

N° d'ordre 86

50 376
1968
75

50.376
1968
75

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir

Le Titre De DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Bernard ROGER

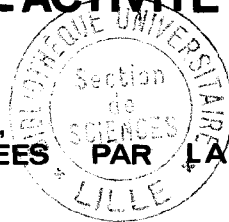
Ingénieur E.N.S.I.C. — Licencié ès Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CATALYSEURS PLATINE ALUMINE : MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Soutenues le 26 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM.	Ch. GLACET	Président
	JP. BEAUFILS	Examineurs
	M. DELHAYE	
	J.E. GERMAIN	Membre Invité

(Ce Memoire est commun aux Thèses de M^{lle} Y. BARBAUX et M^r B. ROGER :

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

--oo 0 oo--

DOYENS HONORAIRES

MM. PRUVOST
LEFEBVRE
PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	FLEURY	PARISELLE
BEGHIN	GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERRET	PAUTHENIER
CAU	KOUGANOFF	ROIG
CHAPPELON	LAMOTTE	ROSEAU
CAUDRON	LELONG	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MAZET	WIEMAN
DEHORNE	MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

BACCHUS	Mathématique appliquées
BEAUFILS	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et physiologie animales
BONNEMAN	Chimie
BONTE	Sciences de la terre
BOUGHON	Mathématiques pures
BOUISSET	Biologie et physiologie

BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique
CORSIN	Sciences de la terre
DECUYPER	Mathématiques pures
DEDECKER	Mathématiques pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique
DELATTRE	Sciences de la terre
DELEAU	Sciences de la terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Sciences de la terre
DESCOMBES	Mathématiques pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
HEUEEL	Chimie
HOCQUETTE	Biologie Végétale
LEEEGUE	Botanique
Mme LEEGUE	Physique
LEBRUN	Electronique, Electrotechnique
Mle LENOBLE	Physique
LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique
LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARION	Chimie AMIENS
MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mle MARQUET	Mathématiques pures
MENNESSIER	Géologie
MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie
MORIAMEZ	Physique

	MOUVIER	Chimie
	PARREAU	Mathématiques pures
	PEREZ	Physique
	POUZET	Mathématiques Appliquées
	PROUVOST	Sciences de la terre
	SAVART	Chimie
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques pures
	TILLIEU	Physique
	TRIDOT	Chimie
	VAILLANT	Mathématiques pures
	VAZART	Botanique
	VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
	WATERLOT	Sciences de la terre
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BADIER	Physique
Mlle	BASTIANI	Mathématiques
	BELLE	Physique
	BENABOU	Mathématiques pures
	BILLART	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques pures
	CHERRUAULT	Mathématiques pures
	CHEVALIER	Mathématiques
	DEVRAINNE	Chimie
Mme	DIXMIER	Mathématiques
Mme	DRAN	Chimie
	DUQUESNOY	Chimie AMIENS
	DOUCET	Chimie AMIENS
	GOUDMAND	Chimie

GUIBAULT	Biologie et Physiologie Animales
GUILLAUME	Biologie Végétale
HANGAN	Mathématiques
HENRY	Physique
HERZ	Mathématiques Appliquées
HEYMAN	Physique
HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées
JOLY	Biologie et Physiologie Animales
LABLACHE-COMBIER	Chimie
LACOSTE	Biologie Végétale
LAMBERT	Physique
LANDAIS	Chimie
LEHMANN	Mathématiques pures
Mme LEHMANN	Mathématiques pures
LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTEL	Physique
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques
PANET	Electronique, Electrotechnique
PARSY	Mathématiques pures
RACZY	Physique
ROBERT	Calcul numérique
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VIDAL	Electronique, Electrotechnique
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques pures

A Monsieur J.E. GERMAIN, Professeur à la FACULTE DES SCIENCES
DE LYON qui a inspiré et dirigé ce travail.

En témoignage de gratitude et de profond respect.

A Monsieur J.P. BEAUFILS, Professeur à la FACULTE DES SCIENCES
DE LILLE qui nous a accueilli dans son Laboratoire et a permis la réalisation de ce travail.

Nous le remercions de ses précieux conseils et de ses encouragements.

A la mémoire de mon père.

A ma mère

En témoignage de ma reconnaissance et de mon
affection.

Ce travail a été effectué au laboratoire de CHIMIE GENERALE de la FACULTE DES SCIENCES DE LILLE, d'abord sous la direction de Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN qui nous a accueilli et a inspiré ce travail.

Après le départ de Monsieur GERMAIN à LYON, Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS nous a pris dans son laboratoire pour mener à bien le travail de collaboration entrepris avec Mademoiselle BARBAUX et nous a aidé de ses conseils ; nous l'en remercions.

Monsieur le Professeur Ch. GLACET a accepté de présider notre Jury ; nous lui en sommes reconnaissant ainsi qu'à Monsieur le Professeur DELHAYE qui a bien voulu juger notre travail.

Ce travail a pu être réalisé grâce à la collaboration technique et matérielle de la COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE que nous remercions en la personne de Messieurs FEBVAY, Directeur des Recherches et Procédés et GISLON. Nous sommes également reconnaissant à Messieurs BOUCHEZ, WEISANG et ENGELHARD du Centre de Recherches de la COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE de nous avoir accueilli au cours de stages, de nous avoir fait profiter de leur expérience et de nous avoir aidé en effectuant certaines analyses et de nombreux clichés de rayons X.

Nous n'oublions pas de remercier nos camarades de laboratoire de l'amitié qu'ils nous ont témoignée. Nous remercions en particulier Melle BARBAUX dont la collaboration tant pour le nombre de mesures de chimisorption effectuées que pour la discussion des résultats a permis la réalisation de ce travail.

Madame GUELTON a effectué une partie des nombreuses mesures d'aires spécifiques B.E.T. : nous l'en remercions.

A V E R T I S S E M E N T

--oo O oo--

Afin de préserver l'unité d'un travail effectué en équipe, nous avons jugé préférable d'élaborer un mémoire commun.

Ceci permettra au lecteur de trouver réunies toutes les informations tant concernant les mesures de chimisorption, que concernant les mesures d'activité catalytique relatives aux catalyseurs qui ont été étudiés.

Les contributions expérimentales des deux auteurs sont bien définies :

- Mesures gravimétriques de chimisorption par Melle BARBAUX (deuxième partie du mémoire).
- Mesures d'activité catalytique par M. ROGER (3ème et 4ème parties du mémoire).

La cinquième partie du mémoire a été faite en étroite collaboration et les résultats obtenus l'ont été grâce à une confrontation permanente des données expérimentales tout au long du travail, et par là même une redéfinition fréquente des catalyseurs à étudier.

TABLE DES MATIERES

--oo O oo--

	<u>PAGES</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> - Préparation des catalyseurs.	
1°) Préparation du support	3
2°) Imprégnation du support	4
3°) Séchage	4
4°) Réduction	4
5°) Dosage	5
6°) Traitements thermiques	5
7°) Nomenclature des catalyseurs préparés	5
<u>DEUXIEME PARTIE</u> - Mesure des aires actives des catalyseurs métalliques supportés.	
Chapitre I - Méthode de mesure	9
Chapitre II - Etude texturale du support	12
Chapitre III - Etude des catalyseurs Pt/alumine	
1°) Introduction	13
2°) Mode opératoire	15
3°) Etude du support	16
4°) Etude du noir de platine	16
5°) Etude des catalyseurs Pt/Alumine - Résultats	17
<u>TROISIEME PARTIE</u> - Mesure de l'activité catalytique.	
Chapitre I - Appareillage utilisé	25
Chapitre II - Etude de la réaction chimique	27
1°) Préparation de l'hydrocarbure	27
2°) Deshydrogénation du triméthyl 1,1,3 cyclohexane	28
3°) Encrassement du catalyseur	29
4°) Conduite d'une mesure d'activité	30
5°) Cinétique de la réaction	31
6°) Etude du problème de la diffusion	34

PAGES

QUATRIEME PARTIE - Etude de la répartition sur les catalyseurs.

1°) Catalyseurs préparés	36
2°) Résultats et discussion	36

CINQUIEME PARTIE - Etude de la corrélation entre les mesures d'activité catalytique et de chimisorption.

1°) Etude de la proportionnalité	29
2°) Etude des traitements thermiques poussés	41
3°) Etude des catalyseurs des séries 209-207-283	42
4°) Discussion des résultats	44

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	50
----------------------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	52
----------------------------	----

I N T R O D U C T I O N

--ooOoo--

Dans l'étude des catalyseurs métalliques supportés, il est nécessaire de rapporter l'activité à une grandeur caractéristique du métal (1) ; l'étude de la dispersion du métal, en particulier, a fait l'objet de nombreux travaux.

Les méthodes physiques se révélant insuffisantes et peu précises, on a dû faire appel à des méthodes nouvelles d'adsorption sélective des différents gaz : hydrogène (2,3,4) oxygène (4,5) oxyde de carbone (6). Ces mesures se font statiquement ou dynamiquement dans des conditions diverses de température et de pression.

De nombreux auteurs ont alors cherché à relier les mesures de chimisorption qu'ils avaient faites, avec des mesures d'activité dans une réaction catalytique ; HUGHES, HOUSTON et SIEG (6) trouvent que le taux d'aromatization du méthyl-cyclopentane est proportionnel au volume d'oxyde de carbone chimisorbé pour des catalyseurs Platine-Alumine partiellement désactivés par un traitement thermique prolongé.

Récemment, BOUDART, ALDAG, BENSON, DOUGHARTY et FARFINS (7) utilisant une méthode de chimisorption plus précise, ont observé que l'activité spécifique du platine variait dans un rapport 2 alors que la mesure de chimisorption variait d'un rapport 5.

OSTYN (8) utilisant une thermobalance, trouva que la quantité d'hydrogène chimisorbé ramenée au gramme de platine était constante pour une série de catalyseurs Platine-Alumine dont la teneur variait de 2 à 7 % ; par contre, l'activité mesurée dans la réaction d'aromatization du triméthyl 1,1,3 cyclohexane variait de façon désordonnée. OSTYN attribuait ces fluctuations à des problèmes de diffusion des molécules d'hydrocarbure dans les micropores du catalyseur.

Il a été décidé de reprendre ce travail : l'étude gravimétrique de l'adsorption d'hydrogène nous a conduit à étudier la stoechiométrie des réactions de l'hydrogène et de l'oxygène sur les sites de chimisorption des catalyseurs, en utilisant les avantages offerts par l'emploi d'une thermobalance électronique enregistreuse.

La réaction de deshydrogénation du triméthyl 1,1,3 cyclohexane, déjà étudiée par MAUREL (9), a été reprise; on a préparé des catalyseurs permettant l'étude des paramètres qui conditionnent les performances des catalyseurs (texture du support, pourcentage du platine, frittage) et qui pouvaient expliquer les résultats obtenus par OSTYN.

--oo 0 oo--

P R E M I E R E P A R T I E

P R E P A R A T I O N D E S C A T A L Y S E U R S

--oo O oo--

Malgré l'emploi intensif de ce catalyseur dans l'industrie, la préparation des catalyseurs Platine-Alumine est restée très empirique. Il est difficile d'obtenir deux catalyseurs identiques, sans doute à cause du nombre de paramètres intervenant dans la préparation; il y a tout d'abord la texture du support qui intervient dans l'imprégnation par la solution de sel de platine, et donc dans la dispersion du platine. Il faut ensuite sécher en évitant la contamination, et enfin réduire dans des conditions souvent déterminées expérimentalement et très strictes si on veut obtenir des catalyseurs reproductibles.

Nous avons adopté la méthode classique d'imprégnation par une solution de chlorure de platine, séchage et réduction par l'hydrogène; nous avons essayé d'automatiser le plus possible la méthode, pour essayer d'obtenir des catalyseurs reproductibles.

Nous avons préparé plusieurs séries de catalyseurs nous permettant d'étudier en particulier l'influence de la teneur sur la dispersion du platine ainsi que l'influence de la texture du support.

1°) PREPARATION DU SUPPORT :

Le support que nous avons utilisé au cours de cette étude est de l'alumine PECHINEY activée A dont la taille des grains est comprise entre 100 et 125 microns (tamis 21-22 AFNOR).

Les modifications du support sont obtenues par des calcinations plus ou moins poussées effectuées au four à moufle.

2°) IMPREGNATION DU SUPPORT :

Avant d'imprégner une fraction d'alumine, on la lave à l'eau distillée plusieurs fois, afin d'éliminer les poussières.

La solution imprégnante est une solution d'acide chloroplatinique à 0,5 % de platine pour les catalyseurs de teneur inférieure à 1 %, et à 1 % pour les autres. La solution est obtenue par dissolution dans l'eau bidistillée de $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ qui nous est fourni par les établissements CAPLAIN-SAINT ANDRE.

L'imprégnation se fait dans un évaporateur rotatif; l'alumine et la quantité voulue de solution de chlorure de platine sont mises en contact dans un ballon de 250 cm³ animé d'un mouvement de rotation régulier ce qui permet un contact meilleur que dans la méthode au bain de sable utilisée par MAUREL (9). Nous avons adopté cette méthode en espérant avoir ainsi une répartition homogène du platine. Le ballon est plongé progressivement dans un bain métallique chauffé électriquement et porté à 90-100°C, la température est progressivement élevée jusqu'à ce que la solution se décolore. La décoloration est obtenue plus ou moins vite et à une température dépendant de l'échantillon préparé, sans que nous puissions établir de corrélation entre le traitement subi par l'alumine et la difficulté à imprégner.

On décante ensuite la solution et on tire sous vide de trompe à eau jusqu'à ce qu'on obtienne un produit pulvérulent qui est mis en pot.

3°) SECHAGE :

L'échantillon est séché à 300°C sous vide de pompe à palettes, cette opération se fait dans un réacteur en pyrex analogue à celui utilisé pour la mesure d'activité, mais fermé à sa partie supérieure. On écarte ainsi le risque de contamination que le catalyseur connaît lors d'un séchage à l'étuve.

On tire sous vide pendant 4-5 heures, puis on refroidit sous vide avant de faire la remise de l'air et de mettre le catalyseur en pot.

4°) REDUCTION :

Elle se fait dans un réacteur en pyrex 24 heures après le séchage.

Le catalyseur sec est mis sous courant d'hydrogène (100 cc/mn) et la

température est élevée à raison de 55°C/h jusqu'à 330°C, c'est-à-dire à une température supérieure à celle où se fera la mesure d'activité.

On laisse 1h30 à cette température, puis on porte le catalyseur à 500°C, et on le laisse 1 heure à cette température. On laisse ensuite refroidir lentement (pendant une nuit) jusqu'à 40-50°C, on purge alors le circuit à l'azote pur et sec, avant de retirer le catalyseur, de le tamiser pour éliminer les fines et de le mettre en pot étanche.

Cette méthode nous a permis d'obtenir des catalyseurs reproductibles; cependant, nous pensons que l'étape de réduction est la plus importante : en effet, chaque fois que le régulateur de température a eu une défaillance pendant la réduction à 330°C, nous avons eu un catalyseur présentant des particularités.

5°) DOSAGE :

Connaissant la masse d'alumine à imprégner, ainsi que la teneur et la quantité de solution imprégnante, on peut en principe en déduire la teneur en platine ; en fait, cette valeur est approximative car parfois la solution décantée est encore un peu jaune, et l'alumine peut être réhydratée.

On dose donc directement le platine sur le catalyseur; on fait passer le catalyseur en solution dans l'acide chlorhydrique à 50 % à chaud, et on forme un complexe coloré avec l'étain II en présence d'acide chlorhydrique concentré (10). On dose alors par spectrophotométrie U.V. à l'aide de solutions étalon.

6°) TRAITEMENTS THERMIQUES :

On utilise un réacteur en quartz; on porte le catalyseur à 300°C sous azote à raison de 300°C/h. On introduit alors l'hydrogène, puis on porte à la température voulue toujours à raison de 300°C/h. On laisse à cette température pendant le temps désiré, puis on refroidit rapidement (20 minutes) jusqu'à la température ambiante, avant de purger à l'azote. Le catalyseur est alors conservé en pot étanche.

7°) NOMENCLATURE DES CATALYSEURS PREPARES :

Au cours de notre travail, plusieurs séries de catalyseurs ont été préparées: à chacune correspond un numéro caractéristique.

Pour chaque série, nous donnerons le traitement de calcination subi par l'alumine sortant du fût, l'aire spécifique B.E.T. du support (l'adsorbat est l'azote) et les valeurs limites des teneurs en platine.

: Numéro de Série :	: Traitement :	: Aire B.E.T. m ² /g :	: Teneur % Pt :	
			: min. :	: max. :
: 209 :	: 4h à 200°C vide primaire :	: 340 :	: 0,36 :	: 2,92 :
: 207 :	: 4h30 600°C four à moufle :	: 186 :	: 0,32 :	: 2,79 :
: 283 :	: 4h30 700°C four à moufle :	: 134 :	: 0,28 :	: 2,72 :
: 285 :	: 5h 600°C four à moufle :	: 180 :	: 0,13 :	: 3,58 :
: :	: :	: :	: :	: :
: :	: :	: :	: :	: :
: :	: :	: :	: :	: :

Chaque préparation se fait sur 20 grammes d'alumine, la quantité de catalyseur obtenue après tamisage est de l'ordre de 15 grammes.

Les séries 209, 207 et 283 ont été préparées en petite quantité, pour faire les premières manipulations; pour chaque catalyseur de la série 285, nous avons mélangé 2 préparations successives, car cette série devait servir à l'étude de l'effet du traitement thermique.

Nous avons également préparé la série 523, à partir d'une autre alumine PECHINEY en billes, nous avons broyé puis tamisé cette alumine, et nous avons préparé un catalyseur avec chaque fraction granulométrique, pour étudier l'influence de la diffusion dans la réaction utilisée.

L'alumine de départ a une aire spécifique B.E.T. de 393 m²/g, on la traite 6 heures à 620°C au four à moufle après l'avoir broyée; l'aire spécifique B.E.T. est alors de 210 m²/g. La teneur en platine de tous les catalyseurs est de 1,5 %.

DEUXIEME PARTIE

MESURE DES AIRES ACTIVES DES
CATALYSEURS METALLIQUES SUPPORTES

--oo O oo--

Les propriétés de chimisorption du platine, qui est un métal et de l'alumine qui est un isolant, sont très différentes, de sorte qu'on peut trouver des conditions telles que la chimisorption par le premier soit importante, et celle due au second négligeable.

Si on fait l'hypothèse que lorsque le platine est déposé sur alumine, l'interaction entre le métal et le support ne modifie en rien ces propriétés, des mesures de chimisorption permettront de caractériser le platine.

Pour déduire de ces mesures une évaluation de l'aire métallique, il faut disposer de trois autres informations :

1°) Il faut être certain que, dans les conditions expérimentales utilisées, tous les atomes de platine exposés à la surface, ou une fraction bien définie d'entr'eux sont liés à des atomes ou molécules d'adsorbat.

2°) Il faut connaître le rapport stoechiométrique n :

$$n = \frac{\text{nombre de molécules d'adsorbat}}{\text{nombre d'atomes de Pt superficiels}}$$

3°) Il faut connaître le nombre d'atomes de platine par m^2 .

Le premier point résulte de l'étude d'isothermes et d'isobares de chimisorption qui mettent en évidence un ou plusieurs paliers de saturation. Ce point a été étudié par OSTYN (11) et confirmé par quelques uns de nos essais effectués à des températures ou des pressions variables.

Le second fera l'objet d'une étude détaillée.

Le nombre de sites actifs par m^2 a été estimé par SPENADEL et BOUDART (2) à partir de données cristallographiques. Le facteur qu'ils proposent est évidemment discutable, puisque on ignore quelles sont les faces cristallines exposées, et dans quelles proportions.

Ceci est cependant un point secondaire, car c'est le nombre d'atomes de platine exposés qui doit déterminer l'activité catalytique. Dans ce qui suit, nous utiliserons la dispersion du platine définie par le rapport du nombre d'atomes de platine exposés au nombre total d'atomes de platine de l'échantillon, multiplié par 100, en assimilant les sites de chimisorption à des atomes de platine.

Enfin, en remplaçant l'expression aire métallique par aire active, on laisse entendre que les mesures de chimisorption déterminent la présence de sites actifs dont nous ne préjugeons pas la nature. Ce sont certainement pour une grande part des atomes de platine, mais il reste possible que certains soient des sites actifs résultant de l'interaction entre le platine et le support.

Les considérations précédentes sont résumées dans les formules :

$$S = \frac{m \cdot N \cdot n}{M \cdot \sigma} \quad \text{en } m^2/g \text{ de Pt}$$

$$\text{et } D = \frac{m \cdot n \cdot M'}{M} \times 100$$

dans lesquelles : m est la masse de gaz chimisorbé en mg par g de Pt.

M la masse molaire du gaz en mg.

σ le nombre de sites actifs par m^2 ($\sigma = 1,12 \times 10^{19}$ sites/ m^2).

N le nombre d'Avogadro.

n le nombre de sites actifs occupés par une molécule de gaz chimisorbé.

M' la masse molaire du platine en g.

CHAPITRE I

METHODE DE MESURE

--oo O oo--

Nous employons une méthode gravimétrique, dont le principal avantage est de pouvoir suivre les adsorptions et désorptions, et de vérifier si celles-ci sont complètes.

Le montage général est schématisé sur la figure I.

1°) Balance :

Nous disposons d'une électrobalance enregistreuse CAHN, de portée maximum 1 gramme. Elle est donnée par son constructeur pour être symétrique, et de sensibilité 0,1 μ g.

En fait, nous avons constaté qu'elle n'est pas tout à fait symétrique; la courbe de correction variation de la masse en fonction de la pression (fig.2 et 3) faite sur la balance sans nacelles, n'est pas une droite, et cette courbe a une allure différente suivant les gaz utilisés. Il y a un autre phénomène en plus de la poussée d'Archimède; ce phénomène provient certainement de l'échauffement du fléau, provoqué par la lampe éclairant la cellule photoélectrique, échauffement qui varie avec le milieu dans lequel nous travaillons. Si nous interposons entre la lampe et le fléau une petite plaque de verre, on observe un redressement de la courbe qui tend vers une droite.

La balance est sensible aux chocs, nous n'avons remédié qu'en partie à cela en soudant les fils de suspension des nacelles sur le fléau, comme l'indiquent FULLER, HOLMES et SECOY (12).

A température ambiante, nous avons une sensibilité de 1 μ g, mais à plus haute température, il est impossible de faire des mesures avec une précision

inférieure à $20 \mu\text{g}$, des forces électrostatiques agissent sur les nacelles, et rendent la mesure difficile.

Les deux nacelles sont identiques, elles sont en aluminium; les fils de suspension sont en cupron de diamètre $0,05 \text{ mm}$, un fil plus gros augmente le bruit de fond de l'enregistrement. L'échantillon est placé dans l'une des nacelles, dans l'autre se trouvent des billes de verre.

Chaque opération de chauffe ou de refroidissement est effectuée symétriquement sur les deux tubes laboratoires.

2°) Mesure de la pression :

On utilise un manomètre à mercure, séparé de la balance par un tube en U plongeant dans un dewar à la température du mélange acétone carboglace, afin d'éviter la contamination par les vapeurs de mercure.

3°) Enregistrement du poids :

On dispose d'un enregistreur Philips dans la gamme $0-2 \text{ mV}$.

Un système de changement de gamme situé sur le coffret électronique de la balance, permet d'obtenir des gammes de $200 \mu\text{g}$ à 40 mg pour 100 divisions de l'enregistreur.

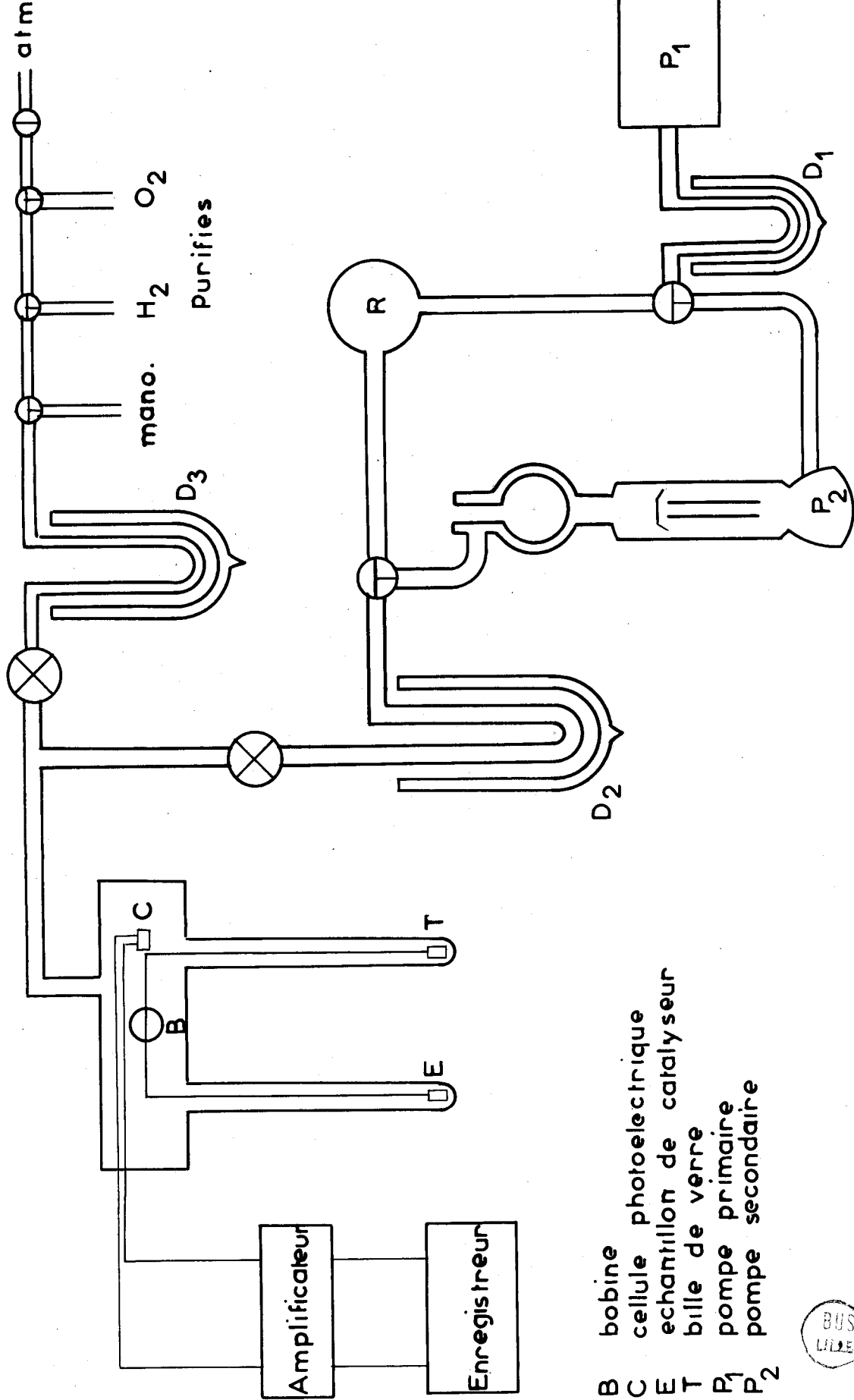
A la sensibilité maximum sur $0-200 \mu\text{g}$, nous avons un bruit de fond de $1/2$ division, soit $1 \mu\text{g}$. Si on définit la limite de détection Q par le double du bruit de fond, $Q = 2 \mu\text{g}$.

4°) Vide :

Le groupe de pompage est composé d'une pompe à palettes P_1 et d'une pompe à vapeur de mercure P_2 , il permet d'atteindre un vide de 1.10^{15} torr. Une série de pièges maintenus à la température du mélange acétone carboglace permet d'éviter la présence de vapeurs de mercure dans la balance.

5°) Purification des gaz :

Les gaz utilisés sont l'azote U pour les mesures d'aires spécifiques B.E.T. et de répartitions de pores, l'oxygène et l'hydrogène pour les mesures de chimisorption.



- B bobine photoelectrique
- C cellule catalytique
- E echantillon de catalyseur
- T bille de verre
- P₁ pompe primaire
- P₂ pompe secondaire

BUS
LILIE

SCHEMA DE MONTAGE 1

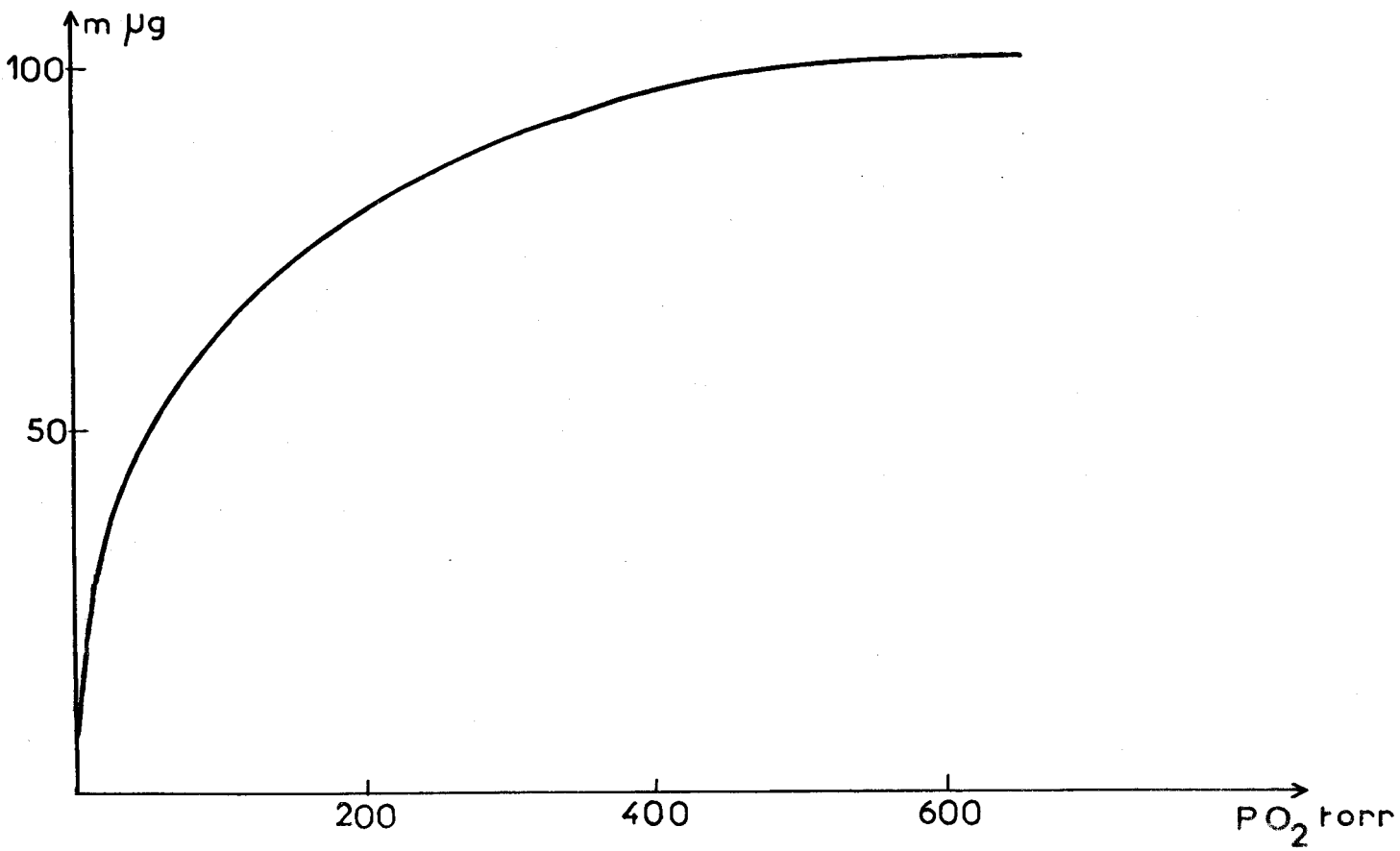


Fig. 2 Courbe de correction O_2

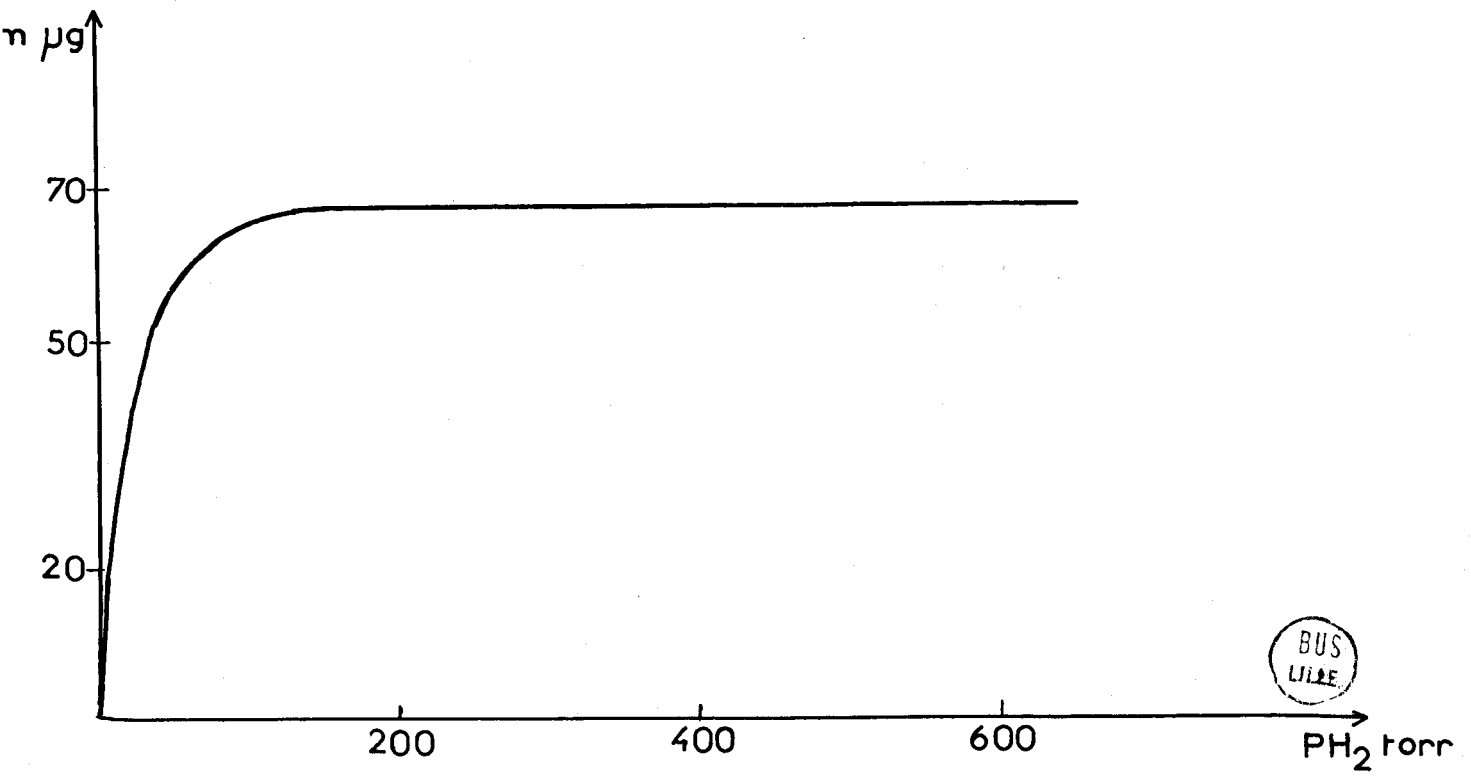


Fig. 3 Courbe de correction H_2



L'azote U et l'oxygène sont purifiés par passage sur de la potasse et sur du charbon actif à la température du mélange acétone carboglace.

L'hydrogène est purifié par diffusion à travers un tube de palladium chauffé (purificateur d'hydrogène Engelhard).

AVANTAGES DU MONTAGE :

- L'utilisation de l'électrobalance permet de suivre à tout instant la masse de l'échantillon donc d'observer les paliers d'adsorption et de désorption.

- Ce montage permet en outre de faire subir au catalyseur toute une série de traitements sans sortir celui-ci de l'enceinte de la balance.

- Nous pouvons également tracer des cycles d'hystérésis de $P/P_0 = 0$ à $\frac{P}{P_0} = 1$ pour la détermination des répartitions de pores avec un montage très simple et peu encombrant.

INCONVENIENTS :

Ils proviennent essentiellement de la faible portée maximum de la balance, nous devons toujours travailler à masse de catalyseur constante, 500 mg environ pour des teneurs en platine différentes d'où une précision limitée de la mesure pour des catalyseurs de faible teneur.

CHAPITRE II

ETUDE TEXTURALE DU SUPPORT

--oo O oo--

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption et de désorption suivant la méthode gravimétrique classique (8) et mesuré les aires spécifiques B.E.T. (13) pour les trois échantillons d'alumine.

1°) METHODE DE MESURE :

Un échantillon de 100 mg d'alumine est introduit dans la nacelle, il est dégazé jusqu'à masse constante à 400°C sous vide de 1.10^{-5} torr.

Il est ensuite refroidi dans l'azote liquide, et nous introduisons l'azote à différentes pressions, P/P_0 variant de 0 à 1. Nous évacuons ensuite l'azote par paliers jusqu'à retrouver la pression initiale.

Les cycles d'hystérésis sont représentés sur la figure 4.

2°) CALCUL DE LA DISTRIBUTION DU VOLUME DES PORES :

Les calculs ont été exécutés sur ordinateur I.B.M. 1620. Le programme a été réalisé par JOLY - VAILLANT - PONSOLLE (14) employant la méthode dérivée de l'hypothèse de W.G.INNES (15) considérant des pores en forme de feuillets.

3°) COURBE DE REPARTITION DE VOLUME DES PORES :

Les courbes de répartition des pores sont données sur la figure 5.

Le maximum de la répartition de l'alumine se situe pour des pores de 27 Å environ; quand nous traitons cette alumine à plus haute température, le pic s'élargit, mais le maximum est toujours à 27 Å, il y a donc élargissement de certains pores et on observe des pores de 30 à 60 Å, qui n'existent pas sur l'alumine non calcinée.

m
mg/g.alumine

200

100

A

0,5

1 $\frac{P}{P_0}$

m

200

100

B

0,5

1 $\frac{P}{P_0}$

m

200

100

C

0,5

1 $\frac{P}{P_0}$

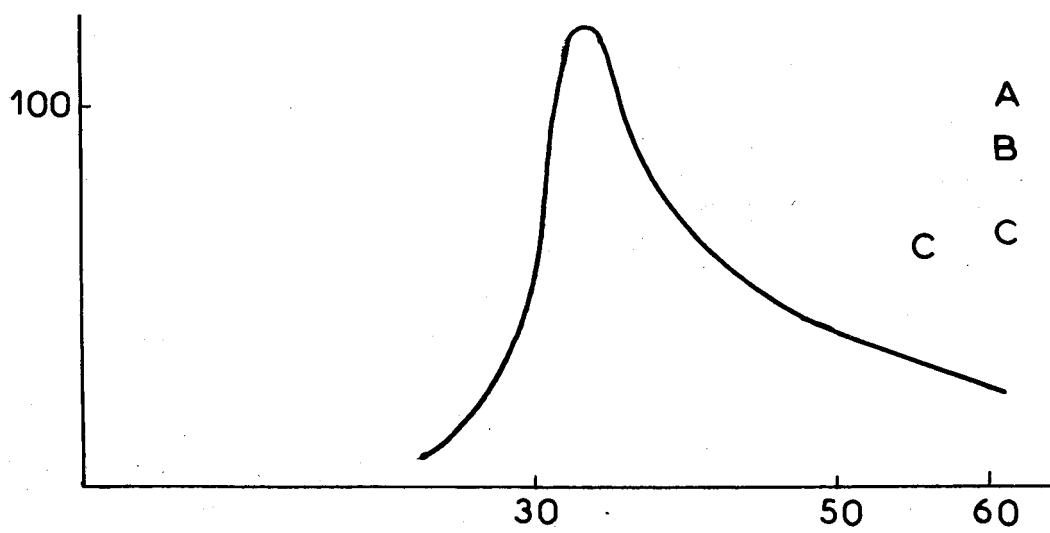
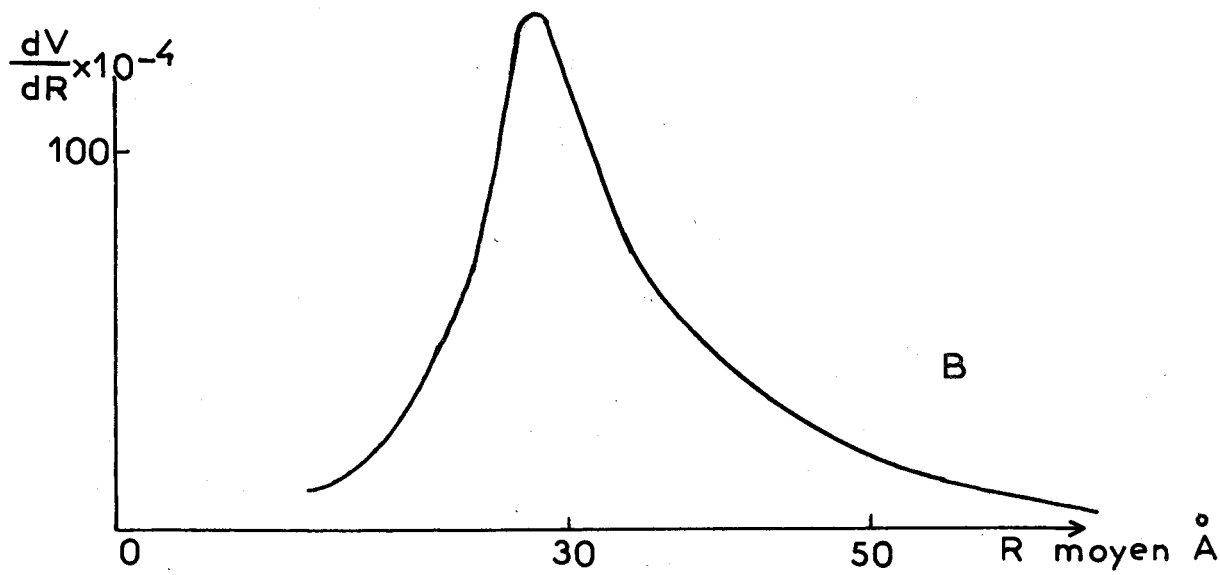
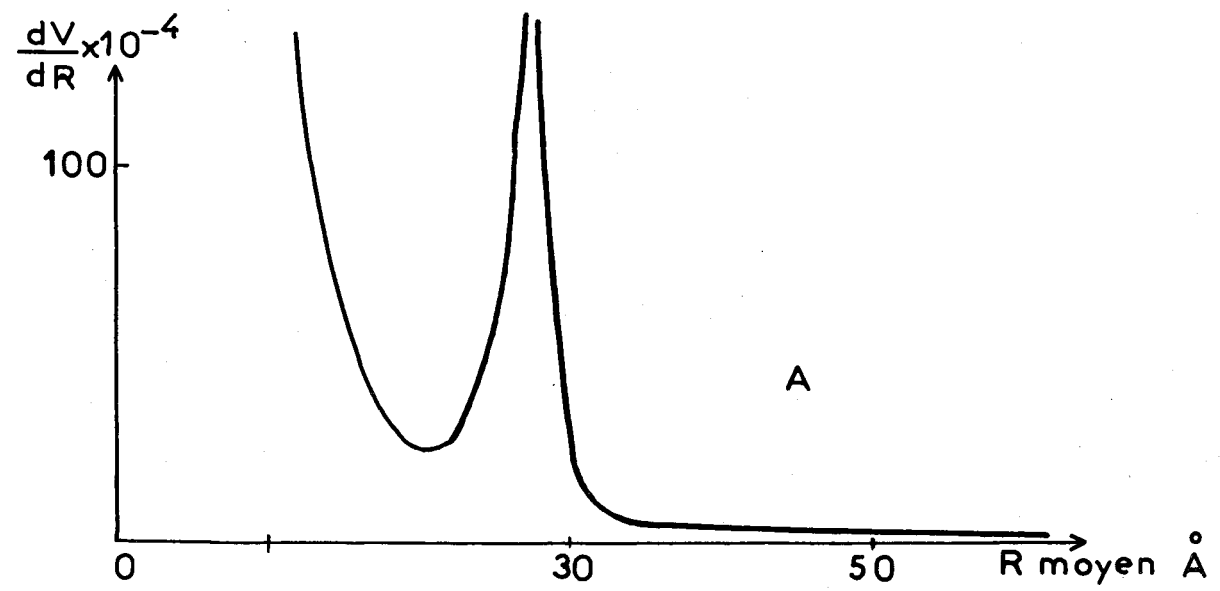
A Support 209

B Support 207
285

C Support 283



Fig. 4



A	support	209
B	"	207
		285
C	"	283



Fig. 5 Courbes de répartition de pores.

C H A P I T R E I I I

E T U D E D E S C A T A L Y S E U R S Pt/Al₂O₃

--oo O oo--

I - INTRODUCTION -

La détermination des aires actives par mesure de chimisorption pose plusieurs problèmes:

a) Sensibilité :

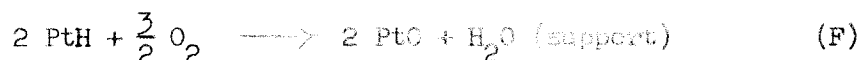
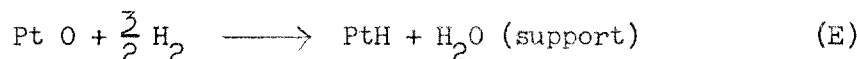
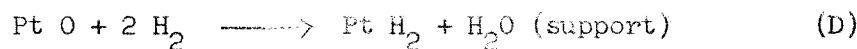
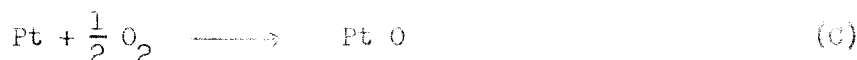
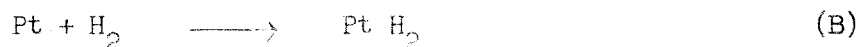
La méthode utilisée étant la pesée du gaz chimisorbé, nous avons intérêt à choisir un gaz lourd. Les méthodes d'adsorption d'hydrogène ne donnent pas suffisamment de précision. L'adsorption d'oxygène offre l'avantage d'être 16 fois plus sensible.

b) Etat de surface :

Avant toute mesure de chimisorption, il faut connaître l'état de la surface du catalyseur; si on fait une mesure d'adsorption directe, il faut avoir la certitude que la surface est propre, c'est-à-dire qu'il ne reste pas d'oxygène ou d'hydrogène chimisorbé; il faut un dégazage poussé. De plus, il faut travailler dans des conditions telles que l'adsorption du gaz soit complète, et qu'on atteigne le palier de saturation.

c) Stoechiométrie :

L'interprétation des résultats nécessite la connaissance de la stoechiométrie des réactions de chimisorption, plusieurs équations chimiques peuvent être envisagées sur le platine supporté :



(H₂O) support est l'eau adsorbée par l'alumine.

Dans le cas du platine supporté, le nombre d'atomes de platine superficiels est inconnu, mais en comparant des expériences de chimisorption faites sur un même échantillon, nous pouvons déterminer la stoechiométrie relative. Les équations (C) et (E) ont été proposées par BENSON et BOUDART (5) à 20°C ainsi que par GRUBER (4) à 330°C. L'équation (A) a été proposée par SPENADEL et BOUDART (2) à 230°C. Les équations (B) et (D) ont été proposées par MEARS et HANSFORD (16) et par SIEVERTS et BRUNING (17) à 20°C.

Ces auteurs utilisent une méthode volumétrique, ils observent l'adsorption totale du gaz sur le catalyseur.

Nous avons étudié la stoechiométrie relative des équations A à F, cette étude nous donne deux informations :

- La stoechiométrie proprement dite.
- La preuve que les états initial et final sont bien définis lorsque la stoechiométrie est bonne.

d) Contribution du support :

Il est souhaitable d'opérer dans des conditions telles que l'adsorption du support soit négligeable. On y parvient soit en choisissant l'adsorbat et les conditions de température et de pression, soit en se basant sur le fait

que les adsorptions d'hydrogène et d'oxygène sont irréversibles sur le platine et réversibles sur l'alumine ; de sorte que la mesure de la masse après chimisorption et remise sous vide donne un résultat exploitable.

Lorsque l'adsorption du support ne peut pas être éliminée par un de ces procédés, il est nécessaire de mesurer sa contribution par une autre expérience effectuant les mêmes opérations sur un échantillon du support sans platine. Cette façon de faire est évidemment moins précise. Sa validité repose sur l'hypothèse que l'adsorption du support n'est pas modifiée par le dépôt de platine. Enfin la méthode est inapplicable lorsqu'on ne dispose pas d'un échantillon de support sans platine, ce qui est souvent le cas pour des catalyseurs industriels ou lorsque la préparation n'est pas faite par imprégnation.

II - MODE OPERATOIRE :

Une masse de catalyseur de 550 mg environ est placée dans la nacelle: on équilibre en mettant des billes de verre dans l'autre nacelle.

Dégazage :

L'échantillon est dégazé à température ambiante sous un vide de 1.10^{-5} torr pendant 30 minutes.

On monte la température jusqu'à 500°C; quand cette température est atteinte depuis 1h30, on réduit le catalyseur sous 200 torrs d'hydrogène, pendant 30 minutes.

On dégaze ensuite pendant 16 heures à 500°C.

Introduction des gaz :

On laisse refroidir les tubes laboratoires jusqu'à température ambiante, température de mesure, et on fait le cycle de manipulations suivant :

- 1) Introduction d'oxygène sous une pression de 500 torrs pendant 40 minutes jusqu'à obtention du palier d'adsorption.
- 2) On tire sous vide de 1.10^{-5} torr pendant 40 minutes.
- 3) Introduction d'hydrogène sous une pression de 200 torrs pendant 40 minutes jusqu'à obtention du palier d'adsorption.

4) On tire sous vide comme en 2.

On recommence ensuite le cycle de 1 à 4; nous obtenons l'enregistrement donné par la figure 6. Les adsorptions sont très rapides, la courbure de la courbe est due à la balance comme le montre l'enregistrement obtenu avec des billes de verre.

III - ETUDE DU SUPPORT :

Nous avons effectué le cycle de manipulations sur l'alumine.

1°) OXYGENE :

Nous obtenons l'enregistrement donné par la figure 7. Sur cette figure se trouve également l'enregistrement obtenu avec des billes de verre.

Nous constatons que l'alumine adsorbe l'oxygène, cette adsorption varie linéairement avec la pression d'oxygène mais elle est totalement réversible, elle ne gênera donc pas la mesure de l'adsorption irréversible d'oxygène sur le platine.

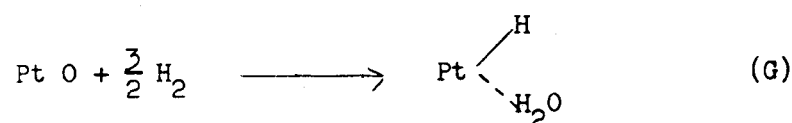
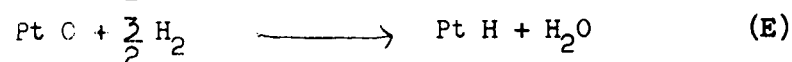
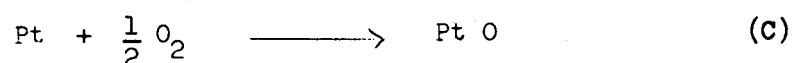
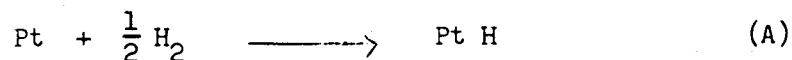
2°) HYDROGENE :

La sensibilité de la balance ne nous permet pas d'observer une adsorption sur l'alumine.

IV - ETUDE DU NOIR DE PLATINE :

1°) STOECHIOMETRIE DES REACTIONS :

La stoechiométrie des réactions d'adsorption de l'hydrogène sur le noir de platine diffère suivant les auteurs :



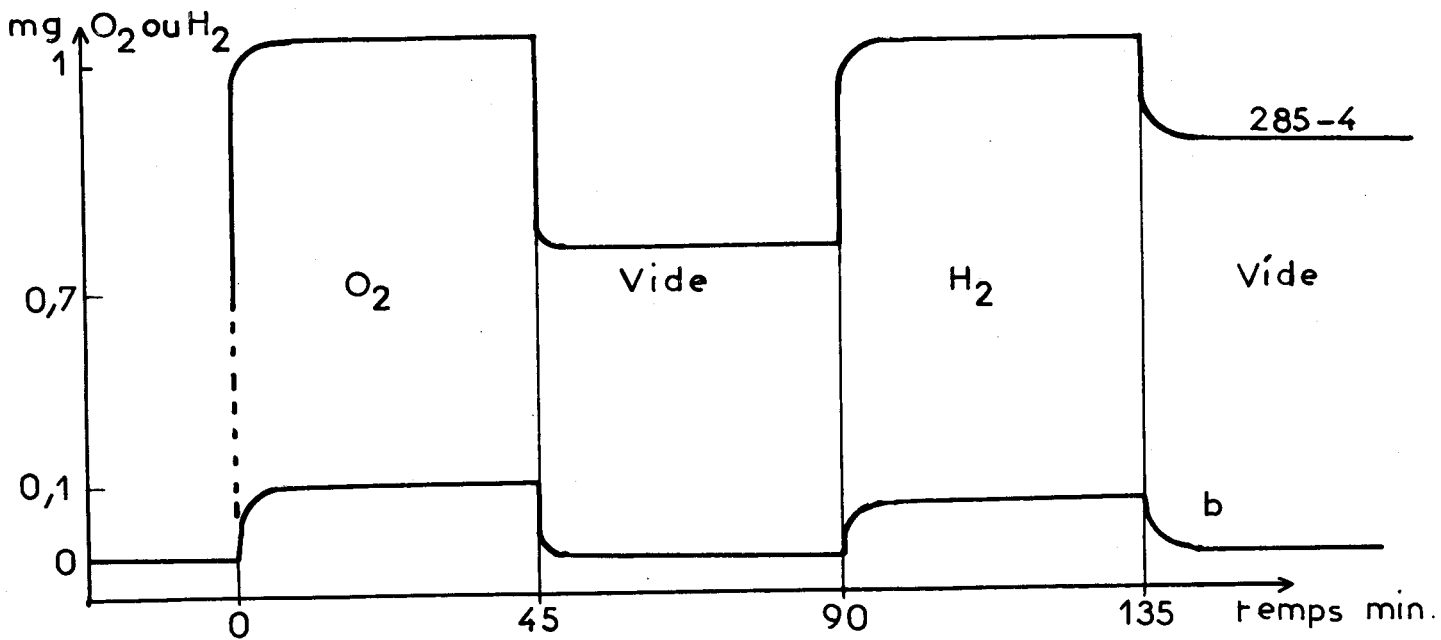


Fig. 6

b billes de verre

Enregistrement catalyseur 285-4

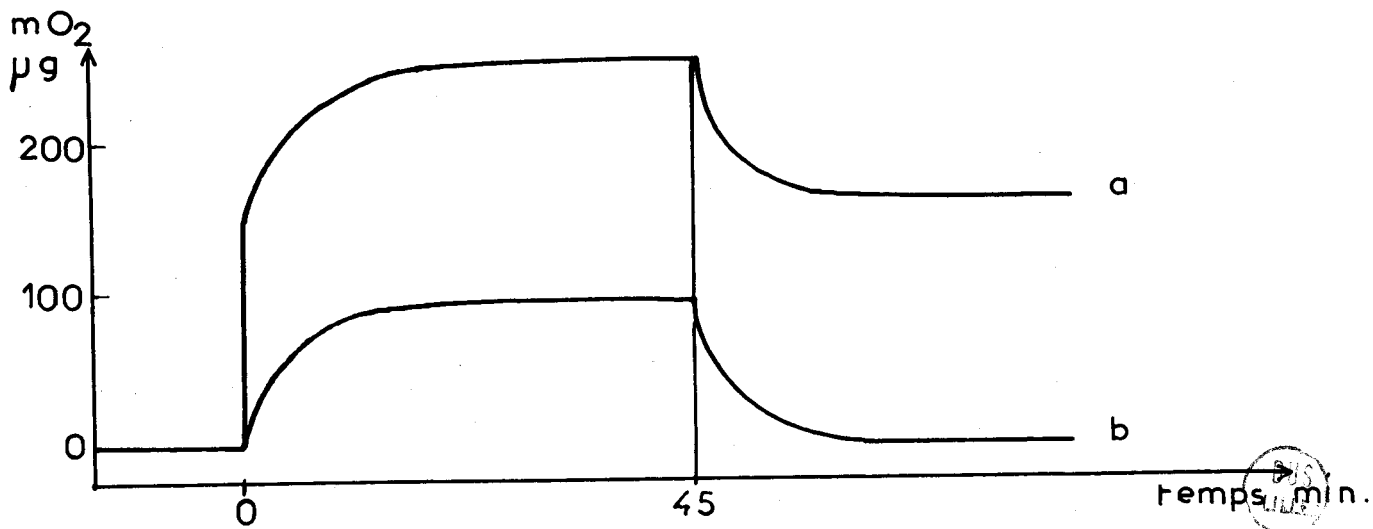


Fig. 7

a alumine

Adsorption O₂ sur alumine.

b billes de verre

Les équations A, C et E ont été proposées par BENSON et BOUDART (5), alors que l'équation G a été proposée par MEARS et HANSFORD (6). Ces auteurs travaillaient dans les mêmes conditions de température à 20°C.

MEARS et HANSFORD supposent que l'eau formée par la réaction reste liée au platine en absence de support.

2°) RESULTATS :

Nous avons effectué le cycle de manipulations décrit précédemment à 20°C mais avec un dégazage préalable à 200°C et nous avons eu l'enregistrement donné par la figure 8.

Nous constatons que la forme de l'enregistrement de l'adsorption d'oxygène est analogue à celle obtenue avec un catalyseur, mais l'adsorption d'hydrogène s'accompagne d'une perte de masse importante, ce qui correspondrait à un départ d'eau.

Nous avons effectué le même cycle de manipulations à -78°C et obtenu l'enregistrement donné par la figure 9.

A cette température, l'eau reste fixée sur le platine mais part lentement sous vide.

3°) CONCLUSION :

Cette expérience n'a pas pu nous apporter la preuve de l'exactitude des réactions A, C et E, mais nous a montré que l'équation G était certainement inexacte à 20°C.

V - ETUDE DES CATALYSEURS Pt/Al₂O₃ - RESULTATS :

Le cycle de manipulations décrit plus haut a été effectué pour tous les catalyseurs.

Sur la figure 10, nous avons reproduit les enregistrements obtenus avec le catalyseur et l'alumine.

La masse m est la valeur de l'adsorption irréversible sur le platine.

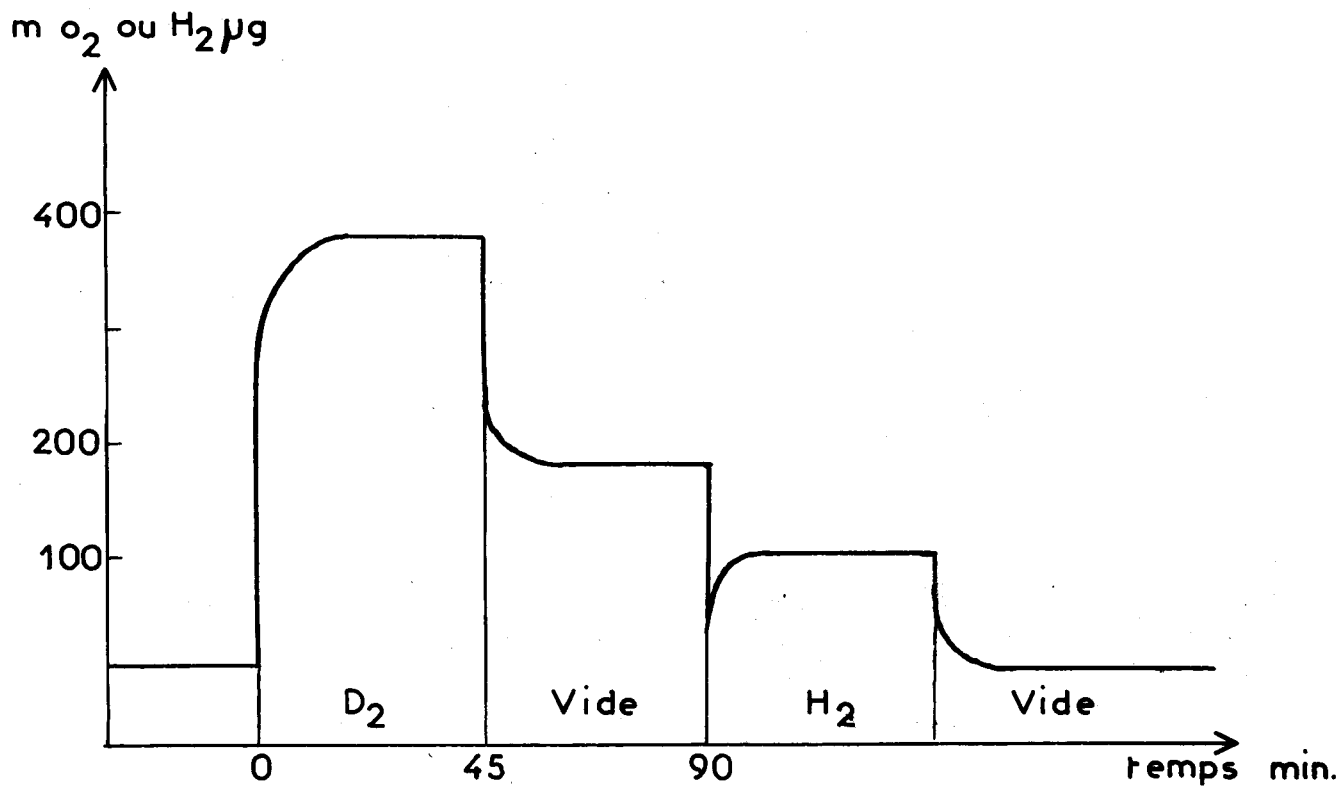


Fig. 8 Enregistrement noir de platine 20 °c

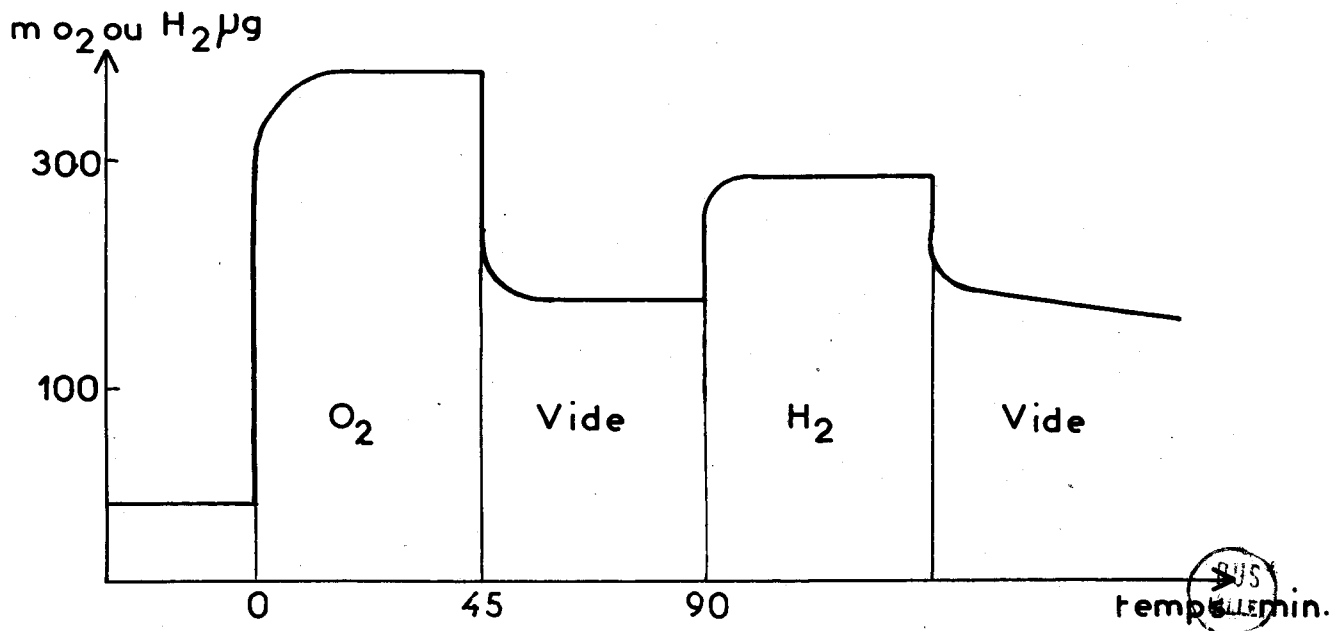
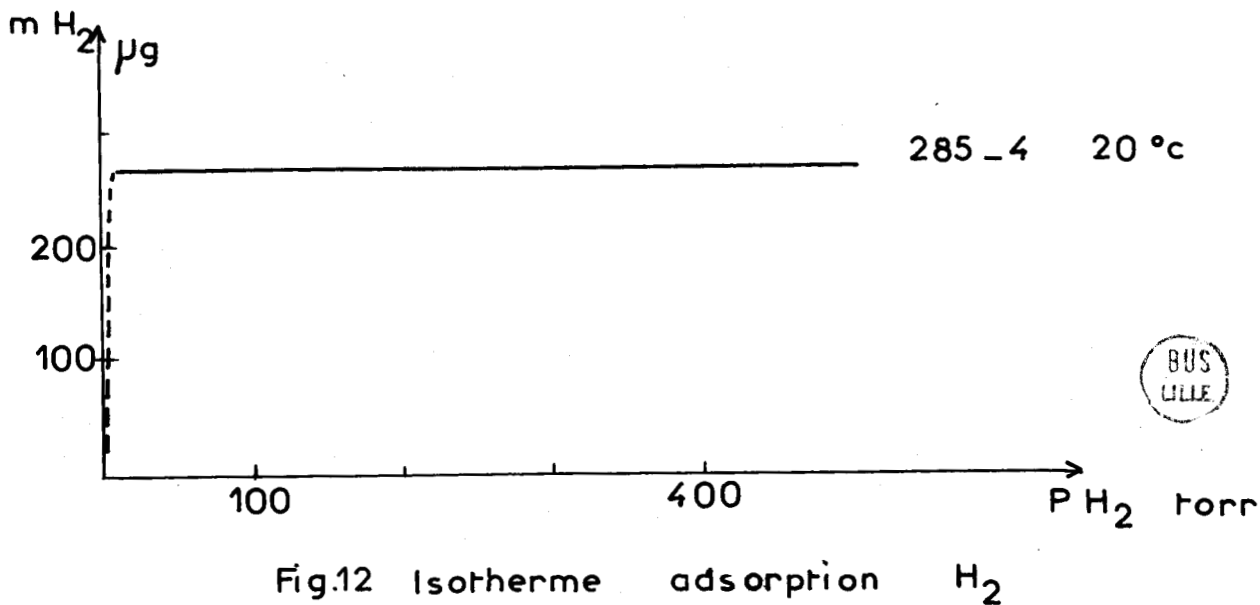
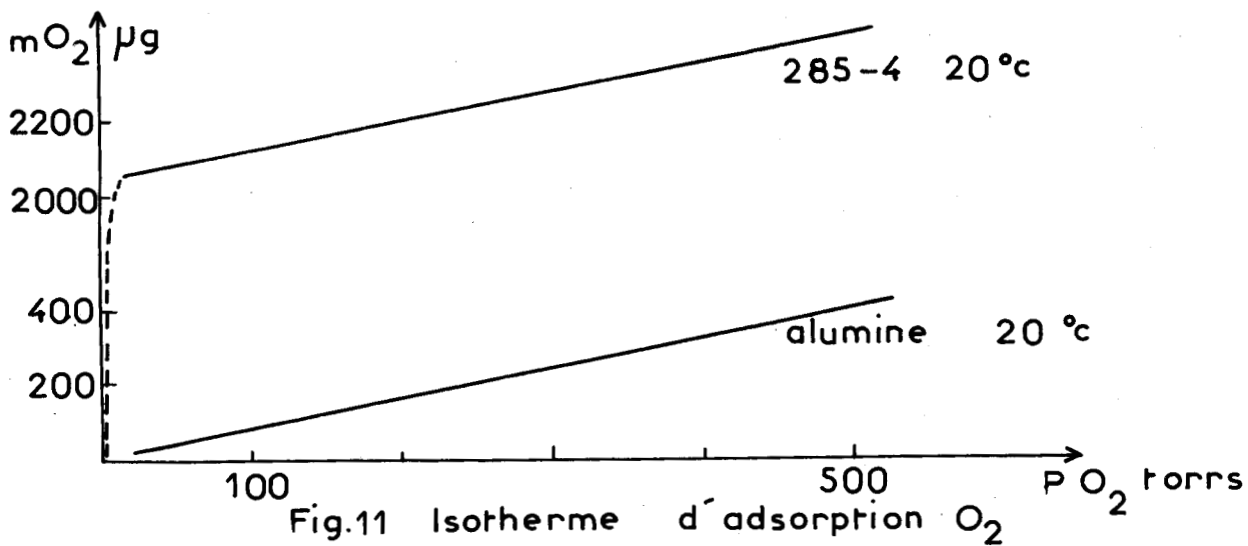
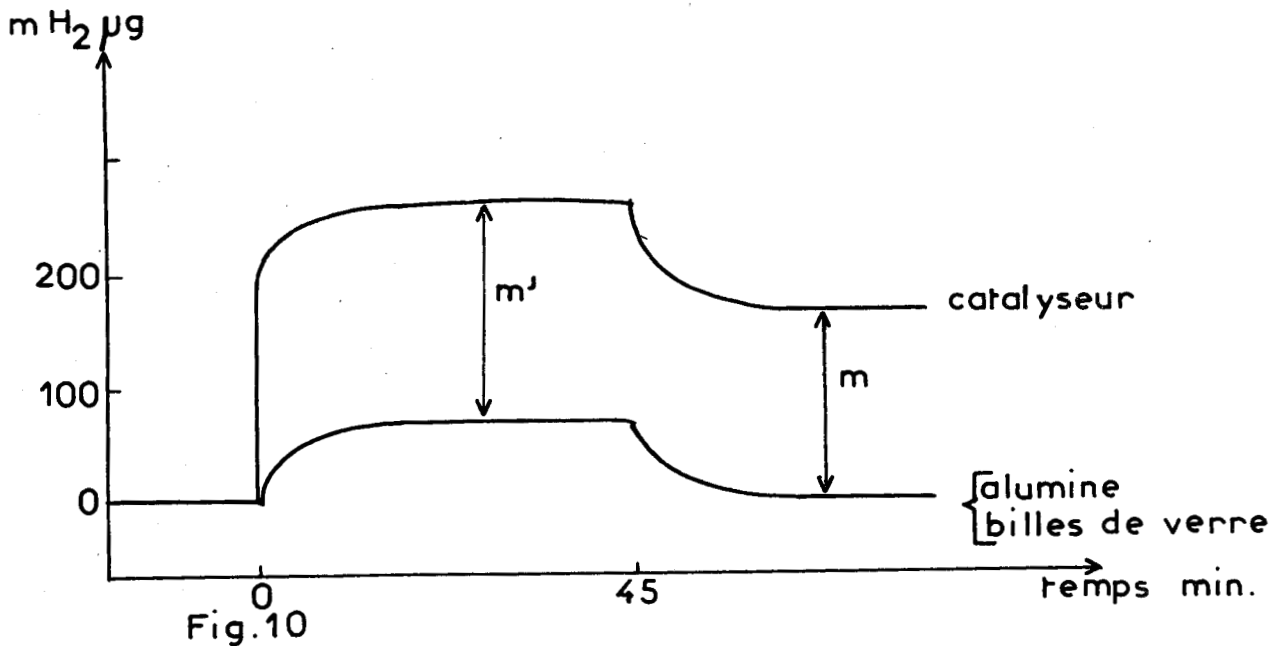


Fig. 9 Enregistrement noir de platine -78 °c



La masse m' est la somme des adsorptions irréversible et réversible sur le platine.

Par la suite nous appellerons :

- $(O)_1$ la valeur de la première adsorption irréversible d'oxygène.
 $(H)_1$ " " " " d'hydrogène.
 $(O)_2$ " deuxième " " d'oxygène.
 $m'(H)_1$ la somme des adsorptions irréversible et réversible d'hydrogène etc...

1°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

Nous avons fait deux essais sur le même catalyseur à deux températures de travail différentes. Nous avons obtenu les résultats suivants:

Tableau des résultats pour 1 g de catalyseur 285-4 frais. Les masses sont en μ . g.

T°C	$(O)_1$ irr.	$(O)_1$ rev.	$(H)_1$ irr.	$(H)_1$ rev.	$(O)_2$ irr.	$(O)_2$ rev.
20°C	1485	396	272	96	2260	400
-78°C	1440	2260	268	90	2400	2060

L'adsorption réversible d'oxygène est due à l'alumine.
 L'adsorption réversible d'hydrogène se fait sur le platine.

Nous voyons que les adsorptions irréversibles sont du même ordre de grandeur, mais que l'adsorption réversible de l'oxygène est beaucoup plus importante à -78°C qu'à 20°C.

Nous pouvons donc affirmer que toute l'eau formée par la réaction reste sur le support, et que la température de 20°C convient pour la mesure.

Nous avons également effectué plusieurs cycles successifs sur le même catalyseur.

Les valeurs des adsorptions irréversibles sont consignées dans le tableau suivant. Les masses sont en μg pour 1 g de catalyseur 285-4.

$(O)_1$	$(H)_1$	$(O)_2$	$(H)_2$	$(O)_3$	$(H)_3$	$(O)_4$	$(H)_4$
1485	272	2260	272	2200	268	2100	240

Nous constatons que les masses d'oxygène et d'hydrogène adsorbées irréversiblement ne décroissent qu'à partir du 4ème cycle. Le support est donc capable d'adsorber toute l'eau formée.

2°) INFLUENCE DE LA PRESSION :

Les adsorptions d'oxygène et d'hydrogène sont très rapides.

- Hydrogène :

L'adsorption sur le support est pratiquement nulle. La courbe de variation de l'adsorption totale en fonction de la pression d'hydrogène est donnée par la figure 12.

Nous constatons que l'adsorption d'hydrogène ne varie pas avec la pression pour $P > 10$ torrs.

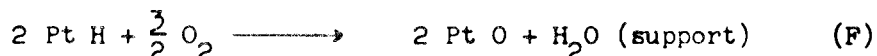
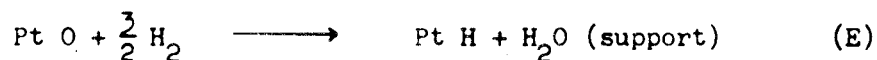
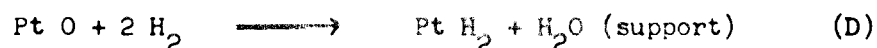
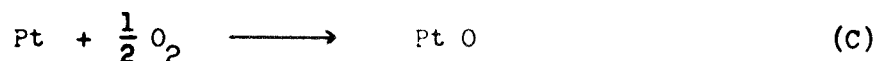
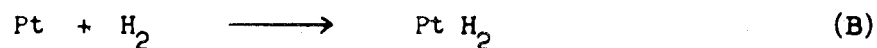
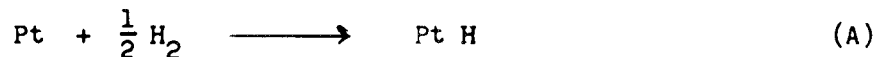
- Oxygène :

Nous observons une adsorption réversible sur le support. Cette adsorption dépend de la pression.

Si nous représentons les courbes de variation de l'adsorption pour un catalyseur et pour l'alumine en fonction de la pression, nous voyons que pour $P > 20$ torrs, nous obtenons deux droites de pentes égales. L'adsorption irréversible d'oxygène sur le catalyseur ne varie pas avec la pression pour $P > 20$ torrs (fig.11).

3°) RESULTATS :

Nous reproduisons ici les réactions de chimisorption proposées dans la littérature :



Le tableau 1 résume les résultats expérimentaux obtenus sur les séries 285-A, 285-B, 285-C et 285 frais.

Nous pouvons tracer la courbe $(\text{H})_1 = f(\text{O})_1$ des adsorptions irréversibles; cette courbe (fig.13) est une droite dont la pente est voisine de 3; cette courbe correspond à la 7ème colonne du tableau. Elle représente la stoechiométrie relative des équations C et E.

Nous constatons qu'il n'y a qu'un atome d'hydrogène adsorbé irréversiblement sur le platine, donc que $n = 2$ sur le platine. Nous pouvons également tracer la courbe $m' (\text{H})_1 = f(\text{O})_1$ de l'adsorption totale d'hydrogène irréversible + réversible en fonction de l'adsorption irréversible d'oxygène sur le catalyseur.

Cette courbe (fig.14) présente une plus grande dispersion des points, ceci provient en partie du fait qu'il faut tenir compte des essais à blanc et des corrections de la balance. Nous pouvons tracer une droite dont la pente est voisine de 4. Cette droite correspond à la 9ème colonne du tableau. Elle représente la stoechiométrie relative des équations C et D.

Nous constatons que si on considère l'adsorption totale d'hydrogène, il y a 2 atomes d'hydrogène par site de platine donc que $n = 1$ sur le platine. Si nous traçons la courbe $(\text{H})_1 = f(\text{O})_2$ (fig.15), nous obtenons une droite dont la pente est voisine de 2. Cette droite représente la stoechiométrie relative des équations E et F.

T A B L E A U I

Cata.	% Pt	(O) ₁ ^{pat} irrev.	(H) ₁ irrev. mot	(H) ₁ ' irrev. + rev. mot	(O) ₂ ^{pat} irrev.	(H) ₁ (O) ₁	(H) ₁ (O) ₂	(H) ₁ ' (O) ₁
285-4	3,58	92,8	272	425	141,2	2,9	1,93	4,57
285-3	1,9	47,5	117	172	63,1	2,47	1,85	3,62
285-2	0,95	38,4	97,5	177	53,4	2,55	1,83	4,6
285-1	0,49	11,5	30,6	53	14,9	2,67	2,06	4,6
285-0	0,13	4,6	9,7	19,4	3,9	2,1	2,5	4,25
285-4-A	3,58	89,4	285	338	127	3,2	2,24	3,8
285-3-A	1,9	39,2	145	156	55,8	3,7	2,6	4,0
285-2-A	0,95	29,5	91	91	44,5	3,08	2,04	3,1
285-1-A	0,49	9,4	17	17	9,7	1,8	1,75	1,8
285-4-B	3,58	64,4	206	202	90,6	3,2	2,27	3,14
285-3-B	1,9	30,9	97,5	140	38	3,15	2,56	4,5
285-2-B	0,95	22,9	73,3	110	29	3,2	2,52	4,8
285-1-B	0,49	11	43	37	10,7	3,9	4	3,4
285-4-C	3,58	40,7	118	135	50	2,9	2,32	3,3
285-3-C	1,9	14,2	61	71	23,6	4,3	2,56	5
285-2-C	0,95	14,2	50,8	58,5	18,1	3,6	2,8	4,1
285-1-C	0,49	4,6	15,6	31	5,1	3,4	3,06	6,7
285-0-C	0,13	1,6	5,9	13,7	1,6	3,7	3,7	8,5



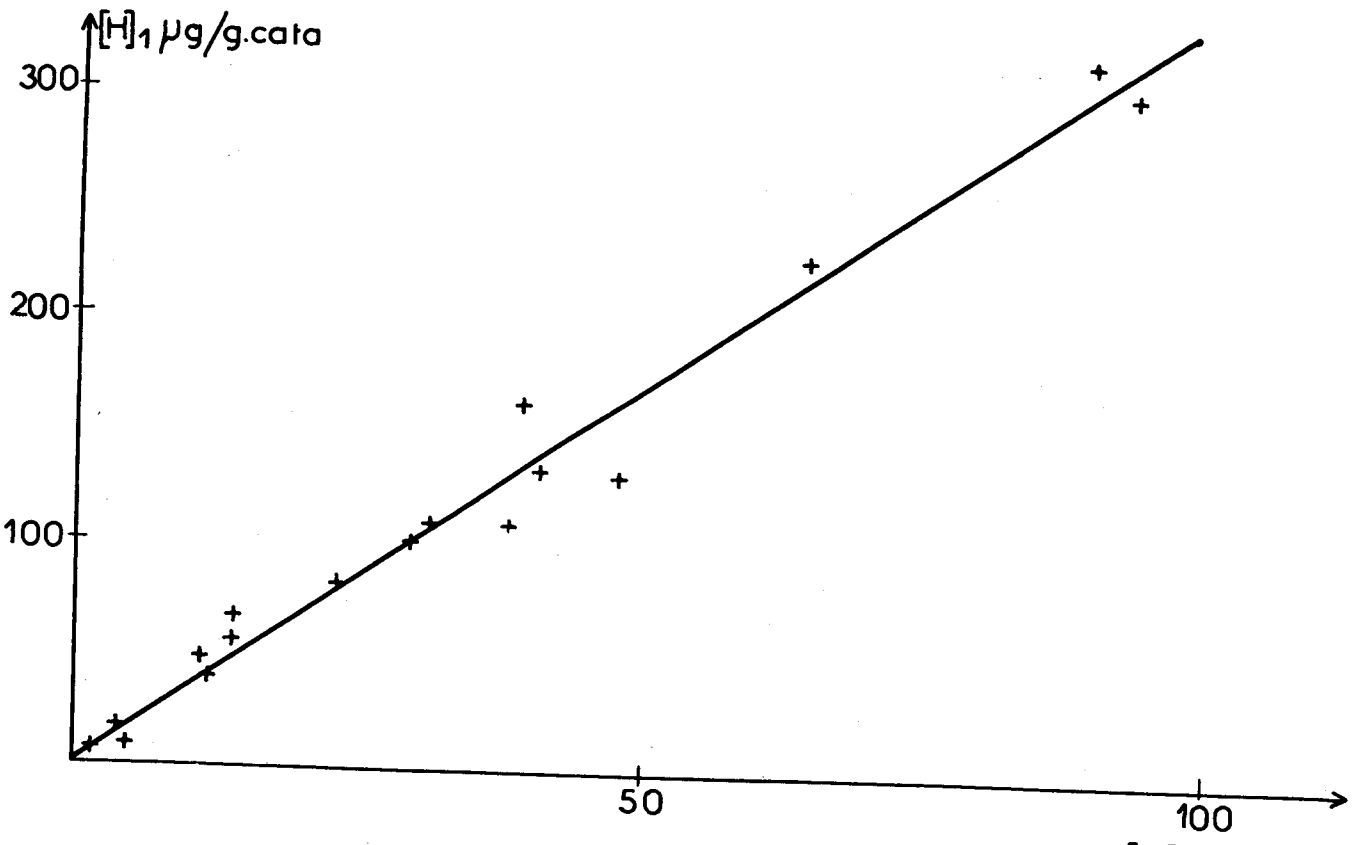


Fig.13 $[H]_1 = f [O]_1$

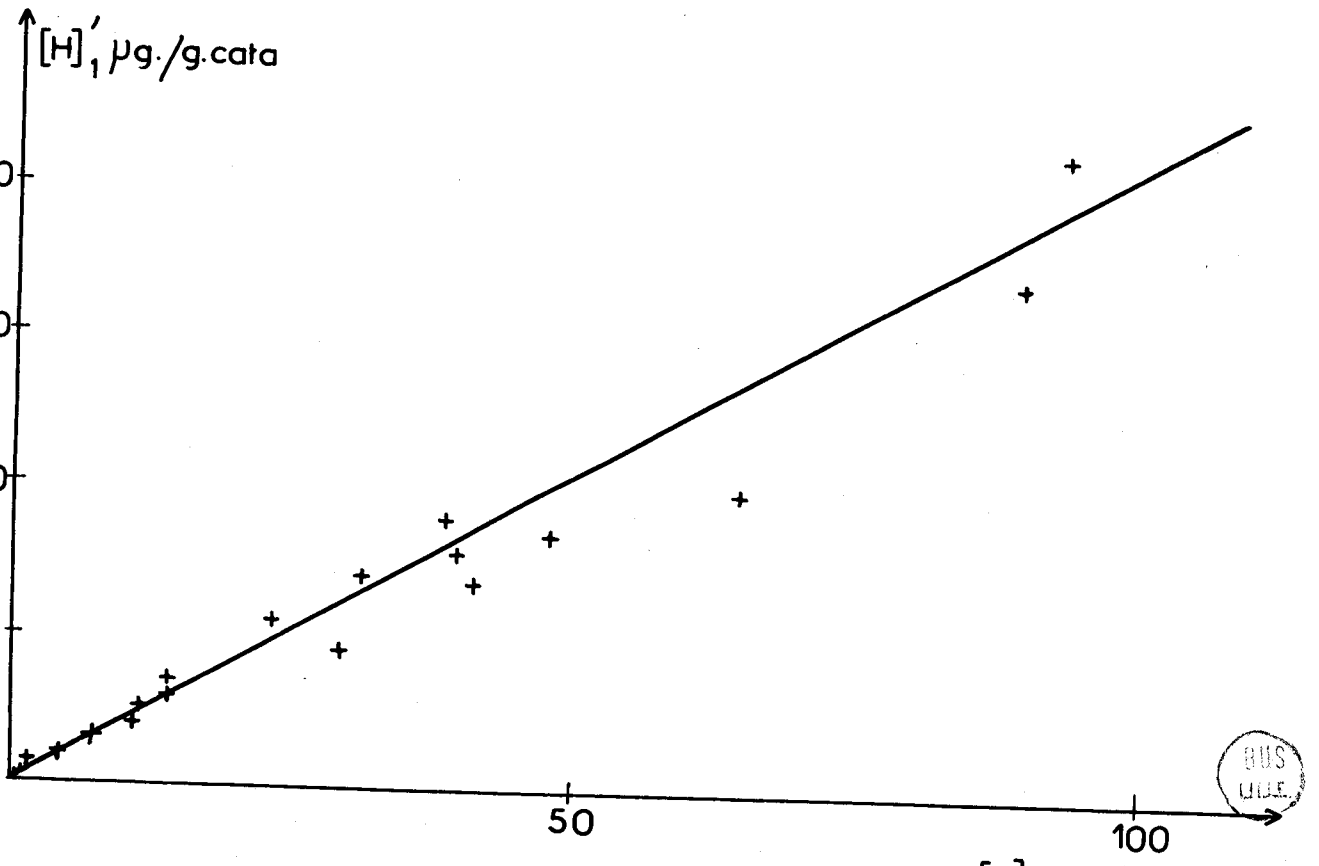


Fig.14 $[H]_1' = f [O]_1$



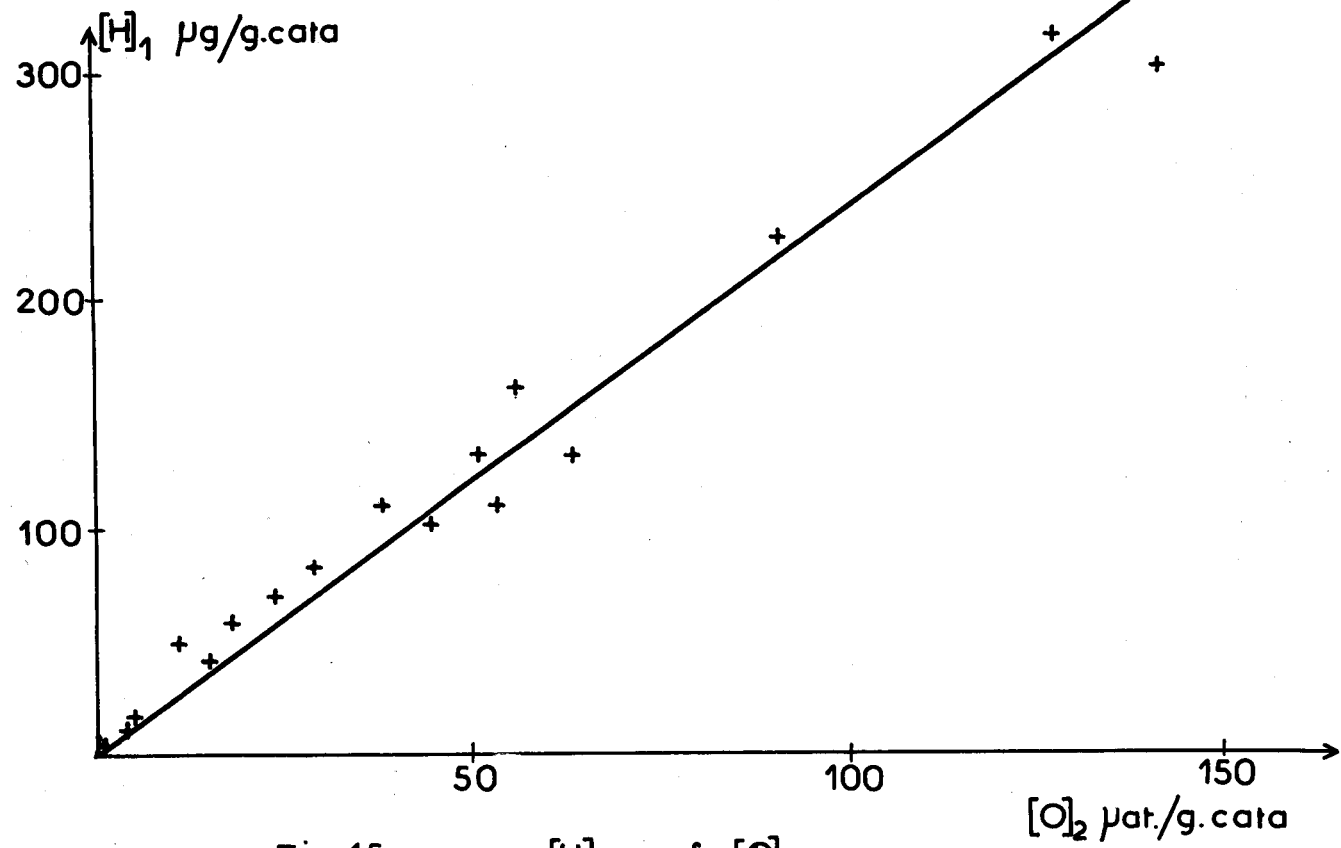


Fig.15

$$[H]_1 = f [O]_2$$

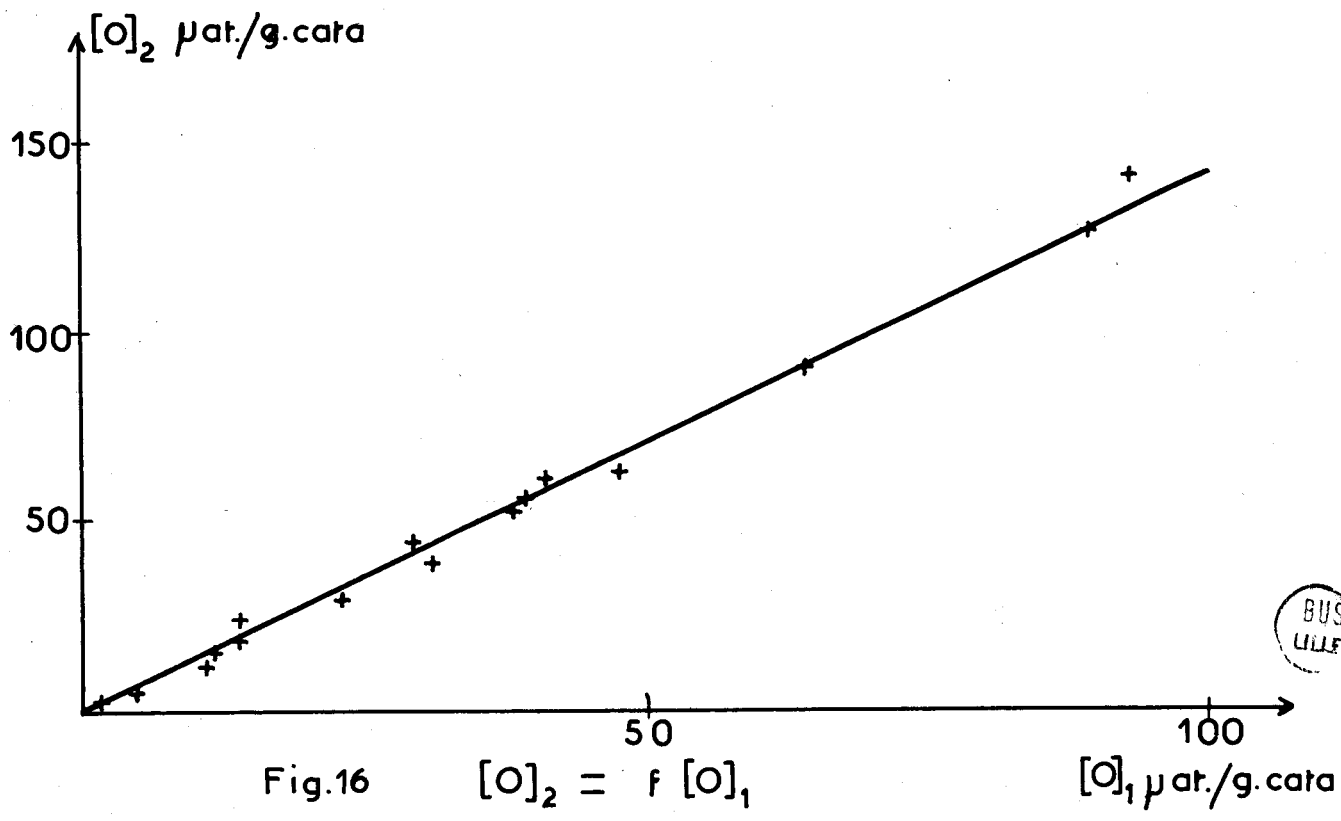


Fig.16

$$[O]_2 = f [O]_1$$



La courbe $(O)_2 = f(O)_1$ est également une droite (fig.16) dont la pente est de 1,5. Elle représente la stoechiométrie des réactions E et F.

L'adsorption d'hydrogène sur un catalyseur au platine se divise donc en deux sortes d'adsorptions :

- Une adsorption irréversible d'un atome d'hydrogène par site de platine.
- Une adsorption réversible d'un second atome d'hydrogène par site de platine.

4°) DISCUSSION :

De nombreux auteurs ont constaté l'existence de deux sortes d'adsorption d'hydrogène par des méthodes physiques. MIGNOLET (18) en suivant l'adsorption d'hydrogène sur des films de platine, par des mesures de potentiel de surface, trouve deux sortes de liaisons :

- Une forte qui produit un potentiel de surface négatif.
- Une faible qui produit un potentiel positif.

Cette liaison faible disparaît par pompage sous vide à 20°C.

SUHRMAN (19), par mesure de la variation de résistance et de l'émission photoélectrique de films de platine en fonction du recouvrement, et PLISKIN et EISCHEMS (21) par spectrométrie infra-rouge sur des platines sur silice, ont également constaté l'existence des deux formes d'adsorption.

Pour les catalyseurs platine sur alumine, KUBOKAWA (20) a trouvé des chaleurs d'adsorption de 21-23 et 9-10 Kcal/mole respectivement pour ces deux formes d'adsorption.

Les auteurs utilisant une méthode volumétrique pour la mesure de l'adsorption, ne peuvent pas distinguer l'adsorption irréversible de l'adsorption réversible d'hydrogène. Il est très probable qu'à 250°C pour SPENADEL et BOUDART (2) et à 350°C pour GRUBER (4) l'adsorption réversible ait disparu. C'est ce que montrent les isobares d'adsorption proposés par BORESKOV et KARNAUKOV (22) sous 200 torrs et SIEVERTS et BRUNING (17) sous 700 torrs ; le rapport H/Pt présente un maximum H/Pt=2 vers 20-40°C, et décroît pour atteindre la valeur H/Pt=1 vers 250°C.

A 20°C, BENSON et ROUDART (5) auraient dû observer la stoechiométrie de la réaction (D), et non celle de la réaction (C). Nous pouvons peut-être expliquer ceci par un mauvais dégazage de la surface ; en effet, leurs catalyseurs subissent une réduction pendant 16 heures sous hydrogène à 500°C, suivie d'un dégazage de 30 minutes à 500°C ; il se peut qu'il reste de l'hydrogène sur la surface, ce qui peut fausser la valeur de la première adsorption d'oxygène.

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons pour caractériser la dispersion du platine, la valeur de la seconde adsorption irréversible d'oxygène.

Cette méthode présente plusieurs avantages :

1°) Précision :

La valeur de l'adsorption est 1,5 fois plus grande que celle de l'adsorption directe d'oxygène.

2°) Conditions de dégazage

L'adsorption d'oxygène se fait sur une surface saturée d'hydrogène; il est donc inutile de dégazer le catalyseur à très haute température ; le dégazage se limite à l'élimination de l'eau retenue par l'alumine.

Ceci est intéressant dans le cas de catalyseurs n'ayant pas subi de traitements thermiques poussés, et qu'un dégazage prolongé à 500°C risquerait de modifier.

Nous avons étudié l'influence de la température de dégazage sur un catalyseur d'essai.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t°C dég.	(O) ₁ μg	(H) ₁ μg	(O) ₂ μg	(H) ₁ /(O) ₁
16h 500°C	544	85	745	2,5
16h 400°C	491	85	730	2,8

Nous constatons que les valeurs des adsorptions sont très voisines.

La valeur de $(H)_1/(O)_1$ égale à 2,8 montre que l'hydrogène adsorbé sur le platine part lors d'un dégazage à 400°C pendant 16 heures.

Ceci est vérifié sur plusieurs catalyseurs, les résultats sont donnés dans la cinquième partie.

5°) CALCUL DES AIRES ACTIVES :

Nous calculons les aires actives à partir de la valeur de la seconde adsorption d'oxygène. En prenant la réaction (F), nous voyons que pour un site de platine il faut $3/2 O$.

Exemple du catalyseur 285-4 de teneur en platine 3,58 %:

Si m_e est la masse d'oxygène trouvée expérimentalement pour 1g de platine, (la masse de platine est calculée à partir de la masse de catalyseur après dégazage).

$$m = 2/3 m_e$$

$$S = \frac{m \cdot N \cdot n}{M \cdot \sigma} = \frac{2 \times 2,26 \times 2 \times 6,02 \times 10^{23}}{3 \times 32 \times 35,8 \times 1,12 \times 10^{15}} = 145 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$D = \frac{2 m_e \cdot n \cdot M'}{3 \cdot M} = \frac{2 \times 2,26 \times 2 \times 195}{3 \times 32 \times 35,8} = 51,3 \%$$

6°) PRECISION :

L'erreur absolue sur la lecture est de 2 μg dans la gamme 200 μg et de 20 μg dans la gamme 0 - 2 mg.

Dans le cas du catalyseur 285-4 :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta m_e}{m_e} = \frac{20}{1000} = \frac{2}{100}$$

$$\Delta S = 145 \times 0,02 = 3 \text{ m}^2/\text{g}$$

7°) CONCLUSION :

Nous avons mis au point une méthode de mesure de l'aire active métallique des catalyseurs au platine déposé sur alumine.

Cette méthode par adsorption d'oxygène sur le platine supporté préalablement traité à l'hydrogène, est avantageuse pour la gravimétrie ; en effet, elle permet d'obtenir une sensibilité 8 fois plus grande que pour l'adsorption d'hydrogène sur un catalyseur traité à l'oxygène.

D'autre part, nous avons vérifié la stoechiométrie des réactions d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène sur le platine, et distingué deux sortes d'adsorptions d'hydrogène à 20°C, l'une irréversible, l'autre réversible.

Nous verrons dans la cinquième partie, la confrontation de ces résultats avec les mesures d'activité.

TROISIEME PARTIE

MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

--oo 0 oo--

On étudie l'activité deshydrogénante du catalyseur Platine-Alumine dans l'aromatisation du triméthyl 1,1,3 cyclohexane.

I - APPAREILLAGE UTILISE :

Le schéma global de l'appareillage utilisé est représenté sur la figure 17.

Le montage comprend deux fours identiques ; l'un sert à la mesure d'activité catalytique, l'autre sert à la réduction des nouveaux catalyseurs.

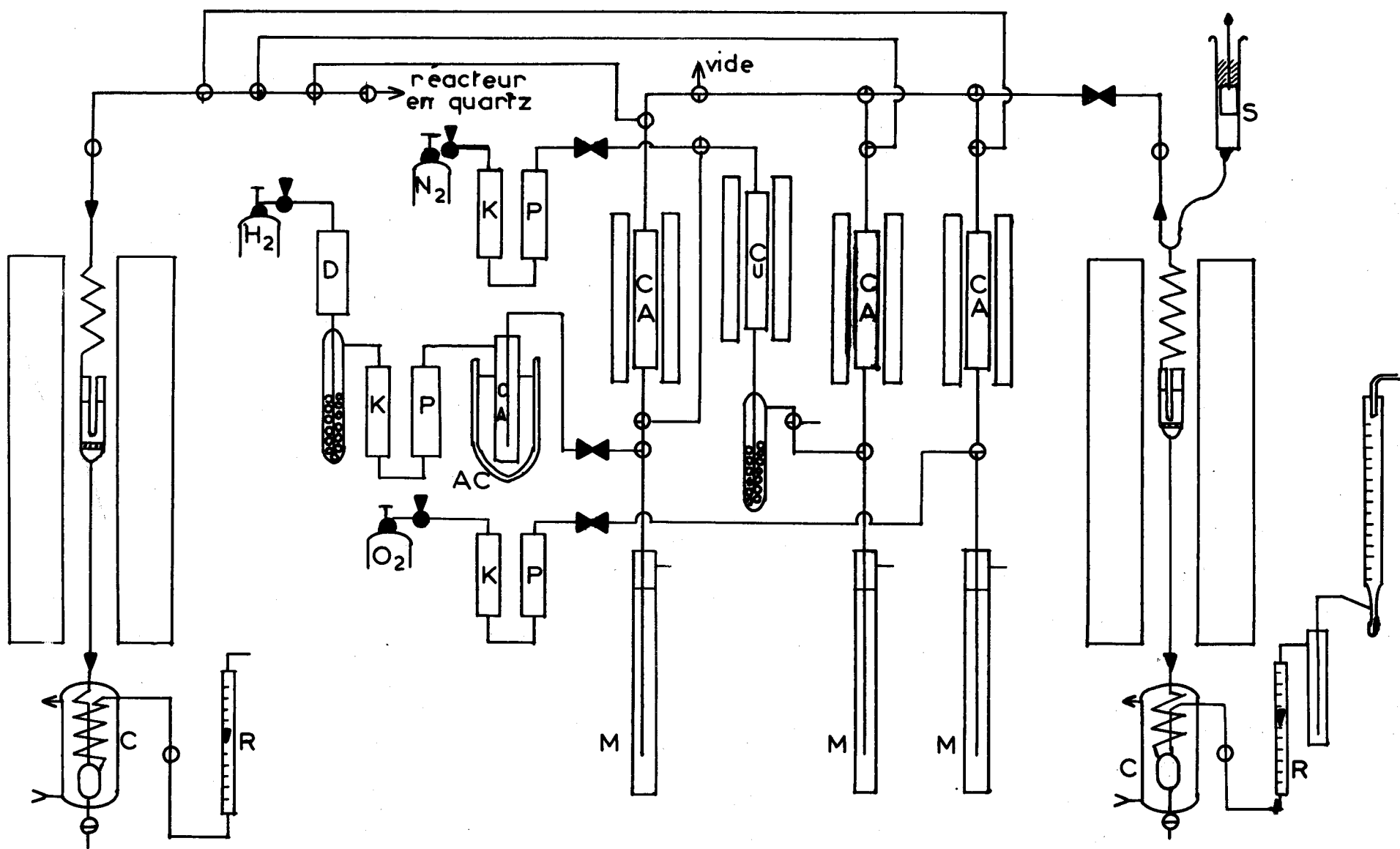
Un circuit en verre permet la distribution des différents gaz utilisés (oxygène, hydrogène, azote) jusqu'aux réacteurs catalytiques placés dans les fours.

L'hydrocarbure est injecté liquide dans le réacteur.

1°) DESCRIPTION DES FOURS :

Les fours ont été construits au laboratoire : ils sont constitués de six mandrins d'aluminium chauffés par colliers chauffants ; leur puissance est de 1 kW. (4 colliers de 200W aux extrémités et 2 colliers de 100W au centre).

La hauteur totale du four est de 720 mm ; le diamètre de la cheminée est de 40 mm. Un régulateur électronique de température, également fabriqué au laboratoire, et commandé par une thermosonde placée au voisinage d'un collier chauffant permet d'obtenir une température constante à mieux que 0,5°C près sur une zone de 20 cm pour une température de l'ordre de 310°C. C'est dans cette zone qu'est placé le réacteur contenant la masse catalytique.



- | | | | |
|----|------------------------|----|----------------------|
| K | POTASSE | R | ROTAMÈTRE |
| P | ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE | D | DEOXO |
| CA | CHARBON ACTIF | C | CONDENSEUR |
| CU | FOUR A CUIVRE | AC | ACÉTONE-CARBOGLACE |
| M | MANOMÈTRE | S | SERINGUE D'INJECTION |

Fig. 17 Schéma de l'appareillage

2°) REACTEUR :

Le réacteur est également représenté sur la figure 17.

- a) Un serpentin d'une hauteur de 150 m assure la vaporisation de l'hydrocarbure et le préchauffage de la vapeur.
- b) Le réacteur lui-même est en pyrex : son diamètre est de 24 mm et sa hauteur est de 100 mm ; une plaque de verre fritté retient le catalyseur ; un puit thermométrique placé au centre de la masse catalytique permet de connaître à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel la température en chaque point du lit catalytique.

3°) INJECTION DE L'HYDROCARBURE ET RECUPERATION DU CATALYSAT :

L'hydrocarbure liquide est injecté dans le réacteur à l'aide d'un appareil à perfusion BRAUN (APPARATEBAU MELSUNGEN).

Avec une seringue de 50 cm³ on peut obtenir 24 vitesses variant de 0,075 à 300 cm³/h. On peut également utiliser une seringue de 5 cm³ ce qui divise les vitesses précédentes par 10. Nous disposons donc d'une gamme très étendue de vitesses.

La sortie de seringue est prolongée par un tube en chlorure de polyvinyle et une aiguille hypodermique qu'on pique à travers une pastille en néoprène recouverte d'un doigt de gant en caoutchouc et fermant la tête du réacteur.

Le catalysat est condensé dans un condenseur à eau ; un rotamètre permet le contrôle des débits gazeux et une batterie de débitmètres à bulle de savon permet une mesure précise du débit gazeux au cours de la réaction de deshydrogénation.

4°) CIRCUITS GAZEUX :

Les gaz doivent être parfaitement purifiés : il est essentiel que l'azote et l'hydrogène soient exempts de toute trace d'oxygène. L'azote sert à la purge des circuits, l'hydrogène sert à la réduction des catalyseurs et l'oxygène sert à la régénération des catalyseurs.

a) Hydrogène :

Les traces d'oxygène présentes dans l'hydrogène sont éliminées par passage sur un purificateur "DEOXO" à mousse de palladium ; le gaz passe ensuite dans un tube à potasse, un tube à anhydride phosphorique sur vermiculite (SICAPENT : SCHUCHARDT) puis dans un tube à charbon actif porté à -80°C , et enfin juste avant l'entrée du réacteur dans un autre tube à charbon actif à température ambiante.

b) Azote :

Il est d'abord purifié par passage dans un tube à SICAPENT ; on le fait ensuite passer dans un tube contenant du cuivre à 400°C pour enlever l'oxygène, et enfin dans un tube à charbon actif. Le cuivre est régénéré très fréquemment (tous les deux jours au maximum) par réduction par l'hydrogène de l'oxyde de cuivre formé.

c) Oxygène :

L'oxygène passe dans un tube à potasse, un tube à SICAPENT, puis dans un tube à charbon actif avant l'entrée du réacteur.

Le montage est construit entièrement soudé, ce qui élimine tout risque de contamination. Autour de chaque tube de charbon actif est placé un four, ce qui permet le dégazage de tous les tubes en même temps, d'où gain de temps, et élimination de tout risque de contamination par l'air.

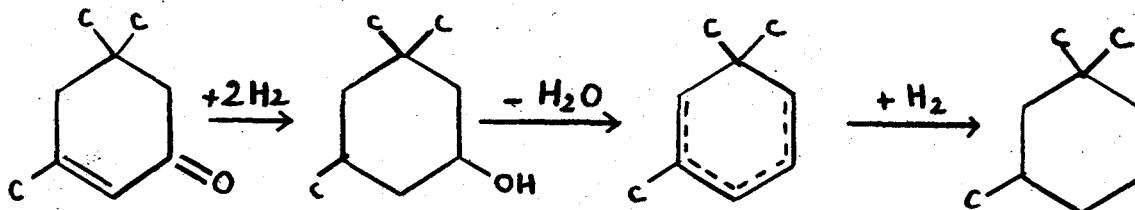
Des manomètres à phtalate de butyle servent également de sécurité en cas de bouchage.

II - ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE :

On étudie la réaction de deshydrogénation du triméthyl 1,1,3 cyclohexane.

1°) PREPARATION DE L'HYDROCARBURE

Nous avons utilisé la méthode par hydrogénation de l'isophorone, utilisée par MAUREL (9) en y apportant quelques variantes.



On hydrogène 1500 g d'isophorone brute "S.I.D.A." diluée de 600 cm³ d'alcool à 95° dans un autoclave de 4 litres, en présence de nickel de Raney, sous pression de 130 kg/cm² à 110°C pendant 5 heures. L'autoclave est ouvert à chaud, car le mélange d'alcool cis et trans cristallise vers 40-50°C.

L'alcool est distillé sous vide (Eb₄₀ = 102-105°C), la deshydrogénation se fait par passage sur alumine PECHINEY à deshydrater en grains de 2 à 5mm à 310°C de l'alcool dissous dans le benzène (400g d'alcool pour 450g de benzène) l'injection se fait à raison de 60 cm³/h à l'aide d'une seringue.

On obtient les 4 isomères du triméthyl 1,1,3 cyclohexène avec un rendement de 98 % et sans pratiquement de produits secondaires.

On chasse le benzène, et on distille les triméthyl cyclohexènes (Eb = 131-135°C n_D²⁰ = 1,4400).

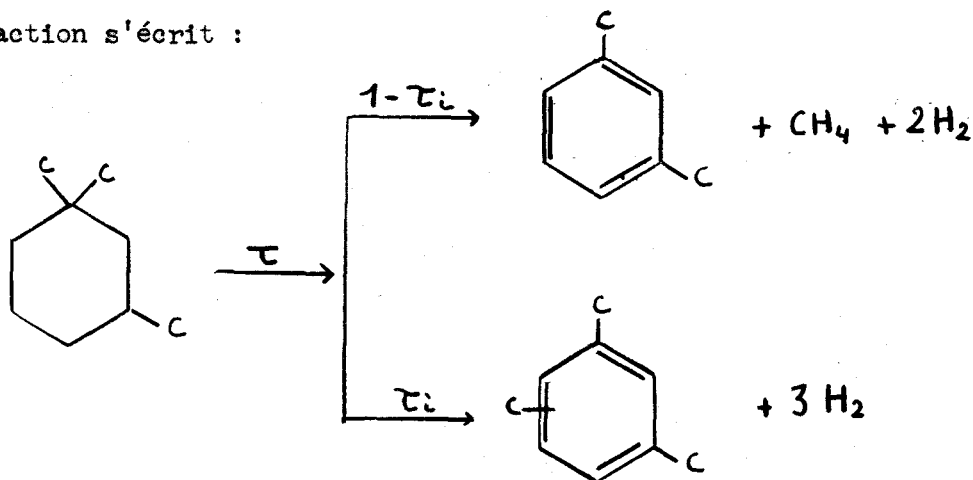
On hydrogène ensuite par fractions de 400 g en présence de nickel de Raney à la température de 140°C sous pression d'hydrogène de 120 kg/cm².

On distille ensuite le triméthyl 1,1,3 cyclohexane (Eb = 136°C n_D²⁰ = 1,4304) ; on distille ensuite deux fois sur sodium avant de percoler sur gel de silice DAVISON 28-200 mesh.

Le produit obtenu ne présente aucune impureté à l'analyse chromatographique. Le rendement est de 80 %.

2°) DESHYDROGENATION DU TRIMETHYL 1,1,3 CYCLOHEXANE :

La réaction s'écrit :



τ : taux de deshydrogénation

τ_i : taux d'isomérisation

La réaction écrite permet de voir que une mole d'hydrocarbure injectée et réagissant avec le taux de conversion τ donne 3τ moles de gaz, qu'il y ait isomérisation ou deshydrogénation ; la mesure du débit gazeux permet donc d'atteindre la valeur de τ .

En pratique, elle se fait par mesure du déplacement d'une bulle de savon dans un tube calibré pendant une période de l'ordre de 2 minutes.

Pour atteindre τ_1 le catalysat est analysé par chromatographie en phase gazeuse après que l'appareil ait été étalonné à l'aide de mélanges de composition connue.

Nous nous intéressons dans ce travail à la fonction deshydrogénante du catalyseur Platine-Alumine. Avec l'alumine utilisée, et avec le taux de conversion adopté, le taux d'isomérisation est faible (entre 8 et 10 %) ; on peut donc utiliser cette réaction comme réaction modèle d'étude des catalyseurs.

3°) ENCRASSEMENT DU CATALYSEUR :

Lorsqu'on envoie l'hydrocarbure sur le catalyseur, on constate que l'activité n'est pas constante ; celle-ci décroît dans le temps, sans atteindre de palier.

MAUREL (9) a établi que l'encrassement suivait une loi hyperbolique (fig.18) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + e \text{ et}$$

τ_0 : taux de conversion correspondant au temps $t=0$

e : coefficient d'encrassement en min^{-1}

Les points s'alignent effectivement au bout du temps $t = 15 \text{ min.}$; avant ce temps, le catalyseur se stabilise et la température décroît par suite de l'endothermicité de la réaction.

Cependant, le catalyseur retrouve son activité initiale par régénération par l'oxygène pendant 2 heures à 250°C ; l'analyse des produits formés montre que l'encrassement se fait par dépôt de produits hydrocarbonés peu volatils qui se produiraient par polymérisation d'oléfines.

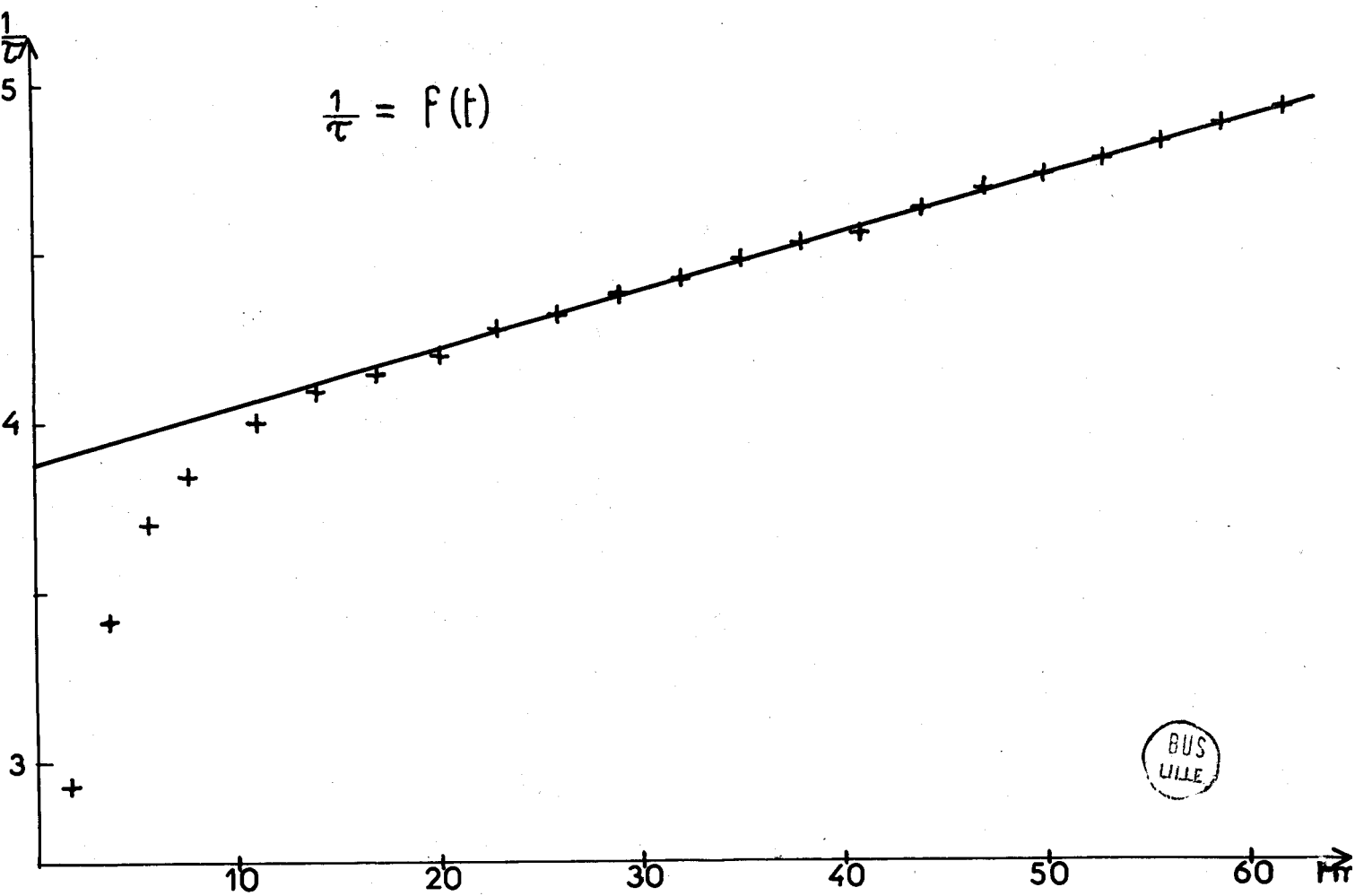
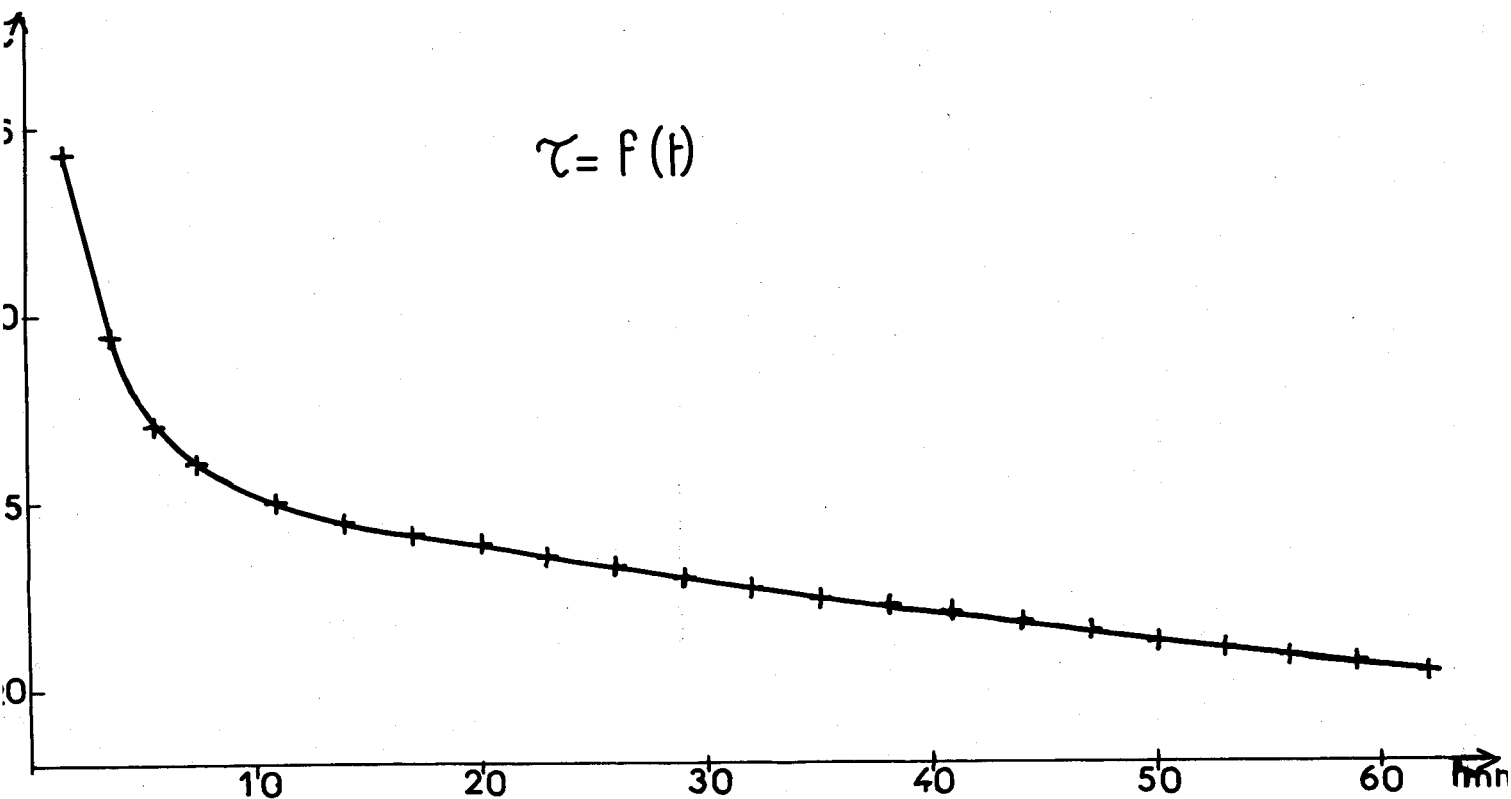


Fig. 18

Courbes

Expérimentales

Ceci est corroboré par le fait que l'encrassement est moins important lorsque la pression partielle d'hydrogène est plus forte ; de deux catalyseurs, le plus actif s'encrasse moins vite, à teneur de platine égale.

Pour comparer l'activité catalytique à la mesure de chimisorption, il faut connaître τ_0 , c'est-à-dire l'activité correspondant à une surface propre, ce qui est réalisé au temps $t = 0$.

Pour un catalyseur donné, on porte $\frac{1}{\tau} = f(t)$, et on extrapole à $t=0$ pour obtenir τ_0 ; τ est mesuré à partir du débit gazeux.

4°) CONDUITE D'UNE MESURE D'ACTIVITE :

Le catalyseur étudié est dilué avec de l'alumine support pour atténuer l'effet thermique ; dans nos mesures, la masse de platine est de l'ordre de 10 mg, la charge totale est de 12,5 grammes, ce qui donne une hauteur du lit catalytique égale à 40 mm.

Le débit d'hydrocarbure est de $6,1 \text{ cm}^3/\text{h}$ (0,037 mole/h) (déterminé par étalonnage de la seringue).

La mesure se fait à 310°C : l'enregistrement de la température se fait en opposant à la f.e.m. du thermocouple, une f.e.m. légèrement inférieure et en enregistrant la f.e.m. résultante sur un enregistreur Graphispot SEFRAM.

Le catalyseur est laissé 2h15 sous hydrogène à 313°C avant la manipulation, puis on purge à l'azote ; au temps $t = 0$, on pique l'aiguille hypodermique à travers le doigt de gant fermant la tête du réacteur ; on note l'apparition d'un courant gazeux provenant de la purge du serpentin par l'hydrocarbure vaporisé.

Au temps t_1 (de l'ordre de 3 min.) l'hydrocarbure arrive sur le catalyseur, le débit gazeux augmente brutalement et la température augmente rapidement de 0,5 à 1°C environ ; puis la réaction commence et la température baisse rapidement : au temps $t_1 + 9 \text{ min.}$, on a atteint la température de 310°C , mais le catalyseur n'est pas encore stabilisé, car les points de la courbe $\frac{1}{\tau} = f(t)$ ne se trouvent sur la droite qu'à partir du temps $t = t_1 + 15 \text{ min.}$ La chute de température est de l'ordre de 3°C pour toutes nos manipulations.

Lorsqu'on trace la courbe $\frac{1}{\tau} = f(t)$, obtenue à partir du débit gazeux, on prend comme origine le temps $t = t_1$.

Au temps $t = t_2$, (de l'ordre de 9 min.) la première goutte de catalysat apparaît dans le condenseur.

On poursuit la manipulation jusqu'au temps $t = 65$ min, en faisant une mesure de débit gazeux toutes les 3 minutes, la température est maintenue constante à $0,3^\circ\text{C}$ près pendant toute la durée de l'expérience.

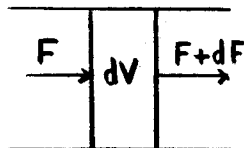
Après la mesure, on purge à l'azote et on refroidit le four jusqu'à 250°C ; on introduit l'oxygène (100cc/min) et on laisse 2h avant de purger par l'azote ; on remonte à 313°C et on laisse 1h sous hydrogène avant de purger par l'azote et refaire une mesure. La nouvelle valeur de l'activité trouvée est souvent un peu supérieure à la première, mais ne varie plus si on fait une nouvelle régénération : c'est cette valeur que nous prendrons pour caractériser l'activité d'un catalyseur.

Il faut signaler que les catalyseurs sont très hygroscopiques : on les conserve en pots étanches, et on fait la mesure d'activité le plus tôt possible après la réduction ; il peut cependant arriver qu'un pot ne soit pas parfaitement étanche, ce qui donne une valeur trop faible de l'activité.

5°) CINETIQUE DE LA DESHYDROGENATION DU TRIMETHYL 1,1,3 CYCLOHEXANE :

- Etablissement de la loi de variation du taux de conversion en fonction de la vitesse d'injection.

On assimile le réacteur à un réacteur piston isotherme et isobare :



Soit dV une tranche du réacteur.

F = flux molaire d'hydrocarbure à travers une section droite pendant l'unité de temps.

D = volume de matière passant à travers une section droite pendant l'unité de temps.

x = taux de conversion ; l'indice zéro correspond à l'entrée du réacteur.

On a :

$$\begin{aligned} dF &= -v.dV \\ F &= F_0 (1-x) & dF &= -F_0 .dx \\ -v.dV &= -F_0 .dx \\ \frac{dx}{dV} &= \frac{v}{F_0} = \frac{v}{D_0 .c_0} \end{aligned}$$

On suppose que la réaction de décomposition de l'hydrocarbure est du 1er ordre et qu'aucun corps n'est très adsorbé sur le catalyseur ; l'application de la loi de Langmuir donne :

$$v = k' . \lambda . P = k . c = \frac{k . c_0 . (1-x)}{1 + 3x}$$

en tenant compte que la réaction de décomposition s'écrit $A \rightarrow B + 3C$, c'est-à-dire que pour une molécule décomposée, on obtient 4 molécules en tout.

$$\frac{dx}{dV} = \frac{k (1-x)}{D_0 (1+3x)}$$

$$V = \frac{D_0}{k} \int_0^x \frac{1+3x}{1-x} dx = \frac{D_0}{k} \left[4 \operatorname{Log} \frac{1}{1-x} - 3x \right]$$

$$\text{ou : } \operatorname{Log} \frac{1}{1-x} - 0,75 x = \frac{k}{V_1}$$

V_1 = vitesse d'injection.

On prend donc un catalyseur pour lequel on fait varier V_1 : si on porte $\operatorname{Log} \frac{1}{1-x} - 0,75x$ en fonction de $\frac{1}{V_1}$, les points s'alignent convenablement ; l'accord est cependant meilleur en prenant 0,77 au lieu de 0,75 dans l'expression trouvée.

Le catalyseur utilisé est le 209-7 la charge contient 9 mg de platine, la température est de 310°C.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

V_1 cc/h	V_1 mole/h	$\frac{1}{V_1}$ (mole/h) ⁻¹	τ_o	e mn ⁻¹	$\text{Log} \frac{1}{1-\tau_o} - 0,77 \tau_o$
4,5	0,0276	36,2	0,368	0,014	0,1750
6	0,0367	27,2	0,312	0,019	0,1340
9	0,0553	18,1	0,226	0,031	0,0820
12	0,0753	13,3	0,181	0,053	0,0601

On constate, (figure 19) que les points s'alignent convenablement; à partir de la droite obtenue, on peut tracer la courbe $\tau_o = f(1/V_1)$ (figure 20) et on peut calculer pour chaque valeur de τ_o la valeur de l'activité correspondante exprimée en nombre de moles d'hydrocarbure transformées par heure et gramme de platine.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

τ_o	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05
$1/V_1$ (mole/h) ⁻¹	33,6	26,7	20	14,6	10	5,8	2,6
$V_1 \tau_o$ mole/h.gPt	1,10	1,18	1,31	1,44	1,57	1,88	2,02

On voit que pour être dans la zone de vitesse initiale, il faudrait opérer à $\tau_o = 10\%$ au maximum.

Pour avoir un taux de conversion de 10 %, il nous faudrait pour avoir un débit gazeux mesurable avec précision une quantité importante de catalyseur, et surtout un débit important d'hydrocarbure, or celui-ci est long à préparer, et la distillation ne permet pas de le récupérer dans le catalysat, car les points d'ébullition des hydrocarbures présents sont très voisins.

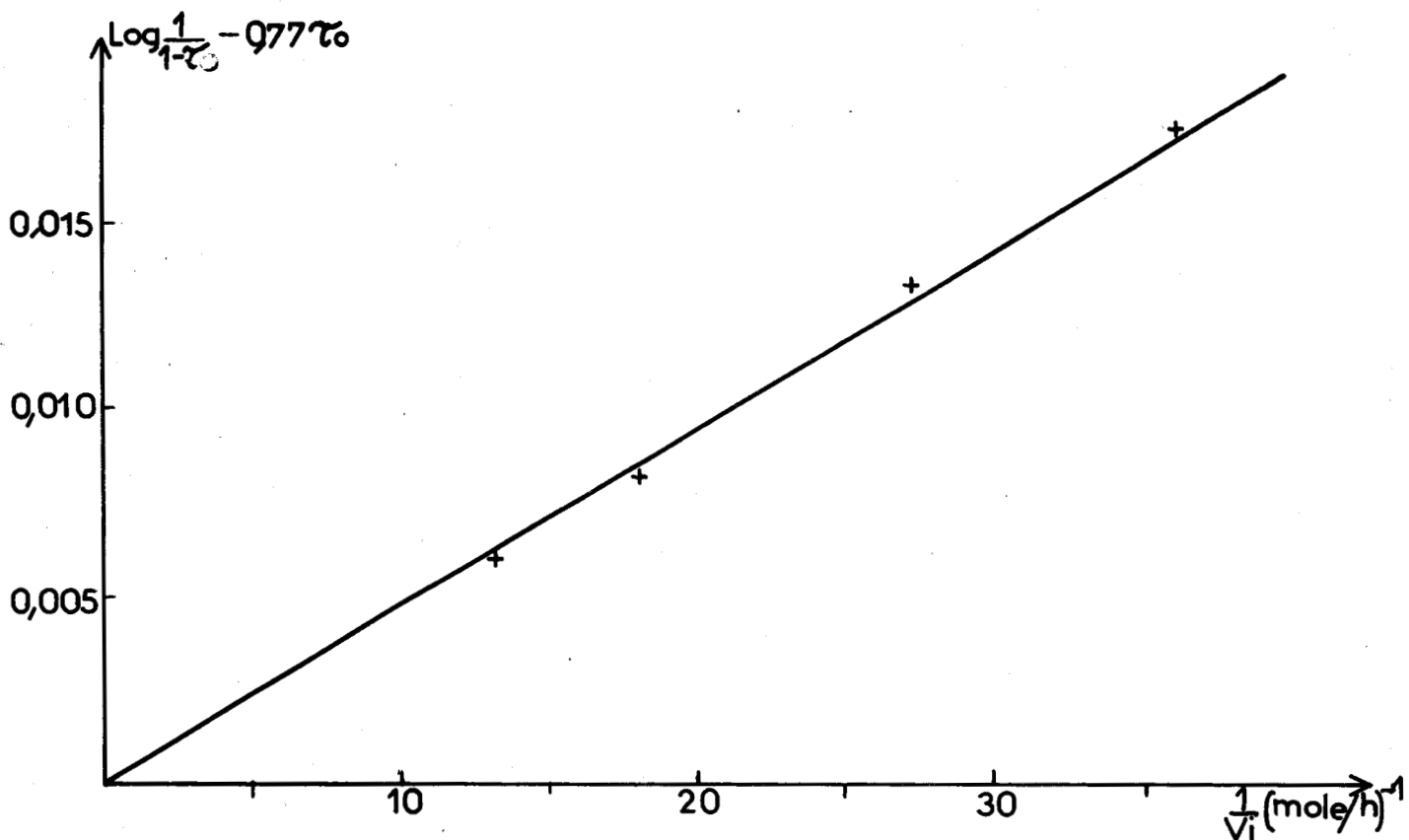


Fig.19 Loi de variation du taux de conversion en fonction de la vitesse d'injection v_i

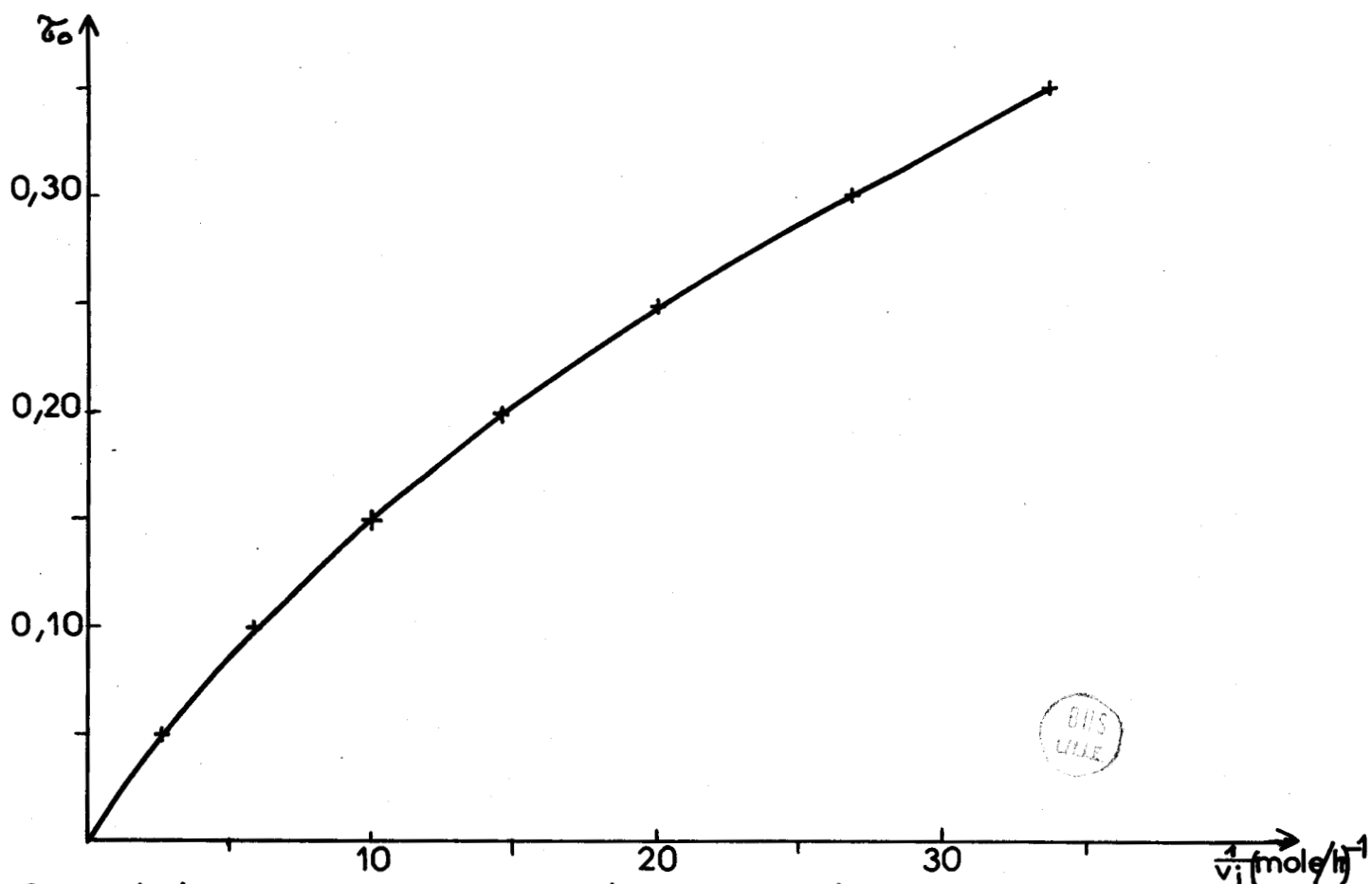


Fig.20 Variation du taux de conversion en fonction du temps de passage

De plus, un taux de conversion faible entraîne un taux d'encrassement important d'où erreur importante lors de l'extrapolation.

Nous avons choisi d'opérer à un taux de conversion voisin de 0,25 car dans cette zone le produit $V_1 \tau_0$ évolue peu (10 % lorsqu'on passe de 0,23 à 0,28).

Bien sûr, nous savons que nous n'atteignons pas l'activité vraie du catalyseur mais nous pouvons néanmoins comparer les catalyseurs entr'eux ; de plus, dans ces conditions, les points de la courbe $1/\tau = f(t)$ s'alignent très bien, et l'erreur sur τ_0 n'atteint jamais 5 % en valeur relative.

Lorsque nous étudierons les effets thermiques, nous étudierons les catalyseurs à taux de conversion constant, et non à quantité de platine constante.

6°) ETUDE DU PROBLEME DE LA DIFFUSION :

Pour obtenir l'activité vraie du catalyseur, celle-ci ne doit pas être limitée par la diffusion dans les grains de catalyseur. Nous avons donc préparé une série de catalyseurs de même pourcentage de platine (1,5%), mais de granulométries différentes ; pour chaque catalyseur, on fait la mesure d'activité, et celle de chimisorption.

Les caractéristiques du support de la série 523 ont été indiquées dans le chapitre consacré à la préparation des catalyseurs.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ; on prend comme valeur caractéristique de la chimisorption, la valeur de la seconde adsorption irréversible d'oxygène : $(O)_2$.

S'il y a diffusion dans les grains de catalyseurs, on doit observer une baisse d'activité, la valeur de l'adsorption d'oxygène restant constante. On fait le quotient $A/(O)_2$; on voit qu'il faut atteindre les grains de 1 mm de diamètre pour voir apparaître l'effet de la diffusion dans les grains de catalyseurs. Cette diffusion se fait donc dans les macropores du catalyseur, et non dans les micropores, ce qui nous permet de dire que dans la zone où nous travaillons, et bien que notre alumine ne soit pas celle de la série 523, la réaction catalytique n'est pas limitée par la diffusion dans les grains de catalyseurs.

On remarque que la valeur de $(O)_2$ décroît légèrement lorsque la taille des grains augmente ; la dispersion du platine serait meilleure sur les petits grains ; ceci s'explique sans doute par un phénomène de diffusion du sel de platine lors de l'imprégnation. La fixation du sel s'est faite facilement pour cette série, ce qui entraîne que le sel de platine n'a pas eu le temps de pénétrer

T A B L E A U 2

Cata.	taille des grains mm	Aire B.E.T. m ² /g	(O) ₁ μg/g	(H) ₁ μg/g	(O) ₂ μg/g	(O) ₂ rev. μg/g	Masse de Cata.	τ ₀	e mn ⁻¹	A mmole/hg	$\frac{A \text{ mmole/hg}}{(O)_2 \text{ at.g/g}}$
523-1	0,06 - 0,10	202	995	142	995	555	0,500	0,255	0,030	18,6	299
523-2	0,10 - 0,125	207	903	189	965	416	0,530	0,276	0,025	19,0	315
523-3	0,125 - 0,250	203	750	113	955	422	0,530	0,269	0,025	18,5	310
523-4	0,25 - 0,50	203	865	158	915	461	0,550	0,253	0,025	16,7	293
523-5	0,50 - 0,100	200	660	147	940	392	0,550	0,273	0,030	18,1	306
523-6	1 - 2	206	612	113	745	414	0,800	0,247	0,034	11,3	243
523-7	2 - 2,5	202	685	142	864	440	0,900	0,270	0,031	10,9	202

BUS
LINE

profondément à l'intérieur des gros grains et est resté dans la couche extérieure, et on a pu former des cristallites plus gros lors de la réduction ; sur les grains de catalyseurs de taille supérieure ou égale à 1 mm, seule la couche extérieure est recouverte de platine.

--oo 0 oo--

QUATRIÈME PARTIE

ETUDE DE LA REPARTITION DE PLATINE
SUR LES CATALYSEURS

--ooO oo--

OSTYN (8) avait préparé une série de catalyseurs dont les teneurs étaient comprises entre 2 et 7 % de platine ; il avait constaté que les caractéristiques de ces catalyseurs variaient énormément au point de vue aire spécifique B.E.T. et activité, alors que la valeur de la mesure de chimisorption ramenée au gramme de platine était constante.

Au début de notre travail nous avons voulu vérifier l'existence de ces singularités en préparant plusieurs séries de catalyseurs à des teneurs voisines de celles utilisées industriellement, c'est-à-dire de 1 %.

1°) Catalyseurs préparés :

Nous avons modifié la texture du support par calcination plus ou moins poussée et nous avons fait varier la teneur en platine entre 0,3 et 3 %. Les séries portent les numéros 209, 207 et 283 ; les caractéristiques du support ont été données dans la première partie.

On mesure l'activité des catalyseurs dans les conditions indiquées dans la 3ème partie, c'est-à-dire :

- Température 310°C
- Vitesse d'injection 6 cm³/h soit 0,037 mole/h
- Masse catalytique 12,5g.

2°) Résultats et discussion :

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 ; on ne voit aucune discontinuité dans les caractéristiques des catalyseurs : au sein d'une même série l'aire spécifique B.E.T. est constante ; de plus, la préparation est reproductible (identité des catalyseurs 209-3 et 209-6).

T A B L E A U 3

SERIE 209

Cata.	% Pt	Aire BET m ² /g	Masse de Cata. g.	Masse de platine mg.	τ_0	e mn ⁻¹	A = V _i τ_0 mmole/hg Cata.
209-1	0,36	246	2,500	9,00	0,244	0,025	3,6
209-2	0,70	266	1,250	8,75	0,276	0,019	8,0
209-3	0,98	266	0,900	8,82	0,258	0,020	10,4
209-6	1,00	270	0,900	9,00	0,278	0,022	11,2
209-4	1,43	277	0,610	8,73	0,296	0,020	17,7
209-5	1,84	260	0,470	8,65	0,261	0,020	20,2
209-7	2,92	276	0,300	8,76	0,285	0,018	34,6

SERIE 207

207-1	0,32	184	1,900	6,02	0,221	0,033	4,2
207-2	0,66	176	1,000	6,64	0,220	0,030	8,0
207-3	0,89	182	0,800	7,14	0,231	0,029	10,5
207-4	1,38	175	0,600	8,28	0,247	0,030	15,0
207-5	1,81	178	0,500	9,05	0,267	0,032	19,5
207-6	2,79	173	0,300	8,37	0,252	0,036	30,6

SERIE 283

283-1	0,28	129	2,600	7,30	0,307	0,014	4,3
283-2	1,40	116	0,560	7,85	0,285	0,016	16,5
283-3	2,72	131	0,330	8,98	0,304	0,020	33,5



On porte sur un graphique l'activité spécifique A des catalyseurs en fonction de la teneur en platine ; les points des 3 séries sont pratiquement sur une même droite (figure 21). On peut donc dire que l'activité spécifique exprimée en nombre de moles transformées par heure et gramme de platine est constante et égale à $1,13 \text{ mole h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ pour des catalyseurs dont la teneur varie entre 0,3 et 3 % et pour des supports dont l'aire spécifique B.E.T. varie de 340 à $134 \text{ m}^2/\text{g}$.

Comme ces alumines ont des spectres de micropores très différents on peut penser que le platine est déposé à la surface "externe" des catalyseurs (23).

Pour montrer que l'état de surface du platine est le même pour tous les catalyseurs, nous avons entrepris de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction en utilisant l'équation cinétique trouvée dans la troisième partie.

Nous avons fait cette détermination pour quelques catalyseurs pris dans chaque série (voir les tableaux 4 et 5 et les figures 22, 23 et 24).

Etant donnée l'erreur résultant de l'extrapolation à $t = 0$, on peut considérer que les points s'alignent de façon satisfaisante.

On obtient les résultats suivants :

Catalyseur	209-1	209-4	209-7	207-1	207-4	207-6	283-1	283-3
% Pt	0,36	1,43	2,92	0,32	1,38	2,79	0,28	2,72
E Kcal/mole	42,8	46,8	46,4	45,3	43,3	44,5	44,5	46,7

Les valeurs trouvées s'échelonnent entre 43 et 47 Kcal/mole, on peut considérer que la valeur de l'énergie d'activation est constante et voisine de 44,5 Kcal/mole ; cette valeur est nettement plus élevée que celle trouvée par MAUREL (9) et qui était de 34,2 Kcal/mole pour des catalyseurs de taille de grains voisine (80-100 μ). Il faut aussi noter que nos catalyseurs sont plus actifs : l'activité spécifique du platine est de $1,13 \text{ mole h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ pour nos catalyseurs, alors que celle des catalyseurs de MAUREL est de l'ordre de $0,6 \text{ mole h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Cette différence d'activité étant sans doute due à ce que

ACTIVITÉ
(m mole/h.g catal)

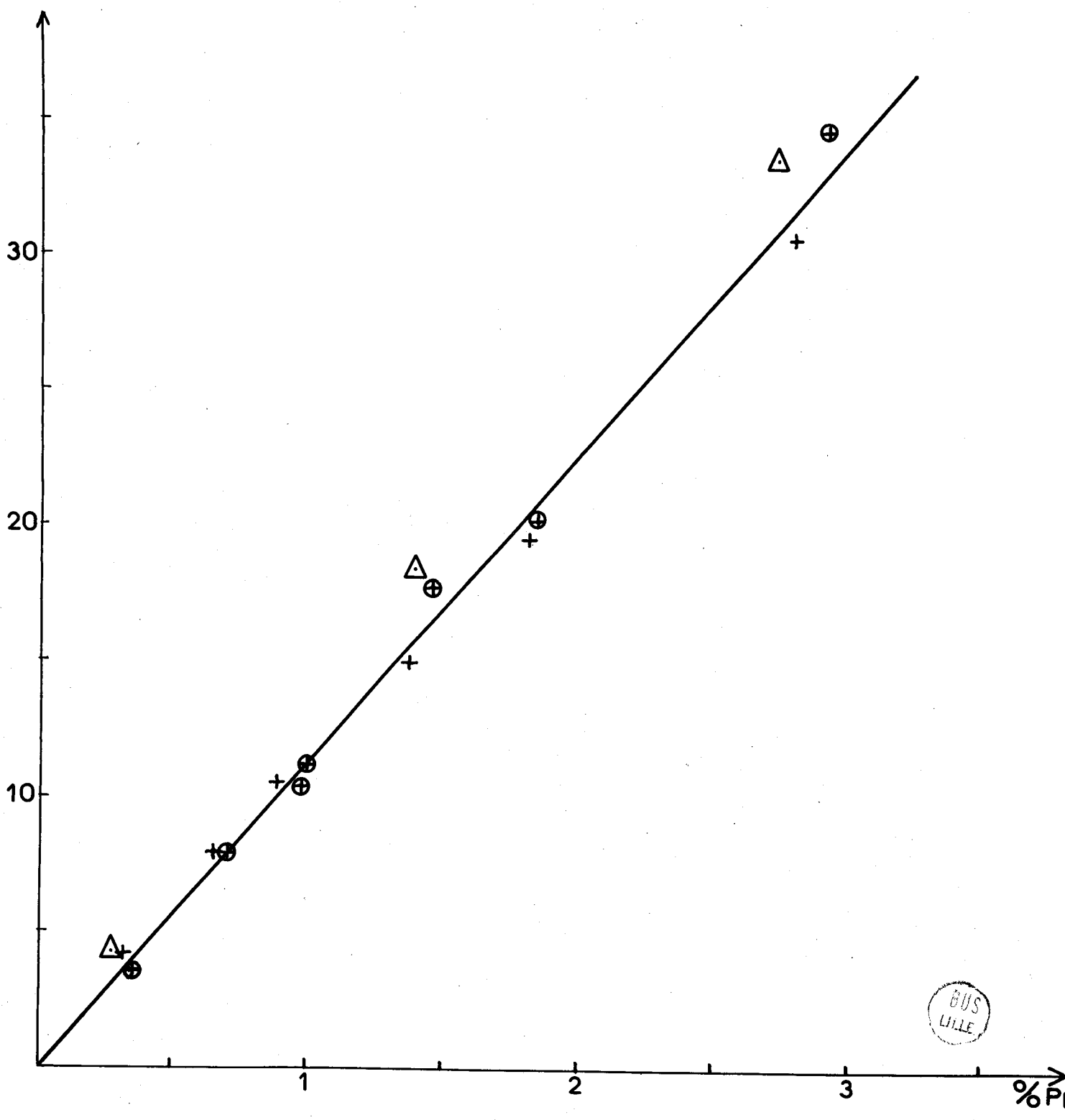


Fig. 21

Activité = f(%Pt)

- ⊕ série 209
- + série 207
- △ série 283



T A B L E A U 4

SERIE 209

209-1

T°K	τ_0	$\text{Log} \frac{1}{1-\tau_0} - 0,77\tau_0$	$\log(\text{Log} \frac{1}{1-\tau_0} - 0,77\tau_0)$	$\frac{1}{T} \times 10^3$
572,5	0,168	0,0543	- 1,265	1,747
582,5	0,244	0,0918	- 1,037	1,717
593	0,397	0,200	- 0,699	1,686

209-4

572,5	0,188	0,0634	- 1,198	1,746
582,5	0,296	0,1230	- 0,910	1,716
591,5	0,437	0,2378	- 0,624	1,691

209-7

572,5	0,187	0,0630	- 1,201	1,747
582,5	0,285	0,1159	- 0,936	1,717
592	0,446	0,2470	- 0,607	1,689

SERIE 207

207-1

574	0,151	0,0474	- 1,324	1,742
582	0,221	0,0795	- 1,100	1,718
595	0,385	0,1896	- 0,722	1,681



TABLEAU 5

207-4

T°K	τ_0	$\text{Log} \frac{1}{1-\tau_0} - 0,77 \frac{\tau_0}{\tau_0}$	$\text{log}(\text{Log} \frac{1}{1-\tau_0} - 0,77 \frac{\tau_0}{\tau_0})$	$\frac{1}{T} \times 10^3$
573	0,174	0,0571	- 1,243	1,745
582	0,247	0,0934	- 1,029	1,718
593	0,405	0,2072	- 0,684	1,686

207-6

573	0,180	0,0598	- 1,223	1,745
582	0,263	0,1026	- 0,989	1,718
593,5	0,418	0,2193	- 0,659	1,685

SERIE 283

283-1

572,5	0,203	0,0705	- 1,152	1,747
582,5	0,307	0,1202	- 0,820	1,716
592	0,459	0,2607	- 0,584	1,689

283-3

573	0,196	0,0671	- 1,173	1,745
582	0,304	0,1282	- 0,892	1,718
592	0,448	0,2491	- 0,604	1,689

BUS
VILLE

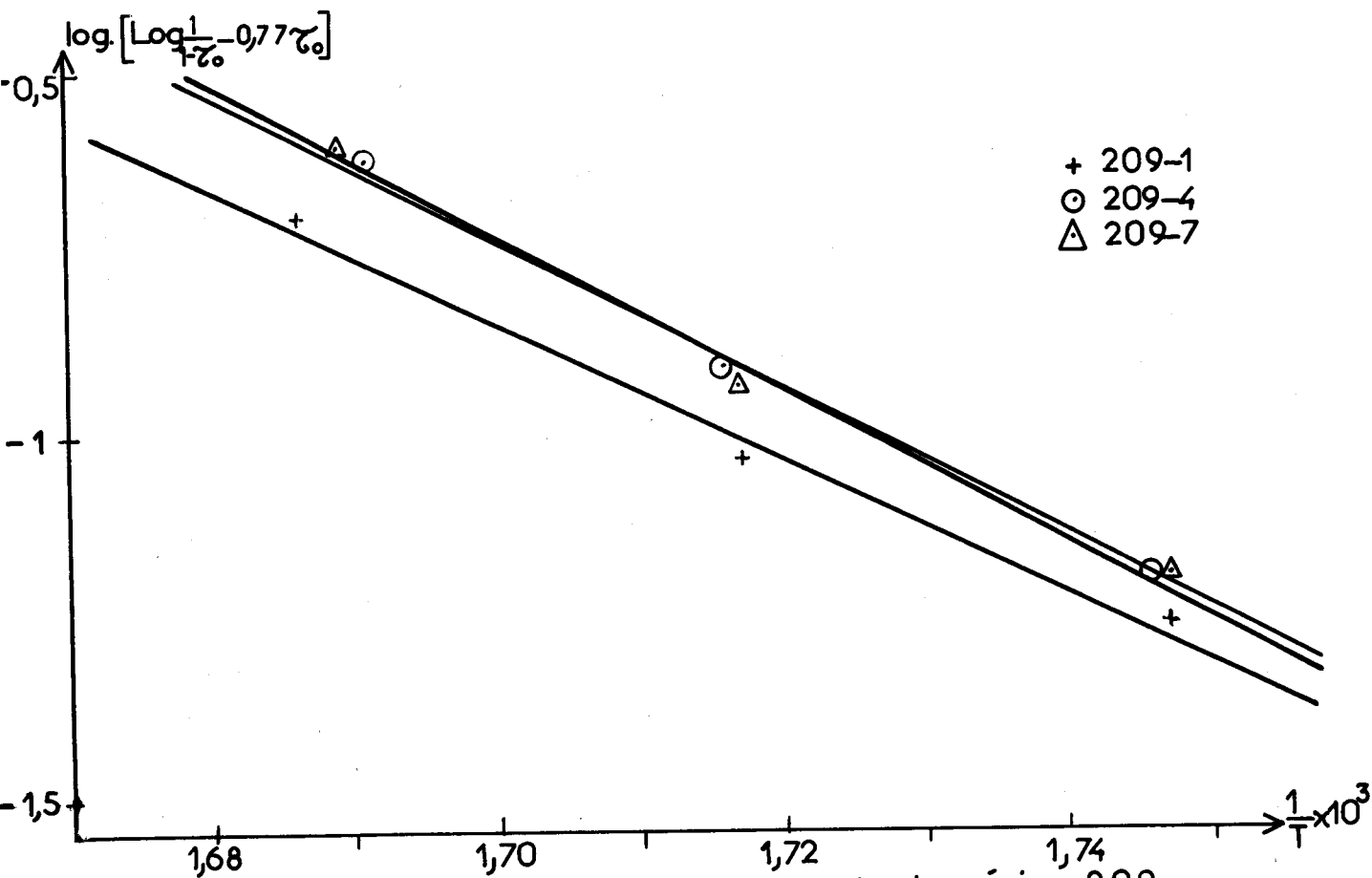


Fig. 22 Energie d'activation des catalyseurs de la série 209



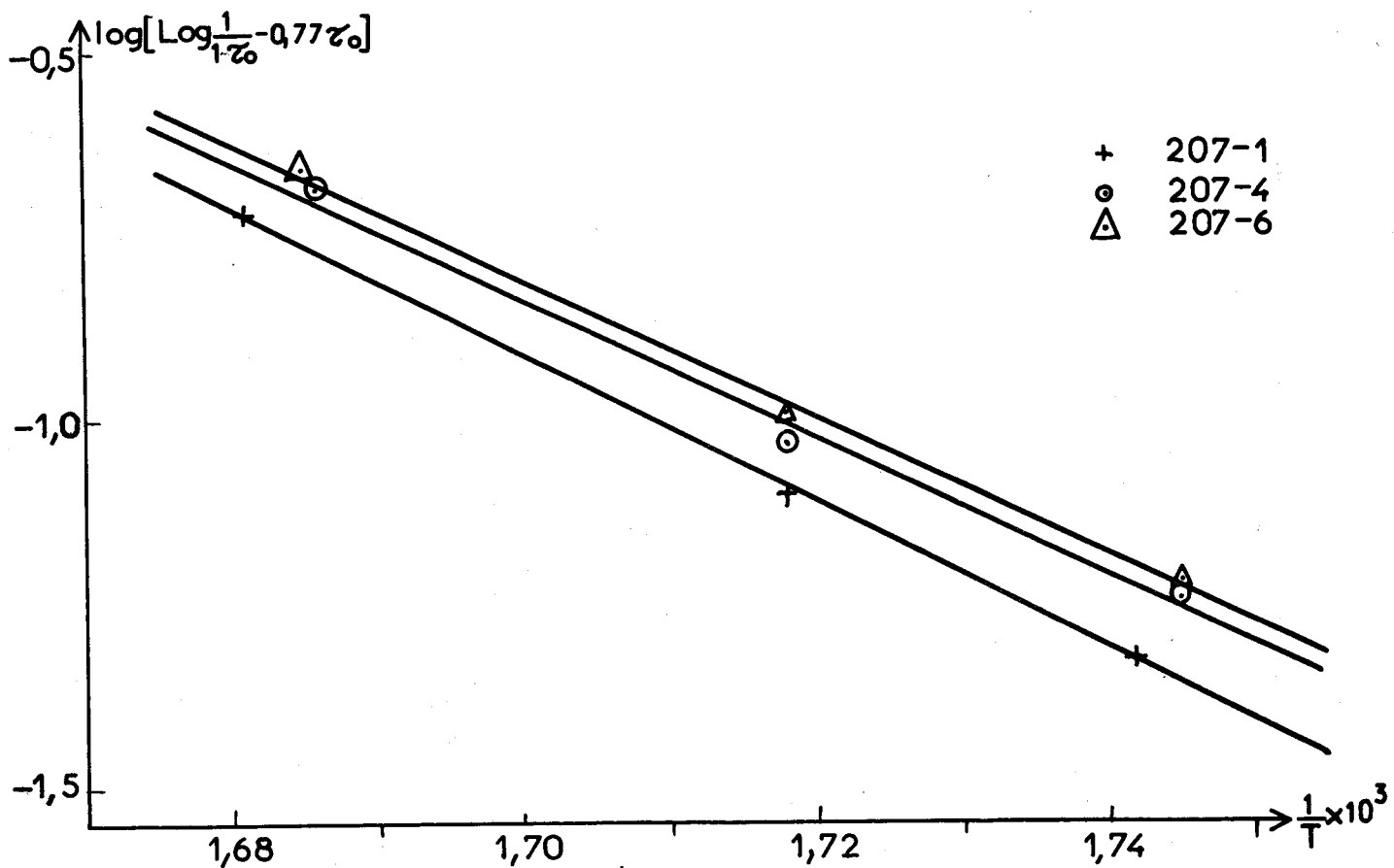


Fig. 23 Energie d'activation des catalyseurs de la série 207

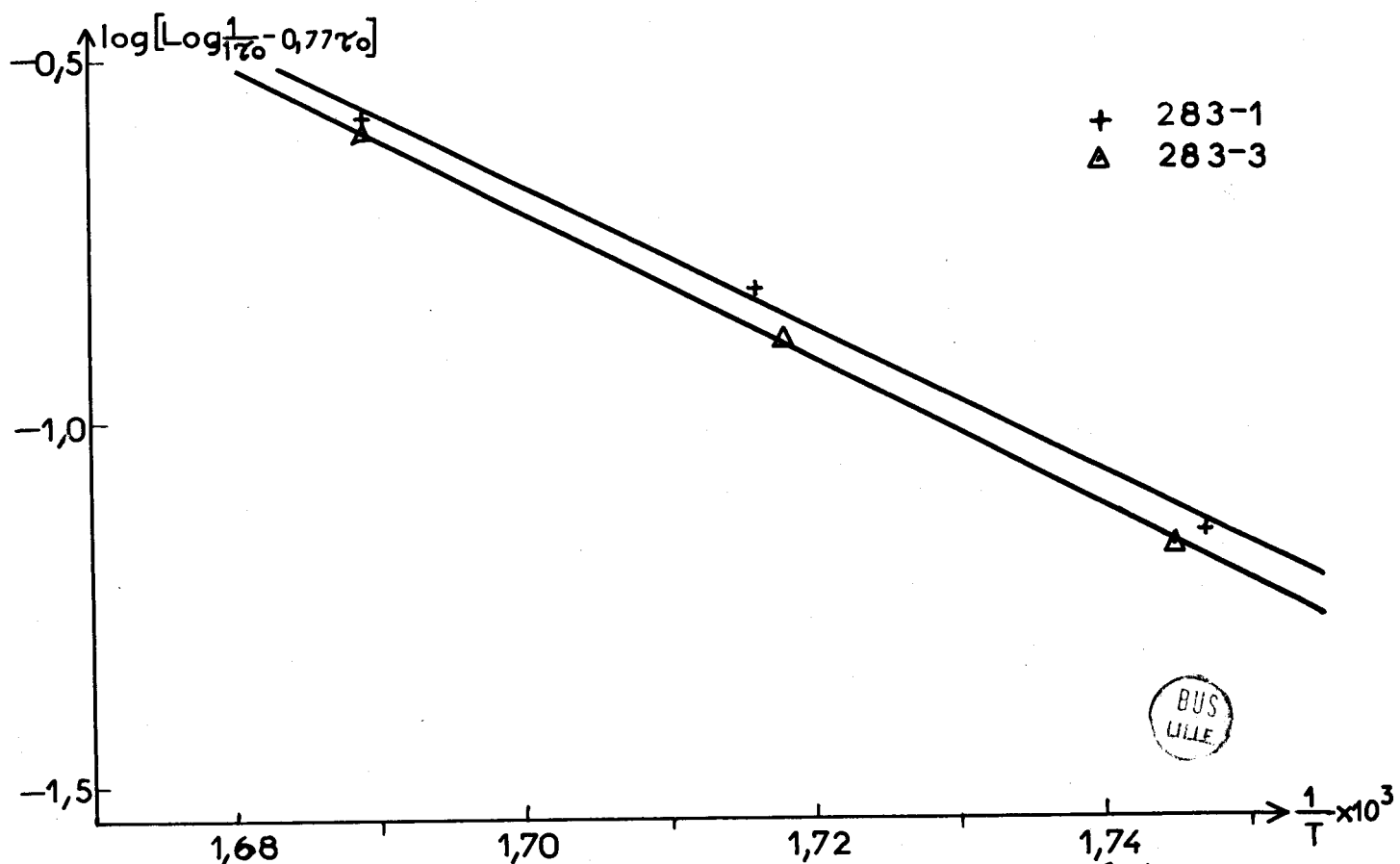


Fig. 24 Energie d'activation des catalyseurs de la série 283

nous réduisons nos catalyseurs à température plus élevée (330°C au lieu de 250°C). Signalons encore que le taux d'isomérisation τ_1 est pratiquement le même pour tous les catalyseurs : il est compris entre 8 et 10 %. Nous avons également fait les clichés de rayons X de tous les catalyseurs ; sur aucun on ne voit les raies caractéristiques du platine métal : la dispersion est donc bonne.

Il apparaît donc que l'état de surface du platine est le même pour tous les catalyseurs préparés ; nous allons maintenant chercher à établir une corrélation entre l'activité et la mesure de chimisorption.

--oo O oo--

C I N Q U I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA CORRELATION
ENTRE LES MESURES D'ACTIVITE CATALYTIQUE
ET LES MESURES DE CHIMISORPTION

--ooO oo--

La méthode de mesure de l'adsorption des gaz sur les catalyseurs et le mode de mesure de l'activité catalytique étant au point, nous avons étudié la relation entre les grandeurs obtenues, pour voir s'il est possible à partir des données de la chimisorption de prévoir l'activité d'un catalyseur.

Pour faire cette étude, nous avons préparé la série 285 analogue en principe à la série 207.

I - ETUDE DE LA PROPORTIONNALITE ENTRE MESURES D'ACTIVITE CATALYTIQUE ET DE CHIMISORPTION -

Les catalyseurs de la série 285 se placent mal sur la droite activité en fonction de la teneur en platine ; nous avons eu des difficultés avec cette série car l'imprégnation a été difficile ; de plus, lors de la préparation du catalyseur à 0,95 %, le régulateur de température s'est bloqué en position chauffe, et la température s'est élevée jusqu'à 400°C, avant que nous la redescendions à 330°C, pour reprendre le processus de préparation.

Les essais de mise au point de la mesure de chimisorption ont été faits sur les catalyseurs frais ; ensuite, comme nous opérons dans les conditions proposées par MEARS et HANSFORD (16), nous avons décidé de traiter les catalyseurs à 530°C sous hydrogène, c'est-à-dire à une température supérieure à celle où ils sont dégazés ; ces catalyseurs sont ceux de la série 285-A.

Pour étudier le frittage, nous avons préparé les séries 285-B et 285-C dont les catalyseurs ont été traités 6 heures sous hydrogène respectivement à 720°C et 850°C.

Nous avons vérifié que la mesure de chimisorption n'altérait pas le catalyseur, et nous avons fait les mesures d'activité indifféremment avec le catalyseur ayant servi à la chimisorption ou non.

Les résultats globaux sont rassemblés dans les tableaux 6 et 7.

On a porté les valeurs caractéristiques obtenues par chimisorption ; la mesure de l'adsorption réversible d'oxygène (O)₂ rev. donne des indications sur l'état de l'alumine support.

D est la dispersion du platine, c'est-à-dire :

$$D = \frac{\text{nombre d'atomes de platine de surface}}{\text{nombre total d'atomes de platine}} \times 100$$

(on assimile les sites de chimisorption à des atomes de platine).

On trace ensuite les courbes:

$$A = f (O)_1$$

$$A = f (H)_1$$

$$A = f (O)_2$$

Les valeurs de chimisorption sont ramenées au gramme de catalyseur dégazé, en effet, les mesures ont été faites à des temps variables après réduction, et par la suite les masses dégazées sont variables (2 à 10 %) ; de plus, la mesure d'activité a été faite aussitôt après la réduction, c'est-à-dire à un moment où le catalyseur n'avait pratiquement pas encore repris d'eau.

1°) Courbe A = f (O)₁ (figure 25) :

Pour que la mesure de la première adsorption irréversible d'oxygène soit significative, il faut être certain que la surface du platine est propre au moment où on introduit le gaz : ceci n'est pas toujours réalisé, ce qui explique la dispersion des points ; on peut cependant remarquer que les points correspondant aux catalyseurs frais et aux catalyseurs traités à 530°C sous hydrogène se placent sous la droite tracée avec les autres points.

T A B L E A U 6

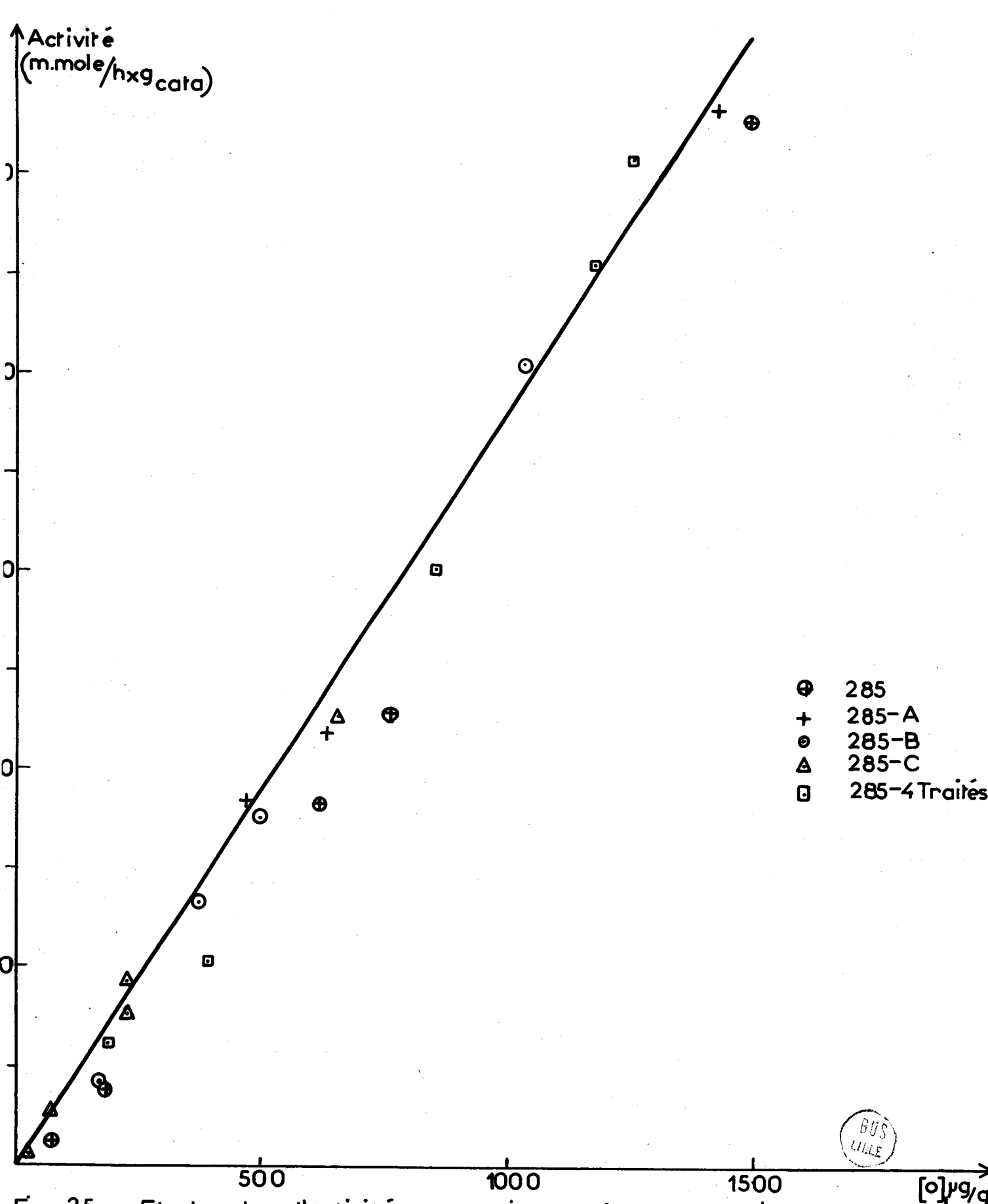
Cata.	% Pt	B.E.T. m ² /g	(O) ₁ µg/g	(H) ₁ µg/g	(O) ₂ µg/g	(O) ₂ rev. µg/g	Masse de cata g.	Masse de Pt mg	τ ₀	e mm ⁻¹	A mmole/hg	D %
285-0	0,13	171	78	10	62	372	6,000	7,92	0,224	0,034	1,4	38,1
285-1	0,49	183	184	29	238	394	1,500	7,35	0,259	0,023	6,4	39,7
285-2	0,95	168	614	97,5	855	396	0,600	5,70	0,300	0,020	18,2	73,2
285-3	1,90	165	760	117	1010	366	0,450	8,55	0,281	0,017	22,7	43
285-4	3,58	165	1485	272	2260	392	0,200	7,16	0,290	0,024	52,7	51,8
285-1-A	0,49	173	150	17	155	328	1,500	7,35	0,241	0,028	5,8	25,7
285-2-A	0,95	158	472	91	712	306	0,450	4,26	0,227	0,023	18,4	61
285-3-A	1,90	158	627	145	892	323	0,410	7,80	0,246	0,020	21,8	38,1
285-4-A	3,58	149	1420	285	2030	303	0,160	6,72	0,234	0,027	53,2	46,2

BUS
VILLE

T A B L E A U 7

Cata.	% Pt	B.E.T. m ² /g	(O) ₁ μg/g	(H) ₁ μg/g	(O) ₂ μg/g	(O) ₂ rev. μg/g	Masse de cata g.	Masse de Pt mg	τ ₀	e mn ⁻¹	A mmole/hg	D %
285-1-B	0,49	145	176	43	172	323	2,000	9,80	0,256	0,037	4,2	28,5
285-2-B	0,95	136	366	73	460	360	0,750	7,15	0,275	0,025	13,3	39,3
285-3-B	1,90	138	495	98	609	351	0,620	11,75	0,299	0,029	17,5	26
285-4-B	3,58	132	1030	206	1450	276	0,300	10,70	0,333	0,026	40,4	33
285-0-C	0,13	116	26	6	26	281	12,500	16,5	0,191	0,148	0,6	16
285-1-C	0,49	107	74	15	82	276	3,600	17,6	0,266	0,053	2,7	13,6
285-2-C	0,95	103	228	51	289	255	1,250	11,9	0,261	0,055	7,6	24,7
285-3-C	1,90	103	227	61	377	266	1,000	19,0	0,256	0,063	9,3	16,1
285-4-C	3,58	102	652	118	815	269	0,410	14,7	0,256	0,062	22,7	18,5





BUS
LILLE

Fig. 25 Etude de l'activité catalytique A en fonction de la première adsorption d'oxygène [O]₁

2°) Courbe A = f(H)₁ (figure 26) :

Pour les points du bas de l'échelle, la dispersion est grande, car on utilise la sensibilité extrême de la balance ; on peut cependant tracer facilement une droite moyenne.

3°) Courbe A = f(O)₂ (figure 27) :

C'est celle qui nous intéresse le plus ; on s'aperçoit que les points correspondant aux catalyseurs traités à température élevée s'alignent très bien, et que les points correspondant aux catalyseurs frais ou traités à 530°C sous hydrogène se placent sous la droite tracée.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons l'effet d'un traitement thermique poussé sur le catalyseur à 3,58 % ; les points correspondant à une température de traitement sous hydrogène supérieure à 600°C, se placent très bien sur la droite ; il faut donc admettre qu'en dessous de 600°C existent des sites de chimisorption ne participant pas à la réaction chimique. Par contre, au-dessus de 600°C, il y a une bonne proportionnalité entre la valeur de l'activité et celle de la mesure de chimisorption, le catalyseur à 0,95 % en est un exemple frappant : il est beaucoup plus actif que les autres catalyseurs de la série, mais il adsorbe également beaucoup plus, et se retrouve bien sur la droite.

La pente de la droite indique que 660 molécules d'hydrocarbure réagissent par heure et par site de chimisorption.

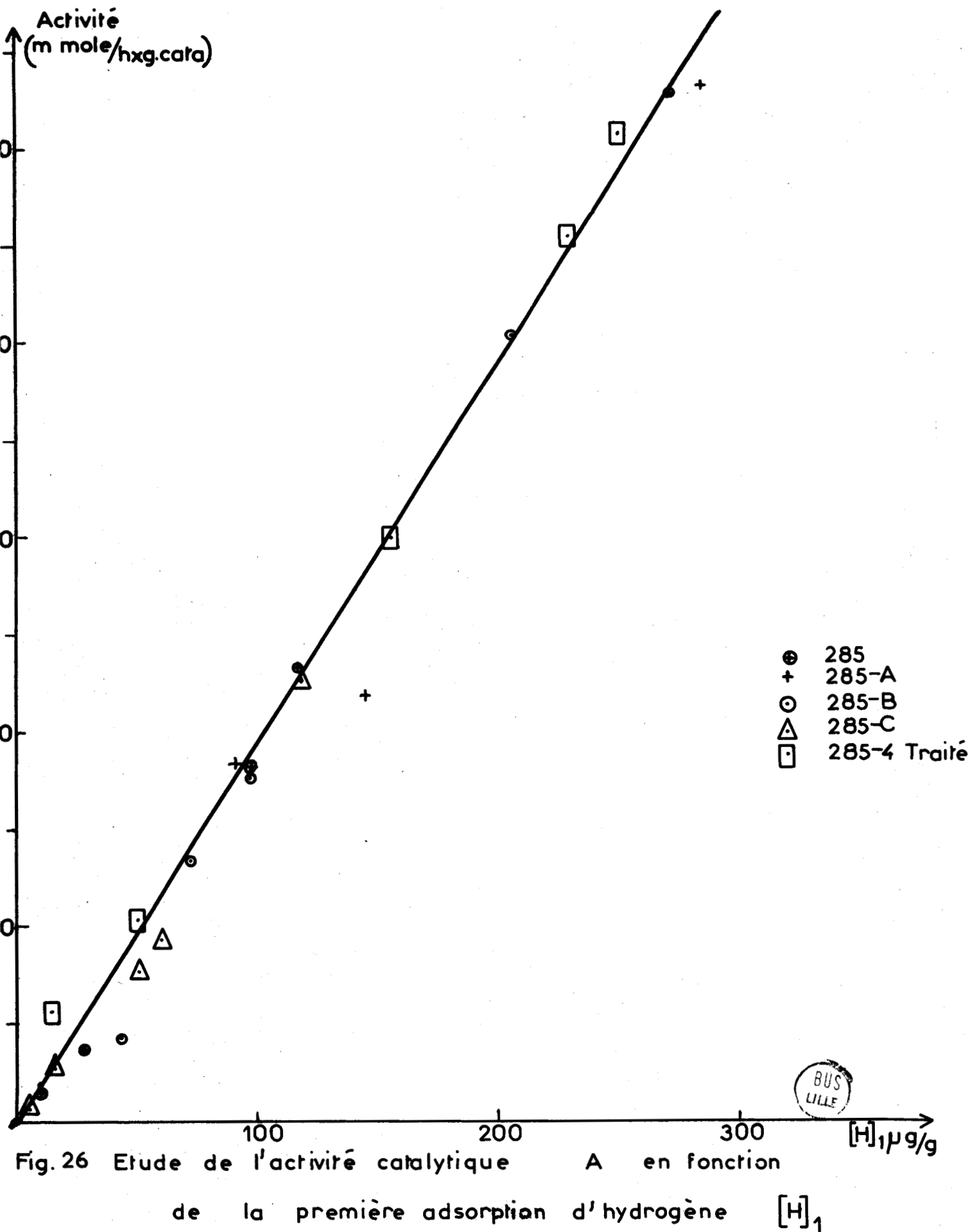
Comme après un traitement à 850°C sous hydrogène, l'activité n'avait baissé que de 55 % environ, nous avons décidé d'étudier plus en détail un catalyseur ; nous avons choisi le catalyseur à 3,58 % qui est concentré, et avec lequel nous pouvons faire des traitements thermiques poussés, tout en ayant encore une valeur mesurable avec précision de la chimisorption.

Pour caractériser les catalyseurs, nous prendrons la valeur de la seconde adsorption irréversible d'oxygène (O)₂.

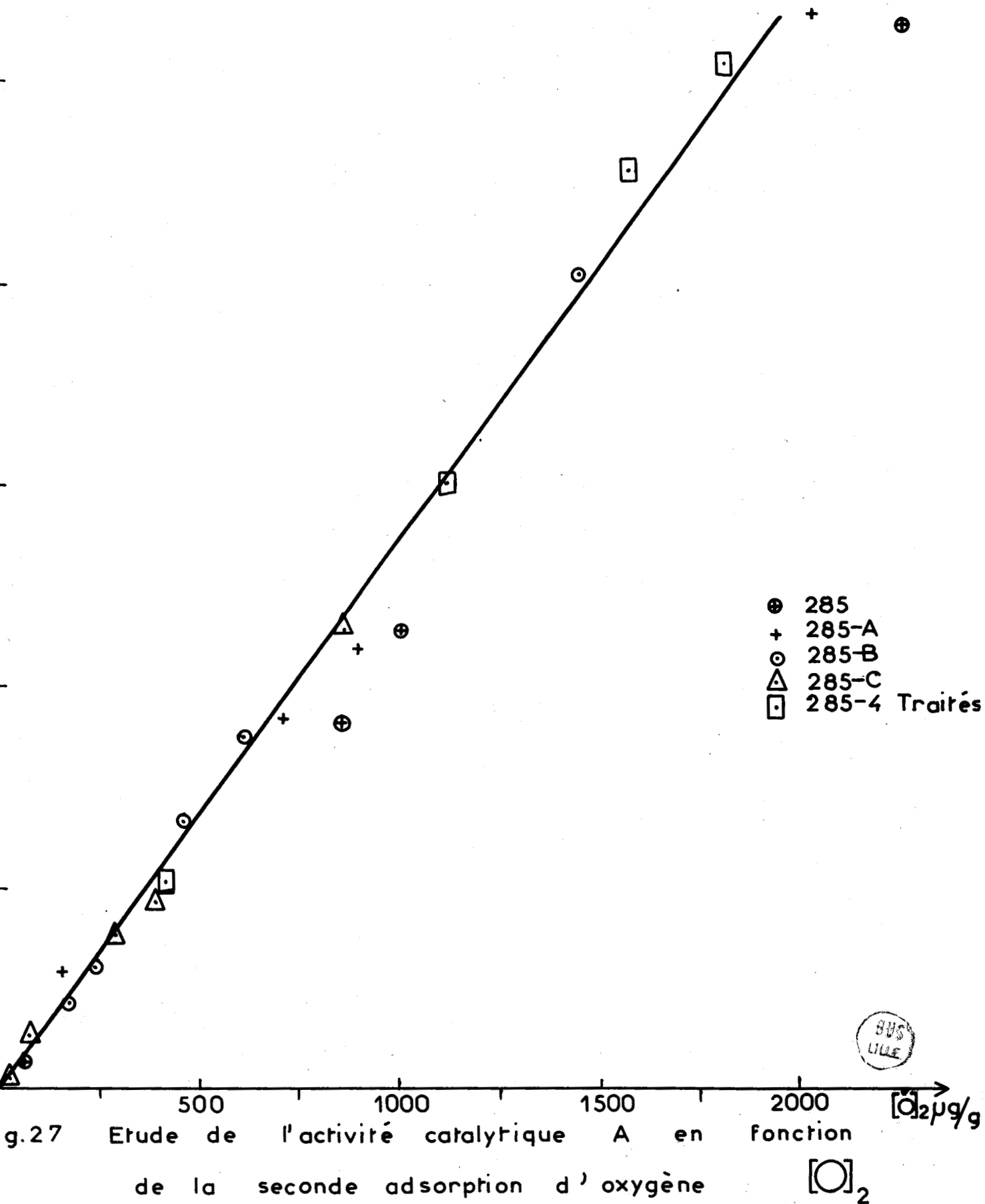
II - ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES POUSSÉS -

On traite le catalyseur jusqu'à 1000°C sous hydrogène.

On rassemble les résultats dans le tableau 8.



Activité
(m mole/hxg.cata)



T A B L E A U 8

Traitement	B.E.T. m ² /g	(O) ₁ μg/g	(H) ₁ μg/g	(O) ₂ μg/g	(O) ₂ rev. μg/g	Masse de Cata. g.	Masse de Pt mg	τ ₀	e mn ⁻¹	A mmole/hg	D %
6h/410°C/H ₂	165	1440	335	2350	356	0,160	5,72	0,250	0,025	56,8	53,2
6h/530°C/H ₂	149	1420	285	2010	303	0,160	5,72	0,234	0,027	53,2	45,5
6h/610°C/H ₂	141	1245	250	1810	294	0,180	6,48	0,253	0,026	50,8	41
6h/680°C/H ₂	137	1170	229	1580	290	0,200	7,16	0,250	0,029	45,5	35,8
6h/720°C/H ₂	132	1032	206	1450	276	0,300	10,74	0,333	0,026	40,4	32,9
6h/780°C/H ₂	109	850	156	1120	243	0,300	10,74	0,248	0,041	30,1	25,4
6h/850°C/H ₂	102	651	118	814	269	0,410	14,70	0,256	0,041	22,7	18,5
6h/950°C/H ₂	67	392	51	409	203	0,950	33,8	0,269	0,094	10,3	9,3
6h/1000°C/H ₂	32	190	15	240	167	1,740	62,3	0,294	0,140	6,1	5,4

BUS
FILE

On porte sur la figure 28 les courbes $A = f(t^{\circ}\text{C})$

$$(O)_2 = f(t^{\circ}\text{C})$$

et on trace $A = f(O)_2$ (figure 29).

On constate que l'activité varie peu jusqu'à 600°C , puis elle chute plus rapidement, alors que $(O)_2$ varie de façon régulière.

Ces différences de comportement entre les deux grandeurs se retrouvent sur la courbe $A = f(O)_2$ (figure 29) : on voit une cassure très nette correspondant à 600°C environ.

Pour une température de traitement supérieure à 600°C , les points s'alignent très bien lorsque la température augmente jusqu'à 1000°C ; il y a alors une bonne proportionnalité entre mesure d'activité et mesure de chimisorption.

L'aire spécifique B.E.T. (figure 30) ne présente aucune discontinuité vers 600°C : la cassure observée dans la courbe $A = f(O)_2$ est donc imputable au platine.

Après avoir obtenu ce résultat, nous avons voulu savoir si la relation trouvée était vérifiée pour les catalyseurs étudiés dans la quatrième partie.

III - ETUDE DES CATALYSEURS DES SERIES 209-207 ET 283

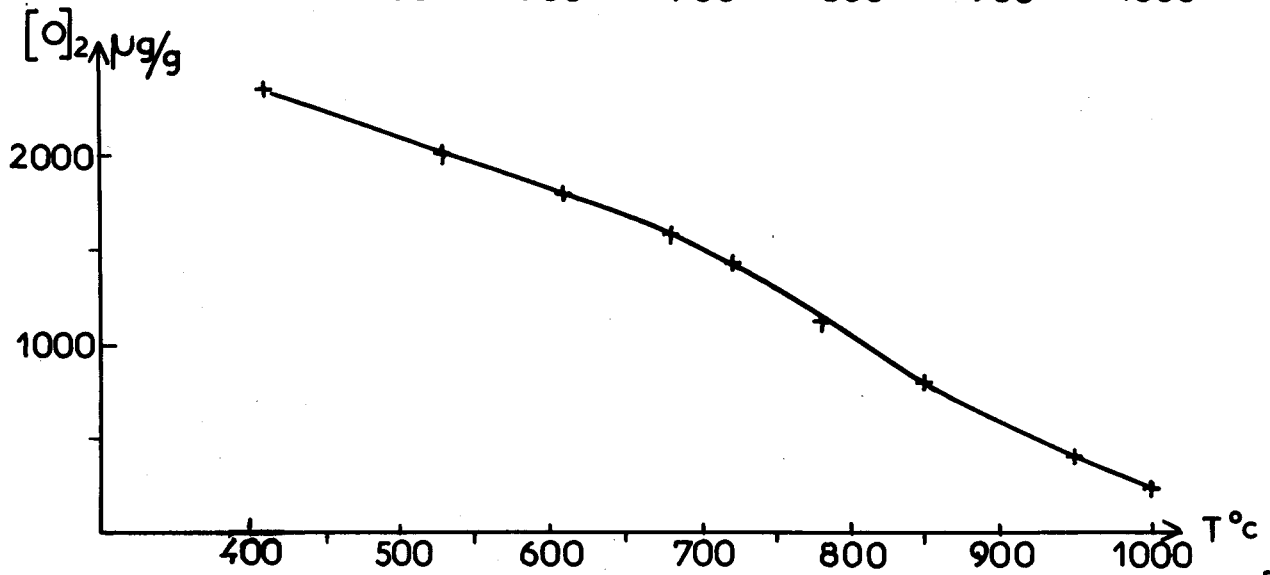
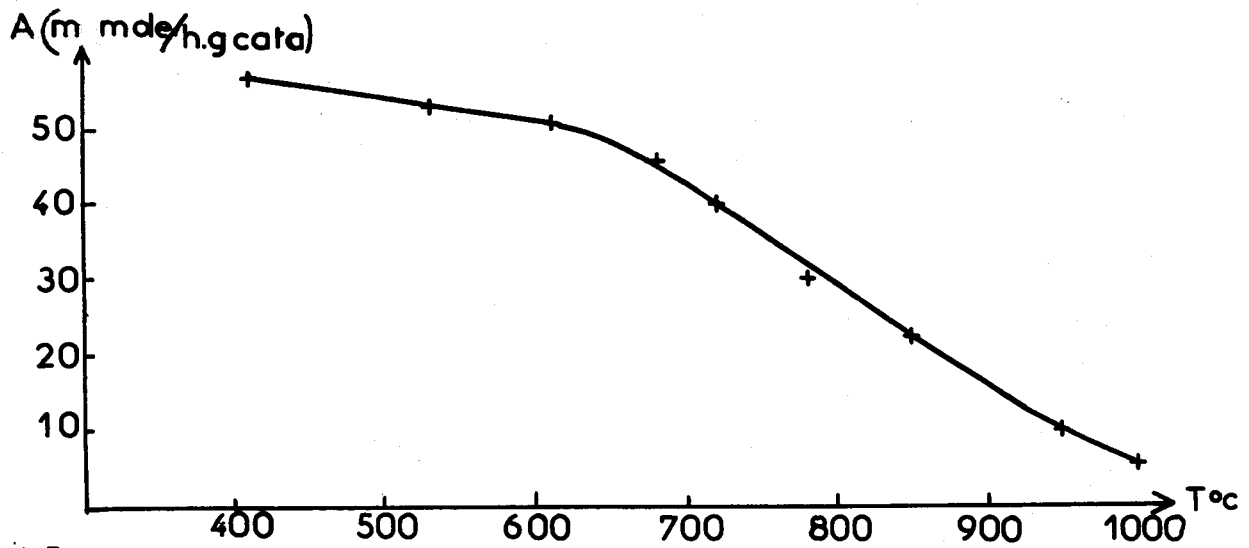
La série 209 ayant été préparée à partir d'un support non calciné, un dégazage à 500°C risquait de modifier les catalyseurs de cette série ; nous avons donc fait les mesures de chimisorption après dégazage à 400°C pendant 16 heures. Comme nous nous intéressons à $(O)_2$, une mauvaise valeur de $(O)_1$ ne nous préoccupe pas.

Nous n'avons pu faire ces mesures sur tous les catalyseurs, nous avons choisi de les faire sur les plus concentrés de chaque série, de manière à avoir une meilleure précision.

1°) Résultats :

Ils sont rassemblés dans le tableau 9.

Si on porte les points représentatifs sur le diagramme $A = f(O)_2$, les points sont dispersés, mais on peut faire passer une droite moyenne qui



g.28 Catalyseur 285-4 : effet du traitement thermique sur A et $[\text{O}_2]$

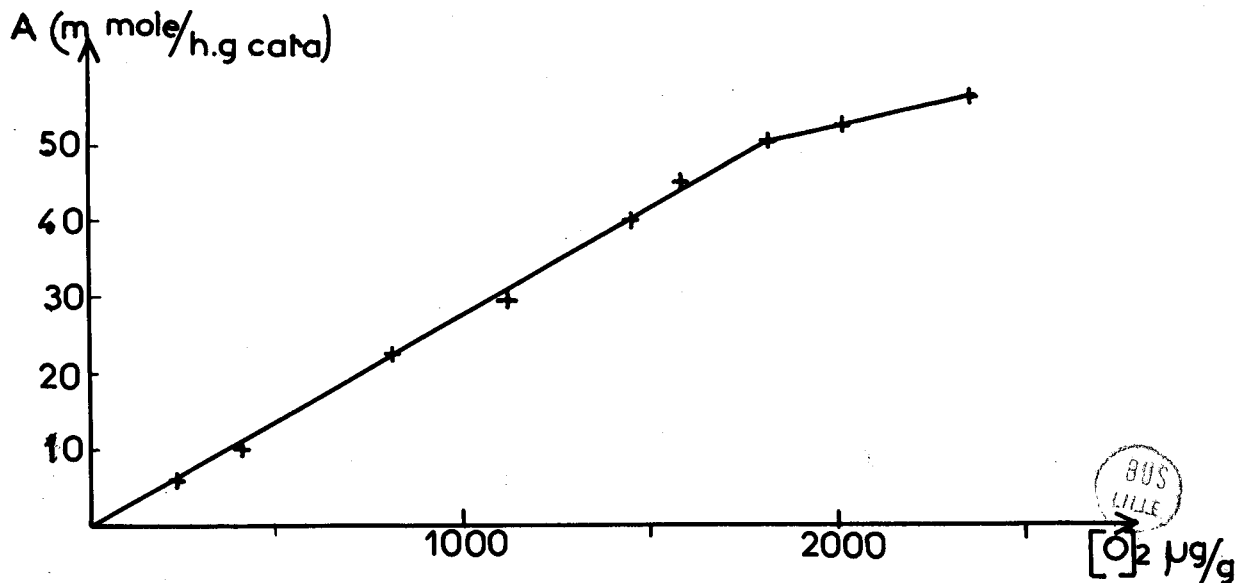


Fig.29 Etude Complète du catalyseur 285-4 : $A = f([\text{O}_2])$

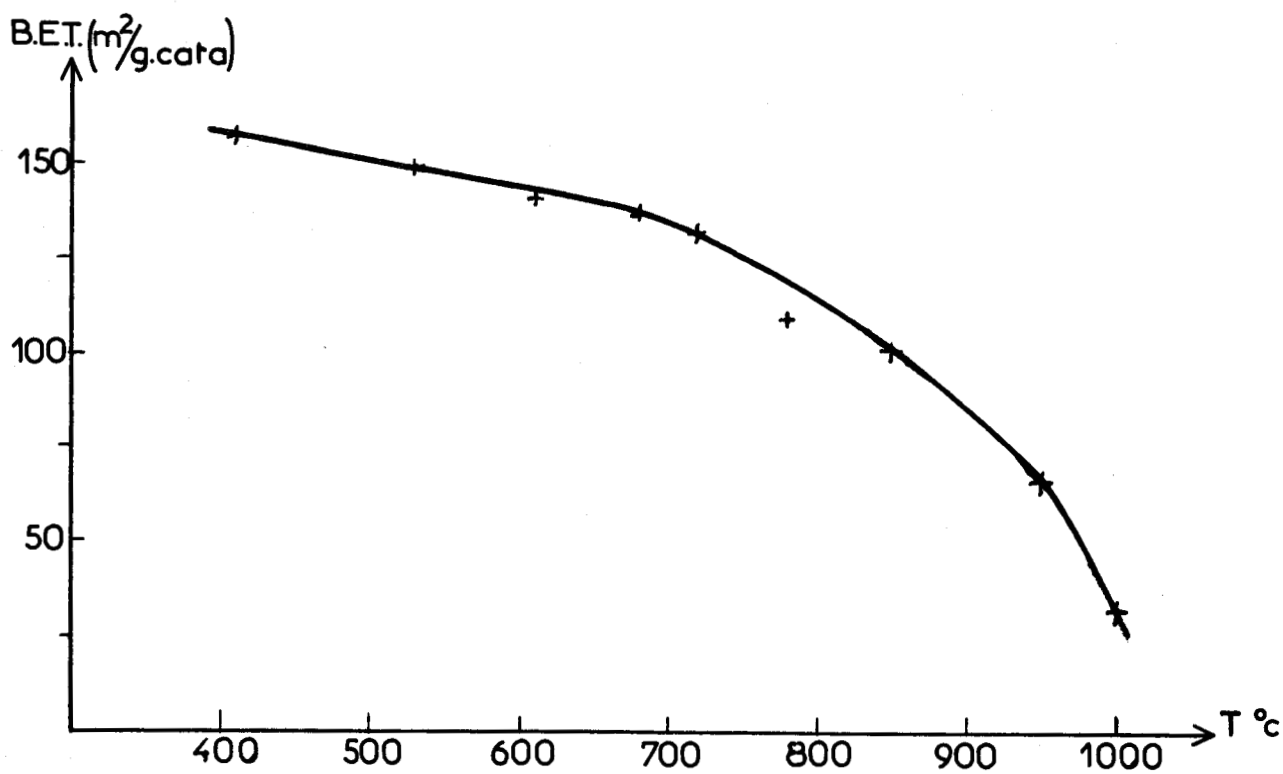
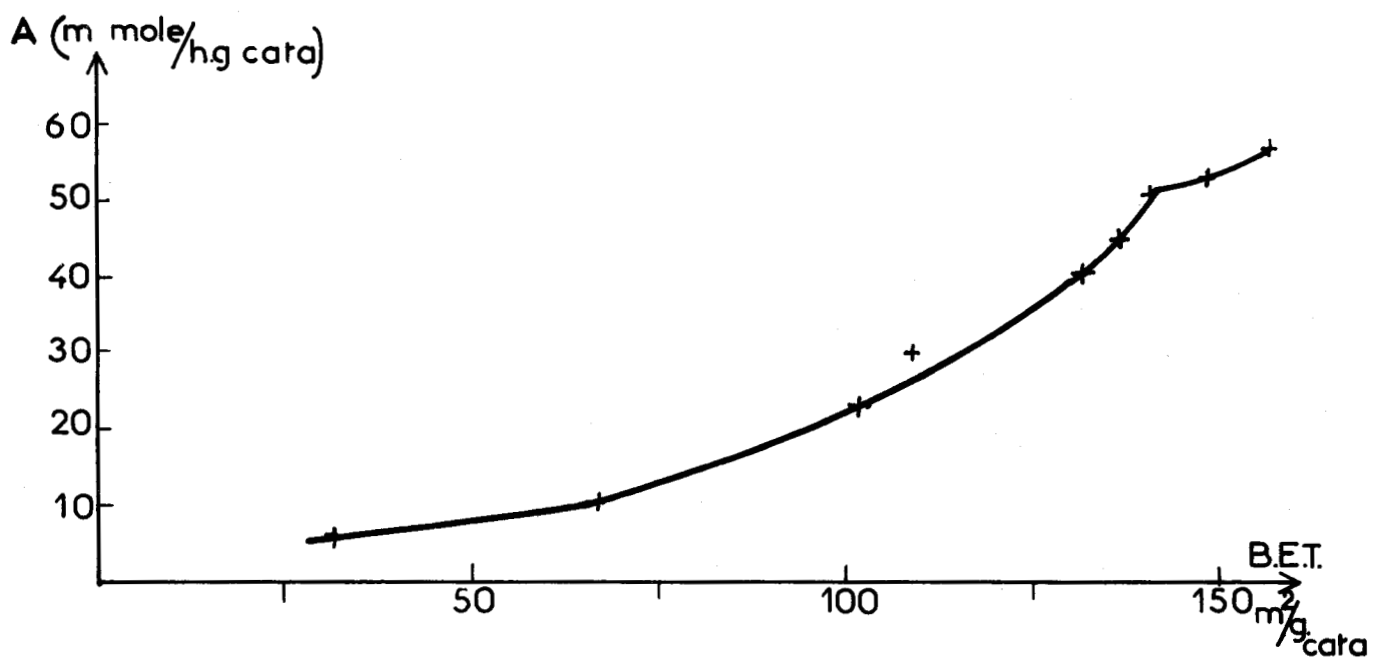


Fig.30

Catalyseur 285-4 ; Etude de l'aire B.E.T.



T A B L E A U 9

Cata.	% Pt	Aire B.E.T. m ² /g	(O) ₁ µg/g	(H) ₁ µg/g	(O) ₂ µg/g	(O) ₂ rev. µg/g	Masse de Cata. g	τ ₀	e mn ⁻¹	A mmole/hg (O) ₁ at g/g (O) ₁ at g/g	(H) ₁ at g/g (O) ₁ at g/g	(H) ₁ at g/g (O) ₁ at g/g
209-5	1,84	260	741	182	1320	440	0,470	0,261	0,020	20,2	3,94	4,5
209-7	2,92	276	1170	254	1970	493	0,300	0,285	0,018	34,6	3,8	3,9
207-5	1,81	178	925	156	1190	318	0,500	0,267	0,032	19,5	2,7	3,1
207-6	2,79	173	1073	209	1770	306	0,300	0,252	0,036	30,6	3,6	3,6
283-2	1,40	116	618	139	1070	237	0,560	0,285	0,016	16,5	3,6	3,6
283-3	2,72	131	1050	234	1670	265	0,330	0,304	0,020	33,5	3,5	4,1

BUS
ILLE

est nettement sous la droite tracée précédemment (figure 31). On retrouve le même phénomène qu'au chapitre I, mais amplifié car le traitement thermique à 530°C sous hydrogène n'a pas eu lieu.

Pour ces catalyseurs, il n'y a que 65 % des sites de chimisorption qui participent également à la réaction catalytique.

Ces sites sont très sensibles aux traitements thermiques, il n'est pas étonnant que la dispersion des points soit grande. Il faut remarquer qu'un dégazage de 16 heures à 400°C au lieu de 500°C n'a rien changé : les rapports $(H)'_1/(O)_1$ ne sont pas modifiés de façon notable, et comme on a $(O)_2/(O)_1$ voisin de 1,5, cela prouve qu'un dégazage à 400°C a parfaitement nettoyé la surface du platine.

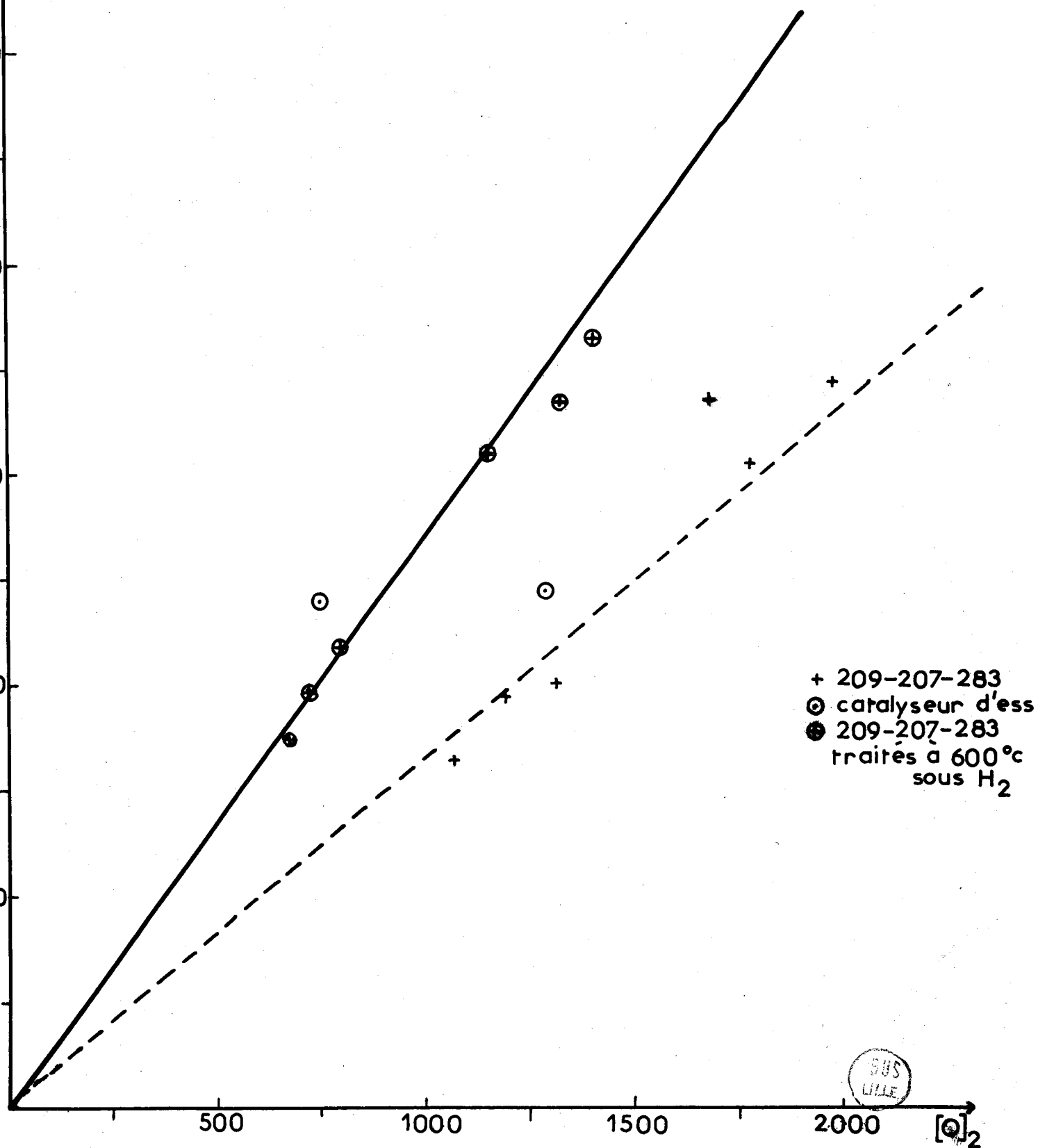
Ayant obtenu ces deux droites, nous avons voulu savoir si en traitant vers 600°C sous hydrogène pour éliminer les sites de chimisorption inactifs, nous allions retomber sur la première droite : ce point est surtout intéressant pour les catalyseurs dont le support n'avait pas été calciné, et qui sont très fragiles.

Nous avons fait un catalyseur d'essai avec un support non calciné, de teneur en platine 2 % que nous avons porté à 620°C, et sur lequel nous avons fait le mesure de chimisorption en dégazant à 400°C et 500°C ; on obtient les résultats suivants :

Traitement	A.S B.E.T. m ² /g	(O) ₁ μg/g	(H) ₁ μg/g	(O) ₂ μg/g	Masse de Cata g.	τ ₀	A mmole/ hg.	(O) ₂ rev. μg/g
6h/410°C/H ₂	224	805	171	1290	0,360	0,242	24,5	398
6h/620°C/H ₂ dég.500°C	167	491	85	730	0,390	0,257	24	316
6h/620°C/H ₂ dég.400°C	167	544	85	745	0,390	0,257	24	318

Le point correspondant au catalyseur frais et se trouvant sur la seconde droite s'est déplacé vers la gauche, pour se placer près de la première droite.

Activité
(m mole/hg)



SUS
LILLE

g. 31 Etude des séries 209, 207 et 283.

Le catalyseur traité à 620°C sous hydrogène a une aire spécifique B.E.T. plus faible, mais son activité n'a pas varié.

Nous pourrions donc traiter tous les catalyseurs étudiés dans la quatrième partie à 600°C sous hydrogène, pour voir s'ils vérifient la relation trouvée précédemment.

2°) Etude des catalyseurs des séries 209, 207 et 283 traités à 600°C sous H₂ :

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

Les mesures de chimisorption ont été faites avec un dégazage préalable à 400°C pendant 16 heures.

On voit que les valeurs de l'activité ne subissent pas de grande variation, alors que les valeurs de chimisorption diminuent très nettement, ce qui fait que les points représentatifs des catalyseurs se trouvent pratiquement sur la droite obtenue au chapitre I (figure 31) ; ceci indique que la droite obtenue est bien caractéristique des catalyseurs Platine-Alumine que nous avons préparés. Il est remarquable que des catalyseurs dont les aires spécifiques B.E.T. varient de 120 à 280 m²/g se comportent de la même manière au cours d'un traitement à 600°C sous hydrogène : comme l'activité des catalyseurs dont le support n'a pas été calciné ne bouge pas, et que nous avons vu qu'un traitement à 600°C modifie le spectre de micropores de l'alumine (2ème partie, chapitre II, figure 5), on vérifie bien ce que nous avons dit dans la quatrième partie, c'est-à-dire que le platine est déposé à la surface "externe" des catalyseurs.

On avait trouvé en quatrième partie que l'activité spécifique du platine était constante ; si on calcule la dispersion du platine sur les catalyseurs, on voit que celle-ci est du même ordre de grandeur pour les trois séries : seul le catalyseur à 1,40 % de la série 283 a été modifié par suite du traitement à 600°C sous hydrogène, et possède une grande dispersion, mais corrélativement, il possède une activité plus grande et se trouve sur la droite.

IV - DISCUSSION DES RESULTATS -

On peut dégager deux points importants :

1°) Pour des catalyseurs traités sous hydrogène à une température supérieure à 600°C, l'activité est proportionnelle à la valeur de la seconde

adsorption irré-
indépendant de l

2°) Pour de
rieure à 600°C,
pas à la réactio

Un phé
sur le platine s
de de carbone cc

Pour
de BENSON et BOU
ce phénomène : c
seurs à haute te
l'air).

Nous a
avec celle des c
nos résultats er
un traitement sc
pour la série 28
granulométrie qu

Cata.	285-1	285-2	285-3
% Pt	0,49	0,95	0,95
D %	26	61	61

Dans u
HARKINS (7) ont
nes η et γ ; ce
métrie $(H)_1/(O)_1$.
montrent que dar
ce qui revient à
tient alors :

T A B L E A U 10

Cata.	% Pt	(O) ₁ µg/g	(H) ₁ µg/g	(O) ₂ µg/g	(O) ₂ rev. µg/g	Masse de Cata. g.	τ_0	e mm ⁻¹	A mmole/hg:(O) ₁	(H) ₁ at g/g:(H) ₁ ' at g/g	(O) ₁ at g/g:(O) ₁ ' at g/g	D %
209-5	1,84	503	84	668	341	0,525	0,253	0,025	17,5	2,7	2,7	29,5
209-7	2,92	925	201	1400	348	0,270	0,271	0,020	36,5	5,5	3,8	39
207-5	1,81	471	91	724	306	0,500	0,265	0,019	19,8	3,1	3,4	33
207-6	2,79	930	174	1320	276	0,270	0,246	0,022	33,4	3,0	3,1	38
283-2	1,40	509	104	793	247	0,420	0,251	0,018	21,7	3,3	3,3	46
283-3	2,72	742	175	1140	255	0,300	0,257	0,016	31,2	3,8	4,3	34
U.O.P.												
R.12												
BET=184	0,75	276	48	292	414	1,200	0,256	0,030	7,8	2,8	3,8	32
m ² /g												

885
LILLE

T A B L E A U 10

Cata.	% Pt	(O) ₁ µg/g	(H) ₁ µg/g	(O) ₂ µg/g	(O) ₂ rev. µg/g	Masse de Cata. g.	τ ₀	e mm ⁻¹	A mmole/hg	(H) ₁ at g/g: (O) ₁ at g/g	(H) ₁ ' at g/g: (O) ₁ at g/g	D %
209-5	1,84	503	84	668	341	0,525	0,253	0,025	17,5	2,7	2,7	29,5
209-7	2,92	925	201	1400	348	0,270	0,271	0,020	36,5	5,5	3,8	39
207-5	1,81	471	91	724	306	0,500	0,265	0,019	19,8	3,1	3,4	33
207-6	2,79	930	174	1320	276	0,270	0,246	0,022	33,4	3,0	3,1	38
283-2	1,40	509	104	793	247	0,420	0,251	0,018	21,7	3,3	3,3	46
283-3	2,72	742	175	1140	255	0,300	0,257	0,016	31,2	3,8	4,3	34
U.O.P. R.12 BET=184 m ² /g	0,75	276	48	292	414	1,200	0,256	0,030	7,8	2,8	3,8	32

BUS
DATE

adsorption irréversible d'oxygène $(O)_2$; le facteur de proportionnalité est indépendant de la teneur en platine, et de l'aire spécifique du support.

2°) Pour des catalyseurs traités sous hydrogène à une température inférieure à $600^\circ C$, on note la présence de sites de chimisorption ne participant pas à la réaction catalytique.

Un phénomène analogue a été observé par HUGHES, HOUSTON et SIEG (6) sur le platine supporté par silice-alumine en utilisant l'adsorption de l'oxyde de carbone comme mesure des surfaces actives.

Pour les platine-alumine, les études récentes utilisant la méthode de BENSON et BOUDART (5) pour la mesure des aires actives, ne mentionnent pas ce phénomène : ceci peut être dû à ce que les auteurs préparent leurs catalyseurs à haute température ($593^\circ C$) et par une autre méthode (calcination à l'air).

Nous avons voulu comparer la dispersion du platine sur nos catalyseurs avec celle des catalyseurs utilisés par divers auteurs : nous avons rassemblé nos résultats en prenant comme valeur significative, la valeur obtenue après un traitement sous hydrogène à $600^\circ C$, pour les séries 209, 207 et 283 et $530^\circ C$ pour la série 285 ; nous avons aussi placé le catalyseur 523-2 qui a la même granulométrie que les autres catalyseurs.

Cata.:	285-1	285-2	285-3	285-4	209-5	209-7	207-5	207-6	283-2	283-3	523-2
% Pt	0,49	0,95	0,90	3,58	1,84	2,92	1,81	2,79	1,40	2,72	1,5
D %	26	61	38	46	29,5	39	33	38	46	34	52

Dans une publication récente, BOUDART, ALDAG, BENSON, DOUGHARTY et HARKINS (7) ont fait des mesures sur des catalyseurs supportés par des aluminés η et γ ; cependant, leurs calculs ont été faits en supposant la stoechiométrie $(H)_1/(O)_1 = 3$ alors que MEARS et HANSFORD (16) ainsi que nos résultats montrent que dans leurs conditions opératoires, il fallait prendre $(H)_1/(O)_1 = 4$, ce qui revient à multiplier leurs valeurs trouvées par le facteur $3/4$; on obtient alors :

Support	Alumine η	Alumine γ	Alumine γ	Alumine η
% Pt	0,3	0,3	0,6	1,96
D %	33	44	54	48

Nous avons aussi étudié un catalyseur industriel, le U.O.P. R.12 à 0,75 % de platine ; les valeurs de chimisorption et de l'activité ont été portées sur le tableau 10 ; on a une dispersion de 32 %.

On voit donc que les valeurs trouvées sont comparables aux nôtres, bien que la méthode de préparation ne soit pas la même.

Nos catalyseurs réduits à 330°C ont une activité supérieure à celle des catalyseurs de MAUREL (9), qui réduisait à 250°C ; de même, le catalyseur à 0,95 % qui a été réduit à plus haute température, s'est révélé plus actif. Il doit donc être possible d'améliorer les performances en faisant des essais de réduction à 600°C, température à partir de laquelle le frittage apparaît.

Si on examine les valeurs des deux adsorptions irréversibles d'oxygène $(O)_1$ et $(O)_2$, on constate que pour les catalyseurs dilués (de l'ordre de 0,5 % de platine) et pour les catalyseurs frittés à température supérieure à 850°C sous hydrogène, la valeur de $(O)_1$ tend à se rapprocher de celle de $(O)_2$, ce qui signifie que la surface du platine n'est pas propre, et retient encore de l'hydrogène au moment où on introduit l'oxygène ; ce phénomène ne résulte pas d'une question de dégazage, car les mesures de chimisorption faites sur les catalyseurs concentrés après dégazage à 400°C pendant 16 heures donnent des valeurs de $(O)_2/(O)_1$ très proches de la valeur théorique de 1,5. Ce phénomène se retrouve avec le catalyseur industriel U.O.P. R 12, et surtout sur tous les catalyseurs de la série 523 ; malgré un dégazage à 500°C les valeurs de $(O)_1$ sont très voisines de celles de $(O)_2$, alors que les catalyseurs sont assez concentrés (1,5 % de platine) ; comme l'alumine support de cette série n'est pas la même que celle qui a servi pour les autres catalyseurs, on observerait donc un effet de support : l'alumine jouerait un rôle important dans les réactions de l'hydrogène avec le platine.

Il y a aussi un autre fait qui est en faveur d'un effet de support : le catalyseur 523-2 dont la granulométrie est la même que celle des catalyseurs que nous avons étudiés, et qui a été réduit de la même façon ne se place pas sur la droite donnant l'activité en fonction de $(O)_2$, bien qu'il ait été traité à $550^{\circ}C$; par contre, il se place très bien sur la droite donnant l'activité en fonction du pourcentage de platine. La droite $A = f(O)_2$ serait donc caractéristique du platine déposé sur une alumine bien déterminée, ce qui constitue un effet de support intéressant.

Nos résultats rejoignent ceux de divers auteurs qui ont constaté des effets de support avec le platine. MAXTED et AKHTAR (24) ont étudié l'hydrogénation du cyclohexène en phase liquide en déposant du platine sur divers oxydes : sur oxyde de chrome ou de cérium ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) le rendement optimum est obtenu pour 6 % de platine alors que sur oxyde de thorium ou zirconium ($5 \text{ m}^2/\text{g}$) il suffit de 0,2 % de platine. Les auteurs en déduisent que la réaction se fait à l'interface métal-support par interaction électronique.

EISCHENS et PLISKIN (25) ont trouvé que le spectre I.R. de l'oxyde de carbone adsorbé dépendait du support.

SINFELT (26) obtient des énergies d'activation différentes dans l'hydrogénation de l'éthane, en prenant du platine sur alumine et du platine sur silice-alumine.

Il se pourrait donc que le passage d'une alumine à une autre modifie sensiblement les propriétés du platine ; rappelons simplement que dans l'étude de notre réaction de deshydrogénation du triméthyl 1,1,3 cyclohexane, nous avons trouvé une énergie d'activation de $44,5 \text{ Kcal/mole}$ alors que MAUREL (9) avait trouvé $34,2 \text{ Kcal/mole}$.

Pour les catalyseurs traités au-dessus de $600^{\circ}C$ sous hydrogène, la corrélation entre activité et chimisorption est très bonne ; autant pour les catalyseurs de teneurs différentes que pour un catalyseur fritté . Il est remarquable qu'en traitant le catalyseur 285-4 à des températures croissantes, le point se déplace sur la droite; même le point correspondant au traitement à $1000^{\circ}C$ sous hydrogène, après lequel la surface du catalyseur n'est plus que de $32 \text{ m}^2/\text{g}$, et où la structure même de l'alumine est modifiée, est sur la droite.

Ce bon accord est dû à ce que la réaction étudiée ici est une réaction "facile" d'après la terminologie proposée par BOUDART (7), c'est-à-dire une réaction pour laquelle la totalité des sites possède une activité dans les conditions opératoires. Au contraire, dans les réactions "difficiles" seules

certaines classes de sites de chimisorption participent à la réaction, ce qui ne permet plus de relier mesures d'activité et mesures de chimisorption.

Cette notion de classes de sites de chimisorption nous permet de revenir sur les résultats obtenus pour les catalyseurs frais : si on identifie les sites de chimisorption à des atomes de platine, on voit qu'il existe des atomes de platine pouvant chimisorber, mais ne pouvant pas participer à la réaction chimique, et qui s'éliminent par traitement thermique ; il est difficile de voir comment ces atomes s'éliminent : en augmentant la taille des cristallites mais alors il faut supposer que ce sont des cristallites dont aucun atome de platine n'est actif ; en effet, si la taille augmente, elle augmente notablement, car nous avons vu que $1/3$ des sites de chimisorption ne participent pas à la réaction et une telle augmentation de taille faisant diminuer le nombre d'atomes de platine de surface, l'activité devrait décroître, ce qui n'est pas le cas. Nous pensons que ces atomes auraient dû, pour être actifs, être réduits à haute température et qu'un séjour prolongé à température plus basse les élimine. Ceci nous ramène au problème de la réduction.

Il faut remarquer dans le travail de BOUDART (7) qu'un séjour du catalyseur à 650°C fait baisser la mesure de chimisorption d'une puissance de 10, alors que nous devons aller à 1000°C sous hydrogène avec nos catalyseurs. Nous pensons qu'il s'agit d'un problème de préparation : un catalyseur préparé par calcination à l'air supporterait mal l'hydrogène ; de même, OSTYN (8) avait remarqué que ses catalyseurs préparés par réduction par l'hydrogène perdaient toute activité s'il les calcinaient à 600°C à l'air.

Dans tous nos tableaux, nous avons réservé une colonne pour l'adsorption réversible $(\text{O})_2$ rev. lors de la seconde adsorption d'oxygène ; nous en avons peu parlé, mais nous la considérons comme intéressante, car l'adsorption réversible sur le support (2ème partie, chapitre III § 3) permet d'obtenir des renseignements sur la surface totale de divers catalyseurs (pourvu que l'alumine support soit la même).

Nous avons porté $(\text{O})_2$ rev. en fonction de l'aire spécifique B.E.T. pour le catalyseur 285-4 dont nous avons étudié de façon détaillée l'évolution sous l'effet de traitements thermiques sous hydrogène à haute température ; nous obtenons une variation régulière : bien que nous n'ayons pas de points dans la zone correspondant aux très faibles aires spécifiques, nous avons

fait passer la courbe par l'origine (fig.32) car pour une aire spécifique nulle l'adsorption doit également être nulle ; la valeur de $(O)_2$ rev. pourra être une grandeur intéressante dans l'étude des alumines.

Nous aurions aussi aimé étudier l'adsorption réversible d'hydrogène mais d'une part, dans la zone de mesure la valeur est très peu précise, (on doit mesurer l'adsorption d'un atome d'hydrogène par site de chimisorption) et de plus cette grandeur peut varier d'une manipulation à l'autre sans que nous ayons pu en connaître la raison.

-- o o O oo--



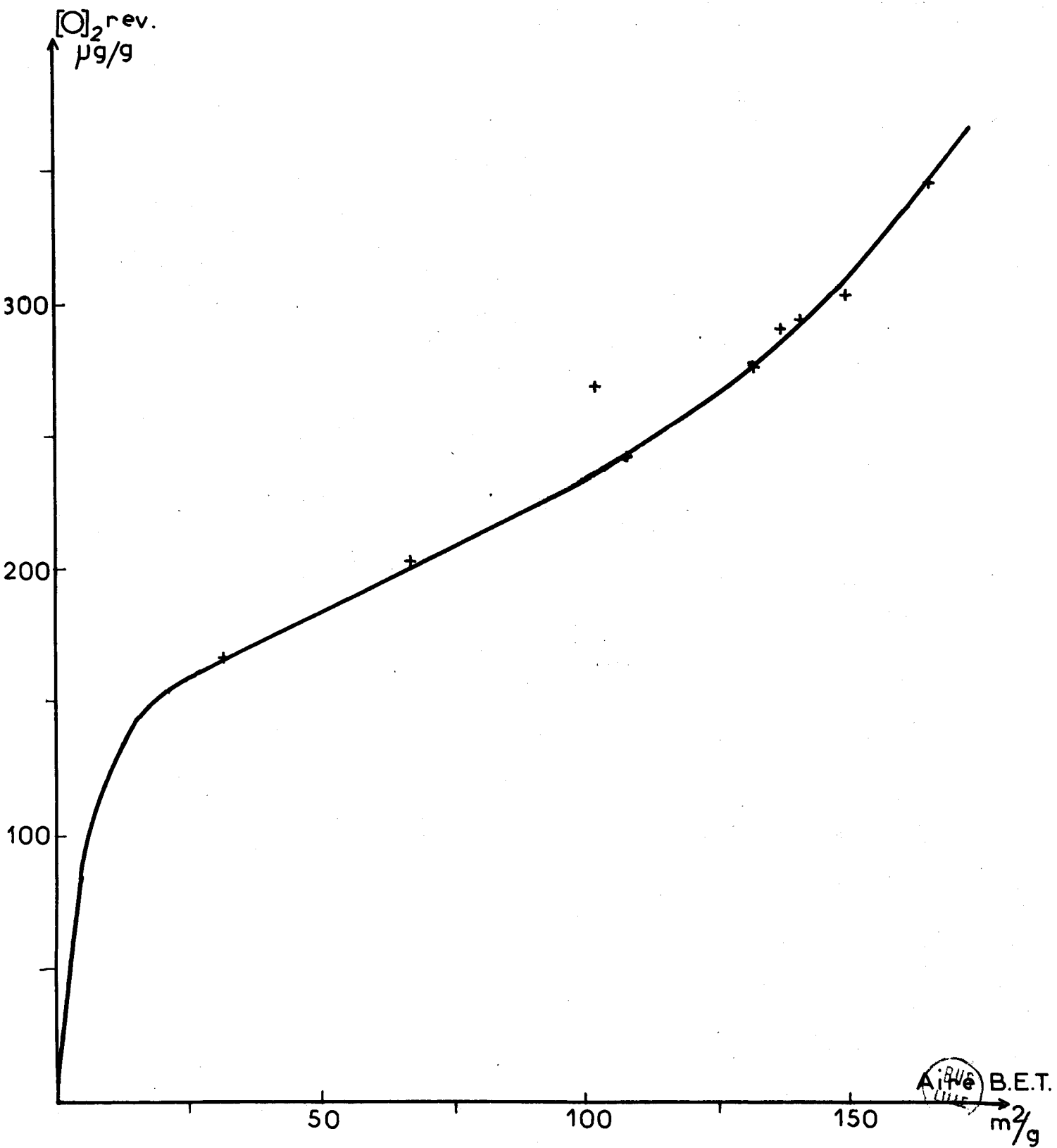


Fig. 32 Variation de $[O]_2$ rev. en fonction de l'aire spécifique B.E.T.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

--ooOoo--

Il a été mis au point une méthode gravimétrique de mesure de l'aire active métallique des catalyseurs platine sur alumine.

Cette méthode par adsorption d'oxygène sur le platine préalablement mis en contact avec l'hydrogène offre plusieurs avantages : on augmente la précision par l'emploi d'un gaz dont la masse molaire est élevée ; le dégazage du catalyseur peut être limité à l'élimination de l'eau retenue par l'alumine ; on a en outre tous les avantages provenant de l'utilisation d'une thermobalance électronique : enregistrement de la masse qui permet de suivre les adsorptions et les désorptions à la surface du catalyseur, montage simple et peu encombrant.

La stoechiométrie des réactions de l'hydrogène et de l'oxygène sur le platine a été vérifiée, ce qui nous a permis de résoudre certaines difficultés rencontrées par d'autres auteurs, notamment les contradictions entre les travaux de BENSON et BOUDART et de MEARS et HANSFORD.

On a pu distinguer deux sortes d'adsorption d'hydrogène sur le platine ; l'une irréversible, et l'autre réversible à 20°C.

D'autre part, des mesures d'activité catalytique et des mesures d'énergie d'activation faites avec la réaction de deshydrogénation du triméthyl 1,1,3 cyclohexane ont montré que l'état de surface du platine est le même lorsqu'on fait varier le pourcentage de platine, ou qu'on modifie la texture de l'alumine à imprégner.

On a alors étudié la corrélation entre les mesures de chimisorption et les mesures d'activité. On a montré que pour les catalyseurs traités sous hydrogène à une température supérieure à 600°C, il existe une très bonne proportionnalité entre mesures de chimisorption et mesures d'activité.

Pour les catalyseurs traités en dessous de 600°C sous hydrogène, on a montré l'existence de sites de chimisorption ne participant pas à la réaction catalytique.

On a en outre mis en évidence des effets de support, en comparant des catalyseurs dont les alumines support étaient différentes.

--oo O oo--

B I B L I O G R A P H I E

--oo 0 oo--

- (1) GERMAIN J.E. Catalyse hétérogène Dunod (1959)
- (2) SPENADEL L. BOUDART M., J.Phys.Chem. 64,2-204 (1960)
- (3) ADLER S.F., KEAVNEY J.J. J.Phys.Chem. 64,208 (1960)
- (4) GRUBER H.L. J.Phys.Chem. 66,48 (1962)
- (5) BENSON J.E., BOUDART M. J.Catalysis 4,705-710 (1965)
- (6) HUGHES T.R., HOUSTON R.J., SIEG R.P., I.E.C. Vol.1, 2, 96-102 (1962)
- (7) BOUDART M., ALDAG A., BENSON J.E., DOUGHARTY N.A., GIRVIN C., HARKINS C. J.Catalysis, 6,92-99 (1966)
- (8) OSTYN M. Thèse Lille (1963)
- (9) MAUREL R. Thèse Lille (1958)
- (10) MAZIEREN I., ERMANIS L., WALSH T. Anal.Chem. 32,645 (1960)
- (11) GERMAIN J.E., OSTYN M., BEAUFILS J.P., Chim.Phys.(1964) p.686
- (12) FULLER E.L., HOLMES H.F., SECOY C.H. Vavuum Microbalance Techniques, Vol.4 p.110
- (13) BRUNAUER S., EMMET P.H., TELLER E., J.Amer.Chem.Soc. 60,309 (1938)
- (14) JOLY J.P., VAILLANT D., PONSOLLE L., Bull.Soc.Chim. 9,3181 (1967)
- (15) INNES W.G., Anal.Chem. 29,1069 (1957)
- (16) MEARS D.E., HANSFORD R.C., J.Catalysis 9, 125-134 (1967)
- (17) SIEVERTS A., BRUNING H.Z., Anorg.Chem. 201,136 (1931)
- (18) MIGNOLET J., J.Chim.Phys. 54,19 (1957)
- (19) SUHRMANN R., WEDLER G., GENTSCH H., Z.Physik.Chem. (Frankfurt) 17, 350 (1958)
- (20) KUBOKAWA Y., TAKASHIMA S., TOYAMA O., J.Phys.Chem.68, 1244 (1964)
- (21) PLISKIN W.A., EISCHEMS R.P., Z.Physik Chem. (Frankfurt) 24,11 (1960)
- (22) BORESKOV G.K., KARNAUKHOV A.P, Zh.Fiz.Khim. 26,1814 (1952)
- (23) VAILLANT D., Thèse Lille (1968)
- (24) MAXTED E.B., AKHTAR S, J.Chem.Soc. 1995 (1960)
- (25) EISCHEMS R.P., PLISKIN W.A., Advanc.Catalysis 10,1,(1958)
- (26) SINFELT J.H., J.Phys.Chem. 68,344 (1964)

