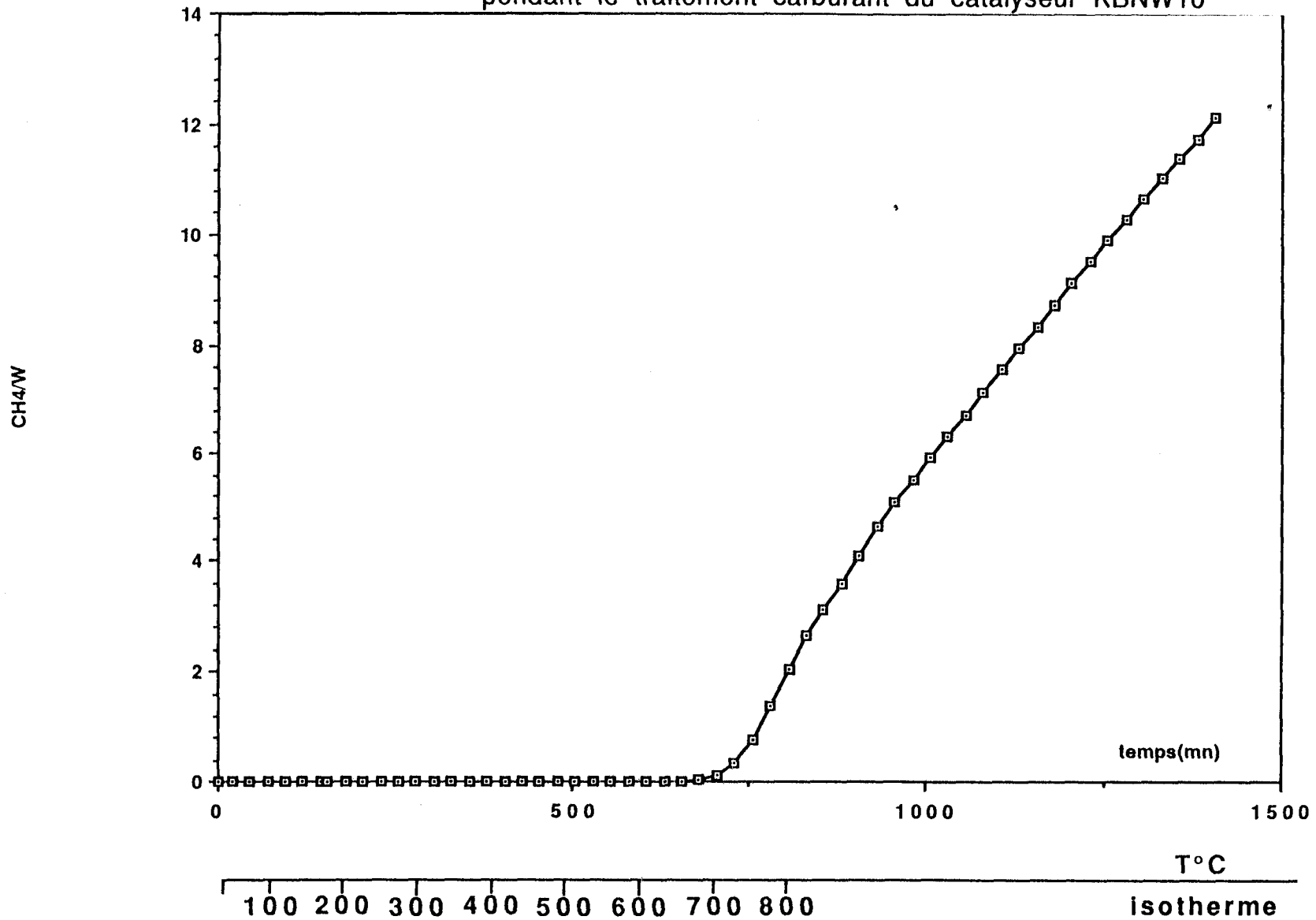


Figure III 6 Variation du nombre de moles de CH_4 transformées par mole de tungstène traitée pendant le traitement carburant du catalyseur KBNW10



manifestement due à un fort effet catalytique du nickel sur la décomposition du méthane.

Nous avons ensuite préparé un précurseur à 1 % en nickel afin de diminuer l'effet du nickel sur la décomposition du méthane. La masse du précurseur traitée est de 1,61 g. Ce précurseur a été soumis à un courant d'azote (10,43 l/h à 550°C pendant 10 heures. Après refroidissement l'azote est substitué par le mélange carburant CH₄ (20 %)/H₂, à un débit total de 10,4 l/h. La température a été programmée à une vitesse de 50 K/h puis maintenue en isotherme à 800°C pendant 10 heures. Le catalyseur est refroidi sous mélange carburant puis balayé par l'azote (10,4 l/h) et enfin passivé par un mélange à 1 % d'oxygène dans l'azote ($D_T = 10,9$ l/h) pendant 12 heures. Ce carbure sera appelé KBNW1.

L'évolution de la pression partielle de CH₄ pendant le traitement par le mélange carburant est donnée dans la figure III-7. Une faible diminution de CH₄ dans le mélange carburant est observée à partir de 120°C, cette diminution se stabilise entre 300°C et 680°C, puis la pression du CH₄ décroît à nouveau rapidement pour atteindre sa valeur minimale à 750°C.

L'évolution du rapport X/No est représentée dans la figure III-8). Ce rapport X/No se stabilise d'abord au voisinage de la valeur 0,03. Cette évolution peut être attribuée à une évolution de la ligne de base, et probablement pas à une décomposition du méthane. Le maximum de transformation de CH₄ est situé à 750°C, il correspond à un taux d'environ 12 %. Le nombre de moles de CH₄ transformées à cette température est de $3,05 \cdot 10^{-3}$ mole, le rapport de ce nombre par le nombre de moles de tungstène traitées W est de 0,47 (figure III-9). Ce rapport est de 1,01 au début du palier de température à 800°C, ce qui correspondrait à un carbure WC. L'évolution du rapport X/No montre que la décomposition de CH₄ persiste lors du traitement en isotherme à 800°C pendant 4 heures, ensuite X/No se stabilise à nouveau à la valeur de 0,03 qui correspond à la ligne de base. Rappelons qu'avec l'échantillon à 10 % en nickel, la décomposition de CH₄ persistait lors du traitement en isotherme à 800°C pendant 10 heures (X/No = 0,08).

Globalement après la totalité du traitement pour l'échantillon KBN1 à 1 % en nickel, le rapport CH₄/W déterminé par analyse chromatographique (figure III-9) est de 1,6. L'analyse chimique donne un rapport C/W égal à 1,3. Ces deux valeurs sont proches et leur différence est sans doute à attribuer aux incertitudes sur les mesures.

Si on compare les températures de début de carburation avec 24 % et 2,9 % en rapport atomique de Ni, on voit que celles-ci sont proches : environ 660 et 680°C respectivement. Ces valeurs ne sont d'ailleurs pas très différentes de celle obtenue au chapitre I pour la carburation de WO₃ vers 720°C, si on néglige la première consommation de CH₄.

Figure III. 7 Courbe de variation de la pression partielle de méthane pendant le traitement de KBNW1 par le mélange carburant

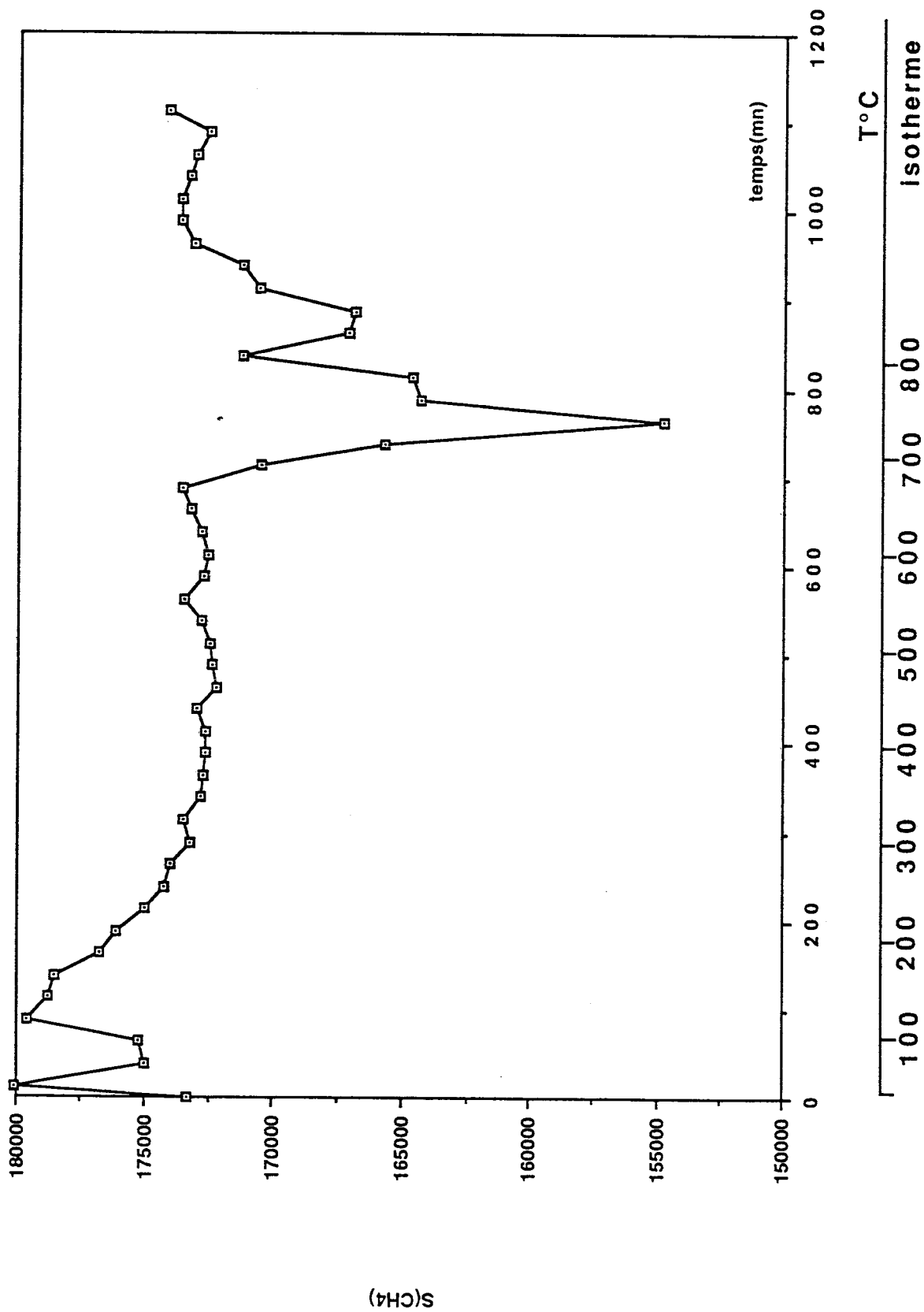


Figure III. 8 Evolution du taux de transformation du méthane pendant le traitement de KBNW1 par le mélange carburant

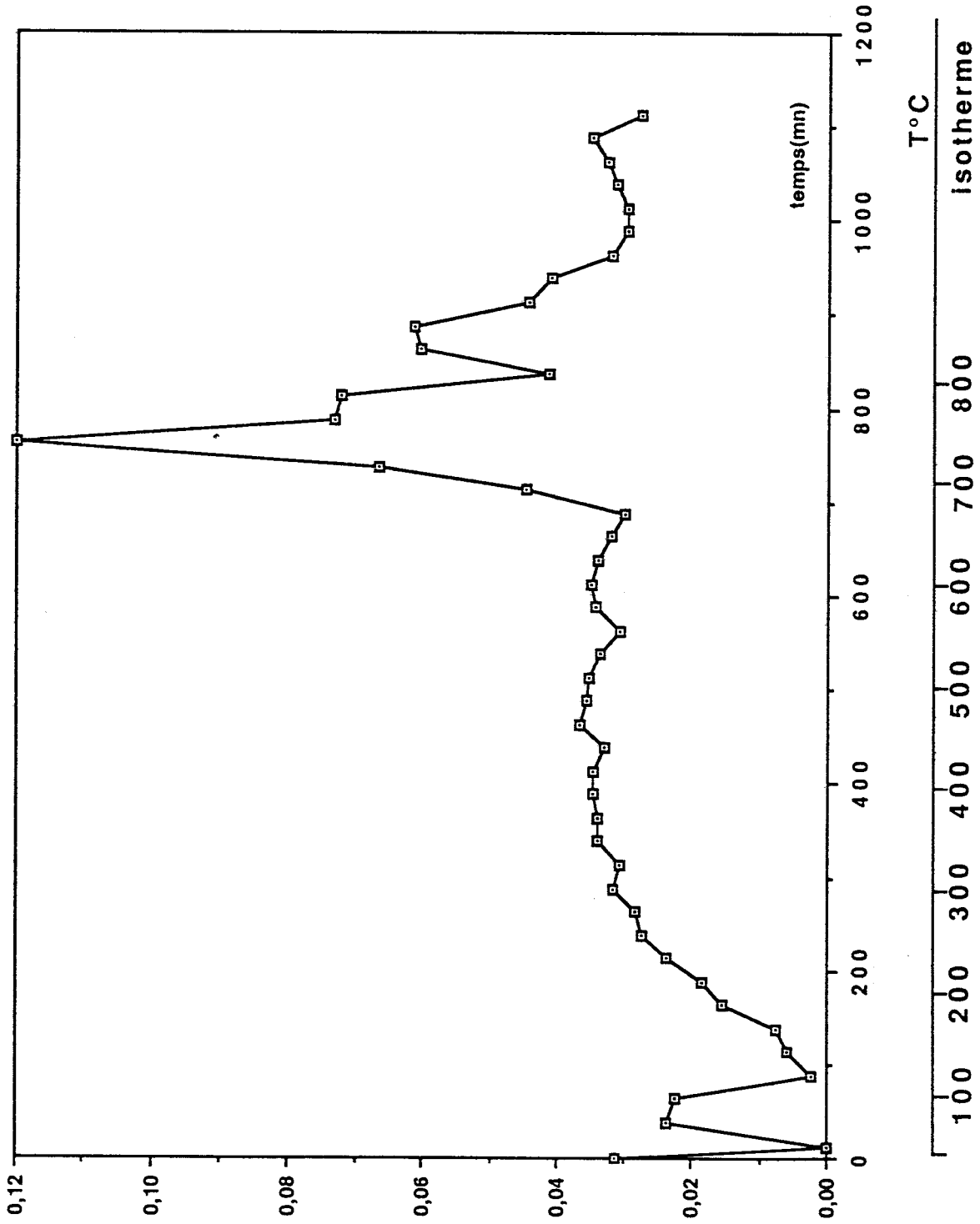
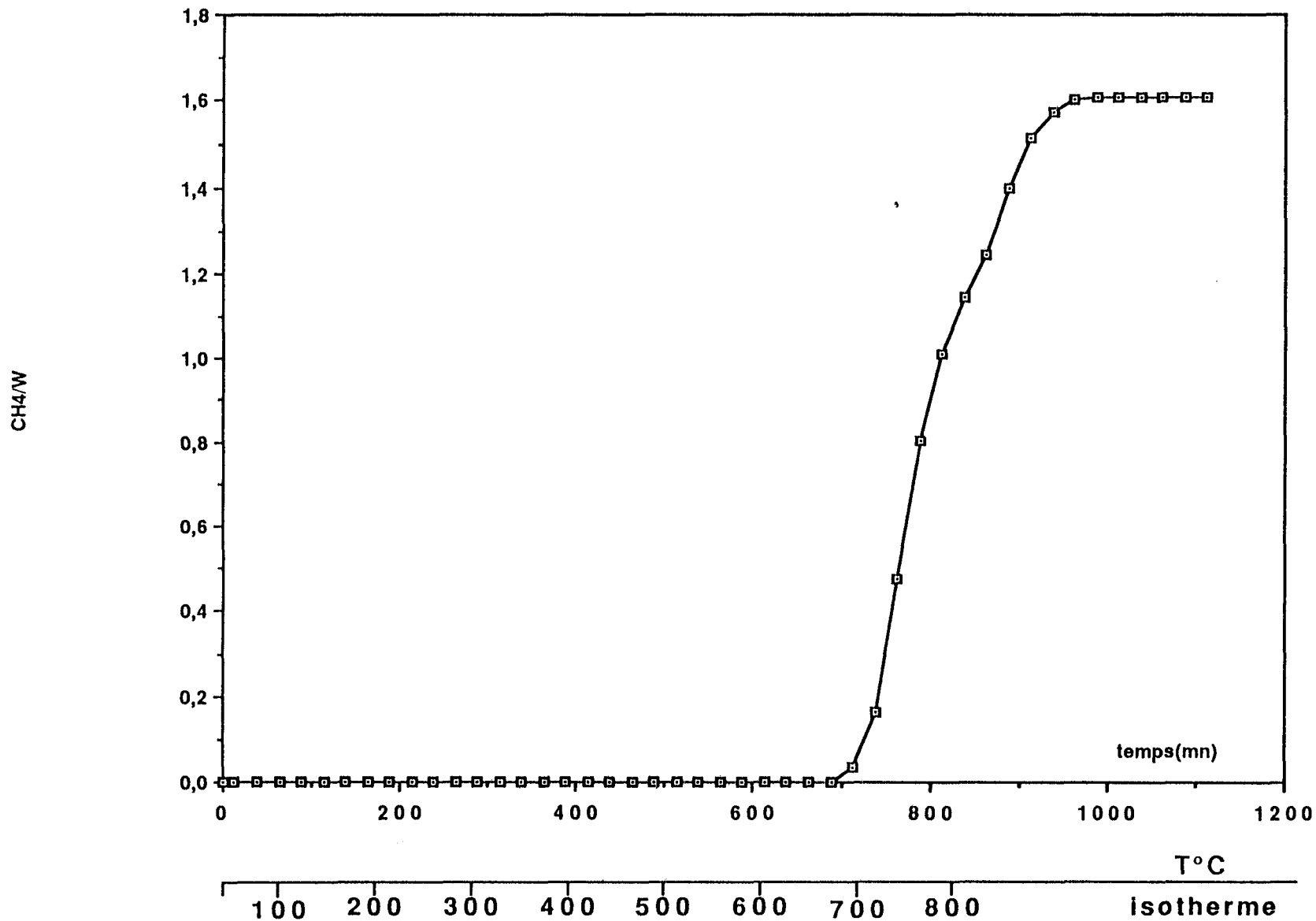


Figure III 9 Variation du nombre de moles de CH₄ transformées par mole de tungstène traitée pendant le traitement carburant du catalyseur KBNW1 par le mélange carburant



D'autres essais de carburation de WO_3 ont donné des températures de début de carburation proches de $690^\circ C$ (103). Par conséquent le nickel ne semble avoir qu'un faible effet sur la vitesse de carburation si tout est qu'il en ait. Ce faible effet catalytique peut d'ailleurs être dû à une aide du nickel métal à la réduction de WO_3 en métal, permettant ainsi sa carburation à une température légèrement plus basse que sans Ni. La température des maximums de consommation de CH_4 ne semble pas très différente (vers $750^\circ C$) avec 2,9 % de nickel et sans nickel. La grande quantité de carbone libre déposé en présence de 24 % de nickel rend difficile la comparaison de la température du maximum de consommation de CH_4 avec celle pour les autres solides.

III-2-2 Caractérisation physico-chimique

a) Diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (tableau III-3) indiquent la présence de WC avec dans les deux cas semble-t'il une proportion non négligeable de phase W_2C . On observe aucune raie correspondant au carbure de nickel Ni_3C , ceci est parfaitement normal puisque celui-ci n'est stable qu'à basse température (jusqu'à environ $300^\circ C$ (104, 105)).

La détection de W_2C après carburation à $800^\circ C$ peut paraître surprenante, car par carburation du W seul on n'obtient W_2C que vers $660^\circ C$ tandis qu'à température supérieure, en particulier à $800^\circ C$ seul WC est formé. Il est donc possible que des atomes de nickel soient inclus dans une phase de carbure mixte Ni-W. On remarquera, pour le KBNW10, la raie de diffraction à une distance interréticulaire de 3,38 Å environ et qui correspond au carbone graphite. Ceci est en bon accord avec l'énorme quantité de carbone révélée par l'analyse chimique.

b) Analyse X.P.S.

Les spectres X.P.S. correspondant aux niveaux C1s, W4f, O1s et $Ni2p_{3/2}$ pour les 2 échantillons KBNW10 et KBNW1 sont représentés dans les figures III-10 à III-13.

On remarque que le photopic du C1s pour KBNW10 est intense et présente 1 seul maximum à une énergie de liaison de 285 eV en accord là aussi avec la forte proportion de carbone libre. Le carbone carbure est complètement masqué par le carbone libre. Ce pic présente l'élargissement classique vers les fortes énergies de liaisons dû à la présence d'oxygène lié au carbone auquel on peut associer le pic intense de l'O1s à des énergies de liaisons voisines de 533 eV (figure III-12). Au contraire, pour l'échantillon KBNW1, on voit bien la présence du carbone carbure (El. = 283,3 eV) à côté du carbone libre en quantité plus importante.

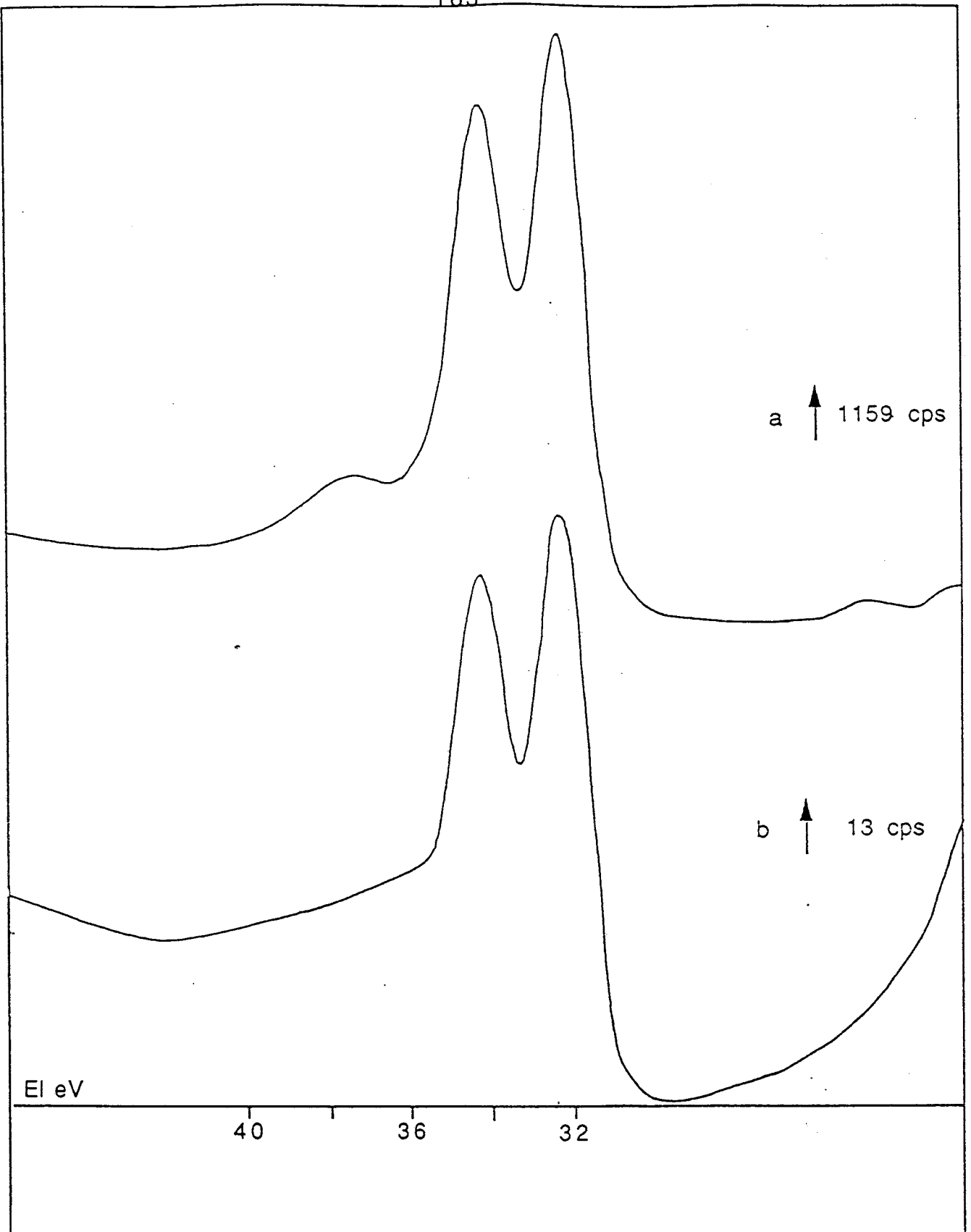


Figure III 10 Photopics des niveaux W4f dans les catalyseurs KBNW1(a) et KBNW10(b)

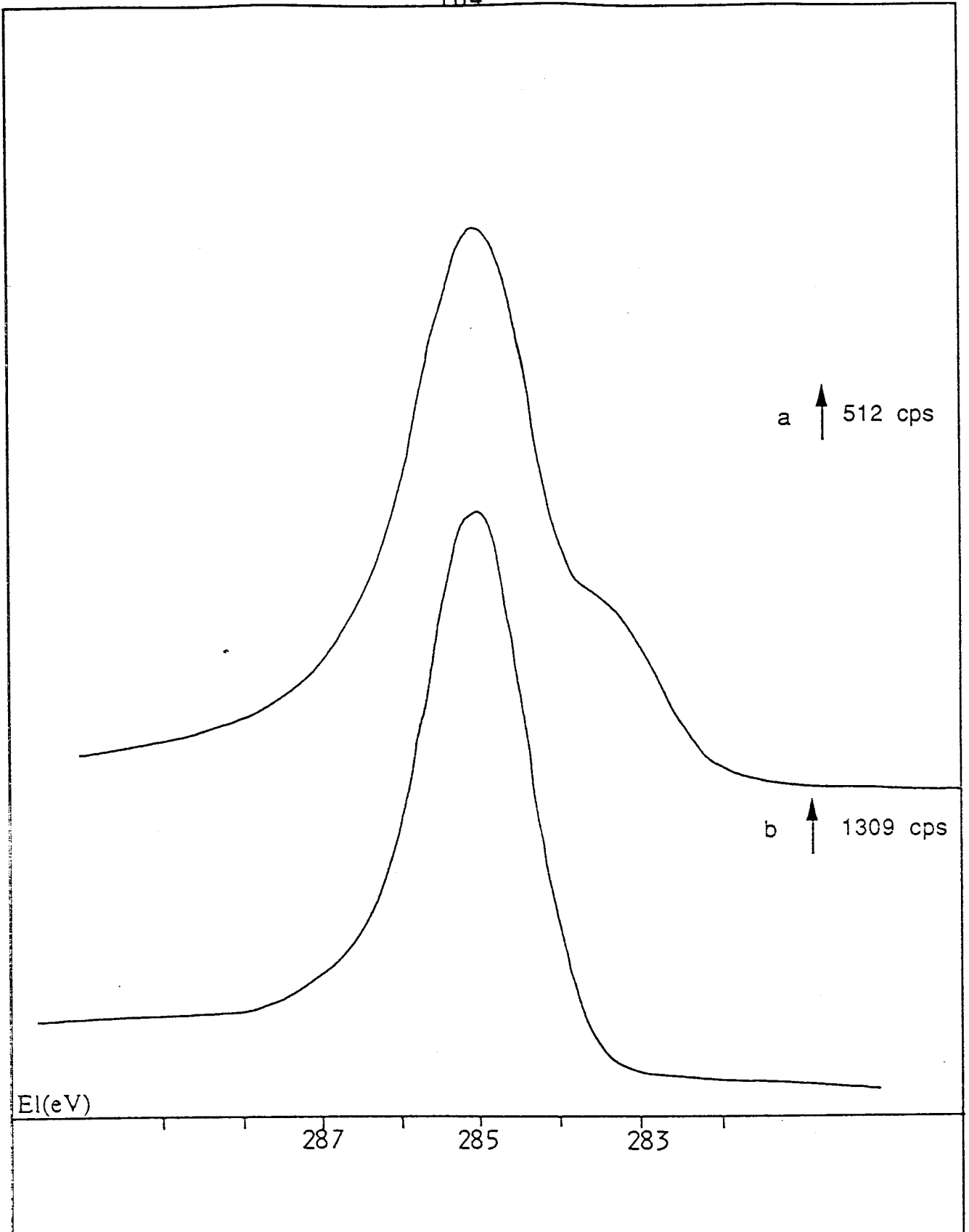


Figure III 11 Photopics des niveaux C1s dans les catalyseurs KBNW1(a) et KBNW10(b)

Pour les 2 solides, le pic W4f avec une énergie de liaison pour W4f_{7/2} voisine de 32,3 eV montre la formation de carbure de tungstène. Celui-ci, comme toujours est associé à une phase oxyde formée lors de la passivation.

Les signaux O1s (figure III-12) indiquent la présence de plusieurs types d'oxygène : celui associé aux métaux de transition vers 531,3 eV et ceux associés au carbone. La proportion de ces types d'oxygène semble s'inverser lorsque l'on passe du KBNW10 au KBNW1, en accord avec la grande différence de teneur en carbone libre de ces deux échantillons.

Il a curieusement été impossible de détecter par X.P.S. un signal du Ni2p_{3/2} dans le KBNW10, sans doute à cause du fort dépôt de carbone libre qui masque complètement le nickel. Dans le KBNW1 (figure III-13) on relève une énergie de liaison de 853,3 eV pour Ni2p_{3/2}. En comparant cette valeur aux énergies de liaison du Ni2p_{3/2} relevées dans la littérature (106) pour NiO (854,2 eV), Ni métal (852,8 eV) et Ni₃C (853,4 eV) on voit sans ambiguïté que le signal obtenu ici pour le nickel correspond à une phase carbure. Si l'on considère, comme on l'a déjà fait remarquer, que le carbure de nickel Ni₃C n'est pas stable dans les conditions où nous avons carburé les précurseurs, il s'agit vraisemblablement d'atomes de Ni inclus dans une phase carbure mixte de nickel et de tungstène. Les diagrammes de diffraction de rayons X semblent indiquer que ce carbure mixte cristalliserait plutôt dans une structure de type W₂C.

L'analyse quantitative des spectres X.P.S. (tableaux III-1 et III-2) (pages 150 et 151) montre la présence en surface d'une quantité importante de carbone : rapports C/W respectivement égaux à 4,3 et à 768 pour KBNW1 et KBNW10. Le fort rapport O/W du KBNW10 est relié à la proportion importante du carbone libre. Pour les 2 solides la proportion de tungstène sous forme carbure est analogue : de l'ordre de 80 %. Cette forte proportion de phase carbure illustre une fois de plus le rôle protecteur du carbone vis-à-vis de l'oxydation du carbure de tungstène.

c) Adsorptions

Les aires spécifiques totales obtenues sont légèrement supérieures à celles obtenues jusqu'alors pour les carbures de tungstène KR3, KB1 et KR11. Elles sont de 14,5 et 25 m²/g respectivement pour KBNW10 et KBNW1. Mais les capacités de chimisorption de CO après traitement sous flux d'hydrogène à 800°C pendant 12 heures puis dégazage à 400°C sont du même ordre de grandeur que pour les autres carbures de tungstène : 32 et 24 mol CO/g, ce qui correspond à des aires actives de 1,9 et 1,45 m²/g. Le faible gain en aire spécifique totale apporté par la présence de nickel est donc sans doute, au moins en partie, dû à la présence d'une grande quantité de carbone libre en surface.

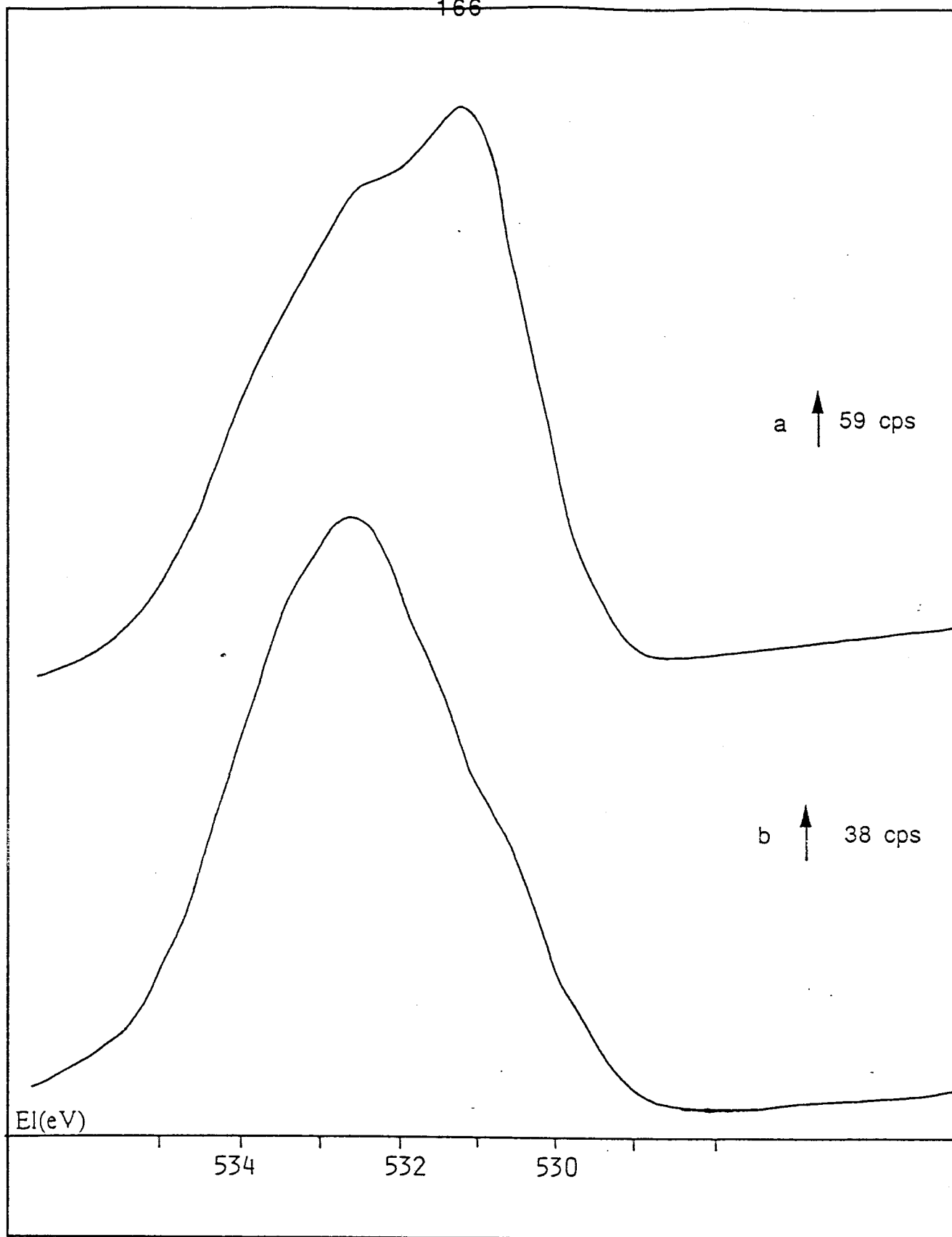
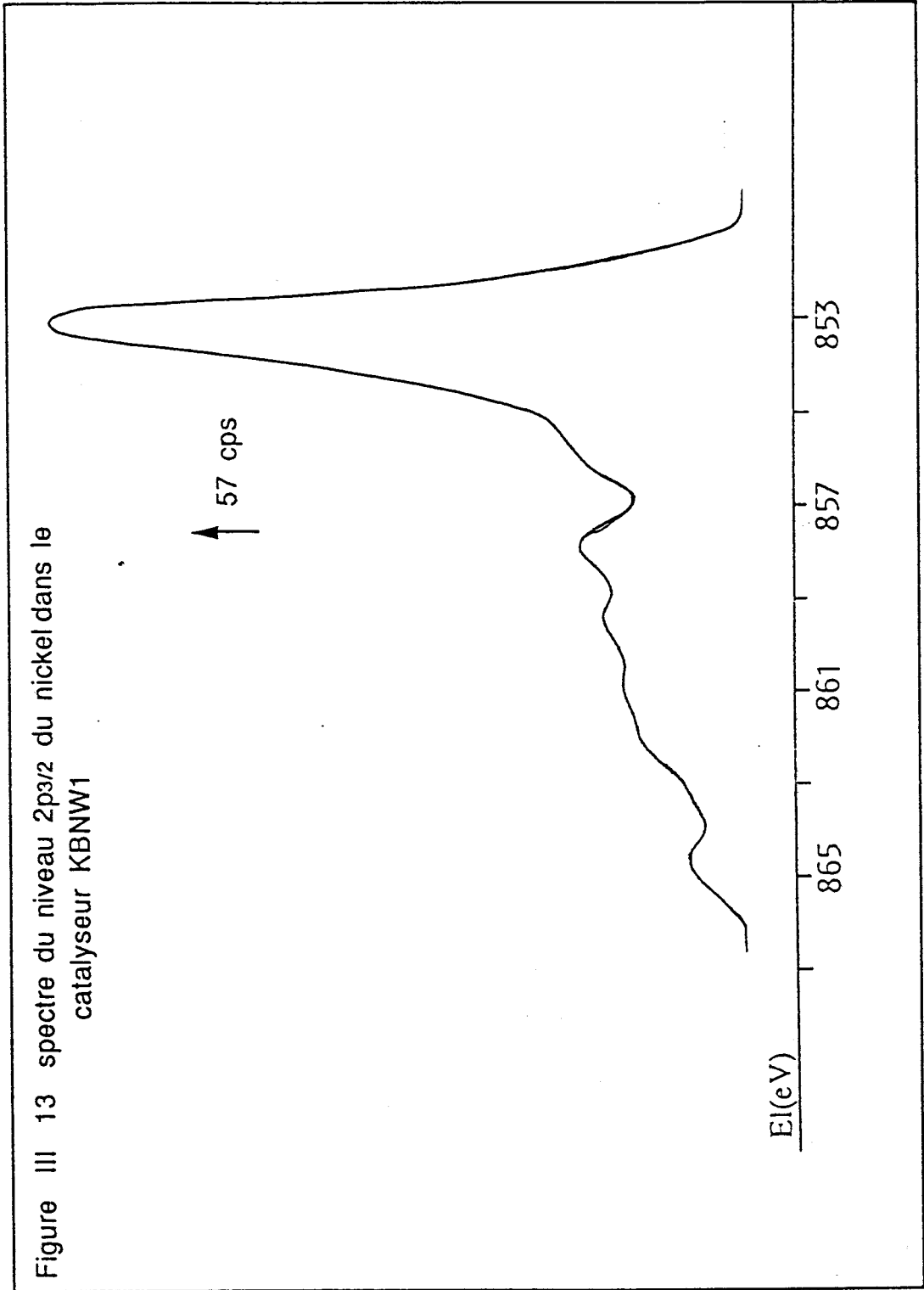


Figure III 12 Photopics des niveaux O1s dans les catalyseurs KBNW1(a) et KBNW10(b)



En conclusion sur l'influence du nickel sur la carburation du tungstène, il semble que celui-ci joue peu sur la facilité de carburation du tungstène. Par contre il favorise un fort dépôt de carbone libre à la surface des solides, celui-ci étant d'autant plus important que la proportion de nickel est grande. RACHIDI (106) en carburant superficiellement (mélange hexane-H₂ à 600°C) des oxydes mixtes de Ni et W avait abouti à des conclusions analogues. Il semblerait que la présence de nickel stabilise quelque peu des carbures de structure du type W₂C par formation de carbures mixtes de nickel et de tungstène.

III-3 EFFET DE L'ALUMINE SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE

L'alumine est généralement utilisée en catalyse comme support pour augmenter la dispersion de la phase active. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de l'utilisation de l'alumine comme support aux précurseurs des carbures de tungstène. Cependant, il faut savoir que la formation de tungstate d'aluminium Al₂(WO₄)₃ (73-76) peut avoir des effets sur la carburation complète du tungstène.

Nous avons préparé un précurseur à 18 % en poids d'oxyde de tungstène WO₃ sur alumine Al₂O₃ (18 WO₃/Al₂O₃) par imprégnation de l'alumine Degussa oxid (environ 100 m²/g) avec une solution aqueuse de métatungstate d'ammonium. Après évaporation de l'eau au bain de sable à environ 100°C, l'échantillon est séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit.

Au terme de cette réduction à 900°C, le catalyseur a été refroidi jusqu'à la température ambiante, puis au flux d'hydrogène, un flux de méthane a été ajouté pour constituer un mélange carburant à 20 % de méthane et dont le débit total était de 10,1 l/h. L'ensemble a été porté à 1000°C en programmation linéaire de température (50 K/h) puis a été stabilisé à 1000°C pendant 10 heures. Le catalyseur a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante, où le mélange carburant a été arrêté et le réacteur balayé par un courant d'azote pendant 4 heures. Le catalyseur a finalement été passivé par un mélange O₂/N₂ à 0,6 % d'oxygène pendant 15 heures. Cet échantillon a été appelé KSAR (A pour alumine et R pour réduit).

III-3-1 Suivi de la réaction thermoprogrammée

Echantillon KSAR

3,02 g du précurseur "18 WO₃/Al₂O₃" soit 2,34 10⁻³ mole de tungstène, ont été traités sous flux d'azote (10,3 l/h) en programmation de température à 50 K/h jusqu'à 550°C et pendant 11 heures en isotherme à 550°C, puis après refroidissement jusqu'à la température ambiante sous courant d'azote, soumis à un flux d'hydrogène (8,3 l/h) en programmation linéaire de température (50 K/h) et en isotherme à 900°C pendant

10 heures. Ce traitement a pour but de réduire complètement l'oxyde WO_3 en métal W, mais la présence de tungstate d'aluminium $Al_2(WO_4)_3$ impose des températures de réduction supérieures à celles habituellement utilisées pour l'oxyde WO_3 massif. En effet WACHS et COLL (73) ont montré par X.P.S. et par diffraction de rayons X que la réduction par l'hydrogène de l'oxyde WO_3 supporté sur alumine était complète à $900^\circ C$ au bout de 2 heures de traitement.

L'évolution des pressions partielles de l'hydrogène et du méthane pendant le traitement carburant est représentée dans la figure III-14.

Aux basses températures on observe une évolution de la composition de la phase gaz avec une augmentation de la proportion de méthane. Puisque le précurseur a été préalablement réduit à $900^\circ C$ sous hydrogène, il n'est pas concevable que cette diminution de la proportion de méthane soit due à une consommation d'hydrogène. L'évolution de cette composition du mélange carburant est par conséquent à attribuer à des variations de débit sans doute consécutives à une évolution de la perte de charge produite par le catalyseur lorsque la température augmente. Par contre à partir d'environ $600^\circ C$ la pression de méthane commence à décroître (par rapport à l'évolution supposée de la ligne de base) par suite de la consommation du méthane pour la carburation. La vitesse de consommation devient maximum à $850^\circ C$ puis décroît. La pression partielle de méthane recommence à croître lentement à partir de $920^\circ C$.

Nous avons calculé le rapport X/No en prenant comme valeur de $SoCH_4$ correspondant à la composition du mélange initial, la surface du pic du méthane à température ambiante.

Les variations de X/No sont représentées dans la figure III-15. Naturellement la partie décroissante de la courbe (avec des valeurs négatives de X/No) est attribuée à une variation de la "ligne de base".

En admettant une variation linéaire de cette ligne de base, nous avons calculé l'intégrale de la fonction $X/No = f(\text{temps})$. Le nombre de moles de CH_4 transformées entre $600^\circ C$ et la fin de l'expérience est de 56×10^{-3} mole, compte tenu du nombre de moles de tungstène traité, $+ 2,34 \times 10^{-3}$ mole, on obtient un rapport CH_4/W égal à 24 (figure III-16). Le rapport C/W déterminé par analyse chimique est de 30. La valeur plus faible obtenue par intégration de la courbe $X/No = f(\text{temps})$ est sans doute due à une sous-évaluation de la dérive de la ligne de base.

Echantillon KSA

Nous avons préparé un deuxième échantillon de carbure de tungstène sur alumine à partir du précurseur $18 WO_3/Al_2O_3$ et nous l'avons carburé par le mélange 20 % CH_4/H_2 (sans réduction préalable). 3,04 g de ce précurseur ($2,36 \times 10^{-3}$ mole) ont été traité sous courant d'azote (10,4 l/h) à $550^\circ C$ pendant 10 heures. Après refroidissement

Figure III. 14 Evolution de la pression partielle du méthane lors du traitement carburant de KSAR

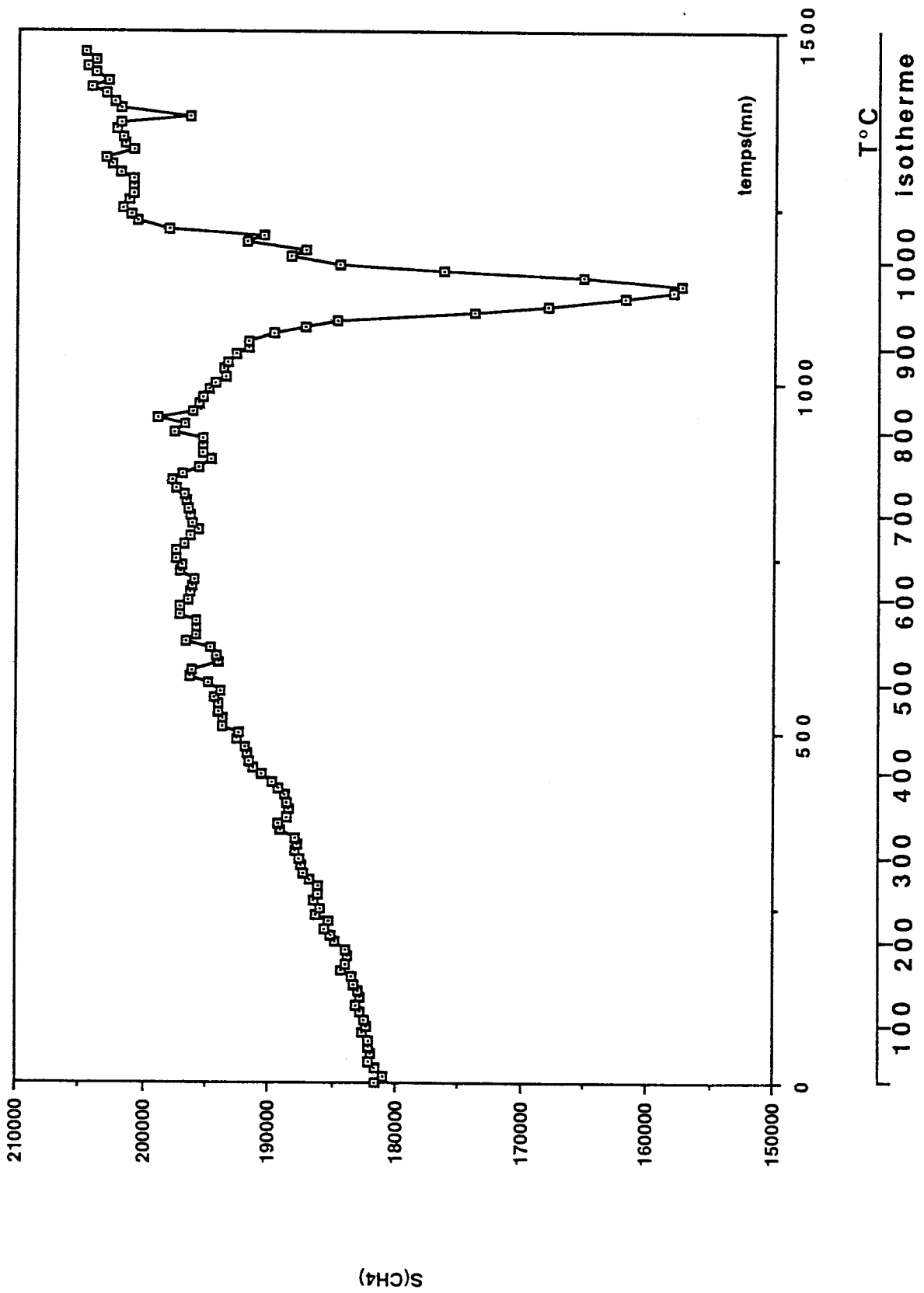


Figure III. 15 Courbe de variation du taux de transformation du méthane pendant le traitement carburant de KSAR

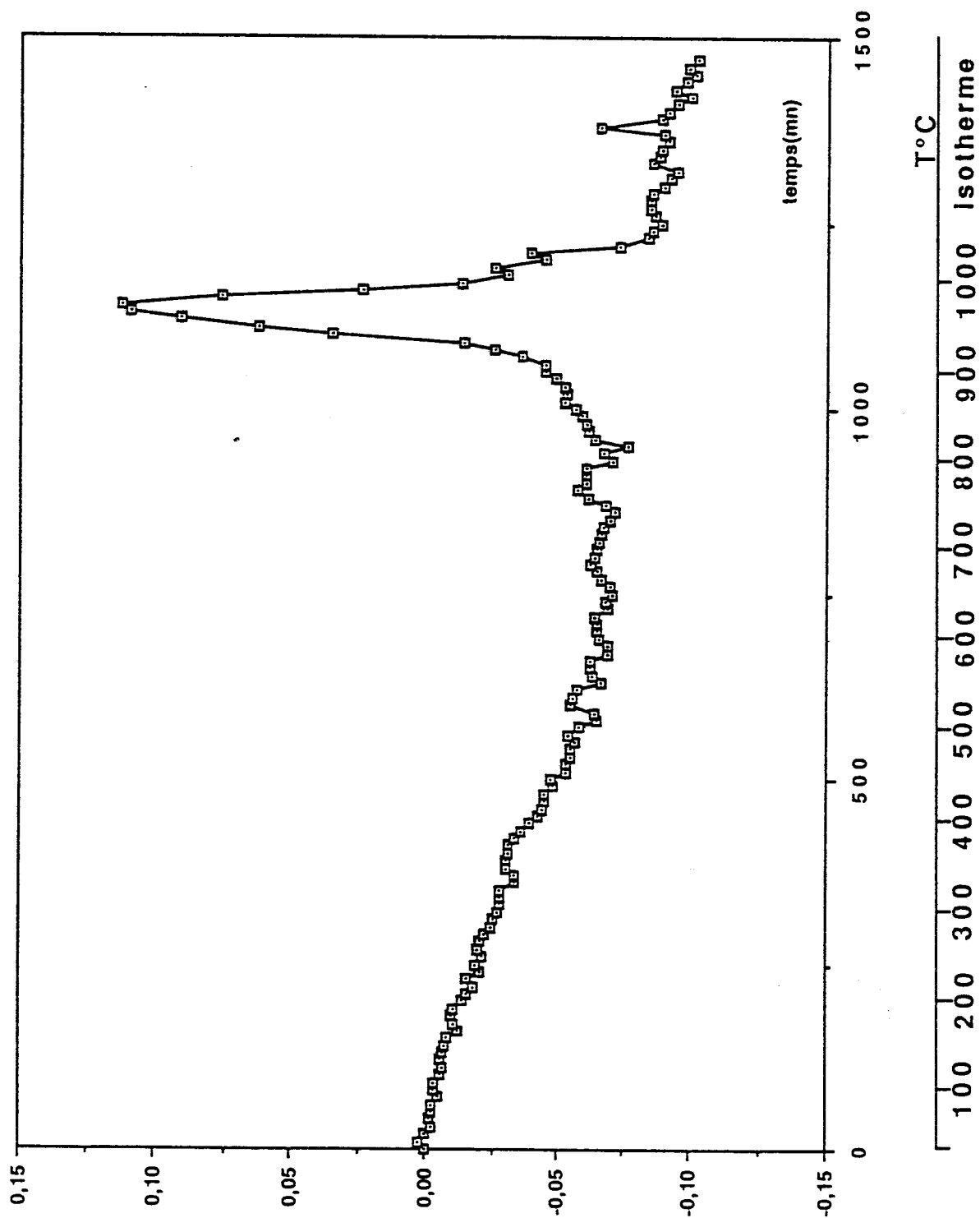
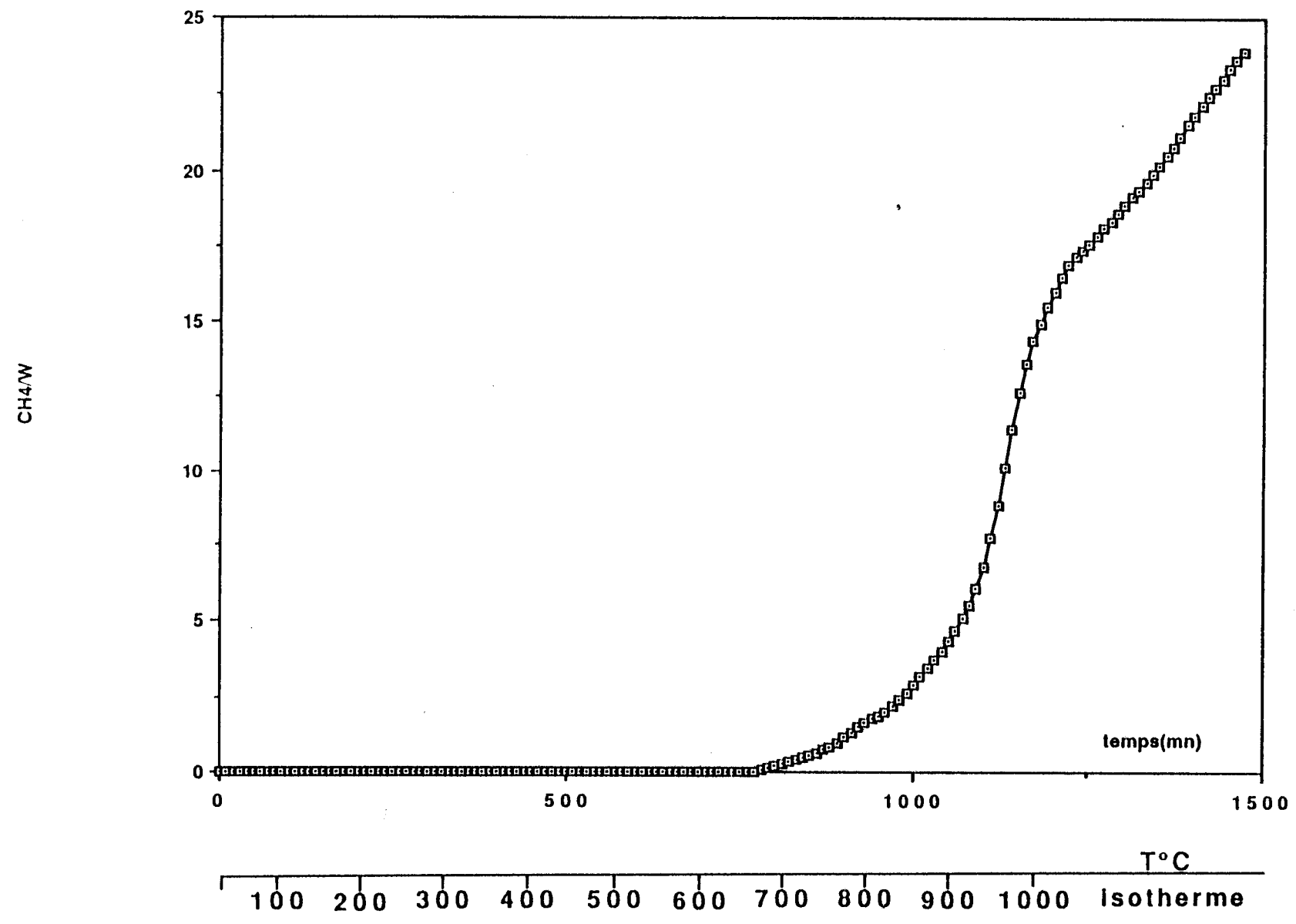


Figure III 16 Variation du nombre de moles de CH₄ transformées par mole de tungstène pendant le traitement carburant de KSAR



jusqu'à la température ambiante, le mélange carburant CH_4 (20 %)/ H_2 remplace l'azote avec un débit total de 10,2 l/h. On augmente alors la température à raison de 50 K/h jusqu'à 900°C. Le traitement carburant est maintenu pendant 10 heures, puis le solide est refroidi sous mélange CH_4 - H_2 jusqu'à température ambiante avant balayage à l'azote et passivation. Cet échantillon a été appelé KSA.

Les figures III-17 et III-18 montrent l'évolution des pressions partielles à la sortie du réacteur en fonction du temps et de la température.

A partir de 350°C une production d'eau est observée (figure III-18) ; elle est associée à la réduction de l'oxyde WO_3 . Les variations du rapport O/W (figure III-19) qui représente le nombre de moles d'oxygène transformées en eau par mole de tungstène traité est de 3,5 en fin de réduction (environ 700°C). Cette valeur un peu en excès par rapport à la valeur théorique de 3 est peut-être due aux incertitudes de mesures. Mais il est possible qu'une partie de l'eau qui n'aurait pas été éliminée au cours du prétraitement à 550°C, ou surtout qui se serait réadsorbée au cours du refroidissement sous courant d'azote se soit désorbée lors de la carburation et ajoutée à l'eau produite lors de la réduction de WO_3 .

Dans la figure III-17, nous attribuons comme précédemment l'évolution de la pression partielle du méthane aux basses températures à une variation de la ligne de base (due aux variations des débits). Il semble par contre qu'à partir de 600°C environ la pression partielle de CH_4 diminue. La consommation de CH_4 pourrait donc commencer vers cette température et sa vitesse devient maximale vers 885°C avant de décroître.

La figure III-20 représente l'évolution du rapport X/No en fonction du temps et de la température. Ce rapport est relativement stable autour d'une valeur de 0,01 jusqu'à 600°C puis croît sensiblement à 0,03 aux environs de 700°C. On pourrait donc penser que la consommation de méthane commence vers 600°C et se poursuit jusqu'en fin d'expérience. En admettant qu'à partir de 600°C la ligne de base n'évolue plus, on calcule à partir de la surface du pic de X/No de 600°C à la fin d'expérience que la quantité de CH_4 consommée serait de 47×10^{-3} moles soit un rapport C/W de 20 environ. La comparaison de ce chiffre avec la valeur obtenue par analyse chimique : $\text{C/W} = 9,8$ nous montre que la ligne de base a été mal estimée.

Une autre tentative de détermination de la quantité de CH_4 consommée a donc été faite en admettant que la température de début de carburation est d'environ 660°C comme pour l'expérience précédente. D'ailleurs la courbe de la figure III-20, nous montre que si X/No semble croître de 600 à 650°C, ce rapport stagne pendant 2 analyses avant de croître à nouveau. On a donc ici positionné la ligne de base à la valeur de X/No à 660°C. De cette façon on obtient une consommation globale de 25×10^{-3} moles CH_4 soit un rapport C/W de 10,6, en accord assez convenable avec le résultat d'analyse chimique. La quantité globale de carbone déposé sur le solide est donc très

Figure III. 17 Courbe de variation des pressions partielles d'hydrogène et de méthane pendant le traitement par le mélange carburant de KSA

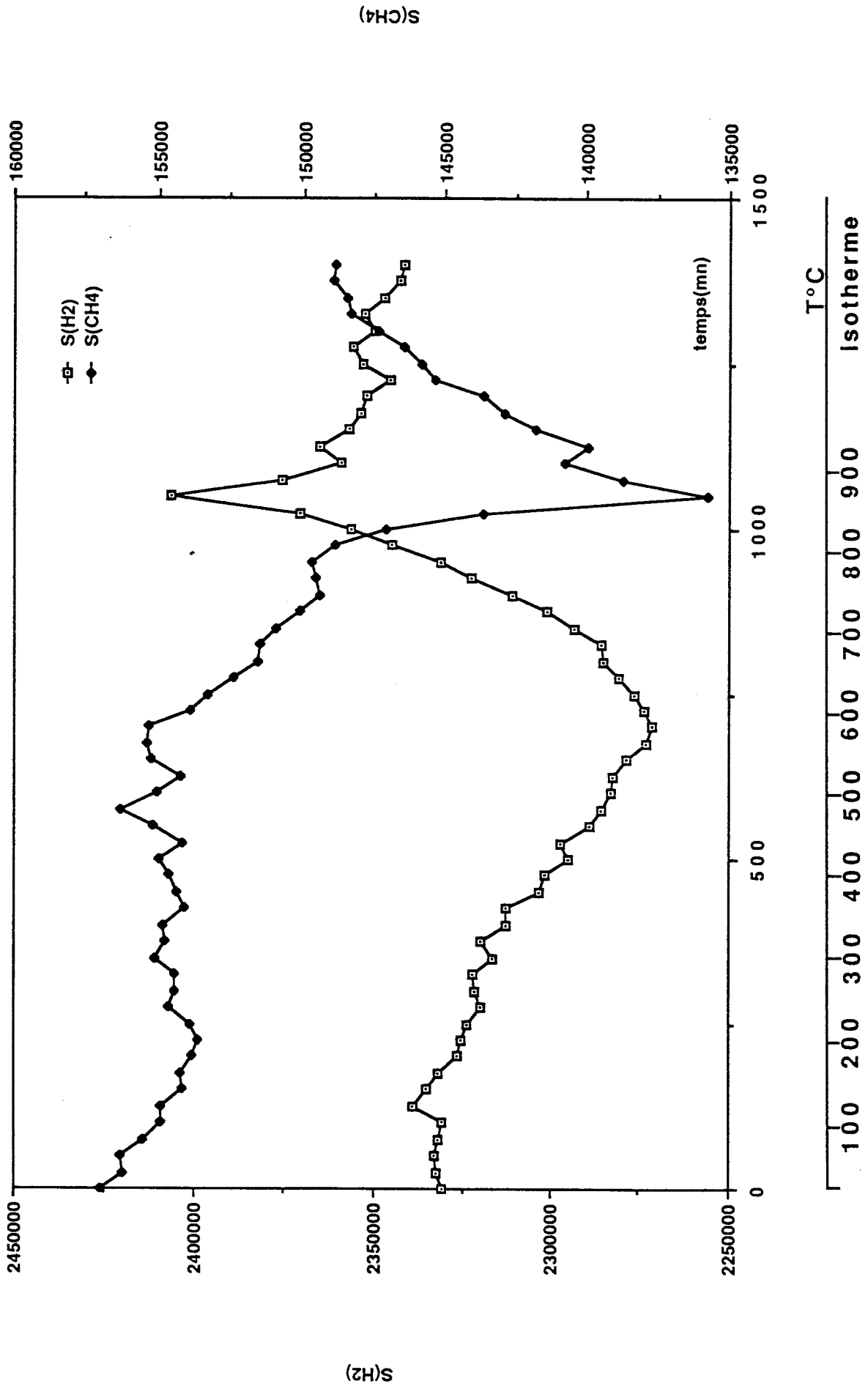


Figure III. 18 Evolution des pressions partielles d'hydrogène et de méthane pendant le traitement par le mélange carburant de KSA

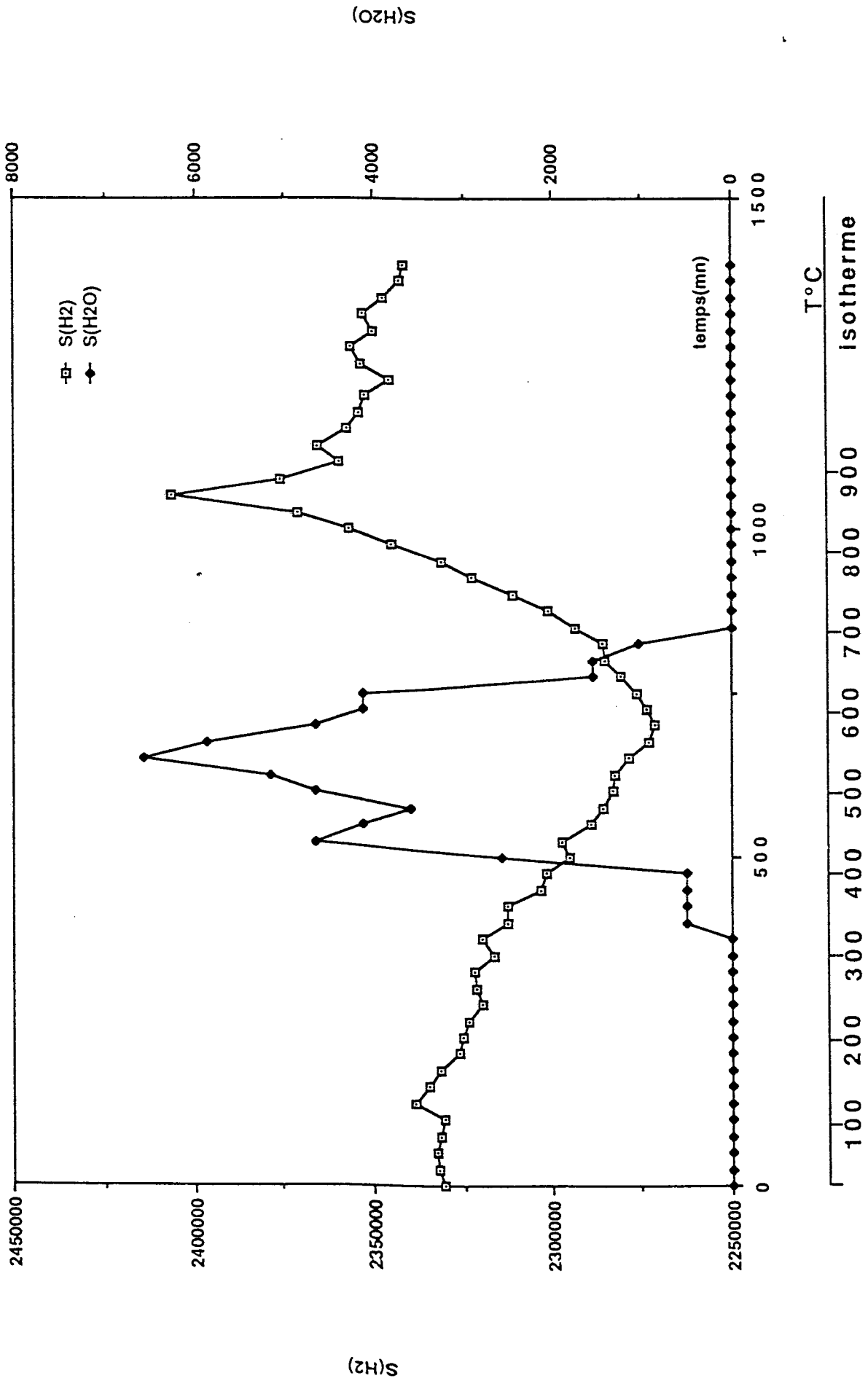


Figure III. 19 Variation du rapport du nombre de moles d'oxygène (H₂O) produites par mole de tungstène pendant le traitement par le mélange carburant de KSA

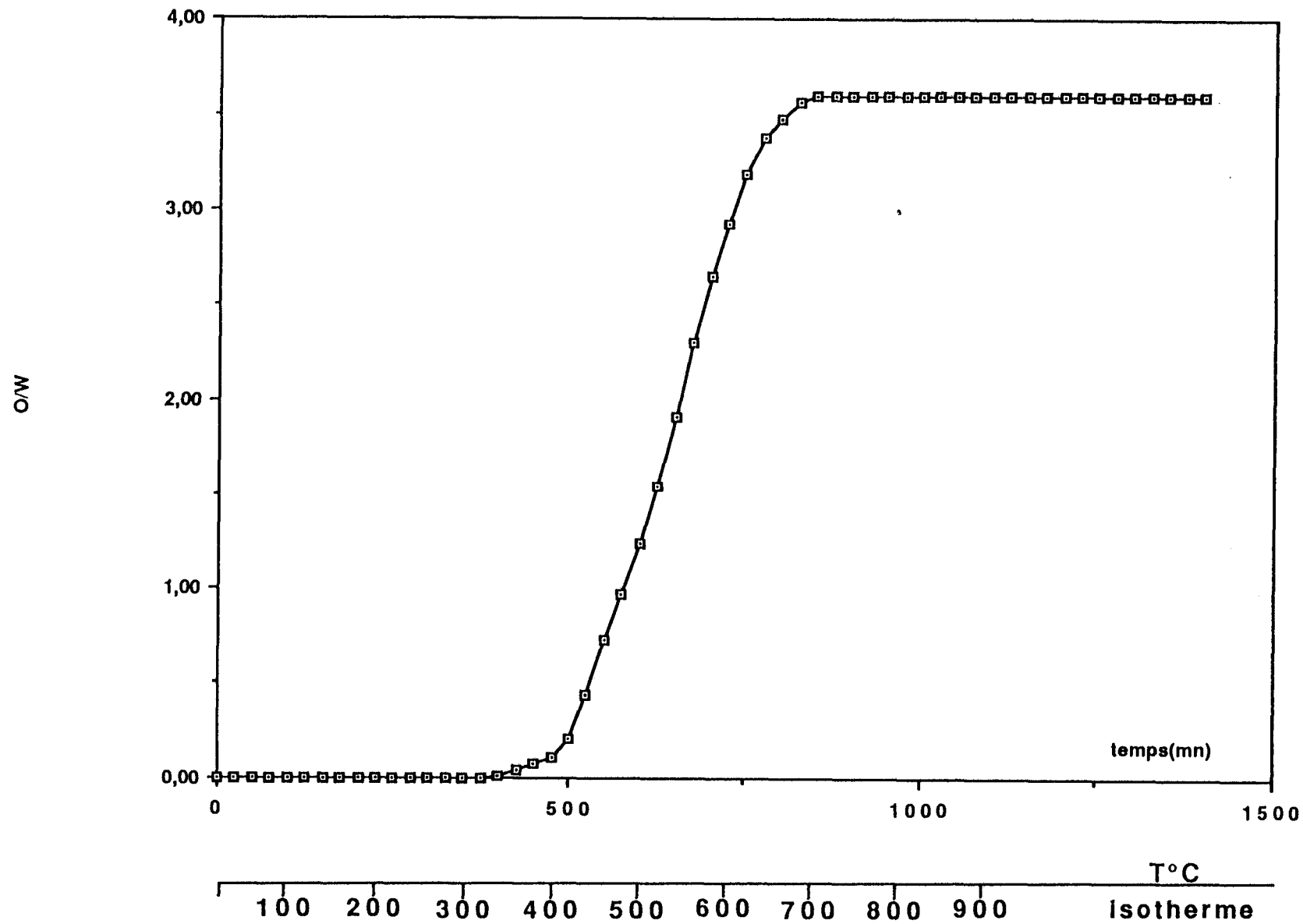
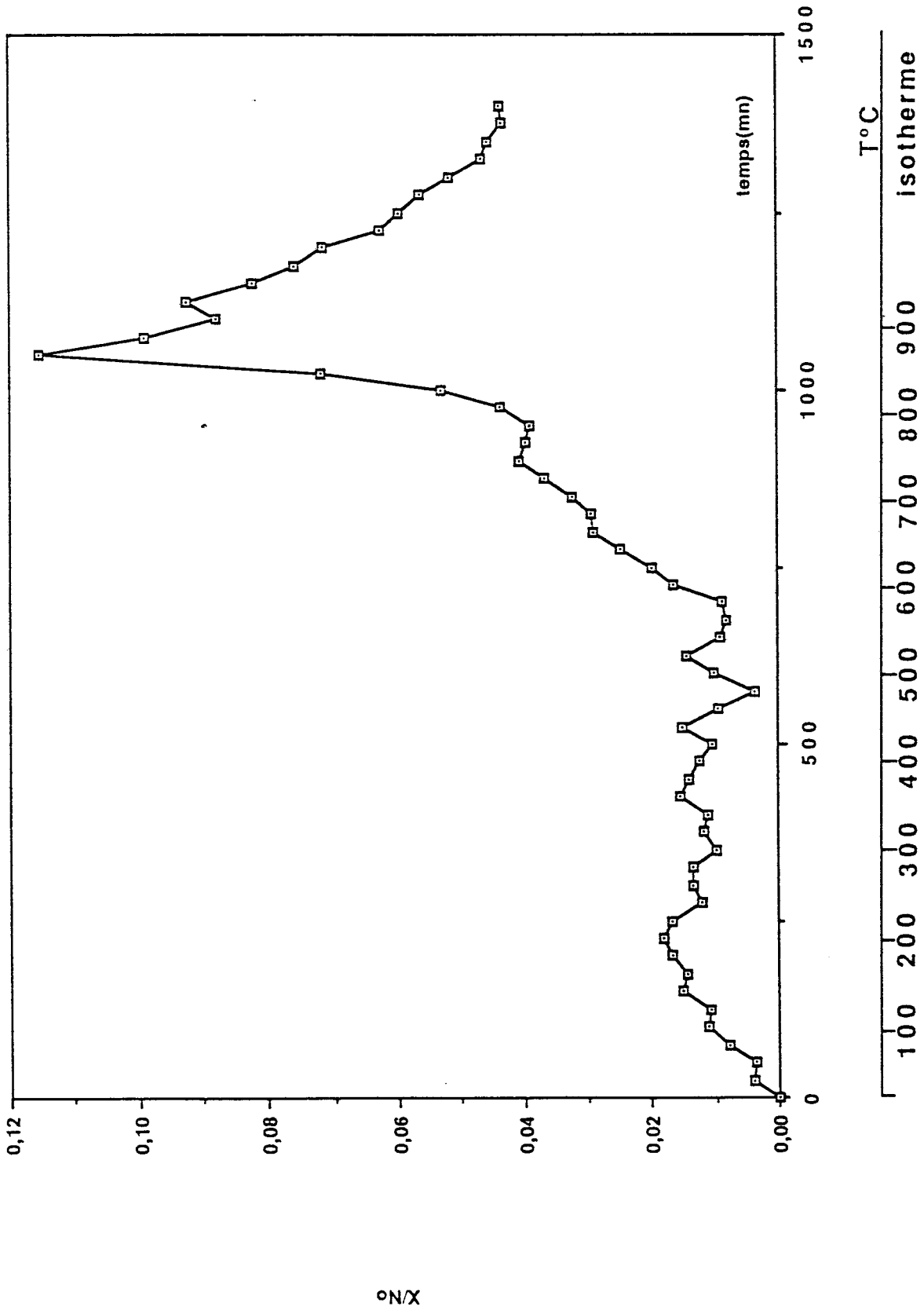


Figure III. 20 Courbe de variation du taux de transformation du méthane pendant le traitement par le mélange carburant de KSA



grande et il n'est pas simple de distinguer la quantité consommée pour la formation de carbure et pour le dépôt de carbone libre. Cependant en remarquant que le rapport X/No croît une première fois de 660°C jusqu'à 750°C environ, puis décroît très légèrement avant d'augmenter à nouveau très rapidement cette fois, on peut penser que la carburation a lieu essentiellement entre 660°C et 800°C. La quantité consommée dans cette étape correspond à un rapport C/W égal à 1,03. Il est donc assez vraisemblable que la carburation soit terminée à 800°C. A partir de cette température commencerait un fort dépôt de carbone libre sans doute favorisé par la présence de l'alumine qui facilite le cracking du méthane. L'énorme différence entre les rapports C/W de cet échantillon et du KB1 carburé à 900°C (1er chapitre) : 10,3 et 1,5 respectivement vient à l'appui de cette hypothèse.

III-2-2 Caractérisation physico-chimique

a) Diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont complexes (tableau III-4) et présentent essentiellement les raies de diffraction correspondant à un mélange d'alumines de transition. En effet, l'alumine de départ lors des traitements jusqu'à 900 et 1000°C subit des modifications de structure. Nous n'avons pas pu distinguer un ensemble de raies de diffraction correspondant sans ambiguïté à l'un des carbures de tungstène. Ceci peut être l'indication de la formation de cristallites de carbures de taille trop faible pour donner un diagramme de diffraction bien net.

b) Analyse X.P.S.

Les photopics des niveaux Al2p, O1s, C1s et W4f pour les 2 solides KSAR (réduit à 900°C puis carburé à 1000°C) et KSA (carburé à 900°C) sont représentés dans les figures (III-21 à III-24).

Les deux photopics Al2p sont très différents (figure III-21) par leur largeur à mi-hauteur : 2,7 eV pour KSAR et 2,1 eV pour KSA. Ceci indique nettement la présence d'au moins 2 types d'aluminium. Si on analyse ce signal en prenant le pic Al2p du KSA comme référence à la fois en position et en largeur à mi-hauteur pour l'aluminium correspondant à l'énergie de liaison la plus élevée (prise habituellement égale à 74,8 eV), on obtient pour le second type d'aluminium un décalage de 1,4 eV vers les énergies de liaison plus élevées, ce qui pourrait correspondre à l'apparition d'une autre phase d'alumine avec des atomes d'aluminium dans des environnements différents. Signalons à ce sujet que le diagramme de diffraction de rayons X du KSAR carburé à 1000°C est assez nettement différent de celui du KSA carburé à 900°C (tableau III-4).

Tableau III 4 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs KSA et KSAR

KSA		KSAR		$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 10-425					$\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ 10-425					Al 4-787					$\alpha\text{W}_2\text{C}$ 2-1134				
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l
2,5977	71	2,8447	30	2,80	40	1	1	1	2,85	80	3	1	1						2,60	50	1	0	0
2,4191	100								2,43	80	4	0	0										
2,3391	88	2,3986	68	2,39	80	3	1	1	2,31	60	1	1	4	2,34	100	1	1	1					
2,2889	93	2,2827	100	2,28	50	2	2	-2											2,27	100	1	0	1
2,1949	50	2,2706	67																				
1,9965	51	2,0297	26						2,01	80	-4	2	2	2,02	47	2	0	0					
1,9439	42			1,98	100	4	0	0															
1,4053	46	1,4014	26						1,40	60	1	3	5										
1,3952	46	1,3893	32						1,39	100	2	4	0										
1,3498	29																						
1,2724	38	1,2680	36																1,26	50	1	0	3
1,2574	40																		1,25	40	2	0	0

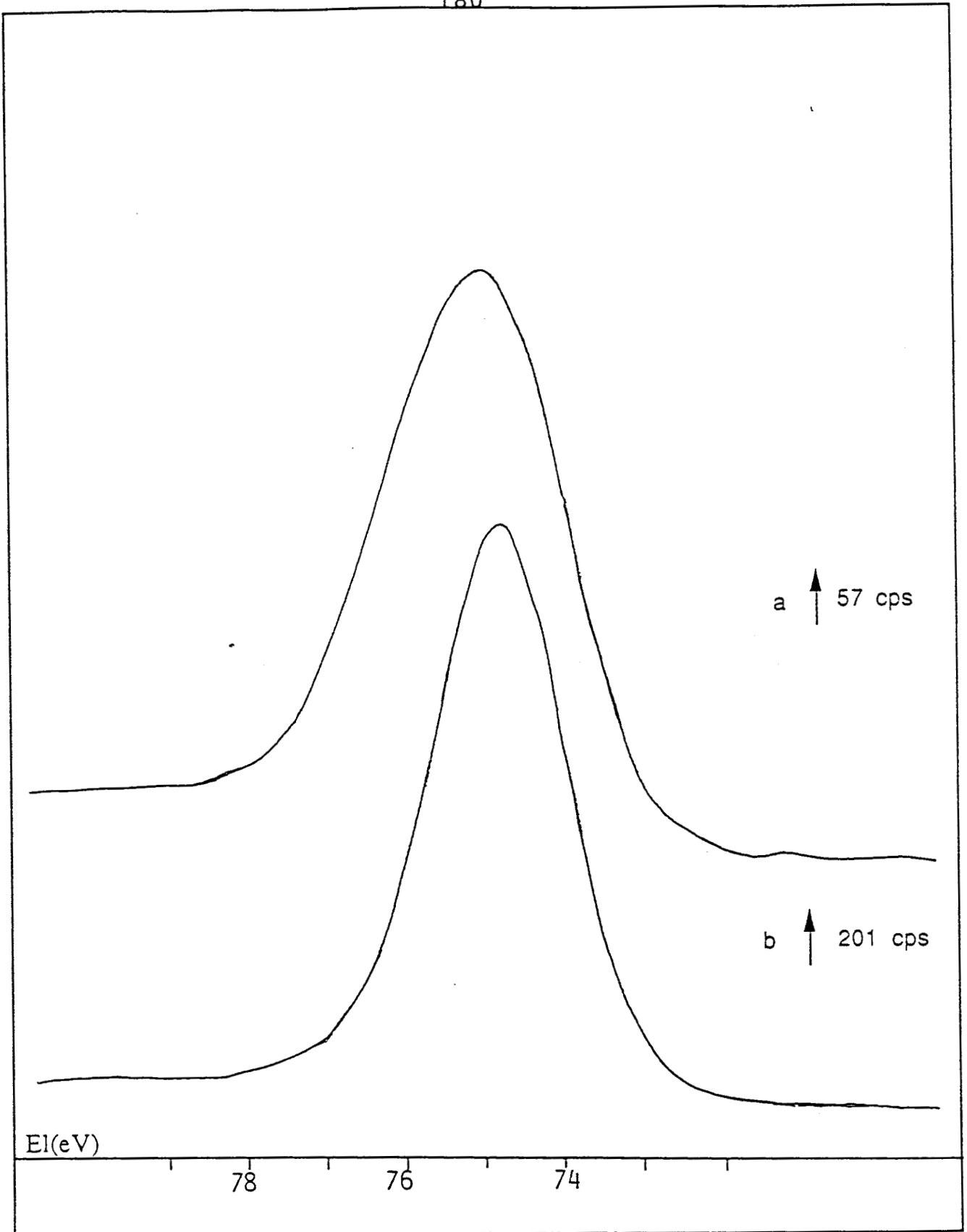


Figure III 21 Photocurrents du niveau Al_{2p} dans les catalyseurs KSAR(a) et KSA(b)

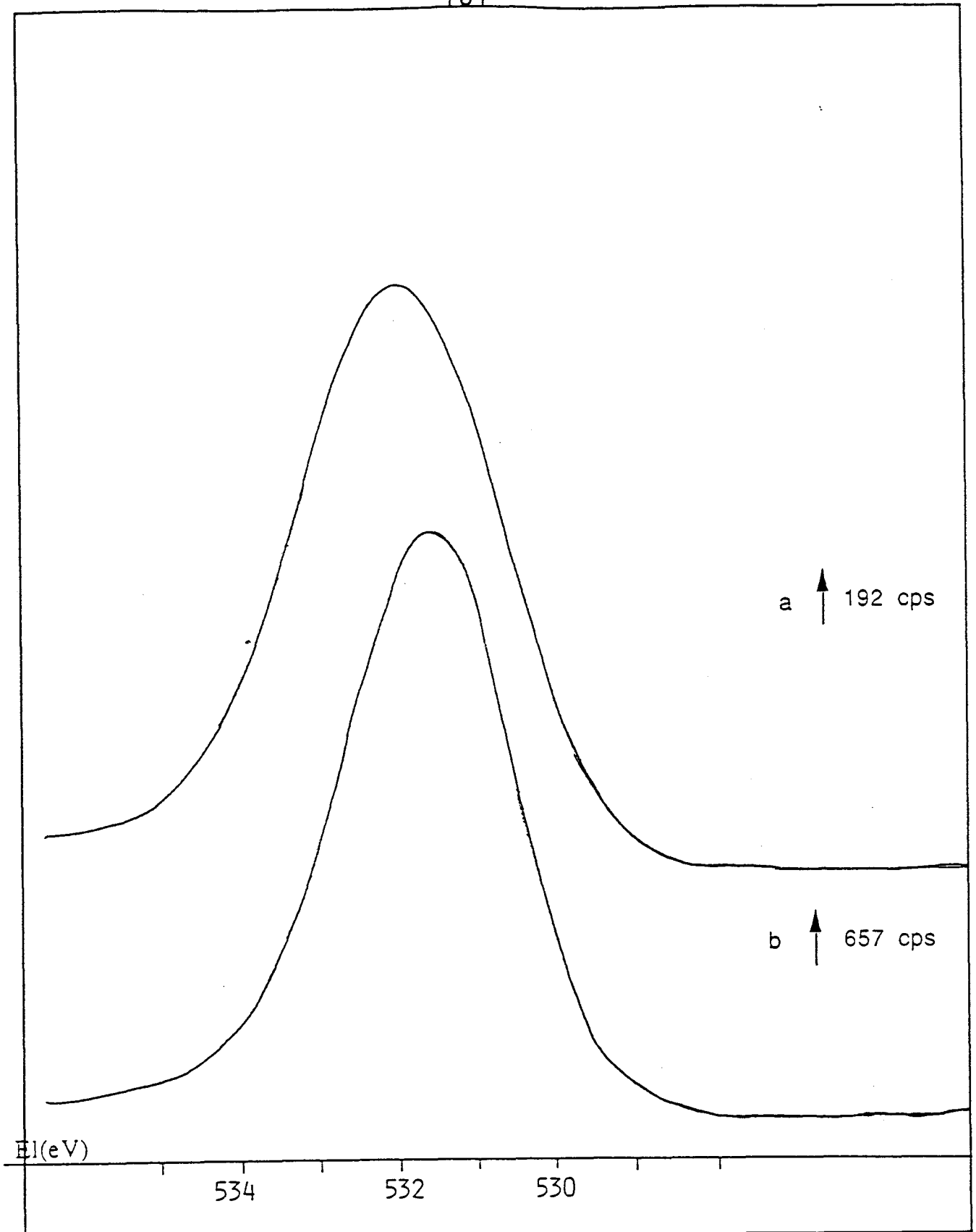


Figure III 22 Photocurrents du niveau O1s dans les catalyseurs KSAR(a) et KSA(b)

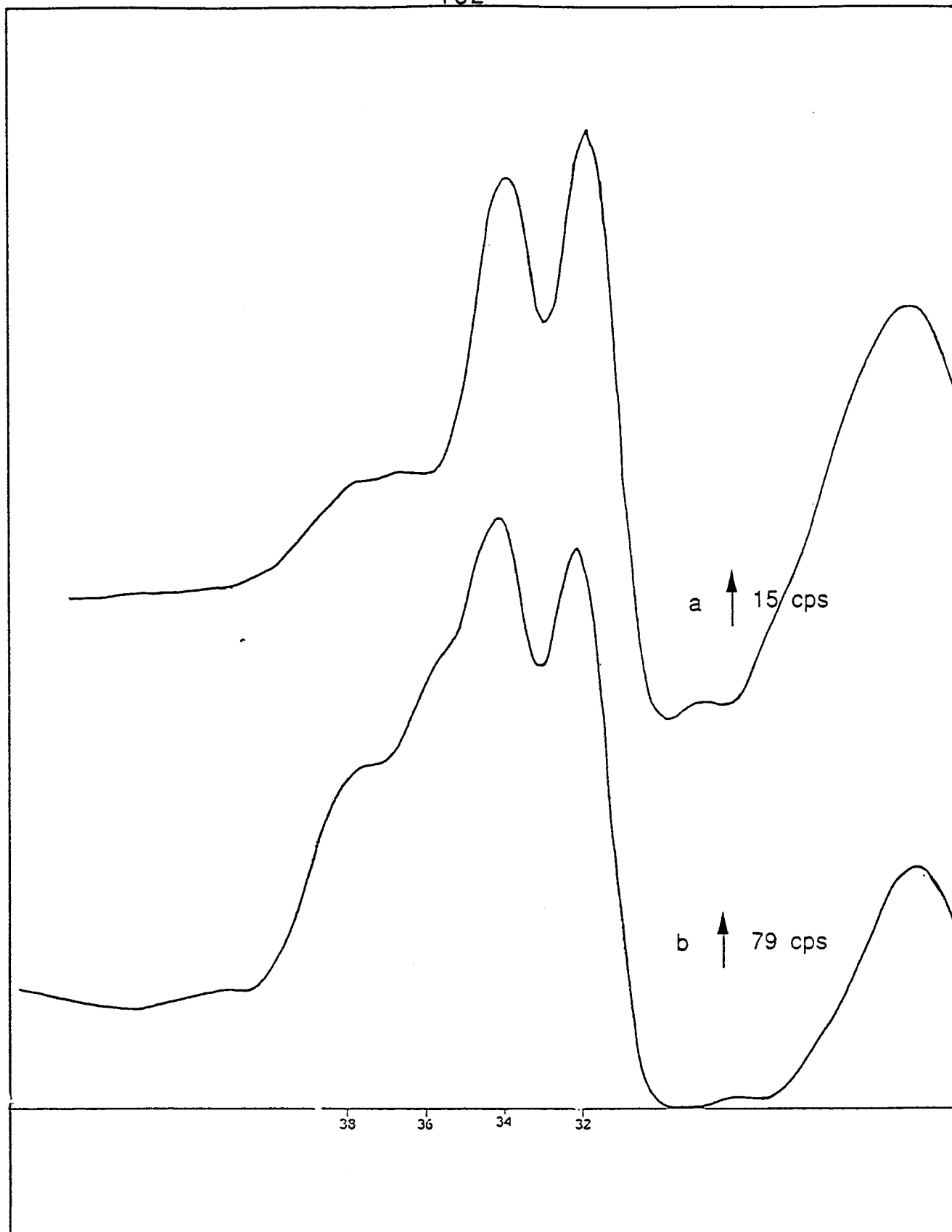


Figure III 23 Photopics du niveau W4f dans les catalyseurs KSAR(a) et KSA(b)

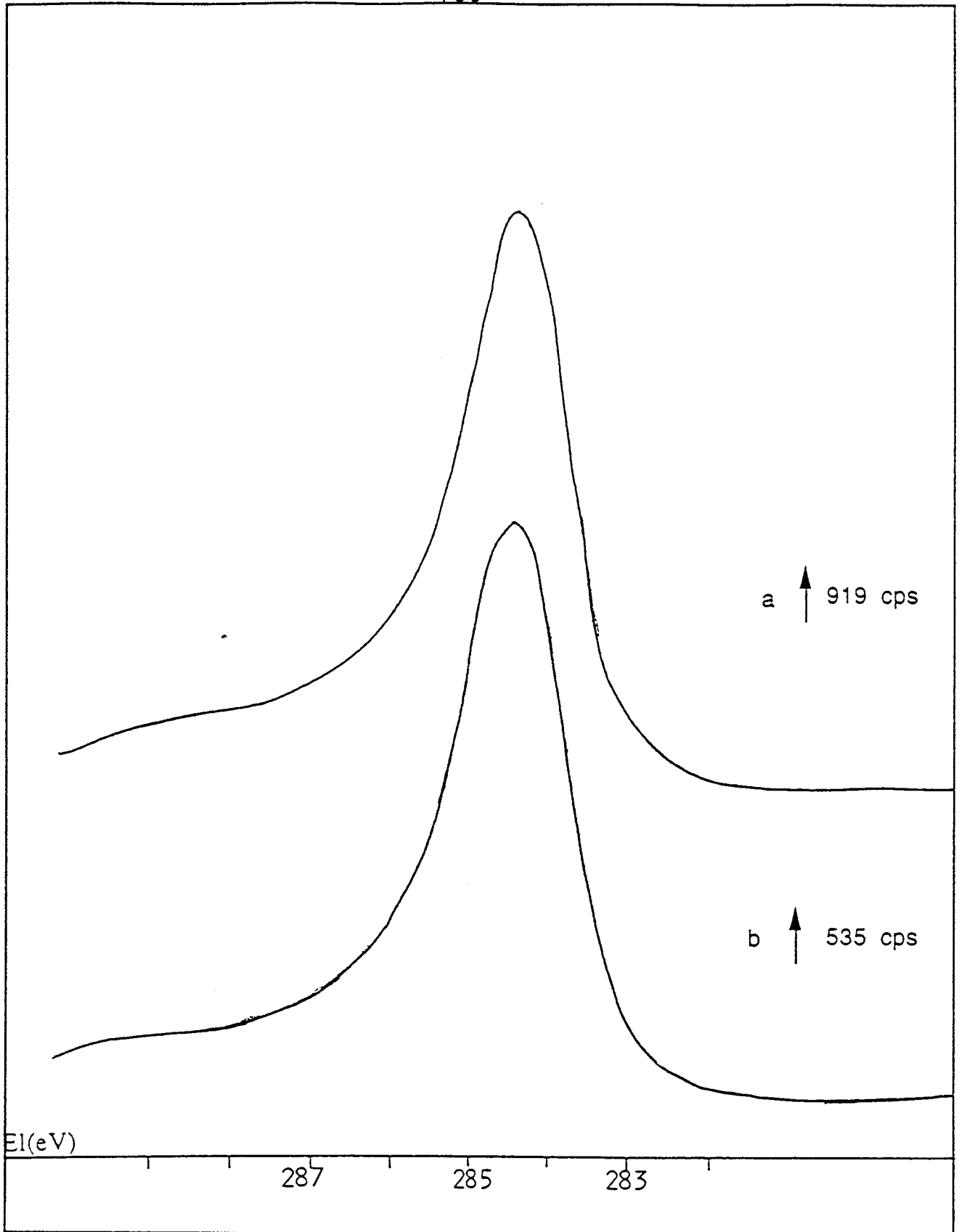


Figure III 24 Photopics du niveau C1s dans les catalyseurs KSAR(a) et KSA(b)

De même les pics du niveau 1s de l'oxygène (figure III-22) sont caractérisés par des largeurs à mi-hauteur différentes : 3 eV pour KSAR et 2,6 eV pour KSA. Ceci indique également la présence de plusieurs types d'oxydes d'aluminium.

Les signaux C1s (figure III-24) sont semblables : étroits et intenses, ils ne dénotent la présence de carbone libre.

Quant aux spectres des niveaux W4f ils montrent tous deux la présence d'un doublet correspondant à une phase carbure, associée comme d'habitude à une ou des phases oxydes.

Ici se pose le choix d'une référence pour le calcul des énergies de liaison : on peut prendre le carbone libre à une énergie de liaison de 285 eV comme nous l'avons fait dans ce qui précède ou comme c'est généralement le cas pour les catalyseurs supportés sur alumine prendre le niveau Al2p de l'alumine (1er type d'Al pour KSAR) à 74,8 eV.

Nous avons essayé successivement les 2 possibilités, les résultats correspondant aux énergies de liaisons des différents niveaux sont reportés dans le tableau III-5.

On peut voir que suivant la référence choisie les énergies de liaison sont différentes. Si l'on prend comme nous l'avons fait jusqu'alors l'énergie de liaison du niveau C1s du carbone libre, on voit que l'énergie de liaison de Al2p dans l'alumine est plus élevée que celles trouvées habituellement. D'autre part l'énergie de liaison du W4f_{7/2} correspondant à la phase carbure est elle aussi un peu plus élevée que celles obtenues sur les carbures massiques. Ceci pourrait résulter d'une interaction entre le carbure de tungstène et le support alumine.

Par contre si la référence des énergies de liaisons est l'Al2p à 74,8 eV, alors l'énergie de liaison du niveau W4f_{7/2} carbure correspond aux valeurs déjà trouvées pour les carbures massiques. Par contre l'énergie de liaison du niveau C1s du carbone libre est à une valeur plus faible voisine de 284,4 eV.

Il est possible que dans ces conditions la majeure partie du carbone libre se trouve sur le support et soit dans un état un peu différent que celui qui était déposé sur les carbures massiques.

L'analyse quantitative (tableaux III-1 et III-2, pages 150 et 151) montre le gros excès de carbone en surface (rapports C/W égaux à 35 et 405 pour KSA et KSAR respectivement), encore plus important que celui correspondant à la composition massique (9,8 et 30,0). On observe la même variation et le même écart pour le rapport C/Al. Le rapport O/W n'est pas significatif puisque la majorité des atomes d'oxygène sont inclus dans des phases alumine. Par contre le rapport W/Al est relié à la dispersion des atomes de tungstène à la surface de l'alumine. La variation de W/Al de 0,05 à 0,02 en passant de KSA carburé à 900°C à KSAR carburé à 1000°C montre sans doute le frittage de la phase carbure à plus haute température (1000°C).

Tableau III 5 Energies de liaison de C1s, Al2p, O1s et W4f dans les carbures supportés sur alumine

Référence	C1s à 285 eV ,		Al2p à 74,8	
Niveau X.P.S	KSAR	KSA	KSAR	KSA
C1s	285	285	284,35	284,40
Al2p	75,4	75,4	74,8	74,8
O1s	232,5	532,15	531,9	531,6
W4f(phase carbure)	32,6	32,75	32,0	32,2

En revenant au rapport C/W de surface de l'échantillon KSA réduit à 900°C (C/W = 35) et en comparant sa valeur avec celle d'un autre échantillon (KB5) carburé à 900°C, dont l'étude se trouve dans le chapitre suivant, pour lequel ce rapport C/W est de 12,5 (par analyse chimique : C/W = 2,6) (tableau IV-9), on voit que C/W est bien plus grand pour l'échantillon supporté sur alumine. Il est vraisemblable que cet effet ne soit qu'apparent, car une grande partie du carbone libre doit se trouver à la surface de l'alumine, comme nous l'avons fait remarquer précédemment.

Le tableau III-2 montre que le pourcentage de phase carbure est plus faible pour l'échantillon KSA ($W_c/W_t = 0,54$) que pour le KSAR ($W_c/W_t = 0,80$). La plus forte réoxydation de la phase carbure du KSA est sans doute à relier à la plus faible teneur en carbone libre sur les particules de carbure qui par conséquent, joue moins bien son rôle protecteur. Elle peut aussi être reliée à une plus faible taille de particules de carbure (donc à un plus fort rapport surface /volume).

c) Chimisorption de CO

Après traitement sous flux d'hydrogène à 800°C (débit = 6 l/h pendant 12 heures), et dégazage à 400°C les quantités chimisorbées sont de 0,62 μ moles CO/g de catalyseur pour KSAR et de 7 μ moles CO/g de catalyseur pour KSA soit 4,3 et 49 mole de CO adsorbées par gramme de carbure de tungstène et 0,26 et 3 m²/g de surface de phase active.

La surface de la phase active dans l'échantillon KSAR carburé à 1000°C est donc nettement plus faible que celle du KSA carburé à 900°C, ce qui est en bon accord avec l'analyse X.P.S. qui montrait que le rapport W/Al relié à la dispersion du tungstène est nettement plus faible sur KSAR que sur KSA. Comme on l'a déjà signalé ceci est vraisemblablement dû, au moins en partie, à un frittage plus important à 1000 qu'à 900°C. Il est aussi possible qu'à cause de la grande quantité de carbone libre, celui-ci n'ait pas été complètement éliminé par le prétraitement sous hydrogène.

L'aire active dans le solide KSA est de façon significative plus grande que celle des autres solides étudiés précédemment. Le fait de déposer le précurseur sur un support d'alumine semble donc améliorer l'aire active. Il est d'ailleurs possible que la différence entre cet échantillon supporté et les massiques soit en réalité plus importante si l'excès de carbone libre n'a pas été complètement éliminé. Par ailleurs une carburation à plus basse température par exemple à 800°C, température à laquelle il semblerait que la carburation soit complète d'après les résultats de réaction thermoprogrammée, serait susceptible de conduire à une surface de la phase active du carbure de tungstène encore plus importante.

CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre sur l'influence de la teneur en méthane dans le mélange carburant, de la présence du nickel ou d'un support sur la carburation du tungstène nous avons vu qu'en carburant avec un mélange méthane-hydrogène à plus faible teneur en méthane, la vitesse de carburation du tungstène métal est réduite, mais le dépôt de carbone libre en surface est plus faible. L'aire active du solide obtenu (mesurée après nettoyage à l'hydrogène à 550°C) est du même ordre de grandeur que pour les carbures de tungstène préparés à partir d'un mélange à 20 % de méthane. Il semblerait qu'une durée de carburation supérieure à 5 heures soit nécessaire à 800°C afin d'obtenir une carburation totale en WC avec un mélange à 10 % en méthane. En effet après 5 heures de carburation à 800°C le carbure obtenu est légèrement sous stoechiométrique : C/W de 0,9 pour la composition massique. Il faut remarquer cependant que ce défaut de carbone ne semble pas se manifester en surface.

L'addition de nickel (2,9 ou 24 % en atomes) au tungstène ne modifie que peu la vitesse de carburation de ce dernier. Elle entraîne par contre la formation d'un fort dépôt de carbone libre, d'autant plus grand que la teneur en nickel est importante. Le nickel semble inclus dans des phases carbures mixtes de nickel et de tungstène (plutôt dans des structures de type W_2C que la présence de nickel stabiliserait) bien que aux températures de carburation employées ici (800°C) le carbure de nickel ne soit pas stable. L'aire active des solides obtenus n'est pas très différente de celles des carbures de tungstène massiques. La présence de nickel ne semble par conséquent pas très favorable.

Si l'on supporte le précurseur sur un support d'alumine, la température de début de carburation semble du même ordre de grandeur que pour les solides massiques (600°C pour les solides préalablement réduits et 650-660°C sans réduction préalable). A partir de 800°C on observe une forte consommation de méthane, bien plus importante que pour les solides massiques, sans doute due au cracking du méthane sur l'alumine. Ceci entraîne un fort dépôt de carbone libre. Il semblerait cependant qu'une grande partie de ce carbone libre soit sur le support. Vers 800°C, la carburation du tungstène semble pratiquement totale, et il est vraisemblable qu'une carburation à 800°C dans un mélange à 20 % de méthane dans l'hydrogène, conduise à la formation d'un WC sur alumine sans trop de carbone libre à la surface du carbure. L'aire spécifique du carbure de tungstène supporté obtenu après réduction à 900°C est légèrement plus importante que celle des carbures massiques. Le fait de supporter le carbure du tungstène sur de l'alumine qui ne semble pas rendre plus difficile la carburation des précurseurs par un mélange CH_4-H_2 et conduit à des solides de plus grande aire active semble donc favorable.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE MAXIMUM DE

CARBURATION SUR LA CARBURATION DU TUNGSTENE

Dans le chapitre I, nous avons noté qu'il était possible de préparer des carbures de tungstène de stoechiométrie variables selon la température de carburation.

Ainsi nous avons préparé des catalyseurs par carburation directe de l'oxyde de tungstène WO_3 à différentes températures, ce qui a constitué la série KB. Le tableau IV-1 reprend les conditions de préparation de cette série.

Le tableau IV-2 résume les conditions de préparation de la série KR préparée par carburation du tungstène métal (WO_3 réduit sous hydrogène à $600^\circ C$).

Dans ces 2 séries le mélange carburant utilisé était de 20 % en méthane dans l'hydrogène.

IV-1 CARBURATION ENTRE $600^\circ C$ ET $660^\circ C$:

a) Préparation :

Le catalyseur KR7 a été préparé à partir de 2,51 g d'oxyde WO_3 . Cet échantillon est traité sous flux d'azote (2,8 l/h) en programmation de température 30 K/h jusqu'à $500^\circ C$ puis en isotherme à $500^\circ C$ pendant 4 heures, ensuite refroidi sous courant d'azote. La réduction est effectuée sous courant d'hydrogène (2,3 l/h) à un gradient de 30 K/h jusqu'à $600^\circ C$ et en isotherme à $600^\circ C$ pendant 10 heures. Après refroidissement sous hydrogène jusqu'à $120^\circ C$ environ, le traitement carburant est réalisé par le mélange CH_4 (20 %)/ H_2 à un débit total de 2,9 l/h à 30 K/h jusqu'à $600^\circ C$ et pendant 10 heures à cette température. Le catalyseur est ramené à la température ambiante sous flux d'hydrogène pur et à la suite d'un balayage à l'azote pendant 0,5 heure il est passivé par un mélange à 2 % d'oxygène dans l'azote à un débit total de 2,4 l/h pendant 2 heures.

Les raies du diagramme de diffraction de rayons X du KR7 sont nombreuses et souvent de faible intensité. Les plus nettes sont reprises dans le tableau IV-3 et comparées aux diagrammes de diffraction de WO_2 . On voit la bonne correspondance entre les raies observées et celles du WO_2 de référence. Nous n'avons par contre observé aucune diffraction nette caractéristique d'un carbure WC ou W_2C .

Cependant, cet échantillon ayant été stocké pendant plusieurs mois avant caractérisation physico-chimique, nous avons refait un autre essai de carburation à $600^\circ C$ avec l'échantillon KB7 qui est préparé en traitant 3,14 g d'oxyde WO_3 sous courant d'azote à 9,7 l/h en programmation linéaire de température (50 K/h) jusqu'à $550^\circ C$ et pendant 10 heures à cette température. Après refroidissement, le catalyseur est soumis au mélange carburant à un débit total de 10,03 l/h et la température est portée de la température ambiante à $600^\circ C$ à un gradient de 50 K/h puis en isotherme à $600^\circ C$ pendant 33 heures. A la suite du refroidissement sous mélange carburant jusqu'à la température ambiante, le réacteur est balayé par un courant d'azote (8,5 l/h) pendant 3 heures puis passivé par un mélange air-azote à 0,5 % d'oxygène pendant une nuit.

Tableau IV 1 Conditions de préparation de la série KB

Catalyseur	Précurseur masse (g)	préparation				post-traitement			refroidissement sous	passivation		
		D(l/h)	T°C	G(K/h)	Durée(h)	D(l/h)	T°C	Durée(h)		D(l/h)	O%	Durée(h)
KB1	métatungstate d'ammonium 3,5128	TN 10,02	550	50	10	8,3	800	5	H ₂	10	1	n
		TC 10,40	900	50	10							
KB2	WO ₃ 3,0000	TN 10,75	500	50	10	8,3	800	14	H ₂	10	1	n
		TC 10,47	900	50	10							
KB3	WO ₃ 4,6304	TN 10,88	550	50	10	8,2	800	6	H ₂	7	1	15
		TC 10,23	833	30	10							
KB4	WO ₃ 3,5533	TN 10,75	550	50	10	8,2	800	6	H ₂	8,8	2	6
		TC 10,32	900	(a)	6(a)							
KB5	WO ₃ 3,7243	TN 10,41	550	50	10				CH ₄ +H ₂	10	0,6	6
		TC 10,03	900	(a)	6(a)							
KB6	WO ₃ 3,1110	TN 10,11	550	50	10				CH ₄ +H ₂	10,3	0,6	15
		TC 10,32	630	+	28							
KB7	WO ₃ 3,1421	TN 9,73	550	50	10				CH ₄ +H ₂	8,5	0,5	15
		TC 10,03	600	50	33							
KB8	WO ₃ 3,3757	TN 10,23	550	50	10				CH ₄ +H ₂	8,9	1,3	15
		TC 10,91	730	50	10							

TN = traitement sous N₂

TC = traitement carburant

G = gradient de température

(a) = tableau IV 13

O% = O₂(%)/N₂

Tableau IV 2 conditions de préparation de la série KR

Catalyseur	masse . g	préparation			refroidissement sous		passivation			
		D(l/h)	T°C	G(K/h)	Durée(h)	D(l/h)	O%	Durée(h)		
KR1	3,5304	TN	10,06	550	50	10	CH ₄ +H ₂	10,1	1,6	15
		TR	8,22	600	50	11				
		TC	10,98	900	(a)	15(a)				
KR3	3,2690	TN	9,95	550	50	10	CH ₄ +H ₂	11,0	1,4	15
		TR	8,02	600	50	10				
		TC	10,23	800	50	10				
KR7	2,5064	TN	2,40	500	30	4	H ₂	2,4	2,0	12
		TR	2,30	600	30	10				
		TC	2,86	600	30	10				
KR8	4,7918	TN	2,69	500	30	4	H ₂	3,0	1,0	3
		TR	2,38	600	30	10				
		TC	3,08	800	30	10				
KR9	5,1990	TN	2,50	500	30	10	CH ₄ +H ₂	3,0	2,0	15
		TR	2,70	600	30	10				
		TC	3,38	700	30	10				
KR10	4,3215	TN	3,03	500	60	16	H ₂	3,7	0,5	24
		TR	3,91	600	60	16				
		TC	5,04	800	60	20				
KR11	4,3545	TN	3,56	500	60	14	H ₂	3,5	2,0	15
		TR	3,64	600	60	12				
		TC*	3,08	800	60	5				

TN = traitement sous N₂ TR = réduction TC = traitement carburant (a) = tableau IV 13 (*) = CH₄(10%)/H₂
O% = O₂ %/N₂

Tableau IV 3 caractérisation par diffraction de rayons X de KR7

KR7		WO2 5-431				
d(Å)	I	d(Å)	I	h	k	l
3,455	F	4,78	15	0	0	1
		3,45	100	1	1	0
				1	1	1
		2,828	20	2	0	1
		2,446	45	0	2	0
2,42	F	2,436	55	2	0	0
		2,428	20	2	0	2
		2,418	80	1	1	1
		2,393	50	0	0	2
		2,181	15	1	2	1
				2	1	0
		2,150	10	0	1	2
		1,847	20	2	2	1
		1,827	20	2	0	1
		1,731	40	3	1	1
1,729	F	1,724	65	2	2	0
1,708	m	1,709	45	0	2	2
		1,698	50	1	1	3
1,545	m	1,593	10	0	0	3
		1,545	50	1	3	1
		1,537	40	3	0	3
		1,464	20	2	2	1
1,401	m	1,412	15	4	0	2
		1,406	45	1	3	1
1,394	f	1,391	15	2	0	2
		1,387	20	2	0	4
		1,354	15	4	0	1
				4	0	3
1,298	tf	1,297	20	3	1	1
1,286	tf	1,284	25	1	1	3
1,226	m	1,222	45			
1,216	m	1,215	5	4	0	4
		1,212	20	1	3	3
		1,209	10	2	2	2
		1,207	25	2	2	4

F = forte m = moyenne
 tf = très faible f = faible

Le pourcentage de carbone dans le catalyseur KB7 déterminé par analyse chimique est de 2,63 %, ceux de l'oxygène et du tungstène sont respectivement de 5,36 % et 92,85 % ce qui correspond à la formule chimique globale $WC_{0,43}O_{0,66}$.

Le diagramme de diffraction de l'échantillon KB7 n'est pas très net et montre des phases assez mal cristallisées. Nous avons néanmoins essayé d'estimer les distances interréticulaires. Celles-ci sont reportées dans le tableau IV-4. Elles sont assez peu précises, on distingue cependant certaines raies qui correspondent assez bien à W_2C , d'autres raies n'ont pu être attribuées sans ambiguïté. La raie de distance interréticulaire de 2,25 Å pourrait être due à W métal (2,238 Å $I/I_0 = 100$) et celles à 2,16 et 2,14 Å à un oxycarbure de tungstène $W_2(C,O)F$ - (2,12 Å $I/I_0 = 80$), dans ce dernier cas cependant il ne semble pas que l'on observe la diffraction de $W_2(C, O)F$ à 2,44 Å d'intensité relative 100 %.

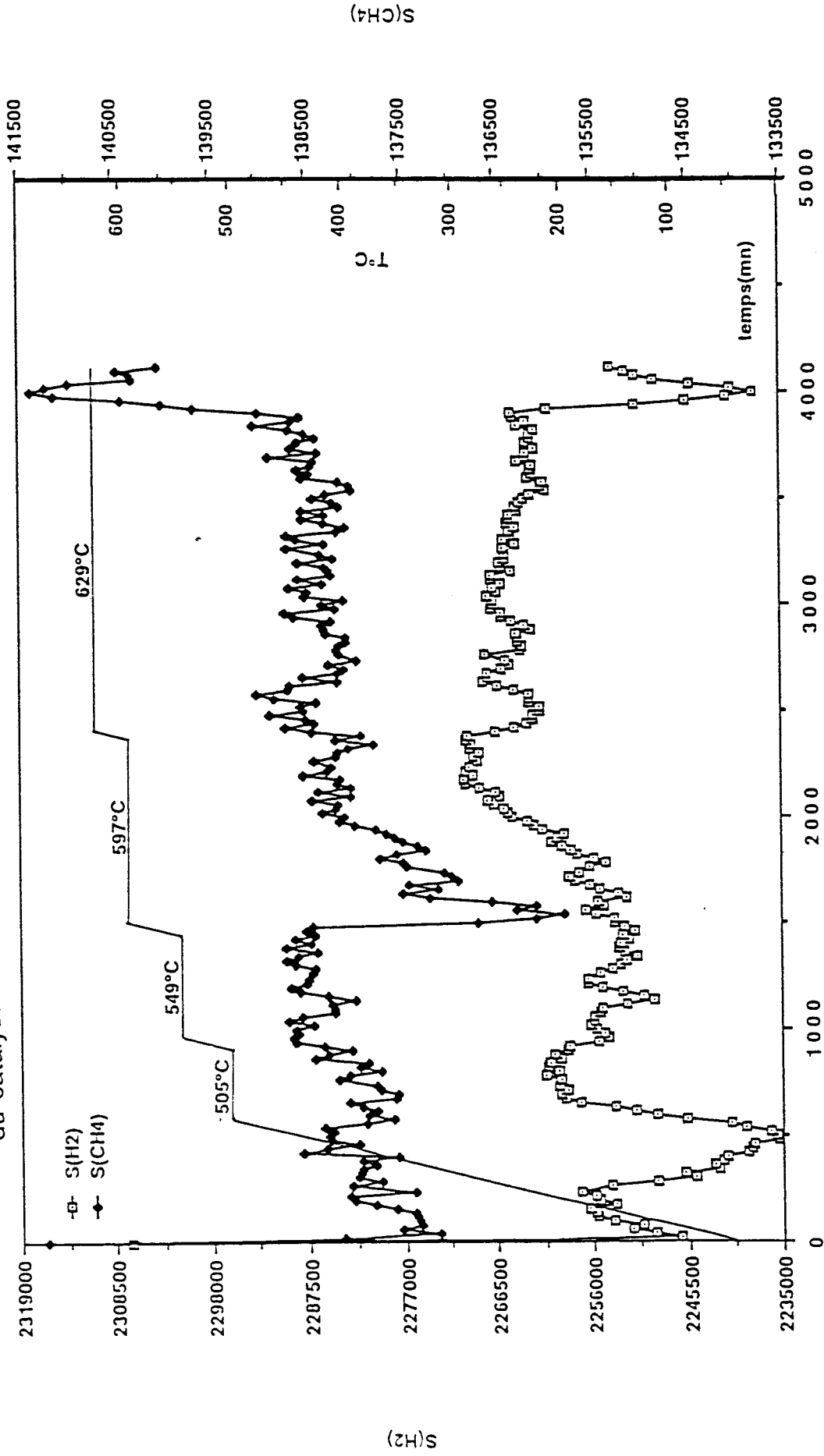
Il semble donc que, en accord avec la formule chimique que nous ayons un mélange de phases contenant du tungstène sous différentes formes : W_2C , W métal, oxycarbures de W etc...

La température de 600°C ne semble donc pas suffisante dans une carburation sous mélange 20 % CH_4/H_2 même pendant 33 heures pour obtenir l'hémicarbure W_2C bien pur. Nous avons donc réalisé un autre essai de carburation à 630°C toujours sous le mélange 20 % CH_4/H_2 , ainsi nous avons préparé le catalyseur KB6 en traitant 3,11 g d'oxyde de tungstène WO_3 dans les conditions reportées au tableau IV-1. Après un traitement sous flux d'azote à 10,1 l/h en programmation de température 50 K/h, suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'étape de carburation par le mélange carburant à 10,3 l/h est réalisée à un gradient de 100 K/h jusqu'à 500°C puis en isotherme à 500°C, 549°C, 597°C et 629°C respectivement pendant 6 heures, 9 heures, 16 heures et 28 heures. Après refroidissement sous mélange carburant jusqu'à la température ambiante et balayage par l'azote, le catalyseur est passivé par le mélange 0,6 % O_2/N_2 à 10,3 l/h pendant 15 heures.

La figure IV-1 montre les variations des pressions partielles de méthane et d'hydrogène. On peut noter que vers 300°C la pression d'hydrogène décroît notablement après être passée par un minimum croît à nouveau pour rejoindre sensiblement la courbe d'évolution initiale jusqu'à la fin du palier à 500°C. Lorsque la température est portée de 500 à 549°C, la pression d'hydrogène décroît à nouveau légèrement, se stabilise sensiblement, même lors de la montée de 549 à 597°C, puis croît lentement jusqu'à la fin du palier à 597°C. Ces phénomènes sont à relier à la réduction des oxydes de tungstène : de 300 à 500°C on observe une première phase de réduction qui conduit sans doute à WO_2 ; lorsque la température croît à nouveau alors commence la réduction de WO_2 en W métal qui se poursuit pendant environ 20 heures.

La pression de méthane évolue lentement de façon plus ou moins monotone jusqu'à

Figure IV 1 Variations des pressions partielles de CH₄ et de H₂ pendant la carburation du catalyseur KB6



ce que la température ait atteint 597°C. Là elle décroît brutalement, passe par un minimum puis croît lentement jusqu'à se stabiliser sensiblement. On voit là la manifestation de la carburation du tungstène.

L'intégration du "pic" de consommation de méthane dans la courbe X/No (figure IV-2) nous permet d'estimer qu'environ 7×10^{-3} mole de méthane a été consommée par $1,34 \times 10^{-2}$ mole de tungstène dans l'échantillon, soit un rapport C/W égal à 0,52 qui correspond assez bien à la stoechiométrie W_2C . L'analyse chimique réalisée après plus d'un an de stockage à l'air a donné une formule moyenne : $WC_{0,44}O_{1,1}$.

Les raies caractéristiques du diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon KB6 ont été reportées dans le tableau IV-4. On y retrouve la majorité des raies intenses des carbures W_2C . Etant donné le peu de différence qui existe entre le diagramme de diffraction de rayons X αW_2C hexagonal et de βW_2C orthorhombique il est difficile de savoir avec certitude si nous avons ici la phase hexagonale ou la phase orthorhombique. Il semblerait cependant que, à la fois les distances interréticulaires et les intensités relatives pour le KB6 soient un peu plus proches des valeurs données pour W_2C orthorhombique. Signalons la présence de 3 raies de diffraction supplémentaires que nous n'avons pas su attribuer.

Enfin pour mieux cerner les conditions d'obtention de W_2C , un dernier échantillon (KBx) a été carburé dans des conditions analogues à celles qui ont été décrites ci-dessus mais la température finale de carburation a été maintenue à 660°C pendant environ 10 heures. Enfin l'échantillon a été refroidi sous courant d'hydrogène, balayé par l'azote avant d'être passivé selon la méthode habituelle.

L'analyse chimique de ce solide conduit à la formule globale moyenne de $WC_{0,52}O_{0,50}$.

Le diagramme de diffraction de rayons X de cet échantillon comporte de nombreuses raies assez fines et bien nettes. Ces raies caractéristiques sont reportées dans le tableau IV-5 avec celles de W_2C hexagonal et orthorhombique de référence. On peut dire avec certitude que le solide KBx est bien un hémicarbure W_2C .

b) Caractérisations de surface :

Les photopics C1s, W4f et O1s relatifs aux échantillons KR7, KB7, KB6 et KBx sont représentés dans les figures IV-3 à IV-7.

Pour le solide KR7, le signal C1s présente 1 seul pic de largeur à mi-hauteur 2,1 eV qui correspond au carbone de pollution. Aucun épaulement ne semble déceler la présence de carbone carbure en proportion notable. D'ailleurs le signal W4f montre bien l'absence de toute forme réduite du tungstène, puisque le pic de plus faible énergie de liaison se trouve à 33,6 eV, valeur proche de celle attribuée dans la littérature à W^{+4}

Figure IV 2 Evolution du taux de transformation de méthane pendant la carburation du catalyseur KB6

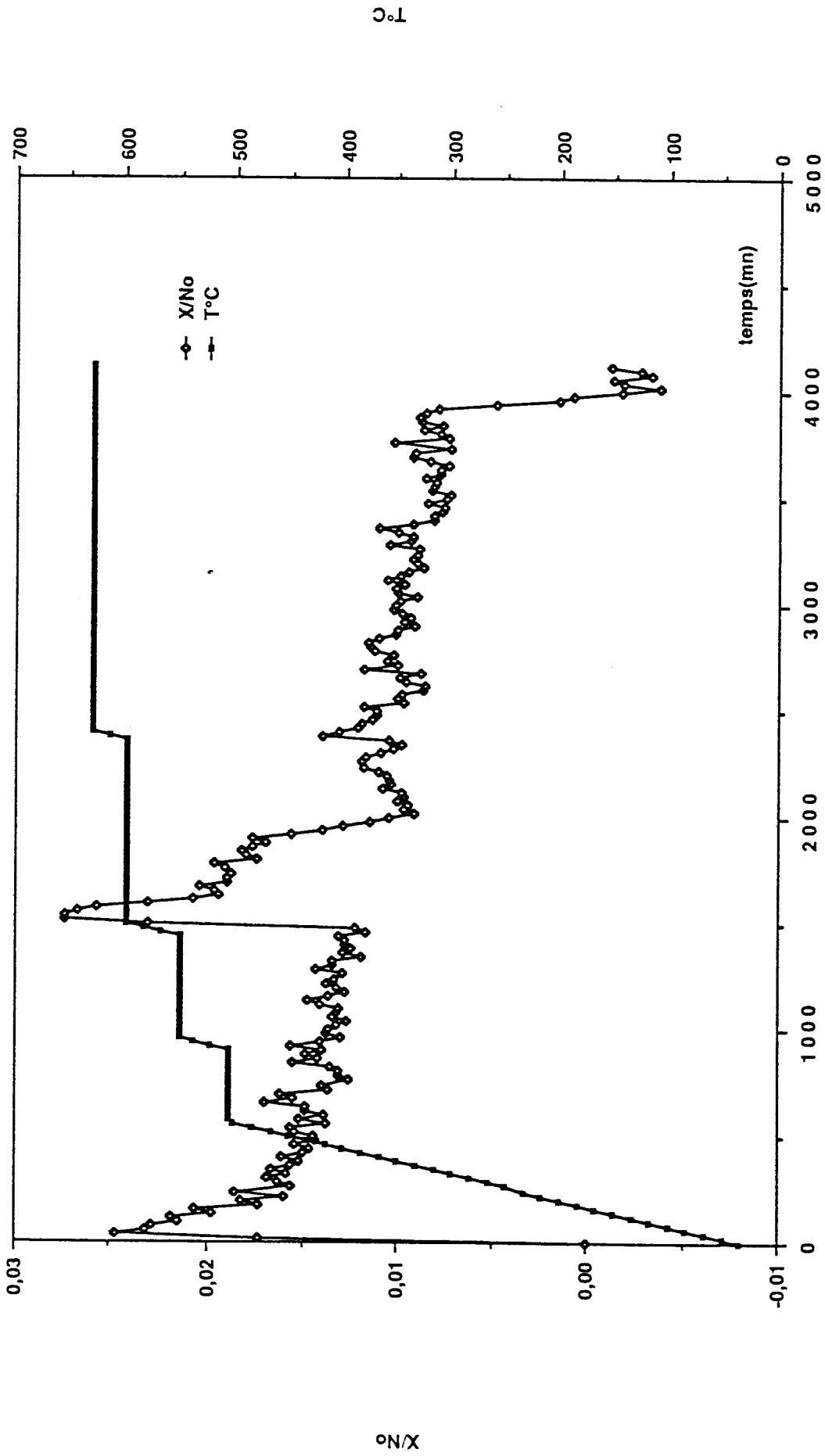


Tableau IV 4 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs KB6 et KB7

KB7		KB6		α W ₂ C 2-1134			β W ₂ C 20-1315			WC 5-728								
d(Å)	l	d(Å)	l	d(Å)	l	h	k	l	d(Å)	l	h	k	l	d(Å)	l	h	k	l
2,63	m	2,60	f	2,60	50	1	0	0	2,60	40	0	2	1	2,83	70	0	0	1
		2,526	m								0	0	2	2,51	80	1	0	0
		2,36	f	2,36	40	0	0	2	2,36	35	2	0	0					
2,36	m																	
2,276	TF	2,279	F	2,27	100	1	0	1	2,27	100	1	2	1					
2,270	f										1	0	2					
2,25	f																	
2,16	f																	
2,14	f													1,87	100	1	0	1
				1,74	40	1	0	2	1,75	35	2	2	1					
		1,661	f								2	0	2					
		1,501	f	1,49	60	1	1	0	1,50	30	0	4	0					
											0	2	3					
		1,409	f															
1,47	m													1,45	60	1	1	0
		1,347	f	1,34	50	1	0	3	1,35	40	3	2	1	1,42	50	0	0	2
											3	0	2					
				1,29	40	2	0	0	1,30	10	0	4	2	1,29	70	1	1	1
1,26	f	1,272	f	1,26	50	1	1	2	1,26	40	2	4	0	1,26	60	2	0	0
											2	2	3					
				1,25	50	2	0	1	1,25	30	1	4	2					
											1	0	4					
.m.;														1,23	70	1	0	2

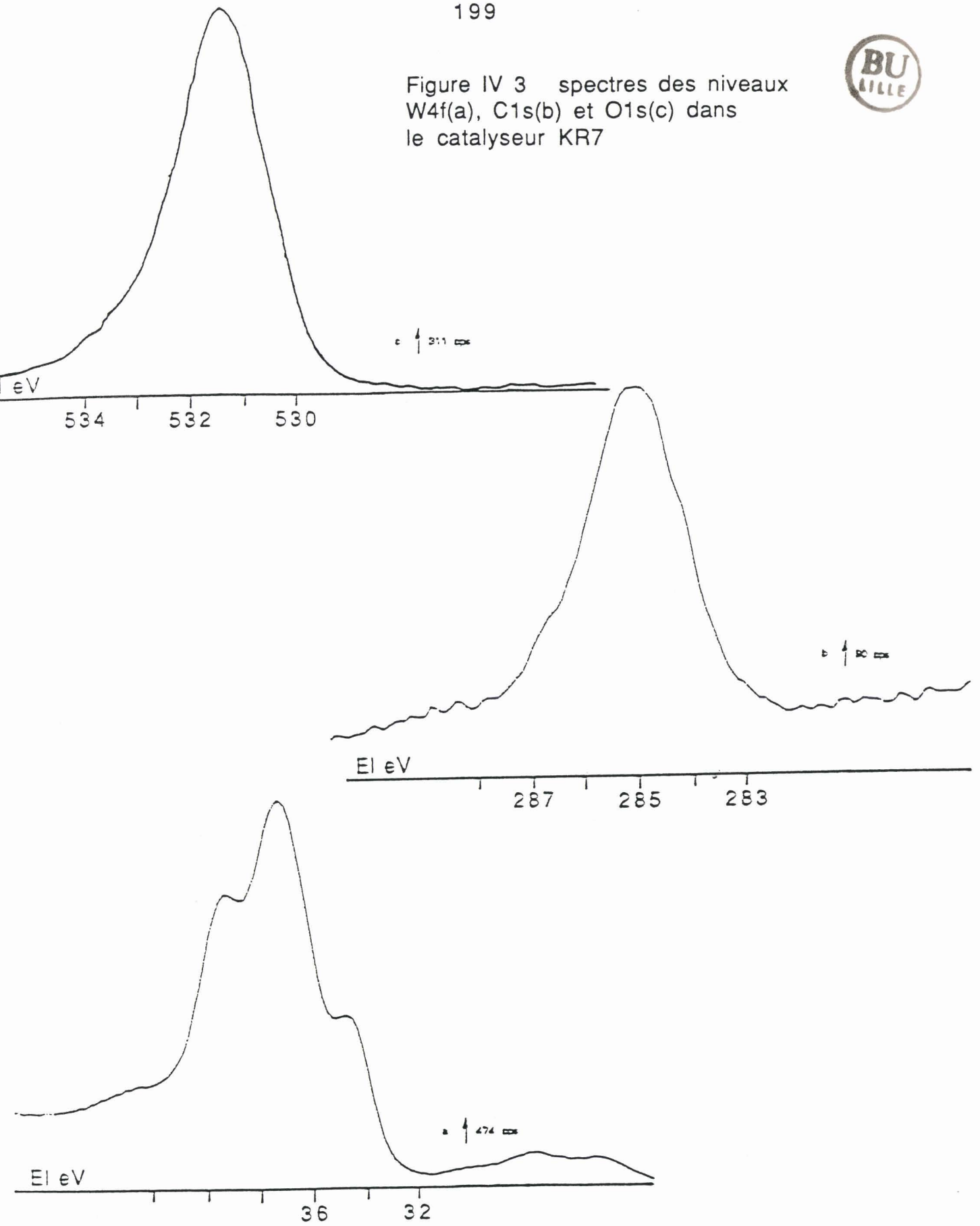
Tableau IV 5 caractérisation par diffraction de rayons X
du catalyseur KBx

KBx		α W ₂ C 2-1134					β W ₂ C 20-1315				
d(Å)	l	d(Å)	l	h	k	l	d(Å)	l	h	k	l
2,597	m	2,60	50	1	0	0	2,696	40	0	2	1
2,381	m	2,36	40	0	0	2	2,363	35	0	0	2
2,284	F	2,27	100	1	0	1	2,276	100	2	0	0
									1	2	1
1,749	f	1,74	40	1	0	2	1,774	35	1	0	2
									2	2	1
1,506	F	1,49	60	1	1	0	1,502	30	2	0	2
									0	4	0
1,351	m	1,34	50	1	0	3	1,348	40	0	2	3
									3	0	2
1,271	F	1,29	40	2	0	0	1,299	10	3	0	2
1,261	m	1,26	50	1	1	2	1,268	40	0	4	2
									2	4	0
		1,25	50	2	0	1	1,253	30	2	2	3
									1	4	2
		1,18	20	0	0	4	1,183	15	1	0	4
							1,140	5	4	0	0
		1,13	20	2	0	2	1,139	10	2	4	2
		1,09	20	1	1	3			2	0	4
		1,07	60	1	0	4	1,077	20	4	2	1
									4	0	2
							1,004	30	3	4	2
		1,00	60	2	0	3	1,003	20	3	0	4
		0,98	60	2	1	0	0,984	20	0	6	1
							0,983	20	0	0	4
							0,982	20	0	2	5
0,962	m	0,96	80				0,963	30	1	6	1
							0,962	50	1	2	5
0,931	m	0,93	80				0,929	45	4	4	0
									4	2	3
		0,91	70				0,908	30	2	6	1
									2	4	4
		0,89	70				0,907	30	2	2	5
		0,88	60				0,889	50	5	2	1
									5	0	2
0,879	F	0,87	70				0,875	20	4	4	2
							0,874	10	4	0	4
							0,867	25	0	6	3
0,849	m						0,866	25	0	0	6
							0,834	50	3	6	1
									3	4	4
0,825	m	0,83	100				0,833	40	3	2	5
0,814	f	0,82	100				0,814	40	2	6	3
							0,813	40	2	0	6
0,795	m	0,79	80				0,788	40	6	0	0
		0,79	80								

F = forte m = moyenne
 tf = très faible f = faible



Figure IV 3 spectres des niveaux
W4f(a), C1s(b) et O1s(c) dans
le catalyseur KR7



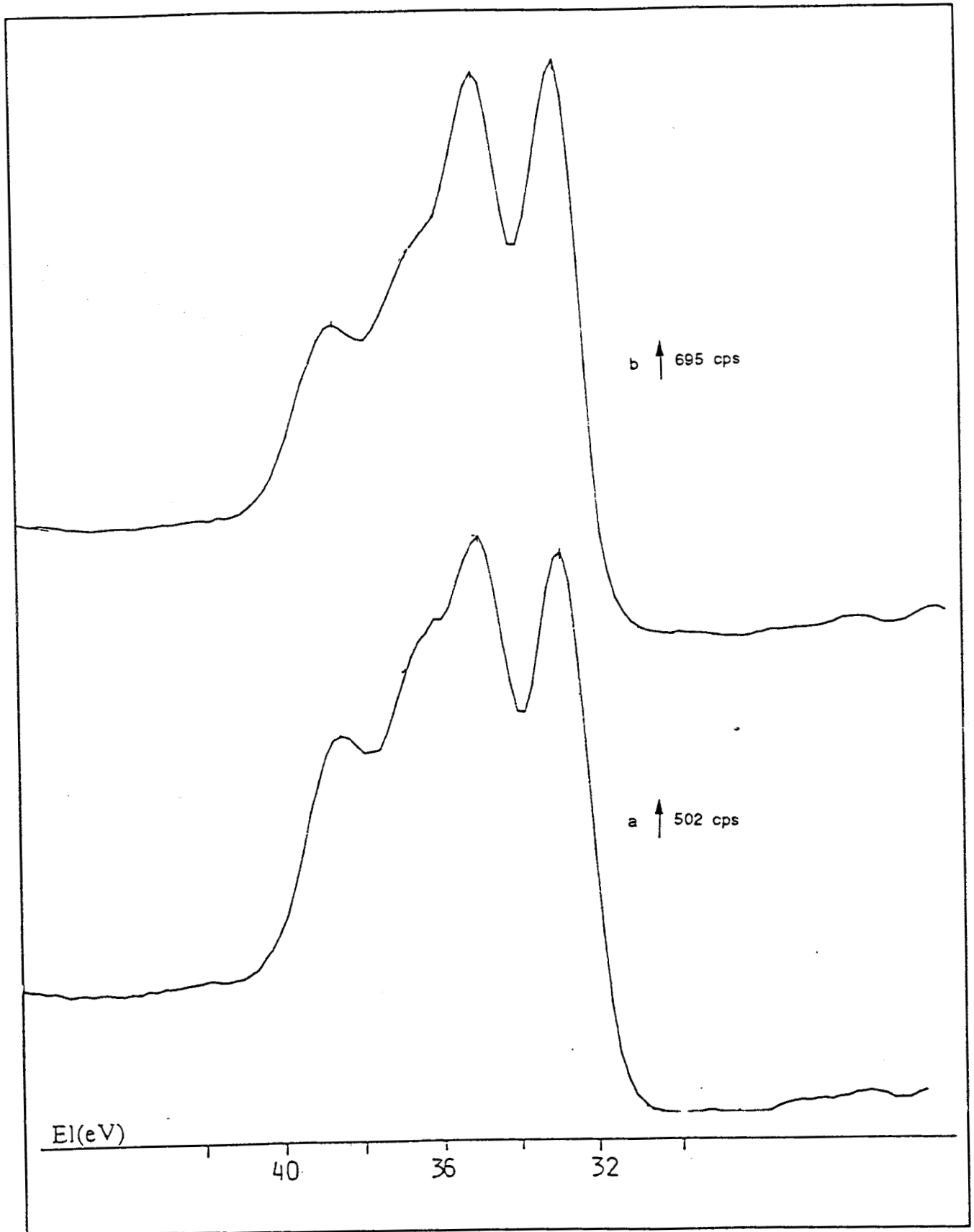


Figure IV 4 Photocurrents du niveau W4f dans les catalyseurs KB6(a) et KB7(b)

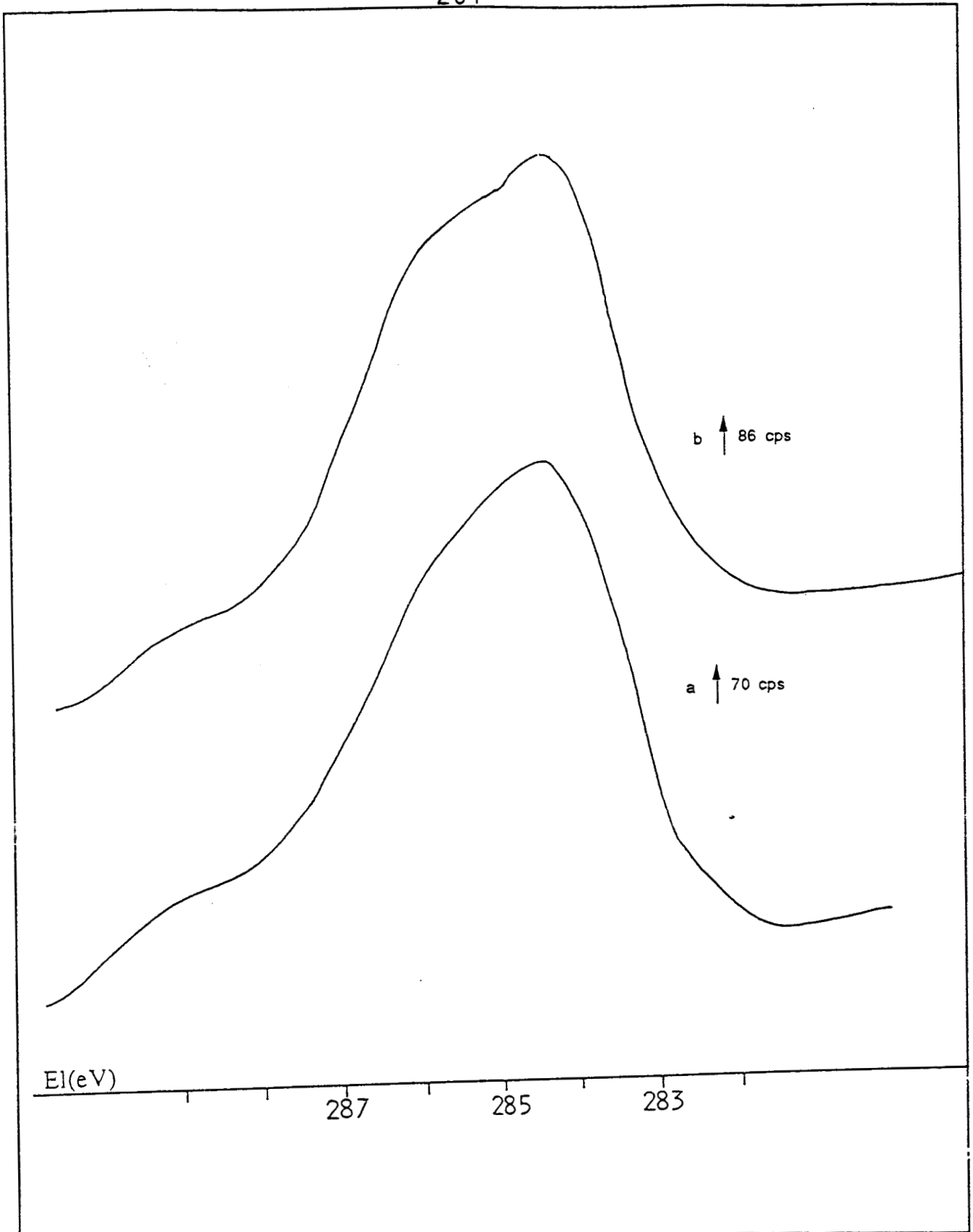


Figure IV 5 Photopics du niveau C1s dans les catalyseurs KB6(a) et KB7(b)

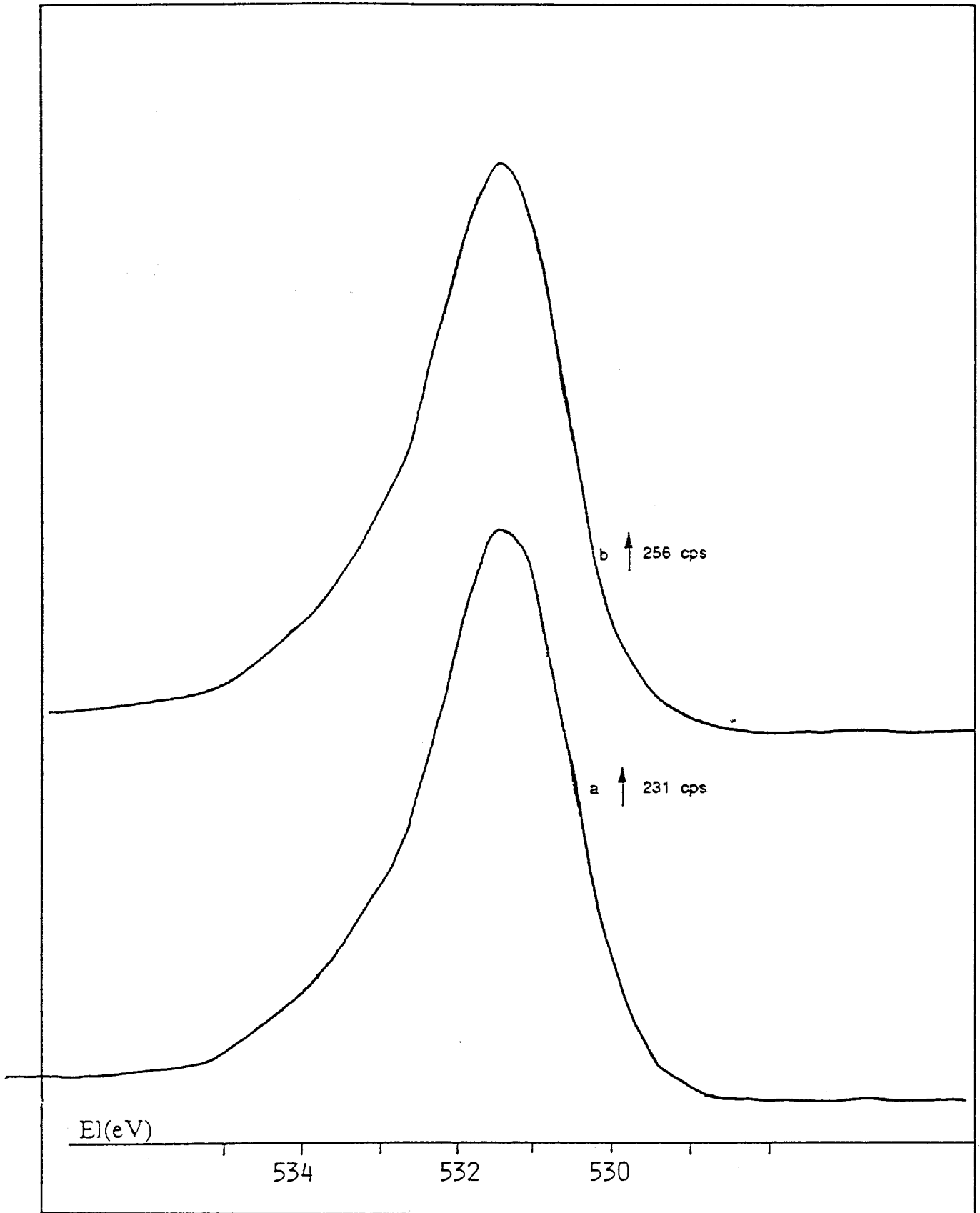


Figure IV 6 Photocurrents du niveau O1s dans les catalyseurs KB6(a) et KB7(b)

Figure IV 7

spectres photoélectroniques
des niveaux W4f(a) et C1s(b)
dans le catalyseur KBx

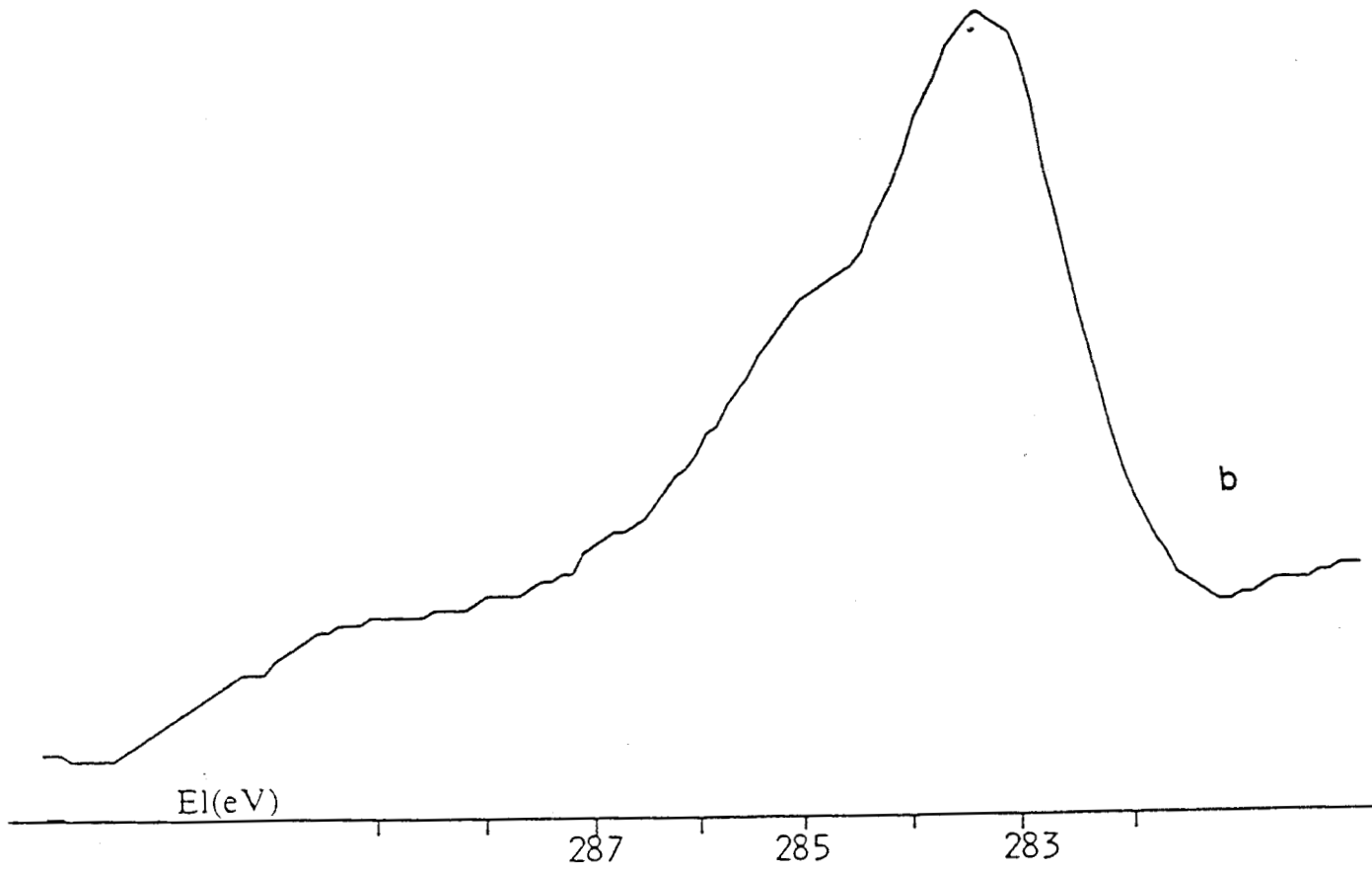
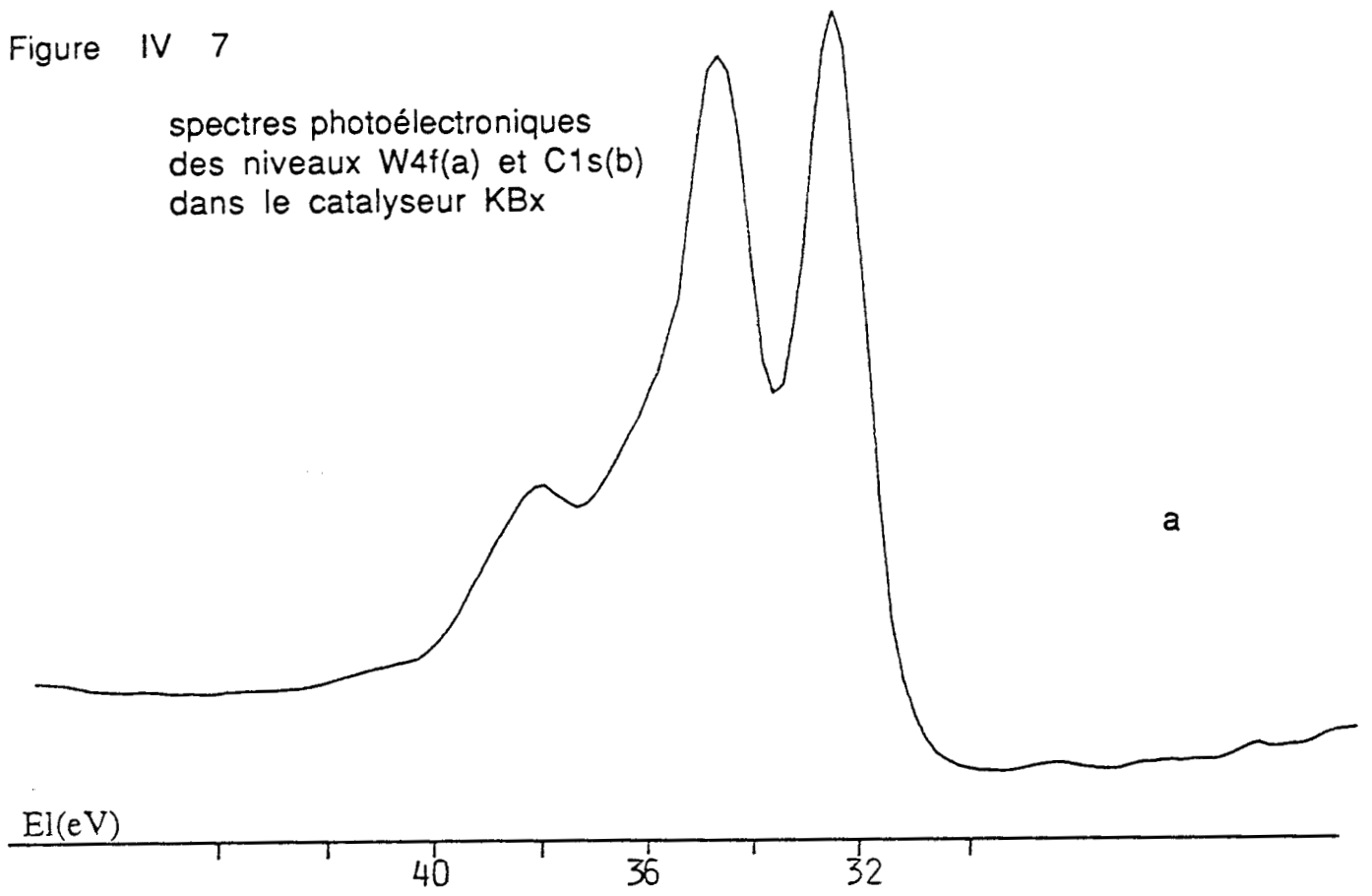


Tableau IV 6 Energies de liaison des niveaux W4f, C1s et O1s dans les catalyseur de la série KB

Catalyseur	Eergie de liaison				
	W4f _{5/2}	W4f _{7/2}	C1s		O1s
KB1	34,2	32,0	285*	283,3	531,6
KB2	37,9	35,6	285*	283,3	531,6
	34,3	32,0			
KB3	38,2	36,1	285*	283,4	531,5
	34,7	32,3			
KB4	38,2	35,9	286	285*	531,4
	34,4	32,2			
KB5	34,6	32,4	286	285*	533,6 531,4
KB6	38,2*	32,4	284,4		531,6
KB7	38,2*	32,4	284,3		531,3
KB8	38,3	35,9	285*	283,3	531,2
	34,5	32,4			

* référence énergétique

Tableau IV 7 Energies de liaison des niveaux W4f, C1s et O1s dans les catalyseur de la série KR

Catalyseur	Eergie de liaison					
	W4f _{5/2}	W4f _{7/2}	C1s		O1s	
KR1	37,7	32,6	285*		531	
KR3	34,4	32,4	285*	283,4	531,7	
KR7	38,2	33,6	285*		531,3	
KR8	34,4	32,2	285*	283,4	531,3	
KR9	38,4	36,2	286	285*	283,5	531,7
	34,5	32,3				
KR10	34,4	32,2	285*	283,3	531,3	
KR11	38,1	35,8	285*	283,3	531,3	
	34,4	32,3				

* référence énergétique

dans WO_2 (entre 33,2 et 34,4 eV). En plus de cet oxyde de tungstène WO_2 on voit le doublet $W4f_{7/2} - W4f_{5/2}$ à 36,2 et 38,2 eV correspondant à WO_3 à la surface de WO_2 . L'X.P.S. corrobore bien les résultats du paragraphe précédent : KR7 est constitué essentiellement de phase WO_2 , au moins après quelques mois de stockage.

Les photopics des échantillons KB7 et KB6 présentent de fortes analogies (figure IV-4 à IV-6) :

- pour le signal C1s : signal élargi indiquant la présence d'au moins 2 types de carbone : l'un sous forme carbure, l'autre dit libre ou de pollution,
- pour le signal W4f : pour les 2 solides on voit une phase réduite (faibles énergies de liaison) associée à une phase oxyde aux plus fortes énergies de liaison,
- signal O1s : on a un pic simple avec un élargissement vers les fortes énergies de liaison dû à la présence d'oxygène lié au carbone de pollution.

Ici, le choix d'une référence est difficile à cause de la forme des signaux du C1s qui empêche de positionner sans ambiguïté le carbone libre. Nous n'avons donc pas pu calculer les énergies de liaison en prenant le C1s de pollution à 285 eV. Au contraire, ici la phase oxyde correspond à W^{+6} présente une composante $W4f_{5/2}$ assez bien définie, nous avons donc choisi de prendre ce pic comme référence à 38,2 eV (73). Dans ces conditions l'énergie de liaison du pic $W4f_{7/2}$ dans la phase réduite est d'environ 32,4 eV pour KB7 et KB6, ce qui correspond sans ambiguïté à une phase carbure. Le maximum du niveau O1s est à $531,3 \pm 0,3$ eV pour les 2 échantillons. La valeur obtenue ici, analogue à celle de l'échantillon précédent KR7 (calculé à partir du C1s à 285 eV) montre la validité de notre référence. Ces résultats sont reportés dans les tableaux IV-6 et IV-7 où on a rassemblé toutes les valeurs des énergies de liaison caractérisant tous les carbures de tungstène étudiés dans ce travail. Les photopics W4f et C1s relatifs à l'échantillon KBx sont très nets et montrent les 2 formes de carbone : carbure et carbone libre, et le doublet caractéristique de W4f carbure avec $W4f_{7/2}$ à 32,2 eV.

Les compositions de surface des solides KB7, KB6 et KBx sont dans le tableau IV-8 à IV-10. On peut voir que pour les 3 solides la proportion de carbone carbure est importante : de 56 à 65 %, il y a donc peu de carbone libre en surface, parallèlement le pourcentage de tungstène en phase oxyde est important : de 32 à 50 % et montre que ces solides carburés de 600 à 630°C sont très réoxydables.

Ces compositions sont assez analogues avec une proportion de carbone légèrement supérieure pour KB6 ($C/W = 1,3$ pour KB6 et 1,1 pour KB7 (tableau IV-9)) qui a été carburé à température un peu supérieure à celle de KB7. Les pourcentages de C en phase carbure sont proches : environ 56 % pour les 2 rapports C_c/C_t (tableau IV-10). De même les pourcentages de W en phase carbures sont analogues et voisins de 50 %. On notera qu'ici la proportion de tungstène réoxydé est importante, en relation avec la faible quantité de carbone en surface.

Tableau IV 8 Compositions massiques et superficielles des catalyseurs de la série KR comparés aux catalyseurs KR3 et KB1

Catalyseur	T°C carburation	Analyse X.P.S		Analyse chimique		
		C/W	O/W	C/W	O/W	Formule chimique
KR3	800	3,40	0,23	1,22	0,02	WC _{1,22} O _{0,02}
KB1	900	1,20	0,80	0,90	0,20	WC _{0,9} O _{0,2}
KR9	700	1,30	1,13	0,86	0,34	WC _{0,86} O _{0,34}
KR8	800	2,87	0,36	1,08	0,02	WC _{1,08} O _{0,02}
KR10	800	2,62	0,23	1,13	0,004	WC _{1,13} O _{0,004}
KR1	900	11	0,30	2,23	0,01	WC _{2,23} O _{0,01}
KR11	800	1,44	0,83	0,9	0,15	WC _{0,9} O _{0,15}

Tableau IV 9 Compositions massique et superficielles des catalyseurs de la série KB comparés aux catalyseurs KR3 et KB1

Catalyseur	T°C carburation	Analyse X.P.S		Analyse chimique		
		C/W	O/W	C/W	O/W	Formule chimique
KR3	800	3,40	0,23	1,22	0,02	WC _{1,22} O _{0,02}
KB1	900	1,20	0,80	0,90	0,20	WC _{0,09} O _{0,2}
KB7	600	1,1	1,3	0,43	0,66	WC _{0,43} O _{0,66}
KB6	630	1,3	1,5	0,44	0,74	WC _{0,44} O _{0,74}
KBx	660	0,74	1	0,52	0,50	WC _{0,52} O _{0,50}
KB8	730	2,7	0,6	0,90	0,41	WC _{0,90} O _{0,41}
KB3*	830	1,7	1,1	0,88	0,24	WC _{0,88} O _{0,24}
KB1*	900	1,2	0,8	0,90	0,20	WC _{0,90} O _{0,20}
KB2*	900	1,2	1,3	0,76	0,26	WC _{0,76} O _{0,26}
KB4*	900	1,7	1,1	0,87	0,37	WC _{0,87} O _{0,37}
KB5	900	12,5	0,4	2,58	0,01	WC _{2,58} O _{0,01}

* traitement sous hydrogène à 800°C

Tableau IV 10 Compositions superficielles des catalyseurs
des séries KB et KR

Catalyseur	Wc/Wt	Cc/Ct	Cl/Ct	Cx/Ct	OMe/Ot
KB1	0,69	0,62	0,38	0,06	0,66
KB2	0,61	0,51	0,41	0,08	0,91
KB3	0,66	0,54	0,36	0,10	0,80
KB4	0,58	0,50	0,34	0,16	0,79
KB5	0,88	-	≅1,00	0,08	0,37
KB6	0,50	0,56	0,44	0,29	0,86
KB7	0,52	0,56	0,44	0,25	0,78
KBx	0,68	0,65	-	-	-
KB8	0,62	0,36	0,49	0,15	0,74
KR1	0,87	-	≅1,00	0,09	0,49
KR3	0,86	0,35	0,65	0,17	0,51
KR7	-	-	≅1,00	0,11	0,82
KR8	0,85	0,33	0,73	0,04	0,70
KR9	0,57	0,50	0,35	0,15	0,90
KR10	0,78	0,30	0,46	0,24	0,74

Ct = Carbone total

Cx = carbone lié à l'oxygène

Cc = carbone carbure

Cl = carbone libre

Ot = oxygène total

OMe = oxygène lié au métal

Wt = tungstène total

Wc = tungstène carbure

La chimisorption du monoxyde de carbone ne pouvant avoir lieu qu'après un traitement d'élimination du carbone libre et de réduction des oxydes de surface les résultats de chimisorption seront reportés dans le chapitre suivant portant sur l'étude des post-traitements des solides après carburation.

En conclusion, on a vu qu'une carburation dans le mélange CH_4 (20 %)/ H_2 à des températures comprises entre 600 et 660°C peuvent conduire à la formation d'hémicarbure de tungstène W_2C . Cependant une carburation à 600 ou 630°C formerait un carbure W_2C impur. Par contre, pour obtenir W_2C pur et bien cristallisé une température de 660°C semble convenable. En tout état de cause, le carbure W_2C semble facilement réoxydable en WO_2 . La faible quantité de carbone libre déposé à ces basses températures accroît sans doute encore la réoxydabilité de l'échantillon.

IV-2 CARBURATION ENTRE 700°C ET 730°C :

a) Préparation :

Les catalyseurs KR9 et KB8 ont été carburés respectivement à 700°C et à 730°C dans des conditions opératoires différentes.

Le catalyseur KR9 a été préparé à partir de 5,20 g d'oxyde WO_3 dans les conditions suivantes :

- traitement sous flux d'azote (2,5 l/h) de la température ambiante à 550°C (30 K/h) où on laisse le solide pendant 4 heures,
- refroidissement sous H_2 jusqu'à température ambiante,
- réduction sous flux de H_2 (2,4 l/h, 30 K/h) jusqu'à 600°C (palier de température : 10 h),
- mélange carburant CH_4 (20 %)/ H_2 (3,38 l/h) de 600 à 700°C (30 K/h) 10 heures à 700°C,
- refroidissement à température ambiante sous mélange carburant balayage par N_2 , passivation par O_2 (2 %)/ N_2 pendant 3 heures.

Les résultats de l'analyse chimique reportés dans le tableau IV-89, avec ceux relatifs aux autres solides étudiés dans ce chapitre, montrent la formation d'un composé de formule brute globale $\text{WC}_{0,8600,34}$.

La diffraction de rayons X (Tableau IV-11) montre la présence d'une phase majoritaire WC associée à un peu de W_2C , ce qui est en bon accord avec les résultats de l'analyse chimique.

Nous avons également préparé le catalyseur KB8 en partant de 3,38 g d'oxyde de tungstène WO_3 (FLUKA) selon le protocole opératoire suivant :

Tableau IV 11 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs KB8 et KR9 préparés entre 700°C et 730°C

KB8		KR9		Identification	WC 5-728					α W ₂ C 2-1134					β W ₂ C 20-1315				
d(Å)	I	d(Å)	I		d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l
2,79	m	2,84	m	WC	2,83	70	0	0	1	2,60	50	1	0	0	2,60	40	0	2	1
2,46	m	2,53	m	WC	2,51	80	1	0	0	2,36	40	0	0	2	2,36	35	2	0	0
2,25	f	1,28	tf	W ₂ C						2,27	100	1	0	1	2,27	100	1	2	1
1,86	TF	1,88	F	WC	1,87	100	1	0	1										
1,47	tf			W ₂ C						1,74	40	1	0	2	1,75	35	2	2	1
										1,49	60	1	1	0	1,50	30	0	4	0
																2	0	0	2
																0	2	3	
1,41	m			WC	1,45	60	1	1	0										
					1,42	50	0	0	2										
										1,34	50	1	0	3	1,35	40	3	2	1
1,29	F	1,29	m	WC-W ₂ C	1,29	70	1	1	1	1,29	40	2	0	0	1,30	10	3	0	2
																0	4	2	
										1,26	60	2	0	0	1,26	40	2	4	0
																2	2	3	
										1,25	50	2	0	1	1,25	30	1	4	2
																1	0	4	
1,23	F	1,23	m	WC	1,23	70	1	0	2										

TF = très forte F = forte tf = très faible f = faible m = moyenne

- traitement sous flux d'azote (10,2 l/h) avec une montée en température de 50°K/h jusqu'à 550°C puis pendant 10 heures à 550°C,
- refroidissement sous flux d'azote jusqu'à la température ambiante,
- carburation par le mélange carburant à un débit total de 10,91 l/h et un gradient de température de 50K /h jusqu'à 730°C et en isotherme (730°C) pendant 10 heures.

Le catalyseur a ensuite été refroidi à température ambiante sous mélange CH₄/H₂, avant balayage par N₂ et passivation dans O₂ (1,3 %)/N₂ à un débit de 8,9 l/h pendant 15 heures.

L'évolution des pressions partielles d'hydrogène, de méthane, d'eau et de CO est représentée dans les figures IV-8 et IV-9.

La consommation d'hydrogène se produit de façon notable à partir de 350-400°C, passe par un maximum de vitesse vers 550°C puis se stabilise plus ou moins avec des fluctuations jusqu'à environ 730°C, où elle finit par décroître et s'annuler au bout d'environ 1 heure.

La courbe de production d'eau en fonction du temps et de la température reproduit assez bien celle de la consommation d'hydrogène. Elle est qualitativement en bon accord avec celle obtenue pour le solide KB1 au 1er chapitre si l'on tient compte du fait que la montée en température a été ici arrêtée à 730°C. On distingue bien au minimum 2 étapes (plus une troisième si l'on tient compte de l'épaule vers 500°C) dans la réduction. Il semblerait cependant qu'il y ait pour le KB8 un décalage vers les plus basses températures, sans que l'on puisse bien expliquer ce phénomène, qui pourrait être dû à la différence des précurseurs. (KB1 avait été préparé à partir du métatungstate d'ammonium décomposé à 550°C).

Pour ce qui concerne l'évolution de la pression partielle du méthane, si on exclue les variations de la ligne de base dues aux évolutions de la composition du mélange consécutives aux variations de viscosité en fonction de la température, ainsi que l'augmentation de P_{CH₄} vers 550°C résultant de la consommation de H₂ par la réduction de WO₃, on voit que la consommation réelle de CH₄ commence à la température habituelle vers 660-670°C et se poursuit jusqu'à ce que la consommation d'hydrogène prenne fin (au bout d'environ 1 heure à 730°C).

Le nombre de moles d'oxygène consommées par réduction de WO₃, calculé par intégration des courbes "CO"/No et H₂O/No (figure IV-10) est de 4,3 10⁻² mole sous forme d'eau et 8,4 10⁻⁴ mole sous forme de CO. Le nombre de moles de tungstène traité de 1,46 10⁻² mole aboutit aux rapports H₂O/W égal à 2,98 et CO/W égal à 5,8 10⁻² ce qui implique une stoechiométrie WO_{3,03}.

L'évolution du rapport X/No en fonction du temps et de la température est

Figure IV. 8 Variation des pressions partielles de méthane et d'hydrogène pendant le traitement carburant du catalyseur KB8

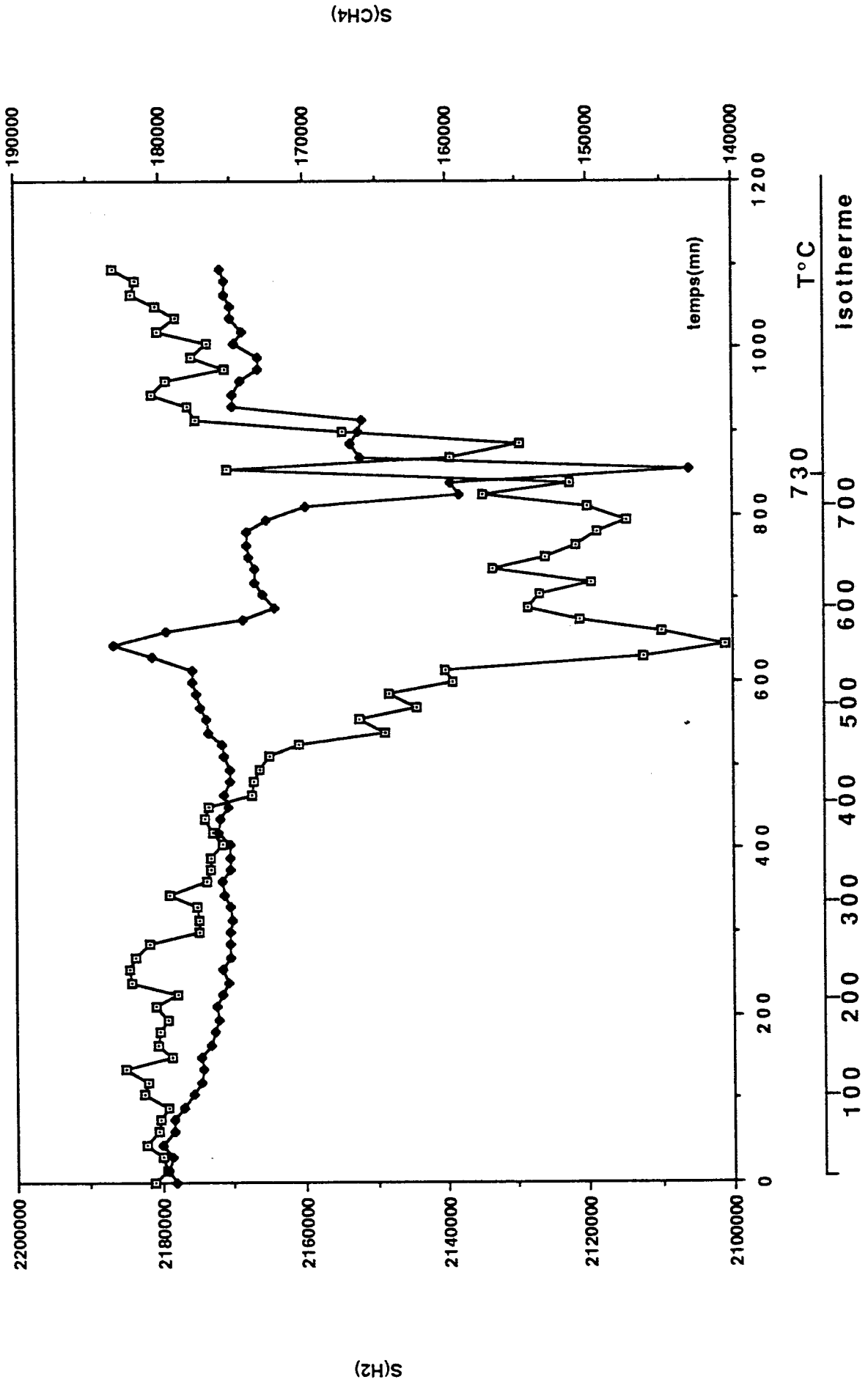


Figure IV. 9 Variation des pressions partielles de CO et d'eau pendant le traitement carburant du catalyseur KB8

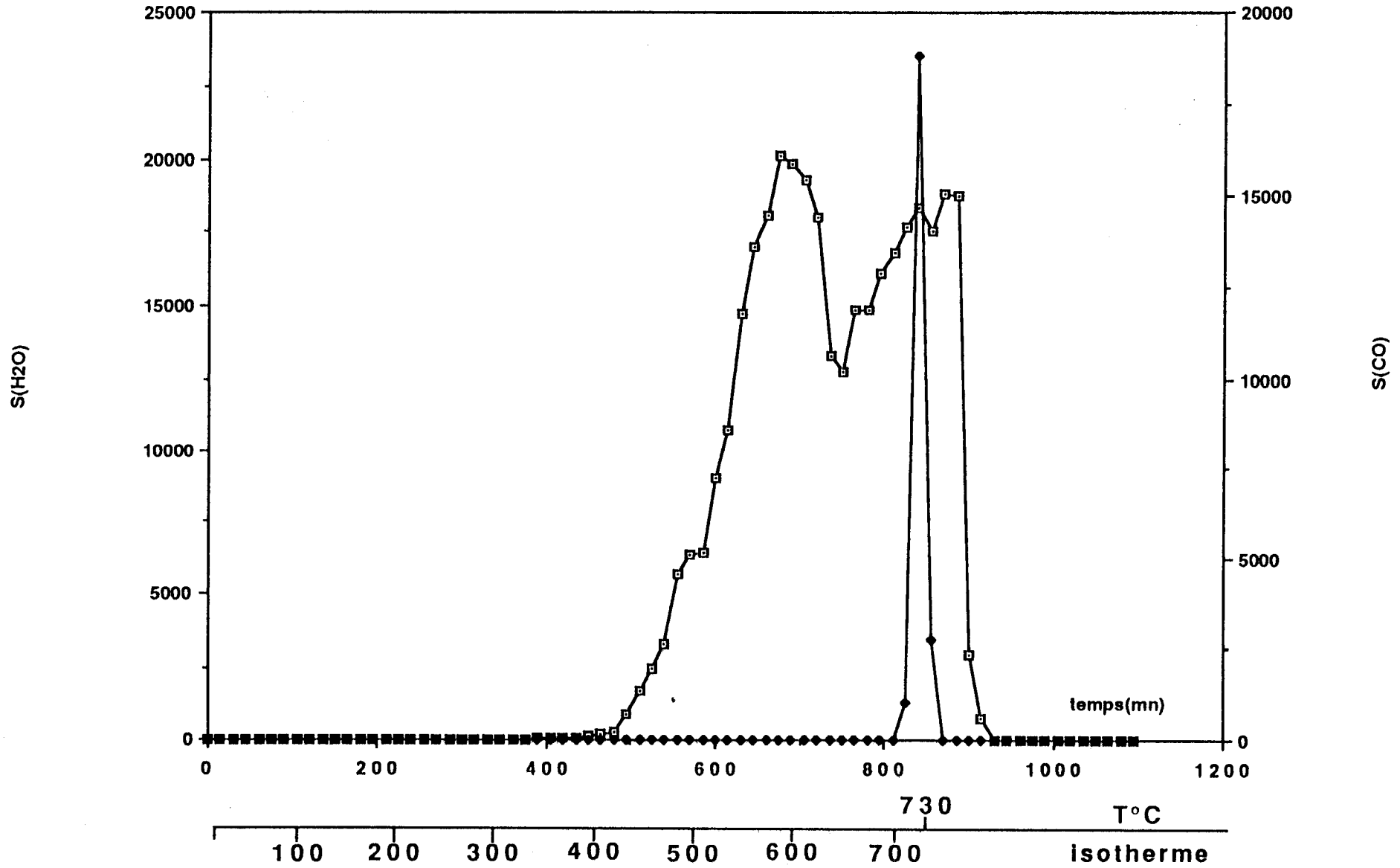
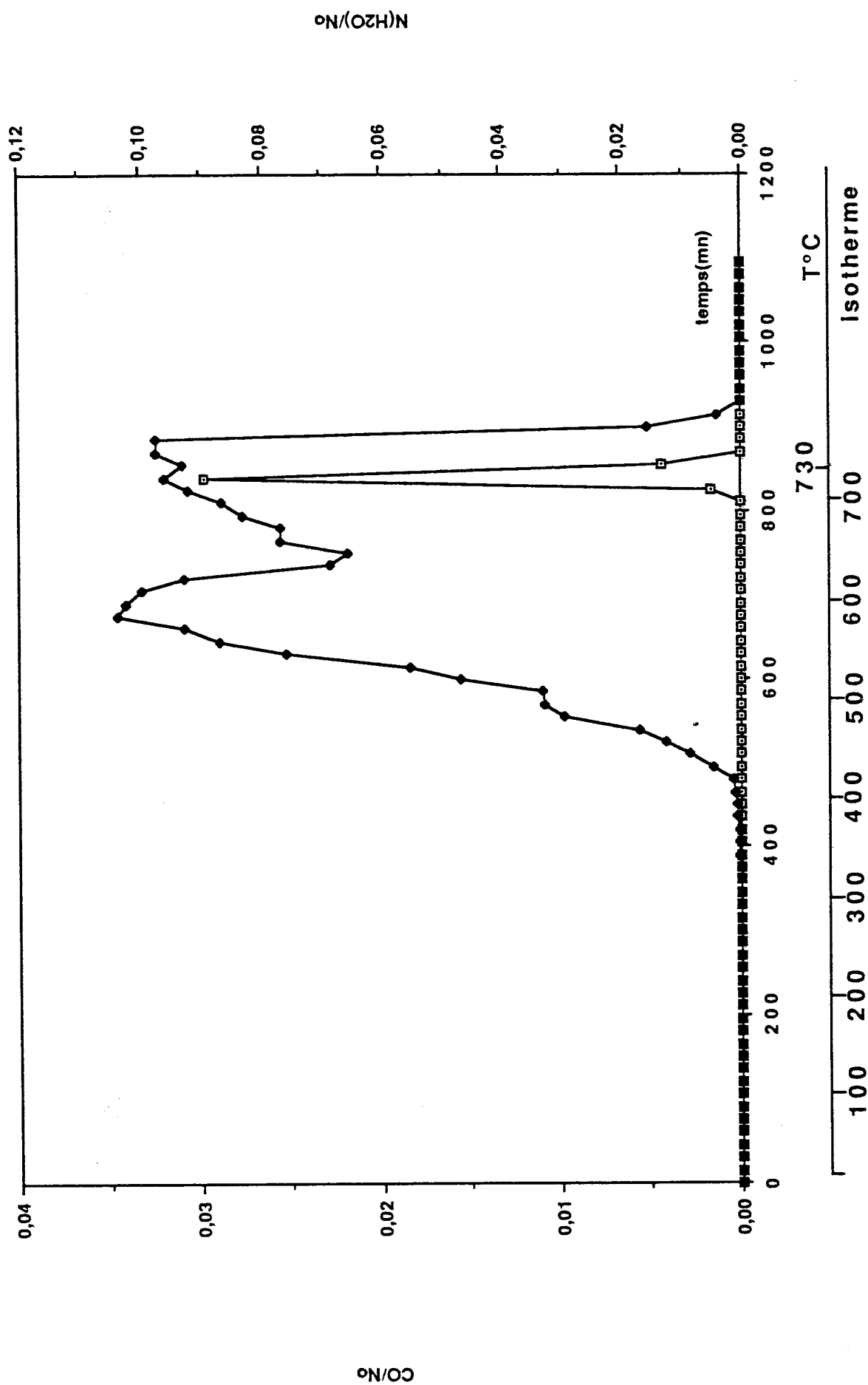


Figure IV. 10 Evolution des rapport CO/No et N(H₂O)/No pendant le traitement carburant du catalyseur KB8



représenté par la figure IV-11. L'intégration de cette courbe par rapport au temps conduit à un rapport CH_4/W égal à 0,96. L'analyse chimique (tableau IV-9) conduit à une formule globale $\text{WC}_{0,9}\text{O}_{0,4}$ en assez bon accord.

Le diagramme de diffraction de rayons X (tableau IV-11) montre la prédominance d'une phase WC accompagné d'un peu de W_2C .

Par conséquent la carburation à 700 ou 730°C par un mélange CH_4 (20 %)/ H_2 du tungstène métal ou de l'oxyde de tungstène WO_3 conduit à la formation d'un mélange de phases W_2C et WC mais avec une très grande proportion de WC.

b) Analyse X.P.S. :

Les pics des niveaux C1s, W4f et O1s sont représentés dans les figures IV-12 à IV-14. Ceux-ci ne nécessitent pas de commentaires particuliers en ce sens qu'ils sont bien caractéristiques des carbures de W (voir énergies de liaison dans les tableaux IV-6 et IV-7).

L'analyse quantitative (tableaux IV-8 à IV-10) et la figure IV-13 montrent que la teneur en carbone libre à la surface du KB8 carburé à 730°C est plus importante qu'à la surface du KR9 carburé à 700°C ($\text{C}/\text{W} = 2,7$ contre 1,3), (rappelons cependant que ces rapports sont un peu faussés par le dépôt de carbone libre dans le spectrophotomètre lui-même), ce qui est normal étant donné la température de fin de carburation plus élevée. Le rôle protecteur de ce carbone libre vis-à-vis de l'oxydation du carbure lors de la passivation est une fois de plus mis en évidence par les valeurs des rapports O/W (0,6 pour KB8 et 1,13 pour KR9) ainsi que des pourcentages de W en phase carbure (62 % pour KB8 et 57 % pour KR9).

IV-3 CARBURATION DE 800 A 900°C :

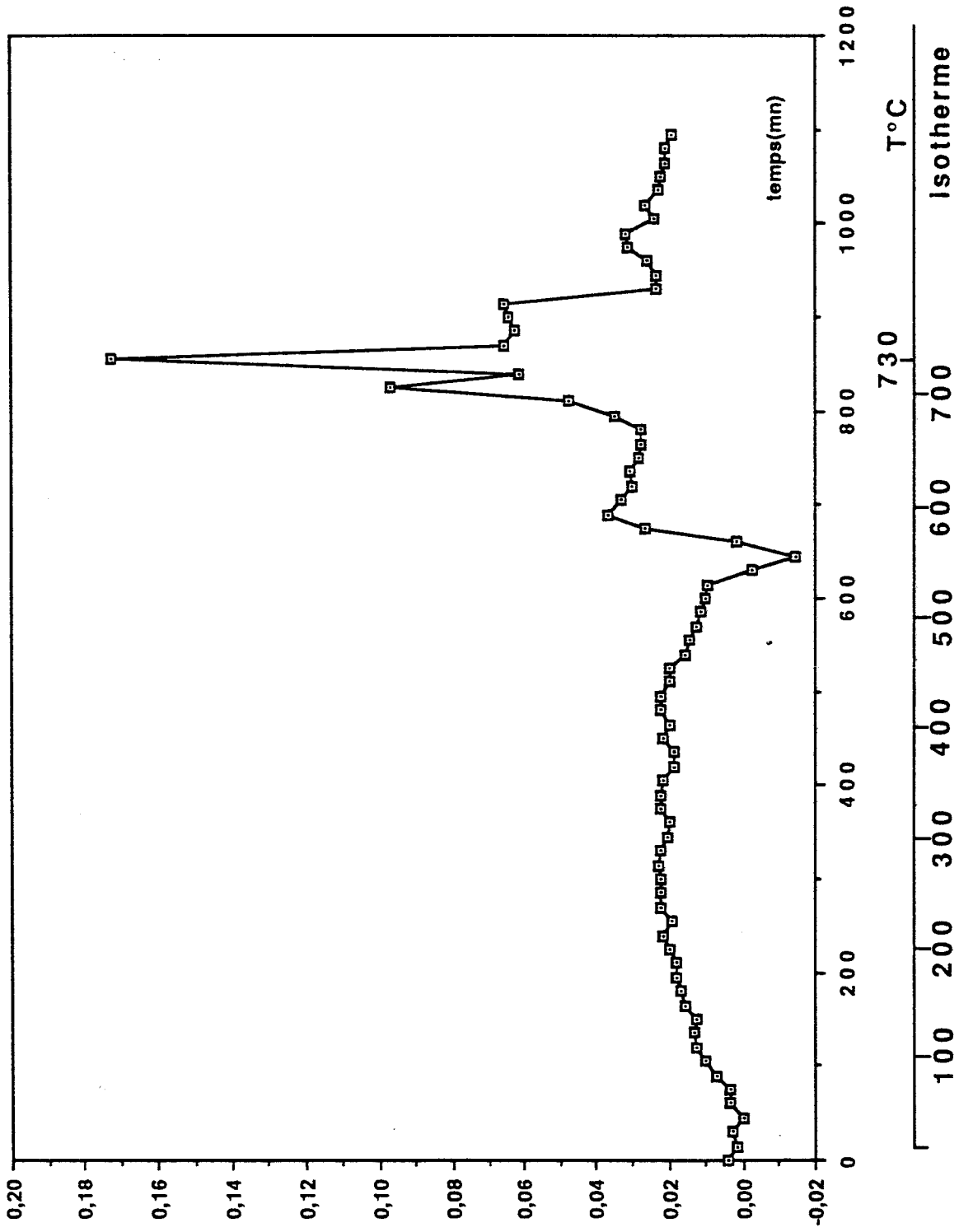
a) Préparations :

Les catalyseurs KR3, KR8, KR10 et KB3 ont été préparés dans les conditions résumées dans les tableaux IV-1 et IV-2. Leurs températures de carburation maximum étaient de 800°C pour les 3 premiers et 833°C pour le dernier.

Les montées en température sous N_2 étaient de 50 K/h, 30 K/h et 60 K/h respectivement pour KR3, KR8 et KR10 avec des débits N_2/g de solides différents : 3,04, 0,56 et 0,7 l/h g. Ces catalyseurs ont été refroidis sous courant d'azote jusqu'à température ambiante puis soumis à un courant d'hydrogène de, respectivement, 2,45 ; 0,50 et 0,90 l/h pour KR3, KR8 et KR10 au cours d'une montée en température au même gradient que lors du traitement sous N_2 qui précédait jusqu'à 600°C (durées : voir tableaux IV-1 et IV-2).

Après réduction les solides ont été refroidis sous flux d'hydrogène à température

Figure IV. 11 Evolution du taux de transformation de méthane pendant le traitement carburant du catalyseur KB8



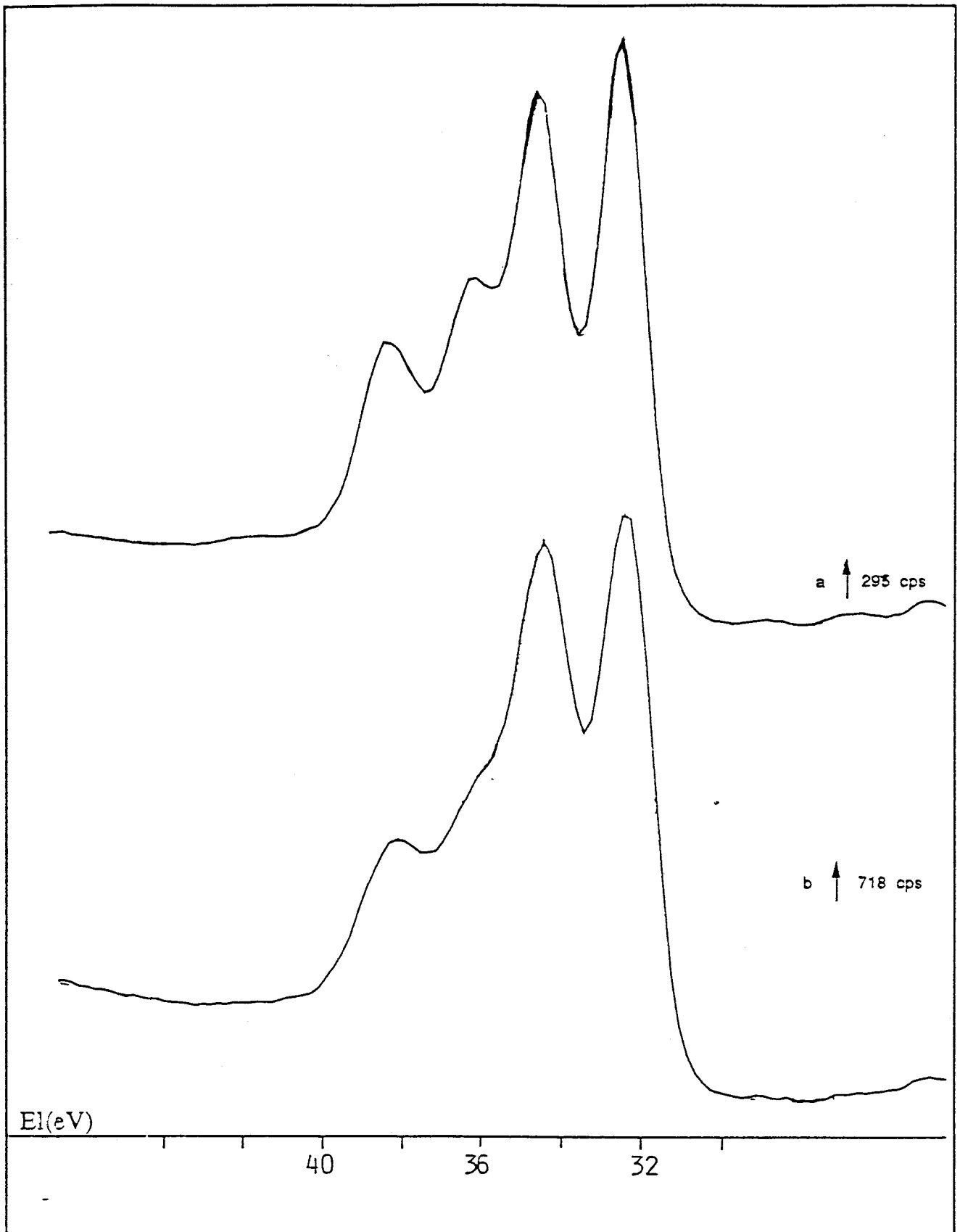


Figure IV 12 Photocurrents du niveau W4f dans les catalyseurs KR9(a) et KB8(b)

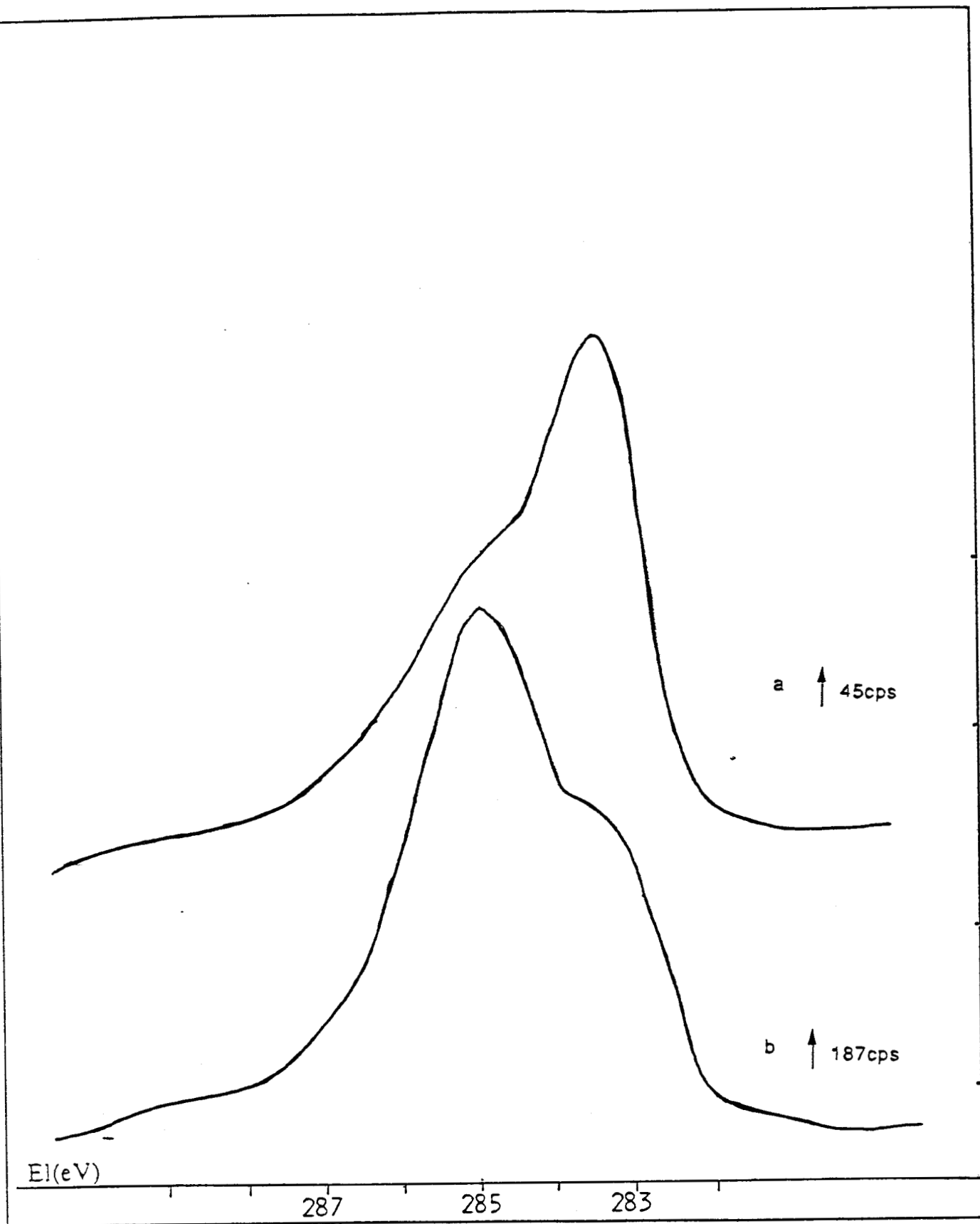


Figure IV 13 Photopics du niveau C1s dans les catalyseurs KR9(a) et KB8(b)

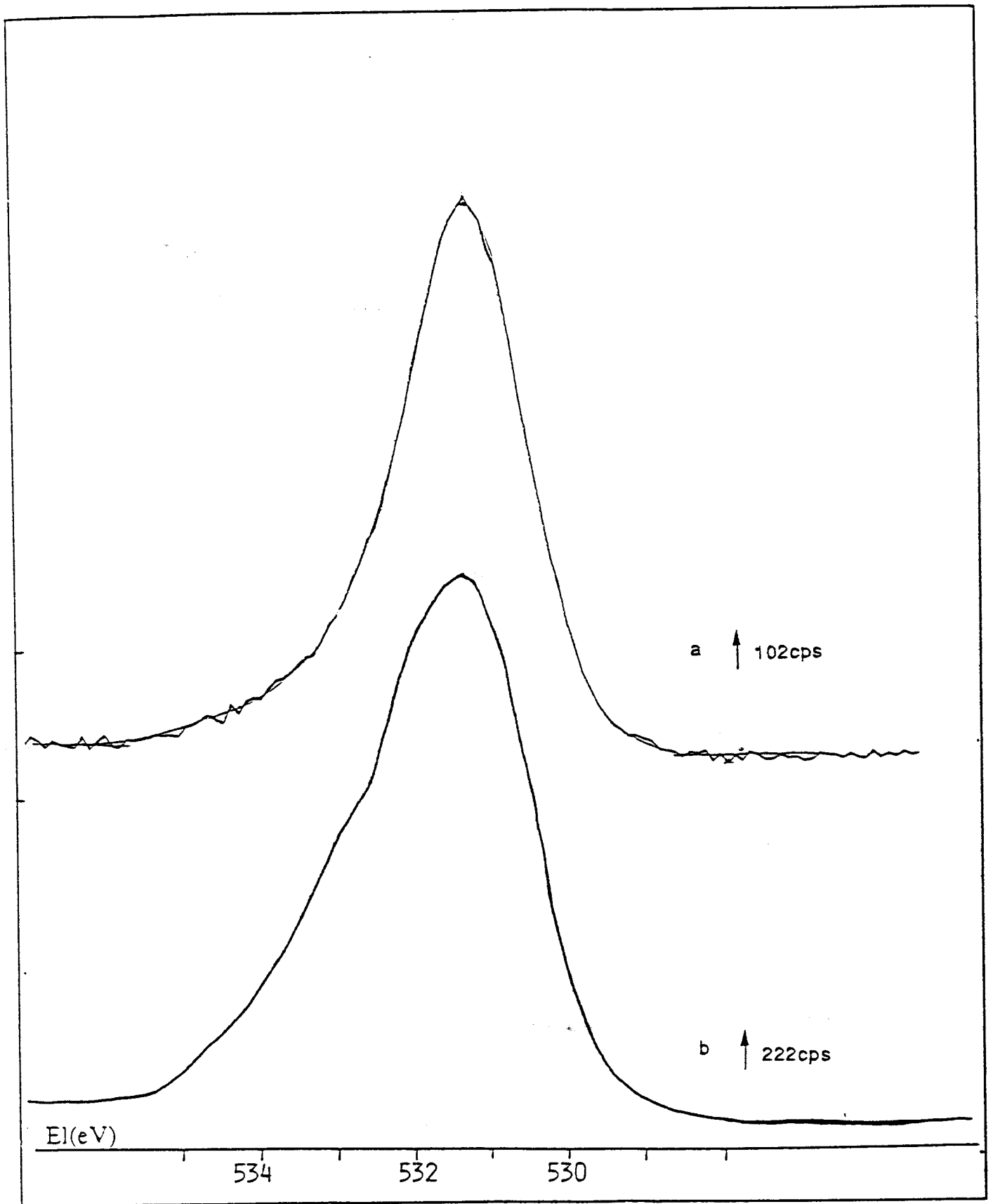


Figure IV 14 Photopics du niveau O1s dans les catalyseurs KR9(a)et KB8(b)

ambiante puis placés sous courant du mélange CH_4 (20 %)/ H_2 et chauffés toujours aux mêmes vitesses de montées en température jusqu'à 800°C , aux débits respectifs de 3,1, 0,52 et 1,17 l/h g.

Après carburation les catalyseurs ont été ramenés à température ambiante sous mélange carburant pour KR3 et sous hydrogène pur pour KR8 et KR10 avant balayage à l'azote et passivation dans les conditions reportées dans les tableaux IV-1 et IV-2.

Pour la préparation du catalyseur KB3 les gradients de température ont été de 50 K/h et 30 K/h respectivement pour les traitements sous azote et sous mélange carburant (20 % CH_4).

Avant la carburation l'échantillon a été refroidi à température ambiante sous courant d'azote. Après carburation nous avons soumis le catalyseur à un traitement de nettoyage : 6 h sous hydrogène pur (8,2 l/h) puis refroidissement sous H_2 , balayage à l'azote et passivation.

Le suivi de la composition des gaz en sortie du réacteur au cours de la carburation n'a pu être réalisé que jusqu'à 800°C à la suite d'un incident, il a conduit aux courbes de la figure IV-15, où on voit que la consommation d'hydrogène a lieu en 2 étapes assez distinctes avec des maximums de consommation vers 550 et 650°C . La consommation de méthane ne commence que lorsque la seconde étape de réduction (WO_2 en W métal) a commencé. L'intégration de la courbe X/No (figure IV-16) permet d'estimer que la quantité totale de carbone consommé est de l'ordre de $1,93 \times 10^{-2}$ mole jusqu'à 800°C ce qui correspond à un rapport CH_4/W de 1,02 pendant la montée en température jusqu'à 800°C (rappelons que l'expérience s'est poursuivie jusqu'à -833°C - donc la consommation totale est supérieure à ce qui a pu être déterminé).

Les résultats de l'analyse chimique des tableaux IV-8 et IV-9 nous conduisent aux formules globales $\text{WC}_{1,22} \text{O}_{0,02}$, $\text{WC}_{1,08} \text{O}_{0,02}$, $\text{WC}_{1,13} \text{O}_{0,04}$ et $\text{WC}_{0,88} \text{O}_{0,24}$ pour KR3, KR8, KR10 et KB3, globalement ces formules s'expliquent bien : KR3 qui n'a pas subi de "nettoyage sous H_2 " contient un excès de carbone ($\text{C}/\text{W} = 1,22$), cet excès de carbone est plus faible pour KR8 et KR10 qui ont été partiellement débarrassés du carbone libre au cours du refroidissement sous hydrogène. Cependant pour les 3 solides, le carbone libre restant a bien protégé de l'oxydation : les rapports O/W sont faibles. Par contre le traitement isotherme à 800°C sous H_2 a bien nettoyé le catalyseur KB3, il semblerait même être légèrement sous stoechiométrique. Ceci doit cependant être pris avec beaucoup de précautions étant donné l'imprécision assez importante sur la détermination de la teneur en carbone. Corrélativement le rapport O/W est élevé à cause de l'oxydation lors de la passivation.

Les diagrammes de diffraction de rayons reportés dans le tableau IV-12 montrent bien les raies caractéristiques de WC pur.

On voit donc que toutes ces préparations ont conduit en dépit des variations de

Figure IV. 15 Evolution des pressions partielles de méthane et d'hydrogène pendant le traitement carburant du catalyseur KB3

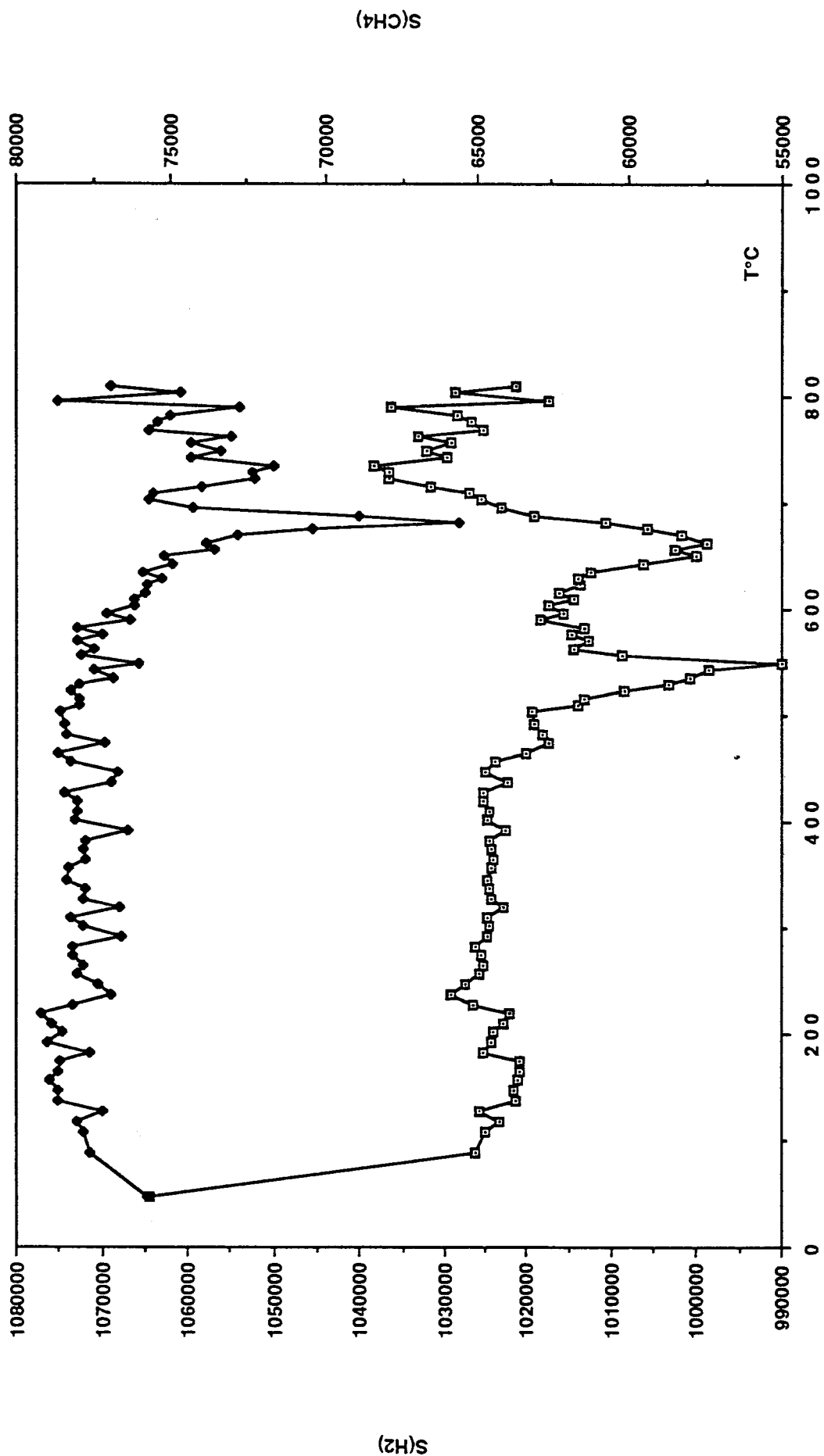
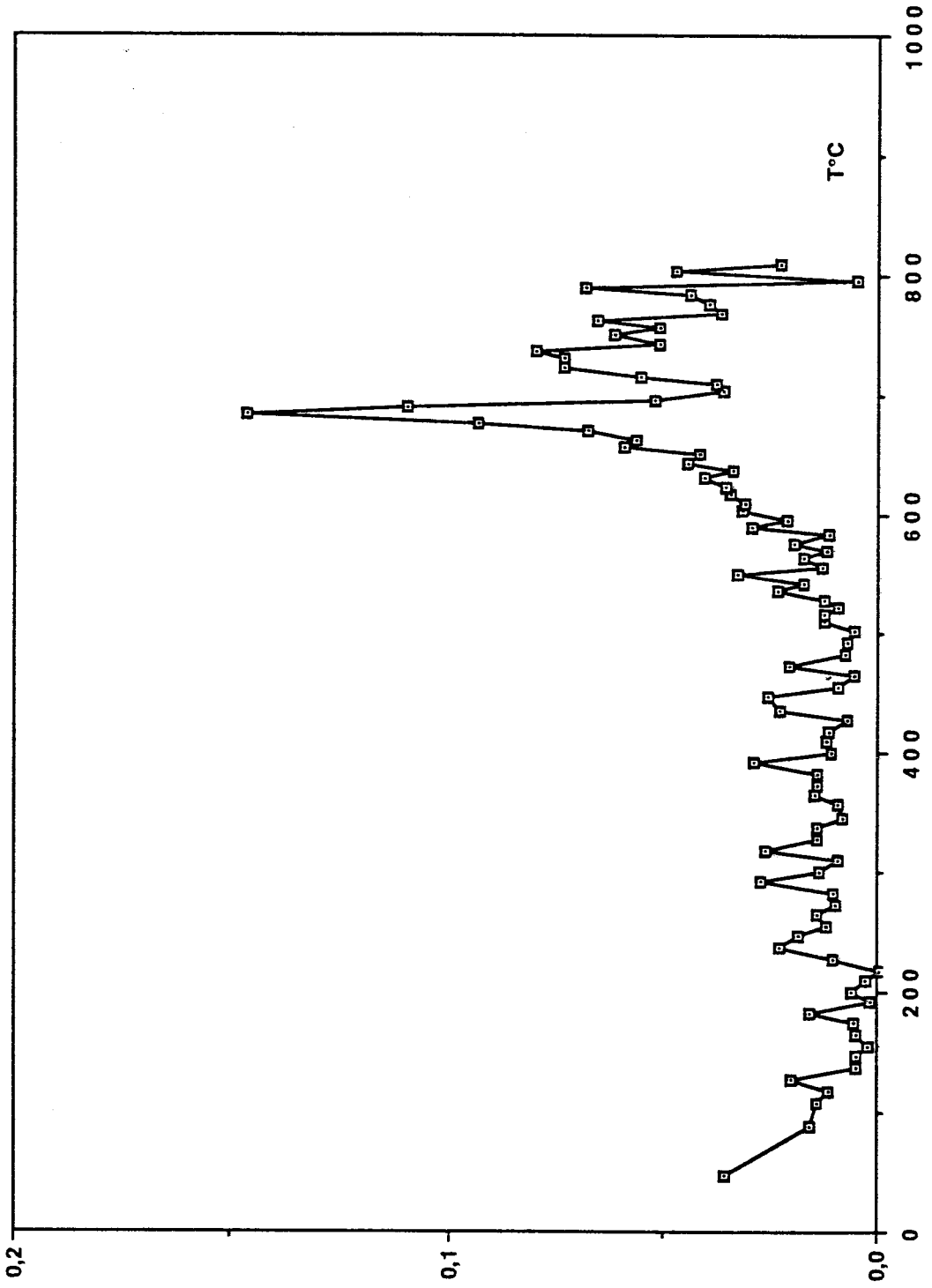


Figure IV. 16 Variation du taux de transformation de méthane pendant le traitement carburant du catalyseur KB3



X/N

Tableau IV 12 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs préparés entre 800°C et 830°C

KB3		KR3		KR8		KR10		WC 5-728				αW ₂ C 2-1134					
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l
2,79	m	2,84	m	2,86	m	2,83	m	2,83	70	0	0	1	2,60	50	1	0	0
2,46	m	2,51	F	2,51	m	2,49	m	2,51	80	1	0	0	2,36	40	0	0	2
								2,27	100	1	0	1	2,27	100	1	0	1
1,85	TF	1,88	TF	1,88	TF	1,88	TF	1,87	100	1	0	1	1,74	40	1	0	2
													1,49	60	1	1	0
								1,45	60	1	1	0					
								1,42	50	0	0	2					
1,27	m	1,29	m	1,29	m	1,29	m	1,29	70	1	1	1	1,34	50	1	0	3
													1,29	40	2	0	0
								1,26	60	2	0	0	1,26	50	1	1	2
								1,23	70	1	0	2	1,25	50	2	0	1

TF = très forte F = forte tf = très faible f = faible m = moyenne

Tableau IV 13 Programme de la température des traitements carburants des catalyseurs KB4, KB5 et KR1

KR1			KB4			KB5		
Ta =====> 450°C			Ta =====> 448°C			Ta =====> 450°C		
G °C/h	T°C	Durée h	G °C/h	T°C	Durée h	G °C/h	T°C	Durée h
-	450	15	-	448	15	-	450	14
50	500	16	50	498	17	50	494	8
50	548	6	50	549	6	50	549	12
50	590	15	50	590	15	50	598	8
30	630	8	30	630	7	30	630	15
30	659	13	30	659	13	30	660	7
30	689	8	30	689	8	30	690	14
30	717	14	30	717	14	30	722	7
30	752	7	30	752	7	30	751	16
30	781	16	30	781	15	30	784	21
30	810	8	30	810	8	30	815	7
30	846	14	30	846	14	30	847	13
30	875	7	30	875	7	30	878	9
30	900	15	30	905	6	30	907	6

Ta = température ambiante

G = gradient de montée en température

conditions de préparation des catalyseurs à des carbures WC de composition assez proche de $WC_{1,1}O_{0,04}$ pour les solides non soumis à un traitement de nettoyage trop poussé.

De manière à compléter cette étude sur l'influence de la température du palier de carburation nous avons préparé 3 autres catalyseurs par carburation à la température maximum de $900^{\circ}C$: KR1, KB4 et KB5.

Leurs conditions de préparation sont résumées dans le tableau IV-1 et IV-2 complétés par le tableau IV-13. En effet, ici contrairement au mode opératoire adopté jusqu'alors les montées jusqu'aux températures maximums ont été réalisées par paliers.

Après carburation les solides KR1 et KB5 ont été refroidis à température ambiante sous mélange carburant avant balayage à l'azote et passivation tandis que KB4 a été refroidi sous mélange $CH_4 - H_2$ de $900^{\circ}C$ à $800^{\circ}C$ où il a été laissé pendant 6 heures sous flux d'hydrogène pur puis refroidi à température ambiante, balayé à l'azote et passivé.

L'analyse chimique (tableaux IV-8 et IV-9) indique que ces catalyseurs ont les compositions suivantes :

$WC_{2,23}O_{0,01}$ (KR1), $WC_{2,58}O_{0,01}$ (KB 5), $WC_{0,87}O_{0,38}$ (KB4). Ceci met en évidence un bien plus grand dépôt de carbone libre pour les catalyseurs carburés à $900^{\circ}C$ et non nettoyés. Mais on peut remarquer que pour KB4 qui a été soumis à un traitement en isotherme à $800^{\circ}C$ sous flux d'hydrogène, nous obtenons une formule globale très proche de celle de KB3 qui a subi le même post-traitement sous H_2 mais qui a été carburé à plus basse température ($833^{\circ}C$). La diffraction de rayons X montre bien la présence de carbure WC hexagonal (tableau IV-14).

b) Analyse X.P.S. :

Les photopics C1s, W4f et O1s sont reportés dans les figures IV-17, IV-18 et IV-19 pour les catalyseurs KR3, KR8, KR10 et KB3 carburés vers $800^{\circ}C$ et dans les figures IV-20, IV-21, et IV-22 pour les catalyseurs KR1, KB5 et KB4 carburés à $900^{\circ}C$.

Pour tous les catalyseurs on voit bien la présence de tungstène à l'état carbure (El. de W4f_{7/2} vers 32,2 eV) (tableaux IV-6 et IV-7) associé à une proportion plus ou moins importante de phase oxyde. Les signaux C1s des catalyseurs KR3, KR8, KR10, KB3 et KB4 montrent bien également la présence de carbone carbure à une énergie de liaison voisine de 283,3 eV, pour KR1 et KB5 carburés à $900^{\circ}C$ le carbone carbure est complètement "noyé" par le carbone libre qui est en très forte proportion.

Lorsque le carbone libre se trouve en proportion importante (KR3, KR1 et KB5), on voit nettement le signal O1s s'élargir à cause de la présence d'oxygène lié au carbone libre qui donne un signal aux plus fortes énergies de liaison. Pour les autres le pic O1s est plus étroit et correspond à une énergie de liaison de l'ordre de 531,5 eV

Tableau IV 14 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs préparés à 900°C

KR1		KB5		KB4		WC 5-728					α W ₂ C 2-1134				
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l
2,84	m	2,86	m	2,83	m	2,83	70	0	0	1	2,60	50	1	0	0
2,51	F	2,51	m	2,49	m	2,51	80	1	0	0	2,36	40	0	0	2
				2,28	f	2,27	100	1	0	1	1,74	40	1	0	2
1,88	TF	1,89	TF	1,88	TF	1,87	100	1	0	1	1,49	60	1	1	0
1,43	f	1,44				1,45	60	1	1	0					
						1,42	50	0	0	2					
1,29	m	1,30	m	1,29	m	1,29	70	1	1	1	1,34	50	1	0	3
1,25	m	1,25	m	1,23	f	1,23	70	1	0	2	1,26	50	1	1	2
											1,25	50	2	0	1

TF = très forte F = forte tf = très faible f = faible m = moyenne

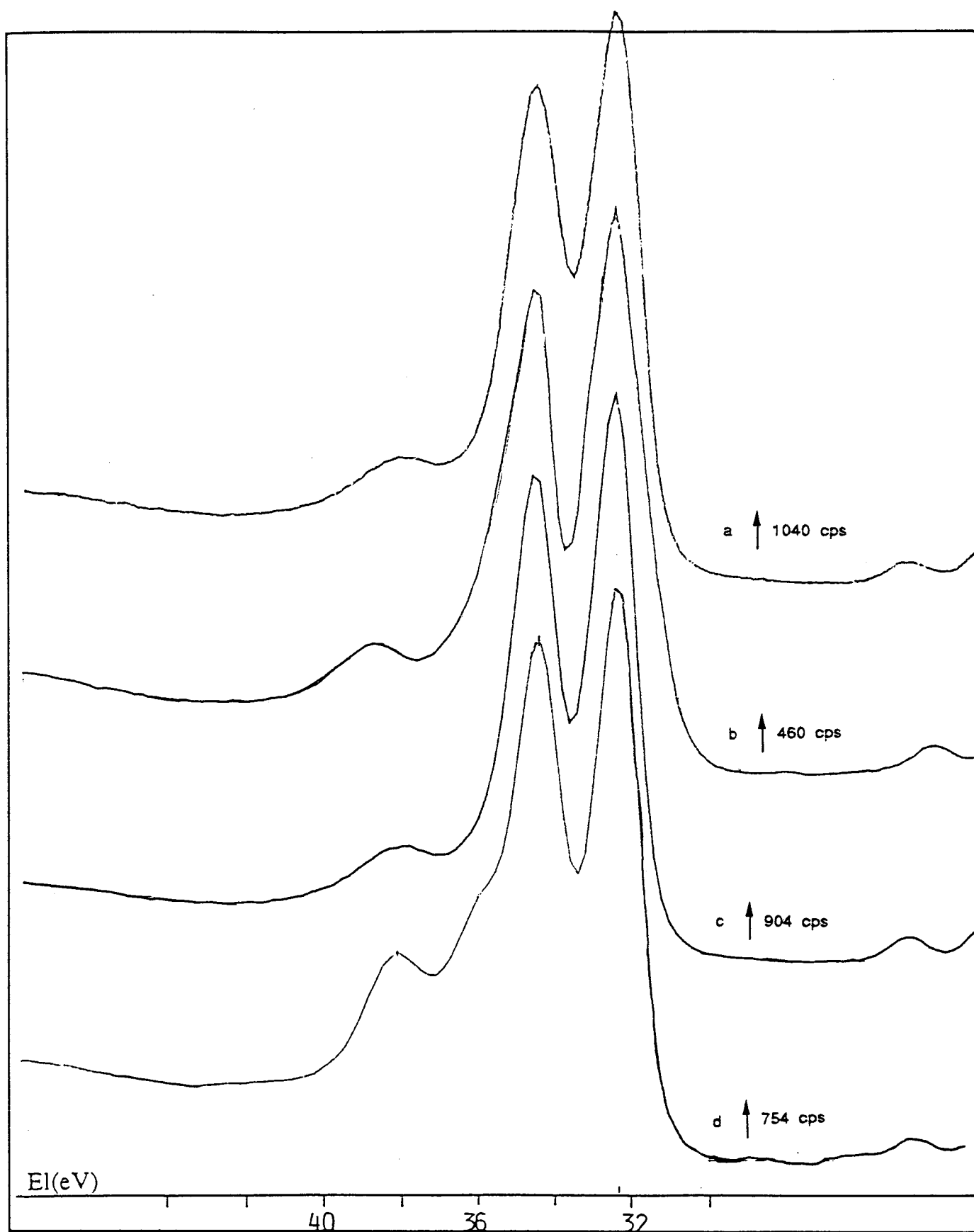


Figure IV 17 Photocurrents du niveau W4f dans les catalyseurs KR3(a), KR8(b), KR10(c) et KB3(d)

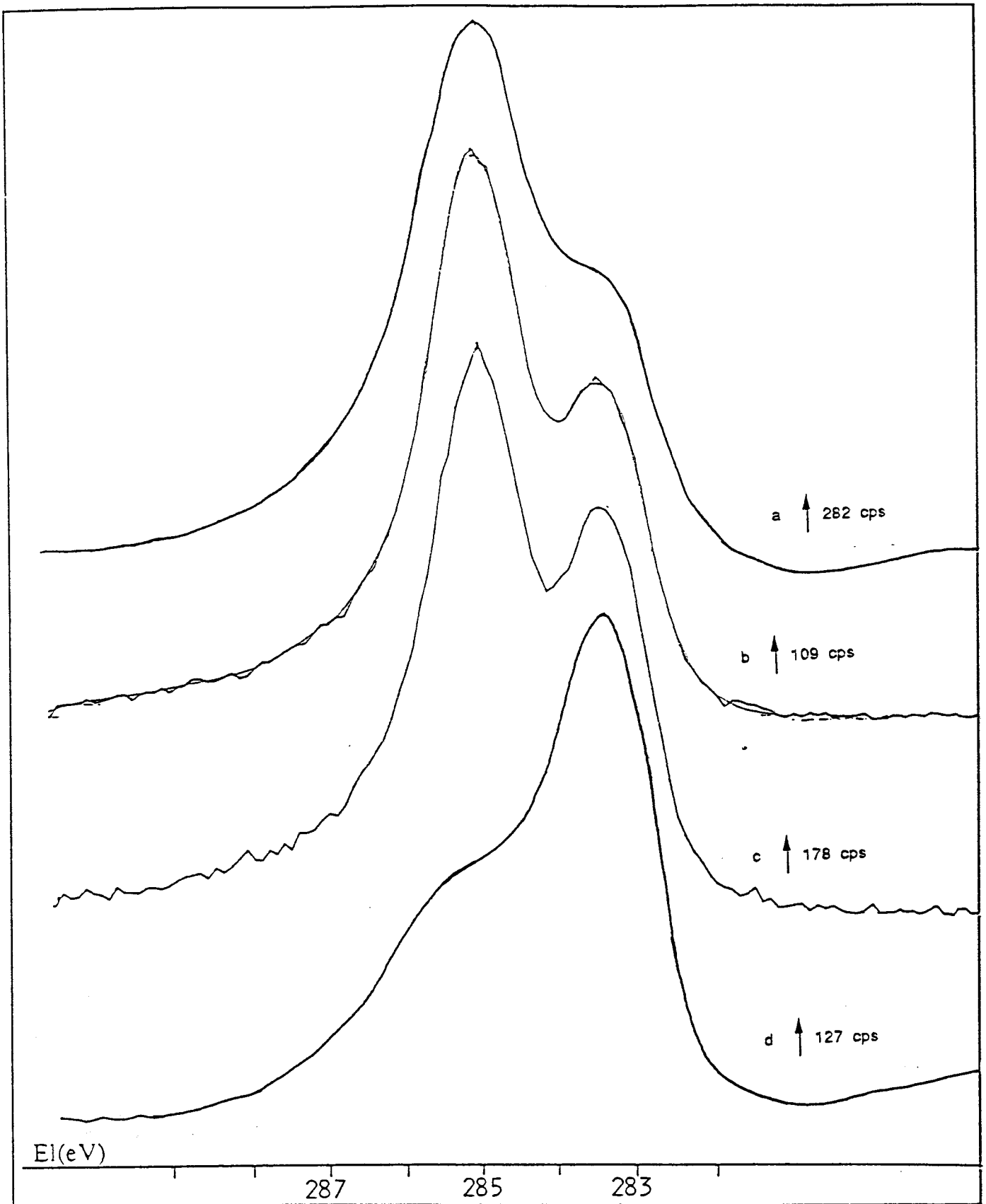


Figure IV 18 Photopics du niveau C1s dans les catalyseurs KR3(a), KR8(b), KR10(c) et KB3(d)

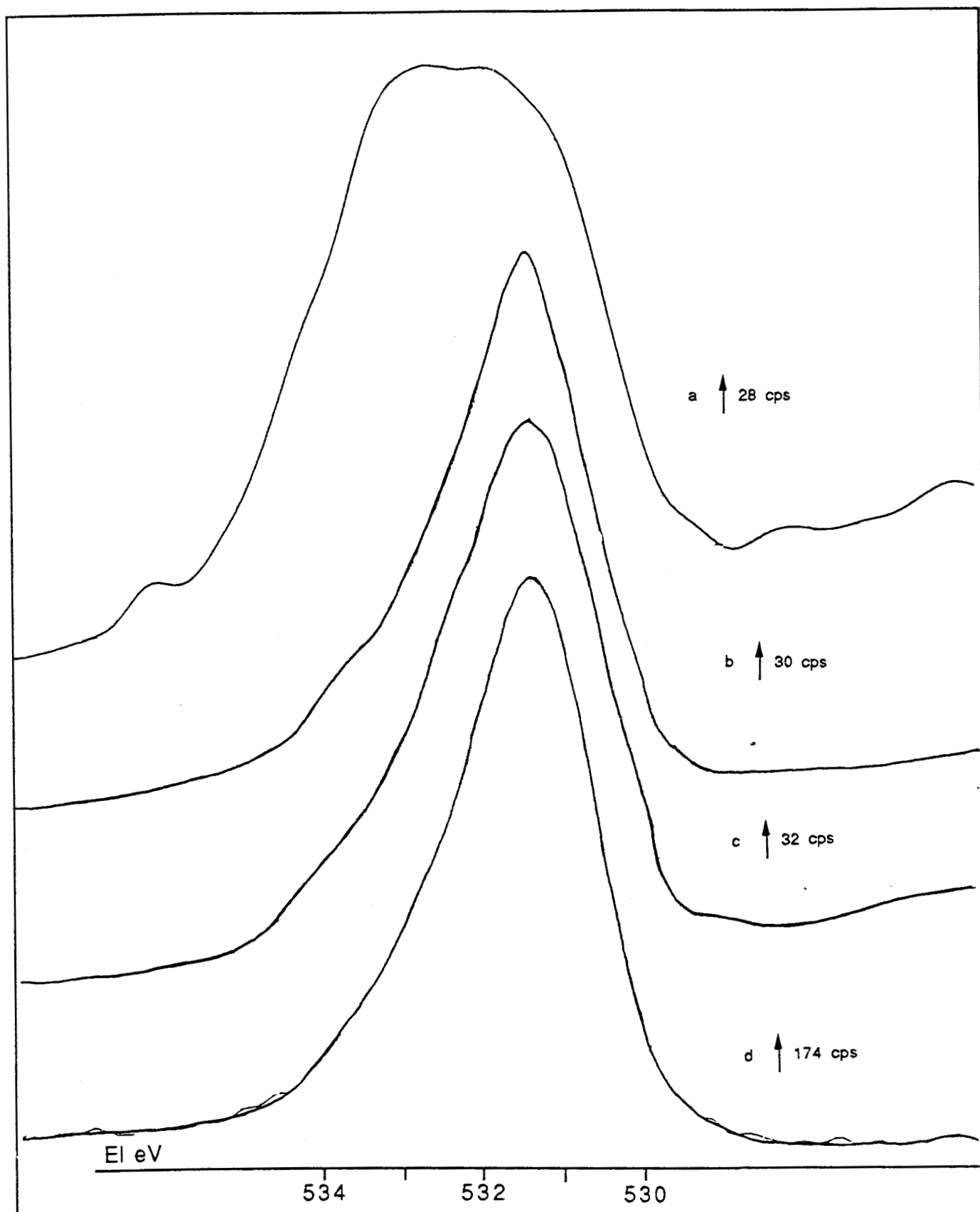


Figure IV 19 Photopics du niveau O1s dans les catalyseurs KR3(a), KR8(b), KR10(c) et KB3(d)

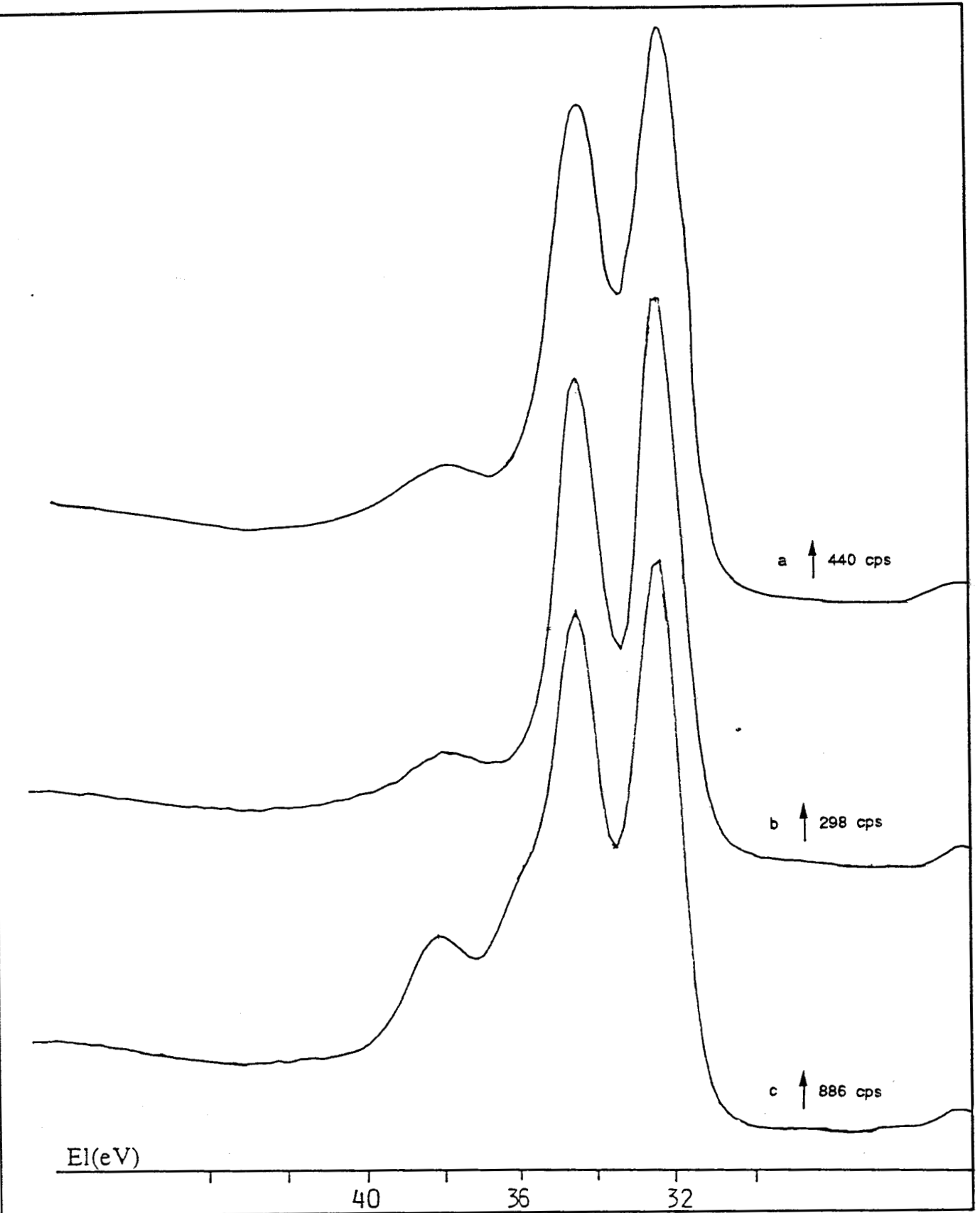


Figure IV 20 Photocurrents du niveau W4f dans les catalyseurs KR1(a), KB5(b) et KB4(c)

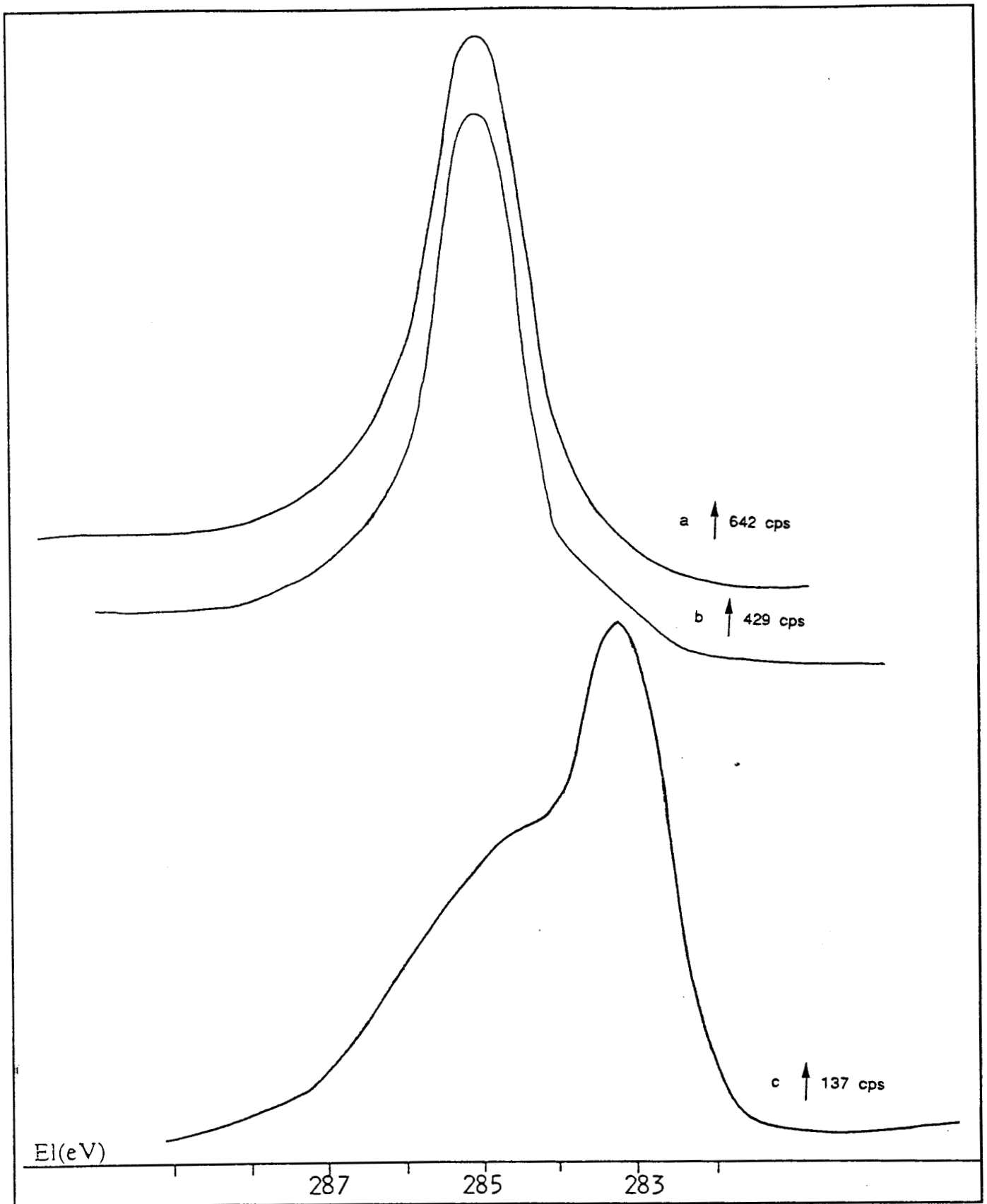


Figure IV 21 Photopics du niveau C1s dans les catalyseurs KR1(a), KB5(b) et KB4(c)

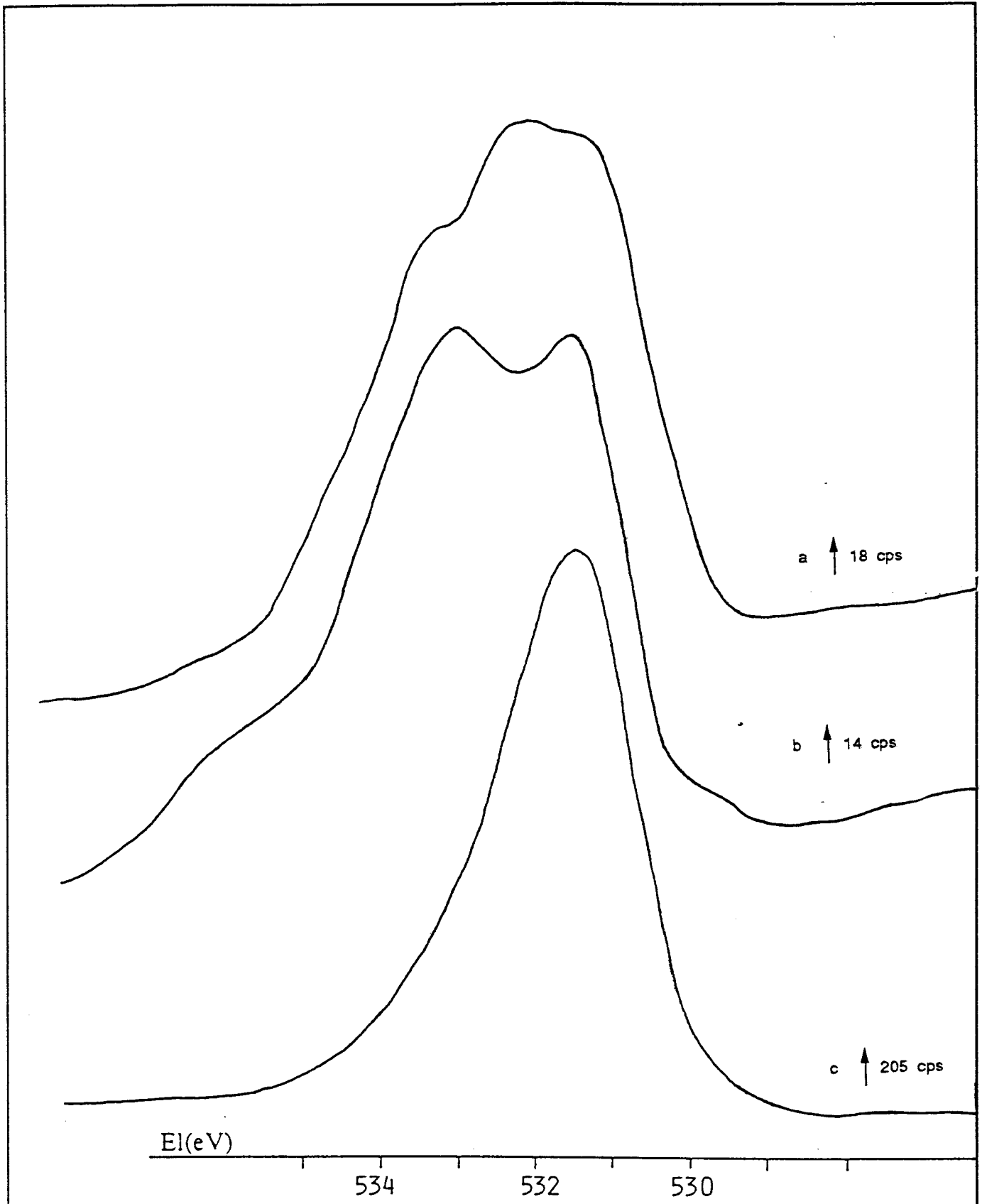


Figure IV 22 Photocurrents du niveau O1s dans les catalyseurs KR1(a), KB5(b) et KB4(c)

caractéristique de l'oxygène lié au tungstène en phase oxyde.

L'analyse semi-quantitative X.P.S. (tableaux IV-8, IV-9 et IV-10) nous montre que pour les catalyseurs carburés à 800-833°C le rapport C/W décroît dans l'ordre suivant : KR3 > KR8 - KR10 > KB3 selon l'importance du traitement sous hydrogène. Corrélativement le rapport O/W croît dans le même ordre, ainsi que le pourcentage de carbone en phase carbure. Les pourcentages de tungstène réoxydé en surface sont sensiblement les mêmes aux incertitudes expérimentales près pour KR3, KR8 et KR9 qui contiennent une bonne quantité de carbone libre en surface. Par contre, dans KB3 la proportion de tungstène réoxydé est plus importante à cause de la plus faible quantité de carbone libre. Pour les solides carburés à 900°C le rapport C/W est très important à cause du fort dépôt de carbone libre à 900°C pour KR1 et KB5 non débarassés de ce carbone libre, par conséquent le rapport O/W est faible et le pourcentage de tungstène réoxydé est faible (rapport W_c/W_t grand). Les caractéristiques du catalyseur KB4 soumis à un traitement de plusieurs heures sous hydrogène à 800°C sont très proches de celles de KB3 soumis à un traitement identique mais après carburation à 830°C.

CONCLUSION

En conclusion la stoechiométrie des carbures préparés à partir du mélange CH_4 (20 %)/ H_2 semble dépendre de la température de carburation.

A 600°C on obtient la formation incomplète d'hémi-carbure W_2C ou d'un solide très facilement réoxydable lors de la passivation. Une température de carburation voisine de 660°C semble préférable pour obtenir W_2C bien défini. Cependant, même dans ce dernier cas le carbure obtenu est très réoxydable.

Des traitements sous mélange carburant vers 700 ou 730°C conduisent à un mélange de phases W_2C et WC mais avec une forte proportion de WC .

A partir de 800°C la carburation permet de préparer des carbures de structure WC bien définie.

Pour toute température de carburation la formation des carbures s'accompagne d'un dépôt de carbone libre, qui se trouve essentiellement en surface et dont l'importance croît fortement avec la température de carburation. A 900°C , par exemple, le rapport C/W des solides obtenus est en moyenne de 2,5 par analyse chimique, mais de 11 à 12 par analyse X.P.S. de surface. Ce carbone libre devra être éliminé avant toute utilisation en catalyse. Signalons cependant son rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation des carbures lors de la passivation.

3ème partie

Traitement par l'hydrogène des carbures des métaux du groupe VI-B

CHAPITRE V

ETUDE DU TRAITEMENT SOUS HYDROGENE DES CARBURES DES METAUX

DU GROUPE VI B

Les carbures de tungstène, de molybdène et de chrome préparés sous flux de mélange à 20 % de méthane dans l'hydrogène ont tous des stoechiométries qui indiquent la présence d'un excès de carbone par rapport aux stoechiométries idéales WC ou W₂C, Mo₂C et Cr₃C₂.

L'oxygène de passivation et le carbone constituent les principales contaminations des carbures métalliques (14, 46) LECLERCQ et COLL (29) ainsi que VIDICK et COLL (51) ont montré par X.P.S. qu'un traitement sous hydrogène entre 300°C et 500°C élimine l'oxygène de contamination sur WC et Mo₂C. De même KOJIMA et COLL (14) ont abouti à une activation des carbures TaC, TiC et WC pour l'hydrogénation de l'éthylène par évacuation sous vide à 1000°C de l'oxygène.

Si l'élimination de l'oxygène de contamination semble aisée, celle du carbone reste à étudier. Nous avons donc essayé de traiter les carbures par l'hydrogène à des températures comprises entre 600°C et 800°C et avons caractérisé les solides obtenus par leur analyse chimique, la diffraction de rayons X et l'analyse X.P.S. ainsi que par la chimisorption du monoxyde de carbone.

V-1 ETUDE DU TRAITEMENT SOUS HYDROGENE

V-1-1 Carbures de tungstène

V-1-1-1 Carbure de tungstène W₂C :

Le catalyseur KB6 préparé par carburation sous un mélange à 20 % de méthane dans l'hydrogène entre la température ambiante et 630°C, refroidi sous mélange carburant puis passivé et remis à l'air, a été traité sous flux d'hydrogène dans une expérience de thermogravimétrie (Tableau V-1).

TABLEAU V-1 TRAITEMENT SOUS HYDROGENE DU CATALYSEUR KB6 (W₂C)

ECHANTILLON	MASSE (mg)	DEBIT (l/h)	TEMPERATURE	DUREE (h)
KB6 (A.T.G.)	61	3	120°/h TA —————>600°C	-
KB6 - 400	767,6	6	180°/h TA —————>400°C	5
KB6 - 600	923,2	6	180°/h TA —————>600°C	5

A.T.G. = traitement suivi par analyse thermogravimétrie
 KB6 - 400 = traitement à 400°C
 KB6 - 600 = traitement à 600°C

A cet effet, 61 mg du catalyseur KB6 ont été placés dans une nacelle de la microbalance et traités sous flux d'hydrogène (3 l/h) entre la température ambiante et 600°C à un gradient de 120°C/h, puis refroidi de 600°C jusqu'à la température ambiante. La figure V-1 représente les variations relatives de la masse de l'échantillon KB6 dont la formule globale initiale était $WC_{0,35}O_{0,74}$ et la composition superficielle $WC_{1,3}O_{1,5}$.

La perte relative à 600°C est de 5,5 % ce qui est comparable au pourcentage d'oxygène dans le catalyseur KB6 (5,86 %). On pourrait donc s'attendre à une simple réduction de l'oxyde superficiel et à une conservation de la phase carbure W_2C après un tel traitement.

Pour vérifier ceci, nous avons traité dans un réacteur à flux 0,77 g à 400°C et 0,92 g à 600°C sous un flux d'hydrogène de 6 l/h en programmation de température (180 K/h) de la température ambiante jusqu'au palier du traitement (400°C ou 600°C) puis en isotherme pendant 5 heures. Après un tel traitement, le catalyseur est porté ou laissé à 400°C et maintenu sous vide en isotherme pendant 4 heures pour éliminer l'hydrogène éventuellement adsorbé, puis il est ramené à température ambiante et remis à l'air. L'analyse par X.P.S du catalyseur traité à 400°C donne les spectres des figures V-2 à V-4 pour respectivement les niveaux W4f, C1s et O1s. Le spectre du niveau 4f du tungstène (figure V-2) est constitué de deux doublets correspondant à l'oxyde de tungstène W^{+6} et à un tungstène sous forme réduite.

Le photopic du C1s (figure V-3) est large (largeur à mi-hauteur $\approx 2,7$ eV). On y trouve sans doute plusieurs composantes : un carbone carbure vers 283,3 eV, du carbone libre provenant ici sans doute essentiellement de la pollution par l'huile résiduelle du spectrophotomètre et du carbone libre liés à l'oxygène de passivation. Il est donc impossible de pointer l'énergie de liaison à 285 eV pour la prendre comme référence. Pour calculer l'énergie de liaison correspondante au niveau $W4f_{7/2}$ de la phase réduite, nous avons attribué au maximum correspondant au niveau $W4f_{5/2}$ de la forme oxydée la valeur de 38,2 eV habituellement obtenue pour $W4f_{5/2}$ dans WO_3 (il faut remarquer ici que le maximum du pic $W4f_{5/2}$ de WO_3 est sans doute en réalité légèrement décalé vers les énergies de liaison plus faibles à cause de la participation de niveaux de W^{+5} ou W^{+4} , la valeur attribuée ici est sans doute un peu surévaluée). Dans ces conditions l'énergie de liaison de $W4f_{7/2}$ dans la phase réduite est de l'ordre de 32,4 eV, caractéristique d'un carbure de tungstène. Le maximum apparent de C1s est à 284,5 eV. La figure V-4 montre le spectre du niveau 1s de l'oxygène, il caractérise d'une part l'existence d'une réoxydation du tungstène (531,3 eV) et d'autre part une oxydation du carbone (élargissement vers 533 eV).

Nous avons rassemblé dans le tableau V-2 les énergies de liaison et dans les tableaux V-3 et V-4 les compositions superficielles et massiques. Les rapports atomiques superficiels C/W et O/W sont respectivement de 1,5 et 1,6, ce qui est proche des

Figure V. 1 Pertes relatives de la masse du catalyseur KB6 (W_2C) pendant le traitement sous hydrogène à un gradient de $120^\circ C/h$

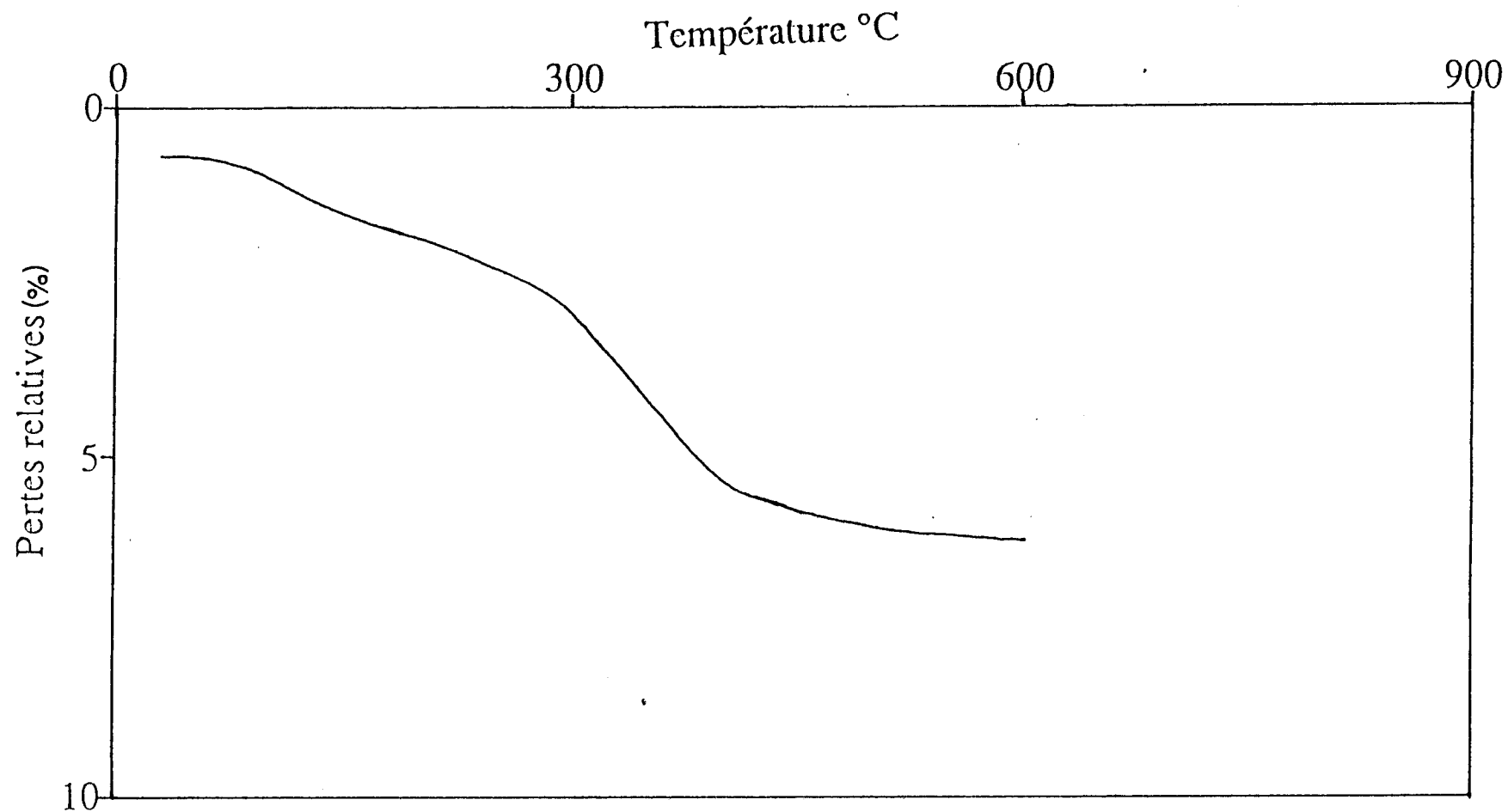


Figure V 3 spectres du niveau C1s dans le catalyseur KB6 traité sous hydrogène à 600°C(a) et à 400°C(b)

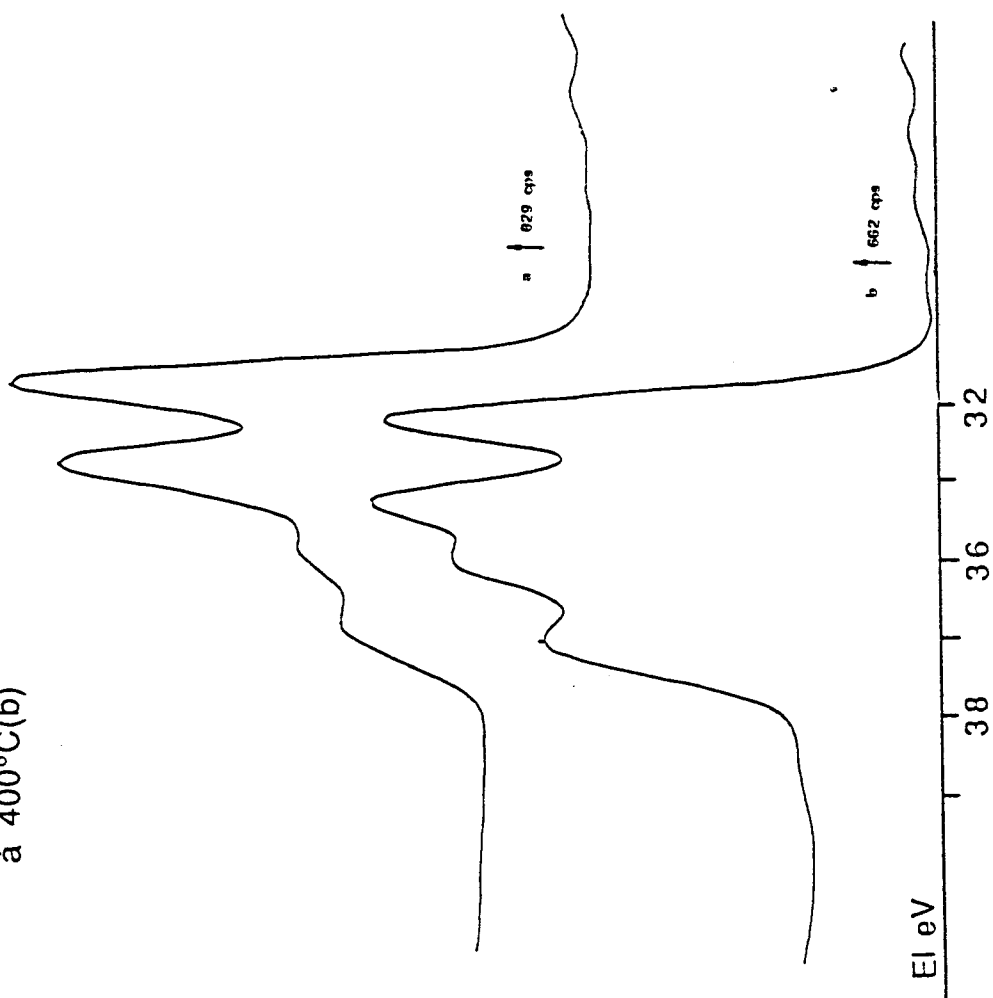
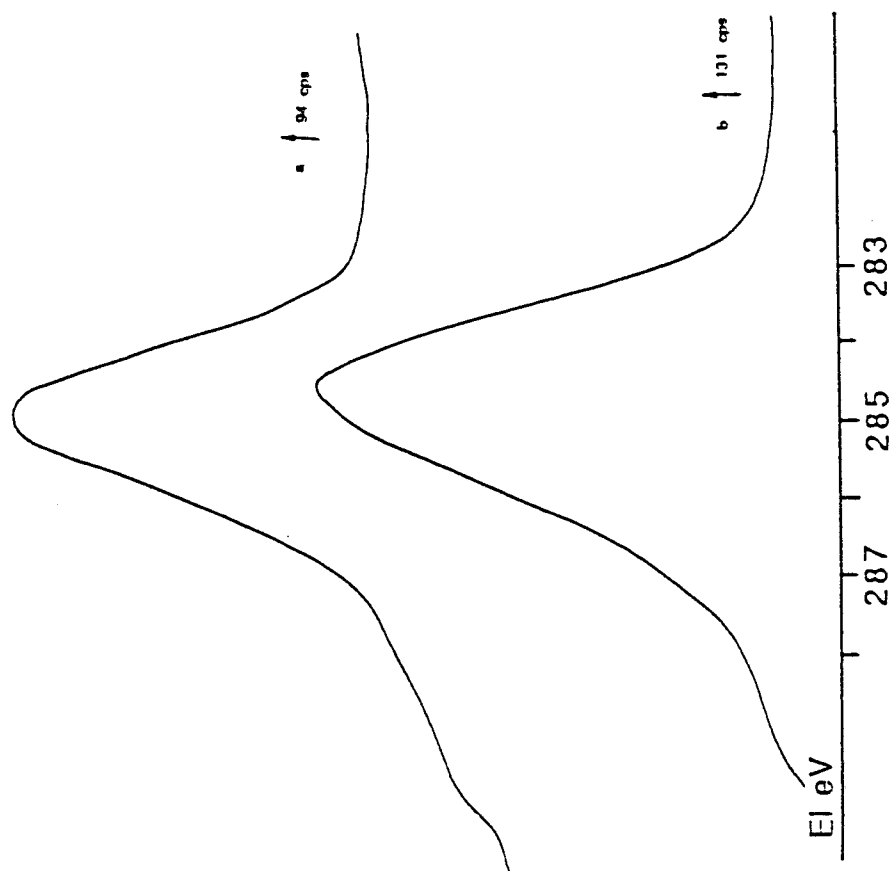


Figure V 2 spectres du niveau W4f dans le catalyseur KB6 traité sous hydrogène à 600°C(a) et à 400°C(b)



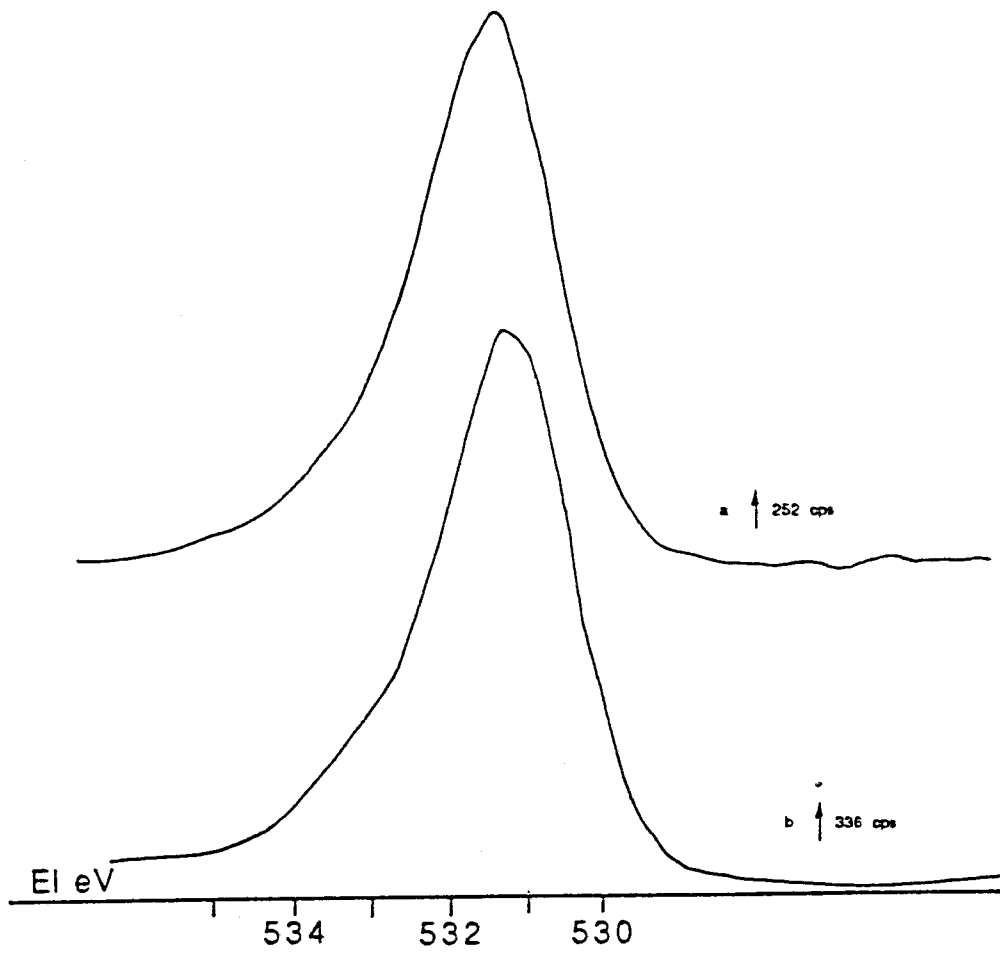


Figure V 4 spectres du niveau O1s dans le catalyseur KB6 traité sous hydrogène à 600°C(a) et à 400°C(b)

Tableau V 2 Energies de liaison des niveaux W4f, Mo3d, Cr2p, C1s et O1s dans les carbures à base de tungstène, de molybdène et de chrome

Catalyseur	Energie de liaison				
	W4f _{5/2}	W4f _{7/2}	C1s		O1s
KB1a	34,2	32,0	285	283,3	531,6
KB2a	37,9	35,6	285	283,3	531,6
	34,3	32,0			
KB3a	38,2	36,1	285	283,4	531,5
	34,7	32,3			
KB4a	38,2	35,9	286	285	531,4
	34,4	32,2			
KB4b	33,3	31,3	285		531,8
	37,6	35,7			
KB6	38,2	32,4	284,4		531,6
KB6 ^{b1}	34,2	32,1	284,5		531,3
	38,2	35,9			
KB6 ^{b2}	33,6	31,6	284,9		531,3
	38,2	35,9			
	Mo3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	C1s		O1s
KBM3	236,1	228,8	285		531,0
KBM3 ^b	236,0	229,0	285		531,4
	Cr2p _{3/2}		C1s		
KBC	576,9	575,3	285		531,2
KBC ^b	577,4		285		531,3

b prétraitement sous hydrogène à 800°C(KB4), 700°C(KBM3) et 750°C(KBC)

a post-traitement sous hydrogène à 800°C

b1 prétraitement sous hydrogène à 400°C

b2 prétraitement sous hydrogène à 600°C

Tableau V 3 Compositions massiques et superficielles des catalyseurs traités sous hydrogène

Catalyseur	T°C carburation	Analyse X.P.S		Analyse chimique		
		C/W	O/W	C/W	O/W	Formule chimique
KB1 ^a	900	1,2	0,8	0,90	0,20	WC _{0,90} O _{0,20}
KB2 ^a	900	1,2	1,3	0,76	0,26	WC _{0,76} O _{0,26}
KB3 ^a	830	1,7	1,1	0,80	0,24	WC _{0,80} O _{0,24}
KB4 ^a	900	1,7	1,1	0,87	0,37	WC _{0,87} O _{0,37}
KB6	630	1,3	1,5	0,44	0,74	WC _{0,44} O _{0,74}

a traitement sous hydrogène à 800°C

Tableau V 4 Compositions superficielles des catalyseurs traités sous hydrogène

Catalyseur	Wa/Wt	Cc/Ct	Cl/Ct	Cx/Ct	OMe/Ot
KB1 ^a	0,69	0,62	0,38	0,17	0,66
KB2 ^a	0,61	0,51	0,41	0,08	0,91
KB3 ^a	0,66	0,54	0,36	0,10	0,80
KB4 ^a	0,58	0,50	0,34	0,16	0,79
KB4 ^b	0,73	0,00	1,00	0,14	0,76
KB6	0,50	0,56	0,44	0,29	0,86
KB6 ^{b1}	0,50	0,10	0,90	0,20	0,84
KB6 ^{b2}	0,68	0,06	0,94	0,15	0,79

a = catalyseurs post-traités sous hydrogène à 800°C

b = prétraitement sous hydrogène à 800°C

b1 = prétraitement sous hydrogène à 400°C

b1 = prétraitement sous hydrogène à 600°C

Ct = Carbone total

Cx = carbone lié à l'oxygène

Cc = carbone carbure

Cl = carbone libre

Ot = oxygène total

OMe = oxygène lié au métal

Wt = tungstène total

Wa = tungstène carbure ou métal

rapports initiaux. Ceci semblerait indiquer que le carbone essentiellement sous forme carbure n'a pas été éliminé par ce traitement à 400°C. L'oxygène provient naturellement de la remise à l'air du solide sans précaution, de même le pourcentage de W en phase oxyde n'a pas de signification par suite de l'absence de passivation.

Les spectres obtenus pour l'échantillon traité à 600°C sous flux d'hydrogène sont reportés dans les figures V-2 à V-4. Le photopic du niveau $W4f_{7/2}$ (figure V-5) caractérise la présence d'au moins deux composantes dues à une phase oxyde et une phase réduite. Le même problème que précédemment se pose pour la référence de calcul des énergies de liaison. De plus, ici le maximum aux plus fortes énergies de liaison est mal défini et n'est ici qu'un maximum apparent dû à une composition de photopics liés sans doute aux niveaux W^{+6} , W^{+5} et W^{+4} . Nous avons donc essayé de superposer les pics $W4f$ des figures V-2 et V-5 et pris comme référence le maximum du pic de gauche de la figure V-2 à 38,2 eV. On trouve ainsi que le photopic $W4f_{7/2}$ de la phase réduite aurait une énergie de liaison de l'ordre de 31,6 eV dû probablement au W métal. Les compositions superficielles C/W et O/W sont respectivement de 1,5 et 2,9.

Les diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de KB6 traités à 400 et 600°C sous hydrogène sont dans le tableau V-5. Après traitement sous H_2 à 400°C et après remise à l'air directe sans passivation, on observe des raies de diffraction caractéristiques de W_2C et de bronze de tungstène. L'existence de ce (ou ces) bronze(s) de tungstène est due à l'oxydation de W_2C lors de la remise à l'air associée à la présence d'hydrogène qui n'a sans doute pas été éliminé totalement lors du dégazage à 400°C sous vide. Au contraire après traitement sous H_2 à 600°C la diffraction de rayons X donne un diagramme caractéristique du W métal.

En résumé, il semble qu'un traitement sous hydrogène de 5 heures à 400°C d'un hémicarbure de tungstène W_2C après passivation et après une montée en température de 180 K/h n'élimine que l'oxygène de l'oxyde superficiel en préservant le carbure W_2C . Par contre si on élève la température maximum de traitement à 600°C on transforme en grande partie W_2C en W métal.

V-1-2 Carbure de tungstène WC

a) Etude par A.T.G. :

Le catalyseur KB5 carburé à 900°C sous CH_4 (20 %)/ H_2 et refroidi sous mélange carburant avant passivation, de composition chimique globale $WC_{2,58} O_{0,007}$ a été soumis à un flux d'hydrogène (3 l/h) à 800°C pendant 15 heures en isotherme, après une montée en température de 120 K/h.

La figure V-5 représente les pertes relatives en masse en fonction du temps ; ces pertes sont reportées dans le tableau V-6. Après 5 heures de traitement en isotherme à

Figure V 5 Pertes relatives du catalyseur KB5 pendant le traitement sous hydrogène en isotherme à 800°C

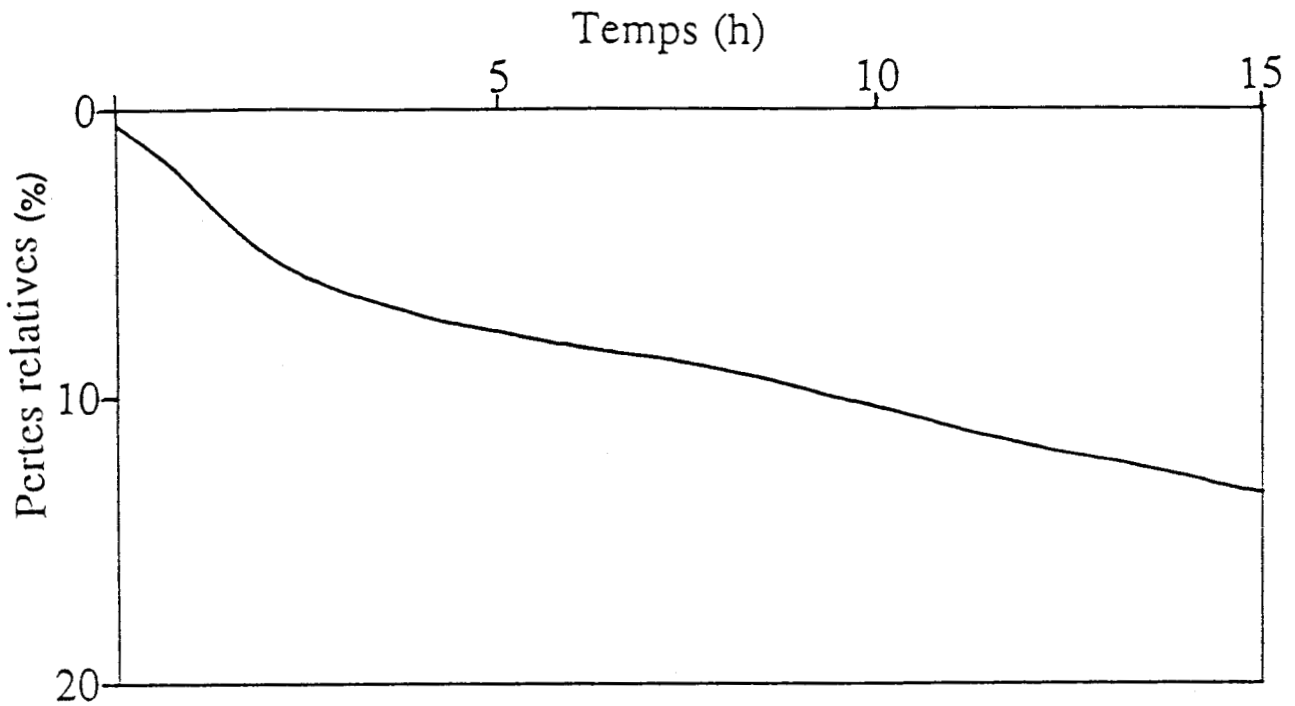


Tableau V 6 Pertes relatives en masse du catalyseur KB5 pendant le traitement sous hydrogène suivi par A.T.G

Durée h	Perte %	Formule globale
0	0	$WC_{2,58}O_{0,01}$
1	2,35	$WC_{2,16}$
5	7,54	$WC_{1,24}$
8	8,97	$WC_{1,00}$
10	10,38	$WC_{0,74}$
15	13,55	$WC_{0,17}$

800°C, l'échantillon perd environ la moitié du carbone initial et après 8 heures sa formule globale approche celle du carbure WC.

Après 10 heures de traitement sous flux d'hydrogène la composition du catalyseur devient $WC_{0,74}$ et au bout de 15 heures le catalyseur semble perdre la majeure partie de sa phase carbure. L'analyse par diffraction de rayons X (Tableau V-7) donne un diagramme caractéristique du tungstène métal. Il semblerait donc qu'après traitement sous hydrogène dans la microbalance pendant 15 heures à 800°C on ait non seulement éliminé le carbone libre mais presque totalement décarburé l'échantillon KB5.

b) Etude par suivi chromatographique :

Après le traitement de carburation à 900°C (833°C pour KB3) par le mélange CH_4 (20 %)/ H_2 et refroidissement sous mélange carburant jusqu'à 800°C nous avons coupé l'alimentation de méthane et laissé les catalyseurs KB2 (2,53 g), KB3 (3,91 g) et KB4 (3,00 g) en isotherme à 800°C sous courant d'hydrogène (respectivement à 8,3 l/h, 8,2 l/h et 8,2 l/h), tout en suivant l'évolution de la composition du mélange en sortie du réacteur par analyses chromatographiques.

Les figures V-6 à V-8 représentent les variations de la pression partielle de méthane au cours de ces post-traitements sous hydrogène à 800°C pour les catalyseurs KB2, KB3 et KB4 respectivement. On voit que dans chaque cas la pression partielle de CH_4 reste sensiblement stable pendant 2 à 3 heures (à une valeur de l'ordre de 10^{-2} atm) puis décroît progressivement jusqu'à 3 à 6 heures de traitement et reste ensuite stable à une très faible valeur (de l'ordre de 5×10^{-4} à 10^{-3} atm) mais sans s'annuler même après 15 heures de traitement à 800°C. Cependant, la production de méthane décroît si on refroidit le réacteur et s'annule aux environs de 350°C.

A partir des courbes des figures V-6 à V-8 on peut calculer le nombre de moles de méthane n_{CH_4} produites par heures par la relation $n_{CH_4} = n_{H_2} \times P_{CH_4}$ en négligeant les variations du nombre de moles d'hydrogène consécutives à la formation de CH_4 . Par l'intégration des courbes $n_{CH_4} = f(\text{temps})$ (ou $P_{CH_4} = f(\text{temps})$) on peut avoir une estimation plus ou moins précise du nombre total de moles CH_4 produites au cours des traitements sous hydrogène.

Les quantités de CH_4 produites au cours de la première étape du traitement sous hydrogène pendant laquelle la production de méthane est la plus forte (durée environ 5-6 heures) sont de $1,53 \times 10^{-2}$, $1,05 \times 10^{-2}$ et $2,29 \times 10^{-2}$ moles respectivement pour KB2, KB3 et KB4 ce qui correspond à des rapports C éliminé/W de 1,2 ; 0,56 et 1,5.

Nous n'avons naturellement pas la composition chimique des solides avant traitement sous H_2 puisqu'ils ont été traités in situ après carburation. Cependant ces catalyseurs ayant été carburés à 900°C dans des conditions assez proches de celles employées pour KB5, on peut admettre que KB2 et KB4 doivent avoir une composition voisine de celle

Figure V 6 Variations de la pression partielle de CH_4 pendant le post-traitement sous hydrogène à 800°C du catalyseur KB2

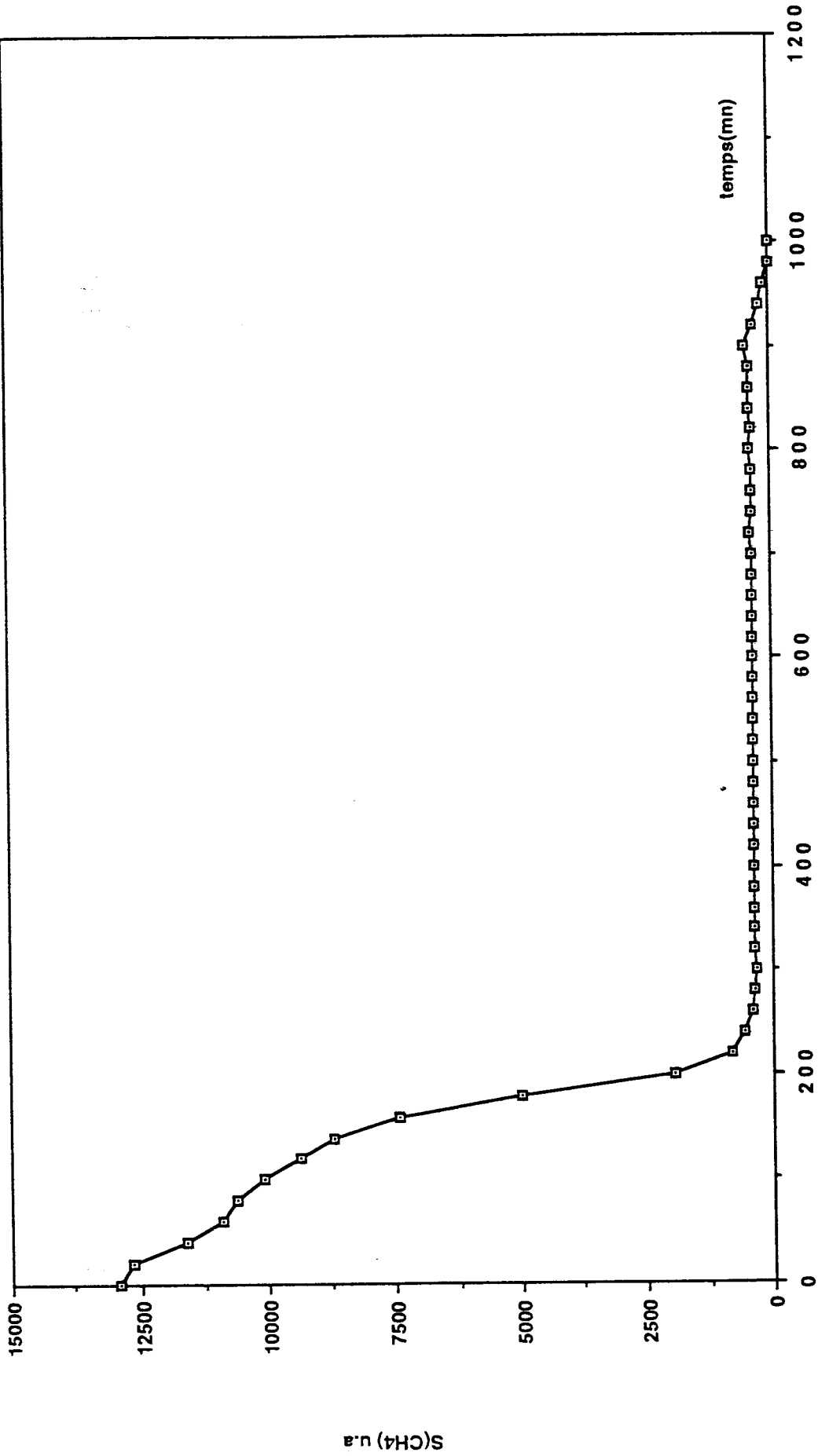


Figure V 7 Variations de la pression partielle de CH_4 pendant le post-traitement sous hydrogène à 800°C du catalyseur KB3

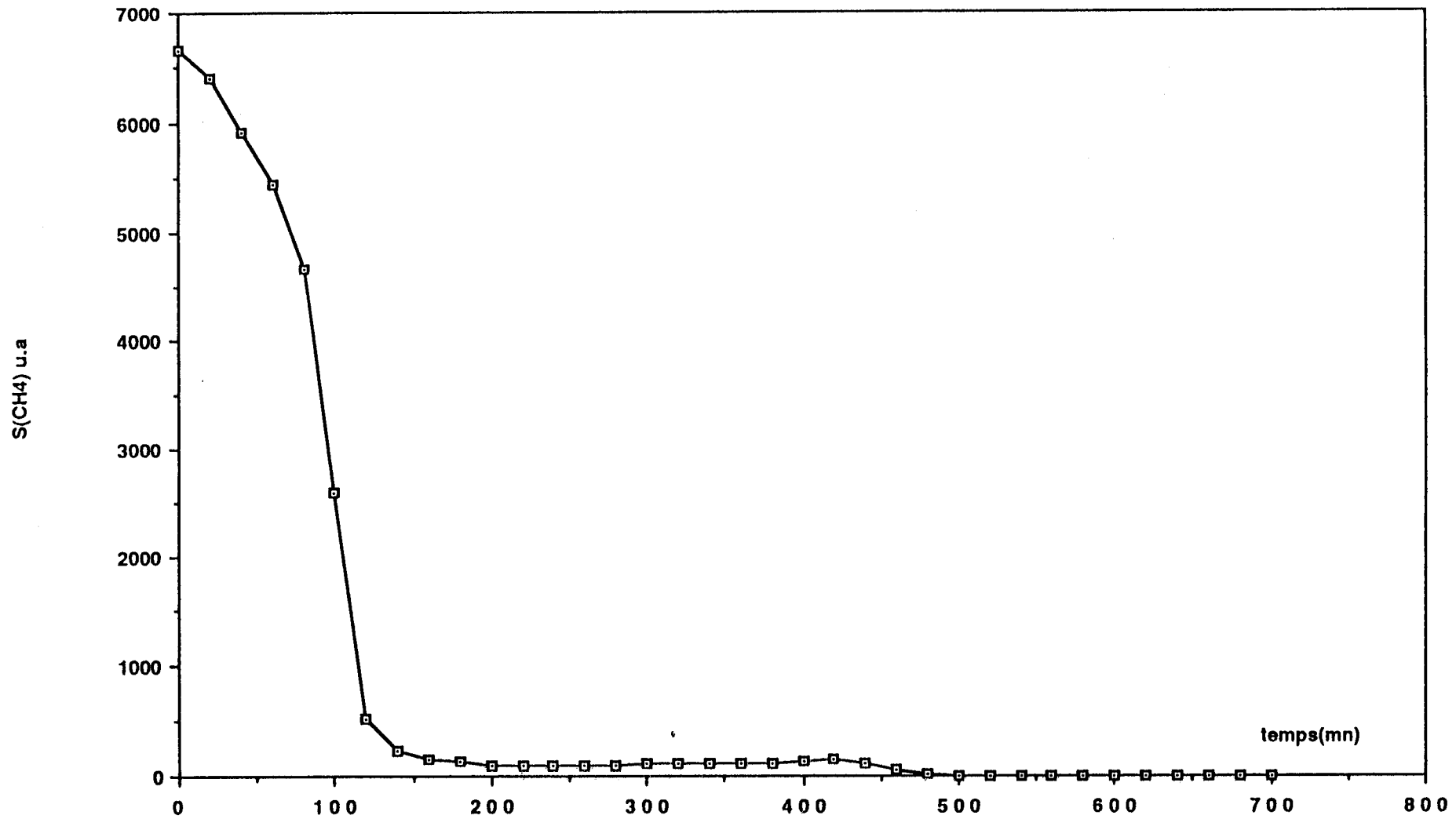
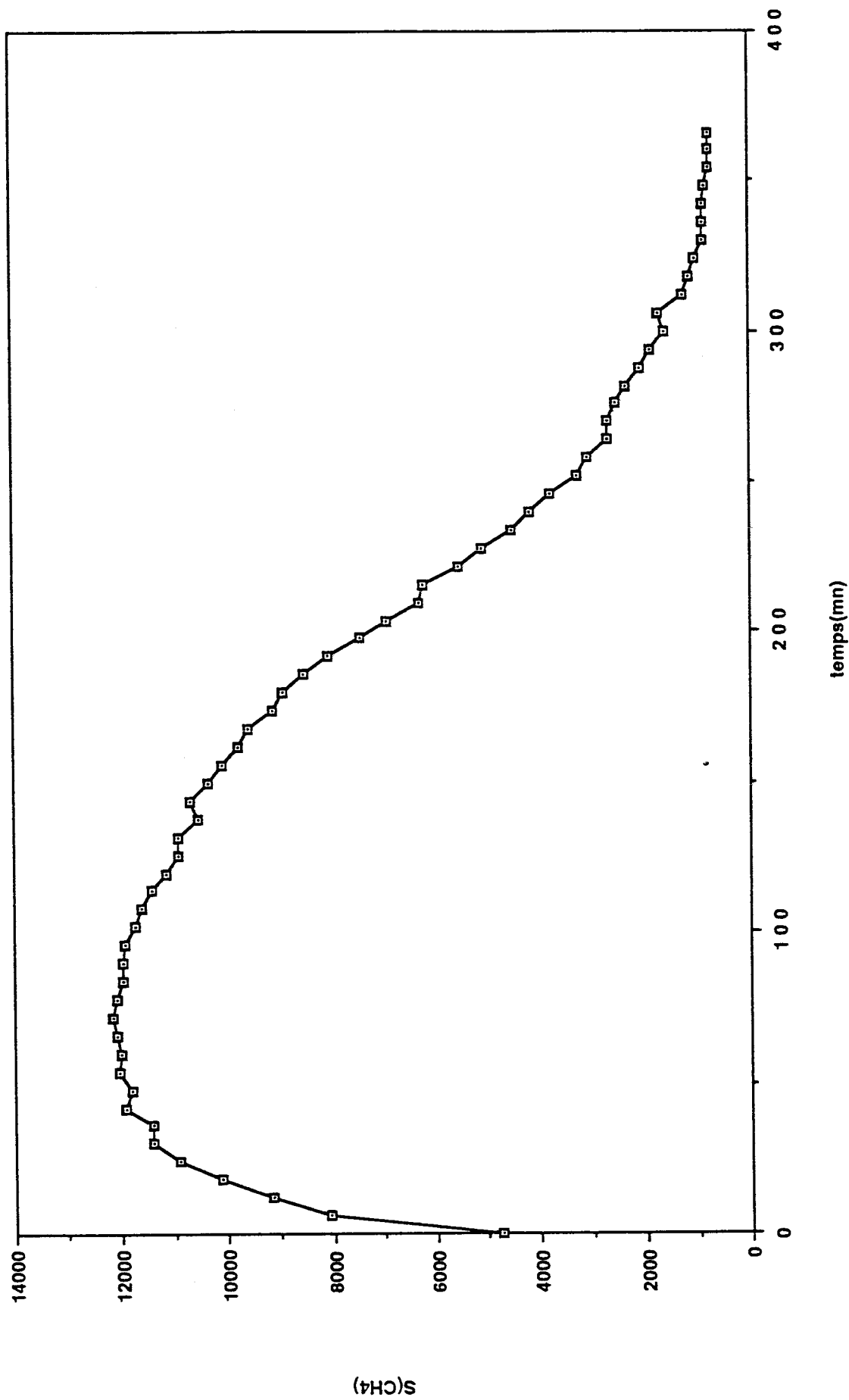


Figure V 8 Variations de la pression partielle de CH_4 pendant le post-traitement sous hydrogène à 800°C du catalyseur KB4



de KB5 qui est $WC_{2,6}O_{0,007}$, par conséquent il semble bien d'après l'estimation des rapports C/W du nombre d'atomes de carbone éliminés au nombre d'atomes de tungstène que l'on ait éliminé la totalité, sinon au moins une grande partie du carbone libre. Pour le catalyseur KB3 carburé à 833°C, n'ayant pas la composition du catalyseur avant traitement sous H_2 , il est difficile de dire si le rapport $C/W = 0,56$ correspond uniquement à l'élimination du carbone libre ou si un début de décarburation se produit déjà.

Après ce post-traitement sous H_2 à 800°C les solides sont refroidis jusqu'à température ambiante sous courant d'hydrogène puis balayés à l'azote et passivés par un mélange $N_2 - O_2$ à 1 ou 2 % d'oxygène selon la méthode habituelle.

Après remise à l'air, les catalyseurs ont les compositions massiques reportées dans le tableau V-8 déterminées d'après les résultats de l'analyse chimique. On voit que tous les solides ont une composition massique analogue avec un rapport C/W voisin de 0,9 et légèrement inférieur à celui correspondant à la stoechiométrie WC. Il est difficile de dire si nous obtenons un carbure réellement sous stoechiométrique ou si la différence entre 0,9 et 1 pour le rapport C/W est de l'ordre de grandeur de l'incertitude de l'analyse chimique. Il semble cependant que la décarburation partielle du catalyseur KB2 qui a été traité 14 heures sous H_2 à 800°C soit réelle ($C/W = 0,8$).

L'analyse par X.P.S. des catalyseurs KB1, KB2, KB3 et KB4 post-traités par l'hydrogène dans les conditions reportées au tableau V-8, donne les spectres reportés par les figures V-9 à V-11.

Les spectres du niveau 4f du tungstène (figure V-9) dans les catalyseurs KB1, KB2, KB3 et KB4 traités par l'hydrogène à 800°C sont pratiquement identiques. Ils sont constitués de deux doublets, le premier caractérisé par l'énergie de liaison du niveau $W4f_{7/2}$ à 32,2 eV ($\pm 0,2$ eV) dû au carbure de tungstène, le second doublet caractérisé par le niveau ($W4f_{5/2}$) d'énergie de liaison à 38,2 eV ($\pm 0,2$) lié au tungstène dans la phase oxyde WO_3 . Le taux de réoxydation superficielle varie entre 34 et 40 % (Tableau V-4).

Les spectres du niveau 1s du carbone (figure V-10) sont comparables, ils présentent un pic intense dû au carbone de type carbure à 283,2 eV ($\pm 0,2$ eV) qui possède un élargissement vers les fortes énergies de liaison. Cet élargissement est dû au carbone libre qui se trouve soit sous forme graphitique (284 eV), soit sous forme oxyde (286 eV). Le pourcentage du carbone libre dans le carbone total superficiel varie entre 32 % et 50 % (Tableau V-4). Le catalyseur KB2 traité pendant 14 heures à 800°C sous hydrogène contient peu de carbone libre.

Les spectres du niveau 1s de l'oxygène (figure V-11) sont pratiquement identiques, le pic à 531,5 eV ($\pm 0,2$) caractérise l'oxygène dans l'oxyde WO_3 , ce pic a un élargissement vers les fortes énergies de liaison dû au carbone de type oxyde. Le taux d'oxygène de

Tableau V 8 Compositions massiques et conditions des post-traitements à 800°C des catalyseurs KB1,KB2,KB3 et KB4

Catalyseur	Masse 'WC' g	T°C carburation	Durée h	Post-traitement		Composition
				T°C	Durée h	
KB1	2,96	900	10	8,32	5	WC _{0,90} O _{0,20}
KB2	2,53	900	10	8,16	14	WC _{0,79} O _{0,26}
KB3	3,91	833	10	8,32	6	WC _{0,88} O _{0,24}
KB4	3,00	900	6	8,18	6	WC _{0,87} O _{0,38}

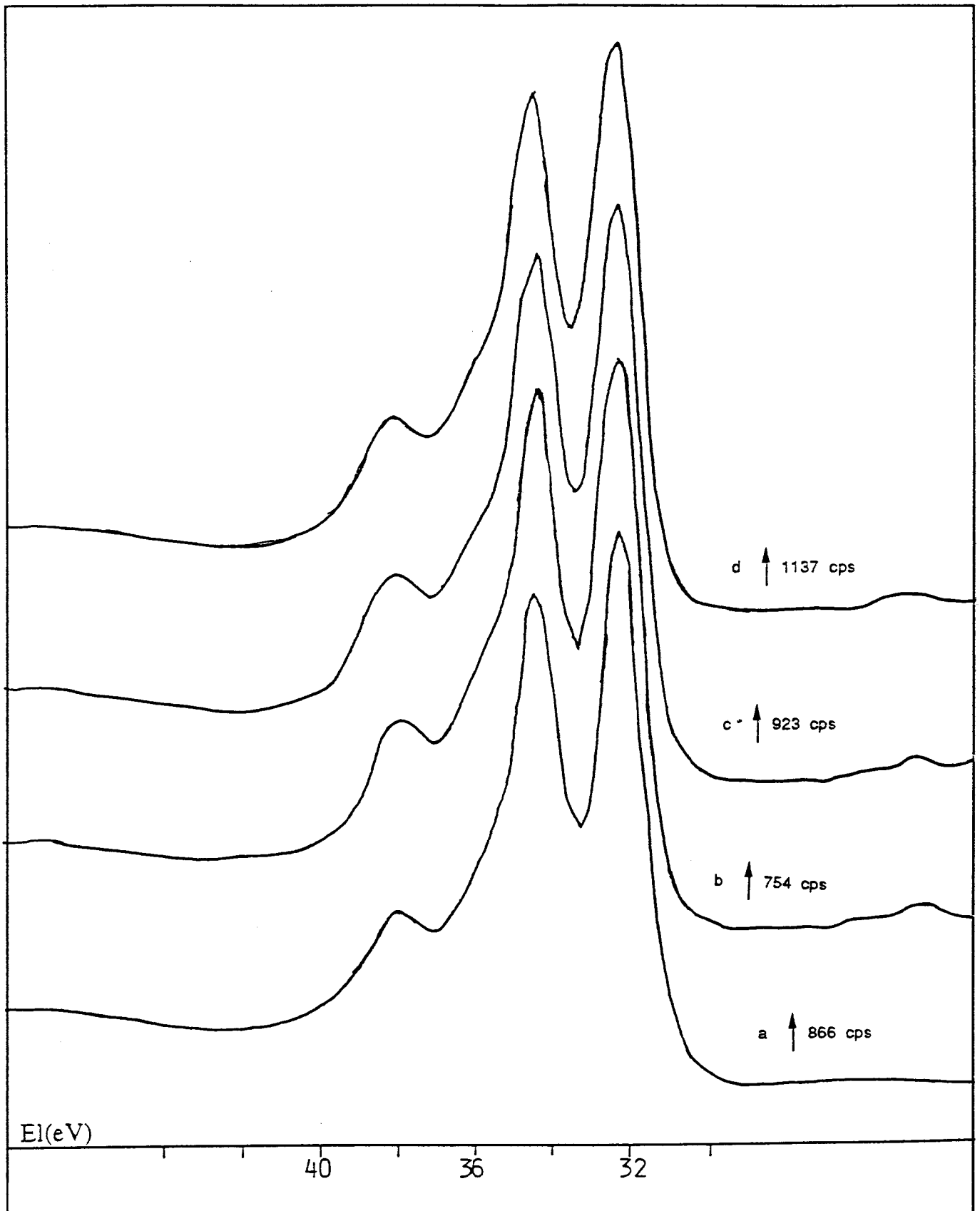


Figure V 9 Photopics du niveau W4f dans les catalyseurs KB4(a), KB3(b),KB2(c) et KB1(d)

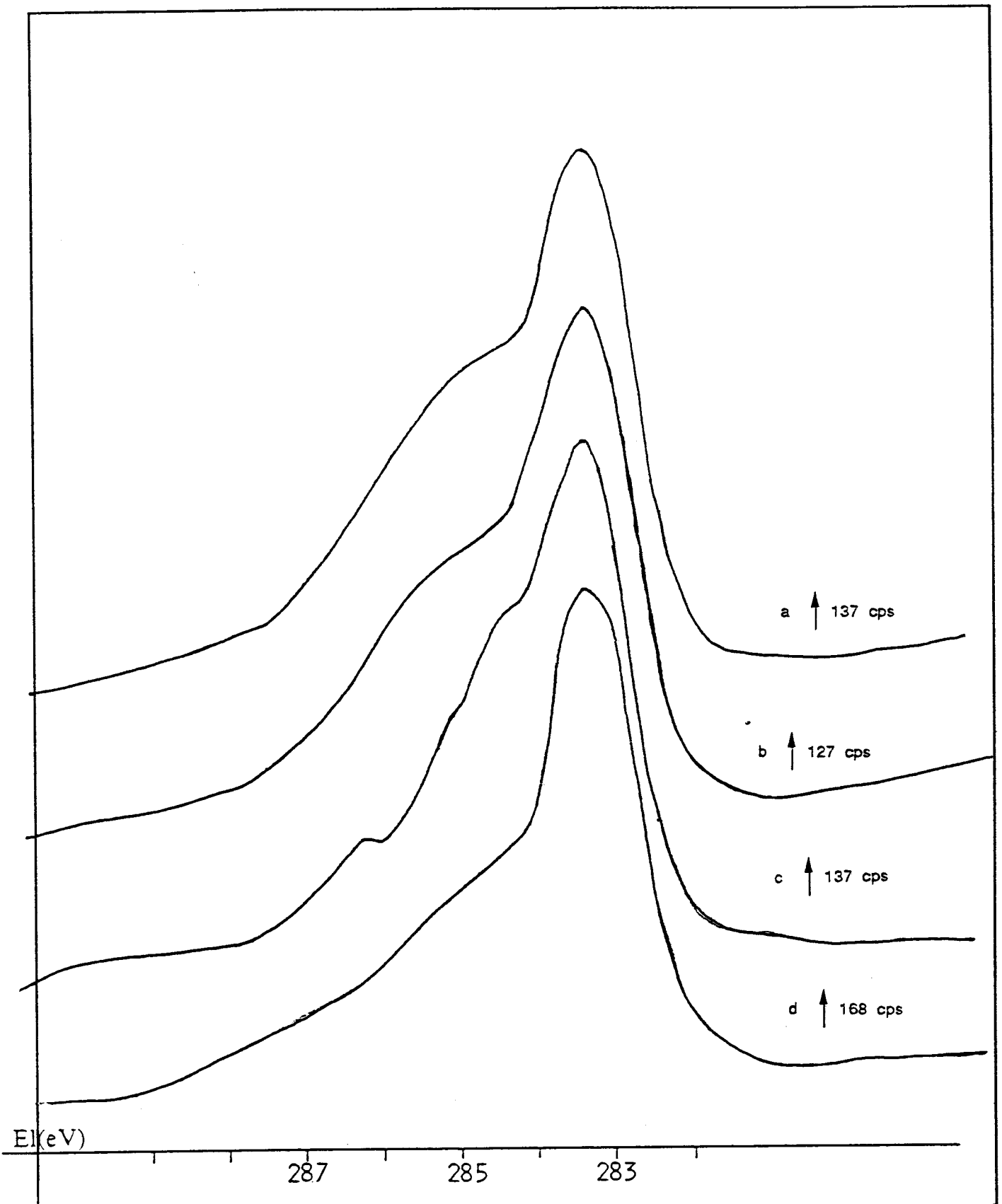


Figure V 10 Photocurrents du niveau C1s dans les catalyseurs KB4(a), KB3(b), KB2(c) et KB1(d)

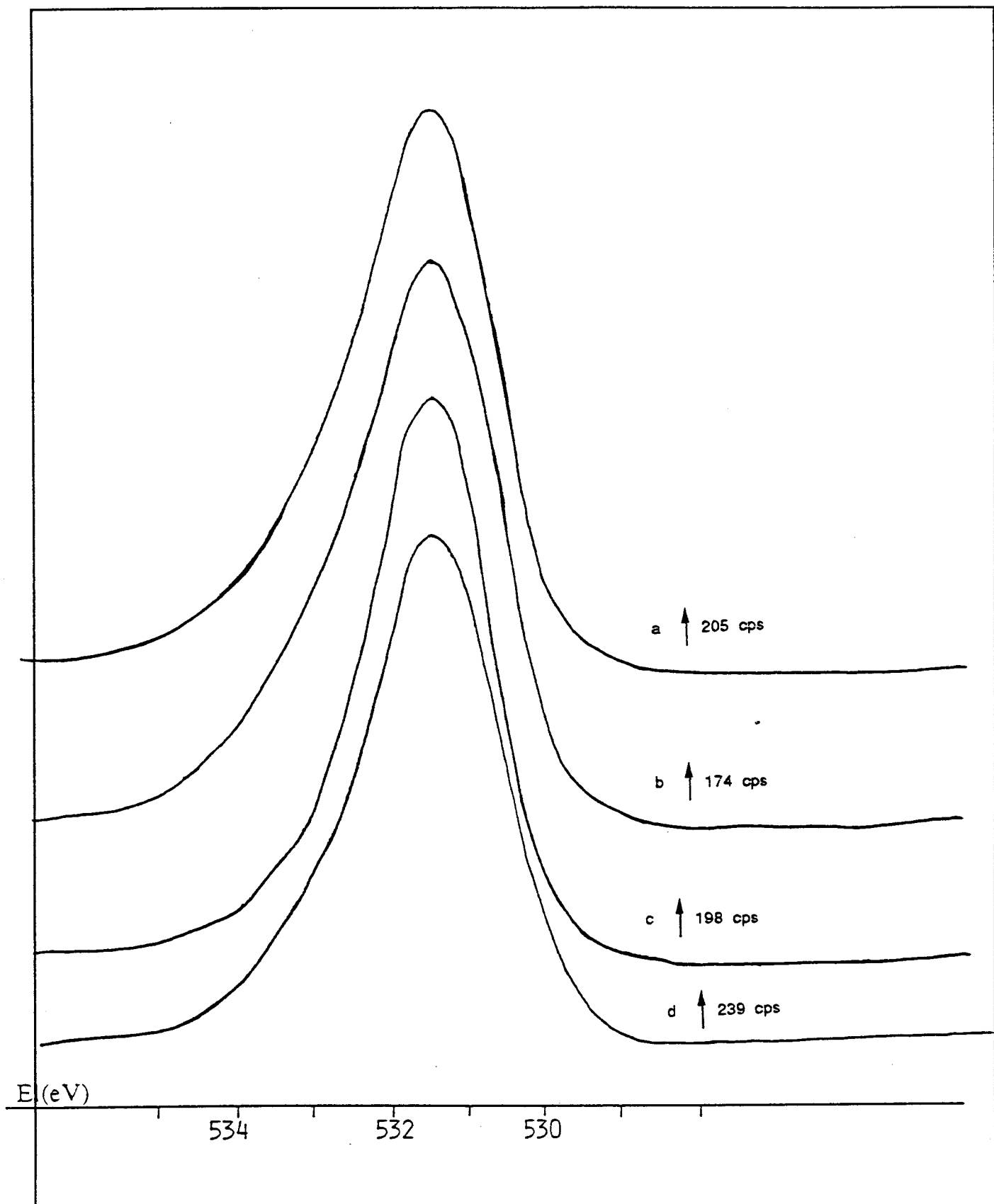


Figure V 11 Photopics du niveau O1s dans les catalyseurs KB4(a), KB3(b),KB2(c) et KB1(d)

type oxyde (WO_3) dans l'oxygène total est de 93 % dans KB2 et 80 % dans KB3 et KB4 (Tableau V-4). La stoechiométrie superficielle est du type $WC_{1,2}O_{0,8}$ dans KB1, $WC_{1,2}O_{1,3}$ dans KB2, $WC_{1,7}O_{1,1}$ pour KB3 et KB4 (Tableau V-3).

La diffraction de rayons X donne des diagrammes identiques à celui du carbure WC sauf pour le catalyseur KB2 qui présente outre les raies du carbure WC des raies du tungstène métal W (Tableau V-9).

Nous avons donc vu qu'un traitement sous courant hydrogène à 800°C de catalyseurs carburés par le mélange CH_4 (20 %)/ H_2 à 900°C élimine en majorité le carbone libre en 3 à 5 heures, mais qu'un traitement prolongé à cette température commence à décomposer WC en W métal. Nous avons donc essayé de traiter un carbure sous hydrogène à des températures progressivement augmentées par paliers isothermes pour déterminer à partir de quelle température on commence à éliminer le carbone. Nous avons donc repris une partie (2,58 g) du catalyseur précédent KB4, mais celui-ci ayant déjà été débarrassé d'une grande partie de son carbone libre nous l'avons soumis au nouveau traitement carburant suivant dans le mélange à 20 % de CH_4 dans l'hydrogène (10,4 l/h). La température est portée à 400°C à un gradient de 100 K/h. Au bout d'une heure de traitement à 400°C, la température est augmentée de 50 K (450°C) à 50 K/h. Après 1 heure de traitement à 450°C, la température est portée à 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C et 900°C. Chaque palier a une durée de 1 heure sauf celui à 900°C qui a duré 12 heures.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante sous mélange CH_4 - H_2 , le catalyseur a été soumis à un flux d'azote jusqu'à 400°C, puis l'hydrogène à 8 l/h a remplacé l'azote.

La figure V-12 montre les variations de la pression partielle de CH_4 pendant le traitement sous flux d'hydrogène à différentes températures. A 600°C, la production de CH_4 commence. Après 9 heures de traitement, la production de CH_4 s'arrête et la pression partielle de méthane devient nulle.

Au palier à 650°C, la production de CH_4 n'a pas lieu et il faut aller au palier de 700°C, pour que la production de CH_4 redémarre et reste pratiquement constante après 3 heures de traitement, la température est ensuite portée à 750°C puis à 800°C. La production de CH_4 persiste à ces deux paliers thermiques.

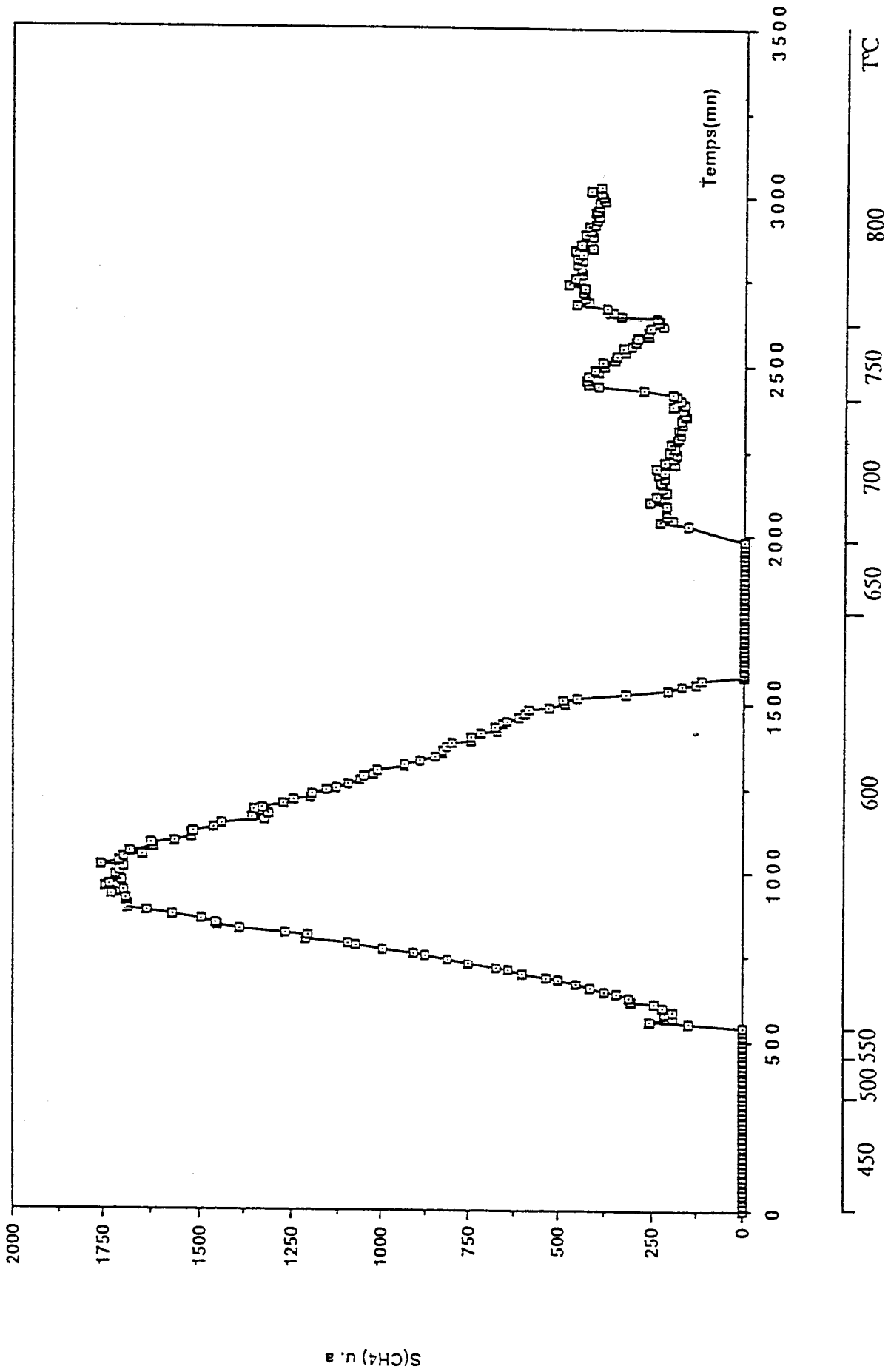
Le calcul déjà appliqué aux échantillons KB2, KB3 et KB4 a conduit à une quantité de CH_4 produite lors du palier à 600°C correspondant à un rapport C/W de 0,5, le méthane produit à partir de 700 et jusqu'à 7 heures à 800°C correspond à un rapport C/W de 0,15.

Après 15 heures de traitement sous H_2 à 800°C, l'échantillon a été remis à l'air après refroidissement sous H_2 à température ambiante, balayage par l'azote et passivation et analysé par X.P.S. et par diffraction de rayons X.

Tableau V 9 Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs post-traité par l'hydrogène à 800°C

KB1		KB2		KB3		KB4		WC 5-728				W 4-806				αW ₂ C 2-1134						
d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	h	k	l	d(A)	l	h	k	l	d(A)	l	h	k	l
2,84	m	2,78	m	2,83	m	2,83	m	2,83	70	0	0	1						2,60	50	1	0	0
2,51	F	2,46	F	2,51	m	2,49	m	2,51	80	1	0	0						2,36	40	0	0	2
						2,28	f						2,24	100	1	1	0	2,27	100	1	0	1
1,88	TF	2,17 1,84	f	1,88	TF	1,88	TF	1,87	100	1	0	1						1,74	40	1	0	2
													1,58	16	2	0	0	1,49	60	1	1	0
1,43	f							1,45 1,42	60 50	1 0	1 0	0 2						1,34	50	1	0	3
1,29	m	1,27	m	1,29	m	1,29	m	1,29	70	1	1	1	1,29	23	2	1	1	1,29	40	2	0	0
								1,26	60	2	0	0						1,26	50	1	1	2
1,25	m	1,23	f	1,23	f	1,23	f	1,23	70	1	0	2						1,25	50	2	0	1

Figure V 12 Variations de la pression partielle de CH_4 pendant le traitement sous hydrogène du catalyseur KB4



Les raies de diffraction des rayons X (Tableau V-10) indiquent clairement la présence unique de W métal. Ce résultat est corroboré par les résultats de l'analyse chimique qui donne une stoechiométrie $WC_{0,001}O_{0,041}$ et par les photopics X.P.S. présentés dans la figure V-14.

Le pic du niveau 4f du tungstène (figure V-13a) est constitué d'un doublet dont l'énergie de liaison du niveau $W4f_{7/2}$ est située à 31,4 eV et d'un second doublet aux énergies de liaison situées à 35,9 eV et 37,7 eV pour respectivement $W4f_{7/2}$ et $W4f_{5/2}$. Le premier doublet caractérise une phase métallique W et le second une phase oxyde (WO_3). Le spectre du niveau 1s du carbone (figure V-13b) est constitué essentiellement de carbone libre pris comme référence à 285 eV avec un élargissement vers les hautes énergies de liaison caractéristique du carbone de type oxyde.

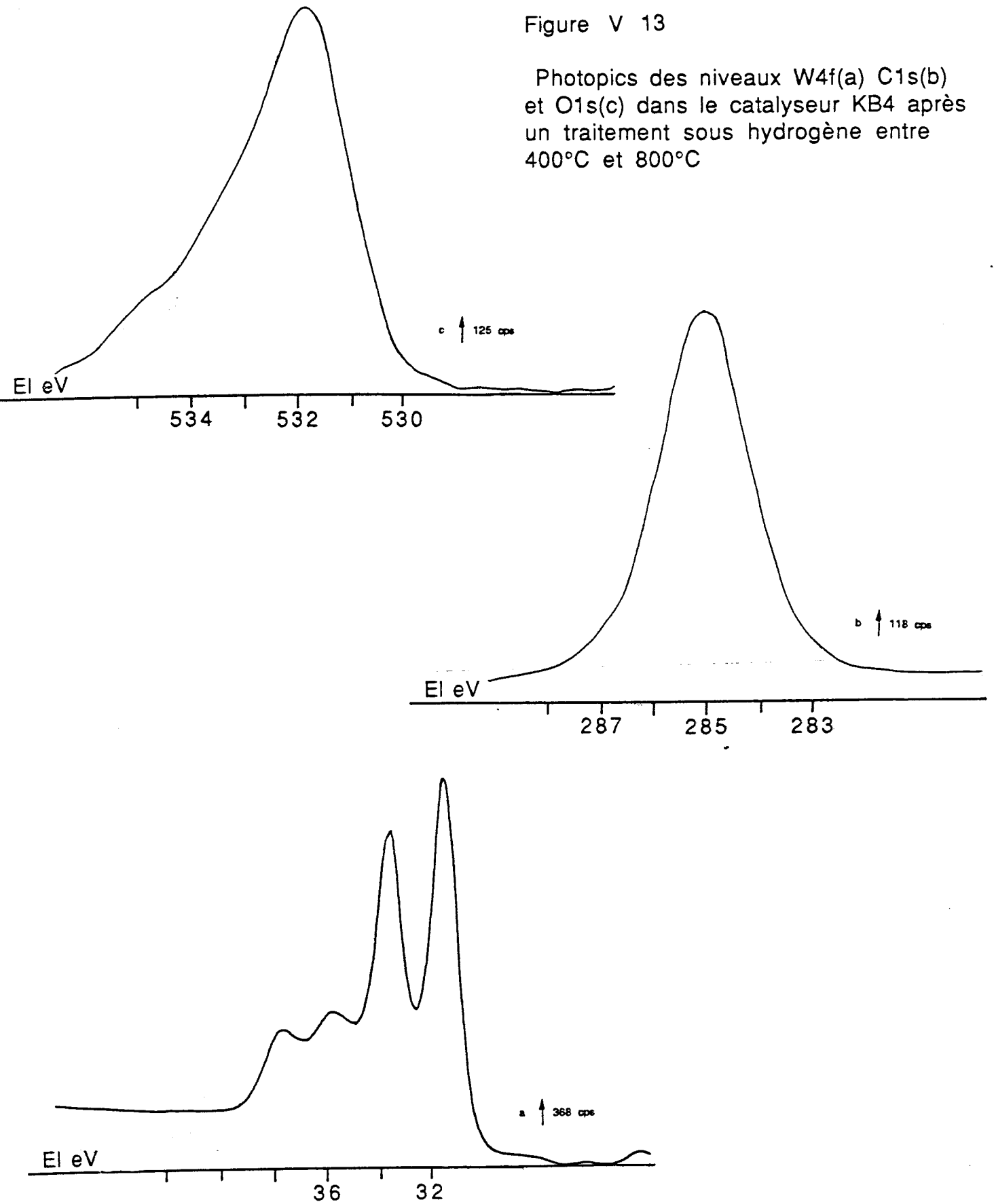
Le spectre du niveau 1s de l'oxygène (figure V-13c) présente un pic aux énergies de liaison de 531,9 eV avec un élargissement vers les fortes énergies de liaison dû aux liaisons carbone oxygène. La stoechiométrie superficielle est du type $WC_{2,8}O_{1,9}$ (Tableau V-3). Le rapport C/W déterminé par X.P.S. est surprenant et ne peut être attribué qu'au carbone de contamination par le spectrophotomètre.

Quoi qu'il en soit, les résultats de la caractérisation physico-chimique montrent que le catalyseur KB4 recarburé a été complètement transformé en tungstène métal au cours de ce post-traitement. Ce résultat, comparé à ceux obtenus après les post-traitements isothermes sous hydrogène à 800°C allant jusqu'à une durée de 14 heures qui montraient que l'on maintenait essentiellement le tungstène sous forme carbure, est surprenant. Il faut cependant remarquer que le KB4 recarburé, a subi après refroidissement sous mélange CH_4-H_2 un traitement sous flux d'azote à 400°C. Or, l'azote employé contient une certaine teneur en oxygène (au minimum 10 VPM selon le fournisseur, mais sans doute davantage) et cet oxygène à cette température a dû réoxyder le catalyseur. En effet FRENNET et COL (108) ont montré qu'au cours d'une expérience thermoprogrammée sous flux de mélange Ar- O_2 (10 %), une production de CO_2 commençait pratiquement à température ambiante et devenait importante à partir de 250-300°C. Il est donc probable qu'au cours du traitement sous N_2 une partie du carbone ait été éliminée sous forme de CO_2 . Le solide soumis au traitement sous H_2 serait donc un carbone sous stoechiométrique qui se comporterait donc plutôt comme W_2C (comme le catalyseur KB6 étudié au début de ce chapitre). Les résultats des analyses chromatographiques au cours du traitement sous hydrogène qui ont montré que la quantité de carbone éliminée correspondait à un rapport C/W de l'ordre de 0,65 sont en accord avec cette interprétation.

Cette étude sur le KB4 recarburé ne serait donc pas caractéristique du post-traitement sous H_2 d'un carbure WC pollué par du carbone libre mais plutôt d'un carbure sous-stoechiométrique peut-être partiellement oxydé.

Figure V 13

Photopics des niveaux W4f(a) C1s(b) et O1s(c) dans le catalyseur KB4 après un traitement sous hydrogène entre 400°C et 800°C



Les post-traitements sous H_2 à $800^\circ C$ des catalyseurs de type WC carburés à $900^\circ C$ par le mélange CH_4 (20 %)/ H_2 conduisent donc à des carbures en majorité débarrassés de leur carbone libre. Si ce traitement dure trop longtemps, (durée supérieure à quelques heures) il semblerait que l'on décarbure partiellement les solides.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de l'A.T.G. d'un carbure (KB5) passivé et remis à l'air puis soumis à un flux d'hydrogène à $800^\circ C$ pendant 15 heures, puisqu'un tel traitement conduit à une décarburation totale de WC en W métal. Nous n'expliquons pas pour l'instant une telle différence. D'autant puisque FRENNET et COLL (103) ont montré depuis qu'un carbure de tungstène préparé à $800^\circ C$, passivé puis remis à l'air et soumis à un traitement d'activation sous H_2 à $800^\circ C$ conduit à un solide stoechiométrique de formule WC.

Il est possible qu'une telle différence provienne des conditions de travail propres à l'analyse thermogravimétrique dans la thermobalance (échantillon de faible masse, solide simplement "léché" par le flux d'hydrogène, teneur en eau produite par la réduction des oxydes superficiels non négligeable...) ou encore de la présence d'une faible quantité d'oxygène. En effet, FRENNET et COLL ont montré (103) que le traitement sous 10 % d'hydrogène dans l'argon provoque une décarburation partielle par réaction de l'oxygène de passivation d'un carbure dont la surface a été nettoyée par un traitement à l'hydrogène puis passivé et stocké à l'air, avec le carbone carbure qui donne du monoxyde de carbone. Par ailleurs RIBEIRO et COLL (53) ont trouvé qu'un traitement d'un carbure de tungstène sous un mélange de 33 % d'hydrogène sous hélium à $700^\circ C$ donne un mélange de W métal et de WC. Ils suggèrent que l'hydrogène réagit avec l'oxygène adsorbé sur le carbure de tungstène pour former des espèces H_xWO_3 (104a) qui augmentent la réactivité de l'hydrogène vis-à-vis du carbone (libre ou carbure). Signalons que la mise en évidence de la présence de bronzes de tungstène de type $H_xWO_3 \cdot 2H_2O$ lors du traitement sous H_2 du carbure W_2C passivé ($WC_{0,44}O_{1,10}$) à $400^\circ C$ appuie les hypothèses émises par RIBEIRO et COLL.

V-1-2 Carbure de molybdène

Pour étudier les transformations dans les carbures de molybdène pollués par du carbone libre, nous avons traité en analyse thermogravimétrie 24,3 mg du catalyseur KBM3 carburé à $900^\circ C$ (formule globale : $MoC_{2,78}O_{0,01}$, formule X.P.S. : $MoC_{77}O_{2,9}$), sous flux d'hydrogène à un débit d'environ 3 l/h. La température a été augmentée à raison de 120 K/h, jusqu'à $700^\circ C$ où l'on a commencé à observer une perte de masse. La température a ensuite été maintenue à cette valeur de $700^\circ C$ pendant 15 heures.

La figure V-14 présente les variations relatives de la masse du carbure de molybdène (KBM3) pendant le traitement sous hydrogène à $700^\circ C$.

Figure V 14 Pertes relatives du catalyseur KBM3 pendant le traitement sous hydrogène en isotherme à 700°C

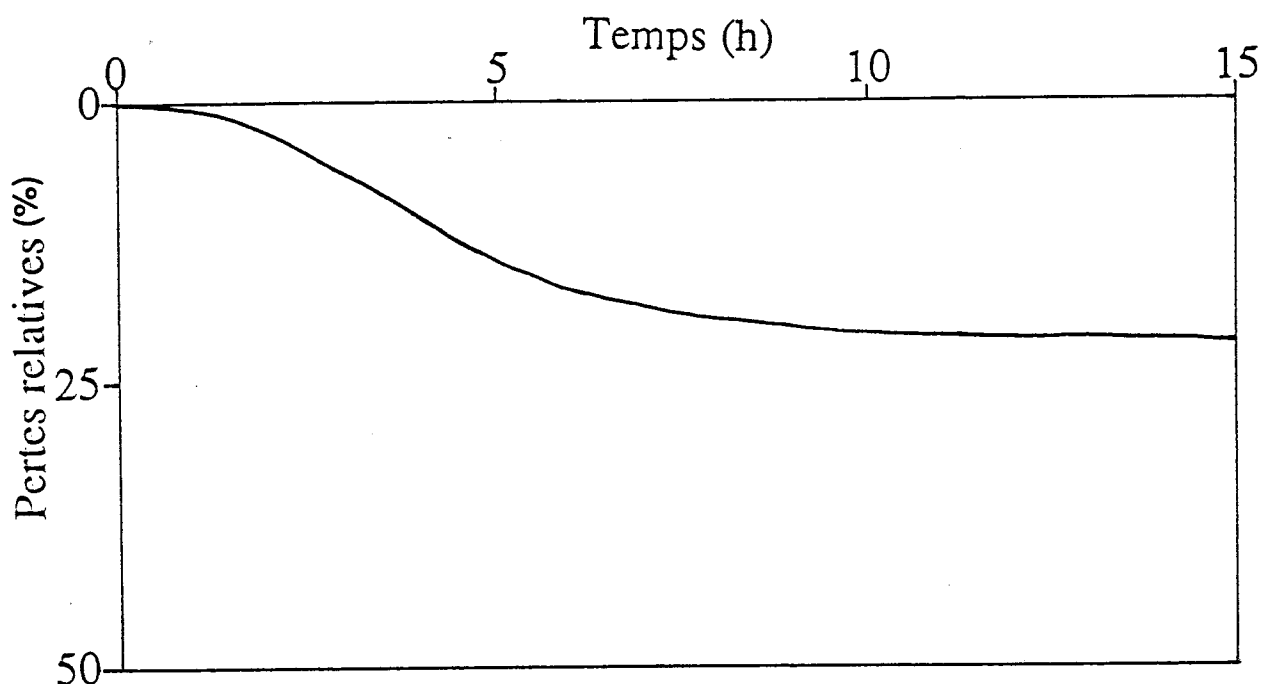


Tableau V 11 Pertes relatives en masse du catalyseur KBM3 pendant le traitement sous hydrogène suivi par A.T.G

Durée h	Perte %	Formule globale
0	0	MoC _{2,76} O _{0,01}
3	7,54	MoC _{1,96}
5	14,15	MoC _{1,24}
10	20,28	WC _{0,57}
15	21,22	WC _{0,47}

Le tableau V-11 reprend les pertes relatives en fonction de la durée du traitement à 700°C ainsi que la composition globale estimée à partir de la composition initiale déterminée par analyse chimique. Au bout de 3 heures de traitement, le catalyseur ne perd que 7,54 % de sa masse initiale, ce qui correspond à l'élimination de 0,8 atome de carbone par atome de molybdène traité. Après 10 heures de traitement, le catalyseur perd 20,28 % de sa masse initiale et après 15 heures de traitement, le catalyseur semble avoir perdu la totalité de son carbone libre. Sa formule globale est équivalente à celle du carbure Mo_2C .

Après remise à l'air sans précautions particulières, l'analyse par ESCA après ce traitement donne les spectres représentés par la figure V-15.

La figure V-15a du spectre du niveau 3d du molybdène est constituée de deux doublets, le premier de faible intensité caractérisé par l'énergie de liaison du niveau $\text{Mo}3d_{5/2}$ à 229,4 eV (en prenant comme référence le pic $\text{Mo}3d_{3/2}$ de Mo^{+6} à 236,3 eV) est dû au molybdène de type carbure, le second doublet est plus intense et constitue 80 % du spectre global caractérise la présence de phases oxydes MoO_3 . La très forte proportion de phase oxyde s'est formée lors de la remise à l'air brutale sans passivation. Le spectre du niveau 1s du carbone est reporté dans la figure V-15b, il est constitué de 3 composantes : la composante de type carbure à 283,5 eV qui représente 7 % du spectre global, celle due au graphite à 285 eV et la dernière vers les fortes énergies de liaison associées au carbone de type oxyde et qui représente 25 % du carbone total.

Le spectre du niveau 1s de l'oxygène (figure V-15c) présente un pic intense à 531,7 eV dû à l'oxygène de MoO_3 et un élargissement vers les fortes énergies de liaison associées à l'oxygène dans le carbone de type oxyde. L'oxygène de type oxyde représente 72 % du spectre global. La composition superficielle globale est du type $\text{MoC}_{2,74}\text{O}_{2,31}$ (Tableau V-3). Par comparaison avec celle du précurseur KBM3 ($\text{WC}_{77}\text{O}_{2,9}$), on constate qu'un tel traitement abaisse considérablement le taux du carbone superficiel.

L'analyse par diffraction de rayons X a donné un diagramme caractéristique du carbure Mo_2C (Tableau V-12).

LEE et COLL (109) ont étudié par T.P.R. l'effet d'un traitement sous hydrogène à un gradient de 430 K/h du carbure de molybdène avec différentes teneurs en carbone de contamination. Ils ont remarqué que le maximum de production de CH_4 était à 735 K (462°C) quand le rapport superficiel C/Mos était de 0,6 et à 920 K (647°C) quand celui-ci passe à 6,4. Ils suggéraient ainsi que la diminution du carbone polymérique permet au carbure de molybdène Mo_2C de jouer un rôle catalytique dans l'hydrogénolyse du graphite ce qui abaisserait la température de réaction entre le carbone libre et l'hydrogène. Ces résultats sont qualitativement comparables aux résultats obtenus lors du traitement sous hydrogène à 700°C du catalyseur KBM3. En effet, le rapport C/ M_{OS}

Spectres photoélectroniques
des niveaux Mo3d (a), C1s(c)
et O1s dans le catalyseur
KBM3 pendant le traitement
sous hydrogène à 700°C

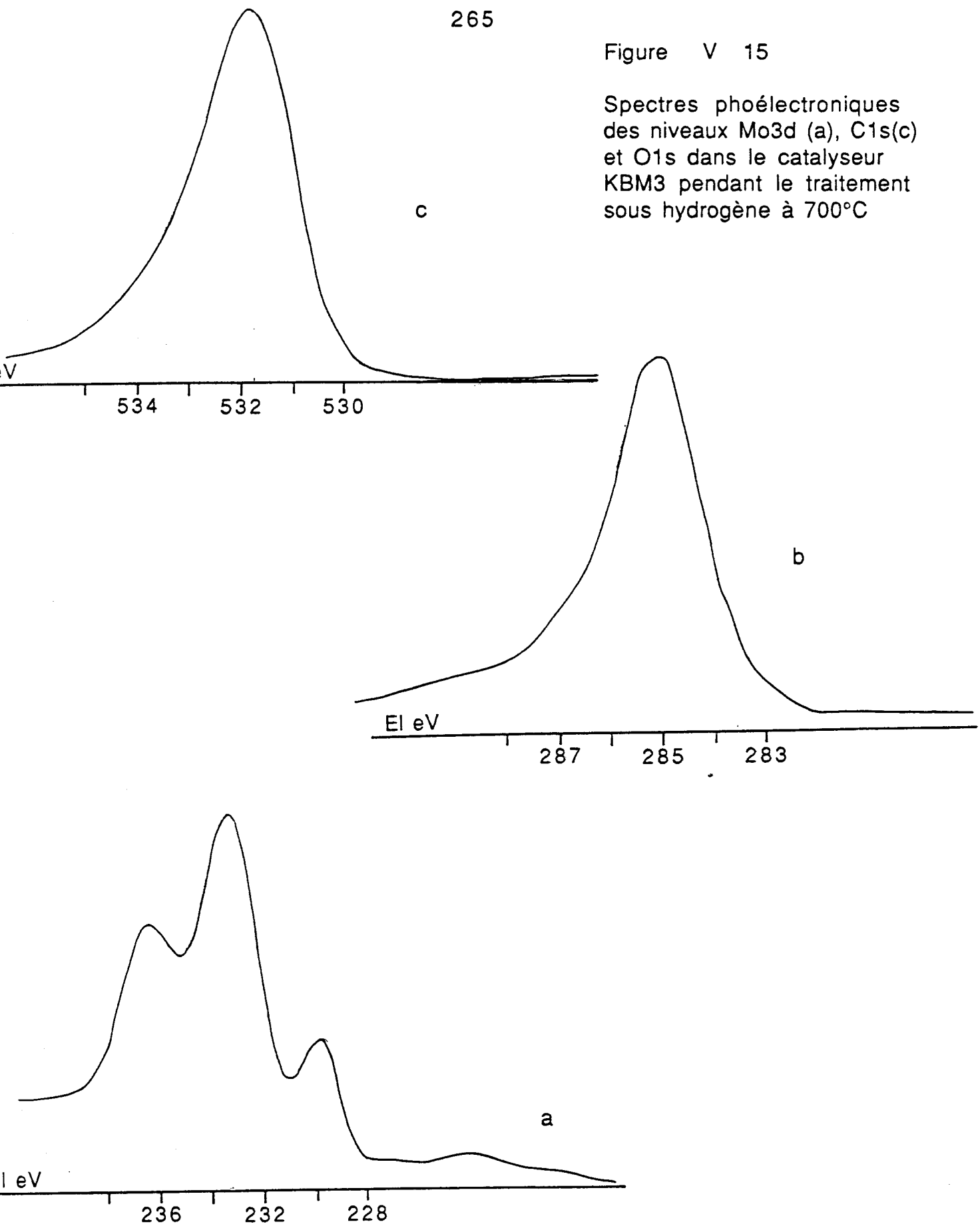


Tableau V 12 Caractérisation par diffraction de rayons X du carburede molybdène Mo₂C(KBM3) traité sous hydrogène à 700°C

KBM3a		Mo ₂ C 11-680					KBM3b		Mo 4-809				
d(Å)	I	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	d(Å)	I	h	k	l
2,54	m	2,60	20	1	0	0	2,56	m					
2,31	m	2,37	30	0	0	2	2,33	m					
2,23	TF	2,28	100	1	0	1	2,23	TF	2,23	100	1	1	0
1,71	f	1,75	16	1	0	2	1,72	f					
1,47	f	1,50	12	1	1	0	1,48	f	1,57	21	2	0	0
							1,39	m					
		1,35	18	1	0	3							
		1,30	2	2	0	0							
		1,26					1,25	f	1,29	39	2	1	1
		1,25					1,24	f					

a = Catalyseur préparé à 900°C par le mélange CH₄(20%)/H₂

b = Catalyseur(a) traité par l'hydrogène à 700°C pendant 15 heures

TF = très forte F = forte tf = très faible f = faible m = moyenne

étant de 77 dans le cas de notre étude, celui-ci explique la différence entre la température utilisée (700°C) et celles employées par LEE et COLL.

V-1-3 Carbure de chrome

Le catalyseur KBC préparé à 1000°C sous le mélange carburant à 20 % de méthane dans l'hydrogène (chapitre I) a une composition massique $\text{CrC}_{1,79}$ et une composition superficielle $\text{CrC}_{155}\text{O}_{6,5}$ qui indiquent la présence d'un excès de carbone par rapport à la stoechiométrie idéale du carbure Cr_3C_2 ($\text{CrC}_{0,67}$). Pour diminuer le pourcentage de carbone dans cet échantillon, nous avons étudié par A.T.G. l'effet d'un traitement sous hydrogène dans les conditions suivantes : 60 mg du catalyseur KBC ont été traités sous flux d'hydrogène (4 l/h) à un gradient de 120 K/h de la température ambiante jusqu'à l'enregistrement d'une perte relative de l'ordre de 0,5 % obtenue aux environs de 750°C. Cette température de 750°C a été maintenue pendant 15 heures et les pertes relatives enregistrées.

La figure V-16 représente l'évolution de la masse à 750°C lors du traitement sous flux d'hydrogène de l'échantillon KBC. On voit que, à partir de 12 heures de traitement sous H_2 à 750°C la masse de l'échantillon se stabilise. Le tableau V-13 résume les pertes relatives en fonction de la durée du traitement. La courbe dérivée présente un minimum à 3,5 heures, il correspond à une perte relative de 3,02 %. La composition globale devient $\text{CrC}_{1,6}$. La poursuite du traitement pendant 15 heures ne permet pas d'avoir la composition du carbure Cr_3C_2 ; en effet les pertes relatives ne sont que de 7,17 %, ce qui conduit à la formule globale $\text{CrC}_{1,34}$.

L'analyse par X.P.S., après refroidissement et remise directe à l'air donne les spectres présentés dans la figure V-17. Le spectre du niveau 2p du chrome (figure V-17a) est constitué d'un doublet aux niveaux d'énergie de liaison à 577,6 eV et 587,4 eV ; ils caractérisent le chrome dans l'oxyde Cr_2O_3 . Cependant un élargissement des pics de ce doublet vers les faibles énergies de liaison nous permet de pointer un pic au niveau d'énergie de liaison à 575,4 eV, il caractérise le niveau $2p_{1/2}$ du chrome dans la phase carbure.

Le spectre du niveau 1s du carbone (figure V-17b) présente une pointe centrée vers une énergie de liaison de 285 eV (prise comme référence), avec des élargissements vers les fortes et les basses énergies. Il s'agit de la somme d'au moins trois composantes : celle du carbone de type carbure vers 283,3 eV, celle du carbone graphitique à 285 eV et celle du carbone associé à l'oxygène vers 286,6 eV.

Le spectre du niveau 1s de l'oxygène (figure V-17c) présente un pic centré au niveau d'énergie à 531,5 eV ; il caractérise l'oxygène associé au chrome.

Le rapport C/Cr initialement de 155 dans le catalyseur KBC passe à 3,52 après 15 heures de traitement sous flux d'hydrogène à 750°C.

Figure V 16 Pertes relatives du catalyseur KBC pendant le traitement sous hydrogène en isotherme à 750°C

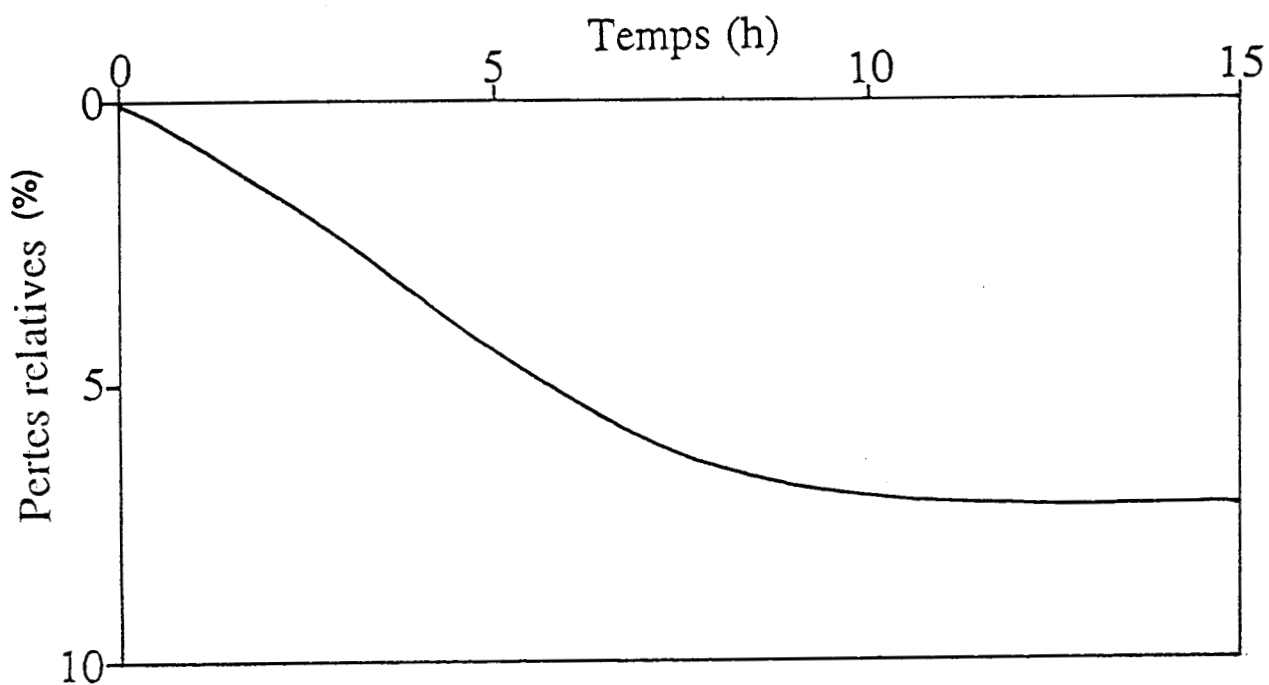
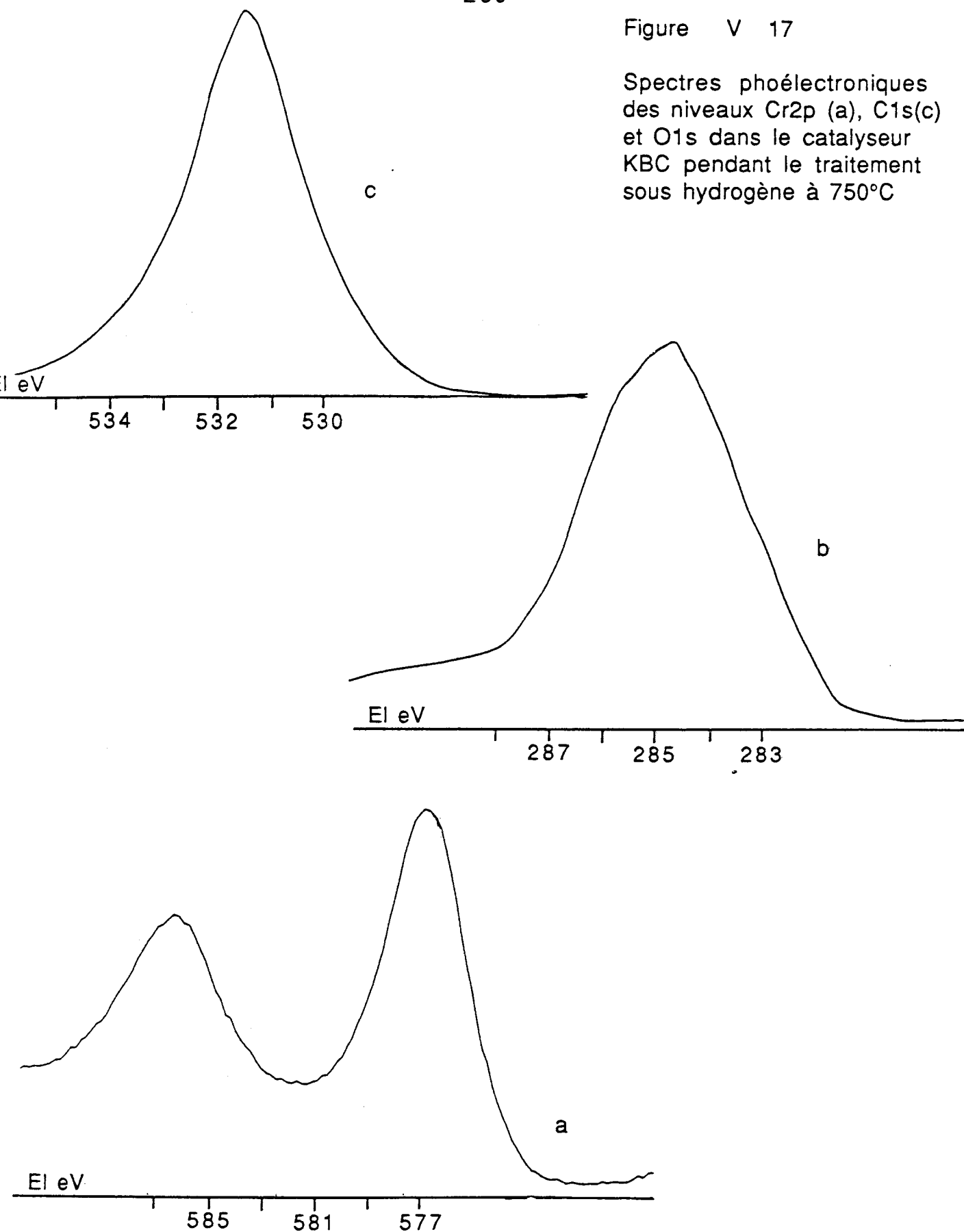


Tableau V 13 Pertes relatives en masse du catalyseur KBC pendant le traitement sous hydrogène suivi par A.T.G

Durée h	Perte %	Formule globale
0	0	$\text{CrC}_{1,79}\text{O}_{0,03}$
3,5	3,02	$\text{CrC}_{1,60}$
5	4,52	$\text{CrC}_{1,51}$
10	6,98	$\text{CrC}_{1,36}$
15	7,17	$\text{CrC}_{1,34}$

Figure V 17

Spectres photoélectroniques
des niveaux Cr2p (a), C1s(c)
et O1s dans le catalyseur
KBC pendant le traitement
sous hydrogène à 750°C



La très grande proportion d'oxyde de chrome révélée par le photopic Cr2p (figure V-17a) montre la très grande réoxydabilité du carbure de chrome qui s'est presque totalement réoxydé lors de la remise à l'air de l'échantillon. Il faut ici remarquer que le solide après le traitement sous H₂ était saturé d'hydrogène. Celui-ci a probablement été oxydé lors de la remise à l'air, provoquant une élévation de température qui a sans doute favorisé l'oxydation du carbure de chrome.

L'analyse par diffraction de rayons X (Tableau V-14) montre une conservation de la phase carbure Cr₃C₂ en présence de phases carbures Cr₇C₃ et Cr₂₃C₆ et d'oxyde Cr₂O₃.

Le traitement de 15 heures sous flux d'hydrogène à 750°C qui fait passer l'échantillon KBC de la formule globale CrC_{1,79} à CrC_{1,34} n'est donc pas suffisant pour éliminer totalement le carbone libre du carbure de chrome carburé à 1000°C. Un traitement à température supérieure aurait été nécessaire. Il faudra préciser davantage ultérieurement les conditions de nettoyage du carbure de chrome.

V-2 ADSORPTION DU MONOXYDE DE CARBONE

Les catalyseurs ont été prétraités entre 550°C et 800°C sous hydrogène pour éliminer le carbone libre et l'oxygène de passivation, puis dégazés à 400°C sous une pression de 10⁻⁵ Torr pendant 4 heures. L'adsorption de CO a été réalisée à température ambiante. Rappelons que la capacité d'adsorption du catalyseur pour CO est obtenue par extrapolation à pression nulle des isothermes d'adsorption comme nous l'avons signalé au chapitre II de ce travail.

V-2-1 Prétraitement à 550°C

Les catalyseurs KR10 et KR11 carburés tous deux à 800°C mais dans un mélange à 20 % en CH₄ pour KR10 et à 10 % en CH₄ pour KR11, ont été prétraités à 550°C pendant 10 heures sous hydrogène puis dégazés à 400°C. Après refroidissement, les catalyseurs sont soumis à des pressions croissantes de CO ; on détermine ainsi une première isotherme d'adsorption de CO. On réalise ensuite le prétraitement à 550°C sous H₂ et le dégazage à 400°C et on détermine à nouveau une isotherme d'adsorption. Ces opérations sont répétées aussi longtemps que la capacité d'adsorption de CO croît.

Les isothermes d'adsorption de CO pour les catalyseurs KR10 et KR11 sont reportés dans les figures V-18 et V-19. La capacité d'adsorption de CO est maximale au 4ème isotherme d'adsorption pour KR10 et est maximale au second isotherme pour KR11. Les quantités maximales adsorbées sont respectivement de 39 μmole/g 24 μmole/g pour KR10 et KR11. Ces deux catalyseurs avaient les compositions chimiques globales rappelées dans le tableau V-15. On voit que KR10 avait un excès de carbone tandis que l'analyse du KR11 révèle un léger défaut de carbone par rapport à la stoechiométrie

Tableau V 14 Caractérisation par diffraction de rayons X du catalyseur KBC après traitement sous hydrogène à 750°C pendant 15 heures

KBC		Cr3C2 5-677			Cr7C3 11-550			Cr23C6 35-783			Cr2O3 35-783						
d(Å)	I	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l	d(Å)	I	h	k	l	
3,56	F							6,148	1	1	1						
2,67	f							3,214	1	3	1						
2,62	m	2,53	60	4	1	0		3,077	1	2	2						
2,49	f							2,666	4	4	0		2,66	100	1	0	4
2,43	m							2,445	1	3	3		2,48	95	1	1	0
2,27	m	2,30	100	2	1	1		2,383	23	4	2						
2,24	m	2,24	60	3	2	0											
2,20	F			3	0	1											
2,12	m								24	4	2		2,17	40	1	1	3
2,08	ll								100	5	1		2,04	10	2	0	2
1,95	f	1,95	60	1	2	1											
1,91	f																
1,88	f								20	4	4		1,884				
1,84	f	1,87	40	2	2	1							1,802	22	5	3	1
1,75	ll								12	6	0		1,81	40	0	2	4
1,66	f																
1,64	f	1,54	20	1	3	1			2	6	2		1,66	90	1	1	6
1,44	f																
1,41	f																
1,39	f												1,43	40	3	0	0

Figure V 18 Isothermes d'adsorption de CO sur le catalyseur KR10
après des traitements successifs sous hydrogène à 550°C
et dégazage à 400°C

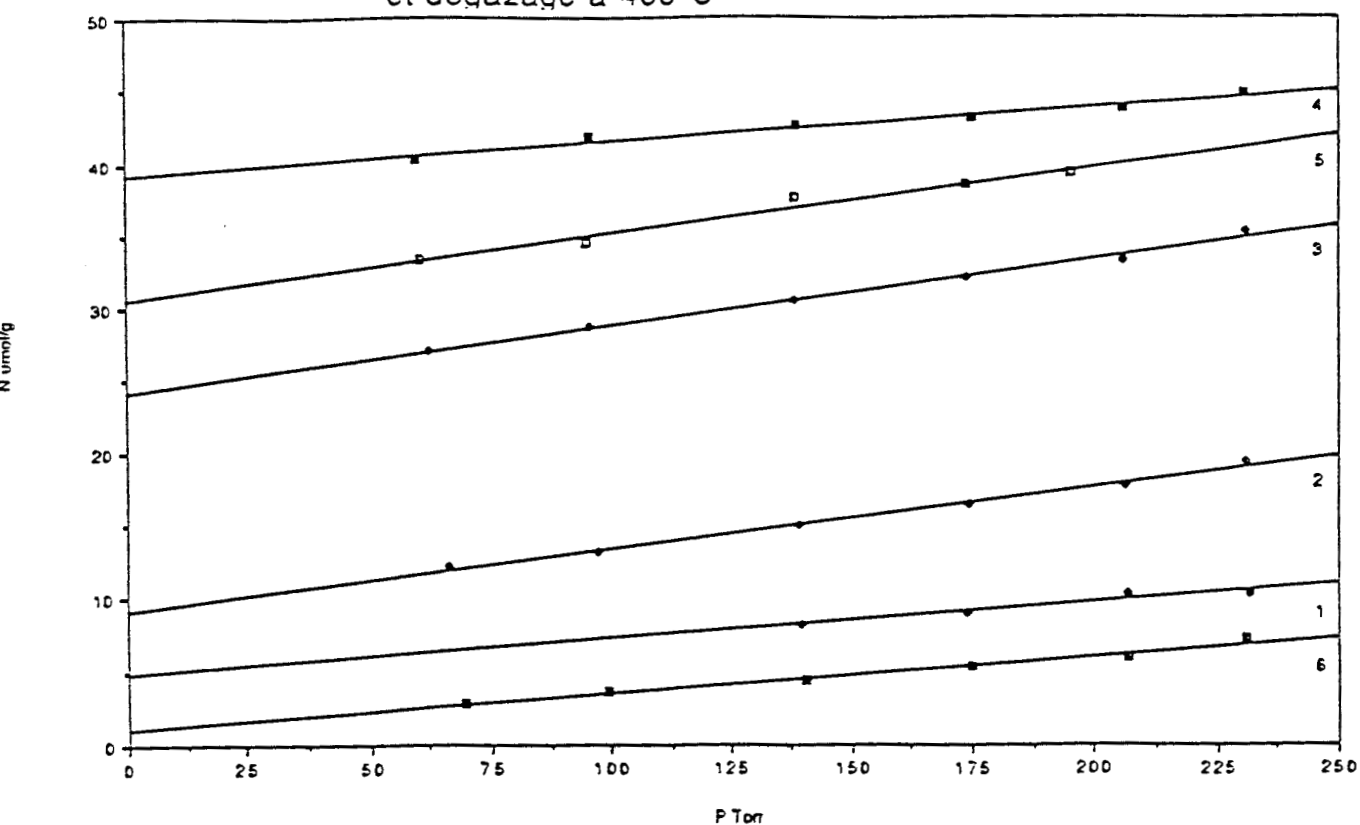
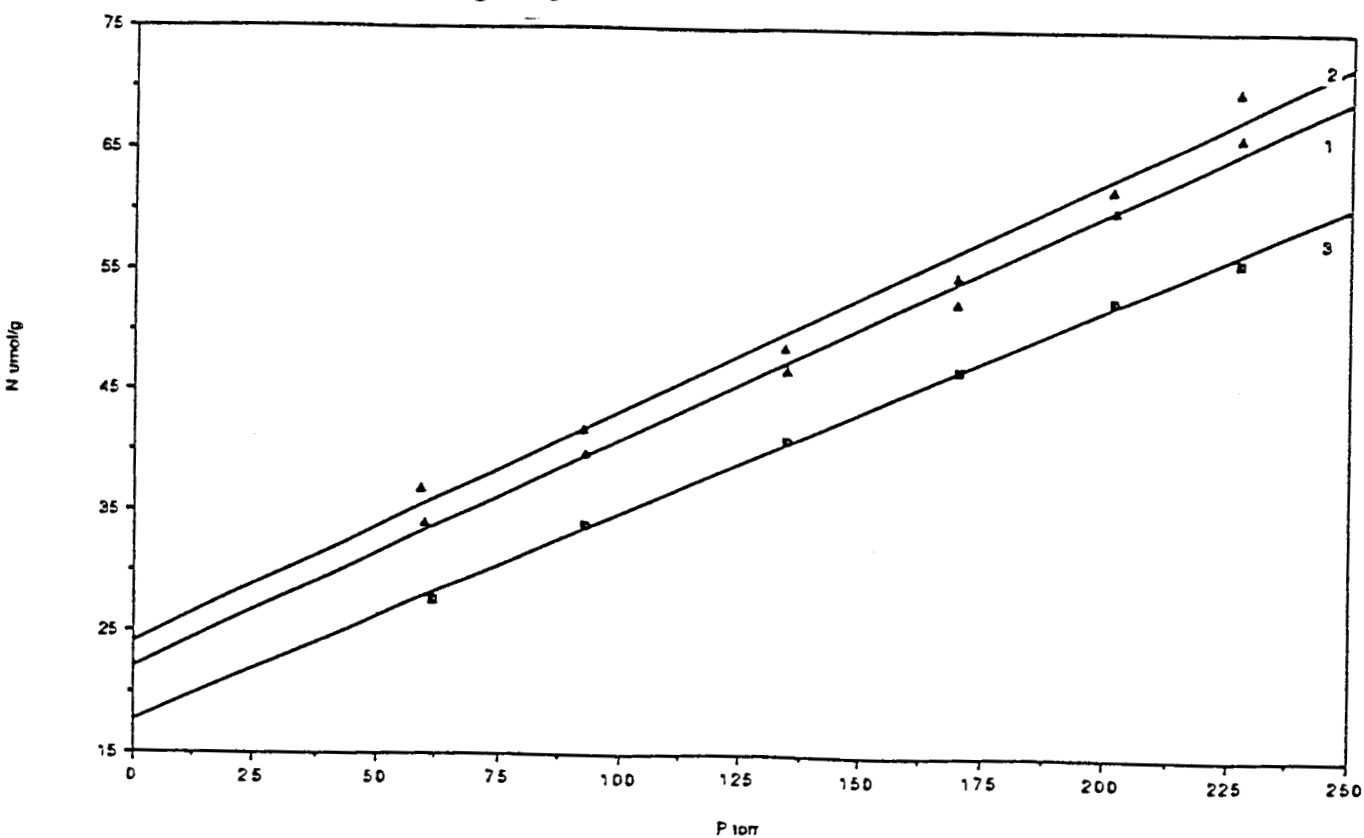


Figure V 19 Isothermes d'adsorption de CO sur le catalyseur KR11
après des traitements successifs sous hydrogène à 550°C
et dégazage à 400°C



WC. Cependant l'analyse superficielle par X.P.S. avait montré (chapitre III et IV) la présence à la surface de ces 2 catalyseurs de quantités notables de carbone libre puisque leurs compositions superficielles correspondaient respectivement à $WC_{2,6}O_{0,2}$ et $WC_{1,4}O_{0,8}$. KR11 contient donc moins de carbone libre en surface, ce qui explique que l'on atteigne plus rapidement la chimisorption maximum pour cet échantillon que pour KR10. On voit ainsi que le nombre d'isothermes pour atteindre une capacité d'adsorption maximale dépend de la quantité de carbone déposée à la surface du catalyseur et qui masque les sites actifs.

V-2-2 Prétraitement entre 600°C et 800°C

Le catalyseur KR1 carburé à 900°C de composition massique $WC_{2,22}O_{0,01}$ a été prétraité à différentes températures pendant environ 10 heures, dégazé à 400°C et soumis à différentes pressions de CO. La figure V-20 représente les isothermes d'adsorption de CO en fonction des températures de prétraitement. On peut noter que la quantité de CO adsorbée augmente avec la température du prétraitement. A 800°C la quantité de CO adsorbée est de 72 $\mu\text{mol/g}$, mais un second prétraitement à 800°C abaisse cette quantité à 47 $\mu\text{mol/g}$. Il est vraisemblable que le second prétraitement conduit à l'élimination non seulement du carbone libre, mais également de carbone carbure. Ceci est en accord avec les résultats des travaux de BOUDART et COLL (53), qui ont montré que la quantité de CO adsorbée dépend de la température du prétraitement et de sa durée. Ils ont également constaté que la quantité de CO adsorbée croît tant que la structure WC n'est pas atteinte. Cette quantité diminue ensuite avec l'apparition de tungstène métal W.

Un traitement d'une dizaine d'heures sous hydrogène à 800°C semble ainsi nécessaire pour éliminer le carbone libre de la surface des carbures KR1. Nous avons donc appliqué ce traitement aux autres carbures, avant dégazage à 400°C et adsorption de CO, sauf pour les catalyseurs KB6 et KB7 carburés vers 600°C et dont la structure est celle de W_2C . Les résultats sont rassemblés dans le tableau V-16 où l'on a rappelé les principales caractéristiques des préparations et du prétraitement. Nous y avons également reporté les aires spécifiques mesurées par BET à l'azote.

Les plus grandes capacités d'adsorption de CO 83 et 72 $\mu\text{moles CO/g}$, ont été obtenues pour les solides KB5 et KR1 qui ont été carburés à la plus haute température (900°C) et non nettoyés par H_2 avant passivation et remise à l'air, ce qui, a priori, peut sembler curieux. Les solides KB1, KB2, KB3 et KB4 qui ont tous subi un traitement préalable sous H_2 avant passivation, et qui ont approximativement la même composition globale ont des capacités de chimisorption de CO assez semblables : de 26 à 33 $\mu\text{mol/g}$, de même KB8 et KR11.

Les valeurs obtenues pour KR8 et KR9 ne sont pas significatives car elles ont été

Figure V 20 Isothermes d'adsorption de CO sur le catalyseur KR1 après des traitements successifs sous hydrogène à des températures entre 650°C et 800°C et dégazage à 400°C

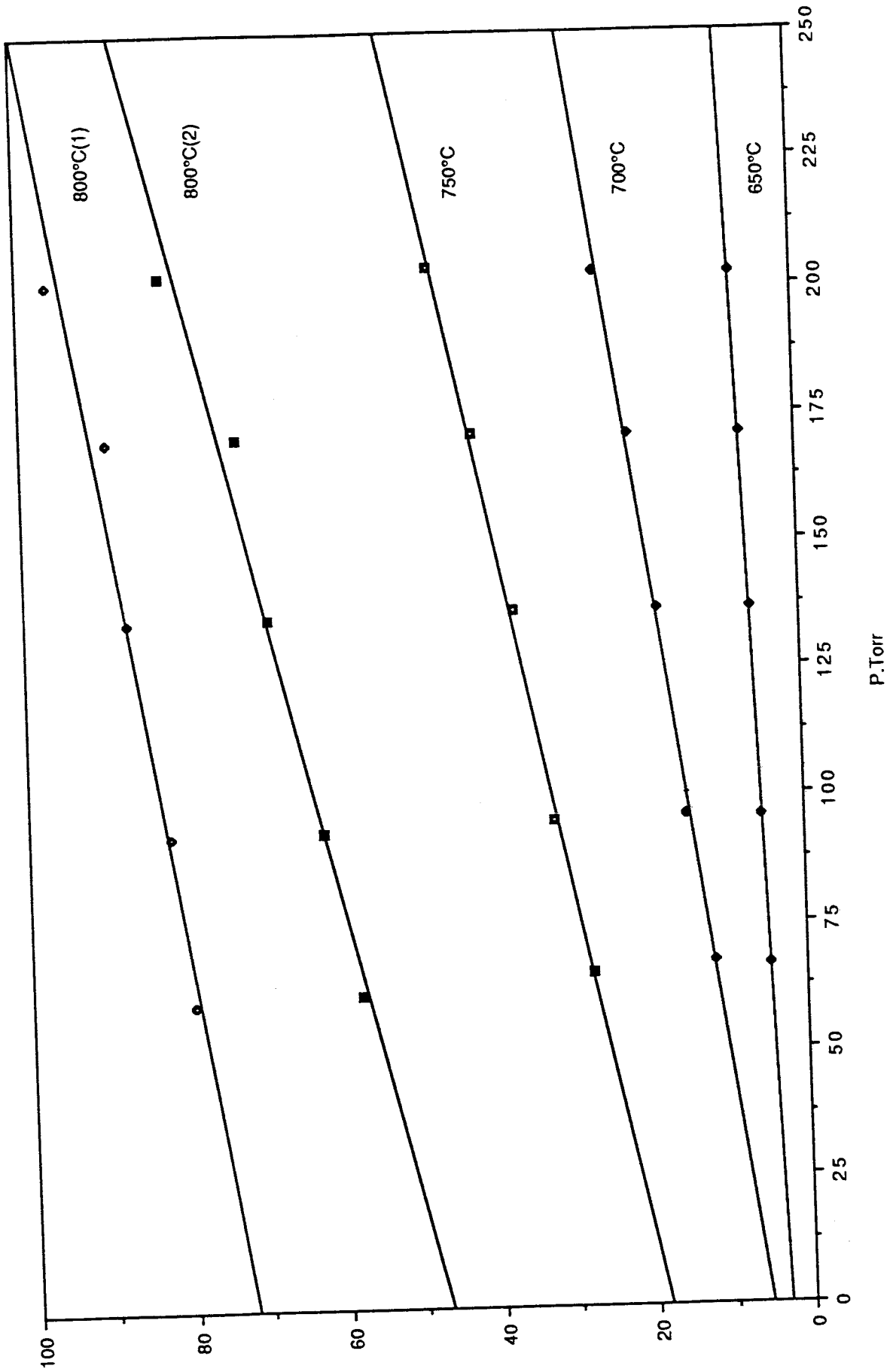


Tableau V 16 adsorption de CO sur les carbures de tungstène préparés par le mélange carburant CH₄/H₂

Catalyseur	Analyse chimique	T°C carburation	post-traitement H ₂ à 800°C		Prétraitement H ₂ (6l/h)		N(CO) μmol/g	S.BET m ² /g	CO/W	aire active ^c m ² /g
			D(H ₂)	durée(h)	T°C	durée(h)				
KB1	WC _{0,9} O _{0,2}	900	8,3	5	800	11	33	10,2	0,20 - 0,28	1,99
KB2	WC _{0,8} O _{0,3}	900	8,3	14	800	11	28	9,4	0,18 - 0,26	1,69
KB3	WC _{0,9} O _{0,2}	833	8,2	6	800	11	27	12,7	0,13 - 0,16	1,62
KB4	WC _{0,9} O _{0,4}	900	8,2	6	800	11	26	11,5	0,14 - 0,20	1,57
KB5	WC _{2,6} O _{0,01}	900			800	11	83	15 - 11 ^a	0,33 - 0,45	4,99
KB6	WC _{0,44} O _{1,1}	630			600	12	32	21	0,09 - 0,14	1,93
KB7	WC _{0,43} O _{0,7}	600			600	12	43	11,6	0,22 - 0,35	2,59
KB8	WC _{0,9} O _{0,4}	730			800	11	20	6,9	0,17 - 0,25	1,21
KR1	WC _{2,2} O _{0,01}	900			800	11	72	11,4	0,38 - 0,56	4,33
KR3	WC _{1,22} O _{0,02}	800			800	11	15	8,6	0,11 - 0,15	0,90
KR8	WC _{1,08} O _{0,02}	800	2,4	b	550	12	4	4,7	0,05 - 0,08	0,24
KR9	WC _{0,9} O _{0,34}	700			550	12	nm	5,2	nm	-
KR10*	WC _{1,1} O _{0,04}	800	3,9	b	550	12	39	8,6	0,27 - 0,40	2,35
KR11**	WC _{0,9} O _{0,15}	800	3,6	b	550	12	24	8,0	0,18 - 0,26	1,45

* 4 traitements à 550°C

** 2 traitements à 550°C

a = Après chimisorption de CO

b = Refroidissement après carburation sous courant d'hydrogène à 2,4 ; 3,9 et 3,6 l/h pour KR8, KR10 et KR11

c = Avec une densité atomique superficielle de W de 10¹⁹atomes W/m²

mesurées après 1 seul traitement sous H_2 à $550^\circ C$ qui n'est pas suffisant pour éliminer tout le carbone libre de la surface.

Remarquons ici les valeurs particulièrement faibles des aires spécifiques de KR8 et KR9. Or, ces catalyseurs ont été obtenus après une étape de réduction sous H_2 avec un débit d'hydrogène bien plus faible que pour les autres solides (rapport débit H_2 /masse de précurseur = 0,5 et 0,48 l/g respectivement, contre des valeurs comprises entre 0,9 l/g pour KR6, KR7 et KR10 et 3,2 à 3,5 l/g ($CH_4 + H_2$) pour KB8, KB7, KB6 et KB2). Il semble donc que si le débit d'hydrogène par gramme d'échantillon est trop faible, on obtienne un solide fritté sans doute par suite de la présence d'une pression partielle d'eau trop forte, cette dernière étant bien connue pour favoriser le frittage des métaux précieux.

Nous avons également calculé le rapport CO/W du nombre de molécules CO adsorbées au nombre d'atomes de tungstène en surface calculé à partir de l'aire spécifique mesurée par BET soit en admettant une valeur approximative de 10^{19} atomes W/m^2 pour la densité atomique (1ère valeur de la colonne 8 du tableau V-16) soit en prenant la surface moyenne d'un atome de tungstène égale à $0,1460 \text{ nm}^2$ dans WC et à $0,1592 \text{ nm}^2$ dans W_2C comme cela a été déterminé par VIDICK et COLL (32) (2ème valeur de la colonne 8 du tableau V-16).

On voit que, si l'on exclue la valeur du catalyseur KR8 qui est sous-estimée par suite du nettoyage insuffisant par H_2 à $550^\circ C$ pendant 12 heures), le rapport CO/W varie entre 0,1 et 0,45 (avec densité atomique = 10^{19} atomes/ m^2) ou entre 0,15 et 0,66 (2ème hypothèse). Il faut remarquer que les aires spécifiques ont été déterminées sur les solides avant le prétraitement à $800^\circ C$ qui précède l'adsorption de CO, or il n'est pas impossible qu'un tel traitement puisse fritter les carbures, ou encore modifier l'aire spécifique par élimination de carbone libre, celui-ci pouvant éventuellement contribuer à la surface totale de l'échantillon. Signalons ici que l'échantillon KB5 avait une aire spécifique de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ après carburation et passivation sans post-traitement de nettoyage et de $11 \text{ m}^2/\text{g}$ après chimisorption de CO (donc après traitement sous H_2). Cette variation est faible et se trouve presque dans la marge d'incertitude expérimentale. Il est donc possible que les rapports CO/W soient légèrement sous-évalués, quoi qu'il en soit ces rapports sont toujours nettement inférieurs à 1. Ceci pourrait être dû comme on l'a déjà signalé à une élimination imparfaite du carbone libre à la surface des carbures ou à une stoechiométrie d'adsorption de CO sur les carbures de tungstène inférieure à 1 à température ambiante. Cette seconde hypothèse est fortement appuyée par les travaux de MADIX et COLL (110) qui a montré que CO s'adsorbe linéairement sous forme moléculaire à la surface du W (100) carburé jusqu'à former une monocouche à 200 K. Par contre, à des températures de l'ordre de 400 K toutes les molécules de CO adsorbées seraient désorbées. Ceci suggère naturellement

qu'à température ambiante la quantité de CO adsorbé pourrait correspondre à moins d'une monocouche.

Pour en revenir aux variations du rapport CO/W avec les différents catalyseurs on voit que les valeurs les plus élevées sont obtenues pour les catalyseurs KB5 et KR1 carburés à 900°C avec le mélange CH₄ (20 %)/H₂ sans post-traitement sous H₂ et contenant beaucoup de carbone libre et qui ont été prétraités environ 10 heures sous H₂ à 800°C et dans une moindre mesure pour les catalyseurs KR10 et KR11 qui ont été prétraités sous H₂ à 550°C. Au contraire, pour tous les solides qui contenaient initialement peu de carbone (généralement par suite d'un post-traitement sous H₂ à 800°C ou d'une faible température de carburation) le rapport CO/W est plus faible et compris entre 0,1 et 0,2.

L'interprétation que nous proposons à ces observations est basée sur les travaux de BENZIGER et COLL (111) qui en comparant l'adsorption de CO sur des surfaces de monocristaux de W métal ou carburé, ont trouvé que sur W, CO s'adsorbe sous 2 formes, une forme dissociée et une forme non dissociée, l'adsorption dissociative étant supprimée sur les carbures de W. Par ailleurs, BALLOY et COLL (101), en étudiant l'adsorption de CO à température ambiante et de H₂ à 400°C sur des carbures mixtes de W et de Mo déposés sur alumine, ont montré que pour les carbures riches en W qui cristallisent sous une forme de type WC le rapport H/CO est proche de 1, par contre pour un carbure très riche en Mo qui cristallise sous une forme Mo₂C (ou W₂C) le rapport H/CO est égal à 2,6. Ils ont proposé que l'adsorption de CO sur un carbure de type Mo₂C (structure hexagonale compacte) fasse appel à 2 sites superficiels, pour adsorber CO soit sous forme dissociative soit sous forme pontée (les travaux de BENZIGER et COLL suggèreraient plutôt la forme pontée non dissociative). Au contraire les carbures de type WC (structure hexagonale simple) adsorbent CO linéairement.

RIBEIRO et COLL (53) ont eux aussi trouvé des différences de stoechiométries d'adsorption de CO sur WC (0,39) et sur W₂C (0,24). Ils ont par ailleurs signalé qu'un traitement de 2 heures à 700°C sous H₂ de WC diminuait la capacité d'adsorption du CO par rapport à un traitement d'une heure dans les mêmes conditions.

Nos résultats pourraient donc s'expliquer par une décarburation partielle des carbures initialement pauvres en carbone libre au cours du traitement sous H₂ à 800°C et donc un accroissement de la quantité de CO adsorbé de façon pontée ou dissociative. Cette décarburation partielle des carbures stoechiométriques de surface "propre" et passivée à des températures supérieures à 700°C a par ailleurs été parfaitement mise en évidence par FRENNET et COLL (103).

En conclusion, il semble qu'un traitement de nettoyage de quelques heures sous hydrogène à 800°C nettoie la surface des carbures de tungstène WC recouverts d'une

grande quantité de carbone libre et conduite à un WC "propre", peut-être même déjà un peu décarburé. Un traitement de trop longue durée conduira à une décarburation. Par contre, pour les carbures qui ne contiennent que peu de carbone libre, il sera préférable, si l'on veut maintenir un carbure WC stoechiométrique, de les traiter à des températures inférieures à 800°C. Des travaux complémentaires sont encore nécessaires pour bien préciser les bonnes conditions de traitement des carbures de tungstène.

CONCLUSION

Au cours de cette étude sur les traitements sous courant d'hydrogène des carbures de tungstène, de molybdène et de chrome de diverses compositions nous avons vu que l'hémicarbure de tungstène W_2C (formule chimique $WC_{0,44}O_{1,1}$) après passivation et remise à l'air est particulièrement sensible à ce genre de traitement puisque, après 5 heures de mise en contact avec un flux d'hydrogène à $600^\circ C$, on obtient du tungstène qui montre une décarburation quasi-totale de W_2C . Si le traitement sous H_2 de W_2C a eu lieu à $400^\circ C$, la phase carbure persiste et après remise à l'air la diffraction de rayons X met en évidence la présence de bronzes de tungstène hydratés. Il est d'ailleurs possible que l'hydrogène de bronzes de W formés lors du contact de H_2 avec le carbure initial ($WC_{0,44}O_{1,1}$) oxydé en surface soit plus actif pour la décarburation de W_2C et que ces bronzes jouent un rôle catalytique dans la formation du W métal, comme l'ont suggéré RIBEIRO et COLL (53).

Les carbures de tungstène de type WC, traités sous hydrogène, directement après la carburation sont plus résistants à la décarburation à $800^\circ C$ puisque l'on obtient après plusieurs heures de traitement (et remise à l'air) un solide de composition de l'ordre de $WC_{0,9}O_{0,2}$. La diffraction de rayons X montre la seule présence de WC. La formule brute semblerait indiquer un léger début de décarburation, mais l'imprécision sur l'analyse chimique relativement importante permet de douter de cette décarburation, d'autant que FRENNET et COLL (108) par T.P.R. a depuis montré qu'un traitement standard d'activation (H_2 - $800^\circ C$ - 15 heures) donne un solide de forme WC.

Par contre, ces mêmes auteurs ont montré que lorsque le carbure WC après élimination du carbone libre est remis à l'air (on obtient dans ce cas une forte proportion d'oxygène dans le solide) est chauffé (avec ou sans hydrogène) à température supérieure à $700^\circ C$, l'oxygène est éliminé avec le carbone sous forme de CO et on obtient un carbure sous-stoechiométrique.

Il conviendra donc d'être prudents dans les prétraitements des carbures de tungstène. Des expériences complémentaires seront nécessaires pour bien préciser les conditions de prétraitement des catalyseurs avant leur emploi en catalyse, selon leur histoire et selon leur composition.

Pour un carbure de molybdène carburé dans le mélange 20 % CH_4 - H_2 à $900^\circ C$ un traitement sous flux d'hydrogène de 15 heures à $700^\circ C$ conduit au solide de formule Mo_2C , confirmée par diffraction de rayons X.

Au contraire, le carbure de chrome carburé à $1000^\circ C$ contenant initialement une grande quantité de carbone ne voit pas son carbone libre complètement éliminé par H_2 à $750^\circ C$ pendant 15 heures puisqu'on obtient un solide de formule globale $CrC_{1,34}$. Il sera donc nécessaire d'adopter une température de prétraitement supérieure.

4ème partie

Activités catalytiques des carbures des métaux du groupe VI

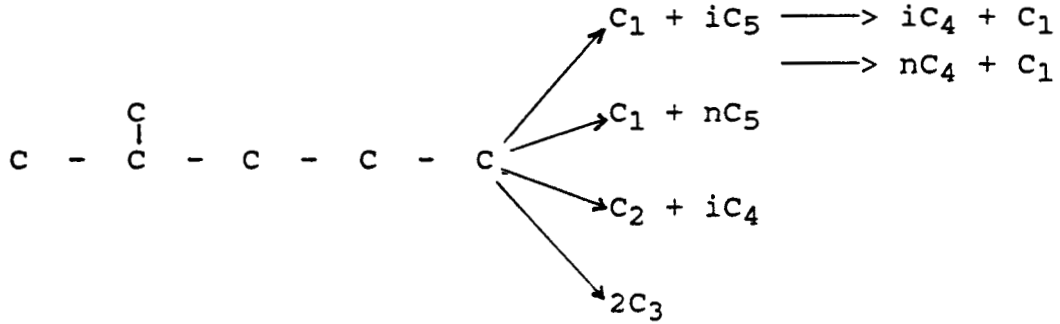
CHAPITRE VI

ACTIVITES ET SELECTIVITES DES CARBURES DES METAUX DU
GROUPE VI DANS LES REACTIONS DU METHYL-2 PENTANE AVEC
L'HYDROGENE

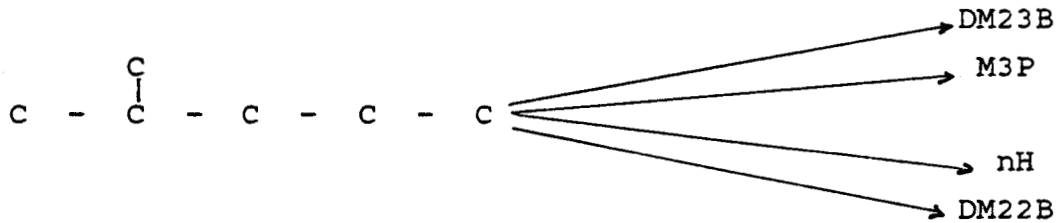
Les catalyseurs ont été testés à différentes températures (300°C à 400°C) avec un rapport de pression d'hydrogène/hydrocarbure égal à 9, le débit du méthyl-2 pentane est de 0,0152 mole/h (2 cm³/h).

Divers types de réactions peuvent avoir lieu entre l'hydrogène et le méthyl 2 pentane.

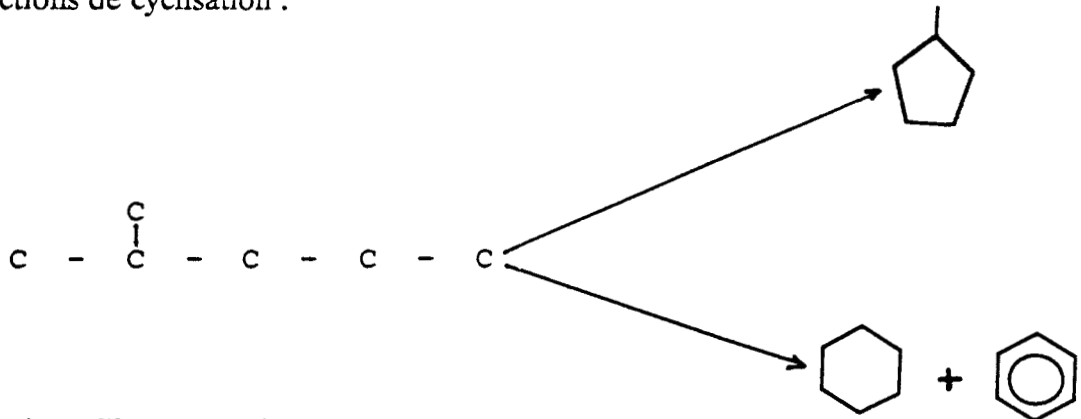
- Réactions d'hydrogénolyse :



- Réactions d'isomérisation :



- Réactions de cyclisation :



- Réactions d'homologation :

L'allongement de la chaîne hydrocarbonée permet d'obtenir des produits à 7 ou à 8 carbones (C₇, C₈).

Un exemple d'analyse chromatographique du mélange après réaction est reproduit dans la figure VI-1.

On identifie facilement les alcanes légers (C_1 à C_5) produits dans les réactions d'hydrogénolyse.

Le méthyl-3 pentane n'a pas pu être séparé du méthyl-2 pentane dans nos conditions d'analyse. Il ne sera donc pas possible de calculer les vitesses ou les sélectivités en isomérisation.

On distingue également facilement le méthyl-cyclopentane qui sort de la colonne d'analyse un peu après le n-hexane.

On voit ensuite une série de produits ayant un temps de rétention nettement plus élevé que les alcanes en C_6 , leurs temps de rétention ne correspondant pas à ceux du cyclohexane ou du benzène qui seraient produits par déshydrocyclisation. Ce sont sans doute des produits d'allongement de la chaîne carbonée qui contiennent 7 ou 8 atomes de carbone. Il n'est pas facile de leur attribuer une structure sans ambiguïté ; cependant leurs temps de rétention sont assez proches de ceux du méthyl-3 hexane et des triméthyl-2, 2, 4 ; 2, 3,4 et 2, 3, 3 pentanes.

VI-1 CARBURE DE TUNGSTENE WC

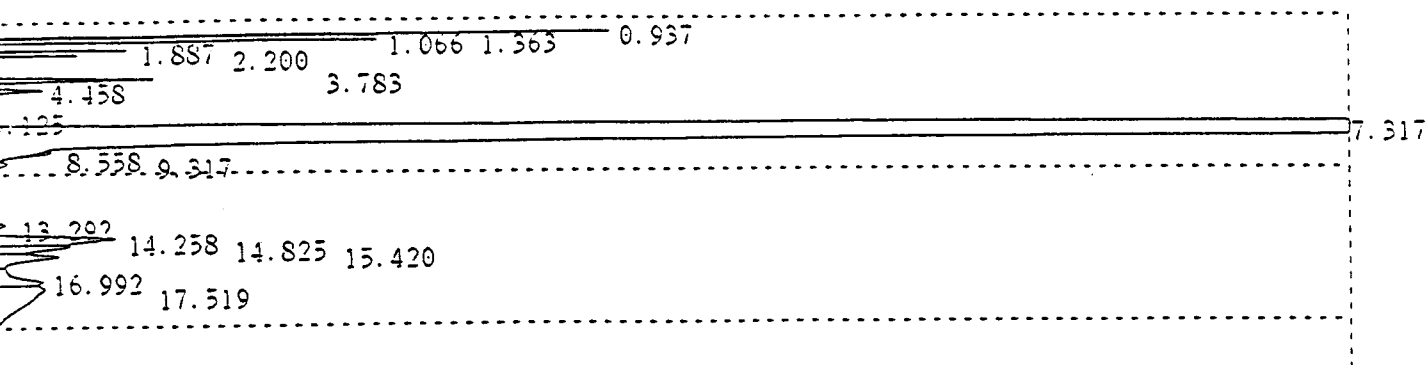
VI-1-1 Préparation du catalyseur

Un échantillon de 0,66 g d'oxyde de tungstène WO_3 a été traité sous flux d'azote (10,23 l/h) à un gradient de température de 50 K/h jusqu'à 550°C et pendant 10 heures à cette température. Après refroidissement, l'azote est substitué par le mélange carburant "méthane (20 %)/hydrogène" à un débit total de 10,06 l/h ; la montée en température a été programmée à 50 K/h jusqu'à 800°C. Au bout de 10 heures de traitement carburant, le catalyseur a ensuite été traité par l'hydrogène (8,09 l/h) pendant 5 heures à 800°C avant d'être refroidi jusqu'à la température de réaction. Nous pensons de cette façon d'après les résultats des études qui précèdent avoir obtenu un carbure de tungstène WC de surface exempte en majorité de carbone libre.

VI-1-2 Activité

Puisque, comme on l'a signalé, le méthyl-3 pentane n'est pas séparé du méthyl-2 pentane, nous avons calculé le taux de conversion du méthyl-2 pentane, hors formation du méthyl-3 pentane. Les taux de conversion en fonction du temps et de la température sont représentés dans la figure VI-2.

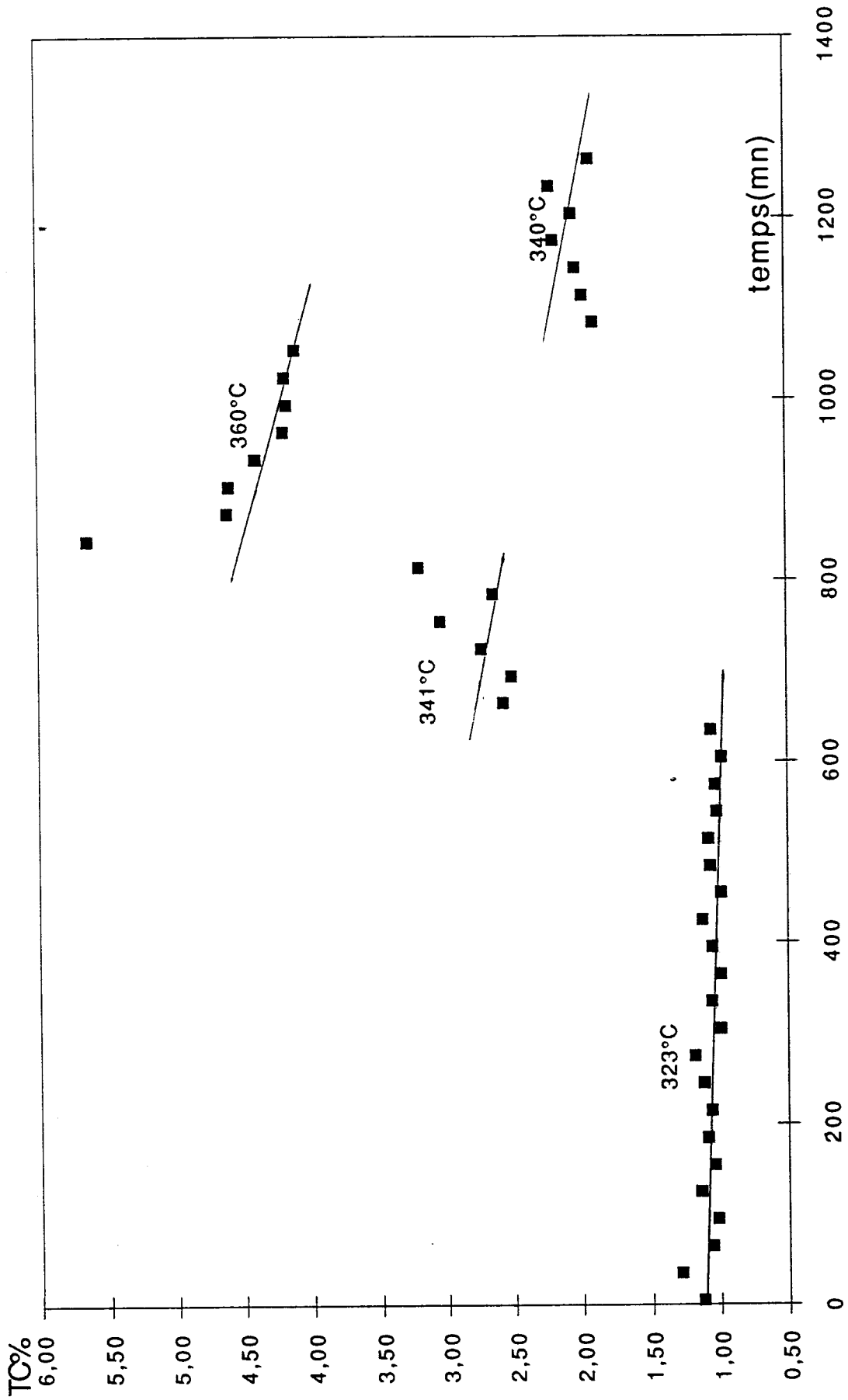
Le tableau VI-1 reprend les taux de conversions extrapolés à temps de travail selon la procédure explicitée dans la partie expérimentale.



Symbole	Nom	Temps de retention(mn)	Température d'ébullition °C
C1	méthane	0,93	-161,5
C2	éthane	1,07	-88,3
C3	propane	1,36	-42,17
iC4	isobutane	1,89	-10,20
C4	n butane	2,20	-0,5
iC5	isopentane	3,78	28
C5	n pentane	4,46	36,2
D2,3B	diméthyl2,3butane	6,12	58,1
M2P+M3P	methyl-2pentane	7,32	60
	methyl-3pentane		64
nC6	n hexane	8,56	69
MCP	methyl cyclopentane	9,32	72

Figure IV 1 Exemple de chromatographe des produits des réactions entre l'hydrogène et le méthyl-2 pentane sur Mo₂C à 361°C P_{H₂}/P_C = 9

Figure IV 2 Taux de conversion du méthyl-2 pentane sur WC
 PH2 = 0,9 atm PM2P = 0,1 atm



T °C	$\tau\%$	Vs 10^{-4} mol/h/g	Vi 10^{-2} mol/h/atome W	N h ⁻¹
323	1,15	3,11	6,09	13,5
341	3,06	8,29	16,24	36,0
360	5,48	14,84	29,07	64,5

Vs : vitesse spécifique moles/h/g de catalyseur

Vi : vitesse en molécules/h/atome de métal

N : vitesse de rotation/h/site de chimisorption de CO (turnover number)

Tableau VI-1 vitesses globales des réactions entre le méthyl-2 pentane et l'hydrogène sur WC (hors M3P)

Dans la cinquième colonne (Tableau VI-1) nous avons calculé la vitesse de rotation (turnover number) qui caractérise l'activité de chaque site actif, en tenant compte de la quantité de CO adsorbée ($23 \mu\text{mol/g}$) déterminée sur le même échantillon après test catalytique, traitement sous hydrogène à 800°C et dégazage à 400°C .

Si l'on compare les vitesses obtenues ici à celle obtenue sur un Pt/(Al₂O₃) (112) à 1 % de platine qui étaient à 300°C : Vs = $27,45 \times 10^{-2}$ mol/h/g Pt et N = 107 en admettant une dispersion du platine égale à 50 %, on voit que bien entendu WC est moins actif que le platine, surtout ramené au g de phase active (WC environ 10^3 fois actif de Pt). Les nombres de rotation sont moins différents. En effet, si on estime l'énergie d'activation de la transformation du méthyl-2 pentane sur WC à partir des vitesses aux 3 températures étudiées, on obtient $E \approx 32$ kcal/mol. Ceci permet de calculer un nombre de rotation de 4,6 mol/h/CO ads à 300°C sur WC soit environ 25 fois moins actif que Pt.

VI-1-3 Sélectivités

VI-1-3-1 Transformation globale :

Nous avons calculé les sélectivités de transformation en produits d'hydrogénolyse (SHy), d'isomérisation (Si) en diméthyl-2,3 butane (DM2,3B) et en hexane (nH), (le méthyl-3 pentane formé n'étant pas séparé du réactif), de cyclisation (Sc) et d'homologation (SHo). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau VI-2. On peut voir qu'aux 3 températures étudiées les produits d'hydrogénolyse sont largement prépondérants et la sélectivité en hydrogénolyse change assez peu entre 320 et 323°C , de même que, dans une moindre mesure, la sélectivité en homologation. Au contraire la

Tableau VI 2 Sélectivités dans les réactions du méthyl-2 pentane sur WC

T°C	SHy	Si	Sc	SHo	SHy/SHo	SHy/SHi	SHy/SHc
323	74,6	0,8	6,5	18,1	4,1	93,3	11,5
341	77,8	2,3	2,0	17,9	4,3	33,8	38,9
360	78,3	3,3	3,0	15,5	5,1	23,7	26,1

SHy = sélectivité en hydrogénolyse

Si = sélectivité en isomérisation

Sc = sélectivité en cyclisation

SHo = sélectivité en homologation

Tableau VI 3 Répartition des produits d'hydrogénolyse du méthyl-2pentane sur WC

T°C	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C1/C5	C2/iC4
323	23,9	16,2	27,8	11,9	2,3	11,1	6,8	1,33	1,36
341	14,5	20,6	33,1	13,5	2,8	7,9	4,6	1,40	1,53
360	15,8	21,2	33,2	14,2	3,2	7,6	4,8	1,26	1,49

285

Tableau VI 4 Facteurs de réactivités des liaisons C---C dans le méthyl-2pentane sur WC

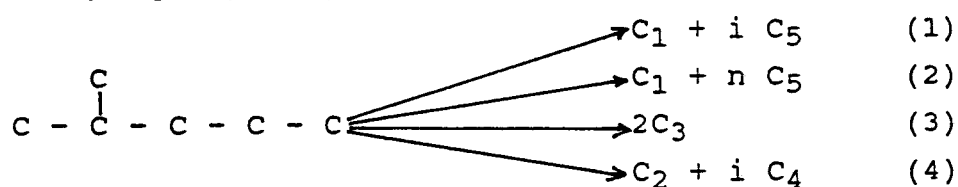
T°C	C _I ---C _{II}	C _I ---C _{III}	C _{II} ---C _{II}	C _{II} ---C _{III}
323	1,27	0,39	1,36	1,59
341	0,93	0,27	1,59	1,94
360	0,88	0,28	1,64	1,92

sélectivité en produits d'isomérisation (DM2,3B et nH) augmente avec la température, contrairement à celle en produits de cyclisation.

A l'aide de ces valeurs nous avons essayé d'avoir une estimation des énergies d'activation pour les 4 types de réaction et avons obtenu les valeurs suivantes : 33, 61, 16 et 28,5 kcal/mol pour l'hydrogénolyse, l'isomérisation, la cyclisation et l'homologation. Ces valeurs sont naturellement très imprécises puisqu'obtenues à partir de 3 températures seulement, surtout pour ce qui concerne l'isomérisation et la cyclisation pour lesquelles les taux de conversion très faibles sont très imprécis.

VI-1-3-2 Sélectivité en hydrogénolyse :

L'hydrogénolyse simple du méthyl-2 pentane se produit selon le schéma suivant :



Les réactions 1 et 2 représentent les deux possibilités d'hydrogénolyse des liaisons terminales, les réactions 3 et 4 correspondent à l'hydrogénolyse des liaisons médianes. La répartition des produits d'hydrogénolyse est reportée dans le tableau VI-3 en fonction de la température.

On remarquera (tableau VI-3) que l'on obtient dans les produits d'hydrogénolyse des teneurs faibles mais non négligeables en n butane, quelle que soit la température de 323 à 360°C. Or, ce composé ne peut se former directement dans les réactions d'hydrogénolyse simple du méthyl-2 pentane. Il ne peut se former que :

- 1) par hydrogénolyse secondaire de l'iso et du n pentane désorbés puis réadsorbés sur le catalyseur,
- 2) par hydrogénolyse de l'iso et du n pentane adsorbés produits par hydrogénolyse simple avant la désorption de ces fragments adsorbés (hydrogénolyse multiple),
- 3) par isomérisation de l'isobutane,
- 4) par hydrogénolyse du méthyl-3 pentane formé par isomérisation du méthyl-2 pentane.

Cependant à 323 et à 341°C l'isomérisation étant très faible, les 2 hypothèses 3) et 4) paraissent peu vraisemblables. Il est donc plus probable que le n butane est formé par hydrogénolyse des pentanes, et étant donné les faibles taux de conversion globale, par hydrogénolyse multiple, c'est-à-dire par rupture d'une nouvelle liaison C—C dans les fragments primaires C₅ adsorbés.

L'importance de l'hydrogénolyse multiple pour un hydrocarbure à 6 atomes de carbone peut être estimée à partir des rapports C_1/C_5 et C_2/C_4 où C_1 , C_5 , C_2 et C_4 représentent respectivement les pourcentages de méthane, des pentanes, d'éthane et d'isobutane dans les produits. On peut voir dans le tableau VI-3 que les rapports C_1/C_5 et C_2/iC_4 sont assez peu différents de 1 ce qui signifie que l'hydrogénolyse multiple est de peu d'importance.

Par ailleurs, pour caractériser l'hydrogénolyse des liaisons terminales C_I-C_{II} ou C_I-C_{III} par rapport à celles des liaisons internes $C_{II}-C_{II}$ ou $C_{II}-C_{III}$, nous avons calculé le facteur de réactivité W pour chaque liaison. Ce facteur, défini par LECLERCQ et COLL (112), est égal au rapport de la vitesse expérimentale de la rupture de liaison considérée à la vitesse à laquelle cette liaison se couperait si toutes les liaisons de la molécule se coupaient à la même vitesse quelle que soit la nature des atomes de carbone impliqués dans la liaison (vitesse de rupture statistique) : W est donc le rapport de la vitesse réelle de rupture d'une liaison à la vitesse de rupture statistique, à partir des pourcentages molaires en propane C_3 , isobutane iC_4 , isopentane iC_5 et pentane nC_5 dans les produits d'hydrogénolyse donnés dans le tableau VI-3.

$$W = \frac{5 C_i/a}{\sum C_i} \quad (i = 3 \text{ à } 5)$$

C_i représente le pourcentage molaire en iC_5 , nC_5 , iC_4 et C_3 issus de la rupture d'une liaison.

a = nombre de liaisons équivalentes.

Dans cette formule, C_3 est divisé par 2 puisque la rupture d'une liaison $C_{II}-C_{III}$ donne 2 molécules C_3 .

Nous avons calculé les différentes valeurs de W . En fait, à cause de l'hydrogénolyse multiple et de l'hydrogénolyse secondaire des produits primaires d'hydrogénolyse, le facteur de réactivité de chaque liaison $C-C$ est légèrement modifié par rapport à sa valeur réelle, mais sans doute relativement peu.

Le tableau VI-4 reprend les facteurs de réactivité des différentes liaisons du méthyl-2 pentane. On peut remarquer que la rupture de la liaison C_I-C_{III} est particulièrement défavorisée par rapport à celle des autres liaisons de la molécule.

Les facteurs de réactivité sont influencés par les variations de température : une élévation de température favorisera la rupture des liaisons internes $C_{II}-C_{II}$ et $C_{II}-C_{III}$ par rapport à celle des liaisons terminales C_I-C_{II} et C_I-C_{III} . Ceci met en évidence que les énergies d'activation des ruptures des liaisons internes sont plus élevées que celles des liaisons terminales.

En effet, si on estime les énergies d'activation de formation de iC_5 , nC_5 , iC_4 et C_3 qui correspondent respectivement aux ruptures des liaisons C_I-C_{II} , C_I-C_{III} ,

$C_{II}-C_{II}$ et $C_{II}-C_{III}$ on trouve les valeurs suivantes : 25,2 ; 25,8 ; 36,4 et 36,4 kcal/mol. Compte-tenu des incertitudes expérimentales (valeurs estimées à partir de 3 températures seulement) on peut considérer que nous avons les mêmes valeurs d'énergies d'activation pour les ruptures des 2 liaisons terminales d'une part (26-27 kcal/mole) et pour les ruptures des 2 liaisons internes d'autre part (36kcal/mole).

VI-1-3-3 Sélectivités en isomérisation, cyclisation et homologation :

Les sélectivités de conversion du méthyl-2 pentane en produits d'isomérisation (hors méthyl-3 pentane), de cyclisation et d'homologation sont reportées dans le tableau VI-5.

Nous n'avons pas détecté de diméthyl-2,2butane dans les produits d'isomérisation, seuls les diméthyl-2,3butane, n hexane et sans doute méthyl-3pentane (observé par MAIRE et COLL (103) sur WC) se forment donc dans l'isomérisation du méthyl-2 pentane sur WC.

Le seul produit de cyclisation observé de 320 à 360°C sur WC était le méthylcyclopentane formé en faible proportion dans tous les cas.

Tableau VI-5 - Sélectivité en diméthyl 2.3 butane, en hexane et en méthyl cyclopentane sur WC

T °C	DM2.3B	n C ₆	n C ₆ /DM2.3B	MCP	HOMOLOGATION
323	0,80	non mesuré		6,46	18,1
341	3,48	2,01	0,58	5,74	17,9
360	1,60	1,69	1,06	3,00	15,5

DM2.3 B = diméthyl 2.3 butane

nC₆ = hexane

MCP = méthyl cyclopentane

L'identification des produits d'homologation est assez incertaine car nous ne disposons pas de tous les hydrocarbures en C₇ et en C₈ pour servir de référence en chromatographie. Nous avons observé la formation de 3 produits qui pourraient être le méthyl-3 pentane, et les triméthyl-2,2,4 et triméthyl-2,3,4 pentanes, le triméthyl-2,2,4 pentane semblant se former en plus grande proportion à chaque température.

VI-2 COMPARAISON ENTRE WC, W₂C, Mo₂C et Cr₃C₂

VI-2-1 Préparation des catalyseurs

a) Carbure de tungstène W₂C

L'échantillon d'une masse de 0,62 g d'oxyde WO₃ a été traité sous courant d'azote (10,23 l/h) en programmation de température (50 K/h) jusqu'à 550°C et pendant 10 heures à 550°C. Après refroidissement, l'oxyde WO₃ est ensuite traité par le mélange carburant CH₄ (20 %)/H₂ à un débit total de 10,23 l/h et à un gradient de montée en température de 50 K/h jusqu'à 665°C puis en isotherme pendant 20 heures à cette température.

L'étude reportée au chapitre V ayant montré que les carbures W₂C sont particulièrement sensibles aux traitements sous hydrogène puisqu'à 600°C, on observe une décarburation totale de W₂C en W métal ; nous avons choisi de traiter notre échantillon à basse température puisqu'on a montré par ailleurs qu'une carburation à 660°C ne dépose que peu de carbone libre. La température a donc été ramenée à 300°C température proche du premier palier de température au cours des tests catalytiques qui vont suivre ; le catalyseur étant laissé sous mélange carburant jusqu'à 300°C puis sous hydrogène pur pendant 5 heures.

b) Carbure de molybdène Mo₂C

Le carbure de molybdène Mo₂C a été préparé à partir de l'oxyde MoO₃ dont une masse de 0,71 g a été traitée sous flux d'azote à un débit de 10,11 l/h et en montée en température (50 K/h) jusqu'à 300°C puis maintenue en isotherme pendant 10 heures. L'ensemble est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante, et l'azote est remplacé par le mélange carburant CH₄ (20 %)/H₂ à un débit total de 11,01 l/h. La température a été portée à 800°C à un gradient de 50 K/h puis maintenue en isotherme pendant 10 heures. Après refroidissement à 750°C, le méthane a été arrêté et le catalyseur traité sous hydrogène pendant 5 heures. Comme on l'a montré au chapitre V, ce traitement de nettoyage conduit à un solide de formule globale Mo₂C.

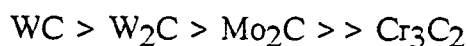
c) Carbure de chrome Cr₃C₂

Le carbure de chrome utilisé dans les tests catalytiques a été le seul de ce chapitre à ne pas avoir été préparé "in situ" c'est-à-dire sans remise à l'air. Nous avons donc traité une masse de 0,59 g du catalyseur KBC (chapitre I) sous hydrogène à 750°C pendant 5 heures. Le débit d'hydrogène était de 9,73 l/h et le gradient de montée en température de 50 K/h. Nous avons montré qu'après un tel traitement tout le carbone n'est pas éliminé, les activités de cet échantillon seront donc sans doute sous estimées par rapport à un carbure Cr₃C₂ propre.

VI-2-2 Activités dans les réactions du méthyl-2 pentane avec l'hydrogène

Après refroidissement du palier de traitement sous hydrogène jusqu'à la température de réaction, les catalyseurs ont été testés avec un rapport de pression d'hydrogène/hydrocarbure égal à 9 et un débit de méthyl-2 pentane de $2 \text{ cm}^3/\text{h}$ à des températures comprises entre 320°C et 400°C . Les courbes d'évolution du taux de conversion des carbures W_2C , Mo_2C et Cr_3C_2 sont représentées dans les figures VI-3 à VI-5. A partir de ces courbes d'encrassement nous avons calculé à chaque température le taux de conversion extrapolé à temps de travail nul selon la méthode exposée dans la partie expérimentale.

Le tableau VI-6 rassemble les activités catalytiques de chaque catalyseur aux différentes températures de réaction. Les taux de conversion sont toujours inférieurs à 6 %, les sélectivités calculées pourront donc être considérées comme des sélectivités initiales. Le carbure de chrome présente les plus faibles conversions, sans doute à cause de l'élimination imparfaite du carbone libre. Les vitesses spécifiques (par gramme de catalyseur) sont du même ordre de grandeur sur tous les carbures étudiés. On peut cependant les classer par ordre croissant d'activité :



Cet ordre ne change pas quand on compare les vitesses ramenées à un atome de métal (W, Mo, Cr).

Les capacités de chimisorption de CO ont été déterminées pour les 4 carbures après test catalytique, remise à l'air sans passivation, traitement sous H_2 à 800°C pour WC, 300°C pour W_2C , 700°C pour Mo_2C et 750°C pour Cr_3C_2 (pendant 12 heures pour chaque catalyseur). Les valeurs obtenues de 23, 21 et 6 mol/g respectivement pour WC, W_2C et Mo_2C nous ont permis de calculer les nombres de rotation reportés dans la 6ème colonne du tableau VI-6. La quantité de CO chimisorbée sur Cr_3C_2 était très faible et non mesurable ; nous n'avons donc pas pu calculer le nombre de rotation sur ce solide. Il semblerait que la vitesse exprimée par le nombre de rotation de la transformation du méthyl-2 pentane sur Mo_2C soit nettement supérieure à celle sur WC et W_2C . Il convient cependant d'être prudent car lors de la remise à l'air après test, l'échantillon Mo_2C aurait pu être assez fortement réoxydé puis décarburé lors du traitement ultérieur sous hydrogène ce qui diminuerait artificiellement sa capacité de chimisorption.

Les énergies d'activation correspondant à ces taux de conversion à différentes températures sont respectivement de 27, 20 et 19 kcal/mol pour W_2C , Mo_2C et Cr_3C_2 .

Figure IV 3 Taux de conversion du méthyl-2 pentane sur W₂C
PH₂ = 0,9 atm PM₂P = 0,1 atm

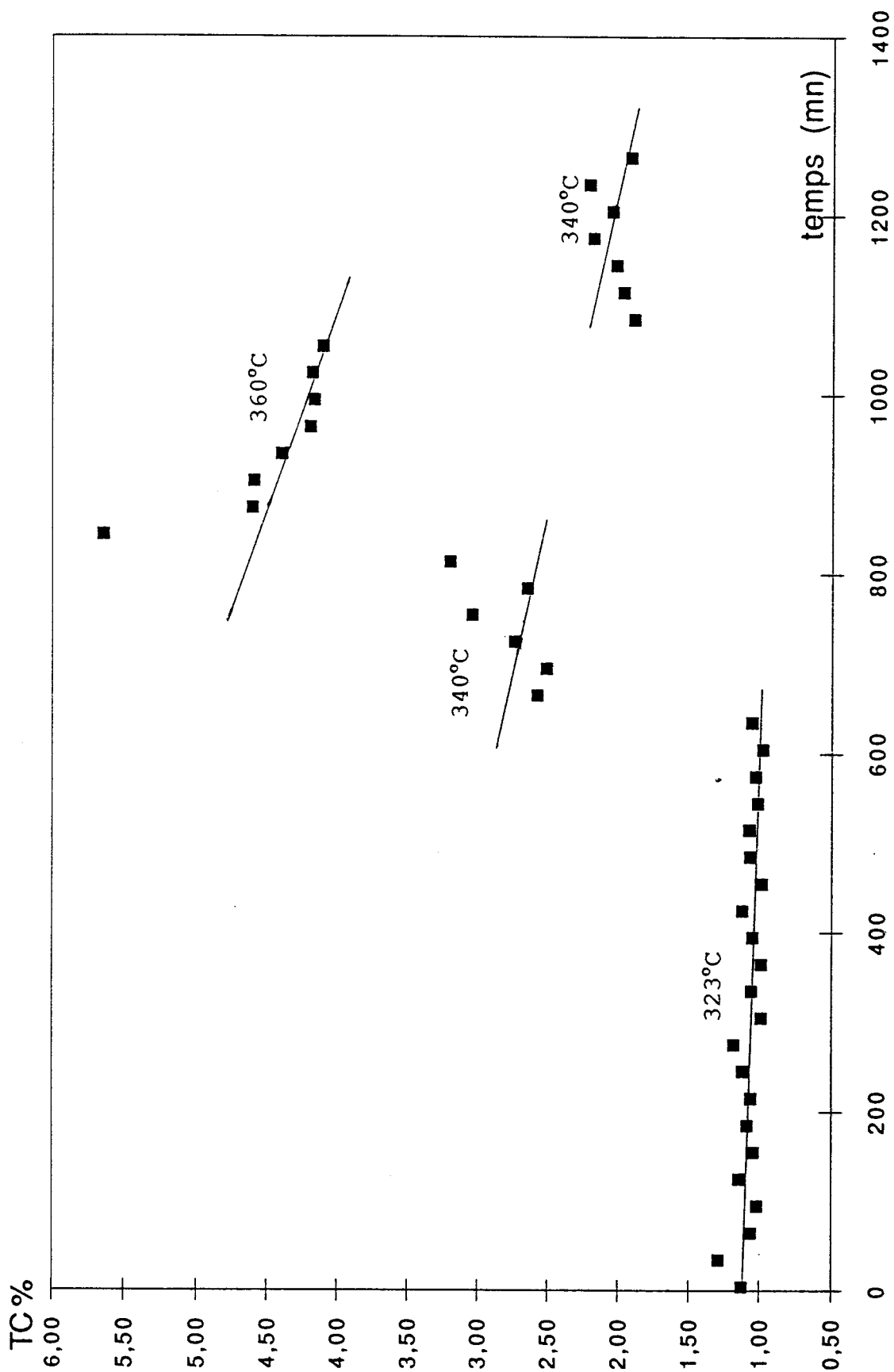


Figure IV 4 Taux de conversion du méthyl-2 pentane sur Mo₂C
PH₂ = 0,9 atm PM₂P = 0,1 atm

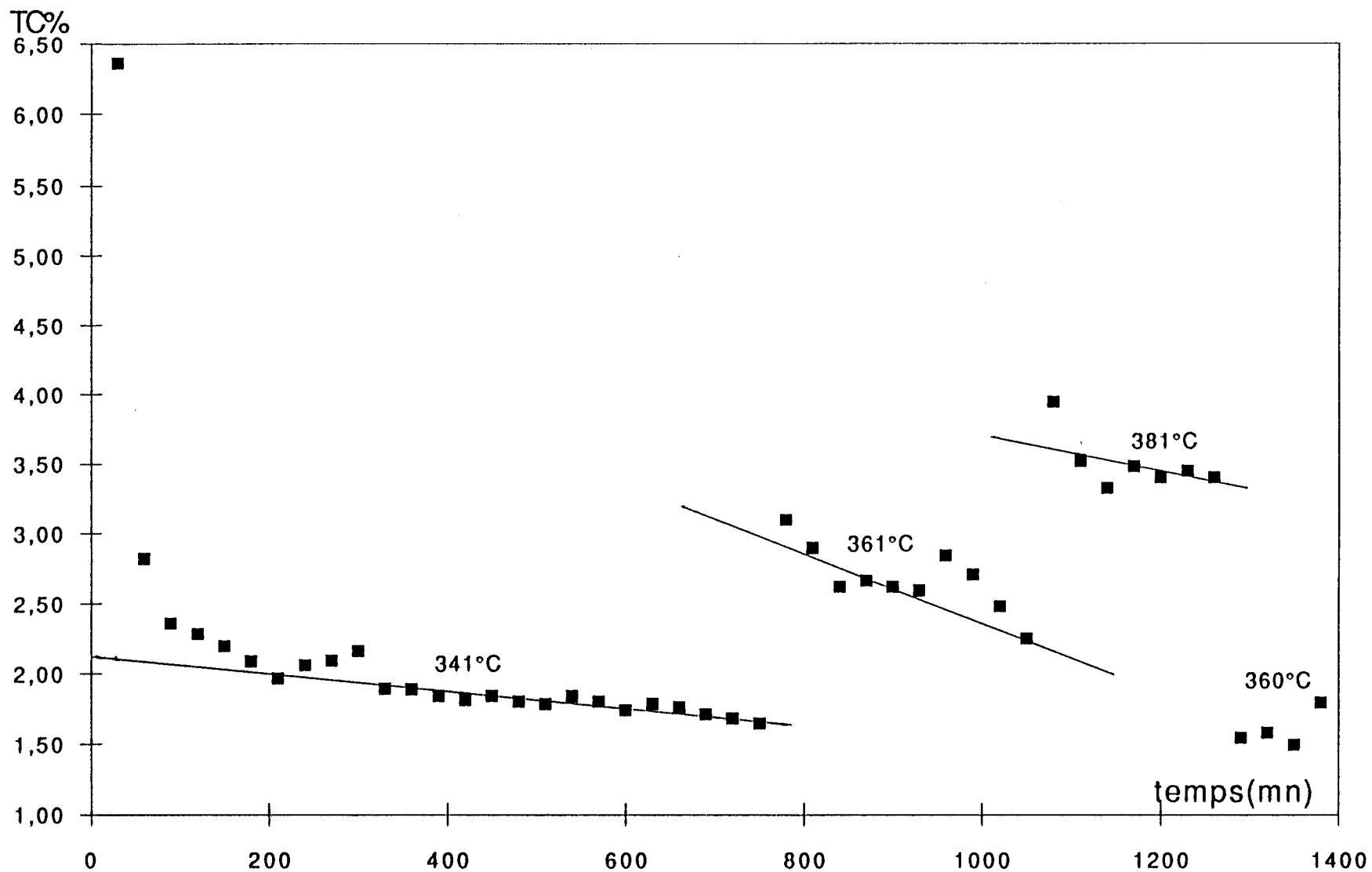


Figure IV 5 Taux de conversion du méthyl-2 pentane sur Cr_3C_2
 PH2 = 0,9 atm PM2P = 0,1 atm

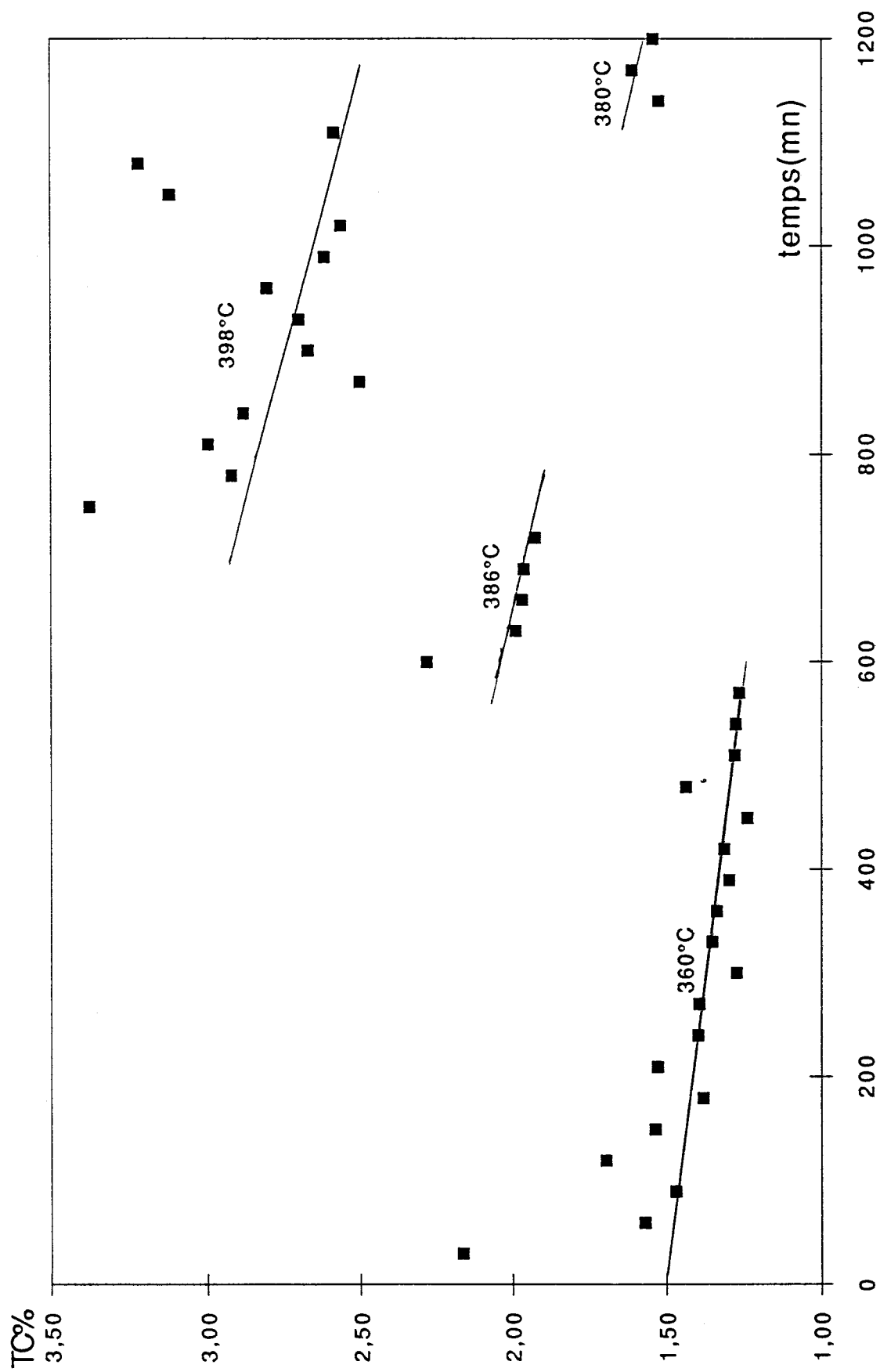


Tableau VI 6 Vitesses globales des réactions entre le méthyl-2pentane et l'hydrogène sur les carbures des métaux du groupe VIB

Catalyseur	T°C	τ %	Vs 10 ⁻⁴ mol/h.g	Vi 10 ⁻² mol/h.g	N
WC	323	1,2	3,1	6,1	13,5
	341	3,1	8,3	16,2	36,0
	360	5,5	14,8	29,1	64,5
W ₂ C	320	1,0	2,7	5,1	12,8
	341	2,3	6,3	12	30,0
	360	4,2	11,5	21,8	54,7
Mo ₂ C	341	2,1	6,3	6,5	105
	361	3,6	10,7	10,9	179
	381	5,6	16,9	17,3	282
Cr ₃ C ₂	360	1,5	3,7	2,2	-
	386	2,3	5,9	3,5	-
	398	3,6	9,2	5,5	-

Tableau VI 7 Sélectivités des réactions entre le méthyl-2 pentane et l'hydrogène sur les carbures du groupes VI

Catalyseur	T°C	SHy	Si	Sc	SHo	SHy/SHo	SHy/Si	SHy/SHc	Si/Sc
WC	323	74,6	0,8	6,5	18,1	4,1	93,3	11,5	0,12
	341	77,8	2,3	2,0	17,9	4,3	33,8	38,9	0,96
	360	78,3	3,3	3,0	15,5	5,1	23,7	26,1	1,10
W ₂ C	320	36,5	54,0	nm	9,3	3,9	0,68	-	-
	341	37,1	47,6	nm	14,5	2,6	0,78	-	-
	360	40,7	35,2	nm	22,1	1,8	1,16	-	-
Mo ₂ C	341	71,2	4,7	1,5	22,7	3,1	15,1	47,5	3,1
	361	58,8	4,6	1,6	35,0	1,7	12,8	36,7	2,9
	381	44,9	2,9	1,3	50,9	0,9	15,5	34,5	2,2
Cr ₃ C ₂	360	48,2	nm	8,7	43,2	1,1	-	5,5	-
	386	35,4	nm	7,1	57,4	0,6	-	5,0	-
	398	20,0	5,4	3,3	71,3	0,3	-	6,1	1,2

nm = non mesurable

SHy = sélectivité en hydrogénolyse Si = sélectivité en isomérisation
 Sc = sélectivité en cyclisation SHo = sélectivité en homologation

VI-2-3 Sélectivités

VI-2-3-1 Transformation globale :

Les sélectivités en chacune des réactions d'hydrogénolyse, d'isomérisation (en DM2.3 B et en nH), de cyclisation et d'homologation sont reportées dans le tableau VI-7. La sélectivité de transformation est très différente sur W_2C et sur WC. L'isomérisation est beaucoup plus importante sur W_2C que sur WC, la sélectivité en formation en diméthyl-2,3 butane et en hexane est même supérieure à celle en hydrogénolyse à 320 et 341°C. Il est également remarquable que sur W_2C à 320 et 341°C on n'observe pas de produits de cyclisation, à 360°C un léger épaulement correspondant au méthyl-cyclopentane apparaît dans les chromatogrammes, mais ce produit est en trop faible quantité pour que son pic soit intégré.

Les valeurs estimées pour les énergies d'activation en hydrogénolyse, isomérisation et homologation sur W_2C sont respectivement de 20, 21 et 47 kcal/mol. Elles sont rassemblées dans le tableau VI-8 avec celles correspondant à WC, Mo_2C et Cr_3C_2 .

Tableau VI-8 Energies d'activation dans les réactions du méthyl-2 pentane et de l'hydrogène sur WC, W_2C , Mo_2C et Cr_3C_2

$P_c = 0,1 \text{ atm}$ $P_H = 0,9 \text{ atm}$

CARBURE	E _{gl}	E _{Hy}	E _i	E _c	E _{Ho}
WC	32	33	61	16	28,5
W_2C	27	29	21	-	47
Mo_2C	20	10	9,5	17	36
Cr_3C_2	19	8,5	-	-	30

E_{gl}, E_{Hy}, E_i, E_c, E_{Ho} = Energies d'activation de la réaction globale, de l'hydrogénolyse, de l'isomérisation (en DH2,3 B et en n H), de la cyclisation et de l'homologation.

Sur Mo_2C on retrouve les mêmes produits d'hydrogénolyse, d'isomérisation et de cyclisation que sur WC, avec une forte proportion de produits d'hydrogénolyse comme sur WC. Au contraire l'homologation est nettement plus importante sur Mo_2C que sur WC et on observe au moins 5 produits d'homologation (non identifiés avec certitude) sur Mo_2C contre 3 sur WC.

Les énergies d'activation sont de l'ordre de 10 ; 9,5 ; 17 et 36 kcal/mol respectivement pour l'hydrogénolyse, l'isomérisation, la cyclisation et l'homologation sur Mo_2C .

La transformation du méthyl-2 pentane sur Cr_3C_2 se caractérise par une faible

sélectivité en isomérisation, (les pics correspondant aux diméthyl-2, 3 butane et n hexane étant trop peu importants à 360 et 386°C pour être intégrés) et au contraire une forte proportion de produits à chaîne plus longue que celle du réactif. On retrouve les mêmes produits d'homologation sur Cr_3C_2 que sur WC.

Les énergies d'activation apparentes sont de 8,5 et 30 kcal/mol pour l'hydrogénolyse et l'homologation. Si l'on compare nos estimations pour les énergies d'activation sur les différents carbures étudiés ici, on peut dire que les énergies d'activation en hydrogénolyse sont du même ordre de grandeur (30 kcal/mol) sur WC et W_2C et bien plus élevées que sur Mo_2C et Cr_3C_2 pour lesquels on trouve environ 10 kcal/mol. Au contraire, les énergies d'activation de l'homologation sont élevées sur les 4 carbures. Compte-tenu de l'imprécision sur les mesures il est difficile de dire si les différences observées sont significatives.

Les énergies d'activation en isomérisation et en cyclisation sont trop imprécises pour que l'on puisse en tirer une quelconque information.

En résumé tous les carbures ont une sélectivité en homologation notable, l'importance de cette réaction étant plus grande sur Cr_3C_2 et assez semblable pour les 3 autres carbures. Au contraire, Cr_3C_2 se distingue par sa faible activité en isomérisation et W_2C par sa grande sélectivité en isomérisation, WC et Mo_2C étant assez équivalents. La sélectivité en cyclisation est toujours faible aux températures étudiées et conduit uniquement au méthylcyclopentane. La comparaison des sélectivités en cyclisation permet de classer les carbures dans l'ordre suivant : $\text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{WC} > \text{Mo}_2\text{C} >> \text{W}_2\text{C}$. Il semble donc que chaque carbure ait sa propre sélectivité dans la transformation du méthyl-2 pentane en produits d'hydrogénolyse, d'isomérisation, de cyclisation et d'homologation, celle-ci dépendant à la fois de la nature du métal du groupe VI (comparaison entre W_2C et Mo_2C de stoechiométrie sans doute assez analogues) et de la stoechiométries du carbure (WC et W_2C ont des sélectivités de réaction très différentes).

VI-2-3-2 Sélectivité en hydrogénolyse :

Le tableau VI-9 présente les sélectivités en hydrogénolyse sur les carbures WC, W_2C , Mo_2C et Cr_3C_2 ainsi que sur Ru/SiO₂ à 1,2 % en ruthénium, sur Pt/SiO₂ à 0,83 % en platine et sur Rh/Al₂O₃ à 1,8 % en rhodium. Comme on l'a vu précédemment, l'importance de l'hydrogénolyse multiple peut être appréciée par la valeur des rapports C_1/C_5 et $\text{C}_2/i\text{C}_4$. Nous avons également calculé selon COQ et COLL (113) le nombre moyen d'atomes μ par molécule de produit d'hydrogénolyse à partir de la relation :

Tableau VI 9 Répartition des produits d'hydrogénolyse du méthyl-2 pentane sur les carbures WC, W₂C, Mo₂C et Cr₃C₂ et sur les métaux Ru, Pt et Rh

Catalyseur	T°C	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C1/C5	C2/iC4	μ
WC	323	23,9	16,2	27,8	11,9	2,3	11,1	6,8	1,33	1,36	2,87
	341	17,5	20,6	33,1	13,5	2,8	7,9	4,6	1,40	1,53	2,86
	360	15,8	21,2	33,2	14,2	3,2	7,6	4,8	1,26	1,49	2,90
W ₂ C	320	25,3	15,8	23,2	8,5	6,3	13,4	7,5	1,21	1,86	2,90
	341	24,4	17,1	23,1	8,2	6,5	13,4	7,4	1,17	2,08	2,91
	360	24,1	20,2	22,2	8,2	6,8	12,1	6,5	1,29	2,46	2,84
Mo ₂ C	341	36,1	15,9	15,7	7,4	3,8	14,3	6,9	1,70	2,15	2,66
	361	38,9	17,6	14,4	6,2	4,8	12,3	5,9	2,14	2,84	2,52
	381	44,2	19,9	13,3	4,6	5,1	8,3	4,5	3,45	4,33	2,26
Cr ₃ C ₂	360	28,4	19,9	24,2	9,3	3,1	9,3	5,8	1,88	2,14	2,60
	386	33,1	24,3	19,8	7,4	3,5	6,9	5,1	2,76	3,28	2,45
	398	30,1	23,7	22,5	7,6	3,1	7,3	5,7	2,32	3,12	2,53
Ru/SiO ₂ (115)	180	56,9	10,6	2,9	20,1	0,5	8,65	0,45	6,25	0,53	2,15
Pt/SiO ₂ (114)	277	26,8	12,5	19,6	12,5	1,8	7,1	19,6	1,00	1	3,01
Rh/Al ₂ O ₃ (113)	220	28,2	23,6	2,3	25,3	-	13,7	4,6	1,54	0,93	2,75

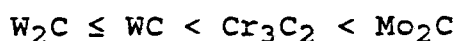
$$\mu = \frac{\sum^5 i c_i}{\sum^5 c_i}$$

où C_i est le pourcentage molaire de l'hydrocarbure à i atomes de carbone dans les produits d'hydrogénolyse.

Si seule l'hydrogénolyse simple se produit alors, μ est égal à 3, dans le cas contraire, sera inférieur à 3. Plus μ est petit, plus l'importance de l'hydrogénolyse multiple est grande.

Les informations tirées de l'évolution de ces 3 grandeurs en fonction de la température sont cohérentes. On voit que l'importance de l'hydrogénolyse multiple augmente généralement avec la température sur les quatre carbures. La diminution apparente de l'hydrogénolyse multiple sur Cr_3C_2 à 398°C est sans doute reliée à l'augmentation de l'homologation.

Tous les carbures se caractérisent par la faible importance de l'hydrogénolyse multiple. On peut cependant les classer par ordre d'hydrogénolyse multiple croissante selon :



La comparaison des sélectivités en hydrogénolyse multiple des carbures de W, Mo et Cr avec certains métaux précieux (Pt, Rh et Ru) montre que tous nos carbures se situent entre le platine et le rhodium d'une part et le ruthénium d'autre part.

Pour caractériser la sélectivité de rupture des différentes liaisons dans l'hydrogénolyse simple, nous avons calculé le facteur de réactivité W pour chaque liaison sur les différents carbures et aux différentes températures. Les valeurs de ce facteur de réactivité sont rassemblées dans le tableau VI-10. On constate que pour tous les carbures, la rupture de la liaison C_I-C_{III} entre un atome de carbone primaire et l'atome de carbone tertiaire est très défavorisée ($W < 0,5$), surtout sur WC. Au contraire, la liaison $C_{II}-C_{III}$ est très réactive. Les jeux des facteurs de réactivité sur les carbures ne se rapprochent d'aucun de ceux obtenus sur Ru, Rh ou Pt aux températures où ceux-ci ont une activité raisonnable en hydrogénolyse. En effet, sur Pt les facteurs de réactivité des différentes liaisons du méthyl-2 pentane sont proches de 1, montrant que l'hydrogénolyse de cet hydrocarbure sur Pt est peu sélective. Si sur Rh et Ru on trouve bien que la liaison C_I-C_{III} est peu réactive, comme sur les carbures des métaux du groupe VI, on trouve également que la liaison $C_{II}-C_{III}$ est également peu réactive, au contraire de ce qui est observé sur les carbures. Il faut ici signaler que sur Ru, les valeurs des facteurs de réactivités sont substantiellement faussées par une forte hydrogénolyse multiple. Néanmoins, le Ru se distingue par une très faible aptitude à couper des liaisons C—C comportant un atome de carbone tertiaire des alcanes. Les

Tableau VI 10 Facteurs de réactivités des liaisons C—C dans le méthyl-2 pentane

Catalyseur	T°C	C _I —C _{II}	C _I —C _{III}	C _{II} —C _{II}	C _{II} —C _{III}
WC	323	1,27	0,39	1,36	1,59
	341	0,93	0,27	1,59	1,94
	360	0,88	0,28	1,64	1,92
W ₂ C	320	1,63	0,46	1,04	1,41
	341	1,65	0,46	1,01	1,43
	360	1,59	0,43	1,08	1,47
Mo ₂ C	341	1,96	0,47	1,02	1,08
	361	1,95	0,47	0,98	1,14
	381	1,72	0,47	0,96	1,38
Cr ₃ C ₂	360	1,27	0,40	1,28	1,66
	386	1,17	0,43	1,26	1,70
	398	1,15	0,45	1,20	1,76
Ru/SiO ₂ (115)	180	1,41	0,05	3,26	0,24
Pt/Al ₂ O ₃ (112)	300	1,15	0,85	1,20	0,9
Pt/SiO ₂ (114)	277	0,72	1,00	1,26	1,00
Rh/Al ₂ O ₃ (113)	220	1,53	0,26	2,83	0,13

Tableau VI 11 Répartition des produits d'isomérisation et de cyclisation dans les produits de transformation du méthyl-2 pentane

Catalyseur	T°C	DM22B	DM23B	nC ₆	McP	nC/DB	McP+nC ₆ DMB
WC	323	0,0	0,8	faible	6,5	faible	8,07
	341	0,0	3,5	2,0	5,7	0,58	2,23
	360	0,0	1,6	1,7	3,0	1,06	2,93
W ₂ C	320	0,0	15,3	38,7	0,0	2,52	2,52
	341	0,0	11,2	36,4	0,0	3,24	3,24
	360	0,0	7,3	27,9	0,0	3,82	3,82
Mo ₂ C	341	0,0	1,4	3,3	1,5	2,44	3,52
	361	0,0	1,4	3,2	1,6	2,21	3,32
	381	0,0	1,0	1,9	1,3	2,00	
Cr ₃ C ₂	360	0,0	0,0	0,0	8,7	-	-
	386	0,0	0,0	0,0	7,1	-	-
	398	1,3	0,6	3,5	3,4	1,89	3,75

DM22B = diméthyl-2,2 butane
nC₆ = hexane

DM23B = diméthyl-2,3 butane
McP = méthyl cyclopentane

carbures des métaux du groupe VI se comportent comme de nouveaux métaux du groupe VIII avec une sélectivité différente de celles déjà obtenues.

Pour ce qui concerne l'influence de la température sur les facteurs de réactivité, il apparaît que la réactivité relative de la liaison C_I-C_{II} diminue quand la température augmente pour tous les carbures, mais à des degrés divers. Une élévation de température a un effet inverse sur la réactivité relative de la liaison $C_{II}-C_{III}$, et a relativement peu d'influence sur celle des 2 autres types de liaison $C \rightarrow C$.

Pour essayer de quantifier ces variations nous avons calculé les estimations pour les énergies de liaison des différentes liaisons $C-C$ du méthyl-2 pentane sur les 4 carbures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Energies d'activation de l'hydrogénolyse des diverses liaisons dans le méthyl-2 pentane sur WC, W₂C, Mo₂C et Cr₃C₂.

CATALYSEUR	E kcal/mol			
	C_I-C_{II}	C_I-C_{III}	$C_{II}-C_{II}$	$C_{II}-C_{III}$
WC	24,2	24,9	35,5	35,5
W ₂ C	27,4	26,6	28,6	28,5
Mo ₂ C	7,5	10	8,8	15
Cr ₃ C ₂	6,2	11,1	7,2	9,7

On retrouve les mêmes différences dans les ordres de grandeurs des énergies d'activation de l'hydrogénolyse des diverses liaisons $C-C$ dans le méthyl-2 pentane entre les carbures de tungstène d'une part et les carbures de molybdène et de chrome d'autre part que celles déjà mentionnées à propos d'énergies d'activation moyennes en hydrogénolyse.

La comparaison des énergies d'activation de l'hydrogénolyse des différentes liaisons sur Mo₂C et Cr₃C₂ serait hasardeuse à cause des faibles variations d'une liaison à l'autre, mais surtout à cause de l'imprécision sur les mesures dues à l'hydrogénolyse multiple plus importante sur Mo₂C et Cr₃C₂ que sur WC et W₂C. Par contre les ordres

de grandeur sur W_2C et surtout sur WC sont relativement fiables.

On remarque un fait assez frappant pour WC : les énergies d'activation de rupture des 2 liaisons médianes sont égales, il en est de même pour celles des 2 types de liaisons terminales. Ces deux énergies d'activation sont assez différentes, l'énergie d'activation de rupture des liaisons terminales étant plus faible de manière significative. Ces observations peuvent être l'indice que les 2 liaisons terminales sont coupées dans un même intermédiaire adsorbé tandis que les 2 liaisons médianes se couperaient dans un autre intermédiaire adsorbé.

On remarque sensiblement les mêmes phénomènes sur W_2C , mais les énergies d'activation de rupture des liaisons terminales et médianes sont moins différentes que sur WC.

Si l'on compare maintenant les facteurs de réactivités sur les différents carbures à $360^\circ C$, seule température à laquelle tous les carbures ont été testés, on peut classer les carbures par ordre de facteur de réactivité croissant selon :

- pour la liaison $C_I - C_{III}$:

	WC	<	Cr_3C_2	<	W_2C	<	Mo_2C
W à $360^\circ C$:	0,28		0,40		0,43		0,47

- pour les liaisons $C_I - C_{II}$:

	WC	<	Cr_3C_2	<	W_2C	<	Mo_2C
W à $360^\circ C$:	0,88		1,27		1,59		1,95

- pour la liaison $C_{II} - C_{II}$:

	Mo_2C	<	W_2C	<	Cr_3C_2	<	WC
W à $360^\circ C$:	0,98		1,08		1,28		1,64

- pour la liaison $C_{II} - C_{III}$:

	Mo_2C	<	W_2C	<	Cr_3C_2	<	WC
W à $360^\circ C$:	1,14		1,47		1,66		1,92

L'ordre est le même pour les liaisons terminales, mais il est complètement inversé pour les liaisons internes. Il est remarquable de voir le parallélisme dans les variations des facteurs de réactivité d'une liaison donnée et la stoechiométrie dans le carbure (rapport C/métal) : lorsque le rapport C/métal croît les facteurs de réactivité des liaisons terminales décroissent et ceux des liaisons internes croissent de façon régulière. Il est possible en effet que la stoechiométrie C/métal dans Mo_2C soit légèrement inférieure à 0,5 par suite du post-traitement sous H_2 à $700^\circ C$ qui pourrait avoir

légèrement décarbure le solide de départ, celui-ci aurait par conséquent une stoechiométrie inférieure à celle de W_2C qui n'a été traité dans l'hydrogène qu'à 300°C.

En résumé la sélectivité en hydrogénolyse varie assez peu d'un carbure à l'autre, il semblerait cependant que la stoechiométrie du carbure soit à l'origine des légères variations observées, plus que la nature du métal du groupe VI. Au contraire en ce qui concerne l'importance de l'hydrogénolyse multiple, celle-ci semble plus influencée par la nature du métal que par la stoechiométrie du carbure.

VI-2-3-3 Sélectivités en isomérisation et en cyclisation :

Comme on l'a déjà signalé le seul produit de cyclisation obtenu en proportion notable sur les 4 carbures a été le méthylcyclopentane. Nous avons cependant noté à partir de 360°C sur Mo_2C et de 398°C sur Cr_3C_2 l'apparition de pics dont les temps de rétention pourraient correspondre à ceux du cyclohexane et du benzène avec toujours une plus forte proportion de benzène.

En ce qui concerne la sélectivité en produits d'isomérisation, outre le méthyl-3 pentane non séparé du méthyl-2 pentane les seuls produits d'isomérisation détectés sur WC et W_2C entre 320 et 360°C sont le diméthyl-2,3 butane et l'hexane. Sur Mo_2C , et sur Cr_3C_2 en plus de ces produits on commence à apercevoir le diméthyl-2,2 butane en faible quantité à partir de 380°C sur Mo_2C et de 398°C sur Cr_3C_2 .

Nous avons reporté dans le tableau VI-11 les pourcentages en diméthyl-2,2 et 2,3 butanes, en hexane et en méthylcyclopentane dans les produits de réaction, ainsi que le rapport des pourcentages en hexane et en diméthyl butanes, c'est-à-dire des produits qui correspondent à un allongement et à un raccourcissement de la chaîne principale. Les valeurs de ce rapport sont imprécises à cause de la difficulté d'intégration des pics de faible intensité qui correspondent aux produits d'isomérisation et ne sont qu'indicatifs. Mais on voit que sur W_2C et Mo_2C le rapport $nC_6/(DM23B + DM22B)$ est bien supérieure à ce qu'on observe sur WC, le carbure de chrome semble intermédiaire entre ces 2 catégories de carbures. Il semblerait donc que, comme dans le cas de la sélectivité en hydrogénolyse simple, la stoechiométrie des carbures ait une influence primordiale sur la sélectivité en isomérisation des hexanes.

On peut observer parallèlement qu'à une faible valeur du rapport nC_6/DMB on associe une proportion relativement plus importante de méthyl-cyclopentane que pour les valeurs plus élevées de ce rapport. Nous avons par conséquent calculé le rapport $(MCP + nC_6)/DMB$ dont les valeurs sont reportées dans la 7ème colonne du tableau VI-11. Il est intéressant de constater que, si l'on excepte la 1ère valeur obtenue sur WC pour laquelle il est possible que le pourcentage de diméthyl-2,3 butane ait été sous-évalué, toutes les valeurs sont du même ordre de grandeur pour les quatre carbures. Il est donc possible que le n hexane et le méthyl-cyclopentane se forment à partir du

même intermédiaire adsorbé (peut-être un intermédiaire cyclique) qui évoluerait ensuite de façon différente suivant la stoechiométrie du carbure (par hydrogénolyse dans l'intermédiaire cyclique pour conduire à l'hexane ou aux méthyl-pentanes ou par désorption de cet intermédiaire).

La comparaison des carbures avec le platine ou les autres métaux du groupe VIII dans les réactions d'isomérisation des hexanes qui a été très largement étudiée par GAULT et MAIRE et collaborateurs (116 - 118) est difficile car la sélectivité de ces réactions varie beaucoup avec la taille des particules de platine. On a observé ici la formation des mêmes isomères que sur Pt avec une absence de formation de diméthyl-2,2 butane tout au moins à des températures inférieures à 380-400°C.

L'identification des produits d'homologation étant, pour l'heure actuelle, trop incertaine, nous préférons ne pas commenter sur cette réaction.

CONCLUSION

En conclusion, les carbures de tungstène, de molybdène et de chrome catalysent la transformation du méthyl-2 pentane avec l'hydrogène en produits d'hydrogénolyse, d'isomérisation et de cyclisation comme la majorité des métaux du groupe VIII, mais en plus par rapport à ces derniers en produits d'homologation. Tous les carbures étudiés ont des activités globales spécifiques assez proches (de l'ordre de quelques 10^{-4} mol/h/g), le carbure de chrome étant cependant moins actif que les autres peut-être à cause d'une élimination incomplète du carbone libre. Mais ces activités sont cependant environ 10^3 fois plus faibles que celle du platine. Cependant, si on compare, non plus les activités spécifiques, mais les nombres de rotation (calculés par site de chimisorption de CO à température ambiante) les carbures n'ont plus qu'une vitesse environ 25 fois plus faible que celle du platine.

La sélectivité de la transformation globale du méthyl-2 pentane varie avec la nature du carbure et semble influencée à la fois par la nature du métal et par la stoechiométrie du carbure. L'hémicarbure de tungstène se caractérise par la forte proportion des produits d'isomérisation parmi les produits de réaction et par une très faible sélectivité en cyclisation. Au contraire le carbure chrome donne une très faible isomérisation, mais la plus grande proportion de méthyl-cyclopentane de tous les carbures. Les carbures WC et Mo₂C sont intermédiaires entre ces deux extrêmes. La plus forte sélectivité en hydrogénolyse a été obtenue sur WC et la plus faible sur W₂C. Par contre tous les carbures ont une sélectivité en homologation notable, la plus élevée ayant été obtenue avec le carbure de chrome.

Au contraire, les sélectivités dans les réactions d'hydrogénolyse et d'isomérisation semblent surtout dépendre de la stoechiométrie du carbure, en tous cas, davantage que de la nature du métal, sauf en ce qui concerne la proportion d'hydrogénolyse multiple qui semble elle, davantage influencée par la nature du métal.

En hydrogénolyse simple, la réactivité des liaisons entre l'atome de carbone tertiaire et les atomes de carbone primaires est particulièrement faible sur les quatre carbures et l'on observe une variation monotone des facteurs de réactivité des différentes liaisons du méthyl-2 pentane avec la stoechiométrie du carbure : lorsque le rapport C/métal augmente, la réactivité des liaisons comportant un atome de carbone primaire (liaisons terminales) diminue tandis que celle des liaisons internes (C_{II}-C_{II} et C_{II}-C_{III}) augmente.

En isomérisation, sur W₂C et Mo₂C le rapport nC₆/DMB de la fraction de l'hexane à celle des diméthyl-butanes est le plus élevé (supérieur à 2) tandis que ce rapport est bien plus faible sur WC et est intermédiaire sur Cr₃C₂.

Les carbures des métaux du groupe VI catalysent bien les réactions entre les alcanes et l'hydrogène, réactions caractéristiques des métaux du groupe VIII. Cependant les sélectivités des carbures dans les réactions de transformation du méthyl-2 pentane ne coïncident avec celles d'aucune des métaux du groupe VIII.

Les carbures des métaux du groupe VI semblent donc se comporter sur le plan des sélectivités comme de nouveaux métaux du groupe VIII, avec cependant des activités plus faibles.

CONCLUSION GENERALE

La préparation des carbures des métaux de transition du groupe VI à partir de deux précurseurs (oxyde ou métal) en présence d'un mélange carburant (CH_4/H_2) a été réalisée dans un réacteur à lit fixe, de type dynamique à flux continu. L'analyse des gaz à la sortie du réacteur a montré que :

- la synthèse des carbures de tungstène se fait en deux étapes successives, la première entre 600°C et 650°C conduit au carbure W_2C , la seconde à 700°C environ et aboutit à la formation de WC.

- le carbure de molybdène Mo_2C commence à se former à partir de 500°C . Et même un traitement carburant à 900°C pendant 10 heures ne permet pas d'atteindre le carbure MoC.

- la préparation du carbure de chrome Cr_3C_2 à partir de Cr_2O_3 , commence par une réduction de l'oxyde Cr_2O_3 par le méthane à partir de 850°C , ce qui entraîne une carburation à plus haute température.

La carburation des précurseurs oxydes se fait à des températures plus élevées que celle des métaux correspondant. En fait la carburation n'a lieu que sur le métal réduit, sa température dépend donc de la température de réduction de l'oxyde en métal.

Ces carburations sont accompagnées de la décomposition du méthane qui forme un dépôt de carbone libre à la surface d'autant plus important que la température de carburation est élevée. De même la présence d'un métal du groupe VIII (ici le nickel) ou la présence d'un support (Al_2O_3) augmentent cette décomposition du méthane en carbone libre, qui constitue une bonne barrière de protection de ces carbures contre la réoxydation lors de la passivation ou pendant le stockage à l'air.

L'utilisation de ces carbures en catalyse nécessite des traitements d'activation préalables, nous avons choisi d'étudier les conditions d'activation par des traitements sous courant d'hydrogène de ces carbures. Le carbure de tungstène WC traité sous flux d'hydrogène à 800°C pendant 10 heures perd la totalité des polluants (oxygène et carbone libre) tout en conservant la structure WC. De même pour W_2C un traitement à 400°C sous hydrogène pendant 5 heures n'altère pas la phase carbure W_2C .

Pour le carbure de molybdène, un traitement de 15 heures sous flux d'hydrogène à 700°C élimine la totalité du carbone libre avec conservation de la phase Mo_2C . Par contre un traitement à 750°C pendant 15 heures du carbure de chrome diminue peu la quantité de carbone libre, et il serait préférable de procéder à des traitements de ce carbure à plus haute température.

Ces catalyseurs fraîchement préparés et soumis à des traitements de "nettoyage" par l'hydrogène (in situ, sauf pour le carbure de chrome) ont été testés dans les réactions entre l'hydrogène et le méthyl-2 pentane dans des rapports hydrogène/hydrocarbure de 9 et entre 320°C et 400°C . Ces réactions conduisent à des produits d'isomérisation, de

cyclisation et d'hydrogénolyse, réactions caractéristiques des métaux du groupe VIII. Par contre les carbures se distinguent de ces métaux par la formation de produits d'homologation. Cependant, leurs activités restent 1000 fois plus faible que celle du platine.

Les sélectivités de ces carbures dépendent à la fois de la nature du métal et de la stoechiométrie du carbure. Le carbure W_2C donne une forte proportion en produits d'isomérisation alors que Cr_3C_2 donne la plus faible sélectivité en isomérisation. Les carbures Mo_2C et WC donnent des sélectivités intermédiaires : Dans l'hydrogénolyse simple, la réactivité des liaisons entre l'atome de carbone tertiaire et les atomes de carbone primaires est très faible sur les quatre carbures WC , W_2C , Mo_2C et Cr_3C_2 . Lorsque le rapport C/métal augmente, la réactivité des liaisons terminales diminue tandis que celle des liaisons internes augmente.

Comme en hydrogénolyse, en isomérisation, la sélectivité dépend davantage de la stoechiométrie du carbure que la nature du métal. Ainsi sur les catalyseurs de même stoechiométrie W_2C et Mo_2C , le rapport nC_6/DMB (rapport entre la fraction d'hexane et celle des diméthyl-butanes) est le plus élevé, sur WC ce rapport est le plus faible et sur Cr_3C_2 il est intermédiaire.

Ces carbures des métaux du groupe VI jouent un nouveau rôle catalytique sur le plan des sélectivités dans les réactions entre l'hydrogène et les alcanes traditionnellement catalysées par les métaux du groupe VIII. Ils peuvent donc être considérés comme de nouveaux métaux du groupe VIII.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L. LECLERCQ
Non-metallic - Pseudo metals "dans Surface Properties and Catalysis by Non
métaux" éditeurs J.P. BONNELLE, B. DELMON, E. DEROUANE,
Edit Reidel Pub.
Company NATO ASI series (1983) 433.
- 2 - M. BOUDART ST OYAMA et L. LECLERCQ
Proceeding 7th Int Cong Catalysis, Tokyo,
éditeurs T. Seiyama et K Tanabé Elsevier,
Amsterdam (1981) 578.
- 3 - L.E. TOTH
Transition metal Carbides and Nitrides,
Academic Press, New York (1971).
- 4 - I. KOJIMA, E. MIYAZAKI, Y. INOUE, I. YASUMORI,
J. Catal 73 (1982) 128.
- 5 - I. KOJIMA, E. MIYAZAKI, I. YASUMORI,
J. Chem. Soc. Chem. Commun, (1980) 573.
- 6 - E.K. STORM
Refractory Carbides, Academic Press, New-York (1967)
ib Int. Rev. Inorg. Chem, 10 (1972) 37.
- 7 - J.M. MULLER et F.G. GAULT
Bull. Soc. Chim. Fr., 2 (1970) 416.
- 8 - H. BOHM
Electrochim, 15 (1970) 1273.
- 9 - S.T. OYAMA et G.L. HALLER
Catalysis. Spec. Per. Rept. Roy. Soc. Chem.
London, 5 (1982) 333.
- 10 - E. SIEGEL, Semi conductor Insulator 5 (1979) 47.
- 11 - A.R. WILLIAMS, C.D. GELATT, J.W.D. CONNOLLY, et V.L. MORUZZI
Mater. Res. Soc. Symp. Prod., Elsevier, New York et Amsterdam, 19 (1983) 17.
- 12 - J.H. SINFELT et D.J.C. YATES
Nature Phys. Sci., 229 (1971) 27.
- 13 - L. LECLERCQ, K. IMURA, S. YOSHIDA, T. BARBEE et M. BOUDART
dans "Preparation of Catalysts II" Elsevier New York et Amsterdam, (1979) 627.
- 14 - I. KOJIMA, E. MIYAZAKI et I. YASUMORI
J. Catal, 59 (1979) 472.
- 15 - G.A. GAZIEV, G.V. SAMSONOV, O.V. KYLON, S.Z. ROGINSKI,
E.A. FORIKA et I.F. YANOVSKI
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 140 (1961) 863.

- 16 - G.V. SAMSONOV, V.K. VITRYANYUK et F.I. CHAPLYGIN
"The Carbide of Tungsten" Bank Dumka, Kiev (1974) 62.
- 17 - G. HAGG, Z. Phys. Chem., 12 (1931) 33.
- 18 - W.S. WILLIAMS
Sciences, 152 (1966) 34.
- 19 - R. COLLONGUES,
"La Non Stoechiométrie" Masson et Cie Ed., Paris (1971).
- 20 - E. RUDY "COMPENDIUM", 1969 (L.E. TOTH).
- 21 - E. RUDY et C.E. BRUKI, J. American Ceramic. Soc., 50 (1967) 265.
- 22 - E. RUDY et S.T. WINDISCH, J. American Ceramic. Soc., 50 (1967) 272.
- 23 - J. DUBOIS, T. EPICIER, C. ESNOUF et G. FANTOZZI
Acta. metall., 36 (1988) 1891.
- 24 - T. EPICIER, J. DUBOIS, C. ESNOUF et G. FANTOZZI
Acta. metall., 36 (1988) 1903.
- 25 - E. PARTHE et V. SADAGOPAN
Acta. Crystallogr., 16 (1963) 202.
- 26 - A.I. KHARLAMOV, T.Y. KOSOLADOVA, A.N. RAFA et N.V. KIRILLOVA
Kinet. Katal., 21 (3) (1980) 721.
- 27 - A.I. KHARLAMOV, V.P. KRIVITSKI et N.D. LEMESHKO
React. Kinet. Katal. Lett., 17 (1) (1981) 63.
- 28 - V.S.H. PALANKER, D.V. SOKOLSKY, E.A. MAZULEVSKY et
E.N. BAYBATYROV
J. Power, Sources, 1 (1976) 169.
- 29 - L. LECLERCQ, M. PROVOST, H. PASTOR et G. LECLERCQ
J. Catal., 117 (1989) 371.
- 30 - N.I. ILCHENKO
Kinet. Katal., 18 (1) (1977) 153.
- 31 - G.V. SAMSONOV, T.G. BULANKOVA, P.A. KHODAK,
E.M. PRSHEDROMIRSKAYA, V.S. SINEL'NIKOVA, V.M. SLEPTSOV
Kinet. Katal., 10 (5) (1969) 1057.
- 32 - J. LEMAITRE, B. VIDICK et B. DELMON
J. Catal., 99 (1986) 415.
- 33 - M. SAITO et R.B. ANDERSON
J. Catal., 63 (1980) 438.

- 34 - R. PARIS et E. CLAR
Chimie et Industrie, 99 (3) (1968).
- 35 - M. BOUDART, J.S. LEE, K. IMURA et S. YOSHIDA
J. Catal., 103 (1987) 30.
- 36 - L. VOLPE et M. BOUDART
J. Solid. State Chem., 59 (1985) 332.
- 37 - L. VOLPE et M. BOUDART
J. Solid State Chem., 59 (1985) 348.
- 38 - M. KMETZ, B.J. TAN, W. WILLIS, S. SUIB et F.S. GALASSO
J. Mat. Scien., 26 (1991) 2107.
- 39 - S.T. OYAMA, J.C. SCHLATTER, III, J.E. METCALFE et
J.R. S.M. LAMBERT
Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988) 1639 et 1648.
- 40 - J. LEMAITRE, B. VIDICK et B. DELMON
J. Catal., 99 (1986) 428.
- 41 - STIG RUNDQVIST et GUNILLA RUNNSJO
Acta. Chem. Scand., 23 (1969) 1191.
- 42 - P. PASCAL
"Traité de chimie minérale", 14 (1959).
- 43 - E. MIYAZAKI et K. FUZE
J. Chem. Soc. Jpn., 815 (1972).
- 44 - E. MIYAZAKI et K. FUSE
J. Chem. Soc. Jpn., 1388 (1973).
- 45 - I. KOJIMA et E. MIYAZAKI
J. Catal., 89 (1984) 168.
- 46 - K.J. LEARY, J.N. MICHAELS et A.M. STACY
J. Catal., 101 (1986) 301.
- 47 - N.I. ILCHENKO, N.P. CHEBOTAREVA et N.V. SHIVIDAK
React. Kinet. and Catal. Letters, 4 (3) (1974) 343.
- 48 - G.S. RANHOTRA, G.W. HADDIX, A.T. BELL et J.A. REIMER
J. Catal., 108 (1987) 24.
- 49 - G.S. RANHOTRA, A.T. BELL et J.A. REIMER
J. Catal., 108 (1987) 40.
- 50 - K.J. LEARY, J.N. MICHAELS, A.M. STACY
J. Catal., 107 (1987) 393.
- 51 - B. VIDICK, J. LEMAITRE et L. LECLERCQ
J. Catal., 99 (1986) 439.

- 52 - R.B. LEVY et M. BOUDART
Sciences, 181 (1973) 547.
- 53 - F.H. RIBEIRO, R.A. DALLABETTA, M. BOUDART, J. BAUMGARTNER
et E. IGLESIA
J. Catal., 130 (1991) 86.
- 54 - E. IGLESIA, J.E. BAUMGARTNER, F.H. RIBEIRO et M. BOUDART
J. Catal., 131 (1991) 523.
- 55 - ALEXENDRE.M. LAWSON et James.M.MILLER
J. of G.C., Août (1966) 273.
- 56 - J.H. SCOFIELD, J. Electron Spectrosc.
Relat Phenom., 8 (1976) 129.
- 57 - F.P.J.M. KERKHOF et J. A. MOULIJN
J. of Physical Chemistry, 83-12 (1979).
- 58 - M.P. SEAH et W.A. DENCH
Surf. Interface Anal., 1 (1979) 2.
- 59 - D.R. Penn J. Electron Spectrosc.
Relat. Phenom., 9 (1976) 29.
- 60 - M. EBEL Surf. Interface Anal., 2 (1980) 173.
- 61 - YONG et CROWELL "Physical Adsorption of gases".
Butterworth et Co., (1962) 190.
- 62 - J.M. THOMAS, W.J. THOMAS
"Introduction to the Principales of Heterogeneous Catalysis" Academic Press.,
(1967) 82.
- 63 - S.J. GREGG et K.S. SING
"Adsorption Surface area and Porobity" Academic Press., (1967) 36.
- 64 - R.W. MOONEY, V. CHIOLA, C.W.W. HOFFMAN et C.D. VANDERPOOL
J. Elect. Chem. Soc., 109, 12 (1962) 1179.
- 65 - J.F. KEGGIN, Nature, 131 (1933) 908.
- 66 - J.F. KEGGIN, I bid., 132 (1933) 351.
- 67 - J.F. KEGGIN, Proc. Roy. Soc. (LONDON) 144 A (1934) 7.
- 68 - R. SIGNER et H. GROSS. Helv. Chim. Acta., 17 (1934) 107.
- 69 - G. SCHOTT et HARZDORF, Z. Anorg. U. allgem. Chem., 288 (1956) 15.
- 70 - M. HANSEN "CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS",
Mac GRAW, Hill Book Company, Inc (1958) 1076.

- 71 - D.C. VERMAIRE et P.C. VANBERGE
J. Catal., 116 (1989) 309.
- 72 - P. ARNOLDY, J.C.M. DEJONGE et J.A. MOULIJN
J. Phys. Chem., 89 (1985) 4517.
- 73 - W. GRUNERT, E.S. SHPIRO, R. FELDHAUS, K. ANDERS,
G.V. ANTOSHIN et Kh.M. MINACHEV
J. Catal., 107 (1987) 522.
- 74 - P. MALET et A. CABALLERO
J. Chem. Faraday Trans, 84 (1988)
- 75 - L. SALVATI, J.M. MAKOVSKY, J.M. STENCIL, F.R. BROWN et
M. HERCULES
J. Phys. Chem., 85 (1981) 3700.
- 76 - R. THOMAS, E.M. VANOERS, V.H.J. DEBEER, J. MEDEMA et
J.A. MOULIJN
J. Catal., 76 (1982) 241.
- 77 - I. BARIN et O. KNACKE
"Thermochemical Properties of Inorganic Substances"
Springer - Verlag, Berlin, 1973.
- 78 - J.R. ROSTRUP - NIELSEN
J. Catal., 31 (1973) 173.
- 79 - T. VITIDSANT, C. LAGUERIE, B. GILOT et S. DAMRONGLERD
Bull. Soc. Chim. de FRANCE, 2 (1989) 192.
- 80 - D.A. DOWEN
Chem. Eng. Prog. Sym. Scr., 63 (1967) 90.
- 81 - G.P. WIRTZ, L.B. SIS et J.S. WHEELER
J. Catal., 38 (1975) 196.
- 82 - H.P. BONZEL et H.J. KREBS
Surf. Sci., 91 (1980) 499.
- 83 - M. BOU, J.M. MARTIN, Th. LEMOGNE et L. VOVELLE
Appl. Surf. Sci., 47 (1991) 149.
- 84 - C. JAMA, O. DESSAUX, P. GOUDMAND, L. GENGEMBRE et
J. GRIMBLLOT
Surf. and Interf. Anal. (soumis)
- 85 - A. RODERO PHD "X-Ray photoelectron Spectroscopic.
Studies of supported transition metal catalysts and electron transfer carbides,
borides and silicides".
Université de SOUTH FLORIDA (1976).
- 86 - W.P. DIANIS et J.E. LESTER
Anal. Chem., 45 (1973) 1416.

- 87 - P. DUFRESNE
Thèse université de LILLE
- 88 - A.F. CARELEY, S. YANG et M.W. ROBERTS
J. Chem. Soc. Farad. Trans., 86 (1990) 2701.
- 89 - J. GRIMBLOT, E. PAYEN et J.P. BONNELLE.
7th International Congress on Catalysis
- 90 - L. BLANCHARD, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE
J. Catal., 98 (1986) 229.
- 91 - J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER et T.M. DUC
J. Phys. Chem., 82 (1978) 1515.
- 92 - J.M.J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT
J. Catal., 15 (1969) 174.
- 93 - J.C. FUGGLE, N. MARTENSSON
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 21 (1978) 275.
- 94 - J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976) 437.
- 95 - P. DUFRESNE, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE
Bull. Soc. Chim., FRANCE 3 (1980) 89.
- 96 - G. MOULIN, J.M. ROUSSELET et A.M. HUNTZ
J. Microsc. Spectrosc. Electron, 12 (1987) 299.
- 97 - K. JAGANNATHAN, A. SRINIVASAN et C.N.R. RAO
J. Catal., 69 (1981) 418.
- 98 - R. MERRYFIELD, M. Mc DANIEL et G. PARKS
J. Catal., 77 (1982) 348.
- 99 - J.E. BENSON et M. BOUDART
J. Catal., 4 (1965) 704.
- 100 - A. CRUCQ, L. DEGOLS, G. LIENARD et A. FRENNET
Acta. Chim. Acad. Scien. Hung., 111 (4) (1982) 547.
- 101 - D. BALLOY
Thèse de Doctorat de 3ème Cycle
Université de LILLE (1986)
- 102 - A. NEWKIRK et I. ALIFERIS
J. Am. Soc. 5 (1957) 4629.
- 103 - A. FRENNET, G. LECLERCQ, L. LECLERCQ, G. MAIRE, R. DUCROS,
M. JARDINIER-OFFERGELD, F. BOUILLON, J.M. BASTIN, A. LOFBERG,
P. BLEHEN, M. DUFOUR; M. KAMAL, L. FEIGENBAUM,
J.M. GIRAUDON, V. KELLER, P. WEHRER, M. CHEVAL, F. GARIN,
P. KONS, P. DELCAMBE et L. BINST.
10th International Congress on catalysis july 1992.

- 104 - E. BRINER et R. SENGLET
J. Chim. phys., 13 (1915) 351.
- 105 - J.P. COAD et J.C. RIVIERE
Surf. Sci., 25 (1971) 609.
- 106 - N. RACHIDI Thèse de Doctorat
Université de Sciences et Techniques de LILLE - FLANDRES ARTOIS (1990).
- 107 - G. HOLLINGER Thèse Université de LYON (1979).
- 108 - A. FRENNET et G. MAIRE
Communication privée
- 109 - J.S. LEE, S.T. OYAMA et M. BOUDART
J. Catal., 106 (1987) 125.
- 110 - R.J. MADIX et E.I. KO
Surf. Sci., 109 (1981) 221.
- 111 - J.B. BENZIGER, I.E. KO et R.J. MADIX
J. Catal., 54 (1978) 414.
- 112 - L. LECLERCQ - Thèse d'Etat, Poitiers (1976)
- 113 - B. COQ, F. FIGUERAS
J. mol catal. 40 (1987) 93.
- 114 - M. CHOW et G.B. Mc VICKER
J. Catal., 112 (1988) 290.
- 115 - M. KARROUA - Thèse de doctorat
Université des Sciences et Techniques de LILLE
- 116 - Y. BARRON, G. MAIRE, D. CORNET et F.G. GAULT
J. Catal., 2 (1963) 152.
- 117 - Y. BARRON, G. MAIRE, J.M. MULLER et F.G. GAULT
J. Catal., 5 (1966) 428.
- 118 - F.G. GAULT, F. GARIN et G. MAIRE
"Growth and Properties of Metals Clusters"
Elsevier Amsterdam (1980) 451.

