

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR 3° CYCLE**

**Mention Spectrochimie**

—+—  
**Gérard DELAHAY**

**Maître de Sciences**



**ÉTUDE COMPARÉE DU VAPOREFORMAGE  
DES ALKYL BENZÈNES ET DU METHYL-1-NAPHTALÈNE  
SUR CATALYSEURS METALLIQUES**

—+—  
Soutenue le 26 Octobre 1984 devant la Commission d'Examen

**Membres du Jury**

**MM. R. MAUREL**

**Président**

**D. DUPREZ**

**Rapporteur**

**J.P. BONNELLE**

**J.A. DALMON**

**C. GUEGUEN**

**G. LECLERCQ**

} **Examineurs**

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de catalyse organique U.A. 350 du CNRS de l'Université de POITIERS et dans le laboratoire de catalyse homogène et hétérogène U.A. 402 du CNRS de l'Université de LILLE pour les études par spectroscopie de photoélectrons X. Je remercie Messieurs les Professeurs GUISET et BONNELLE de m'avoir accueilli dans ces Unités Associées qu'ils dirigent respectivement.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur MAUREL, Directeur de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur DUPREZ, Chargé de Recherches au CNRS, de m'avoir initié à la recherche et d'avoir suivi mon travail en me faisant bénéficier de son expérience et, à Madame LECLERCQ, Professeur à l'Université de LILLE, pour sa collaboration dans l'élaboration de cette thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur BONNELLE, Professeur à l'Université de LILLE, Monsieur DALMON, Maître de Recherches à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et Monsieur GUEGUEN, Ingénieur au Centre de Recherche ELF AQUITAINE à SOLAIZE, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Une partie de ce travail n'aurait pu être réalisé sans le soutien scientifique et financier de la S.N.E.A. que nous remercions vivement.

La caractérisation par spectroscopie S.P.X. a été réalisée au laboratoire de catalyse homogène et hétérogène de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Je tiens à remercier particulièrement Messieurs J. GRIMBLLOT, L. GENGEMBRE pour mon initiation à cette technique et pour les diverses discussions que nous avons eues tout au long de cette étude.

Je tiens à remercier Madame JOULAIN pour la dactylographie et la présentation de ce mémoire.

Enfin, je ne saurais oublier toutes les personnes des laboratoires de POITIERS et de LILLE qui m'ont apporté d'une manière ou d'une autre, que ce soit scientifique ou moral leur soutien et leur conseil. Je les en remercie vivement et leur exprime ma sincère amitié.

## TABLE DES MATIERES

|   | Pages |
|---|-------|
| INTRODUCTION  | 1     |
| PARTIE EXPERIMENTALE  |       |
| I Préparation des catalyseurs   | 3     |
| 1) Support de base  | 3     |
| 2) Imprégnation   | 3     |
| 3) Modification du support par l'oxyde<br>du nickel (spinelles)         | 3     |
| 4) Nomenclature   | 4     |
| 5) Réactifs   | 4     |
| II Réaction de désalkylation à l'eau                                    | 6     |
| 1) Appareillage   | 6     |
| 2) Procédure  | 7     |
| 3) Analyses   | 8     |
| 4) Bilan de matière, TTG et sélectivité                                 | 9     |
| 5) Identification des produits et chroma-<br>togramme type              | 14    |
| III Caractérisation des catalyseurs neufs                               | 16    |
| 1) Appareil chromatographique pulsé -<br>Détermination de la dispersion | 16    |
| 2) La spectroscopie de photoélectrons X                                 | 18    |
| IV Caractérisation des catalyseurs usés                                 |       |
| Dosage du coke  | 22    |
| 1) Procédure  | 22    |
| 2) Analyse  | 22    |

## PARTIE A LES CATALYSEURS

|   |    |
|---|----|
| CHAPITRE 1 : LES CATALYSEURS-CARACTERISATION PAR<br>CHIMISORPTION, TITRAGES ET SPECTROSCOPIE<br>DE PHOTOELECTRONS X | 24 |
| I - CATALYSEURS AU RHODIUM  | 24 |
| 1 Chimisorptions et titrages  | 24 |
| a - Résultats antérieurs  | 24 |
| b - Catalyseurs standards   | 27 |
| c - Effet de la température de calcination  | 29 |
| d - Effet de la température de réduction  | 31 |
| 2 Thermodésorption en température programmée  | 33 |
| 3 Caractérisation par S.P.X.  | 35 |
| a - Déplacement chimique en fonction de<br>la dispersion  | 35 |
| b - Déplacement chimique en fonction du taux<br>de réduction  | 37 |
| c - Discussion  | 39 |
| II - CATALYSEURS AU PLATINE ET AU NICKEL  | 40 |
| a - Platine : Pt5A  | 40 |
| b - Catalyseurs au Nickel   | 41 |
| III - TABLEAU RECAPITULATIF A-7   | 42 |
| BIBLIOGRAPHIE PARTIE A  | 44 |
| PARTIE B ETUDE PRELIMINAIRE DE LA REACTION  |    |
| DE VAPOREFORMAGE DU METHYL-1-NAPHTALENE   | 46 |
| CHAPITRE 2 : LE VAPOREFORMAGE DU METHYL-1-NAPHTALENE<br>SUR Rh, Ni et Pt DEPOSES SUR ALUMINE                        | 46 |
| I ACTIVITE APPARENTE DES SUPPORTS   | 49 |

|   |    |
|---|----|
| II ACTIVITE ET SELECTIVITES DES CATALYSEURS<br>METALLIQUES  | 51 |
| 1 Activité des catalyseurs  | 51 |
| 2 Sélectivité des catalyseurs   | 59 |
| III ROLE DU SUPPORT . CAS DU RHODIUM ET<br>DU NICKEL  | 61 |
| IV CONCLUSIONS  | 62 |
| ANNEXE : CALCUL DES FACTEURS D'EFFICACITE RESULTANT<br>DE LA LIMITATION DIFFUSIONNELLE EXTERNE ET INTERNE DE<br>MATIERE ET DE CHALEUR     | 64 |
| CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA CONVERSION DE DIFFERENTES<br>MOLECULES BICYCLIQUES . COMPARAISON AVEC<br>LE VAPOREFORMAGE DU METHYL-1-NAPHTALENE | 70 |
| I VAPOREFORMAGE DE LA TETRALINE   | 71 |
| II HYDROGENOLYSE DU METHYL-1-NAPHTALENE   | 79 |
| III VAPOREFORMAGE DE MELANGES D'ISOMERES<br>METHYL-1 ET METHYL-2 NAPHTALENE   | 81 |
| IV CONCLUSIONS  | 83 |
| CHAPITRE 4 : DESACTIVATION DES CATALYSEURS DE VAPORE-<br>FORMAGE DU METHYL-1-NAPHTALENE   | 85 |
| I Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . EFFET DU SOUFRE SUR LA VITESSE<br>DE DEPOT DE CARBONE   | 87 |
| 1 - Réaction avec mélanges mécaniques<br>Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                | 87 |
| 2 - Répartition du carbone dans le lit  | 91 |
| 3 - Interprétation des résultats  | 92 |
| II CATALYSEUR Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 93 |
| BIBLIOGRAPHIE PARTIE B  | 98 |

## PARTIE C

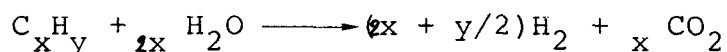
|   |     |
|---|-----|
| ETUDE DE DIFFERENTS FACTEURS INFLUENCANT LES SELECTIVITES<br>DANS LE VAPOREFORMAGE DES ALKYL BENZENES ET DES ALKYL NAPH-<br>TALENES   | 100 |
| CHAPITRE 5 : EFFET DU SOUFRE ET DU MONOXYDE DE CARBONE  | 103 |
| I LE SOUFRE   | 103 |
| 1) Le soufre ajouté au réactif  | 103 |
| 2) Catalyseur présulfuré  | 103 |
| II LE MONOXYDE DE CARBONE   | 107 |
| CHAPITRE 6 : INFLUENCE DE LA DISPERSION SUR LES<br>SELECTIVITES EN VAPOREFORMAGE D'AROMATIQUES  | 112 |
| I LE VAPOREFORMAGE DU TOLUENE   | 114 |
| II LE VAPOREFORMAGE DU METHYL-1-NAPHTALENE  | 118 |
| III LE VAPOREFORMAGE DU CUMENE  | 121 |
| CHAPITRE 7 : INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UNE PHASE ME-<br>TALLIQUE NON REDUITE SUR LES SELECTIVITES<br>EN VAPOREFORMAGE DU TOLUENE , DU METHYL-1-<br>NAPHTALENE ET DU CUMENE | 123 |
| I INTRODUCTION  | 123 |
| II LES CATALYSEURS Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A TAUX DE<br>REDUCTION VARIABLE  | 128 |
| III LES CATALYSEURS Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A TAUX DE<br>REDUCTION VARIABLE   | 130 |
| BIBLIOGRAPHIE PARTIE C  | 136 |
| DISCUSSION GENERALE   | 138 |
| BIBLIOGRAPHIE DE LA DISCUSSION GENERALE   | 146 |

## INTRODUCTION



## INTRODUCTION

Le vaporéformage des alcanes et des naphthas est un procédé pétrochimique qui consiste en une gazéification totale de l'hydrocarbure par la vapeur d'eau selon une réaction du type :



En modifiant les conditions opératoires (température pression...) une unité de vaporéformage peut être amenée à préparer soit de l'hydrogène (utilisation la plus courante), soit du gaz de synthèse soit du méthane.

Le vaporéformage *sélectif* est un procédé, applicable principalement aux hydrocarbures aromatiques, qui consiste en une oxydation ménagée d'une partie de la molécule par la vapeur d'eau. L'objectif du procédé est double : fabriquer un aromatique plus léger et un gaz riche en hydrogène. L'intérêt s'est porté très tôt sur la désalkylation à la vapeur du toluène. Des études relativement nombreuses ont permis de bien connaître le mécanisme de cette réaction notamment sur nickel et rhodium : le toluène sert maintenant de molécule modèle dans la plupart des études entreprises sur le vaporéformage des hydrocarbures aromatiques. Deux réactions principales sont possibles : la désalkylation en benzène et la dégradation du noyau qui est de même nature que la gazéification totale du vaporéformage. On sait que cette réaction ne conduit pratiquement qu'à des molécules à un atome de carbone, c'est à dire que la première rupture C-C du cycle est suivie très rapidement (voire simultanément) des coupures C-C de toutes les autres liaisons du cycle. MILOUDI (1) a étudié récemment les réactions de vaporéformage dans la série alkylbenzène. Dans tous les cas le produit principal de désalkylation est le benzène quelle que soit la taille du groupe alkyle. Cependant, la réaction est souvent compliquée, lorsque la structure de la molécule le permet, par des réactions de déshydrogénation sur la chaîne latérale. C'est le cas du cumène qui peut se

déshydrogéner en  $\alpha$  méthylstyrène. A basse conversion, cette réaction peut être prépondérante.

Industriellement, le procédé pourrait être appliqué avec succès au vaporéformage des alkylnaphtalènes à condition de promouvoir la réaction d'ouverture du premier cycle aromatique. Trois réactions sont alors possibles : la simple désalkylation qui est ici sans intérêt, l'ouverture du cycle naphtalénique qui conduit au benzène et aux alkylbenzènes et la dégradation totale du noyau naphtalénique. Le travail que nous présentons dans ce mémoire s'inscrit dans une étude menée en collaboration avec la Société Nationale Elf Aquitaine et l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Il a été essentiellement conduit sur des séries de catalyseurs  $\text{RhAl}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$  de dispersion et de taux de réduction variables. La caractérisation des catalyseurs par chimisorption et spectroscopie de photoélectrons X (SPX) constitue la première partie de notre travail. Alors que le vaporéformage des alkylbenzènes était relativement bien connu, aucune donnée précise sur le vaporéformage des alkylnaphtalènes n'était disponible dans la littérature. Nous avons donc été amenés à entreprendre une étude détaillée de cette réaction sur une série de catalyseurs de référence (Rh, Ni et Pt- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en choisissant le méthyl-1-naphtalène comme molécule modèle. Cette étude représente la seconde partie de notre travail. Dans les réactions de vaporéformage d'hydrocarbures aromatiques, la sélectivité est un problème clé qu'il est indispensable de maîtriser. Il faut en particulier éviter les réactions de dégradation complète de la molécule qui représentent un obstacle majeur à la faisabilité du procédé. Nous avons donc été amenés à étudier plus précisément l'ensemble des facteurs déterminant les sélectivités. Certains étaient déjà connus mais les informations que nous possédions étaient parcellaires ; d'autres ont été étudiées pour la première fois dans ce travail. De façon à obtenir une vue globale sur le vaporéformage des hydrocarbures aromatiques, nous avons sélectionné trois molécules modèles : le toluène, le méthyl-1-naphtalène et le cumène qui offrent un éventail complet des différentes réactions intervenant dans le vaporéformage sélectif. L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans la troisième partie de ce mémoire.

PARTIE

EXPERIMENTALE

## I - PREPARATION DES CATALYSEURS

### 1 - Support de base

Le support de base utilisé pour la préparation des catalyseurs est une alumine industrielle  $\gamma$  cubique commercialisée par Rhone-Poulenc sous le nom d'alumine GFS 300. Nous la désignerons par sa structure alumine  $\gamma$ .

Elle se présente sous forme d'extrudés de 1,2 mm de diamètre et d'aire B.E.T.  $210 \text{ m}^2/\text{g}$  ; ses principales impuretés sont Na ( $\sim 80 \text{ ppm}$ ), Fe ( $\sim 120 \text{ ppm}$ ) et Si (300-400 ppm).

Nous avons aussi utilisé une silice commercialisée par Rhone-Poulenc sous le nom de PBS 300. La surface B.E.T. est de l'ordre de  $260 \text{ m}^2/\text{g}$ . La principale impureté est le sodium (environ 2000 ppm).

### 2 - Imprégnation

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation du support avec une solution aqueuse du sel métallique. Les solutions ont été : le chlorure de rhodium, l'acide chloroplatinique, et le nitrate de nickel.

Les supports sont prétraités dans de l'eau légèrement acidifiée, puis filtrés et ensuite plongés dans une solution aqueuse du composé métallique.

Pour le rhodium et le platine, le métal est échangé en quelques heures de sorte que la solution devient claire. On élimine cette solution et on sèche le produit obtenu à  $120^\circ\text{C}$ . Les catalyseurs sont ensuite calcinés à  $450^\circ\text{C}$  pendant 4 heures puis traités à différentes températures.

Pour le nickel, il n'y a pas d'échange complet du métal. On amène à sec par chauffage du métal. Les catalyseurs sont séchés à  $120^\circ\text{C}$  puis calcinés à  $450^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

### 3 - Modification du support par l'oxyde du nickel (spinelles)

On a également préparé des supports aluminés à différentes teneurs en oxyde de nickel. La transformation en aluminate

$\text{NiAl}_2\text{O}_4$  a été obtenue en calcinant intermédiairement le support à  $700^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

#### 4 - Nomenclature

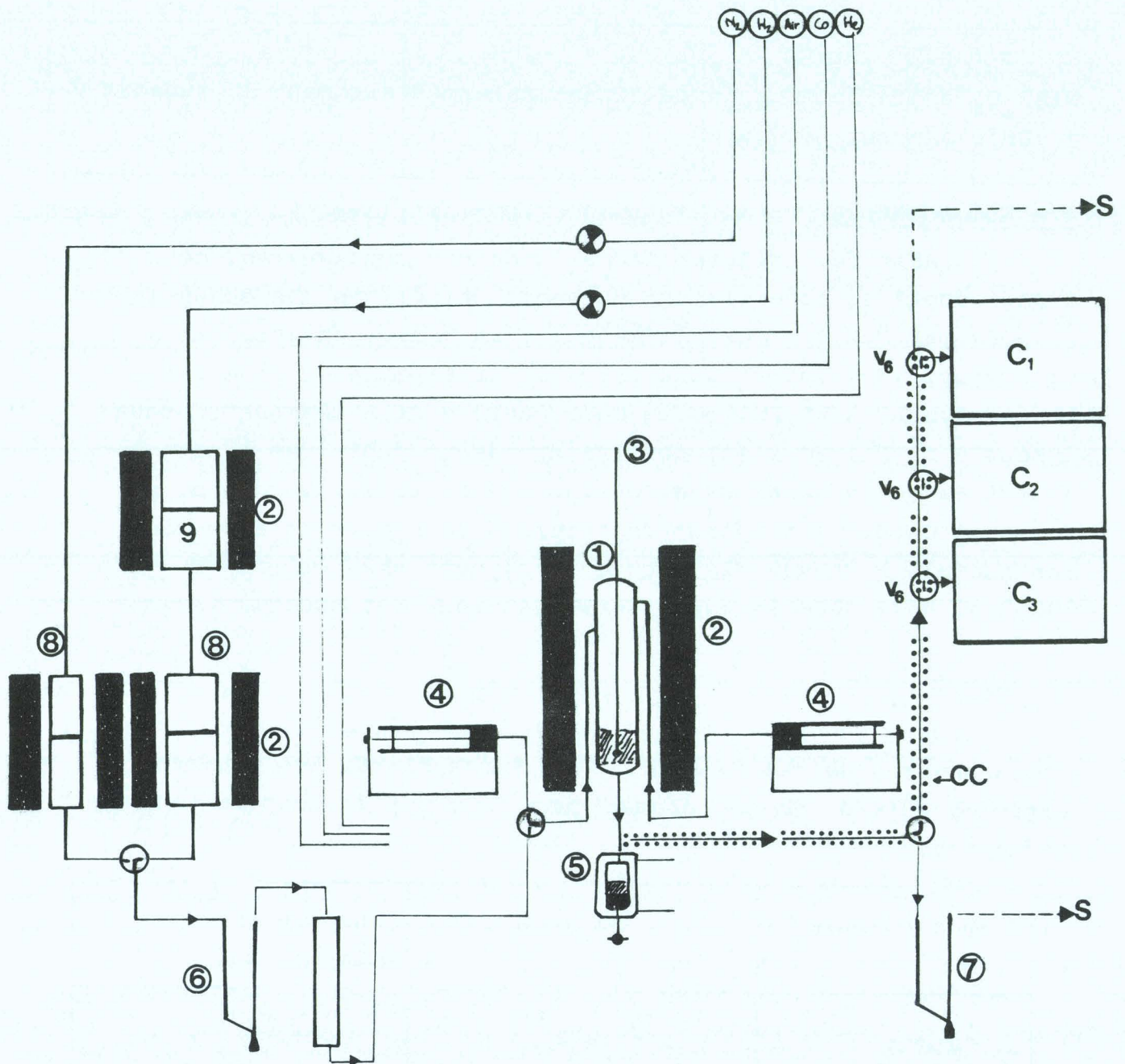
Afin de faciliter la notation des catalyseurs, nous avons adopté la nomenclature suivante: on désigne les échantillons par MyX où M est le métal, y la teneur en métal et X le support (X=A pour l'alumine  $\gamma$ ). Par exemple le Rh5A est le catalyseur à 5% Rh, de la même manière Pt5A désigne le catalyseur à 5% Pt. Pour les catalyseurs ayant subi des traitements à différentes températures, on indique la température pour la calcination et la température suivie d'un H pour la réduction. Par exemple Rh2A 900 désigne le catalyseur Rh2A calciné à  $900^\circ\text{C}$  et Rh4A 800H le catalyseur Rh4A réduit à  $800^\circ\text{C}$ .

#### 5 - Réactifs

Les réactifs utilisés sont l'eau bidistillée et les hydrocarbures de qualité Puriss ou Purum Fluka. Les pourcentages de pureté de ces aromatiques sont portés dans le tableau ci-dessous

| Hydrocarbure | Impureté maximale<br>% | nature des<br>impuretés |
|--------------|------------------------|-------------------------|
| Toluène      | 0,2                    | Benzène                 |
| Cumène       | 0,4                    | EtB + npB               |
| Tétraline    | 0,7                    | <u>Décaline</u> + Napht |
| Me2N         | 2                      | Me1N                    |

Le méthyl-1-Naphtalène commercial de Fluka contient environ 690 ppm de soufre. Pour éliminer les impuretés soufrées, nous l'avons traité sous hydrogène à  $300^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . La teneur en impuretés des différents méthyl-1-naphtalène (Me1N) après distillation est reportée dans le tableau suivant :



- |                |   |  |
|----------------|---|--|
| ① Réacteur     | ⑥ Débitmètre  | C <sub>2</sub> Chromatographe Catharo.     |
| ② Four         | ⑦ Débitmètre  | C <sub>3</sub> Chromatographe FID          |
| ③ Thermocouple | ⑧ Pièges TAMIS  | V <sub>6</sub> Vanne d'injection (6 voies) |
| ④ Perfuseurs   | ⑨ Gel de silice +<br>Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | CC Cordons chauffants                      |
| ⑤ Condenseur   | C <sub>1</sub> Chromatographe<br>catharomètre (H <sub>2</sub> ) | S Sortie                                   |

FIGURE 1 : Appareillage de désalkylation

| Me l N | Teneur en soufre ppm | Impureté maximale % | Nature des impuretés   |
|--------|----------------------|---------------------|--|
| A      | 690                  | 1,8                 | Me2N<br>Alkyl naphthalènes<br>Alkyl tétralines                   |
| B      | 80                   | 3,7                 | Me2N<br>Alkyl naphthalènes<br>Naphthalène                        |
| C      | 5                    | 6,2                 | Me2N<br>Alkyl Naphthalène +<br>Alkyl tetralines +<br>Naphthalène |

Le dosage du soufre a été effectué au service analytique du centre de recherche ELF SOLAIZE. La méthode utilisée est l'iodométrie suivie par la microcoulométrie. Le soufre est oxydé par l'iode à partir d'une solution d'iode en excès, l'iode n'ayant pas réagi est dosé par microcoulométrie.

## II - REACTIONS DE DESALKYLATION A L'EAU

### 1 - Appareillage

La réaction de désalkylation catalytique à la vapeur d'eau des aromatiques est réalisée dans un réacteur dynamique à pression atmosphérique, l'appareillage est représenté figure 1. Les deux réactifs liquides, eau et hydrocarbure, sont injectés à l'aide de perfuseurs BRAUN, vaporisés séparément et mélangés à l'état gazeux dans une chambre de volume suffisant avant d'arriver sur le catalyseur disposé sur un fritté. L'ensemble évaporateur-réacteur est en pyrex. Une troisième entrée permet de balayer le catalyseur par un gaz : l'hydrogène pour la réduction du catalyseur, l'azote pour la purge de l'enceinte réactionnelle.

Deux circuits de purification permettent d'éliminer des impuretés éventuelles dans ces gaz. Ces circuits sont composés de tamis 13 X, de tamis 5A, de silicagel et de platine déposé sur alumine.

## 2) Procédure

Chaque échantillon est réduit in situ avant le test catalytique; on opère de la manière suivante :

- Balayage de l'enceinte réactionnelle avec l'azote pendant 15 mn
- Balayage avec l'hydrogène à température ambiante pendant 30 mn
- Montée en température sous courant d'hydrogène (30 cc/mn) jusqu'à 500°C. Ainsi le catalyseur est activé, pendant 12 h environ, sous hydrogène. Le matin on ramène la température à celle de la réaction.

A l'aide du système de perfuseurs, on injecte l'eau durant 15 mn avant l'hydrocarbure. Les produits de la réaction passent dans un condenseur maintenu à 10°C qui recueille la majeure partie de l'eau et des hydrocarbures formés; les gaz sont envoyés dans l'ensemble chromatographique en ligne pour analyses immédiates.

Il convient de noter que la formation importante de naphthalène (haute conversion) dans le réformage du méthyl-1-naphthalène peut entraîner des "bouchages" au niveau de la sortie du réacteur et du circuit analytique. Pour éliminer ce problème, on préchauffe le circuit analytique.

Les conditions standards sont les suivantes :

|                     |                 |
|---------------------|-----------------|
| Température         | : 440°C à 500°C |
| Pression            | : 1 atm         |
| Masse de catalyseur | : 0,05 g à 1 g  |



| Hydrocarbure        | débit massique hydrocarbure<br>$\text{g h}^{-1}$ | débit massique eau<br>$\text{g h}^{-1}$ | rapport molaire eau/hydrocarbure |
|---------------------|--|---|----------------------------------|
| Toluène             | 1,73   | 2                                       | 5,9                              |
| Cumène              | 1,72   | 2                                       | 7,73                             |
| Méthyl-1-Naphtalène | 2,04   | 3,75                                    | 14,5                             |
| Tétraline           | 1,94   | 3,75                                    | 14,2                             |

Notons que pour les masses les plus faibles, le catalyseur a été dilué avec de l'alumine (utilisée comme support) ou du carborundum.

### 3- Analyses

#### 3-1 Analyses des gaz ( $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ , hydrocarbures)

Les gaz produits dans la réaction de désalkylation sont analysés dans l'ensemble chromatographique.

- $\text{H}_2$  est analysé sur une colonne de tamis moléculaire 5A de 1,5 m de longueur et de 1/4" de diamètre à température ambiante avec l'azote comme gaz vecteur.
- $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  sont analysés sur une colonne Porapak Q de 2m de longueur et 1/4" de diamètre à 60°C avec l'hydrogène comme gaz vecteur.
- les hydrocarbures gazeux sont analysés sur une colonne capillaire SE 30, 25 m 1/16" avec l'azote comme gaz vecteur. On utilise un chromatographe Intersmat IGC 16 muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Afin de déterminer les concentrations de gaz produits au cours de la réaction, on réalise un étalonnage en injectant un mélange étalon dans les mêmes conditions d'analyse. On rapporte les aires  $S_E$  des pics obtenus aux concentrations  $f_E$  des

gaz dans le mélange étalon. On calcule ainsi les facteurs de réponse  $\alpha_i$  ( $\alpha_i = f_E/S_E$ ) pour chaque constituant. En supposant que la réponse du détecteur est proportionnelle à la concentration,, on a pour chaque constituant du gaz de réaction

$$f_i = \alpha_i S_i$$

Les bilans volumiques en phase gazeuse, les bilans massiques et les bilans en mole de carbone sont réalisés à  $100 \pm 5 \%$

### 3-2 Analyse de la phase liquide

La phase organique est bien séparée de la phase aqueuse pour le toluène et le cumène mais pour le méthyl-1-Naphtalène, on ajoute une saumure à la phase aqueuse pour augmenter sa densité et améliorer la séparation des deux phases.

a) la phase aqueuse contient des traces négligeables d'aromatiques et du  $\text{CO}_2$  dissous, également en très faible quantité

b) la phase organique est analysée sur la colonne capillaire SE 30 dans les conditions suivantes

- . température de la colonne : programmation de température de 60 à 140°C avec une vitesse de 2°C/mn
- . gaz vecteur : Azote  $P_{\text{N}_2}$  entrée : 0,4 bar
- . température de l'injecteur 190°C
- . température du détecteur 150°C.

### 4 - Bilan de matière, bilan volumique, bilan carbone, TTG et sélectivités

Nous connaissons

- a) les débits massiques des réactifs ( $\text{H}_2\text{O}$  et hydrocarbure)
- b) le débit de gaz formé par la réaction et sa composition grâce aux trois chromatographes (Partie 3 de ce chapitre)
- c) la masse totale des liquides condensés, celle de la phase organique et sa composition.

On peut donc calculer les bilans massiques, le bilan carbone, le taux de transformation global et le rendement de chaque produit formé et sa sélectivité.

Exemple d'une réaction effectuée avec le méthyl-1-naphtalène et l'eau sur un catalyseur Rh/  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 462°C

Données brutes des analyses

- Débit eau entrée : 2 cc/h ; débit MeIN entrée : 2 cc/h ;  
total 5,79 g/h

|                                 |                              |                 |                             |                             |                    |                    |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| • Analyse des gaz catharomètres | S <sub>H<sub>2</sub></sub>   | S <sub>CO</sub> | S <sub>CH<sub>4</sub></sub> | S <sub>CO<sub>2</sub></sub> |                    |                    |
|                                 | 304202                       | 22875           | 34904                       | 206075                      |                    |                    |
| • Analyse des gaz FID           | S' <sub>CH<sub>4</sub></sub> | S <sub>B</sub>  | S <sub>T</sub>              | S <sub>xy1</sub>            | S <sub>Napt</sub>  | S <sub>MeIN</sub>  |
|                                 | 89444                        | 70432           | 6373                        | 356                         | 3053               | 33970              |
| • Analyse liquide FID           | S' <sub>B</sub>              | S' <sub>T</sub> | S' <sub>EtB</sub>           | S' <sub>xy1</sub>           | S' <sub>Naph</sub> | S' <sub>MeIN</sub> |
|                                 | 42257                        | 11414           | 841                         | 2446                        | 126811             | 964602             |

- Durée du bilan 2h, masse totale des liquides condensés : 9,40 g  
masse phase organique : 3,176 g
- Débit moyen de gaz produit : 24,8 cc mn<sup>-1</sup> soit F<sub>G</sub> = 0,0664 mol h<sup>-1</sup>

a) Bilan volumique

On a réalisé auparavant un étalonnage du chromatographe à catharomètre à partir d'un mélange CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> connu. Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$\alpha_{CO} = 1,431 \cdot 10^{-6}, \alpha_{CH_4} = 1,572 \cdot 10^{-6}, \alpha_{CO_2} = 1,233 \cdot 10^{-6}, \alpha_{H_2} = 2,094 \cdot 10^{-6}$$

Fraction molaire de chaque gaz  $f_{H_2} = S_{H_2} \cdot \alpha_{H_2}$

|           |          |            |            |
|-----------|----------|------------|------------|
| $f_{H_2}$ | $f_{CO}$ | $f_{CH_4}$ | $f_{CO_2}$ |
| 0,6373    | 0,0327   | 0,0549     | 0,2542     |

Fraction molaire des aromatiques : on utilise le méthane comme pic de référence pour relier l'analyse TCD à l'analyse FID

$$f_B = \frac{S_B \cdot f_{CH_4}}{n^{br}_{de C} \times S'_{CH_4}} = \frac{70432 \cdot 0,0549}{6 \cdot 89444} = 7,2 \cdot 10^{-3}$$

de même  $f_T = 6 \cdot 10^{-3}$  ;  $t_{xyl} = 0,02 \cdot 10^{-3}$ ,  $f_{Naph} = 0,2 \cdot 10^{-3}$  ;  
 $f_{MeIN} = 1,9 \cdot 10^{-3}$

Bilan volumique =  $\sum f_i = 99,4 \%$

b) Bilan molaire et massique de la phase gazeuse

On a pour l'hydrogène et par heure (n.moles et W.g)

$$n_{H_2} = f_{H_2} \times F_G \quad W_{H_2} = 2 n_{H_2} \quad (2 : \text{masse molaire } H_2)$$

de même pour les autres constituants

| Produit                   | H <sub>2</sub> | CO   | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | B     | T     | Xyl   | Naph  | MeIN  |
|---------------------------|----------------|------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n mole/h 10 <sup>-3</sup> | 42,91          | 2,17 | 3,64            | 16,87           | 0,478 | 0,039 | 0,001 | 0,013 | 0,116 |
| W en mg                   | 84,6           | 60,7 | 58,2            | 742,3           | 37,2  | 3,6   | 0,1   | 1,7   | 16,5  |

Masse totale de gaz : 1,005 g

Bilan massique total =  $\frac{\text{liquide} + \text{gaz}}{\text{masse entrée}} = 98,5 \%$

c) Bilan liquide

Masse H.C. = 1,588 g pour 1 heure

Facteur correctif : on fixe 1 pour le benzène, donc toluène 1,011

Ethylbenzène 1,019, xylène 1,019, Naphtalène

0,9846, Méthyl-1-Naphtalène 0,993

Surface toluène corrigée :  $S'_T \cdot 1,011 = 11539$

Surface totale corrigée : 1100134

Fraction massique du benzène dans le liquide  $y_B = \frac{42257}{1100134}$

On obtient ainsi la masse puis le nombre de mole de chaque hydrocarbure

| Produit                  | B    | T    | EtB  | Xyl  | Napht | Me1N  |
|--------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| $n \cdot 10^{-1}$ mole/h | 7,82 | 1,85 | 0,11 | 0,34 | 14,08 | 93,32 |

## d) Bilan total et bilan carbone

On ramène le rendement de chaque produit à 1 mole de méthyl-1-naphtalène. Pour B, T, ... on ajoute le rendement et le rendement gazeux.

Le bilan carbone est obtenu en divisant par le nombre de carbone entré (soit 11 pour le méthyl naphtalène) le nombre de carbone produit

$$n' = \frac{n}{2,0404} \cdot 142$$

142 g : masse molaire du Me1N  
2,0404 g/h : débit massique du Me1N

| Produit                   | CO    | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | B    | T    | EtB   | Xyl   | Naph  | Me1N  |
|---------------------------|-------|-----------------|-----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $n' \cdot 10^{-1}$ mole/h | 1,508 | 2,532           | 1,172           | 8,75 | 1,53 | 0,068 | 0,024 | 0,587 | 6,569 |

$$\text{Bilan carbone} = \frac{n'_{\text{CO}} + n'_{\text{CH}_4} + \dots + 11 n'_{\text{Me1N}}}{11} = 97,6 \%$$

On divise ensuite chaque rendement par le bilan carbone on ramène ensuite chacune de ces valeurs à 11 moles de carbone (correspondant à 1 mole de Me1N) sorties et analysées, ce sont ces valeurs ( $n^*$ ) qui sont prises en compte pour le bilan final

$$\text{le taux de transformation du Me1N} = 1 - n^*_{\text{Me1N}}$$

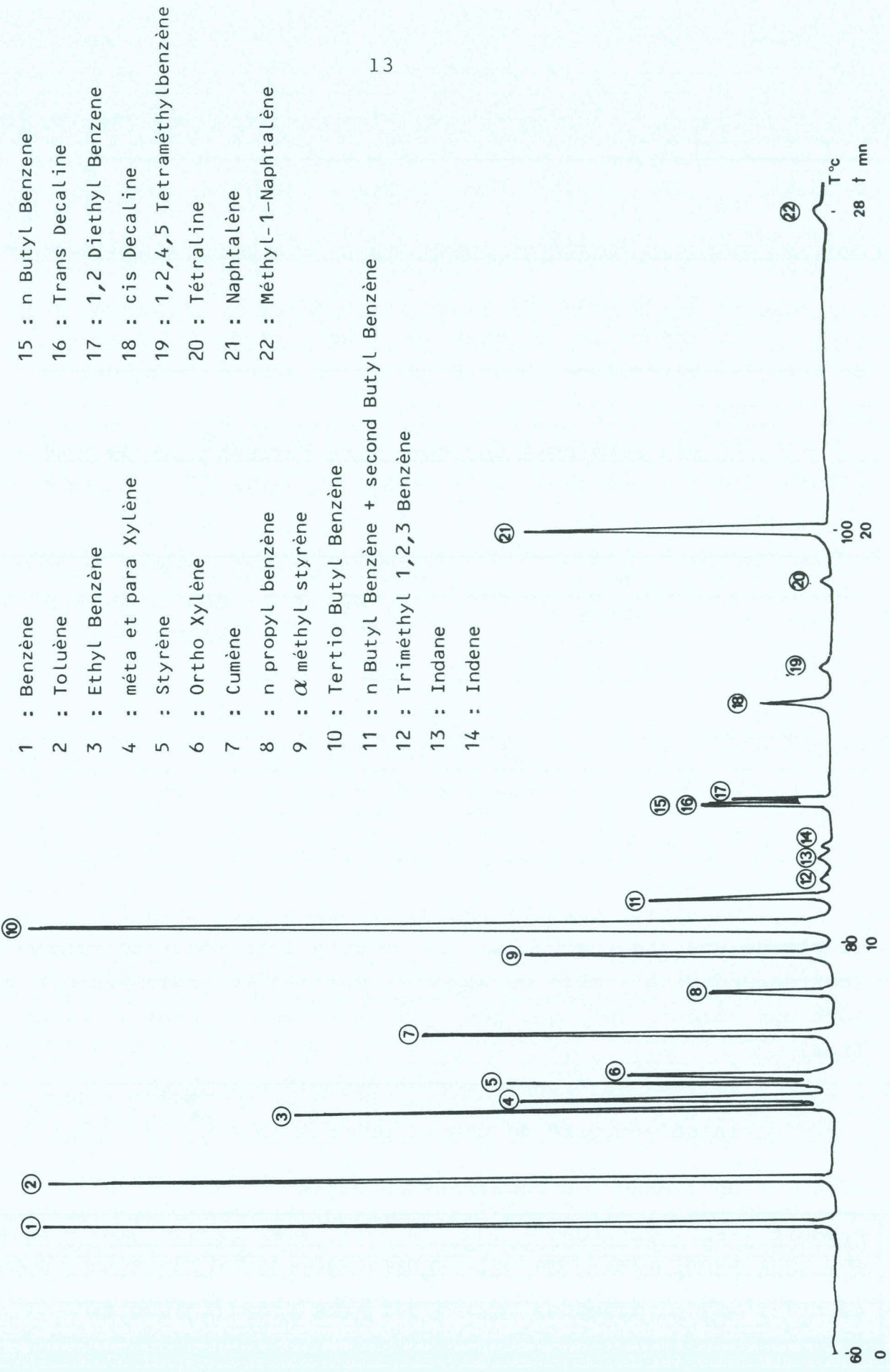
$$\text{la sélectivité de chaque produit} \quad S = \frac{n^*}{\tau}$$

On a donc les résultats suivants

| Produit      | H <sub>2</sub> | CO    | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | B     | T     | EtB               | Xyl   | Naph  | Me1N   |
|--------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|--------|
| $n^*$ mole/h | 3,010          | 0,154 | 0,259           | 1,2             | 0,089 | 0,015 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 0,002 | 0,101 | 0,6728 |
| S            | 9,2            | 0,472 | 0,792           | 3,67            | 0,274 | 0,048 | 0,002             | 0,007 | 0,309 |        |

avec  $\tau = 32,7 \%$

FIGURE 2



- 1 : Benzène
- 2 : Toluène
- 3 : Ethyl Benzène
- 4 : méta et para Xylène
- 5 : Styrène
- 6 : Ortho Xylène
- 7 : Cumène
- 8 : n propyl benzène
- 9 :  $\alpha$  méthyl styrène
- 10 : Tertio Butyl Benzène
- 11 : n Butyl Benzène + second Butyl Benzène
- 12 : Triméthyl 1,2,3 Benzène
- 13 : Indane
- 14 : Indène

- 15 : n Butyl Benzene
- 16 : Trans Decaline
- 17 : 1,2 Diethyl Benzene
- 18 : cis Decaline
- 19 : 1,2,4,5 Tetraméthylbenzène
- 20 : Tétraline
- 21 : Naphtalène
- 22 : Méthyl-1-Naphtalène

## 5 - Identification des produits de réaction et chromatogramme type

Afin d'identifier les produits de réaction formés, nous avons étalonné la colonne capillaire en repérant tous les temps de rétention des hydrocarbures susceptibles de se former dans nos conditions de travail. Nous avons représenté dans la figure 2 un exemple de chromatogramme des hydrocarbures du benzène au méthyl-1-naphtalène avec des températures d'ébullition de 80 à 245°C.

Pour identifier les produits, nous avons utilisé la méthode des indices de rétention par rapport à 2 produits de référence.

## 6 - Activité spécifique

Nous désignons par activité spécifique (ou turnover), le nombre de moles d'hydrocarbure transformé par heure rapporté au nombre de moles de métal accessible .

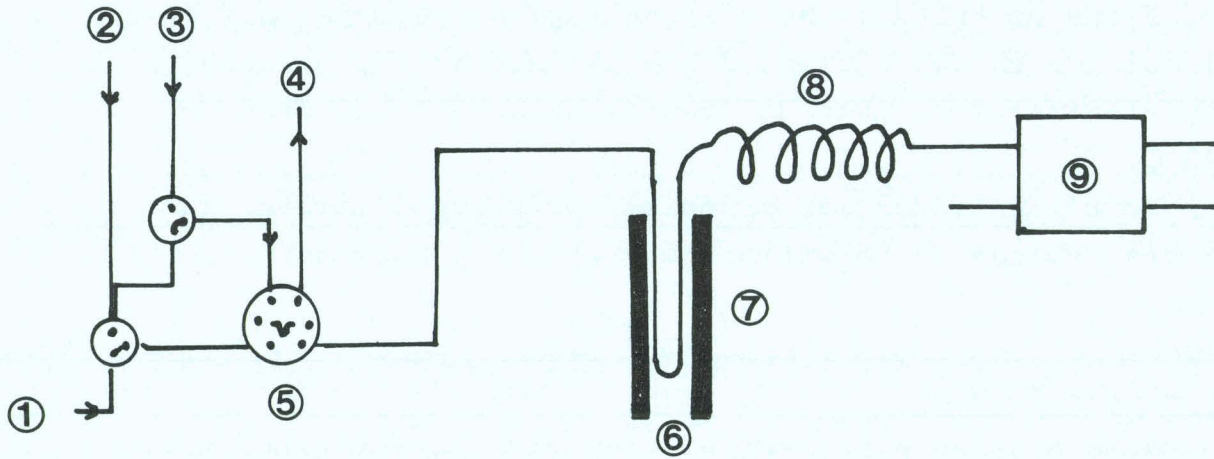
On a donc la relation suivante :

$$a = \frac{100 D_C \cdot \tau_O \cdot M_m}{M_C \cdot m \cdot X \cdot D_O}$$

avec

- $D_C$  : débit massique d'hydrocarbure g/h
- $\tau_O$  % : taux de transformation global initial
- $M_m$  : Masse molaire du métal
- $M_C$  : Masse molaire d'hydrocarbure
- $m$  : Masse du catalyseur
- $X$  % : Teneur du métal
- $D_O$  % : Dispersion du métal

Pour déterminer le taux de transformation global initial nous avons utilisé la méthode d'extrapolation par le débit. En effet, en raison de la complexité de l'analyse, on ne peut pas suivre le taux de conversion à intervalles de temps rapprochés : on effectue en général 1 bilan en 3 heures. Pour suivre avec suffisamment de précision la désactivation des catalyseurs, il faut donc remplacer la mesure complexe de  $\tau$  par la mesure d'un paramètre qui lui soit proportionnel. MILAUDI (1)



① Entrée de l'Ar

② Entrée de l' $H_2$

③ Entrée de l' $O_2$

④ Sortie vers l'extérieur

⑤ Vanne d'injection

⑥ Réacteur

⑦ Four

⑧ Colonne tamis 5A

⑨ Détecteur

FIGURE 3 : Appareil chromatographique pulsé



a montré que le rapport  $F_G$  (débit des gaz de la réaction) sur  $\tau$  était constant.

La courbe  $F_G$  en fonction de  $t$  représente la courbe de désactivation avec une bonne approximation à partir du taux de conversion  $\tau_t$  déterminé en un point quelconque de la courbe, on peut déterminer toutes les valeurs de  $\tau$  par simple extrapolation. Par exemple pour l'activité initiale on a

$$\tau_0 = F_{G0} \cdot \frac{\tau_t}{F_{Gt}}$$

### III - CARACTERISATION DES CATALYSEURS NEUFS

#### 1 - Appareil chromatographique pulsé - Détermination de la dispersion

La dispersion des catalyseurs est mesurée dans un appareil dynamique muni d'un chromatographe INTERSMAT avec un détecteur à catharomètre (fig 3). L'échantillon (0,2 à 0,5 g) est réduit "in situ" à 773°K sous  $H_2$  pendant 15 heures puis dégazé sous argon ultra pur, à la même température, pendant 3h. Il est ensuite refroidi à l'ambiante puis, on enregistre la chimisorption d'hydrogène.

##### 1-1 Chimisorption de l'hydrogène ( $H_C$ ) Ni, Rh, Pt

La chimisorption se fait par injection de pulses d'hydrogène jusqu'à saturation (1 pulse = 0,198 cm<sup>3</sup>). On effectue une première chimisorption, 10mn après, une deuxième pour déterminer l'hydrogène "réversible". On a par différence la quantité de  $H_2$  adsorbé sur le catalyseur.

##### 1-2 Titrages $O_T$ , $H_T$

Ces titrages sont effectués seulement pour le rhodium et le platine. Après un nouvel intervalle de 10 mn on effectue le titrage de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène ( $O_T$ ) puis à la suite, le titrage de l'oxygène chimisorbé par l'hydrogène ( $H_T$ ).

A température ambiante (293 K) la réaction de titrage  $H_T$  n'est pas totale pour le rhodium, le rapport  $H_T/O_T$  est nettement inférieur à 2, on a donc effectué les mesures à 333 K, température à laquelle le rapport 2 est respecté.

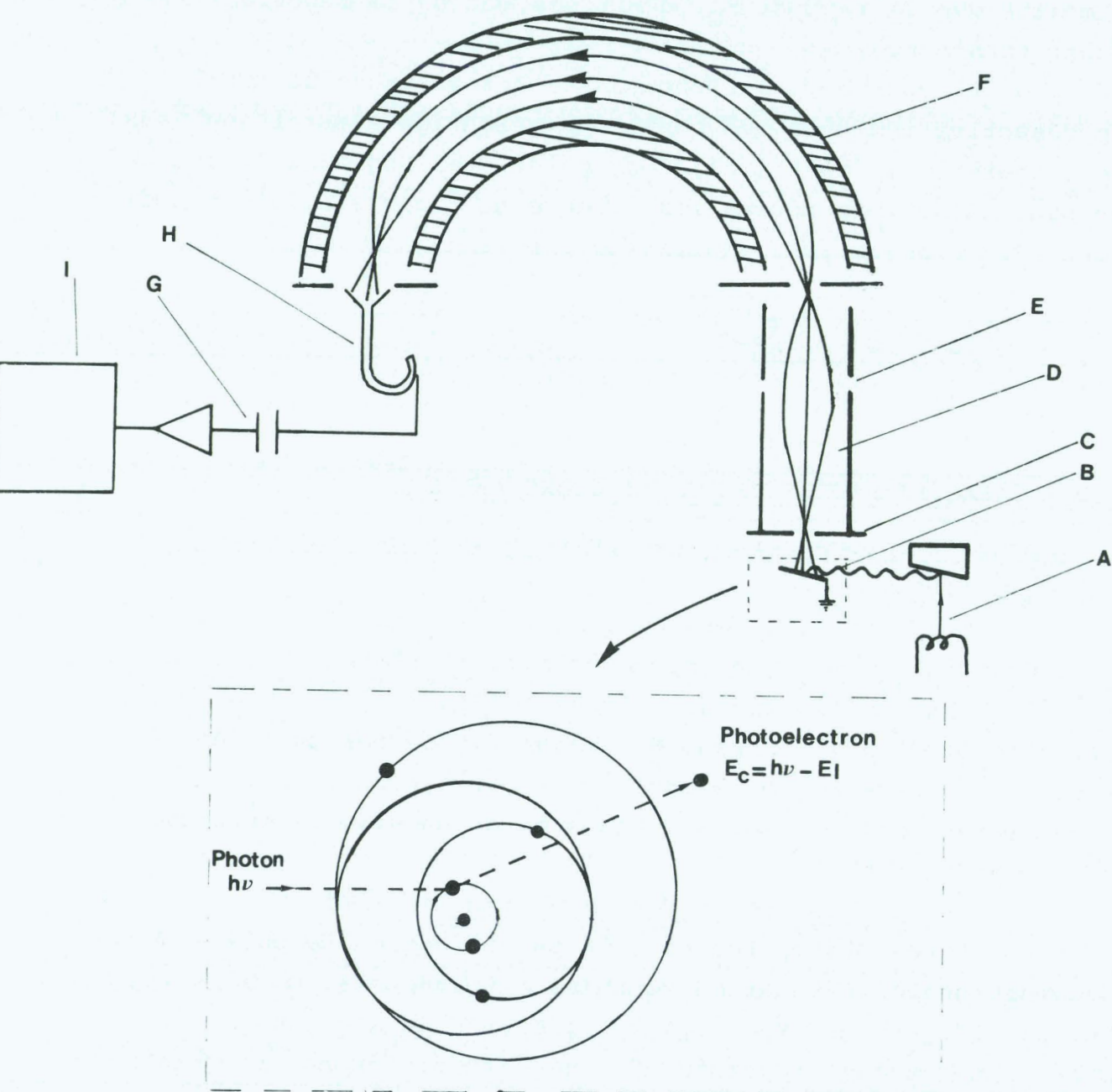


Figure 4 : Schéma simplifié d'un spectrophotomètre E.S.C.A.

A Générateur de rayon X

B Echantillon

C Fente

D Photoélectrons

E Lentille

F Analyseur d'énergie

G Amplificateur et comptage

H Multiplicateur

I Enregistreur

### 1-3 Thermodésorption de l'hydrogène (Ni, Rh, Pt)

A la suite d'une chimisorption d'hydrogène ou d'un titrage  $H_T$  on effectue généralement une thermodésorption de l'hydrogène en montant la température du four de l'ambiante à  $773^\circ K$  à  $20^\circ K \text{ mn}^{-1}$  environ. On enregistre ainsi le spectre de thermodésorption de l'hydrogène.

### 1-4 Chimisorption de l'oxygène à $500^\circ C$ ( $O_C$ )

Après la thermodésorption de l'hydrogène on effectue la chimisorption de l'oxygène à  $773^\circ K$ . Cette chimisorption nous permet de connaître la quantité de métal réduit (Ni, Rh)

Pour certains catalyseurs au rhodium, le métal étant totalement réduit, l'oxydation à  $500^\circ C$  permet d'en déduire la quantité de métal total. En comparant ces valeurs avec les valeurs obtenues par analyse chimique nous avons observé que le rhodium s'oxydait totalement sous forme  $Rh_2O_3$ . Pour les autres catalyseurs, la différence entre la quantité de métal réduit obtenus par le  $O_C$  et l'analyse chimique permet d'obtenir la fraction de métal oxyde donc le taux de réduction.

## 2 - La Spectroscopie S.P.X.

### 2-1 Principe

La spectroscopie de photoélectron consiste à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission d'un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique (rayons X). Les électrons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique  $E_C$  :

$$(1) \quad E_C = h\nu - E_{l_x} - \phi_{sp}$$

$h\nu$  : énergie du photon incident  
 $\phi_{sp}$  : la fonction extraction du spectromètre  
 $E_{l_x}$  : énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément x constituant du matériau

A partir de cette mesure de l'énergie cinétique, on peut accéder à l'énergie de liaison des niveaux électroniques du coeur. La valeur de cette énergie est spécifique de la nature chimique des éléments.

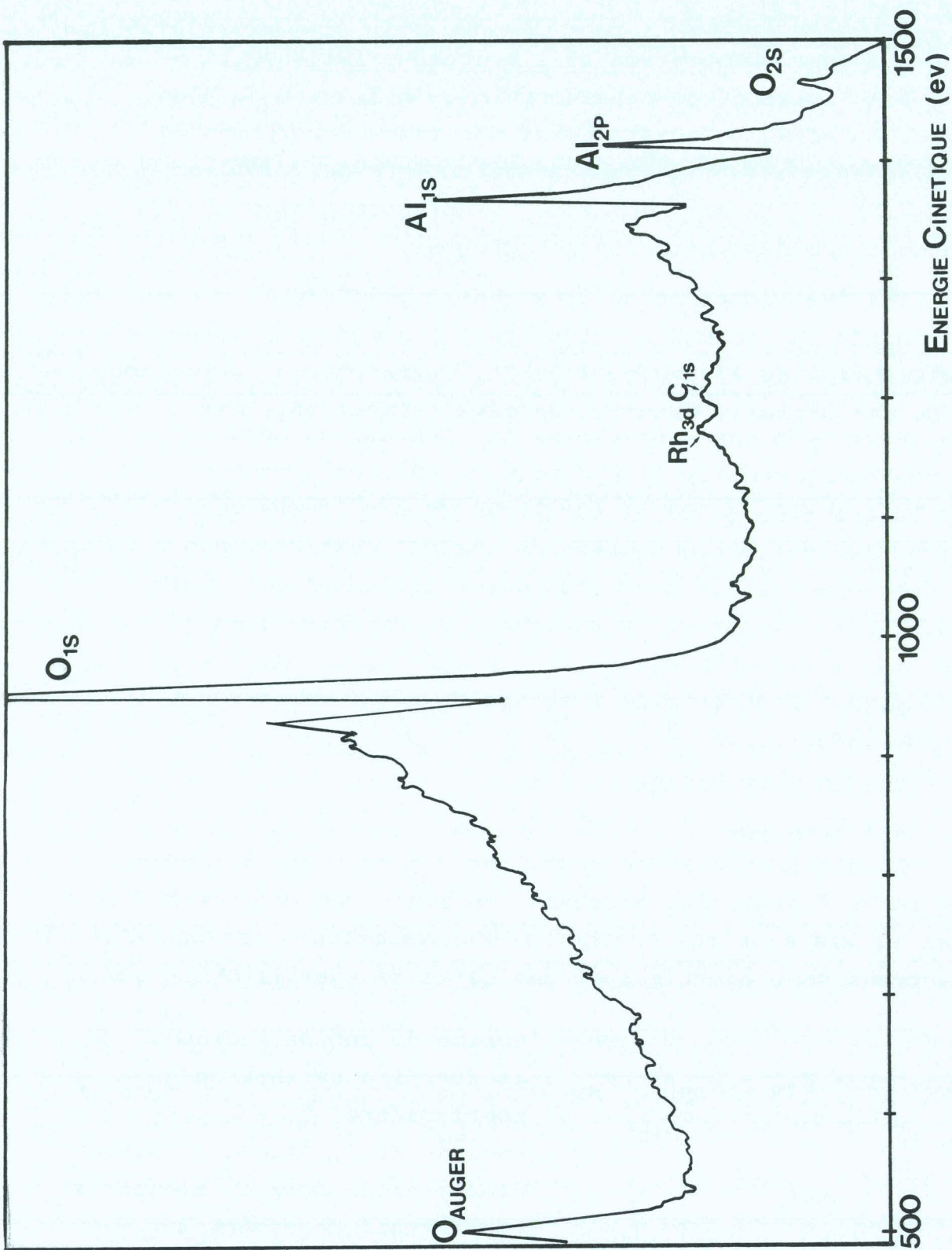


Figure 5 : Spectre photoélectronique dans le domaine des énergies cinétiques 500 - 1500 eV du catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2-2 Appareillage

L'appareillage du type AEI ES 200 B se compose d'une source à rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détecteur et d'acquisition et d'un système de pompage. Le schéma de principe est reporté figure 4.

La source utilisée est la raie  $K\alpha_{1-2}$  de l'alumine ( $h\nu = 1486,6$  eV) et la puissance fournie au canon à rayons X est de 300 watt.

La vide en chambre d'analyse est de l'ordre de  $10^{-8}$  torr.

### 2-3 Mise en oeuvre de l'échantillon

Après broyage dans un mortier en agate, le catalyseur est pressé sur la grille du porte échantillon de la sonde. Ensuite il est réduit puis transféré sous azote dans le spectromètre par l'intermédiaire d'une boîte à gant.

### 2-4 Analyse par S.P.X.

La technique S.P.X. permet d'obtenir des renseignements sur la composition élémentaire de l'échantillon, l'état chimique de ces éléments, l'uniformité ou les gradients de concentration des éléments.

La figure 5 représente le spectre photoélectronique d'un catalyseur  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .

L'énergie de liaison des électrons 1s du carbone sert de référence interne pour le calibrage du spectromètre. Pour les catalyseurs supportés sur alumine on peut utiliser l'énergie 2p de l'alumine comme référence, on vérifie qu'il y a équivalence entre les deux références :  $C_{1s}$  à 285 eV et  $Al_{2p}$  à 74,8 eV.

A partir de la référence  $Al_{2p}$ , on peut déterminer la fonction  $\phi_{sp}$  (1)

$$h\nu - \phi_{sp} = E_{Al_{2p}} + E_{C_{Al_{2p}}} \quad (2)$$

et la relation (1) devient

$$E_{X} = E_{Al_{2p}} + E_{C_{Al_{2p}}} - E_{C_X} \quad (3)$$

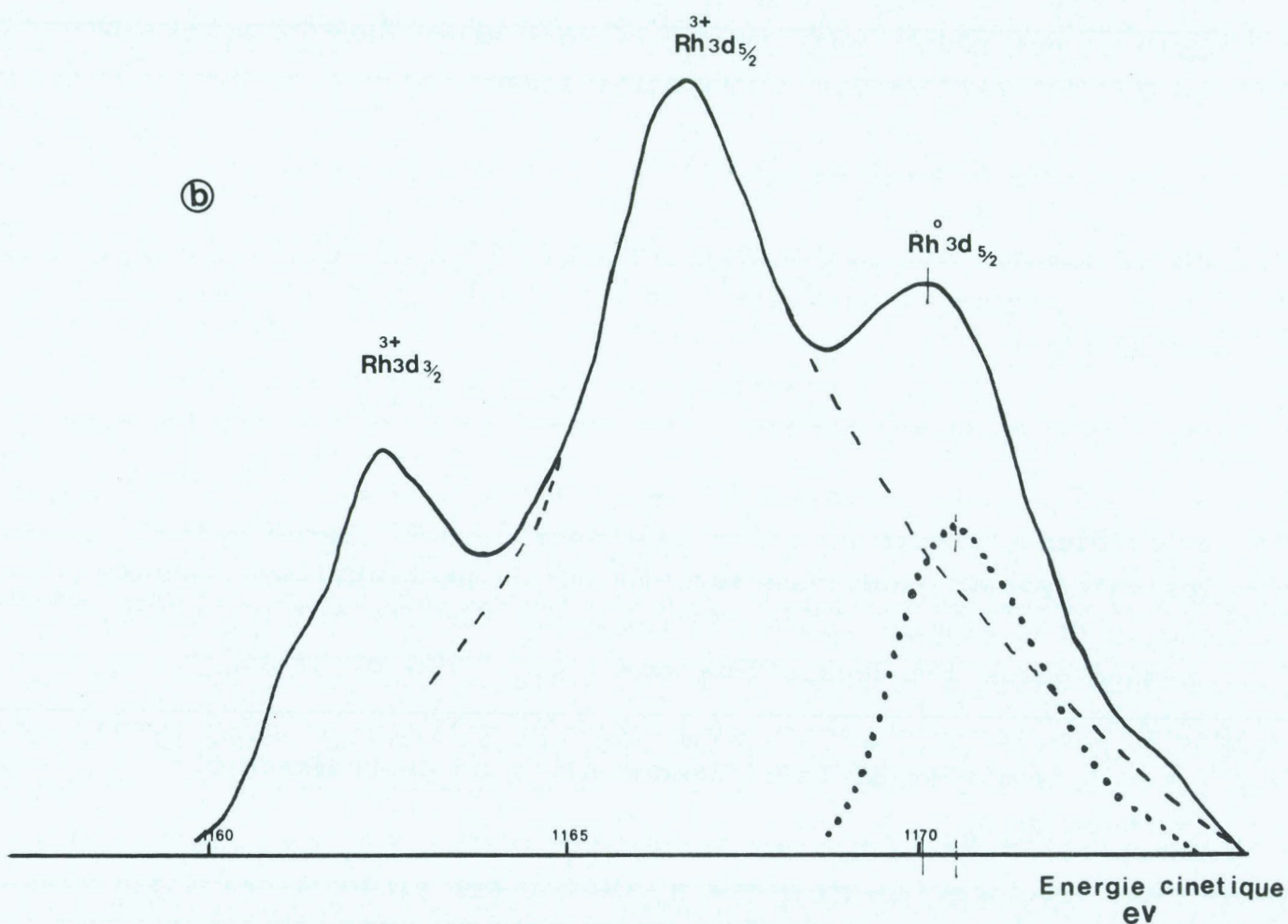
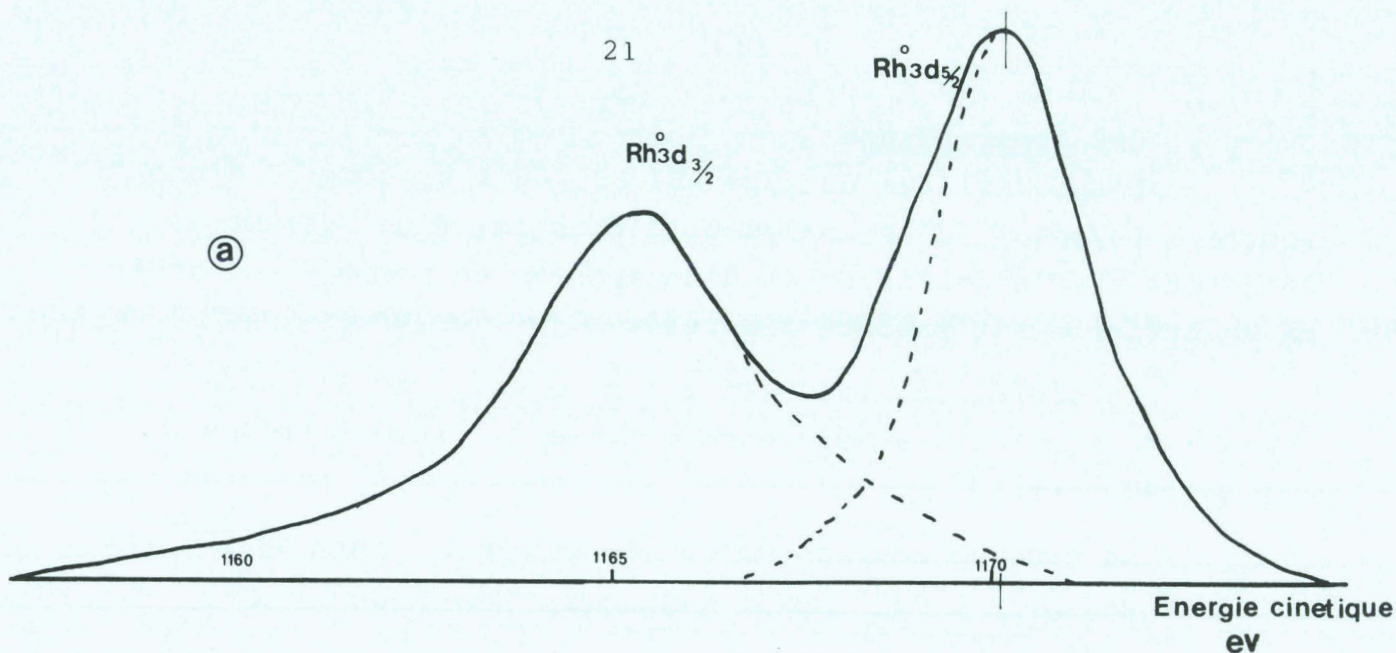


Figure 6 : Mesure de l'énergie cinétique :  $E_{C_{Rh3d}}$

Ⓐ mesure directe : **cas du catalyseur Rh2A120** totalement réduit

Ⓑ mesure faite par déconvolution : **cas du catalyseur Rh2A900** présentant une phase réduite et oxyde

..... déconvolution du pic  $Rh3d_{5/2}^{\circ}$

Nous nous sommes intéressés dans notre étude au niveau 3d du rhodium.

$E_{\text{cAl}_2\text{p}}$  et  $E_{\text{cRh}_3\text{d}}$  étant mesurés dans la même expérience, on peut en déduire l'énergie de liaison  $E_{\text{lRh}_3\text{d}}$ . La valeur  $E_{\text{cRh}_3\text{d}}$  est donnée directement par le spectre (fig 6a) mais dans certaines analyses la présence de deux phases (oxyde et métallique) de rhodium déforme ce spectre ; une déconvolution est alors nécessaire (fig 6b). Les analyses S.P.X. ont été effectuées en deux fois à six mois d'intervalle. Les catalyseurs Rh4A 900 et Rh2A120 ont été caractérisés à chaque fois. Nous avons obtenu un léger écart entre les énergies de liaison des deux séries de mesure et nous en avons tenu compte pour conserver la cohérence des résultats.

#### IV - CARACTERISATION DES CATALYSEURS USES-DOSAGE DU COKE

Le dépôt de coke sur les catalyseurs est analysé par combustion à l'oxygène dans un système dynamique (fig7)

##### 1 - Procédure

Une petite quantité bien précise de catalyseur est placée dans un réacteur logé dans un four. Un débit d'oxygène pur (N 45) est envoyé sur l'échantillon à analyser permettant l'oxydation du carbone lors de la montée en température programmée (la vitesse de chauffe est de l'ordre de 12,5°C/mn). Un piège d'anhydronne, dans la partie inférieure du réacteur permet de retenir l'eau provenant de la combustion du coke. Le CO<sub>2</sub> produit et le O<sub>2</sub> en excès sont injectés périodiquement toutes les minutes dans un chromatographe muni d'un détecteur à catharomètre.

##### 2 - Analyse

La quantité de coke est déterminée par l'intégration de l'enveloppe des pics relatifs au volume de CO<sub>2</sub> dégagé ( $V_{\text{CO}_2} = S \cdot \text{débit O}_2 \cdot K$ , avec K : constante d'étalonnage, S : surface<sup>2</sup> de l'enveloppe en cm<sup>2</sup>) qui peut être relié au pourcentage de carbone déposé sur le catalyseur par la relation :

$$\% \text{ C} = V_{\text{CO}_2} \cdot \frac{273}{293} \cdot \frac{1}{22400} \cdot 12 \cdot \frac{1}{m} \cdot 100$$

m étant la masse de l'échantillon à analyser exprimée en gramme.

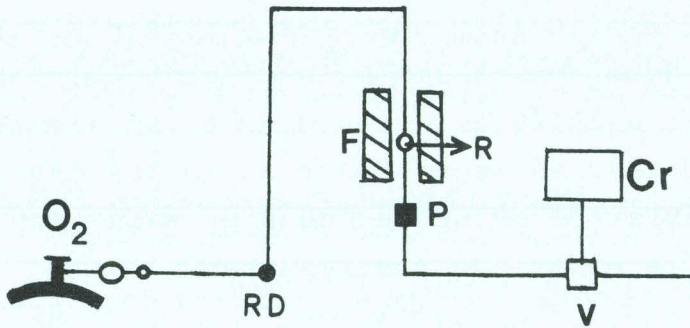


FIGURE (7) : Dispositif expérimental d'analyse du carbone par chromatographie

Cr : chromatographe

F : four

P : piège à anhydride

R : réacteur

R.D: régulation de débit

V : vanne à injection automatique



BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. MILOUDI  
Thèse POITIERS 1982

PARCIE A

LES CATACTSEURS

CHAPITRE 1 : LES CATALYSEURS-CARACTERISATIONS PAR  
 CHIMISORPTION, TITRAGES ET SPECTROSCOPIE  
 DES PHOTOELECTRONS X

Les catalyseurs utilisés dans le présent travail ont été caractérisés par leur dispersion  $D_o$  et par le taux de réduction du précurseur métallique R. Dans la plupart des cas, les valeurs de  $D_o$  ont été obtenues par chimisorption de l'hydrogène à 25°C ou par titrages ( $O_T$  : titrage, par l'oxygène, de l'hydrogène chimisorbé, et  $H_T$  : titrage, par l'hydrogène, de l'oxygène chimisorbé). Le taux de réduction est obtenu par la prise d'oxygène à haute température en supposant une stoechiométrie  $O/Ni = 1$  pour l'oxyde de nickel et  $O/Rh = 1,5$  pour l'oxyde de rhodium. La spectroscopie de photoélectrons X a permis de donner une image plus précise de l'état de surface des catalyseurs  $Rh-Al_2O_3$ .

I - Catalyseurs au Rhodium

I-1 Chimisorptions et titrages

a - Résultats antérieurs

Il nous a paru intéressant de classer les différents résultats reportés récemment dans la littérature concernant des catalyseurs au rhodium par chimisorption de gaz. L'analyse bibliographique est consignée dans le tableau A-1. La plupart des auteurs s'accordent à donner la stoechiométrie  $H/Rh_s = 1$  pour la chimisorption de l'hydrogène. Par contre, la stoechiométrie de la chimisorption de l'oxygène reste un sujet de controverse :  $O/Rh_s$  varie, selon les auteurs de 1 (et parfois moins) à 1,5. A partir des travaux effectués dans le Laboratoire, nous avons choisi la stoechiométrie 1,5 qui semble s'appliquer dans la majeure partie des cas (catalyseurs non contaminés par du soufre contenant moins de 5% métal et de dispersion supérieure à 20-30%)

TABLEAU A-1 : Données bibliographiques sur la caractérisation  
des catalyseurs au rhodium

Référence Nature du  
catalyseur

- (1) Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . Adsorption de H<sub>2</sub> :  
la quantité chimisorbée diminue avec  
la température (de - 80° à 600°C)  
. Adsorption de O<sub>2</sub> :  
-Entre -80 et 200°C la stoechiométrie est  
relativement constante.  
-Entre 200°C et 500°C, oxydation dans la  
masse du rhodium  
-Pour des températures > 500°C, l'oxydation  
du rhodium en Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est totale  
. La vitesse d'adsorption de O<sub>2</sub> pendant la  
phase d'oxydation augmente avec la dimi-  
nution de taille de particule.
- (2) Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . Stoechiométrie des réactions de chimi-  
sorption de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>  

$$H_C \quad Rh_S + 1/2 H_2 \rightarrow Rh_S H$$

$$O_C \quad Rh_S + 3/4 O_2 \rightarrow Rh_S^{O_{1,5}}$$
. Stoechiométrie des réactions de titration  
titrage de l'oxygène chimisorbé par H<sub>2</sub> : H<sub>T</sub>  

$$Rh_S^{O_{1,5}} + 2 H_2 \rightarrow Rh_S H + 1,5 H_2 O$$
titrage de l'hydrogène chimisorbé par O<sub>2</sub> : O<sub>T</sub>  

$$Rh_S H + O_2 \rightarrow Rh_S^{O_{1,5}} + 1/2 H_2 O$$
. Lors de titrages répétées, la formation  
d'eau bloque, par adsorption dissociative,  
les sites métalliques d'où une diminution  
de H<sub>T</sub> et O<sub>T</sub>
- (3) Le rapport O/Rh<sub>S</sub> varie de 1 à 1,5 selon la  
température et la teneur en métal

- (4) Chimisorption dissociative de l'hydrogène avec  $H/Rh_S = 1$
- (5) . A 25°C  $H/Rh_S$  et  $O/Rh_S = 1$  quelle que soit la dispersion mais le rapport  $O/Rh_S$  est très sensible à la température et on aurait  $O/Rh_S = 1,5$  à 110°C
- . La surface spécifique du rhodium varie suivant les conditions de préparation: teneur en métal, température de réduction, nature du sel précurseur.
- . La présence d'eau, pendant les prétraitements à température élevée, augmente l'effet de frittage.
- (6) Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . Deux phénomènes concourent à diminuer la surface accessible :
- l'interaction entre l'oxyde de rhodium et le support,
  - le frittage des particules
- . Une température de calcination > 600°C induit une interaction rhodium-support qui provoque la migration des ions Rh<sup>3+</sup> dans l'alumine. Cette phase de rhodium n'est pas réductible au dessous de 500°C
- . La migration des ions Rh<sup>3+</sup> augmente avec une diminution de taille de particule.
- . Un catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersé qui n'a pas subi un traitement de calcination à des T > à 600°C est facilement réductible. (Pas d'interaction forte avec le support).
- . Stoechiométrie H<sub>T</sub>
- $$RhO_{1,5} + \frac{3+x}{2} H_2 \longrightarrow Rh_S H_x + 3/2 H_2O$$
- x dépend de la T° et vaut environ 1 entre 106 et 268°C.
- (7) . Le frittage des particules commence entre 500°C et 600°C et est plus accentué avec O<sub>2</sub> qu'avec H<sub>2</sub>.

Les valeurs que nous avons obtenues sont en accord avec les travaux de PARYCZAK *et al* (2) et de YAO *et al* (6) décrits dans le tableau A-1.

#### b - Catalyseurs standards

La première série de catalyseurs comprend des échantillons en extrudés de 1,2 mm qui ont subi un traitement standard à 500°C. Il s'agit de deux catalyseurs à 0,6 et 5% Rh sur alumine  $\gamma$  qui seront utilisés dans l'étude du vaporeformage du méthyl-naphtalène (partie B). Le troisième échantillon est un catalyseur à 0,6 % Rh déposé sur alumine  $\gamma$  imprégnée d'ions sulfate. La réduction de ce catalyseur conduit à une sulfuration partielle de la phase métallique (environ 50%), avec un recouvrement en soufre pratiquement homogène (9). Cet échantillon sert de standard de catalyseur sulfuré.

La série comprend enfin un catalyseur Rh-SiO<sub>2</sub> qui permettra d'étudier l'effet de support en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène sur rhodium.

Les caractéristiques des catalyseurs sont reportées dans le tableau A-2

TABLEAU A-2 : Série standard de catalyseurs au rhodium

| Catalyseur | Support   | Teneur en métal | Taux de Réduction R% <sup>a</sup> | Dispersion D <sub>O</sub> <sup>a</sup> % |
|------------|---|-----------------|-----------------------------------|--|
| Rh5A       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4,82            | 100                               | 63                                       |
| RhA        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,57            | 100                               | 72                                       |
| RhSOA      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>+ 0,05%SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | 0,61            | 100                               | 34 <sup>b</sup>                          |
| RhP        | SiO <sub>2</sub>  | 0,6             | 100                               | 42                                       |

<sup>a</sup> après réduction sous H<sub>2</sub> et dégazage sous Ar à 500°C

<sup>b</sup> d'après la chimisorption d'hydrogène. La taille de particule est identique à celle de RhA mais la moitié de la surface est recouverte de soufre.

TABLEAU A-3 : Caractéristiques de la série à température de calcination variable

| Catalyseur*<br>taille de grain<br>0,15<Ø<0,3mm | Temperature<br>de calcination<br>°C | H <sub>C</sub><br>μmole/g | O <sub>T</sub><br>μmole/g | H <sub>T60</sub><br>μmole/g | O <sub>C500</sub><br>μmole/g | Teneur en<br>métal réduit<br>% | Taux de<br>réduction<br>% | D <sub>O</sub> % |
|--|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------|
| Rh2A120  | séché 120                           | 139,5                     | 252,6                     | 522,5                       | 271,7                        | 1,86                           | 100                       | 70               |
| <sup>1</sup> Rh2A450                           | 450                                 | 149,8                     | 260,4                     | 522,8                       | 280,1                        | 1,85                           | 100                       | 72,5             |
| <sup>1</sup> Rh2A650                           | 650                                 | 102,1                     | 177,9                     | 385,6                       | 247,7                        | 1,70                           | 91                        | 54               |
| <sup>1</sup> Rh2A700                           | 700                                 | 54,9                      | 105,7                     | 225,7                       | 170,4                        | 1,17                           | 63                        | 46,5             |
| <sup>1</sup> Rh2A800                           | 800                                 | 8,9                       | 29,1                      | 64,9                        | 70,4                         | 0,48                           | 26                        | 31               |
| <sup>1</sup> Rh2A900                           | 900                                 | 8,2                       | 21,5                      | 58,5                        | 58,6                         | 0,40                           | 22                        | 27,5             |
| <sup>2</sup> Rh2A800H                          | 800                                 |                           | 28,7                      | 79,7                        | 93,8                         | 0,64                           | 34                        | 23,0             |

\* Le support alumine a été prétraité sous air à 950°C pendant 36 heures pour éliminer l'influence d'un frittage ultérieur du support pendant les traitements à haute température

1 Les catalyseurs ont été calcinés pendant 3 heures à 450°C puis à température T

2 Catalyseur Rh2A800 réduit à 800°C pendant 5 heures

x Avant caractérisation les catalyseurs ont été réduits à 500°C pendant 14 heures.

### c - Effet de la température de calcination

Une série d'échantillons à 2% Rh (taille de grain 0,15-0,3 mm) a été préparée en faisant varier la température de calcination. La température de réduction est uniformément fixée à 500°C sauf pour l'échantillon Rh2A800H où elle est de 800°C. Les caractéristiques de la série sont reportées dans le tableau A-3. La figure A-1 met en évidence l'évolution brutale des caractéristiques de la série dans l'intervalle 600-800°C.

Pour  $T_{\text{Ox}} < 550^\circ\text{C}$ , le métal est totalement réductible et il est de plus très bien dispersé.

Pour  $T_{\text{Ox}} > 550^\circ\text{C}$ , dispersion et taux de réduction diminuent simultanément. Au delà de 800°C, le catalyseur se stabilise et il n'y a pratiquement plus de variations. Le traitement oxydant a donc une double conséquence : il augmente la taille de particules par frittage et il induit la formation d'une nouvelle phase de rhodium non réductible à 500°C. Ce phénomène est à rapprocher de la formation de la phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  dans les catalyseurs Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9 et références citées). Néanmoins dans le cas du rhodium la nouvelle phase, déjà signalée par YAO *et al*, ne semble pas avoir de composition ni de structure bien définies. Il est vraisemblable qu'il s'agisse d'une migration d'ions  $\text{Rh}^{3+}$  à l'intérieur de la matrice alumine. Dans la suite, nous nommerons cette phase, la "phase oxyde diffuse".

Dans l'ensemble, la présence d'une phase non réduite modifie peu les stoechiométries de titrage. On note toutefois, pour les échantillons Rh2A800 et Rh2A900, une assez faible valeur de  $H_C$  par rapport aux valeurs correspondantes de  $O_T$  et de  $H_T$ . Ce comportement est à rapprocher de celui des catalyseurs Rh/ $\text{TiO}_2$  et pourrait donc être le signe d'une interaction forte métal/oxyde. Dans le cas présent, il s'agirait d'une interaction  $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{3+}$  qui pourrait donc modifier les propriétés chimisorptives de la particule de métal.

La réduction à 800°C du catalyseur Rh2A800 (échantillon noté Rh2A800H) augmente très légèrement la reductibilité de la phase oxyde mais augmente également le frittage. Il est probable que la réduction à haute température parvienne à réduire une couche superficielle de la phase oxyde diffuse.



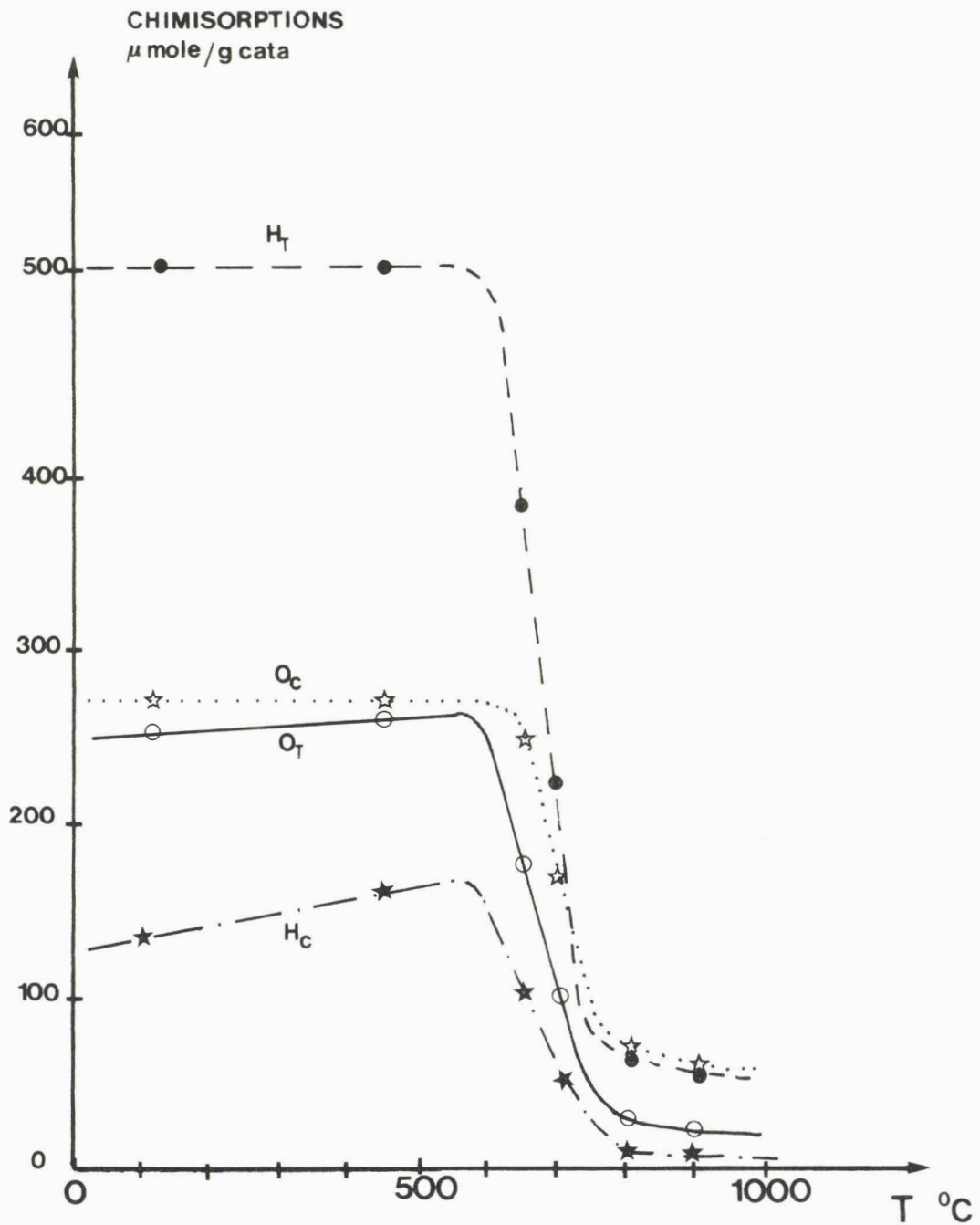


Figure A-1 : Evolution de la quantité de gaz chimisorbé en fonction de la température de calcination du catalyseur Rh2A

Les atomes de métal ainsi réduits coalescent avec les particules déjà existantes pour former des particules de taille plus élevée.

En conclusion :

- (i) pour une température de calcination inférieure à 550°C, il n'y a pas d'interaction métal-support. Le rhodium est totalement réductible et on obtient en général une dispersion élevée.
- (ii) pour une température de calcination supérieure à 550°C, au phénomène classique de frittage se superpose un phénomène de migration d'ion  $Rh^{3+}$  dans la matrice alumine formant ainsi une phase irréductible à 500°C dite "phase oxyde diffuse".

d - Effet de la température de réduction

Un échantillon à 4% Rh (taille de grain 0,15-0,3mm) a été calciné à 450°C puis soumis à des températures de réduction variables. Les caractéristiques de la série sont reportées dans le tableau A-4

TABLEAU A-4 Caractérisation des catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à taux de réduction variable

| Catalyseur<br>taille de grain<br>0,15 < $\phi$ < 0,3mm | %<br>métal | Taux de<br>réduction | H <sub>c</sub><br>mole/g | O <sub>T</sub><br>mole/g | H <sub>T</sub><br>mole/g | O <sub>C</sub> (500)<br>mole/g | D <sub>O<sub>T</sub></sub> |
|--|------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Rh4A 500H  | 3,34       | 100                  | 229,6                    | 360,9                    | 592,6                    | 486,8                          | 55,5                       |
| Rh4A 800H  | 3,58       | 100                  | 136,5                    | 240                      | 471                      | 521,8                          | 34,5                       |
| Rh4A 900H  | 3,68       | 100                  | 108,3                    | 178,25                   | 376,4                    | 536,5                          | 25                         |

Avant imprégnation, le support alumine est préalablement réduit à 1000°C pour éviter toute contamination ultérieure par le soufre. Les trois échantillons sont calcinés et réduits uniformément à 500°C puis ils subissent une réduction

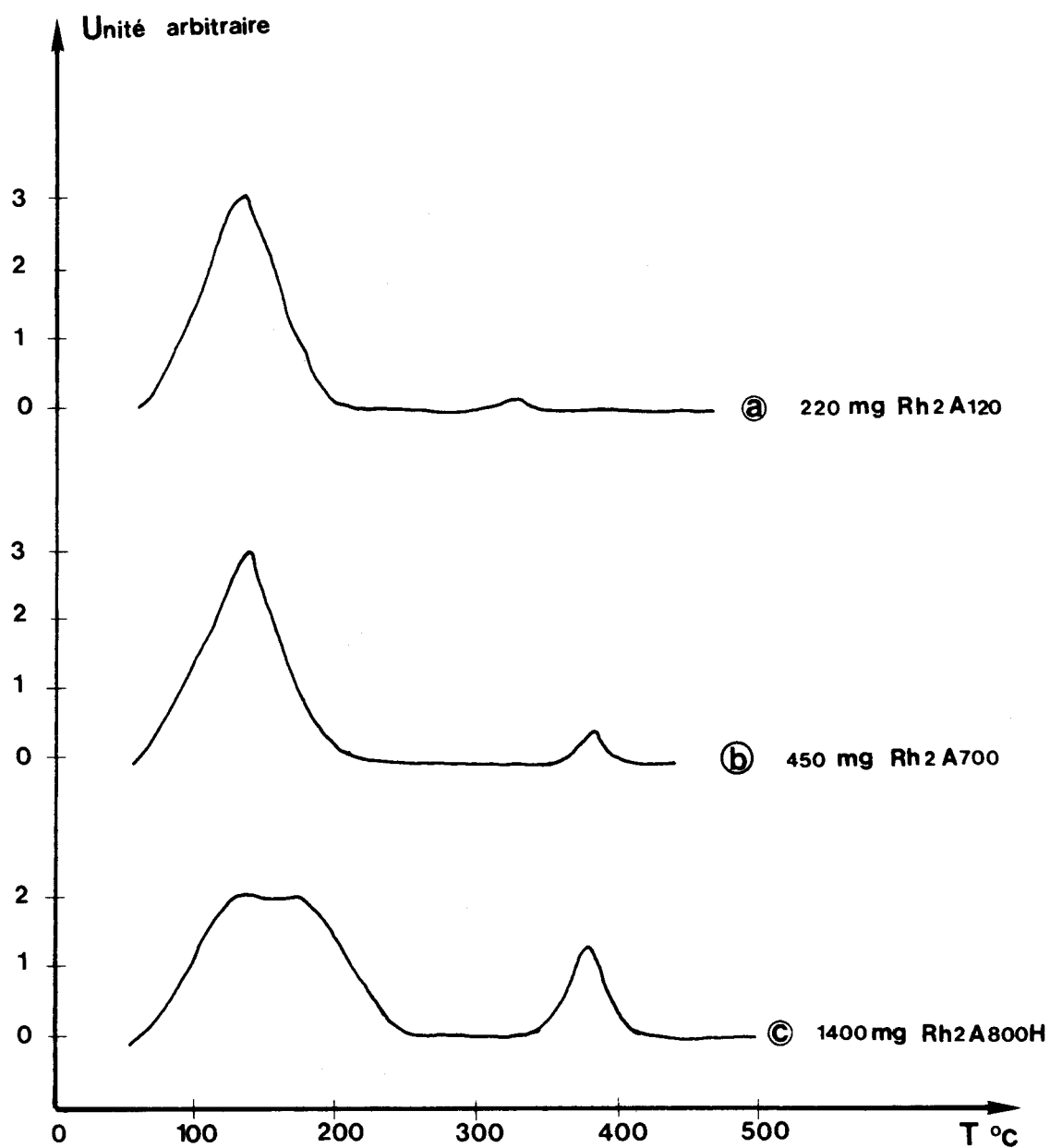


Figure A-2 : Profils de thermodésorption

Ⓐ Rh2A 120

Ⓑ Rh2A 700

Ⓒ Rh2A 800H

supplémentaire de 3h à la température T (500, 800 ou 900°C). Avant caractérisation, chaque échantillon est reréduit 14h à 500°C.

Le traitement sous H<sub>2</sub> à haute température conduit à une augmentation très nette de la taille de particule. Néanmoins, le rhodium reste sous forme facilement réductible ce qui montre qu'il n'y a pas diffusion de l'élément sous forme métallique.

### I-2 Thermodésorption en température programmée

Dans un échantillon Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> totalement réduit, les spectres de thermodésorption présentent des caractéristiques tout à fait analogues à celles des catalyseurs Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8)

- (i) si la chimisorption a lieu à haute température (réduction à 500°C et refroidissement sous H<sub>2</sub>) le spectre comporte un pic très net à 110-130°C et un large pic diffus au delà de 250°C-300°C sans maximum très prononcé. Le premier pic est attribué à l'hydrogène chimisorbé sur le métal et le second à l'hydrogène chimisorbé sur le support par spillover à 500°C.
- (ii) si la chimisorption a lieu à l'ambiante (réduction à 500°C, dégazage et refroidissement sous Ar, réadsorption de l'hydrogène à l'ambiante), le spectre de thermodésorption ne comprend plus que le premier pic.

Dans cette étude nous avons cherché à savoir si les différents traitements préalables à haute température et notamment la présence de la phase oxyde diffuse pouvaient modifier sensiblement les profils de thermodésorption. Nous nous sommes placés dans le deuxième cas (chimisorption à température ambiante) qui conduit aux spectres les plus simples. Les résultats sont reportés sur la figure A-2. Le profil @ est tout à fait caractéristique d'un échantillon totalement réduit (pic support à peine perceptible). Nous constatons par contre que la présence d'une phase non réduite modifie très nettement le spectre en renforçant le pic haute température. Un résultat tout à fait analogue a été enregistré sur Rh/TiO<sub>2</sub> ; ce résultat semble donc être, à nouveau caractéristique d'une interaction forte métal-support.

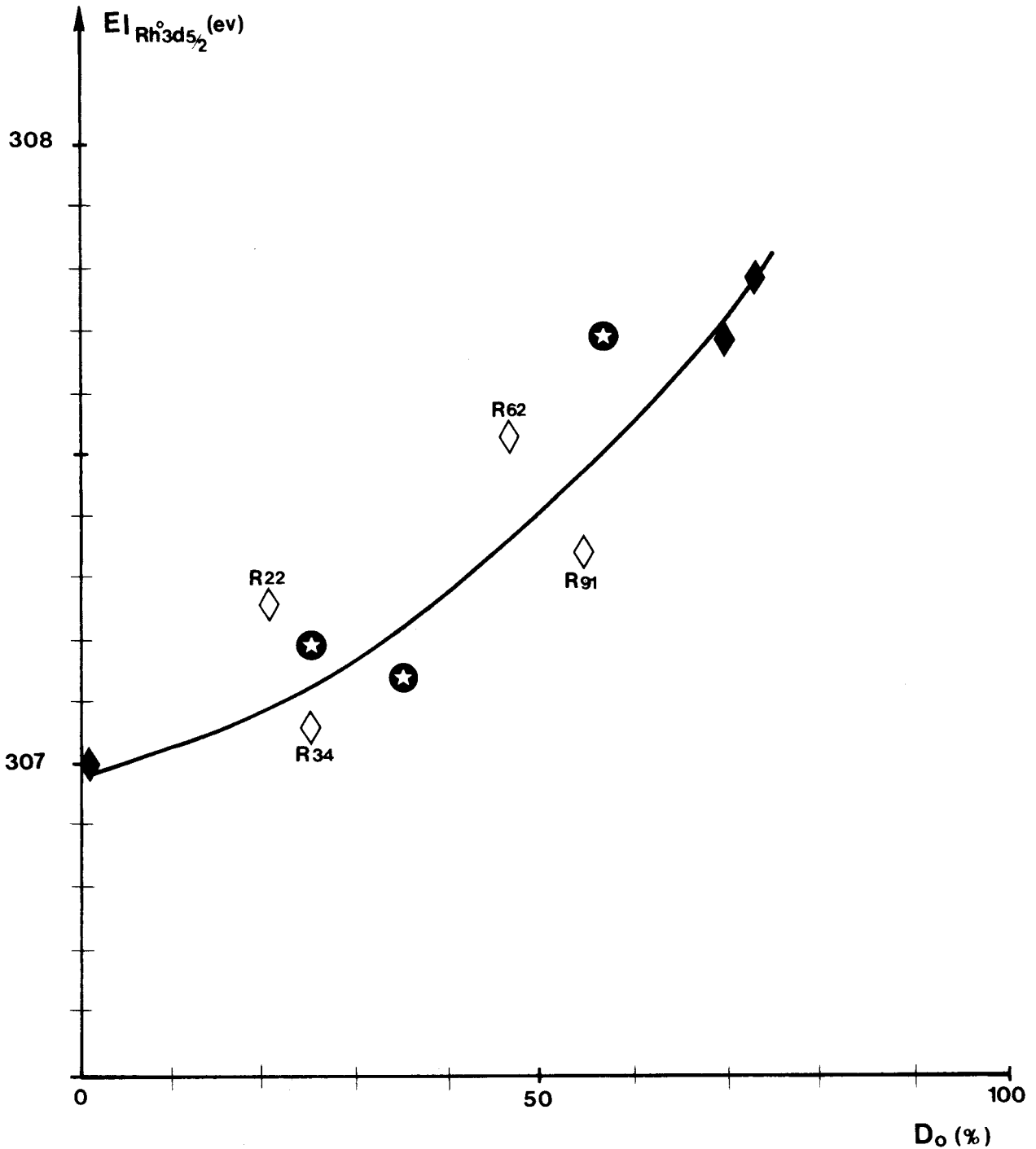


Figure A-3a : Variation des énergies de liaison des niveaux  $Rh^{3d_{5/2}}$  en fonction de la dispersion

$\blacklozenge$  2% Rh  $\star$  4% Rh . Taux de réduction 100%

$\diamond$  2% Rh taux de réduction variable (indiqué sur le point correspondant)

La courbe © représente le profil de thermodésorption du catalyseur Rh2A800H qui a subi à la fois un traitement oxydant et un traitement réducteur à haute température. Le grandissement du profil (1400 mg d'échantillon) montre que le pic haute température n'est pas sensiblement modifié. Par contre le pic basse température se dédouble ce qui est l'indication de la présence sur le métal de deux types de sites (au moins) pour lesquels les énergies de désorption de l'hydrogène seraient suffisamment distinctes. Il pourrait s'agir d'un facettage des particules de rhodium conduisant à l'exposition de faces d'indices différents.

### I-3 Caractérisation par S.P.X.

L'état du rhodium dans les catalyseurs à 2% et à 4% Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudié par Spectrométrie de photoélectrons X de façon à mettre en évidence la phase non réduite ainsi qu'une éventuelle interaction métal-support qui pourrait être décelée par la variation de l'énergie des niveaux 3d du rhodium métallique.

#### a- Déplacement chimique en fonction de la dispersion

Parmi les deux séries de catalyseurs, nous avons sélectionné ceux qui, à taux de réduction constant (100%), ont une dispersion variable. Nous avons reporté dans le tableau A-5 les énergies de liaison du doublet 3d dans les atomes de rhodium. La figure A-3 montre l'évolution de l'énergie de liaison du niveau 3d 5/2 en fonction de la dispersion du catalyseur.

L'incertitude sur une mesure de l'énergie de liaison est de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV. Nous pouvons donc conclure que E<sub>L</sub> augmente de façon significative avec la dispersion du catalyseur. Nous avons en effet un écart de 0,6 à 0,7 eV entre l'échantillon le mieux dispersé (72,5%) et celui qui est le moins bien dispersé (25%). Un résultat analogue a été obtenu par HUIZINGA (10) sur Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et par ROUCO et HALLER (11) sur Rh-SiO<sub>2</sub>.

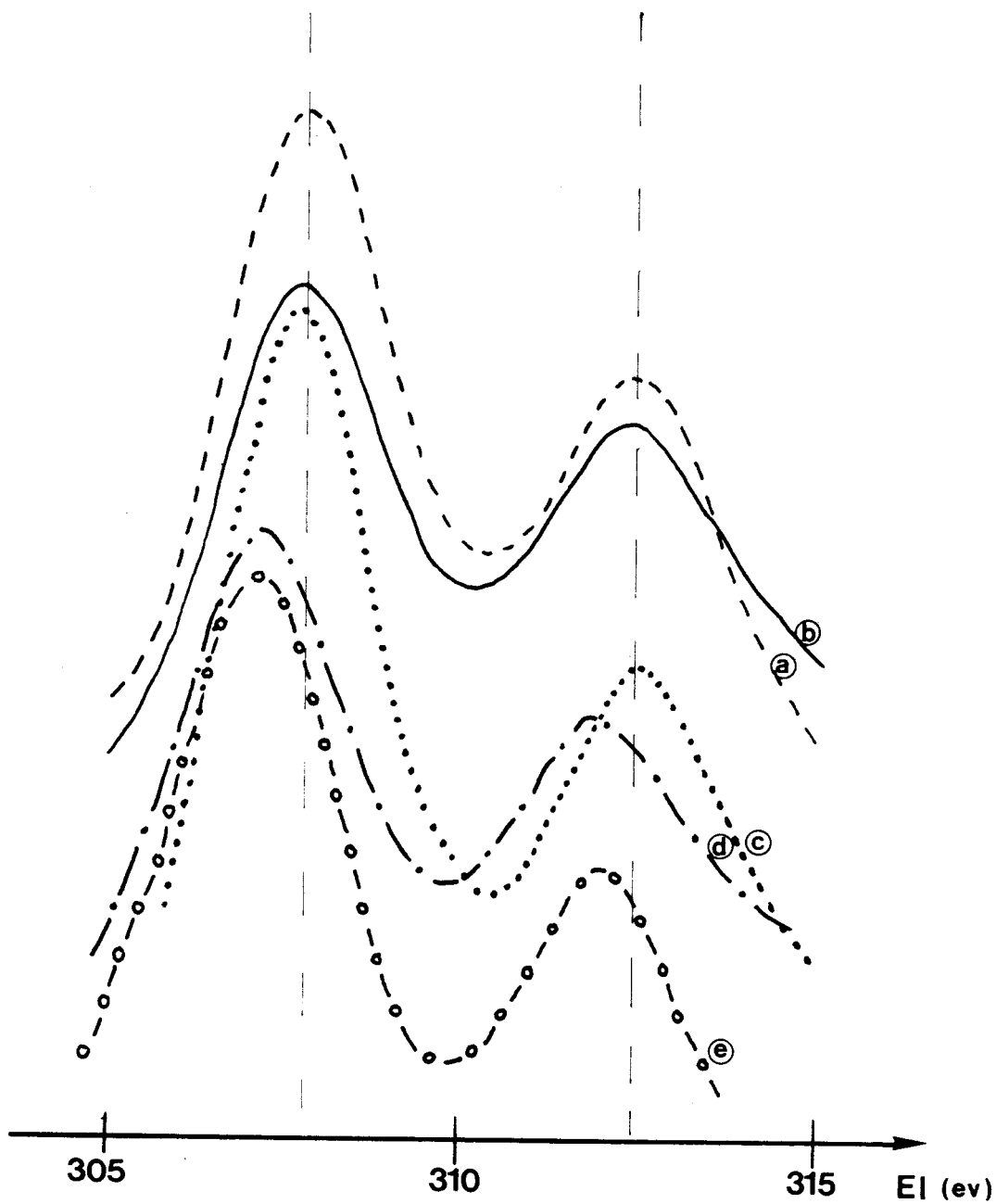


Figure A-3b : Evolution de l'énergie de liaison du niveau 3d 5/2 et 3d 3/2 en fonction de la dispersion du catalyseur

|               |                       |
|---------------|-----------------------|
| a - Rh2A 450  | $D_{\circ} = 72,5 \%$ |
| b - Rh2A 120  | $D_{\circ} = 70 \%$   |
| c - Rh4A 500H | $D_{\circ} = 56 \%$   |
| d - Rh4A 800H | $D_{\circ} = 34,5 \%$ |
| e - Rh4A 900H | $D_{\circ} = 25 \%$   |

TABLEAU A-5 : Caractéristiques SPX des niveaux d'énergie du Rhodium dans les catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> totalement réduit (R = 100 %)

| Catalyseur | D <sub>O</sub> % | E <sub>L</sub> Rh <sup>o</sup> 3d <sub>5/2</sub><br>(eV) | E <sub>L</sub> Rh <sup>o</sup> 3d <sub>3/2</sub><br>(eV) |
|------------|------------------|--|--|
| Rh2A 450   | 72,5             | 307,8  | 312,35   |
| Rh2A 120   | 70               | 307,7  | 312,45   |
| Rh4A 500H  | 56               | 307,7  | 312,5  |
| Rh4A 800H  | 34,5             | 307,15   | 311,85   |
| Rh4A 900H  | 25               | 307,2  | 311,9  |

Le fait est donc général et ne semble pas dépendre du support utilisé. Nous reviendrons sur les interprétations possibles à donner aux variations de l'énergie de liaison.

b - Déplacement chimique en fonction du taux de réduction

Les résultats sont reportés dans le tableau A-6



TABLEAU A-6

| Catalyseur | R%  | D <sub>O</sub> % | E <sub>L</sub> Rh <sup>0</sup> 3d (eV) |        | E <sub>L</sub> Rh <sup>3+</sup> 3d (eV) |        |
|------------|-----|------------------|--|--------|---|--------|
|            |     |                  | 5/2                                    | 3/2    | 5/2                                     | 3/2    |
| Rh4A 900H  | 100 | 25               | 307,2                                  | 311,9  | -                                       | -      |
| Rh2A 800H  | 34  | 23               | 307,05                                 | 311,8  | Trace d'une phase oxyde non repérable   |        |
| Rh2A 900   | 22  | 27,5             | 307,25                                 | 311,9  | 310,2                                   | 314,9  |
| Rh2A 700   | 62  | 46,5             | 307,55                                 | 312,15 | 311,25                                  | 315,95 |
| Rh2A 650   | 91  | 54               | 307,35                                 | 312,05 | 310,75                                  | 315,35 |

La spectroscopie SPX ne démontre pas d'effet significatif du taux de réduction sur l'énergie de liaison du rhodium (variation inférieure à 0,1 - 0,2 eV). Il convient de noter cependant que, par SPX, il est parfois difficile de mettre en évidence la phase oxyde. C'est le cas notamment du catalyseur Rh2A800H pour lequel les photopics Rh<sup>3+</sup> ont pratiquement disparu. Une étude par microscopie électronique du catalyseur Rh2A 800 (12) montre que les particules de métal sont entourées d'un halo circulaire qui pourrait correspondre à la trace en surface de la phase oxyde diffuse entourant la particule réduite. Par reréduction à 800°C, la phase oxyde diffuse disparaît de la surface (figure A-4). Nous pouvons avoir soit une oblitération de la phase oxyde par la particule métallique (voie 1) soit une encapsulation de l'oxyde dans le support après une réduction pelliculaire (voie 2).

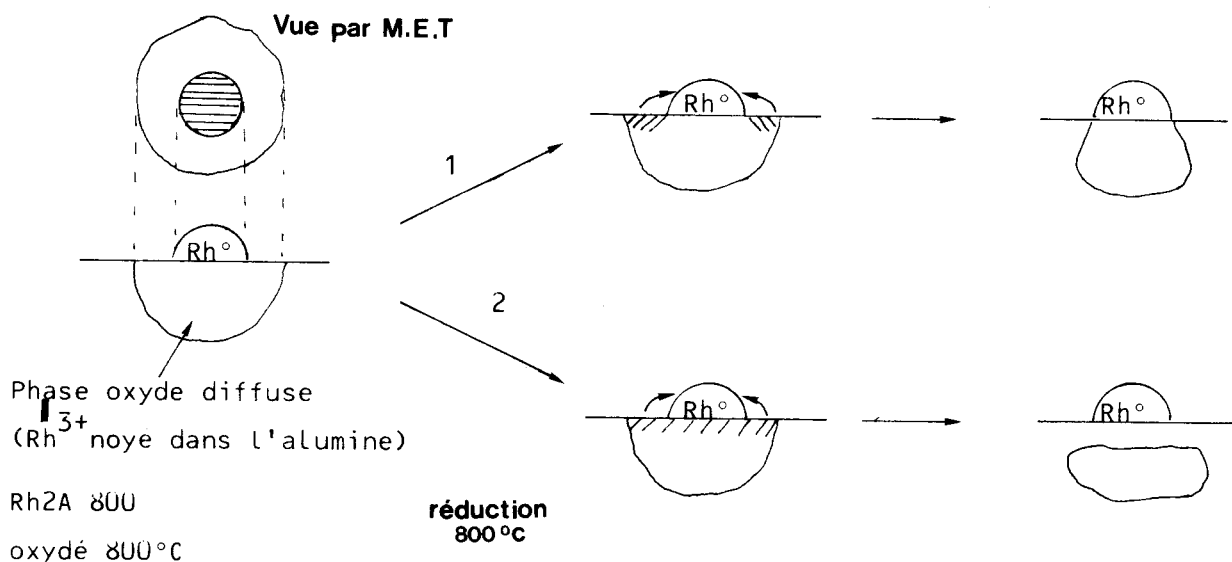


Figure A-4 : Modèle de catalyseur Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 800°C puis réduit à 800°C

### c - Discussion

D'après ANTOSHIN et al (13), le déplacement de l'énergie de liaison des électrons dans les catalyseurs dispersés peut résulter :

- du caractère électro-déficient des petites particules par modification du niveau de Fermi des atomes de métal,
- d'un transfert de charge du métal au support
- d'un effet de charge dû au support : le rayonnement X crée dans le matériau isolant (le support) des lacunes induisant un champ électrique qui peut perturber l'émission des photoélectrons provenant du métal. Cette perturbation serait plus importante pour les petites particules. La contribution due à l'effet de charge est prise en compte par la mesure de l'énergie cinétique d'un élément de référence (Al ou C) dans chaque essai.
- d'un effet de relaxation de l'atome : le temps de relaxation est plus élevé dans les petites particules car les atomes sont plus isolés. Les électrons des niveaux du coeur seront émis avec une énergie cinétique plus faible et auront donc une énergie de liaison plus élevée.

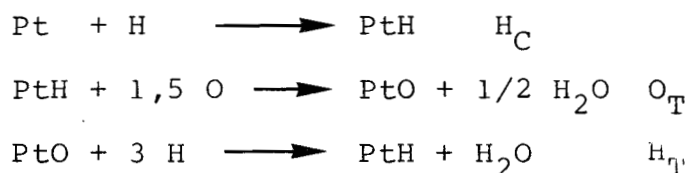
Il n'est pas possible de conclure avec certitude au caractère électrodéficient des petites particules ; néanmoins cette hypothèse demeure très plausible. Dans le cas des échantillons  $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$  présentant une phase de rhodium non réduite, la spectroscopie de photoelectrons X ne décèle aucune perturbation du spectre des atomes de métal. Ces résultats seront confrontés aux variations des propriétés catalytiques des échantillons (cf Partie C)

## II - Catalyseurs au platine et au nickel

### a) Platine : Pt5A

|                          | $\mu\text{mole g}^{-1}$ | H ou O/Pt | Dispersion% |
|--------------------------|-------------------------|-----------|-------------|
| HC                       | 213,3                   | 0,956     |             |
| $\text{H}_{\text{Crev}}$ | 22,7                    | 0,102     |             |
| $\text{H}_{\text{C}}$    | 190,6                   | 0,854     | 85,4        |
| $\text{O}_{\text{T}}$    | 242,3                   | 1,087     | 72,5        |
| $\text{H}_{\text{T}}$    | 518,6                   | 2,325     | 77,5        |

Les dispersions sont calculées d'après les stoechiométries suivantes :



On constate qu'il y a un léger décalage des valeurs par rapport aux stoechiométries standards. Le fait a déjà été signalé par KOBAYASHI *et al* (14) qui ont montré que les dispersions calculées par titrages sont sensiblement plus faibles que les dispersions calculées par chimisorption pour les catalyseurs les mieux dispersés ( $D > 35\%$ ). Nous prendrons comme dispersion la valeur de  $\text{H}_{\text{T}}$ .

b) Catalyseurs au Nickel

La dispersion a été mesurée à partir du  $H_C$  ( $H/Ni_R = 1$ ) à  $25^\circ C$  et le taux de réduction (% R) à partir de  $O_C$   $500^\circ C$  (réoxydation du nickel réduit  $O/Ni_R = 1$ ). Les résultats sont reportés dans le tableau final A-7

## III - Tableau Récapitulatif A-7

1ère série Catalyseurs standards

| Nomenclature        | Teneur en métal global % | Taux de réduction R % | Dispersion $D_o$ : % | Remarques  |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|--|
| Rh5A                | 4,82                     | 100                   | 63                   | extrudé  |
| Rh5A                | 0,57                     | 100                   | 72                   | extrudé  |
| RhSOA               | 0,57                     | 100                   | 34                   | Teneur en $SO_4^{2-}$ 500ppm<br>extrudé                        |
| Rh/SiO <sub>2</sub> | 0,6                      | 100                   | 42                   | poudre 0,2 mm<br><math>\phi < 0,3 \text{ mm}</math><br>extrudé |
| Ni12A               | 12                       | 95                    | 9,4                  | extrudé  |
| Ni/SiO <sub>2</sub> | 5                        | 100                   | 6,4                  | poudre 0,2mm<<br><math>\phi < 0,3 \text{ mm}</math><br>extrudé |
| Pt5A                | 4,36                     | 100                   | 77                   | extrudé  |

2ème série catalyseurs rhodium : (R : 100%) à dispersion variable

| Nomenclature | Teneur en métal global % | Dispersion $D_o$ % | Remarques   |
|--------------|--------------------------|--------------------|---|
| Rh2A 120     | 1,86                     | 70                 | Taille de grain 0,15mm <math>\phi < 0,3 \text{ mm}</math> |
| Rh2A 450     | 1,86                     | 72,5               | Taille de grain 0,15mm <math>\phi < 0,3 \text{ mm}</math> |
| Rh4A 500H    | 3,34                     | 55,5               | Taille de grain 0,15mm <math>\phi < 0,3 \text{ mm}</math> |
| Rh4A 800H    | 3,58                     | 34,5               | Taille de grain 0,15mm <math>\phi < 0,3 \text{ mm}</math> |
| Rh4A 900H    | 3,68                     | 25                 | Taille de grain 0,15mm <math>\phi < 0,3 \text{ mm}</math> |

## 3ème série : Catalyseurs à taux de réduction variable

| Nomenclature | Teneur en Taux de |                  | Dispersion<br>D <sub>0</sub> % | Remarques  |
|--------------|-------------------|------------------|--------------------------------|--|
|              | métal global<br>% | réduction<br>R % |                                |  |
| Rh4A 900H    | 3,68              | 100              | 25                             | catalyseurs<br>0,15mm < Ø < 0,3 mm   |
| Rh2A 800H    | 1,86              | 34               | 23                             |  |
| Rh2A 800     | 1,86              | 26               | 31                             |  |
| Rh2A 900     | 1,86              | 22               | 27,5                           |  |
| Rh4A 500     | 3,34              | 100              | 55,5                           |  |
| Rh2A 650     | 1,86              | 91               | 54                             |  |
| Rh2A 700     | 1,86              | 63               | 46,5                           |  |
| <hr/>        |                   |                  |                                |  |
| Ni4CA        | 4,06              | 83               | 14,6                           | <u>catalyseurs extrudés</u><br>catalyseur préparé par échange<br>O <sub>C500</sub> /Ni > 1 |
| Ni8A         | 8,1               | 80               | 6,9                            |  |
| Ni4A         | 4,35              | 66               | 5,8                            |  |
| NiNiO20A     | 19,21             | 50,5*<br>100 **  | 7,7                            | 5,5% Ni déposé sur NiO20A<br>. sur Ni total<br>.. sur Ni ajouté                            |
| NiO25A       | 18,81             | 24,5             | 0,8                            |  |
| NiO20A       | 14,75             | 10,5             | 1,3                            | support spinelle   |
| NiO15A       | 10,57             | 9                | 2,3                            | NiOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 T. PARYJZAK, P. ZIELINSKI et W.K. JOZWIAK  
J. Chromatogr. 1978, 160, 247.
- 2 T. PARYJZAK, W.K. JOZWIAK et J. GORALSKI  
J. Chromatogr. 1978, 166, 65
- 3 S.E. WANKE, N.A. DOUGHARY  
J. Catal. 1972, 24, 407
- 4 E. KIKUCHI, K. ITO, T. IWO et Y. MORITA  
J. Catal. 1977, 46, 382
- 5 S. FUENTES, F. FIGUERAS  
J. Catal. 1984, 61, 443
- 6 H.C. YAO, S. JAPAR et M. SHELEF  
J. Catal. 1977, 50, 407
- 7 R.M.J. FIEDEROW, B.S. CHAHAR et S.E. WANKE  
J. Catal. 1977, 46, 382
- 8 a) D. DUPREZ, P. PEREIRA, M. GRAND, R. MAUREL  
Bull. Soc. Chim. Fe I, 1980, 35.
- 9 M. MENDEZ  
Thèse Poitiers 1983
- 10 Tom HUIZINGA  
Thèse Université Technologique d'EINDHOVEN 1983
- 11 A.J. ROUCO et G.L. HALLER  
7ème Symposium Ibero americain de catalyse LA PLATA,  
1980 - 97
- 12 J. LITTLE  
Communication personnelle
- 13 G.V. ANTOSHIN, E.S. SHPIRO, U.P. TKACHENKO, S.B. NIKLSHENKO,  
M.A. RYASHENTSEVA, V.I. AVAEV et Kh.M. MINACHEV  
7ème Congrès international de catalyse Tokyo 1980  
PARTIE A, 302

- 14 M. KOBAYASHI, Y. INOUE, N. TAKAHASHI, R.L. BURWELL Jr  
J.B. BUTT and J.B. COHEN  
J. Catal. 1980, 64, 74.



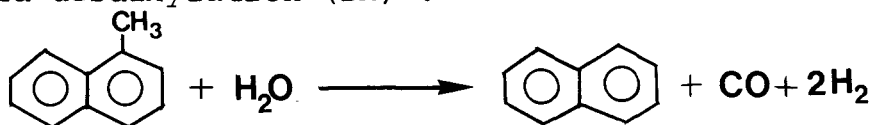
PARTIE B

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA REACTION  
DE VAPOREFORMAGE DU METHYL-1-NAPHTALENE

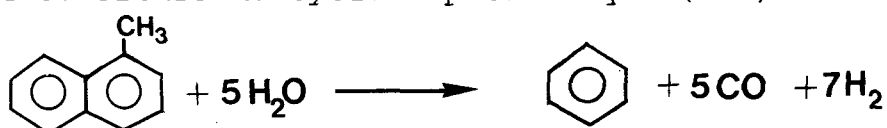
CHAPITRE 2 : LE VAPOREFORMAGE DU METHYL-1 NAPHTALENE SUR  
Rh, Ni et Pt DEPOSES SUR ALUMINE

Le vaporeformage des aromatiques condensés de type méthyl-naphtalène n'avait jamais été étudié auparavant au Laboratoire. Comme d'autre part les résultats reportés dans la littérature sont extrêmement peu nombreux (1,2), il nous a paru indispensable d'étudier les principales caractéristiques du vaporeformage du méthyl-1 naphtalène de façon à les comparer à celles du vaporeformage du toluène. Les premiers essais entrepris ont montré que les principaux produits formés étaient le naphtalène, le benzène (accompagné de proportions variables de toluène) et le mélange gazeux  $H_2, CO, CO_2, CH_4$ . Les trois réactions principales sont donc :

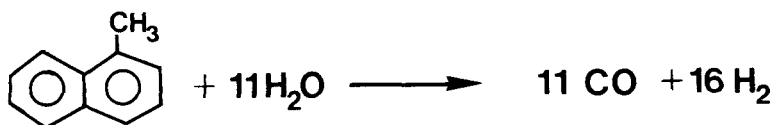
- la désalkylation (DA) :



- l'ouverture du cycle naphtalénique (OCN)



- la dégradation du cycle naphtalénique (DCN)



L'écriture de ces réactions à partir du méthyl-naphtalène est justifiée : nous verrons qu'il s'agit de réactions parallèles. Pour conduire cette étude, trois métaux ont été sélectionnés en fonction des résultats précédemment obtenus au laboratoire sur le toluène (3-5) :

- + le rhodium qui est le métal le plus actif,
- + le platine qui est le plus sélectif en benzène,
- + le nickel qui est le catalyseur industriel de vaporeformage des alcanes et du naphta (6).

De plus, rhodium et platine font partie du premier groupe des métaux définis par MILOUDI (7) (métaux très sensibles au support) tandis que le nickel est le représentant des métaux du deuxième groupe (insensibles au support).

Le vaporeformage du méthylnaphtalène se distingue de celui du toluène par toute une série de problèmes expérimentaux qui ont été signalés précédemment. Nous rappellerons ici le problème lié à la pureté des réactifs commerciaux qui contiennent tous environ 400-800 ppm S. Comme M. MENDEZ (8) avait démontré que le soufre présent dans la charge n'avait pas d'influence sur la sélectivité des produits de vaporeformage du toluène, nous avons décidé de mener une partie de cette étude sur le réactif commercial (dénommé méthyl-1 naphtalène A ou Me1N (A)). Néanmoins, de façon à pouvoir apprécier un éventuel effet du soufre et surtout pour mesurer les activités initiales dans de meilleures conditions expérimentales, nous avons également utilisé deux réactifs spécialement désulfurés : un réactif à 80 ppm S (Me1 N (B)) et un réactif très pur contenant moins de 5 ppm S (Me 1 N (C)). Par ailleurs, une des caractéristiques du vaporeformage du toluène est que les supports habituels ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...) ne présentent aucune activité à 713 K (440°C). Il est clair que ce point doit être vérifié dans le cas du méthylnaphtalène.

La présente étude a été principalement menée sur des catalyseurs déposés sur alumine. Il nous a paru indispensable de confirmer l'effet de support mis en évidence par MILOUDI (7) en série alkylbenzène pour certains métaux (Pt, Rh). Le plan sera donc le suivant :

- . activité apparente des supports
- . activité et sélectivités des catalyseurs métalliques (déposés sur alumine)
- . Rôle du support : cas du rhodium et du nickel.

TABLEAU B - 1 : Activité apparente des supports (500 mg de support dans chaque essai)

| Supports   | Diamètre des grains<br>mm | Taux de<br>carbone % | Remarque sur l'activité                                  |
|--|---------------------------|----------------------|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GFS 300   | 1,2                       | 2,1                  | Traces T, Sty, oX, Napht.                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GFS 300   | 0,08 - 0,2                | 2                    | Traces T, Sty, oX, Napht.                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> η   | 1,2                       | 2,4                  | Traces T, Sty, oX, Napht.                                |
| SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(13% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,1 - 0,125               | 2,6                  | 30% d'isomérisation Me1N en Me2N<br>Traces T, oX, Napht. |
| SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,1 - 0,125               | 2,9                  | 30% d'isomérisation Me1N en Me2N<br>Traces T, oX, Napht. |
| Silice Davison   | 0,1 - 0,125               | 0,21                 | Support inerte   |

## I - Activité apparente des supports

L'étude a été menée essentiellement sur un réactif commercial (Me1N @ 690 ppm S) dans les conditions suivantes : température 460°C ; débit Me1N :  $2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  ; rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me1N} = 14,5$  ; masse de support 500 mg.

Les résultats sont reportés dans le tableau B-1. L'activité des supports est extrêmement faible ( $< 0,2\%$ ) en désalkylation et ouverture des noyaux. Elle peut cependant être notable en isomérisation pour les supports les plus acides ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). On remarquera cependant que la teneur en carbone déposé varie très peu avec la nature du support dans le cas d'alumines et de silice-alumine. Par contre, la silice est totalement inerte : l'activité n'est pas mesurable et le taux de carbone est très faible. Nous verrons (Ch 4 ) que le dépôt de carbone dépend assez fortement de la pureté du réactif : lorsque le méthyl-naphtalène est désulfuré, le dépôt de carbone diminue, notamment sur le support. Une hypothèse plausible pourrait être que la (ou les) molécules soufrées soient plus réactives et donnent davantage de carbone que le méthyl-naphtalène lui-même. Un calcul simple montre que si le soufre est sous forme de benzothiophène, il peut se déposer, uniquement par craquage de cette molécule, 2,4 % de carbone sur le support. Cette teneur passerait à 3,8 % dans le cas du dibenzothiophène. Les valeurs calculées sont assez proches des valeurs expérimentales : l'hypothèse selon laquelle le carbone proviendrait essentiellement de la molécule soufrée est donc tout à fait réaliste.

En conclusion, l'activité des supports est mise en évidence par un dépôt notable de carbone lié à la teneur en soufre du réactif. En désalkylation et ouverture des noyaux naphtaléniques, les supports ont, à 460°C, une activité tout à fait négligeable. Enfin, les supports les plus acides (silice-alumine) donnent lieu à une isomérisation notable en méthyl-2 naphtalène. Cette activité en isomérisation n'est pas décelable sur les supports habituels (silices et alumines).

TABLEAU B - 2

| Catalyseur | Conditions  |                    |                          | Activités spécifiques hr <sup>-1</sup> |       |       |       |       |
|------------|-------------|--------------------|--------------------------|--|-------|-------|-------|-------|
|            | N°<br>essai | Masse<br>cata<br>g | Taille<br>de grain<br>mm | MeIN<br>ppm S                          | 440°C | 460°C | 480°C | 500°C |
| Rh5A       | 1           | 0,1                | 1,2                      | 690                                    | 101   | 132   | 191   | 280   |
|            | 2           | 0,1                | 1,2                      | 80                                     | 89    | 136   | 190   | 253   |
|            | 3           | 0,1                | 1,2                      | 5                                      | 92    |       |       |       |
|            | 4           | 0,33               | 1,2                      | 5                                      | 132   |       |       |       |
|            | 5           | 0,1                | 0,2                      | 5                                      | 91    |       |       |       |
|            | 6           | 0,1 +<br>SiC       | 0,2                      | 5                                      | 152   | 250   | 396   |       |
| Ni12A      | 7           | 0,5                | 1,2                      | 690                                    | 29    | 37    | 36    | 42    |
|            | 8           | 0,4                | 1,2                      | 5                                      | 27    | 35    | 71    |       |
|            | 9           | 0,4                | 0,2                      | 5                                      |       | 37    |       |       |
| Pt5A       | 10          | 0,4                | 1,2                      | 690                                    | 20    | 26    | 46    | 65    |

## II - Activité et sélectivités des catalyseurs métalliques

Cette étude a été conduite sur trois catalyseurs dont nous rappelons les principales caractéristiques :

Rh5A : 4,82 % Rh; dispersion 63%; réduction 100%

Ni12A : 11,4 % Ni; dispersion 8%; réduction 92%

Pt5A : 4,36 % Pt; dispersion 77%; réduction 100%

### II-1 Activité des catalyseurs

Les activités initiales sont reportées dans le tableau B-2. Pour mettre en évidence d'éventuels effets diffusionnels, différents essais ont été effectués sur le catalyseur Rh5A qui présente l'activité maximale par unité de volume.

Nous constatons :

- (i) qu'il y a relativement peu d'effets de la teneur en soufre sur l'activité initiale (essais 1-3) : ceci prouve que, même dans le cas d'une désactivation rapide (ce qui est le cas avec 690 ppm S), l'activité initiale peut être appréciée avec une assez bonne précision.
- (ii) que la taille de grains n'a pas d'influence sur l'activité apparente (essais 3 et 5) : ceci tendrait à démontrer qu'il y a très peu d'effets diffusionnels au niveau de la particule. Ce résultat est tout à fait confirmé par le calcul des efficacités de transfert de matière et de chaleur autour et dans une particule isolée (cf annexe)
- (iii) qu'il y a par contre un effet important de la masse de catalyseur ou d'un diluant (essais 3-6) : une augmentation de la masse (0,1  $\rightarrow$  0,33g) ou l'introduction de carborundum dans l'essai à 0,1 g conduisent à une augmentation de l'activité spécifique. L'explication la plus plausible serait que le transfert de chaleur radial depuis le grain jusqu'à la paroi du réacteur ne se produit pas avec une efficacité suffisante dans le cas de faibles masses (grains non juxtaposés sur le fritté). Dans ce cas, l'utilisation d'un diluant bon conducteur thermique permet de remédier à cet inconvénient.

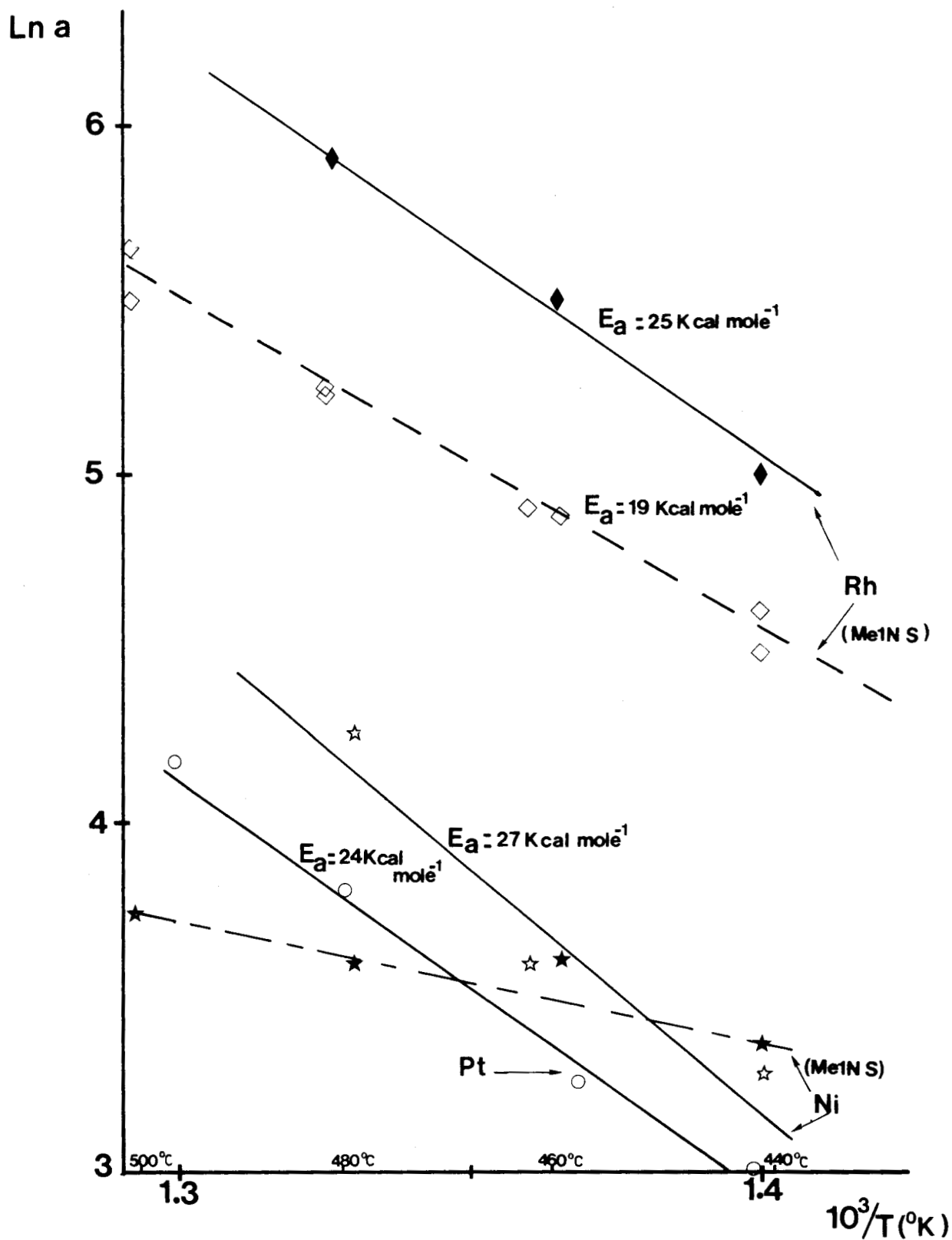


Figure A-1 : Activité spécifique  $a$  (nombre de moles de Me1N transformé par le nombre de moles de métal accessible par heure) en coordonnées d'Arrhénius).

- |                    |               |              |
|--------------------|---------------|--------------|
| ◆ Rh essai 6       | ○ Pt essai 10 | ★ Ni essai 7 |
| ◇ Rh essais 1 et 2 |               | ☆ Ni essai 8 |



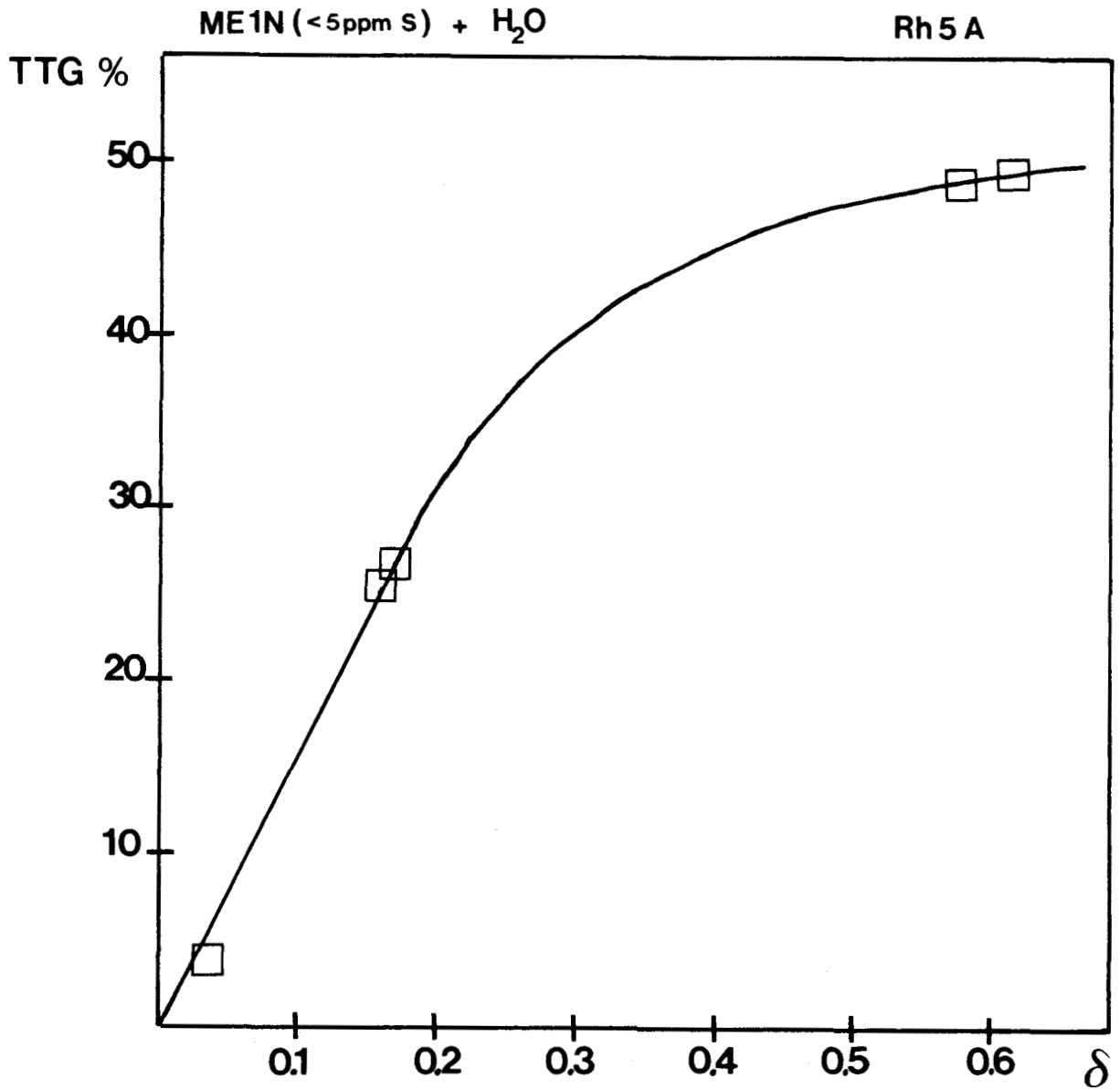


Figure B-2a : Influence du temps de passage sur la conversion en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C  
 $\delta$  : g catalyseur/g Me1N/h

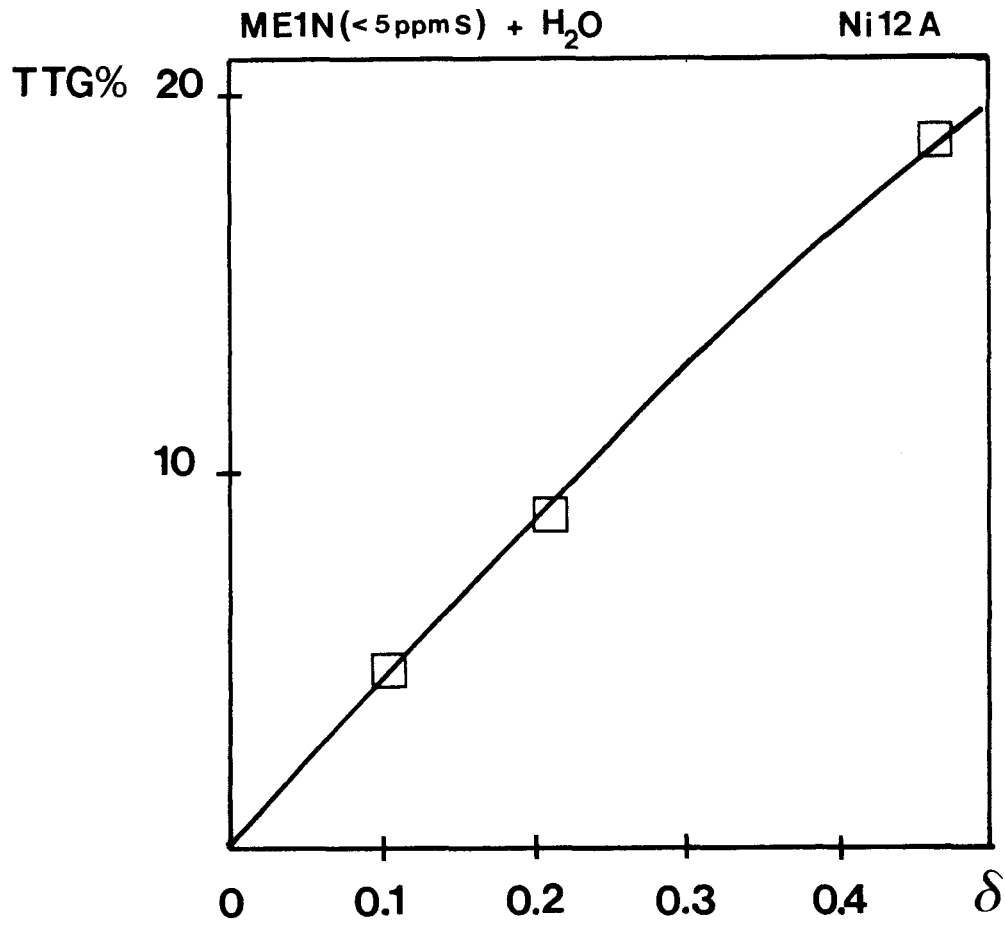


Figure B-2b : Influence du temps de passage sur la conversion en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C  
 $\delta$  : g catalyseur/g Me1N/h

*Energies d'activation*

Les activités ont été reportées en coordonnées d'Arrhénius (Fig B-1) ce qui permet d'en déduire les énergies d'activation suivantes :

|       |                             |
|-------|-----------------------------|
| Rh5A  | : 25 kcal mol <sup>-1</sup> |
| Nil2A | : 27 kcal mol <sup>-1</sup> |
| Pt5A  | : 24 kcal mol <sup>-1</sup> |

Il convient de remarquer que les essais effectués avec 690 ppm S dans le réactif ne permettent pas de faire une mesure correcte de l'énergie d'activation pour le Nil2A. La vitesse initiale de dépôt de carbone est alors si élevée que l'activité propre du catalyseur n'est pas mesurable. De plus, les mesures effectuées avec le Rh5A sans dilution du catalyseur (faibles masses) conduisent également à une énergie d'activation sensiblement plus faible. Ceci démontre que le facteur diffusionnel prépondérant est bien le transfert grain → paroi du four (et non le transfert externe et interne dans le grain). D'une manière générale, nous constatons que les énergies d'activation sont sensiblement plus faibles que dans le vaporeformage du toluène sur rhodium et platine (30-33 kcal mol<sup>-1</sup>) ; par contre, un résultat analogue est obtenu pour le nickel (28 kcal.mol<sup>-1</sup>)

*Variations avec le temps de passage*

Les variations du taux de conversion avec le temps de passage  $\delta$  sont reportées dans les figures B-2a (Rh5A) et B-2b (Nil2A). Le temps de passage est défini par le rapport  $m/D$  où  $m$  représente la masse de catalyseur (g) et  $D$  le débit massique d'hydrocarbure (g.h<sup>-1</sup>). Le catalyseur Rh5A pour lequel nous avons pu effectuer des essais à haute conversion, présente une courbure importante à des conversions supérieures à 30%. Ce résultat est tout à fait caractéristique des réactions de vaporeformage d'aromatique ; il est dû, pour l'essentiel, à l'inhibition par le monoxyde de carbone qui est très importante dans le cas du rhodium (5). Une courbure analogue a été observée par M. MENDEZ (8) dans le vaporeformage du toluène sur Nickel.

ME1N (<5PPM) + H<sub>2</sub>O

Rh5A

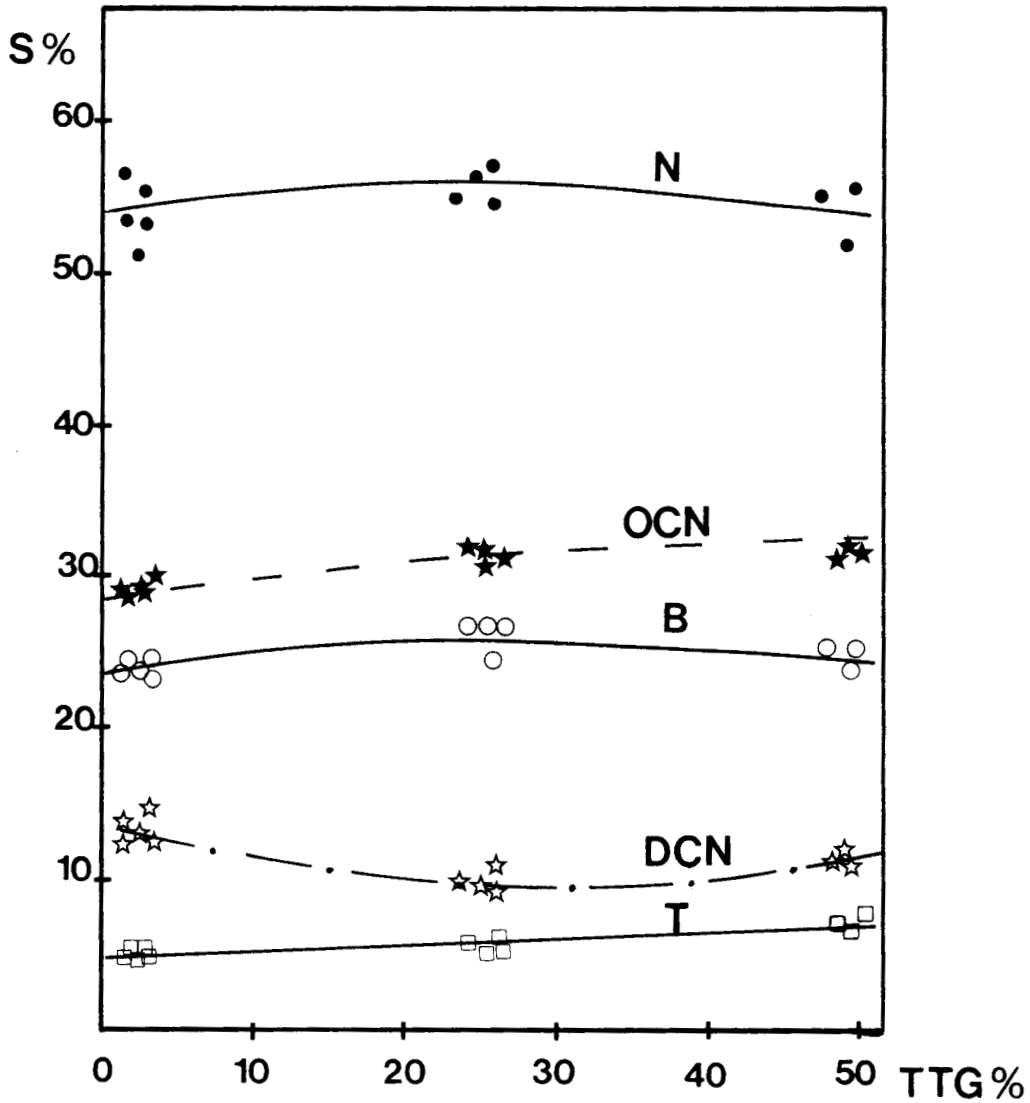


Figure B-3 : Sélectivités du catalyseur Rh5A en vapo-  
réformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C

• Naphtalène , ○ Benzène , □ Toluène

★ OCN ouverture du cycle naphtalénique (1er noyau)

☆ DCN dégradation (totale) du cycle naphtalénique

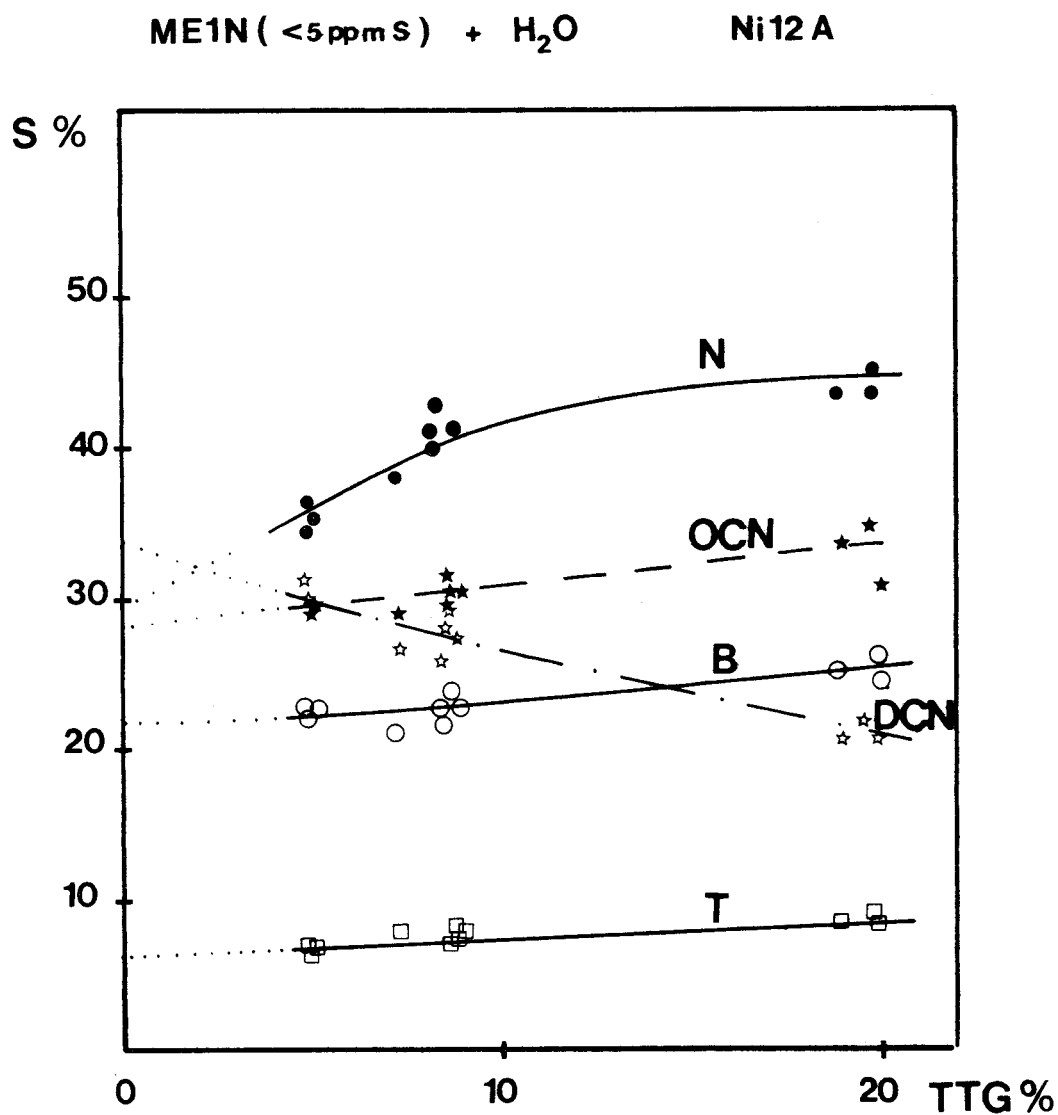


Figure B-4 : Sélectivités du catalyseur Ni12A en vapo-réformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C

● Naphtalène, ○ Benzène, □ Toluène

★ OCN Ouverture du cycle naphtalénique (1er noyau)

☆ DCN Dégradation (totale) du cycle naphtalénique

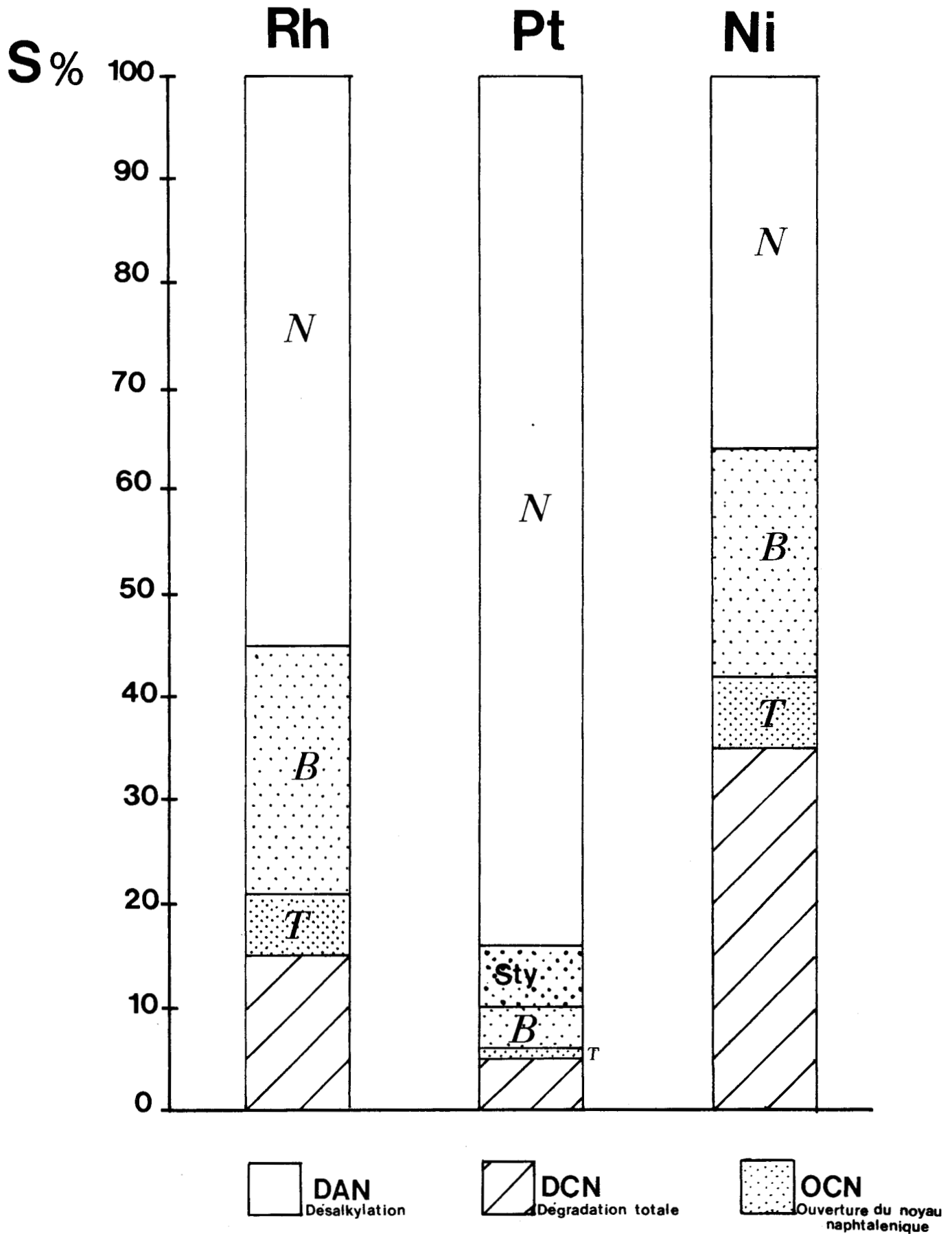


Figure B-5 : Répartition des sélectivités initiales à 440°C  
 $H_2O/Me1N = 14,5$

La figure B-2-b ne met pas en évidence une telle courbure parce que la conversion est limitée à 20%. Nous pouvons noter enfin que le platine, beaucoup moins sensible à l'inhibition par le monoxyde de carbone, ne présente en général pas de courbure aussi prononcée (5).

### II-2 Sélectivités des catalyseurs

L'évolution des sélectivités en hydrocarbures (naphtalène N, benzène B et toluène T) est reportée respectivement sur les figures B-3 et B-4 pour les catalyseurs Rh5A et Nil2A.

Dans les deux cas, on constate que :

- les sélectivités varient relativement peu avec la conversion ; nous observons toutefois une décroissance significative de la dégradation totale du cycle naphtalénique (DCN). Ce résultat est à rapprocher du comportement des alkylbenzènes : dans ce cas, la sélectivité en ouverture du cycle décroît également avec la conversion. L'explication est vraisemblablement identique dans les deux cas : le monoxyde de carbone est globalement inhibiteur de toutes les réactions de coupures C-C mais il affecte davantage les réactions d'ouverture de noyau que les réactions de désalkylation. C'est pourquoi la sélectivité de ces réactions augmenterait avec la conversion (c'est à dire avec la teneur en monoxyde de carbone dans le mélange réactionnel).

- le benzène et le toluène apparaissent clairement comme produits primaires de la réaction ; de même la dégradation du naphtalène c'est à dire l'ouverture simultanée des deux noyaux condensés est également une réaction primaire. Le vaporéformage du méthyl-1-naphtalène est donc composé essentiellement d'un ensemble de trois réactions parallèles (désalkylation, ouverture d'un noyau, ouverture des deux noyaux).

Nous avons reporté dans la figure B-5 la répartition des sélectivités initiales en y incluant le catalyseur Pt5A. Le platine a essentiellement une activité en désalkylation. Ce résultat est à rapprocher de la très forte sélectivité de ce métal en vaporéformage du toluène. Nous pouvons donc considérer

Figure B-6 :

Sélectivités en produits gazeux du catalyseur Rh5A en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C

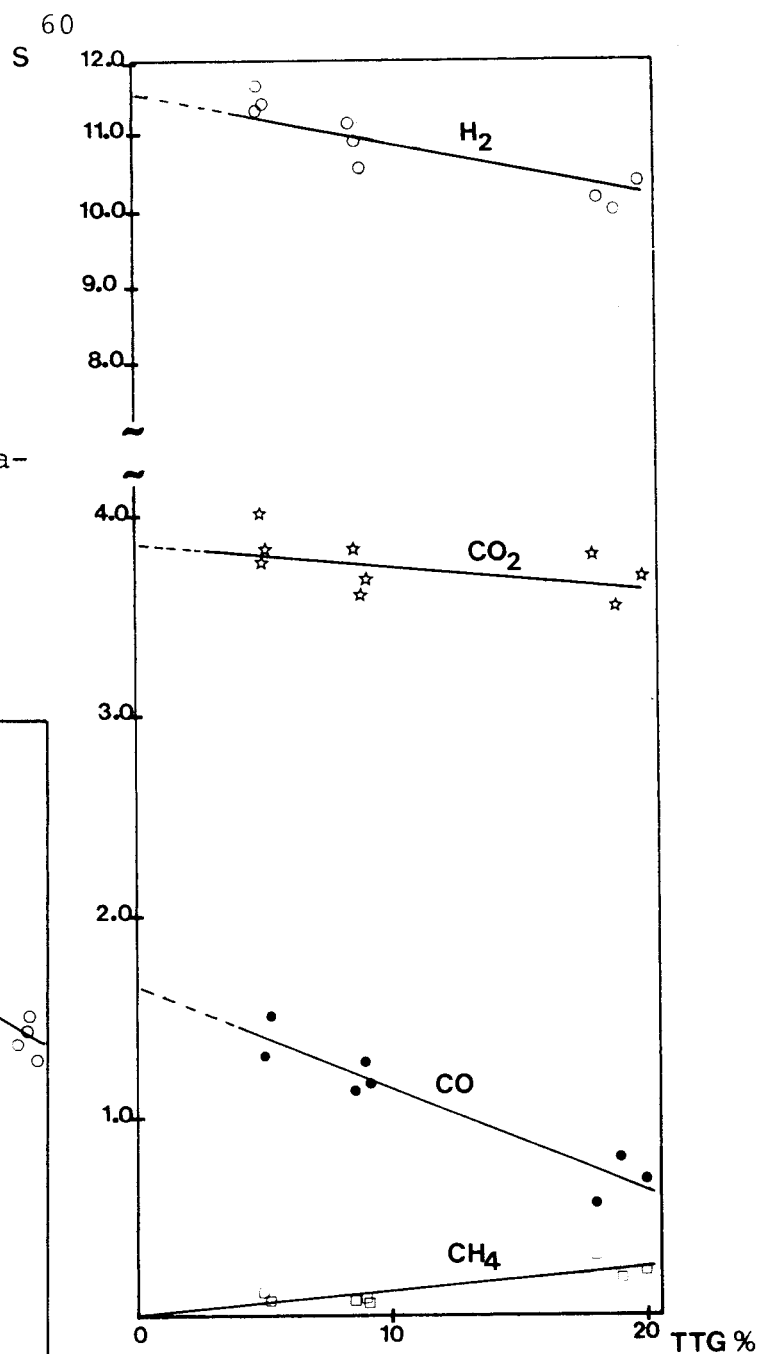
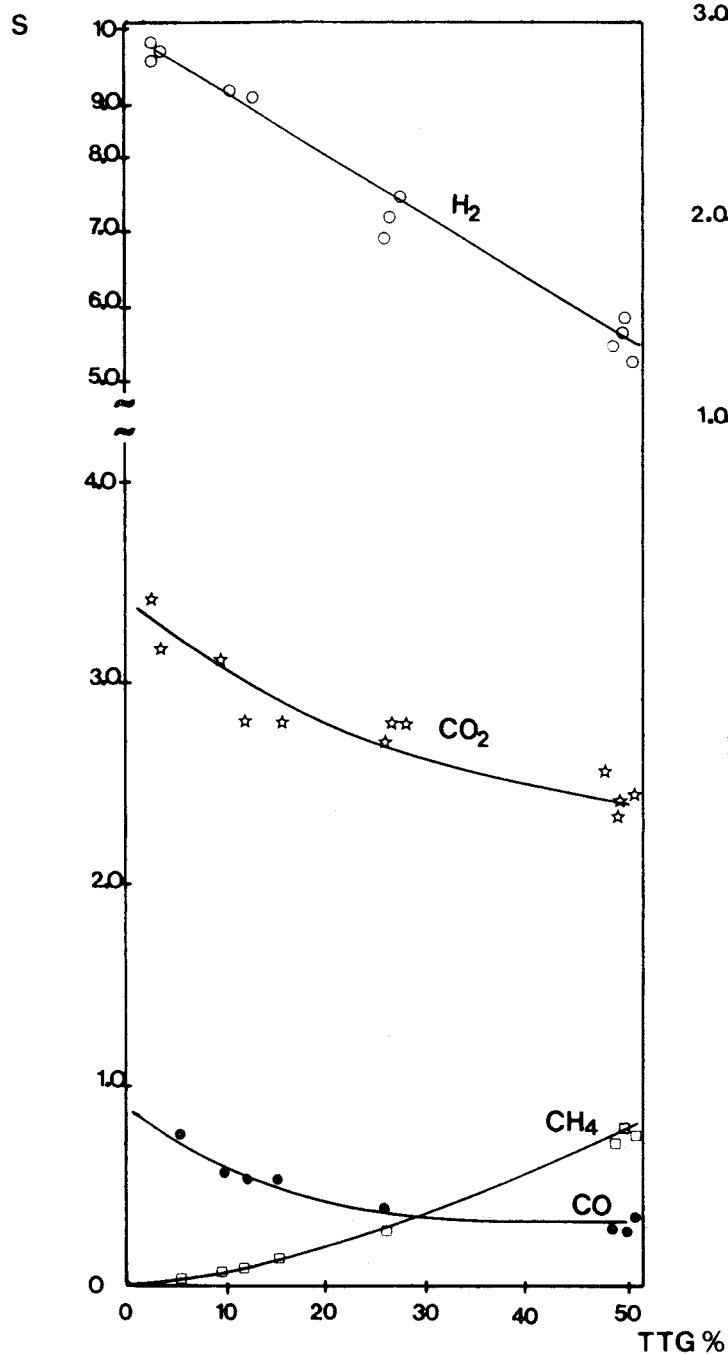


Figure B-7 :

Sélectivités en produits gazeux du catalyseurs Ni12A en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C



que le platine n'est pas apte à ouvrir le ou les cycles aromatiques. Parmi les produits d'ouverture du noyau naphthalénique, nous pouvons noter la présence de styrène ce qui démontre le caractère déshydrogénant du platine. Si l'on excepte le styrène, les deux seuls produits primaires d'ouverture du premier cycle naphthalénique sont le benzène et le toluène.

Le benzène est systématiquement majoritaire mais nous verrons que le rapport benzène/toluène peut varier notablement en fonction du support utilisé.

Les courbes des sélectivités en produits gazeux sont reportées sur les figures B-6 et B-7. Le méthane apparaît nettement comme produit secondaire. Par contre, le dioxyde de carbone est cinétiquement un produit primaire. Ce résultat est obtenu systématiquement dans le vaporéformage des hydrocarbures aromatiques. L'explication la plus plausible serait que le dioxyde de carbone est formé par la réaction de déplacement du gaz à l'eau ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) sans désorption intermédiaire du monoxyde de carbone. Ceci est d'autant plus probable que cette réaction est très rapide dans les conditions de réaction (5,9). Néanmoins, nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse d'une formation directe du  $\text{CO}_2$  à partir des fragments carbonés issus de la décomposition de la molécule d'hydrocarbure.

### III - Rôle du support. Cas du rhodium et du nickel

Les activités spécifiques et les sélectivités descatalyseurs Rh-SiO<sub>2</sub> et Ni-SiO<sub>2</sub> sont reportées dans le tableau B-3. Nous retrouvons la même hiérarchie dans les métaux qu'en désalkylation à l'eau du toluène : le rhodium est très sensible au support utilisé alors que le nickel ne l'est pas du tout. Ceci nous permet de conclure que le rôle de l'eau dans le mécanisme doit vraisemblablement être analogue : dans les catalyseurs au rhodium, le support est nécessaire pour l'activation de l'eau (mécanisme bifonctionnel) alors que dans les catalyseurs au nickel, l'hydrocarbure et l'eau sont activés par le métal (mécanisme monofonctionnel sur métal).

TABLEAU B-3 : Effet du support en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène

| Catalyseur                        | D <sub>0</sub> | Activité<br>(h <sup>-1</sup> ) | Sélectivités % |    |   |              |     |
|-----------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|----|---|--------------|-----|
|                                   |                |                                | DA             | B  | T | Total<br>OCN | DCN |
| Rh-SiO <sub>2</sub>               | 42 %           | 24                             | 53             | 19 | 7 | 26           | 20  |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63 %           | 152                            | 55             | 24 | 6 | 30           | 14  |
| Ni-SiO <sub>2</sub>               | 6 %            | 31                             | 19             | 16 | 7 | 23           | 58  |
| Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9 %            | 29                             | 30             | 22 | 7 | 29           | 35  |

#### IV - Conclusions

Le vaporéformage du méthyl-1-naphtalène a été réalisé à 440°-500°C sur des catalyseurs Rh, Pt et Ni déposés sur alumine. Dans les mêmes conditions, le support seul n'a pratiquement pas d'activité apparente : on décèle seulement des traces de produits d'isomérisation et de désalkylation. En présence des catalyseurs métalliques, trois réactions parallèles peuvent avoir lieu : désalkylation (DA), ouverture sélective du noyau naphtalénique (OCN) et la dégradation totale du noyau naphtalénique (DCN).

Le rhodium est le plus actif des trois métaux : des précautions particulières doivent être prises pour éviter les limitations diffusionnelles (surtout thermiques). Le nickel apparaît légèrement plus actif que le platine.

Sur le plan des sélectivités, le platine se distingue nettement du nickel et du rhodium qui seuls sont aptes à ouvrir notablement le noyau naphtalénique. Les classements sont les suivants :

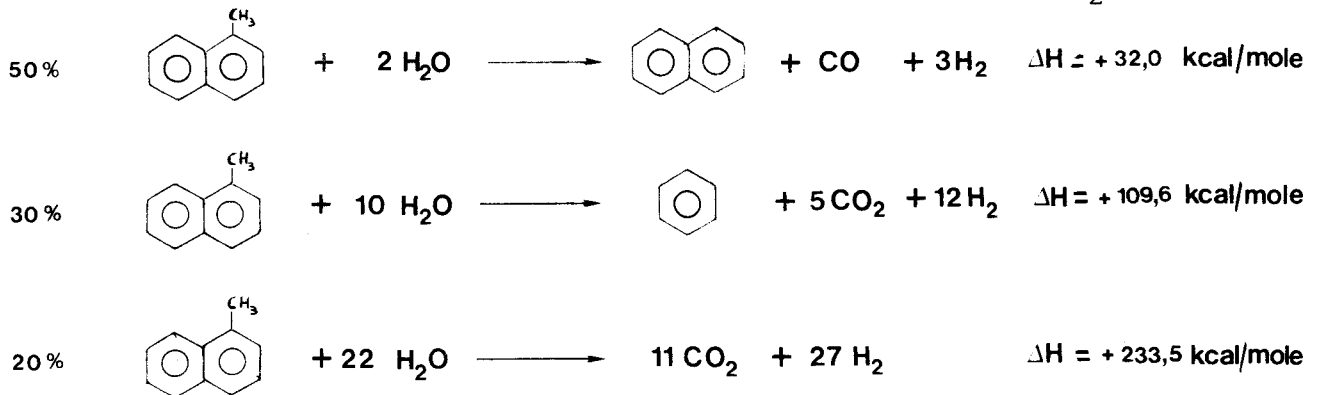
DA : Pt 84 > Rh 55 > Ni 36  
 OCN : Rh 30 ~ Ni 29 > Pt 11  
 DCN : Ni 35 > Rh 14 > Pt 5

Les comportements des métaux en vaporéformage du méthylnaphtalène et du toluène sont assez semblables tant sur le plan de l'activité que de la sélectivité. On notera toutefois que les sélectivités initiales en benzène en SDA du toluène (Pt 95-100 > Rh 75-81 > Ni 59-65) se rapprochent du total DA + OCN en vaporéformage du naphthalène. Cependant aucune conclusion définitive ne peut être tirée de ce résultat car les activités spécifiques des deux réactions sont notablement différentes. Par contre, le même effet de support est observé dans les deux réactions. Ainsi, le rhodium est très sensible au support utilisé (activité sur alumine >> activité sur silice) alors que le nickel y est totalement insensible. Les mécanismes d'activation des deux molécules (hydrocarbure et eau) doivent donc être, tout à fait logiquement, analogues dans les deux cas.

ANNEXE : CALCUL DES FACTEURS D'EFFICACITE RESULTANTS DE LA  
LIMITATION DIFFUSIONNELLE EXTERNE ET INTERNE DE  
MATIERE ET DE CHALEUR

Nous nous sommes placés dans les conditions standards de température (713 K) et de débit ( $2 \text{ g h}^{-1}$  pour l'eau et le méthyl-1-naphtalène). Le catalyseur choisi pour ce calcul est le Rh5A qui, de tous nos échantillons, présente la vitesse la plus élevée par unité de volume.

Nous avons également adopté le cas le plus défavorable où le diamètre équivalent est égal au diamètre de l'extrudé (pas de concentration en couronne du métal). Par ailleurs pour estimer l'enthalpie moyenne de réaction, nous avons considéré que le Me1N se transformait exclusivement en donnant du  $\text{CO}_2$



L'enthalpie moyenne des trois réactions affectées des sélectivités correspondantes (50, 30 et 20%) est de + 95,6Kcal/mole.

Enfin, nous avons adopté comme valeur de l'énergie d'activation 30 Kcal/mole, valeur plus élevée que l'énergie apparente mesurée : nous pouvons ainsi compenser, à priori, une sous-estimation de E dans nos conditions expérimentales.

Dans ce qui suit l'indice  $m$  désigne la masse du fluide l'indice  $s$  la surface du grain et l'indice  $i$  l'intérieur du grain. Le calcul nécessite la connaissance des données suivantes :

- $T_m$  : température externe du fluide : 713 K  
 $C_m$  : concentration du réactif à l'extérieur du grain (713 k, 1 atm) :  $1,102 \cdot 10^{-6}$  mole  $\text{cm}^{-3}$   
 $d$  : diamètre équivalent du grain : 1,2 mm  
 $\rho_p$  : masse volumique apparente du grain :  $0,97 \text{ g cm}^{-3}$   
 $M$  : débit massique total des fluides :  $5,79 \text{ g h}^{-1}$   
 $r_m$  : vitesse de transformation apparente du MeIN  
 $r_m = 3,95 \cdot 10^{-8} \frac{\tau}{m} \text{ mole s}^{-1} (\text{g cata})^{-1}$   
 avec  $\tau$ , taux de transformation global en %  
 et  $m$ , masse de catalyseur en g  
 $E$  : énergie d'activation  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 $H$  : enthalpie moyenne des réactions  $95,6 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 $\eta$  : viscosité du fluide : 0,0232 cp  
 $\rho$  : masse volumique du fluide :  $0,444 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$   
 $C_p$  : capacité calorifique du fluide :  $0,675 \text{ cal g}^{-1}\text{K}^{-1}$   
 $\lambda$  : conductibilité thermique du fluide :  $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$   
 $D$  : diffusion moléculaire du MeIN (gaz) dans la vapeur d'eau  
 $0,124 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$   
 $D_E$  : diffusion effective (type Knudsen) dans la porosité  
 $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$   
 $\lambda_p$  : conductibilité thermique de la particule  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cal s}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Le calcul complet (notamment au niveau des limitations diffusionnelles externes) a été effectué dans le cas d'une réaction d'ordre un. Si l'ordre est plus petit, les facteurs d'efficacité seront plus proches de l'unité.

#### Diffusion externe (ou extragranulaire)

La méthode consiste à relier la diminution de concentration du réactif  $C_m - C_s$  dans la couche limite externe à la vitesse apparente  $r_m$  de la réaction et au coefficient de transfert de matière .

En régime permanent, nous avons en effet :

$$k_G (C_m - C_s) = k C_s = r$$

$r$ , vitesse spécifique par unité de surface externe du grain

$$r = \frac{d}{6} \rho_p r_m \quad (r_m : \text{vitesse par g de catalyseur})$$

On calcule de même la diminution de la température

$$h_G (T_m - T_s) = \Delta H \cdot r$$

L'efficacité externe sera alors :

$$\eta_e = \frac{C_s}{C_m} \exp \frac{E}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_s} \right]$$

Les coefficients de transfert de matière et de chaleur  $k_G$  et  $h_G$  se calculent à partir du débit et des constantes physiques du fluide et de la géométrie de la particule : on peut soit utiliser la formule de CHILTON et COLBURN (I.E.C. 1934, 26, 1183) soit des formules plus empiriques représentant avec plus de précision les résultats expérimentaux, telles que celles de RANZ (Chem. Eng. Prog. 1952, 48, 247) ou de THODOS (I.E.C., 1968, 7, 274 et I.E.C. 1960, 52, 1003). Les détails de calculs sont donnés dans les ouvrages de SATTERFIELD (The role of Diffusion in Catalysis 1963 et Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis 1970)

Les valeurs des écarts de température et des efficacités sont reportées dans le tableau suivant :

DIFFUSION EXTERNE : LIMITATIONS DUES AU TRANSFERT DE MATIERE ET DE CHALEUR (catalyseur Rh5A, 713 K, 1 atm)

| $\tau/m^a$ | $T_m - T_s$ (K) | Efficacité de transfert |         |         |
|------------|-----------------|-------------------------|---------|---------|
|            |                 | Matière                 | Chaleur | globale |
| 10         | 0,24            | 0,9982                  | 0,9927  | 0,993   |
| 50         | 1,21            | 0,9910                  | 0,9641  | 0,955   |
| 100        | 2,42            | 0,9820                  | 0,9297  | 0,911   |

a  $\tau/m$  rapport du taux de conversion et de la masse de catalyseur en gramme

Dans nos expériences le taux de transformation global en régime établi est de 3,6% pour une masse de 100 mg soit  $\tau/m = 36$ . Il n'y a donc pas à ce moment de limitation diffusionnelle ( $\eta$  globale  $> 0,95$ ). Néanmoins la même masse de catalyseur conduit à des activités initiales (extrapolées à  $t = 0$ ) de l'ordre de 10%. Cette valeur est entachée d'une erreur (sous estimation) de l'ordre de 9% : le taux de transformation serait de 11% au lieu de 10% en l'absence de limitation diffusionnelle. En réalité cet écart modifie relativement peu les valeurs absolues des fréquences de rotation reportées dans ce travail : le catalyseur Rh5A ne serait que légèrement plus actif qu'il n'apparaît ; quant aux autres catalyseurs (Ni12A, Pt5A) leur vitesse spécifique de transformation  $r_m$  étant beaucoup plus faible, il n'y a pas de limitation diffusionnelle pour ces échantillons. Examinons maintenant le cas de la diffusion interne.

#### Diffusion interne (ou intragranulaire)

Si la vitesse de diffusion interne n'est pas suffisante, la concentration  $C_i$  à l'intérieur des pores baisse rapidement si bien que le catalyseur fonctionne avec une efficacité de plus en plus petite au fur et à mesure que le réactif pénètre à l'intérieur du grain. L'intégration de cet effet sur la totalité du grain peut se faire dans quelques cas précis.

Dans le cas général on définit le module de Thiele modifié

$$\Phi' = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{(d/6)^2 \rho_p r_m}{D_E \cdot C_s}$$

où  $n$  représente l'ordre de la réaction.

S'il n'y a pas d'effet thermique,  $\Phi'$  est relié au facteur d'efficacité interne par les relations simplifiées suivantes :

$$\eta_i = \frac{1}{\Phi'} \quad \text{si } \Phi' > 2$$

et  $\eta_i = (1 - 0,25\Phi')$  si  $\Phi' > 2$

En présence d'un effet thermique, le calcul exact ne peut se faire que numériquement. A cet effet on peut utiliser les abaques de Weisz et Hicks (Chem. Eng. Sci 1962, 17, 265) tracés pour quelques cas précis de l'énergie d'activation et de l'enthalpie de réaction. Le Goff et Zoulalian (Chem. Eng. J 1976, 12, 33 et 47) ont montré, qu'en première approximation, il suffisait de multiplier  $\eta_i$  par  $\exp\left(-\frac{\delta}{2}\right)$ ,  $\delta$  critère de thermicité défini par la relation :

$$\delta = \frac{E}{RT_s^2} \cdot \frac{(-\Delta H)D_E C_s}{\lambda_p}$$

$\eta_i$  et  $\lambda$  ne peuvent se calculer que si on connaît  $C_s$  et  $T_s$ , donc si le problème de la diffusion externe a été préalablement résolu. Nous avons reporté dans le tableau suivant ( pour  $n = 1$  ) les valeurs des efficacités internes :

DIFFUSION INTERNE : LIMITATIONS DUES AU TRANSFERT DE MATIERE ET DE CHALEUR

|          |                                 | Efficacité de transfert |         |         |
|----------|---------------------------------|-------------------------|---------|---------|
| $\tau/m$ | $T_s - T_i$ <sup>a</sup><br>max | Chaleur                 | Matière | Globale |
| 10       | 1,22°C                          | 0,9892                  | 0,9970  | 0,986   |
| 50       | "                               | "                       | 0,9851  | 0,975   |
| 100      | "                               | "                       | 0,9702  | 0,960   |

<sup>a</sup> écart maximum de température pour une pression partielle de réactif nulle avant la fin du pore.

On constate que la diffusion interne joue un rôle très limité dans notre domaine expérimental (jusque 10% de conversion pour 100 mg de catalyseur). C'est le transfert de matière qui devient prépondérant aux conversions les plus élevées.



Nous avons reporté dans le tableau récapitulatif l'efficacité globale (externe et interne) rassemblant l'effet des deux types de transfert (matière et chaleur)

EFFICACITE GLOBALE DUE AUX LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES  
EXTERNE ET INTERNE DE MATIERE ET DE CHALEUR

| $\tau/m$ | EFFICACITE |         |        |
|----------|------------|---------|--------|
|          | EXTERNE    | INTERNE | TOTALE |
| 10       | 0,993      | 0,986   | 0,979  |
| 50       | 0,955      | 0,975   | 0,931  |
| 100      | 0,911      | 0,960   | 0,875  |

Le calcul théorique que nous avons effectué dans le cas le plus "pessimiste" (ordre un, particule réactive homogène très chargée en métal, énergie d'activation fixée à une valeur élevée) montre que les limitations diffusionnelles dans un grain de catalyseur restent faibles. Il apparait donc que le facteur prépondérant est la diffusion axiale de grain à grain jusqu'à la paroi du four.

CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA CONVERSION DE DIFFERENTES  
MOLECULES BICYCLIQUES. COMPARAISON AVEC  
LE VAPOREFORMAGE DU METHYL-1-NAPHTALENE

Nous avons regroupé dans ce chapitre l'étude de réactions apparentées au vaporéformage du méthyl-1-naphtalène qui permettent d'éclairer le mécanisme de cette dernière réaction. Il s'agit :

- . du vaporéformage de la tétraline et du naphtalène. L'une des hypothèses plausibles de l'ouverture du noyau naphtalénique serait le passage par une forme hydrogénée de type tétraline. L'étude du vaporéformage de cette molécule devrait apporter ainsi d'utiles renseignements. Dans le cas du Me1N, l'hydrogène nécessaire à l'éventuel passage à la tétraline (ou alkyltétraline) peut être apporté par la désalkylation. Les résultats obtenus en vaporéformage du naphtalène, dans lequel la désalkylation n'est plus possible, peuvent également confirmer ou infirmer l'hypothèse précédente.
- . de l'hydrogénolyse du méthyl-1-naphtalène. L'hydrogène est produit en grande quantité lors du vaporéformage. Des réactions apparentées à l'hydrogénolyse (hydrodésalkylation, ouverture du cycle...) peuvent donc intervenir comme réactions secondaires.
- . du vaporéformage de mélange d'isomères méthyl-1 et méthyl-2 naphtalène. La coupure du cycle peut se produire préférentiellement au niveau d'une liaison C-C ayant une position particulière par rapport au groupement méthyle. Dans ces conditions, la répartition des produits d'ouverture sélective (benzène et toluène) devrait être modifiée selon l'isomère méthylnaphtalène vaporéformé.

## I - Vaporéformage de la tétraline

KIM (2) a étudié le vaporéformage de la décaline, de la tétraline et du naphthalène sur catalyseur Rh-V-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 480°C. Les résultats extraits de la référence (2) sont reportés dans le tableau B-4. On remarque que les composés hydrogénés s'aromatisent très vite dans les conditions de réaction : le produit principal du vaporéformage de la décaline ou de la tétraline est le naphthalène. Les résultats du tableau B-4 appellent les commentaires suivants :

TABLEAU B-4 : Vaporeformage d'hydrocarbures à deux noyaux condensés (d'après KIM, réf 5)

| Réactifs                                      | cis-Decaline | Tetraline | Naphtalène      |
|---|--------------|-----------|-----------------|
| TTG <sup>a</sup> %                            | 97,4         | 100       | 40,2            |
| <u>Sélectivités en %</u>                      |              |           |                 |
| tétraline                                     | 2,4          |           |                 |
| náphthalène                                   | 78,9         | 70,4      |                 |
| benzène                                       | 7,5          | 22,6      | 54,6            |
| toluène                                       | 4,0          | 6,6       | 12,2            |
| dégradation<br>(ouverture des<br>deux noyaux) | 7,2          | 0,4       | 31 <sup>b</sup> |

<sup>a</sup> 480°C, catalyseur 1,35% Rh - 2,4% V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PPH = 2,5 g/g/h

<sup>b</sup> compte tenu du rendement en C<sub>8</sub> et C<sub>11</sub> non reporté ici.

(i) le catalyseur utilisé par KIM est capable d'ouvrir le cycle naphthalénique, directement à partir du naphthalène, donc en l'absence quasi-totale d'hydrogène. Toutefois la possibilité de former des molécules hydrogénées par l'intermédiaire d'une autodéshydrogénation du naphthalène n'est pas totalement exclue. Récemment SOMORJAI et coll. (10) ont démontré par différentes

TABLEAU B-5 : Vaporéformage d'hydrocarbures à deux noyaux condensés (présent travail)

| Réactifs                                      | Me-1-N    | Naphtalène | Tetraline                |
|---|-----------|------------|--------------------------|
| TTG % <sup>a</sup>                            | 4,4       | 0,8        | 30,3                     |
| Sélectivités %<br>en                          |           |            |                          |
| Naphtalène                                    | 55        |            | 94,3                     |
| Benzène                                       | 24 (1,06) | 49 (0,39)  | 2,68 (0,81)              |
| Toluène                                       | 6 (0,26)  | 12 (0,10)  | 0,52 (0,17)              |
| Styrène                                       | -         | -          | 1,52 (0,46)              |
| dégradation<br>(ouverture des<br>deux noyaux) | 15 (0,66) | 39 (0,31)  | 0,34 <sup>c</sup> (0,10) |

<sup>a</sup> 440°C, catalyseur 0,6% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PPH = 20, conversion hors isomérisation (Me1N → Me2N)

<sup>b</sup> Entre parenthèses, les valeurs des rendements

<sup>c</sup> Compte tenu d'une sélectivité de 0,62 % en méthyltetraline non reportée ici.

techniques spectroscopiques que le benzène s'autodéshydrogénait sur rhodium à partir de 398 K (125°C) et le naphthalène à partir de 523 K (250°C). Les maxima de production d'hydrogène lors de cette déshydrogénation se situent respectivement à 413 K (140°C) pour le benzène et à 578 K (305°C) pour le naphthalène.

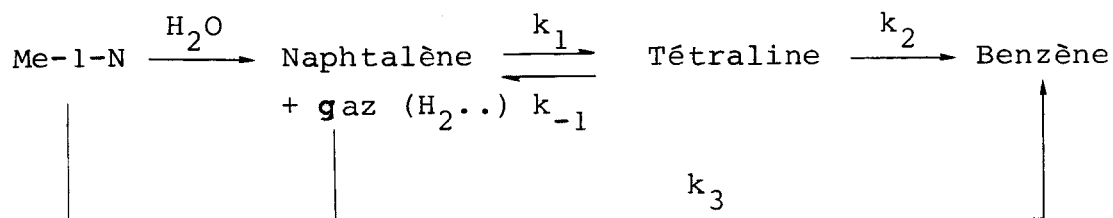
(ii) pour lever toute ambiguïté, il convient de comparer les rendements en benzène + toluène à partir du naphthalène d'une part et de ses produits hydrogénés - décaline et tétraline - d'autre part. Les résultats de KIM semblent montrer que l'ouverture du noyau n'est pas plus facile dans la tétraline (rendement en Benzène + toluène : 29,2 mole%) que dans le naphthalène (26,8 mole %) ; elle serait même plutôt difficile dans la décaline (11,2 mole %). Néanmoins, ces résultats sont à considérer avec beaucoup de prudence car les conversions sont très élevées et donc peu représentatives de l'activité propre du catalyseur.

C'est pourquoi, il nous a paru indispensable de confirmer ces résultats. Nous avons opéré de la façon suivante :

1 - le catalyseur standard RhA (0,6 % Rh) a été choisi au lieu du catalyseur Rh5A de façon à atteindre plus facilement une conversion moyenne (< 50%) à partir de la tétraline.

2 - Nous avons comparé dans des conditions strictement identiques la conversion du méthyl-1-naphthalène, du naphthalène et de la tétraline.

Le schéma réactionnel possible pour le vaporéformage du méthyl-1-naphthalène est le suivant :



Les résultats du tableau B-5 montrent que le rendement en alkylbenzène est très voisin à partir du Me1N et de la tétraline. Il est environ 2 à 3 fois plus petit à partir du naphthalène. L'ouverture du cycle semble donc légèrement favorisée par une hydrogénation préalable. La voie directe ne peut

TABLEAU B-6 Equilibre Naphtalène/Tétraline

La constante d'équilibre de la réaction :

$$\log_{10} K_p = \frac{6460}{T} - 12,40$$

(source : LOWRY, Chemistry of Coal Utilization, 2nd  
suppl. Vol. 1981, p. 1873)

A 713 K, on a  $K_p = 4,57 \cdot 10^{-4}$ . En fonction du rapport molaire  $H_2$ /Naphtalène (Pression totale 1 atm) nous pouvons calculer la conversion  $\alpha$  du naphtalène en tétraline à l'équilibre :

| $H_2$ /Naphtalène | $\alpha$             |
|-------------------|----------------------|
| 0,001             | $4,6 \cdot 10^{-10}$ |
| 0,01              | $4,5 \cdot 10^{-8}$  |
| 0,1               | $4,2 \cdot 10^{-6}$  |
| 1                 | $2,3 \cdot 10^{-4}$  |
| 10                | $3,8 \cdot 10^{-4}$  |

cependant pas être exclue du schéma car les écarts de vitesses restent faibles. De plus nous devons remarquer que, à l'état stationnaire, la concentration en tétraline varie dans des proportions considérables - de l'ordre de  $10^{10}$  - selon l'hydrocarbure reformé : MeIN, N ou tétraline elle-même (Tableau B6)

Comme les vitesses sont presque identiques dans chaque cas, il s'ensuit que l'ordre de la réaction 2 (tétraline  $\rightarrow$  benzène) devrait être strictement nul dans un très large domaine de pressions partielles. Dans ces conditions, il paraît peu probable que les formes hydrogénées du naphthalène soient les intermédiaires indispensables de l'ouverture du cycle.

#### En conclusion

La vitesse d'ouverture du noyau est identique dans le méthyl-1-naphthalène et dans la tétraline. Elle est seulement légèrement inférieure dans le naphthalène. L'ouverture du noyau est donc favorisée par une hydrogénation préalable du cycle. Néanmoins l'analyse cinétique des réactions de réformage et d'hydrogénation montrent que la voie directe (méthyl-naphthalène  $\rightarrow$  benzène) reste tout à fait possible.

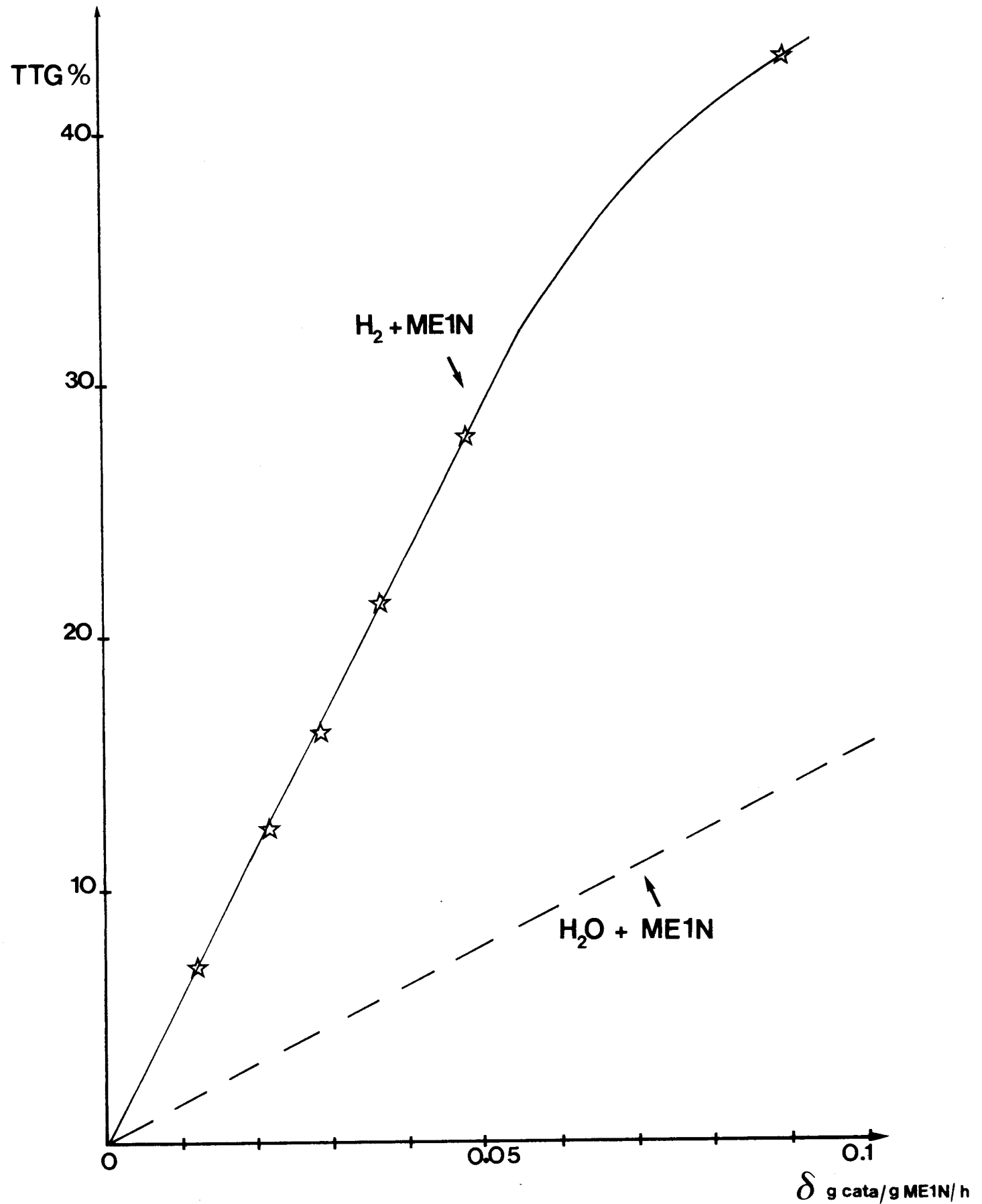


Figure B-8 : Evolution comparée de la conversion à 440°C en fonction du temps de passage pour le catalyseur Rh5A ( $H_2/Me1N = 7$ ,  $H_2O/Me1N = 14$ )



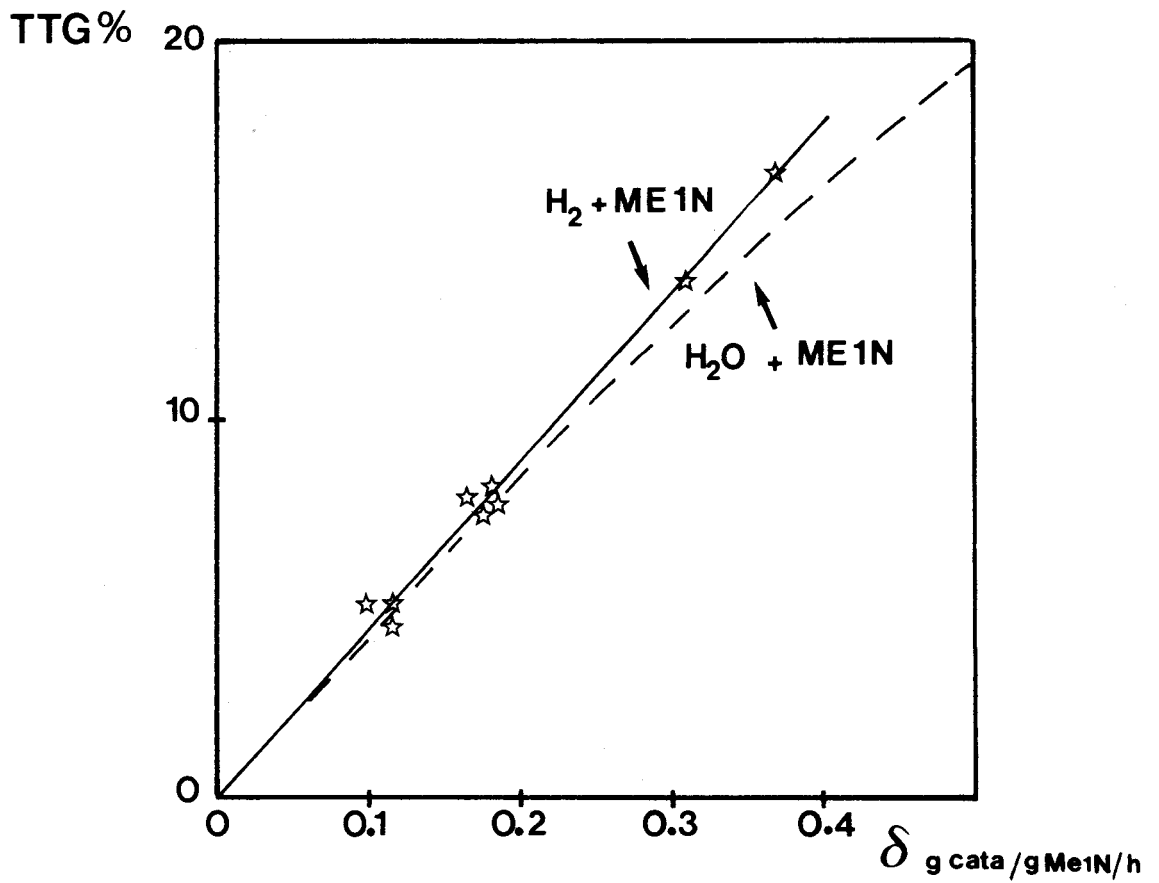


Figure B-9 : Evolution comparée de la conversion à 440°C en fonction du temps de passage pour le catalyseur Ni12A ( $H_2/Me1N = 7$ ,  $H_2O/Me1N = 14$ )

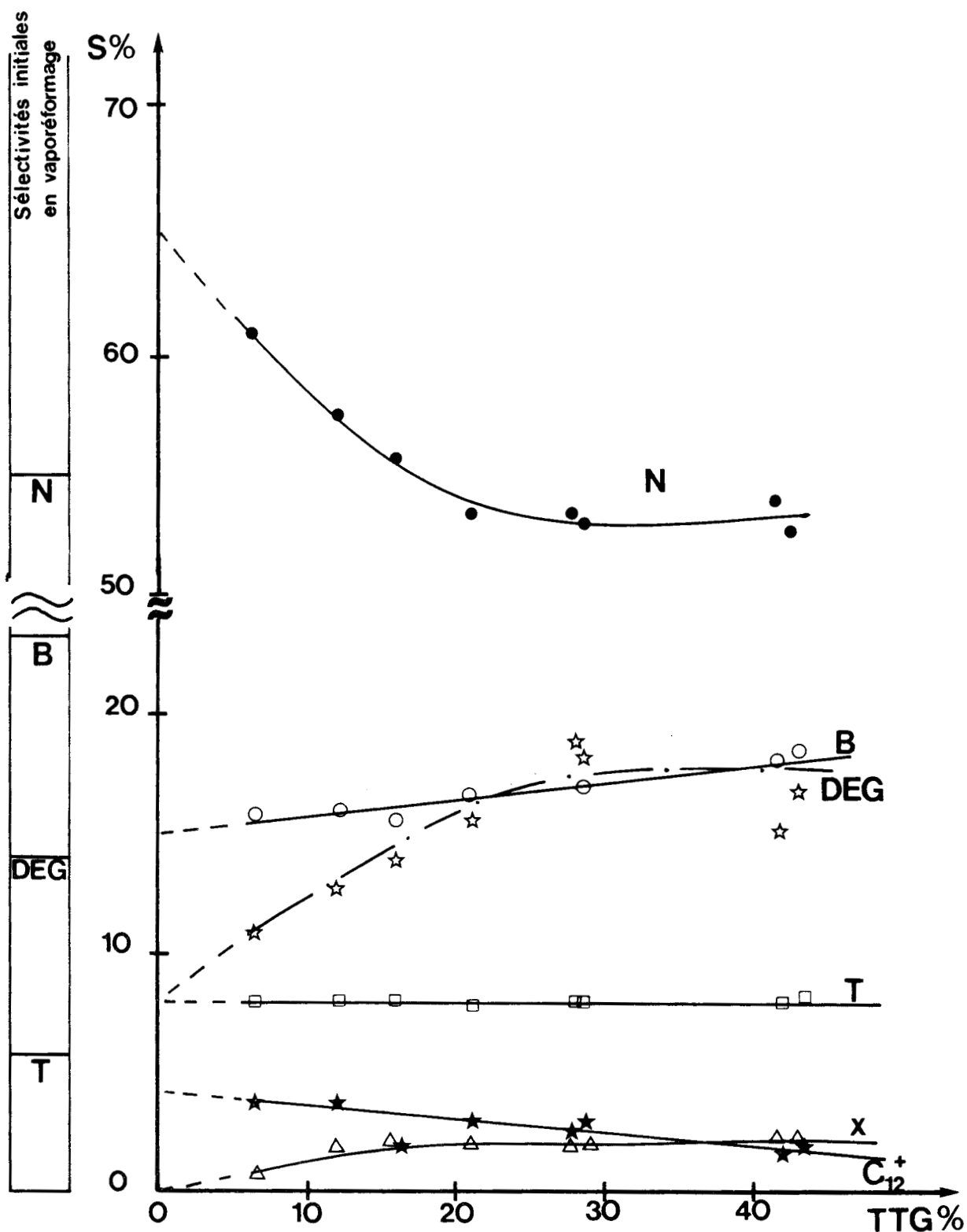


Figure B-10 : Sélectivités du catalyseur Rh5A en hydroconversion du Méthyl-1-naphtalène à 440°C ( $H_2/MeIN$ ) Sur le diagramme de droite sont reportées les sélectivités initiales en vaporéformage du MeIN.

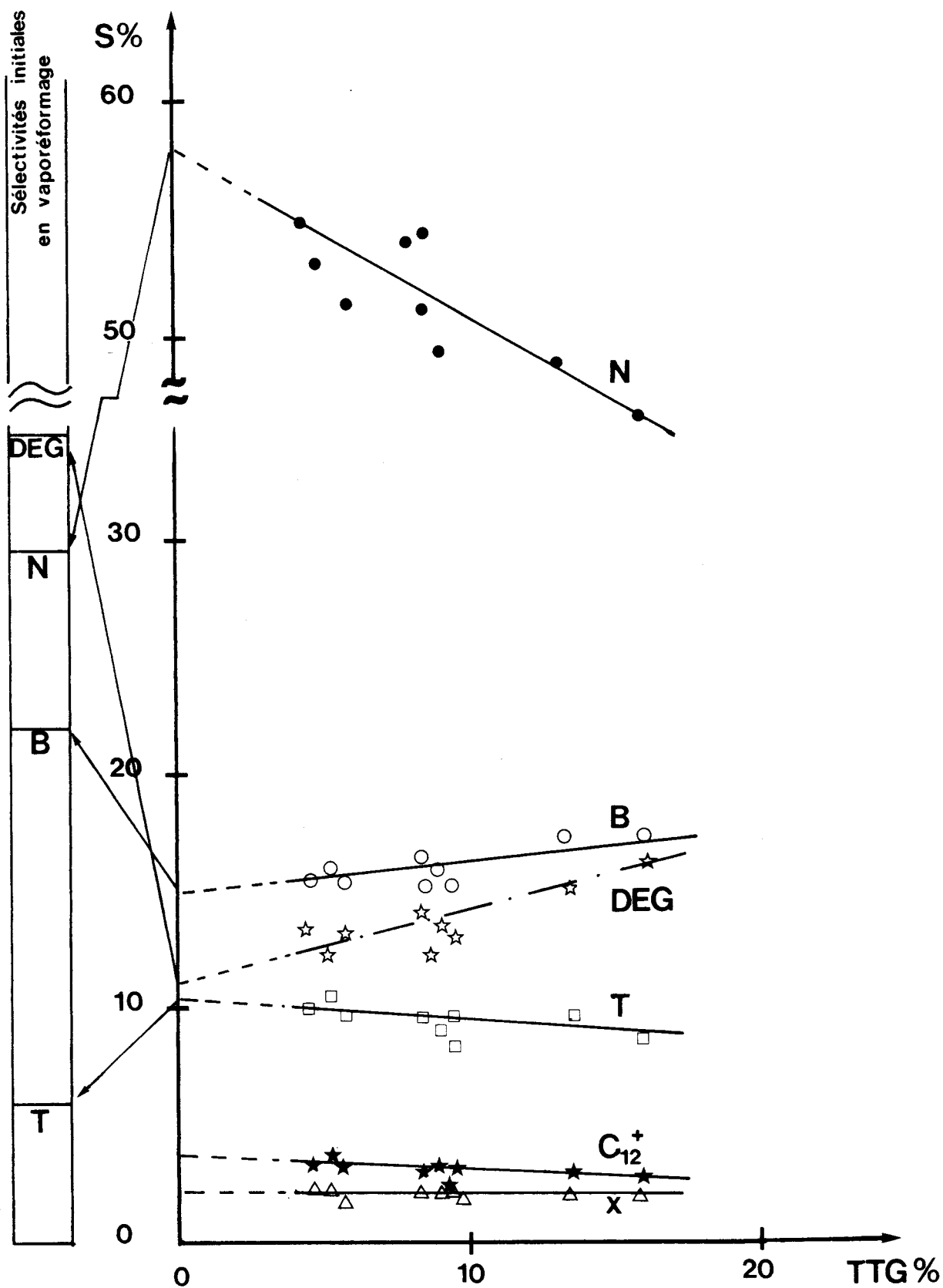


Figure B-11 : Sélectivités du catalyseur Ni12A en hydroconversion du Méthyl-1-naphtalène à 440°C ( $H_2/Me1N = 7$ )  
 Sur le diagramme de droite sont reportées les sélectivités initiales en vaporéformage du Me1N

## II Hydrogénolyse du méthyl-naphtalène

La conversion à l'hydrogène du méthyl-1-naphtalène a été étudiée sur rhodium et nickel à 440°C de façon à comparer l'activité et la sélectivité de ces métaux par rapport à la réaction correspondante à la vapeur d'eau.

Nous avons reporté la courbe TTG vs  $\delta$  pour le catalyseur Rh5A (Fig B-8). Cette courbe peut être assimilée à une droite dans le domaine 0-30% TTG. Nous constatons de plus que la conversion est environ 4 fois plus élevée en présence d'hydrogène qu'en présence d'eau. Les résultats concernant le nickel sont reportés sur la Fig B-9. Le résultat le plus important est que les conversions à l'eau et à l'hydrogène s'effectuent, cette fois, à la même vitesse.

La courbe sélectivité vs TTG permet d'apprécier dans quelle direction s'effectue la conversion à l'hydrogène (rhodium Fig B-10). La désalkylation reste la réaction majoritaire mais on observe aussi, comme en vapoconversion, des produits d'ouverture du premier noyau (B, T, X). La dégradation (DEG), c'est à dire l'hydrogénolyse totale de la molécule est légèrement plus faible qu'en vaporeformage (8% au lieu de 14%). L'hydroconversion se caractérise également par une présence notable de produits lourds. On remarque cependant que les sélectivités ne sont pas fondamentalement modifiées et restent assez voisines de ce qu'elles étaient en vaporeformage.

Une tendance analogue est observée sur le nickel (Fig B-11) ; les écarts entre l'hydro et la vapoconversion sont cependant plus marqués que dans le cas du rhodium: la dégradation passe de 35% ( $H_2O$ ) à 11 % ( $H_2$ ), la désalkylation de 30 % ( $H_2O$ ) à 58% ( $H_2$ ) et l'ouverture sélective d'un noyau de 29 % ( $H_2O$ ) à 25% ( $H_2$ ).

Dans la série alkylbenzène, l'hydrogène favorise très nettement la désalkylation aux dépens de l'ouverture du noyau (au point d'avoir une sélectivité en benzène supérieure à 85-90% pour tous les métaux du groupe VIII en hydrodesalkylation du

toluène alors que la désalkylation à l'eau conduit à des sélectivités variant entre 50 et 100% selon la nature du métal). Dans la série alkylnaphtalène, l'hydrogène favorise toujours la désalkylation aux dépens, semble-t-il exclusifs, de la dégradation : l'ouverture sélective du premier noyau reste pratiquement inchangée.

Ces différences de comportement entre l'eau et l'hydrogène en désalkylation peuvent être analysés de la façon suivante :

(i) quelque soit le métal, l'hydrodésalkylation obéit à un mécanisme compétitif sur le métal. Ce résultat a été clairement établi par GRENOBLE (11,12) dans le cas du toluène : il est très vraisemblable dans le cas du méthyl-1-naphtalène. Donc lorsque l'on passe de l'eau à l'hydrogène, il y a un changement profond de mécanisme pour le rhodium :

H<sub>2</sub>O ; étapes lentes . adsorption dissociative de l'hydrocarbure  
(métal)

- . migration-transfert des hydroxyles du support au métal
- la réaction de surface entre fragments hydrocarbonés et espèces oxygénées est rapide (métal)

H<sub>2</sub> ; étapes lentes . adsorption dissociative de l'hydrocarbure  
(métal)

- . réaction de surface sur le métal : hydrogénation des fragments naphtyle ou phényle (d'après ref 11-12)

Dans le cas du nickel, la situation est toute différente :

H<sub>2</sub>O ; étapes lentes . adsorption dissociative de l'hydrocarbure (métal)

- . REACTION DE SURFACE

H<sub>2</sub> : identique au rhodium.

Les deux mécanismes ( $H_2O$  et  $H_2$ ) sont, cette fois, relativement analogues. Ceci pourrait expliquer les différences observées entre rhodium et nickel lorsque l'on passe de  $H_2O$  à  $H_2$  comme substrat réactif.

En ce qui concerne les sélectivités, deux explications peuvent être avancées :

- . le catalyseur est d'autant plus sélectif que la réaction de surface est moins rapide. Les produits peuvent alors se désorber facilement. Cette explication est cohérente avec le rhodium mais pas avec le nickel (réactions de surface rapides avec  $H_2O$  et  $H_2$  et pourtant ce métal est plus sélectif en hydroconversion). De plus, ce raisonnement est valable pour des réactions non sélectives consécutives aux réactions sélectives.
- . l'hydrogène bloque quelque soit le métal, la formation des espèces adsorbées correspondant à l'ouverture des cycles aromatiques. Ceci est plausible car ces espèces doivent être vraisemblablement plus déshydrogénées que celles qui correspondent à la simple désalkylation.

### En Conclusion

L'utilisation de l'hydrogène à la place de l'eau augmente nettement la vitesse de conversion du méthyl-1-naphtalène sur rhodium. Par contre, sur nickel, la vitesse reste inchangée.

L'hydrogène augmente nettement la sélectivité en désalkylation aux dépens surtout de la dégradation totale.

### III - Vaporeformage de mélanges d'isomères méthyl-1 et méthyl-2-naphtalène

Dans un travail préliminaire, nous avons étudié l'évolution des sélectivités de catalyseurs au rhodium et au nickel déposés sur différents supports. De cette étude tout à fait prospective, il ressort que dans le domaine 0-20% de conversion les sélectivités en désalkylation et en dégradation peuvent varier dans des proportions notables. Par contre, la sélectivité en ouverture du cycle naphtalénique semble pratiquement "figée" : par exemple, dans le cas du nickel, OCN se

situe toujours dans le domaine 29-35%. Bien plus, le rapport B/T demeure lui aussi pratiquement constant (de 2 à 3). Nous avons constaté cependant qu'un catalyseur échappe à la règle : il s'agit d'un catalyseur à 5% Ni déposé sur silice-alumine utilisé précédemment par LECLERCQ et al (13,14). On constate dans ce cas que (i) le catalyseur présente une forte activité en isomérisation méthyl-1 → méthyl-2 (30%) et (ii) le rapport B/T est inversé : le toluène devient majoritaire. De plus, l'ouverture sélective est relativement élevée puisqu'elle s'établit à 36% à 5% de conversion (au lieu de 30% pour le catalyseur Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fig B-4).

III-1 Une explication plausible de ce résultat pouvait être que la conversion du Me<sub>2</sub>N produit majoritairement du toluène.

Sur un catalyseur non isomérisant (Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nous avons effectué la conversion du mélange d'isomères méthyl-1 et méthyl-2. Les résultats sont reportés dans le tableau B-7

TABLEAU B-7 : Conversion comparée du Me<sub>1</sub>N pur et du mélange Me<sub>1</sub>N / Me<sub>2</sub>N sur Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Réactif            | Me <sub>1</sub> N | Me <sub>1</sub> N + Me <sub>2</sub> N<br>(47,5%) (51,9%) |
|--------------------|-------------------|--|
| TTG                | 20,9 %            | 16,9%  |
| Sélectivités en    |                   |  |
| Désalkylation      | 57 %              | 57 %   |
| Ouverture du cycle | 32 %              | 30 %   |
| dont B             | 26 %              | 20 %   |
| T                  | 6 %               | 10 %   |
| Dégradation        | 10 %              | 13%  |

Le catalyseur Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a aucune activité isomérisante : nous retrouvons le même rapport Me<sub>2</sub>N/Me<sub>1</sub>N dans les produits que dans le réactif de départ. La répartition des produits est relativement peu modifiée : la proportion de toluène passe de 18% (Me<sub>1</sub>N) à 33 % (mélange) dans les produits d'ouverture du cycle naphthalénique mais il n'y a pas inversion. Nous pouvons donc conclure que le Me<sub>2</sub>N ne donne pas préférentiellement du toluène : l'isomérisation d'une part et l'augmentation de la sélectivité en toluène d'autre part sont deux faits simultanés qui ne sont pas la conséquence l'un de l'autre. Par contre, il est clair qu'ils sont tous deux la conséquence de l'augmentation d'acidité du support.

III-2 Une hypothèse vraisemblable serait que le toluène provienne du benzène par réalkylation avant désorption. Cette réaction peut se produire sur le métal par recombinaison de radicaux phényle et méthyle adsorbés à la surface ; elle peut également se produire sur le support acide par un mécanisme faisant intervenir des carbocations benzenium. Il est possible enfin que le toluène provienne d'un craquage direct sur le support : le craquage de méthyl-naphtalène s'arrête alors au carbocation benzylium, très stable, qui conduit au toluène par transfert d'hydrogène. Néanmoins, dans ce cas la dissociation primaire du cycle doit avoir lieu sur le métal et se poursuivre sur le support (qui n'est pas capable d'effectuer seul la dissociation initiale).

#### IV - Conclusions

Le vaporéformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C sur les catalyseurs métalliques se produit vraisemblablement par rupture directe des liaisons C-C des cycles aromatiques sans passage obligatoire par une forme hydrogénée du cycle (tetraline ou décaline)

Le remplacement de l'eau par de l'hydrogène (comme substrat réactif) augmente la vitesse de conversion sur rhodium mais ne modifie pas cette même vitesse sur nickel. Dans tous les cas, l'hydrogène favorise nettement la réaction de



désalkylation, aux dépens, principalement, de la dégradation totale de la molécule. L'analyse des schémas cinétiques de ces différentes réactions sur Rh et Ni, et notamment des étapes d'activation de l'eau ou de l'hydrogène, permet de donner une explication plausible de ces résultats.

Enfin, l'utilisation de supports acides (silice-alumine), qui se caractérisent par une forte isomérisation du méthyl-1 en méthyl-2-naphtalène, induit une modification sensible des sélectivités. En particulier, le toluène devient prépondérant par rapport au benzène. Il s'agit d'une voie de craquage parallèle sur le support acide et non pas d'une réactivité différente du produit d'isomérisation : le vaporéformage du méthyl-2-naphtalène conduit sur catalyseur non isomérisant aux mêmes sélectivités que dans le cas du méthyl-1-naphtalène. Il est clair que le mécanisme de formation du coke doit être connu pour pouvoir interpréter ces résultats. Néanmoins dans le cas du méthyl-1-naphtalène il nous a paru intéressant d'étudier ce dépôt de carbone en fonction de la teneur en soufre du réactif utilisé.

CHAPITRE 4 : DESACTIVATION DES CATALYSEURS DE VAPOREFORMAGE  
DU Me-1-NAPHTALENE

Compte tenu du poids moléculaire et de la nature même de la molécule, le méthyl-1-naphtalène est susceptible de donner en vaporéformage, un dépôt de carbone plus abondant que les alkylbenzènes. D'autre part, il est maintenant clairement établi que la présence de soufre dans la charge peut modifier dans de fortes proportions la vitesse de dépôt de carbone. Nous avons reporté sur la Fig B-12 la courbe obtenue par M. MENDEZ (8) dans le cas du vaporéformage du toluène sur Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il apparaît qu'il existe deux domaines dans lesquels le soufre semble avoir des effets antagonistes : à faible teneur (5-10 ppm) on observe une depression du dépôt de carbone alors qu'à plus forte teneur, le soufre induit une augmentation très nette du dépôt. Dans les réactions d'hydrogénolyse sur Pt, L. ELASSAL (15) a montré que la présulfuration du catalyseur augmentait d'une façon significative la vitesse du dépôt.

Dans le cas présent du vaporéformage du méthyl-1-naphtalène nous disposons de réactif à teneur en soufre variable (690, 80 et moins de 5 ppm). Nous avons donc étudié la vitesse de dépôt de carbone dans ces différents cas. Des essais particuliers ont été réalisés en présence d'alumine de dilution (la même que celle du support). Ceci nous a permis, dans chaque cas, de noter l'évolution du dépôt sur le catalyseur et sur l'alumine. Par ailleurs, ayant remarqué que le dépôt de carbone était relativement hétérogène dans le lit de catalyseur, nous avons mesuré ce degré d'hétérogénéité en déterminant la teneur locale en carbone à différentes hauteurs de lit. Ces résultats ont été obtenus avec le catalyseur RH5A. En ce qui concerne le nickel, les résultats cinétiques ont montré que le dépôt de carbone

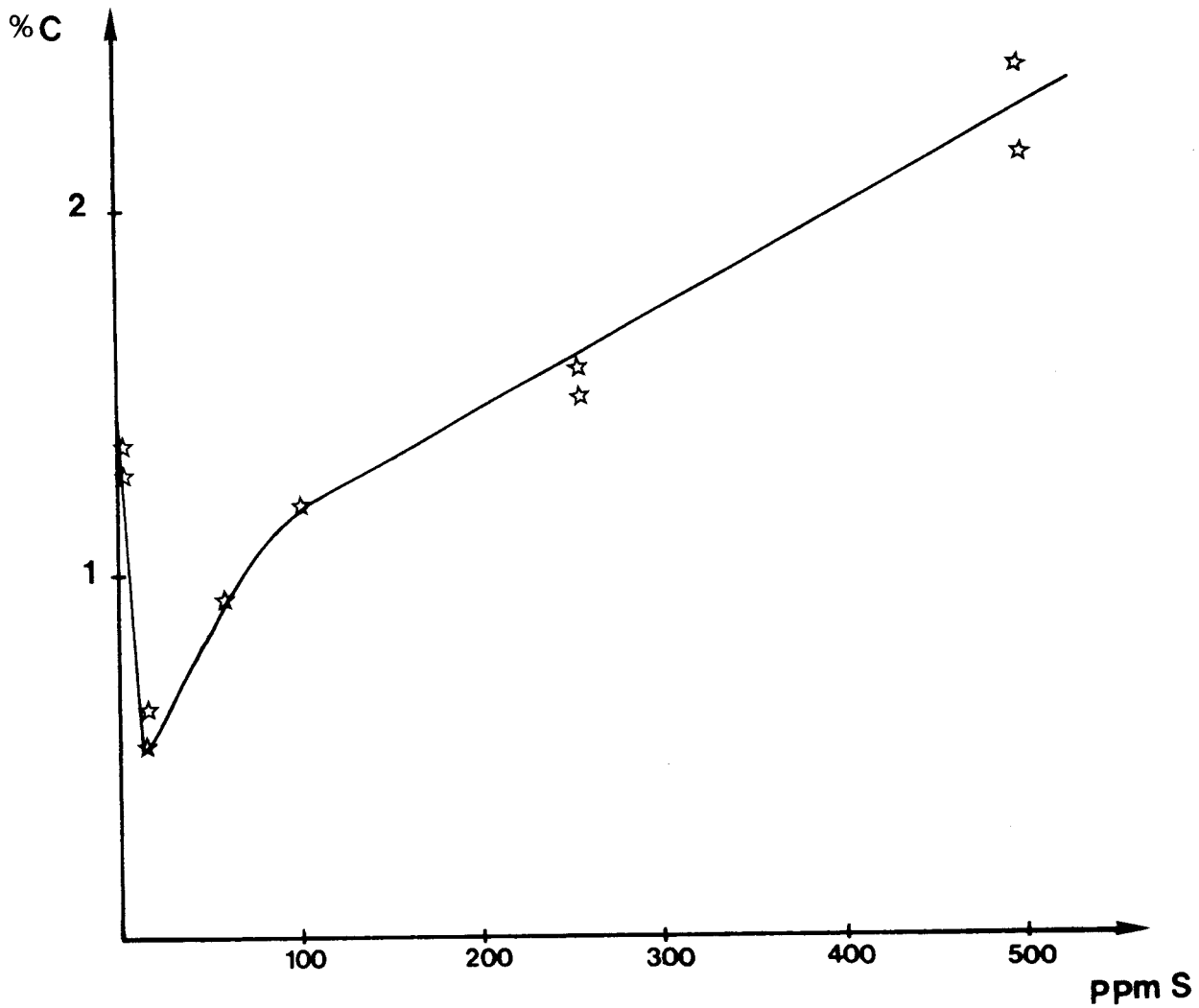


Figure B-12 : Variation du taux de coke en fonction de la teneur en soufre dans le réactif en vaporéformage du toluène : (460°C, 7h de réaction, même masse de catalyseur 0,6% Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après M. MENDEZ - réf 8)

était si rapide en présence de soufre que la mesure d'activité initiale était alors très difficile. Nous avons effectué un certain nombre d'essais sur le même catalyseur en grains de 0,1 mm de façon à vérifier la présence éventuelle d'un effet diffusionnel classique. D'une manière surprenante, nous avons constaté que le catalyseur se désactivait alors plus vite et que le dépôt de carbone y était plus abondant. Nous reportons ces résultats dans la deuxième partie de ce chapitre. Le plan sera donc le suivant :

I - Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Effet du soufre sur le dépôt de carbone

I-1 Réaction avec mélanges mécaniques Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

I-2 Répartition du carbone dans le lit

II - Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Effet conjugué du soufre et de la taille de grain sur la désactivation et la vitesse de dépôt de carbone.

I - Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Effet du soufre sur la vitesse de dépôt de carbone

I-1 Réaction avec mélanges mécaniques Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La réaction de vaporéformage du méthyl-naphtalène est effectuée à 440-500°C en utilisant des mélanges de 100 mg de catalyseur et de 100 mg d'alumine GFS (identique à celle du support). Les temps de réaction sont constants dans tous les cas (3h). Le carbone est analysé séparément sur le catalyseur et l'alumine de dilution par thermooxydation programmée. Deux qualités de réactifs ont été comparées : le réactif (A) §690 ppm S) et le réactif (B) (80 ppm S)

Nous constatons que :

(i) si le réactif est sulfuré A, il se forme un dépôt de carbone abondant sur le catalyseur. De plus, l'alumine de dilution est, elle-même, nettement cokée.

Un exemple de profil de thermooxydation est reporté sur la figure B-13. Le profil du catalyseur comprend deux pics alors que celui de l'alumine ne présente qu'un seul pic correspondant très exactement au pic II du catalyseur. Celui-ci peut donc être attribué à l'oxydation du carbone déposé sur le support. Ce résultat est tout à fait en accord avec BARBIER (16)

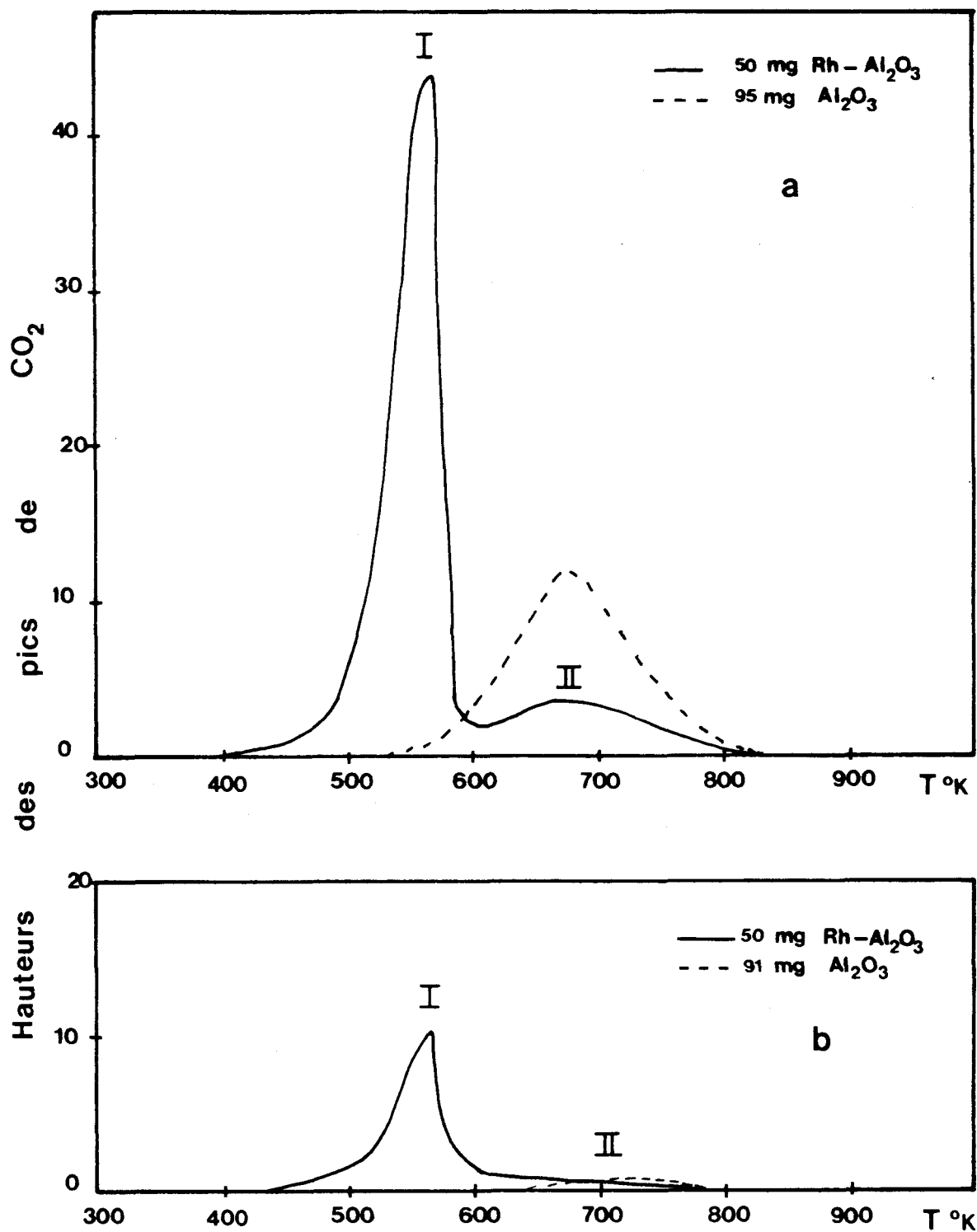


Figure B 13 : Profils de thermooxydation du carbone déposé sur le catalyseur Rh5A (traits pleins) et sur l'alumine de dilution (traits pointillés) après 3h de réaction de vaporéformage du méthyl-1-naphtalène à  $460^{\circ}\text{C}$   
 a : réactif A à 690 ppm S  
 b : réactif B à 80 ppm S  
 Les masses indiquées représentent la prise d'échantillon pour la thermooxydation

PARERA (17) et collaborateurs.

Les profils de la figure B-13-a ont été obtenus avec des masses différentes d'échantillon (la moitié de la masse de catalyseur ayant réagi et la totalité de l'alumine de dilution). Si les enveloppes des pics sont ramenées à l'unité de masse, les surfaces des pics II du catalyseur et de l'alumine de dilution sont pratiquement équivalentes (respectivement 0,98% et 1,36% C). Nous pouvons donc conclure que la quantité de carbone déposé sur le support est identique à celle qui est déposée sur l'alumine de dilution. Les quantités de carbone déposé exprimées en % (par rapport au catalyseur ou à l'alumine de dilution) sont reportées dans le tableau B-8

TABLEAU B-8 : Pourcentages de carbone déposé sur le catalyseur et l'alumine de dilution en vaporéformage du Me1N (690 ppm S) à différentes températures

|  | T (K)<br>(réaction) | % Carbone<br>g/100 g solide |
|--|---------------------|-----------------------------|
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 713                 | 6,85<br>2,11                |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 733                 | 7,52<br>1,36                |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 753                 | 6,70<br>1,29                |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 776                 | 7,70<br>1,53                |

Les dépôts varient très peu avec la température. De plus, la quantité de carbone déposé sur l'alumine de dilution est tout à fait identique à celle que retient la même alumine lorsqu'elle est utilisée seule en réaction (cf Tableau B-1).

Il semble donc qu'il n'y ait aucun effet de synergie entre la fonction métal et la fonction support en ce qui concerne le dépôt de carbone.

(ii) si le réactif est désulfuré (B), le dépôt de carbone diminue globalement ; cette diminution est comparativement plus importante sur le support que sur le métal (Fig 13-b). Les valeurs sont reportées dans le tableau B-9

TABLEAU B-9 : Pourcentages de carbone déposé sur le catalyseur et l'alumine de dilution en vaporéformage du Me1N (80 ppmS) à différentes températures

|  | T(K)<br>réaction | % Carbone<br>g/100g solide |
|--|------------------|----------------------------|
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 715              | 1,61<br>0,12               |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 734              | 3,51<br>0,082              |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 754              | 3,41<br>0,066              |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alumine de dilution | 775              | 4,32<br>0,064              |

La vitesse du dépôt augmente sur le métal avec la température. Elle demeure très faible sur le support (la tendance à la baisse du dépôt n'est probablement pas significative). Nous avons suggéré dans l'étude de l'activité des supports seuls (cf chap 2, paragraphe I) que le dépôt carboné sur le support proviendrait préférentiellement du craquage de la molécule soufrée elle-même. Ceci reste vraisemblablement le cas pour la partie métallique elle-même : la quantité de carbone déposée en présence du réactif © contenant très peu de soufre (< 5 ppm S) est extrêmement faible (Tableau B-10)

TABLEAU B-10 : Carbone déposé en vaporéformage du MeIN à 440°C  
(3h de réaction)

|                                      | Masse  | % Carbone |
|--------------------------------------|--------|-----------|
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 45 mg  | 0,65      |
| Alumine de dilution                  | 300 mg | 0,06      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> seule | 500 mg | 0,07      |

### I-2 Répartition du carbone dans le lit

Dans les essais précédents, la masse de catalyseur utilisée lors de la réaction était uniformément de 100 mg . De façon à apprécier l'uniformité du dépôt dans le lit, nous avons effectué une série d'essais avec 600 mg de catalyseur. L'examen visuel fait apparaître clairement un dépôt plus abondant en tête de lit. Les résultats de l'analyse de carbone (Tableau B-10) confirment tout à fait cet examen

TABLEAU B-11 : Pourcentages de carbone déposé en vaporéformage du MeIN (690 ppmS) à différentes températures dans un lit de 600 mg de catalyseur

|                                   | T (K)<br>réaction | % C<br>g/100 g catalyseur |
|-----------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 713               | 3,17                      |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 735               | 3,42                      |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 754               | 3,61                      |
| Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 773               | 3,46                      |



En comparant les données des tableaux B-8 et B-11, il apparaît qu'il se dépose 6,85 mg C dans les premiers 100 mg de catalyseur et 12,2 mg dans le reste du lit soit 2,43 %. Un résultat identique est obtenu à toute température : le dépôt en tête de lit est environ 3 fois plus abondant que dans le reste du lit. Le même gradient de dépôt de carbone est observé si l'alumine est utilisée seule en réaction (Fig B-14).

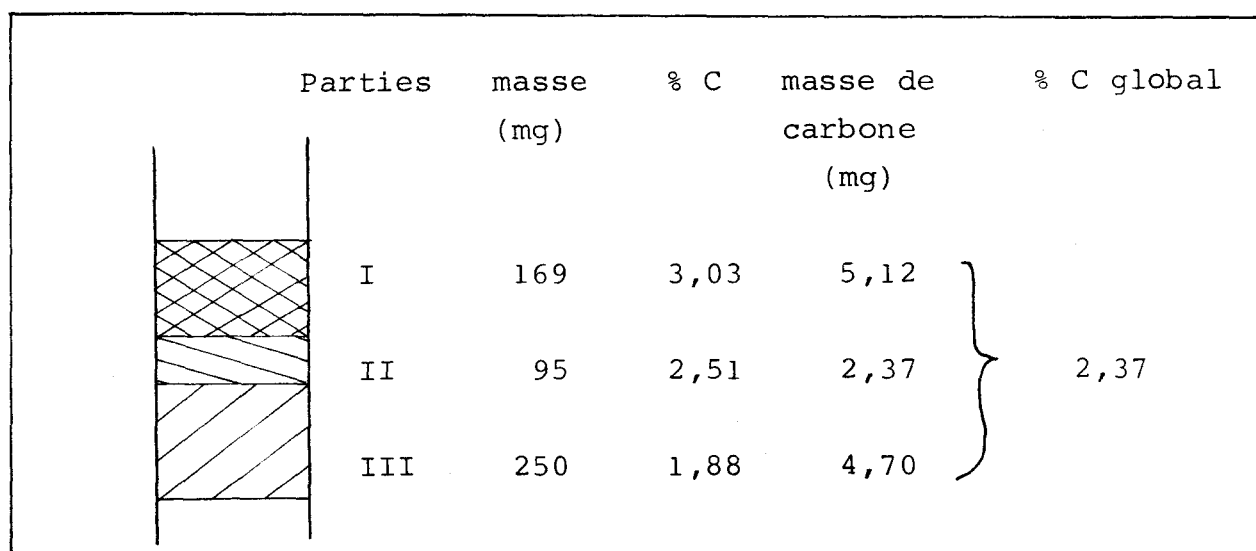


Figure B-14 : Détermination du dépôt de carbone sur trois parties successives d'un lit d'alumine (MeIN 690 ppmS, réaction 3h à 440°C)

### I-3 Interprétation des résultats

Le dépôt de carbone peut être le résultat de trois processus différents :

- . le craquage en phase homogène
- . le craquage sur le support
- . le craquage sur le métal

Dans tous les cas, la présence de molécules soufrées augmente considérablement la vitesse de dépôt. Le rôle exact du soufre ne peut être clairement établi : il peut s'agir d'un craquage rapide de la molécule soufrée elle-même ou d'une inhibition (par le soufre) de la réaction carbone/eau. Quantitativement, la première explication est tout à fait plausible puisque l'on recueille pratiquement la quantité de carbone qui se

trouve dans la molécule soufrée ; néanmoins une étude systématique devrait être entreprise sur le mécanisme (et l'éventuelle inhibition) des réactions carbone/eau pour obtenir une réponse claire à cette question.

En ce qui concerne le profil du dépôt de carbone, deux hypothèses peuvent être retenues :

(i) l'excès de carbone en tête du lit provient de précurseurs formés en phase gazeuse dans le volume chauffé précédant le lit catalytique. Ceci-ci sert alors de "filtre" aux précurseurs du coke.

(ii) l'activité craquante (conduisant au coke) du catalyseur est liée à la présence de soufre dans la charge. Le dépôt de carbone progresse alors par front, de la même manière que le soufre.

La première hypothèse n'est pas acceptable car la teneur en carbone dans la partie initiale du lit ne devrait pas dépendre du solide utilisé. Nous avons constaté, au contraire, que cette teneur était quasiment nulle pour une silice (tableau B-1). L'excès de carbone semble donc lié à la sulfuration du catalyseur qui est plus importante à l'entrée du lit.

## II - Catalyseur Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En présence de méthyl-1-naphtalène(A) (690 ppmS) les catalyseurs au nickel donnent un dépôt de carbone pulvérulent très abondant pouvant même conduire au bouchage du lit catalytique. La mesure de l'énergie d'activation conduit à des valeurs apparentes très faibles. En présence d'un réactif très pur (< 5 ppmS), nous observons, comme pour les catalyseurs au rhodium, une diminution très importante du taux de coke. Ces premiers résultats (et tout particulièrement la faible valeur de l'énergie d'activation) nous ont incités à entreprendre une étude comparative sur le catalyseur Ni12A réduit en fines particules de 0,08-0,1 mm. Les courbes de désactivation comparées (extrudés et fines particules d'une part, réactif sulfuré ou non d'autre part) sont reportées dans la figure B 15.

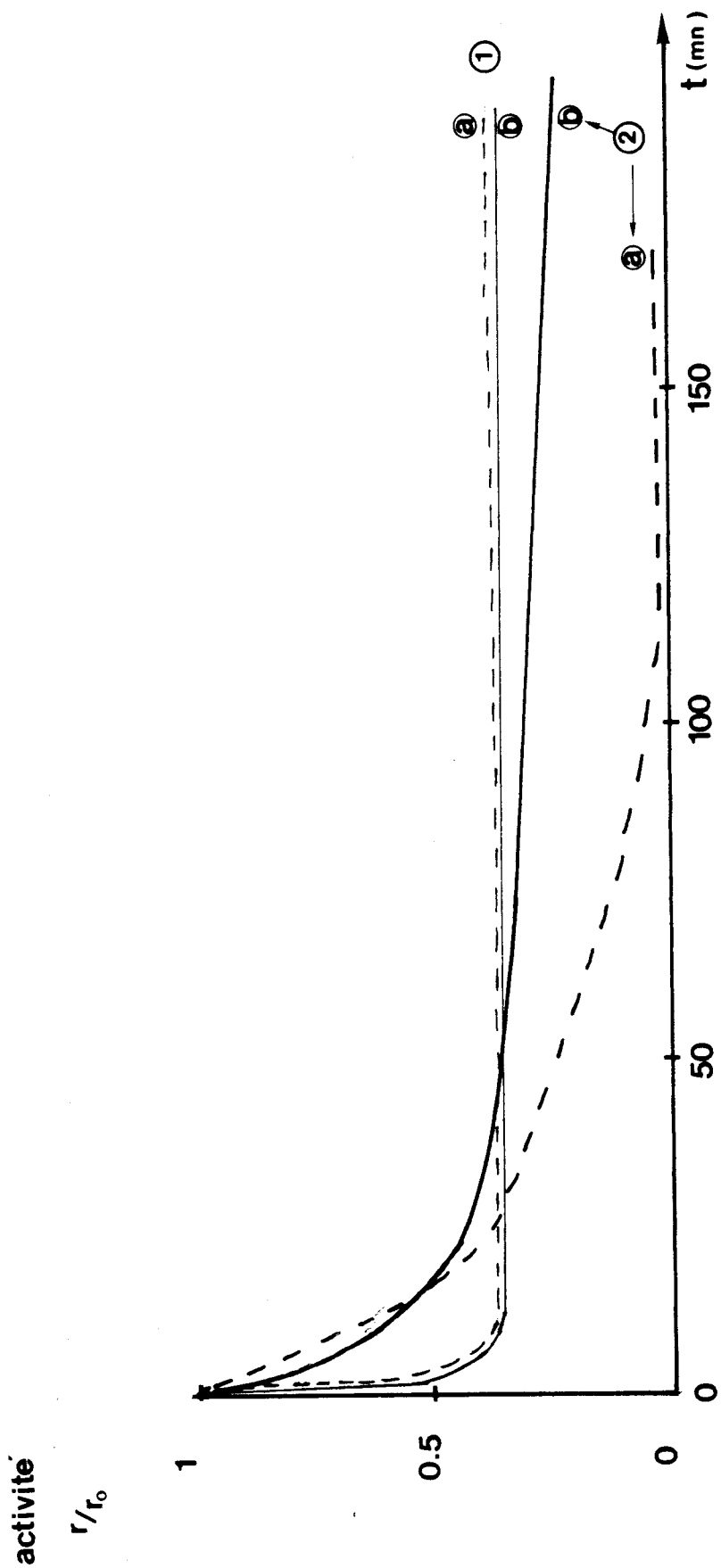


Figure B-15 : Stabilité des catalyseurs au Nickel (460°C, 1 atm)

- ① Me1N @ 0,08 - 0,1 mm  
S 5ppm ⊙ extrudés 1,2 mm
- ② Me1N @ 0,08 - 0,1 mm  
690 ppms ⊕ extrudés 1,2 mm

Il apparait que :

- en présence du réactif pur, le catalyseur a un comportement identique qu'il soit en extrudé ou broyé
- en présence du réactif sulfuré, le catalyseur en extrudés est légèrement moins actif que le catalyseur en fines particules ; par contre, il est remarquablement plus stable.

Les teneurs en carbone à la fin de chaque test sont reportées dans le tableau B-10. Dans ce tableau sont également reportés des résultats obtenus à température plus élevée. Il

TABLEAU B-10 : Pourcentages de coke déposé sur le catalyseur Nil2A en vaporeformage du Méthyl-1-Naphtalène à 460°C, 1 atm.

| T(K)<br>réaction | Granulométrie<br>du catalyseur | Taux de Soufre(ppm)<br>dans le réactif | %C   |
|------------------|--------------------------------|--|------|
| 733              | extrudés 1,2 mm                | <5                                     | 0,92 |
| 735              | 0,08 - 0,1 mm                  | <5                                     | 1,39 |
| 734              | extrudés 1,2 mm                | 690                                    | 2,17 |
| 734              | 0,08 - 0,1 mm                  | 690                                    | 7,30 |
| 752              | extrudés 1,2 mm                | < 5                                    | 1,17 |
| 753              | extrudés 1,2 mm                | 690                                    | 2,42 |
| 775              | extrudés 1,2 mm                | 690                                    | 2,73 |
| 775              | 0,08 - 0,1 mm                  | 690                                    | 6,63 |

apparaît clairement que le dépôt de carbone est fortement lié à la présence de soufre dans le réactif. Ce résultat est tout à fait analogue à celui qui a été obtenu avec le rhodium. Nous avons de plus les informations qualitatives suivantes :

- l'examen du lit catalytique montre que le coke se

dépose essentiellement en tête lorsque le réactif est sulfuré

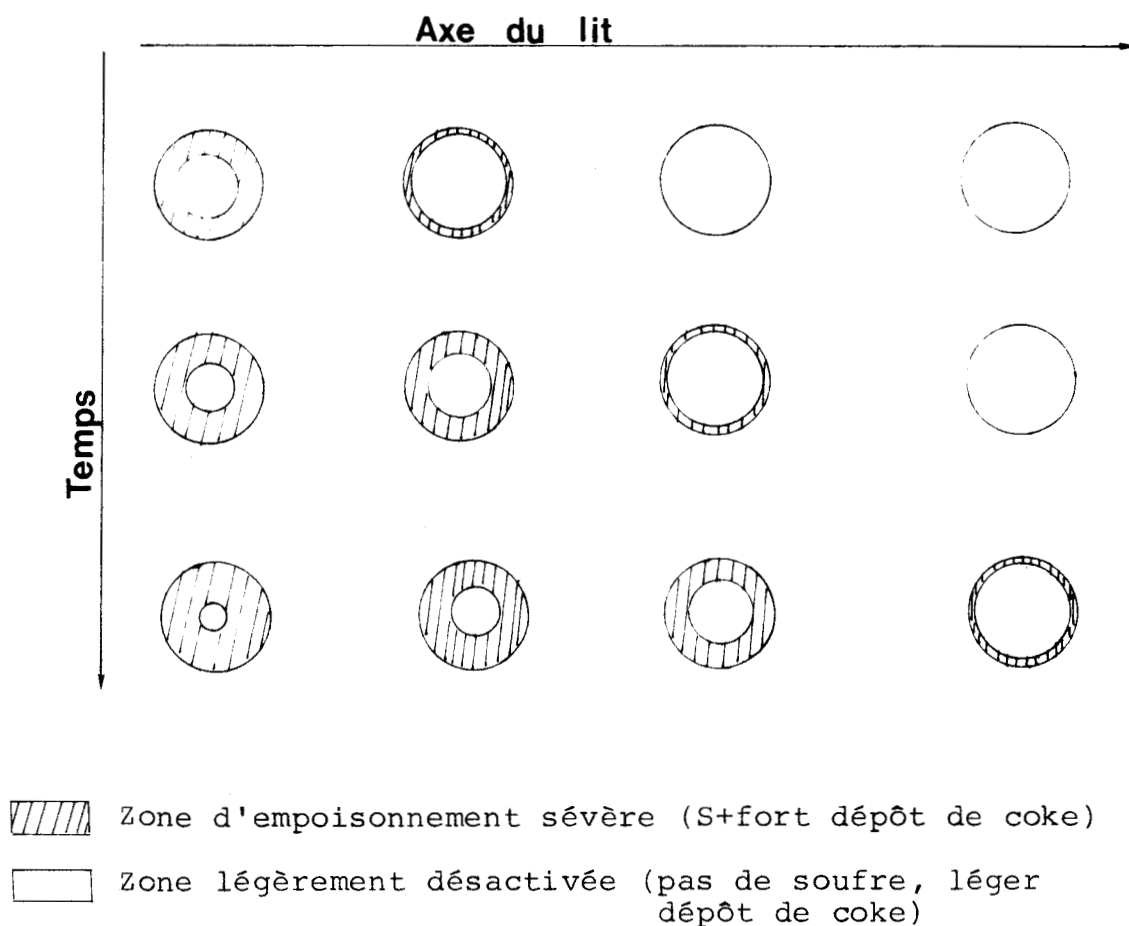
- l'examen d'un extrudé montre, de plus, que le coke se dépose essentiellement à la périphérie du grain.

Nous proposons de donner l'interprétation suivante de l'ensemble des résultats obtenus :

+ le carbone se forme de préférence à l'endroit où se dépose le soufre

+ nous savons précisément, que le dépôt de soufre présente un profil très marqué dans le lit de catalyseur. Il semble qu'un gradient important existe également à l'intérieur de l'extrudé ; ce gradient serait dû au très fort coefficient d'adsorption du soufre sur le nickel.

A différents instants, nous avons donc les images suivantes du lit de catalyseur :



Le modèle précédent permet d'expliquer pourquoi les extrudés résistent mieux à la désactivation. On peut considérer en première approximation que l'épaisseur de la zone d'empoisonnement sévère ne dépend pas de la taille de particules. Il s'ensuit que la proportion de chaque grain fortement désactivée est beaucoup plus élevée dans les fines particules que dans les extrudés. Ceux-ci ont un "coeur" relativement protégé qui peut donc fonctionner plus longtemps.

### En Conclusion

La présence de soufre dans la charge induit, comme pour les catalyseurs au rhodium, un fort dépôt de carbone qui semble suivre exactement les profils de soufre dans le lit de catalyseur et à l'intérieur même de chaque extrudé. Nous expliquons ainsi pourquoi les catalyseurs en fines particules se désactivent beaucoup plus vite que les catalyseurs en extrudés. Par contre lorsque le réactif est pur ( $< 5$  ppm S), nous n'observons aucune différence de comportement entre les catalyseurs de différentes granulométries.

## BIBLIOGRAPHIE PARTIE B

- 1 A.I. KONTSEVAYA, T.A. SLOVOKHOTOVA, A.A. BALANDIN and N.V. BOKAREVA,  
Neftekhimiya 6, 558 (1966)  
Etude comparée du vaporéformage du toluène et du -méthyl naphtalène sur catalyseurs au nickel.
- 2 C.J. KIM,  
J. Catal. 52, 169 (1978)  
Vaporeformage d'une série d'hydrocarbures sur Rh-V-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 3 D. DUPREZ, P. PEREIRA, M. GRAND et R. MAUREL  
Bull. Soc. Chim. F.I., 35 (1980)
- 4 D. DUPREZ, P. PEREIRA, A. MILOUDI and R. MAUREL  
J. Catal. 75, 151 (1982)
- 5 D. DUPREZ, R. MAUREL, A. MILOUDI and P. PEREIRA  
Nouv. J. Chim. 6, 163 (1982)
- 6 J.R. ROSTRUP-NIELSEN, "Steam Reforming Catalysts"  
Teknisk Forlag, Copenhagen, 1975.
- 7 A. MILOUDI  
Thèse Poitiers 1982
- 8 M. MENDEZ  
Thèse Poitiers, 1983
- 9 D.C. GRENOBLE, M.M. ESTADT et D.F. OLLIS  
J. Catal. 67, 90 (1981)  
Etude de la réaction de déplacement du gaz à l'eau sur catalyseurs métalliques supportés.

- 10 R.F. LIN; R.J. KOESTNER, M.A. VAN HOVE et G.A. SOMORJAI  
Surf. Science 1983, 134, 161
- 11 D.C. GRENOBLE,  
J. Catal. 1979, 56, 32
- 12 D.C. GRENOBLE,  
J. Catal. 1979, 56, 40
- 13 L.M. BOULEAU  
Thèse Poitiers 1976
- 14 G. LECLERCQ, L. LECLERCQ, L.M. BOULEAU, S. PIETRZYK  
et R. MAUREL  
J. Catal. , 1984, 88, 8
- 15 L. ELASSAL  
Thèse Poitiers 1983
- 16 J. BARBIER, P. MARECOT, N. MARTIN, L. ELASSAL et R. MAUREL  
dans "Catalyst Deactivation", Stud. Surf. Sci. Catal. Vol 6  
(B. Delmon et G.F. Froment Eds) Elsevier, Amsterdam, 1980  
p 53
- 17 J.M. PARERA, N.S. FIGOLI et E. M. TRAFFANO,  
J. Catal. 1983, 79, 481.



PARTIE C

ETUDE DE DIFFERENTS FACTEURS INFLUENCANT  
LES SELECTIVITES DANS LE VAPOREFORMAGE  
DES ALKYL BENZENES ET DES ALKYL NAPHTALÈNES



Dans la plupart des procédés mettant en oeuvre des réactions parallèles catalysées par les métaux, le principal facteur déterminant la (ou les) sélectivité (s) est presque toujours la nature du métal lui-même. Le vaporéformage des aromatiques n'échappe pas à cette règle ; par exemple en désalkylation du toluène, la sélectivité en benzène varie de moins de 50% à 100% dans le groupe VIII des métaux. Néanmoins pour un métal donné, différents facteurs semblent présenter une influence marquée sur la sélectivité. La présence de certains poisons : le soufre (1,2), le monoxyde de carbone (3-5) ou bien certains facteurs structuraux, notamment la taille de particule métallique (6-8) ont déjà été décrits dans la littérature pour améliorer la sélectivité en benzène en désalkylation à l'eau. Le but du présent travail est de comparer sur trois réactions modèles l'effet de différents facteurs déterminant la sélectivité. Les réactions étudiées sont le vaporéformage du toluène, du méthyl-1-naphtalène et du cumène. Nous avons reporté dans le tableau C-1 les réactions ou groupe de réactions dont nous suivrons les sélectivités

TABLEAU C-1 : Classement des réactions et produits formés en vaporéformage du toluène, du méthyl-1-naphtalène et du cumène

| REACTIF | DESALKYLATION<br>(DA) | OUVERTURE DU<br>NOYAU NAPHTALE-<br>NIQUE<br>(OCN) | DEGRADATION<br>(DN)  | DESHYDRO-<br>GENATION<br>(DH) |
|---------|-----------------------|---|--|-------------------------------|
| TOLUENE | B                     | ---   | Gaz<br>(H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ) | ---                           |
| Me1N    | N                     | B,T   | Gaz  | ---                           |
| CUMENE  | B,T,EtB               | ---   | Gaz  | αMeSty                        |

B, benzene, T, Toluène, EtB, Ethylbenzene ; αMeSty, αMethyl-styrène. Les réactions produisent également du gaz (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> pour DA et OCN et H<sub>2</sub> pour DH) non signalé dans le tableau.

Parmi les facteurs déterminant la sélectivité nous étudierons :

- + les effets du soufre et du monoxyde de carbone (chapitre 5)
- + l'effet de taille de particule (chapitre 6)
- + l'effet du taux de réduction du métal (chapitre 7)

Dans la plupart des cas , les catalyseurs Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serviront de support à cette étude . La série de catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à taux de réduction variable complètera la série correspondante de catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le chapitre 7 .

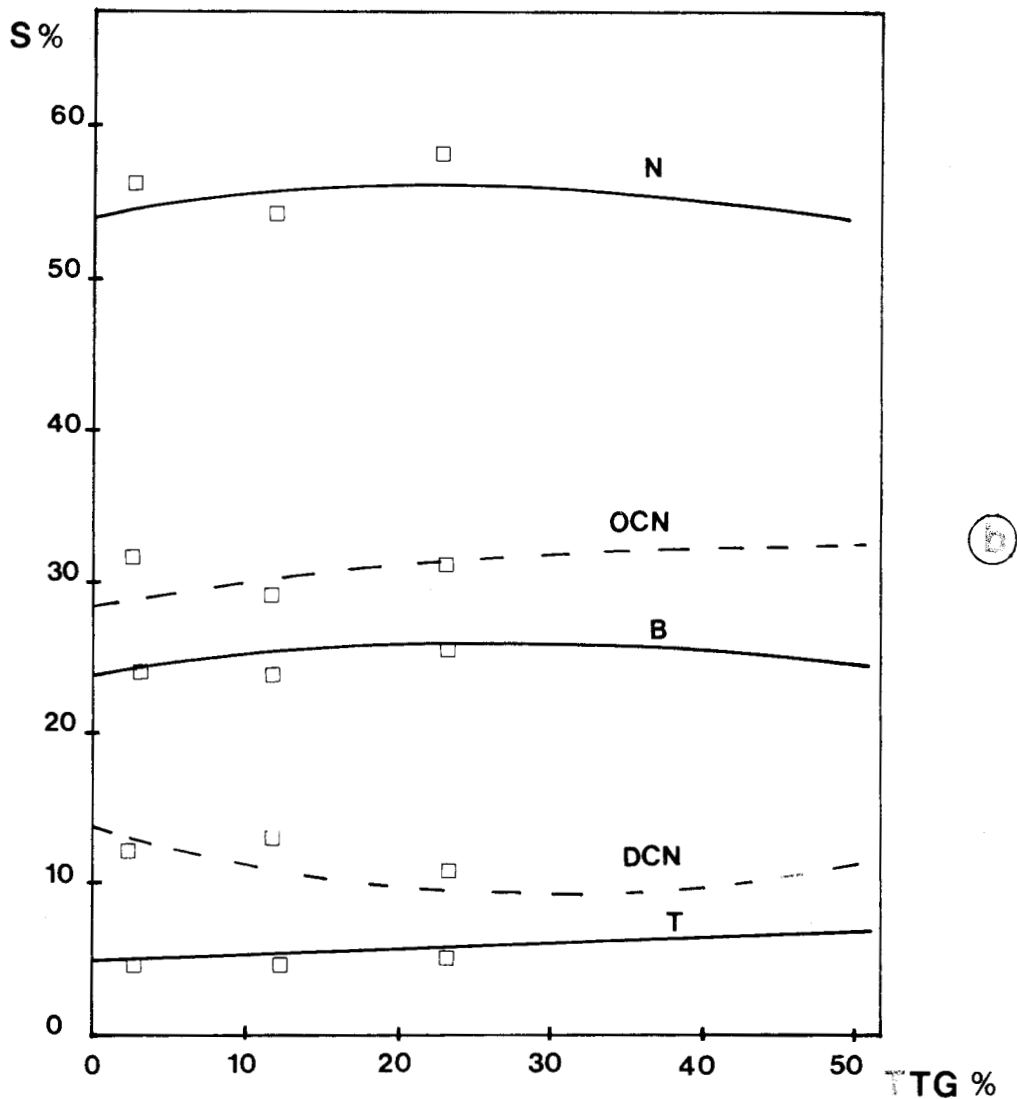
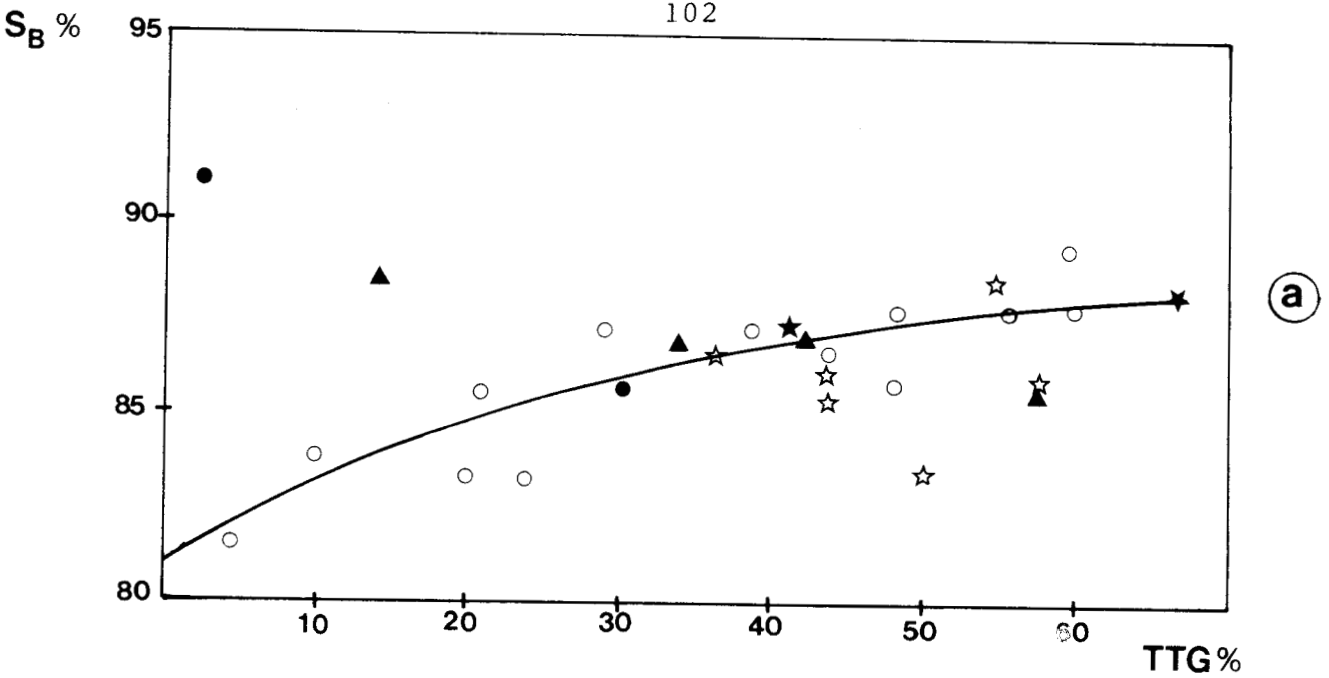


Figure C-1 : Influence du soufre ajouté à la charge sur les sélectivités du :

a) RhA en vaporéformage du toluène à 440°C  
 ○ 0 ppmS, ★ 5 ppmS, ☆ 10 ppmS, ▲ 50 ppmS, ● 250 ppmS

b) Rh5A en vaporéformage du MeI N à 440°C  
 — 5 ppmS, □ 690 ppmS

## CHAPITRE 5 - EFFET DU SOUFRE ET DU MONOXYDE DE CARBONE

I - Le soufre

Le soufre peut avoir une influence très différente selon qu'il est injecté dans le réactif ou introduit sur le catalyseur par présulfuration. Les travaux de M. MENDEZ au Laboratoire (1) ont montré que le soufre présentait un profil de dépôt très marqué lorsqu'il est injecté dans le réactif. Ce phénomène n'existe pas dans le cas d'un catalyseur présulfuré. Il importe donc d'étudier séparément les deux effets.

I-1 Soufre ajouté au réactif

La figure C-1 représente la variation de la sélectivité en benzène avec la conversion pour différentes qualités de toluène (0, 5, 10, 50 et 250 ppm S sous forme de thiophène). Sauf pour les catalyseurs fortement désactivés, il apparaît effectivement que le soufre n'a aucun effet sur la sélectivité. Tout se passe donc comme si la tête du lit était totalement désactivée alors que le reste fonctionne comme du catalyseur non sulfuré.

Un résultat tout à fait analogue est obtenu en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène. La nature exacte du soufre qui est ici indéterminée (il s'agit du réactif commercial à plusieurs stades de désulfuration) n'a pas non plus d'influence sur la sélectivité.

I-2 Catalyseur présulfuré

Pour mener à bien cette étude, nous devons disposer d'un catalyseur Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec un taux de recouvrement partiel en soufre (~ 50%). A la différence du platine, la préparation d'un tel échantillon n'est pas possible par présulfuration au moyen de mélanges H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> suivie d'un traitement sous H<sub>2</sub> pur à 500°C. On ne récupère dans ce cas que 3 à 4% des sites de rhodium initiaux (1-2) au lieu de 40-50% dans le cas du platine (9-11). Une technique tout à fait différente a donc été

employée : elle consiste à mettre à profit la réductibilité des ions sulfates en soufre dans les catalyseurs métalliques à des températures supérieures à 300-350°C (10,12). En ajustant la teneur en sulfate (ici environ 500 ppm), nous avons obtenu un catalyseur Rh SOA présentant un taux de recouvrement en soufre de l'ordre de 50% (H/Rh = 0,37 au lieu de 0,75 dans le catalyseur RhA exempt d'ions sulfates)

Dans le tableau C-2 nous avons reporté les sélectivités initiales des catalyseurs RhA et RhSOA dans les différentes réactions modèles

TABLEAU C-2 : Sélectivités comparées des catalyseurs RhA (recouvrement nul en soufre) et RhSOA (50% de recouvrement en soufre)

| Réactif | Catalyseur | Sélectivités %  |                  |                 |                 |
|---------|------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
|         |            | DA <sup>a</sup> | OCN <sup>b</sup> | DN <sup>c</sup> | DH <sup>d</sup> |
| Toluène | RhA        | 81              | --               | 19              | --              |
|         | RhSOA      | 94              | --               | 6               | --              |
| MeIN    | RhA        | 56              | 30               | 14              |                 |
|         | RhSOA      | 74              | 20               | 6               |                 |
| Cumène  | RhA        | 34              |                  | 18              | 48              |
|         | RhSOA      | 25              |                  | 2               | 73              |

<sup>a</sup> désalkylation, <sup>b</sup> ouverture sélective du noyau naphthalénique  
<sup>c</sup> dégradation totale, c-à-d ouverture du cycle dans les alkylbenzènes et des deux cycles dans le MeIN, <sup>d</sup> deshydrogénation

La présence du soufre favorise nettement la réaction de deshydrogénation. Quand celle-ci n'est pas possible, c'est la réaction de désalkylation qui est favorisée aux dépens de

l'ouverture des noyaux aromatiques. Le tableau C-3 qui rassemble les activités spécifiques et les répartitions initiales (calculées d'après les sélectivités du tableau C-2) permet d'apprécier les variations d'activité du catalyseur pour chaque type de réaction lors de la présulfuration

TABLEAU C-3 : Repartition de l'activité par classe de réaction dans les catalyseurs RhA et RhSOA

| Réactif | Catalyseur | a<br>(h <sup>-1</sup> ) | Répartition |     |    |     |
|---------|------------|-------------------------|-------------|-----|----|-----|
|         |            |                         | DA          | OCN | DN | DH  |
| Toluène | RhA        | 420                     | 340         |     | 80 |     |
|         | RhSOA      | 390                     | 370         |     | 20 |     |
| MeIN    | RhA        | 170                     | 95          | 51  | 24 |     |
|         | RhSOA      | 140                     | 104         | 28  | 8  |     |
| Cumène  | RhA        | 370                     | 125         |     | 67 | 178 |
|         | RhSOA      | 350                     | 88          |     | 7  | 255 |

Remarque : les activités spécifiques du catalyseur RhSOA sont données par rapport au nombre de sites de rhodium libres (non recouverts de soufre) mesuré par chimisorption d'hydrogène.

Nous remarquons que l'activité spécifique globale est relativement peu modifiée par le soufre : la répartition en activité est assez semblable à la répartition en sélectivité. D'une manière générale :

+ La présence de soufre augmente légèrement la vitesse spécifique de déshydrogénation (de 43%). Ce résultat pourrait être dû soit à une sous estimation de la fraction libre du rhodium par la chimisorption d'hydrogène soit à une activité résiduelle non nulle de la fraction sulfurée. La première explication est plausible : récemment PROTOPOPOFF (13) a démontré,

par des méthodes électrochimiques que la toxicité initiale du soufre (extrapolée à taux de recouvrement nul) vis à vis de la chimisorption d'hydrogène était de 15. La toxicité chute continuellement : elle est égale à un pour un taux de recouvrement en soufre de l'ordre de 40%, qui est fortuitement voisin du taux de recouvrement à l'équilibre du catalyseur de platine sulfuré prétraité sous un flux d' $H_2$  pur à  $500^\circ C$ . De ce fait, le résultat de PROTOPOPOFF n'est pas contradictoire avec les résultats de LECLERCQ et BOUDART (10) et de APESTEGUIA et BARBIER (14) qui ont montré respectivement que les activités en hydrogénation du cyclohexène et du benzène étaient proportionnelles à la quantité d'hydrogène chimisorbé. Les données relatives à la chimisorption de l'hydrogène et aux activités catalytiques du système  $Rh-S$  sont très peu nombreuses. Il est vraisemblable que la courbe  $\theta_H$  (recouvrement en atome d'hydrogène) vs  $\theta_S$  (recouvrement en soufre) présente les mêmes écarts à la linéarité que dans le platine. Dans ce cas, une variation de 43% sur l'activité spécifique reste tout à fait possible. La seconde explication paraît moins plausible. Elle ne peut cependant être écartée. En effet, des augmentations de vitesse spécifique par site ont déjà été signalées dans le cas de catalyseurs sulfurés dans les réactions d'échange isotopique  $H_2/D_2$  (15) et dans la réaction de déshydrogénation du cyclohexane (14).

+ Lorsque la déshydrogénation est possible, la vitesse de désalkylation diminue légèrement (facteur 1,4) alors que l'ouverture du noyau est pratiquement supprimée (facteur 10). Si la réaction ne comporte pas de déshydrogénation, alors la vitesse de désalkylation est sensiblement conservée tandis que la dégradation totale est nettement atténuée (facteur 3-4). Dans le cas du méthyl-1-naphtalène l'ouverture sélective du premier noyau occupe une position intermédiaire entre la désalkylation et la dégradation.

### En conclusion

Dans les réactions de vaporéformage des alkylbenzènes et des alkylnaphtalènes, le soufre introduit par présulfuration du catalyseur augmente la vitesse des réactions dans l'ordre



suisvant :

Dégradation < ouverture d'un < désalkylation < déshydrogénation  
 ouverture de            seul cycle  
 l'ensemble            (alkylnaphtalène)  
 des cycles

Les sélectivités sont donc modifiées au profit de la déshydrogénation ou de la désalkylation si la déshydrogénation n'est pas possible.

## II - Le monoxyde de carbone

Plusieurs auteurs ont signalé que le monoxyde de carbone était un inhibiteur de la réaction de désalkylation à l'eau du toluène, particulièrement lorsque le catalyseur utilisé est le rhodium (3,4). Récemment, en étudiant au Laboratoire une série de bimétalliques RhPt, DUPREZ et al (5) ont montré que le graphe représentant la conversion en fonction du temps de passage présentait une courbure due à l'inhibition de la réaction par le monoxyde de carbone. Le rhodium (courbure prononcée du graphe TTG vs  $\delta$  dès 20% de conversion) est beaucoup plus sensible à cette inhibition que le platine (courbure à peine sensible jusque 40% de conversion). Rappelons de plus que la réaction d'hydrodésalkylation (toluène + H<sub>2</sub> benzène + CH<sub>4</sub>) est considérablement plus inhibée par CO que la désalkylation à l'eau. En hydrodésalkylation comme en vapodésalkylation, c'est le rhodium qui est le plus sensible à l'inhibition par le monoxyde de carbone. Il est d'ailleurs vraisemblable qu'en vaporéformage du toluène sur rhodium, l'hydrodésalkylation n'intervienne pas, même à forte conversion ; au contraire sur platine, l'hydrodésalkylation est très probablement une voie secondaire importante.

Le caractère sélectif de l'inhibition par le monoxyde de carbone ne se limite pas aux réactions secondaires. TREIGER et al (3) ont démontré que CO affectait plus l'ouverture du noyau que la désalkylation. La figure C-2 résume les résultats

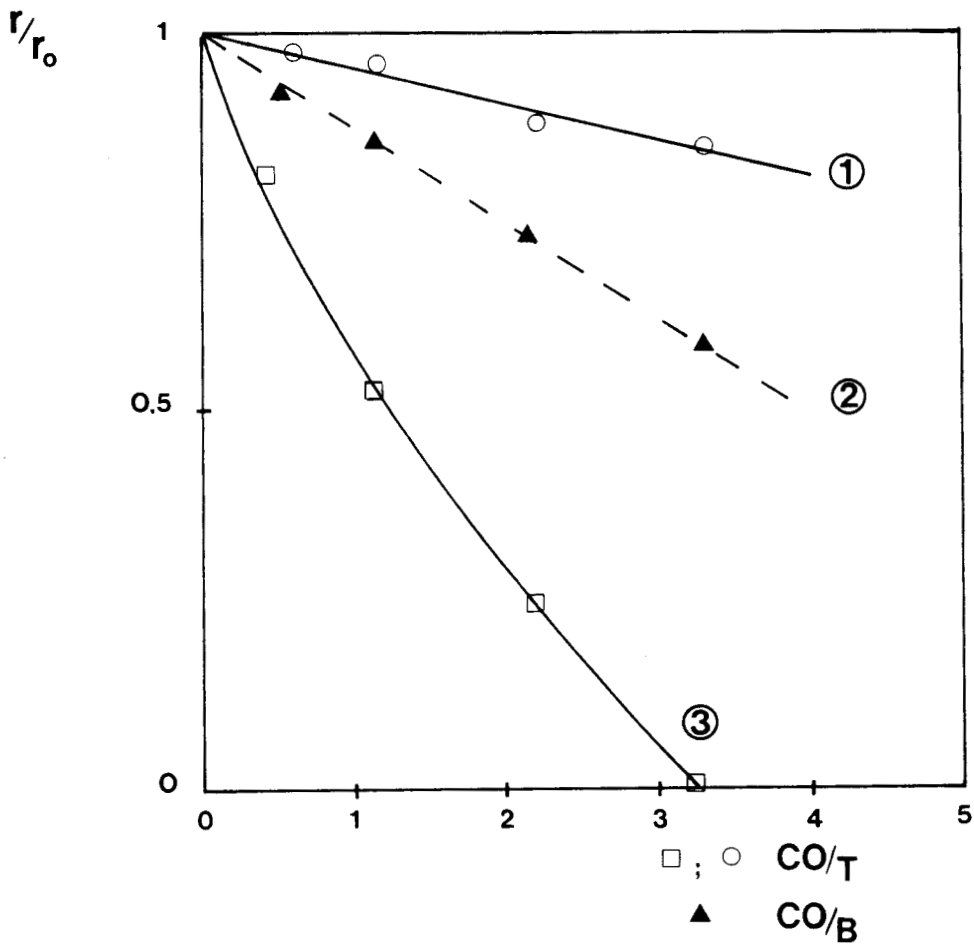


Figure C-2 : Variation de l'activité du rhodium en vaporéformage du toluène et du benzène en fonction du rapport CO/hydrocarbure ajouté (1) désalkylation et (2) ouverture du noyau en vaporéformage du toluène, (3) ouverture du noyau en vaporéformage du benzène. Les activités sont données par rapport à leurs valeurs initiales, en l'absence de CO ajouté.

de la réf 3. Les activités sont représentées en fonction du rapport CO/hydrocarbure. Deux réactions ont été  tudi es par TREIGER : le vaporéformage du toluène et celui du benzène. Il apparait clairement que la désalkylation proprement dite (réaction 1) est relativement peu inhibée par le monoxyde de carbone. Par contre l'ouverture du noyau (r eaction2) est très sensible à la pression partielle en CO. Il est intéressant de remarquer que l'ouverture du noyau benzénique dans le benzène lui-même (r eaction3) est moins sensible à l'inhibition que dans le toluène. Ce résultat confirme que l'ouverture du noyau dans le toluène n'est pas une réaction secondaire de la désalkylation.

Nous avons étudié l'effet du monoxyde de carbone sur les sélectivités en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène. Pour cette étude, nous avons choisi le catalyseur Rh4A900 qui présente une sélectivité élevée en dégradation du cycle naphtalénique (cf chapitre 6 ). L'expérience est conduite en effectuant la réaction avec un gaz inerte de dilution (l'hélium). Après mesure de l'activité catalytique, on substitue le monoxyde de carbone à l'hélium avec le même débit. Les résultats sont report es dans le tableau C-4

TABLEAU C-4 : Effet du monoxyde de carbone sur les sélectivités en vaporéformage du méthyl-1-naphtalène (713 K, 1atm, Me1N :  $2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} + \text{H}_2\text{O} : 3,75 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} + \text{He}$  ou  $\text{CO}$  ; catalyseur  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Rh4A 900 : 160 mg)

|                | Me1N + H <sub>2</sub> O + He<br>He/Me1N = 1 | Me1N + H <sub>2</sub> O + CO<br>CO/Me1N = 1 |
|----------------|---|---|
| TTG %          | 4,1   | 2,3   |
| Sélectivités % |   |   |
| N              | 45  | 55  |
| B              | 17  | 17  |
| T              | 4   | 4   |
| soit           |   |   |
| DA             | 45 (1,84)                                   | 55 (1,27)                                   |
| OCN            | 21 (0,86)                                   | 21 (0,48)                                   |
| DCN            | 34 (1,40)                                   | 24 (0,55)                                   |

Entre parenthèses est indiquée la répartition de l'activité.

Il apparait que le monoxyde de carbone est un inhibiteur global du vaporéformage du méthyl-1-naphtalène : la conversion baisse de 44%. C'est la désalkylation qui est la moins affectée (-30%) puis vient la première ouverture du noyau (-45 %) et la dégradation totale (-60 %). Il semble que l'effet du monoxyde de carbone soit légèrement plus marqué que dans le cas du toluène mais qualitativement le caractère sélectif de l'inhibition par CO est identique pour les deux hydrocarbures.

Le monoxyde de carbone a un comportement tout à fait analogue au soufre : il produit les mêmes effets sur les sélectivités. Il n'est cependant pas possible d'apprécier le taux de recouvrement en CO comme nous l'avons fait pour le soufre : les activités indiquées dans le tableau C-4 représentent des activités rapportées à la même surface de métal (recouverte

d'adsorbat ou non). En admettant que l'activité spécifique en désalkylation par site accessible soit constante, le taux de recouvrement en CO pendant la réaction serait alors de 30 % par rapport aux sites libres au moment de la permutation He/CO (soit environ 10% de la surface totale de rhodium). Cette estimation, toute relative qu'elle soit, met en lumière la force d'adsorption du monoxyde de carbone sur le rhodium même dans les conditions sévères qui sont celles du vaporéformage.

### En Conclusion

Cette étude confirme que le monoxyde de carbone est un inhibiteur sélectif des réactions de vaporéformage des hydrocarbures aromatiques. La désalkylation est relativement peu affectée par l'inhibition. Par contre, les réactions de dégradation conduisant à l'ouverture d'un ou de deux noyaux sont plus sévèrement touchées.

Du point de vue de l'inhibition, le monoxyde de carbone se comporte comme le soufre avec, vraisemblablement, le même pouvoir inhibiteur en phase adsorbée. A la différence du soufre cependant, le taux de recouvrement en CO se stabilise durant la réaction à environ 10% de la surface totale de rhodium lorsque le poison est ajouté à l'hydrocarbure avec un rapport molaire de 1. Le monoxyde de carbone apparaît donc comme un poison relativement doux dont l'effet devient important aux plus hautes conversions.

CHAPITRE 6 - INFLUENCE DE LA DISPERSION SUR LES SELECTIVITES  
EN VAPOREFORMAGE D'AROMATIQUES

Dans un catalyseur métallique, l'activité d'un atome de surface dépend pour certaines réactions de la taille de la particule de métal dans laquelle cet atome est engagé. Ce phénomène dénommé "sensibilité à la structure des catalyseurs métalliques" a reçu ces vingt dernières années une attention considérable (16). Néanmoins, la plupart des travaux expérimentaux concernent les catalyseurs au platine. MAUREL *et al* (17) ont mis en évidence la sensibilité à la structure des catalyseurs au platine dans la réaction d'hydrogénolyse du cyclopentane. DARTIGUES *et al* (18) ont obtenu des résultats analogues en isomérisation du 2-méthylpentane et en cyclisation du n-hexane. Plus récemment, BARBIER *et al* (19) et ONAL et BUTT (20) ont étendu la notion de sensibilité (ou d'insensibilité) à la structure à une série de réactions modèles et ils ont montré de plus que la présence de poisons sélectifs (s'adsorbant préférentiellement sur des particules d'une certaine taille) pouvait modifier considérablement la sensibilité des catalyseurs. Dans le cas du rhodium, les travaux sont relativement plus rares : YATES et SINFELT (21) ont montré que l'activité spécifique des catalyseurs Rh-SiO<sub>2</sub> en hydrogénolyse de l'éthane était maximale pour une dispersion de l'ordre de 50 %. FIGUERAS et coll. (22, 23) ont reporté des effets analogues en hydrogénolyse du cyclopentane, du méthylcyclopentane et de l'hexane. Curieusement cependant, les effets de dispersion sont inversés lorsque l'on passe du support alumine au support silice.

En désalkylation à l'eau du toluène, DUPREZ et MILOUDI (8,24) ont mis en évidence un léger effet de taille de particule sur l'activité. Cet effet semble provenir de la nature même du mécanisme de réaction qui lie la vitesse d'une des étapes

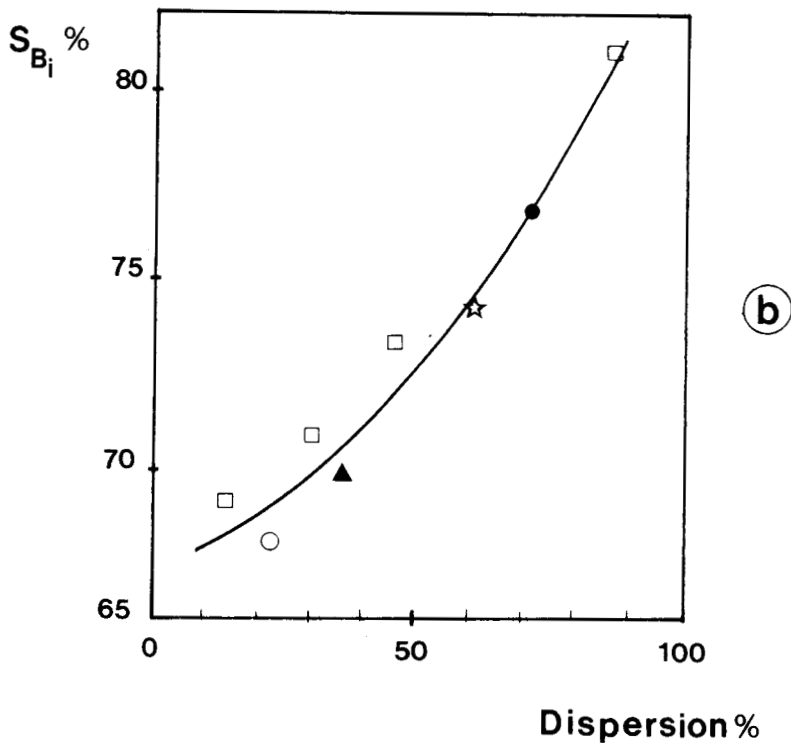
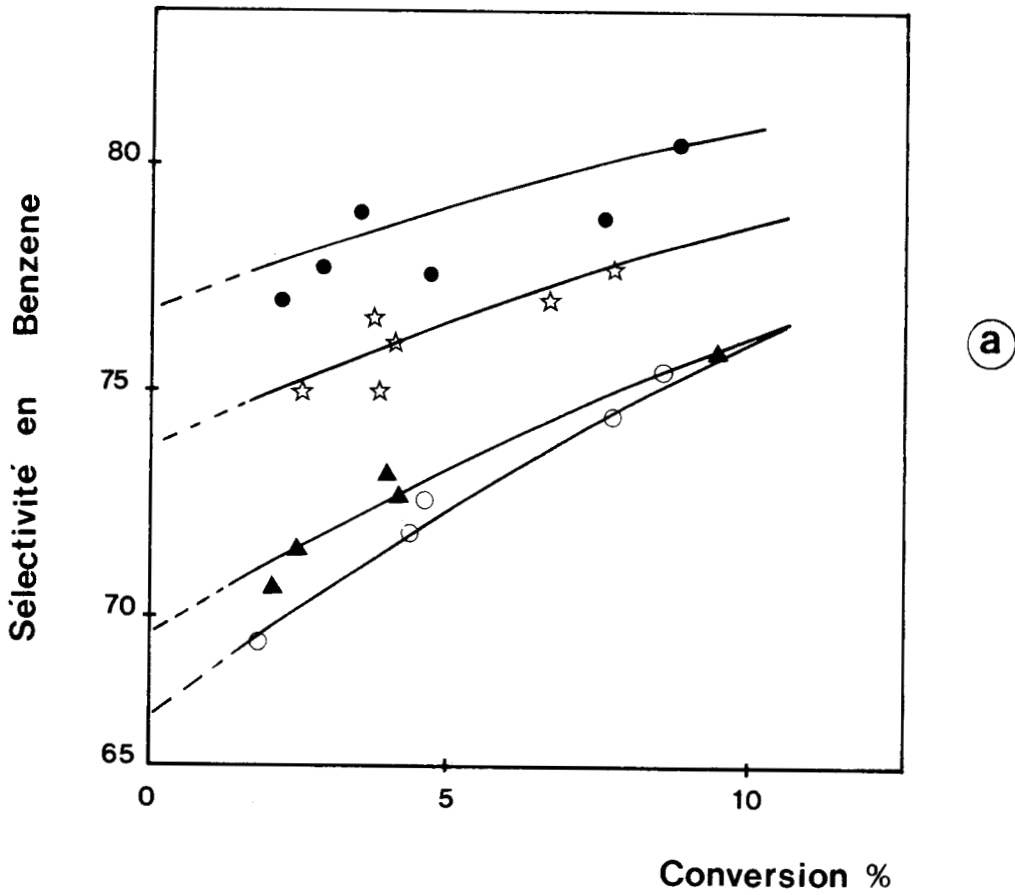


Figure C-3 (a) Variation de la sélectivité en benzène en fonction de la conversion en désalkylation du toluène à 440°C sur des catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de dispersion variable • 70%, ☆ 56 % ▲ 35 % ○ 25 %  
 (b) Effet de la dispersion sur la sélectivité initiale en benzène  $S_{Bi}$ . Nous avons reporté des résultats partiels provenant d'études faites antérieurement au laboratoire (MILOUDI réf 24) □

limitantes (le transfert d'hydroxyles du support au métal) au périmètre spécifique des particules.

En ce qui concerne les sélectivité, GRENOBLE (6) et DUPREZ (8) ont reporté que la sélectivité en benzène était plus élevée sur les petites particules. Il convenait donc de confirmer ce résultat et de l'étendre aux autres réactions de vaporéformage envisagées dans ce travail. L'étude a été réalisée sur la série de catalyseurs à taux de réduction fixe (100 %). La dispersion varie de 25 à 70 %.

### I -Le vaporéformage du toluène

Nous avons reporté dans la figure C-3a les courbes sélectivités-conversion pour les quatre catalyseurs étudiés. Les résultats obtenus confirment définitivement l'effet promoteur de la dispersion sur la sélectivité en benzène (Fig 3b). Les valeurs obtenues précédemment par MILOUDI (24) que nous avons reportées dans la figure, sont en bon accord avec nos propres valeurs. La variation de la sélectivité avec la dispersion est tout à fait parallèle à la courbe A-3a (déplacement chimique du niveau  $Rh^{3d} 5/2$  en fonction de la dispersion). Il y a donc une corrélation entre les propriétés électroniques du métal telles qu'elles ressortent des mesures SPX et ses propriétés catalytiques.

Les activités spécifiques reportées dans le tableau C-5 permettent de préciser les variations absolues des vitesses de chaque réaction : désalkylation DA et dégradation du noyau DN.



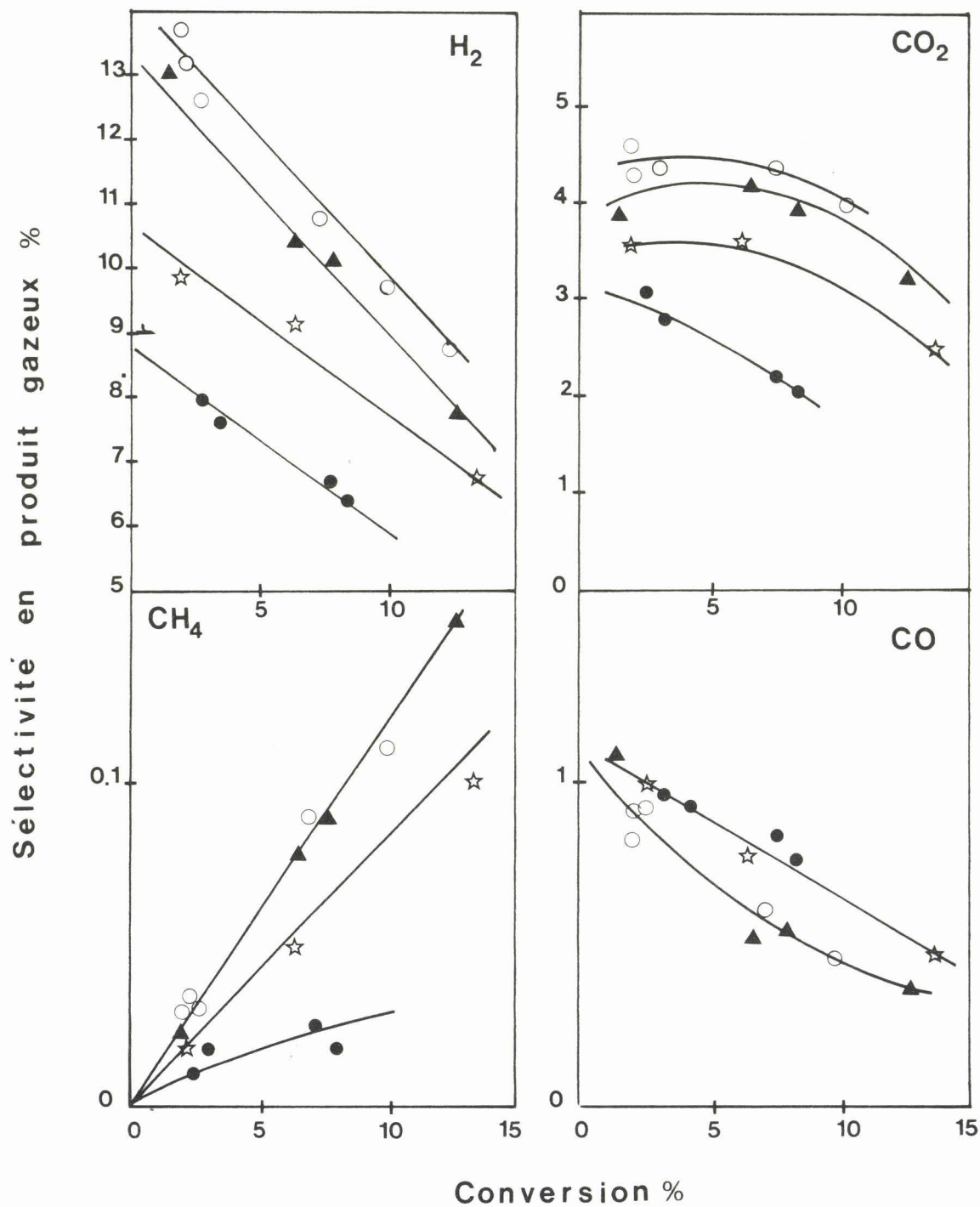


Figure C-4 : Effet de la dispersion sur les sélectivités en produit gazeux dans la réaction de désalkylation du toluène à 440°C sur des catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de dispersion variable  
 ● 70%, ☆ 56%, ▲ 35%, ○ 25%

TABLEAU C-5 : Répartition de l'activité en vaporéformage du toluène sur la série de catalyseurs à dispersion variable

| Catalyseur <sup>a</sup> | D <sub>O</sub> % | a <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> ) | Répartition <sup>c</sup> |     |
|-------------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----|
|                         |                  |                                   | DA                       | DN  |
| Rh2A 120                | 70               | 740                               | 570                      | 170 |
| Rh4A 500H               | 56               | 820                               | 620                      | 210 |
| Rh4A 800H               | 35               | 850                               | 590                      | 260 |
| Rh4A 900H               | 25               | 780                               | 510                      | 270 |

<sup>a</sup> d'après nomenclature du tableau A-7

<sup>b</sup> activité spécifique (nombre de molécules de toluène transformées par atome de Rh accessible par heure)

<sup>c</sup> d'après les sélectivités initiales extrapolées à conversion nulle (figure C-3)

Bien que les variations soient faibles, nous observons une augmentation relativement bien marquée de DN, tandis que DA fluctue autour d'une valeur moyenne. Il semble donc que la sélectivité diminue dans les catalyseurs faiblement dispersés par augmentation de l'activité en dégradation du noyau.

Si nous examinons l'évolution des sélectivités en H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (fig C-4), il apparaît que l'augmentation de la sélectivité en benzène avec la dispersion s'accompagne d'une diminution de sélectivité en H<sub>2</sub> et en CO<sub>2</sub>. Ni les sélectivités en monoxyde de carbone ni celles en méthane ne sont modifiées. Ceci contraste avec l'effet du soufre qui entraîne une diminution considérable de la sélectivité en méthane (1). Il paraît donc exclu d'observer des tendances uniques sur tous les produits lorsque l'on compare les différents promoteurs de sélectivité envisagés dans le cadre de ce travail.

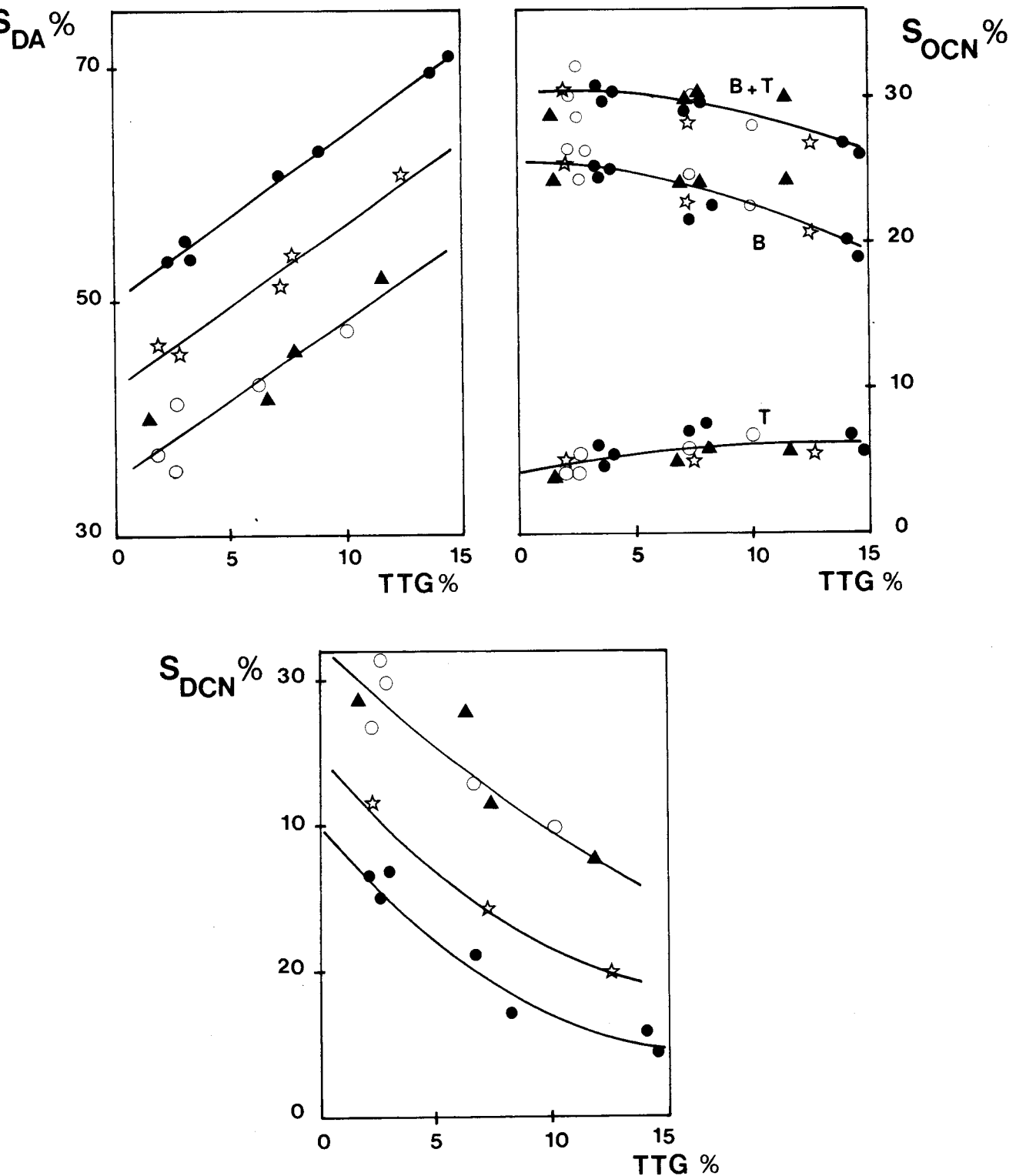


Figure C-5 : Variation, en fonction de la conversion, des sélectivités en désalkylation DA (naphtalène) en ouverture du cycle naphtalénique OCN (B et T) et en dégradation du cycle DCN dans la réaction de vaporéformage du méthyl-1-naphtalène à 440°C. Catalyseurs Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de dispersion variable :  
 • 70%, ☆ 56%, ▲ 35%, ○ 25%.

## II - Le vaporéformage du méthyl-1-Naphtalène

Les variations des sélectivités en fonction de la conversion sont reportées dans la figure C-5. Pour plus de clarté, les trois réactions principales, la désalkylation ( $\text{Me1N} \rightarrow \text{N}$ ), l'ouverture du cycle ( $\text{Me1N} \rightarrow \text{B} + \text{T}$ ) et la dégradation ( $\text{Me1N} \rightarrow \text{Gaz}$ ) sont représentées séparément. Les résultats obtenus montrent très clairement que la sélectivité en désalkylation augmente avec la dispersion au profit quasi exclusif de la dégradation. La sélectivité en ouverture de cycle parait constante (que ce soit en benzène ou en toluène). La répartition de l'activité est reportée dans le tableau C-6

TABLEAU C-6 : Répartition de l'activité en vaporéformage du méthyl-1-Naphtalène sur la série de catalyseurs à dispersion variable.

| Catalyseur | D <sub>o</sub> % | a(h <sup>-1</sup> ) | Répartition |     |     |
|------------|------------------|---------------------|-------------|-----|-----|
|            |                  |                     | DA          | OCN | DCN |
| Rh2A 120   | 70               | 240                 | 120         | 72  | 48  |
| Rh4A 500H  | 56               | 235                 | 108         | 70  | 57  |
| Rh4A 800H  | 35               | 210                 | 80          | 57  | 73  |
| Rh4A 900H  | 25               | 195                 | 70          | 52  | 73  |

Les résultats obtenus en activité modifient sensiblement les indications données par les sélectivités. On a en effet en vaporéformage du méthyl naphtalène une baisse continue de l'activité lorsque la dispersion diminue.

La répartition démontre que désalkylation et ouverture du premier noyau ont une vitesse plus élevée sur les petites particules tandis que la dégradation complète est favorisée sur les échantillons peu dispersés.

Entre 25 et 70 % de dispersion, les variations sont les suivantes : DA: + 72 %, OCN: + 38 % et DCN: - 34 %. Une

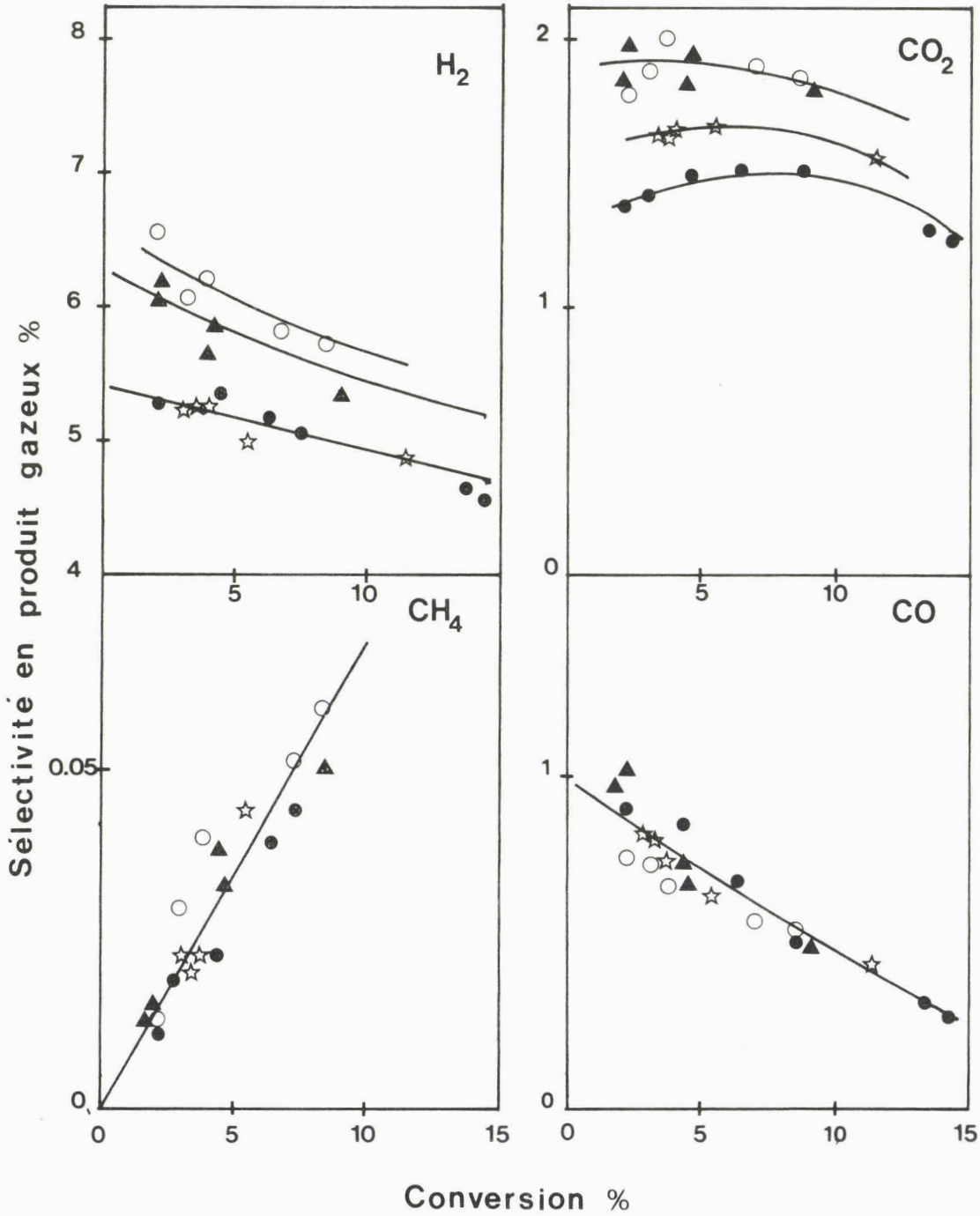


Figure C-6 : Sélectivités des produits gazeux en vaporé-  
formage du MeIN sur catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de  
dispersion variable

• 70%, ☆ 56%, ▲ 35%, ○ 25%

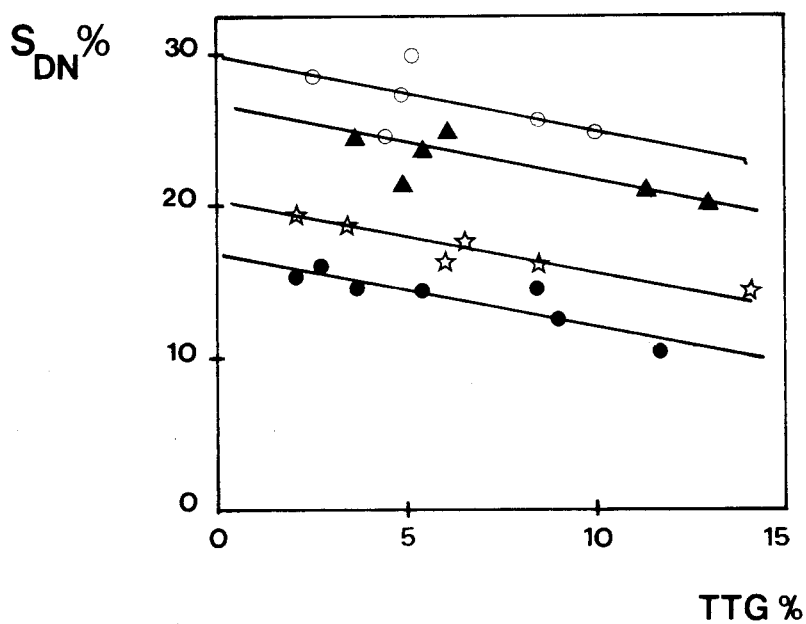
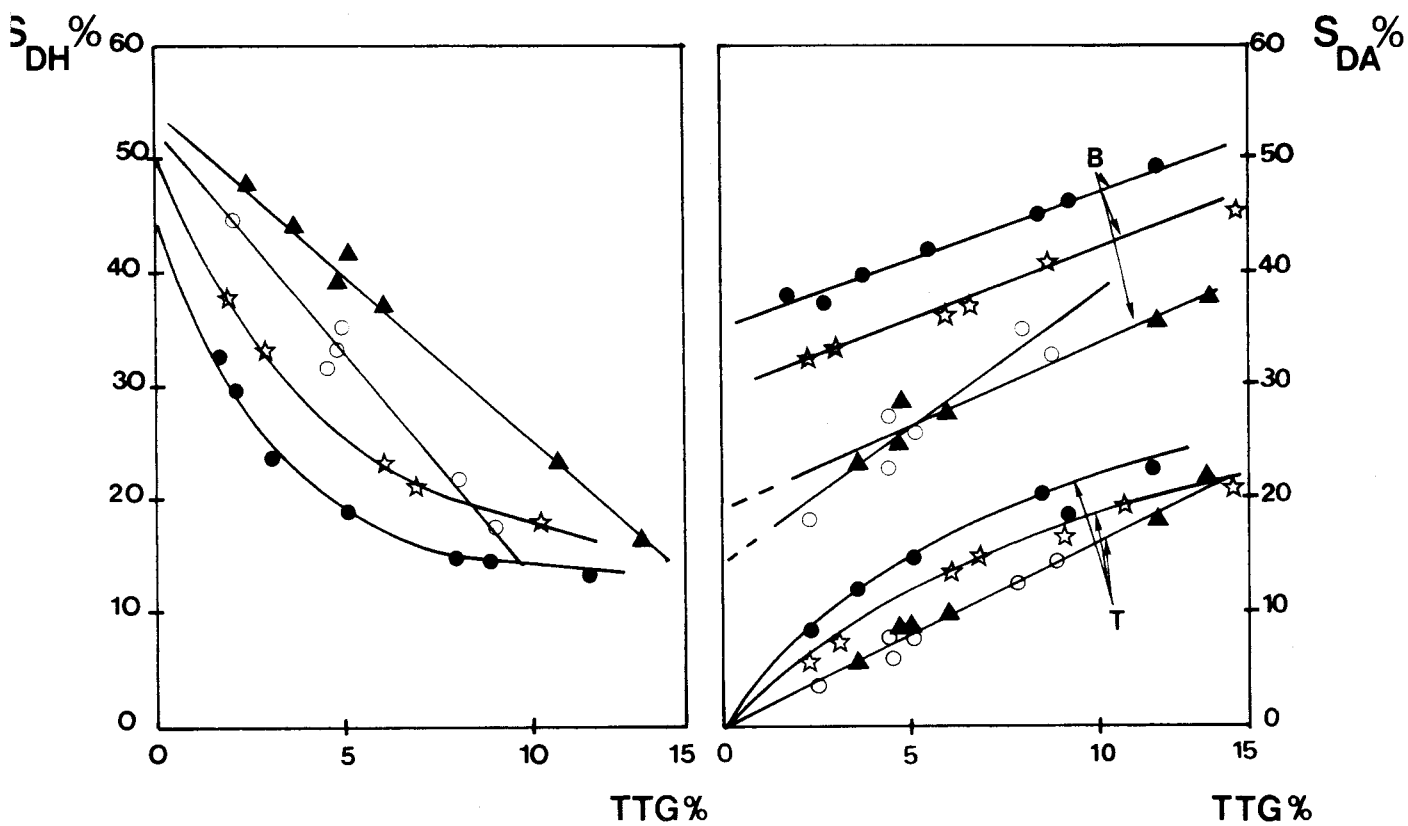


Figure C-7 : Evolution des sélectivités en vaporéformage du cumène sur catalyseurs Rh- $Al_2O_3$  de dispersion variable •70%, ☆56%, ▲35%, ○25 %

diminution de la taille de particules a donc qualitativement le même effet que l'adsorption de soufre ou de monoxyde de carbone. Néanmoins, dans le cas de la dispersion, on observe une variation positive des activités spécifiques absolues pour deux des trois réactions principales du vaporéformage.

Si nous examinons les sélectivités des gaz (Figure C-6) on observe des variations significatives : l'augmentation de sélectivité en désalkylation se traduit par une baisse des sélectivités en  $H_2$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ . En contrepartie, la sélectivité en monoxyde de carbone augmente. Les variations sont cependant très faibles et il est difficile de donner une conclusion quant à l'évolution des vitesses des réactions secondaires de déplacement et de méthanation de CO.

### III - Le vaporéformage du cumène

Les trois réactions principales sont la déshydrogénation DH en  $\alpha$ méthylstyrène, la désalkylation DA (essentiellement en benzène) et la dégradation du noyau DN. Les évolutions des sélectivités sont reportées sur la figure C-7. Plus le catalyseur est dispersé, plus il est sélectif en désalkylation (surtout vis à vis du benzène) et moins il est sélectif en dégradation. En ce qui concerne la déshydrogénation, l'évolution est beaucoup moins claire : d'une part, la sélectivité diminue rapidement avec la conversion et il est difficile d'obtenir une valeur extrapolée précise à conversion nulle, d'autre part, il semble y avoir un maximum en fonction de la dispersion ; par exemple entre 0 et 5 % l'ordre des dispersions à sélectivité croissante serait le suivant : 70 % < 56 % < 25 % < 35 %. Il importe donc de se referer à nouveau à la répartition d'activité (tableau C-7).

TABLEAU C-7 : Répartition de l'activité en vaporéformage du cumène sur la série de catalyseurs à dispersion variable

| Catalyseur | D <sub>O</sub> % | a(h <sup>-1</sup> ) | Répartition |     |     |
|------------|------------------|---------------------|-------------|-----|-----|
|            |                  |                     | DH          | DA  | DN  |
| Rh2A 120   | 70               | 570                 | 260         | 205 | 105 |
| Rh4A 500H  | 56               | 640                 | 320         | 190 | 130 |
| Rh4A 800H  | 35               | 640                 | 345         | 130 | 165 |
| Rh4A 900H  | 25               | 610                 | 320         | 105 | 185 |

L'activité en déshydrogénation apparait d'une part comme relativement constante : aucune tendance significative ne peut être décelée. Les répartitions d'activités confirment d'autre part les tendances observées sur les réactions de désalkylation (diminution de l'activité avec la taille de particule) et de dégradation du noyau (augmentation de l'activité avec la taille de particule).

#### En Conclusion

Cette étude confirme l'influence de la taille de particule sur les sélectivités en vaporéformage d'aromatiques. Lorsque la dispersion augmente, on observe systématiquement une diminution de l'activité en dégradation du noyau (lorsqu'il s'agit d'un alkylbenzène) ou des deux noyaux (lorsqu'il s'agit d'un alkylnaphtalène). Les activités dans les autres réactions obéissent à des lois plus complexes qui dépendent de la nature de l'hydrocarbure. D'une manière générale, l'augmentation de la dispersion est plutôt favorable à toutes les autres réactions (et notamment la désalkylation).



CHAPITRE 7 : INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UNE PHASE  
METALLIQUE NON REDUITE SUR LES SELECTIVITES  
EN VAPOREFORMAGE DU TOLUENE, DU METHYL-1-  
NAPHTALENE ET DU CUMENE

I - INTRODUCTION

Alors que l'influence de la taille de particule sur les propriétés catalytiques des métaux a fait l'objet d'un très grand nombre d'études, le rôle du taux de réduction n'est que très rarement envisagé. Dans le cas des métaux nobles, le problème ne se pose pas dans les conditions habituelles de la plupart des réactions catalytiques : les métaux sont alors totalement réduits sous  $H_2$  à des températures souvent bien inférieures à  $500^\circ C$ . Les nombreuses études de thermoréduction programmée effectuées sur les catalyseurs comportant des métaux nobles attestent de ce résultat (25) Cela n'exclut cependant pas que, au cours de la réaction, un certain nombre d'atomes de surface passent à un état d'oxydation positif du fait même des réactifs en présence. Ainsi dans le cas de réactions d'oxydation sur platine, il est concevable qu'une fraction du métal soit oxydée. Néanmoins, ces espèces oxydes font partie intégrante des intermédiaires de réactions et les propriétés catalytiques qui en résultent sont les propriétés normales du catalyseur dans ce type de réaction. Dans ce qui suit, le problème est tout différent : il s'agit de démontrer que la présence d'une phase oxyde permanente - c'est à dire d'une phase restant oxyde même sous un traitement réducteur poussé - peut induire une modification des propriétés catalytiques du métal. Le problème a été abordé pour la première fois par les différents groupes de recherche étudiant la stabilité des catalyseurs de postcombustion à base de métaux nobles. La succession très rapide de cycles oxydants et réducteurs à haute température crée, notamment dans le cas du rhodium, l'apparition de phases non reductibles (26) . Nous avons retrouvé systématiquement la présence de telles phases

dans les échantillons Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinés à haute température. Il est clair que ce phénomène induit une perte apparente d'activité du catalyseur puisque la masse réellement active diminue, sans augmentation de la dispersion. Néanmoins, nous avons estimé que ces solides pouvaient avoir des propriétés catalytiques très différentes des catalyseurs totalement réduits. En effet, les précédents résultats (influence du soufre, du monoxyde de carbone, de la dispersion) suggèrent un effet électronique sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs au rhodium. Cette hypothèse qui sera discutée plus loin (cf Discussion Générale) prévoit une influence du taux de réduction liée à la présence de couples Rh<sup>0</sup> Rh<sup>3+</sup> dans les catalyseurs. Il paraît tout à fait plausible en effet que Rh<sup>0</sup> dans ces couples se comporte comme un atome électrodéficient, c'est à dire moins apte à céder un électron. C'est cette hypothèse que nous avons voulu vérifier dans ce chapitre. La série de catalyseur utilisé comprend des catalyseurs de taux de réduction variant de 22 à 100% avec une dispersion constante de la phase métallique, de l'ordre de 25%.

Si dans les métaux nobles la présence d'une phase non réduite demeure un cas particulier, ceci devient la règle dans les métaux non nobles tels que le nickel, le cobalt ou le fer lorsqu'ils sont déposés sur alumine. Il se produit alors un aluminate qui n'est pas réductible avant 700°C-900°C. De très nombreux travaux ont été consacrés à la genèse de cette phase aluminate, à sa morphologie, à la cinétique de sa formation en fonction des différents paramètres opératoires (température, nature de l'atmosphère gazeuse, pureté des gaz etc...) Par contre, la présence de cette phase est presque toujours envisagée comme facteur de désactivation : son influence sur les propriétés catalytiques de la phase réduite n'est pratiquement jamais signalée. Pourtant les résultats obtenus dans la série rhodium ont confirmé le rôle tout à fait crucial de ces systèmes mixtes métal réduit/métal oxyde. Nous avons donc décidé d'étendre la vérification à une série de catalyseurs nickel/alumine à taux de réduction variable (de moins de 10% à près de 100%). La réaction modèle utilisée dans le cas du nickel est

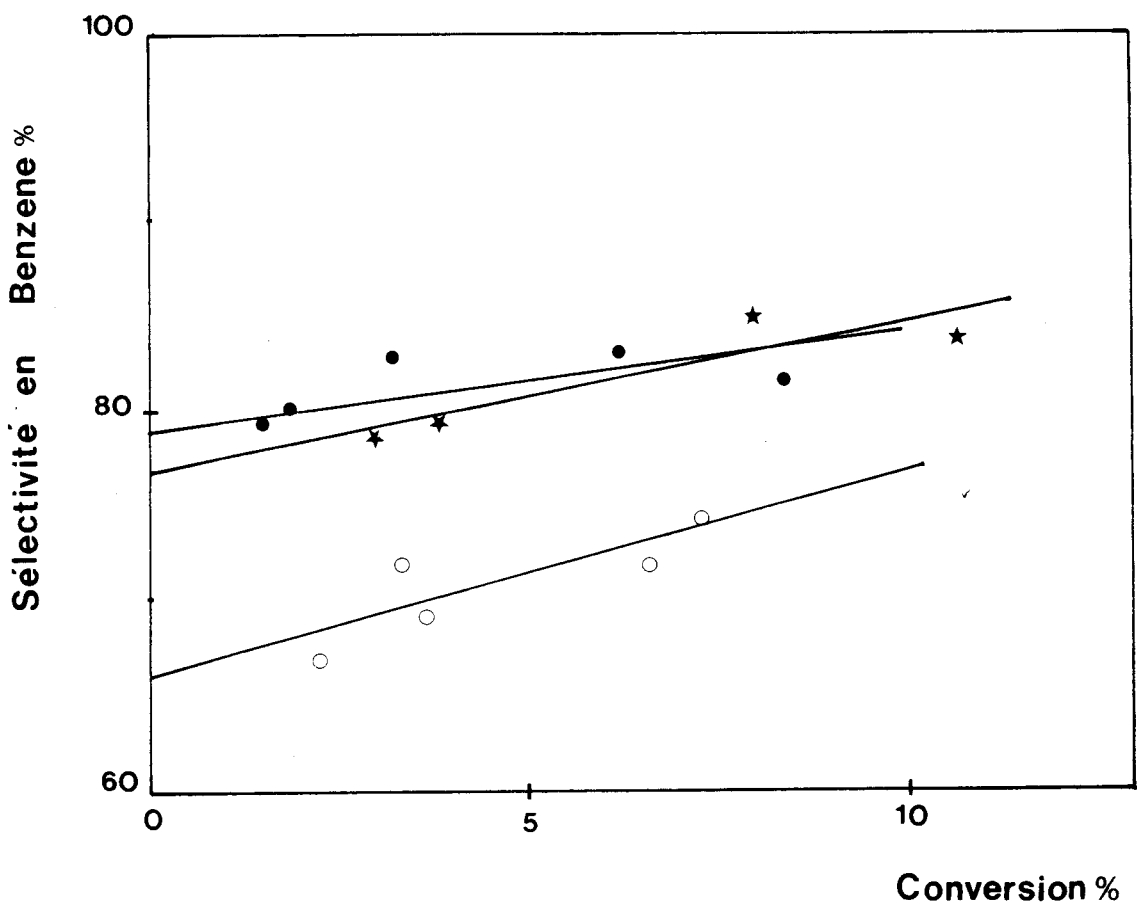


Figure C-8 : Variation de la sélectivité en désal-  
kylation à l'eau du toluène sur des catalyseurs Rh-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de taux de réduction variable ● 22%, ★ 34 %,   
○ 100 % (dispersion de la phase réduite 25%)

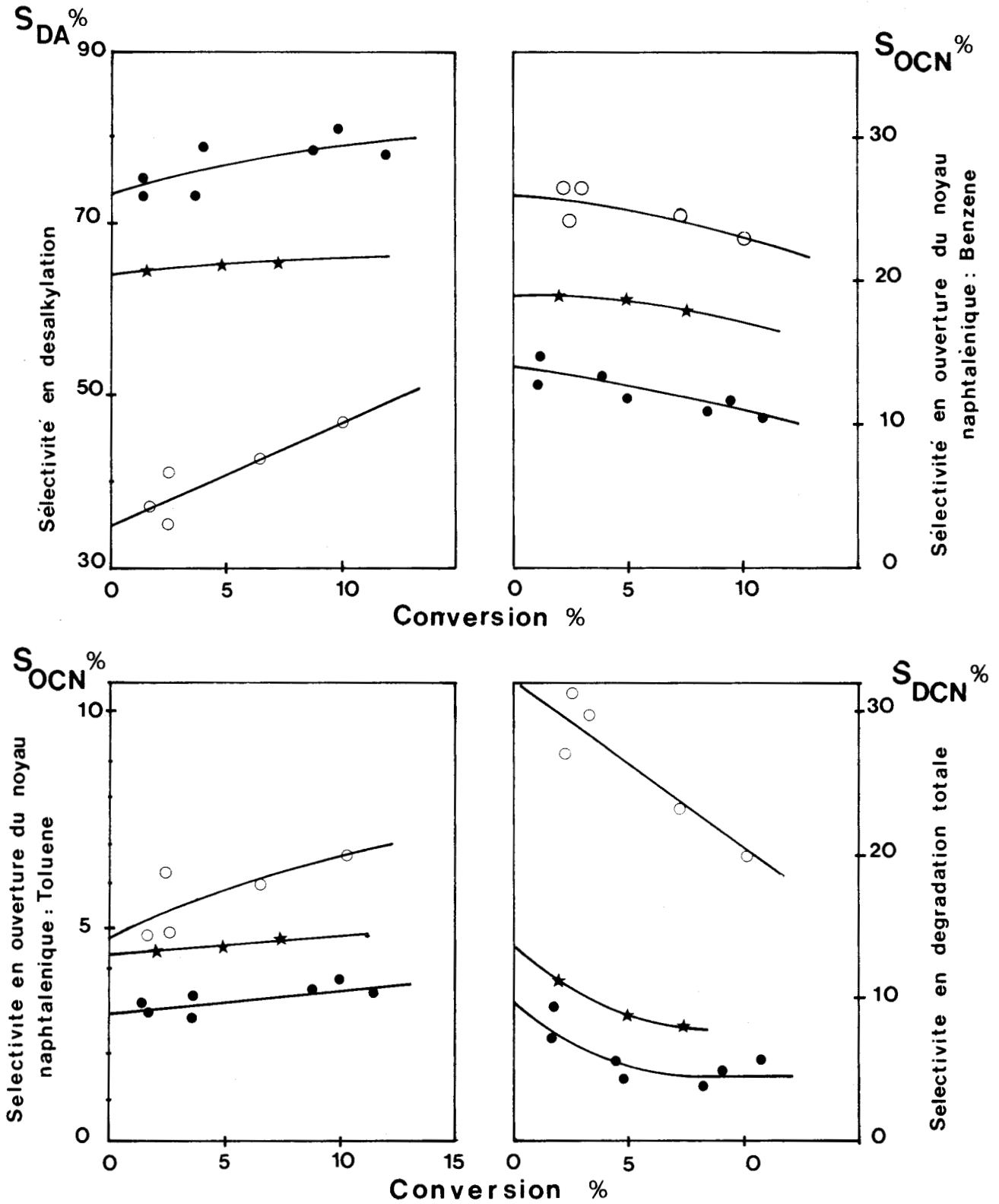


Figure C-9 : Variation des sélectivités en vaporéformage du Me1N sur des catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de taux de réduction variable

● 22 %, ★ 34 %, ○ 100 %

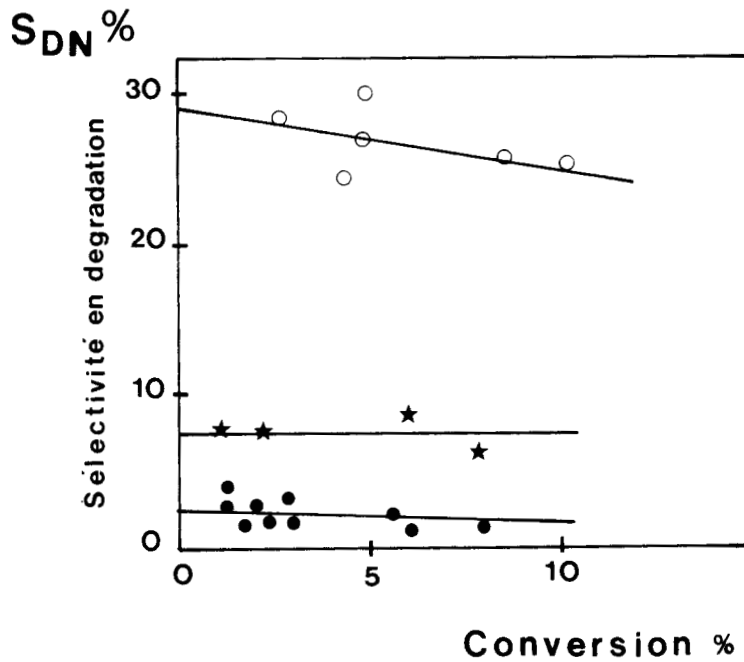
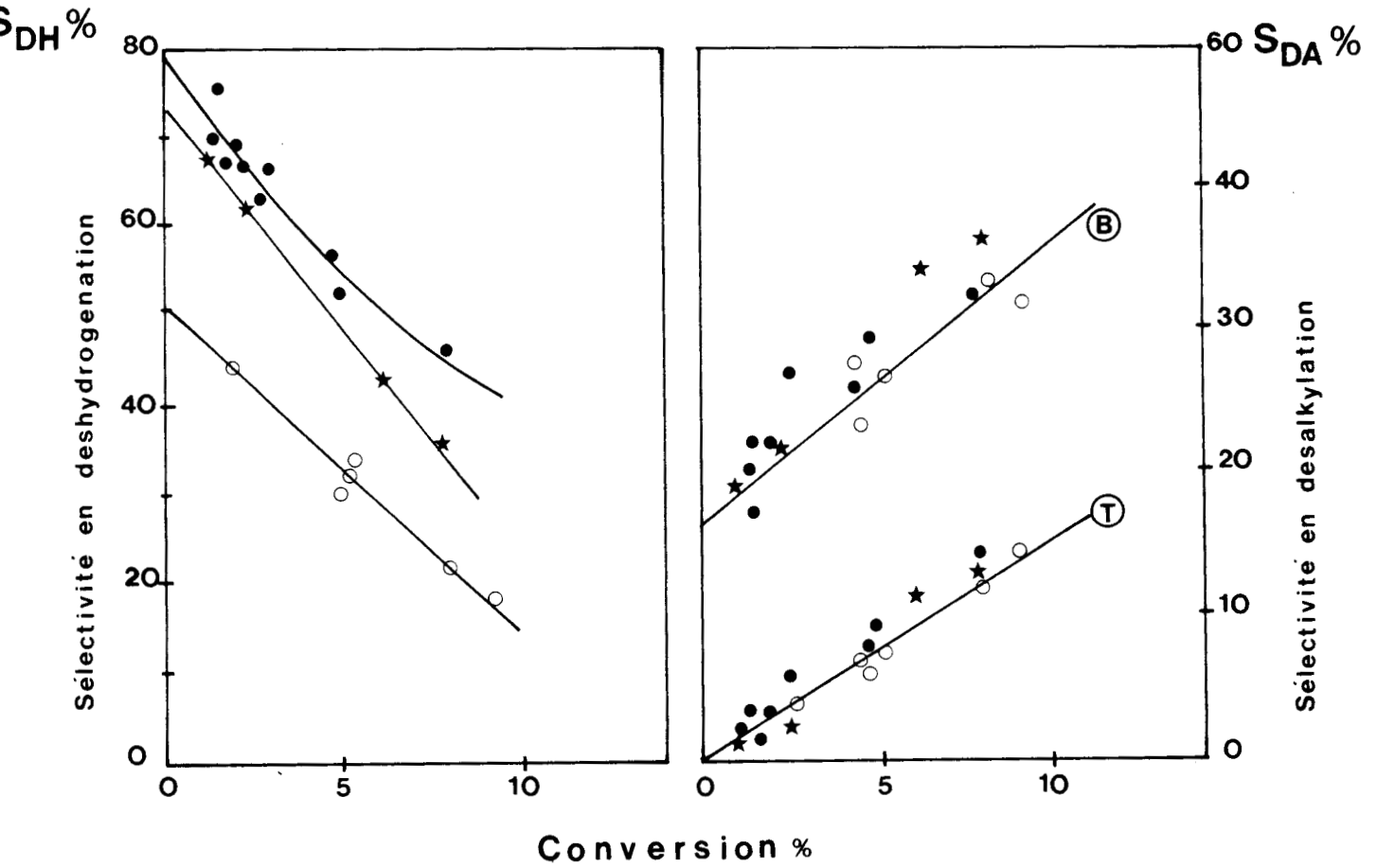


Figure C-10 : Variation des sélectivités en vaporéformage du cumène sur catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de taux de réduction variable

● 22%, ★ 34 %, ○ 100 %

le vaporéformage du cumène qui peut présenter de larges variations de sélectivités.

## II - LES CATALYSEURS Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A TAUX DE REDUCTION VARIABLE

Nous avons représenté sur les figures C8 - C10 les variations de sélectivités dans les réactions de vaporéformage du toluène, du méthyl-1-naphtalène et du cumène. L'examen de ces courbes démontre que :

(i) l'influence du taux de réduction est tout à fait considérable. Entre le catalyseur le moins réduit (22%) et celui qui est totalement réduit, on peut observer des différences de sélectivités de l'ordre de 30% ; c'est le cas par exemple de la désalkylation du méthyl-1-naphtalène et de la déshydrogénation du cumène.

(ii) par rapport à la dispersion, le taux de réduction a une influence comparativement plus importante sur les sélectivités. Paradoxalement, aucune modification des propriétés du métal n'est décelée par SPX lorsque le catalyseur n'est que partiellement réduit. Il n'est pas possible de donner une explication claire de ce résultat puisque l'origine exacte du déplacement chimique des photopics SPX est encore un sujet de controverse. Nous pouvons néanmoins conclure que l'interaction métal/support dans les petites particules est de nature différente de l'interaction métal/oxyde dans les catalyseurs partiellement réduits. La réaction catalytique est, dans ce cas précis, un outil beaucoup plus sensible que la spectroscopie de photoélectronsX.

(iii) l'influence du taux de réduction va dans le sens que nous avons prévu. La présence d'une phase non réduite a un effet analogue au soufre, au monoxyde de carbone ou à la dispersion : le catalyseur est alors beaucoup plus sélectif et on observe dans tous les cas une diminution des réactions de dégradation. L'exemple le plus typique est obtenu dans le vaporéformage du cumène (fig C-10) : la sélectivité en dégradation varie alors d'un facteur 10. Un effet également très important est observé dans le cas du méthyl-1-naphtalène (fig C-9). Malheureusement, cette amélioration se fait surtout au bénéfice de la désalkylation ce qui n'est pas l'objectif recherché dans

TABLEAU C-8 : Répartition de l'activité en vaporéformage du toluène, du MeIN et du cumène sur catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à taux de réduction variable

TOLUENE

| Catalyseur | D %  | R % | a(h <sup>-1</sup> ) | DA  | DN  |
|------------|------|-----|---------------------|-----|-----|
| 2A 900     | 27,5 | 22  | 620                 | 485 | 135 |
| 2A 800 H   | 23   | 34  | 580                 | 450 | 130 |
| 4A 900 H   | 25   | 100 | 780                 | 510 | 270 |

METHYL-1-NAPHTALENE

| Catalyseur | D %  | R % | a(h <sup>-1</sup> ) | DA  | OCN | DCN |
|------------|------|-----|---------------------|-----|-----|-----|
| 2A 900     | 27,5 | 22  | 175                 | 128 | 30  | 17  |
| 2A 800 H   | 23   | 34  | 190                 | 120 | 44  | 26  |
| 4A 900 H   | 25   | 100 | 195                 | 70  | 52  | 73  |

CUMENE

| Catalyseur | D %  | R % | a (h <sup>-1</sup> ) | DH  | DA  | DN  |
|------------|------|-----|----------------------|-----|-----|-----|
| 2A 900     | 27,5 | 22  | 450                  | 360 | 77  | 13  |
| 2A 800 H   | 23   | 34  | 500                  | 370 | 85  | 45  |
| 4A 900 H   | 25   | 100 | 610                  | 320 | 105 | 185 |

D<sub>o</sub> : dispersion ; R, taux de réduction ; a, activité spécifique globale (nombre de molécules d'hydrocarbure transformées par atome de rhodium réduit accessible par heure). DA:désalkylation, DN dégradation (alkylbenzène), OCN ouverture du cycle naphtalénique, DCN dégradation totale (alkylnaphtalène) DH déshydrogénation.

la conversion de cet hydrocarbure.

Les répartitions d'activités calculées d'après les sélectivités initiales sont reportées dans le tableau C-8 . Les résultats exprimés en activités confirment dans l'ensemble les tendances observées pour les sélectivités. Néanmoins, nous pouvons remarquer que l'augmentation de sélectivité en  $\alpha$ -méthylstyrène (dans le vaporeformage du cumène) est dû à une diminution des vitesses des autres réactions. En réalité, l'activité déshydrogénante du catalyseur est pratiquement constante.

### III - LES CATALYSEURS Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A TAUX DE REDUCTION VARIABLE

Les variations de sélectivités en vaporéformage du cumène pour cette série de catalyseurs sont reportées sur la figure C-11. La série comprend :

a- deux échantillons NiO 15A (10,6 % Ni) et NiO 25 A (18,8 % Ni) calcinés à haute température et ayant de ce fait une forte proportion de phase aluminate irréductible à 500°C (taux de réduction 9 et 25% respectivement)

b - un échantillon préparé par réimprégnation d'un solide du type a (NiO 20A à 14,8 % Ni) par du nickel (5,5 %) et traité de façon standard sans nouveau traitement à haute température. Le solide résultant Ni-NiO 20A a un taux de réduction global de 50 % par rapport à l'ensemble du nickel introduit mais la deuxième couche imprégnée est totalement réduite.

c - trois échantillons standards Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés en une seule imprégnation sur de l'alumine. Les teneurs varient de 4 à 12 % Ni et les taux de réduction de 66 à 92 %.

d - un échantillon Ni4 CA préparé par échange à partir de complexes nickel-ammonium.

Les résultats reportés sur la fig C-11 mettent en évidence un effet très important du taux de réduction. D'une manière générale, la présence d'une phase non réduite augmente de façon parfois considérable la sélectivité en déshydrogénation.



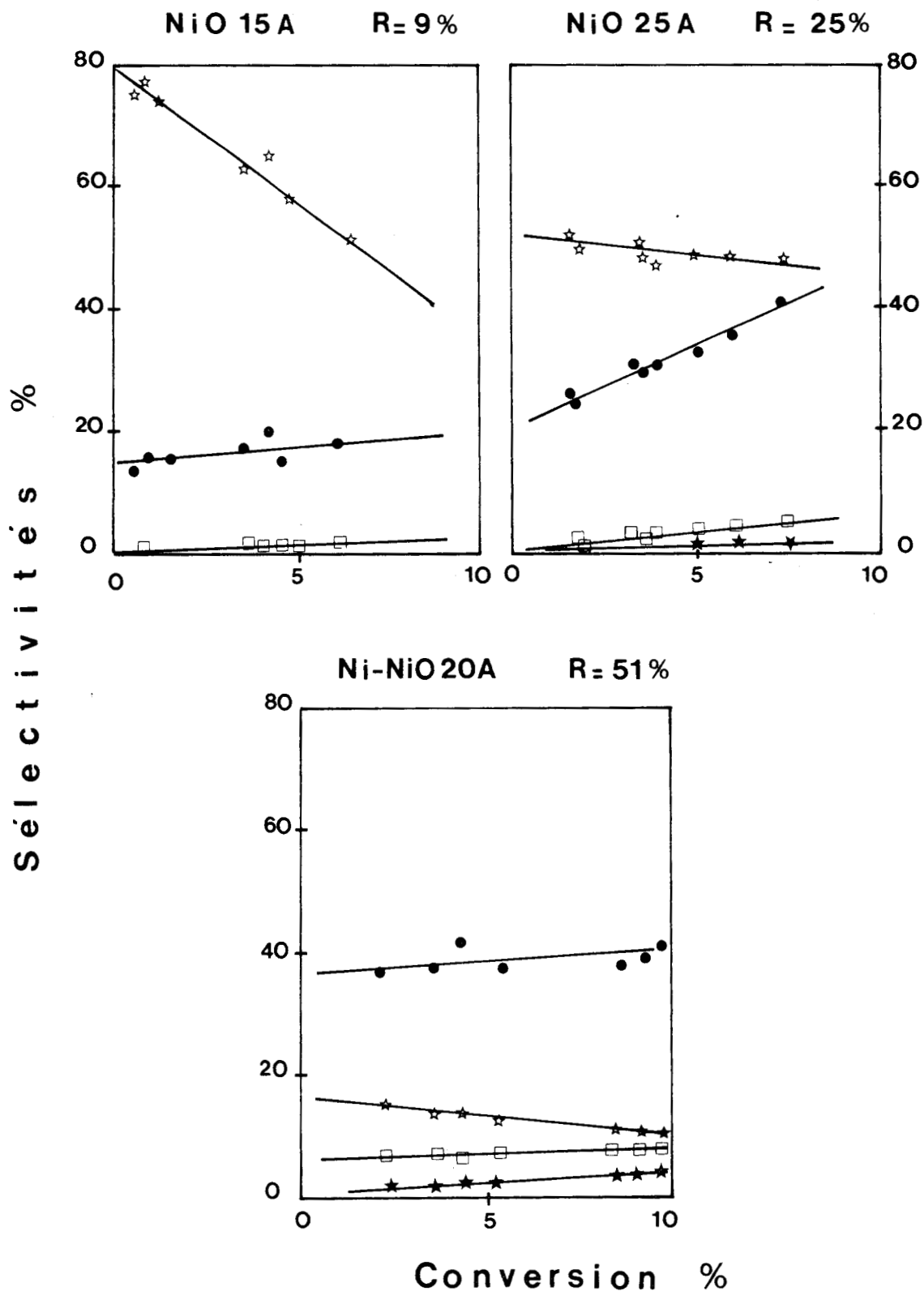


Figure C-11 : Variation des sélectivités en  $\alpha$ -méthylstyrène (☆) benzène (●), toluène (□), et éthylbenzène (★) dans le vaporéformage du cumène sur catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à taux de réduction variable.

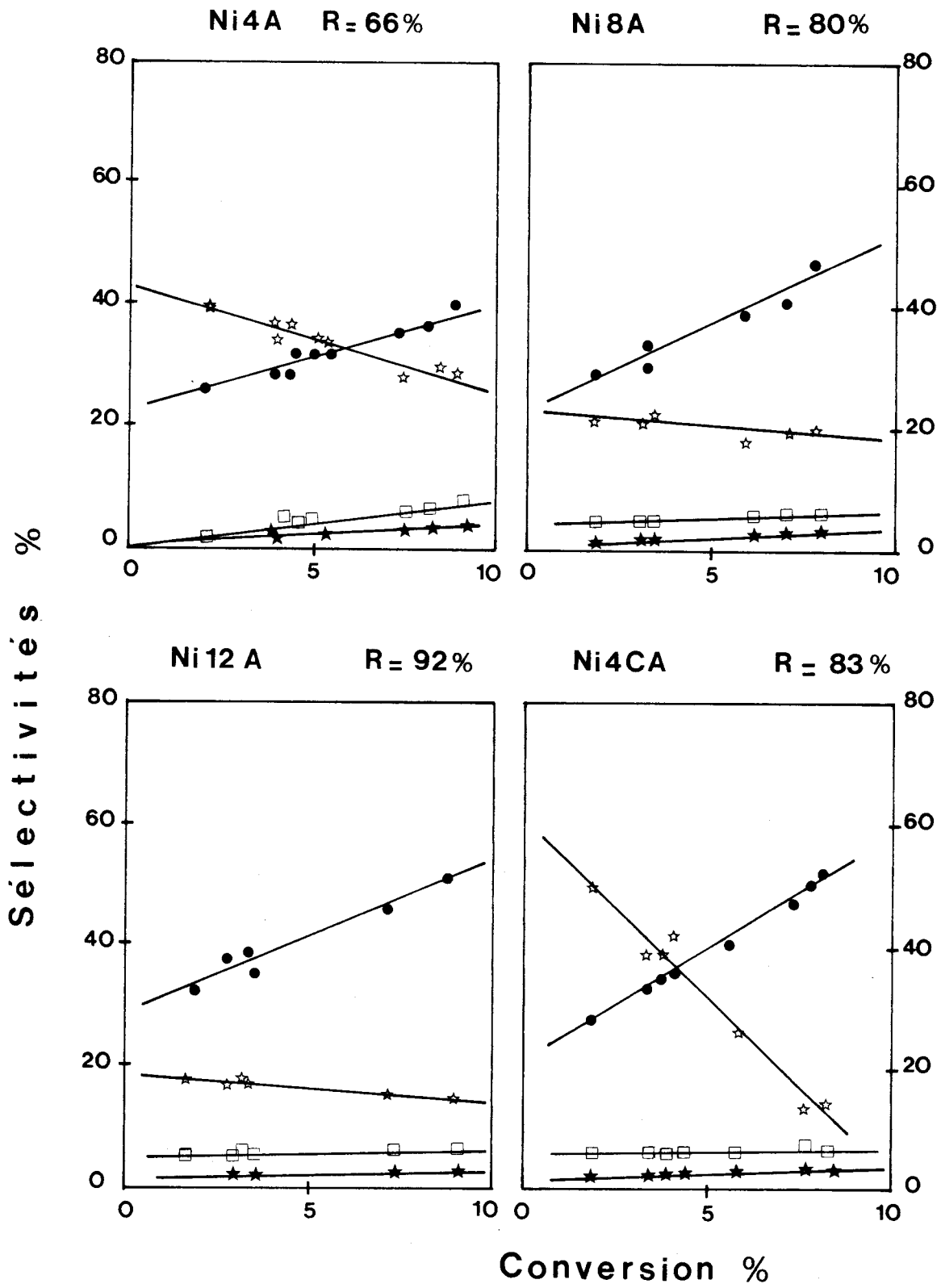


Figure C-11 : suite

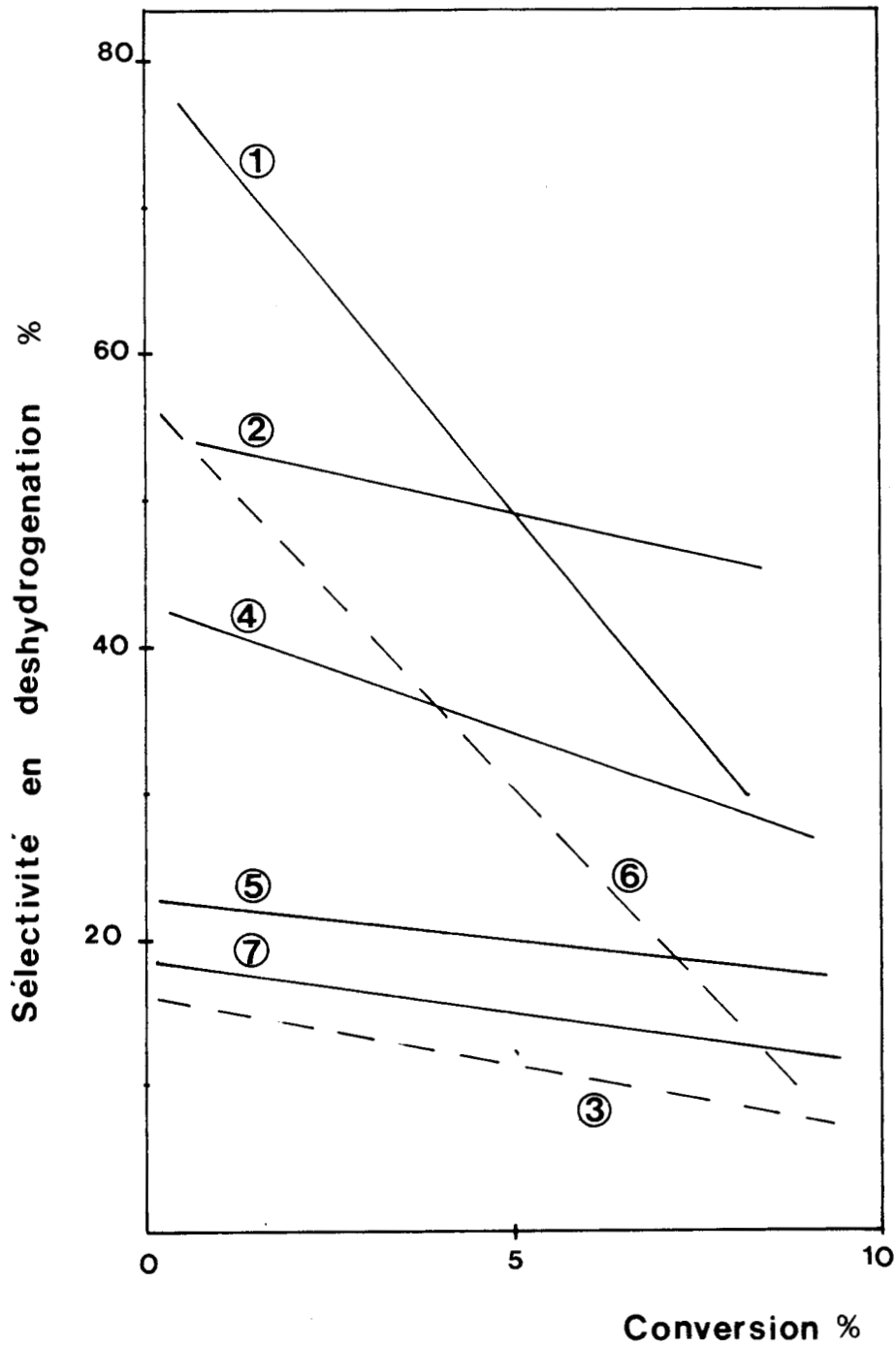


Figure C-12 : Variations comparées des sélectivités en déshydrogénation du cumène sur catalyseurs Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  de taux de réduction variable ① NiO45A, 9% ② NiO25A, 25% ③ Ni-NiO20A, 50%, ④ Ni4A, 66% , ⑤ Ni8A, 80% , ⑥ Ni40A, 83% et ⑦ Ni12A, 92%

Ce résultat apparaît clairement sur la fig C-12 où nous avons reporté sur un même graphe la sélectivité en  $\alpha$ -méthylstyrène pour toute la série de catalyseurs. Les droites tracées en trait plein correspondent à des échantillons qui suivent la loi normale. Deux échantillons (traits en tirets) s'écartent de cette loi. L'échantillon ③ se comporte comme un échantillon fortement réduit : il est donc clair que la phase de nickel ajoutée est effectivement totalement réduite et joue seule un rôle en catalyse : elle n'est pas en interaction avec la phase de nickel sous-jacente du support. En ce qui concerne l'échantillon ⑥ qui se comporte comme un solide peu réduit, aucune explication claire ne peut être avancée. Précisons toutefois que ce catalyseur est le seul à être préparé par une technique d'échange : il est donc possible que la qualité du contact entre la phase réduite et la phase oxyde y soit particulièrement bonne ce qui exalte l'effet du taux de réduction.

La répartition d'activité est donnée dans le tableau C-9. Elle montre qu'en réalité la sélectivité en déshydrogénation

TABLEAU C-9 : Répartition d'activité en vaporéformage du cumène sur catalyseur à taux de réduction variables

| Catalyseur | R%  | $\bar{a}$<br>(h <sup>-1</sup> ) | DH | DA  | DN  |
|------------|-----|---------------------------------|----|-----|-----|
| NiO15A     | 9   | 55                              | 44 | 8,2 | 2,8 |
| NiO25A     | 25  | 82                              | 45 | 17  | 20  |
| Ni-NiO20A  | 50* | 193                             | 33 | 81  | 79  |
| Ni4A       | 66  | 137                             | 58 | 32  | 47  |
| Ni8A       | 80  | 208                             | 48 | 52  | 108 |
| Ni4CA      | 83  | 104                             | 58 | 27  | 19  |
| Ni12A      | 92  | 230                             | 44 | 73  | 113 |

\* par rapport au nickel total ; R = 100% par rapport au nickel ajouté.

augmente par diminution de la vitesse des autres réactions. L'activité déshydrogénante est pratiquement constante et oscille autour de  $40-50 \text{ h}^{-1}$ . Par contre, lorsque le taux de réduction diminue, l'activité en désalkylation diminue (facteur 10 entre 100 % et 10 % de réduction) et l'activité en dégradation du noyau est presque totalement inhibée (facteur 40). Qualitativement les tendances sont les mêmes que dans la série Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les amplitudes de variations sont cependant beaucoup plus grandes du fait de l'étendue du domaine de taux de réduction dans le série Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est clair enfin que la réaction catalytique peut être un remarquable outil pour mettre en évidence la présence d'une phase non réduite et la qualité de contact et d'interaction entre les particules de métal et cette phase oxyde.

#### En conclusion

Le taux de réduction du métal, c'est à dire la présence ou non d'une phase non réduite, a une influence considérable sur les propriétés catalytiques du rhodium et du nickel en vaporéformage d'hydrocarbures aromatiques. Lorsque le taux de réduction diminue, la sélectivité est globalement améliorée aux dépens principalement des réactions de dégradation du noyau.

## BIBLIOGRAPHIE DE LA

## PARTIE C

- 1- M. MENDEZ  
Thèse Poitiers 1983
- 2 - D. DUPREZ, M. MENDEZ, G. DELAHAY et J. BOUSQUET,  
soumis à publication
- 3 - L.M. TREIGER, G.L. RABINOVICH et G.N. MASLYANSKII,  
Kinet. Katal. 1973, 14, 1582
- 4 - P. BELTRAME, I. FERINO, L. FORNI, B. MARONGIU et  
S. TORRAZZA  
Chim. Ind. (Milan) 1980, 62, 401.
- 5 - D. DUPREZ, R. MAUREL, A. MILOUDI et P. PEREIRA  
Nouv. J. Chim. 1982, 6, 163.
- 6 - D.C. GRENOBLE  
J. Catal. 1978, 51, 203 et 212
- 7 - K. KOCHLOEFL,  
Proc. 6th. Int. Cong. Catalysis (London 1976) p 1122  
Chemical Society, London, 1977.
- 8 - D. DUPREZ, P. PEREIRA, A. MILOUDI et R. MAUREL  
J. Catal. 1982, 75, 151.
- 9 - C.R. APESTEGUIA, J. BARBIER, J.F. PLAZA DE LOS REYES,  
T.F. GARETTO et J.M. PARERA,  
Appl. Catal. 1981, 1, 159.
- 10 - G. LECLERCQ et M. BOUDART,  
J. Catal. 1981, 71, 127.
- 11 - M. MENDEZ, D. DUPREZ, C. APESTEGUIA et J. BARBIER  
React. Kinet. Catal. Lett. 1983, 23, 397.
- 12 - R. MAUREL, G. LECLERCQ et J. BARBIER,  
J. Catal. 1975, 37, 324.

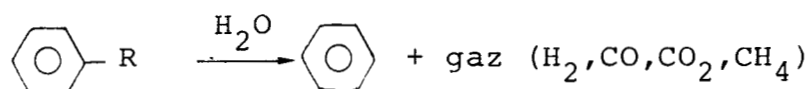
- 13 - a - E. PROTOPOPOFF  
Thèse Paris 1983  
b - E. PROTOPOPOFF, P. MARCUS et J. OUDAR,  
C.R. Acad. Sci. 1984, 298, 169.
- 14 - C.R. APESTEGUIA et J. BARBIER,  
J. Catal. 1982, 78
- 15 - J. OUDAR, Y. BERTHIER et C.M. PRADIER  
C.R. Acad. Sci., 1982, 294, 1321.
- 16 - J.R. ANDERSON,  
dans "Structure of Metallic Catalysts"  
Academic Press, N.Y., 1975.
- 17 - R. MAUREL, G. LECLERCQ et L. LECLERCQ,  
Bull. Soc. Chim. F. 1972, 491.
- 18 - J.M. DARTIGUES, A. CHAMBELLAN et F.G. GAULT,  
J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 856.
- 19 - J. BARBIER, A. MORALES, P. MARECOT et R. MAUREL  
Bull. Soc. Chim. Belg., 1979, 88, 569.
- 20 - I. ONAL et J.B. BUTT,  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1982, 78, 1887.
- 21 - D.J.C. YATES et J.H. SINFELT,  
J. Catal. 1967, 8, 348
- 22 - S. FUENTES et F. FIGUERAS,  
J. Catal. 1980, 61, 443
- 23 - G. DEL ANGEL, B. COQ, R. DUTARTRE et F. FIGUERAS,  
J. Catal. 1984, 87, 27.
- 24 - A. MILOUDI,  
Thèse Poitiers 1982.
- 25 - N.W. HURST, S.J. GENTRY, A. JOWES et B.D. McNICOL  
Catal. Rev. Sci. Eng. 1982, 24 (2), 233
- 26 - H.C. YAO, S. JAPAR et M. SHELEF  
J. Catal. 1977, 50, 407

DISCUSSION GENERALE



Les études antérieures ont démontré que le vaporéformage des alkylbenzènes procède par un ensemble de deux ou trois réactions parallèles : la désalkylation par rupture C-C sur la chaîne alkyle, la déshydrogénation (quand elle est possible) sur cette même chaîne alkyle et la dégradation par rupture C-C dans le cycle. Les caractéristiques connues de ces réactions sont les suivantes :

(i) le produit primaire quasi unique de la désalkylation est le benzène ce qui permet de réduire le schéma réactionnel à la seule réaction :



(ii) la réaction de dégradation ne conduit pratiquement qu'à des produits à un atome de carbone. Il est vraisemblable que la première rupture C-C du cycle conduit à une espèce superficielle qui est très rapidement vaporéformée

(iii) la sélectivité en déshydrogénation décroît systématiquement avec la conversion mais peut être prépondérante à faible conversion.

Sur le plan du mécanisme, rappelons que les réactions de rupture C-C (désalkylation, dégradation) obéissent à un mécanisme bifonctionnel dans le cas du rhodium et du platine :

étape 1 : Adsorption dissociative de l'hydrocarbure sur le métal conduisant à des fragments CH<sub>x</sub> et à du benzène qui se désorbe rapidement,

étape 2 : Adsorption dissociative de l'eau sur le support conduisant à une population de groupements hydroxyles mobiles à la surface

étape 3 : Migration et transfert d'hydroxyles du support au métal,

étape 4 : Réaction de surface sur le métal entre une espèce oxygénée (O ou OH) et une espèce

déshydrogénée de type  $\text{CH}_x$ . Cette réaction conduit au monoxyde de carbone et à l'hydrogène. La réaction se poursuit par transformation du monoxyde de carbone en dioxyde (réaction du gaz à l'eau) ou en méthane (méthanation de CO)

Sur rhodium ou platine, les étapes cinétiquement limitatives sont les étapes 1 et 3. Sur nickel, le schéma cinétique global est le même mais les étapes cinétiquement limitantes sont les étapes 1 et 4. De plus le métal est capable d'activer directement la molécule d'eau (étape 2'). Le mécanisme du vaporéformage devient alors typiquement métallique.

En ce qui concerne les réactions de déshydrogénation le mécanisme est dans tous les cas monofonctionnel. Il s'agit de réactions insensibles à la structure et insensibles au support utilisé.

Le vaporéformage du méthyl-1-naphtalène se distingue de celui des alkylbenzènes par le fait qu'une réaction sélective supplémentaire peut avoir lieu : l'ouverture d'un seul des cycles. Par contre, les autres caractéristiques restent inchangées : la reformage procède par trois réactions (désalkylation, ouverture et dégradation globale) qui apparaissent toutes comme des réactions parallèles. La répartition des sélectivités est tout à fait caractéristique du métal utilisé : par exemple, le platine est très sélectif en désalkylation et ne parvient pratiquement pas à ouvrir les cycles aromatiques ; au contraire le rhodium et le nickel présentent une sélectivité intéressante vis à vis de l'ouverture sélective du premier noyau du naphtalène. Le nickel est, des trois métaux, le plus actif en gaseification totale de la molécule. Les résultats sont analogues à ceux du vaporéformage des alkylbenzènes et les conclusions auxquelles étaient parvenus A. MILOUDI et M. MENDEZ ne sont pas sensiblement modifiées.

Pour un métal donné, les sélectivités sont susceptibles de varier dans de larges proportions en fonction de différents paramètres qui tiennent à la fois à la structure du

TABLEAU D : Effet de différents facteurs sur les réactions intervenant dans le vaporéformage du toluène, du méthyl-1-naphtalène et du cumène

| FACTEUR   | MOLECULES | EFFET SUR LES REACTIONS |     |      |    |
|---|-----------|-------------------------|-----|------|----|
|   |           | DA                      | OCN | DN   | DH |
| SOUFRE <sup>a</sup><br>(50% de recouvrement)  | TOLUENE   | +                       |     | ---  |    |
|   | Me-1-N    | +                       | --  | ---  |    |
|   | CUMENE    | -                       |     | ---- | +  |
| CO <sup>b</sup><br>(ajouté à raison de 1 mole) par mole d'hydrocarbure                                | TOLUENE   | -                       |     | --   |    |
|   | Me-1-N    | +                       | 0   | -    |    |
| DISPERSION <sup>c</sup><br>(sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 25 à 70 %)                       | TOLUENE   | 0                       |     | --   |    |
|   | Me-1-N    | ++                      | --  | ---  |    |
|   | CUMENE    | -                       |     | ---- | 0  |
| PRESENCE D'UNE PHASE NON REDUITE <sup>d</sup><br>R de 100 à 22% sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TOLUENE   | 0                       |     | --   |    |
|   | Me-1-N    | ++                      | --  | ---  |    |
|   | CUMENE    | -                       |     | ---- | 0  |
| R de 92 à 9 % sur Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | CUMENE    | ---                     |     | ---- | 0  |

<sup>a</sup> rapports entre les activités du catalyseur sulfuré et du non sulfuré

<sup>b</sup> rapports entre les activités obtenues avec CO ajouté et sans CO

<sup>c</sup> rapports entre les activités du catalyseur le mieux dispersé et celles du moins dispersé

<sup>d</sup> rapports entre les activités du catalyseur le moins réduit et celles du mieux réduit

Echelle : 0 : 0,9 < rapport < 1,1 - : 0,66 < rapport ≤ 0,9  
 + : 1,1 ≤ rapport < 1,5 -- : 0,33 < rapport ≤ 0,66  
 ++ : 1,5 ≤ rapport < 3 --- : 0,1 < rapport ≤ 0,33  
 +++ : 3 ≤ rapport < 10 ---- : rapport ≤ 0,1  
 ++++ : 10 ≤ rapport

catalyseur ou aux conditions opératoires utilisées. Les principaux facteurs sont les suivants :

- 1- Le taux de recouvrement en soufre,
- 2- Le taux de recouvrement en monoxyde de carbone,
- 3- La dispersion de la phase métallique,
- 4- Le taux de réduction de cette phase,
- 5- La nature de certains supports
- 6- Le temps de passage, la température, le rapport molaire eau/hydrocarbure et d'une manière générale tout paramètre susceptible de modifier le taux de conversion.

Les paramètres opératoires ont été classés ensemble car il est fort probable qu'ils soient reliés à l'effet du monoxyde de carbone (effet 2). Nous avons, dans ce travail, étudié systématiquement les quatre premiers facteurs sur trois molécules modèles : le toluène, le méthyl-1-naphtalène et le cumène. Nous pouvons noter que, à la différence des trois premiers facteurs (S, CO, dispersion), l'effet du taux de réduction n'avait jamais été signalé auparavant dans la littérature. Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau D. Ils démontrent que les réactions de dégradation totale (le cycle des alkylbenzènes et les deux cycles des alkylnaphtalènes) sont largement inhibées lorsque l'un des quatre facteurs opère dans le système catalytique.

A l'opposé, la réaction de déshydrogénation n'est pratiquement jamais touchée. Nous constatons par contre que l'effet des différents facteurs est moins clair en ce qui concerne les réactions de désalkylation ou d'ouverture du premier noyau dans le cas du méthyl-1-naphtalène. La variation relative est cependant toujours la suivante :



Les caractéristiques générales des facteurs répertoriés dans le tableau D suggèrent que la sélectivité, et par conséquent la ou les ouvertures de cycles, sont gouvernées soit par un effet d'ensemble soit par un effet électronique soit encore par les deux effets simultanément.

a - L'effet d'ensemble

Ce terme consacre un effet géométrique qui aurait pour origine des exigences différentes des réactions quant au nombre N d'atomes de métal contigus nécessaire pour créer un site actif. Plus N est grand, plus le catalyseur est sensible à tous les poisons puisqu'une seule molécule de poison est suffisante pour désactiver N atomes de métal. On conçoit également que la réaction sera sensible à l'aire de la surface active unitaire (la particule) : plus N est grand, plus grande devra être la particule métallique pour réaliser la réaction.

Dans le cadre de ce modèle, les résultats obtenus pourraient s'expliquer en admettant que les sites sélectifs consistent en un nombre d'atomes contigus de métal très faible (1 ou 2) alors que les réactions de dégradation ne peuvent s'effectuer que sur de larges ensembles. Une gradation peut même s'opérer entre les différents hydrocarbures pour les réactions de désalkylation. Par exemple, le cumène se désalkyle moins vite que le toluène alors que les liaisons C-C et C-H du groupe alkyle sont toutes plus faibles dans le cumène que dans le toluène (1). Il est concevable que le cumène nécessite une aire d'adsorption plus élevée. Les résultats reportés dans le tableau D sont tous cohérents avec cette interprétation sauf l'effet de la dispersion (désalkylation du cumène plus élevée sur les petites particules).

Si les effets des poisons et de la dispersion sur les réactions de dégradation s'expliquent globalement par le modèle des ensembles de sites, l'effet du taux de réduction paraît beaucoup moins explicite. Pour que le modèle géométrique demeure valable, il est nécessaire d'imaginer que dans les catalyseurs partiellement réduits, la particule métallique  $M^0$  se recouvre d'espèces ionisées  $M^{n+}$  catalytiquement inactives et que ces espèces sont régulièrement réparties à la surface de la particule. Cette hypothèse nous paraît très peu probable car les mesures SPX effectuées sur ces catalyseurs font apparaître au moins pour l'un d'entre eux une disparition quasi complète de la phase oxyde de la surface du catalyseur.

Un autre argument peut être opposé également au modèle géométrique. Nous avons en effet constaté que le carbone produit par la réaction ne modifie pas la sélectivité. Dans le cas du toluène, le taux de recouvrement en carbone évolue rapidement dans les premiers instants de réaction. La règle précédente a été vérifiée pour des taux de recouvrements variant entre 50% et 85%. Sur la base d'une étude effectuée en réacteur pulsé, Rabinovich *et al* (2) ont déterminé la sélectivité sur un catalyseur neuf Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en désalkylation du toluène. Les valeurs obtenues sont très proches des sélectivités mesurées dans un réacteur continu au bout de plusieurs heures de réaction. Cette absence d'effet du carbone n'est compatible avec le modèle géométrique que si le coke n'est pas réparti de façon homogène. Dans l'état actuel de notre connaissance sur les réactions de cokage en désalkylation à l'eau, cet argument ne peut pas être réfuté. Néanmoins, les travaux effectués par P. MARECOT (3) et G. CORRO (4) à Poitiers ont montré que les hydrocarbures de type cyclopentane produisent un dépôt carboné qui a une toxicité beaucoup plus élevée sur les réactions d'hydrogénolyse que sur les réactions d'hydrogénation. Le dépôt est donc dans ce cas réparti de façon homogène au niveau des particules métalliques. L'hypothèse d'une modification de la structure du coke en désalkylation à l'eau paraît donc discutable.

#### b - L'effet électronique

En terme de concept électronique, le catalyseur serait d'autant plus sélectif que les particules métalliques seraient plus électrodéficientes. Précisons tout de suite que ce terme ne signifie pas que la particule est ionisée positivement mais simplement que l'atome de métal qui y est engagé est moins apte à céder un électron. Le catalyseur aura donc une sélectivité renforcée en présence d'adsorbats électroaccepteurs et une sélectivité diminuée en présence d'adsorbats électrodonneurs. Le soufre (5) et le monoxyde de carbone (6) sont tous les deux des adsorbats électroaccepteurs et nous avons observé effectivement qu'ils augmentaient la sélectivité. Le dépôt carboné n'exerce probablement pas d'effet électronique sur le métal

(au plus, un léger effet électrodonneur avec un polymère carboné contenant de nombreuses liaisons  $\pi$ ). La conséquence attendue est alors l'absence d'effet sur la sélectivité, ce qui a été vérifiée.

En ce qui concerne la dispersion, une hypothèse plausible pour expliquer les résultats de SPX serait que l'atome de métal serait moins apte à céder un électron lorsqu'il est inclus dans une petite particule. En dépit de la complexité de l'interprétation, cette hypothèse nous paraît d'autant plus vraisemblable que d'autres résultats confirment le concept électronique dans les petites particules. En effet, la plupart des calculs théoriques et des mesures expérimentales montrent que le potentiel d'ionisation est systématiquement plus élevé dans l'atome isolé et décroît continuellement avec le nombre d'atomes dans l'agrégat (7). Bien que la spectroscopie de photoélectrons X n'ait pas pu mettre clairement en évidence d'interaction métal-oxyde dans les catalyseurs partiellement réduits, nous pensons que ce résultat est dû peut être à un manque de sensibilité de la méthode pour détecter ce type d'interaction dans nos échantillons. En étudiant une réaction de type donneur (la déshydrogénation de l'acide formique) sur des catalyseurs au nickel, SCHWAB (8) a démontré que la présence d'oxyde de nickel dans l'alumine augmentait considérablement l'activité de l'échantillon Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci prouve, d'après Schwab, que le nickel est plus apte à accepter un électron (donc moins apte à en céder) dans Ni-NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que dans Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est vraisemblable qu'un résultat identique aurait été obtenu sur les catalyseurs Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous pouvons donc estimer que les réactions de dégradation requièrent un plus grand nombre d'électrons du métal et sont donc défavorisées sur les particules électrodéficientes.

De la confrontation des deux théories (géométrique et électronique), le concept électronique nous paraît plus convaincant pour rendre compte des variations de sélectivité en vaporéformage des aromatiques. Néanmoins le modèle géométrique ne peut pas être écarté (cas des groupes alkyles volumineux). Il est possible comme le concluent KUGLER et BOUDART (9)

dans une étude sur les alliages Pd-Au que les deux effets coexistent et prennent une part respective plus ou moins importante en catalyse.



## BIBLIOGRAPHIE DE LA DISCUSSION GENERALE

- (1) D.F. McMILLEN et D.M. GOLDEN, Ann. Rev. Phys. Chem. 1982, 33, 493.
- (2) G.L. RABINOVICH, G.N. MASLYANSKII et L.M. TREIGER Proc. Symp. Mechan. Hydr. Reactions, Siofok (Hongrie) 1973, p 97 Akademia Kiado, Budapest 1975.
- (3) P. MARECOT Thèse Poitiers 1979
- (4) G. CORRO Thèse Poitiers 1983
- (5) J. OUDAR, Catal. Rev., Sci. Eng. 1980, 22, 171
- (6) R.R. FORD, Adv. Catal. 1970, 21, 51.
- (7) R.C. BAETZOLD et J.F. HAMILTON, Prog. Solid. St. Chem. 1983, 15, 1
- (8) G.M. SCHWAB, Adv. Catal. 1978, 27, 1
- (9) E.L. KUGLER et M. BOUDART, J. Catal. 1979, 59, 201

