



HAL
open science

Etude de l'hydrocondensation des oxydes de carbone sur un catalyseur Fe/Al₂O₃

Michèle Pijolat

► **To cite this version:**

Michèle Pijolat. Etude de l'hydrocondensation des oxydes de carbone sur un catalyseur Fe/Al₂O₃. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1983. Français. NNT: . tel-01065530

HAL Id: tel-01065530

<https://theses.hal.science/tel-01065530>

Submitted on 18 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - 1

pour obtenir

le grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES

par

Michèle PIJOLAT

* * *

Etude de l'hydrocondensation des oxydes de carbone

sur un catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Soutenue le 27 Octobre 1983

devant la Commission d'Examen

JURY:

S. J. TEICHNER Président

P. BUSSIÈRE

J. M. FRIEDT

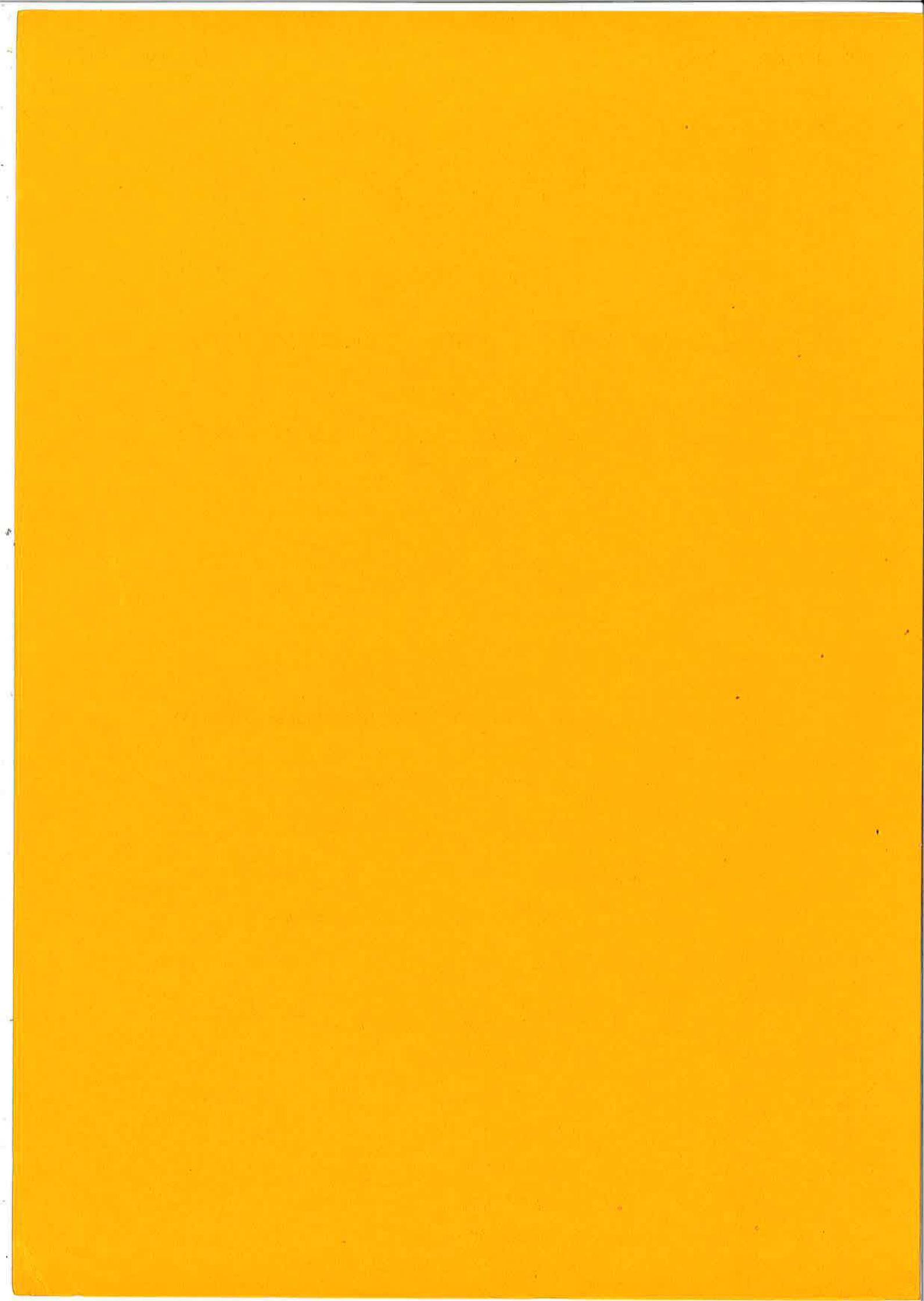
A. KIENNEMANN

V. PERRICHON

R. P. A. SNEEDEN

M. BLANCHARD

Examineurs



thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - 1

pour obtenir

le grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES

par

Michèle PIJOLAT

* * *

Etude de l'hydrocondensation des oxydes de carbone

sur un catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Soutenue le 27 Octobre 1983

devant la Commission d'Examen

JURY:

S. J. TEICHNER Président

P. BUSSIÈRE

J. M. FRIEDT

A. KIENNEMANN

V. PERRICHON

R. P. A. SNEEDEN

M. BLANCHARD

Examineurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président honoraire : M. le Professeur J. BOIDIN

Administrateur provisoire : M. le Professeur C. DUPUY

Administrateur provisoire adjoint : M. le Pr J. CHANEL

Administrateur provisoire adjoint : M. le Pr R. MORNEX

Secrétaire Général de l'Université : M. F. MARIANI

U.E.R. de Médecine GRANGE-BLANCHE	: M. le Pr Paul ZECH
U.E.R. de Médecine ALEXIS CARREL.....	: M. le Pr René MORNEX
U.E.R. de Médecine LYON NORD.....	: Mme le Pr PINET
U.E.R. de Médecine LYON SUD.....	: M. le Pr Jean NORMAND
U.E.R. de Faculté de Pharmacie.....	: M. le Pr C.A. BIZOLLON
U.E.R. de Techniques de Réadaptation.....	: M. le Pr EYSSETTE
U.E.R. de Biologie Humaine.....	: M. Jean-Pierre REVILLARD, MCA
U.E.R. E.P.S.....	: M. Albert MILLON, Pr d'E.P.S.
U.E.R. Faculté d'Odontologie de LYON.....	: M. le Pr Jean LABE
U.E.R. de Mathématiques.....	: M. René REDON, M.A.
U.E.R. de Physique	: M. le Pr Robert UZAN
U.E.R. de Chimie et Biochimie.....	: Mme Annick VARAGNAT, M.A.
U.E.R. des Sciences de la Nature.....	: M. le Pr ELMI
U.E.R. des Sciences Physiologiques.....	: M. le Pr J.F. WORBE
U.E.R. de Physique Nucléaire.....	: M. le Pr E. ELBAZ
I.U.T. I.....	: M. le Pr J. GIELLY
I.U.T. II.....	: M. le Pr P. MICHEL
Observatoire de Lyon.....	: M. TERZAN Agop, Astronome Adjoint
U.E.R. de Mécanique.....	: M. le Pr BATAILLE

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (C.N.R.S.) dans le cadre du thème des Oxydes de Carbone.

Je remercie Monsieur B. IMELIK, Directeur de l'Institut, de m'avoir permis de mener à bien ce travail et de l'intérêt qu'il a manifesté au cours de sa réalisation.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur P. BUSSTERE, Maître de Recherches au CNRS, responsable du Service de Spectroscopie Mössbauer de l'Institut, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et initiée à cette technique. Je le remercie d'avoir suivi ces recherches avec une disponibilité et une bienveillance constantes et pour les conseils précieux et les encouragements qu'il n'a cessé de formuler.

Je remercie vivement Monsieur S.J. TEICHNER, Professeur à l'Université Lyon-I d'avoir accepté de juger ce travail et présidé le jury. Monsieur M. BLANCHARD, Professeur à l'Université de Poitiers et Directeur du GRECO des Oxydes de Carbone, Monsieur A. KIENNEMANN, Professeur à l'Université de Strasbourg et Monsieur J.M. FRIEDT, Maître de Recherches au CNRS m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail ; je les remercie pour tous leurs conseils et commentaires pertinents.

J'ai le plaisir de remercier Monsieur R.P.A. SNEEDEN, Directeur de Recherches au CNRS et responsable du Thème des Oxydes de Carbone de l'Institut, de l'intérêt qu'il a manifesté par ses suggestions et commentaires fructueux, aussi bien lors de l'examen de ce travail qu'au cours des discussions que nous avons pu avoir. Je le remercie également d'avoir mis à ma disposition le chromatographe à colonne capillaire pour l'analyse des alcools.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur V. PERRICHON, Chargé de Recherches au CNRS, qui m'a fait bénéficier de toute son expérience dans le domaine de la synthèse Fischer-Tropsch, de son soutien et de sa participation efficaces dans l'aboutissement de ce travail, ainsi que de la gentillesse avec laquelle il a toujours répondu à mes nombreuses sollicitations.

Les résultats de spectroscopie infra-rouge ont pu être obtenus grâce à la collaboration de Monsieur M. PRIMET, Maître de Recherches au CNRS. Je le remercie de son efficacité et de son accueil, et lui suis très reconnaissante du temps qu'il a pu consacrer à des discussions toujours fructueuses.

Je tiens à remercier également Monsieur G. LE CAER, Maître de Recherches au CNRS, du laboratoire de l'Ecole des Mines de Nancy, de sa précieuse collaboration lors des études sur les carbures de fer.

Il m'est agréable de remercier les nombreuses personnes qui m'ont aidée au cours de ces quatre années de travail dans les différents services de l'Institut : tests catalytiques, préparation, électronique, mécanique, dessin, rayons X, verrerie, secrétariat.

Je remercie plus spécialement Monsieur Y. TRAMBOUZE de m'avoir permis d'utiliser le réacteur sous pression, ainsi que Messieurs R. BARDET, B. BEGUIN et J. THIVOLLE-CAZAT pour leur aide et leur camaraderie ; Monsieur P. TURLIER qui m'a initiée à la réalisation pratique des réactions, et Madame L. BADOLO qui a réalisé la frappe du manuscrit avec efficacité et gentillesse ; sans oublier mes camarades Y. BOUDEVILLE, J. DEMARQUAY, C. LESSELBAUM, B. MORAWECK et J. ROUSSEAU qui m'ont souvent facilité le dialogue avec l'ordinateur.

Enfin je remercie B. BENAICHOUBA, Maître-Assistant au Centre Universitaire de Mostaganem, d'avoir contribué par sa bonne humeur et son dévouement à créer une ambiance sympathique lors de sa thèse au laboratoire.

ETUDE DE L'HYDROCONDENSATION
DES OXYDES DE CARBONE
SUR UN CATALYSEUR Fe/Al_2O_3

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u> -----	p. 1
(Bibliographie) -----	p. 11
<u>A - PREMIER CHAPITRE : METHODES EXPERIMENTALES</u> -----	p. 13
1. Catalyse -----	p. 15
a. Préparation des catalyseurs -----	p. 15
b. Test catalytique 1 bar (dynamique) -----	p. 17
c. Test catalytique 8-30 bars (dynamique) -----	p. 21
2. Spectroscopie Mössbauer -----	p. 27
a. Fondements théoriques de la spectroscopie Mössbauer -----	p. 27
b. Paramètres hyperfins Mössbauer -----	p. 31
b.1. Interaction hyperfine électrique : déplacement isomérique-	p. 31
b.2. Interaction hyperfine électrique : séparation quadru-	
polaire -----	p. 35
b.3. Interaction hyperfine magnétique -----	p. 39
b.4. Influence de la relaxation sur les spectres Mössbauer. Cas	
du superparamagnétisme -----	p. 41
c. Réalisation pratique (laboratoire de l'I.R.C.)-----	p. 45
c.1. Spectromètre -----	p. 45
c.2. Traitement numérique des spectres -----	p. 47
c.3. Etude des catalyseurs "in situ" -----	p. 49
c.4. Basses températures -----	p. 49
c.5. Radioprotection -----	p. 50
3. Autres méthodes -----	p. 51
(Bibliographie) -----	p. 53

B - <u>DEUXIEME CHAPITRE : ETUDE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE</u> -----	p. 55
1. Rappels -----	p. 55
a. Caractérisation du catalyseur avant réduction -----	p. 55
b. Réduction du catalyseur par hydrogène -----	p. 55
c. Adsorption de CO et d'hydrogène -----	p. 57
d. Aire métallique du catalyseur -----	p. 57
e. Etudes catalytiques -----	p. 58
2. Activité et sélectivité -----	p. 61
a. Réaction $H_2 + CO$ -----	p. 61
a.1. Activité -----	p. 61
a.2. Sélectivité -----	p. 65
b. Réaction $H_2 + CO_2$ -----	p. 69
b.1. Activité -----	p. 69
b.2. Sélectivité -----	p. 73
c. Discussion -----	p. 75
c.1. Réaction $H_2 + CO$ -----	p. 75
c.2. Réaction $H_2 + CO_2$ -----	p. 87
3. Caractérisation in situ du fer (volume) -----	p. 95
a. Réaction $H_2 + CO$ -----	p. 95
a.1. Spectroscopie Mössbauer -----	p. 95
a.2. Mesures de magnétisme -----	p.109
a.3. Diffraction des rayons X -----	p.109
a.4. Discussion -----	p.113
b. Réaction $H_2 + CO_2$ -----	p.123
b.1. Spectroscopie Mössbauer -----	p.123
b.2. Mesures magnétiques -----	p.127
c. Conclusions -----	p.129
4. Caractérisation des espèces superficielles -----	p.131
a. Interaction de CO et CO_2 avec Fe/Al_2O_3 -----	p.131
b. Interaction de $(H_2 + CO)$ et $(H_2 + CO_2)$ avec Fe/Al_2O_3 -----	p.133
b.1. Résultats obtenus par T.P.R. -----	p.133
b.2. Résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge -----	p.139
c. Conclusions -----	p.145
5. Interprétations -----	p.148
(Bibliographie) -----	p.153

C - <u>TROISIEME CHAPITRE : ETUDE SOUS PRESSION ENTRE 8 ET 30 BARS</u> -----	p. 157
1. Réaction $H_2 + CO$ -----	p. 161
a. Activité -----	p. 161
b. Sélectivité -----	p. 161
2. Réaction $H_2 + CO_2$ -----	p. 167
a. Activité -----	p. 167
b. Sélectivité -----	p. 169
3. Discussion -----	p. 171
a. Energies d'activation apparentes (E_a) -----	p. 171
b. Probabilité de croissance de chaîne -----	p. 173
b.1. Réaction $H_2 + CO$ -----	p. 173
b.2. Réaction $H_2 + CO_2$ -----	p. 176
c. Cas du méthanol -----	p. 177
d. Interprétations -----	p. 181
(Bibliographie) -----	p. 183
D - <u>QUATRIEME CHAPITRE : DISCUSSION GENERALE</u> -----	p. 185
1. Schéma réactionnel -----	p. 185
a. Initiation -----	p. 185
b. Propagation -----	p. 186
c. Terminaison -----	p. 187
d. Schéma récapitulatif -----	p. 189
2. Nature des sites actifs -----	p. 191
<u>CONCLUSIONS</u> -----	p. 197

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, les problèmes d'énergie prennent une place de plus en plus importante dans les orientations politiques et économiques des sociétés industrielles. L'augmentation du coût du pétrole, la dépendance cruciale vis-à-vis des pays producteurs, et l'épuisement progressif des ressources pétrolières ont engagé les pays industrialisés dans la recherche d'énergies de substitution. S'il est permis de compter dans l'avenir sur l'apport des "énergies nouvelles" (solaire, biomasse, ...) il s'agit de se donner dès à présent des moyens potentiels de fabrication de carburants (essence, diesel, méthanol et alcools supérieurs) et de produits de base pour l'industrie chimique (oléfines, éthylène-glycol) et la chimie fine. C'est pourquoi un effort considérable a été entrepris dans la recherche de la transformation catalytique de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures et produits oxygénés, connue sous le nom de synthèse Fischer-Tropsch.

Après la mise en évidence pour la première fois en 1902 par Sabatier, de la réaction de méthanation, l'hydrocondensation catalytique du monoxyde de carbone a connu un développement important en Allemagne dès le début du siècle (brevet B.A.S.F. - 1913, travaux de Fischer et Tropsch - 1923) si bien que des unités de fabrication commerciale de carburants y furent implantées à partir des années 1935-40, puis également dans différentes parties du monde. De nos jours, toutes les usines ont fermé excepté celles d'Afrique du Sud (3 usines SASOL dont deux construites récemment) ; cependant le regain d'intérêt pour les carburants synthétiques suscité par la crise de l'énergie depuis 1973 est à l'origine de la multiplication des livres et revues (1), brevets (2) et conférences au cours de ces dix dernières années. Les procédés industriels existants sont basés sur la catalyse hétérogène. Cependant le domaine des recherches actuelles s'est étendu également à la catalyse homogène.

Un des aspects essentiels de la synthèse Fischer-Tropsch est la grande variété des produits accessibles, hydrocarbures (méthane, gaz de pétrole liquéfié

"L.P.G.", essence, diesel, cires) et alcools (méthanol, alcools supérieurs), mais aussi acides, esters, ... en quantité plus faible, ce qui laisse entrevoir la possibilité d'orienter la réaction vers le ou les produits désirés, en fonction du contexte économique et politique. Mais cela représente également un inconvénient dans la mesure où, excepté le méthane et le méthanol, ces produits sont rarement obtenus de manière très sélective. En effet, les résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle les chaînes polycarbonées sont formées par un mécanisme de croissance par addition successive d'unités monomères du type CH_xO_y . Ce mécanisme se traduit par une distribution des produits en fonction du nombre d'atomes de carbone selon la répartition de Schulz-Flory (3) suivant l'équation ci-dessous :

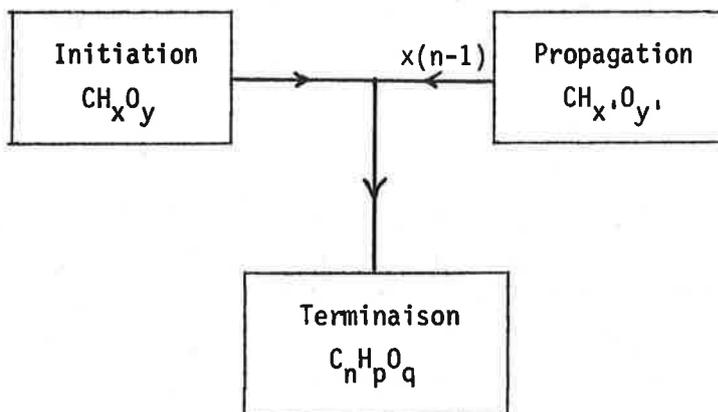
$$\frac{W_n}{n} = \alpha \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

où W_n représente la fraction pondérale en produit à n atomes de carbone, et α la probabilité de croissance de chaîne. Il existe donc une relation linéaire entre $\ln\left(\frac{W_n}{n}\right)$ et n ; de plus la pente de la droite correspondante et l'ordonnée à l'origine sont corrélées, ce qui permet de contrôler la validité du modèle. Les hypothèses de base qui permettent d'établir cette équation sont d'une part que la probabilité de croissance de chaîne (α) est indépendante de la longueur de chaîne (n), et d'autre part que la réaction est à l'état stationnaire. Les calculs des distributions de Schulz-Flory montrent que dans ces conditions, la valeur de α étant fixée, il existe une concentration maximale pour chaque produit qui ne peut pas être dépassée (4) (5).

Les limitations de sélectivité qui découlent de la distribution de Schulz-Flory ont incité les chercheurs à trouver de nouvelles répartitions qui s'en écartent, soit en essayant de préparer des catalyseurs non conventionnels (métaux carbonyles (6), zéolithes (7)) soit en recherchant des conditions réactionnelles particulières (phase liquide (8)), ou encore en s'efforçant de comprendre les mécanismes réactionnels. C'est cette dernière démarche plus fondamentale, que nous avons adoptée, dans l'espoir de pouvoir déduire des idées nouvelles permettant d'orienter la conception de catalyseurs ou systèmes réactionnels intéressants. D'autre part, nous avons également étudié l'hydrocondensation du dioxyde de carbone, qui représente un intérêt non seulement sur le plan économique (source de carbone autre que CO), et écologique (non toxicité), mais encore sur le plan fondamental en tant que molécule sonde.

Alors qu'il ressort des études sur les mécanismes de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ un consensus général sur la croissance de chaîne suivant l'équation de Schulz-Flory, il existe par contre de nombreuses divergences sur la nature des unités

monomères du type CH_xO_y mises en jeu lors des différentes étapes de la réaction schématisées comme suit :



Le tableau 1 récapitule les travaux les plus marquants qui ont conduit à la proposition de mécanismes ; la plupart des catalyseurs étudiés initialement étaient à base de fer, de cobalt ou de ruthénium. Actuellement les recherches s'étendent à tous les métaux de transition, et également aux composés intermétalliques, alliages métalliques amorphes, etc... Les principaux mécanismes ont été résumés de manière simplifiée sur la figure 1 (p. 10). On peut distinguer deux grandes classes de mécanismes selon que l'initiation intervient après la dissociation du monoxyde de carbone ou non :

- i) la croissance de chaîne est initiée par une espèce CH_x provenant de la dissociation de CO en carbone de surface (et oxygène) et hydrogénation successive ; les travaux de Sachtler (9) et de Pettit (à l'aide du diazométhane) (10), ont apporté une preuve expérimentale de ce mécanisme. L'entité assurant la propagation serait un carbène ($\text{M} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$).
- ii) la croissance de chaîne est initiée par une entité CH_xO . Plusieurs possibilités ont été envisagées comme la polycondensation selon Anderson (11) entre des espèces hydroxycarbonées ($\text{M} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$), ou la propagation par insertion d'une molécule de CO dans une espèce méthyle (alkyle) selon Pichler et Schultz (12) ; Deluzarche et al. (13) ont établi un mécanisme basé sur l'insertion de CO dans une espèce méthoxy (alkoxy) pour la formation d'hydrocarbures ou de produits oxygénés.

Ponec (14) a proposé un mécanisme qui fait intervenir la dissociation de CO comme étape d'initiation, et l'insertion de CO comme étape de propagation rejoignant alors le mécanisme de Pichler et Schulz. Les mécanismes faisant inter-

venir une espèce oxygénée (CO non dissocié, hydroxycarbène, formyl) permettent d'expliquer la formation de produits oxygénés dans la synthèse (et en particulier les alcools) contrairement aux mécanismes décrits en i). Biloen (15) propose qu'une insertion de CO dans une chaîne alkyle et hydrogénation consécutive serait l'étape de terminaison pour la production d'alcools mais n'en apporte pas de preuve directe.

En fait les mécanismes basés sur le carbone de surface reprennent l'idée initiale de Fischer (16) puis de Craxford et Rideal (17) sur l'hydrogénation d'un carbure superficiel. Ce mécanisme avait été rejeté par la suite car il ne permettait pas d'expliquer la formation de produits oxygénés, ni le fait que des carbures massiques (du type cémentite ou carbure de Hägg) étaient de mauvais catalyseurs. L'apport des techniques modernes d'études physico-chimiques a permis de mettre en évidence que le carbone de surface issu de la dissociation de CO est un précurseur du méthane (18) (19) et d'hydrocarbures supérieurs (20), et que l'incorporation de CH_x dans une chaîne alkyle représente l'étape de propagation (9) (10) (15) dans la formation des hydrocarbures. Par ailleurs Rabo et al. (20) ont introduit l'idée qu'un métal dissociant CO conduit à des hydrocarbures, alors qu'un métal sur lequel CO est adsorbé préférentiellement sous forme moléculaire donnera plutôt des alcools (exemple du méthanol formé à partir du palladium).

Enfin, Deluzarche et al. (13) suggèrent que plusieurs mécanismes peuvent exister simultanément (carbone de surface (i) et intermédiaires oxygénés (ii)). Cette proposition très attrayante, car elle permet d'expliquer la variété des produits obtenus en synthèse Fischer-Tropsch, reste cependant à démontrer sur un même catalyseur.

Le problème n'est certes pas simple puisque les conditions expérimentales d'études, telles que la température, la pression, le rapport H_2/CO , le temps de contact, etc..., sont des facteurs importants de la sélectivité, pouvant favoriser certains types de produits ou autrement dit certains mécanismes.

Depuis plusieurs années, dans le cadre du GRECO des oxydes de carbone, des études ont été entreprises en France avec comme objectif initial la préparation de catalyseurs à base de fer optimisant la production d'oléfines légères. Plusieurs voies ont été explorées : la modification d'un catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par ajout d'un alcalin ou d'un second métal, la comparaison de catalyseurs supportés par différents types d'alumine ou différents supports, et encore la préparation de nouveaux catalyseurs (comme les métaux carbonyles supportés). Ces recherches ont globalement mis en évidence la complexité des phénomènes et la difficulté souvent rencontrée

d'interpréter les résultats de façon concordante. Il s'est donc avéré nécessaire d'effectuer des études approfondies sur un catalyseur de référence, non modifié, ayant une activité catalytique comparable à celle de catalyseurs classiques. Cet objectif a constitué l'axe essentiel de notre travail. Cette thèse présente donc les résultats obtenus sur le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1 et 30 bars de pression pour les réactions $\text{H}_2 + \text{CO}$ et $\text{H}_2 + \text{CO}_2$. Le cas du fer est particulièrement intéressant et complexe car il se transforme en cours de réaction, et l'influence de cette transformation sur l'activité et la sélectivité est encore mal définie.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à obtenir une bonne connaissance du système travaillant à la pression atmosphérique (activité et sélectivité). Nous n'avons cependant pas abordé la cinétique, plusieurs études (11) (21) ayant montré que l'ordre par rapport à l'hydrogène est voisin de 1, et celui par rapport à CO est nul ou légèrement négatif.

La détermination de la phase active nécessite de réaliser des études physico-chimiques in situ. La spectroscopie Mössbauer se prête bien à la caractérisation in situ du fer et de ses composés ; elle a été complétée par des mesures magnétiques. Mais ces techniques conduisant à des informations sur le volume, il était important de caractériser la surface de manière spécifique afin de définir les interactions existant entre les réactifs et la masse de contact. Une étude a donc été réalisée au moyen de la spectroscopie infra-rouge in situ et par réduction (par hydrogène) du catalyseur usagé en programmation de température (T.P.R.) ; cette dernière technique permet d'effectuer une spectroscopie des espèces réactives vis-à-vis de l'hydrogène.

Un premier chapitre décrit les méthodes expérimentales. Le deuxième chapitre rassemble les résultats (à 1 bar) de catalyse (activité et sélectivité) en réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ et $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, de caractérisation volumique du fer (spectroscopie Mössbauer, magnétisme) et de caractérisation de la surface du métal et du support (spectroscopie infra-rouge, T.P.R.).

A la pression atmosphérique, le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produit essentiellement des hydrocarbures. Afin de déterminer l'influence de la pression totale des réactifs sur la sélectivité de la réaction, de définir les conditions optimales de formation d'alcools, et de rechercher si d'autres mécanismes interviennent par rapport à ceux mis en jeu à la pression atmosphérique, nous avons fait une étude de l'activité et de la sélectivité à des pressions comprises entre 8 et 30 bars. L'ensemble des résultats ainsi obtenus pour les réactions $\text{H}_2 + \text{CO}$ et $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ fait l'objet du troisième chapitre.

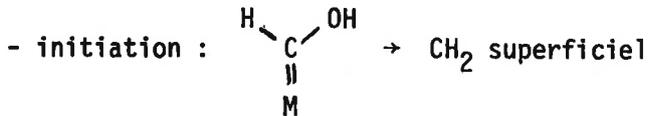
Enfin, dans un dernier chapitre, un mécanisme réactionnel général, basé sur les conclusions des chapitres précédents (pression atmosphérique et pression supérieure) est élaboré et la nature des sites actifs est discutée en relation avec le vieillissement du catalyseur.

TABLEAU 1.

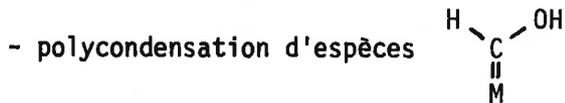
AUTEURS	ANNEE	REF.	CATALYSEUR
F. FISCHER et H. TROPSCH	1926	16	Co, Fe
S. CRAXFORD et E. RIDEAL	1939	17	
S. HAMAI	1941	2	
H. STORCH, N. GOLUBIC et R. ANDERSON	1951	11	(général)
H. PICHLER et H. SCHULZ	1970	12	
P.R. WENTRCEK, J. WOOD et H. WISE	1976	18	Ni/Al ₂ O ₃
M. ARAKI et V. PONEC	1976	19	Ni, NiCu (films)
A. DELUZARCHE et coll.	1977	13	Fe, Ni supportés, oxydes
H. SCHULZ et A. ZEIN EL DEEN	1977		Fer alcalinisé (précipité, fondu
G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE	1976 1979	4	(général)
V. PONEC	1978	14	

MECANISME PROPOSE

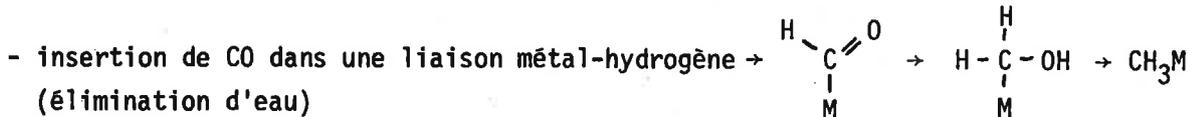
- dissociation de CO → carbure
- hydrogénation du carbure → hydrocarbures
- carbure superficiel → CH₂ superficiel
- polymérisation (latérale) de CH₂ → hydrocarbures par hydrocracking d'une molécule (CH₂)_n de surface



- polymérisation de CH₂ superficiel → hydrocarbures



- coupure de la liaison C-O par un 2ième centre métallique → CH₃-M
- insertion de CO dans une liaison métal-alkyle (propagation)
- dissociation de CO → carbone superficiel → CH₄.
- dissociation de CO → carbone superficiel → CH₄
- sites = plusieurs Ni adjacents
- insertion de CO dans une liaison hydroxyle métal → formiate
- transformation du formiate en CH₂ ou méthoxy, puis insertion de CO → hydrocarbures ou produits oxygénés.



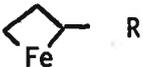
- insertion de CO dans une liaison métal-alkyle (propagation)

- dissociation de CO → CH_x
- insertion de CO → C_mH_n

TABLEAU 1 (suite)

AUTEURS	ANNEE	REF.	CATALYSEUR
J.A. RABO, A.P. RISCH et M.L. POUTSMA	1978	20	Pd/SiO ₂ , Ni/SiO ₂ , Co/SiO ₂ , Ru/SiO ₂
P. BILOEN, J.N. HELLE et W.M.H. SACHTLER	1979	9	Ni/SiO ₂ , Co/SiO ₂ et Ru/SiO ₂
P. BILOEN	1980-81	15	
H. NIJS et A. JACOBS	1980	7	Ru/NaY, Ru/DBY, Ru/LaY, Ru/SiO ₂ , Co/Kieselguhr
F. HUGUES, J.M. BASSET et coll.	1981	6	Fer carbonyle décomposé sur MgO
R.C. BRADY et R. PETTIT	1981	10	Co
P.R. WATSON et G.A. SOMORJAI	1981	25	Oxydes de rhodium (films)
C.S. KELLNER et A. BELL	1981	26	Ru/SiO ₂ Ru/Al ₂ O ₃
A. BELL	1981	27	(général)
P.R. WATSON et G.A. SOMORJAI	1982	28	LaRhO ₃ (films)
Y. KOBORI, H. YAMASAKI, S. NAITO T. ONISHI et K. TAMARU	1982	29	Ru/SiO ₂

MECANISME PROPOSE

- dissociation de CO \rightarrow carbone superficiel \rightarrow CH₄ + homologues (Ni, Co, Ru)
- hydrogénation de CO \rightarrow CH₃OH (Pd)
- dissociation de CO \rightarrow CH_x
- incorporation des CH_x \rightarrow hydrocarbures
- disproportionation de CO \rightarrow Cs + CO₂
- formation d'eau (équilibre inverse du gaz-à-l'eau)
- Cs + H₂O \rightarrow espèce hydroxyle $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ || \\ \text{M} \end{array}$ \rightarrow propagation par polycondensation
- dissociation de CO \rightarrow CH₂ superficiel \rightarrow éthylène
- propagation : addition d'un CH₂ et d'une oléfine pour former un cycle du type  R
- dissociation de CO \rightarrow CH₂ superficiel
- insertion de CH₂ dans une liaison alkyl-métal \rightarrow hydrocarbures
- insertion de CO dans C_xH_y superficiel \rightarrow produits oxygénés
- formation d'acétaldéhyde par insertion de CO dans une liaison méthyl-métal
- formation de méthanol par hydrogénation d'espèces méthoxy (CO \rightarrow CH₂-O \rightarrow CH₃-O)
- dissociation de CO \rightarrow CH_x
- incorporation des CH_x \rightarrow hydrocarbures ; insertion de CO \rightarrow aldéhydes, alcools
- dissociation de CO \rightarrow CH_x \rightarrow CH₄ + homologues (haute température)
- insertion de CO dans une liaison CH_x-M
- adsorption moléculaire de CO \rightarrow méthanol (basse température)
- compétition entre hydrogénation et carbonylation
- dissociation de CO \rightarrow espèces C₁ superficielles \rightarrow hydrocarbures

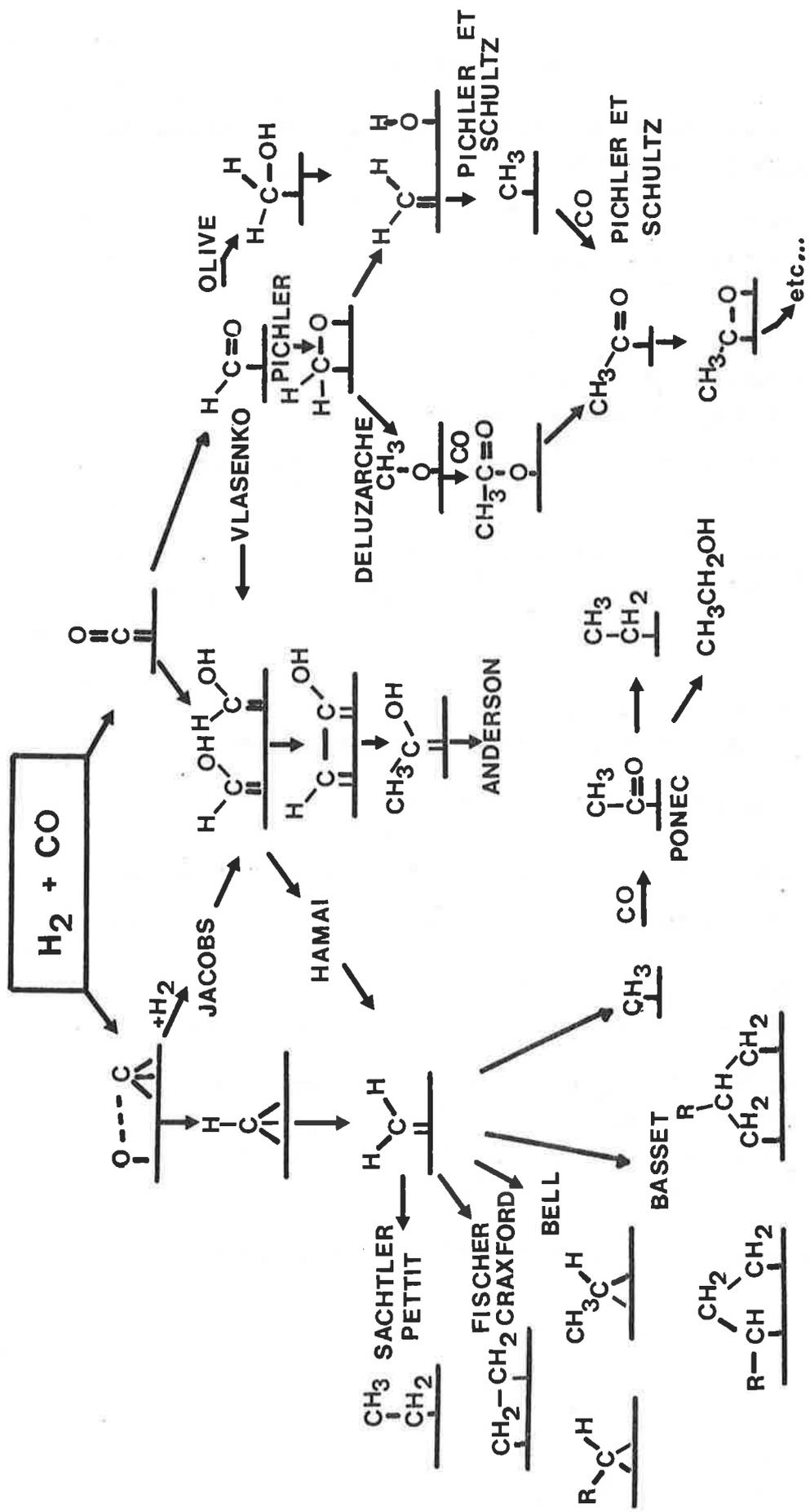


Figure 1 : Schéma récapitulatif des principaux mécanismes proposés pour la synthèse Fischer-Tropsch. (cf. tableau I).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) par exemple :
- M.E. DRY, "Catalysis", Science and Technology, Eds. Anderson et Boudart, Springer Verlag, New-York, Vol. 1, 1981, p. 159.
 - R.P.A. SNEEDEN, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Eds Wilkinson, Stone et Abel, Pergamon Press, Oxford, 1982, Sect. 50, 2, p. 19.
 - C.D. FROHNING, "New Synthesis with Carbon Monoxide", Ed. J. Falbe, Springer Verlag, New York, 1980, Sect. 4.
 - P.J. DENNY et D.A. WHAN, Specialist Periodical Reports, Chem. Soc., Catalysis, Vol. 2 (1978) 46.
- (2) par exemple :
- A. SUGIER et E. FREUND (IFP), brevet U.S. 4122110 (1978), brevet français 2369234 (1978), brevet allemand 2748097 (1978).
 - H. KOLBEL et K.D. TILLMETZ, Deutches offen., 2507647 (1976).
 - B. BUSSEMEIR, C.D. FROHNING, G. HORN et W. KLUY, Deutches offen., 2518964 (1976).
 - W.W. KEEDING et S.A. BUTTER (Mobil), brevet U.S. 3911041 (1975).
- (3) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 136.
- (4) J.P. HINDERMANN, Thèse d'Etat, STRASBOURG 1982.
- (5) M.E. DRY, "Catalysis", Science and Technology, Eds. Anderson et Boudart, Springer Verlag, New York, Vol. 1, 1981.
- (6) D. COMMEREUC et Y. CHAUVIN, F. HUGUES, J.M. BASSET et D. OLIVIER, J.C.S. Chem. Comm., 1980, 154.
- (7) H. NIJS, P. JACOBS et J. UYTTERHOEVEN, J.C.S. Chem. Comm., 1979, 1095.
- (8) D. VANHOVE, M. BLANCHARD, F. PETIT et A. MORTREUX, Nouv. J. Chim., 5 (1981) 205.
- (9) P. BILOEN, J.N. HELLE et W.M.H. SACHTLER, J. Catal., 58 (1979) 95.
- (10) R.C. BRADY III et R. PETTIT, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 1287.
- (11) H.H. STORCH, N. GOLUMBIC et R.B. ANDERSON, "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", New York, John Wiley and Sons, Inc. 1951.
- (12) H. PICHLER et H. SCHULZ, Chem. Ing. Tech., 42 (1970) 1162.

- (13) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, J. CRESSELY et A. KIENNEMANN, Bull. Soc. Chim., 9-10 (1982) 329.
- (14) V. PONEC, Catal. Rev. Sci. Eng., 18 (1978) 15.
- (15) P. BILOEN, "Advances in Catalysis", 30 (1981) 65.
- (16) F. FISCHER et H. TROPSCH, Brenstoff. Chem., 7 (1926) 97.
- (17) S.R. CRAXFORD et E.K. RIDEAL, J. Chem. Soc., 1939, 1604.
- (18) P.R. WENTRCEK, B.J. WOOD et H. WISE, J. Catal., 43 (1976) 363.
- (19) M. ARAKI et V. PONEC, J. Catal., 44 (1976) 439.
- (20) J.A. RABO, A.P. RISCH et M.L. POUTSMA, J. Catal., 53 (1978) 295.
- (21) M.A. VANNICE, J. Catal., 50 (1977) 228.
- (22) S. HAMAI, J. Chem. Soc. Japan, 62 (1941) 576.
- (23) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, J. Catal., 60 (1979) 481.
- (24) H. SCHULZ et A. ZEIN EL DEEN, Fuel Proc. Tech., 1 (1977) 45.
- (25) P.R. WATSON et G.A. SOMORJAI, J. Catal., 72 (1981) 347.
- (26) C.S. KELLNER et A. BELL, J. Catal., 70 (1981) 418.
- (27) A. BELL, Catal. Rev. Sci. Eng., 23 (1981) 203.
- (28) P.R. WATSON et G.A. SOMORJAI, J. Catal., 74 (1982) 282.
- (29) Y. KOBORI, H. YAMASAKI, S. NAITO, T. ONISHI et K. TAMARU, J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 78 (1982) 1473.

A - PREMIER CHAPITRE

METHODES EXPERIMENTALES

La préparation des catalyseurs et l'appareillage des tests catalytiques à la pression atmosphérique ont déjà été décrits dans la thèse de N. Nahon (1) et on en donnera ici une description plus rapide. L'appareillage utilisé pour les études catalytiques sous pression plus élevée sera présenté plus en détails.

Une deuxième partie est consacrée à la spectroscopie Mössbauer du fer. Etant donné l'existence de nombreux livres et articles de revue consacrés à cette technique (2), nous nous sommes limités à l'essentiel dans l'exposé des fondements théoriques de la méthode, et une plus grande attention a été portée à son application à la catalyse. Enfin se trouve décrite l'installation de spectrométrie de l'I.R.C.

Une rapide description des autres méthodes physico-chimiques utilisées est donnée dans une dernière partie.

1 - CATALYSE

a) Préparation des catalyseurs

Le catalyseur Fe/Al₂O₃ est préparé par précipitation d'une solution d'un mélange des chlorures ferreux et ferriques avec une solution de carbonate de sodium, en présence d'alumine (3). Les quantités utilisées sont données dans le tableau A.1.

TABLEAU A.1

FeCl ₂ , 4H ₂ O	2,68 g	Na ₂ CO ₃	4 g
FeCl ₃ , 6H ₂ O	1,22 g	H ₂ O	40 cm ³
H ₂ O	200 cm ³	Al ₂ O ₃	9 g
		Degussa Oxyde C	

La précipitation est effectuée à 70°C, sous agitation, par addition de la solution de carbonate de sodium portée au préalable à ébullition. Après chauffage à 100°C pendant 2 minutes, le précipité est filtré, lavé à l'eau bouillante jusqu'à neutralité des eaux de lavage, puis séché à 105°C pendant 20 heures et broyé. L'analyse chimique donne une teneur pondérale de 9,5 % en fer avant réduction.

Un catalyseur Fe(Cr)/Al₂O₃ a été préparé par imprégnation à sec du catalyseur Fe/Al₂O₃ par une solution de bichromate d'ammonium. Les quantités utilisées, données dans le tableau A.2, correspondent à une teneur atomique de 6 % en chrome par rapport à l'ensemble fer + chrome.

TABLEAU A.2

Fe/Al ₂ O ₃	10 g	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1,09 g
Volume de rétention	13,2 cm ³	H ₂ O	100 cm ³

Après 20 heures de séchage à 105°C, le catalyseur est broyé à nouveau.

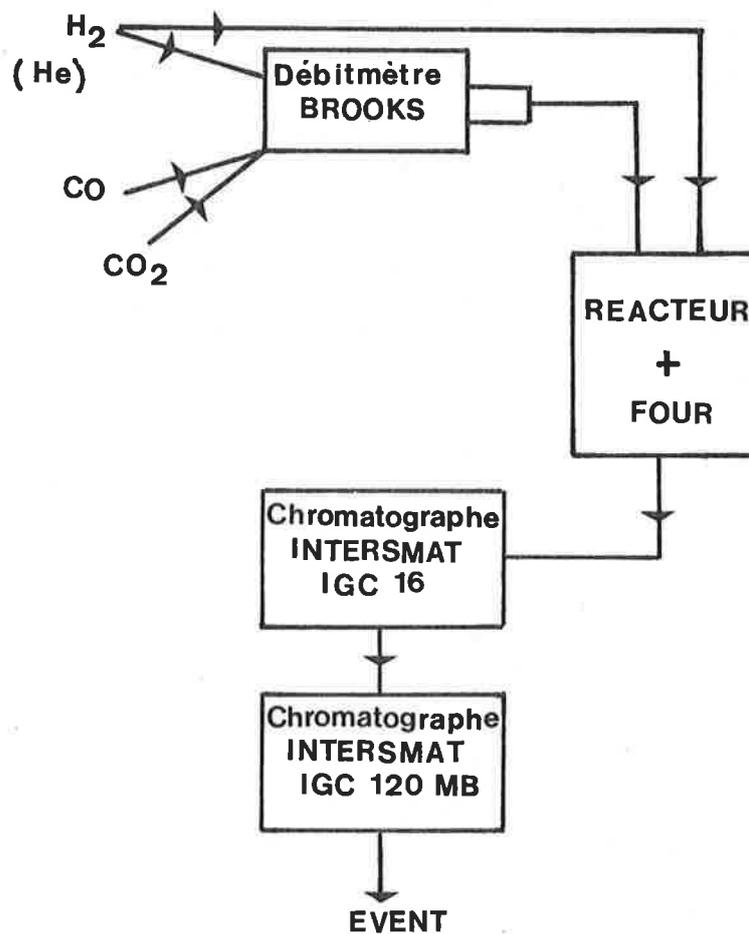


Figure A.1 : Schéma de l'appareillage du test catalytique fonctionnant en régime dynamique à la pression atmosphérique.

Le catalyseur Fe/SiO₂ est préparé selon le même mode opératoire que le catalyseur Fe/Al₂O₃ en utilisant une silice Degussa Aérosil.

b) Test catalytique 1 bar (dynamique)

Le schéma de principe simplifié de l'appareillage est représenté sur la figure A.1. Un débitmètre BROOKS permet de délivrer un débit constant compris entre 0 et 2 l/h d'un mélange H₂ + CO ou H₂ + CO₂, de pressions partielles variables. Le four est équipé d'un régulateur programmeur de température à sonde de platine. Le réacteur est un tube de quartz comprenant un fritté qui supporte l'échantillon de ~ 400 mg de catalyseur. Un puits thermométrique, dans lequel on fixe un thermocouple, plonge dans cette poudre. L'appareillage permet de travailler à faibles taux de conversion en régime différentiel. Les circuits gazeux sont chauffés à ~ 120°C à l'entrée et à la sortie du réacteur.

L'analyse des réactifs et des produits est réalisée à l'aide de deux chromatographes en phase vapeur. Le chromatographe à détection par ionisation de flamme IGC16 possède deux colonnes d'analyse et un système de programmation de température avec four ouvrant. La colonne SE30 permet la séparation des hydrocarbures C₁ à C₁₂ (tous les isomères ne sont pas séparés) ; la colonne PORAPAK R (PR) permet de séparer les alcènes des alcanes en C₂ et C₃. Le chromatographe IGC120 à détection par catharométrie possède une colonne PORAPAK Q (PQ) et analyse les gaz suivants : hydrogène, azote, monoxyde de carbone, méthane, dioxyde de carbone, eau. La figure A.2 représente un exemple de chromatogrammes obtenus sur colonnes SE30 et PR.

Les deux chromatographes sont reliés par l'intermédiaire d'une interface (SP4020) à un microprocesseur (SP4000) qui réalise l'intégration des pics. Il assure également l'automatisation des analyses, les chromatographes étant équipés de vannes d'injection automatique. L'analyse quantitative est réalisée d'après les coefficients de réponse, notés KF, déterminés par étalonnage. Avec l'appareil IGC16 à détection par ionisation de flamme, l'aire sous les pics est en bonne approximation proportionnelle au nombre d'atomes de carbone correspondant. Les caractéristiques des différents chromatographes sont données dans le tableau A.3 :

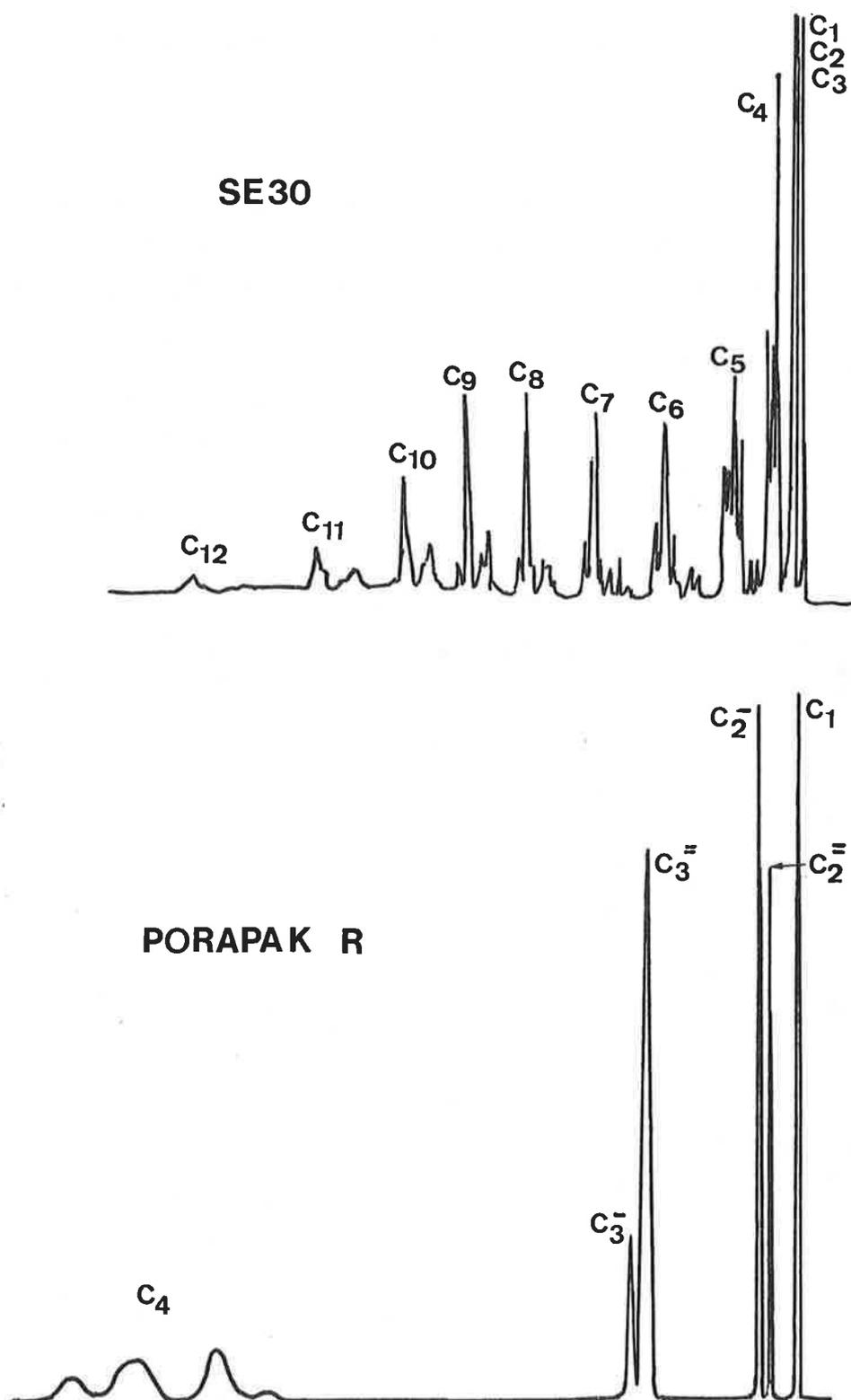
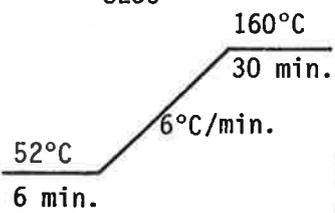


Figure A.2 : Exemple de chromatographes obtenus avec les colonnes SE 30 et Porapak R.

TABLEAU A.3

Chromatographe	Colonne	KF	
INTERSMAT IGC16 Ionisation de flamme	SE30 	16150x10 ³ (par atome de carbone). Hydrocarbures C ₁ -C ₁₂	
	PORAPAK Q Isotherme 90°C	id. Hydrocarbures C ₁ -C ₄	
INTERSMAT IGC120 MB Catharomètre	PORAPAK Q Isotherme 80°C	H ₂	13500
		CO	876000
		CO ₂	854000
		H ₂ O	17100000

Les taux de transformation partielle de CO en CO₂ (TTCO₂) et en hydrocarbures C_n (n = 1, 12), (TTHC), sont donnés par les relations suivantes :

$$T.T. CO_2 (\%) = \frac{(\text{aire du pic } CO_2) \times 100}{KF \times (\text{pression partielle de } CO)}$$

$$T.T.HC (\%) = \frac{\sum_n (\text{aire des pics } C_n) \times 100}{KF \times (\text{pression partielle de } CO)}$$

Comme le taux de transformation est faible, la pression partielle de CO retenue est celle à l'entrée du réacteur.

Le taux de transformation globale de CO est noté TTG (=TTHC+TTCO₂).

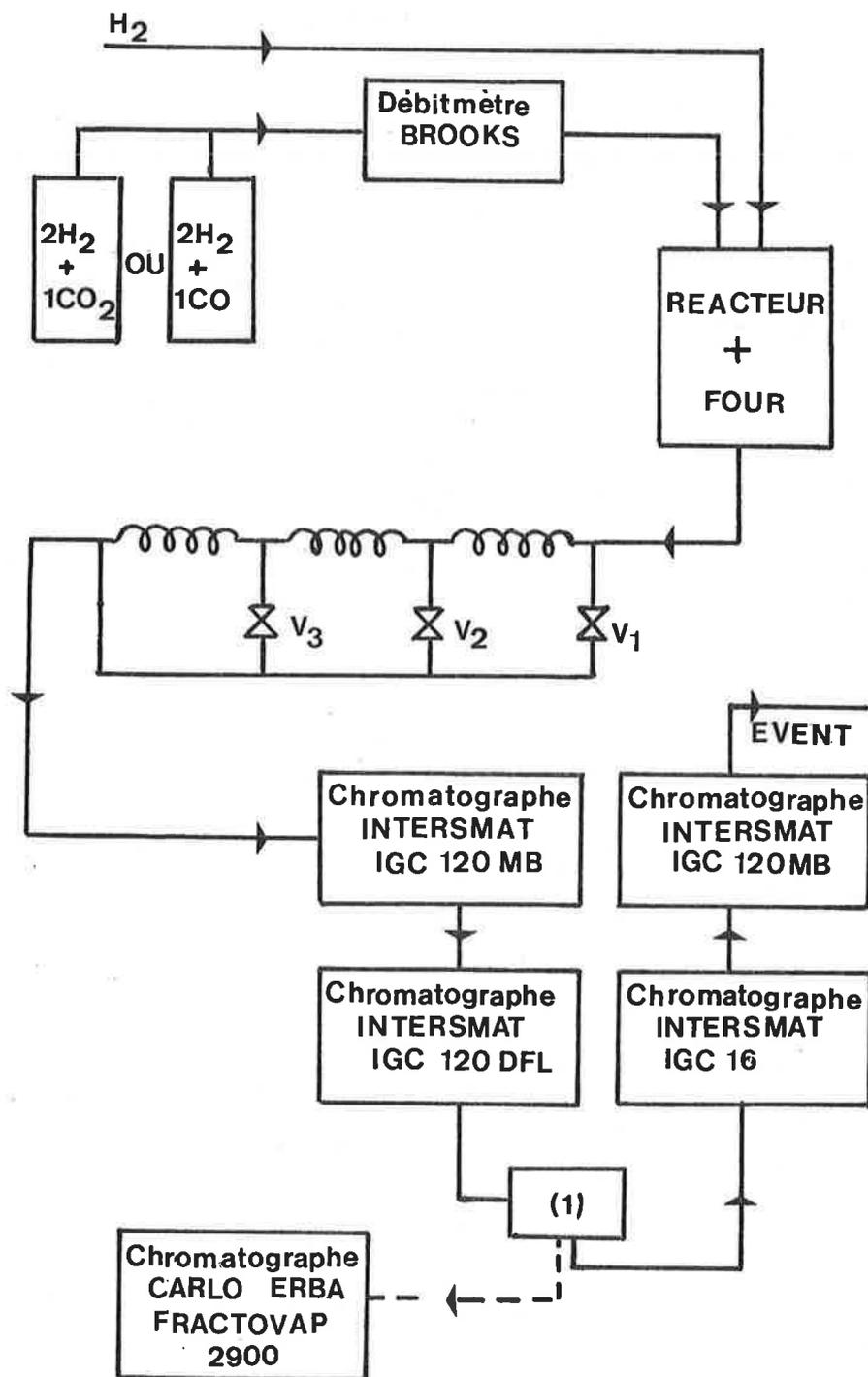


Figure A.3 : Schéma de l'appareillage du test catalytique fonctionnant en régime dynamique entre 8 et 30 bars. (1) prélèvement d'échantillons gazeux.

La concentration ϕ_n en hydrocarbures à n atomes de carbone (C_n) est donnée par la relation :

$$\phi_n (\%) = \frac{(\text{aire des pics } C_n)}{n \times KF} \times 100$$

La sélectivité SC_n en hydrocarbures C_n est définie par le pourcentage de CO transformé en hydrocarbures C_n par rapport au CO transformé en hydrocarbures C_1-C_{12} , ce qui donne la relation :

$$SC_n (\%) = \frac{(\text{aire des pics } C_n)}{\sum_n (\text{aire des pics } C_n)} \times 100$$

Comme les taux de transformation de CO en hydrocarbures sont faibles, il n'est pas possible de faire un bilan en atomes de carbone.

La procédure habituelle d'un test catalytique est la suivante : après réduction par hydrogène (circuit annexe), la masse de contact est refroidie sous débit d'hydrogène jusqu'à la température de réaction désirée. Le début de réaction correspond alors au remplacement de H_2 par le mélange réactionnel.

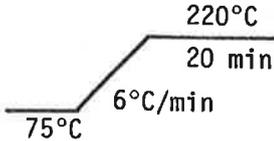
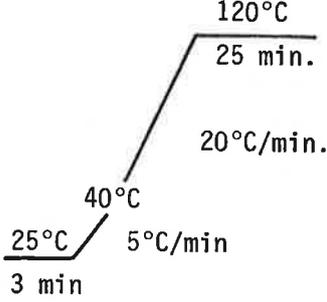
Des essais de réduction à température programmée (TPR) ont été réalisés sur les solides après réaction. Dans ce cas, le catalyseur est refroidi jusqu'à la température ambiante, puis le débit de CO ou CO_2 est coupé. La réduction par hydrogène est alors effectuée avec une vitesse de montée de température de $1^\circ C/min$. L'analyse des produits de réaction est assurée à intervalles réguliers à l'aide des deux chromatographes.

c) Test catalytique 8-30 bars (dynamique)

Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure A.3. L'installation a été réalisée par R. Bardet et J. Thivolle-Cazat. Les deux derniers chromatographes sont ceux du test catalytique sous 1 bar et sont reliés aux premiers par un circuit chauffé. Le chromatographe à colonne capillaire (CARLO ERBA) est situé dans un autre laboratoire.

Contrairement au test catalytique 1 bar, les pressions partielles des réactifs H_2/CO ou H_2/CO_2 sont dans un rapport fixe, les mélanges étant stockés au préalable en bouteille. Un débitmètre (BROOKS) sert à délivrer en amont un

TABLEAU A.4

Chromatographe	Colonne	KF
INTERSMAT IGC120 DFL Ionisation de flamme	PORAPAK R 	Méthanol 172×10^4 Ethanol 267×10^4
CARLO ERBA FRACTOVAP 2900 Ionisation de flamme Diviseur d'entrée	verre capillaire CP Sil 8 	Alcool (linéaire, primaire) C ₂ 270 C ₃ 1280 C ₄ 1850 C ₅ 2800 C ₆ 3880 C ₇ 4620 C ₈ 5140 C ₉ 5930 C ₁₀ 6090 C ₁₁ 7000 C ₁₂ 7960 <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> n-hexane 1700

un débit constant. La pression dans le réacteur est assurée au moyen de trois capillaires chauffés à 120°C, situés en aval. L'ouverture ou la fermeture des vannes V_1 , V_2 et V_3 permet d'ajuster la pression voulue. Ainsi pour un débit d'entrée de 2 l/h, la pression est égale à :

- . 8 bars avec V_1 fermée, V_2 et V_3 ouvertes
- . 18 bars avec V_1 et V_2 fermées et V_3 ouverte
- . 28 bars avec V_1 , V_2 et V_3 fermées.

L'analyse des réactifs et des produits est réalisée en ligne en ce qui concerne H_2 , CO, CO_2 , H_2O (IGC120 MB, cf. A.1.b.), le méthanol et l'éthanol (IGC120 DEL) et les hydrocarbures C_1-C_{12} (IGC16, cf. A.1.b.). Ces chromatographes sont reliés au microprocesseur SP4000 et sont équipés de vannes d'injection automatique.

Des prélèvements d'échantillons gazeux au moyen d'une seringue permettent d'analyser les alcools C_3-C_{12} (CARLO ERBA, FRACTOVAP 2900) ; l'intégration des aires de pics et l'enregistrement sur papier sont dans ce cas assurés par un microprocesseur INTERSMAT ICR1.

Les caractéristiques des analyses avec les chromatographes IGC120 et FRACTOVAP 2900 sont données dans le tableau A.4.

Les quantités de méthanol et d'éthanol sont obtenues directement à partir des valeurs des KF. Toutefois pour une forte concentration en hydrocarbures, il peut y avoir surestimation de la quantité d'éthanol formée du fait d'une superposition des pics provenant des hydrocarbures C_5 . On obtient alors une estimation assez bonne d'après les hauteurs de pics. Pour les alcools supérieurs, il est nécessaire de se référer à un étalon interne car la quantité prélevée et injectée est difficilement reproductible. Le n-hexane a été choisi comme étalon, et les concentrations en alcool sont déterminées par rapport à la concentration en n-hexane donnée par la colonne SE30.

La colonne capillaire permet également de séparer les alcènes des alcanes comme le montre le chromatographe représenté à la figure A.4. On peut noter que l'analyse décèle des hydrocarbures jusqu'en C_{15} environ, en très faible quantité.

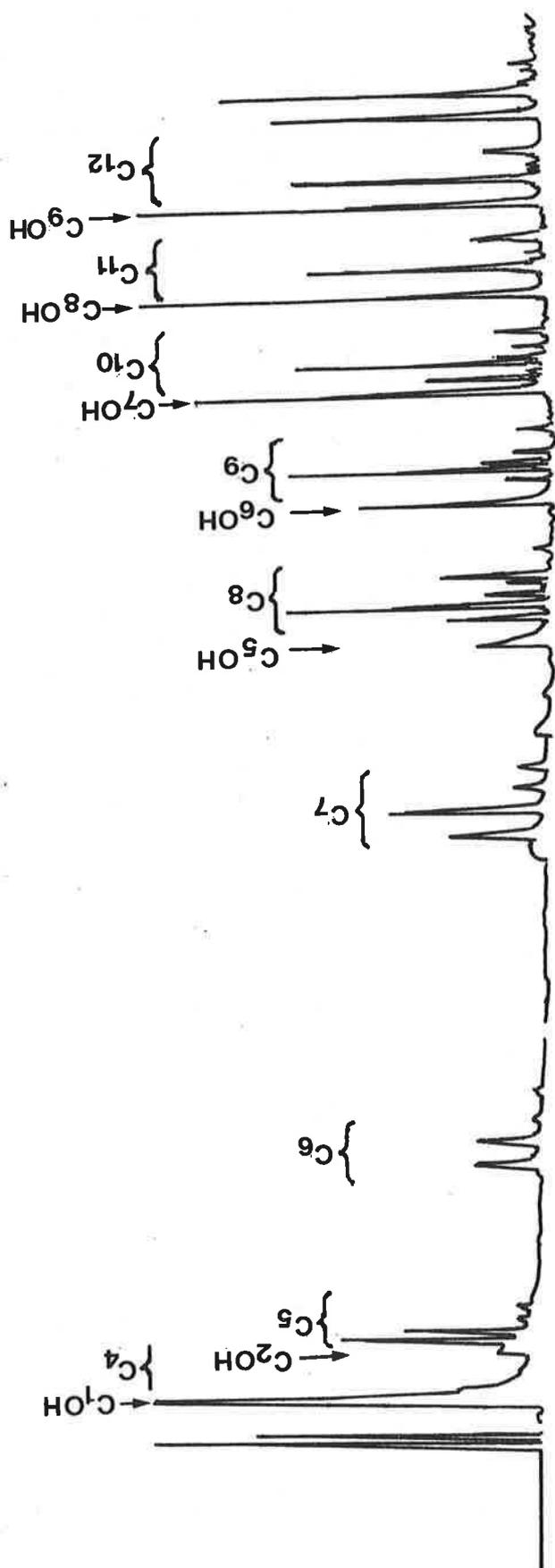


Figure A.4 : Exemple de chromatographe obtenu avec la colonne à capillaire.

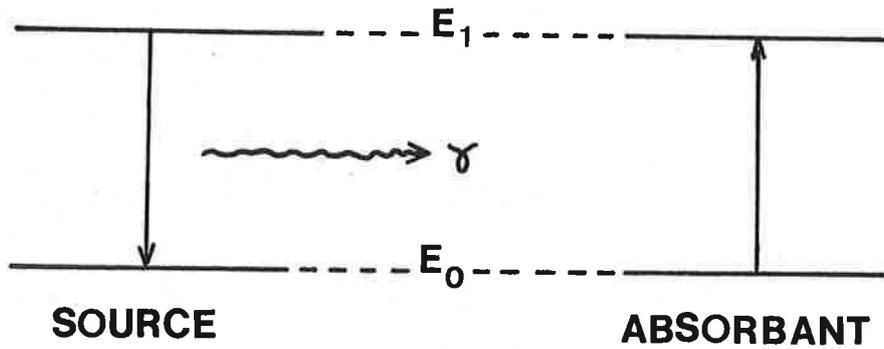


Figure A.5 : Effet Mössbauer : absorption par un noyau absorbant (E_0) d'un rayonnement électromagnétique (γ) émis par un noyau source identique (E_1).

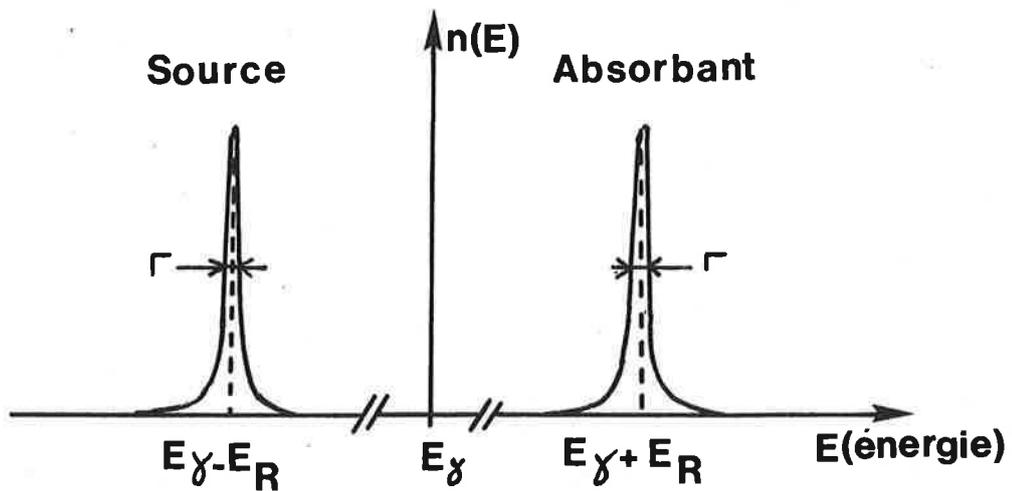


Figure A.6 : Distribution énergétique des photons émis et absorbés par rapport à l'énergie de la transition (E_γ).

2 - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

a) Fondements théoriques de la spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer, découvert par Mössbauer en 1958, est l'absorption résonnante d'un rayonnement électromagnétique gamma par un noyau. La spectroscopie Mössbauer est donc une spectroscopie d'absorption entre des états nucléaires. Les photons émis par un noyau (source) passant de l'état excité E_1 à l'état fondamental E_0 sont absorbés par un noyau identique (absorbant) effectuant la transition inverse (figure A.5). L'énergie de la transition est :

$$E_\gamma = E_1 - E_0 \quad (\text{A.1})$$

et la distribution énergétique est de forme lorentzienne :

$$F(E) = \{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2\}^{-1} \quad (\text{A.2})$$

Γ étant la largeur naturelle du niveau excité, reliée à sa durée de vie par le principe d'incertitude d'Heisenberg.

Pour un noyau libre au repos le photon émis a une énergie E telle que :

$$E = E_\gamma - E_R \quad (\text{A.3})$$

ou E_R est l'énergie de recul du noyau. De même, le photon cède au noyau absorbant une énergie E_R si bien qu'il manque au photon la quantité d'énergie $2E_R$ pour réaliser l'absorption résonnante de la transition E_γ . Contrairement aux transitions électroniques où l'énergie de recul est négligeable devant la largeur naturelle des niveaux énergétiques, ici E_R est nettement supérieur à la largeur de raie naturelle Γ , comme le montre le tableau A.5 dans le cas du fer.

TABLEAU A.5

	E_γ (eV)	Γ (eV)	E_R (eV)
^{57}Fe	$14,4 \times 10^3$	$4,6 \times 10^{-9}$	2×10^{-3}

La distribution énergétique des photons émis et absorbés par rapport à l'énergie théorique de la transition est représentée à la figure A.6. Dans le cas de gaz ou de liquide, les effets de recul et d'élargissement thermique par effet DOPPLER des atomes sont très grands par rapport à Γ , et donc l'absorption résonnante ne peut être observée. Dans l'état solide, l'énergie de recul est négligeable puisque du fait des liaisons atomiques la quantité de mouvement est transmise à la masse totale du réseau ; d'autre part il a été démontré qu'il existe une probabilité non nulle f pour que l'émission ou l'absorption d'un photon par un noyau se produise sans modification des états de vibration du réseau (phonons). Il y a alors une fraction f des noyaux qui effectuent la transition en émettant ou absorbant un photon doté de toute son énergie, c'est le facteur de LAMB-MOSSBAUER ou DEBYE-WALLER. Dans l'approximation d'un solide isotrope, le calcul de f donne :

$$f = \exp \left(- \frac{E_{\gamma}^2}{(\hbar c)^2} \langle x^2 \rangle \right) \quad (\text{A.4})$$

où $\langle x^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique de la vibration atomique. Dans l'approximation du modèle de DEBYE, le facteur de LAMB-MOSSBAUER s'écrit :

$$f = \exp \left\{ -(3E_R/2k_B\theta_D) \times (1+4(T/\theta_D)^2) \int_0^{\theta_D/T} y dy / (e^y - 1) \right\} \quad (\text{A.5})$$

où $y = \hbar\Omega/k_B T$, $E_R = E_{\gamma}^2/2Mc^2$, et θ_D est la température de DEBYE ($\hbar\Omega_{\max} = k_B\theta_D$). Les formes asymptotiques basse et haute température sont respectivement :

$$f_{BT} = \exp \left\{ -(3E_R/2k_B\theta_D) (1 + 2\pi^2/3 (T/\theta_D)^2) \right\} \quad (\text{A.6})$$

$$f_{HT} = \exp \left\{ -(6E_R/k_B\theta_D) \times T/\theta_D \right\} \quad (\text{A.7})$$

L'effet Mössbauer n'est observé que si le facteur de LAMB-MOSSBAUER est suffisamment élevé, ce qui nécessite que les conditions suivantes, découlant de la relation (A4), soient réalisées :

- l'énergie de recul doit être faible, ce qui se traduit par une énergie de la transition faible ($E_{\gamma} < 150 \text{ keV}$) et une masse atomique assez élevée ($M > 40$),
- la température d'observation doit être aussi basse que possible par rapport à la température de DEBYE.

La réalisation pratique de la spectroscopie MOSSBAUER consiste à balayer le domaine énergétique de résonance par effet DOPPLER sur les photons émis par la source. La forme du spectre d'absorption $I(v)$ en fonction de la vitesse v de la source est donnée par la relation suivante :

$$I(v) = (1-f_s) \exp(-dn\bar{\sigma}) + \int_{-\infty}^{+\infty} F(E,v) \times T(E) dE \quad (A.8)$$

- le premier terme, indépendant de la vitesse, représente la contribution non résonnante des photons émis par la source (à laquelle se réfère l'indice s) ; d , n et $\bar{\sigma}$ sont respectivement l'épaisseur, le nombre d'atomes par unité de volume et la section efficace d'absorption non résonnante de l'absorbant,
- le second terme est la convolution du flux émis par la source $F(E,v)$ par la fonction de transmission de l'absorbant $T(E)$, avec :

$$F(E,v) \text{ proportionnel à } f_s \cdot \{(E-E_Y^S (1 + v/c))^2 + (\Gamma_S/2)^2\} \quad (A.9)$$

$$T(E) = \exp \{-dn (\bar{\sigma} + \sigma_R(E))\} \quad (A.10)$$

où $\sigma_R(E)$ est la section efficace d'absorption résonnante, qui varie suivant :

$$\sigma_R(E) \text{ proportionnel à } \beta f_a \sigma_0 \{(E-E_Y^a)^2 + (\Gamma_a/2)^2\}^{-1} \quad (A.11)$$

β est l'abondance isotopique et σ_0 la section efficace nucléaire d'absorption (l'indice a se réfère à l'absorbant).

Le calcul général de $I(v)$ est difficile. Dans le cas d'un absorbant mince, tant pour l'absorption résonnante que pour l'absorption non résonnante, et identique à la source, et en posant $I(\infty) = \exp(-dn\bar{\sigma})$, on obtient pour l'absorption relative la forme simplifiée de l'équation (A.8) :

$$\frac{I(\infty) - I(v)}{I(\infty)} = \frac{t_a \times f_s}{2} \times \frac{(\Gamma_{\text{exp.}}/2)^2}{(E_Y v/c)^2 + (\Gamma_{\text{exp.}}/2)^2} \quad (A.12)$$

où $\Gamma_{\text{exp.}} = 2\Gamma_a = 2\Gamma_s$ et $t_a = n\beta d f_a \sigma_0$ (t_a = épaisseur effective).

L'aire d'absorption sous le spectre A, ramenée au niveau hors absorption, est donnée par la formule générale :

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(\infty) - I(\nu)}{I(\infty)} d\nu = \text{cte.} \times \Gamma_{\text{exp.}} \times t_a \times P(t_a) \quad (\text{A.12 bis})$$

où $P(t_a)$ est un polynôme dont la variation avec t_a est lente.

Dans l'approximation d'un absorbant mince ($t_a < 1$) le spectre Mössbauer se présente donc sous la forme de pics ayant un profil lorentzien, de largeur à mi-hauteur égale au double de la largeur naturelle. Pour des épaisseurs plus importantes, le calcul complet montre que le profil lorentzien est déformé et tend vers un profil de type gaussien. L'absorption relative maximale (pour $\nu = 0$) tend vers une limite pour $t_a > 6$ qui est égale au facteur de LAMB-MOSSBAUER de la source. Pour les faibles valeurs de t_a , la variation est approximativement linéaire avec t_a . Pratiquement on a avantage à travailler avec t_a petit, d'une part pour que le profil lorentzien ne soit pas déformé, et d'autre part pour que l'absorption résonnante ne soit pas perturbée par une absorption non résonnante trop importante. Dans notre cas, les absorptions les plus élevées correspondent à $t_a \approx 3-4$.

Dans le cas de catalyseurs, une dispersion importante peut entraîner des variations considérables du facteur de LAMB-MOSSBAUER, soit pour les couches superficielles en fonction des adsorbats, soit pour tout le volume de très petites particules faiblement liées à leurs voisines (4).

L'effet DOPPLER du premier ordre sur les noyaux effectuant la transition est nul en moyenne pendant la durée de vie de l'état excité. Par contre il faut tenir compte d'un effet DOPPLER du second ordre $\delta_{s.o.}$ car la vitesse quadratique moyenne des atomes a une valeur finie $\langle v^2 \rangle$ telle que :

$$\delta_{s.o.} = - \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (\text{A.13})$$

Cet effet se manifeste par un déplacement de l'ensemble du spectre d'absorption vers les vitesses négatives quand la température de l'absorbat augmente. Il se calcule dans l'approximation du modèle de DEBYE et tend vers les deux formulations à basse température et haute température suivantes :

$$\delta_{s.o.BT} = -1/2 Mc \{9/8 k_B \theta_D + 3/5 \pi^4 k_B T^4 / \theta_D^3\} \quad (\text{A.14})$$

$$\delta_{s.o.HT} = -1/2 Mc \{9/8 k_B \theta_D + 3 k_B T\} \quad (\text{A.15})$$

b) Paramètres hyperfins MOSSBAUER

Les interactions hyperfines électriques et magnétiques entre le noyau et son environnement (matrice cristalline) sont de l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu dans la résonance ($\sim 10^{-8}$ eV) et se traduisent par le déplacement et la levée de dégénérescence des niveaux nucléaires. Leur conséquence sur le spectre MOSSBAUER se manifeste donc par un déplacement et une décomposition des raies d'absorption. L'interaction électrique comporte un terme monopolaire provenant de la distribution spatiale des charges électroniques et nucléaires, qui est à l'origine du déplacement isomérique, et un terme quadrupolaire non nul pour les noyaux de symétrie non sphérique ayant un environnement électronique asymétrique, qui donne lieu à la séparation quadrupolaire. L'interaction magnétique résulte de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire et un champ magnétique.

Les calculs conduisant à l'expression mathématique de ces interactions se trouvent dans les ouvrages de base sur l'effet MÖSSBAUER (2) et ne sont pas reportés ici. Mais l'importance de la mesure de leurs effets par spectroscopie MOSSBAUER dans l'étude des solides est à souligner et en particulier dans le cas du fer et des catalyseurs au fer.

La transition nucléaire étudiée dans la résonance du fer est $I = 1/2 \rightarrow I = 3/2$ (schéma de désintégration : figure A.7).

b.1. Interaction hyperfine électrique : déplacement isomérique

Le calcul de l'énergie d'interaction électrique entre une charge nucléaire de rayon quadratique moyen $\langle r^2 \rangle$ et les charges électroniques environnantes conduit à l'expression du déplacement d'énergie des niveaux nucléaires ΔE suivante :

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \langle r^2 \rangle |\Psi(0)|^2 \quad (\text{A.16})$$

où $|\Psi(0)|^2$ est la densité de charge électronique au centre du noyau.

L'énergie de la transition sera donc affectée par :

- i) une variation du volume des charges nucléaires entre l'état fondamental et l'état excité ($\langle r_f^2 \rangle$ et $\langle r_e^2 \rangle$)
- ii) une différence de densité électronique au noyau entre la source et l'absorbant ($|\Psi_s(0)|^2$ et $|\Psi_a(0)|^2$).

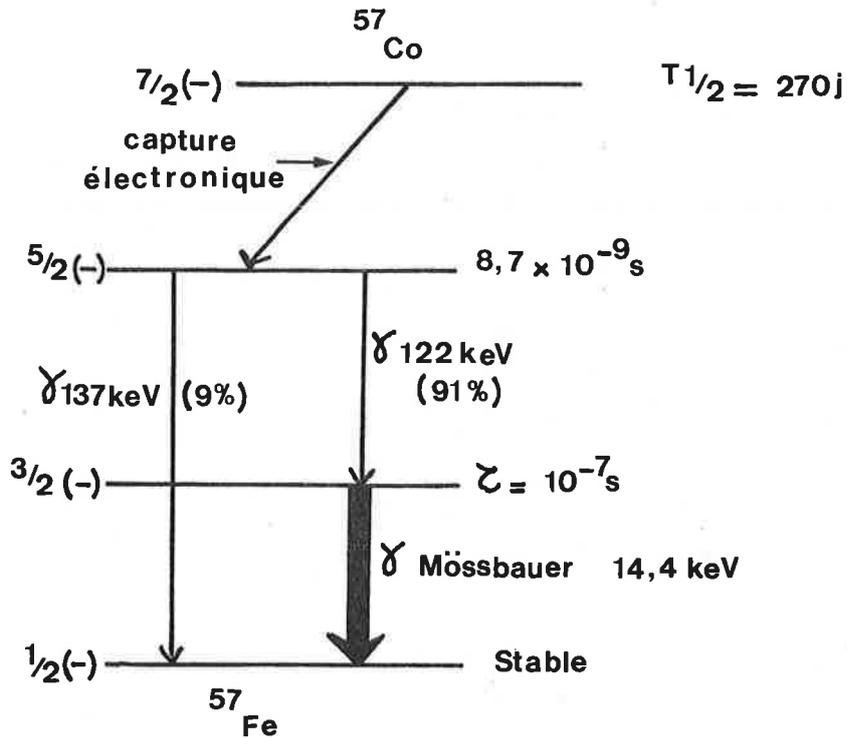


Figure A.7 : Schéma de désintégration du ^{57}Co utilisé pour la spectroscopie Mössbauer du fer.

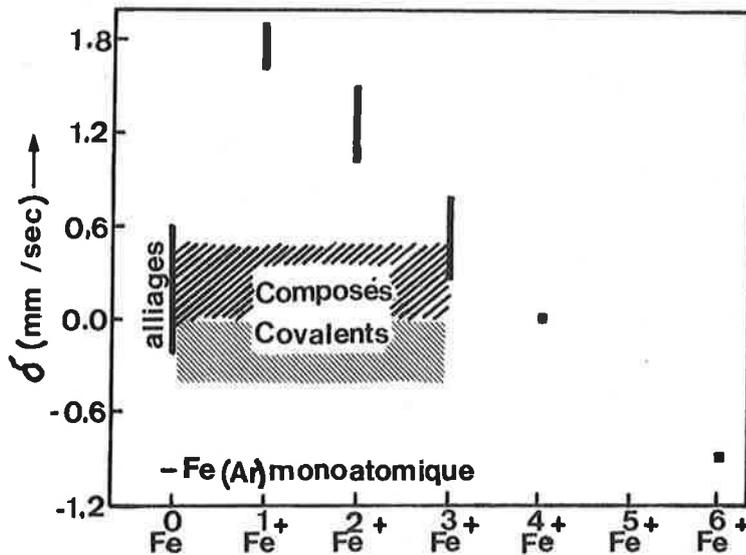


Figure A.8 : Représentation des valeurs expérimentales du déplacement isomérique du fer (barres = composés ioniques ; zone hachurée = composés covalents).

Le déplacement isomérique δ observé de la raie d'absorption MOSSBAUER est donc égal à :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \{ \langle r_e^{-2} \rangle - \langle r_f^{-2} \rangle \} \{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \} \quad (\text{A.17})$$

Cette équation se réécrit généralement :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \} \quad (\text{A.18})$$

Pour le fer, $\frac{\Delta R}{R}$ est négatif.

A cause du terme $|\psi_s(0)|^2$, le déplacement isomérique (noté également D.I.) est relatif à une source qui doit toujours être précisée.

Pour un noyau donné, $|\psi_s(0)|^2$ étant fixé, le déplacement isomérique varie linéairement avec la densité électronique au noyau dans l'absorbant $|\psi_a(0)|^2$ (notée dans la suite $\rho(0)$), caractérisée par l'environnement chimique du noyau. La valeur de $\rho(0)$ est en fait non nulle pour les électrons s seulement, et peut être décomposée de la façon suivante (5), si on considère le cas d'ions libres :

$$\rho(0) = \rho_c(0) + \Delta\rho_c(0) + \rho_v(0)$$

où $\rho_c(0)$ et $\rho_v(0)$ sont respectivement les contributions directes des électrons de coeur et de valence. $\Delta\rho_c(0)$ représente la variation de $\rho_c(0)$ par addition d'électrons dans les couches externes. Dans le cas du fer,

$$\rho_c(0) = \rho_{1s}(0) + \rho_{2s}(0) + \rho_{3s}(0),$$

pour la configuration $3d^n$, $\Delta\rho_c$ est modifié par addition d'électrons 4s et 4p, et $\rho_v(0) = \rho_{4s}(0)$.

Les différentes variations de ces trois termes en fonction du nombre d'électrons d et de l'addition d'électrons 4s et 4p ont été déterminées théoriquement selon plusieurs méthodes de calcul. Les principales conclusions sur la variation de $\rho(0)$ sont les suivantes :

- i) $\rho(0)$ décroît quand le nombre d'électrons d augmente : cet effet vient de l'écrantage des électrons s par les électrons d, entraînant une diminution de $\rho_c(0)$ et $\rho_v(0)$. Les électrons 2s et 3s sont beaucoup moins affectés que les électrons 4s. La diminution de $\rho(0)$ se traduit par une augmentation

du déplacement isomérique ($\frac{\Delta R}{R} < 0$) ; ainsi, quand on passe de l'ion Fe^{3+} ($3d^5$) à l'ion Fe^{2+} ($3d^6$), δ augmente de $\sim 0,7$ mm/s.

- ii) pour un nombre d'électrons d donné, $\rho(o)$ augmente avec le nombre d'électrons 4s du fait d'une variation de $\rho_v(o)$ mais aussi de $\Delta\rho_c(o)$.
- iii) l'effet d'électrons 4p sur $\rho(o)$ est faible, et de signe opposé à celui des électrons 4s, et provient de l'écrantage des électrons 4s et des électrons de coeur.

Dans le cas des solides, la configuration électronique n'est pas clairement déterminée, et la valeur de $\rho(o)$ va dépendre de la nature et de la force des liaisons avec les atomes (ions) voisins.

La figure A.8 résume les valeurs expérimentales du déplacement isomérique du fer : les barres correspondent aux composés ioniques et les zones hachurées aux composés covalents. Dans les composés fortement ioniques, le modèle de l'ion libre permet de décrire approximativement les résultats expérimentaux : les valeurs du déplacement isomérique se répartissent pour chaque degré d'oxydation du fer dans un domaine bien déterminé, qui est en accord avec les prédictions théoriques pour l'ion libre. Cependant l'existence de tels domaines montre qu'il faut tenir compte d'autres effets, liés à la distance fer-ligande et à la nature des ligandes (effet de covalence). De bonnes corrélations expérimentales ont en effet été obtenues entre δ et la distance fer-ligande et entre δ et l'électronégativité du ligande. Les variations de δ pour un même état de valence peuvent donc renseigner sur le degré de covalence des liaisons par l'intermédiaire du degré d'occupation des orbitales 4s du fer.

Dans les composés à caractère covalent ou métallique, l'interprétation du déplacement isomérique est plus complexe, et fait appel aux calculs d'orbitales moléculaires et de structure de bandes. Les valeurs expérimentales se situent dans un domaine centré approximativement sur la valeur de δ pour le fer métallique, et dont l'étendue est petite par rapport aux composés ioniques.

Finalement, il ne faut pas oublier que de faibles variations apparentes de δ ne sont pas forcément dues à de faibles variations de $\rho(o)$, puisque pour des composés de structure cristalline différente, il peut y avoir un effet DOPPLER du second ordre différent.

Dans le cas particulier des catalyseurs, les données de la littérature montrent qu'il n'y a pas d'effet mesurable sur δ venant de la taille des particules de fer (diamètres > 15 Å). Cependant pour de très petites particules il peut exister un effet notable venant de l'interaction des atomes de surface avec le support (cas des zéolithes) (4), ou d'une structure électronique particulière.

b.2. Interaction hyperfine électrique : séparation quadrupolaire

Le hamiltonien d'interaction quadrupolaire électrique s'écrit (6) :

$$W_2 = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^{+2} T_q^2 V_q^2 \quad (\text{A.19})$$

où T_q^2 représente le moment quadrupolaire électrique nucléaire et V_q^2 le gradient de champ électrique (GCE) créé par les électrons au site du noyau. Les termes V_q^2 , pour $q = 0, 1, 2$ peuvent s'exprimer en fonction de trois composantes axiales indépendantes V_{xx}, V_{yy} et V_{zz} . En introduisant le paramètre d'asymétrie

$$\eta = - \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \text{ on obtient : } \begin{aligned} V_0^2 &= 1/4 \sqrt{5/\pi} V_{zz} \\ V_{\pm 1}^2 &= 0 \\ V_{\pm 2}^2 &= 1/4 \sqrt{5/6\pi} \eta V_{zz} \end{aligned}$$

Dans le cas d'un gradient de champ électrique axial, $\eta = 0$, $W_2 = \sqrt{\pi/5} V_{zz} T_0^2$.
Dans le cas d'un gradient de champ électrique cubique, $W_2 = 0$.

Pour un noyau de spin I , le niveau énergétique de dégénérescence $2I + 1$ va être modifié par le gradient de champ électrique. Si le champ est axial, le calcul des éléments de matrice $\langle IM | \sqrt{\pi/5} V_{zz} T_0^2 | IM' \rangle$, pour M et $M' = -I, -I+1, \dots, I$, et la diagonalisation de la matrice correspondante permettent d'obtenir les niveaux d'énergie nucléaire suivants :

$$E_M = eQ V_{zz} \frac{3M^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad (\text{A.20})$$

Pour un champ non axial, la formule générale s'écrit :

$$E_M = eQ V_{zz} \frac{3M^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} \sqrt{(I \pm M + 2)(I \pm M + 1)(I \pm M)(I \pm M - 1)}}{4I(2I-1)} \quad (\text{A.21})$$

où eQ est le moment quadrupolaire électrique. Il y aura donc levée de dégénérescence partielle en sous-niveaux doublement dégénérés ($E_M = E_{-M}$).

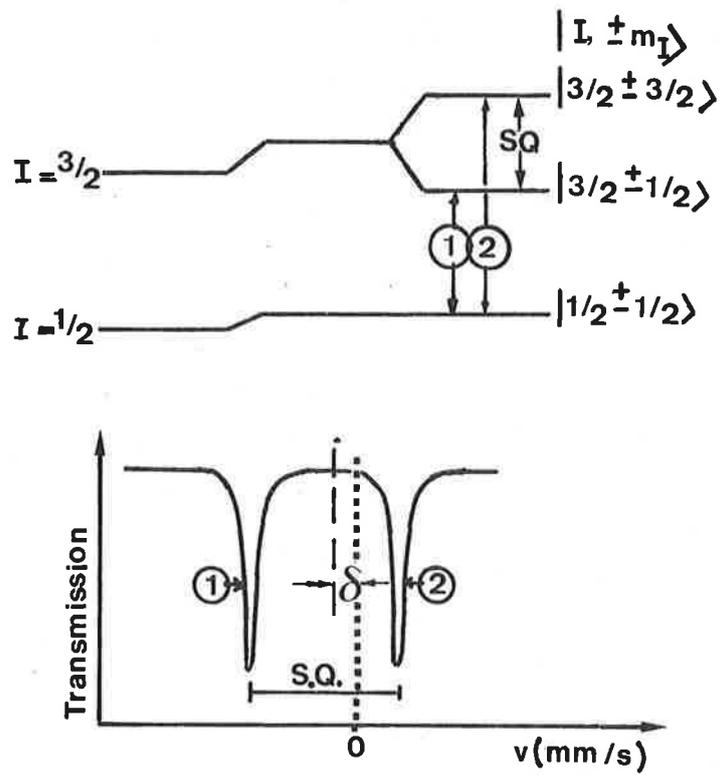


Figure A.9 : Schéma des transitions et spectre Mössbauer correspondant dans le cas d'une interaction quadrupolaire (S.Q.) associée à un déplacement isomérique δ .

Dans le cas du fer, $I = 3/2$ donne deux sous-niveaux $E_{1/2}$ et $E_{3/2}$. L'écart énergétique associé est appelé séparation quadrupolaire (SQ) et vaut :

$$SQ = \frac{eQ V_{zz}}{4I (2I-1)} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (A.22)$$

Sur le spectre d'absorption MOSSBAUER, cela se traduit par un doublet, dont le centre donne la valeur du déplacement isomérique correspondant, comme le montre la figure A.9.

Dans le cas d'un monocristal, si θ est l'angle entre la direction des photons et l'axe du gradient de champ électrique, les calculs des probabilités de transition donnent pour un spin $I = 3/2$ le rapport suivant :

$$\frac{|1/2, \pm 1/2\rangle \rightarrow |3/2, \pm 3/2\rangle}{|1/2, \pm 1/2\rangle \rightarrow |3/2, \pm 1/2\rangle} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{5/3 - \cos^2 \theta} \quad (A.23)$$

Dans le cas général d'un échantillon polycristallin (c'est le cas des catalyseurs), l'intégration sur toutes les orientations possibles (θ de 0 à π) conduit à un rapport égal à 1, et le doublet est symétrique. Ces calculs sont valables pour un solide isotrope vis-à-vis du facteur de LAMB-MOSSBAUER. Dans le cas contraire, le doublet est dissymétrique (effet KARYAGIN-GOLDANSKII). Cet effet est rarement observé avec les composés du fer, mais peut toutefois survenir en catalyse pour de très petites particules ayant une anisotropie de surface importante.

Le gradient de champ électrique est créé au noyau par les charges électroniques qui l'entourent et a donc deux composantes possibles (on note $q = V_{zz}/e$) :

- i) les électrons de l'atome (ion), dont la contribution au gradient de champ électrique est notée q_{va} . Les électrons s et les électrons appartenant à des couches complètes ont une contribution nulle.
- ii) les électrons des ligandes, dont la contribution est notée $q_{rés}$. Pour un noyau placé dans une symétrie cubique, $q_{rés} = 0$.

Il existe un couplage entre les deux effets, ce qui conduit à l'expression suivante :

$$q = q_{va} (1 - R) + q_{rés} (1 - \gamma_{\infty}) \quad (A.24)$$

ou R et γ_{∞} sont respectivement les facteurs d'écran et d'anti-écran de STERNHEIMER. Pour le fer, $R \approx 0,3$, et le facteur γ_{∞} peut amplifier q d'un facteur 10 environ.

Une expression analogue peut être établie pour le facteur d'asymétrie η .

Le calcul de q et η n'est pas simple et nécessite la connaissance exacte de la population des orbitales moléculaires entre l'atome et les ligandes (q_{val}) et de la position des ligandes ($q_{rés}$). Le calcul de q_{val} peut être obtenu par la théorie du champ cristallin pour des composés fortement ioniques, et par un calcul d'orbitales moléculaires pour des composés fortement covalents.

La mesure de la séparation quadrupolaire par effet MOSSBAUER permet d'obtenir des informations sur la symétrie du site du noyau et sur la nature des liaisons.

Dans le cas du fer, le gradient de champ électrique est directement fonction de la population respective des orbitales 3d, comme le montre la figure A.10 qui représente le cas théorique d'ions ferreux et ferrique en symétrie cubique et axiale (au zéro absolu) décrits par la théorie du champ cristallin. On observe pour des composés ferreux une variation de la séparation quadrupolaire avec la température ; elle provient d'une probabilité non nulle du peuplement de niveaux excités selon la statistique de BOLTZMANN (cas de la figure A.10 : $3d^6$, peuplement des niveaux $|yz\rangle$ et $|xz\rangle$). Par contre pour des composés covalents, le gradient de champ électrique étant dû à une dissymétrie de population des orbitales moléculaires liantes et non liantes (non s), les différences énergétiques sont trop importantes pour être accessibles à l'excitation thermique, et le gradient de champ électrique reste constant.

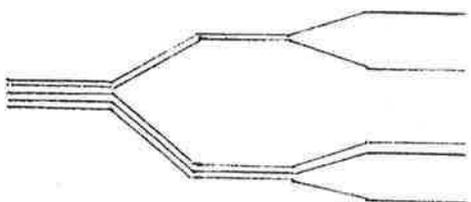
Ion libre	symétrie cubique	symétrie axiale	Orbitale	$q_{val} \langle r^{-3} \rangle$
			$ 3z^2 - r^2\rangle$	-4/7
			$ x^2 - y^2\rangle$	+4/7
			$ xz\rangle ; yz\rangle$	-2/7 ; -2/7
			$ xy\rangle$	+4/7
$3d^6 (Fe^{2+})$	0	0	$+4/7 \langle r^{-3} \rangle$	valeur de q_{val}
$3d^5 (Fe^{3+})$	0	0	0	résultant

Figure A.10 : Exemple de calcul de q_{val} pour des ions ferreux et ferriques en symétrie cubique et axiale.

b.3. Interaction hyperfine magnétique

Le hamiltonien \mathcal{H}_m d'interaction hyperfine magnétique entre un spin nucléaire I de moment dipolaire magnétique $\mu_I = g_N \beta_N I$ et un champ magnétique H s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = -\mu_I H = -g_N \beta_N I H \quad (\text{A.25})$$

g_N et β_N sont respectivement le facteur nucléaire de LANDE et le magnéton nucléaire $\beta_N = e\hbar/2Mc$.

Le niveau nucléaire est décomposé en $2I+1$ sous-niveaux (effet ZEEMAN nucléaire) $|I, m_I\rangle$, $m_I = -I, -I+1, \dots, I$, d'énergie $E_{m_I} = -g_N \beta_N H m_I$.

La figure A.11 représente le schéma des niveaux énergétiques pour un spin $I = 1/2$ et $I = 3/2$ et les transitions nucléaires permises entre les différents sous-niveaux (cas d'un noyau de fer ^{57}Fe , $|\Delta m_I| \leq 1$), ainsi que la forme du spectre MOSSBAUER résultant. Il y a 6 transitions permises dont les intensités sont données par le carré des coefficients de CLEBSCH-GORDAN. Le tableau A.6 rassemble les valeurs correspondantes dans le cas d'une poudre ou d'un échantillon polycristallin (orientation aléatoire du champ magnétique, c'est le cas des catalyseurs) et dans le cas où il existe un angle θ entre le champ magnétique et la direction d'observation des photons.

TABLEAU A.6

Transitions	Intensités relatives	Facteur de direction		
		θ	0	$\pi/2$
$ 3/2, 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2, 1/2\rangle$	3	$3/2(1+\cos^2\theta)$	3	3
$ 3/2, 1/2\rangle \leftrightarrow 1/2, 1/2\rangle$	2	$2\sin^2\theta$	0	4
$ 3/2, 1/2\rangle \leftrightarrow 1/2, -1/2\rangle$	1	$1/2(1+\cos^2\theta)$	1	1
$ 3/2, -1/2\rangle \leftrightarrow 1/2, 1/2\rangle$	1	$1/2(1+\cos^2\theta)$	1	1
$ 3/2, -1/2\rangle \leftrightarrow 1/2, -1/2\rangle$	2	$2\sin^2\theta$	0	4
$ 3/2, -3/2\rangle \leftrightarrow 1/2, -1/2\rangle$	3	$3/2(1+\cos^2\theta)$	3	3

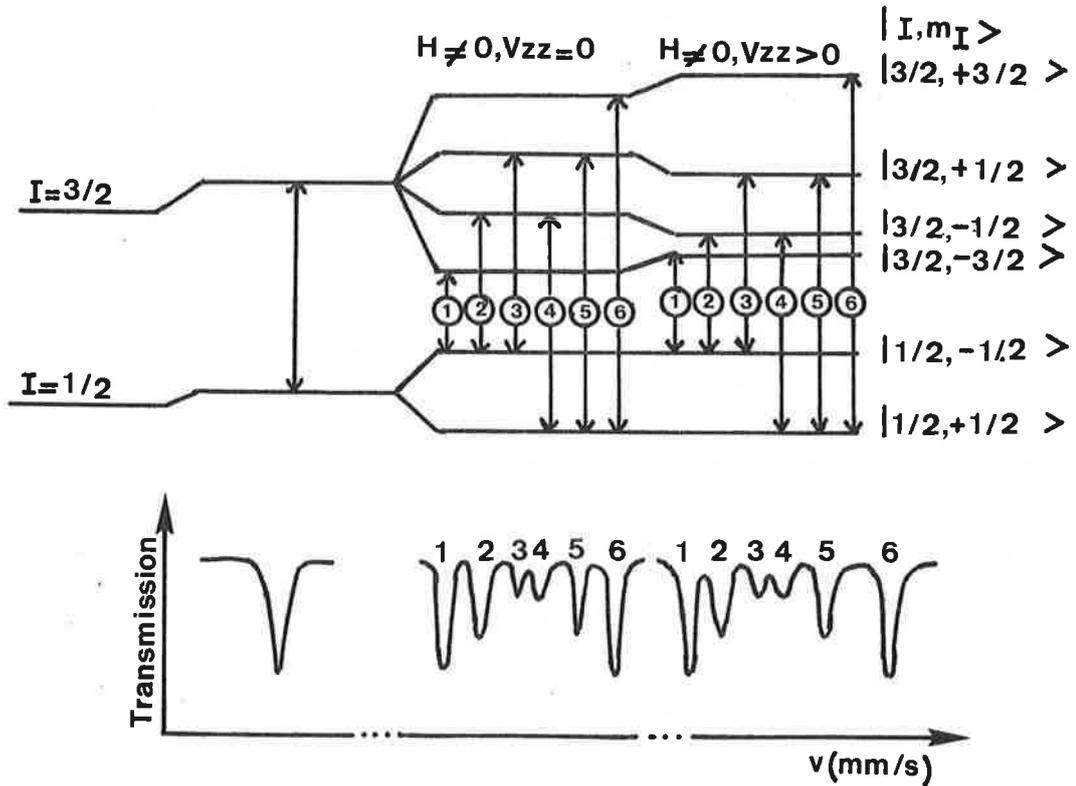


Figure A.11 : Schéma des transitions et spectre Mössbauer correspondant dans le cas d'un déplacement isomérique δ associé à une interaction hyperfine magnétique avec ou sans interaction quadrupolaire ($V_{zz} > 0$ ou $V_{zz} = 0$).

Sur la figure A.11 se trouve également le schéma correspondant au cas général d'une interaction magnétique en présence d'une interaction quadrupolaire électrique et le spectre MOSSBAUER résultant. Notons qu'à partir d'un tel spectre il est possible de connaître le signe de l'interaction quadrupolaire électrique.

L'écart énergétique entre les deux composantes extrêmes du sextet (raies 1 et 6) est proportionnel au champ magnétique. Ce dernier peut être soit un champ magnétique interne $H_{int.}$, soit un champ magnétique externe appliqué $H_{ext.}$, soit la résultante des deux.

Le champ magnétique interne est la somme de trois composantes H_L , H_D et H_C où :

- i) H_L est le champ créé par le mouvement orbital des électrons,
- ii) H_D provient des moments magnétiques de spin des électrons,
- iii) H_C est le terme de contact de FERMI, dû à une densité de spin non nulle au noyau (donc électrons s seulement).

Le signe du champ dépend de la contribution respective de ces trois termes ; l'addition d'un champ externe peut entraîner une augmentation ou une diminution de l'écartement des raies extrêmes du spectre MOSSBAUER en sextet.

b.4. Influence de la relaxation sur les spectres Mössbauer. Cas du superparamagnétisme

Dans ce qui précède, les interactions hyperfines étaient supposées indépendantes du temps. Si on considère maintenant un système où interviennent les phénomènes de relaxation et si on tient compte de la durée de vie moyenne finie τ_N de l'état excité du noyau, il faut s'attendre à de profondes modifications dans la forme des spectres Mössbauer. Par exemple, dans le cas de la relaxation de spin électronique induisant une fluctuation du sens du champ magnétique interne, on observe soit le spectre hyperfin habituel (un sextet si ^{57}Fe), soit une raie unique, soit différentes formes intermédiaires entre ces deux extrêmes. La forme dépend de la valeur relative de τ_N , τ_L (temps de précession nucléaire de Larmor) et τ le temps de relaxation. Les différents cas extrêmes sont représentés sur la figure A.12.

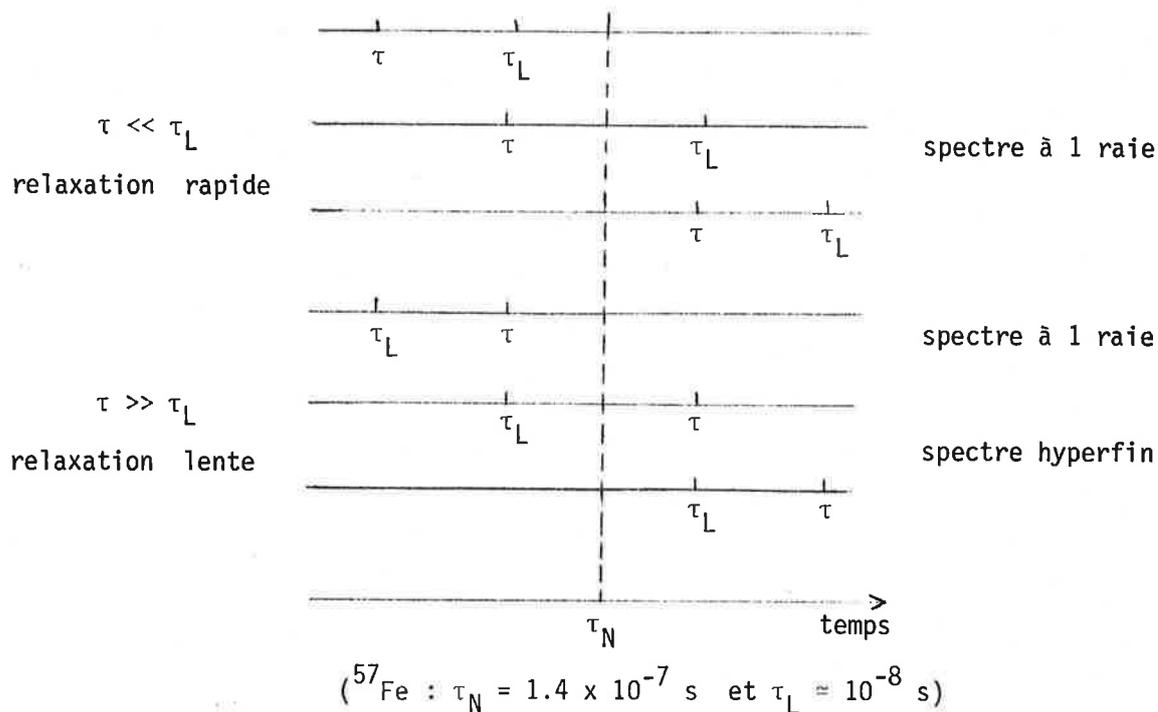


Figure A.12 : Schéma représentant les différents cas de relaxation et de spectres Mössbauer observés. (τ_N = durée de vie de l'état excité du noyau, τ = temps de relaxation et τ_L = temps de précession de Larmor).

Le spectre à une raie est observé lorsque la relaxation est rapide, c'est-à-dire lorsque le noyau voit en moyenne un champ $H_{\text{int.}}$ nul, mais également si $\tau_L \ll \tau \ll \tau_N$ car alors l'éclatement en sous-niveaux Zeeman nucléaires est plus faible (énergétiquement) que la largeur de raie naturelle du niveau excité. Le spectre hyperfin est observé dans les autres cas. Des calculs théoriques complexes permettent d'obtenir la forme des spectres dans les cas intermédiaires ($\tau \approx \tau_L$), et d'interpréter les spectres expérimentaux qui présentent des formes de raie non lorentziennes avec des largeurs très grandes.

Le phénomène de relaxation fréquemment rencontré dans le domaine de la catalyse est la relaxation superparamagnétique des petites particules. De nombreux composés du fer présentent un ordre magnétique. Si les particules sont suffisamment petites pour constituer un mono-domaine magnétique, alors le champ magnétique $H_{\text{int.}}$ peut subir des fluctuations par excitation thermique. Du fait de l'anisotropie magnétique chaque particule peut avoir une (ou plusieurs) direction de facile aimantation, ce qui donne naissance à un phénomène de relaxation entre les différentes orientations correspondantes de l'aimantation. Le temps de relaxation τ_S est donné par la relation suivante (d'après L. Néel) :

$$\tau_s = \tau_0 \exp (KV/k_B T) \quad (A.26)$$

où K est la constante d'anisotropie, V le volume de la particule ($KV =$ énergie d'anisotropie et $k_B T =$ énergie thermique) ; $\tau_0 \approx 10^{-9} - 10^{-11}$ s.

La forme du spectre Mössbauer dépend donc du volume de la particule et de la température de l'échantillon. On observe les cas suivants ($\tau_L < \tau_N$).

- i) $\tau_s \gg \tau_N$: spectre hyperfin en sextet ; le champ magnétique est (en première approximation) égal à celui observé pour un échantillon macroscopique.
- ii) $\tau_s \ll \tau_N$: pendant sa durée de vie, le noyau est soumis à un champ magnétique nul en moyenne ; le spectre comporte une seule raie, ou un doublet (le GCE est généralement important pour des petites particules).

En pratique, (pour une température T donnée), il existe une distribution de tailles de particules, donc une distribution des valeurs de τ_s et le spectre Mössbauer apparaît souvent comme une superposition des spectres i) et ii) (seule une faible fraction est dans la zone intermédiaire) (7).

Il existe une température T_B , appelée température de blocage, en-dessous de laquelle seul le spectre hyperfin en sextet est observé, les plus petites particules ayant également un comportement magnétique semblable à l'échantillon macroscopique.

Il faut enfin remarquer qu'expérimentalement, le champ magnétique hyperfin des petites particules est généralement un peu inférieur à sa valeur dans l'échantillon macroscopique. Ce phénomène a été interprété théoriquement par S. Mørup comme dû à des excitations magnétiques collectives (8). L'existence de petites fluctuations rapides de l'aimantation autour de la direction de facile aimantation crée un champ moyen résultant H tel que :

$$H \approx H_0 (1 - k_B T / 2KV) \quad \text{pour } KV / k_B T \gg 1 \quad (A.27)$$

où H_0 est la valeur du champ magnétique dans un échantillon macroscopique. Une distribution large de tailles de particules provoque alors une asymétrie apparente des raies du sextet.

Pour $T > T_B$, il peut être intéressant d'étudier les spectres Mössbauer en présence d'un champ magnétique appliqué ($H_{ext.}$). Le champ résultant au noyau est alors :

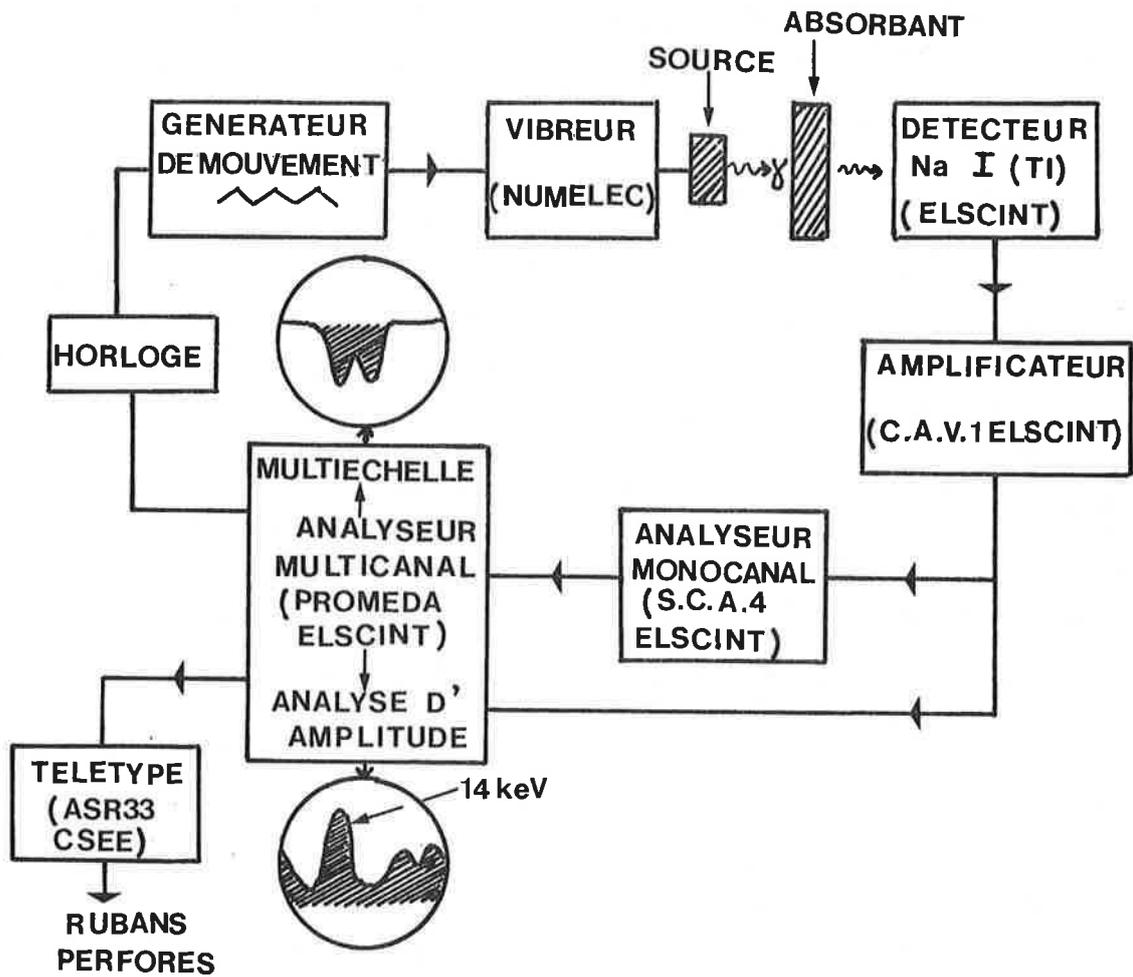


Figure A.13 : Schéma du dispositif de spectrométrie Mössbauer au laboratoire de l'I.R.C.

$$H \approx H_{\text{ext.}} + H_0 (1 - k_B T / \mu H_{\text{ext.}}) \quad \text{pour } \mu H_{\text{ext.}} / k_B T \gg 1 \quad (\text{A.28})$$

(μ est le moment magnétique d'une particule).

En faisant varier la valeur de $H_{\text{ext.}}$, et en mesurant le champ magnétique hyperfin correspondant à partir des spectres Mössbauer, il a été possible d'évaluer le volume de particules de Fe_3O_4 (9) ($\mu = \text{aimantation} \times \text{volume}$).

Remarque

Dans ce qui précède, on a considéré que le champ magnétique hyperfin est identique à la surface et dans le volume des particules. En fait, la situation actuelle sur ce point n'est pas claire et des résultats théoriques et expérimentaux contradictoires ont été relevés dans la littérature (4).

c. Réalisation pratique (laboratoire de l'I.R.C.)

c.1. Spectromètre

Le dispositif de spectrométrie est schématisé sur la figure A.13. Il est installé dans un laboratoire dont la température est maintenue à 22°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) à l'aide d'un climatiseur AIRWELL.

Le mouvement du vibreur est commandé par un générateur de mouvement basé sur le principe des hauts-parleurs et qui délivre un mouvement à accélération constante. On utilise le mode triangulaire, si bien que pour un aller-retour de la source, la gamme des vitesses est parcourue deux fois. La source est constituée de ^{57}Co inséré dans une matrice de rhodium, son activité initiale est de 100 mCi. Les photons sont détectés par un cristal de NaI (dopé au Tl), de 0.2 mm d'épaisseur, couplé à un photomultiplicateur. Les impulsions électriques sont amplifiées puis entrent : soit directement dans l'analyseur PROMEDA pour obtenir le spectre en énergie des photons (analyse d'amplitude), soit dans un analyseur monocanal (sélecteur d'amplitude) puis dans l'analyseur PROMEDA qui permet alors d'obtenir le spectre Mössbauer. L'acquisition du spectre en énergie des photons permet de fixer la fenêtre encadrant le pic de 14.4 keV. L'analyseur PROMEDA a également son propre analyseur monocanal ; la première voie est utilisée seulement lorsque la source est très intense, la fenêtre étant alors réglée en optimisant l'absorption Mössbauer d'un échantillon de fer. L'acquisition du spectre Mössbauer consiste à mesurer l'amplitude du signal détecté dans la fenêtre en fonction de la vitesse v de la source. Pour cela, l'analyseur PROMEDA est associé à une horloge, elle-même couplée au vibreur, qui a pour rôle d'ordonner l'ouverture successive des 400

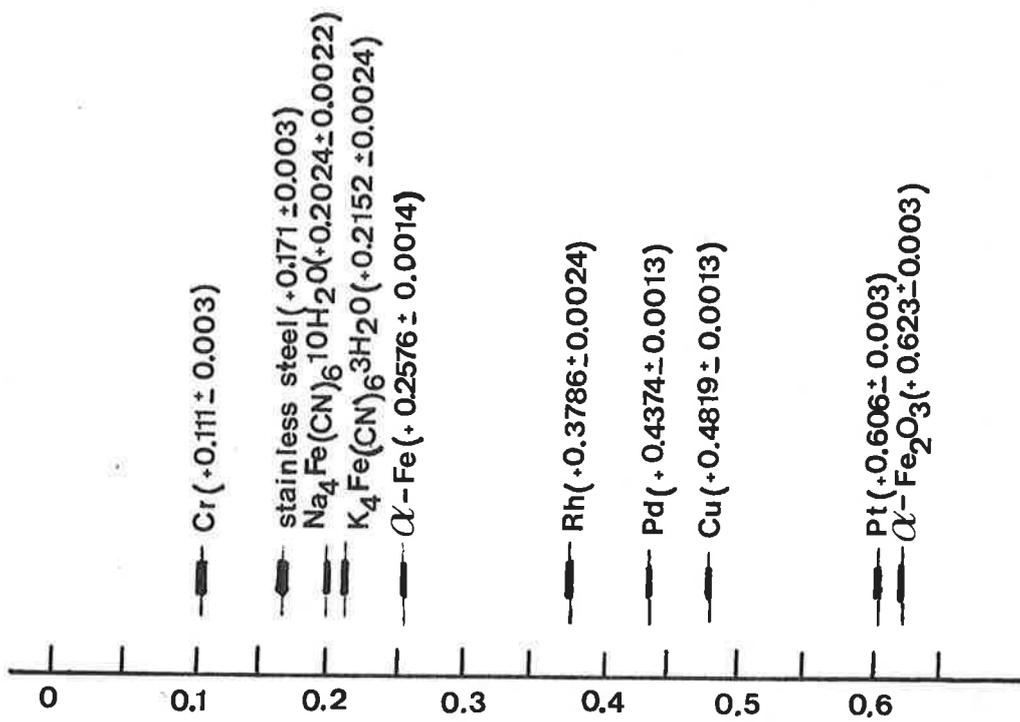


Figure A.14 : Déplacement isomérique (mm/s) à 22°C par rapport au nitroprussiate de sodium ($\text{Na}_2(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

canaux de mémoire du spectre pendant un aller-retour de la source. Le spectre est sorti sous forme de ruban perforé.

L'étalonnage des spectres est réalisé à partir de celui d'un échantillon de fer métallique polycristallin à 22°C ; à partir de l'écart entre les raies extrêmes du sextet (valeur de $H_{int.} = 330 \text{ kOe} = 10,65 \text{ mm/s}$) on détermine exactement la différence de vitesse entre deux canaux successifs.

Les déplacements isomériques sont obtenus par rapport à la source, puis sont ramenés au nitroprussiate de sodium (figure A.14).

c.2. Traitement numérique des spectres

Le traitement numérique des spectres est réalisé au moyen d'un ordinateur SOLAR 16-40 (CEMS) implanté à l'I.R.C., utilisé en mode local et en mode terminal du CIRCE (CNRS-Paris). Il consiste d'abord à effectuer le pliage des spectres pour obtenir le spectre expérimental final sur les 200 canaux qui décrivent les vitesses de $-v_{max}$ à $+v_{max}$. Cette opération a l'avantage d'éliminer l'effet géométrique induit par le mouvement de la source (variation de l'angle solide de détection). Le programme de pliage (MOSPLI) vient du Laboratoire des Interactions Hyperfines de Grenoble. Il a été adapté à l'ordinateur SOLAR pour fonctionner en mode local.

L'interprétation quantitative des spectres nécessite leur ajustement ("fit") à un spectre théorique ; cette opération est effectuée au moyen du programme MOSFIT, de F. Varret et coll. (Université du Mans), accessible au CIRCE. Il est basé sur la méthode des moindres carrés, la qualité de l'ajustement pouvant être appréciée par un test du χ^2 . Les raies sont supposées parfaitement lorentziennes.

En pratique, il est souvent intéressant de suivre l'évolution d'une composante donnée en cours de réaction pour des conditions identiques d'acquisition des spectres. Il est possible de calculer la grandeur n suivante :

$$n = \frac{(\text{aire d'absorption expérimentale})}{(\text{niveau hors absorption})} \times \frac{\% (\text{aire spectrale})}{\Gamma_{exp.}} \quad (\text{A.29})$$

qui est proportionnelle au nombre d'atomes de fer dans cette composante, en supposant que le facteur de Lamb-Mössbauer reste inchangé. Le calcul de n découle de l'équation A.12 bis.

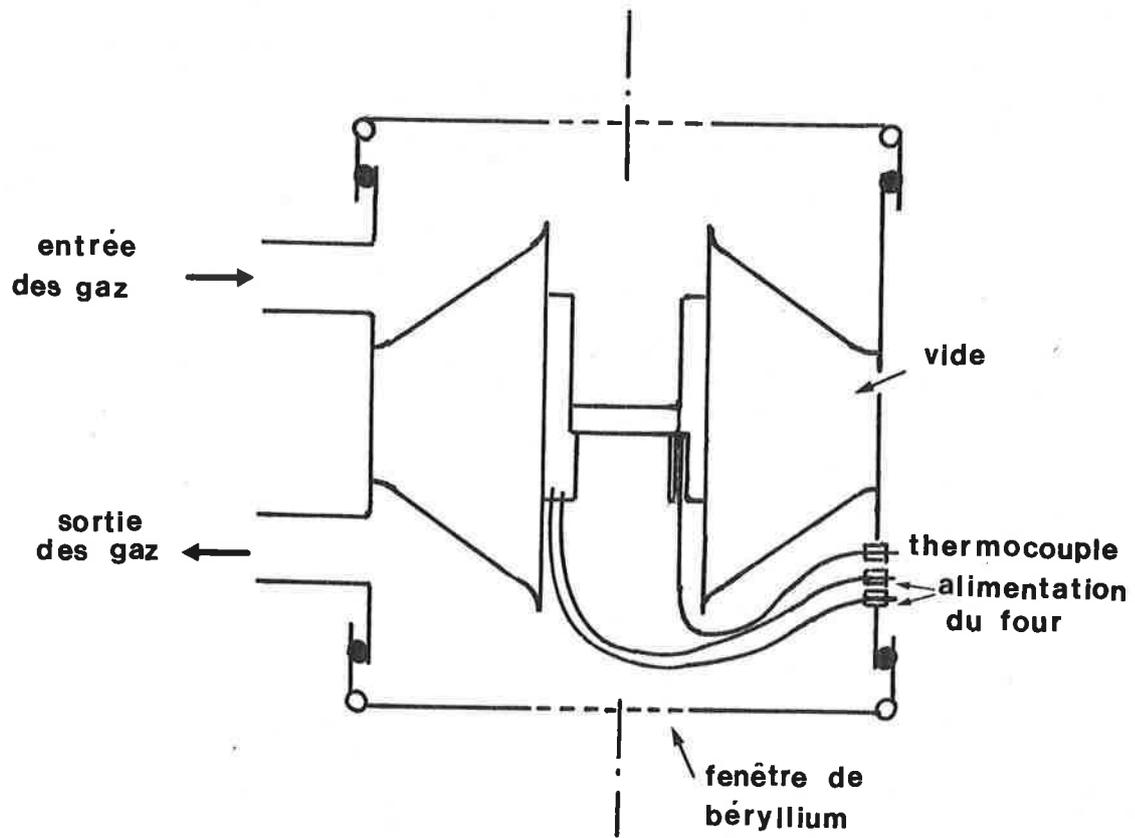


Figure A.15 : Schéma du four Mössbauer

c.3. Etude de catalyseurs "in situ"

Une grande partie des expériences a été réalisée en étudiant le catalyseur "in situ" dans des conditions réactionnelles analogues à celles de l'étude catalytique proprement dite (cf. paragraphe 1.b). Le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est mis sous forme de pastille dont la masse est d'environ 200 mg. L'absorption résonnante est assez grande pour assurer une bonne précision statistique sur des spectres acquis en peu de temps mais reste dans les limites évitant leur déformation (teneur en fer $< 10 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Il est placé à l'intérieur d'un four dont le schéma est représenté sur la figure A.15. Les fenêtres de béryllium sont refroidies par circulation d'eau ; la température maximale d'utilisation est voisine de 800°C . Un thermocouple positionné à proximité immédiate de l'échantillon permet l'enregistrement et le contrôle de la température. On a vérifié, par un essai au test catalytique (1 bar) que l'activité et la sélectivité ne sont pas modifiées de manière significative par le conditionnement du catalyseur sous forme de pastilles.

Les spectres peuvent être acquis en cours de réaction catalytique, et représentent alors l'état moyen du catalyseur pendant la durée de l'acquisition. Seules des évolutions relativement lentes par rapport à la durée d'acquisition peuvent être mises en évidence dans ces conditions. Il faut faire un compromis entre la visualisation d'une évolution et la qualité statistique du spectre. Par contre, pour des évolutions rapides, il est possible de "tremper" le catalyseur en le ramenant à la température ambiante où l'acquisition peut alors être prolongée à volonté.

c.4. Basses températures

Il est parfois utile d'abaisser la température de l'absorbant, en particulier pour mettre en évidence un ordre magnétique pour de petites particules (cas où $T_B < T_{\text{ambiante}}$, cf. 2)b.4.). L'échantillon est alors placé dans un cryostat.

Pour les essais à la température de l'hélium liquide (4 K), on dispose d'un cryostat à garde de vide et d'azote liquide. L'échantillon est fixé à l'extrémité d'une canne qui le positionne sur le trajet du faisceau de rayonnement dans l'enceinte expérimentale. Cette dernière est au contact du réservoir d'hélium liquide et remplie d'hélium gazeux qui amène l'échantillon à 4 K. Le rayonnement traverse les deux fenêtres de béryllium du pot externe, les deux fenêtres d'aluminium de garde thermique et les deux fenêtres en kapton de l'enceinte expérimentale.

c.5. Radioprotection

Avec la source ^{57}Co de 100 mCi, la dose reçue à proximité du spectromètre est de 2 mrem/h, tandis que la dose admissible légale est 2,5 mrem/h. Sur le trajet du rayonnement la dose est de l'ordre de 40 mrem/h. Il est donc nécessaire de prendre des précautions lors de la manipulation des échantillons et de la source. Les vitesses de dose sont mesurées à l'aide d'une chambre d'ionisation ("Babyline", NARDEUX). L'irradiation est contrôlée mensuellement au moyen de films dosimétriques, et ponctuellement au moyen de frittés thermoluminescents.

3 - AUTRES MÉTHODES

Les études physicochimiques exposées dans le chapitre B concernant les mesures d'adsorption-thermodésorption programmée (TPD) et de magnétisme ont été obtenues en collaboration avec V. Perrichon (I.R.C.) et ceux concernant la spectroscopie infra-rouge avec M. Primet (I.R.C.).

En TPD et magnétisme, l'appareillage est une microbalance de FARADAY, comportant deux nacelles pour permettre l'étude des catalyseurs ferromagnétiques (10). Une pompe ionique assure un vide résiduel de l'ordre de $\sim 10^{-8}$ torr. L'analyse des gaz est réalisée au moyen d'un spectromètre de masse quadrupolaire (RIBER MQ 63).

En spectroscopie infra-rouge, les expériences sont réalisées in situ, en régime statique (spectromètre DIGILAB FTS 14) et en régime dynamique (spectromètre BRUKER IFS 110) dans une cellule de quartz permettant de réaliser les réactions à la pression atmosphérique. Des essais sous pression (14 bars) ont été réalisés à la température de la réaction à l'aide d'une cellule métallique construite au laboratoire.

Lors des essais en régime statique (temps de contact infini), les spectres sont mesurés après réaction puis refroidissement à la température ambiante, ce qui a pour effet de piéger les produits gazeux sur le catalyseur. Par contre, en régime dynamique, les spectres sont mesurés à la température de réaction, et on ne détectera que les espèces fortement liées sur le catalyseur, et la phase gazeuse. Il n'a pas été possible de faire une comparaison directe des intensités observées dans les deux expériences.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. NAHON, Thèse Docteur-Ingénieur, LYON, 1979.
- (2) notamment :
 - C. JANOT, "L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique", Ed. MASSON et Cie, PARIS, 1972.
 - N.M. GREENWOOD et T.C. GIBB, "Mössbauer Spectroscopy", Ed. CHAPMAN et HALL Ltd., LONDRES, 1971.
 - G.K. SHENOY et F.E. WAGNER (Ed.), "Mössbauer Isomer Shifts", North-Holland, 1978.
 - P. GÜTLICH, R. LINK et A. TRAUTWEIN, "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry", Ed. M. BECKE et coll., Springer-Verlag, 1978.
- (3) H.H. STORCH, N. COLUMBIC et R.B. ANDERSON, "The Fischer-Tropsch and related synthesis", Ed. WILEY, NEW-YORK 1951, p. 251.
- (4) P. BUSSIÈRE, Rev. Phys. Appl., 16 (1981) 477.
- (5) G.K. SHENOY et F.E. WAGNER (Ed.), "Mössbauer Isomer Shifts", North-Holland, 1978, p. 367.
- (6) M. KIBLER, Cours D.E.A., LYON, 1976.
- (7) S. MØRUP, "Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy", Polyteknisk Forlag, 1981, p. 196.
- (8) S. MØRUP, Proc. Int. Meet. on highly dispersed oxides and corrosion, LENINGRAD, 1981.
- (9) S. MØRUP et H. TOPSØE, Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectroscopy, 5-10 sept. 1977, p. 229.
- (10) V. PERRICHON, J.P. CANDY et P. FOUILLOUX, "Progress in Vacuum Microbalance Techniques", Ed. HEYDEN and Son, LONDRES, 1975, Vol. 3, p. 18.

B - DEUXIEME CHAPITRE

ETUDE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

1 - RAPPELS

Avant de présenter les résultats obtenus dans l'étude à pression atmosphérique, il est nécessaire de rappeler quelques résultats antérieurs concernant le catalyseur Fe/Al₂O₃ (1).

a. Caractérisation du catalyseur avant réduction

Le catalyseur Fe/Al₂O₃ non réduit obtenu selon la méthode décrite en A.1.a. a été caractérisé par diffraction de rayons X, magnétisme et spectroscopie Mössbauer. Il est constitué d'un mélange de 25 % d'oxyde γ -Fe₂O₃ et de 75 % d'hydroxyde α -FeOOH.

b. Réduction du catalyseur par hydrogène

Les conditions de réduction du catalyseur ont été choisies de manière à optimiser le taux de transformation en hydrocarbures et la sélectivité en oléfines C₂-C₃ :

- masse du catalyseur = 400 mg
- débit d'hydrogène = 4 l/h
- vitesse de montée de température = 8°C/min
- température de palier = 600°C
- durée = 18 heures.

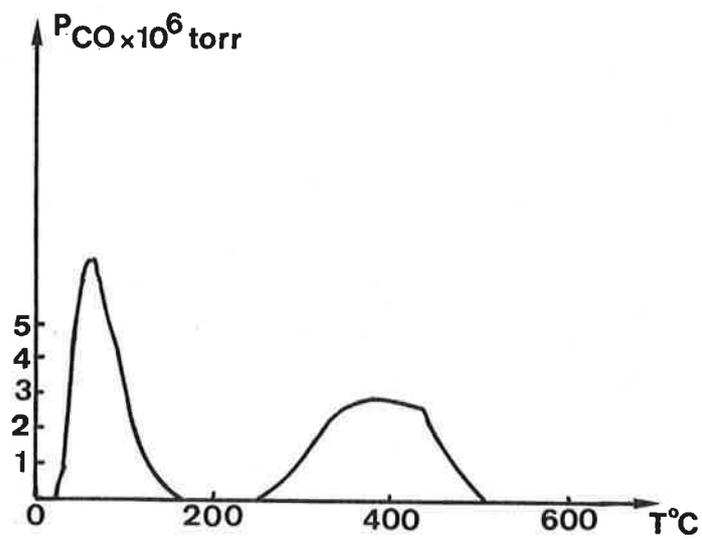


Figure B.1 : Spectre de thermodésorption programmée du catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit après adsorption de CO à la température ambiante.

Les mesures de magnétisme et de spectroscopie Mössbauer indiquent que 75 % du fer se trouve à l'état métallique.

Ce protocole expérimental est conservé tout au long des études sur le catalyseur Fe/Al₂O₃.

Avec le catalyseur Fe/SiO₂, ce mode opératoire produit un frittage très important du fer et l'activité catalytique mesurée est très faible. Un autre protocole, inspiré des travaux de Blyholder (3) est alors suivi :

- masse du catalyseur = 400 mg
- débit d'hydrogène = 5 l/h
- vitesse de montée de température = 8°C/min
- 1er palier à 280°C pendant 1 heure
- 2ème palier à 320°C pendant 2 heures
- débit d'hydrogène 2 l/h
- 3ème palier à 380°C pendant 2 heures
- 4ème palier à 450°C pendant 15 heures.

c. Adsorption de CO et d'hydrogène

L'adsorption de CO et d'hydrogène et l'interaction CO+H₂ ont été étudiées par TPD, magnétisme, spectroscopies Mössbauer et infra-rouge. Ces études ont conduit aux observations suivantes :

- i) il existe un système rédox écrit formellement : $Fe^0 + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2$ dans lequel les protons sont fixés sur les sites basiques du solide et qui joue un rôle essentiel sur l'état chimique du fer en surface,
- ii) il existe deux formes d'adsorption de CO sur le fer métallique à 21°C : moléculaire et dissociative, correspondant respectivement aux pics situés vers 70°C et 400°C du spectre TPD (figure B.1),
- iii) l'interaction de CO et H₂ conduit à la formation d'espèces oxygénées (carboxylates), en quantité dépendant de la température.

d. Aire métallique du catalyseur

Deux déterminations différentes de l'aire métallique ont été réalisées :

- i) la variation du magnétisme associée à la thermodésorption d'hydrogène selon l'équilibre rédox précédent conduit à 26 m²/g.Fe,
- ii) la quantité de CO adsorbé à la température ambiante donne 23 m²/g.Fe en supposant une adsorption moyenne d'une molécule de CO sur deux atomes de fer (2).

Ces résultats sont en accord avec ceux de microscopie électronique indiquant un diamètre moyen de particules de fer de $\sim 250 \text{ \AA}$ (distribution assez large).

e. Etudes catalytiques

Les études catalytiques de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ ont porté sur l'influence de la modification du catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par addition d'un alcalin ou d'un second métal (1). Les tests catalytiques ont été effectués à 250°C , avec pour objectif la recherche de sélectivités particulières (notamment une fraction oléfinique importante).

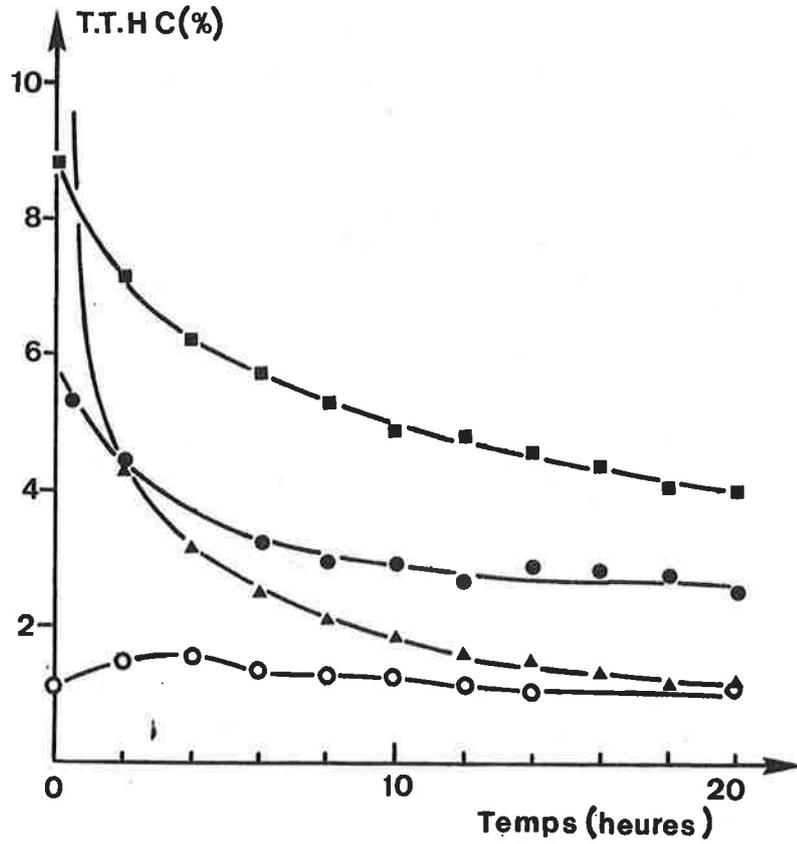


Figure B.2 : Taux de transformation de CO en hydrocarbures en fonction du temps de réaction à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

2 - ACTIVITÉ ET SÉLECTIVITÉ

a. Réaction H₂ + CO

a.1. Activité

L'activité du catalyseur réduit Fe/Al₂O₃ a été mesurée en fonction du temps, à différentes températures de réaction : 200, 225, 250 et 275°C. Pour une masse initiale de catalyseur égale à 400 mg et un débit total H₂+CO de 1 l/h, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) calculée à partir du volume de catalyseur non réduit est égale à $\sim 1300 \text{ h}^{-1}$ (1), et à $\sim 1000 \text{ h}^{-1}$ à partir de celui du catalyseur usagé. La variation de densité est donc faible et la première valeur est conservée par la suite. La valeur correspondante du temps de contact est $\sim 2,8 \text{ s}$. Le rapport H₂/CO est égal à 1.

La première analyse est faite 5 minutes après introduction des réactifs (temps "zéro").

Les courbes des conversions T.T.HC, T.T.CO₂ et T.T.G. sont représentées sur les figures B.2, B.3 et B.4 respectivement. On constate une décroissance de l'activité quand le temps de réaction augmente, qui est d'autant plus rapide que la température de réaction est élevée. A 200°C cependant, on peut noter une légère augmentation des T.T.HC et T.T.CO₂ en début de réaction. A 200 et 225°C, le T.T.CO₂ est certainement inférieur au T.T.HC. Par contre le T.T.CO₂ est supérieur au T.T.HC à 250°C au temps "zéro" seulement ; à 275°C aussi, mais ensuite leurs valeurs deviennent très voisines. Les valeurs correspondant à 20 heures de réaction se trouvent dans le tableau B.1. On peut remarquer que plus la température est élevée et plus la proportion de CO₂ formée est grande.

TABLEAU B.1.

T	200°C	225°C	250°C	275°C
T.T.HC	1,1	2,6	4,0	1,2
T.T.CO ₂	0,1	0,5	2,4	1,0
T.T.G.	1,2	3,1	6,4	2,2

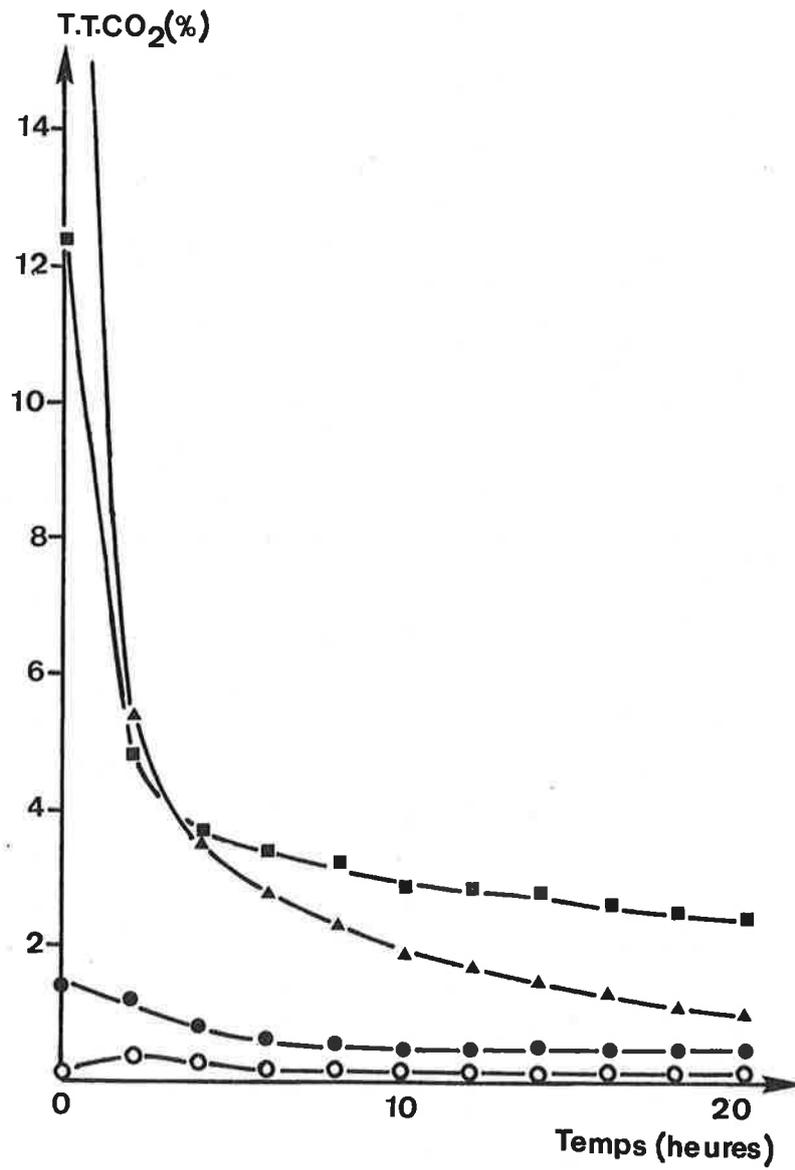


Figure B.3 : Taux de transformation de CO en CO₂ en fonction du temps de réaction à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

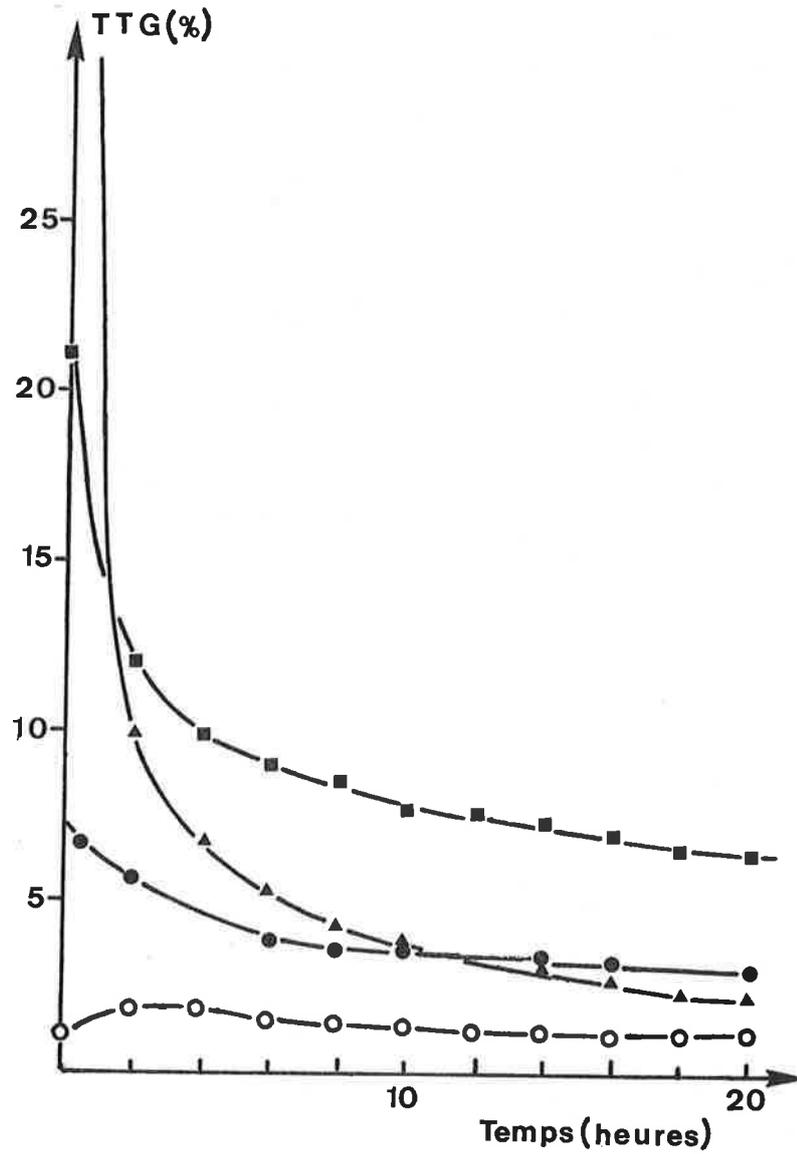


Figure B.4 : Taux de transformation globale de CO en fonction du temps de réaction à 200°C (o), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

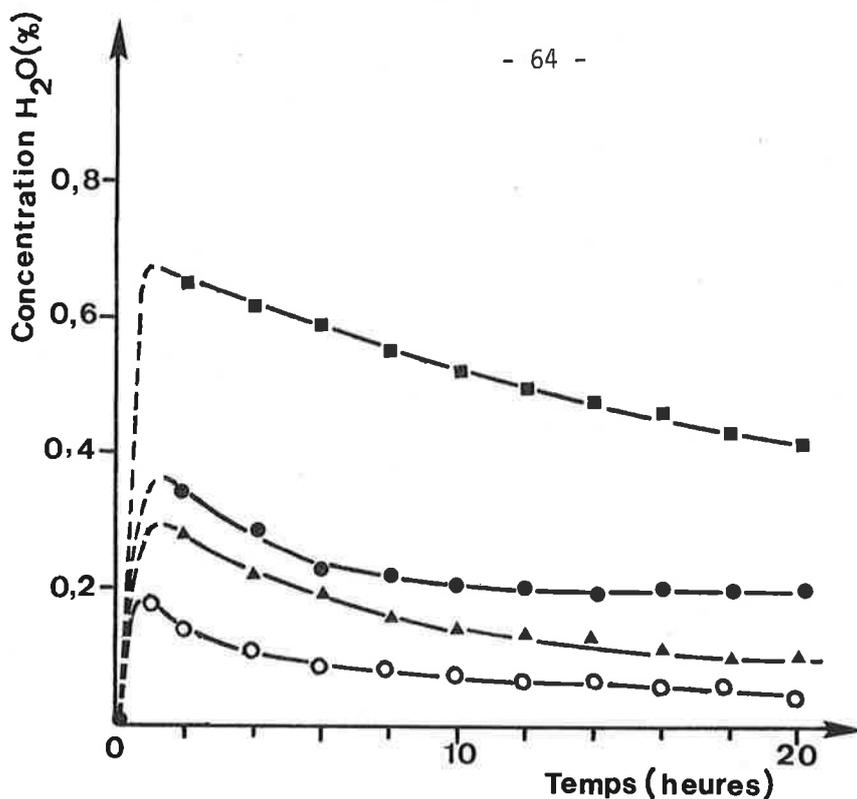


Figure B.5 : Concentration en eau formée au cours de la réaction $H_2 + CO$ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

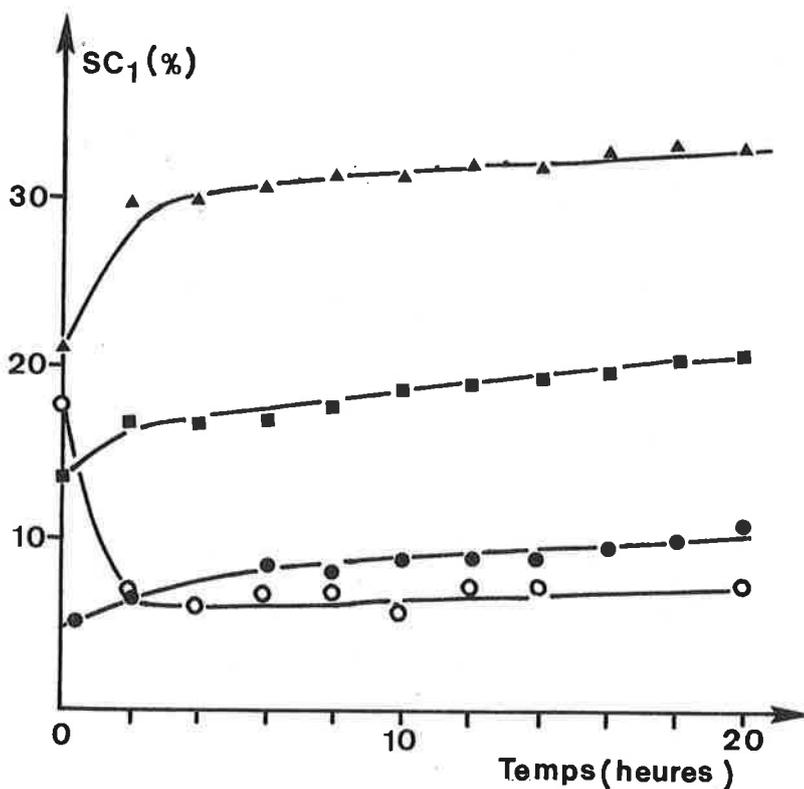


Figure B.6 : Sélectivité en méthane mesurée au cours de la réaction $H_2 + CO$ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

La réaction produit également de l'eau dont l'évolution de la concentration est représentée sur la figure B.5. Initialement (au temps "zéro") aucun pic chromatographique d'eau n'est détecté. Puis la formation d'eau suit celle des hydrocarbures et de CO_2 , en décroissant quand le temps de réaction augmente. La quantité formée ne dépasse pas 1 % du mélange gazeux. La comparaison avec CO_2 peut être obtenue sachant que la concentration en CO_2 est égale à $1/2 \times \text{T.T.}\text{CO}_2$. La concentration en eau est toujours inférieure à la concentration en CO_2 .

a.2. Sélectivités

Les sélectivités SC_1 , SC_{2-C_4} et SC_{5+} mesurées aux différentes températures de réaction et en fonction du temps sont représentées sur les figures B.6, B.7 et B.8 ($\text{SC}_{2-\text{C}_4} = \text{SC}_2 + \text{SC}_3 + \text{SC}_4$ et $\text{SC}_{5+} = \text{SC}_5 + \text{SC}_6 + \dots + \text{SC}_{12}$).

De manière générale, les sélectivités varient beaucoup plus avec la température de réaction qu'avec le temps de réaction ; par exemple de 200 à 275°C, SC_1 (au bout de 20 h) passe de ~ 7 à ~ 30 %, alors qu'entre 0 et 20 h à 275°C SC_1 ne varie que de ~ 20 à ~ 30 %. A cette température, le méthane est l'hydrocarbure prépondérant, tandis qu'à 200°C après 20 h de réaction, près de 80 % des hydrocarbures sont dans la fraction C_5-C_{12} . Quand le temps de réaction croît, on constate une augmentation de SC_1 , une diminution de SC_{5+} , alors que SC_{2-C_4} reste pratiquement constant.

L'anomalie constatée précédemment pour l'activité à 200°C en début de réaction est observée également pour les sélectivités. Alors que l'activité augmente légèrement entre 0 et 2 heures, la sélectivité en méthane diminue fortement. Les valeurs ont été calculées sans tenir compte du fait que des produits solides (cires) se sont déposées à la sortie du réacteur. SC_{5+} a donc une valeur réelle encore plus forte.

Les variations en activité et sélectivité étant d'autant plus lentes que le temps de réaction est plus grand, la comparaison entre différents essais après 20 heures de réaction est possible.

Les valeurs des sélectivités correspondant à 20 heures de réaction sont reportées dans le tableau B.2.

L'évolution de la sélectivité de transformation de CO en hydrocarbures ($\text{SHC} = \text{T.T.HC} \times 100 / \text{T.T.G.}$) est représentée sur la figure B.9. La réaction favorise d'autant plus la production d'hydrocarbures que la température est plus faible.

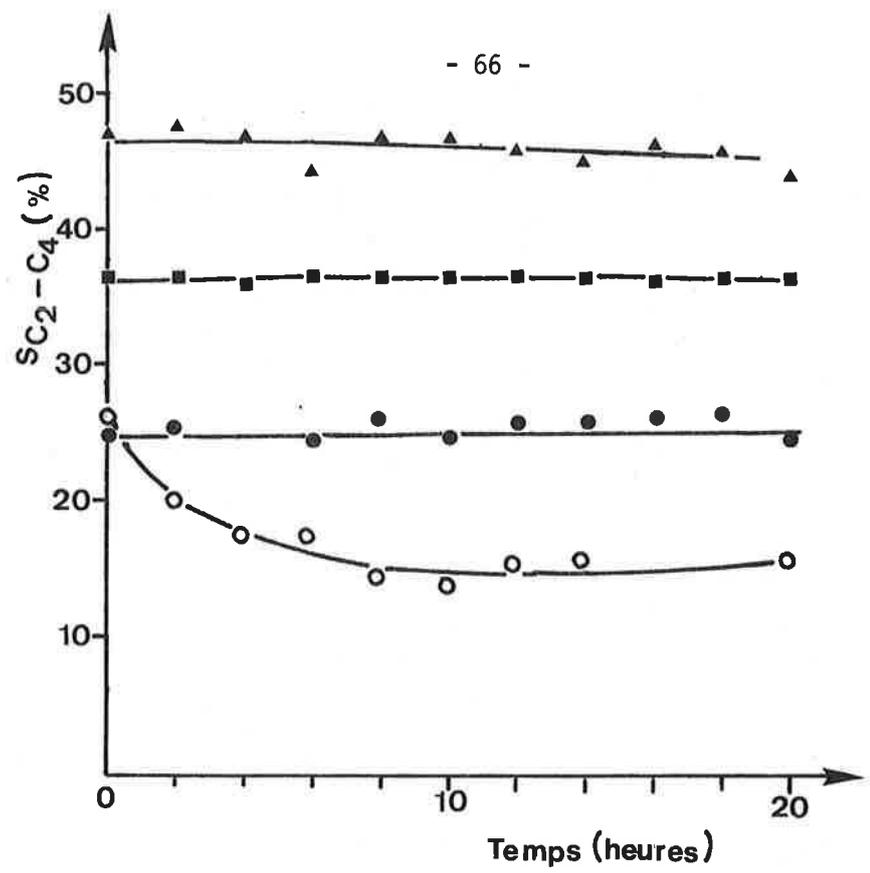


Figure B.7 : Sélectivité en hydrocarbures C₂-C₄ mesurée au cours de la réaction H₂ + CO à 200°C (o), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

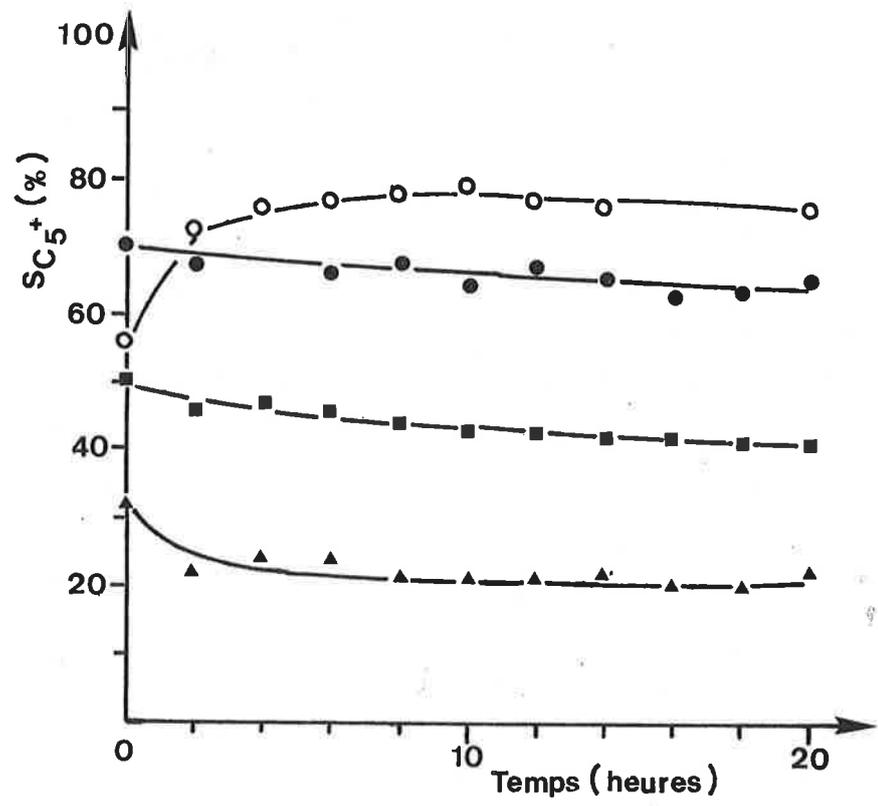


Figure B.8 : Sélectivité en hydrocarbures C₅ et supérieurs mesurée au cours de la réaction H₂ + CO à 200°C (o), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

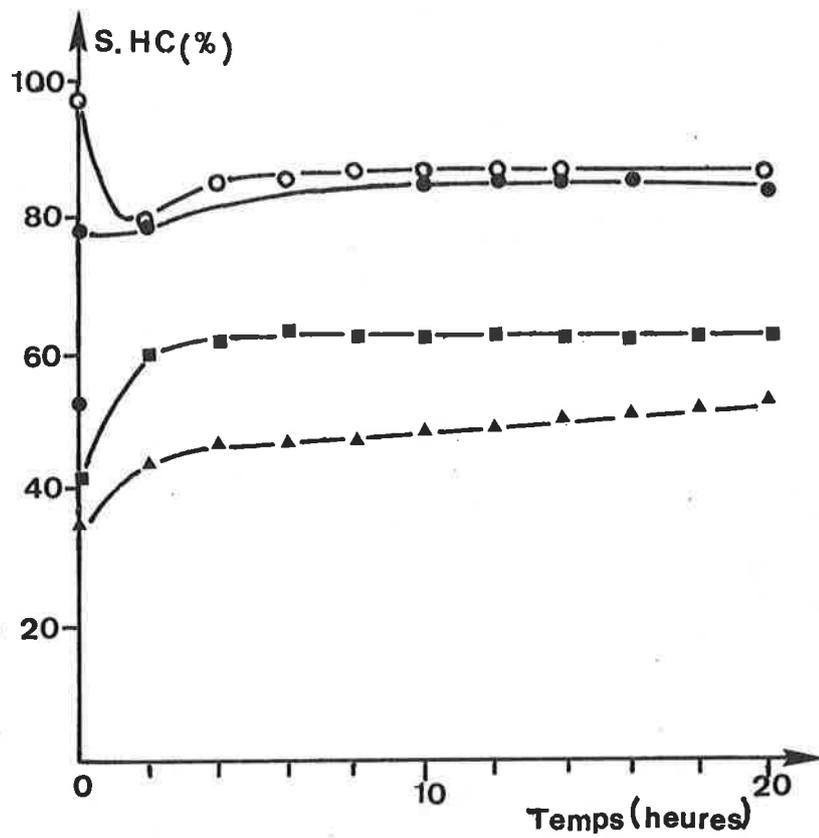


Figure B.9 : Sélectivité en hydrocarbures mesurée au cours de la réaction $H_2 + CO$ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

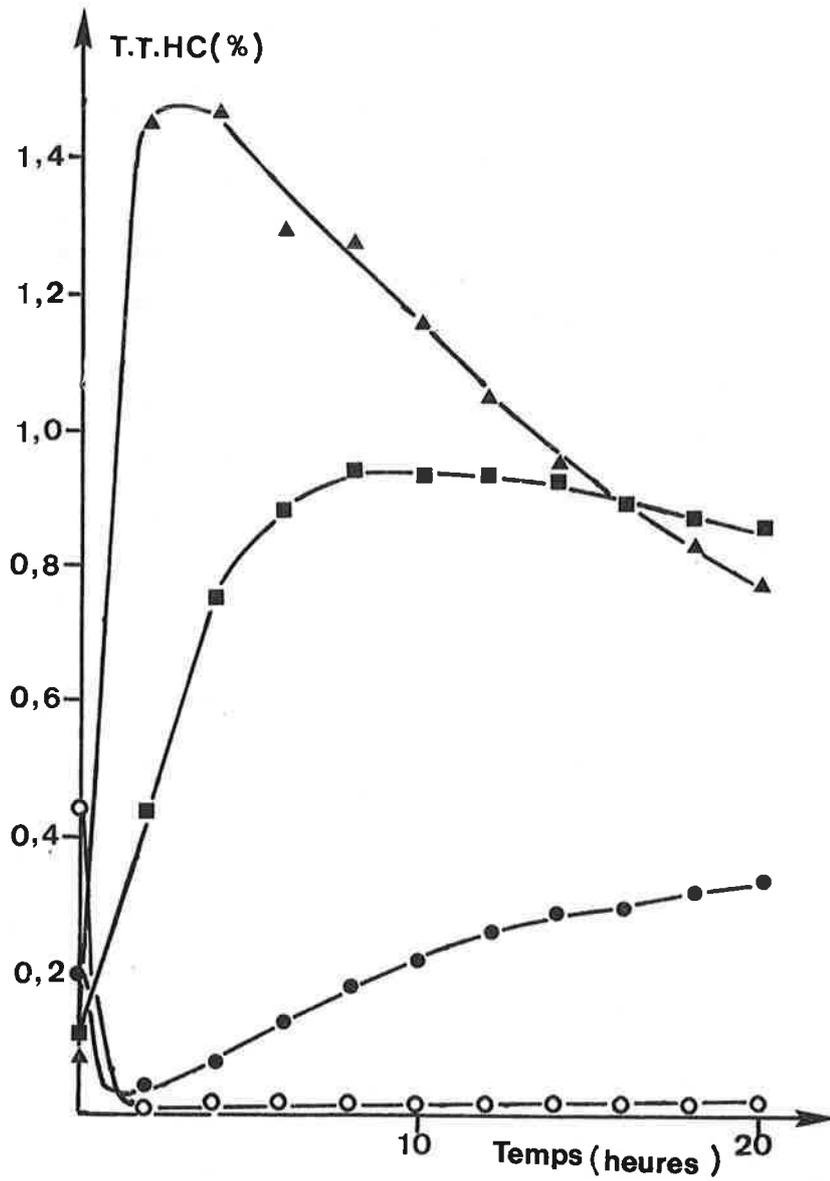


Figure B.10 : Taux de transformation de CO₂ en hydrocarbures en fonction du temps de réaction à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

TABLEAU B.2.

T	200°C	225°C	250°C	275°C
SC ₁	8	11	21	33
SC _{2-C₄}	16	24	38	44
SC ₅₊	76	65	41	23
% oléfine C _{2-C₃}	79	68	61	86

b. Réaction H₂ + CO₂

b.1. Activité

Les mesures ont été effectuées de la même manière qu'avec la réaction H₂ + CO. La figure B.10 montre la variation de T.T.HC en fonction du temps aux différentes températures de réaction étudiées. Les figures B.11 et B.12 représentent les variations de T.T.CO et T.T.G. respectivement.

La comparaison des figures B.10 et B.11 montre que les courbes de transformation de CO₂ en hydrocarbures et en CO varient de la même manière en fonction du temps. Cependant ces variations sont différentes pour chaque température de réaction. Ainsi à 200 et 225°C, l'activité commence par décroître alors qu'elle augmente à 250 et 275°C. Inversement, elle augmente après 20 h de réaction à 200 et 225°C alors qu'elle diminue à 250 et 275°C. Ces comportements se différencient donc nettement de celui, constamment décroissant, de l'activité dans la réaction H₂ + CO. Le T.T.CO est de beaucoup supérieur au T.T.HC, et le T.T.HC est constamment plus faible que dans la réaction H₂ + CO (figures B.2 et B.10).

Le tableau B.3 donne les valeurs des T.T.HC, T.T.CO et T.T.G. au temps "zéro" et après 20 heures de réaction. La variation de la concentration en eau formée est représentée sur la figure B.13. Excepté à 275°C, aucun pic d'eau n'est détecté initialement, comme pour la réaction H₂ + CO. Puis aux températures 225, 250 et 275°C, de l'eau apparaît, en quantité supérieure à celle observée pour la réaction H₂ + CO (figure B.5), et après une sorte de palier, une nouvelle augmentation se produit. A 200°C cependant on n'observe qu'une lente diminution de la quantité d'eau détectée à 2 heures de réaction.

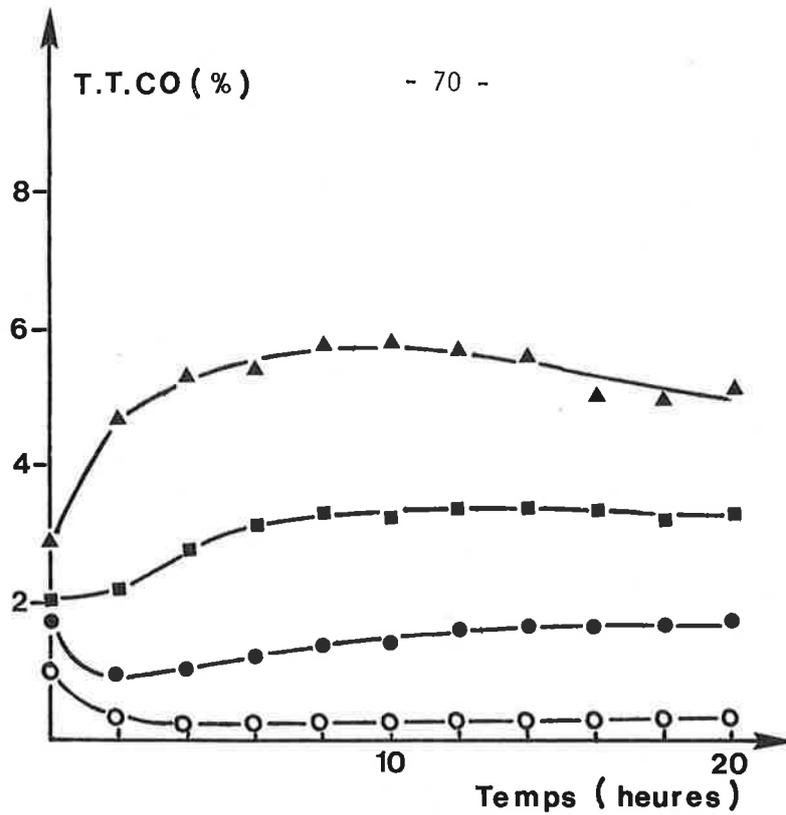


Figure B.11 : Taux de transformation de CO_2 en CO en fonction du temps de réaction à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

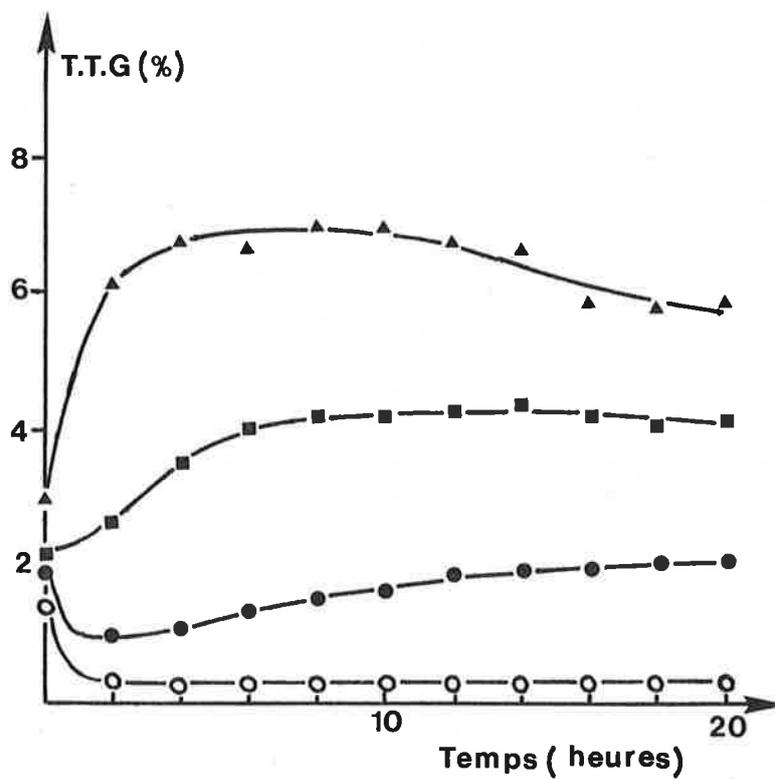


Figure B.12 : Taux de transformation globale de CO_2 en fonction du temps de réaction à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

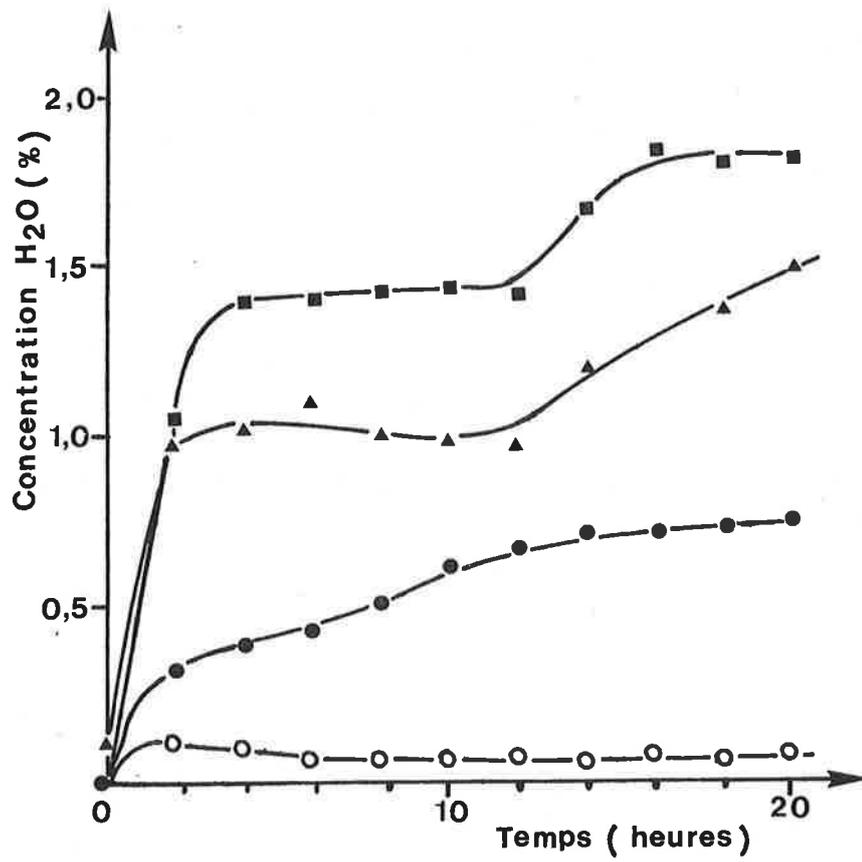


Figure B.13 : Concentration en eau formée au cours de la réaction $H_2 + CO_2$ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

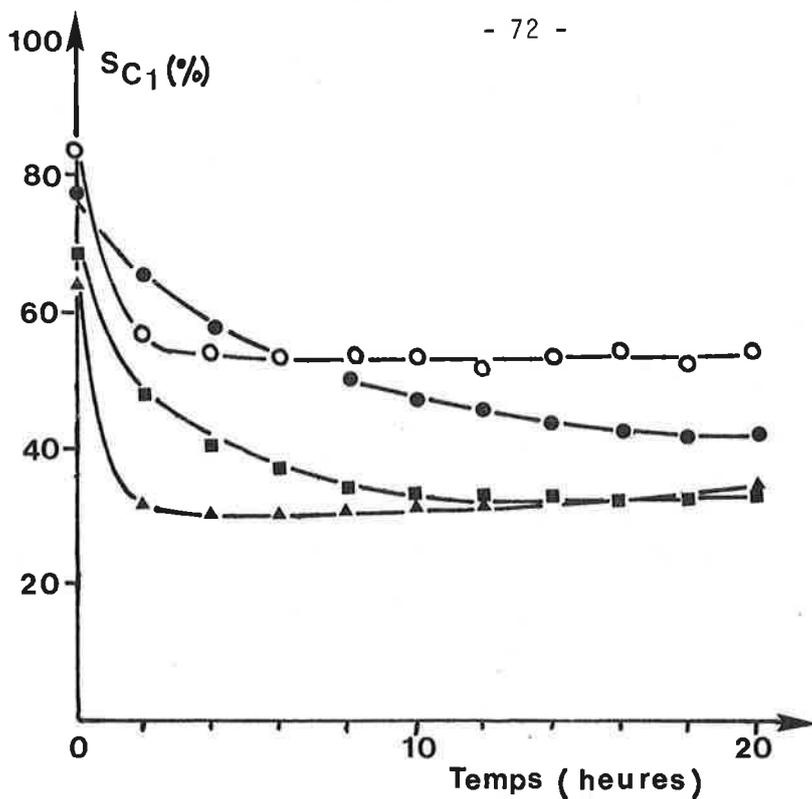


Figure B.14 : Sélectivité en méthane mesurée au cours de la réaction $H_2 + CO_2$ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

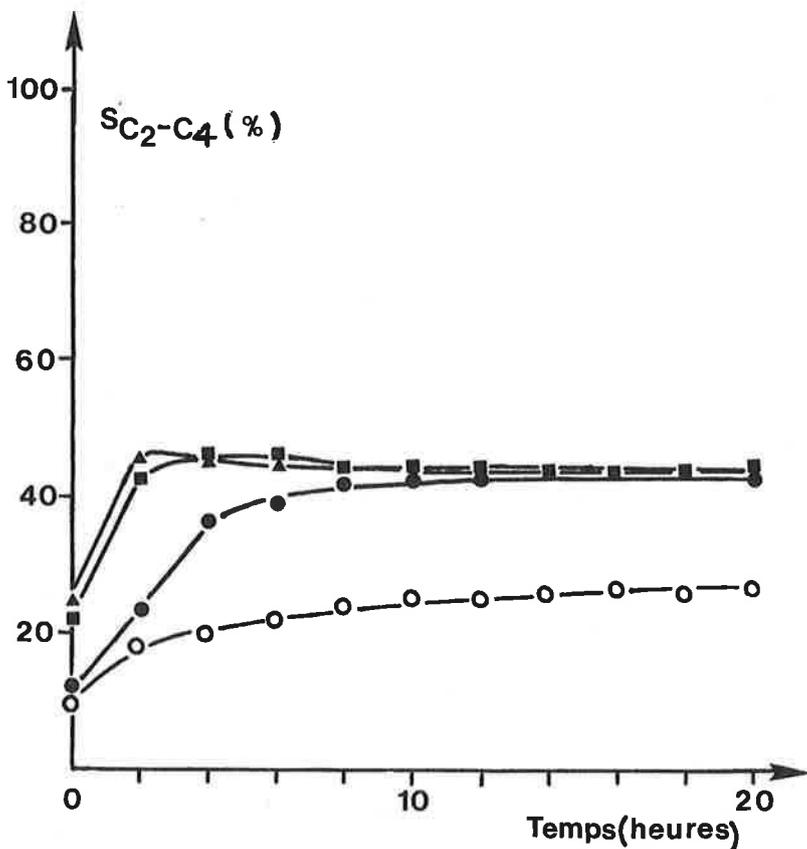


Figure B.15 : Sélectivité en hydrocarbures C_2-C_4 mesurée au cours de la réaction $H_2 + CO_2$ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

TABLEAU B.3.

T	200°C		225°C		250°C		275°C	
	0 h	20 h						
T.T.HC	0,4	0,02	0,2	0,3	0,1	0,9	0,08	0,8
T.T.CO	1,0	0,30	1,7	1,18	2,0	3,3	2,9	5,2
T.T.G.	1,4	0,32	1,9	2,1	2,1	4,2	3,00	6,0

b.2. Sélectivité

Les courbes de sélectivités en C_1 , C_2-C_4 et C_5+ sont représentées sur les figures B.14, B.15 et B.16 respectivement. La répartition des hydrocarbures est très différente de celle observée dans la réaction $H_2 + CO$. La sélectivité en méthane est initialement très élevée, mais diminue ensuite en fonction du temps. Sa valeur est d'autant plus grande que la température de réaction est faible. Ainsi à 200°C et 0 h, il se forme 84 % de méthane parmi les hydrocarbures, tandis qu'à 250°C et 20 h il ne s'en forme que 33 %. A 225 et 250°C, SC_1 diminue constamment, tandis qu'à 200°C il n'y a pratiquement plus de variation à partir de 4 heures de réaction. Par contre, à 275°C, il se produit une légère augmentation de SC_1 après \sim 4 heures de réaction.

Les valeurs de sélectivités après 20 heures de réaction sont données dans le tableau B.4. On peut remarquer que la fraction d'oléfines C_2-C_3 est beaucoup plus faible que celle obtenue avec la réaction $H_2 + CO$ (tableau B.2).

TABLEAU B.4

T	200°C	225°C	250°C	275°C
SC_1	56	42	34	35
SC_{2-C_4}	27	43	45	45
SC_{5+}	17	15	21	20
% oléfines C_2-C_3	32	11	16	37

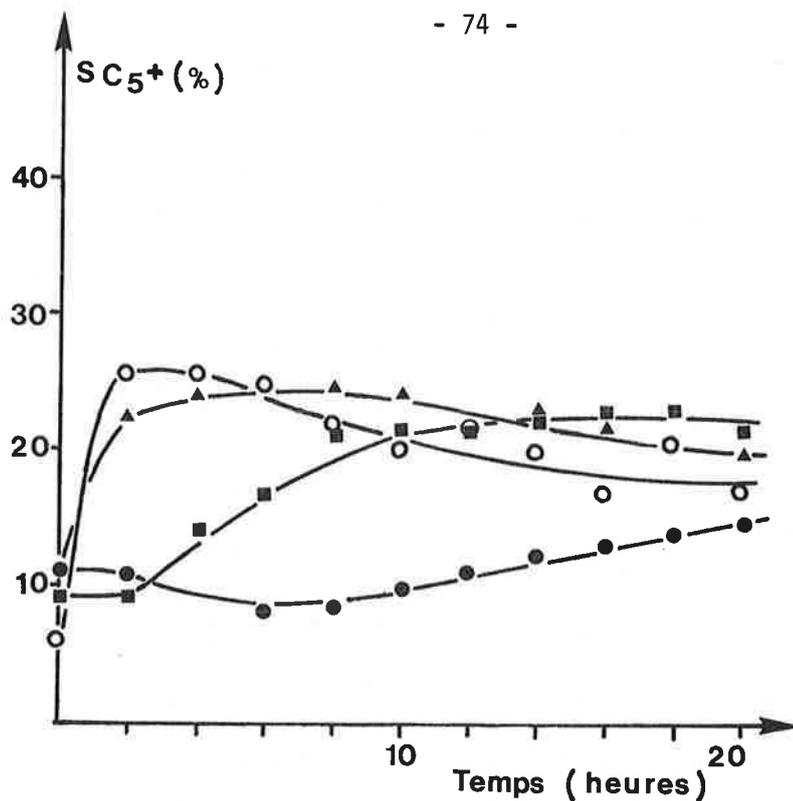


Figure B.16 : Sélectivité en hydrocarbures C₅ et supérieurs mesurée au cours de la réaction H₂ + CO₂ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

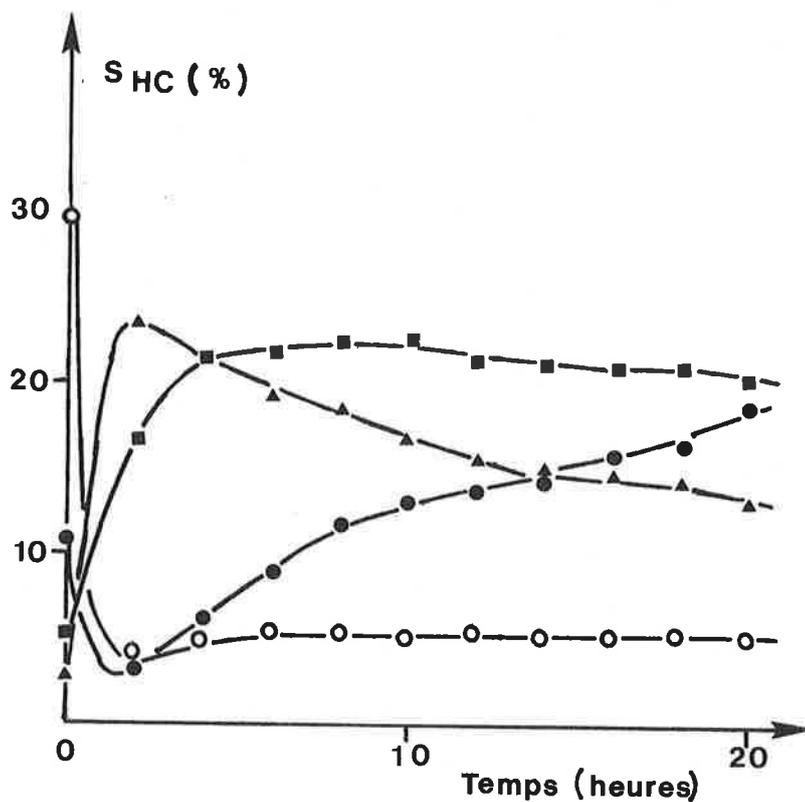


Figure B.17 : Sélectivité en hydrocarbures mesurée au cours de la réaction H₂ + CO₂ à 200°C (○), 225°C (●), 250°C (■) et 275°C (▲).

La figure B.17 représente les courbes de variation de S_{HC} . Le monoxyde de carbone est le produit majoritaire de la réaction puisque quels que soient la température et le temps de réaction, S_{HC} reste inférieur à $\sim 30\%$. De plus les valeurs minimales de S_{HC} ($\sim 5\%$) sont observées à $200^\circ C$ à partir de 2 heures de réaction et à 250 et $275^\circ C$ au temps "zéro" seulement. Ces résultats contrastent nettement avec ceux de la réaction $H_2 + CO$ (figure B.9) où S_{HC} est constamment supérieur à $\sim 40\%$, et d'autant plus important que la température est plus faible ($\sim 85\%$ à $200^\circ C$).

c. Discussion

c.1. Réaction $H_2 + CO$

- Evolution de l'activité

La plupart des tests catalytiques effectués sur les catalyseurs Fischer-Tropsch jusqu'aux années ~ 1960 fonctionnaient à des pressions supérieures à la pression atmosphérique (en général $\sim 10-30$ atm.), ce qui permettait d'avoir une assez bonne stabilité dans le temps. R.B. Anderson (4) signale d'ailleurs que les catalyseurs au fer utilisés à la pression atmosphérique ont une activité faible et une durée de vie courte. Cette désactivation progressive est effectivement constatée dans nos essais. Les principales sources possibles de désactivation sont :

- i) la transformation du métal en une phase inactive (carbure ? oxyde ?)
- ii) la diminution de la surface active résultant d'un frittage
- iii) la diminution de la surface active résultant d'un dépôt de carbone inactif (graphite, carbone amorphe).

Nos résultats montrent que la désactivation est d'autant plus rapide que la température de réaction est plus élevée, ce qui est en accord avec l'une ou l'autre de ces trois propositions.

Lorsqu'une molécule de CO est adsorbée à la surface du fer métallique de manière dissociative, il y a formation d'une liaison métal-carbone et métal-oxygène. La diffusion de carbone ou d'oxygène dans le fer peut donc entraîner la formation de carbure ou d'oxyde de fer.

Lors d'études antérieures sur le catalyseur Fe/Al_2O_3 (1), la spectroscopie Mössbauer avait permis de mettre en évidence la transformation complète du fer métallique à la fois en carbures et en oxydes de fer. Pour des catalyseurs modifiés par l'ajout d'un métal ou d'un alcalin, la répartition entre les diffé-

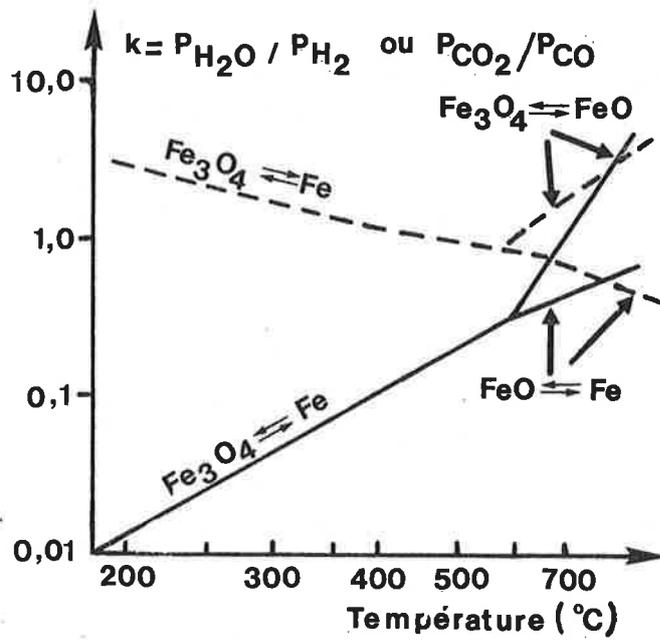


Figure B.18 : Diagrammes d'équilibre d'oxydation du fer par CO_2 (—) et H_2O (----), d'après la référence (6).

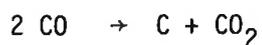
rentes formes de carbures et d'oxydes étaient fonction de l'élément ajouté (1). Des travaux plus anciens montraient également la formation simultanée d'oxydes et de carbures (5) dans des installations de type industriel, travaillant sous pression et à de fortes conversions. Dans ce dernier cas, l'oxydation peut être reliée à la teneur élevée en H₂O (et CO₂) dans la phase gazeuse, comme l'indique le diagramme d'équilibre d'oxydation du fer métallique par CO₂ ou H₂O, représenté à la figure B.18 (6). Dans notre cas, les concentrations en CO₂ et H₂O sont telles que les points expérimentaux sont situés en-dessous des droites d'équilibre, et donc en faveur du fer métallique. Il s'avère alors difficile d'expliquer la formation d'oxydes de fer en cours de synthèse. Ce point sera particulièrement discuté dans la suite à partir des résultats de spectroscopie Mössbauer.

En ce qui concerne la transformation du fer en carbures, malgré l'ampleur de la littérature récemment consacrée à ce sujet, leur rôle est toujours controversé. Alors que certains auteurs attribuent la désactivation à la formation de carbures (7), d'autres ont pu établir une corrélation entre l'augmentation d'activité et l'apparition du carbure (8).

Sur le catalyseur Fe/Al₂O₃, il est nécessaire de poursuivre l'étude par spectroscopie Mössbauer, en particulier après 20 heures de réaction, en s'attachant à rechercher avec précision la phase de fer métallique restant éventuellement qui serait responsable de l'activité observée, ceci dans l'hypothèse de la désactivation par le carbure (ou l'oxyde) formé.

Une autre source possible de désactivation est le recouvrement de la surface active par du carbone peu ou non réactif vis-à-vis de l'hydrogène. Ce dépôt de carbone a été constaté expérimentalement par différents auteurs au moyen de techniques d'études des surfaces (en particulier AES, XPS). Les travaux de Bonzel et Krebs (9) montrent justement que la diminution de la production de méthane (sur une surface de fer polycristallin) est liée à l'augmentation de la quantité de carbone superficiel.

L'accumulation de carbone à la surface du catalyseur peut s'expliquer par la réaction de dismutation de CO sur le fer :



Cette réaction (réaction de Boudouart avec CO seul) a été étudiée sur des catalyseurs Fe, Co, Ni à des températures élevées (> 400°C), et peut conduire à la formation de carbures ou d'oxydes selon les conditions expérimentales (10). Il semble que la vitesse de dépôt de carbone soit beaucoup plus rapide sur le métal que sur le carbure une fois formé. L'accumulation de carbone étant favorisée

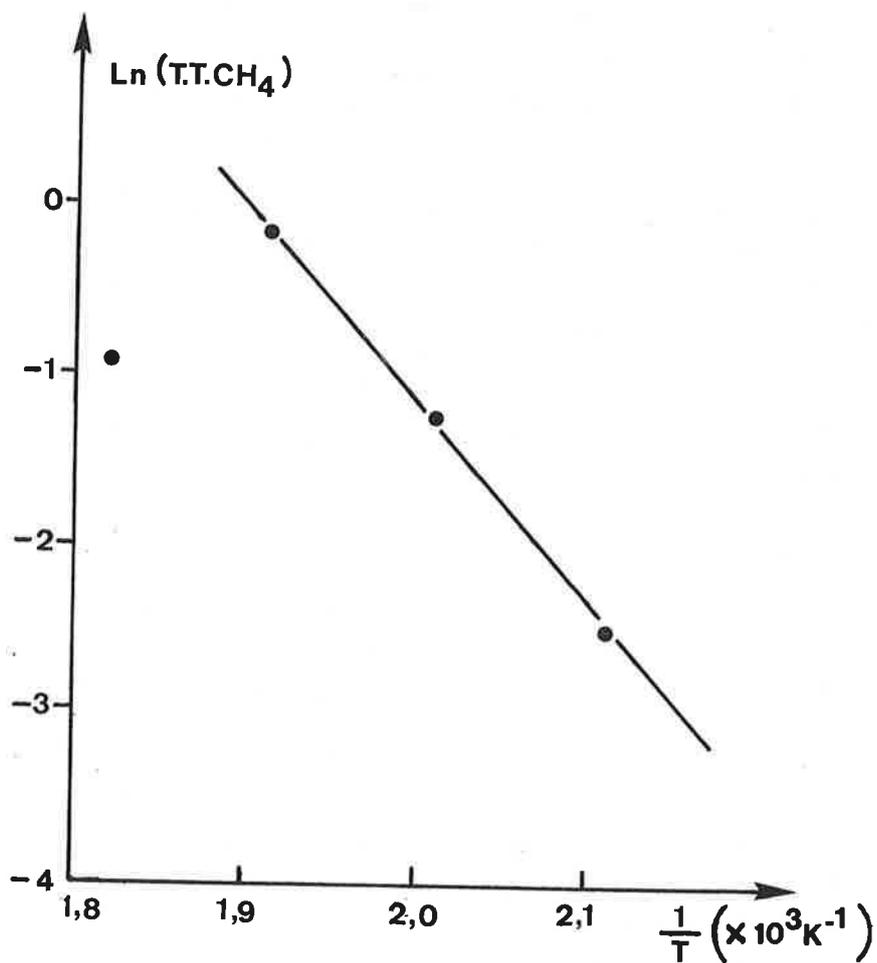


Figure B.19 : Diagramme d'Arrhénius pour la production de méthane : réaction $H_2 + CO$ (après 20 heures).

par élévation de température, il est très probable que la désactivation importante observée initialement à 275°C soit due principalement à ce phénomène ; le CO₂ représente en effet 65 % du CO transformé au temps "zéro" de la réaction. C'est ce qui peut expliquer que l'activité chute rapidement à des valeurs inférieures à celles obtenues à 250°C et 225°C. La désactivation (plus lente) observée à basse température pourrait provenir de la transformation chimique du fer en carbure (ou oxyde) de manière prépondérante.

De plus, le diagramme d'Arrhénus pour la production de méthane (après 20 heures de réaction) (figure B.19), montre qu'il existe une énergie d'activation apparente indépendante de la température entre 200 et 250°C. Sa valeur est égale à 24 ± 1 kcal/mole, valeur qui est parfaitement en accord avec les données de la littérature comme le montre le tableau récapitulatif suivant (tableau B.5). A 275°C, l'écart par rapport à la droite d'Arrhénus traduit une modification importante de la surface catalytique, qui peut être expliquée par la diminution du nombre de sites actifs par le dépôt de carbone inactif.

La valeur de l'énergie d'activation apparente ne varie pas au cours de la réaction, ce qui est en accord avec un même comportement du catalyseur pendant le vieillissement (entre 200 et 250°C).

- Formation d'eau

Il existe de nombreuses réactions possibles dans les conditions de la réaction pouvant expliquer la formation d'eau.

Tout d'abord, l'eau peut apparaître comme un produit primaire de la réaction : l'hydrogène peut réagir avec les atomes d'oxygène provenant de la dissociation de CO à la surface du fer métallique.

De plus, on peut envisager la formation d'eau en tant que produit secondaire.

En admettant l'élimination des atomes d'oxygène par la réaction :



l'eau peut provenir de la réaction de CO₂ avec l'hydrogène selon l'équilibre inverse du gaz-à-l'eau :



TABLEAU B.5

Catalyseur	E_a (CH ₄) (kcal/mole)	Référence
Co/ThO ₂ -Kieselguhr	24 - 36*	ANDERSON, "Catalysis", Vol. IV, chap. 3.
Ni/ThO ₂ -Kieselguhr	26 - 29*	id.
Fe (nitruré)	19 - 21	id.
Ni/supports divers + promoteurs	18 - 28	SCHOUBYE, J. Catal., <u>18</u> (1970) (118)
Ni/Al ₂ O ₃	20	BOUSQUET et al., Bull. Soc. Chim., 1972, 3689.
Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir/Al ₂ O ₃ Fe/Al ₂ O ₃	17 - 27	VANNICE, J. Catal., <u>37</u> (1975) 449.
Fe (surface polycrist.)	23	DWYER et al., J. Catal., <u>52</u> (1978) 291.
Rh (surface polycrist.)	24	DWYER et al., Hydroc. Synth., Adv. Chem. Ser., <u>178</u> (1979) 65.
Ni/MgO	33	BARDET et al., C.R. Acad. Sci., T 288, série C (1979) 101.
Ni/SiO ₂	23	WEATHERBEE et al., J. Catal., <u>68</u> (1981) 67.

* correspond à la production des hydrocarbures et non au méthane seul.

La figure B.20 montre les points expérimentaux correspondant à

$$K_{\text{exp}} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}$$

et la droite théorique pour l'équilibre du gaz-à-l'eau de $\ln(K_p)$ en fonction de $1/T$. Les points expérimentaux pour la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ sont situés au-dessous de la droite d'équilibre thermodynamique. Les quantités d'eau formées sont donc trop importantes pour être expliquées par cet équilibre.

D'autres voies peuvent être envisagées, comme la déshydratation d'alcools en oléfines. A la pression atmosphérique cependant, nous n'avons pas détecté d'alcools dans les produits.

Si l'eau est un produit primaire de la réaction, elle doit être formée en même temps que les hydrocarbures et CO_2 ; or elle n'est généralement pas détectée au temps "zéro" ; il est possible qu'elle se fixe sur le support, et ne commence à apparaître comme produit de réaction qu'à partir d'un certain seuil. Sur alumine, la formation d'espèces formiates à partir de CO et d'eau est possible (11). Un argument en faveur de cette interprétation est que lors d'un essai sur un catalyseur de fer non supporté, une quantité d'eau importante a été observée dès les premiers instants de la réaction.

- Sélectivités

Les résultats sur la variation des sélectivités avec la température sont en accord avec les travaux rapportés par R.B. Anderson (12) ainsi que M.E. Dry (13) : l'augmentation de température déplace la distribution des hydrocarbures vers les produits légers, tandis que la proportion d'oléfines est peu modifiée. La sélectivité en méthane augmente avec le temps de réaction, surtout entre 0 et 2 heures de réaction. De même que la variation d'activité, la variation de sélectivité avec le temps de réaction peut être expliquée par la transformation chimique du fer au cours du temps et la modification de la surface.

On peut envisager les différentes possibilités suivantes :

- transformation du fer métallique en carbure
- transformation du fer métallique en oxyde
- formation d'un dépôt de carbone superficiel
- réactivité d'espèces oxygénées formées à la surface du catalyseur.

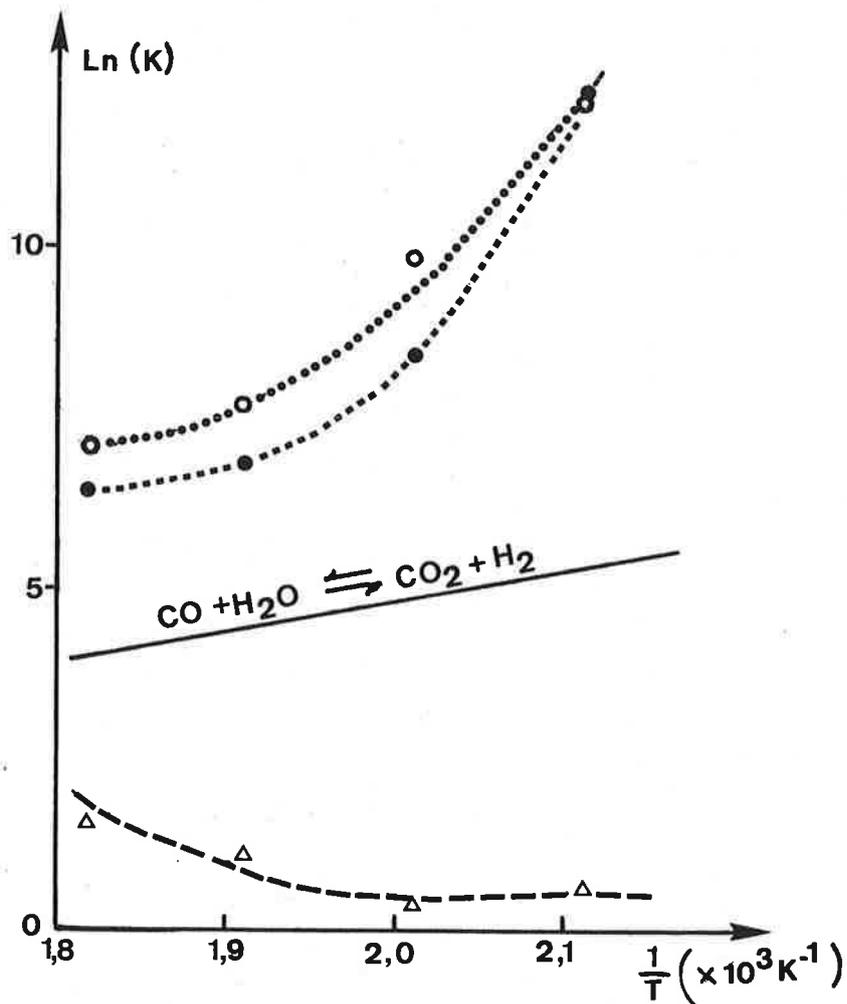


Figure B.20 : Droite théorique d'équilibre de la réaction du gaz-à-l'eau et valeurs expérimentales $K_{\text{exp}} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}$ pour les réactions $\text{CO} + \text{H}_2$ (Δ -- Δ --) et $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (\circ -- \circ à 2 heures et \bullet -- \bullet à 20 heures).

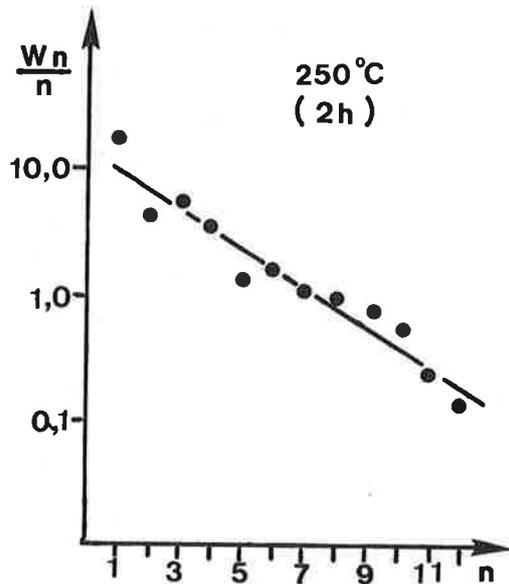
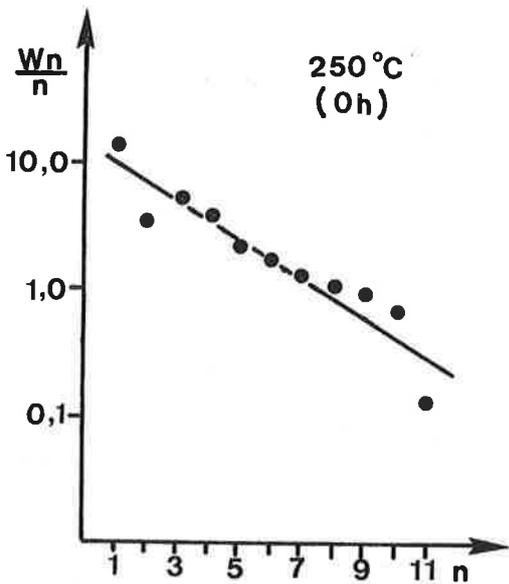
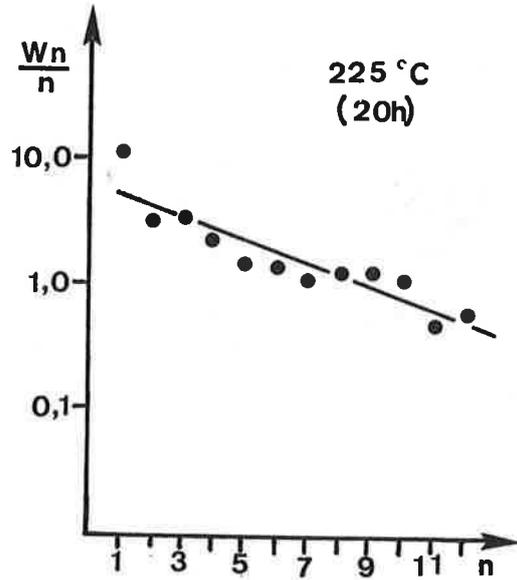
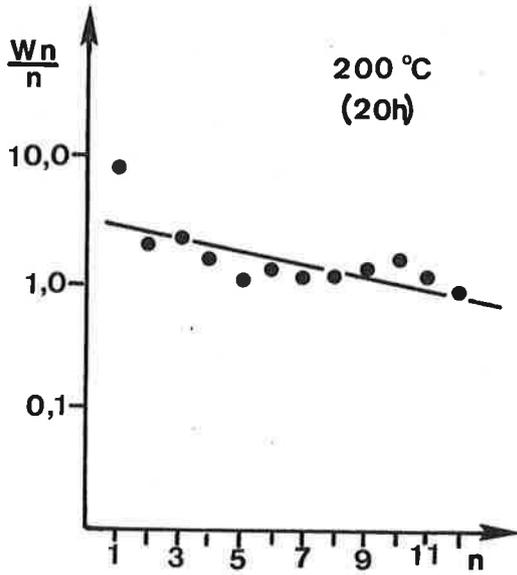
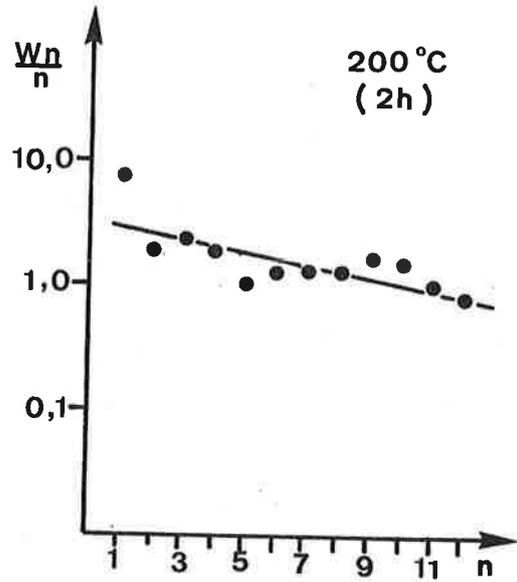
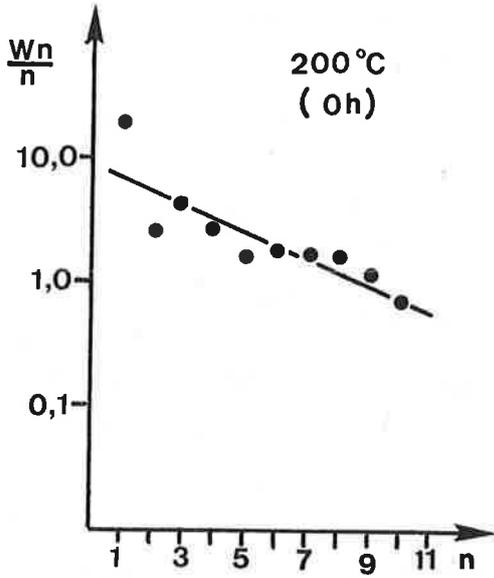
En ce qui concerne l'influence de la transformation chimique du fer sur les sélectivités, on peut évoquer les travaux de J.A. Dalmon et G.A. Martin (14) sur Ni/SiO₂ et Ni-Cu/SiO₂, montrant l'importance du site catalytique dans la formation des hydrocarbures. A partir d'études cinétiques, ils montrent en effet que le site catalytique pour la formation de méthane correspond à ~13 atomes de nickel adjacents, et à 20 pour une molécule d'éthane ou d'hydrocarbure supérieur. La transformation chimique du métal entraîne forcément une modification cristallographique (plans cristallins de surface, distance entre atomes de métal voisins) qui risque de se répercuter sur "l'ensemble d'atomes adjacents" nécessaire à l'action catalytique, et de là entraîner une modification de sélectivité.

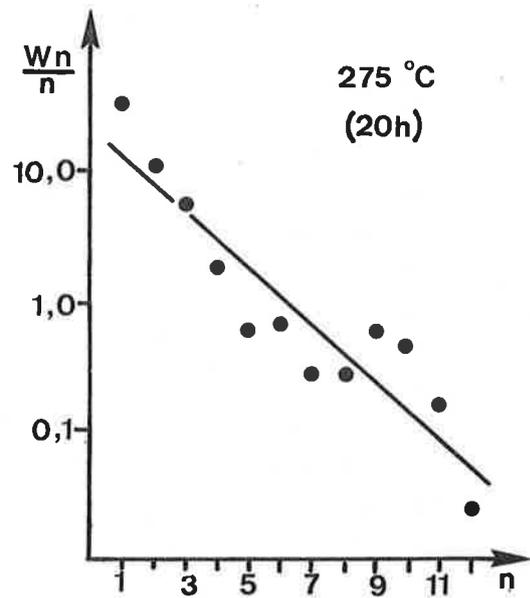
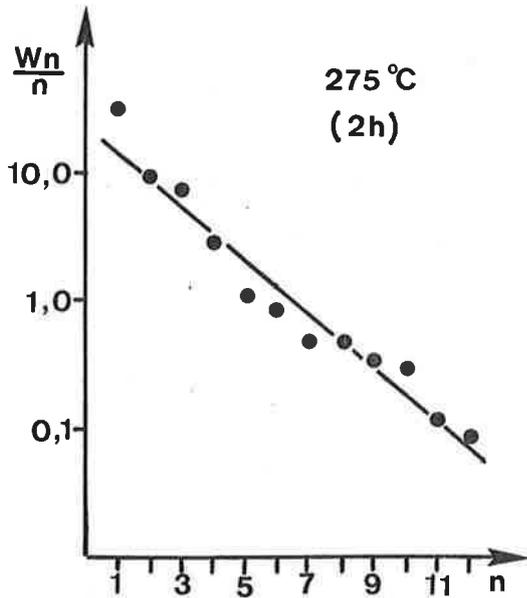
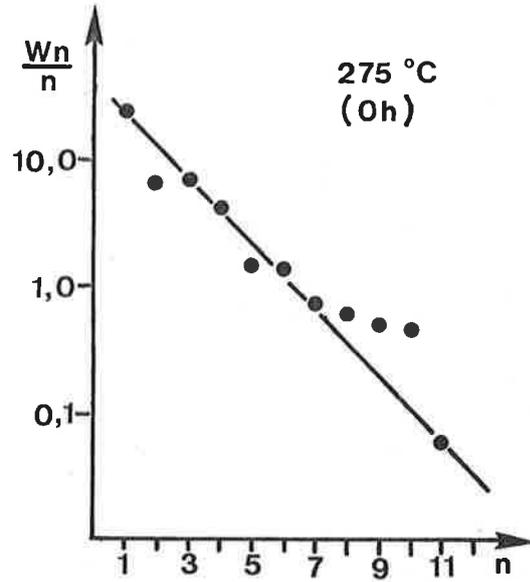
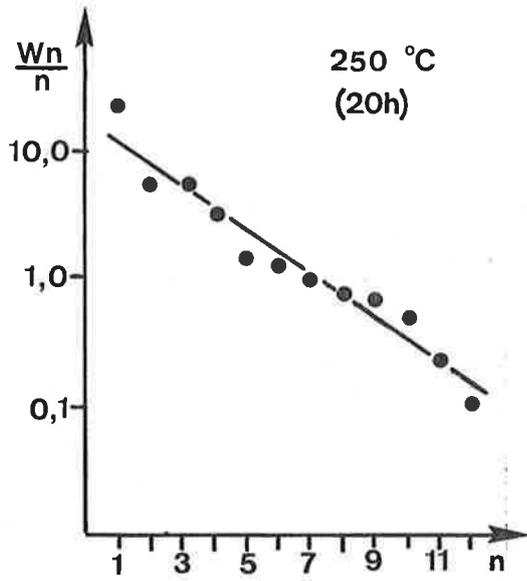
L'existence d'une couche de carbone superficiel moins réactif peut éventuellement conduire à une production supplémentaire de méthane par hydrogénation, survenant à une vitesse lente par rapport à la vitesse d'hydrogénation d'un atome de carbone fraîchement issu de la dissociation de CO. Cette possibilité a été envisagée par Dwyer et Somorjai (15) pour expliquer leurs résultats sur une surface de fer ; la quantité de carbone a été estimée par spectroscopie Auger, et correspond à une épaisseur d'au moins 20 Å.

L'hydrogénéolyse de chaînes hydrocarbonées "C_xH_y" à la surface du catalyseur peut également contribuer à la formation d'hydrocarbures légers.

Enfin, on ne peut exclure l'éventuelle transformation d'intermédiaires oxygénés de surface (du type carboxylates), en méthane, hydrocarbures légers et eau.

Afin de mieux caractériser la distribution des hydrocarbures, nous avons calculé les probabilités de croissance de chaîne α à partir des droites de Schulz-Flory (cf. introduction), dans les différents cas de température et de temps de réaction. Le calcul est réalisé au moyen de la méthode des moindres carrés, appliquée aux valeurs expérimentales de W_n/n pour $n = 1, 2, \dots, 12$; ces valeurs sont directement obtenues à partir des sélectivités $SC_1, SC_2, \dots, SC_{12}$ en faisant l'approximation $W_n = SC_n$. De manière générale, il y a une bonne cohérence entre les valeurs de l'ordonnée à l'origine calculée à partir de α et obtenue à partir de la droite théorique. Les résultats sont reportés dans le tableau B.6. Les droites de Schulz-Flory correspondantes sont représentées sur les figures B.21.





Figures B.21 : Distribution de Schulz-Flory et droites théoriques calculées pour la réaction $H_2 + CO$ à différents temps et températures de réaction.

TABLEAU B.6.

T	200°C			225°C			250°C			275°C		
Temps	0 h	2 h	20 h	0 h	2 h	20 h	0 h	2 h	20 h	0 h	2 h	20 h
α	0,78	0,89	0,89	-	-	0,81	0,71	0,70	0,68	0,55	0,61	0,61

Comme l'évolution des sélectivités avec la température le laissait prévoir la valeur de α diminue quand la température augmente, passant de $\sim 0,9$ à 200°C à $\sim 0,6$ à 275°C en fin de réaction. Sur les figures B.21, on peut remarquer que :

- i) le point correspondant au méthane est souvent situé en-dessus de la droite théorique,
- ii) le point correspondant aux C_2 est souvent situé en-dessous de la droite théorique

Ces deux tendances ont également été observées sur des catalyseurs au fer (13), au cobalt (16) et au ruthénium (17) et peuvent être expliquées de plusieurs manières :

- hydrogénolyse d'oléfines (C_2H_4) en méthane,
 - incorporation d'éthylène : d'après les travaux à l'IRC de W. Molina et coll. (18) sur le catalyseur Fe/Al_2O_3 , l'addition d'éthylène au mélange $H_2 + CO$ favorise la production de C_3 et C_4 , mais provoque une baisse du méthane,
 - probabilité de croissance des unités C_2 supérieure aux unités C_n ,
 - existence de réactions parallèles produisant du méthane (on peut remarquer la tendance suivante : entre 0 et 20 heures de réaction, l'écart du point C_1 à la droite théorique augmente).
- iii) la plupart des auteurs présentent des droites de Schulz-Flory où le point des C_3 est situé en-dessus de la droite. Ceci n'apparaît pas nettement sur les figures B.21 parce que le calcul de la droite des moindres carrés fait intervenir le méthane.
- iv) les points C_9, C_{10}, C_{11} sont situés légèrement en-dehors de la droite ; la faible concentration des hydrocarbures correspondants rend l'analyse plus imprécise ; de plus une légère contribution du méthanol peut entraîner une surestimation de la quantité de ces produits.

L'ensemble de cette discussion met en évidence l'existence d'une relation entre l'activité et la sélectivité. A ce stade, il apparaît évident que les mécanismes régissant ces phénomènes ne peuvent être approchés qu'avec l'aide d'études physico-chimiques du système catalytique dans les conditions de la réaction, et en fonction du temps de réaction. Par spectroscopie Mössbauer, il sera possible d'obtenir des précisions sur :

- la formation du carbure de fer
- la nature des espèces ioniques éventuellement formées
- la présence ou non de fer métallique résiduel après 20 heures de réaction.

Les études de magnétisme sont complémentaires de la spectroscopie Mössbauer dans l'étude du solide en volume. Par spectroscopie infra-rouge, on se propose d'étudier la formation des espèces superficielles et leur évolution, de même que l'état chimique du fer en surface. Après chaque test catalytique, une expérience de TPR par l'hydrogène sera effectuée de manière à mettre en évidence la réactivité des espèces superficielles en présence d'hydrogène.

c.2. Réaction $H_2 + CO_2$

- Activité

Contrairement à la désactivation rencontrée avec la réaction $H_2 + CO$, les variations importantes d'activité de la réaction $H_2 + CO_2$ au cours du temps n'ont pas la même allure quelle que soit la température (figures B.10, B.11 et B.12). Pour les interpréter on peut soit considérer qu'à chaque température correspond une réaction particulière, ce qui paraît peu réaliste, soit faire intervenir plusieurs réactions se produisant à toutes les températures étudiées mais avec des lois de vitesse bien différentes. La deuxième possibilité est celle que nous avons retenue car elle permet d'expliquer avec satisfaction les variations observées. Le modèle que nous proposons comporte trois étapes successives (19) (20) :

- étape I : observée uniquement à 200 et 225°C, elle est caractérisée par une diminution rapide d'activité. A 250°C et 275°C, elle est trop rapide pour être observée. Cela explique que le T.T.HC au temps "zéro" diminue quand la température augmente.
- étape II : il s'agit d'une reactivation du catalyseur. Très lente à 200°C où elle est encore observée après 20 heures de réaction, elle ne dure que 2 heures à 275°C.

TABLEAU B.7

Catalyseur	$E_a(\text{CH}_4)$ (kcal/mole)	Référence
Co(Cu, CeO ₂ , K ₂ CO ₃)	23*	RUSSEL et al., J. Am. Chem. Soc., <u>72</u> (1950) 2446.
Fe (surface polycrist.)	17 ± 2	DWYER et al., J. Catal., <u>52</u> (1979) 291.
Rh (surface polycrist.)	16 ± 2	DWYER et al., Adv. Chem. Ser., <u>178</u> (1979) 65.
Ni/MgO	25	BARDET et al., C.R. Acad. Sci., T 288, série C (1979) 101.
Ni/supports divers	13 - 25	WEATHERBEE et al., J. Catal., <u>68</u> (1981) 67 et réf. incluses.

* correspond à la production des hydrocarbures et non au méthane seul.

- étape III : elle est observée principalement à 275°C et correspond à une nouvelle désactivation du catalyseur.

- Formation d'eau

Les points expérimentaux de la valeur de K_{exp} sont reportés sur la figure B.20. Plus la température de réaction est élevée, plus les points expérimentaux se rapprochent de l'équilibre théorique. Celui-ci n'est cependant jamais atteint mais peut rendre compte de la formation des quantités d'eau observées. L'augmentation de la concentration en fonction du temps (figure B.13) pourrait provenir de la formation progressive des sites catalytiques mis en jeu dans la réaction inverse du gaz-à-l'eau. Comme dans la réaction $H_2 + CO$, aucun pic d'eau n'est détecté au temps "zéro", excepté à 275°C.

- Sélectivité

Ce modèle tient également compte des variations de sélectivités au cours du temps et avec la température ; ainsi (figure B.14) au cours de l'étape I, la sélectivité en méthane (SC_1) est très élevée ($> 75\%$). Puis SC_1 diminue au cours de l'étape II au profit des hydrocarbures supérieurs, pour finalement subir une légère augmentation au cours de l'étape III (figure B.14, 275°C). A tout moment le CO est le produit majoritaire de la réaction (figure B.11) ; sa production suit les variations du T.T.HC (figure B.10).

- Modèle en trois étapes

Bien que le déroulement en trois étapes de la réaction $H_2 + CO_2$ n'ait pas été observé auparavant, il n'est pas en contradiction avec les résultats de la bibliographie. Des travaux récents sur des catalyseurs au Ni (21), ruthénium (22) et rhodium (23) (24) montrent que le méthane est le seul hydrocarboné formé, avec une vitesse spécifique supérieure à celle de l'hydrogénation de CO. Les énergies d'activation mesurées pour la production de méthane (voir tableau B.7) sont effectivement inférieures à celles mesurées lors de la réaction $H_2 + CO$ (tableau B.5). J.A. Dalmon et G.A. Martin interprètent cette différence en faisant intervenir un précurseur identique de la méthanation qui se forme à plus basse température à partir de CO_2 qu'à partir de CO (21). Une autre interprétation, proposée par Solymosi et al. (22)(23)(24), est basée sur les différences d'adsorption de CO_2 et CO créant une différence de concentration d'espèces carbonées de surface : avec CO l'accumulation importante de ces espèces les rendrait moins réactives vis-à-vis de l'hydrogène. Enfin d'autres travaux sur le nickel également (25) montrent que la comparaison des vitesses de production de méthane

dépend en fait de la gamme de température de réaction ; vers 230-300°C CO_2 est hydrogéné à une vitesse supérieure ou égale à celle de CO, tandis qu'au-dessus de 300°C, l'hydrogénation de CO est plus rapide. Ces résultats sont en accord avec ceux de Saito et Anderson (26) sur des catalyseurs à base de molybdène. De plus des travaux récents de Barrault et coll. (27) sur un catalyseur à base de fer montrent également que l'hydrogénation de CO est plus importante que celle de CO_2 . Ces derniers travaux d'ailleurs montrent que le méthane n'est pas le seul hydrocarbure formé, ce qui avait déjà été constaté lors d'études plus anciennes (28). Dans ces études, l'interprétation proposée est la production d'hydrocarbures à partir de CO formé par la réaction inverse du gaz-à-l'eau. En revanche, Dwyer et Somorjai (29) rapportent que sur une feuille de fer polycristallin, la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ (effectuée sous pression) est très sélective en méthane (97 %). Il attribuent cependant cette sélectivité à la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ comme précédemment (un rapport H_2/CO élevé déplace le spectre d'hydrocarbures vers les produits légers), bien que la production de méthane soit dans ce cas plus rapide à partir de CO_2 que de CO.

Ces divergences dans les résultats de sélectivité et d'activité indiquent que la réaction d'hydrogénation de CO_2 doit passer par des processus complexes qui dépendent beaucoup du catalyseur (nature du métal, promoteurs et supports) et des conditions expérimentales d'étude (température de réaction, durée de la réaction, pression). Finalement, nos résultats sur le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mettent en évidence l'influence de la température et du temps de réaction ; l'étape I peut être comparée aux travaux montrant la production sélective du méthane, tandis que les étapes II et III sont en accord avec la formation d'hydrocarbures homologues. Les variations d'activité au cours de ces trois étapes pourraient expliquer les désaccords relevés dans la bibliographie entre les vitesses d'hydrogénation.

En ce qui concerne l'explication de ces trois étapes, on peut d'ores et déjà faire les propositions suivantes :

- étape I : la dissociation de CO_2 provoque l'oxydation superficielle du fer, qui serait responsable de la chute d'activité. Le méthane provient de l'hydrogénation de CO_2 . Le CO est produit par dissociation partielle de CO_2 .
- étape II : la réactivation du catalyseur correspond à la réduction de la surface ; les hydrocarbures sont formés par l'hydrogénation de CO produit par la réaction inverse du gaz-à-l'eau.
- étape III : la nouvelle désactivation du catalyseur correspond à la désactivation observée lors de l'hydrogénation de CO.

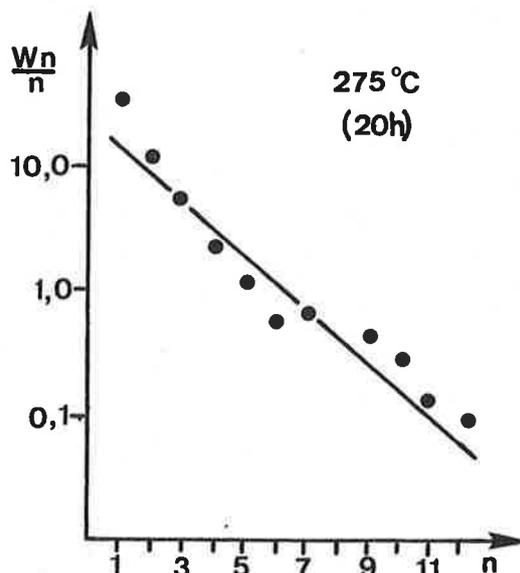
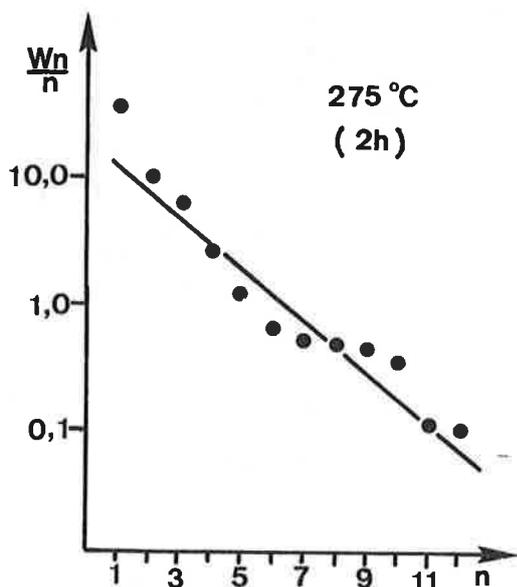
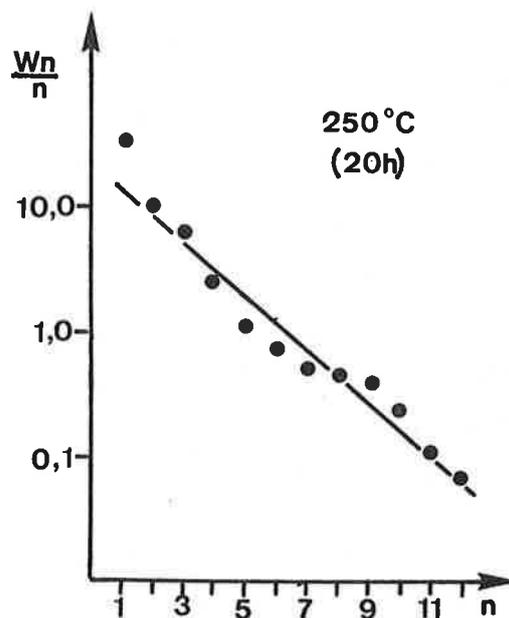
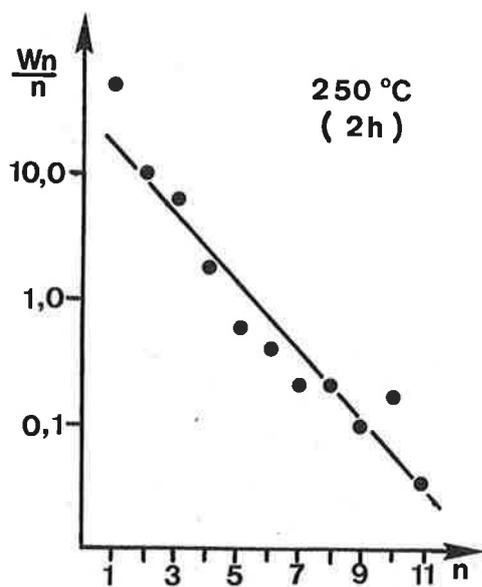
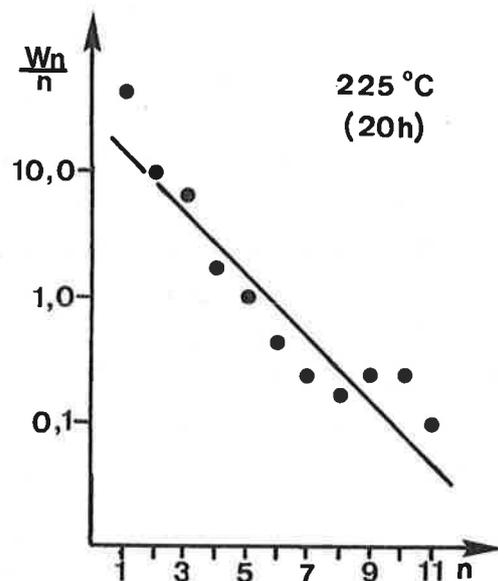
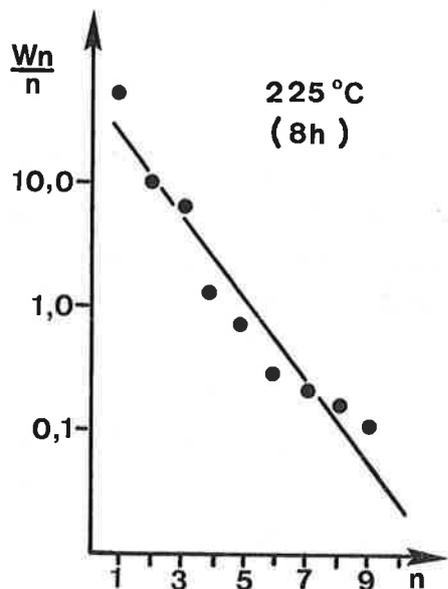
Les distributions $\log(W_n/n)$ en fonction de n ont été calculées de façon analogue à celles de la réaction $H_2 + CO$. Quelle que soit la température, au temps "zéro" de la réaction, la distribution s'écarte de la droite théorique de Schulz-Flory ; il en est encore ainsi après 20 heures de réaction à 200°C. Par contre, à 225°C, on se rapproche d'une répartition du type Schulz-Flory après 8 heures de réaction, et à 250°C et 275°C après 2 heures de réaction. Les résultats sont représentés sur la figure B.22, et les valeurs de α sont données dans le tableau B.8.

TABLEAU B.8

T	225°C		250°C			275°C		
	8 h	20 h	2 h	8 h	20 h	2 h	8 h	20 h
α	0,47	0,56	0,53	0,59	0,61	0,62	0,63	0,62

L'analyse des distributions des hydrocarbures en termes de droites de Schulz-Flory apporte une confirmation du modèle proposé pour la formation des hydrocarbures à partir de CO dans les étapes II et III. On peut noter qu'à 275°C, les valeurs de α sont très voisines de celles obtenues dans la réaction $H_2 + CO$ (Tableau B.6). Par contre, α diminue avec la température, probablement parce que la réaction du gaz-à-l'eau est moins importante, ce qui donne des rapports H_2/CO plus grands. En fait, même à 275°C le rapport H_2/CO est plus grand que 1, mais ce qui doit réellement intervenir dans la valeur de α c'est la concentration des espèces intermédiaires de surface (unités " C_1 " et atomes d'hydrogène adsorbés). On pourrait donc en conclure que seulement à 275°C, la surface catalytique active a les mêmes caractéristiques après quelques heures de réaction $H_2 + CO_2$ et $H_2 + CO$.

Il a d'ailleurs été possible de vérifier l'influence du rapport H_2/CO en réalisant l'hydrogénation de CO à 250°C avec un rapport H_2/CO égal à celui obtenu pour la réaction $H_2 + CO_2$ à 250°C en additionnant la concentration expérimentale en CO à la concentration (calculée) en CO transformé en hydrocarbures, ce qui donne un rapport $H_2/CO = 9$. Les sélectivités mesurées sont données dans le tableau B.9 et comparées à celles de la réaction $H_2 + CO_2$. L'accord est très bon entre les deux essais.



Figures B.22 : Distribution de Schulz-Flory et droites théoriques calculées pour la réaction $H_2 + CO_2$ à différentes temps et températures de réaction.

TABLEAU B.9

Sélectivité	Temps	SC ₁	SC _{2-C3}	SC _{2-C4}	SC ₅₊
H ₂ /CO = 9 à 250°C	16 h	35,6	36,5	47,1	17,3
	20 h	36,6	36,1	46,3	17,1
H ₂ /CO ₂ = 1 à 250°C	20 h	33,5	36,4	45,3	21,2

Les questions qui demeurent concernent surtout les étapes I et II, et les études physicochimiques du système en cours de réaction devraient pouvoir confirmer la validité du modèle et en particulier :

- la dissociation de CO₂, partielle et totale
- l'oxydation superficielle du fer
- la réduction ultérieure de cette surface (par quels intermédiaires ?)
- l'hydrogénation de CO.

De même qu'avec la réaction H₂/CO, la spectroscopie Mössbauer in situ, associée au magnétisme, permettra de caractériser l'évolution du fer au cours des différentes étapes ; par spectroscopie infra-rouge et TPR on espère mettre en évidence les intermédiaires réactionnels.

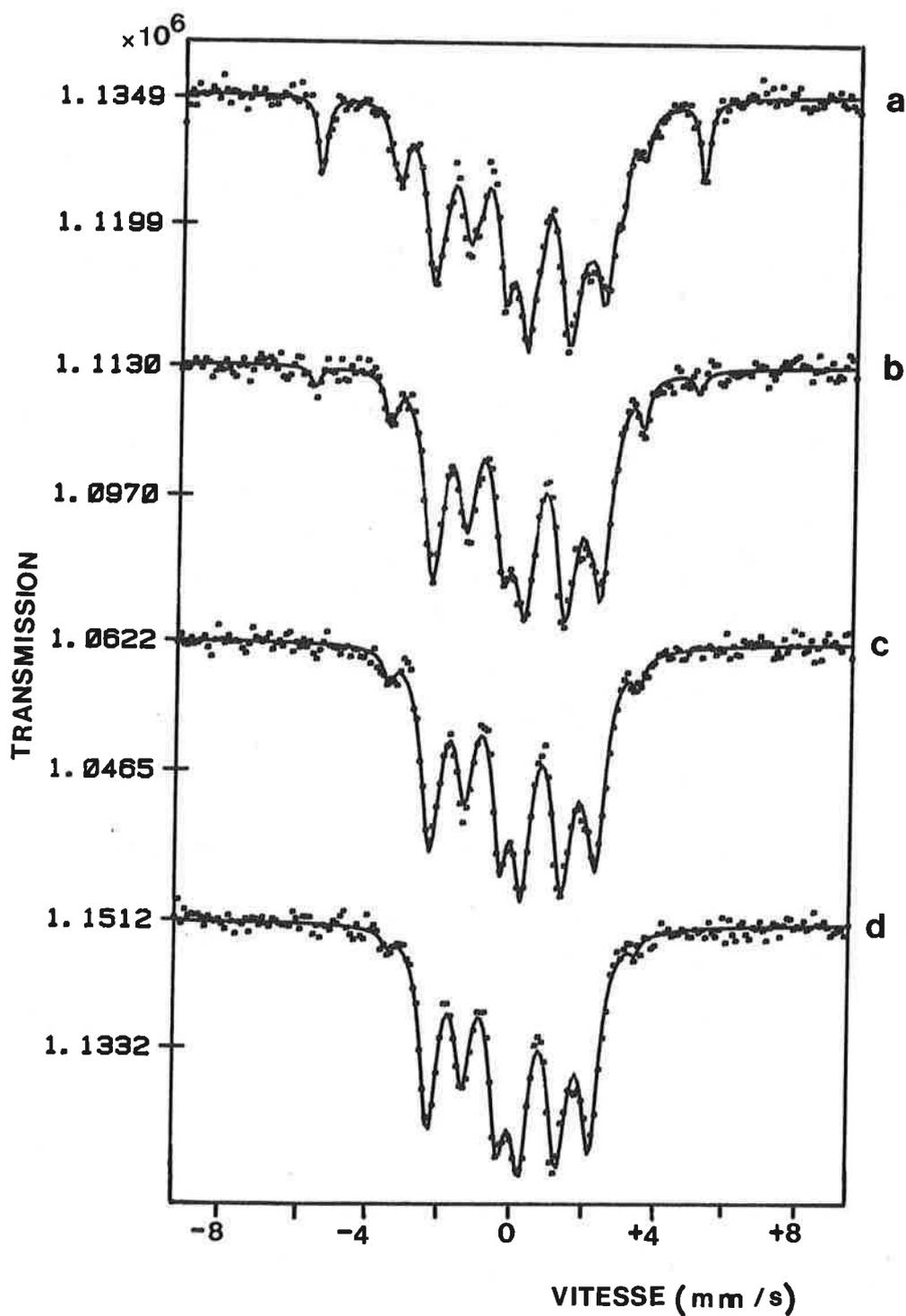


Figure B.23 : Evolution des spectres Mössbauer du catalyseur Fe/Al₂O₃ en cours de réaction H₂ + CO à 250°C (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h et (d) 22 h (cf. tableaux B.10 et B.12).

3 - CARACTÉRISATION IN SITU DU FER (VOLUME)

a. Réaction H₂ + CO

a.1. Spectroscopie Mössbauer

Une étude par spectroscopie Mössbauer in situ a été réalisée avec le catalyseur Fe/Al₂O₃, en réaction H₂ + CO à 250°C. Après réduction sous hydrogène à 600°C, et obtention à 250°C du spectre du catalyseur réduit, le mélange H₂ + CO est introduit à cette température (H₂/CO = 1, 1 l/h). L'acquisition du premier spectre est immédiatement démarrée ; il est sorti au bout d'une heure, mais l'acquisition est ensuite prolongée pendant une heure environ ; la même procédure est reproduite plusieurs fois jusqu'à ~ 20 heures de réaction. On dispose ainsi d'une série de spectres traduisant l'état moyen de l'évolution du catalyseur pendant une heure et deux heures (meilleure statistique de comptage). La figure B.23 représente les spectres mesurés à 1 h (a), 3 h (b), 5 h (c) et 22 h (d) de réaction. Les temps de réaction sont définis par le milieu de la durée de l'acquisition. En fin de réaction, le catalyseur est refroidi à la température ambiante, sous H₂ + CO, et un spectre est mesuré pendant une durée plus grande.

Le spectre du catalyseur réduit représenté sur la figure B.24 comporte en plus du sextet de fer métallique, un doublet de fer ferreux qui représente environ 25 % de l'aire d'absorption totale.

Les spectres en cours de réaction à 250°C se présentent de manière générale comme la superposition :

- d'un sextet de fer métallique (Fe⁰) ($H_{int} \approx 314$ kOe)
- de deux sextets ($H_{int} \approx 205$ kOe et $H_{int} \approx 138$ kOe) dont les valeurs des champs correspondent à une phase de carbure de fer (Fe_{2+x}C)
- d'un doublet de fer ferreux (Fe²⁺)
- et d'une autre composante paramagnétique (S).

Pour ajuster la série de spectres, cette composante peut être considérée : soit comme une raie unique, avec un déplacement isomérique correspondant à des ions de Fe³⁺, soit comme un doublet avec un déplacement isomérique correspondant à une phase carbure qui serait alors superparamagnétique. L'attribution définitive de l'élément central sera discutée ultérieurement. Le tableau B.10 rassemble les valeurs des paramètres obtenus pour les phases ferromagnétiques.

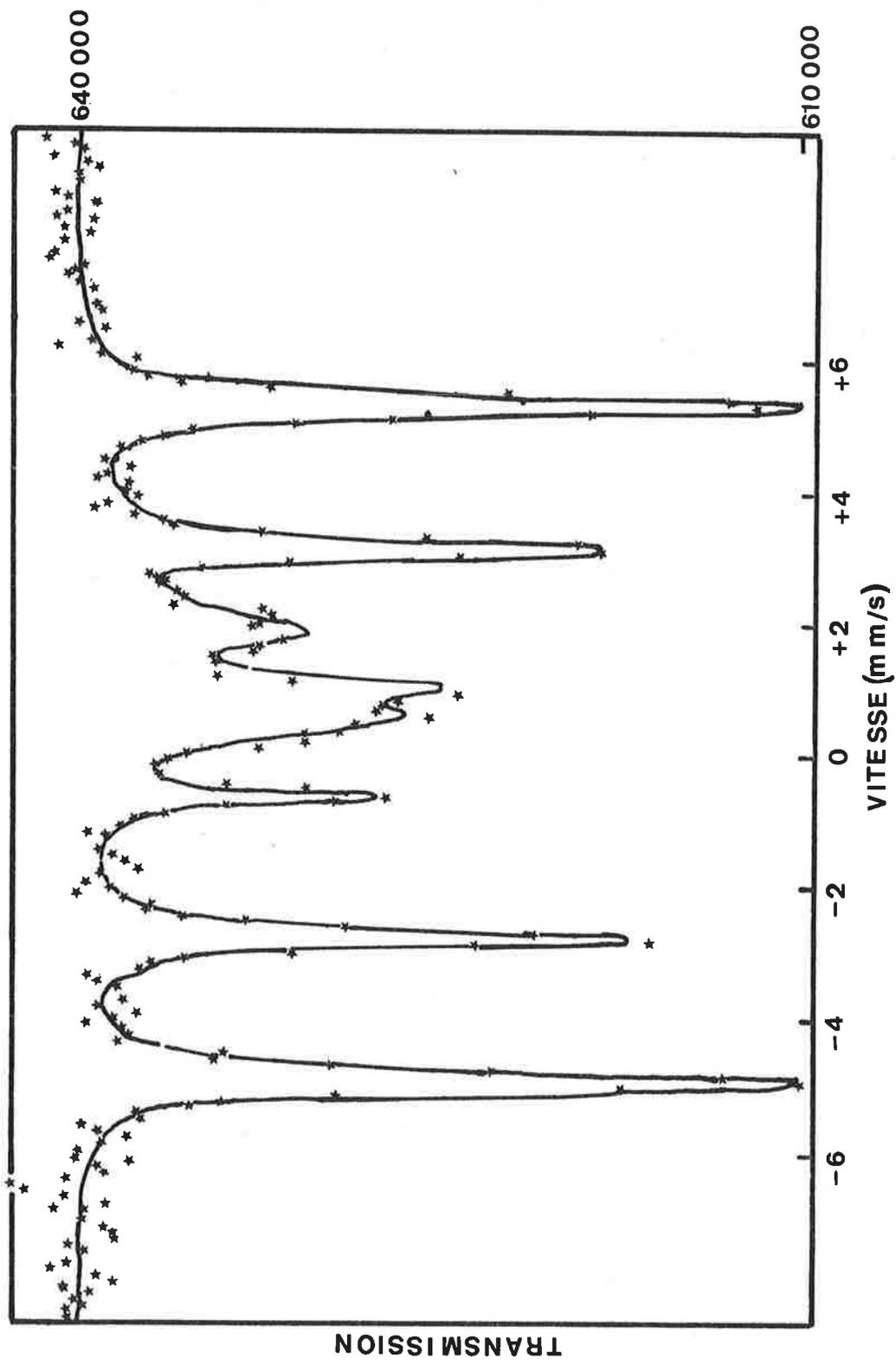


Figure B.24 : Spectre Mössbauer du catalyseur Fe/Al₂O₃ après réduction par hydrogène (18 h à 600°C).

TABLEAU B.10

T (°C)	Temps de réaction	Fer métallique				Carbure de fer				ferromagnétique			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
		δ	$\Gamma/2$	H_{int}	%	δ	$\Gamma/2$	H_{int}	%	δ	$\Gamma/2$	H_{int}	%
250°C	30 mn	0,15	0,15	313,0	19,1	0,35	0,19	204,7	8,1	0,36	0,25	141,1	42,2
"	1 h	0,14	0,13	312,8	11,9	0,33	0,17	205,0	7,5	0,36	0,26	140,0	49,7
"	2 h	0,07	0,15	313,9	3,9	0,32	0,11	209,3	6,5	0,36	0,27	138,7	58,2
"	3 h	0,08	0,15	313,7	3,4	0,34	0,13	208,0	6,3	0,37	0,27	138,1	58,7
"	4 h					0,34	0,14	201,6	5,8	0,39	0,28	136,8	62,5
"	5 h					0,36	0,15	204,0	5,2	0,38	0,27	136,1	63,4
"	6 h					0,34	0,13	206,8	4,1	0,38	0,27	135,9	62,5
"	21 h					0,43	0,13	200,4	2,8	0,38	0,26	132,3	64,0
"	22 h					0,36	0,13	202,7	2,2	0,38	0,25	132,6	62,3
21°C	22 h					0,56	0,33	235,4	4,4	0,54	0,24	172,6	54,3

(a) δ : déplacement isomérique, par rapport au NPS, en mm/s

(b) $\Gamma/2$: demi-largeur de raie, en mm/s

(c) H_{int} : champ magnétique interne, en kOe

(d) % : pourcentage du spectre.

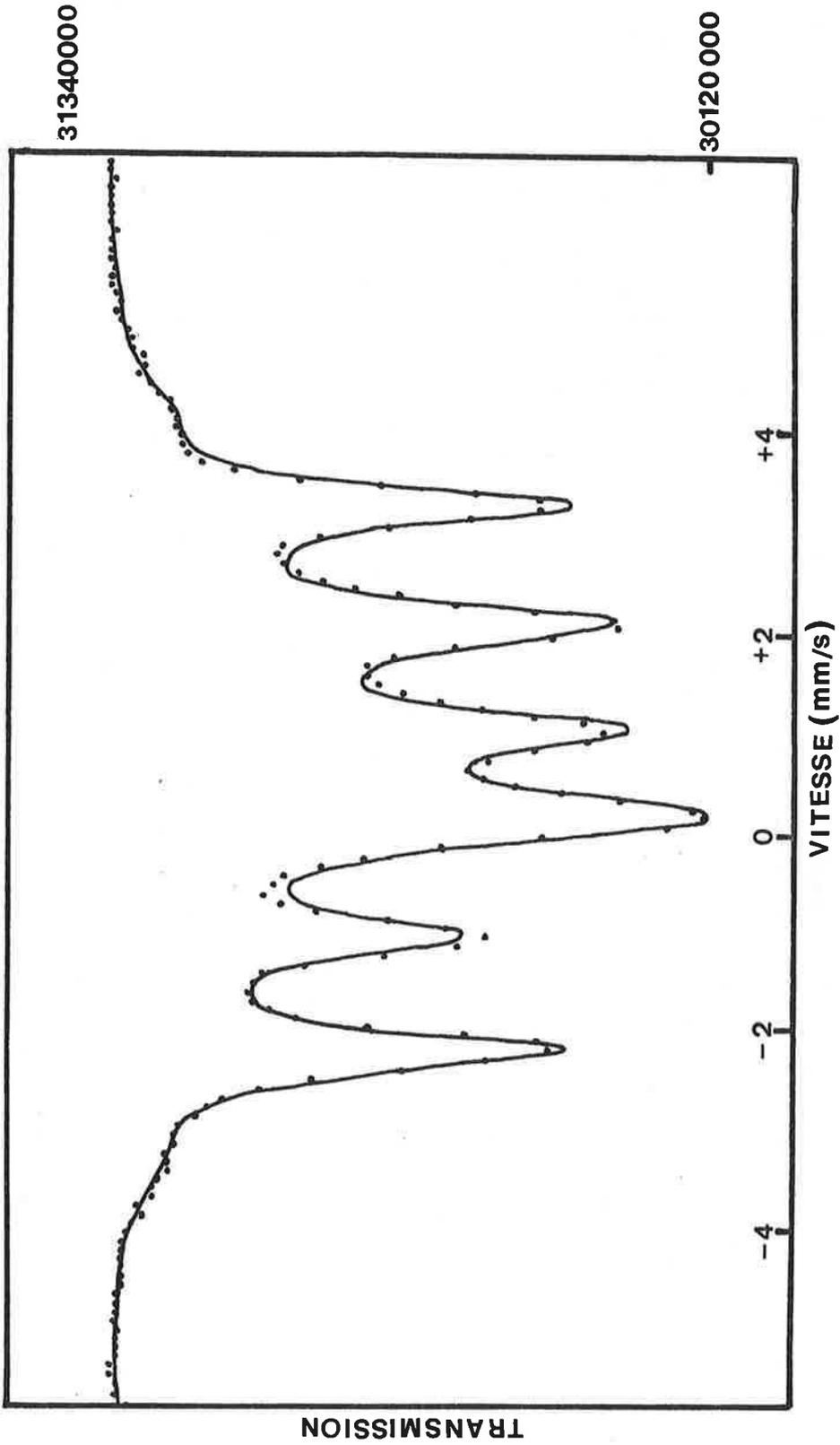


Figure B.25 : Spectre Mössbauer à la température ambiante du catalyseur $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ après 20 heures de réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 250°C (cf. tableaux B.10 et B.12).

La phase de fer métallique a complètement disparu à partir de 4 heures environ de réaction, à la précision près de l'ajustement. Pour rechercher une éventuelle phase de fer restant après les 20 heures de réaction, le spectre à 21°C a été acquis pendant 48 heures, le niveau hors absorption étant de l'ordre de 30 millions d'impulsions. L'ajustement du spectre est imparfait, probablement parce qu'avec une telle précision, l'écart par rapport à la forme théorique de raie lorentzienne devient plus grand que l'erreur statistique de comptage et il faudrait pouvoir en tenir compte dans le calcul du spectre. La figure B.25 montre le spectre et le meilleur ajustement qui ait été obtenu (les paramètres concernant la phase carbure figurent dans le tableau B.10.

Pour lever l'indétermination sur l'interprétation de l'élément central (espèce Fe^{3+} ou carbure superparamagnétique), il est nécessaire de faire une étude à basse température (cf. paragraphe A.2.b.4). Lors d'études antérieures (1), le spectre à 4 K avait été mesuré sur un catalyseur carburé après ~ 20 heures de réaction, puis remis à l'air. Ce spectre comporte une phase oxyde (Fe_3O_4) qui représente environ 20 % du spectre. Pour rechercher si l'oxydation du fer s'était produite effectivement durant la synthèse Fischer-Tropsch, il était nécessaire de mesurer le spectre à 4 K sur un catalyseur carburé non remis à l'air. Comme l'ont montré Amelse et al. (30) en étudiant leur passivation, ces carbures sont facilement oxydés par remise à l'air. Nous avons donc transféré un échantillon sous boîte à gants du réacteur du test catalytique, où il avait été carburé pendant 20 heures, dans un porte-échantillon scellé. Le spectre à 4 K alors mesuré est représenté sur la figure B.26 ; il ne présente pas de composante Fe_3O_4 . Pour l'ajustement du spectre à 4 K, il faut tenir compte dans la phase paramagnétique, d'une composante de fer ferrique provenant du porte-échantillon en dural, superposée au doublet de fer ferreux. Les paramètres correspondant à la phase ferromagnétique sont donnés dans le tableau B.11.

TABLEAU B.11

Carbure ferromagnétique								
δ	$\Gamma/2$	H_{int}	%		δ	$\Gamma/2$	H_{int}	%
0,67	0,26	251,3	10,5		0,68	0,25	188,2	62,0

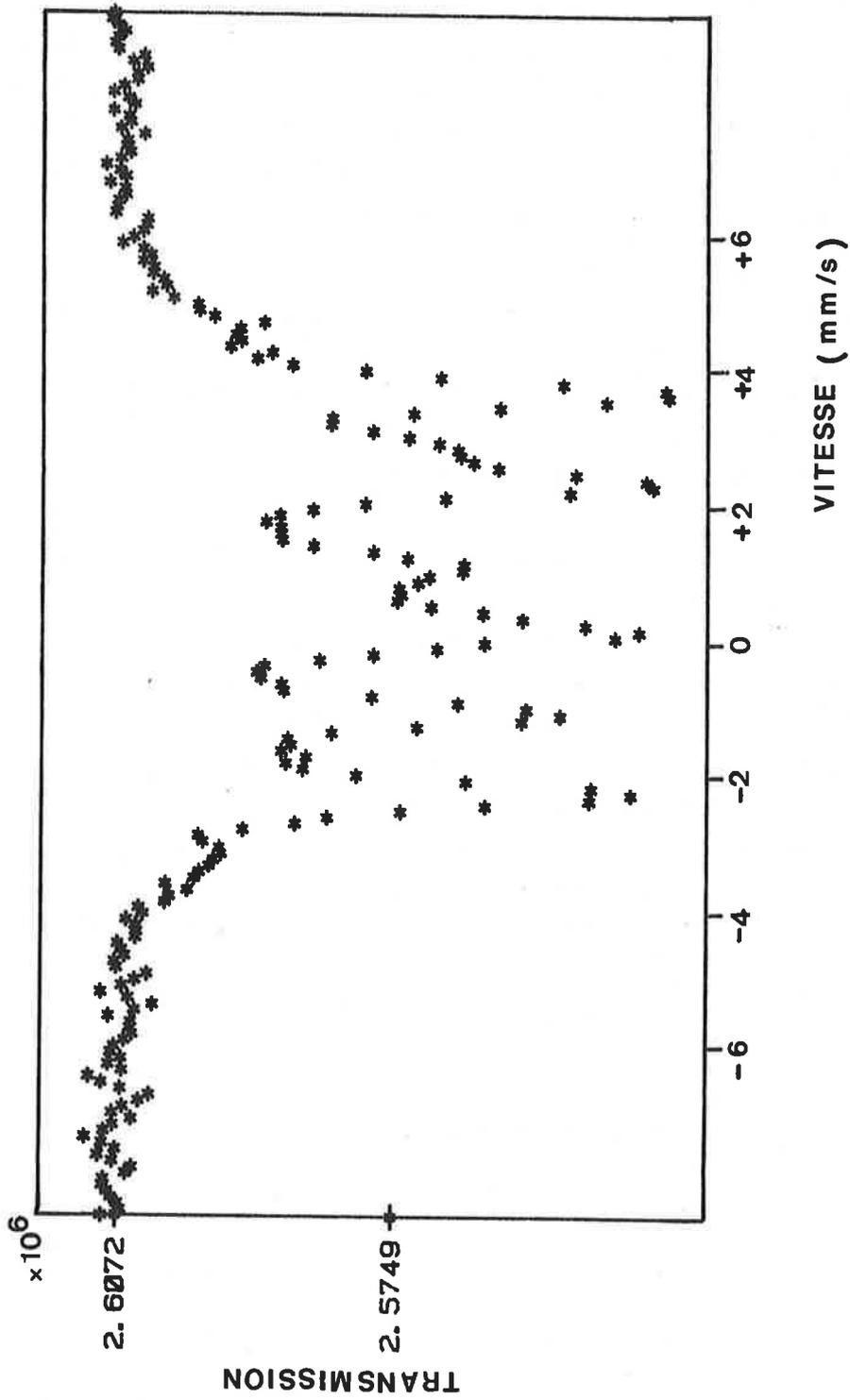


Figure B.26 : Spectre Mössbauer à 4 K du catalyseur Fe/Al₂O₃ après 20 heures de réaction H₂ + CO à 250°C (cf. tableau B.11).

Les spectres du catalyseur en cours de réaction (figure B.23) doivent alors être ajustés avec l'hypothèse d'une phase carbure superparamagnétique, ce qui donne les paramètres du tableau B.12 pour la décomposition en doublets de l'élément central. Alors que la quantité de carbure superparamagnétique augmente en fonction du temps de réaction, celle de la phase de Fe^{2+} n'est pas modifiée. L'évolution du catalyseur étant rapide en début de réaction, il était intéressant d'étudier plus précisément l'apparition de la phase carbure. Ainsi, des expériences séparées ont été réalisées en "trempant" le catalyseur après 15 et 30 minutes de réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 250°C , et en mesurant les spectres à la température ambiante. Les spectres et leur ajustement sont représentés à la figure B.27, et les paramètres sont donnés dans le tableau B.13. Les différences constatées entre ces spectres et ceux qui ont été enregistrés in situ (Tableau B.10) seront discutées ultérieurement.

Un essai analogue sur un catalyseur $\text{Fe}(\text{Cr})/\text{Al}_2\text{O}_3$ donne les résultats qui sont consignés dans les tableaux B.14 et B.15. Ce catalyseur présente en réaction catalytique un comportement voisin de celui du catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$; de plus aucun effet d'alliage entre le fer et le chrome n'a été mis en évidence sur les spectres. On observe une légère différence sur la vitesse de carburation par rapport au catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Dans les tableaux B.10 et B.14, on constate que la valeur du champ magnétique $H_{\text{int}} \approx 138 \text{ kOe}$ correspondant au carbure de fer diminue en fonction du temps de réaction. Cette variation est montrée sur la figure B.28. Elle sera discutée ultérieurement.

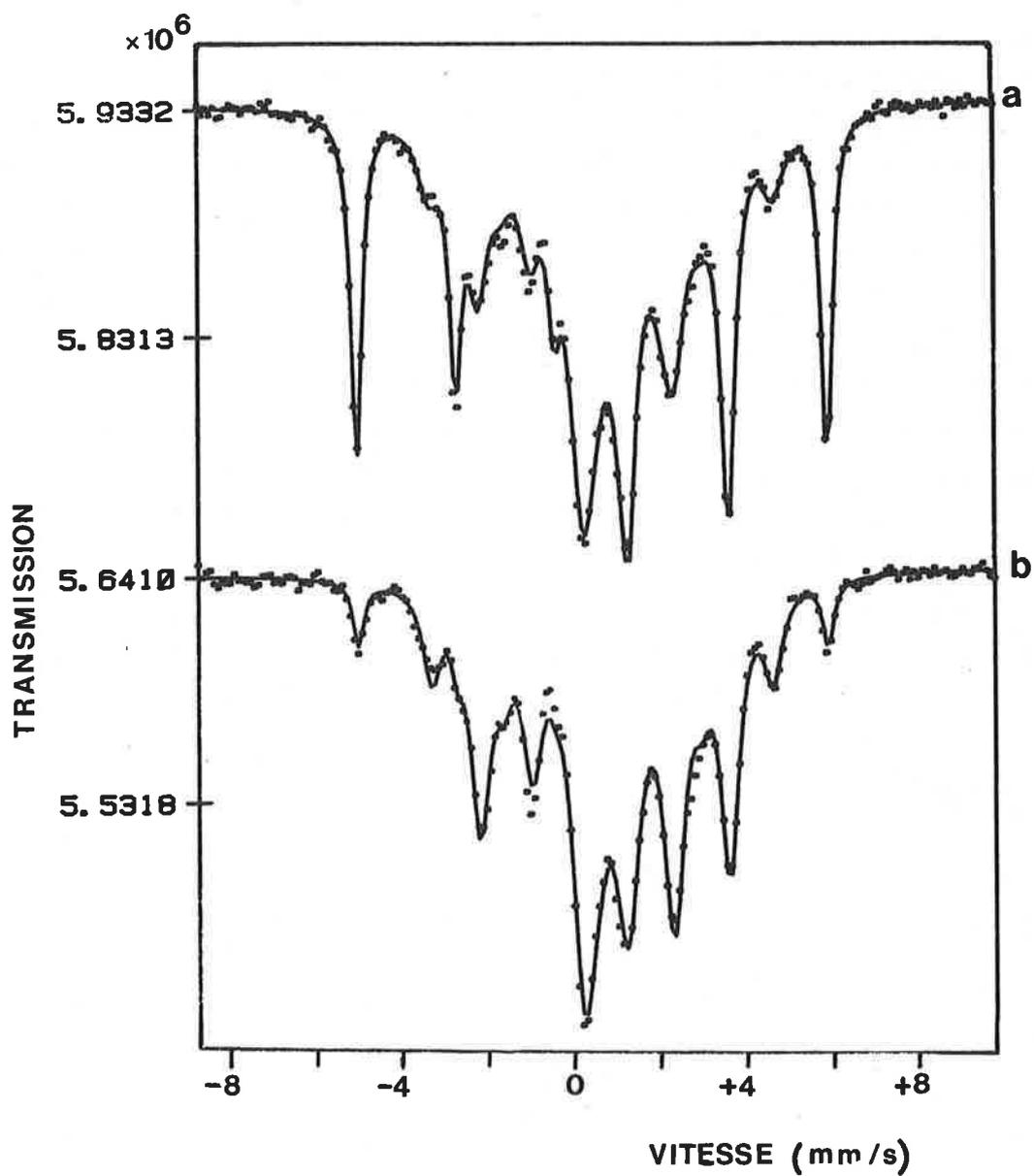


Figure B.27 : Spectres Mössbauer à la température ambiante du catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après 15 min. (a) et 30 min. (b) de réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 250°C (cf. tableau B.13).

TABLEAU B.12

T (°C)	Temps de réaction	Carbure superparamagnétique			doublet Fe ²⁺			
		δ	Γ/2	S.Q. %	δ	Γ/2	S.Q. %	
250°C	30 min	0,28	0,11	0,55	1,15	0,40	1,44	26,5
"	1 h	0,31	0,12	0,59	1,13	0,39	1,42	26,3
"	2 h 40	0,33	0,18	0,56	1,13	0,40	1,42	24,8
"	3 h 10	0,34	0,18	0,54	1,13	0,41	1,40	25,5
"	4 h 40	0,32	0,13	0,54	1,09	0,43	1,36	25,3
"	5 h 10	0,34	0,15	0,54	1,10	0,41	1,34	23,9
"	6 h 40	0,30	0,17	0,50	1,13	0,43	1,23	24,9
"	21 h	0,37	0,20	0,54	1,14	0,42	1,29	23,1
"	22 h	0,38	0,20	0,57	1,09	0,44	1,32	25,5
21°C	22 h	0,53	0,29	0,98	1,13	0,38	1,65	19,1

TABLEAU B.13

T (°C)	Temps de réaction	Fer métallique			c a r b u r e f e r												
		δ	$\Gamma/2$	H_{int} %	δ	$\Gamma/2$	H_{int} %	δ	$\Gamma/2$	H_{int} %	δ	$\Gamma/2$	S.O. %				
21°C	15 minutes	0,30	0,16	333,6	29,6	0,50	0,30	244,4	11,1	0,55	0,28	177,2	23,6	0,58	0,35	1,0	18,9
21°C	30 minutes	0,30	0,15	332,8	6,4	0,50	0,25	242,0	14,0	0,55	0,28	176,6	41,2	0,70	0,43	0,78	24,1

TABLEAU B.14

T (°C)	Temps de réaction	fer métallique			carbure de fer ferromagnétique									
		δ	$\Gamma/2$	H_{int} %	δ	$\Gamma/2$	H_{int} %	δ	$\Gamma/2$	H_{int} %	δ	$\Gamma/2$	H_{int} %	
250°C	30 min	0,14	0,14	313,2	0,26	0,23	202,5	0,34	0,28	138,6	0,34	0,28	138,6	35,1
"	1 h 40	0,13	0,14	313,4	0,31	0,23	205,6	0,37	0,26	138,9	0,37	0,26	138,9	46,1
"	2 h 40	0,13	0,16	313,3	0,32	0,18	197,3	0,37	0,29	136,8	0,37	0,29	136,8	48,6
"	4 h	0,14	0,14	314,0	0,28	0,16	207,3	0,39	0,26	135,8	0,39	0,26	135,8	49,1
"	5 h	0,16	0,11	314,4	0,26	0,13	208,3	0,37	0,27	135,0	0,37	0,27	135,0	51,5
"	6 h 15	0,12	0,14	313,5	0,29	0,14	204	0,38	0,27	134,3	0,38	0,27	134,3	51,8
"	7 h 30	0,13	0,14	316,2	0,30	0,14	204	0,40	0,27	134,8	0,40	0,27	134,8	52,0
"	22 h				0,29	0,14	197	0,37	0,25	132,0	0,37	0,25	132,0	55,9
21°C	22 h				0,63	0,22	218,9	0,55	0,24	173,8	0,55	0,24	173,8	52,0

TABLEAU B.15

T (°C)	Temps de réaction	carbure superparamagnétique			doublet Fe ²⁺				
		δ	I/2	S.Q. %	δ	I/2	S.Q. %		
250°C	30 min	0,39	0,13	0,58	4,3	1,1	0,32	1,29	23,6
"	1 h 40	0,31	0,15	0,52	6,1	1,1	0,41	1,30	27,1
"	2 h 40	0,35	0,18	0,52	7,6	1,1	0,37	1,3	25,5
"	4 h	0,36	0,18	0,53	8,7	1,1	0,38	1,3	26,4
"	5 h	0,38	0,20	0,55	10,3	1,1	0,37	1,35	26,2
"	6 h 15	0,34	0,17	0,54	9,8	1,1	0,42	1,32	28,9
"	7 h 30	0,35	0,19	0,57	9,7	1,1	0,42	1,28	28,7
"	22 h	0,33	0,23	0,50	13,4	1,1	0,44	1,22	29,4
21°C	22 h	0,50	0,25	0,93	13,3	1,2	0,41	1,68	25,9

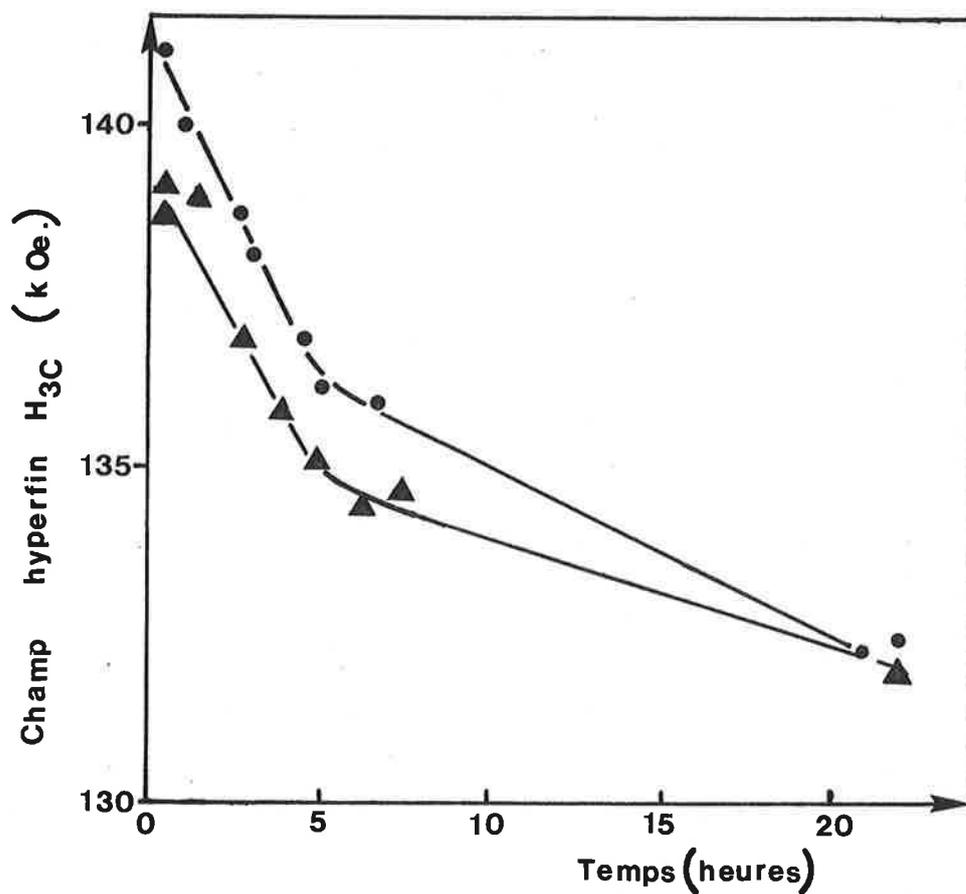


Figure B.28 : Variation du champ magnétique interne ($H \sim 138$ kOe) du carbure de fer à 250°C en fonction du temps de réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$: catalyseurs $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (●) et $\text{Fe}(\text{Cr})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (▲).

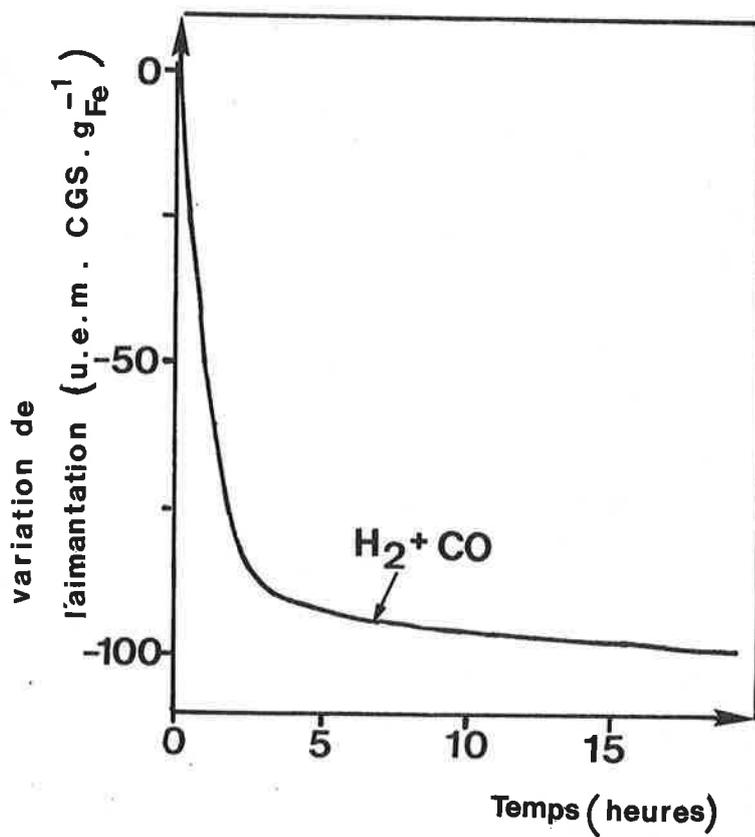


Figure B.29 : Variation de l'aimantation du catalyseur Fe/Al₂O₃ en fonction du temps de réaction H₂ + CO (200 Torr) à 250°C.

a.2. Mesures de magnétisme

La mesure (in situ) de la variation de l'aimantation en fonction du temps de réaction $H_2 + CO$ à $250^\circ C$ conduit à la courbe de la figure B.29 (20). L'expérience est réalisée en régime statique avec une pression de 200 torr. Après une diminution très rapide, entre 0 et 4 heures, la variation de l'aimantation tend vers une limite asymptotique de l'ordre de -100 u.e.m. (CGS) par g de fer, compatible avec la transformation du fer en carbure ferromagnétique.

L'analyse thermomagnétique du catalyseur carburé en régime dynamique dans le réacteur du test catalytique ($250^\circ C$, $H_2:CO = 1:1$, ~ 20 heures de réaction) a été réalisée selon deux protocoles expérimentaux différents ; les résultats sont représentés sur la figure B.30.

La courbe A, réalisée sous 300 torr d'un mélange $H_2 + CO$ (1:1), montre l'existence d'une température de Curie $T_C \approx 380^\circ C$. Au refroidissement il y a une nouvelle température de Curie vers $200^\circ C$. Les légères variations d'aimantation qui apparaissent vers 300 et $450^\circ C$ traduisent une modification partielle du carbure de fer, probablement du fait de la réactivité de la surface avec CO et H_2 .

La courbe B a été réalisée sous un vide résiduel de 10^{-7} torr et montre que le carbure de fer se décompose à partir de $\sim 350^\circ C$ pour donner finalement du fer métallique (courbe de refroidissement). L'extrapolation de la partie initiale de la courbe B donne une valeur de température de Curie voisine de celle déterminée par la courbe A. L'interprétation de ces résultats sera donnée au cours de la discussion sur les phases de carbures de fer.

a.3. Diffraction des rayons X

Les clichés de rayons X effectués sur des catalyseurs Fe/Al_2O_3 usagés (après 20 heures de réaction à $250^\circ C$) présentent généralement, en plus des raies dues à l'alumine, des raies qui pourraient correspondre aux structures déterminées par Hofer (31) pour un carbure ϵFe_2C (h.c.p.) et par Barton et Gale (32) pour un carbure Fe_2C (pseudo-hexagonal). La différence essentielle entre ces deux déterminations réside dans le fait que Fe_2C présente des raies dédoublées, avec des distances interréticulaires légèrement supérieures à celles du carbure ϵFe_2C (raies simples).

Bien que les clichés obtenus sur les catalyseurs Fe/Al_2O_3 usagés soient plutôt en faveur de la structure proposée par Barton et Gale, nous avons tenté d'apporter une confirmation en réalisant un enregistrement au moyen du goniomètre. La figure B.31 représente la partie de l'enregistrement où il n'y a pas de raie

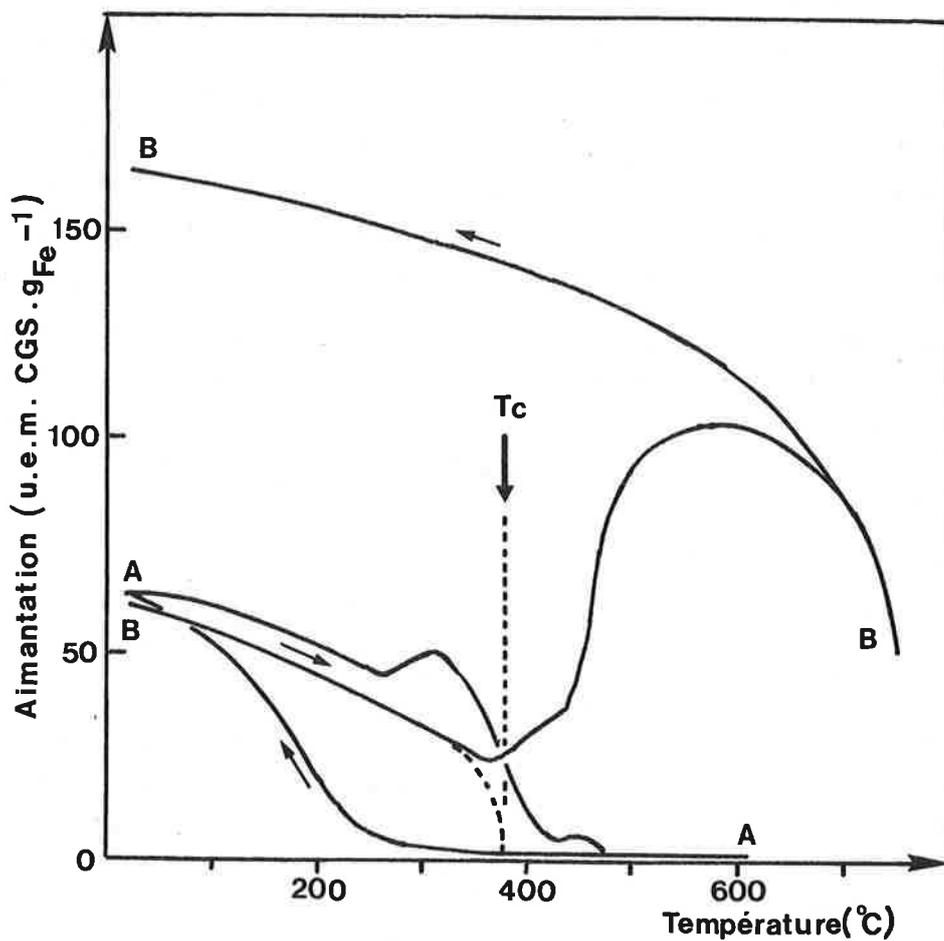


Figure B.30 : Analyse thermomagnétique du catalyseur Fe/Al₂O₃ après réaction H₂ + CO pendant 20 heures à 250°C. Courbe A : sous 300 Torr d'un mélange H₂ + CO (1:1). Courbe B : sous un vide de 10⁻⁷ Torr. Vitesse de montée de température : 8°C/min.

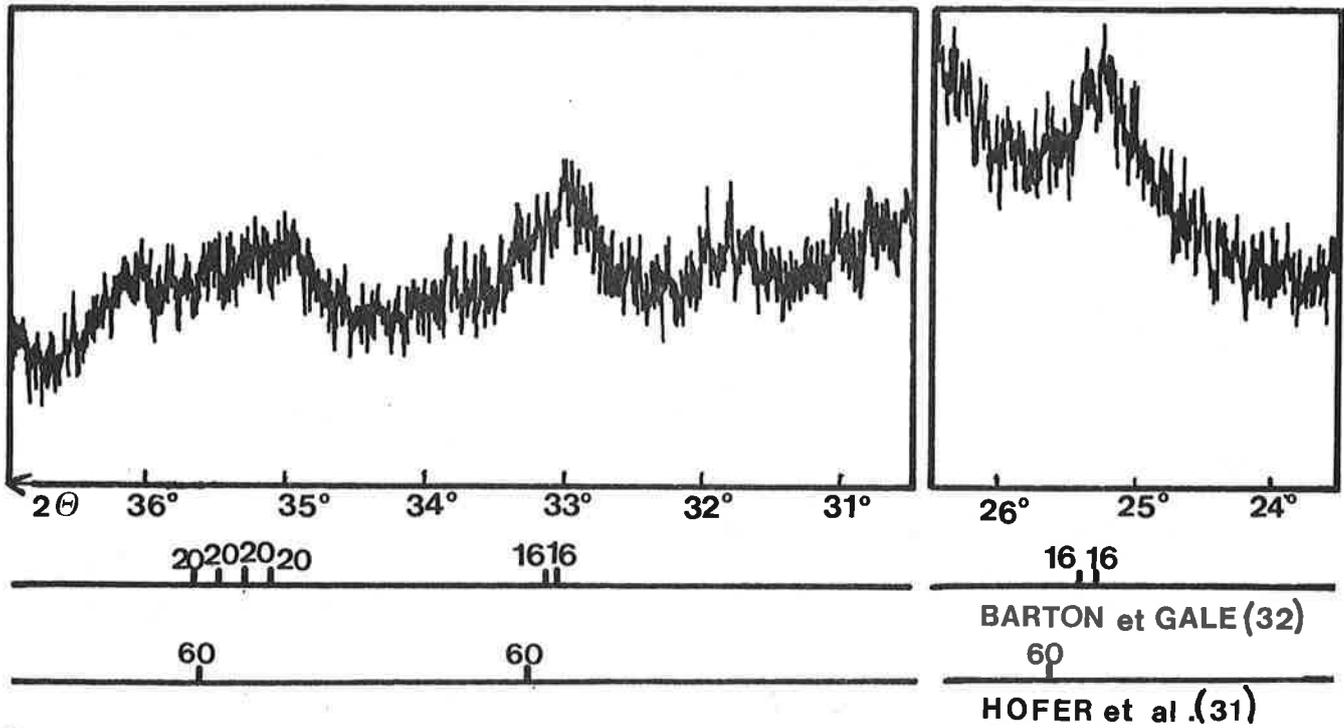


Figure B.31 : Extraits du spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon de catalyseur Fe/Al₂O₃ après 20 heures de réaction H₂ + CO à 250°C (anode Mo). Comparaison avec les caractérisations de Barton et Gale (ref. 32) et Hofer (ref. 31).

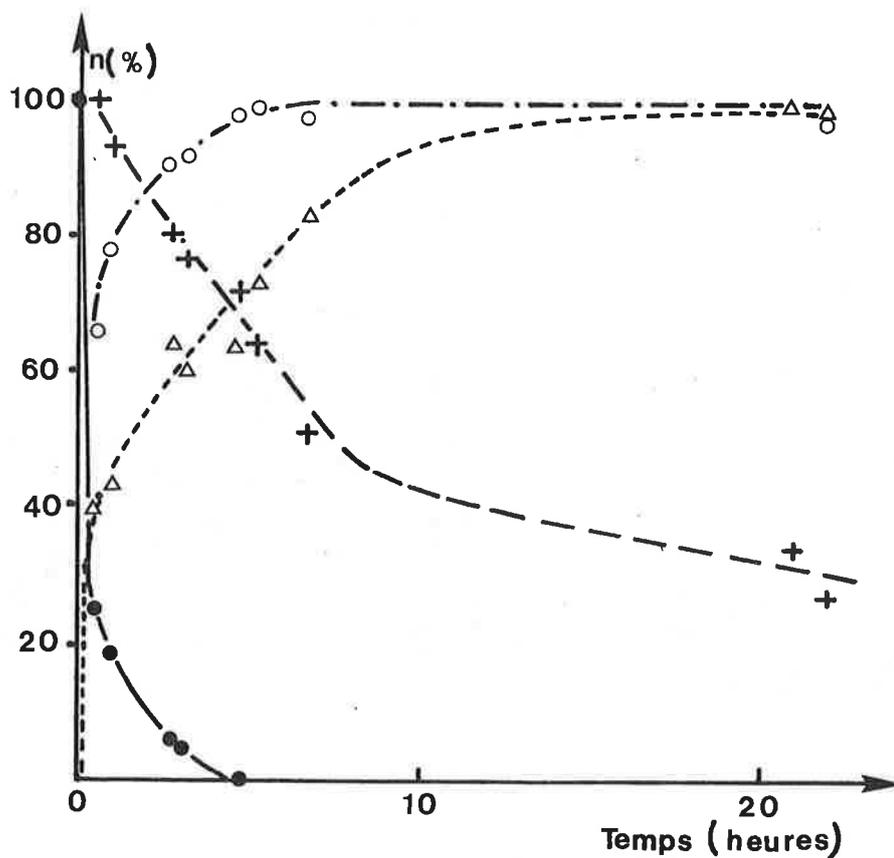


Figure B.32 : Evolution des différentes phases de fer dans le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 250°C : fer métallique (●—●), carbure de fer (---+--- : $H_{\text{int}} \approx 205 \text{ kOe}$ et O---O : $H_{\text{int}} \approx 138 \text{ kOe}$; Δ-----Δ carbure superparamagnétique).

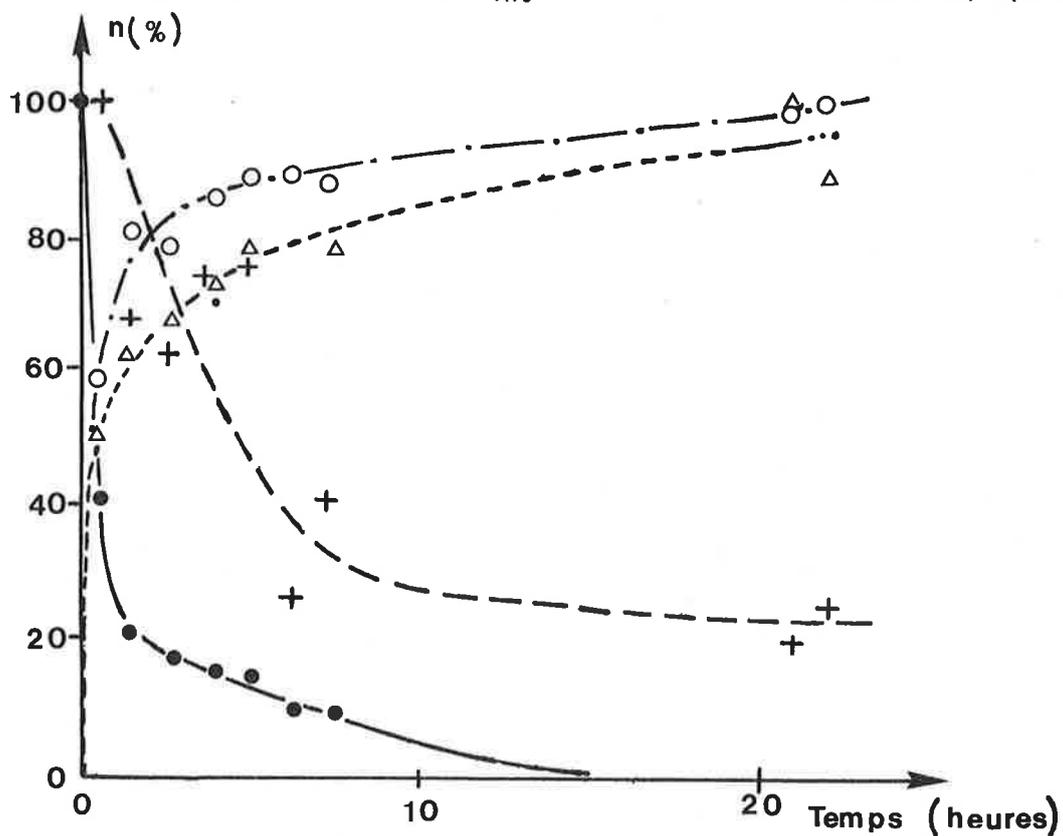


Figure B.33 : Evolution des différentes phases de fer dans le catalyseur $\text{Fe}(\text{Cr})/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 250°C (voir symboles figure B.32).

due à l'alumine. Bien que les intensités soient faibles, il apparaît que l'ensemble des trois éléments à 25,25°, 33° et 35,25° doit être attribué à la structure pseudo-hexagonale de Barton et Gale.

a.4. Discussion

Les grandeurs "n", proportionnelles au nombre d'atomes de fer, correspondant au fer métallique, au carbure de fer et au fer ferreux, ont été calculées (équation A.29) à partir des spectres Mössbauer enregistrés en fonction du temps de réaction. Les figures B.32 et B.33 représentent leurs variations en fonction du temps dans le cas du catalyseur Fe/Al₂O₃ et du catalyseur Fe(Cr)/Al₂O₃ respectivement. La discussion suivante concerne l'interprétation de ces variations.

- FER METALLIQUE - -----

La variation relative de la quantité de fer métallique en fonction du temps de réaction est représentée en trait continu sur les figures B.32 et B.33 pour les catalyseurs Fe/Al₂O₃ et Fe(Cr)/Al₂O₃ respectivement. Le fer métallique n'est plus détecté à partir de 4 heures de réaction environ pour le catalyseur Fe/Al₂O₃, et après 7 heures de réaction pour le catalyseur Fe(Cr)/Al₂O₃. Il a été transformé en carbure de fer. La vitesse de disparition observée par spectroscopie Mössbauer est en accord avec la vitesse de diminution de l'aimantation en début de réaction (figure B.29). A partir des spectres des catalyseurs "trempés", et en estimant que le facteur Lamb-Mössbauer a varié dans un rapport ~ 0,76 entre l'ambiante et 250°C (équation A.7), on calcule qu'après 15 minutes de réaction seulement, environ 40 % du fer initial a déjà disparu. Cette valeur est probablement une limite supérieure, le refroidissement du catalyseur prenant quelques minutes avant d'atteindre une température en-dessous de laquelle l'activité catalytique est nulle. D'ailleurs, un calcul analogue à partir du spectre du catalyseur "trempé" après 30 minutes de réaction conduit à ~ 9 % du fer initial. Cette valeur se situe bien en-dessous de la courbe de la figure B.32, probablement pour la raison invoquée précédemment, et parce que chaque point de la courbe représente la moyenne d'une évolution dans le temps. La réalité physique doit se situer entre les deux points, vers ~ 20 % du fer initial.

En ce qui concerne le spectre en fin de réaction, mesuré à la température ambiante, lors de l'ajustement, l'introduction soit d'un sextet à l'emplacement du fer métallique, soit d'une raie unique correspondant à du fer métallique en phase superparamagnétique, a été tentée sans succès. Cela nous a conduits à confirmer qu'on ne détectait pas de fer métallique même en petites particules. Cependant, cela n'exclut pas la possibilité d'existence de plages de fer métal-

lique localisées à la surface, celles-ci ne pouvant être détectées par spectroscopie Mössbauer à cause de leur trop petite concentration due à la faible dispersion des grains dans le catalyseur. Même en très petites particules, on s'attend à un facteur de Lamb-Mössbauer comparable à sa valeur initiale, car il s'agit alors d'une inclusion dans une plus grosse particule. On peut alors estimer ne pouvoir détecter le fer métallique à moins de $\sim 1\%$ de sa teneur initiale.

- CARBURE DE FER -

α) Les carbures de fer en synthèse Fischer-Tropsch

Les carbures de fer formés au cours de la synthèse Fischer-Tropsch peuvent être classés selon leur structure en deux catégories :

- i) structure où les atomes de carbone occupent des sites octaédriques (notés dans la suite "carbures O."), tels que ϵ' Fe_{2,2}C, ϵ Fe₂C, Fe_xC.
- ii) structure où les atomes de carbone occupent des sites trigonaux prismatiques (notés dans la suite "carbures T.P."), tels que la cémentite (θ Fe₃C) et le carbure de Hägg (χ Fe₅C₂), dont la structure cristalline a été bien établie.

Celle des carbures O. est moins bien définie. La spectroscopie Mössbauer a été le plus souvent employée pour identifier les différentes phases de ces carbures. La plupart des auteurs ont utilisé les caractérisations des carbures ϵ' Fe_{2,2}C et ϵ Fe₂C de Maksimov et al. (33) et d'Arents et al. (34) par spectroscopie Mössbauer, de Barton et Gale (32) et Hofer et al. (31) par rayons X, et de Loktev et al. (35) par analyse thermomagnétique. Les structures et les températures de Curie relevées dans la bibliographie pour les carbures O. sont reportées dans le tableau B.16 ; le tableau B.17 rassemble les valeurs des champs magnétiques internes identifiés par spectroscopie Mössbauer pour les différents carbures O. formés par synthèse Fischer-Tropsch.

La difficulté de déterminer exactement l'arrangement des atomes de carbone dans le réseau de fer par diffraction des rayons X explique l'incertitude sur la structure du carbone ϵ (hexagonal ou pseudohexagonal), et la confusion qui ressort du tableau B.16. De plus on a rassemblé dans le tableau B.18 les données de la bibliographie concernant les carbures χ et θ (33) (36).

Comme l'indique le tableau B.17, le carbure ϵ a été caractérisé par trois champs magnétiques, groupés autour des valeurs ~ 240 , ~ 170 et ~ 130 kOe alors que le carbure ϵ' n'en posséderait qu'un seul vers 170 kOe.

TABLEAU B.16

Phase	Structure	T _c	Référence
$\epsilon\text{Fe}_2\text{C}$	h.c.p.	380°C	HOFER et al. J. Am. Chem. Soc. <u>71</u> (1949) 189 (ASTM n° 6-0670)
$\epsilon\text{Fe}_2\text{C}$	pseudo-hexagonal (monoclinique, Fe \sim h.c.p.)		BARTON and GALE Acta Cryst. <u>17</u> (1964) 1460 (ASTM n° 17897)
ϵ	carbure de transition entre ϵ' (h.c.p.) et χ (monoclinique)	\sim 450°C	MAKSIMOV et al. Kinet. Katal. <u>15</u> (1974) 1293.
$\epsilon'\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ $\epsilon\text{Fe}_2\text{C}$		\sim 450°C 380°C	LOKTEV et al. Kinet. Katal. <u>13</u> (1972) 1042.
$\epsilon\text{Fe}_2\text{C}$ $\epsilon'\text{Fe}_{2,2}\text{C}$	h.c.p. transition entre h.c.p. et χ	380°C 450°C	UNMUTH et al. J. Catal. <u>63</u> (1980) 404
$\epsilon'\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ $\epsilon\text{Fe}_2\text{C}$	h.c.p. transition entre h.c.p. et χ	\sim 450°C 380°C	RAUPP et DELGASS J. Catal. <u>58</u> (1979) 348

TABLEAU B.17

Phase	Catalyseur	T (K)	H _{int} (kOe.)	intensités relatives	stoechiométrie calculée *	Référence
ε	fer fondu	300	130±6 170±3 237±5	0,15 0,61 0,24	Fe _{2,21} C (2,18-2,30)	MAKSIMOV et al. Kinet. Katal. 15 (1974) 1293 ARENTS et al. Fiz. Metal. Metalloved 36 (1973) 277
ε	10 Fe/SiO ₂ (100 Å) 3,3 H ₂ /CO 40 min. à 250°C	300	136,1 172,4 241,2	0,13 0,59 0,28	Fe _{2,24} C (2,21-2,32)	RAUPP et DELGASS J. Catal. 58 (1979) 348
ε + ε'	10 Fe/SiO ₂ (74 Å) 3,3 H ₂ /CO 6 h à 250°C	300	134,0 172,6 243,0	0,05 0,87 0,08	Fe _{2,06} C (2,05-2,09)	id.
ε	10 Fe/MgO 3,3 H ₂ /CO 4 min à 250°C	300	134,1 173,6 239,0	0,14 0,57 0,29	Fe _{2,25} C (2,21-2,33)	id.
ε'	10 Fe/SiO ₂ (60 Å) 3,3 H ₂ /CO 6 h à 250°C	300	172,5	1	Fe ₂ C	id.
ε'	fer fondu	300	170	1	Fe ₂ C	ARENTS et al. Fiz. Metal. Metalloved 36 (1973) 277

Suite TABLEAU B.17

Phase	Catalyseur	T (K)	H _{int}	intensités relatives	stoechiométrie calculée *	Référence
ε'	5 Fe/SiO ₂	77	189±1	1	Fe ₂ C	AMELSE et al. J. Phys. Chem. <u>82</u> (1978) 558 AMELSE et al. J. Phys. Chem. <u>85</u> (1981) 2484
		300	173±1	1		
		4	191 1	1		
ε' + "carbure"	2,5 h à 250°C dans 3 H ₂ /CO	300	173±3 241±3			id.
ε'	10 Fe/Al ₂ O ₃ 1 H ₂ /CO à 250°C 20 h	4	184	1	Fe ₂ C	NAHON et al. J. Phys. Colloq. <u>41</u> (1980) C1-339
		300	173,5	1		
ε	idem 2,5 h 19 h	523	136		Fe ₂ C	NAHON et al. Magn. Res. Colloïd. Interf. Sci. (1980) 377 NAHON, thèse, (Lyon) 1979
			196			
			131			
ε' + Fe _x C	Fe/TiO ₂ /CaO 1 H ₂ /CO à 240°C 48 h	300	173±2 < 275	1		NIEMANTSVERDRIET et al. J. Phys. Chem. <u>84</u> (1980) 3363
ε' + "Fe _x C"	4,5 Fe/V3G	300	176 ~ 240	major.		JUNG et al. J. Catal. <u>76</u> (1982) 208
ε'	5 Fe/C1	300	160,8	1	Fe ₂ C	id.

* le calcul de la stoechiométrie est décrit ultérieurement.

TABLEAU B.18

Phase	structure	T _c	champs magnétiques à 22°C	
			H _{int} (kOe)	intensité relative
χFe ₅ C ₂	monoclinique	230°C	I 184 ± 3	2
			II 222 ± 3	2
			III 110 ± 6	1
θFe ₃ C	orthorhombique	210°C	I 208	1
			II 206	2

Le carbure Fe_xC a été introduit par Niemantsverdriet et al. (37) pour expliquer l'existence d'une distribution de champs hyperfins jusqu'à ~ 275 kOe ; ils l'attribuent à une phase mal cristallisée intermédiaire entre αFe et un carbure de structure donnée.

A partir de données de la bibliographie G. Le Caer et al. (38) ont remarqué que les carbures εFe₂₋₃C obtenus en métallurgie à partir d'alliages fer-carbone, présentent seulement deux champs magnétiques hyperfins vers ~ 250 ± 10 et ~ 173 ± 5 kOe (à la température ambiante). L'étude structurale de ces carbures par différents auteurs montre que les atomes de fer ont une symétrie h.c.p. ou approximativement h.c.p., et que les atomes de carbone peuvent avoir un arrangement hexagonal ou orthorhombique. Dans ηFe₂C (orthorhombique), chaque atome de fer a trois atomes de carbone premiers voisins. Dans Fe_{2+x}C, chaque atome de fer peut avoir en principe entre 0 et 3 atomes de carbone premiers voisins. L'égalisation du nombre des liaisons Fe-C et C-Fe entraîne, en prenant pour seule hypothèse la position du carbone en site octaédrique, l'équation suivante :

$$\frac{6}{2+x} = \sum_{n=0}^3 n p_n \quad (B.1)$$

où p_n est la probabilité pour qu'un atome de fer ait n atomes de carbone premiers voisins. Pour 0 < x < 1, on ne peut pas admettre un seul type d'environnement du fer.

D'autre part, il est généralement admis que la diminution de la valeur du champ hyperfin H dans les composés $Fe-X$ ($X = C, N, B$) est due à l'interaction entre les atomes de fer et les atomes métalloïdes voisins. Une corrélation linéaire entre H et n_X (nombre d'atomes x premiers voisins) a été établie par G. Le Caer et al. (38) et J.M. Dubois (39) selon la formule

$$H \approx H_0 - k_X n_X \quad \text{pour } X = C, N, B$$

et plus généralement selon :

$$H \approx 400 - 38,6 n_{\text{eff.}}$$

où $n_{\text{eff.}}$ est le nombre de coordination effectif du fer.

Nous avons donc pu attribuer aux deux champs magnétiques hyperfins correspondant aux carbures de type 0 les environnements des atomes de fer suivants :

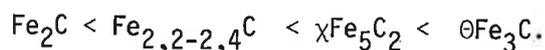
- pour $H_{2C} \approx 240$ kOe, deux atomes de carbone premiers voisins,
- pour $H_{3C} \approx 170$ kOe, trois atomes de carbone premiers voisins.

L'existence d'un troisième champ magnétique vers ~ 130 kOe dans ϵFe_2C a été mise en doute par Gridner et al. (40) et par Niemantsverdriet et al. (37) ; les spectres publiés par Arents et al. (34) ne présentent qu'une très faible contribution de la phase carbure avec une précision insuffisante. De plus, les spectres de Raupp et Delgass (41) peuvent être ajustés aussi bien avec seulement les deux champs hyperfins H_{2C} et H_{3C} (42). Les spectres du catalyseur Fe/Al_2O_3 obtenus lors d'études antérieures (1) ont également été ajustés avec seulement deux champs magnétiques, de même que les spectres obtenus dans l'étude présente. Le champ magnétique interne vers 130 kOe est en fait caractéristique de χFe_5C_2 . L'analyse des spectres de Niemantsverdriet et al. (37) fait intervenir la superposition des carbures Fe_XC et $\epsilon' Fe_{2,2}C$ (et χFe_5C_2). Enfin Jung et al. (43) ont également noté la formation de carbures avec deux champs magnétiques, dont les valeurs correspondent à H_{2C} et H_{3C} , qu'ils attribuent à la superposition de Fe_XC et ϵ' .

En toute logique ces carbures devraient donc présenter seulement deux sextets. La dispersion des valeurs des champs magnétiques ainsi que l'élargissement des raies peut provenir de l'existence de lacunes en carbone, d'alliage, d'une distribution de teneur en carbone pour différentes tailles de particules, d'excitations collectives magnétiques, enfin de l'arrangement des atomes de carbone. Ces effets suffisent à expliquer l'existence de la distribution de champs jusqu'à ~ 275 kOe du carbure noté Fe_XC .

En supposant que les facteurs de Lamb-Mössbauer soient égaux pour chaque site de fer, la teneur moyenne en carbone a été estimée à partir de l'intensité relative des deux sous-spectres H_{2C} et H_{3C} en utilisant l'équation (B.1). Les valeurs ainsi calculées de la stoechiométrie sont données dans le tableau B.17 (avant-dernière colonne). Il en ressort que le carbure noté $\epsilon\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$ correspond en réalité à la stoechiométrie Fe_2C , et que le carbure noté $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ a en fait une stoechiométrie Fe_{2+x}C avec $0 < x < 0,4$.

Lorsque la teneur en carbone augmente, le carbure est moins stable ; la forme la plus stable étant la cémentite Fe_3C , on peut écrire la séquence suivante, par ordre de stabilité croissante :



Goodwin et Parravano (45) ont en effet trouvé une très grande rapidité d'hydrogénation des carbures " ϵ " par rapport aux carbures χ et θ . Les liaisons Fe-C sont donc beaucoup plus fortes dans les carbures T.P. que dans les carbures 0.

Les carbures 0. peuvent être stabilisés par différents effets, tels que l'existence de défauts structuraux, d'une taille de particule petite (41), d'une interaction avec d'autres éléments (Si, Al) ou avec un support (catalyseurs) (38). La transformation en carbure T.P. ($\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$) est facilitée par une élévation de température ou l'absence d'effets précédemment cités. Elle peut être décrite par le modèle d'Andersson (44). Les carbures T.P. pourraient vraisemblablement exister entre Fe_5C_2 et Fe_3C ; la proportion d'atomes de fer dans un environnement donné peut donc être différente de celle correspondant à la stoechiométrie des carbures χ et θ ; cela se traduit par des aires relatives différentes de celles normalement observées pour le carbure de Hägg. Cela a été effectivement observé par Raupp et Delgass (41). Une équation analogue à celle obtenue pour les carbures 0. peut être utilisée pour calculer la stoechiométrie $\text{Fe}_{2,5+y}\text{C}$ ($0 < y < 0,5$) (38).

En synthèse Fischer-Tropsch, la teneur moyenne en carbone dans les carbures 0. et T.P. dépendra des vitesses relatives d'hydrogénation et de diffusion des atomes de carbone.

β) Interprétation de nos résultats

Nous avons calculé cette teneur moyenne à partir des spectres mesurés en cours de réaction (Tableaux B.10 et B.14). On peut remarquer que les rapports des aires de sous-spectres H_{2C}/H_{3C} ne sont pas égaux entre 250°C, 20°C et 4 K. Les

différences sont trop grandes pour être expliquées par une variation différente du facteur de Lamb-Mössbauer avec la température pour les deux sites. Par contre cet effet témoigne d'une distribution de tailles de particules de carbure avec des concentrations en carbone variables. Dans la suite, les stoechiométries $Fe_{2+x}C$ calculées correspondent à la phase carbure ferromagnétique à 250°C.

La variation de x (dans $Fe_{2+x}C$) en fonction du temps de réaction ainsi calculé est représentée sur la figure B.34 pour les catalyseurs Fe/Al_2O_3 et $Fe(Cr)/Al_2O_3$. Au début de la réaction, le carbure formé a une stoechiométrie proche de $Fe_{2,2}C$. (spectres de la figure B.27 : $Fe_{2,23}C$ après 15 min. et $Fe_{2,20}C$ après 30 min.). Au fur et à mesure que le fer métallique disparaît le carbure s'enrichit progressivement en carbone et la stoechiométrie tend vers Fe_2C . Cet effet peut également être visualisé sur les figures B.32 et B.33 par l'augmentation du nombre d'atomes de fer à trois carbones premiers voisins (H_{3C}) parallèlement à la diminution de ceux qui ont deux carbones premiers voisins (H_{2C}).

La figure B.35, qui représente la valeur de H_{3C} en fonction de x montre qu'il existe une assez bonne corrélation linéaire entre les points expérimentaux. La décroissance de la valeur de H_{3C} avec x peut être interprétée :

- soit par une diminution de la température de Curie (T_C),
- soit par une diminution de la taille des particules de carbure.

D'après le tableau B.15, on aurait une variation de T_C contraire, car pour Fe_2C (noté dans le tableau " $\epsilon Fe_{2,2}C$ "), $T_C \approx 450^\circ C$ et pour $\sim Fe_{2,2}C$ (noté dans le tableau " ϵFe_2C ") $T_C \approx 380^\circ C$. Les mesures thermomagnétiques que nous avons effectuées sur un échantillon $\sim Fe_2C$ ont conduit à une valeur de T_C proche de $380^\circ C$ (figure B.30).

D'autre part les figures B.32 et B.33 montrent que la quantité d'atomes de fer participant au carbure superparamagnétique augmente en même temps que la quantité de carbure ferromagnétique. Ceci traduit l'existence d'une distribution de tailles de particules de carbure, dont une partie non négligeable est soumise à la relaxation superparamagnétique.

Nous avons noté également une augmentation importante de l'aire B.E.T. entre un catalyseur réduit et carburé. Bien que cette variation puisse être également due à un dépôt de carbone en surface, elle est en faveur d'une diminution de la taille moyenne des particules de fer ou de carbure de fer, comme s'il se produisait une fragmentation du catalyseur. Cet effet a d'ailleurs été observé par Dry sur des catalyseurs industriels à base de fer (46). Il pourrait être expliqué par les mêmes processus que ceux décrits par Dadyburjor (47) pour l'oxydation des métaux.

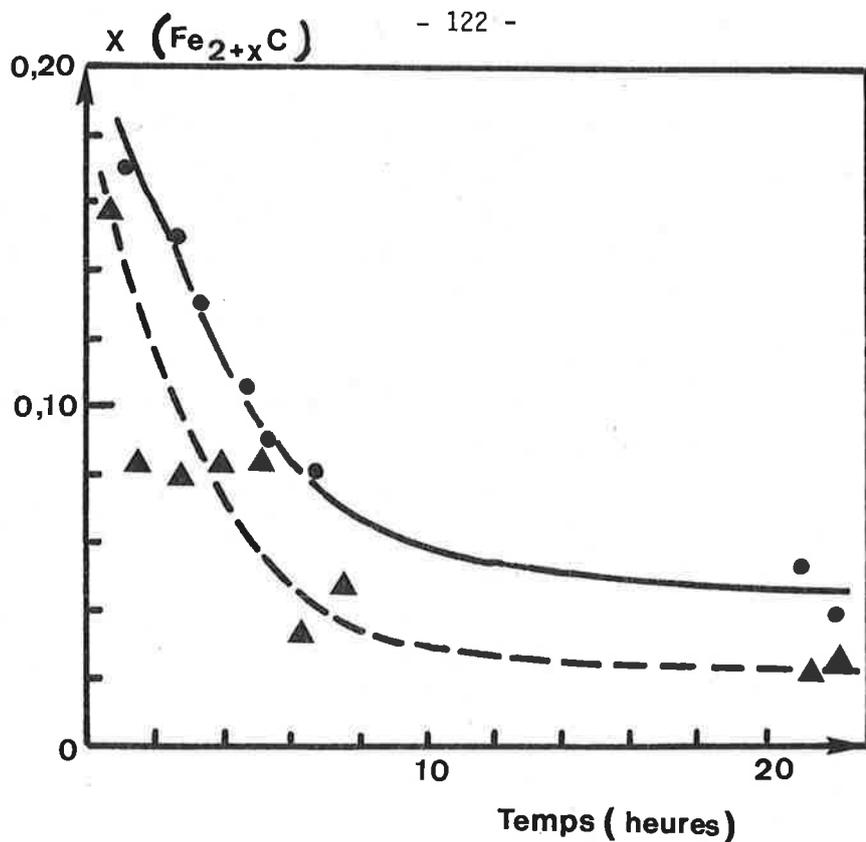


Figure B.34 : Variation de x dans le carbure Fe_{2+x}C formé au cours de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 250°C avec les catalyseurs $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (●) et $\text{Fe}(\text{Cr})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (▲).

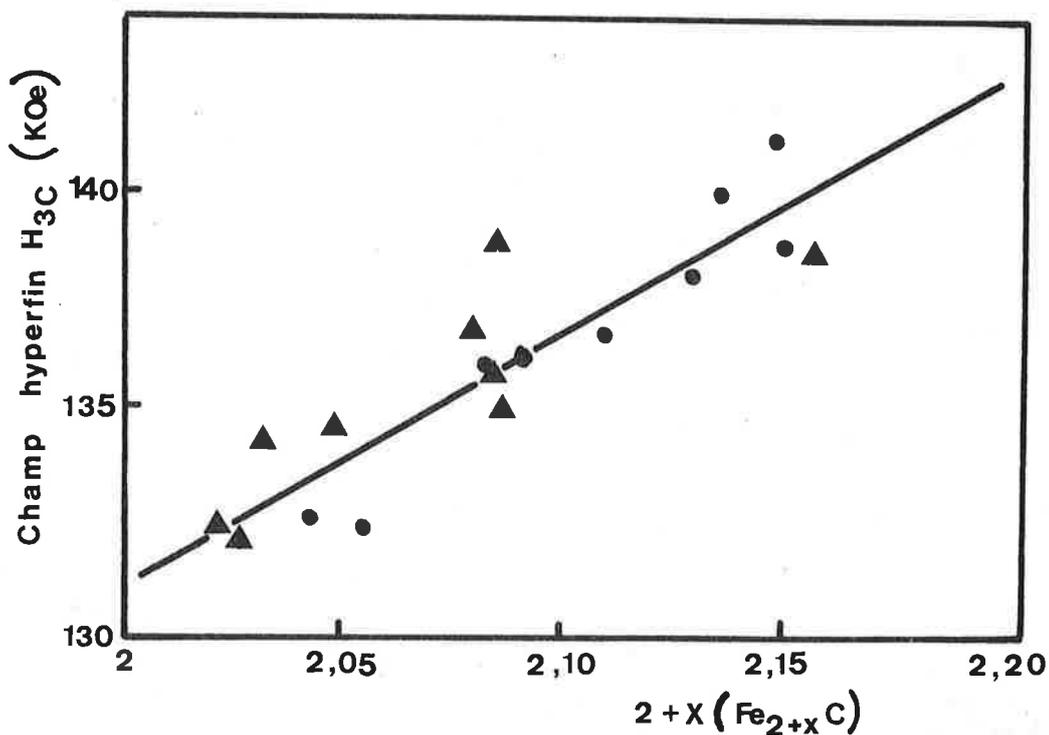


Figure B.35 : Corrélation entre le champ magnétique hyperfin H_{3C} du carbure Fe_{2+x}C et x pour les catalyseurs $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (●) et $\text{Fe}(\text{Cr})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (▲).

Afin de concrétiser l'interprétation selon la taille des particules, nous avons essayé d'évaluer l'ordre de grandeur de la variation du rayon moyen des particules (r_1 , r_2) en utilisant l'équation (A.27) du paragraphe A.2.b.4. La valeur de la constante d'anisotropie K peut être estimée à $\sim 10^5 \text{ J/m}^3$ d'après les déterminations de Mørup sur des particules de fer et d'oxyde de fer (48). Le calcul conduit à l'expression suivante (en supposant $H_0 \approx 142 \text{ kOe}$ à 250°C) :

$$\left| \frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r_2^3} \right| \approx 8 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$$

Cette équation est vérifiée par exemple pour les couples (r_1 , r_2) suivants : (∞ , 50 \AA), (100 \AA , 48 \AA) et (70 \AA , 45 \AA). Compte tenu des approximations faites, ce calcul montre que l'explication de la variation du champ magnétique interne H_{3C} par une variation de tailles de particules est très plausible.

- FER FERREUX -

Cette phase, présente dans le catalyseur à l'état "réduit", est pratiquement inchangée tout au long de la réaction (mêmes paramètres Mössbauer et aire spectrale). Elle a été précédemment attribuée à la wüstite Fe_{1-x}O (1) ; la valeur importante de la séparation quadrupolaire ($\sim 1,6 \text{ mm/s}$ au lieu de $\sim 0,5$ et $0,7 \text{ mm/s}$ pour Fe_{1-x}O) pourrait indiquer que cette phase existe à l'état de très petites particules. Mais elle pourrait également correspondre à des ions Fe^{2+} situés dans le réseau d'alumine. Etant donné qu'elle reste inchangée au cours de la réaction, cette dernière hypothèse est plus vraisemblable. Il n'existe pas suffisamment de données bibliographiques pour la confirmer. Elle est en accord avec la formation de solutions solides d'oxydes de fer et d'aluminium au cours de la préparation de catalyseurs du même type (49).

b. Réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$

b.1. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres sont obtenus suivant la même procédure que pour la réaction H_2/CO , après réduction à 600°C du catalyseur. La température de réaction est égale à 250°C et le rapport H_2/CO_2 à 1. L'acquisition a été réalisée pendant 1 h 30, mais la statistique est légèrement moins bonne du fait d'une décroissance d'activité de la source Mössbauer entre les deux expériences. Le spectre de fin de réaction

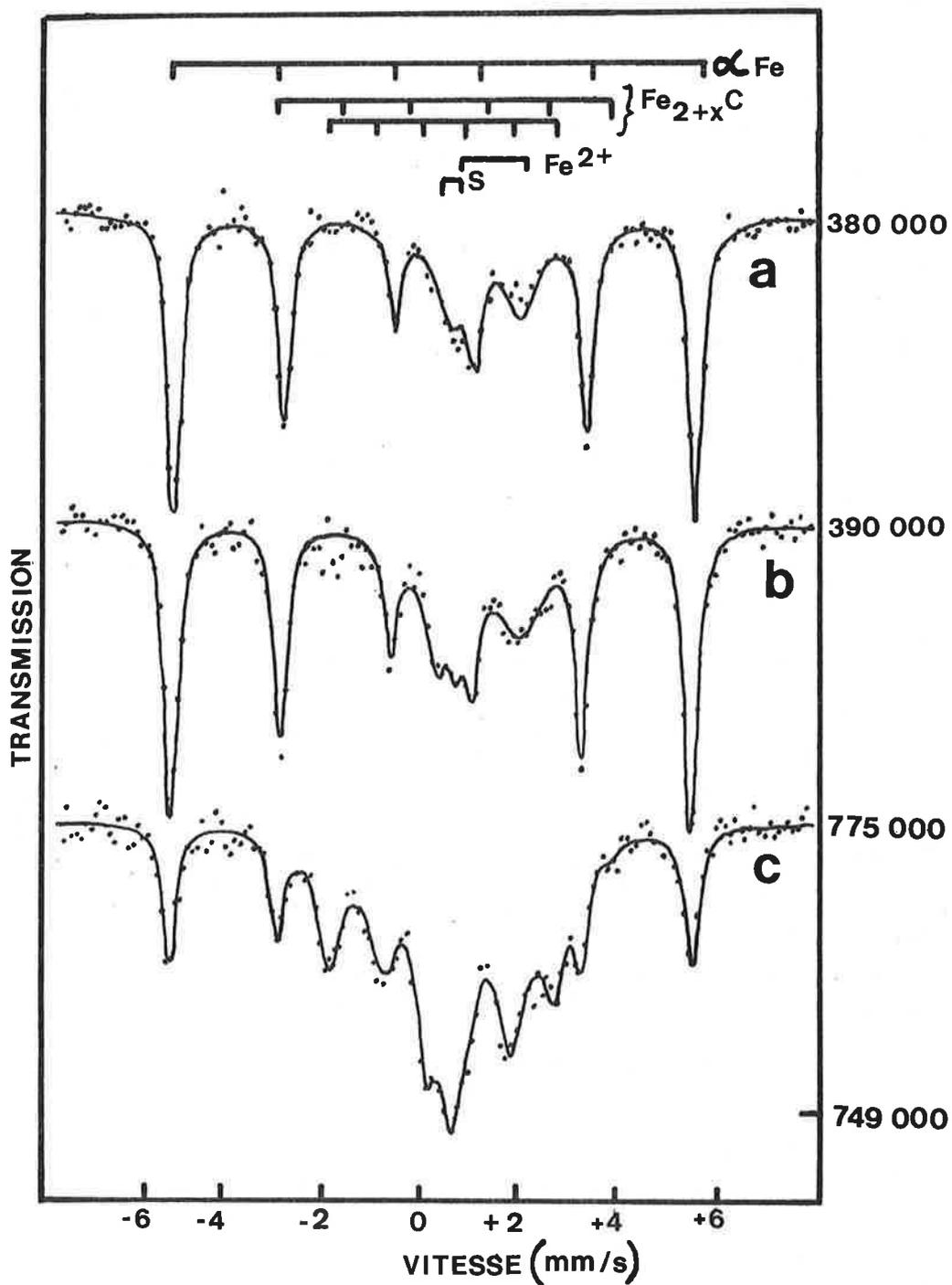


Figure B.36 : Evolution des spectres Mössbauer du catalyseur Fe/Al_2O_3 en cours de réaction $H_2 + CO_2$ à $250^\circ C$: (a) à 0 h ; (b) à 4 h ; (c) à 22 h (cf. tableau B.19).

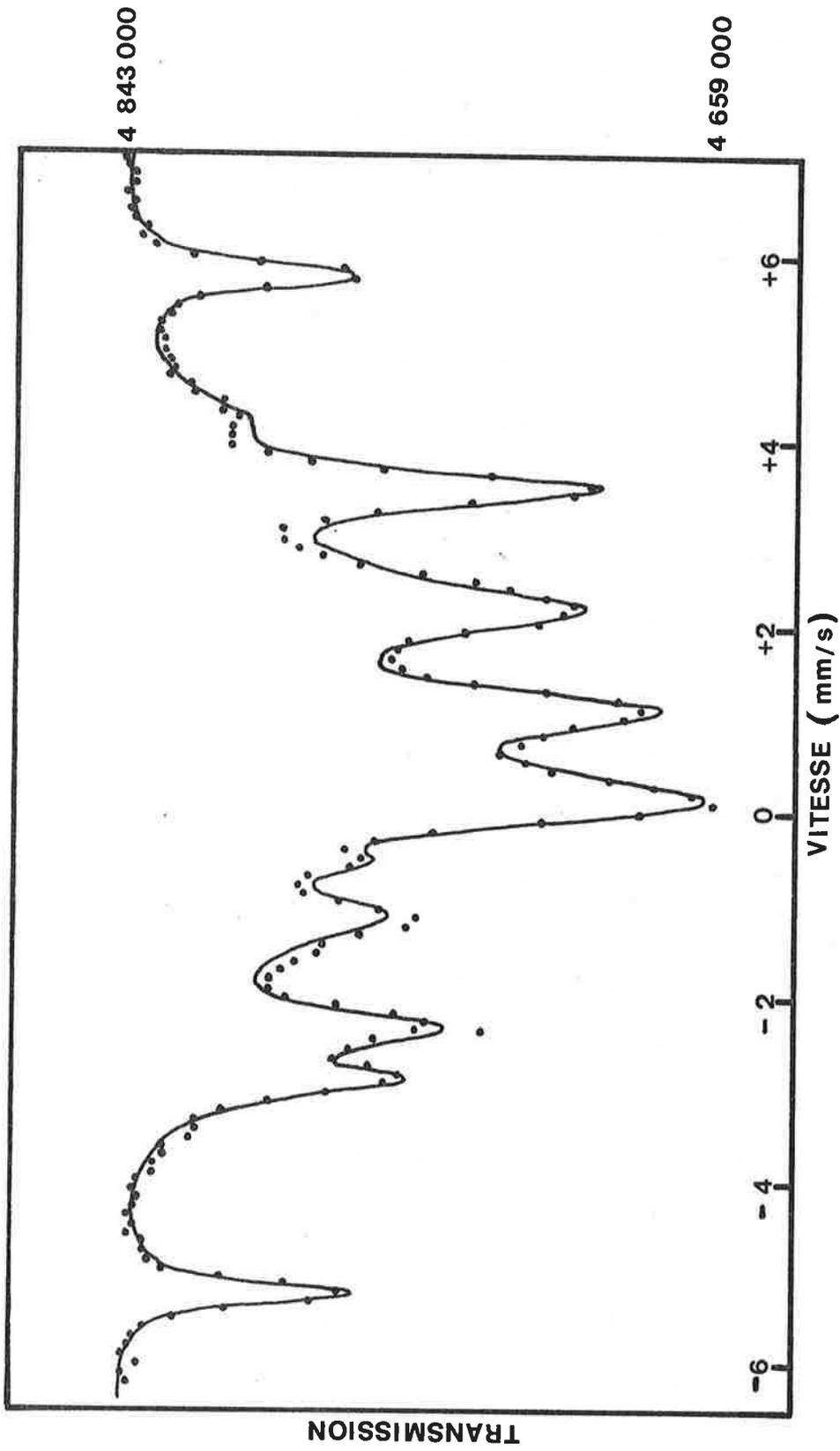


Figure B.37 : Spectre Mössbauer à la température ambiante du catalyseur $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ après 20 heures de réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ à 250°C (cf. tableau B.19).

TABLEAU B.19

T	Temps de réaction	Fer métallique		Carbure de fer				Fe ²⁺		
		δ	$\Gamma/2$ H _{int} %	δ	$\Gamma/2$ H _{int} %	ferromagnétique δ	H _{int} %	superparamagnétique δ	$\Gamma/2$ S.Q. %	S.Q. %
250°C	0	0,15	0,16 313,5 73,4							1,16 0,40 1,34 26,6
250°C	2 h 15	0,15	0,16 314,3 69,7							1,17 0,40 1,51 30,3
250°C	4 h	0,15	0,16 314,3 62,8					0,39	0,13 0,39 3,3	1,14 0,54 1,50 33,9
250°C	22 h	0,16	0,16 314,6 23,3	0,37	0,15 203,3 1,8	0,39	0,28 135,5 35,2	0,31	0,26 0,51 13,6	1,14 0,46 1,30 26,0
21°C	22 h	0,30	0,14 333,6 15,7	0,61	0,29 222,2 10,3	0,56	0,27 176,7 35,1	0,55	0,29 0,99 16,4	1,20 0,42 1,73 22,4

(plus de 20 heures) à température ambiante a un niveau (hors absorption) proche de 5 millions d'impulsions. La figure B.36 représente les spectres obtenus à 250°C (a) après réduction à 600°C, (b) à ~ 4 heures et (c) après 20 heures de réaction. Le spectre mesuré à température ambiante est représenté sur la figure B.37. Le tableau B.19 rassemble les paramètres obtenus lors de l'ajustement des spectres.

La différence la plus remarquable par rapport à la réaction H_2/CO est certainement la persistance du fer à l'état métallique après ~ 22 heures de réaction.

La phase carbure en sextets ferromagnétiques est très lente à apparaître, mais les ajustements des spectres à partir de ~ 2 heures de réaction sont compatibles avec une faible proportion de carbure superparamagnétique.

La quantité de fer ferreux varie en début de réaction aux dépens du fer métallique. La précision n'est cependant pas assez bonne à notre avis pour rendre exactement compte de variations réalistes. Celles-ci peuvent provenir en fait d'un artefact dans le calcul des spectres théoriques si la composante superparamagnétique de carbure présente des déviations par rapport à la forme théorique. L'aire relative du doublet de Fe^{2+} à 22 heures (250°C) est d'ailleurs retrouvée égale à celle du spectre avant réaction, avec un excellent accord des paramètres hyperfins.

On peut constater que la phase carbure présente les mêmes paramètres hyperfins que celle qui se forme dans la réaction H_2/CO . La discussion en a.4. reste donc valable, et le carbure obtenu à 21°C a la stoechiométrie $\sim Fe_{2,15}C$.

b.2. Mesures magnétiques

La figure B.38 représente la variation de l'aimantation au cours de la réaction H_2+CO_2 (trait plein) comparée à la réaction H_2+CO (pointillés). Les conditions expérimentales sont identiques dans les deux cas (cf. a.2.). Il est intéressant de noter que la diminution est beaucoup plus lente et moins importante avec la réaction H_2+CO_2 qu'avec la réaction H_2+CO . Ce résultat est en accord avec ceux de spectroscopie Mössbauer.

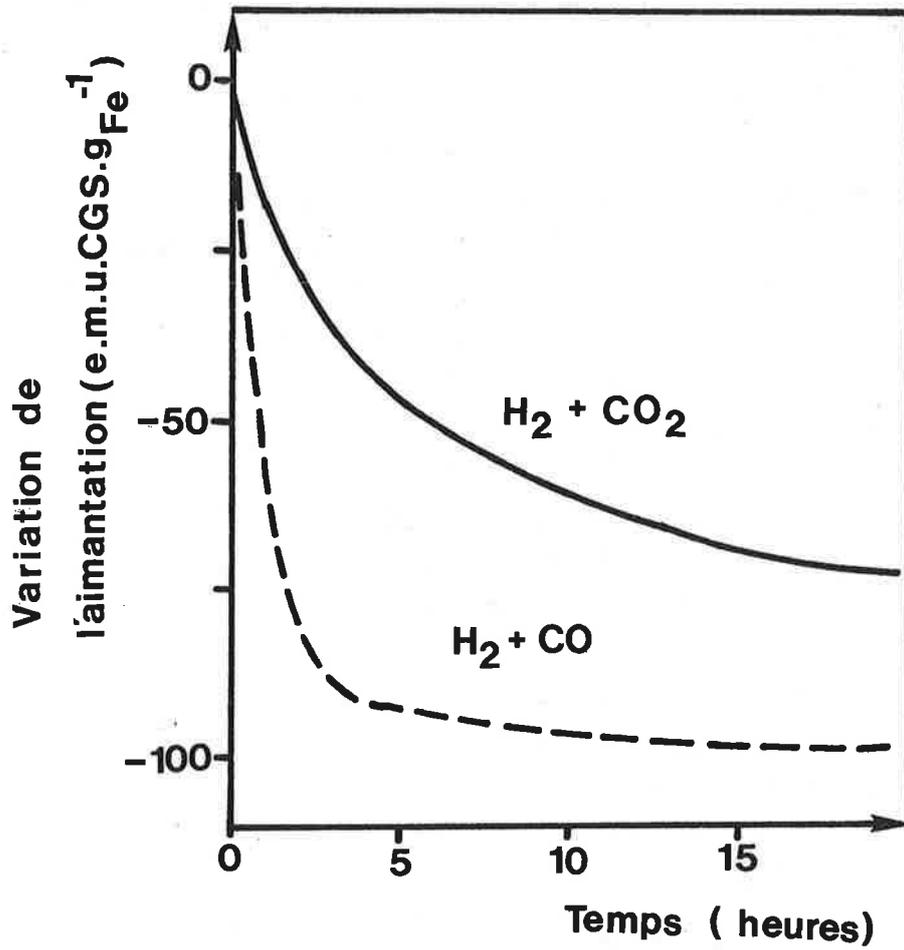


Figure B.38 : Variation de l'aimantation du catalyseur Fe/Al₂O₃ en fonction du temps de réaction H₂ + CO₂ (200 Torr) à 250°C (—). Comparaison avec la réaction H₂ + CO à 250°C (---).

c. Conclusions

Les conclusions essentielles qui ressortent de cette étude sont les suivantes :

- i) pour la réaction $H_2 + CO$, la carburation (volumique) du fer est très rapide, et s'accompagnerait d'une fragmentation. Il ne reste pas de fer métallique après 20 heures de réaction à $250^\circ C$. La diminution de x (dans $Fe_{2+x}C$) au cours du temps de réaction est analogue à celle de l'activité catalytique (figures B.32 et B.2). Cette analogie ne peut qu'inciter à considérer la carburation comme une cause du vieillissement du catalyseur.
- ii) pour la réaction $H_2 + CO_2$ à $250^\circ C$, la carburation volumique du fer est beaucoup plus lente qu'avec la réaction $H_2 + CO$; aucun carbure ferromagnétique n'est détecté avant ~ 4 heures de réaction. De plus, la carburation n'est pas complète après 20 heures de réaction. Ceci est en accord avec les interprétations du modèle en 3 étapes qui avaient été proposées en B.2. : initialement il se forme une couche d'oxyde superficiel qui empêche la carburation. Après élimination de cet oxyde, la carburation se produit, formant le même carbure que dans la réaction $H_2 + CO$, mais moins riche en carbone.

4 - CARACTÉRISATION DES ESPÈCES SUPERFICIELLES

Après avoir étudié l'évolution du fer (en volume), il était nécessaire de caractériser la surface du catalyseur dans les conditions de réaction. Nous avons donc tenté de définir la nature des espèces superficielles formées par l'interaction des réactifs avec la masse de contact, en utilisant la spectroscopie infra-rouge in situ. Nous avons associé à ces mesures des expériences de réduction (par hydrogène) en programmation de température (T.P.R.) du catalyseur après réaction afin de définir la réactivité des espèces présentes à la surface du catalyseur (et du carbure volumique). Avant de présenter les résultats obtenus, il est important de souligner que la surface BET de l'alumine représente 97 % de la surface totale du catalyseur réduit. En conséquence, la mise en évidence d'espèces superficielles en quantités importantes implique qu'elles sont probablement présentes sur le support, et qu'elles ne participent pas nécessairement à la synthèse des hydrocarbures.

a. Interaction de CO et CO₂ avec Fe/Al₂O₃

L'interaction de CO avec le catalyseur réduit à 600°C a été étudiée lors d'études antérieures par spectroscopie infra-rouge et thermodésorption programmée (T.P.D.) (cf. B.1.c) (50). Les spectres infra-rouge de CO adsorbé à 25°C (30 torr) montrent que CO s'adsorbe sous forme moléculaire selon deux manières :

- une adsorption, irréversible par mise sous vide, à la surface du fer métallique (bandes à 2008 et 2030 cm⁻¹ indiquant qu'il existe deux types de sites),
- une adsorption, réversible par mise sous vide, sur du fer ferreux (bandes à 2180 et 2160 cm⁻¹ superposées aux bandes de CO gazeux).

Par chauffage à 100°C sous 55 torr de CO, l'intensité des bandes de CO adsorbé sur le fer métallique diminue ; ces bandes disparaissent complètement après quelques heures de chauffage à 250°C. Le pic de CO observé vers 100°C sur les spectres de T.P.D. (cf. B.1.c., figure B.1) correspond à cette forme de CO adsorbé moléculairement sur le fer métallique. Le pic situé vers 400°C est attribué à du CO adsorbé dissociativement sur le fer métallique, cette forme conduisant à des liaisons Fe-C et Fe-O n'est pas visible par spectroscopie infra-rouge.

Enfin, après adsorption de CO sur l'alumine seule, on observe l'apparition de bandes vers 1600 et 1390 cm⁻¹ correspondant à des groupements formiates (51).

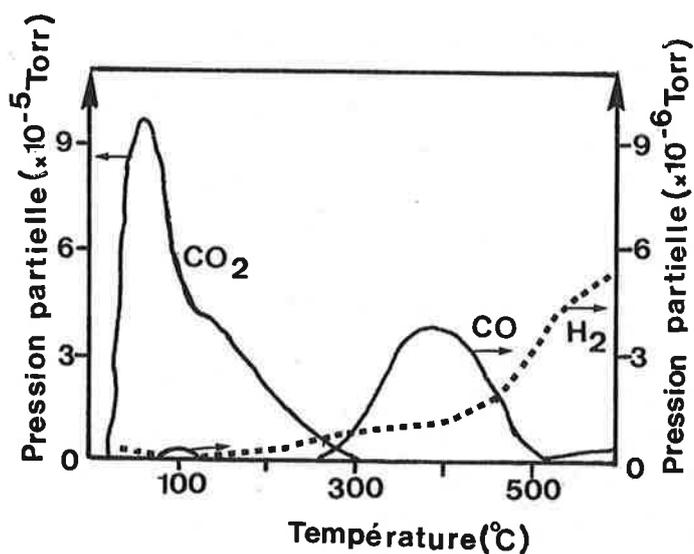


Figure B.39 : Spectres de thermodésorption programmée de H_2 , CO et CO_2 après adsorption de CO_2 (50 torr) à 25°C puis mise sous vide, par le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

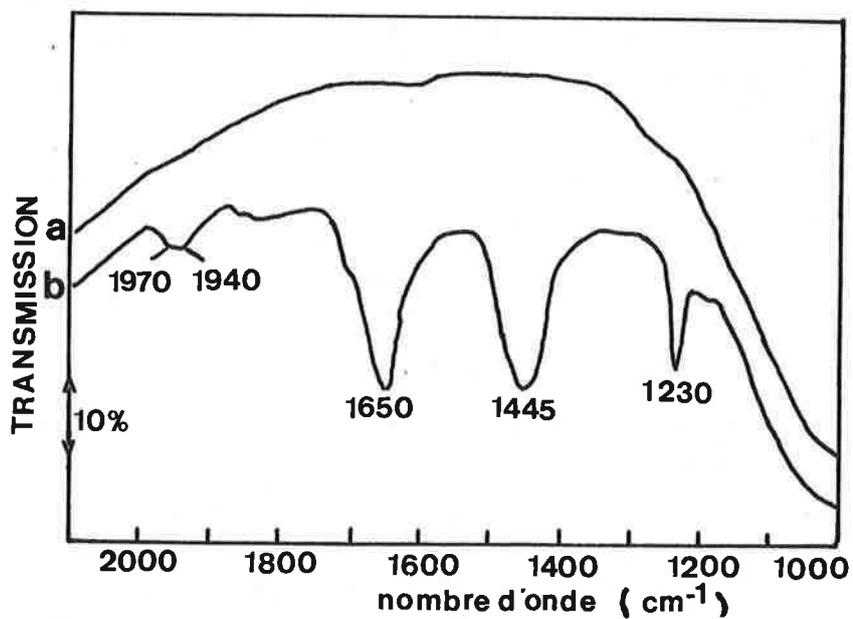


Figure B.40 : Spectres infra-rouge du catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$
(a) après réduction à 600°C , puis sous vide à 25°C
(b) après adsorption de CO_2 (130 torr) à 25°C .

Une étude analogue a été effectuée avec CO_2 à la place de CO .

La figure B.39 montre les spectres de thermodésorption programmée de H_2 , CO et CO_2 obtenus après adsorption de 50 torr de CO_2 à 25°C , puis mise sous vide. Le produit majoritaire est CO_2 , avec deux maxima vers 60 et 140°C ; il n'est plus désorbé à partir de 320°C . Pour les pics de masse 28, après correction du pic de CO issu de la fragmentation de CO_2 , il reste un pic très faible vers 100°C correspondant à CO adsorbé sous forme moléculaire. Un deuxième pic de CO , plus intense, est observé entre 300 et 500°C , semblable à celui obtenu à partir de l'adsorption de CO , et correspondant à une forme de CO dissocié à la surface du fer métallique.

L'étude de l'adsorption de CO_2 par spectroscopie infra-rouge a conduit aux spectres de la figure B.40. L'adsorption de 130 torr de CO_2 à 25°C entraîne la formation d'espèces hydrogénocarbonates (bandes à 1650 , 1445 et 1230 cm^{-1}) (52) et d'une forme de CO adsorbé moléculairement à la surface (bande ν_{CO} large entre 1970 et 1940 cm^{-1}) indiquant la dissociation partielle de CO_2 en CO . La comparaison des bandes hydrogénocarbonates avec les spectres obtenus pour l'adsorption de CO_2 sur l'alumine seule montre que cette adsorption a lieu uniquement sur le support, comme dans le cas d'un catalyseur $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (22).

Par chauffage à 100°C , l'intensité des bandes des hydrogénocarbonates augmente, tandis que celles de CO adsorbé diminuent ; à 200°C seules les bandes des hydrogénocarbonates sont observées.

b. Interaction de $(\text{H}_2 + \text{CO})$ et $(\text{H}_2 + \text{CO}_2)$ avec $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

L'étude a été abordée sous deux aspects :

- caractérisation d'espèces superficielles (T.P.R., spectroscopie infra-rouge)
- réactivité de ces espèces vis-à-vis de l'hydrogène (T.P.R.).

b.1. Résultats obtenus par T.P.R.

Les principaux produits détectés par T.P.R. sur les catalyseurs après réaction $(\text{H}_2 + \text{CO})$ ou $(\text{H}_2 + \text{CO}_2)$ sont l'eau et le méthane. Les quantités mesurées correspondent à une masse de catalyseur de 400 mg.

- Eau :

Les spectres de la concentration en eau sont représentés sur la figure B.41 pour la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$, et sur la figure B.42 pour la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$. Ces spectres peuvent être résolus en deux pics distincts dont la position est voisine de 250°C et 350°C , qui seront notés $\alpha\text{H}_2\text{O}$ et $\beta\text{H}_2\text{O}$ respectivement. Quand

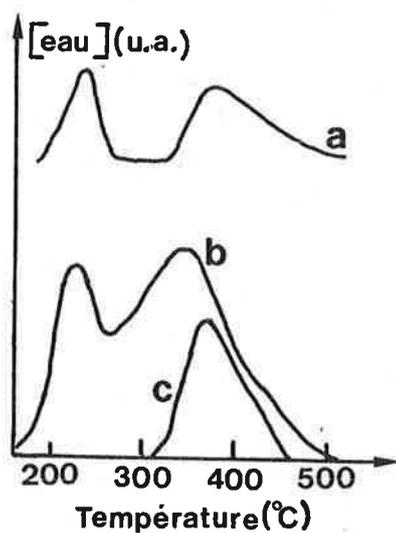


Figure B.41 : Spectres de l'eau formée par T.P.R. du catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 200°C (a), 250°C (b) et 275°C (c) pendant 20 heures.

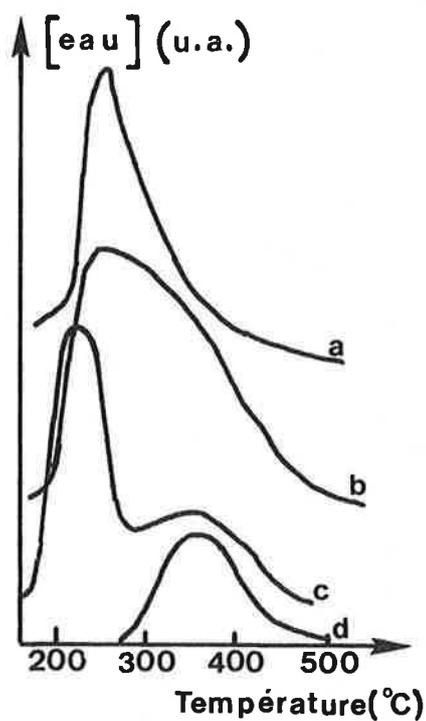


Figure B.42 : Spectres de l'eau formée par T.P.R. du catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ à 200°C (a), 225°C (b), 250°C (c) et 275°C (d) pendant 20 heures.

la réaction est effectuée à 275°C (spectres (d)), le pic $\alpha\text{H}_2\text{O}$ est absent, ce qui fait suggérer que l'espèce qui lui correspond n'existe pas à cette température. L'aire sous les pics a été estimée et reportée dans le tableau B.20. Bien qu'il s'agisse d'une mesure approximative, ce tableau permet de mettre en évidence que :

- avec la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$, l'aire de $\beta\text{H}_2\text{O}$ est supérieure à celle de $\alpha\text{H}_2\text{O}$ (rapport 2),
- avec la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$, c'est le phénomène inverse qui se produit.

TABLEAU B.20

T (réaction)		200°C	225°C	250°C	275°C
$\text{H}_2 + \text{CO}$	$\alpha\text{H}_2\text{O}$	10	-	30	0
	$\beta\text{H}_2\text{O}$	20	-	70	-
$\text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\alpha\text{H}_2\text{O}$	50	50 ^a 10 ^b	90	0
	$\beta\text{H}_2\text{O}$	10	60 ^a 4 ^b	50	30

unité = μmole

a : la résolution en deux pics est difficile.

b : après une heure de réaction seulement.

Dans le but de rechercher si l'eau formée a pour origine des groupements hydroxyles superficiels, l'hydrogène a été remplacé par l'hélium dans une expérience analogue, et après 20 heures de réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ à 225°C. Les produits de désorption prépondérants sont CO et CO_2 (et du méthane en très faible quantité). Il en résulte qu'en T.P.R., l'eau provient de la réduction d'espèces oxygénées par l'hydrogène.

Avec le catalyseur Fe/SiO_2 , aucun pic d'eau n'a été détecté (cas de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ à 225°C, après 20 heures).

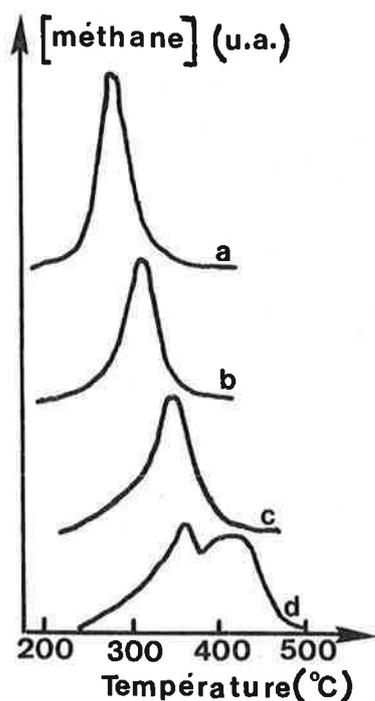


Figure B.43 : Spectres du méthane formé par T.P.R. du catalyseur Fe/Al₂O₃ après réaction H₂ + CO à 200°C (a), 225°C (b), 250°C (c) et 275°C (d) pendant 20 heures.

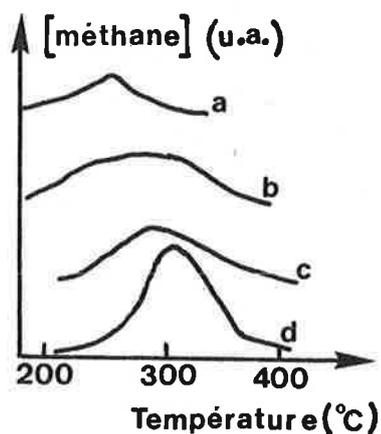


Figure B.44 : Spectres du méthane formé par T.P.R. du catalyseur Fe/Al₂O₃ après réaction H₂ + CO₂ à 200°C (a), 225°C (b), 250°C (c) et 275°C (d) pendant 20 heures.

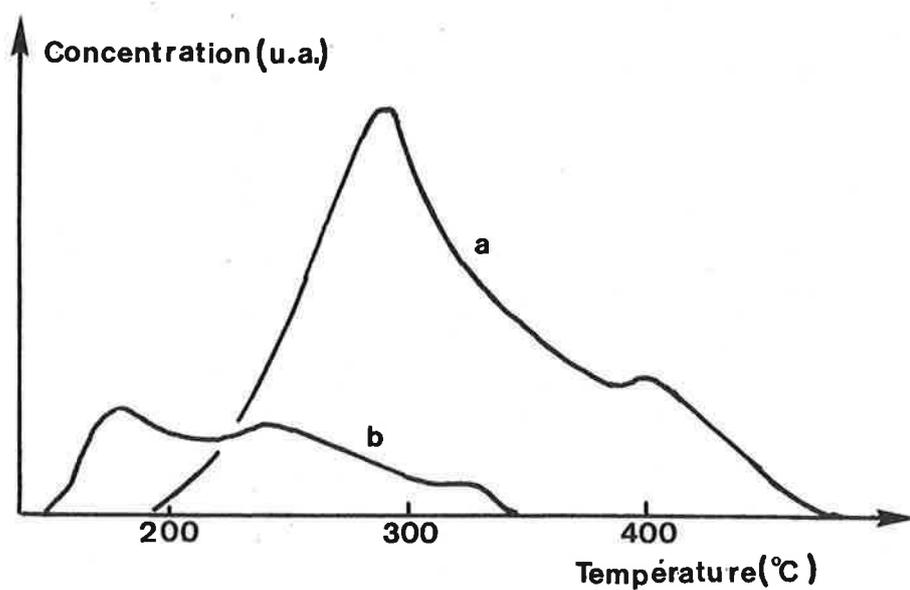


Figure B.45 : Spectres de l'eau (a) et du méthane (b) formés par T.P.R. du catalyseur Fe/Al₂O₃ après réaction H₂ + CO₂ à 225°C pendant une heure.

- Méthane :

Les figures B.43 et B.44 représentent les spectres de la concentration en méthane obtenus pour les réactions $H_2 + CO$ et $H_2 + CO_2$ respectivement. Dans l'ensemble, les spectres ont la forme d'un pic, souvent large et asymétrique. La position du maximum varie avec la température de réaction. Dans un cas (figure B.43 (d), réaction $H_2 + CO$ à 275°C) deux maxima sont observés distinctement.

Quand la température de réaction passe de 200 à 275°C, le maximum du pic du méthane varie :

- de 280°C à 360°C (et 410°C) pour la réaction $H_2 + CO$,
- de 250°C à 310°C pour la réaction $H_2 + CO_2$ (le méthane est produit à des températures inférieures à celles de la réaction $H_2 + CO$).

Une expérience de T.P.R. a été réalisée après 1 heure seulement de réaction $H_2 + CO_2$ à 225°C, afin d'étudier les espèces présentes au minimum d'activité entre les étapes I et II. Les spectres obtenus pour l'eau et le méthane sont représentés sur la figure B.45. Les deux pics αH_2O et βH_2O sont également présents à $\sim 290^\circ C$ et $\sim 400^\circ C$ (aires respectives 10 et 4 $\mu mole$). Plusieurs maxima apparaissent sur le spectre du méthane, qui s'étend entre 150°C et 340°C environ.

Ces différents résultats sont en faveur de l'existence de plusieurs "espèces" distinctes à l'origine du méthane ; les spectres peuvent alors être considérés comme l'enveloppe de plusieurs pics. Les quantités estimées à partir de l'aire totale sont reportées dans le tableau B.21. Avec la réaction $H_2 + CO$, les quantités de méthane sont plus importantes qu'avec la réaction $H_2 + CO_2$.

TABLEAU B.21

T (réaction)	200°C	225°C	250°C	275°C
$H_2 + CO$	620	480	580	-
$H_2 + CO_2$	90	300 (40*)	250	330

unité = $\mu mole$.

* après 1 heure de réaction seulement.

En admettant pour le carbure de fer formé après 20 heures, une stoechiométrie Fe_2C , et son hydrogénation totale en méthane pendant T.P.R., on aurait au

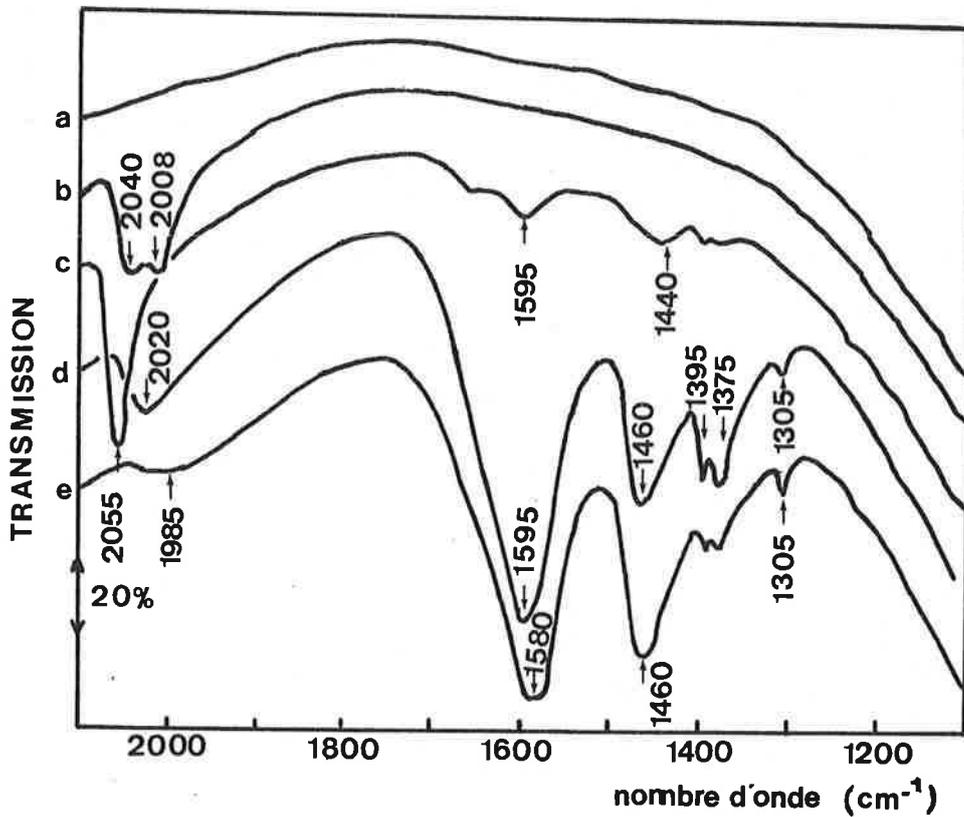


Figure B.46 : Spectres infra-rouge du catalyseur Fe/Al₂O₃ en réaction H₂ + CO (statique).

- (a) après réduction à 600°C, puis sous vide à 25°C
- (b) sous 100 torr de mélange H₂ + CO à 25°C
- (c) après chauffage sous H₂ + CO à 150°C pendant 4 heures
- (d) " " " à 200°C " 12 heures
- (e) " " " à 250°C " 4 heures.

maximum 330×10^{-6} mole de méthane. Cela ne suffit pas à expliquer les quantités mesurées dans le cas de la réaction $H_2 + CO$. La décomposition en plusieurs pics du spectre de méthane est donc nécessaire. Il est possible d'envisager les origines suivantes :

- carbone superficiel, facilement hydrogénable,
- carbone superficiel plus difficilement hydrogénable (cas du 2ème pic de la figure B.43 (d) par exemple),
- carbure de fer volumique,
- espèces formiates et carboxylates supérieures
- hydrogénolyse de chaînes hydrocarbonées adsorbées (qui peut expliquer la formation de C_2 , C_3 , C_4 en quantité très faible, simultanément au méthane).

Ces hypothèses sont en accord, avec les travaux de McCarty et Wise (53) qui ont montré qu'après adsorption de CO sur Ni/Al_2O_3 , quatre formes de méthane sont observées par T.P.R. : atomes de carbone chimisorbés, carbure de nickel volumique, carbone amorphe, et carbone graphitique.

b.2. Résultats obtenus par spectroscopie infrarouge

b.2.1. Etude en régime statique

- Réaction $H_2 + CO$

Les spectres sont représentés sur la figure B.46. Après réduction par hydrogène à $600^\circ C$ en dynamique, puis mise sous vide à $25^\circ C$ (spectre (a)), le mélange $H_2 + CO$ (1:1) est introduit sous une pression de 100 torr. Le spectre (b) montre qu'il existe alors du CO moléculairement adsorbé, d'après les bandes à 2008 et 2040 cm^{-1} . L'existence de la bande à 2040 cm^{-1} peut être expliquée par un effet électronique de l'hydrogène adsorbé $H^{-\delta}$. Le catalyseur est ensuite chauffé à différentes températures, les spectres étant toujours enregistrés à la température ambiante, après refroidissement sous le mélange des réactifs.

Des bandes attribuées à des espèces oxygénées se développent dès $150^\circ C$ (spectre (c)). A $200^\circ C$ (spectre (d)), on observe un mélange d'espèces formiates à 1595 et 1395 cm^{-1} , et d'acétates (ou homologues supérieurs) à 1460 et 1375 cm^{-1} (51). Quand la température augmente à $250^\circ C$, l'intensité des bandes de formiates diminue au profit des bandes d'acétates (spectre (e)).

Après chauffage à $250^\circ C$, puis adsorption de CO à la température ambiante, la bande due au CO moléculairement adsorbé n'est plus détectée, ce qui traduit la disparition du fer métallique à la surface.

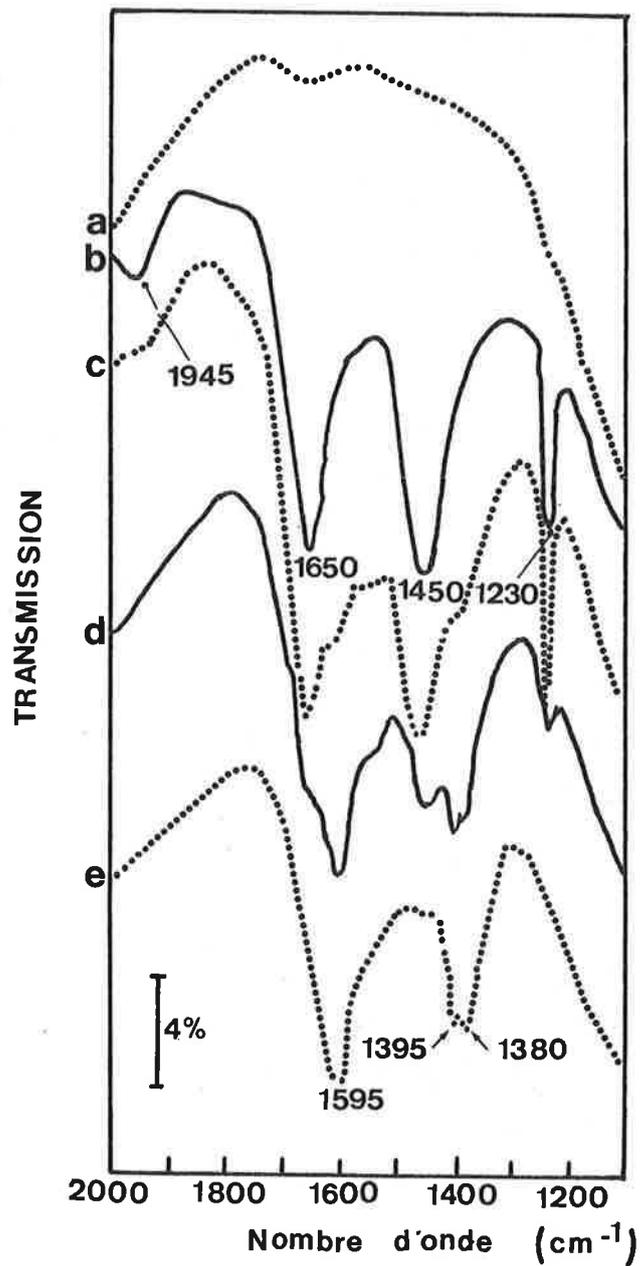


Figure B.47 : Spectres infra-rouge du catalyseur Fe/Al₂O₃ en réaction H₂ + CO₂ (statique).

(a) après réduction à 600°C puis sous vide à 25°C

(b) sous 180 torr de mélange 2H₂ + CO₂ à 25°C

(c) après chauffage sous 2H₂ + CO₂ à 100°C pendant 4 heures

(d) " " " à 200°C " 4 heures

(e) " " " à 250°C " 4 heures.

Sur le support seul, un essai similaire montre qu'il apparaît des bandes dues aux formiates à partir de 100°C, mais que celles correspondant aux acétates ne sont jamais détectées même après chauffage à 250°C. Ces dernières espèces nécessitent donc la présence de fer pour être formées.

- Réaction H₂ + CO₂

Le mélange H₂ + CO₂ (2:1, 180 torr) est introduit dans la cellule à la température ambiante. La figure B.47 représente les spectres obtenus.

A 25°C, on observe la formation d'espèces hydrogénocarbonates (1650, 1450 et 1230 cm⁻¹), et la dissociation partielle de CO₂ sur le fer métallique d'après la présence de la bande de vibration ν_{CO} à 1945 cm⁻¹ (spectre (b)). L'intensité de cette bande est nettement inférieure à celle observée lors de l'adsorption du mélange H₂ + CO.

Après chauffage à 100 et 200°C (spectres (c) et (d)), la bande à 1945 cm⁻¹ disparaît, les bandes d'hydrogénocarbonates diminuent tandis que de nouvelles bandes apparaissent à 1395 et 1595 cm⁻¹, caractéristiques d'espèces formiates.

Après réaction à 250°C (spectre (e)) seules subsistent les bandes de formiates. Si l'expérience est effectuée sous CO₂ seul, les espèces formiates ne sont pas observées.

- Catalyseur Fe/SiO₂

L'étude de l'interaction H₂ + CO sur ce catalyseur, a été réalisée de manière analogue à celle du catalyseur Fe/Al₂O₃. La différence essentielle réside dans le fait que pour le catalyseur Fe/SiO₂ aucune espèce oxygénée (hydrogénocarbonate, carboxylate) n'a été détectée.

b.2.2. Etude en régime dynamique

Le but initial de l'étude en régime dynamique était de suivre à la température de la réaction, l'évolution des espèces mises en évidence en régime statique, en fonction du temps de réaction. Malheureusement, il s'est révélé difficile de comparer les échelles de temps entre l'activité catalytique et la spectroscopie infra-rouge. Le problème majeur rencontré a été que le temps nécessaire à l'obtention du rapport H₂/CO voulu au niveau de l'échantillon (~ 10 heures) est du même ordre de grandeur que le temps pendant lequel les variations importantes d'activité ont été observées (cf. §B.2.). Cependant, cette étude a permis de confirmer et de compléter les essais réalisés en statique.

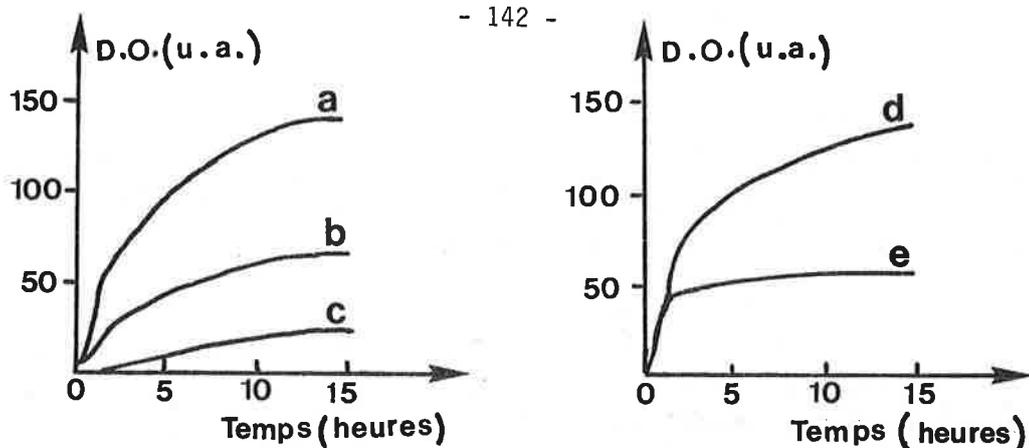


Figure B.48 : Evolution des densités optiques (D.O.) des bandes dues aux espèces formiates à 1595 cm^{-1} (a), 1395 cm^{-1} (b) et 2910 cm^{-1} (d), aux espèces acétates à 1450 cm^{-1} (c) et au méthane à 3015 cm^{-1} (e) au cours de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ à 225°C (dynamique).

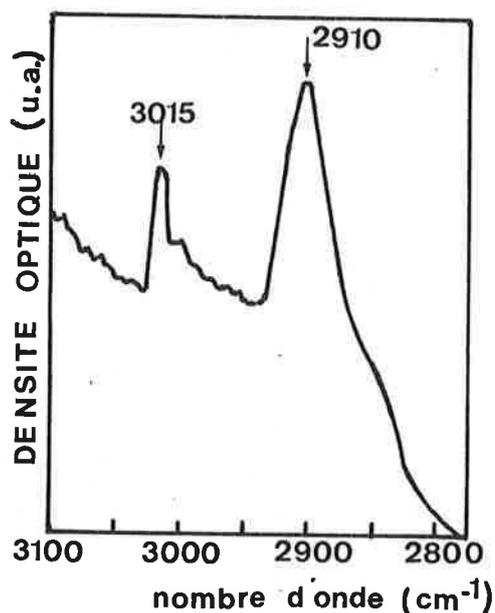


Figure B.49 : Allure générale des spectres infra-rouge élargis dans le domaine $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$: méthane (3015 cm^{-1}) et formiate (vibration C-H à 2910 cm^{-1}).

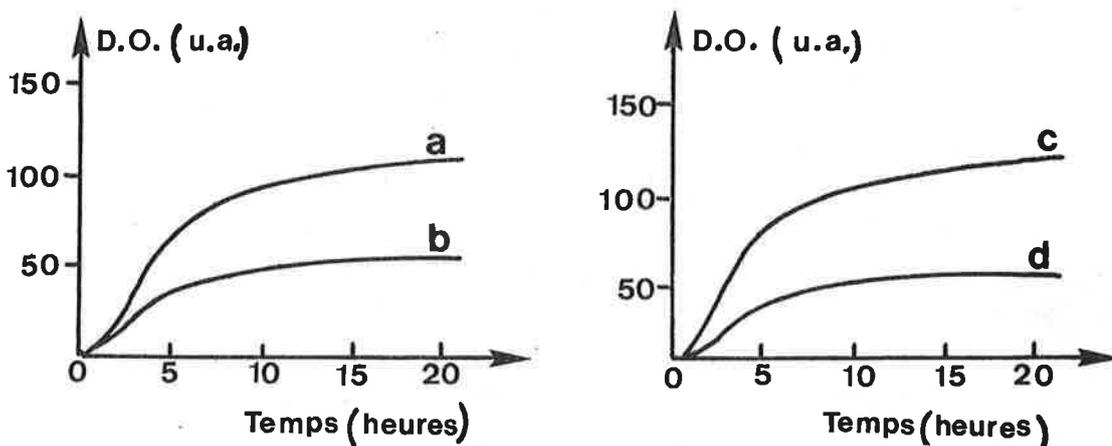


Figure B.50 : Evolution des densités optiques (D.O.) des bandes dues aux espèces formiates à 1595 cm^{-1} (a), 1395 cm^{-1} (b) et 2910 cm^{-1} (c) et au méthane à 3015 cm^{-1} (d) au cours de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ à 225°C (dynamique).

- Réaction H₂ + CO

La réaction est réalisée à 225°C sur le catalyseur réduit. Les spectres sont mesurés à cette température, à intervalles de temps réguliers, après introduction des réactifs. Sur la figure B.48 sont représentées les variations de la densité optique des bandes observées en fonction du temps. Les espèces formiates (courbes a et b) et acétates ou carboxylates supérieurs (courbe c) apparaissent simultanément, et augmentent jusqu'à un palier qui est atteint vers 13 heures de réaction. La figure B.49 représente l'allure générale des spectres expansés dans la région 2800-3100 cm⁻¹. La courbe (e), qui correspond au méthane en phase gazeuse (3015 cm⁻¹), suit une évolution analogue, de même que la courbe (d) correspondant à la bande de fréquence 2910 cm⁻¹. Cette fréquence est plus faible que celle d'entités "-CH₂-" de chaînes hydrocarbonées (2930 cm⁻¹) ; de plus elle est supérieure à celle de la vibration "C-H" du formiate de sodium (2840 cm⁻¹ (51)). Mais les vibrations CO des espèces formiates observées sont également supérieures à celles de ce même composé d'environ 33 cm⁻¹. Cette observation est valable également pour les vibrations C = O des espèces acétates par rapport à celles de l'acétate de sodium. La bande correspondant aux groupements CH₃ n'est pas observée probablement du fait de la faible concentration de ces espèces, mais dans la réaction CO₂ + H₂ (à 275°C) cette bande sera observée à une fréquence également supérieure (2960 cm⁻¹ au lieu de 2936 cm⁻¹ ; cf. paragraphe suivant).

Cette discussion nous amène donc à interpréter la bande à 2910 cm⁻¹ par la vibration C-H d'espèces formiates. Cette interprétation est en accord avec le fait que cette bande n'a pas été observée avec le catalyseur Fe/SiO₂, pour lequel les formiates et acétates ne sont pas observés. Enfin, il se produit une baisse immédiate de la transmission, probablement du fait de la carburation volumique du fer.

- Réaction H₂ + CO₂

L'étude a été réalisée d'abord à 225°C, et les courbes représentées sur la figure B.50 ont été obtenues. Les espèces formiates (courbes a et b) apparaissent dès l'introduction du mélange H₂ + CO₂, en quantité croissante qui tend vers un palier après ~ 15 heures de réaction. La même évolution est observée pour le méthane en phase gazeuse de même que pour la bande à 2910 cm⁻¹ (vibrations C-H d'espèces formiates). Les bandes correspondant aux acétates n'ont pas été observées, comme lors de l'étude en régime statique.

Après réaction à 225°C, la température a été portée à 250°C pendant 2 heures, puis à 275°C, pendant ~ 20 heures ; l'évolution des densités optiques

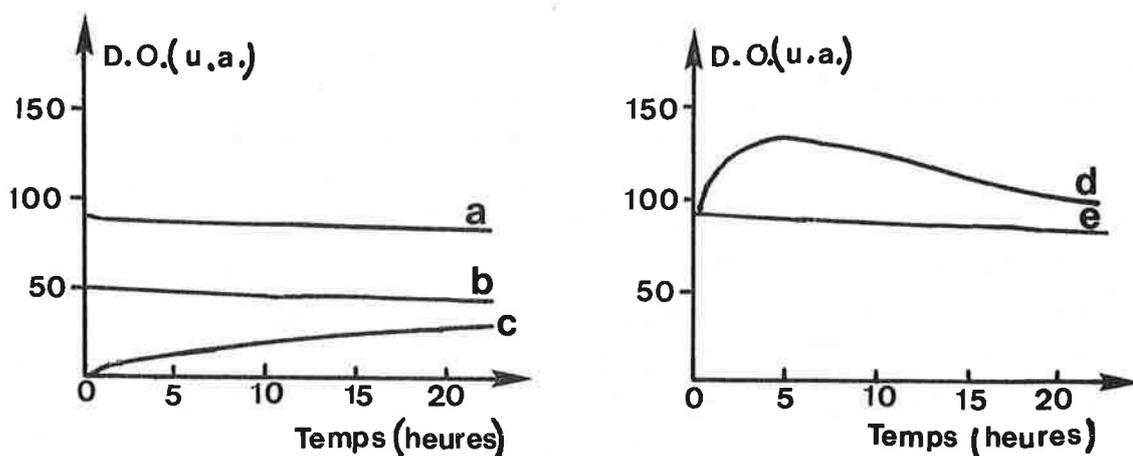


Figure B.51 : Evolution des densités optiques (D.O.) des bandes dues aux espèces formiates à 1595 cm^{-1} (a), 1395 cm^{-1} (b) et 2910 cm^{-1} (e), aux espèces acétates à 1460 cm^{-1} (c) et au méthane à 3015 cm^{-1} (d) au cours de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ à 275°C (après 20 heures à 225°C , cf. figure B.50) (dynamique).

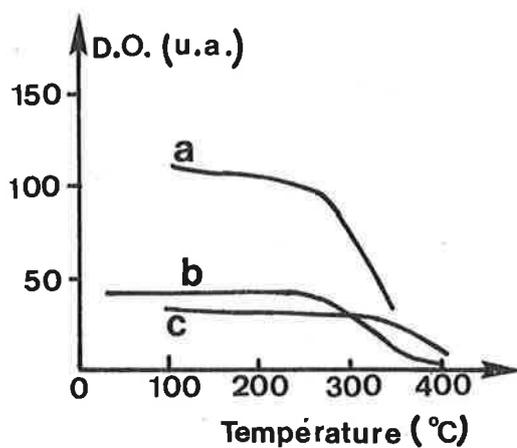


Figure B.52 : Evolution des densités optiques (D.O.) des bandes dues aux espèces formiates à 1595 cm^{-1} (a) et 1395 cm^{-1} (b) et aux espèces acétates à 1450 cm^{-1} (c).

à cette température pour chaque espèce est alors représentée sur la figure B.51. Alors que les bandes dues aux formiates diminuent légèrement d'intensité (courbes a et b), les bandes à 1580 et 1460 cm^{-1} dues aux espèces acétates apparaissent ; leur intensité augmente en fonction du temps (courbe c). La bande caractéristique du méthane en phase gazeuse voit son intensité augmenter après ~ 4 heures à 275°C, puis diminuer (courbe d). Entre 0 et ~ 20 heures, l'intensité des bandes dues aux espèces formiates, varie peu (courbes a, b et e). En fait, quand la température passe de 225°C à 275°C, leur intensité diminue simultanément.

- T P R

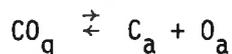
Afin d'étudier la réactivité des espèces formées pendant la réaction et de rechercher l'origine des pics $\alpha\text{H}_2\text{O}$ et $\beta\text{H}_2\text{O}$ observés par TPR, une réduction par H_2 (1 l/h ; vitesse de montée de température : 2°C/min) a été conduite après l'étude de la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ précédemment décrite. La figure B. 52 représente la variation de la densité optique des bandes dues aux formiates (courbes a et b) et aux acétates (courbe c). Les espèces formiates disparaissent à partir de 250°C et les acétates à partir de 350°C. Il est donc possible d'assigner l'origine des deux pics d'eau ($\alpha\text{H}_2\text{O}$ et $\beta\text{H}_2\text{O}$) à la réduction successive de ces deux espèces ; le mécanisme de formation sera discuté ultérieurement.

Durant l'expérience, on note également l'apparition de la bande du méthane vers 320°C, ce qui correspond au maximum du pic de méthane observé en TPR dans les conditions analogues de réaction (figure B.44, spectre d).

c. Conclusions

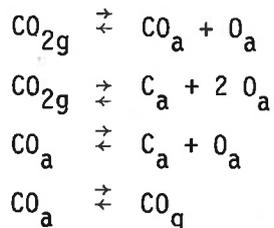
L'association des résultats de spectroscopie infra-rouge, TPD et de TPR permet d'établir les conclusions suivantes :

- i) il existe une dissociation du monoxyde de carbone à la surface du fer métallique, donnant naissance à un carbone superficiel selon la réaction :

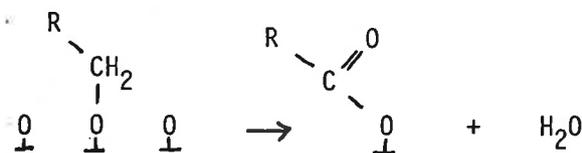
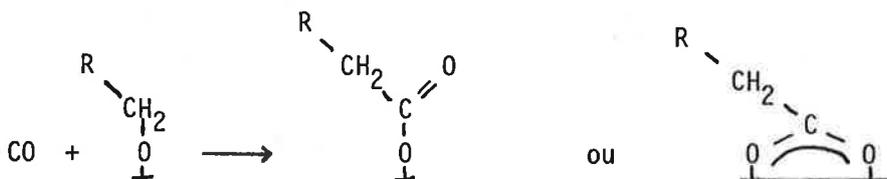
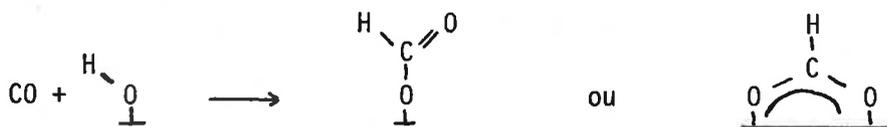


La fraction dissociée augmente avec la température de réaction.

- ii) le dioxyde de carbone subit une dissociation partielle et totale à la surface du fer métallique selon les réactions possibles suivantes :

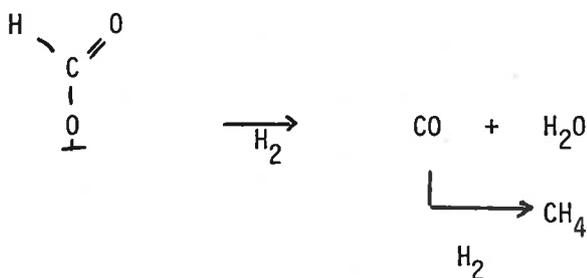


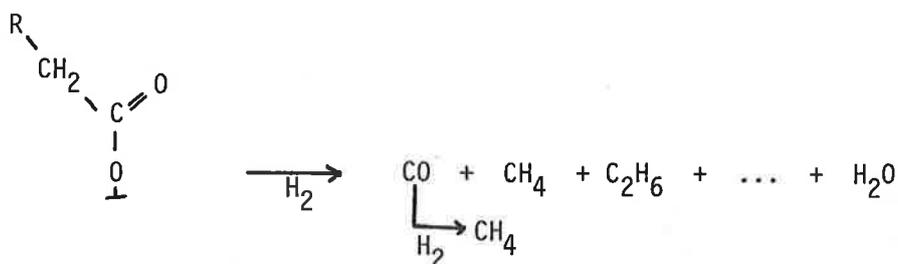
iii) sur le catalyseur Fe/Al₂O₃, il se forme dans les conditions de la réaction H₂ + CO des espèces formiates puis acétates (et carboxylates supérieurs), qui sont hydrogénées vers 250°C et 350°C respectivement. On peut envisager les réactions de formation suivantes :



Les espèces hydroxyles peuvent être présentes initialement, ou être formées par adsorption sur l'alumine de l'eau produite pendant la réaction. Les espèces alkoxy pourraient être formées par réaction d'un intermédiaire alcool sur l'alumine. Ces espèces alkoxy n'ont cependant pas été observées par spectroscopie infra-rouge.

Les espèces carboxylates peuvent être hydrogénées suivant les réactions :





De plus, la décomposition de ces espèces par thermodésorption produit du CO et CO₂.

Enfin, l'absence d'eau dans les produits de T.P.R. avec un catalyseur Fe/SiO₂, associée à l'absence d'espèces oxygénées remarquée par spectroscopie infra-rouge, confirme l'attribution des pics αH₂O et βH₂O à ces espèces.

Lors de la réaction H₂ + CO₂, les espèces formiates sont initialement présentes ; ces espèces ont donc été proposées comme intermédiaires de la réaction du gaz-à-l'eau (54) (55) (56). Cette réaction est catalysée par des métaux et des oxydes. Les travaux de Grenoble et al. (54) montrent le caractère bifonctionnel de cette réaction dans le cas de catalyseurs métalliques supportés, et en particulier l'activité est beaucoup plus grande avec l'alumine qu'avec la silice. Le fait que les espèces formiates n'ont pas été observées sur le catalyseur Fe/SiO₂ est en accord avec cette interprétation. De plus la formation d'eau pendant la réaction peut être expliquée par la réaction inverse du gaz-à-l'eau (cf. B.3).

Les espèces acétates (ou carboxylates supérieurs) n'apparaissent qu'à 275°C, c'est-à-dire lorsque les étapes II et III se produisent. La présence des acétates est donc une confirmation qu'au cours de ces étapes II et III, la réaction s'effectue par hydrogénation de CO.

iv) il existe différentes possibilités de formation du méthane :

- à partir d'espèces carbonées dont l'ordre suivant les températures croissantes d'hydrogénation est donné par la séquence

carbone superficiel "actif" < carbure volumique < carbone superficiel "peu réactif"

- à partir d'espèces oxygénées :

formiates (< acétates
(~ 250°C) (~ 350°C)

5 - INTERPRÉTATIONS

Les conclusions importantes résultant des études précédentes ont été rassemblées dans le tableau B.22 suivant :

TABLEAU B.22

Conclusions	Etudes
<p><u>Dissociation de CO</u> sur le fer métallique</p> <p><u>Dissociation de CO₂</u> totale et partielle sur le fer métallique.</p>	<p>T.P.D. Spectroscopie infra-rouge Spectroscopie Mössbauer</p>
<p><u>Hydrogénation en méthane</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - du carbone superficiel "actif" - du carbure volumique - du carbone superficiel "peu réactif" - des formiates et acétates (ou homologues) 	<p>T.P.R. Spectroscopie infra-rouge</p>
<p><u>Réaction H₂ + CO</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Croissance de chaîne</u> de type Schulz-Flory - <u>Vieillessement</u> <ul style="list-style-type: none"> . absence d'oxydation . carburation volumique . dépôt de carbone "peu réactif" (réaction de Boudouart) - <u>Formation de formiates et acétates</u> 	<p>Sélectivités en hydrocarbures</p> <p>Spectroscopie Mössbauer, magnétisme, T.P.R., sélectivités en CO₂</p> <p>Spectroscopie infra-rouge, T.P.R.</p>

(suite tableau B.22)

Conclusions	Etudes
<p data-bbox="240 495 517 551" style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Réaction $H_2 + CO_2$</p> <p data-bbox="240 577 600 611">Modèle en trois étapes :</p> <p data-bbox="240 636 775 674">I. - hydrogénation de CO_2 en méthane</p> <ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="293 719 663 752">- oxydation superficielle <li data-bbox="293 779 453 813">- formiates <p data-bbox="233 898 759 931">II. - réduction de la surface oxydée</p> <ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="293 954 600 987">- hydrogénation de CO <li data-bbox="293 1043 437 1077">- acétates <p data-bbox="225 1155 600 1189">III. - hydrogénation de CO</p> <ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="293 1245 520 1279">- vieillissement 	<p data-bbox="951 636 1270 669">Activité, sélectivités</p> <p data-bbox="951 781 1315 837">Spectroscopie infra-rouge T.P.R.</p> <p data-bbox="951 954 1366 1010">Spectroscopie Mössbauer (carburation), magnétisme</p> <p data-bbox="951 1043 1326 1099">Spectroscopie infra-rouge, T.P.R.</p> <p data-bbox="951 1155 1394 1211">Sélectivités (réaction $H_2/CO=9$) Spectroscopie Mössbauer</p> <p data-bbox="951 1245 1283 1279">Spectroscopie Mössbauer</p>

Dans le but d'expliquer la réduction de la surface au cours de l'étape II, nous avons réalisé les trois expériences suivantes dont les résultats sont représentés sur la figure B.53 :

- 1) après réaction $H_2 + CO_2$ pendant une heure à $225^\circ C$ (activité minimale), on ajoute du monoxyde de carbone aux réactifs dans un rapport $CO_2/CO = 3$ pendant 1 heure. La courbe a représente la variation de T.T.HC observée. Après une augmentation très importante de l'activité, une décroissance lente se produit, analogue au vieillissement de l'étape III.
- 2) après la même réaction $H_2 + CO_2$ qu'en 1), le circuit de CO_2 est coupé pendant 6 heures. La courbe b est alors obtenue, montrant une évolution de T.T.HC identique à celle qui était observée sans interruption de CO_2 (courbe en pointillés).

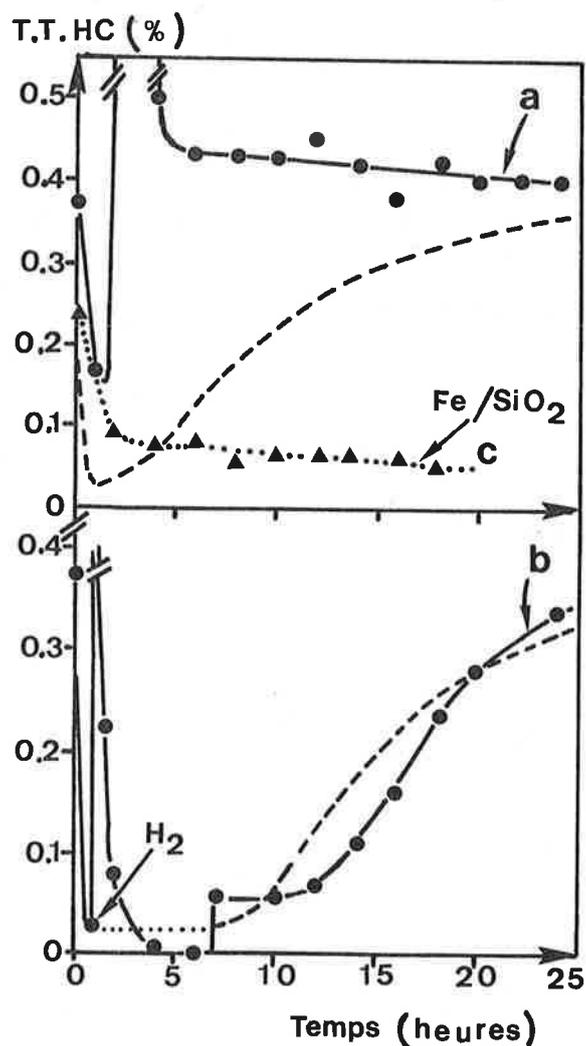
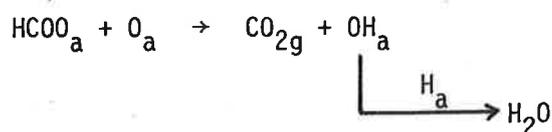
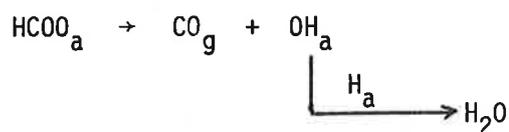


Figure B.53 : Taux de transformation de CO₂ en hydrocarbures à 225°C en fonction du temps de réaction :

- sur le catalyseur Fe/Al₂O₃ (●) avec addition de CO entre 1 h 30 et 2 h 30 (CO₂/CO = 3) (courbe a) et avec élimination de CO₂ entre 1 h et 7 h (courbe b).
- sur le catalyseur Fe/SiO₂ (▲) (courbe c).
- comparaison avec le catalyseur Fe/Al₂O₃ dans les conditions normales de réaction (---).

- 3) la réaction $H_2 + CO_2$ a été effectuée sur un catalyseur Fe/SiO_2 . Le T.T.HC mesuré décroît constamment en fonction du temps de réaction (courbe c) et la sélectivité en méthane est élevée ($S_{CH_4} \approx 70 \%$).

Il résulte de ces expériences que l'hydrogène seul n'est pas apte à réduire le catalyseur, contrairement au monoxyde de carbone. En admettant donc que CO soit l'agent réducteur, il est difficile de comprendre pourquoi le CO produit dès l'étape I (en quantité importante) ne joue pas ce rôle. Une explication immédiate est que la réduction pourrait passer par un autre intermédiaire, formé à partir de CO_2 dans les conditions de la réaction. Le fait que la réactivation n'existe pas avec le catalyseur Fe/SiO_2 suggère donc des espèces oxygénées comme intermédiaires, notamment les formiates mis en évidence par spectroscopie infra-rouge. Ces espèces pourraient soit libérer une molécule de CO et d'eau (en tant qu'intermédiaires de la réaction inverse du gaz-à-l'eau, cf. B.4.3), soit migrer à la surface du fer et éliminer les atomes d'oxygène. On peut envisager les réactions suivantes :



Cette interprétation suppose qu'il existe une grande mobilité des espèces adsorbées entre le métal et le support. Des espèces formiates ont été observées par Benziger et Madix (57) sur une surface [100] de fer métallique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - N. NAHON, Thèse Docteur-Ingénieur, LYON, 1979.
 - N. NAHON, V. PERRICHON, P. TURLIER et P. BUSSIERE, React. Kinet. Catal. Lett., 11 (1979) 281.
 - N. NAHON, V. PERRICHON et P. TURLIER, React. Kinet. Catal. Lett., 12 (1979) 139.
 - N. NAHON, V. PERRICHON, P. TURLIER et P. BUSSIERE, "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science", Ed. J.P. FRAISSARD et H.A. RESING, 1980, p. 377.
 - V. PERRICHON, M. PRIMET, N. NAHON et P. TURLIER, C.R. Acad. Sci. Paris, Série C, 289 (1979) 149.
- (2) M. BOUDART, A. DELBOUILLE, J.A. DUMESIC, S. KHAMMOUMA et H. TOPSØE, J. Catal., 37 (1975).
- (3) G. BLYHOLDER et L.D. NEFF, J. Phys. Chem., 66 (1962) 1464.
- (4) R.B. ANDERSON, "Catalysis", Ed. P.H. EMMET, New York, 1956, vol. IV, p. 128.
- (5) M.E. DRY, "Catalysis", Science and Technology, Eds. Anderson and Boudart, Springer Verlag, New-York, 1981, Vol. 1, 159.
- (6) R.B. ANDERSON, Réf. 4, p. 20.
- (7) J.P. REYMOND, P. MERIAUDEAU et S.J. TEICHNER, J. Catal., 75 (1982) 39.
- (8) - J.A. AMELSE, J.B. BUTT et L.H. SCHWARTZ, J. Phys. Chem., 82 (1978) 558.
 - G.B. RAUPP et W.N. DELGASS, J. Catal., 58 (1979) 361.
 - H. SCHÄFFER-STAHN, Angew. Chem., Int. Ed. (English), 19 (1980) 729.
- (9) H.P. BONZEL et H.J. KREBS, Surf. Sci., 117 (1982) 639.
- (10) M. AUDIER, Thèse Doctorat d'Etat, GRENOBLE, 1980.
- (11) M. PRIMET, Communication personnelle.
- (12) R.B. ANDERSON, réf. 4, p. 12.
- (13) R.B. ANDERSON, réf. 4, p. 220.
- (14) J.A. DALMON et G.A. MARTIN, Studies in Surf. Sci. and Catal., 7A, "New Horizons in Catalysis", Proc. 7th Int. Cong. Catal., Tokyo, Eds. T. Seiyama et K. Tanabe, Elsevier, 1981, A27.

- (15) D.J. DWYER et G.A. SOMORJAI, J. Catal., 52 (1978) 291.
- (16) C.N. SATTERFIELD et G.A. HUFF, J. Catal., 73 (1982) 187.
- (17) P. BILOEN, Adv. in Catal., 30 (1981) 173.
- (18) W. MOLINA, V. PERRICHON, R.P.A. SNEEDEN et P. TURLIER, React. Kinet. Catal. Lett., 13 (1980) 69.
- (19) M. PIJOLAT et V. PERRICHON, C.R. Acad. Sci. Paris, 295 (1982) Série II, 343.
- (20) M. PIJOLAT, V. PERRICHON, M. PRIMET et P. BUSSIÈRE, J. Mol. Catal., 17 (1982) 367.
- (21) J.A. DALMON et G.A. MARTIN, J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 75 (1979) 1011.
- (22) F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI et M. KOCSIS, J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 77 (1981) 1003.
- (23) F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI et M. KOCSIS, J. Catal., 65 (1980) 428.
- (24) F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI et T. BANSAGI, J. Catal., 68 (1981) 371.
- (25) G.D. WEATHERBEE et C.H. BARTHOLOMEW, J. Catal., 68 (1981) 67.
- (26) M. SAITO et R.B. ANDERSON, J. Catal., 67 (1981) 296.
- (27) J. BARRAULT, C. FORQUY, J.C. MENEZO et R. MAUREL, React. Kinet. Catal. Lett., 17 (1981) 373.
- (28) R.B. ANDERSON, réf. 4, p; 299.
- (29) D.J. DWYER et G.A. SOMORJAI, J. Catal., 52 (1978) 291.
- (30) J.A. AMELSE, G. GRYNKEWICH, J.B. BUTT et L.H. SCHWARTZ, J. Phys. Chem., 85 (1981) 2484.
- (31) L.J.E. HOFER, "Catalysis", Ed. P.H. Emmet, New York, 1956, Vol. IV, p. 373.
- (32) G.H. BARTON et B. GALE, Acta Crystallogr., 17 (1964) 1460.
- (33) Yu. V. MAKSIMOV, I.P. SUZDALEV, R.A. ARENTS et S.M. LOKTEV, Kinet. Katal., 15 (1974) 1293.
- (34) R.A. ARENTS, Yu. V. MAKSIMOV, I.P. SUZDALEV, V.K. IMSHENNIK et Yu. F. KRUPYANSKIY, Fiz. Met. Metalloved, 36 (1973) 277.
- (35) S.M. LOKTEV, L.I. MAKARENKOVA, E.V. SLIVINSKII, S.D. ENTIN, Kinet. Katal., 13 (1972) 1042.
- (36) - G. LE CAER, J.M. DUBOIS, J.P. SENATEUR, J. Solid State Chem., 19 (1976) 19.
- G.B. RAUPP et W.N. DELGASS, J. Catal., 58 (1979) 348.
- E.E. UNMUTH, L.H. SCHWARTZ et J.B. BUTT, J. Catal., 63 (1980) 404.

- (37) J.N. NIEMANTSVERDIET, A.M. VAN DER KRAAN, W.L. VAN DIJK, H.S. VAN DER BAAN, J. Phys. Chem., 84 (1980) 3363.
- (38) G. LE CAER, J.M. DUBOIS, M. PIJOLAT, V. PERRICHON et P. BUSSIERE, J. Phys. Chem., 86 (1982) 4799.
- (39) J.M. DUBOIS, Thèse Doctorat d'Etat, NANCY, 1981.
- (40) V.N. GRIDNEV, V.G. GAVRILYUK, V.V. NEMOSHKALENKO, Uy. A. POLUSHKIN et D.N. RAZUMOV, Phys. Met. Metall., 46 (1978) 107.
- (41) G.B. RAUPP et W.N. DELGASS, J. Catal., 58 (1979) 348.
- (42) d'après G. LE CAER, communication personnelle.
- (43) H.J. JUNG, M.A. VANNICE, L.N. MULAY, R.M. STANFIELD et W.N. DELGASS, J. Catal., 76 (1982) 208.
- (44) S. ANDERSON, "Summer School on Inorganic Crystal Chemistry", GENEVE, Juillet 21-24, 1981.
- (45) J.G. GOODWIN et G.J. PARRAVANO, J. Phys. Chem., 82 (1978) 1040.
- (46) M.E. DRY, réf. 5, p. 203.
- (47) D.B. DADYBURJOR, J. Catal., 57 (1979) 3504.
- (48) S. MØRUP, "Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy", Polyteknisk Forlag, 1981.
- (49) V. PERRICHON, H. CHARCOSSET, J. BARRAULT et C. FORQUY, Appl. Catalysis, 7 (1983) 21.
- (50) V. PERRICHON, M. PRIMET, N. NAHON et P. TURLIER, C.R. Acad. Sci., Paris, Série C, 289 (1979) 149.
- (51) K. NAKAMOTO, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound", 3rd Ed. J. Wiley and Sons, 1978.
- (52) N.D. PARKYNS, J. Chem. Soc. A (1969) 410.
- (53) J.G. McCARTY et H. WISE, J. Catal., 57 (1979) 406.
- (54) D.C. GRENOBLE, M.M. ESTADT et D.F. OLLIS, J. Catal., 67 (1981) 90.
- (55) C.K. ROFER-DEPOORTER, Chem. Rev., 81 (1981) 447.
- (56) A. DELUZARCHE, R. KIEFFER et M. PAPADOPOULOS, C.R. Acad. Sci. Paris, Série C, 287 (1978) 25.
- (57) J.B. BENZIGER et R.J. MADIX, J. Catal., 65 (1980) 49.

C - TROISIEME CHAPITRE

ETUDE SOUS PRESSION ENTRE

8 ET 30 BARS

L'étude à la pression atmosphérique a été réalisée avec l'objectif principal de comprendre quels pouvaient être les mécanismes responsables des variations d'activité et de sélectivité observées avec le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les buts de l'étude sous pression sont de déterminer l'influence de la pression des réactifs sur l'activité et la sélectivité en hydrocarbures, et de rechercher les conditions optimales d'obtention d'alcools. C'est pourquoi nous avons abordé cette étude en faisant varier les paramètres pression et température sans effectuer un examen détaillé systématique de l'activité et de la sélectivité en fonction du temps de réaction pour chaque condition opératoire.

Les résultats ont donc été obtenus sur la même masse de catalyseur en faisant varier successivement les paramètres expérimentaux, les analyses chromatographiques étant effectuées environ une heure après la mise en régime. Dans les autres cas, le temps correspondant à la mesure sera précisé. Des essais préliminaires ont montré que bien qu'il existe une diminution de l'activité avec le temps de réaction, la variation n'est pas aussi importante qu'à la pression atmosphérique, ce qui permet de comparer valablement les résultats obtenus pour les différents cas de température et de pression.

Les résultats concernant la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}$ seront présentés dans une première partie ; puis une étude analogue pour la réaction $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ fera l'objet d'une deuxième partie. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau C.1 pour les deux réactions.

TABLEAU C.1

	Masse de catalyseur (mg)	Débit l/h	V.V.H. h ⁻¹	Rapport H ₂ /CO (CO ₂)
Réaction H ₂ + CO	25	2	40 000	2
Réaction H ₂ + CO ₂	100	2	10 000	2

Le traitement de réduction par hydrogène est identique à celui qui est décrit en B.1 pour l'étude à la pression atmosphérique.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre concerne des valeurs calculées pour une V.V.H. de 10 000 h⁻¹, ceci afin de permettre la comparaison directe entre CO et CO₂.

Une dernière partie est consacrée à une discussion générale des résultats exposés.

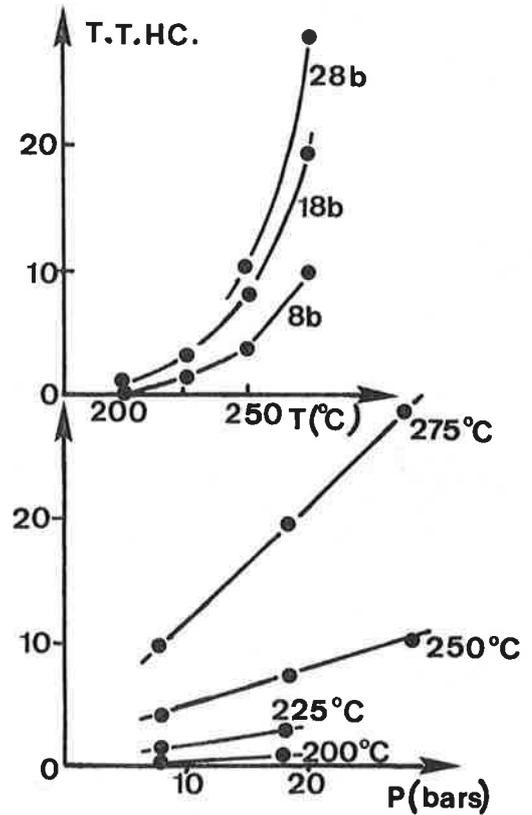
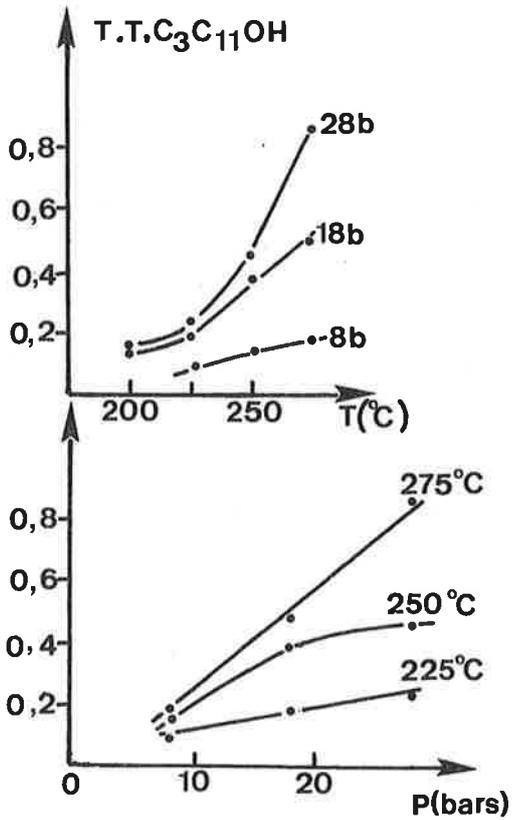
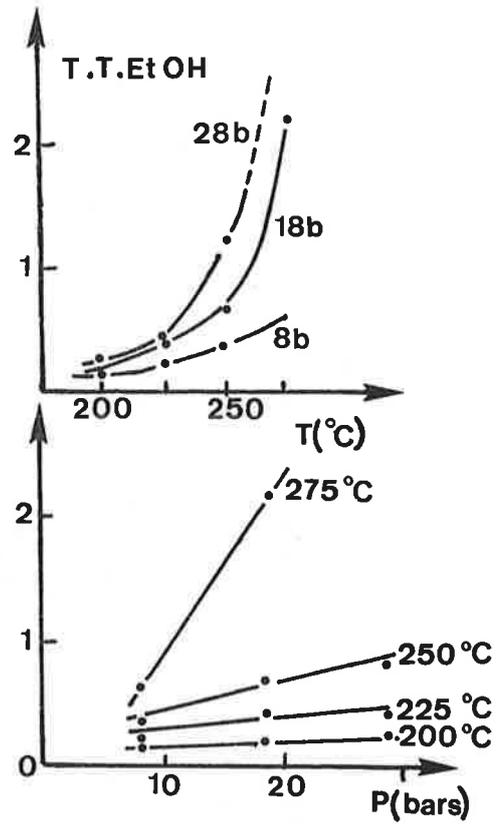
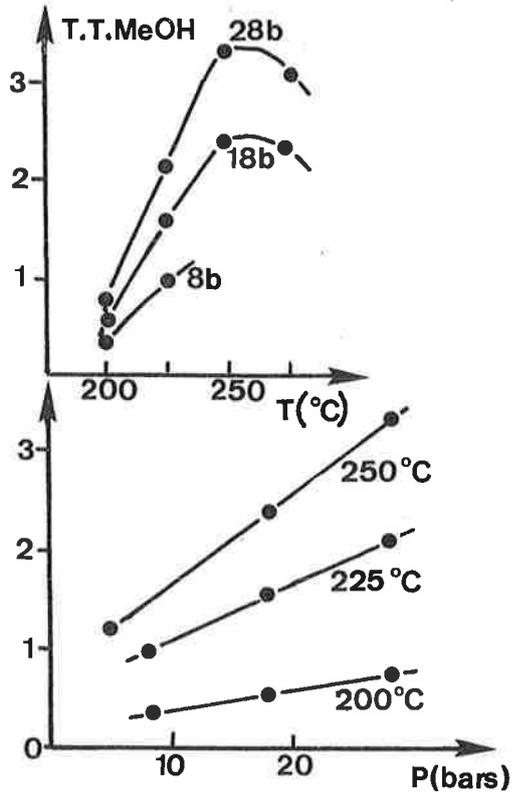


Figure C.1 : Transformation de $2\text{H}_2 + \text{CO}$ sur le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$: influence de la température et de la pression sur la conversion en méthanol, éthanol, alcools $\text{C}_3\text{-C}_{11}$ et hydrocarbures $\text{C}_1\text{-C}_{12}$.

1 - RÉACTION $H_2 + CO$

a) Activité

L'activité en hydrocarbures et alcools a été mesurée à 200, 225, 250 et 275°C sous une pression totale des réactifs de 8, 18 et 28 bars. La figure C.1 présente les courbes de variation obtenues, en fonction de la température et de la pression, pour le taux de transformation de CO en :

- méthanol, noté T.T.MeOH
- éthanol, noté T.T.EtOH
- alcools C_3-C_{11} , notés T.T. C_3-C_{11} OH
- alcools C_1-C_{11} , notés T.T. C_1-C_{11} OH
- hydrocarbures C_1-C_{12} , notés T.T.HC

Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau C.2.

Cette figure montre que les évolutions des taux de transformation sont pratiquement identiques (augmentation avec la température et la pression) excepté dans le cas du méthanol où une courbe "en cloche" est observée en fonction de la température. Dans la plupart des cas, l'augmentation avec la pression est linéaire.

Les alcools C_3-C_{11} OH sont essentiellement linéaires, saturés et primaires.

La réaction produit également de l'eau et du dioxyde de carbone, mais les quantités n'ont pas été déterminées de manière systématique. On a pu constater cependant que le taux de transformation de CO en CO_2 est relativement faible par rapport au CO transformé en produits organiques.

b) Sélectivités

Les sélectivités en méthanol, éthanol, alcools C_3-C_{11} OH, alcools C_1-C_{11} OH, méthane et hydrocarbures sont reportées dans le tableau C.3. Les valeurs sont calculées sur la base des seuls produits organiques (CO_2 exclu). La fraction de produits de condensation supérieure à 12 atomes de carbone n'est pas prise en compte mais ne représente qu'un très faible pourcentage.

Le méthanol est le produit prépondérant de la réaction à 200°C et 225°C, avec une sélectivité de l'ordre de 30 % ou plus. La sélectivité en éthanol est plus faible que celle en méthanol. Enfin la sélectivité en alcools C_1-C_{11} OH est très importante. Les conditions optimales de sélectivité sont observées pour une température de 200°C et une pression de 8 bars avec 65 % d'alcools C_1-C_{11} OH.

TABLEAU C.2

T (°C)	P (bars)	TAUX DE TRANSFORMATION (%)					ΣC = T.T.C ₁ -C ₁₁ OH + T.T.HC
		T.T.MeOH	T.T.EtOH	T.T.C ₃ -C ₁₁ OH	T.T.C ₁ -C ₁₁ OH	T.T.HC	
200°C	8	0,3	0,1	(0,0,0)	(0,4)	0,2	(0,6)
	18	0,5	0,2	0,2	0,9	0,8	1,7
	28	0,7	0,2	0,1	1,1	(1,5)	(2,6)
225°C	8	1,0	0,2	0,1	1,3	1,3	2,6
	18	1,5	0,4	0,2	2,1	3,2	5,3
	28	2,1	0,4	0,2	2,7	(4,4)	(7,1)
250°C	8	(1,5)	0,4	0,1	(2,0)	3,9	(5,9)
	18	2,4	0,7	0,4	3,5	8,2	11,7
	28	3,3	1,2	0,5	5,0	10,3	15,3
275°C	8	(1,6)	0,6	0,2	(2,4)	9,7	(12,1)
	18	2,3	2,2	0,5	5,0	19,6	24,6
	28	3,1	2,2	0,9	6,2	28,8	35,0

NB : - les valeurs entre parenthèses ont été obtenues par extrapolation.

- les valeurs de T.T.HC peuvent être légèrement surestimées dans l'analyse sur colonne SE30 à cause du fond continu créé par le méthanol à partir des pics correspondant aux hydrocarbures C₉.

TABLEAU C.3

T (°C)	P (bars)	SELECTIVITE (%)					CH ₄ (%HC)
		MeOH	EtOH	C ₃ -C ₁₁ OH	C ₁ -C ₁₁ OH	HC C ₁ -C ₁₂	
200°C	8	42	20	3	65	35	-
	18	32	12	10	54	46	8
	28	28	9	5	42	58	-
225°C	8	38	8	3	49	51	15
	18	29	8	4	41	59	12
	28	29	6	3	38	62	-
250°C	8	25	6	2	34	66	-
	18	23	6	4	33	67	19
	28	21	8	3	32	68	18
275°C	8	13	5	1	19	81	-
	18	9	9	2	20	80	25
	28	9	6	2	18	82	25

Quand la température augmente, cette sélectivité diminue ; les conditions les plus défavorables sont observées à 275°C et 28 bars. La variation avec la pression entre 8 et 30 bars est également décroissante, mais à un degré moindre. Par contre, à la pression atmosphérique, la formation d'alcools n'est pas observée, sinon à l'état de traces.

Les variations de sélectivité en hydrocarbures découlent des observations précédentes : les hydrocarbures sont favorisés par une élévation de température ou (et) de pression. Au niveau de leur répartition, on a pu constater que :

- i) pour une pression donnée, la sélectivité en méthane, très faible à 200°C, augmente avec la température, comme lorsque la réaction est effectuée à la pression atmosphérique. Le méthane devient le produit prépondérant à 275°C.
- ii) une augmentation de pression favorise la production d'hydrocarbures lourds.

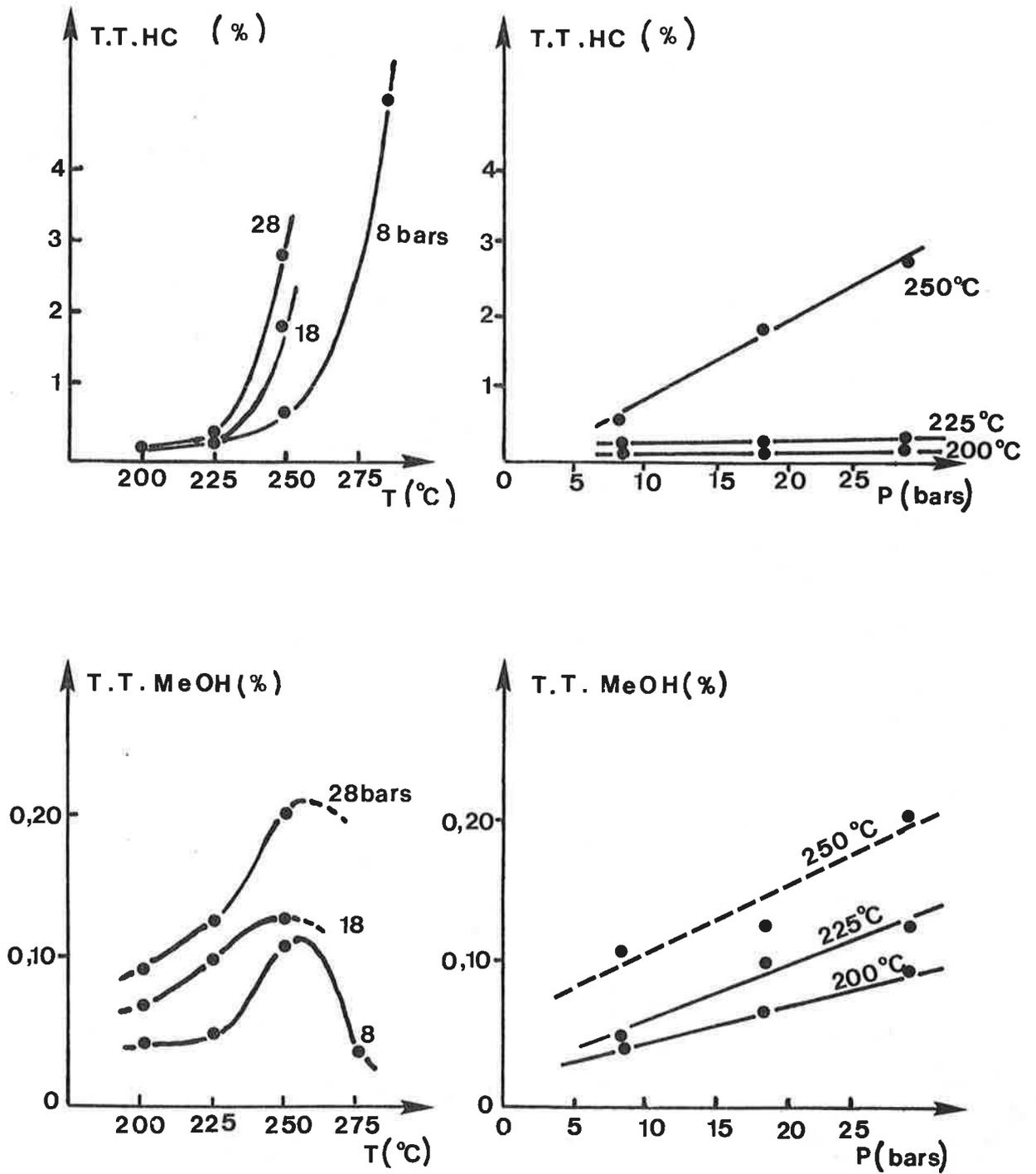


Figure C.2 : Transformation de $2\text{H}_2 + 1\text{CO}_2$ sur le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$: influence de la température et de la pression sur la conversion en hydrocarbures $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ et méthanol.

2 - RÉACTION H₂ + CO₂

a) Activité

Comme pour la réaction H₂ + CO, l'activité a été mesurée à 200, 225, 250 et 275°C sous 8, 18 et 28 bars de pression totale. Les résultats correspondant à 100 mg de catalyseur sont représentés sur la figure C.2, et les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau C.4. Aucun alcool supérieur à l'éthanol n'a été détecté.

Comme dans la réaction H₂ + CO, le méthanol est produit avec une variation en forme de "cloche" en fonction de la température (figure C.2, 8 bars). Les quantités sont cependant beaucoup plus faibles dans le cas présent.

TABLEAU C.4

T (°C)	P (bars)	TAUX DE TRANSFORMATION (%) _{ΣC =}				T.T.CO
		T.T.MeOH	T.T.EtOH	T.T.HC	T.T.C ₁ -C ₁₁ OH + T.T.HC	
200°C	8	0,04(0,003)*	0	0,08(0,08)*	0,12	0,4
	18	0,07	traces	0,11	0,18	0,2
	28	0,09	traces	0,14	0,23	1,0
225°C	8	0,05	traces	0,22	0,27	0,7
	18	0,10	~0,005	0,22	0,33	0,7
	28	0,13	~0,005	0,28	0,42	0,7
250°C	8	0,11	0,005	0,59	0,71	1,9
	18	0,13	0,01	1,81	1,95	1,6
	28	0,20	0,02	2,79	3,01	1,4
275°C	8	0,04	-	4,84	-	4,3

* valeur mesurée après 15 minutes seulement de réaction.

Les variations de T.T.MeOH et T.T.HC sont linéaires avec l'augmentation de la pression. Cependant T.T.HC varie peu à 200 et 225°C ; par contre à 250°C, T.T.HC est nettement favorisé par augmentation de pression. Les valeurs de T.T.HC

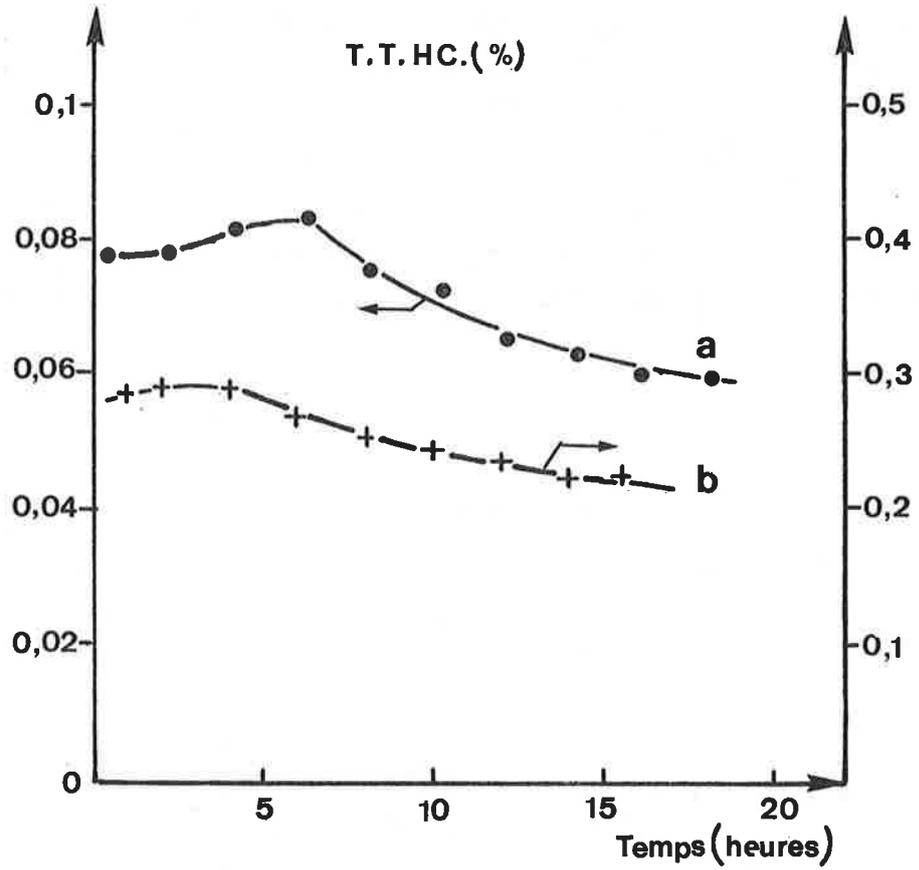


Figure C.3 : Evolution du taux de transformation de CO₂ en hydrocarbures en fonction du temps de réaction :

(a) P = 8 bars
T = 200°C

(b) P = 28 bars
T = 225°C

sont également très inférieures à celles obtenues pour la réaction $H_2 + CO$. La transformation de CO_2 en hydrocarbures devient supérieure à celle en monoxyde de carbone à partir de 250°C seulement.

A 200°C (8 bars) et 225°C (28 bars), nous avons suivi l'évolution de l'activité en fonction du temps de réaction entre ~ 15 minutes et 20 heures de réaction. Compte tenu du fait que sous pression pour un même débit de sortie, le laps de temps qui sépare le moment de la réaction de celui de l'analyse est variable avec la pression (et supérieur à celui des essais à pression atmosphérique), il est difficile de définir exactement le temps "zéro". Les valeurs de T.T.HC varient peu en début de réaction puis diminuent lentement en fonction du temps (figure C.3). D'autre part à 200°C (8 bars), la quantité de méthanol est très faible après ~ 15 minutes de réaction, alors qu'elle est pratiquement constante et très supérieure entre 1 heure et 20 heures de réaction (tableau C.4).

b) Sélectivités

Les sélectivités en méthanol, éthanol, hydrocarbures et méthane sont reportées dans le tableau C.5.

TABLEAU C.5

T (°C)	P (bars)	SELECTIVITE (%)			
		MeOH	EtOH	HC C ₁ -C ₁₂	CH ₄ (%HC)
200°C	8	33	0	67	52
	18	37	1	62	60
	28	39	1	60	59
225°C	8	18	1	81	52
	18	30	1	69	46
	28	30	1	69	44
250°C	8	15	1	84	43
	18	6	1	93	51
	28	7	1	92	51

Quelles que soient la température et la pression, le produit prépondérant est le méthane (avec 50 % de sélectivité environ) comme à la pression atmosphérique. A 200 et 225°C, le méthanol est également produit avec une sélectivité

assez élevée, de l'ordre de 30 %. A 250°C, cette sélectivité chute au profit des hydrocarbures.

En ce qui concerne la répartition des hydrocarbures, il faut faire plusieurs remarques :

- i) SC_1 diminue quand la température augmente, de même qu'à la pression atmosphérique et contrairement à ce qui se produit avec la réaction $H_2 + CO$.
- ii) à 200°C aucun hydrocarbure supérieur à C_4 n'est observé.
- iii) la présence d'hydrocarbures C_9 ou supérieurs est constatée à partir de 250°C seulement, avec une fraction C_9-C_{12} qui ne dépasse pas 1 % de la totalité des hydrocarbures.

D'autre part, les hydrocarbures sont des alcanes, linéaires en majorité. Toutefois il se forme des hydrocarbures ramifiés en quantité notable. Parmi ceux-ci, les isomères 3-méthyl et 2,3-diméthyl semblent être prépondérants. Ainsi dans le cas des heptanes, à 250°C et sous 18 bars, le pourcentage de ramifiés est de l'ordre de 15 %. Ces produits ne sont pratiquement jamais observés avec la réaction $H_2 + CO$ sinon à l'état de traces.

3 - DISCUSSION

Tout d'abord il faut souligner que l'un des objectifs initiaux de l'étude sous pression a été atteint, en ce sens qu'il est possible d'obtenir sur notre catalyseur des alcools homologues avec des sélectivités importantes. Les conditions les plus favorables ont pu être définies. Ainsi à 18 bars et 225°C, la production en méthanol atteint 0,2 kg/kg catalyseur/heure, valeur comparable à celles obtenues avec des catalyseurs classiques à base de cuivre (1). Toutefois la sélectivité en alcools supérieurs au méthanol reste médiocre par rapport à d'autres catalyseurs (2) (3) (4).

Cependant il importe d'approfondir les résultats d'activité et de sélectivité afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des alcools, mais aussi de voir l'influence de la pression sur les processus de formation des hydrocarbures. Pour cela nous avons déterminé les énergies d'activation apparentes, et les coefficients de croissance de chaîne pour la formation des hydrocarbures et des alcools, et tenté d'apporter une explication à la variation particulière de la production du méthanol avec la température.

a) Energies d'activation apparentes (E_a)

La figure C.4 représente les résultats obtenus dans le cas de la réaction $H_2 + CO$. Les valeurs de E_a correspondantes sont reportées dans le tableau C.6. Dans le cas du méthanol il n'est pas possible de calculer E_a , compte tenu de la baisse d'activité aux températures élevées.

TABLEAU C.6

P (bars)	ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE (kcal/mole)			
	Méthane	Hydrocarbures C_1-C_{12}	Ethanol	Alcools C_3-C_{11}
8	-	26 ± 1	10 ± 3	10 ± 3
18	26	22 ± 1	15 ± 3	10 ± 3
28	-	$(20)^* \pm 1$	15 ± 3	13 ± 3

* valeur obtenue d'après les extrapolations du tableau C.2.

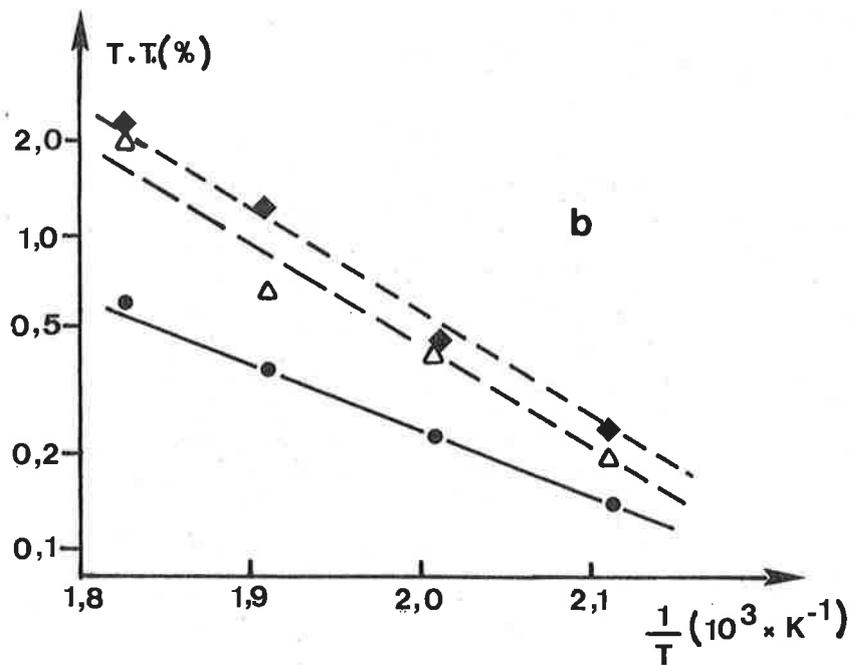
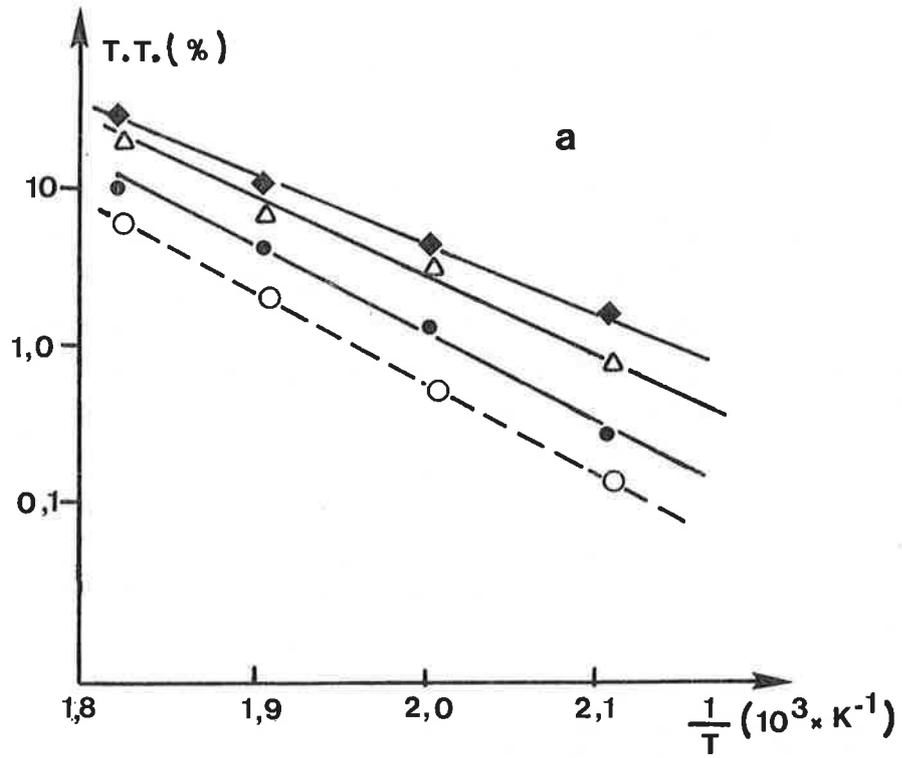


Figure C.4 : Diagramme d'Arrhénius pour la réaction $H_2 + CO$ sur le catalyseur Fe/Al_2O_3 :

a - hydrocarbures : ● 8 bars, △ 18 bars, ◆ 28 bars
méthane : ---○---

b - éthanol : ● 8 bars, △ 18 bars, ◆ 28 bars.

On constate que l'énergie d'activation apparente pour le méthane et les hydrocarbures est pratiquement la même que celles obtenues à la pression atmosphérique (cf. page 79). Elle est également en accord avec les résultats de la bibliographie pour des tests sous pression (5). Elle est de plus supérieure à celle de formation de l'éthanol et des alcools $C_3-C_{11}OH$. Ce résultat est cohérent avec la nécessité de travailler aux températures les plus basses pour favoriser les alcools.

En ce qui concerne la réaction $H_2 + CO_2$, l'énergie d'activation apparente pour le méthane et les hydrocarbures n'a pas pu être déterminée car elle varie avec la température.

b) Probabilité de croissance de chaîne

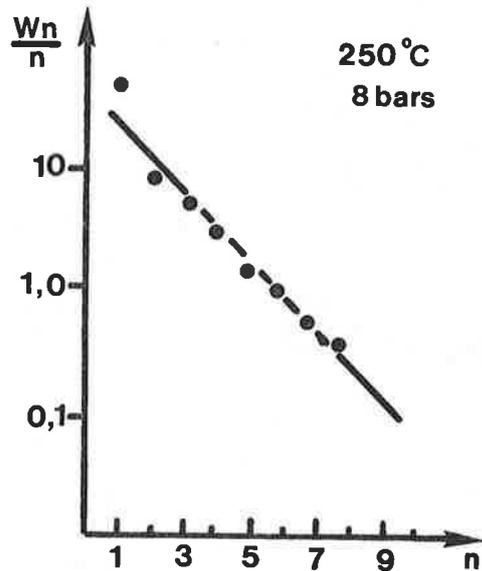
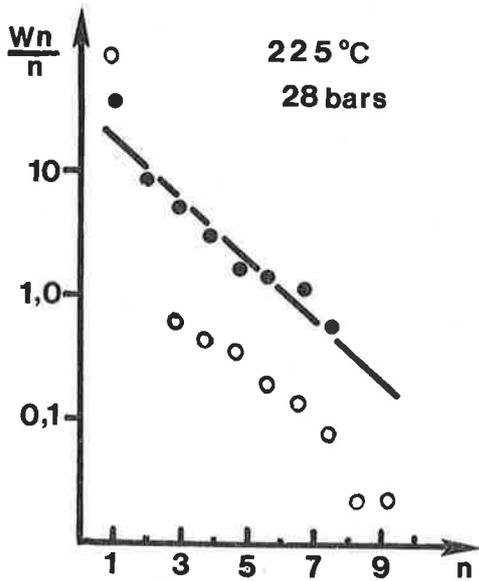
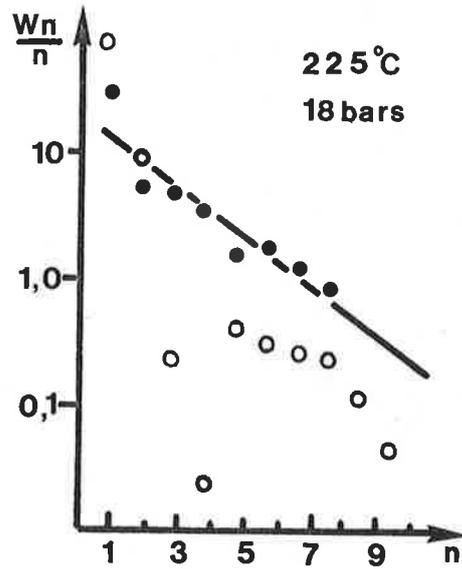
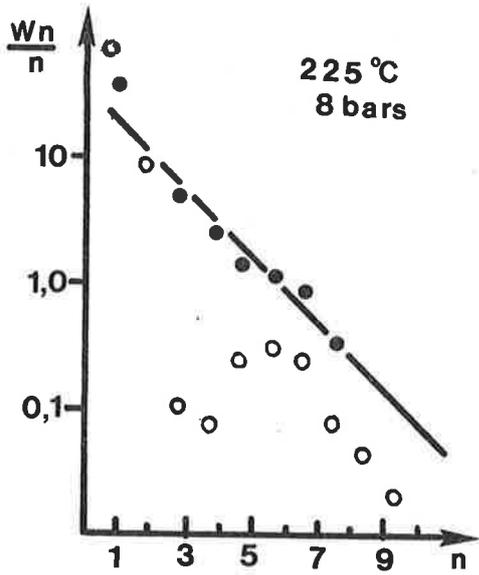
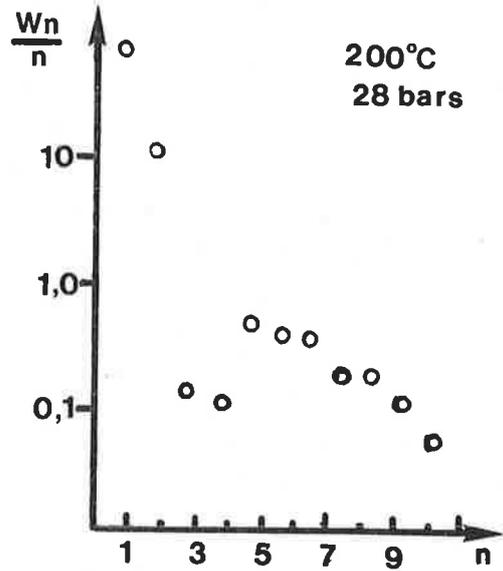
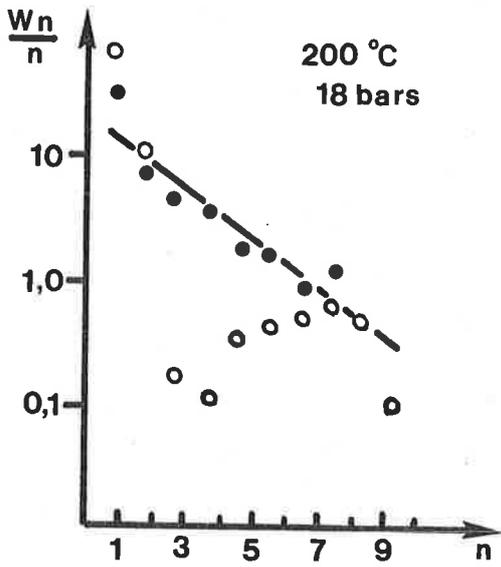
b.1. Réaction $H_2 + CO$

Les distributions des hydrocarbures ont été analysées en termes de droites de Schulz-Flory sur la fraction C_1-C_8 seulement car une erreur plus grande sur la fraction C_9-C_{12} (du fait du méthanol) pourrait fausser les résultats. Par contre la fraction $C_1-C_{11}OH$ a été utilisée pour calculer les droites correspondant aux alcools. La figure C.5 montre les résultats obtenus dans les différents cas de température et de pression. Les valeurs de la probabilité de croissance de chaîne α sont reportées dans le tableau C.7.

TABLEAU C.7

P (bars)	PROBABILITE DE CROISSANCE α					
	Hydrocarbures C_1-C_8				Alcools C_1-C_{11}	
	200°C	225°C	250°C	275°C	250°C	275°C
8	-	0,56	0,55	0,48	-	-
18	0,65	0,65	0,62	0,55	0,43	0,45
28	-	0,60	0,59	0,54	0,36	0,41

D'après la bibliographie (6), l'augmentation de la pression des réactifs déplace le spectre des hydrocarbures vers les chaînes longues et accroît la fraction de produits oxygénés.



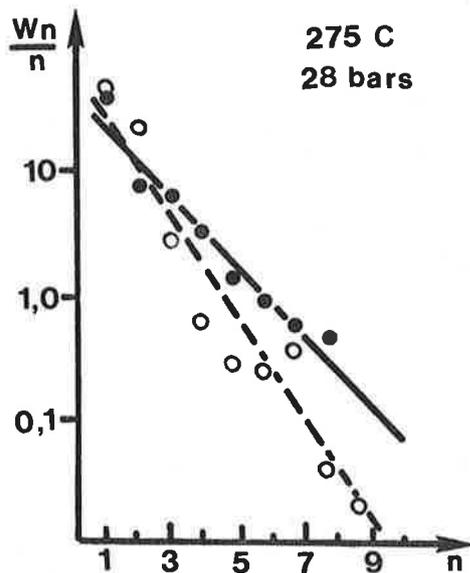
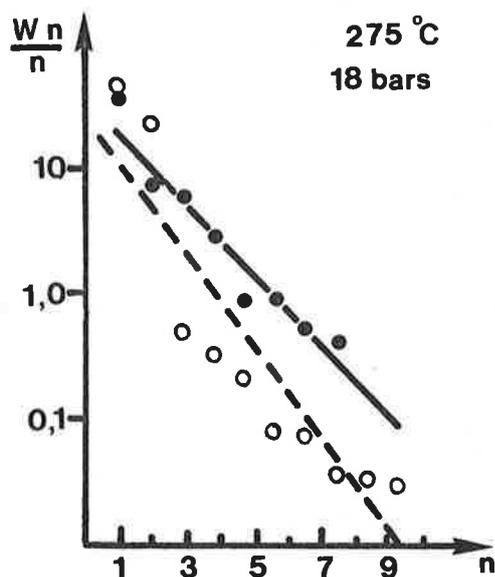
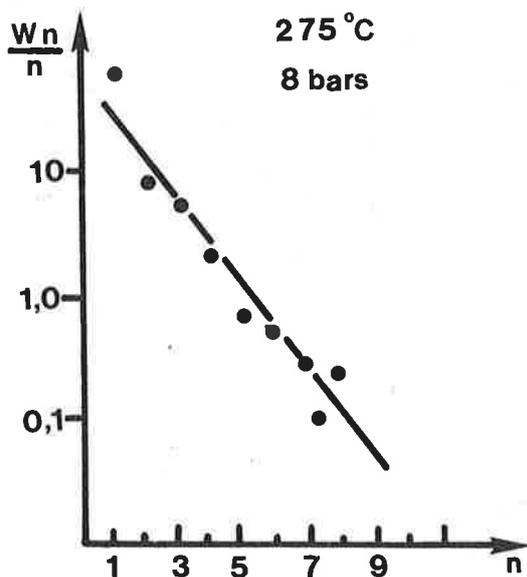
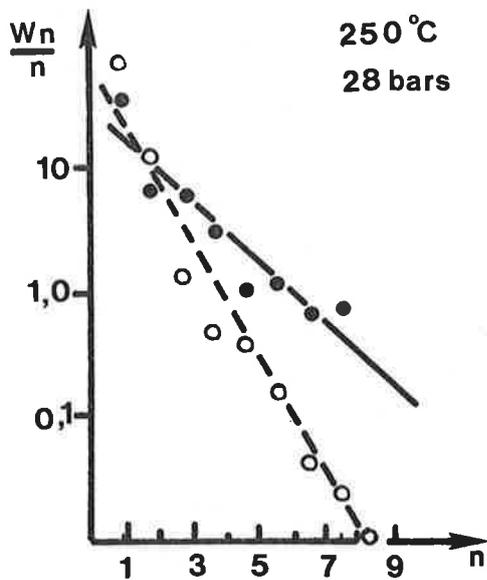
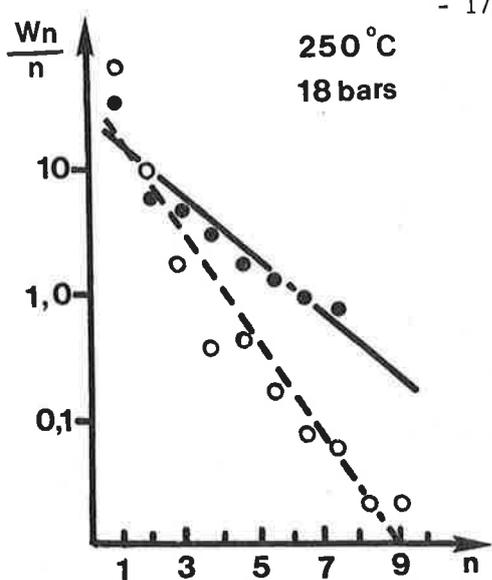


Figure C.5 : Distribution de Schulz-Flory et droites théoriques calculées pour la production d'hydrocarbures (●) et d'alcools (○) à partir du mélange $2H_2 + 1CO$ dans différents cas de température et de pression.

Les valeurs de α pour les hydrocarbures rassemblées dans le tableau C.7 ne sont pas directement exploitables du fait de l'influence du vieillissement du catalyseur. Si on tient compte de l'ordre chronologique de l'expérience, où les pressions 18, 8 et 28 bars ont été étudiées successivement, on constate que l'effet sur α de la variation de pression est celui attendu. Le vieillissement déplace le spectre vers les hydrocarbures légers. D'autre part, l'augmentation de la température, surtout entre 250 et 275°C entraîne une diminution de α . Cet effet est cependant moins important qu'à la pression atmosphérique (cf. tableau B.6) ; il peut être visualisé sur la figure C.5 pour une pression totale de 18 bars.

En ce qui concerne les alcools $C_1-C_{11}OH$, la distribution des points expérimentaux à basse température n'est pas compatible avec une répartition du type Schulz-Flory. Cependant on peut noter que la fraction $C_5-C_{11}OH$ pourrait conduire à une portion de droite parallèle à celle des hydrocarbures, les points correspondant au méthanol et à l'éthanol étant situés en-dessus, ceux correspondant au propanol et au butanol étant situés en-dessous de cette droite. C'est à partir de 250°C seulement que l'on peut obtenir une répartition entre C_1 et C_{11} suivant une droite de Schulz-Flory. Les valeurs de α sont alors inférieures à celles obtenues pour les hydrocarbures (Tableau C.7). Cependant des écarts importants demeurent pour les premiers points. Le calcul théorique de α à 250°C et 275°C tient compte de tous les points compris entre C_1 et C_{11} . Toutefois on peut remarquer que la description des distributions à basse température (droite C_5-C_{11}) pourrait encore être valable, avec une pente voisine de celle des hydrocarbures. Il est cependant difficile de conclure d'après ces remarques. On peut envisager une voie de formation du méthanol et de l'éthanol indépendante d'un processus régulier de croissance de chaîne qui pourrait être valable pour les alcools supérieurs. Des réactions secondaires pourraient alors expliquer le minimum en propanol et butanol (déshydratation, déshydrogénation, isomérisation ...). La formation d'alcools ramifiés ou d'autres produits oxygénés non identifiés en analyse capillaire peut modifier les distributions, même s'ils sont minoritaires.

b.2. Réaction $H_2 + CO_2$

La figure C.6 montre les distributions en hydrocarbures et les droites de Schulz-Flory correspondantes obtenues pour la réaction $H_2 + CO_2$ dans les différents cas de température et de pression. Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau C.8. Les expériences ont été effectuées par ordre chronologique suivant les pressions 8, 18 et 28 bars.

TABLEAU C.8

P (bars)	PROBABILITE DE CROISSANCE α			
	200°C	225°C	250°C	275°C
8	0,21	0,30	0,48	0,48
18	-	0,32	0,46	-
28	-	0,51	0,48	-

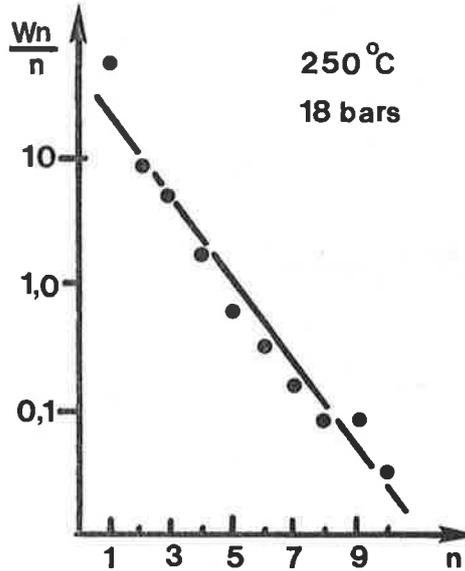
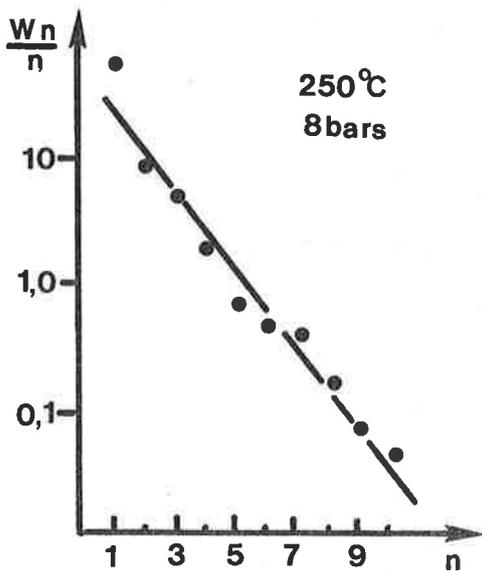
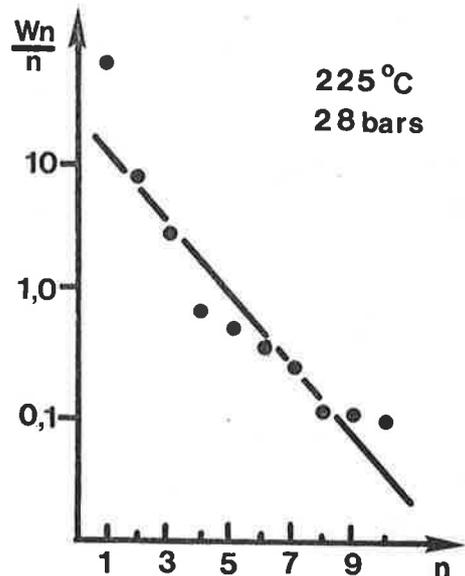
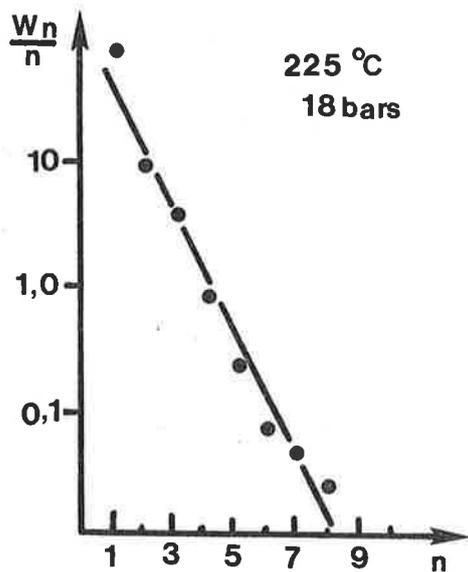
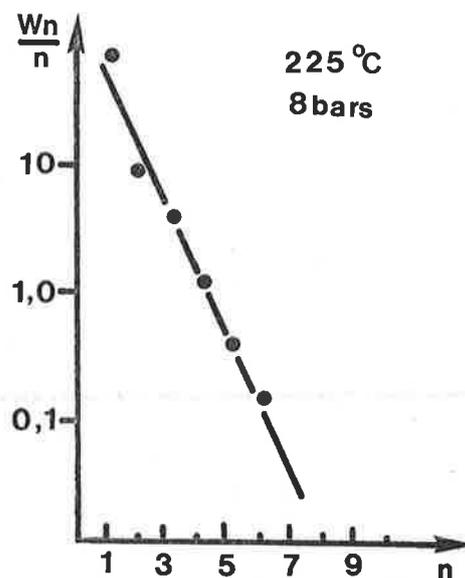
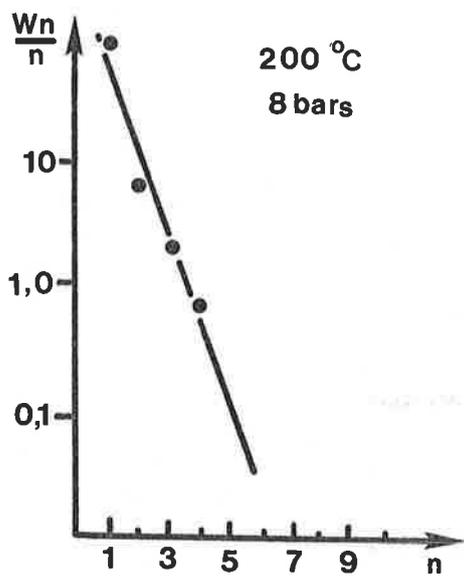
La probabilité de croissance de chaîne augmente avec l'augmentation de la température de réaction (excepté à 28 bars de pression où α est pratiquement inchangé entre 225 et 250°C). Cette variation est opposée à celle observée dans le cas de la réaction $H_2 + CO$ (traduisant des processus différents) mais est à rapprocher de ce qui se produit à la pression atmosphérique dans la réaction $H_2 + CO_2$ (étape III cf. B.2). La valeur de α à 275°C (8 bars) est sensiblement la même que celle obtenue dans les mêmes conditions expérimentales pour la réaction $H_2 + CO$, comme si les deux réactions mettaient en jeu des processus analogues.

Dans l'étude à la pression atmosphérique, nous avons conclu qu'au cours de la troisième étape, les hydrocarbures homologues sont formés à partir de CO, ce dernier étant produit par la réaction inverse du gaz-à-l'eau. Barrault et al. (7) arrivent à la même conclusion pour des tests effectués sous pression, observant que la réaction inverse du gaz-à-l'eau est alors à l'équilibre. Nos résultats confirment ces interprétations. En effet lorsque la température augmente le déplacement progressif de l'équilibre vers la production de $CO + H_2O$ diminue le rapport effectif H_2/CO dans le réacteur et de ce fait favorise l'allongement des chaînes hydrocarbonées.

c) Cas du méthanol

La variation en forme de "cloche" de T.T.MeOH (réaction $H_2 + CO$ ou $H_2 + CO_2$) fait du méthanol un cas particulier. La première interprétation possible de ce phénomène fait appel aux équilibres thermodynamiques suivants :





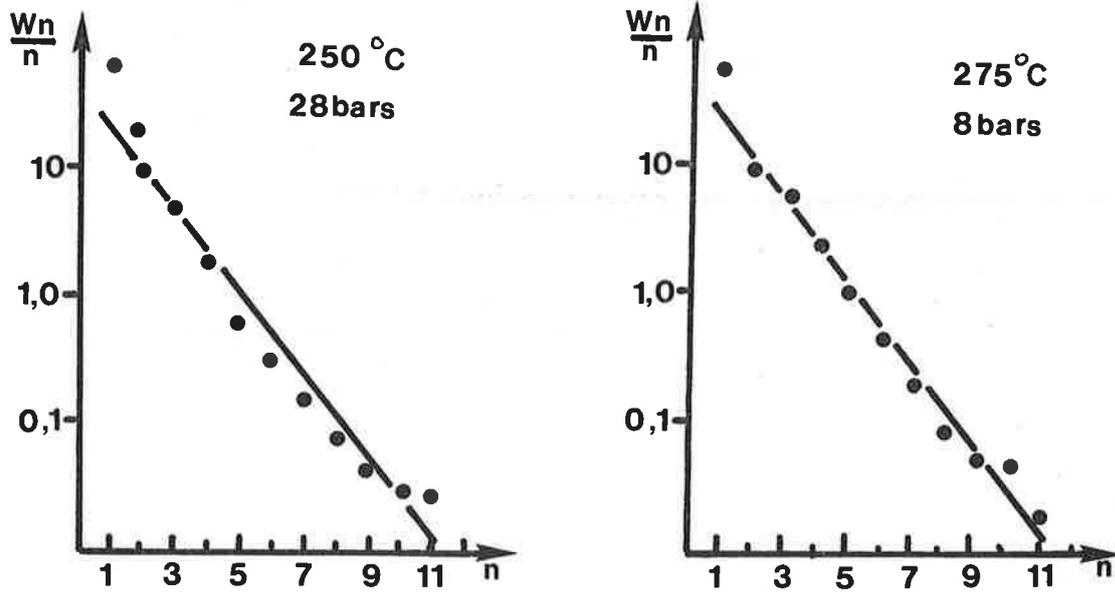


Figure C.6 : Distributions de Schulz-Flory et droites théoriques calculées pour la production d'hydrocarbures à partir du mélange $2H_2 + 1CO_2$ dans différents cas de température et de pression.

Les calculs conduisent à des valeurs théoriques de concentrations maximales en méthanol (8) qui sont rassemblées dans le tableau C.9, et comparées aux valeurs expérimentales.

TABLEAU C.9

T (°C)	P (bars)	CONCENTRATION EN METHANOL (%)			
		REACTION H ₂ + CO		REACTION H ₂ + CO ₂	
		Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale
250°C	8	1,1	0,5	0,9	0,04
	18	6,5	0,8	1,2	0,05
	28	14	1,1	3,8	0,07
275°C	8	0,4	-	0,6	0,01
	18	3	0,76	1,8	-
	28	6,5	1,0	2,9	-

La comparaison entre ces valeurs indique que les variations observées ne sont pas dues à des limitations thermodynamiques. Cependant la température étant mesurée globalement au niveau du réacteur, il n'est pas exclu que la température réelle au niveau des grains de catalyseur soit plus élevée du fait de l'exothermicité de la réaction. Mais les écarts observés sont trop importants pour être expliqués par cette seule raison, d'autant plus que les essais en réaction H₂ + CO ont été effectués à un taux de conversion 4 fois plus faible (V.V.H. = 40 000 h⁻¹). On peut envisager soit que l'intermédiaire servant à la formation du méthanol devient instable à partir de 250-275°C, soit que le méthanol lui-même (ou son précurseur) subit des transformations ultérieures en d'autres produits. Des essais effectués sur notre catalyseur pour étudier la transformation éventuelle du méthanol en hydrocarbures (9) ont montré que le méthanol est transformé en monoxyde de carbone à partir de ~ 300°C. La présence de méthane en faible proportion peut être expliquée par l'hydrogénation du CO formé. Cette discussion nous amène donc à retenir l'hypothèse d'un intermédiaire instable à partir de ~ 275°C comme l'explication la plus vraisemblable.

d) Interprétations

A partir de la discussion précédente, il est possible d'avancer les conclusions suivantes :

- i) le mécanisme de formation des hydrocarbures sous pression à partir de $H_2 + CO$ est très probablement identique à celui qui existe à la pression atmosphérique (analogies entre les énergies d'activation, les distributions de Schulz-Flory).
- ii) l'obtention d'alcools, méthanol et homologues supérieurs en proportion considérable dans certaines conditions, montre qu'il existe simultanément un mécanisme de croissance de chaîne où intervient nécessairement une forme non dissociée de monoxyde de carbone.
- iii) dans la réaction $H_2 + CO_2$, les hydrocarbures homologues sont produits à partir de CO issu de la réaction inverse du gaz-à-l'eau, de même qu'à la pression atmosphérique (pas d'oléfines, valeurs et variations de α avec la température, pas d'énergie d'activation apparente, pas d'alcools supérieurs à l'éthanol). De plus, du fait de la pression élevée d'hydrogène et de l'établissement rapide de l'équilibre du gaz-à-l'eau, aucune évolution initiale rapide de l'activité n'est observée (comme sous 1 bar) et la réaction s'établit rapidement en régime d'hydrocondensation de CO.

Deux expériences essentielles à ces interprétations ont complété ces résultats.

Tout d'abord, une mesure de spectroscopie infra-rouge a été effectuée en statique avec le mélange $H_2 + CO$, sous une pression de 14 bars et à la température de $300^\circ C$. Par rapport aux mesures sous 1 bar, l'acquisition des spectres a été gênée par la condensation importante d'hydrocarbures sur les fenêtres de la cellule. Cependant les résultats ont montré l'existence des mêmes espèces oxygénées sous 1 et 14 bars. De plus, après 20 heures de synthèse et refroidissement à la température ambiante, il subsiste du monoxyde de carbone adsorbé moléculairement sur du fer métallique ($\nu_{CO} = 2025 \text{ cm}^{-1}$), alors qu'il n'est absolument pas détecté après un essai similaire à la pression atmosphérique. Ce résultat indique non seulement que la surface du fer reste à l'état réduit, mais encore que cette surface est apte à adsorber le monoxyde de carbone sous forme moléculaire qui, à la température de la réaction, peut conduire à un alcool ainsi que le prévoyait la conclusion ii).

De plus, nous avons recherché si la formation des alcools supérieurs pouvait être effectuée sur notre système catalytique selon une réaction d'hydro-

formylation ; on envisage ainsi qu'une molécule de CO peut s'insérer dans une chaîne alkyle. Cette dernière espèce peut soit exister dans les conditions de la réaction, en tant que précurseur d'hydrocarbures, soit être formée par addition d'une oléfine sur un hydrure. Pour cela, nous avons effectué la réaction $H_2 + CO$ à $225^\circ C$ et sous 18 bars de pression en présence de butène-1, avec le rapport butène-1/CO = 0,2. Il en résulte effectivement une augmentation considérable de la quantité de pentanol formé par rapport au mélange $H_2 + CO$ seul, puisque le rapport pentanol/pentane augmente d'un facteur 5. Cette expérience montre donc que dans les conditions de la réaction, le mécanisme proposé est possible. Il est généralement admis que les alcools sont des produits primaires de la réaction ; étant donné les résultats obtenus, nous pensons qu'ils sont directement issus de l'insertion de CO dans une chaîne alkyle de surface participant à la croissance des hydrocarbures. Rabo (10) et Biloen et Sachtler (11), ayant démontré le rôle du carbone de surface dans la formation du méthane et des hydrocarbures, ont proposé un mécanisme analogue pour expliquer la formation de produits oxygénés, sans cependant en apporter la preuve expérimentale. Bien que nos résultats ne soient pas intégralement expliqués, ils sont très en faveur de ce mécanisme.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. KLIER, "Advances in Catalysis", 31 (1982) 243.
- (2) P. COURTY, D. DURAND, E. FREUND et A. SUGIER, J. Mol. Cat., 17 (1982) 241.
- (3) M. ICHIKAWA, K. SEKIZAWA, K. SHIKAKURA et M. KAWAI, J. Mol. Cat., 11 (1981) 167.
- (4) R. BARDET, J. THIVOLLE-CAZAT et Y. TRAMBOUZE Proceed. of the CNRS Int. Symp. on metal-support, métal-additive effects in Catalysis, Ecully (1982) 241.
- (5) J. FEIMER, P. SILVESTON et R. HUDGINS, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20 (1981) 609.
- (6) M.E. DRY, "Catalysis", Science and Technology, Eds. Anderson and Boudart, Springer Verlag, New York, 1981, Vol. 1, p. 221.
- (7) J. BARRAULT, C. FORQUY, J.C. MENEZO et R. MAUREL, React. Kin. Catal. Lett., 17 (1981) 373.
- (8) Y. TRAMBOUZE, communication personnelle.
- (9) B. BEGUIN et B. DENISE, résultats non publiés.
- (10) P. BILOEN et W.M.H. SACHTLER, "Advances in Catalysis", 30 (1981) 165.

D - QUATRIÈME CHAPITRE

DISCUSSION GÉNÉRALE

La compréhension des mécanismes régissant la formation des hydrocarbures et des alcools par hydrocondensation de CO et de CO₂ repose sur la définition précise des étapes élémentaires et des sites sur lesquels elles se produisent. Dans une première partie la discussion portera sur la rupture ou non de la liaison carbone-oxygène et la formation des liaisons carbone-carbone afin de déterminer le schéma réactionnel (initiation, propagation et terminaison de chaînes). Puis la question délicate de la nature des sites actifs sera abordée en relation avec le vieillissement du catalyseur au cours du temps..

1 - SCHÉMA RÉACTIONNEL

a. Initiation

Nous avons vu dans l'introduction qu'il existe à présent des preuves expérimentales (Araki et Ponc (1), Sachtler (2)) que la dissociation de CO à la surface d'un métal (Ni, Co, Ru) produit un carbone de surface "C_s" qui est un précurseur du méthane et des hydrocarbures. Au cours du présent travail, nous avons montré (cf. B.4) que CO et CO₂ sont dissociés à la surface du fer métallique aux températures de la réaction. L'adsorption de C¹⁸O à 21°C sur le catalyseur Fe/Al₂O₃ a été étudiée récemment par Perrichon par thermodésorption programmée (3). Il existe un échange complet de l'oxygène indiquant la dissociation de la molécule. De plus une corrélation a été observée entre l'activité catalytique de catalyseurs à base de fer, supportés sur différentes alumines et la fraction de surface de fer métallique dissociant CO (4). Enfin la formation de carbure de fer dans les conditions de réaction provenant de la diffusion du carbone de surface dans le fer volumique, est une conséquence directe de la rupture de la liaison C-O.

De plus, l'étude sous pression (cf. C) a révélé qu'avec le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, une augmentation de la pression totale des réactifs permet de stabiliser du CO adsorbé sous une forme non dissociée, précurseur probable du méthanol. Ceci est en accord avec le fait que d'autres métaux tels que Pd, Ir, Pt qui ont la propriété d'adsorber CO sous forme moléculaire produisent du méthanol à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$ à la pression atmosphérique (5).

Les interprétations des résultats de l'étude sous pression, associées aux conclusions tirées des études à la pression atmosphérique montrent qu'il faut envisager la dissociation de CO comme étape d'initiation de croissance de chaîne. Le carbone de surface ainsi obtenu peut être partiellement hydrogéné pour former un groupement superficiel CH_x , avec $x = 1$ ou (et) 2, 3. L'hydrogénation totale produit le méthane. Biloen et Sachtler (6), Bell (7), Pettit (8) et Ponc (9) proposent des mécanismes avec $x = 3$ (1), tandis que Basset et coll. (10) proposent un mécanisme avec $x = 2$. Nos résultats ne nous permettent pas de trancher entre les différentes possibilités que ces auteurs envisagent.

Lorsque les conditions expérimentales le permettent il existe en surface simultanément aux groupements CH_x , des molécules de CO qui sont adsorbées sans rupture de la liaison carbone-oxygène, étape nécessaire à l'obtention de produits oxygénés.

b. Propagation

Dans les mécanismes faisant intervenir le carbone de surface, la croissance de chaîne est effectuée par insertion d'un groupement CH_2 sur un groupement CH_3 ou CH_2 . Les travaux de Brady et Pettit (8) montrent l'incorporation de groupements CH_2 (issus de la molécule de diazométhane) en cours de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$. Henrici-Olivé et Olivé (12) ont récemment critiqué leurs conclusions sans toutefois tenir compte de la totalité des résultats (notamment distributions isotopiques en propène) et d'ailleurs eux-mêmes (14) ont très récemment montré la possibilité de l'insertion d'un carbène dans une chaîne alkyle en se basant sur des réactions effectuées en catalyse homogène. Sachtler et al. (2) également, ont mis en évidence l'incorporation du carbone de surface en cours de synthèse.

Avec le catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, un mélange d'hydrogène et d'éthylène conduit à la formation d'hydrocarbures légers $\text{C}_1\text{-C}_4$ (11), indiquant ainsi la plausibilité du mécanisme préconisé par Pettit et Sachtler.

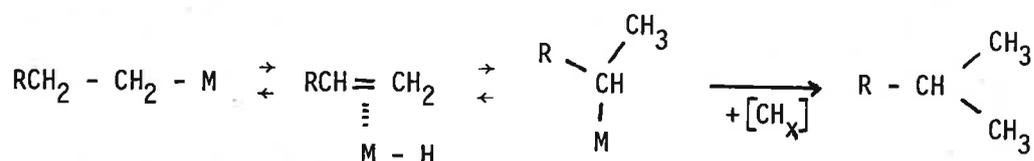
Un argument souvent proposé contre ce mécanisme est que si on supprime CO en cours de synthèse, la production de méthane se poursuit mais la croissance de chaîne s'arrête rapidement. Ce fait n'est cependant pas suffisant pour conclure

que la croissance de chaîne s'effectue sans qu'il y ait rupture de la liaison carbone-oxygène. Une revue des différents arguments pour et contre le mécanisme par le carbone de surface a été publiée récemment par Deluzarche et al. (13). Il apparaît qu'il est difficile de trancher entre la propagation par des entités issues de CO non dissocié ou CO dissocié.

Lors de nos études des espèces superficielles, nous avons signalé qu'après réaction $H_2 + CO$ à $250^\circ C$, il n'existe plus d'adsorption de CO sous forme moléculaire à la température ambiante (et a fortiori à plus haute température) (cf. B.4, b.2.1.) alors que la production en hydrocarbures persiste (cf. B.2, a.1). Bien que des études complémentaires sur la formation des liaisons carbone-carbone soient nécessaires pour définir cette étape de manière précise, ce résultat est très en faveur de la propagation par des entités issues de la dissociation de CO, notées également CH_x .

c. Terminaison

Etant donné l'existence en surface d'un groupement du type $R-CH_2-CH_x$, l'alcane correspondant sera formé par addition d'hydrogène, tandis que l'alcène sera obtenu par transfert d'hydrogène. Ce schéma est en accord avec le fait que la majorité des hydrocarbures sont linéaires, et les oléfines terminales. Les produits branchés peuvent être expliqués par des équilibres du type :



où M a la signification d'un site catalytique .

Dans des conditions telles qu'il existe en surface du CO non dissocié nous envisageons à partir de nos interprétations de l'étude sous pression (cf. C.3, d) l'insertion de cette molécule dans le groupement $R-CH_2-CH_x$ précédent pour former le précurseur de l'alcool. Ce dernier possède un atome de carbone de plus que l'hydrocarbure qui est issu du même groupement hydrocarboné. Ce schéma découle donc directement de la mise en évidence, en cours de synthèse $H_2 + CO$, sur le catalyseur Fe/Al_2O_3 d'une réaction d'hydroformylation (cf. C : butène-1 + CO \rightarrow pentanol-1) et par conséquent est inspiré du mécanisme de cette réaction, dont l'analogie avec la synthèse Fischer-Tropsch avait déjà été soulignée (15). Le mécanisme proposé par ces auteurs est cependant différent puisqu'il suppose pour l'initiation et la propagation de chaîne (pour les hydrocarbures et les alcools) l'insertion de CO dans une liaison métal-hydrogène et métal-alkyle respectivement.

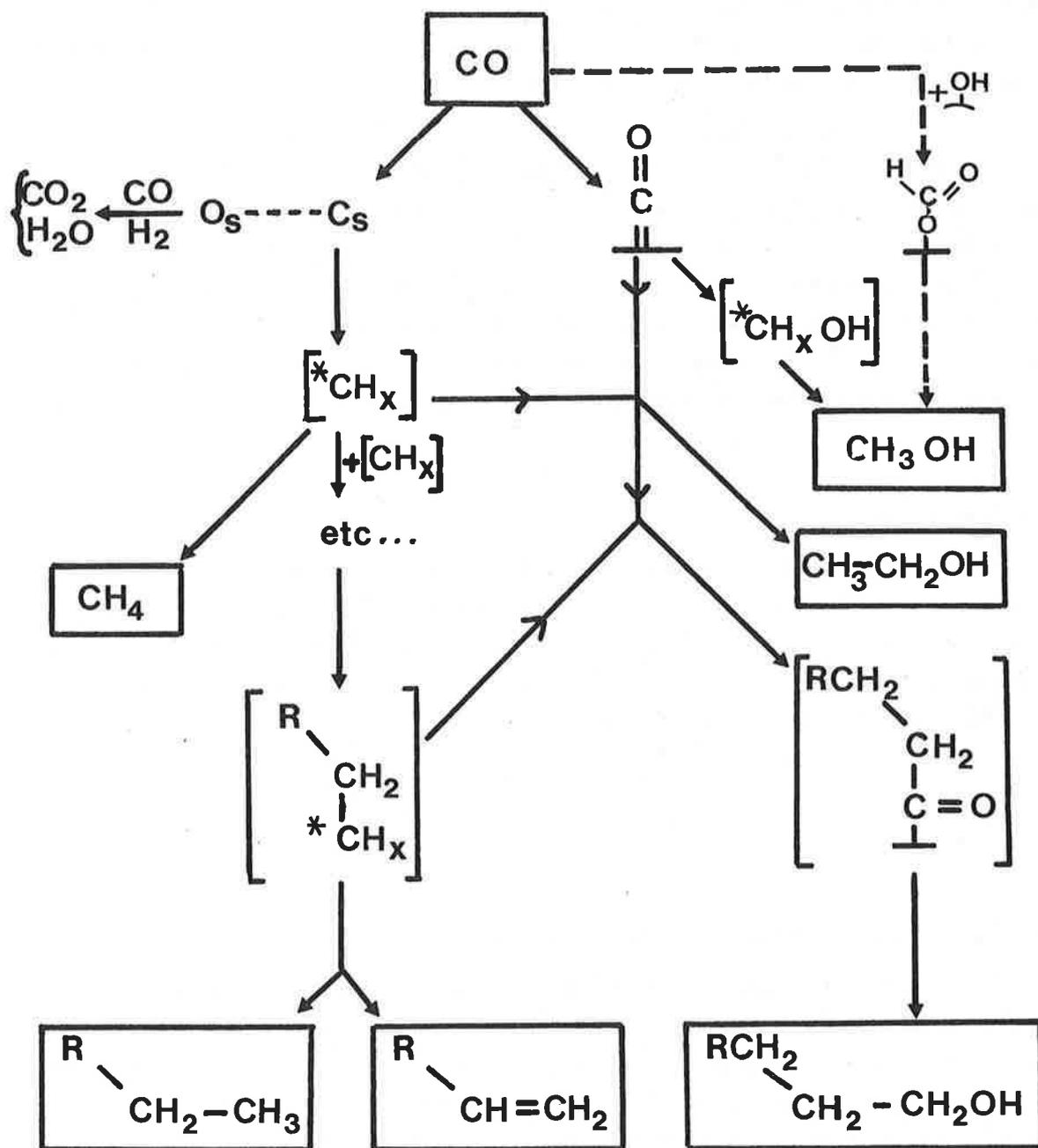


Figure D.1 : Schéma réactionnel pour la production d'hydrocarbures et d'alcools sur la catalyseur Fe/Al_2O_3 à partir du mélange $H_2 + CO$ (et $H_2 + CO_2$).

Le schéma que nous proposons est en accord avec le fait que les alcools formés sont essentiellement terminaux et linéaires ; de plus, l'analogie entre le taux de conversion des hydrocarbures C_1-C_{12} et des alcools $C_2-C_{11}OH$ en fonction de la température et de la pression confirme l'hypothèse d'un précurseur unique.

d. Schéma récapitulatif

La discussion précédente nous amène à proposer le schéma récapitulatif de la figure D.1 pour la formation des hydrocarbures et des alcools par réaction de l'hydrogène avec le monoxyde de carbone.

En ce qui concerne la réaction $H_2 + CO_2$, le méthane et les hydrocarbures homologues sont obtenus suivant le même schéma. La sélectivité élevée en méthane observée à la pression atmosphérique (étape I, cf. B.2) s'explique par un effet de dilution du carbone de surface actif par l'oxygène issu de la dissociation complète de CO_2 . Le schéma reste valable lorsque les conditions expérimentales correspondant à l'hydrogénation de CO formé à partir de la réaction gaz-à-l'eau (c'est-à-dire étapes II et III à la pression atmosphérique, et sous pression). Contrairement à la réaction $H_2 + CO$, la formation d'alcools supérieurs au méthanol est alors pratiquement inexistante, probablement du fait d'une pression partielle en CO peu élevée dans le mélange réactionnel, ce qui diminue la probabilité d'existence d'une molécule de CO adsorbé à proximité immédiate d'une chaîne hydrocarbonée.

Le méthanol peut être formé via l'hydrogénation de CO adsorbé sous forme moléculaire. Nous suggérons l'existence d'une forme partiellement hydrogénée du type CH_xOH ($x = 1$ ou 2) ; il faut également envisager l'éventualité de l'hydrogénation d'espèces formiates qui ont été observées dans les deux réactions $H_2 + CO$ et $H_2 + CO_2$. La décomposition de ces espèces survient à partir de $250^\circ C$ environ (cf. B.4), température à partir de laquelle la production de méthanol chute, aussi bien en réaction $H_2 + CO$ que $H_2 + CO_2$ (cf. C.3, c). Il n'existe cependant pas de preuves en faveur de l'une ou l'autre voie, les groupements CH_xOH pouvant également devenir instables à partir de la même température.

Sur le schéma, nous avons également représenté l'élimination de l'oxygène adsorbé (issu de la dissociation de CO (et CO_2) sous forme de CO_2 ou H_2O). Lorsque la pression partielle en CO ou H_2 est faible, l'oxygène superficiel n'est pas éliminé, ce qui empoisonne le catalyseur (c'est le cas de la réaction $H_2 + CO_2$ à la pression atmosphérique - étape I -, cf. B.2).

2 - NATURE DES SITES ACTIFS

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence des variations d'activité catalytique au cours du temps. L'étude à la pression atmosphérique a été particulièrement axée sur ces évolutions.

L'empoisonnement observé en début de réaction $H_2 + CO_2$ (température peu élevée) a pu être relié à un effet d'oxydation superficielle. Dans les autres cas (réaction $H_2 + CO$ et réaction $H_2 + CO_2$ en fin de réaction), le vieillissement a été observé parallèlement à une carburation du fer, et un dépôt de carbone "peu réactif" tandis qu'aucune oxydation n'a pu être détectée (cf. B.5). Il existe cependant des travaux montrant que l'activité pour la formation de méthane (à partir de $CO + H_2$) d'une feuille de fer pré-oxydée est exaltée (16). De plus récemment, Reymond et al. (17) (18) ont remarqué que l'activité à l'état stationnaire de catalyseurs au fer non réduits est plus importante que celle des mêmes catalyseurs réduits, et suggèrent la participation d'un oxyde tel que Fe_3O_4 à la réaction Fischer-Tropsch. Par contre avec le catalyseur Fe/Al_2O_3 non réduit, nous n'observons qu'une activité négligeable après plusieurs heures de synthèse à $250^\circ C$. Les oxydes dont il est question dans chacune des expériences ci-dessus sont très différents (structure cristalline, teneur en oxygène) et leur surface évolue en cours de synthèse, ce qui peut expliquer les résultats contradictoires. Avec le catalyseur Fe/Al_2O_3 , l'activité est maximale lorsque le fer est à l'état métallique.

Pour avoir une idée du (des) sites actifs sur lesquels se produisent les étapes du schéma réactionnel précédemment obtenu, il est important de relier l'activité catalytique à l'état de la surface du fer. Etant donné la transformation rapide en carbure subie par le métal, il est nécessaire de se représenter le catalyseur comme un ensemble constitué des espèces adsorbées, de la "surface" proprement dite et du volume sous-jacent. L'évolution de la "surface" en cours de synthèse peut être approchée par l'évolution subie par le volume sous-jacent.

Les études du mode d'adsorption de CO et de CO_2 ont été réalisées sur un catalyseur directement issu de la réduction par l'hydrogène, c'est-à-dire présentant du fer à l'état métallique. A ce stade, nous pensons que le site catalytique pour la production d'hydrocarbures (et probablement d'alcools) peut être décrit par un ensemble d'atomes de fer adjacents, comme cela a été proposé pour des catalyseurs au nickel à partir d'études cinétiques (cf. B.2, c.1).

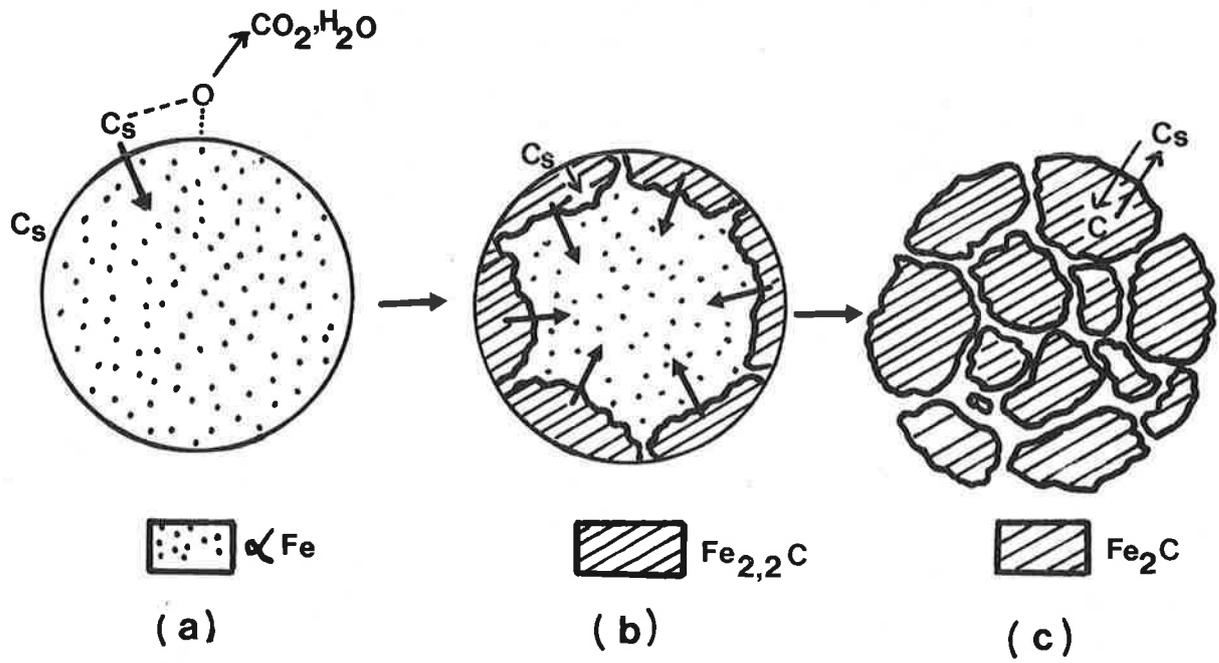


Figure D.2 : Formation du carbure de fer $Fe_{2+x}C$
(a) migration du carbone de surface dans le fer
(b) formation de carbure
(c) enrichissement du carbure en carbone.

Puis au cours de la réaction, et en fonction des vitesses relatives d'hydrogénation du carbone de surface (en CH_x) et de diffusion à l'intérieur d'un grain de fer, le fer métallique est progressivement transformé en carbure de fer jusqu'à disparition complète. La figure D.2 montre comment cette transformation peut être schématisée, d'après les informations obtenues en B.3, par spectroscopie Mössbauer notamment. La migration du carbone de surface C_s à l'intérieur du fer métallique (figure D.2.a) entraîne l'apparition de zones de carbure de fer Fe_{2+x}C ($x \approx 0,2-0,4$) superficielles alors qu'il reste du fer métallique à l'intérieur du grain (Fig. D.2.b). Puis lorsque le fer métallique a complètement disparu, le carbure s'enrichit progressivement en carbone jusqu'à l'obtention d'une stoechiométrie proche de $\sim \text{Fe}_2\text{C}$. Le mécanisme de carburation est accompagné d'une fragmentation provoquée par l'accroissement des contraintes du réseau (Fig. D.2.c) (cf. B.3).

Parallèlement à cette carburation en volume, on observe une diminution de l'activité catalytique, mais pas un empoisonnement complet. Deux possibilités doivent être envisagées pour expliquer l'activité restante du catalyseur totalement carburé (cas de la pression atmosphérique) :

- soit il existe à la surface des zones très localisées constituées d'atomes de fer non entourés d'atomes de carbone, et possédant les propriétés électroniques du fer métallique, et nous sommes ramenés au cas de la figure D.2.a. La diminution du nombre de sites due à l'accumulation de carbone "peu réactif" à la surface explique alors la diminution de l'activité.
- soit la surface est celle du carbure de fer Fe_{2+x}C (figures D.2.b et D.2.c) ; l'activité catalytique est alors d'autant plus faible que la teneur en carbone est élevée dans le carbure. La comparaison des variations observées de x et de T.T.HC (à 250°C) en fonction du temps permet d'étayer cette hypothèse. De plus les expériences suggèrent qu'il ne reste pas de fer métallique en surface (quand la réaction a été effectuée à la pression atmosphérique).

Différentes études ont récemment mis en évidence l'activité catalytique de carbures métalliques, tels que TiC (19) (22), TaC , (20) (22), Mo_2C (21) (22) et WC (23) dans diverses réactions, dont l'hydrocondensation de CO (22). Parmi ces travaux, ceux de Kharlamov et al. (19) ont montré que l'activité des carbures TiC_x ($0,5 < x < 1$) (dans la réaction d'hydrogénation du propène) augmente quand le nombre de lacunes en carbone augmente. Cette propriété est reliée à la variation

du caractère métallique du carbure avec la teneur en carbone due au transfert de charges entre le métal et le carbone.

Il serait donc intéressant de tester la validité de ce concept dans le cas de notre catalyseur. Des carbures de fer $Fe_{2+x}C$ à différentes teneurs en carbone peuvent être obtenus par réaction avec le mélange $H_2 + CO$ durant différentes périodes ; la mesure de leur activité catalytique dans une réaction d'hydrogénation (éthylène, propène) permettrait de confirmer notre hypothèse sur les propriétés catalytiques du carbure de fer.

Il faut cependant souligner que la question du rôle du carbure est rendue particulièrement délicate du fait de l'empoisonnement de la surface par du carbone peu réactif. Ainsi d'après les études du chapitre B.4 (cf. b.1, TPR) il apparaît que seulement à $275^\circ C$, il existe une quantité importante de ce type de carbone. Effectivement, la désactivation est dans ce cas extrêmement rapide par rapport aux évolutions observées aux températures inférieures. Puis l'activité diminue plus lentement, comme aux autres températures. Il semble donc bien que le vieillissement soit dû à la superposition de deux phénomènes :

- l'un, observé surtout à haute température et en début de réaction (probablement catalysé par le fer métallique) est dû au dépôt de carbone peu réactif.
- l'autre, observé dans tous les cas et au cours de la synthèse, est dû à la transformation progressive du fer en carbure de fer.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. ARAKI et V. PONEC, *J. Catal.*, 44 (1976) 439.
- (2) P. BILOEN, J.N. HELLE et W.M.H. SACHTLER, *J. Catal.*, 58 (1979) 95.
- (3) V. PERRICHON, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 21 (1982) 517.
- (4) V. PERRICHON, P. TURLIER, J. BARRAULT, C. FORQUI et J.C. MENEZO, *Applied Catal.*, 1 (1981) 169.
- (5) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, J. CRESSELY et A. KIENNEMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 9-10 (1982) II-329.
- (6) P. BILOEN et W.M.H. SACHTLER, *Adv. in Catalysis*, 30, p. 165.
- (7) C.S. KELLNER et A. BELL, *J. Catal.*, 70 (1981) 418.
- (8) R.C. BRADY et R. PETTIT, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1287.
- (9) V. PONEC, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 18 (1978) 15.
- (10) D. COMMEREUC, Y. CHAUVIN, F. HUGUES, J.M. BASSET et D. OLIVIER, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, 154.
- (11) W. MOLINA, V. PERRICHON, R.P.A. SNEEDEN et P. TURLIER, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 13 (1980) 69.
- (12) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, *J. Mol. Catal.*, 16 (1982) 111.
- (13) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, J. CRESSELY et A. KIENNEMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 9-10 (1982) II-329.
- (14) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, *J. Mol. Catal.*, 18 (1983) 367.
- (15) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, *J. Mol. Catal.*, 3 (1977-8) 443.
- (16) D.J. DWYER et G.A. SOMORJAI, *J. Catal.*, 52 (1978) 291.
- (17) J.P. REYMOND, P. MERIAUDEAU et S.J. TEICHNER, *J. Catal.*, 75 (1982) 39.
- (18) F. BLANCHARD, J.P. REYMOND, B. POMMIER et S.J. TEICHNER, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 171.
- (19) A.I. KHARLAMOV, V.P. KRIVITSKII et N.D. LEMESHKO, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 17 (1981) 63.
- (20) I. KOJIMA, E. MIYAZAKI, Y. INOUE et I. YASUMORI, *J. Catal.*, 73 (1982) 128.

- (21) L. LECLERCQ, K. IMURA, S. YOSHIDA, T. BARBEE et M. BOUDART, *Study of Surf. Sci. Catal.*, 3 (1979) 627.
- (22) I. KOJIMA, E. MIYAZAKI et I. YASUMORI, *J.C.S. Comm.*, (1973) 573.
- (23) R.B. LEVY et M. BOUDART, *Science*, 181 (1973) 547.

C O N C L U S I O N S

Parmi le nombre important et toujours grandissant des recherches se rattachant à l'hydrocondensation des oxydes de carbone, ce travail apporte une contribution à la connaissance des propriétés catalytiques et physico-chimiques du fer supporté sur alumine.

Au moyen d'une étude approfondie de l'activité et de la sélectivité en fonction des variables opératoires (temps, température, pression), et en concentrant notre effort sur l'évolution du catalyseur in situ, nous avons abouti à l'élaboration d'un schéma réactionnel pour la production d'hydrocarbures et d'alcools. Ce schéma met en évidence la possibilité de plusieurs mécanismes parallèles liés à l'aptitude du catalyseur à adsorber le monoxyde de carbone sous forme dissociée et (ou) moléculaire.

Le choix du support peut également jouer un rôle très important non seulement dans le mode de préparation du catalyseur (meilleure résistance au frittage, stabilisation de particules de taille donnée, meilleure réductibilité, etc...), mais encore dans l'évolution de l'activité (réaction $H_2 + CO_2$) ; de plus la participation du support à la formation de méthanol est tout à fait possible.

Dans la recherche d'une meilleure sélectivité en alcools homologues, l'adsorption de CO sous forme moléculaire doit être stabilisée. Elle a pu être favorisée dans cette étude par augmentation de la pression totale des réactifs. On peut dès maintenant envisager de promouvoir ce mode d'adsorption en associant au fer un métal approprié, comme le rhodium, le platine, le palladium, etc... Ainsi, le fer, de par son caractère dissociant, ferait croître les chaînes hydrocarbonées, dans lesquelles pourrait s'insérer une molécule de monoxyde de carbone adsorbée sur un site voisin du second métal, conduisant alors par hydrogénation subséquente à la formation d'alcools homologues.

THÈSE de L'UNIVERSITÉ DE LYON I (SCIENCES)

NOM : REYNAUD épouse PIJOLAT (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Michèle		DATE de SOUTENANCE 27 octobre 1983
TITRE : ETUDE DE L'HYDROCONDENSATION DES OXYDES DE CARBONE SUR UN CATALYSEUR Fe/Al ₂ O ₃		
NATURE :		Numéro d'ordre : 8349
DOCT. d'UNIV. <input type="checkbox"/>	DOCTEUR-INGENIEUR <input type="checkbox"/>	DOCTORAT D'ETAT <input checked="" type="checkbox"/>
		DOCTORAT de 3e CYCLE <input type="checkbox"/> Spécialité :
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis		CLASSE :
<p>L'hydrocondensation des oxydes de carbone sur un catalyseur Fe/Al₂O₃ a été étudiée entre 1 et 30 bars de pression et à des températures de réaction comprises entre 200 et 275°C.</p> <p>L'activité et la sélectivité ont été mesurées en fonction du temps de réaction, conjointement à la caractérisation physico-chimique in situ du fer en volume par spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques, et des espèces superficielles par spectroscopie infra-rouge, thermodésorption programmée et thermoréduction programmée. Les résultats obtenus pour la réaction H₂ + CO ont conduit à l'élaboration d'un mécanisme basé sur la dissociation initiale du monoxyde de carbone, et croissance de chaîne par addition successive d'espèces CH_x (x = 1, 2 ou 3). Le fer est rapidement transformé en carbure de fer Fe_{2+x}C (0 < x < 0,4) dont la teneur en carbone augmente en fonction du temps de réaction. Aucun oxyde de fer ne se forme en quantité décelable. Le vieillissement observé du catalyseur est attribué à la carburation du fer et à l'accumulation de carbone peu réactif.</p> <p>L'étude comparative de la réaction H₂ + CO₂ a mis en évidence l'évolution particulière de l'activité en fonction du temps selon un modèle en trois étapes successives (désactivation, réactivation, nouvelle désactivation) qui ont pu être interprétées à l'aide des études physico-chimiques in situ du catalyseur.</p> <p>L'effet de la pression totale des réactifs de 8 à 30 bars sur l'orientation des sélectivités a été établi. Des alcools homologues sont produits préférentiellement aux hydrocarbures dans certaines conditions de la réaction H₂ + CO, et en particulier le méthanol à 200-225°C et dès 8 bars de pression. Avec la réaction H₂ + CO₂, les produits prépondérants sont le méthane et le méthanol.</p> <p>L'ensemble des résultats obtenus entre 1 et 30 bars a conduit à l'élaboration d'un schéma réactionnel faisant intervenir le monoxyde de carbone sous forme dissociée pour la production d'hydrocarbures, et simultanément sous forme moléculaire pour la production d'alcools. La nature des sites actifs est discutée.</p>		
MOTS-CLES : Catalyse - synthèse Fischer-Tropsch - Hydrocarbures - Alcools - Mécanismes Spectroscopie Mössbauer - Carbures de fer - Magnétisme - Thermodésorption programmée Réduction à température programmée - Infra-rouge.		
Laboratoire (s) de recherches : Institut de Recherches sur la Catalyse		
Directeur de recherches : P. BUSSIERE		
Président de jury : S.J. TEICHNER		
Composition du jury : M. BLANCHARD, P. BUSSIERE, J.M. FRIEDT, A. KIENNEMANN, V. PERRICHON, R.P.A. SNEEDEN, S.J. TEICHNER		

Imprimé à

L'INSTITUT de PHYSIQUE NUCLEAIRE de LYON

1983

