

N° d'ordre : 662

50376
1985
272

50376
1985
972

THÈSE

présentée à

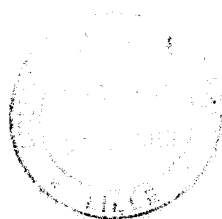
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

TRINO J. ROMERO



ETUDES DE CATALYSEURS BIMETALLIQUES Pt - Mo DEPOSES SUR SILICE

Soutenue le 12 Juillet 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	M.R.	MAUREL	Président
	J.P.	BONNELLE	Rapporteur
	H.	CHARCOSSET	Rapporteur
	G.	LECLERCQ	Rapporteur
	G.	MARTINO	Examineur
	I.	WALLART	Examineur

Ce travail commencé au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de l'Université de Poitiers, a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I.

Cette étude a pu être menée à bien, grâce à l'appui matériel du Conseil National de Recherches Scientifiques et Technologiques du Vénézuéla - CONICIT.

Je suis très reconnaissant à Monsieur R. MAUREL, Directeur de l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury et je l'en remercie.

Je tiens à remercier vivement Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur à l'Université de LILLE I et Monsieur H. CHARCOSSET, Maître de Recherche à l'Institut de Recherche sur la Catalyse, d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce mémoire.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Monsieur G. MARTINO, Directeur du secteur cinétique et catalyse de l'Institut Français du Pétrole et à Monsieur F. WALLART, Professeur à l'Université de LILLE I, de m'avoir fait l'honneur de siéger à ce jury.

Je remercie particulièrement Monsieur S. PIETRZYK, Assistant Associé ; Monsieur L. LECLERCQ, Maître de Conférence ; Monsieur J. GRIMBLOT, Maître de Conférence et Monsieur M. GUELTON, Maître de Conférence à l'Université de LILLE I pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues et pour leur aide à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur au CNRS qui a permis la réalisation de l'étude par Spectrométrie ESCA, pour sa collaboration efficace et amicale ainsi que pour sa constante disponibilité.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Madame N. BREMARD, Madame M. SENA, Madame C. GARRIC et Madame L. SAINLEGER pour la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur D. CLAEYS, Monsieur P. VANDERHEYDEN et Monsieur M. MOREAU, pour leur efficace collaboration technique.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire de Catalyse Hétérogène tant pour leur aide que pour leur amitié.

A Javier

A Adriana

A Manuel Felipe

A mi madre que con su empeño
y teson me ayudo a finalizar
mis estudios.

En hommage

à

Madame Ginette LECLERCQ

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I
qui a dirigé ce travail avec une attention bienveillante et n'a
cessé de me prodiguer de précieux conseils. Je n'oublierai jamais
la confiance qu'elle m'a toujours témoignée.

TABLE DES MATIERES

--oooOooo--

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
<u>I - PREPARATION DES CATALYSEURS</u>	5
I-1 Support et sels métalliques	5
I-2 Imprégnation	5
I-3 Nomenclature	5
I-4 Dosages des métaux contenus dans les catalyseurs	6
I-5 Réduction des catalyseurs	7
<u>II - ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS</u>	7
II-1 Chimisorption	7
II-1-1 Mode opératoire - Appareillage	7
II-1-2 Mesure de la quantité d'hydrogène chimisorbé	9
II-1-3 Mesure de la quantité d'oxygène chimisorbé. Détermination du degré moyen d'oxydation du molybdène.	11
II-2 Spectroscopie S.P.X.	11
II-2-1 Principe	11
II-2-2 Description du spectromètre	11
II-2-3 Prétraitement de l'échantillon	13
II-2-4 Analyse par S.P.X. (qualitative et quantitative)	13
<u>III - REACTIONS-TESTS</u>	16
III-1 Réactifs	16
III-2 Appareillage	16
III-2-1 Réacteur chimique à flux continu	16
III-2-2 Réacteur statique à recirculation. Protocoles opératoires	18

III-3 Mise en oeuvre des réactions tests et mode d'expression des résultats.	21
III-3-1 Mode d'expression de l'activité des catalyseurs	21
III-3-2 Hydrogénation du benzène (Réacteur à flux).	25
III-3-3 Deshydrogénation du cyclohexane	25
III-3-4 Hydrogénolyse du butane	28
III-3-5 Réformage de l'hexane	29
III-3-6 Isomérisation du méthyl-3-pentane.	30

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

ETUDE DE LA SURFACE DES CATALYSEURS Pt-Mo PAR E.S.C.A.

<u>I-1 CATALYSEURS REDUITS A 500°C</u>	33
I-1-1 Energie de liaison du platine et du molybdène.	33
Degré d'oxydation du molybdène	
I-1-1-1 Platine	34
I-1-1-2 Molybdène	37
I-1-2 Analyse de la composition de la surface	40
I-1-3 Catalyseurs réoxydés à 300°C	45
<u>I-2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION</u>	47
I-2-1 Réduction à 700°C	47
I-2-2 Réduction à 400°C	50
I-2-2-1 Energie de liaison et degrés d'oxydation	50
I-2-2-2 Composition superficielle	56

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES DE CHIMISORPTION DES PLATINE-MOLYBDENE VIS A VIS DE L'HYDROGENE ET DE L'OXYGENE

<u>II-1 CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE A TEMPERATURE AMBIANTE</u>	59
II-1-1 Catalyseurs réduits à 500°C	59
II-1-2 Catalyseurs réduits à 700°C	65
II-1-3 Catalyseurs réduits à 400°C	67

CHAPITRE V

ACTIVITES DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES Pt-Mo SUPPORTES SUR SILICE POUR DES REACTIONS DE REFORMING

V-1 REFORMING DE L'HEXANE	113
V-1-1 Activités globales	113
V-1-2 Sélectivités	114
V-2 REFORMING DU METHYL-3-PENTANE	122
V-2-1 Activités globales	124
V-2-2 Sélectivités	126
V-3 DISCUSSION	131

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE VI

INFLUENCE DU THIOPHENE SUR LES PROPRIETES DES Pt-Mo EN DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE ET EN REFORMING DU METHYL-3-PENTANE

VI-1 Deshydrogénation du cyclohexane	138
VI-2 Reforming du methyl-3-pentane	147
CONCLUSION	153
Bibliographie.	157

--0000000--

<u>II-2 CONSOMMATION d'OXYGENE A 300°C</u>	69
<u>II-3 TITRAGE PAR L'HYDROGENE DE L'OXYGENE CONSOMME A 300°C</u>	72
CONCLUSION DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE	75

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III

PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES Pt-Mo SUPPORTES SUR SILICE DANS DES REACTIONS TESTS SIMPLES APRES REDUCTION A 500°C

III-1 Deshydrogenation du cyclohexane	77
III-2 Hydrogenation du benzène	80
III-3 Hydrogénolyse du butane	81
III-3-1	81
III-3-2 Sélectivités	87
III-4 DISCUSSION	91

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION SUR LES ACTIVITES DES CATALYSEURS Pt-Mo DANS DES REACTIONS TESTS SIMPLES

IV-1 CATALYSEURS REDUITS A 700°C	97
IV-1-1 Deshydrogenation du cyclohexane	97
IV-1-2 Hydrogénation du benzène	99
IV-1-3 Hydrogénolyse du butane	99
IV-2 CATALYSEURS REDUITS A 400°C	104
IV-2-1 Deshydrogenation du cyclohexane	104
IV-2-2 Hydrogénation du benzène	105
IV-2-3 Hydrogénolyse du butane	107
IV-3 DISCUSSION	110

INTRODUCTION

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

L'importance des catalyseurs bimétalliques, à la fois sur le plan de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée est grande. En effet, de très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces catalyseurs (1-33). Ceux-ci - qui comportent presque toujours au moins un métal du groupe VIII - peuvent être répartis en deux catégories : ceux qui au métal du groupe VIII associent un métal inactif pour les réactions considérées (souvent des métaux de groupe Ib ou IVa (1-4, 6-17) et ceux dont l'additif est un autre métal du groupe VIII ou du groupe VIb (5,18-33) en général actifs. L'une des applications les plus importantes de ces catalyseurs bimétalliques a été dans le reforming des naphthas où l'on a employé des bimétalliques des deux catégories, tels que Pt-Sn, Pt-Pb d'une part (11-17) et Pt-Re, Pt-Ir d'autre part (18-23). Ces solides présentent en effet de nombreux avantages sur les catalyseurs classiques de reforming platine déposé sur alumine (33) : ils ont une durée de vie bien supérieure (vingt fois plus grande que les Pt-Al₂O₃) sont plus résistants au cokage et gardent une bonne sélectivité tandis que celle des Pt-Al₂O₃ décroît fortement lorsque les catalyseurs se désactivent. Les nombreuses prises de brevets sur les catalyseurs bi et polymétalliques (par exemple référence 14 à 23) témoignent de l'intérêt du monde scientifique pour ces solides.

Cependant, depuis leur utilisation dans le reforming catalytique, l'iridium et surtout le rhénium, ont vu leur prix augmenter notablement. Il apparaît donc actuellement intéressant de trouver un substitut à ces additifs et qui pourrait présenter le même intérêt, tout en étant plus abondant et moins coûteux. Le tungstène et le molybdène nous ont parus des candidats possibles pour ces substituts - le molybdène par exemple coûte 200 fois moins cher que le rhénium.

Une étude de plusieurs années menée à l'Université de Poitiers en collaboration avec l'équipe dirigée par H. CHARCOSSET de l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne sur les catalyseurs Pt-Re, Pt-Ir et Ir-Os (5,24-30,93) a montré que dans la plupart des réactions test étudiées l'activité des catalyseurs bimétalliques n'est jamais la

somme de l'activité des métaux composant ces solides. On observe parfois un maximum de vitesse assez important pour une composition donnée qui peut varier selon la réaction considérée. Ces catalyseurs Pt-Re et Pt-Ir présentent donc des particularités intéressantes dans ces réactions tests.

La mise en oeuvre du réforming catalytique, même en micropilote étant assez lourde, nous avons décidé de tester les propriétés catalytiques des Pt-Mo pour les réactions modèles déjà mises en oeuvre sur Pt-Re, une éventuelle ressemblance entre les deux systèmes pouvant être décelée de cette façon.

Il apparaît en effet possible de préparer des particules bimétalliques Pt-Mo, car si la solubilité du platine dans le molybdène est assez faible, le molybdène est largement soluble dans le platine et forme avec ce dernier des solutions solides cubiques faces centrées jusqu'à 46% en atomes de molybdène et hexagonales compactes entre 46 et 72% en atomes de molybdène (34). De plus, il n'est pas exclu que la solubilité du molybdène dans le platine augment pour des petites particules par rapport à des échantillons plus massiques (35-37).

L'association Pt-Mo a déjà été étudiée par YERMAKOV et al (38-40) dans l'hydrogénolyse de l'éthane et par TRI et GALLETOT (41-43) dans l'hydrogénolyse du butane. Ces auteurs ont clairement montré que les bimétalliques Pt-Mo ont des activités supérieures à celles du platine et du molybdène, ce dernier étant très peu actif. Leurs catalyseurs ont été préparés de différentes façons - YERMAKOV et al ont échangé successivement les groupes hydroxyles d'un silicagel avec des complexes allyliques de molybdène, puis de platine - TRI, GALLETOT et al, ont pour leur part, d'abord échangé les cations de la zéolithe Y avec le platine, réduit le catalyseur, et ajouté le molybdène par sublimation du molybdène hexacarbonyle et décomposition sous hydrogène à 300°C. Donc, dans les deux cas, les deux constituants ont été introduits successivement : soit Mo puis Pt, soit Pt puis Mo.

Dans ce travail, nous avons préparé une série de catalyseurs Pt-Mo déposés sur silice de teneur globale sensiblement constante et voisine de 150 μ moles de métal et de teneurs relatives en platine et en molybdène variables par coimprégnation.

La première partie a été consacrée à la caractérisation des

surfaces des catalyseurs par ESCA et par chimisorptions d'hydrogène et d'oxygène.

Dans la seconde partie, les solides ont été testés dans trois réactions simples, modélisant certaines réactions du reforming :

- la déshydrogénation du cyclohexane à 270°C
- l'hydrogénation du benzène à 50°C
- les réactions du butane et de l'hydrogène à 300°C.

Nous avons également réalisé le reforming de l'hexane et du méthyl-3 pentane sur la série des Pt-Mo/SiO₂.

Enfin, l'une des caractéristiques des catalyseurs bimétalliques étant généralement une meilleure résistance aux poisons, nous avons dans la troisième partie commencé une étude sur l'effet du thiophène sur les réactions de déshydrogénation du cyclohexane et de reforming du méthyl-3 pentane.

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

I - PREPARATION DES CATALYSEURS

I.1 SUPPORT ET SELS METALLIQUES

Le Support

Le support utilisé est la silice aérosil 200 Degussa, sous forme d'une poudre très fine et non poreuse, d'une surface B.E.T. de $200 \text{ m}^2 \text{ g}$ et de taille de particule moyenne de 120 \AA . Les principales impuretés sont : 20 ppm Fe, 180 ppm Ti, 270 ppm Al.

Les sels métalliques

Les sels métalliques utilisés, en milieu aqueux sont : l'acide chloroplatinique (Johnson Matthey) et l'héptamolybdate d'ammonium (FLUKA).

I.2 IMPREGNATION

La silice est d'abord agglomérée en ajoutant de l'eau distillée, séchée au bain de sable et enfin mise à l'étuve à 110°C pendant une nuit.

Les catalyseurs bimétalliques platine-molybdène sont préparés par co-impregnation du support par un mélange des solutions d'acide chloroplatinique et d'héptamolybdate d'ammonium. On évapore lentement à sec, sur bain de sable, tout en agitant, jusqu'à obtention d'une poudre fine. Le solide est enfin mis à l'étuve pendant une nuit à 110°C .

Les catalyseurs monométalliques platine et molybdène sont préparés par impregnation du support à partir des solutions des sels respectifs.

Les catalyseurs ainsi préparés sont conservés à l'air dans des flacons pour éviter une éventuelle pollution.

I.3 NOMENCLATURE

Les catalyseurs seront représentés par la notation suivante ; PMDX ou : P = platine, M = molybdène, D = silice Degussa et X = pourcentage atomique de molybdène dans le métal total : $\% \text{Mo} / \text{Mo} + \text{Pt}$. Ainsi, le PMD_{25} est le catalyseur à base de platine et molybdène déposé sur silice contenant 25% en atomes de molybdène dans le métal.

I.4. DOSAGES DES METAUX CONTENUS DANS LES CATALYSEURS :

Les dosages des métaux des catalyseurs ont été réalisés par le Service Central de microanalyse du C.N.R.S. Les teneurs en platine et en molybdène ont été déterminées par absorption atomique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 1 : TENEURS PONDERALES DES METAUX DANS LES CATALYSEURS PMD SUIVANT LE PRETRAITEMENT SUIVI :

Catalyseurs	TENEUR EN POIDS (%) après									
	Séchage à		Réduction à				Oxydation à			
	110°C		400°C		500°C		700°C		300°C (*)	
	%Pt	%Mo	%Pt	%Mo	%Pt	%Mo	%Pt	%Mo	%Pt	%Mo
PMD ₀	2,86 (2,61)				3,11		3,04			
PMD ₁₂	2,05	0,15	2,03	0,13			2,40	0,19		
PMD ₁₄	2,30	0,18							2,56	0,16
PMD ₂₅	2,26	0,37	1,56	0,31			2,30	0,41		
PMD ₂₈	2,12	0,40			2,16	0,34			2,14	0,34
PMD ₃₇	1,85	0,53	1,54	0,50			1,98	0,59		
PMD ₄₅	1,39	0,56							1,51	0,49
PMD ₅₀	1,31	0,66	0,95	0,69			1,32	0,78		
PMD ₅₅	1,32	0,79			1,35	0,68			1,41	0,72
PMD ₆₀	1,12	0,82	0,49	1,08						
PMD ₆₇	0,95	0,92					1,02	0,99	0,90	0,75
PMD ₇₅	0,72	1,03			0,66	1,02	0,72	1,00	0,68	1,02
PMD ₈₇	0,30	1,00					0,43	1,30	0,36	1,17
PMD ₁₀₀		1,70 (1,50)		1,08						1,55 (1,30)

*) après réduction à 500°C

I.5 REDUCTION DES CATALYSEURS :

La réduction des catalyseurs s'effectue "in situ" avant le test catalytique, en procédant de la manière suivante :

- balayage de l'enceinte réactionnelle avec l'azote pendant 15 mn.
- balayage avec l'hydrogène à température ambiante pendant 10 mn.
- réglage du débit d'hydrogène à 5 l/h, et chauffage de l'échantillon à l'aide d'un programmateur de température, à raison de 5°C /mn jusqu'à la température choisie (de 400°C à 700°C).

Le catalyseur est maintenu à la température de réduction pendant 7 heures ; puis refroidi sous hydrogène et finalement ramené à la température choisie selon la réaction étudiée.

II - ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS :

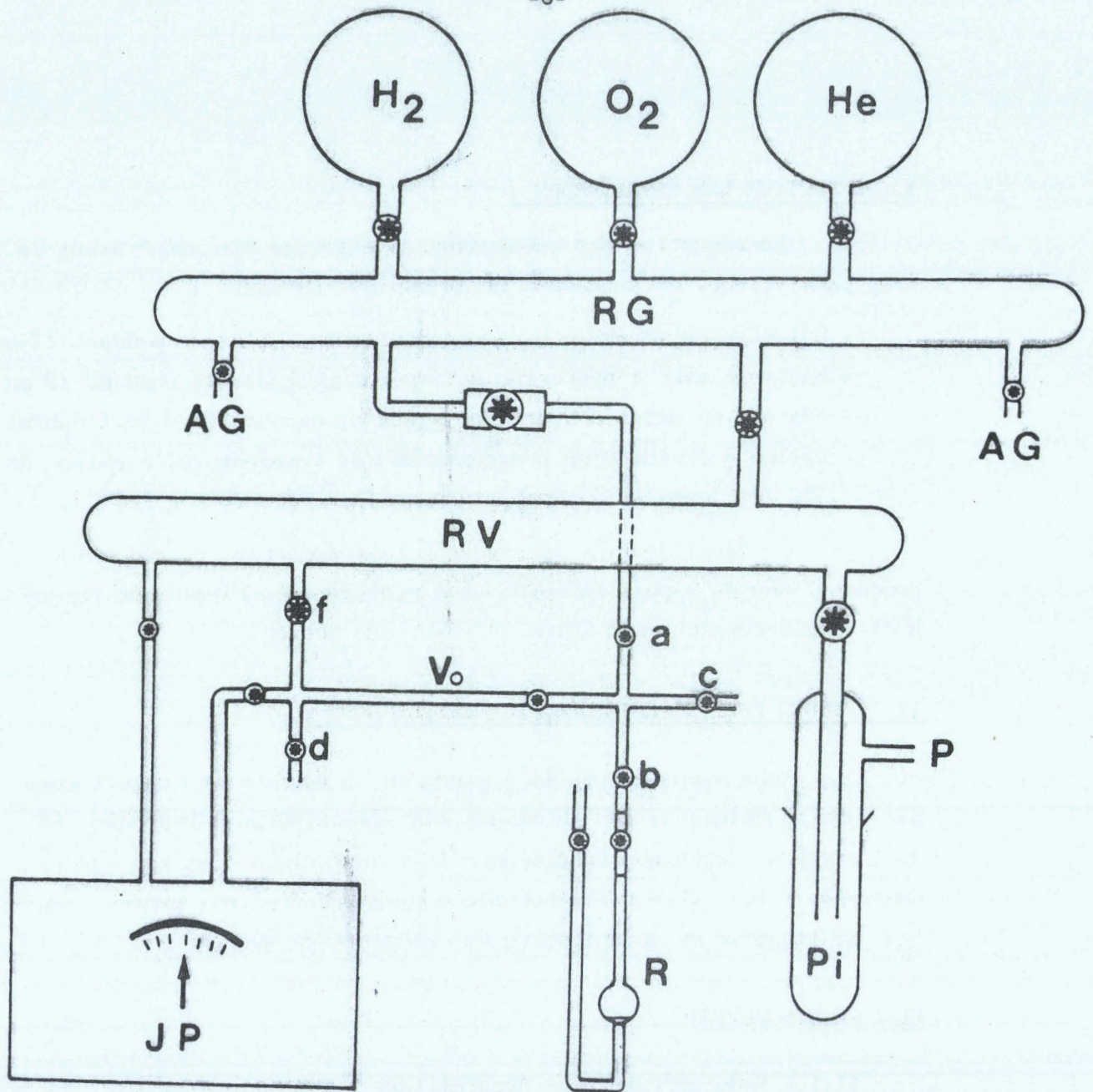
Nous avons entrepris l'étude de la surface des catalyseurs par deux techniques : par chimisorption sélective de l'hydrogène et de l'oxygène, technique traditionnelle volumétrique ; et par spectroscopie S.P.X. (E.S.C.A.) technique plus récente, qui permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments en surface.

II-1 CHIMISORPTION

II.1.1 Mode opératoire - Appareillage :

Les échantillons (0,3 - 0,7g) sont réduits in situ, sous flux d'hydrogène, à la température choisie. Après évacuation sous une pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} torr, à température ambiante (au niveau de l'échantillon) le catalyseur est réduit, (selon le mode opératoire détaillé au paragraphe I-4), sous pression atmosphérique d'hydrogène. Après réduction, il est ensuite dégazé à 500°C pendant 12 h sous une pression de 10^{-4} torr.

Les mesures de chimisorption de gaz sont effectuées dans un montage volumétrique (figure n° 1E) équipé d'une jauge de mesure de



H_2 : Hydrogène

O_2 : Oxygène

He : Hélium

RG : Rampe à gaz

RV : Pompe à vide

AG : Arrivée des gaz

V_0 : Volume étalon

R : Réacteur

P : Pompe

Pi : Piège à azote liquide

JP : Jauge de Pression



Figure 1 E : Schéma du montage volumétrique d'adsorption des gaz.

pression, type Bourdon (TEXAS INSTRUMENTS), d'une précision de

10^{-2} torr ; et d'un système de pompage turbomoléculaire qui permet d'établir un vide primaire puis secondaire de l'ordre de 10^{-7} torr,

en régime dynamique.

Les mesures de pression sont réalisées, en prenant en considé-

ration, le volume étalon V_0 , délimitées par les vannes a, b, c, d, et f ; et le volume du réacteur V_r . Le gaz est introduit dans le volume étalon V_0 à la pression P_0 . Puis, en ouvrant la vanne b on met en contact l'adsorbant avec le catalyseur. Finalement, on mesure la

pression P_1 , à l'équilibre, dans le volume final $V_0 + V_r$. Le nombre de moles de gaz adsorbé sur le catalyseur est calculé par la différence de

$$P_0 V_0 \text{ et } P_1 (V_r + V_0) \cdot \frac{RT}{RT}$$

Les volumes sont déterminés par étalonnage avec l'hélium dans

les mêmes conditions expérimentales.

II.1.2 MESURE DE LA QUANTITE D'HYDROGENE CHIMISORBE :

On détermine l'isotherme de chimisorption de l'hydrogène à tem-

pérature ambiante, entre 50-300 torr de pression d'hydrogène (Fig. 2E)

La capacité de chimisorption du catalyseur (HC) est déterminée par extra-

polation de la partie linéaire de l'isotherme à pression nulle pour

tenir compte de l'adsorption sur le support. Dans ces conditions experi-

mentales, le catalyseur à base de molybdène (PMD 100) ne chimisorbe pas

l'hydrogène. On considère donc, que la chimisorption de l'hydrogène ne

se fait que sur le platine dans les catalyseurs bimétalliques platine-

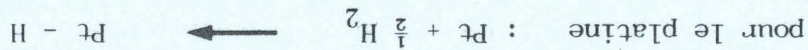
molybdène.

La dispersion du platine est calculée par la chimisorption

de l'hydrogène (HC), en μ moles d'hydrogène par gramme de catalyseur.

d'après la stoechiométrie suivante :

a) monométallique :



b) dans les bimétalliques Pt - Mo :



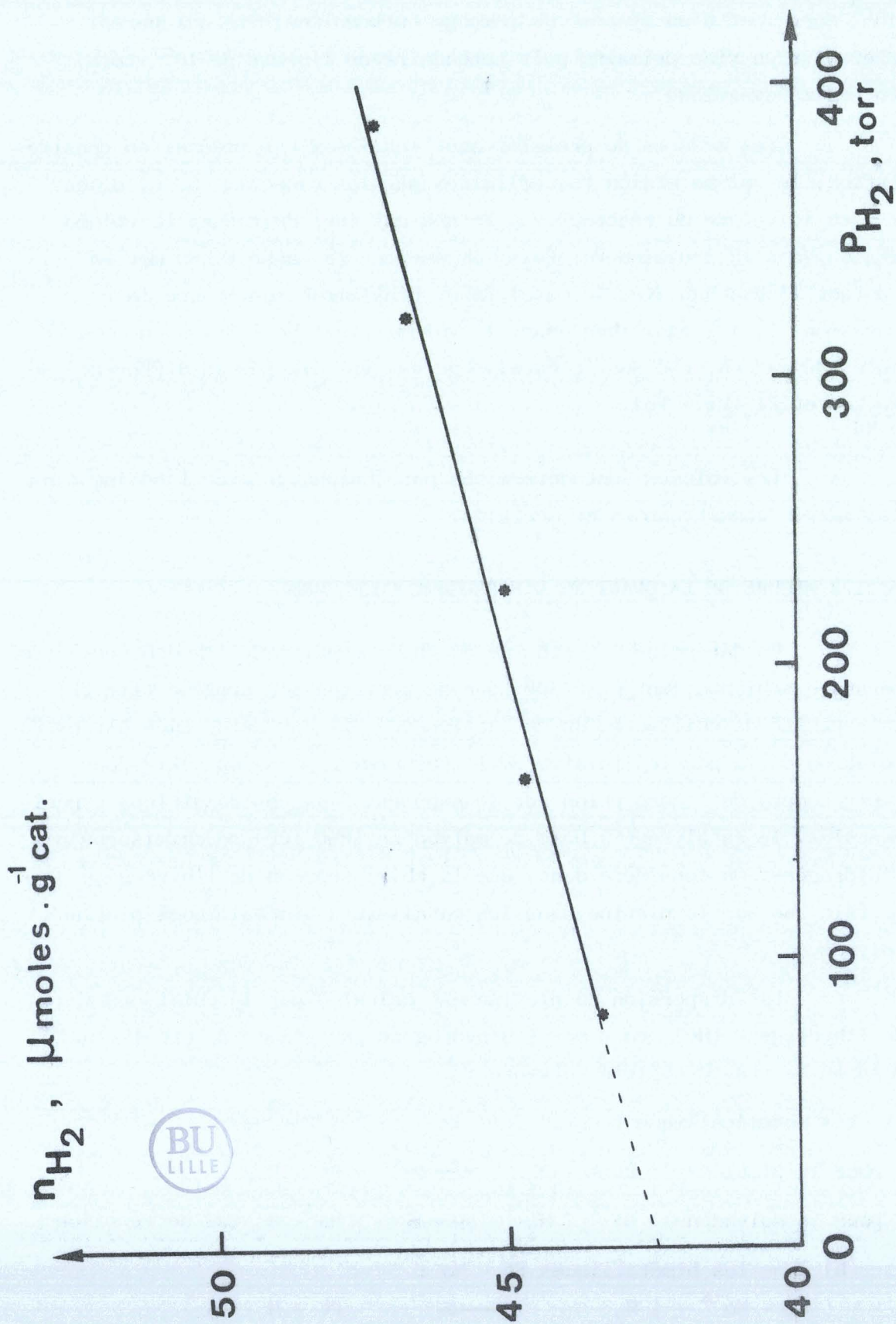


Figure 2 E : Isotherme de chimisorption de l'hydrogène à température ambiante, PMD_0 réduit à 500°C .

II.1.3. MESURE DE LA QUANTITE D'OXYGENE CHIMISORBE -

DETERMINATION DU DEGRE D'OXYGENATION MOYEN DU MOLYBDENE :

Après la chimisorption de l'hydrogène, le catalyseur est évacué à 400°C pendant 4 h sous une pression de l'ordre de 10^{-4} torr au niveau du catalyseur. Puis, la cellule est portée à la température de 300°C pour établir l'isotherme de chimisorption de l'oxygène entre 50 - 400 torr de pression. La quantité d'oxygène consommée OC_{300} est également obtenue par extrapolation linéaire de l'isotherme à pression nulle (fig.3 E)

II.1.4 TITRAGE de l'OXYGENE PAR L'HYDROGENE :

Après chimisorption de l'oxygène à 300°C et évacuation à température ambiante, on procède au titrage de l'oxygène par l'hydrogène, à température ambiante dans un domaine de pression de 50 à 300 torr. On mesure ainsi HT.

II.2. SPECTROSCOPIE S.P.X.

II.2.1 PRINCIPE :

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X, consiste à mesurer l'énergie des photoélectrons émis par des atomes à la surface d'un solide exposé à l'irradiation d'un faisceau de rayons X. Le bilan de l'énergie des électrons peut être résumé par l'équation suivante : $h\nu = E_c + E_1 + \phi_e$ où h désigne l'énergie du photon X incident ; E_c , l'énergie cinétique mesurée ; E_1 , l'énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément constituant le solide ; ϕ_e , la fonction travail d'extraction du spectromètre.

La détermination de la valeur expérimentale de l'énergie cinétique E_c , permet donc de calculer l'énergie de liaison E_1 , caractéristique d'un élément et sensible à sa nature chimique (degré d'oxydation, transfert électronique).

II.2.2 DESCRIPTION DU SPECTROMETRE :

Les analyses des échantillons ont été effectuées dans un spectromètre type AEI ES 200 B, équipé :

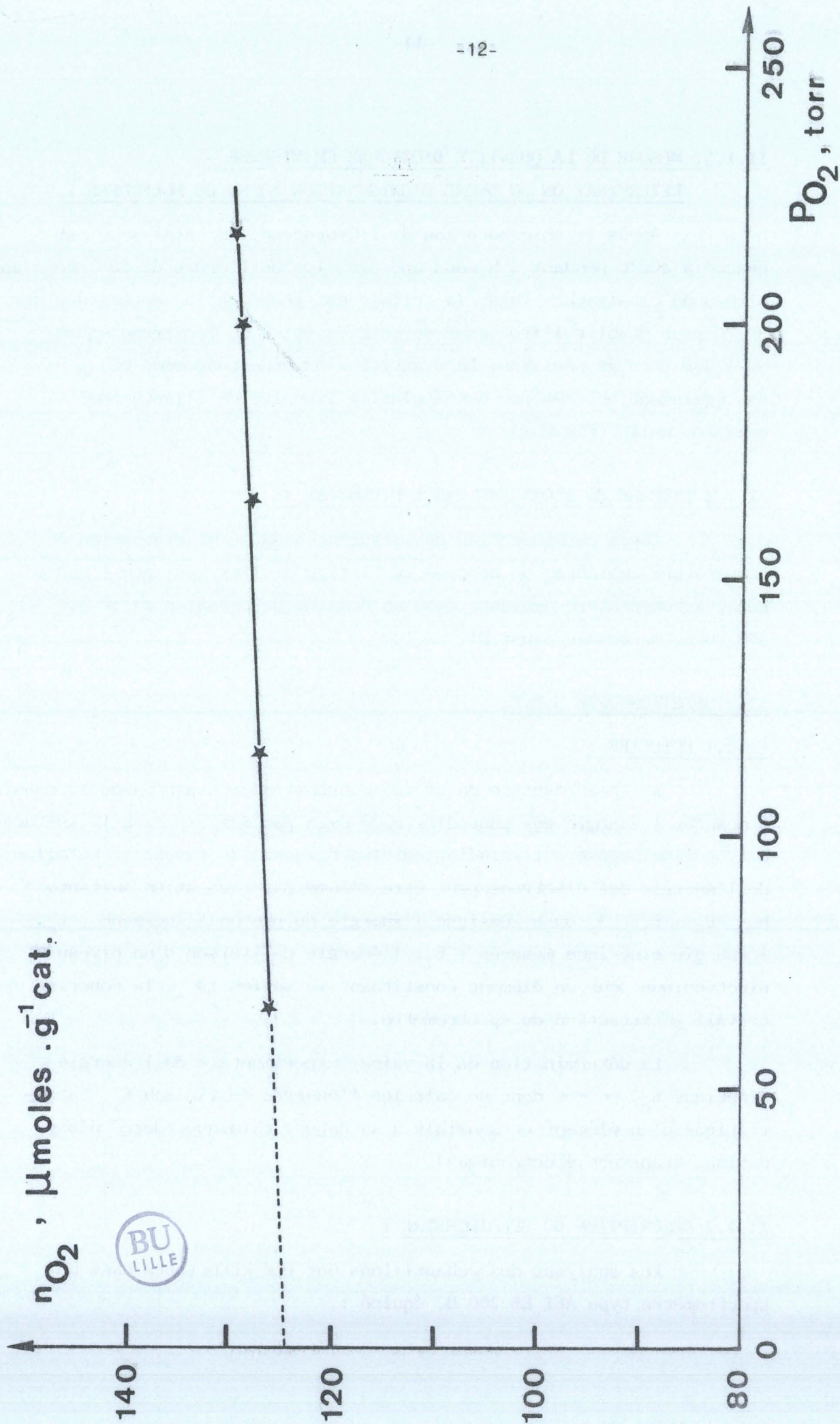


Figure 3 E : Isotherme de chimisorption de l'oxygène à 300°C, $P_{M D 75}$ réduits à 700°C.

- d'une source de rayons X, qui comprend une anode d'aluminium, produisant des photons d'énergie $h\nu = 1\,486,6$ eV (radiation $K\alpha_{1-2}$) avec une puissance de 300 watts,
- d'un analyseur dispersif électrostatique de type hémisphérique avec un système pré-retardateur.
- d'un système microprocesseur, qui permet la prise des spectres en accumulation et son traitement numérique postérieur.
- d'un système de pompage, qui permet d'établir un vide de de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} torr dans la chambre à rayons X et l'analyseur et de 10^{-8} à 10^{-9} torr au niveau du solide, à l'aide d'une pompe à palettes et par trois pompes à diffusion d'huile.
- d'une boîte à gants, purgée par l'azote sec, placée entre le spectromètre et un réacteur, qui permet de traiter l'échantillon sous hydrogène, avant qu'il soit analysé par SPX.

II.2.3. PRETRAITEMENT DE L'ECHANTILLON :

Les catalyseurs préréduits à 500°C pendant 7 h sous hydrogène, sont pressés sur un porte-échantillon en acier inoxydable, puis traités à nouveau à 500°C sous hydrogène pendant 1 h, et ils sont finalement introduits dans le spectromètre par intermédiaire de la boîte à gants. Les échantillons traités à température ambiante sont pressés sur le même support recouvert d'un métal mou : l'indium.

II.2.4. ANALYSE PAR S.P.X. (qualitative et quantitative)

Analyse qualitative :

La liste des énergies de liaison obtenue par le spectre photo-électronique, permet l'analyse qualitative des éléments (sauf H) constituant la surface d'un solide. D'autre part, en général la mesure de déplacement chimique des signaux (quelques eV) fournit des informations sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique, on peut ainsi distinguer (dans bien des cas) un oxyde d'un métal.

Pour les catalyseurs à base de platine et de molybdène supportés sur silice, les spectres photo-électroniques montrent que les pics : O_{1s} , Si_{2p} et C_{1s} (contamination) présentent des déplacements d'énergie cinétique, entre eux constants.

En considérant que la valeur de l'énergie de liaison des électrons du carbone de contamination C_{1s} est égale à 285 eV (communément admise par la littérature), on obtient une valeur de l'énergie de liaison pour O_{1s} égal à 533,3 eV et pour Si_{2p} égal à 103,8 eV, qui sera prise comme énergie de référence.

L'échantillon dans la chambre du spectromètre présente le phénomène d'effet de charge, créé par des charges positives à la surface du solide dans le processus de photo-éjection des électrons. Dans le cas d'un conducteur, les charges sont compensées par contact électrique entre la masse et l'échantillon, mais dans le cas de semi-conducteur ou d'isolant, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photo-électrons et modifie leur énergie cinétique.

En général, l'énergie de liaison d'un élément de niveau électronique j , peut être calculée à partir d'une référence, par les équations suivantes :

$$E_{c \text{ réf.}} = (h\nu - \phi_e) - E_{1 \text{ réf.}}$$

$$E_{c j} = (h\nu - \phi_e) - E_{1 j}$$

d'où

$$E_{1 j} = E_{1 \text{ réf.}} + E_{c \text{ réf.}} - E_{c j}$$

Pour rendre valable cette expression, les mesures des énergies cinétiques $E_{c \text{ réf.}}$ et $E_{c j}$ doivent se déterminer dans la même expérience, pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge.

L'effet de charge, diminue légèrement en fonction du temps d'irradiation. La contamination par le carbone conduit à une diminution du signal Si_{2p} d'environ 10% entre le début et la fin d'une expérience de 10 h. Pour minimiser ces effets on utilise la moyenne (position et intensité) du signal Si_{2p} obtenu avant et après l'accumulation du signal de molybdène et de platine, respectivement. Les signaux

Mo 3d 3/2-5/2 et Pt 4f5/2-7/2 , sont accumulés pendant 4 h de façon à améliorer le rapport signal/bruit.

Analyse quantitative :

La proportionnalité entre l'intensité du signal S.P.X. et la concentration atomique des centres émetteurs de photoélectron, permet en principe, de réaliser une analyse quantitative des éléments à la surface d'un solide. L'intensité d'un signal S.P.X. d'un élément, provenant d'une couche d'épaisseur dZ et de profondeur l, peut s'exprimer schématiquement par :

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

où F désigne le flux des photons X incidents.

$\sigma_{n,l}$: la section de capture de la sous-couche n,l ou la probabilité d'émission d'un photoélectron.

N : la densité atomique ou la concentration des centres émetteurs par unité de volume.

T : le facteur de transmission du spectromètre ou fraction d'électrons émis détectés par l'analyseur.

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

Pour un matériau infiniment épais, dont Z varie de 0 à ∞ , il vient :

$$I = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \lambda$$

Le facteur T est proportionnel à l'énergie cinétique E_c , varie comme $(E_c)^y$, pour y compris entre 0,5 et 0,8. La difficulté de mesurer la valeur absolue de F et de T, conduit à se servir des rapports d'intensités de pics. Nous pouvons étudier des migrations d'espèces ou des modifications de composition à la surface du solide, par l'évaluation du rapport atomique. Ainsi, pour les catalyseurs platine - molybdène, on utilisera l'expression suivante :

$$\left(\frac{n_{Mo}}{n_{Pt}} \right)_{spx} = \frac{I_{Mo3d}}{I_{Pt4f}} \cdot \frac{\sigma_{Pt4f}}{\sigma_{Mo3d}} \cdot \left(\frac{E_c (Pt4f)}{E_c (Mo3d)} \right)^{1,7}$$

Les valeurs des T sont données par SCOFIELD (72).

III- REACTIONS TESTS

III.1 REACTIFS

- Le benzène utilisé est fourni par la Société "Prolabo". De qualité Normapur, il a été distillé et conservé au contact d'un catalyseur Pt/Zéolithe 13 X à 1%, pour éliminer les traces d'impuretés, le thiophène en particulier.

- le cyclohexane nous a été fourni par "Prolabo". Il est de qualité R.P. Normapur, distillé et conservé au contact d'un catalyseur Pt/Zéolithe 13 X à 1 %.

- le butane est fourni par la Société "Air Liquide" et a une pureté de 99,95 % (qualité N 35). L'impureté principale contenue dans ce gaz est l'isobutane.

- l'hexane nous a été fourni par Fluka. Il est de qualité "purissimum", de teneur supérieure à 99,55 %. Les impuretés contenues sont : 0,2 % de méthyl-3 pentane, 0,05 % de méthyl-2 pentane et 0,2 % de méthylcyclopentane. Il est conservé au contact de zéolithe 13 X.

- le méthyl-3 pentane, a été fourni par Fluka; Il est de qualité "purissimum", de teneur supérieure à 99,79 % et conservé au contact de zéolithe 13 X. L'impureté principale est le méthyl-2 pentane 0,21 %.

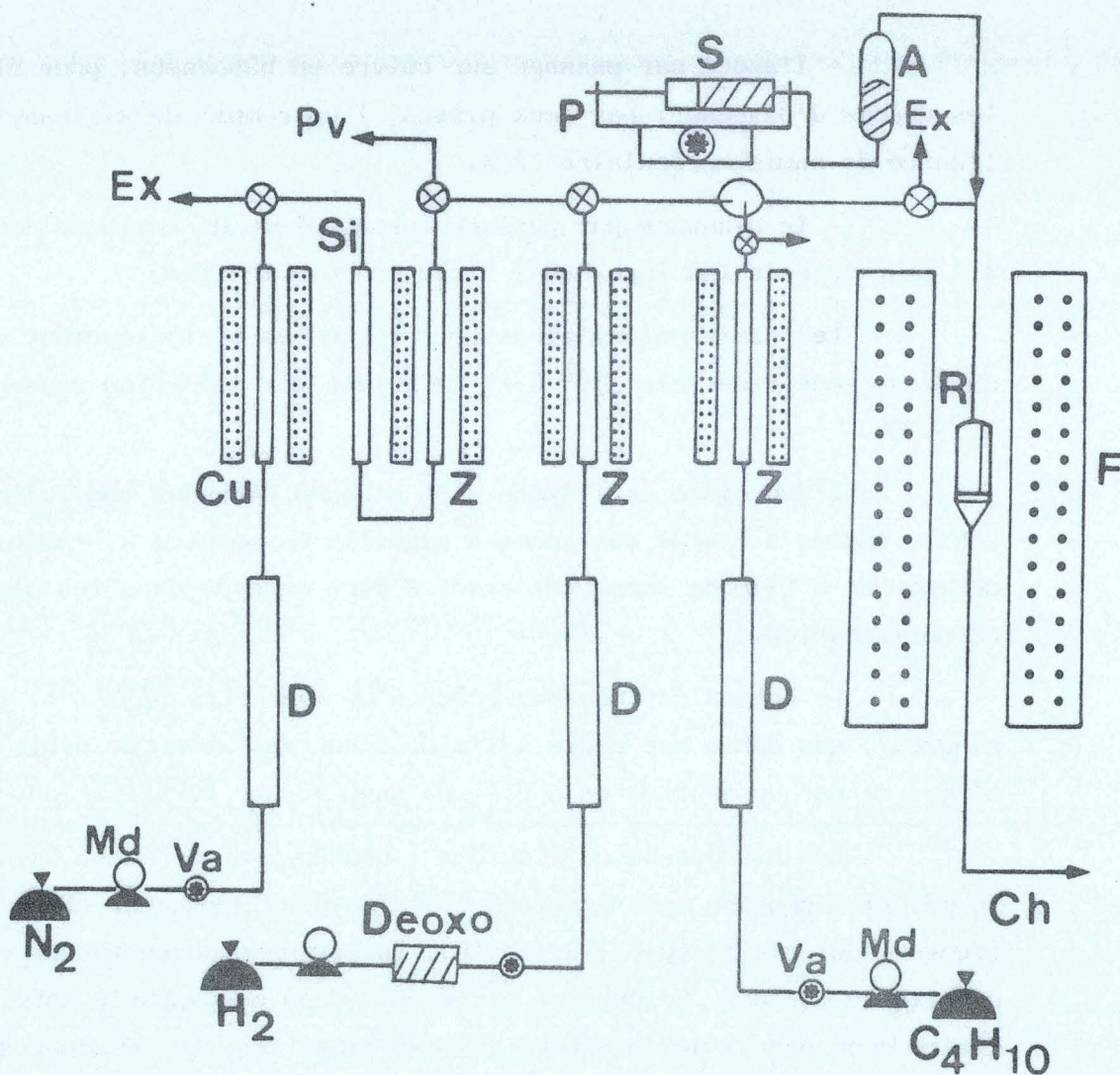
III.2 APPAREILLAGE:

III.2.1 REACTEUR DYNAMIQUE A FLUX CONTINU

Les réactions sont réalisées dans un réacteur dynamique à flux continu à pression atmosphérique (fig.4E) La température est réglée à 1° près, sur une plage de 20 cm environ.

Avant de parvenir dans le réacteur, les gaz sont purifiés :

- l'hydrogène par un déoxo (catalyseur au palladium), qui élimine les traces d'oxygène ; puis un piège formé de silicagel qui retient l'humidité et enfin un piège de tamis moléculaire 13 X qui arrête les dernières impuretés.



Md : Manomètre détenteur

Va : Vanne aiguille

D : Débitmètre

P : Perfuseur

S : Seringue

A : Ampoule

R : Réacteur

F : Four

Z : Tamis moléculaire

Si : Silicagel

Cu : Cuivre

Pv : Pompe à vide

Ch : Chromatographe

Ex : Sortie vers extérieur



Figure 4 E : Schéma du réacteur dynamique à flux continu.

- l'azote par passage sur cuivre en bâtonnets, pour éliminer les traces d'oxygène ; par deux pièges, l'un rempli de silicagel et l'autre de tamis moléculaire 13 X.

- le n-butane par passage sur un piège de tamis moléculaire 4 A pour retenir les impuretés, l'eau en particulier.

Les tamis moléculaires sont régénérés périodiquement par dégazage sous vide vers 350° C et le cuivre par réduction sous hydrogène à 350°C.

L'hydrogène et l'azote sont d'abord détendus (Md), leurs débits réglés à l'aide de vannes à aiguille et mesurés à l'aide de débitmètres à film de savon (D) avant d'être envoyés dans les circuits de purification.

Le butane est détendu grâce à un manomètre DAMM A/8, (Air Liquide), son débit est réglé à l'aide d'un régulateur de débit BROOKS et mesuré par un débitmètre à film de savon avant purification.

Les hydrocarbures liquides : benzène, cyclohexane, n-hexane et méthyl-3 pentane sont injectés à l'aide d'un perfuseur (Braun) à vitesse réglable (de 0,075 à 5 cc/h). La seringue du perfuseur est remplie de mercure. Ce dernier est poussé dans une ampoule intermédiaire contenant l'hydrocarbure qui est ainsi injecté en amont du réacteur par une aiguille piquée dans une pastille en néoprène.

III.2.2 REACTEUR STATIQUE A RECIRCULATION

L'hydrogénation du benzène a été en partie réalisée, dans un réacteur statique à recirculation ; celui-ci limite les problèmes de diffusion et de transfert de chaleur. Le réacteur, muni d'une spirale de préchauffage est plongé dans un thermostat à eau qui maintient une température constante à 0,2°C près. Le système comprend (fig.5E) :

- une boucle R-Pc-R, de 1864 cc de volume. Elle contient le réacteur (R) et une pompe (Pc) à soufflet métallique METAL BELLOWS, qui permet la recirculation du mélange réactionnel : benzène-hydrogène dans la boucle à une vitesse d'environ 1,2 l/mn.

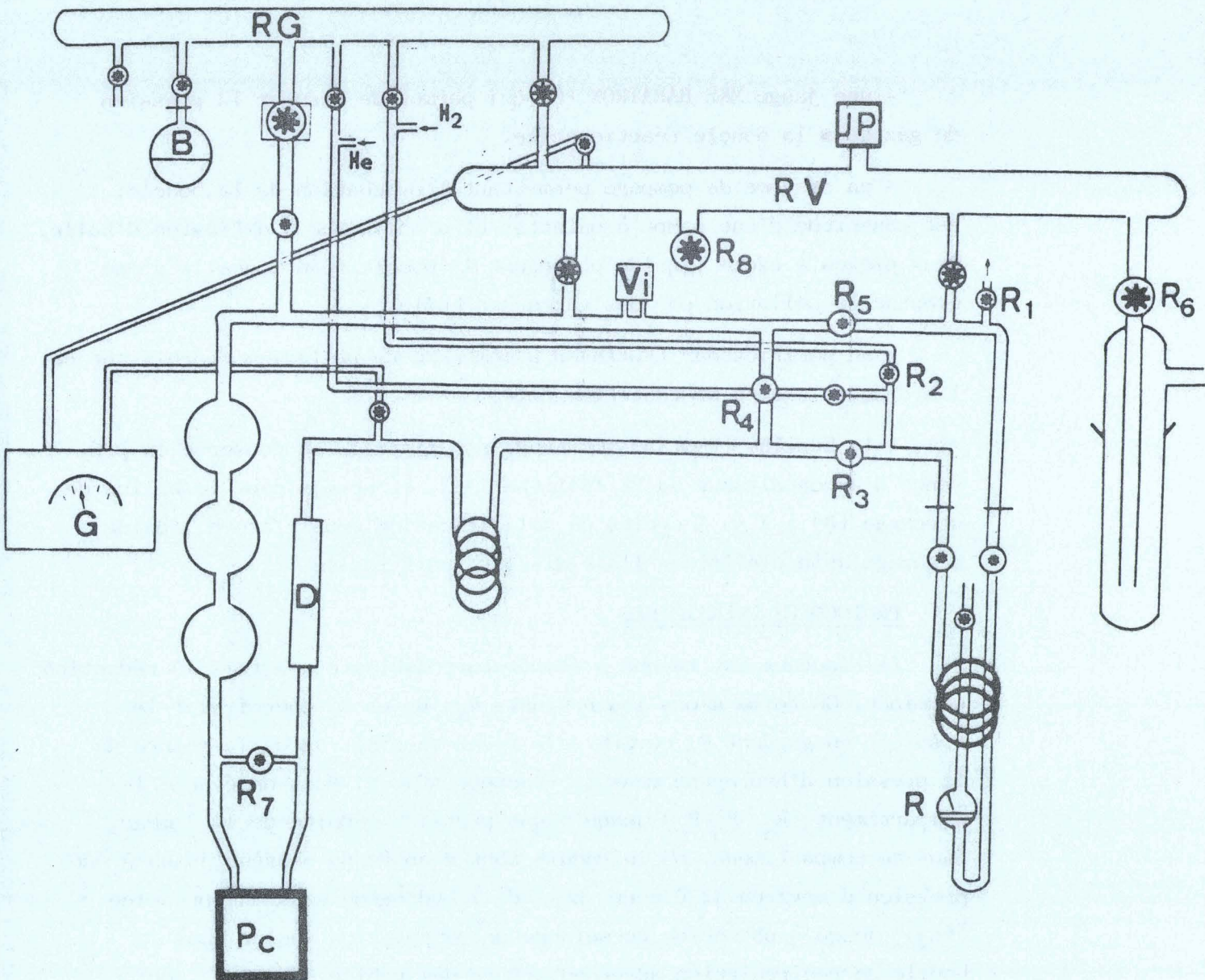


Figure 5 E : Schéma du Réacteur statique à recirculation.

- | | | | |
|-------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| B : | Réservoir de benzène | RV : | Rampe à vide |
| G : | Jauge de pression | R₁ : | Robinet (débitmètre) |
| JP : | Jauge de pressions faibles | R₂ : | Robinet (arrivée d'hydrogène |
| Pc : | Pompe à circulation | R₃-R₈ : | Robinet d'arrêt dans réacteur) |
| R : | Réacteur | | R ₃ vers pompe secondaire |
| RG : | Rampe à gaz | | R ₈ vers pompe primaire |
| | | Vi : | Vanne d'injection |

- une jauge MKS BARATRON (G) qui permet de mesurer la pression du gaz dans la boucle réactionnelle.

- un système de pompage permettant l'évacuation de la boucle. Il est constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile. Deux pièges à azote liquide protègent la boucle réactionnelle d'une éventuelle pollution par des vapeurs d'huile.

- un purificateur ENGELHARD à membrane de palladium fournissant de l'hydrogène exempt de toute impureté.

- le benzène (PROLABO-NORMAPUR) est distillé et conservé en présence d'un catalyseur au Pt/Zéolithe 13 X, et soumis dans le ballon de stockage (B) à 4 ou 5 cycles de solidification dans l'azote liquide, dégazage afin d'éliminer l'air dissout, puis fusion.

PROTOCOLES OPERATOIRES :

Le réacteur est ramené à température ambiante une fois la réduction terminée. On ferme alors les robinets R_1 , R_2 et R_5 pour isoler le réacteur en gardant R_3 ouvert puis fermé aussitôt après la mesure de la pression d'hydrogène dans le réacteur $(P_{H_2})_r$. Puis on évacue le compartiment $(R_5 - R_3 - P_c)$ jusqu'à une pression réduite de 10^{-4} mbar. Dans ce compartiment, on introduit tout d'abord du benzène jusqu'à une pression d'environ 42,0 torr, puis de l'hydrogène sous une pression $(P_{H_2})_c$ jusqu'à obtention du mélange de composition voulue dans la boucle de recirculation après ouverture des robinets R_5 et R_3 , qui met en circuit le réacteur. $(P_{H_2})_c$ est calculée par la formule :

$$(P_{H_2})_r \cdot \frac{V_r}{V_c} + (P_{H_2})_c = 760 \cdot 1 + \frac{V_r}{V_c}$$

où V_r = volume du réacteur : 76,5 cc

V_c = volume du compartiment $(R_5 - R_3 - P_c)$: 1.787,5 cc

Le mélange réactionnel préparé dans le compartiment est mis en circulation par la pompe P_c et lorsque la température du catalyseur se stabilise à $\pm 0,2$ °C, on ouvre R_2 et R_3 , pour démarrer la réaction. L'instant d'ouverture de R_2 et R_3 constitue le temps zéro de réaction.

III.3 MISE EN OEUVRE DES REACTIONS TESTS ET MODE D'EXPRESSION

DES RESULTATS :

III.3.1 MODE D'EXPRESSION DE L'ACTIVITE DES CATALYSEURS :

Le réacteur est maintenu en fonctionnement à régime constant pendant un temps suffisant (de 4 à 10 h selon la réaction). Après une mise en régime d'environ 30 minutes, le taux de transformation de la réaction en fonction du temps suit une loi linéaire de la forme $\tau = \tau_0 + at$ et par extrapolation à l'origine des temps de la droite d'encrassement on détermine le taux de transformation à temps de travail nul. (fig.6E) et (fig 7E).

En modifiant un des paramètres cinétiques (température, pression partielle, ou débit total) on trace un nouveau segment de droite (opération en "créneaux") fig. 8. Les pentes de ces diverses droites servent à calculer les activités des catalyseurs neufs à temps de travail nul. On calcule le taux de transformation au temps zéro, comme suit :

$$\tau_{on} = \tau_{on-1} \cdot \frac{\tau_{tn}}{\tau_{t_{n-1}}}$$

avec τ_{on} = taux de transformation pour le nième créneau de l'expérience extrapolée à l'origine.

τ_{tn} = taux de transformation pour le nième créneau au temps t, sur la droite d'encrassement.

Le temps t est choisi de telle sorte que le taux réel sur la courbe soit :

$$\frac{\tau_{t_n} + \tau_{t_{n-1}}}{2}$$

De cette façon l'expression de l'activité du catalyseur sera :

$$V_o = \frac{\tau_o \cdot D}{m} \text{ moles. h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

où D = débit de l'hydrocarbure en moles/heure

m = masse du catalyseur utilisée en gramme.

Ayant effectué les calculs d'activité, il est possible de tracer les droites d'Arrhenius en portant le $\log_e V_o$ en fonction de l'inverse de la température absolue, la pente donnera l'énergie d'activation

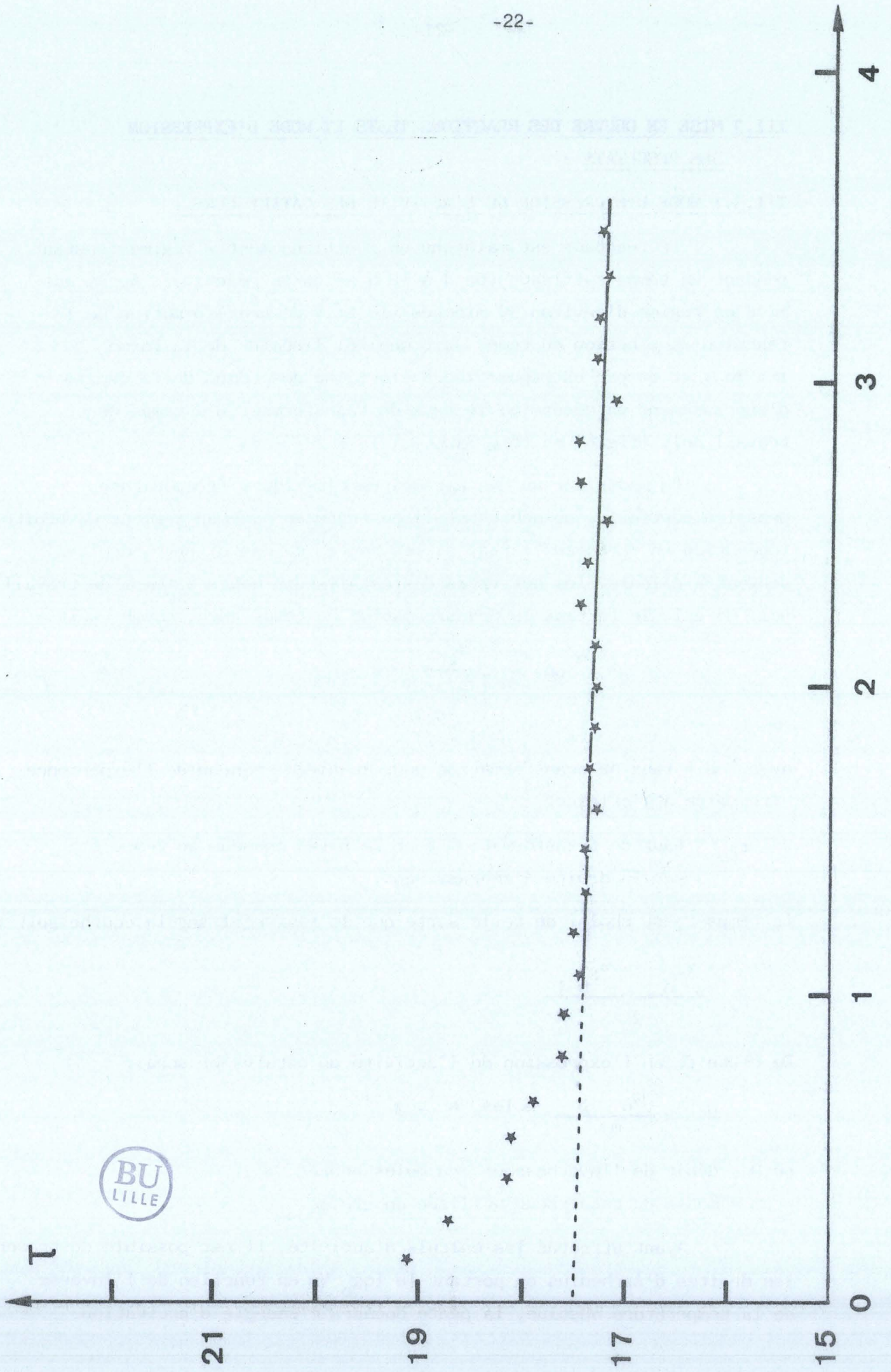


Figure 6 E : Courbe d'encrassement dans la déshydrogénation du cyclohexane, PMD... réduit à 500°C.



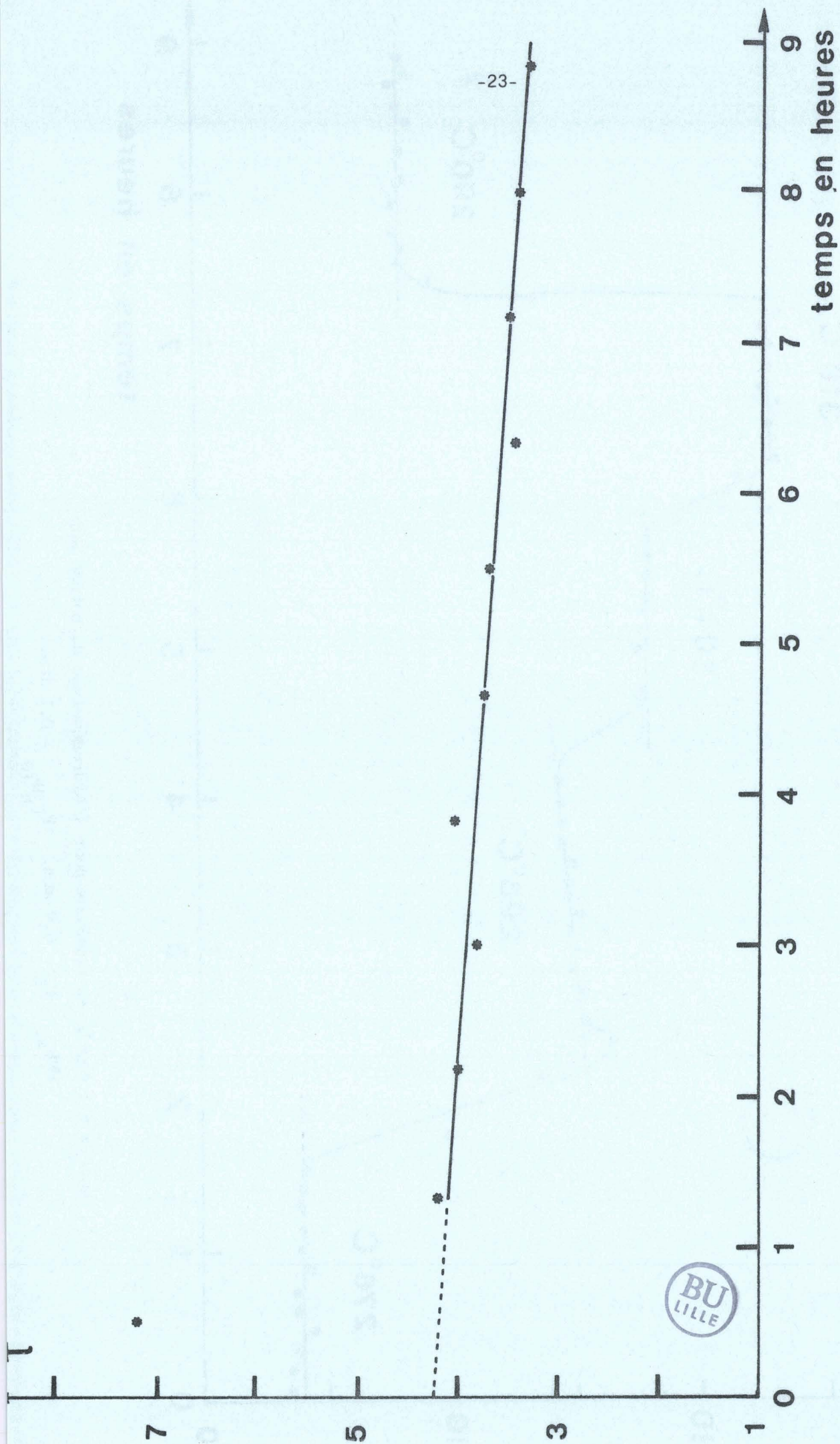


Figure 7 E : Courbe d'encrassement dans le réformage de l'hexane, PMD₂₅ réduit à 500°C.

$$P_H = 0,9 \quad P_{C_6H_{14}} = 0,1 \quad T = 400^\circ C$$

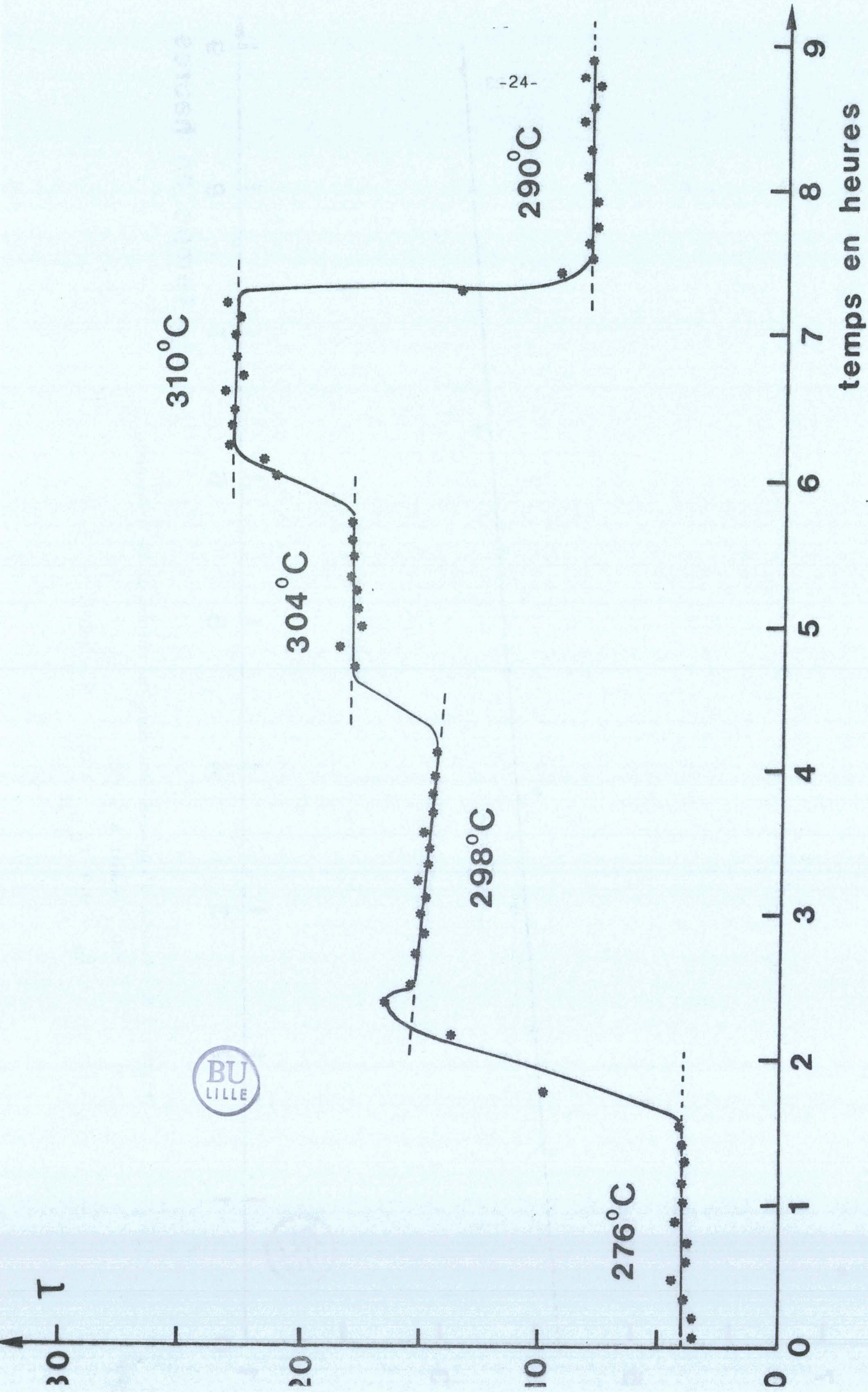


Figure 8 E : courbe en créneaux pour l'hydrogénolyse du butane sur
 PMD₆₂ $P_{\text{H}} = 0,9$ atm. $P_{\text{C}_6\text{H}_{10}} = 0,1$ atm.

apparente pour la réaction étudiée (fig. 9 E)

Pour le réacteur statique, l'activité du catalyseur est déterminée comme suit : à partir de la courbe de taux de transformation en fonction du temps (fig. 10E) on calcule la pente de la tangente à l'origine correspondant à l'activité initiale du catalyseur.

La valeur de la pente p_0 ainsi déterminée permet de calculer la vitesse initiale de la réaction :

$$V_0 = \frac{N_0 \cdot p_0}{m} \text{ moles} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

où N_0 = nombre de moles de benzène dans le mélange initial.

m = masse de catalyseur en grammes

p_0 = pente en h^{-1}

III.3.2 HYDROGENATION DU BENZENE (REACTEUR A FLUX)

Cette réaction est réalisée à une température de $50^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ avec des pressions partielles de benzène et d'hydrogène de 0,05 et 0,95 atmosphère respectivement. La masse de catalyseur utilisée est comprise entre 20 et 150 mg. Le benzène est introduit dans le réacteur dynamique à une vitesse de $2 \text{ cm}^3/\text{h}$ soit $2,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$.

Analyse chromatographique des produits

Les produits sont analysés dans un chromatographe Intersmat 112 I à ionisation de flamme. La colonne de séparation est remplie de chromosorb imprégné à 15% en poids de Réoplex 400, de longueur 2 mètres, de diamètre 1/8 pouce.

Les conditions d'analyse chromatographique sont les suivantes :

- débit d'azote : 20 cc/min
- température de l'injecteur et du détecteur : 120°C
- température du four : 100°C .

III.3.3 DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE

Le cyclohexane est injecté à raison de $1,85 \cdot 10^{-2} \text{ mole/h}$ (2 cc/h), soit une pression de 0,023 atmosphère et sous une pression partielle d'hydrogène de 0,977 atmosphère. La réaction s'effectue à 270°C ,

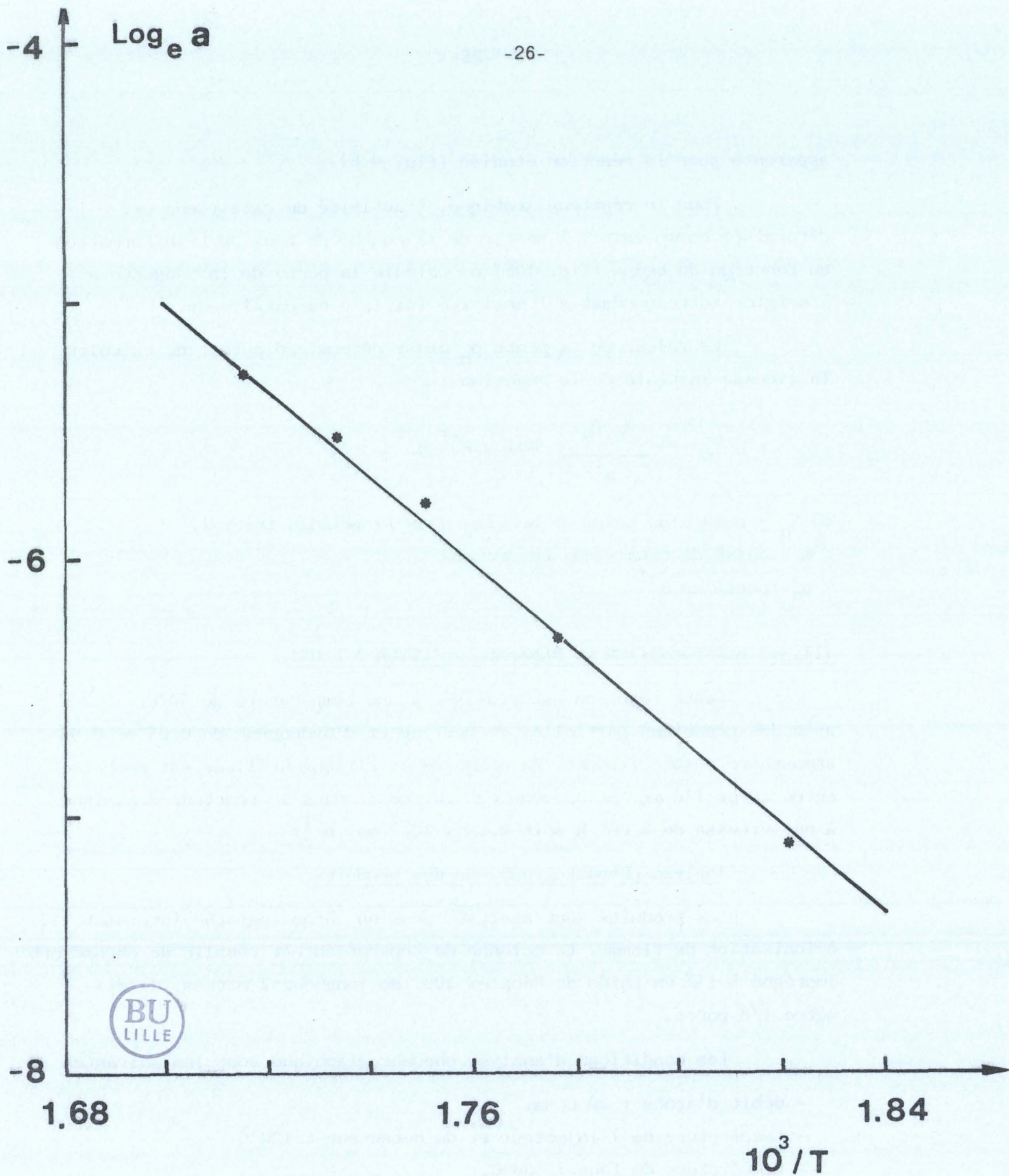


Figure 9 E : Droite d'Arrhénius

Hydrogénolyse du butane sur PMD_{62}

$P_H = 0,9 \text{ atm.}$ $P_{C_4H_{10}} = 0,1 \text{ atm.}$

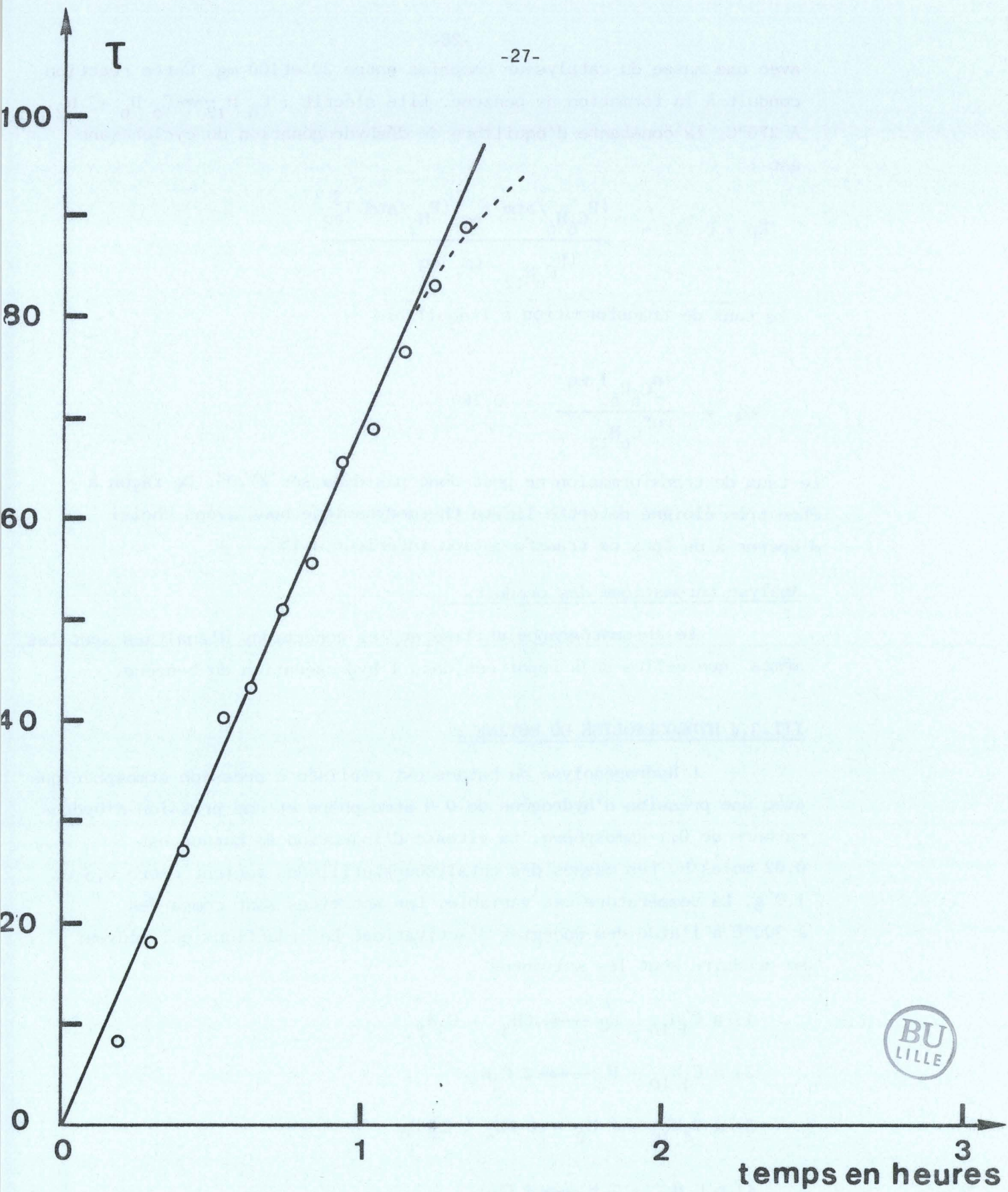


Figure 10 E : Taux de transformation en fonction du temps de travail.

Hydrogénation du benzène (Réacteur Statique).

$P_H = 0,95 \text{ atm.}$ $P_{C_6H_6} = 0,05 \text{ atm.}$ $T = 50^\circ\text{C}$

avec une masse du catalyseur comprise entre 20 et 100 mg. Cette réaction conduit à la formation de benzène. Elle s'écrit : $C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$. A 270°C, la constante d'équilibre de déshydrogénation du cyclohexane est :

$$K_p = 0,344 = \frac{(P_{C_6H_6}/atm)_{eq} \cdot (P_{H_2}/atm)_{eq}^3}{(P_{C_6H_{12}}/atm)_{eq}}$$

Le taux de transformation à l'équilibre

$$\tau_{eq} = \frac{(n_{C_6H_6})_{eq}}{n^o_{C_6H_{12}}} = 0,269$$

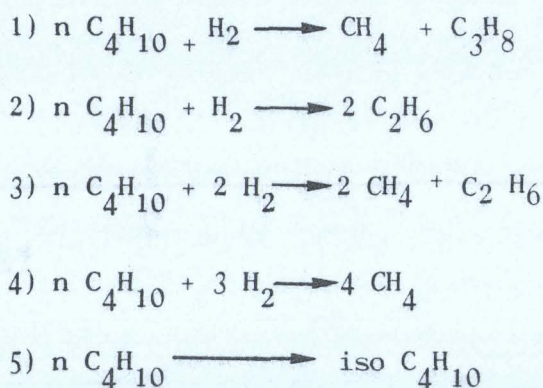
Le taux de transformation ne peut donc pas dépasser 27,0%. De façon à être très éloigné de cette limite thermodynamique nous avons choisi d'opérer à un taux de transformation inférieur à 18%.

Analyse chromatique des produits :

Le chromatographe utilisé et les conditions d'analyses sont les mêmes que celles déjà reportées dans l'hydrogénation du benzène.

III.3.4 HYDROGENOLYSE DU BUTANE :

L'hydrogénolyse du butane est réalisée à pression atmosphérique avec une pression d'hydrogène de 0,9 atmosphère et une pression d'hydrocarbure de 0,1 atmosphère. La vitesse d'injection du butane est 0,02 moles/h. Les masses des catalyseurs utilisées varient entre 0,5 et 1,0 g. La température est variable. Les activités sont comparées à 300°C à l'aide des énergies d'activation. Les réactions qui peuvent se produire sont les suivantes :



Les réactions 1 et 2 sont des réactions d'hydrogénolyse simple, c'est-à-dire de rupture d'une seule liaison carbone-carbone, tandis que les réactions 3 et 4 sont des réactions d'hydrogénolyse multiple c'est-à-dire de rupture de plusieurs liaisons carbone-carbone.

Analyse chromatographiques des produits :

Les produits sont analysés à l'aide d'un chromatographe Intersmat 112 I à ionisation de flamme. La colonne de séparation de longueur de 2 1/2 mètres, de diamètre 1/8 pouce est remplie de Porapak type R.

Les conditions d'analyses chromatographiques sont les suivantes :

- débit d'azote : 40 cc/mn
- température de l'injecteur et du détecteur : 120°C
- température du four : 130°C.

III.3.5. REFORMAGE DE L'HEXANE

La réaction du n- hexane a été réalisée à 400°C à pression atmosphérique. L'hexane est injecté à une vitesse de $1,54 \cdot 10^{-2}$ moles/h (2cc/h), sous une pression d'hydrogène de 0,9 atmosphère avec une masse du catalyseur comprise entre 0,3 et 1,0 gramme.

Cette réaction est représentative du reformage pétrolier par sa complexité. Différents types de réactions interviennent, qui peuvent être regroupés de la façon suivante :

* l'hydrogénolyse qui conduit à des produits plus légers, du méthane au pentane, obtenus par rupture des liaisons carbone-carbone.

* l'isomérisation, dont les produits principaux sont des isohexanes : di-méthyl 2,2 butane, méthyl-2 et méthyl-3 pentanes ; et en moindre quantité l'isobutane et l'isopentane.

* la déshydrogénation, qui conduit principalement à des mono-oléfines : hexène-1, hexène-3 trans, hexène-2 cis et trans.

* la déshydrocyclisation, qui transforme l'hexane en méthylcyclopentane, benzène et en quantité moindre en méthylcyclopentène.

Les vitesses des différentes réactions sont exprimées comme précédemment en vitesses de transformation du n-hexane en chacun des produits de réaction regroupés par type de réactions. La vitesse de

transformation globale est la somme des vitesses des réactions principales :

$$V = V_H + V_D + V_I + V_C, \text{ où :}$$

V_H = vitesse d'hydrogénolyse

V_D = vitesse de déshydrogénation en hexènes

V_I = vitesse d'isomérisation

V_C = vitesse de déshydrocyclisation

*Analyses chromatographiques des produits de réactions :

Les produits sont analysés dans un chromatographe Intersmat IGC 131 à ionisation de flamme et à programmation de température. La colonne utilisée est une colonne squalane à 10% sur sphérone, d'une longueur de 3 mètres, de diamètre 1/8 pouce

Les conditions d'analyses chromatographiques sont les suivantes :

- débit d'azote : 6 cc/mn
- température de l'injecteur et du détecteur : 120°C
- la température du four suit le programme suivant :

$$t_1 = 10 \text{ mn}$$

$$T_1 = 45^\circ \text{ C}$$

$$t_2 = 5 \text{ mn}$$

$$T_2 = 70^\circ \text{ C}$$

$$t_3 = 10 \text{ mn}$$

$$T_3 = 110^\circ \text{ C}$$

$$G_1 = 5^\circ \text{ C/mn}$$

$$G_2 = 20^\circ \text{ C/mn}$$

III.3.6 ISOMERISATION DU METHYL-3 PENTANE

L'isomérisation du méthyl-3 pentane est réalisée à 350°C avec rapport de pressions d'hydrogène-hydrocarbure égal à 9, une vitesse d'injection d'hydrocarbure de $1,54 \cdot 10^{-2}$ moles/h (2cc/h) et une masse de catalyseur comprise entre 0,2 et 0,6 gramme.

Cette réaction présente les mêmes produits de réaction que la réaction

du n-hexane, donc les vitesses des différentes réactions seront exprimées comme précédemment en :

hydrogénolyse (V_H), déshydrogénation en hexène (V_D), isomérisation (V_I) et déshydrocyclisation (V_C).

* Analyses chromatographiques des produits de réaction :

Les analyses des produits sont réalisées à l'aide des mêmes chromatographe et colonne que dans la réaction du n-hexane.

Les conditions d'analyses chromatographiques sont les suivantes :

- débit d'azote : 6 cc/mn
- température de l'injecteur et du détecteur : 120°C
- la température du four suit le programme suivant :

t_1	= 6 mn	T_1	= 45°C
t_2	= 10 mn	T_2	= 50°C
t_3	= 12 mn	T_3	= 110°C
G_1	= 20° C/mn		
G_2	= 10° C/mn		

PREMIERE PARTIE

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE

--oooOooo--

CHAPITRE I

ETUDE DE LA SURFACE DES CATALYSEURS

Pt-Mo PAR ESCA

--oooOooo--

Afin d'éviter l'oxydation du molybdène lors d'une remise à l'air des échantillons, même à température ambiante, nous avons procédé de la manière suivante pour introduire les catalyseurs dans le spectromètre.

L'échantillon est réduit selon la procédure habituelle (partie expérimentale) sous flux d'hydrogène dans un réacteur en U muni de deux robinets d'arrêt, l'un en amont, l'autre en aval du catalyseur, de façon à pouvoir isoler ce dernier sous hydrogène à l'abri de l'air, à la fin de la réduction. Le réacteur est alors introduit dans une boîte à gants purgée à l'azote, rattachée au spectromètre. Le catalyseur préréduit est alors pressé sur une grille métallique à l'intérieur de la boîte à gants. La grille portant le catalyseur est ensuite introduite dans un autre réacteur, fixé également à la boîte à gants, dans lequel une nouvelle réduction de 1 heure à 500°C sous courant d'hydrogène a lieu. L'échantillon est enfin transféré dans le spectromètre par l'intermédiaire de la boîte à gants. Nous espérons ainsi éviter toute réoxydation du catalyseur et tester celui-ci dans l'état même où il se trouve après réduction et avant catalyse.

Cinq catalyseurs bimétalliques ont été analysés par ESCA : PMD 0, PMD 25, PMD 50, PMD 75 et PMD 100. Leur composition exacte est donnée dans la partie expérimentale.

I-1 - CATALYSEURS REDUITS A 500°C

I-1-1 Energie de liaison du latine et du molybdène

Degré d'oxydation du molybdène

Le mode de calcul des énergies de liaisons a été détaillé dans la partie expérimentale. Rappelons que celles-ci ont été calculées par rapport à Si2p à 103,8 eV.

1-1-1-1 Platine

Les pics Pt 4f $5/2-7/2$ sont représentés sur la figure 1. Comme c'est généralement le cas pour les métaux supportés, on observe un élargissement des signaux assez important.

: CATALYSEURS :		Pt 4f $7/2$:
:		Energie de liaison (eV)	:
: PMD 0 [R] ^(a) :		71,8	:
: [O]	:	71,8	:
: [H]	:	71,7	:
<hr/>			
: PMD 25 [R]	:	71,8	:
: [O]	:	71,8	:
: [H]	:	71,4	:
<hr/>			
: PMD 50 [R]	:	71,7	:
: [O]	:	71,6	:
: [H]	:	71,8	:
<hr/>			
: PMD 75 [R]	:	71,8	:
: [O]	:	71,8	:
: [H]	:	71,7	:

TABLEAU I

- a) [R] : échantillon réduit à 500°C
 [O] : oxydation à 300°C après réduction
 [H] : traitement par H₂ à température ambiante (une nuit) après la séquence réduction-oxydation.



On a caractérisé le platine par l'énergie de liaison des électrons Pt 4f $7/2$ (tableau I). Celle-ci, comprise entre 71,4 et 71,8 eV, ne

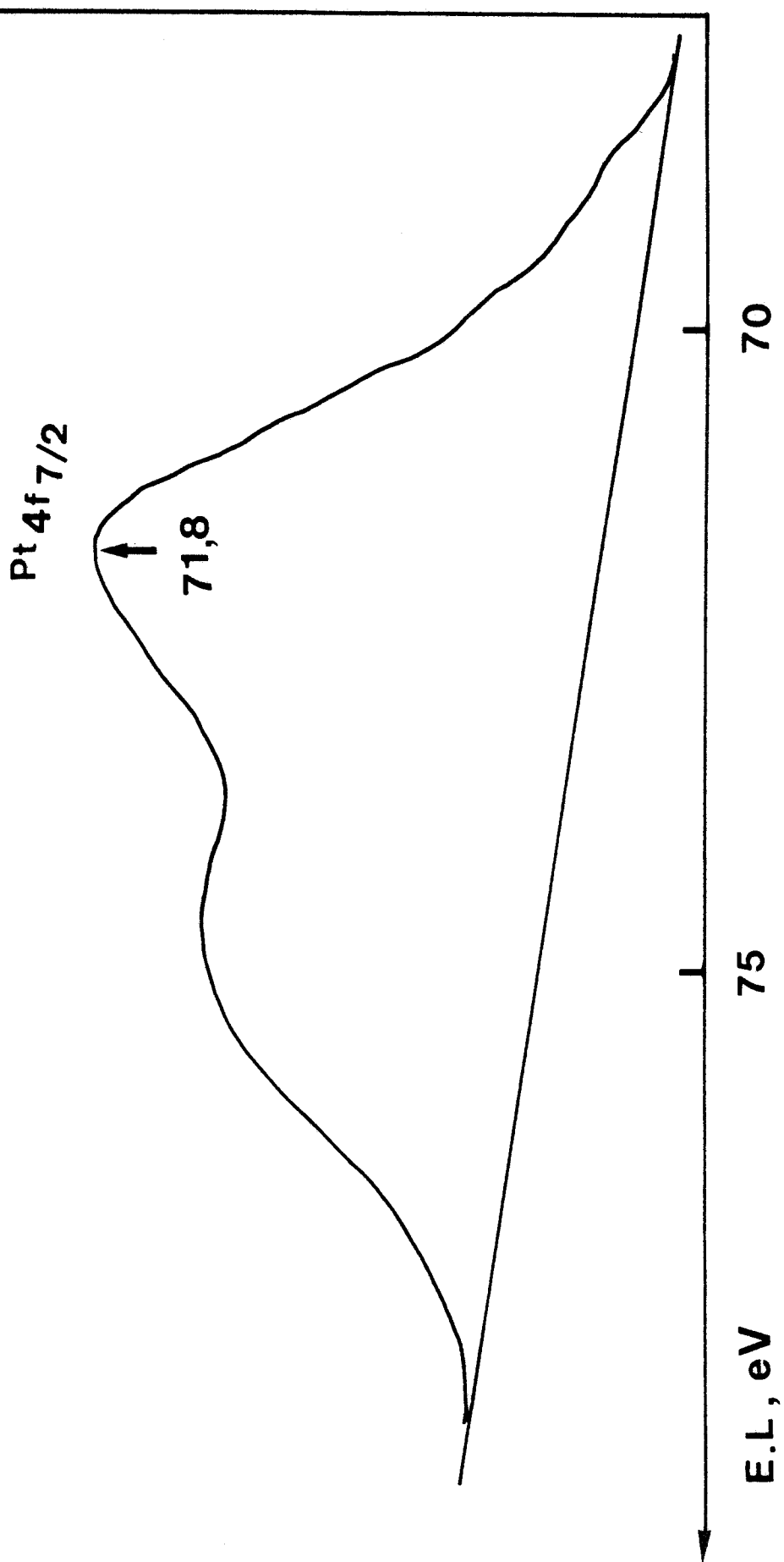


Figure 1 : Signal E.S.C.A.

Pt 4f 5/2-7/2, PMD₀ réduit à 500°C.



semble pas affectée par la présence de molybdène puisque l'on obtient des résultats analogues pour PMD 0 et pour tous les bimétalliques. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de GALLEZOT, TRI et al (42) qui pour des catalyseurs bimétalliques Pt-Mo sur zéolithe Y ont observé des énergies de liaison Pt 4f $_{7/2}$ comprises entre 71,3 et 71,9 eV et constantes aux erreurs d'expériences près pour des rapports Mo/Mo+Pt compris entre 0,18 et 0,71. Cependant, ces auteurs ont observé une modification de l'énergie de liaison Pt 4f $_{7/2}$ provoquée par l'addition du Molybdène : celle-ci varie de 72,2 eV à 71,3 eV. Ce résultat diffère de nos observations mais peut être attribué à la nature particulière de la zéolithe utilisée comme support. En effet, GALLEZOT, TRI et al ont largement mis en évidence le caractère "électrodéficient" du platine déposé sur zéolithe par suite d'un transfert électronique du platine vers le support acide (EL Pt 4f $_{7/2}$ = 72,2 eV, à comparer à la valeur habituelle de 71,5 eV observée par ces auteurs sur Pt massif). Dans ces conditions, l'adjonction du molybdène à la zéolithe pourrait modifier le support et supprimer un tel transfert rendant au platine ses propriétés habituelles. Avec notre support, une telle modification ne se produit pas.

L'ESCA semble indiquer clairement que la structure électronique du platine n'est pas perturbée par la présence du molybdène. Il est d'autre part évident que dans tous les catalyseurs, le platine est à l'état métal Pt⁰ comme prévu. Cependant les valeurs des énergies de liaisons Pt 4f $_{7/2}$ de 71,4-71,8 eV sont légèrement plus élevées que celles habituellement récemment reportées pour le platine massif (44) à 71,1 ou 71,2 eV. Ce léger shift positif - légèrement supérieur à l'incertitude expérimentale - peut être attribué à plusieurs effets :

- l'adsorption d'oxygène résiduel sur l'échantillon réduit pendant le transfert dans la boîte à gants qui conduirait à PtO_{ads} dont l'énergie de liaison est reportée être 71,8 eV (45). Une oxydation plus poussée n'est pas probable, d'ailleurs l'énergie de liaison de Pt 4f $_{7/2}$ de PtO est 72,2 ou 73,4 eV (45,46).
- une légère interaction métal support qui provoquerait une diminution de la densité électronique du métal supporté. Une telle interaction a déjà été reportée pour des Pt (47), Re (48) ou Ir (49) supportés.

- un changement de la relaxation extra atomique qui se produit pendant la photoémission pour les petits cristallites par rapport au métal massif.

Ces effets peuvent se combiner, mais FUNG (50), dans une comparaison entre Pt/SiO₂ et Pt/TiO₂ a montré que l'effet prépondérant pour expliquer la position du signal Pt 4f est la modification de la relaxation extra-atomique des petits cristallites de Pt quand ils sont supportés sur silice.

Quelle que soit la cause de ce léger déplacement du signal Pt 4f, il est clair qu'aucun transfert électronique notable entre le molybdène et le platine n'a été mis en évidence dans les Pt-Mo sur silice.

I-1-1-2 Molybdène

Les spectres Mo 3d_{3/2-5/2} sont représentés sur la figure 2. Pour tous les échantillons réduits à 500°C, on a observé des signaux larges et complexes. On observé la présence de 2 maximums plus ou moins nets vers 231,5 eV et 228 eV ($\pm 0,2$ eV). Si l'on compare ces valeurs à celles trouvées par différents auteurs pour les divers degrés d'oxydation du molybdène (tableau II), il apparaît évident que le maximum aux environs de 228 eV peut être attribué à Mo 3d_{5/2} de Mo⁰ à l'état métallique. L'autre maximum pourrait correspondre à Mo^V. Quoiqu'il en soit, étant donnée l'allure et la largeur du signal de Mo 3d, il est fort probable que le molybdène dans les Pt-Mo est présent sous plusieurs degrés d'oxydation.

Il est difficile de comparer nos résultats à ceux de GALLEZOT et al sur Pt-Mo/zéolithe étant données les différences de prétraitement des échantillons avant analyse. Nos catalyseurs ont été réduits sous flux d'hydrogène à 500°C puis retraités dans l'appareil 1 heure sous flux d'hydrogène à 500°C, tandis que les catalyseurs Pt-Mo sur zéolithe ont été réduits à 300°C, remis à l'air et retraités dans l'appareil à 300°C sous 0,1 torr d'hydrogène. Une telle différence de prétraitement à sans doute une influence négligeable sur l'état du platine, mais conduit sans doute à des états très différents pour le molybdène. En effet, GALLEZOT et al ont observé des degrés d'oxydation assez élevés pour le molybdène (Mo^{IV} et Mo^V).

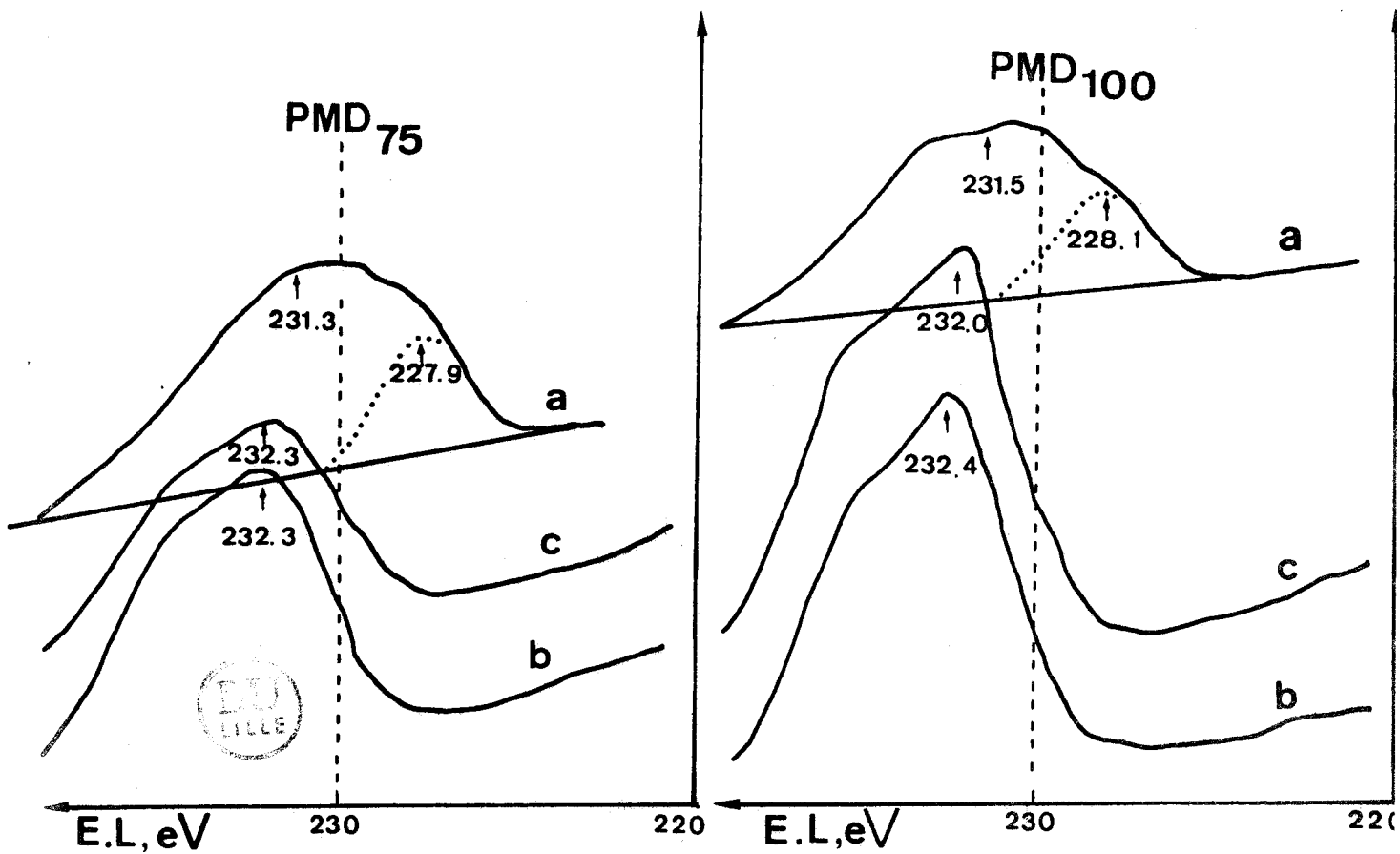
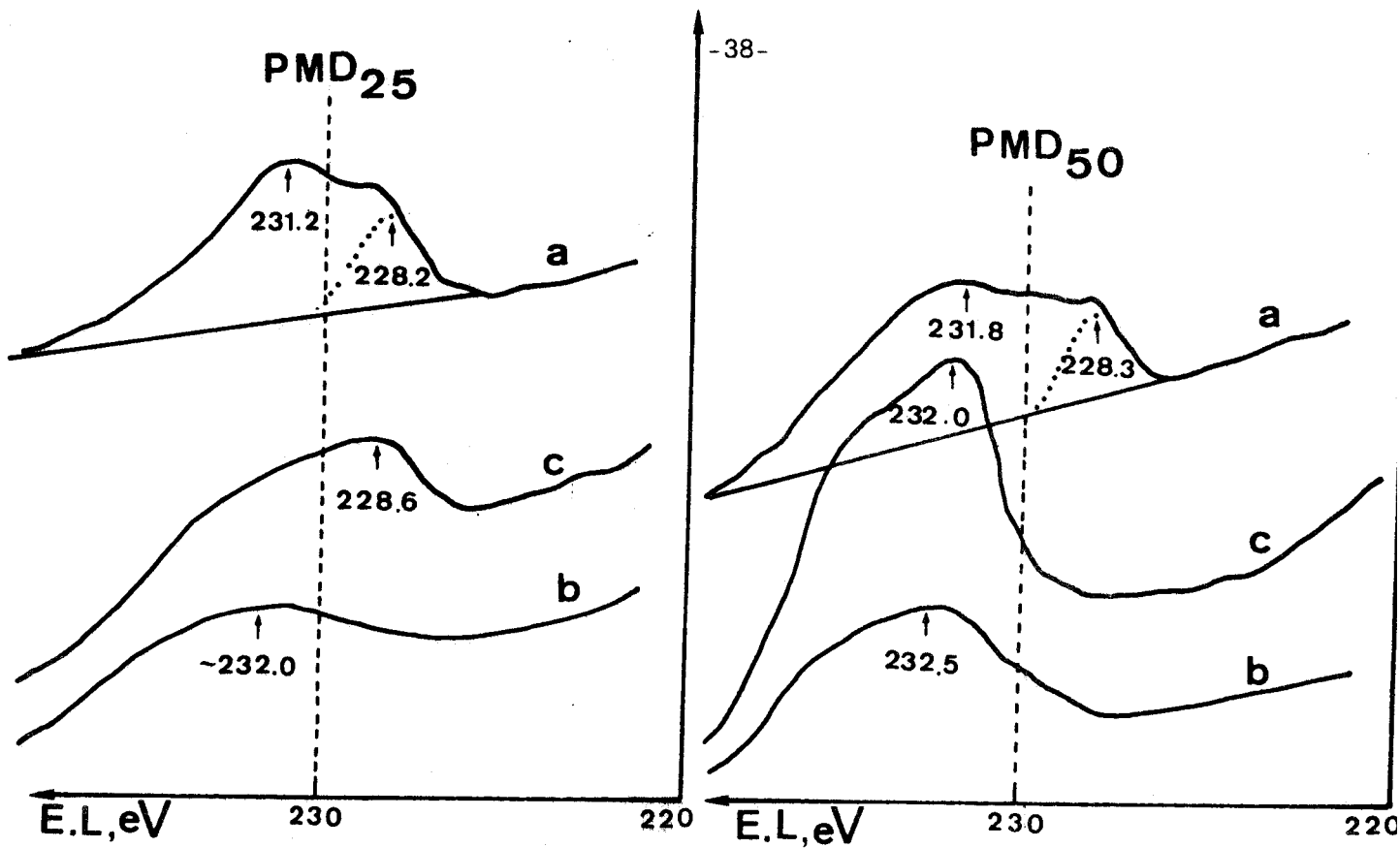


Figure 2 : Spectres E.S.C.A.

Mo 3d 3/2-5/2, pour les catalyseurs PMD₂₅, PMD₅₀, PMD₇₅ et PMD₁₀₀ ; a) réduit à 500°C, b) R/O et c) R/O H₂.

Echantillon et degré d'oxydation		Energie de liaison (eV)	Niveau de référence
Mo	0	227,9	Niveau de Fermi (44)
MoO ₂	4	229,3	(52)
		229,5	(54)
MoO _x	5	231,2	C1s-285 eV (55)
		213,8-231,3	
MoO ₃	6	232,3	
		232,8	
Mo/SiO ₂	4	229,8	
	5	231,8	Au4f _{7/2} =84 eV (53)
	6	233,0	
H _x MoO ₃	4	(I) 229,7 (II) 229,8	
(I) x = 1,66	5	(I) 231,0 (II) 231,2	CAs=285 eV (52)
(II) x = 1,74	6	(I) 233,1 (II) 232,7	
H _{1,6} MoO ₃	4	228,7	
	5	230,25	Au4f et/ou (56)
	6	231,75	Mo3d _{5/2} de Mo ^{VI}

TABLEAU II

Energie de liaison Mo3d_{5/2} - Références



Partant des spectres ESCA de la figure 2 nous avons essayé d'évaluer la proportion de molybdène à l'état métallique (Mo^0) par rapport au molybdène total. Pour ceci nous avons tracé le signal $\text{Mo}^0 3d_{5/2}$ et mesuré sa surface puis utilisant la valeur 1,5 habituellement observée pour le rapport des intensités $\text{Mo} 3d_{5/2}/\text{Mo} 3d_{3/2}$, nous avons évalué le rapport des surfaces des signaux Mo^0 à Mo total. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

% Mo/Mo+Pt	25	50	75	100
Mo^0/Mo total	0,30	0,26	0,32	0,34

Naturellement, le pourcentage de molybdène métal est entachée d'une grande erreur expérimentale, il n'en donne pas moins une estimation approchée du degré de réduction du molybdène. D'après les valeurs obtenues, il ne semble pas que la présence du platine influe beaucoup sur le degré de réduction du molybdène, au moins après 7 heures de réduction sous hydrogène à 500°C . Ce résultat peut paraître un peu surprenant si l'on considère que la littérature a souvent reporté un effet catalytique du platine sur la réduction de nombreux oxides (63). Il faut noter cependant qu'il n'est pas exclu que le platine puisse avoir une influence sur la cinétique de la réduction de MoO_3 . D'ailleurs, GALLEZOT et al, après remise à l'air des catalyseurs Pt-Mo et réduction partielle à 300° sous 0,1 torr d'hydrogène indiquent une meilleure réduction de Mo.

I-1-2 Analyse de la composition de la surface

L'ESCA analysant une épaisseur d'échantillon de l'ordre de 30 à 50 \AA , la comparaison des surfaces des pics des différents éléments composant le catalyseur peut donner des indications sur la composition superficielle. Nous avons donc mesuré au planimètre les surfaces relatives à Si2p, Pt4f et Mo3d et calculé les rapports des intensités $I_{\text{Pt}4f}/I_{\text{Si}2p}$ et $I_{\text{Mo}3d}/I_{\text{Si}2p}$ en tenant compte de l'évolution de l'état de pollution de la surface par le carbone comme on l'a détaillé dans la partie expérimentale.

Les résultats sont reportés dans le tableau III.

Catalyseur	Teneur en métal		I_{Pt4f}/I_{Si2p}	I_{Mo3d}/I_{Si2p}	$\frac{(n_{Mo3d})_{esca}}{n_{Pt4f}}$	$\frac{n_{Mo}}{n_{Pt}}$
	mol/g cata					
	Pt	Mo	$\times 10^2$	$\times 10^2$		
PMD 0	147	0	a) 9,9 b) 9,8-10,2 c) 9,1-9,8	0	0	0
PMD 25	109	42	a) 4,5-5,4 b) 6,1-7,1 c) 5,8-7,2	2,8	0,76	0,38
PMD 50	67	68	a) 2,3-2,5 b) 3,8-4,0 c) 2,4-2,6	2,6	1,28	1,02
PMD 75	36	107	a) 0,96-0,99 b) 0,76-0,80 c) 2,2-2,5	5,4	4,76 3,75	2,91
PMD 100	0	177	0	6,1-5,2	-	-



TABLEAU III

a) R/O

b) R/O/H₂

c) réduit 500°C

Dans les figures 3 et 4, nous avons reporté respectivement les valeurs des rapports des intensités I_{Pt4f}/I_{Si2p} et I_{Mo3d}/I_{Si2p} en fonction des teneurs en Pt et en Mo. On a également reporté les rapports I_{Pt4f}/I_{Si2p} pour les catalyseurs réduits à 500°C puis réoxydés à 300°C (R/O) et également après exposition à l'hydrogène à température ambiante suivant l'oxydation (R/O/H₂). On peut voir sur la figure 3 que les points sont très dispersés, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la faible teneur des échantillons en platine qui conduit à un signal de faible intensité, donc à une grande

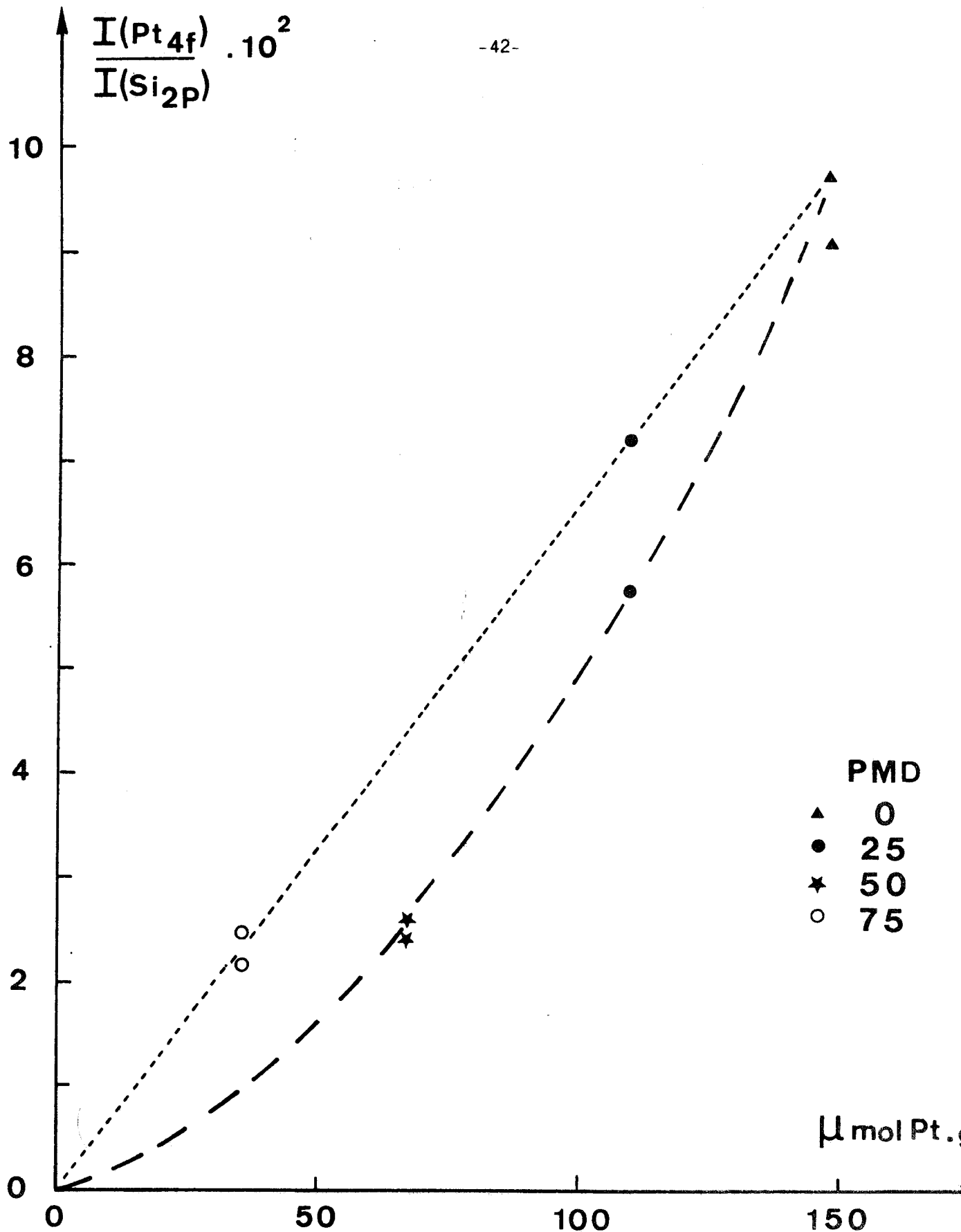


Figure 3 : $I(\text{Pt } 4f)/I(\text{Si } 2p)$ en fonction des teneurs en Pt, pour les catalyseurs PMD_0 , PMD_{25} , PMD_{50} , PMD_{75} réduits à 500°C .

incertitude relative dans la mesure de la surface des pics. Il est difficile de savoir si le rapport I_{Pt4f}/I_{Si2p} varie linéairement ou non avec la teneur en platine, c'est à dire si le rapport Pts/Pt du nombre d'atomes de platine en surface au nombre total d'atomes de platine est constant ou non quelle que soit la composition du catalyseur. Il semble cependant que la majorité des points se situent plutôt sous la droite correspondant à un rapport Pts/Pt constant, donc que le rapport Pts/Pt décroisse lorsque la proportion de molybdène augmente. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre.

La figure 4 montre que la situation est moins claire en ce qui concerne le molybdène. Nous avons reporté dans cette figure les rapports I_{Mo3d}/I_{Si2p} pour les catalyseurs PMD 25, PMD 50, PMD 75 et PMD 100. réduits à 500°C, puis oxydés à 300°C et enfin réduits à 500°C oxydés à 300°C et mis sous hydrogène à température ambiante, en fonction de la teneur en molybdène. La dispersion des points est très importante. Si l'on considère seulement les points relatifs aux catalyseurs réoxydés, qu'ils aient été ou non mis en contact avec l'hydrogène à température ambiante, on peut admettre que le rapport I_{Mo3d}/I_{Si2p} varie linéairement avec la teneur en molybdène. Les points relatifs aux catalyseurs réduits se situent de part et d'autre de la droite moyenne mais leur écart est très important.

Nous avons enfin calculé les rapports n_{Mo}/n_{Pt} du nombre d'atomes de molybdène à celui de platine, à partir des rapports d'intensité des photopics :

$$\left(\frac{n_{Mo}}{n_{Pt}}\right)_{esca} = \left(\frac{I_{Mo3d}}{I_{Pt4f}}\right)_x \frac{Pt4f}{Mo3d} \times \left(\frac{E_c Pt4f}{E_c Mo3d}\right)^{1+n}$$

: section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

E_c : Energie cinétique de l'électron considéré.

$n=0,5-0,7$ sont les valeurs couramment admises pour relier le libre parcours moyen des photoélectrons à l'énergie cinétique $(E_c)^n$

A partir des valeurs des sections de capture trouvées dans les tables et en prenant $n=0,7$ on obtient la relation suivante :

$$\left(\frac{n_{Mo}}{n_{Pt}}\right)_{esca} = \frac{I_{Mo3d}}{I_{Pt4f}} \times 1,944$$

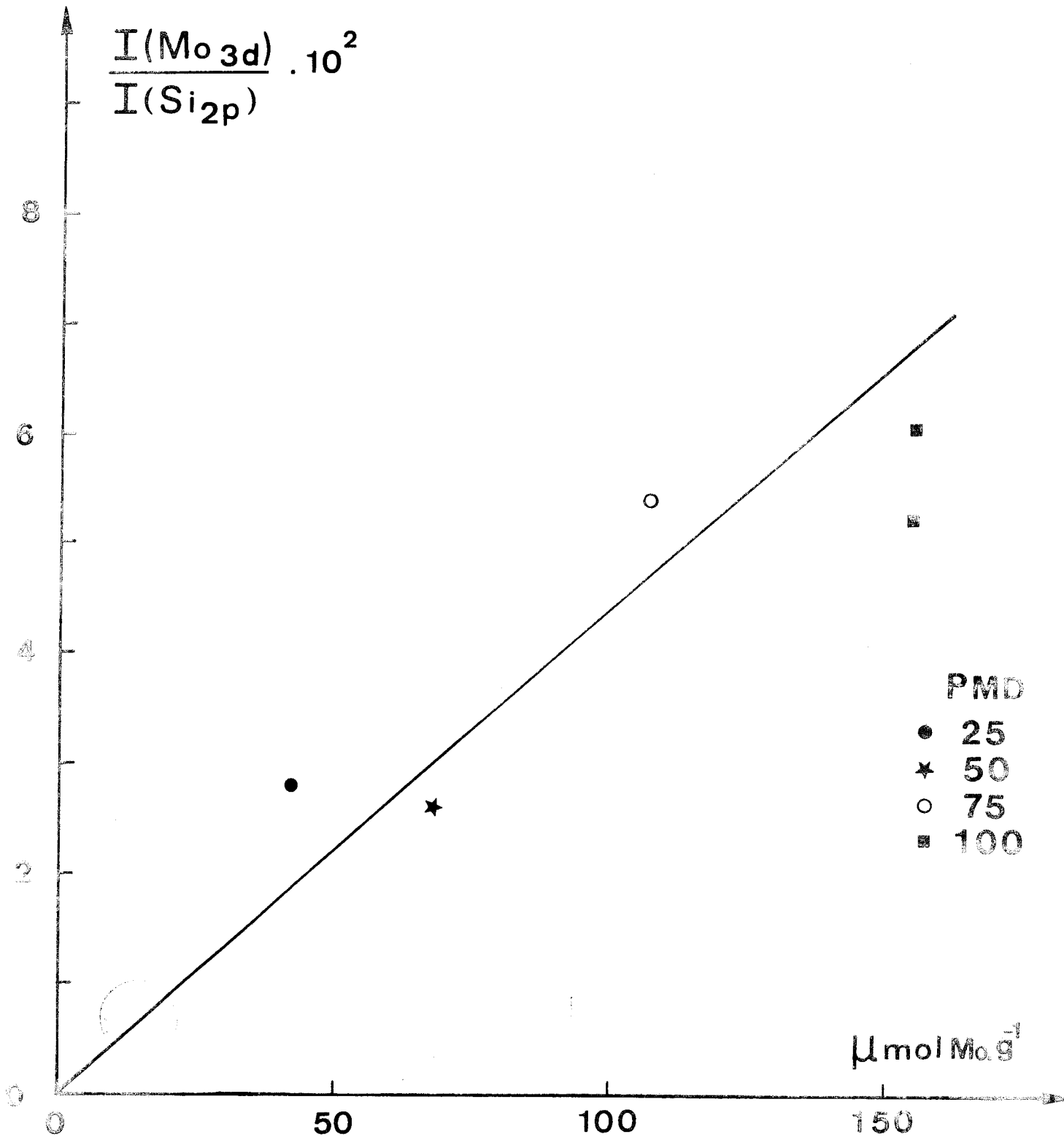


Figure 4 : $I(\text{Mo } 3d) / I(\text{Si } 2p)$ en fonction des teneurs en Mo, pour les catalyseurs PMD_{25} , PMD_{50} , PMD_{75} et PMD_{100} , réduits à 500°C .

Si $n = 0,5$

$$\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Pt}}}\right)_{\text{ESCA}} = \frac{I_{\text{Mo}3d}}{I_{\text{Pt}4f}} \times 1,897$$

Nous avons reporté les valeurs $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Pt}}}\right)_{\text{ESCA}}$ dans le tableau III ainsi que les valeurs $\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Pt}}}$ calculées à partir des teneurs en Mo et en Pt.

La courbe $\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Pt}}}\right)_{\text{ESCA}} = f\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Pt}}}\right)$ de la figure 5 semble indiquer que la surface -ou plutôt, la fraction du catalyseur analysée par ESCA- a subi un léger enrichissement en molybdène. Ceci n'indique pas obligatoirement que les particules mixtes ont leur surface plus riche en molybdène que leur coeur, mais il est très possible qu'une fraction de molybdène soit à la surface de la silice et éventuellement sans interaction avec le platine. Cette dernière hypothèse est rendue très vraisemblable par la présence d'une proportion importante de molybdène à de fort degrés d'oxydation.

Un tel enrichissement de la surface en molybdène a été signalé par GALLEZOT et al (42) mais seulement pour un échantillon riche en molybdène.

I-1-3 Catalyseurs réoxydés à 300°C

Nous avons, dans une étude reportée au chapitre suivant, déterminé le degré moyen d'oxydation du molybdène dans nos catalyseurs par mesure de la quantité d'oxygène consommé à 300°C. On estime que dans ces conditions, Mo est oxydé en Mo^{+6} . Il était nécessaire de vérifier ceci. C'est pourquoi, nous avons examiné par ESCA les catalyseurs après réoxydation à 300°C.

Ce traitement ne modifie pas le signal du platine, en effet le photopic Pt4f présente toujours 2 maximums dont celui correspondant à Pt4f_{7/2} est situé vers 71,8 eV en moyenne. Ceci semble indiquer que Pt n'a pas été oxydé dans la masse puisque l'énergie de liaison Pt4f_{7/2} trouvée est bien inférieure à celle de l'oxyde de platine PtO (45,46). L'oxydation à 300°C concerne sans doute seulement la surface du platine. Ceci semble assez bien accord avec les résultats de GALLEZOT BIENENSTOCK et BOUDART (51) de distribution radiale de rayons X

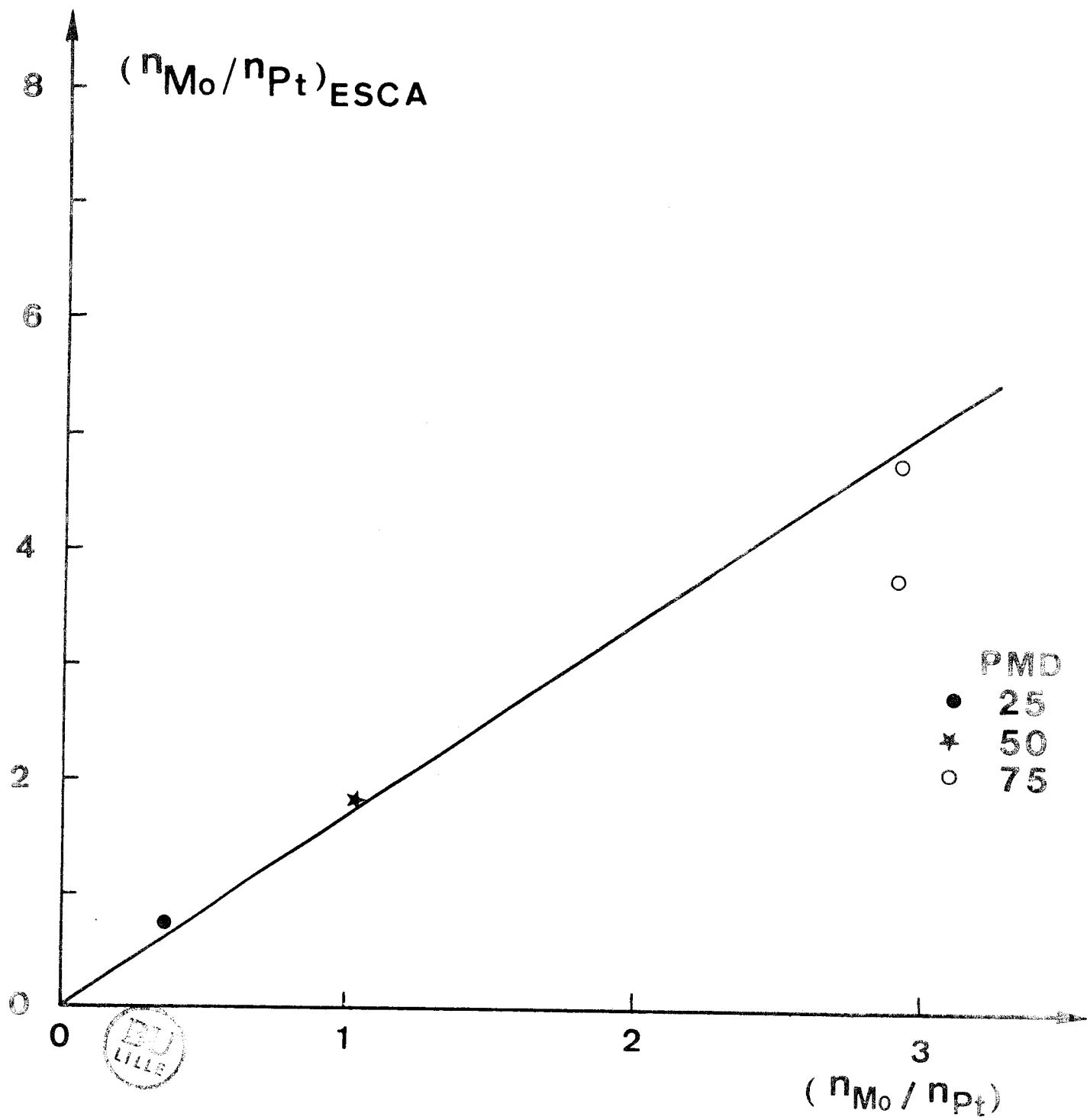


Figure 5 : $(n_{Mo}/n_{Pt})_{ESCA}$ en fonction de (n_{Mo}/n_{Pt}) , pour les catalyseurs PMD_{25} , PMD_{50} , PMD_{75} , réduits à 500°C.

qui ont montré que l'adsorption d'oxygène bouleverse seulement la structure superficielle du platine, la masse du cristallite n'étant pas perturbée.

Le signal Mo3d (fig 2) au contraire montre bien l'oxydation du molybdène. La largeur et la forme du pic rendent difficile l'évaluation de la position du maximum pour Mo3d 5/2. Celui-ci semble se situer au delà de 232 eV et correspond vraisemblablement à Mo⁺⁶.

Après l'analyse par ESCA, nous avons soumis nos échantillons à un flux d'hydrogène à température ambiante dans le réacteur annexe du spectromètre, puis introduit le catalyseur dans ce dernier par l'intermédiaire de la boîte à gant. Comme le montrent les spectres (c) de la figure 2, les signaux Mo3d sont peu modifiés exception faite du catalyseur PMD 25. Pour ce catalyseur riche en platine, on détecte nettement un maximum vers 228,6 eV associé à une large queue vers les hautes énergies de liaison. Ce déplacement vers les faibles énergies de liaison peut être interprété par une réduction partielle de Mo^{IV}. Cette réduction se produit à température ambiante, elle est donc vraisemblablement due à la formation de bronzes de molybdène $H_x MoO_3$ par spillover d'hydrogène. La formation de bronzes de molybdène ou de tungstène a souvent été mise en évidence dans des mélanges mécaniques Pt + WO₃ ou MoO₃ (58-62). Cependant, la position du maximum du PMD 25 est plus basse que celle reportée pour Mo^{IV} dans des bronzes bien définis (tableau II). Ceci peut être dû à la présence de molybdène à des degrés d'oxydation entre IV et 0 ou plutôt au fait que le bronze est bien dispersé sur le support rendant ainsi possibles des interactions entre Mo^{IV} et la silice.

I-II INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION

I-II-1 Réduction à 700°C

Les pics Pt4f_{7/2} ne sont pas modifiés par rapport à ceux obtenus avec les catalyseurs réduits à 500°C et correspondent à une énergie de liaison voisine de 71,8 ± 0,3 eV. Le platine semble donc dans des états voisins après réduction à 500 et à 700°C sous flux d'hydrogène.

Au contraire, les spectres ESCA de Mo3d (fig 6) indiquent une réduction à 700°C. Ici encore, comme après réduction à 500°C, le degré de réduction semble sensiblement le même quelle que soit la composition du catalyseur puisque l'estimation des rapports Mo^0/Mo_{total} a donné respectivement les valeurs 0,35 , 0,68 , 0,66 et 0,66 pour PMD 25, PMD 50, PMD 75 et PMD 100. La valeur plus faible pour PMD 25 n'est pas significative et révèle simplement la difficulté d'évaluer ce rapport à partir d'un spectre aussi mal défini pour une teneur faible en molybdène. La valeur moyenne de Mo^0/Mo_{total} après réduction à 700°C est donc voisine de 0,67. En faisant l'hypothèse que la valeur moyenne du degré d'oxydation du molybdène, autre que 0 est 5, on obtient un degré d'oxydation moyen du molybdène d'environ 1,7 pour les PMD réduits à 700°C quelle que soit la teneur en molybdène. Avec les mêmes hypothèses, le degré moyen du molybdène dans les catalyseurs réduits à 500°C serait 3,3 environ.

Catalyseurs	Composition après réduction à 700°C		I_{Pt4f}/I_{Si2p}	I_{Mo3d}/I_{Si2p}	$(\frac{nMo3d}{nPt4f})_{ESCA}$	$\frac{nMo}{nPt}$
	Pt	Mo				
PMD 0	143	0	$10,6 \times 10^{-2}$	0	0	0
PMD 25	118	43	$6,8 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	0,375	0,365
PMD 50	68	81	$1,47 \times 10^{-2}$	$2,67 \times 10^{-2}$	2,07	1,19
PMD 75	37	117	$0,44 \times 10^{-2}$	$3,48 \times 10^{-2}$	15,2	3,16
PMD100	0	106	0	$3,44 \times 10^{-2}$	-	-
				$3,2 \times 10^{-2}$		



Tableau IV

Pour comparer les compositions superficielles aux compositions massiques, nous avons reporté dans le tableau IV les rapports des intensités des photopies I_{Pt4f}/I_{Si2p} , I_{Mo3d}/I_{Si2p} .

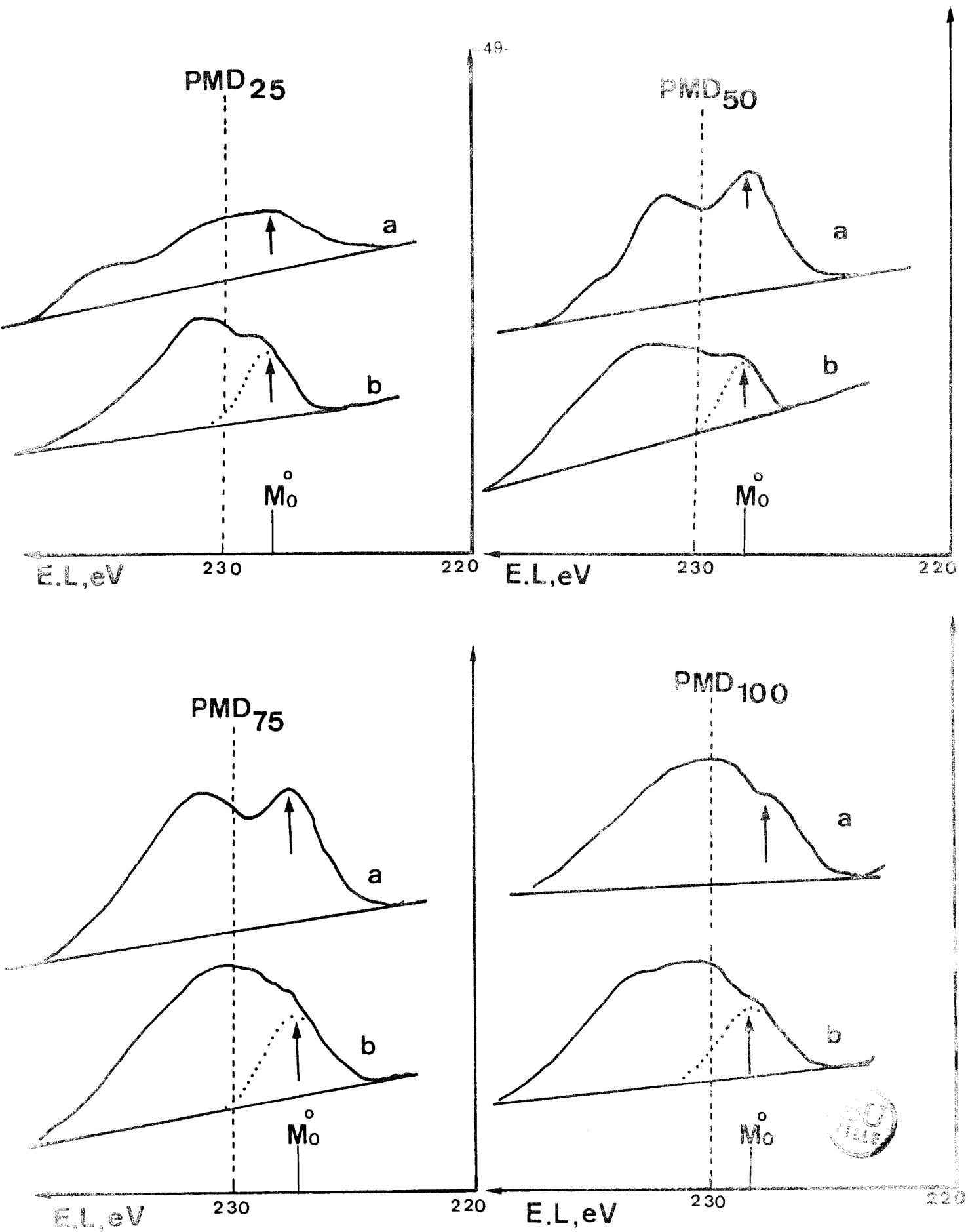


Figure 0 : Spectres ESCA :

Mo 3d 3/2-5/2, pour les catalyseurs PMD₂₅, PMD₅₀, PMD₇₅ et PMD₁₀₀ : a) réduits à 700°C ou b) réduits à 500°C.

La figure 7 où l'on a reporté les variations du $I_{\text{Mo3d}}/I_{\text{Si2p}}$ en fonctions de la teneur en molybdène (courbe a) montre que la fraction de molybdène "vue" par ESCA est bien proportionnelle à la quantité nominale de molybdène. La dispersion de cet élément est donc sensiblement constante quelle que soit la composition du catalyseur. Si l'on compare cette droite à celle de la figure 4 relative aux catalyseurs réduits à 500°C, il semblerait que la fraction de molybdène en surface soit légèrement inférieure pour les catalyseurs réduits à 700°C que pour ceux réduits à 500°C. Cependant, compte tenu de la grande dispersion des points par rapport à la droite de la figure 4, il convient d'être prudent sur ce point.

En ce qui concerne les variations du rapport $I_{\text{Pt4f}}/I_{\text{Si2p}}$ en fonction de la teneur en platine, cette fois il est clair que les points relatifs aux catalyseurs PMD 50 et PMD 75 sont nettement sous la droite correspondant à une dispersion constante du platine (fig 8). Le point figuratif du catalyseur PMD 25 se trouve très légèrement sous cette droite. Remarquons que tous les points correspondant aux catalyseurs réduits à 700°C se trouvent dans les mêmes domaines que pour les échantillons réduits à 500°C.

I-II-2 Réduction à 400°C

I-II-2-1 Energies de liaison et degrés d'oxydation

Comme précédemment les énergies de liaison des électrons $\text{Pt4f}_{7/2}$ et $\text{Mo3d}_{5/2}$ ont été évaluées en prenant comme référence pour les électrons Si2p une énergie de liaison de 103,8 eV. Avec cette référence, les énergies de liaisons des électrons C_{1s} et O_{1s} sont très voisines de 285 eV et $533,1 \pm 0,2$ eV respectivement qui correspondent aux valeurs habituellement obtenues pour ces niveaux (66). On calcule ainsi les énergies de liaisons par :

$$E_1(x) = E_c(\text{Si2p}) + 103,8 - E_c(x) \quad (1)$$

De cette façon, nous avons calculé $E_{\text{Pt4f}_{7/2}} = 72,6 \pm 0,2$ eV, valeur notablement plus élevée que celles obtenues avec des catalyseurs

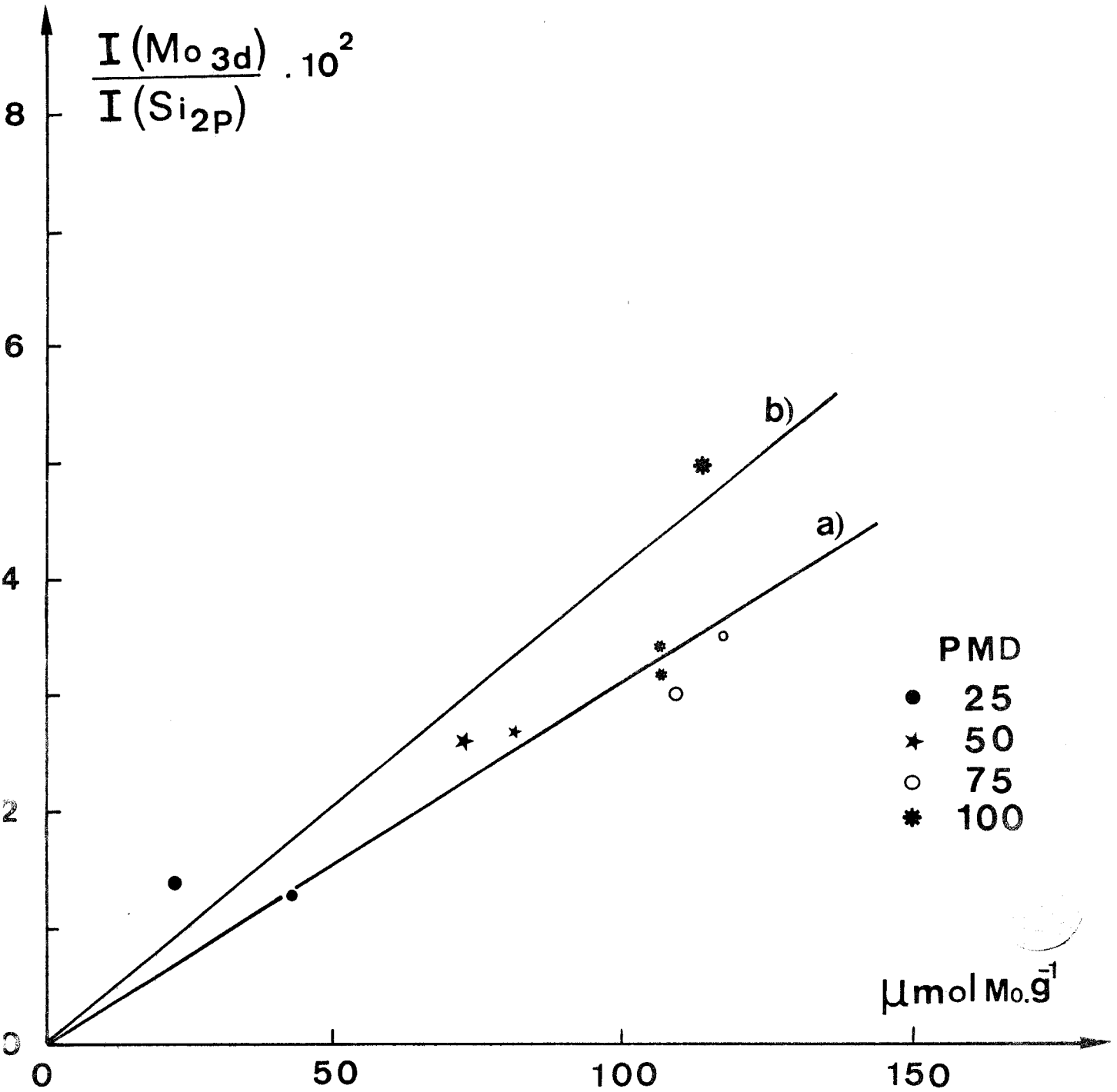


Figure 7 : $I(\text{Mo } 3d) / I(\text{Si } 2p)$ en fonction des teneurs en Mo, pour les catalyseurs PMD_{25} , PMD_{50} , PMD_{75} et PMD_{100} : courbe (a) : réduits à 700°C et courbe (b) : réduit à 400°C.

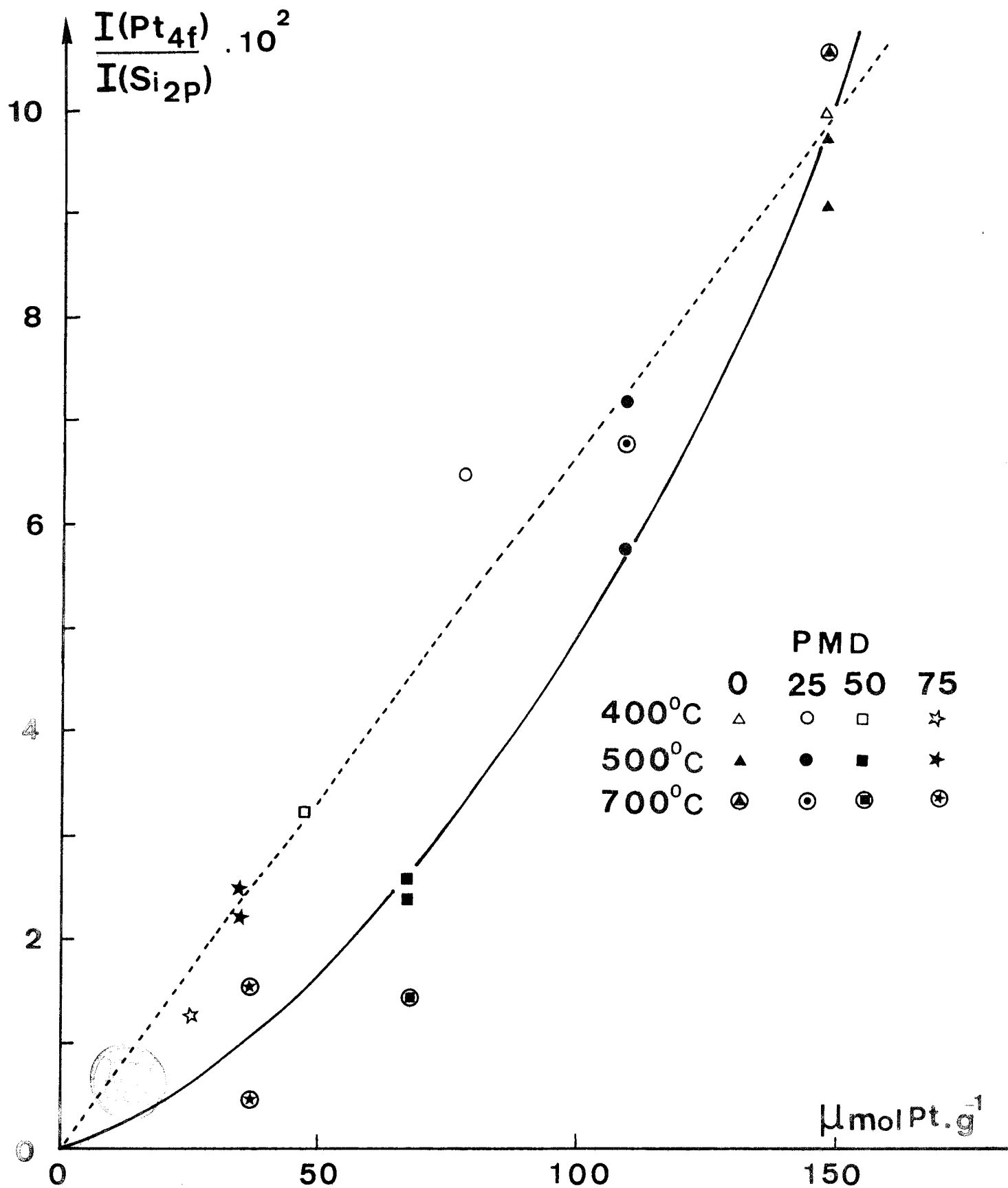


Figure 8 : $I(\text{Pt}_{4f}) / I(\text{Si}_{2p})$ en fonction des teneurs en Pt, pour les catalyseurs PMD_0 , PMD_{25} , PMD_{50} et PMD_{75} , réduits à 400, 500 et 700°C.

réduits à 500 et 700°C (71,8 eV). Il paraît cependant peu vraisemblable que le platine ne soit pas totalement réduit à 400°C sous hydrogène comme l'attestent de nombreuses publications. On peut citer comme exemple un article récent de MANSOUR et al (64) qui ont montré par spectroscopie d'absorption de rayons X que Pt/SiO₂ est totalement réduit sous hydrogène à 200°C et que l'on n'observe aucun changement mesurable dans les propriétés électroniques après réduction à température plus élevée.

Pour le molybdène, on observe toujours un signal complexe très large qui indique la présence de plusieurs degrés d'oxydation (fig 10). On distingue en particulier des énergies de liaison pour Mo3d_{5/2} de 229,10 et 234,10 eV. La première valeur, trop élevée pour Mo⁰ semblerait indiquer que le molybdène n'est pas réduit à l'état métallique, même partiellement. Cependant, la seconde valeur est trop élevée pour Mo^{VI} (d'environ 1 eV) (tableau II). Il semblerait donc que les énergies de liaison calculées par référence au support soient déplacées d'environ 1 eV vers les fortes énergies de liaison. Une valeur aussi élevée : 234,2 eV a été trouvée pour Mo^{VI} par WALTON et al (65) dans une série d'oxydes de molybdène sur silice préparés à partir de carboxylates de molybdène. Ce déplacement d'énergie de liaison observé aussi bien pour le platine que pour le molybdène peut s'expliquer de plusieurs façons :

- il existe, pour les catalyseurs réduits à 400°C, une interaction plus forte avec le support qu'après la réduction à plus haute température. Cette interaction se traduirait par un transfert d'électrons des éléments métalliques (Pt, Mo) vers le support.
- Le contact électrique entre Mo, Pt et le support n'est pas bon et un effet de charge des particules de molybdène et de platine pourrait diminuer l'énergie cinétique des électrons Mo3d et Pt4f. Dans ces conditions, la différence $E_c(\text{Si}2p) - E_c(x)$ dans la formule (1) est trop grande. Cependant, MANSOUR et al (64) affirment avoir montré que la "charge n'est pas un facteur significatif".
- Dans la formule (1), la référence au Si2p pourrait ne pas être correcte si l'énergie de liaison correspondant au silicium dans la silice réduite à 400°C était inférieure à 103,8 eV, ce qui

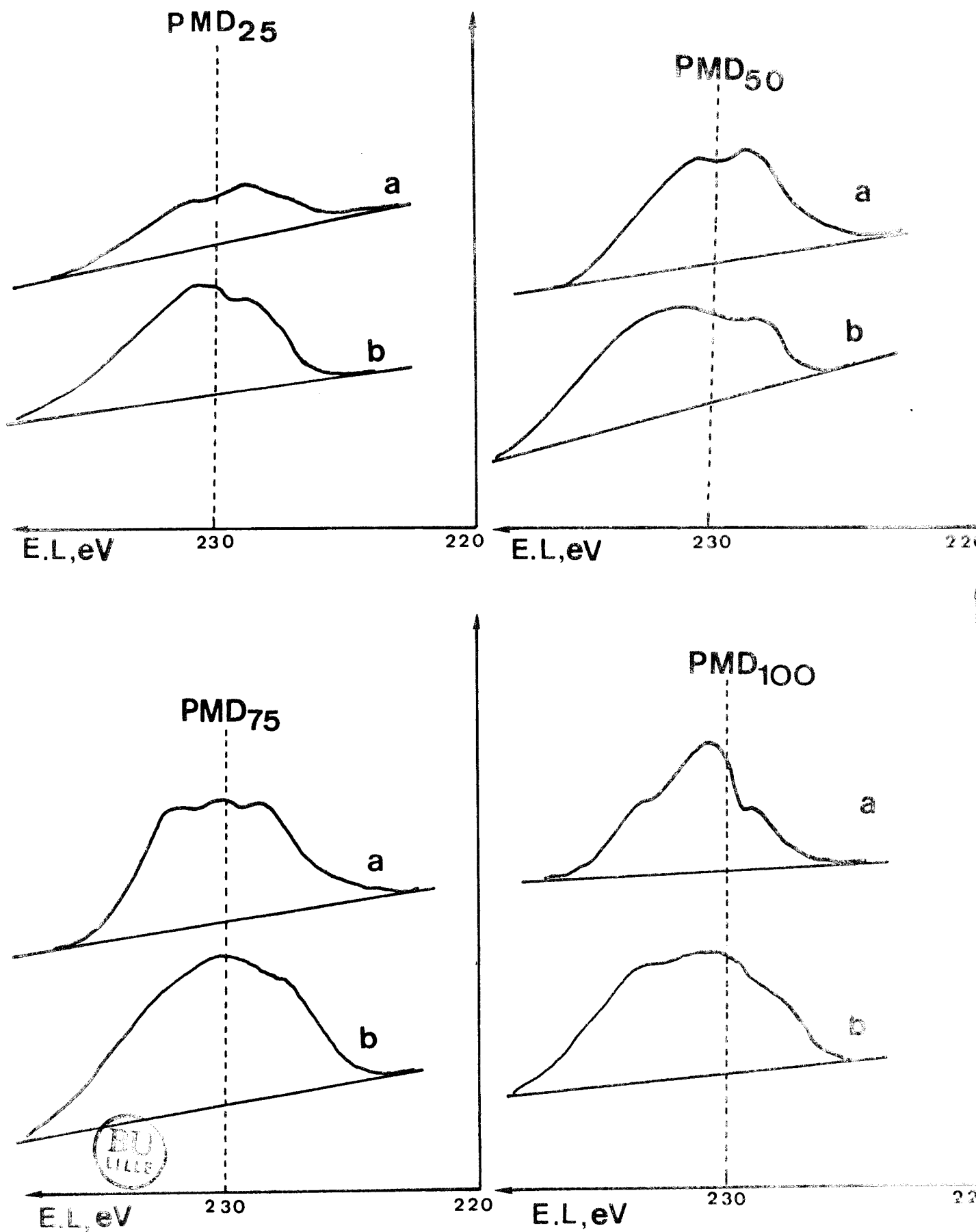


Figure 9 : Spectres E.S.C.A. :

Mo 3d 3 2-5 2. pour les catalyseurs PMD₂₅, PMD₅₀, PMD₇₅ et PMD₁₀₀ a) réduits à 400°C et b) réduits à 500°C.

pourrait se produire si la conductibilité entre particules de support était meilleure à plus faible température de prétraitement (par exemple, par suite d'une plus faible deshydroxylation, la présence de groupes OH pouvant éventuellement améliorer la conductibilité). Dans ces conditions, il faudrait également que Mo et Pt ne soient pas en bon contact électrique avec le support pour expliquer les valeurs d'énergies de liaison obtenues.

Le support semble d'ailleurs être différent après traitement sous hydrogène à 400°C qu'à 500 ou 700°C. En effet, le rapport I_{O1s}/I_{Si2p} n'est que d'environ 2,4-2,5 après traitement à 400°C tandis qu'il était proche de 3,6 après traitement à 500 ou 700°C (ces rapports correspondent respectivement à des valeurs de $(\frac{n_O}{n_{Si}})$ de 1,26-1,32 et 1,90).

Ceci semble mettre en évidence une modification du support à partir de 500°C environ. Ce phénomène sera étudié plus en détail à l'avenir. Il est difficile, pour l'instant, de préciser davantage.

En ce qui concerne le degré d'oxydation du molybdène, il semble ici, contrairement à ce qui a été observé avec les échantillons réduits à 500 et 700°C que le taux de réduction moyen du molybdène augmente avec la teneur en platine comme semblent le suggérer les résultats du tableau V.

Catalyseurs	PMD 100	PMD 75	PMD 50	PMD 25
Mo ⁰ /Mo _{total}	0,18	0,35	0,50	0,66

Tableau V

Il s'agit cependant d'estimations peu précises compte tenu de la teneur en molybdène et de l'allure complexe du massif Mo3d (fig 10). De plus, il est assez peu vraisemblable que pour PMD 50 et PMD 25, on atteigne après réduction à 400°C un meilleur degré de réduction qu'après traitement à 500°C. Les valeurs obtenues pour PMD 100 et PMD 75 sont sans doute plus précises, les maximums correspondant à Mo⁰ étant mieux définis. Dans ces conditions pour PMD 75, on obtient une réduction analogue à celle obtenue après traitement à 500°C.

I-2-2-2 Composition superficielle

Les rapports $I_{\text{Mo}3d}/I_{\text{Si}2p}$ des catalyseurs réduits à 400°C sont reportés sur la figure 7. Là encore, on observe une grande dispersion des points expérimentaux. On peut cependant remarquer que ces points se situent à proximité de la droite relative aux catalyseurs réduits à 700°C. La température de réduction n'a donc pas d'influence - ou a peu d'influence - sur la dispersion du molybdène.

De même les rapports $I_{\text{Pt}4f}/I_{\text{Si}2p}$ après réduction à 400°C se situent sensiblement (fig 8), compte tenu de l'importante erreur expérimentale, dans les mêmes secteurs qu'après réduction à 500 et 700°C.

En conclusion, il semble donc que la température de réduction joue assez peu sur la dispersion du molybdène et du platine pour un catalyseur donné. De plus, la dispersion du molybdène semble sensiblement la même pour tous les catalyseurs Pt-Mo.

Par contre, il semble que le rapport Pt/Mo , au contraire décroisse lorsque la teneur en molybdène augmente. Cette influence du molybdène sur la dispersion du platine peut être provoquée par une co-cristallisation de Pt et Mo dans les mêmes particules, la surface de ces particules étant enrichie en molybdène. Cette explication est possible étant donnée la grande solubilité de Mo dans Pt qui peut donner des solutions solides cubiques faces centrées jusqu'à 46% en Mo puis hexagonales jusqu'à 72% en Mo.

Il est cependant, toujours possible que la présence du molybdène provoque tout simplement un grossissement des tailles de particules qui conduirait à une diminution de la dispersion sans qu'il soit besoin d'invoquer un enrichissement de la surface en molybdène. Cependant, des analyses chimiques réalisées sur des catalyseurs réduits à 700°C et vraisemblablement accidentellement dissous incomplètement nous semblent en faveur de l'hypothèse d'un masquage du platine par le molybdène. Les résultats de ces analyses chimiques sont reportés dans le tableau VI avec ceux obtenus après dissolution correcte des échantillons. Chaque teneur correspond à la moyenne de deux mesures.

PMD	Catalyseurs non réduits		Catalyseurs réduits à 700°C			
	% Pt	% Mo	Mal dissous		Totalemment dissous	
x			% Pt	%Mo	% Pt	%Mo
0	2,61	0	2,15		3,04	
12,5	2,05	0,15	1,76	0,12	2,38	0,24
25	2,25	0,37	1,50	0,37	2,30	0,41
37,5	1,85	0,53	1,28	0,49	1,98	0,59
50	1,31	0,65	0,76	0,72	1,32	0,78
62,5	1,12	0,82	0,65	0,90	1,01	0,97
75	0,72	1,02	0,29-0,48	1,08	0,72	1,12
87,5	0,38	1,16	0,26	1,28	0,43	1,30
100		1,50		0,89		1,01

Tableau VI



Si l'on compare les résultats des analyses chimiques des catalyseurs non réduits et réduits à 700°C et totalement dissous, on voit que généralement on trouve des valeurs légèrement supérieures à la fois pour %Pt et %Mo pour la deuxième série d'analyses, ce qui est tout à fait normal puisque le catalyseur perd du poids au cours de la réduction (décomposition des précurseurs et perte d'eau). Par contre pour les catalyseurs réduits à 700°C et (sans doute) incomplètement dissous, les teneurs en Mo sont sensiblement les mêmes que pour les catalyseurs réduits -ou légèrement supérieures- tandis que les pourcentages en platine sont systématiquement nettement inférieurs. Ceci semblerait indiquer que le platine se dissout moins facilement que le molybdène. Ce qui s'expliquerait facilement si la surface du platine

est partiellement couverte de molybdène.

Remarquons que la nature du molybdène masquant le platine n'est pas définie. Ce peut être du molybdène métal qui a cocrystallisé avec le platine comme on vient de le suggérer, mais ce peut être également un oxyde de molybdène qui a migré à la surface des particules de platine ou des particules mixtes de métal.

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES DE CHIMISORPTION DES PLATINE-MOLYBDENE
VIS A VIS DE L'HYDROGENE ET DE L'OXYGENE

--0000000--

Pour caractériser la surface de nos catalyseurs bimétalliques Pt-Mo, nous avons étudié la chimisorption de l'hydrogène à température ambiante comme on le fait classiquement pour les métaux.

D'autre part, si le platine est facilement réduit par l'hydrogène, il n'en est pas de même pour le molybdène. Il est donc nécessaire de caractériser le degré d'oxydation du molybdène. Pour ce, outre les expériences ESCA reportées au chapitre précédent, nous avons, après réduction des catalyseurs à la température choisie puis dégazage à 400°C, réoxydé le catalyseur à 300°C sous oxygène.

II-1 CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE A TEMPERATURE AMBIANTE

II-1-1 Catalyseurs réduits à 500°C

Les échantillons (environ 0,5 g) ont été pendant 7 heures réduits in situ sous flux d'hydrogène, ils ont ensuite été dégazés à 400°C pendant environ 12 heures sous une pression résiduelle au niveau de l'échantillon de l'ordre de 10^{-3} Torr (pression lue à la gauge 10^{-5} Torr). On trace une isotherme d'adsorption dans une gamme de pressions d'hydrogène comprise entre 50 et 250 Torr et on a choisi de caractériser la capacité de chimisorption d'hydrogène du catalyseur par extrapolation de la partie pseudo-linéaire de l'isotherme (fig 9).

On a reporté les résultats dans le tableau VII .

PH_2 , $\mu\text{moles} \cdot \text{g}^{-1} \text{cat.}$

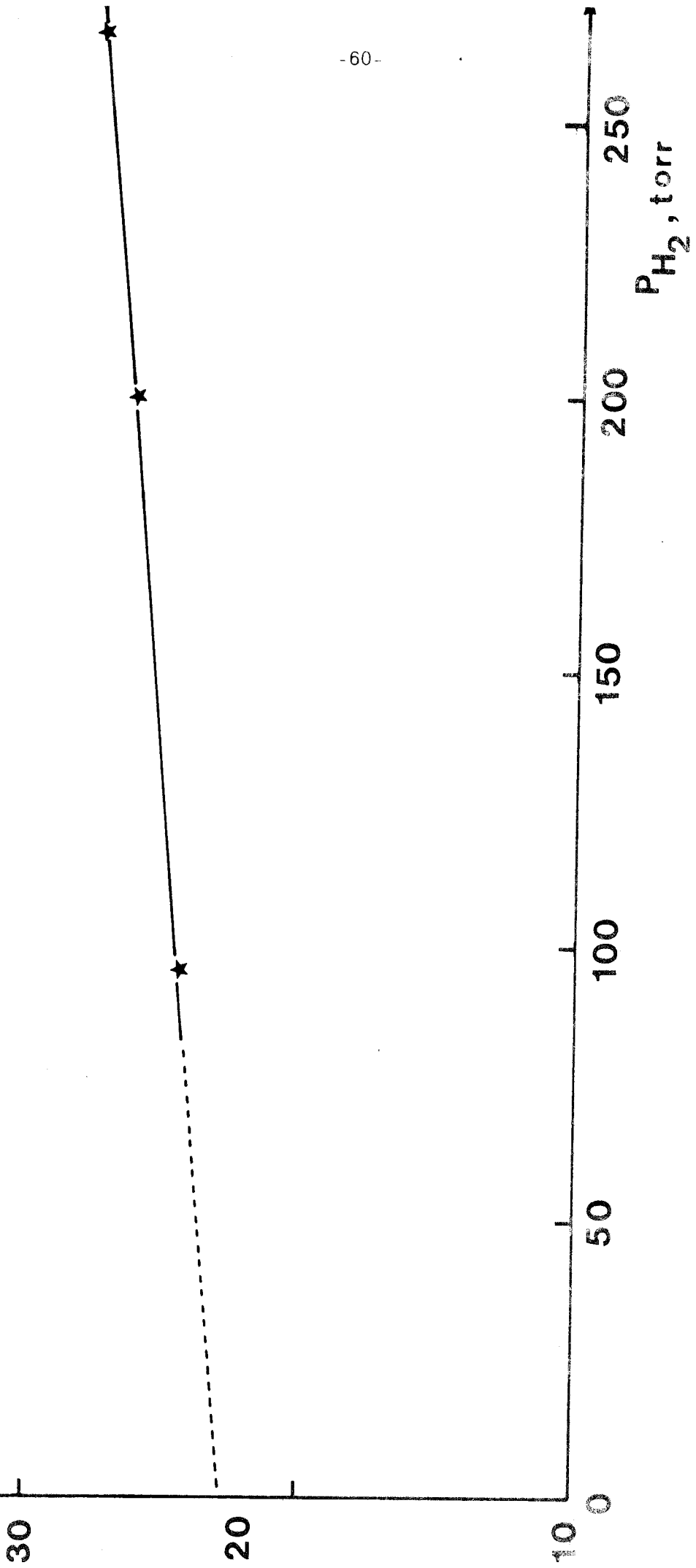


Figure 9 : Isotherme de Chimisorption de l'Hydrogène à température ambiante, Pd_{25} réduit à 500°C

Catalyseurs	Composition		HC	H/Pt	OC ₃₀₀	HT
	$\mu\text{molPt/g}$	$\mu\text{molMo/g}$	$\mu\text{mol/g}$		$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$
PMD 0	147		42,4	0,58		
PMD 12	118	19	32,3	0,54	53,0	123,7
PMD 25	109	42	24,2-22,9	0,44-0,42	64,0	117,0
PMD 37	94,6	55	14,4	0,30		
PMD 45	71	58	9,5	0,27	67,0	80,0
PMD 55	68	82	5,0	0,15	80,0	43,3
PMD 62	49	96	2,8	0,11	76,4	29,7
PMD75	36	118	2,2	0,12	89,6	13,7
PMD 87	14,3 16,4	104	1,1	0,15	103,8	-
PMD 100		177	0	-	139 140*	0

* oxydation à 500°C

Tableau VII

Il est curieux de remarquer que l'hydrogène ne s'adsorbe pas sur le molybdène dans le catalyseur PMD 100, et ceci malgré la présence d'une quantité importante de molybdène à l'état métallique comme l'ont indiqué les spectres ESCA. Il est pourtant connu que l'hydrogène peut s'adsorber sur des films de molybdène (67). Sans doute, la présence de molybdène non réduit est-elle la cause de ce manque d'adsorption de l'hydrogène sur le molybdène. Une telle hypothèse a été émise par CHARCOSSET et al pour expliquer que l'hydrogène ne s'adsorbait pas sur le rhénium à température ambiante. Si l'on admet que dans les catalyseurs bimétalliques le molybdène n'adsorbe pas non



plus l'hydrogène, on peut calculer le rapport H/Pt du nombre d'atomes de l'hydrogène chimisorbé au nombre total d'atomes de platine. La troisième colonne du tableau VII montre que ce rapport H/Pt décroît lorsque la teneur en molybdène augmente. Cette décroissance est sensiblement linéaire (fig 10) jusqu'à environ un rapport %Mo/Mo+Pt égal à 55%, puis le rapport H/Pt semble rester constant et égal à 0,15 environ. Ces variations du rapport H/Pt peuvent avoir plusieurs causes :

- un grossissement des particules contenant le platine lorsque l'on ajoute du molybdène,
- une modification de la structure électronique du platine par le molybdène,
- un enrichissement superficiel en molybdène qui masque le platine, cet enrichissement serait d'autant plus important qu'il y aurait plus de molybdène,
- l'adsorption de l'hydrogène nécessiterait la présence de sites d'adsorption composés de plusieurs atomes de platine voisins. La formation de particules mixtes comportant des atomes de platine et de molybdène en surface, aurait un effet de dilution des atomes de platine par ceux du molybdène et diminuerait la probabilité de trouver les n atomes de platine voisins nécessaires à l'adsorption de l'hydrogène.

GALLEZOT et al (42) écartent la première hypothèse, sur la base de leur étude par microscopie électronique, celle-ci ayant montré l'absence de frittage notable lors de l'addition de molybdène au platine sur zéolithe. Ils écartent également la seconde hypothèse car la capacité de chimisorption de l'oxyde de carbone diminue approximativement de la même façon que celle de l'hydrogène, alors qu'il serait logique d'attendre une sensibilité différente de l'adsorption de ces deux molécules à une modification électronique du platine. De plus, la thermodésorption de l'hydrogène est la même sur platine seul et sur platine-molybdène. Enfin, les spectres ESCA ont montré que l'énergie de liaison des électrons Pt4f_{7/2} ne varie pas avec la composition du catalyseur. GALLEZOT et al sont donc en faveur de la troisième hypothèse. Notre étude par ESCA reportée au chapitre précédent, semble également qualitativement en accord avec cette explication.

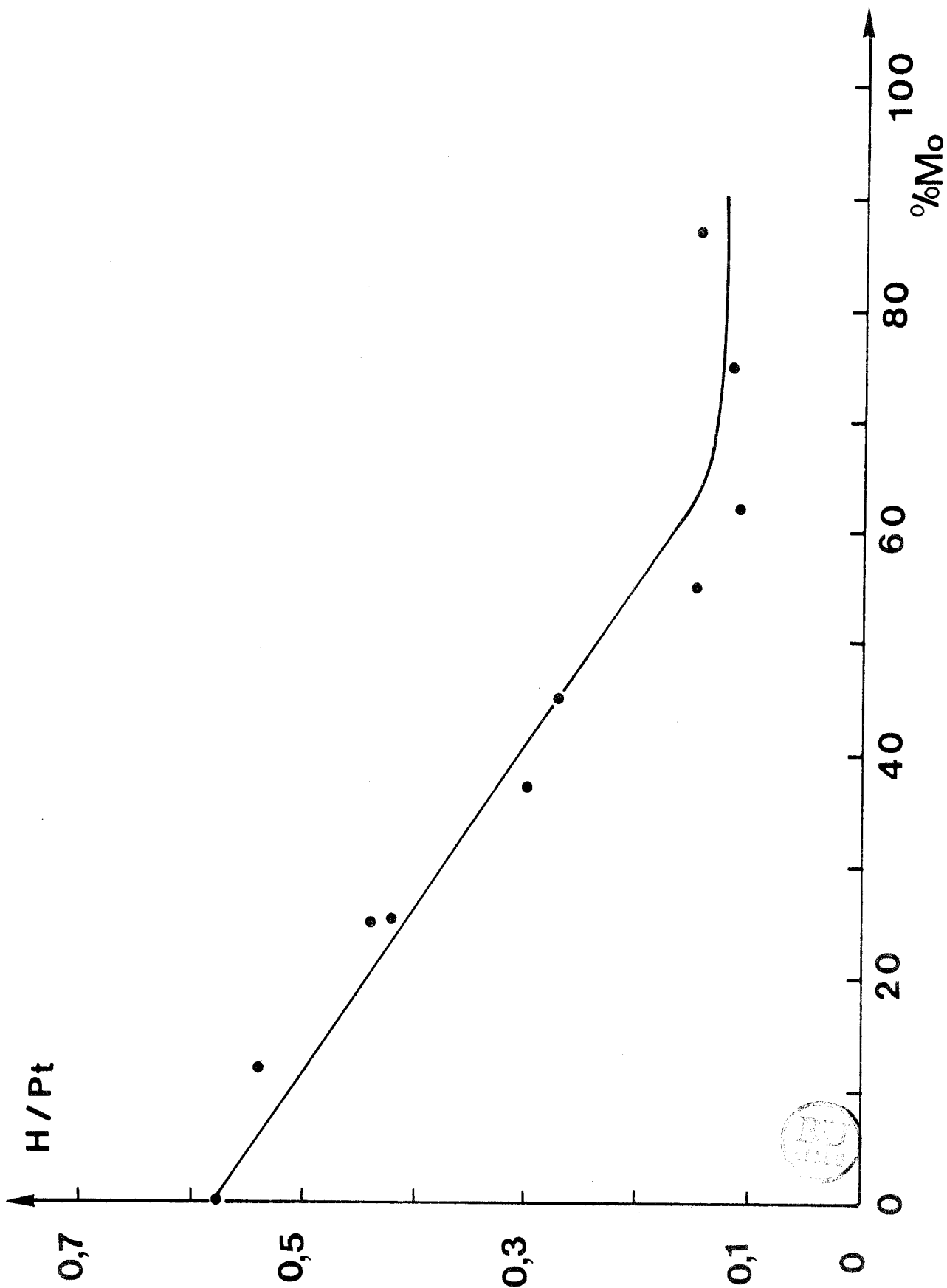


Figure 10 : Variation de H/Pt en fonction de la teneur en Mo pour les catalyseurs PMD réduits à 500°C.

A partir des résultats d'ESCA reportés sur la figure 8, nous avons essayé d'évaluer le rapport Pts/Pt, en tenant compte de la teneur en platine (a) qui correspondrait au rapport expérimental I_{Pt4f}/I_{Si2p} du catalyseur considéré, pour un rapport Pts/Pt = 0,59.

On calcule alors Pts/Pt par la relation :

$$\text{Pts/Pt} = \frac{b}{a} \times 0,59$$

b étant la teneur en platine du catalyseur.

On a ainsi obtenu les valeurs suivantes :

Catalyseurs	(Pts/Pt) ESCA
PMD 25	0,45-0,56
PMD 50	0,32
PMD 75	0,18-0,26-0,59

Naturellement, compte tenue de l'incertitude sur les surfaces des signaux ESCA, il n'est pas question de comparer précisément les valeurs Pts/Pt obtenues ainsi aux rapports H/Pt. Cependant, on voit que si Pts/Pt diminue bien lorsque la teneur en molybdène croît, il semblerait que cette décroissance est moins forte que celle de H/Pt. Il est donc possible que l'adsorption de l'hydrogène se produise préférentiellement sur un ensemble de n atomes de platine voisins. Cette hypothèse semble d'ailleurs admise par de nombreux chercheurs. Elle est de plus en accord avec les résultats de thermodésorption de GALLEZOT qui montrent que la nature de sites d'adsorption ainsi que celle de l'hydrogène adsorbé ne sont pas influencées par la présence de molybdène. La dilution des atomes de platine par ceux du molybdène avec un enrichissement de la surface en ce deuxième élément permet donc d'expliquer la décroissance du rapport H/Pt jusqu'à 62% en molybdène environ. A des teneurs plus riches en molybdène, pour lesquelles H/Pt semble sensiblement constant, il est possible qu'une saturation de la phase mixte en molybdène intervienne, celle-ci gardant une composition constante à partir d'une certaine teneur en molybdène. Il faut bien remarquer que la teneur de cette phase mixte est sans doute inférieure à 55% en molybdène, une partie du molybdène étant vraisemblablement sans interaction avec le platine.

II-1-2 Catalyseurs réduits à 700°C

Les résultats sont reportés dans le tableau VIII. Ces résultats sont relatifs à une autre série de catalyseurs que ceux du tableau VII.

Catalyseurs	Composition		HC μmole/g	H/Pt	OC ₃₀₀ μmole/g
	μmole Pt/g	μmole Mo/g			
PMD 0	134	0	36,4	0,54	50,3
PMD 12	105	15	21,5	0,41	66,0
PMD 25	116	38	20,8	0,36	82,0
PMD 37	97	55	11,6	0,24	86,4
PMD 50	67	68	4,5	0,13	89,1
PMD 62	57	85	2,74	0,096	110,2
PMD 75	37	107	0,94	0,051	119,1
PMD 87	21	133	0,5	0,05	147,2
PMD 100	-	106	0	-	102,9

TABLEAU VIII

Sur la figure 11, où l'on a porté les variations de H/Pt en fonction de la composition des catalyseurs (rapport molaire %Mo/Mo+Pt) on observe d'abord pour les catalyseurs réduits à 700°C comme pour ceux réduits à 500°C une décroissance linéaire de H/Pt lorsque la teneur relative en molybdène augmente, puis le rapport semble se stabiliser, cette fois aux environs de 0,05 à partir d'environ 62% en molybdène. Les mêmes phénomènes que précédemment peuvent

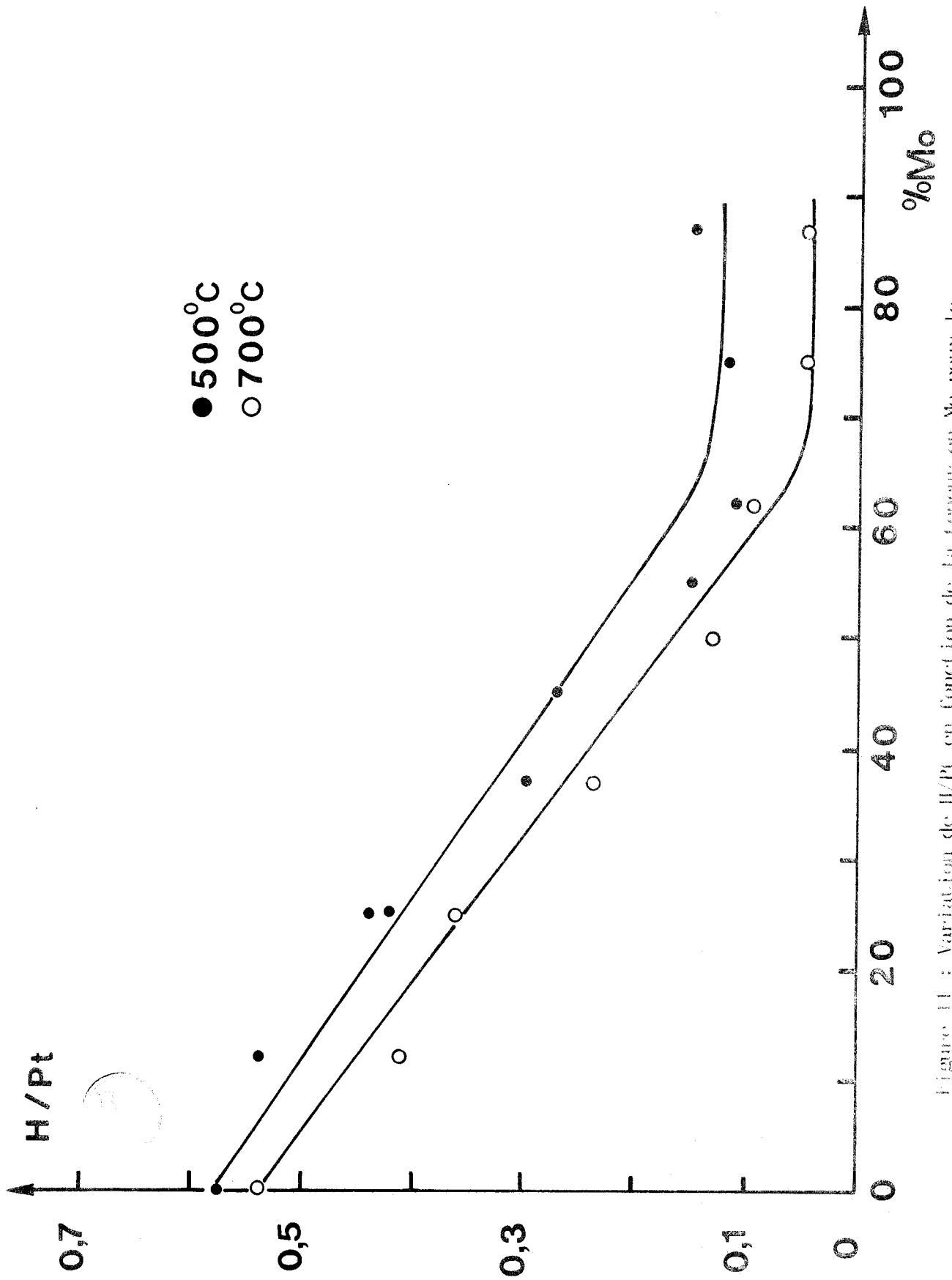


Figure 11 : Variation de H/Pt en fonction de la teneur en Mo pour les catalyseurs PMD réduits à 700 et 500°C.

naturellement rendre compte de l'allure de la courbe. Si l'on compare les données des tableaux VII et VIII relatives aux catalyseurs réduits à 500°C et 700°C, on constate que le rapport H/Pt est systématiquement plus faible pour les catalyseurs réduits à 700°C que pour les catalyseurs réduits à 500°C de composition voisine. Cet écart semble significatif. De plus, la valeur limite de H/Pt pour les fortes teneurs relatives en molybdène est plus basse que pour la série de catalyseurs réduits à 500°C. Evidemment, l'incertitude sur ces mesures est grande si l'on considère que la quantité chimisorbée par gramme de catalyseur est très faible (de 0,5 à 1 $\mu\text{mol/g}$ de catalyseur). Cependant, si elle est significative, cette différence peut s'expliquer par un masquage du platine par le molybdène plus important à 700°C qu'à 500°C.

N.B. Il faut signaler ici un phénomène curieux que nous ne sommes pas parvenus à expliquer. La mesure de la chimisorption de l'hydrogène sur PMD 0 (platine seul) réduit à 700°C est très irreproductible : 3 valeurs successives ont donné : 36,4 , 10,55 , 10,46 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ de catalyseur sans que nous ayons pu détecter la cause de cette variation dans les mesures. Un tel manque de reproductibilité ne s'est pas manifesté pour PMD_x avec $x > 0$.

II-1-3 Catalyseurs réduits à 400°C

Les catalyseurs de la même série qu'au paragraphe précédent (II-1-2) ont subi une réduction à 400°C (tableau IX).

Il faut remarquer d'abord que jusqu'à PMD 50, le rapport H/Pt pour ces catalyseurs réduits à 400°C est nettement plus élevé que lorsqu'ils ont été réduits à 500°C. A partir de PMD 62, on retrouve des valeurs analogues pour les deux températures de réduction.

La raison pour laquelle le rapport H/Pt est nettement plus élevée après réduction à 400°C n'est pas claire. Cette valeur plus élevée est-elle associée à une meilleure dispersion du platine (Pts/Pt) ? Les résultats de l'ESCA ne semblent pas montrer nettement un tel phénomène. En fait, on l'a vu, les points relatifs aux catalyseurs réduits à 400°C ne sont généralement pas très éloignés de ceux relatifs aux autres températures de réduction (fig 8). Naturellement

les rapports IPt4f/ISi2p concernent plusieurs couches atomiques, il n'est pas impossible que la surface soit moins enrichie en molybdène après réduction à 400°C tandis que les premières sous-couches seraient au contraire davantage enrichies.

Catalyseurs	Composition		HC μmol/g	H/Pt	OC 300 μmol/g
	μmolPt/g	μmolMo/g			
PMD 0	142	0	55,9	0,79	48,6
PMD 12	105	15	31,4	0,60	45,4
PMD 25	116	38	30,4	0,52	66,9
PMD 37	97	55	23,3	0,48	71,4
PMD 50	67	68	6,9	0,20	80,3
PMD 62	57	85	3,9	0,15	84,7
PMD 75	37	107	1,4	0,08	84,4
PMD 87	21	133	1,25	0,12	91,2
PMD 100	0	111	0	-	84,7



Tableau IX

II-2 CONSOMMATION D'OXYGENE A 300°C

S'il est bien connu, et ceci a été confirmé par ESCA, qu'après réduction à 400 ou 500°C, le platine est complètement réduit à l'état métallique, il est à peu près certain que le molybdène, surtout déposé sur support, ne l'est pas (73,75). L'ESCA nous a permis de constater la présence de divers états d'oxydation du molybdène, mais ne peut

pas permettre un calcul précis du degré moyen d'oxydation de celui-ci. C'est pourquoi nous avons essayé de déterminer le degré d'oxydation x dans Mo^{+x} par réoxydation des catalyseurs dans l'oxygène à 300°C. YERMAKOV (76) a montré qu'il réoxydait ses catalyseurs au molybdène en Mo^{VI} dans l'oxygène à 500°C. Cependant dans le cas de nos catalyseurs Pt-Mo, il faudra s'attendre à une participation du platine à la prise d'oxygène. A 500°C, on aurait pu craindre un éventuel frittage du platine, c'est pourquoi nous avons essayé de travailler à température inférieure, vers 300°C. Auparavant nous avons vérifié que 300°C est une température suffisante pour réoxyder Mo en MoO_3 : la 5ème colonne du tableau VII (page) montre que PMD 100 adsorbe 140 $\mu mol.O_2$ par gramme de catalyseur à 500°C et 139 à 300°C. Par conséquent 300°C semble une température suffisamment élevée pour former Mo^{+6} . L'ESCA nous a d'ailleurs confirmé ce résultat. Nous avons donc réoxydé à 300°C les catalyseurs préalablement réduits à la température choisie et dégazés à 400°C pour éliminer toute trace d'hydrogène. Les résultats ont été reportés dans les tableaux VII, VIII et IX.

Comme on l'a dit précédemment, pour calculer la quantité d'oxygène qui a servi à oxyder le molybdène, il faudra soustraire de OC_{300} la part qui a été consommée par le platine.

Dans ce qui suit nous avons supposé que le platine se comportait vis-à-vis de l'oxygène à 300°C de la même façon dans les PMD_x ($x > 0$) que lorsqu'il est seul sur le support et nous avons calculé la quantité d'oxygène consommée par le molybdène ainsi que le degré moyen d'oxydation correspondant (x ou y) dans deux hypothèses : nous avons supposé successivement que les rapports OC_{Pt}/HC et OC_{Pt}/Pt_{total} étaient constants.

Les résultats relatifs aux catalyseurs réduits à 400, 500 et 700°C sont rassemblés dans le tableau X. Le degré moyen d'oxydation du molybdène a été calculé d'après l'équation (1) :



TEMPERATURE DE REDUCTION													
CATALYSEURS	400°C				500°C				700°C				
	OC ₁	x	OC ₂	y	OC ₁	x	OC ₂	y	OC ₁	x	OC ₂	y	
PMD 12	9,5	3,5	5,2	4,6	15,2	2,8	12,6	3,2	36,3		24,2	2,0*	
PMD 25	48,5	0,9	27,2	3,1	36,4	2,5	26,7	3,4	53,3	0,4	42,3	1,5-2*	
PMD 37	44,1	2,8	38,2	3,2	55,9	2,1	42,7	3,0	70,4	0,9	53,2	2,1	
PMD 45					55,9	2,1	42,7	3,0					
PMD 50	72,2	1,75	57,4	2,6					82,9	1,12	66,2	2,1	
PMD 55					74,1	2,4	56,7	3,2					
PMD 62					73,1	2,9	59,6	3,5	106,4	1,0	90,7	1,7	
PMD 75	82,8	2,9	71,7	3,3	87,0	3,0	77,3	3,4	117,8	1,6	106,4	2,0	
PMD 87	92,7	3,2	87,0	3,4	102,5	2,0	98,7	2,2	146,5	1,6	140,0	1,8	
						2,6	97,5	2,8*					
PMD 100	84,7	3,8	84,7	3,8	139	2,8	139	2,8	102,9	2,1	102,9	2,1	

TABLEAU X

OC₁ = quantité d'oxygène (en $\mu\text{mol/g}$ catalyseur) utilisé pour l'oxydation du molybdène en supposant $\text{OC}_{\text{Pt}}/\text{H}_\text{C}$ constant

OC₂ = quantité d'oxygène (en $\mu\text{mol/g}$ catalyseur) utilisé pour l'oxydation du molybdène en supposant $\text{OC}_{\text{Pt}}/\text{Pt}_{\text{total}}$ constant

x = degré d'oxydation moyen du molybdène calculé à partir de OC₁

y = degré d'oxydation moyen du molybdène calculé à partir de OC₂

* calculs effectués à partir des teneurs en métal des catalyseurs après réduction lorsque celles-ci diffèrent notablement de celles des catalyseurs non réduits.

Il faut d'abord signaler que la précision relative n'est pas la même dans toute la gamme de composition. En effet, pour les catalyseurs à forte teneur en platine la participation du molybdène à la prise d'oxygène (OC₁ ou OC₂) est faible et la précision sur le calcul de x ou de y est en principe moins bonne que pour les catalyseurs à plus forte teneur en molybdène.

D'une façon générale, en tenant compte de cette variation dans la précision des résultats (les résultats sur PMD 12 sont particulièrement incertains), il semble que si on calcule la contribution du platine à la chimisorption d'oxygène en admettant que le rapport OC_{Pt}/HC est constant, le degré moyen d'oxydation x du molybdène soit plus faible pour les fortes teneurs relatives au platine puis augmente lorsque la proportion de molybdène croît. Il faut quand même remarquer une variation assez aléatoire de x , d'abord en fonction de la composition des catalyseurs, ensuite en fonction de la température de réduction.

Au contraire, lorsqu'on suppose le rapport OC_{Pt}/Pt_{total} constant, on observe que les valeurs de y - degré moyen d'oxydation du molybdène - ainsi déterminées fluctuent beaucoup moins que celles de x , d'une part, et que, d'autre part, pour une température de réduction donnée y est constant aux erreurs expérimentales près quelle que soit la composition du catalyseur. Ce résultat est en bon accord avec les observations faites à partir de l'ESCA. Le degré moyen d'oxydation du molybdène est sensiblement le même pour les catalyseurs réduits à 400°C ($\bar{y} = 3,23$ en excluant PMD 12) et à 500°C ($\bar{y} = 3,17$) tandis qu'une réduction à 700°C conduit à un molybdène mieux réduit ($\bar{y} = 1,98$). Ces valeurs sont assez proches de celles estimées à partir des spectres ESCA de Mo3d.

L'hypothèse du rapport OC_{Pt}/Pt_{total} constant semble donc raisonnable. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour essayer de rendre compte de ce fait : ou bien l'oxydation du platine à 300°C est totale et a concerné tous les atomes de platine cependant dans ces conditions le rapport O/Pt égal à environ 0,68 ne correspond pas à une stœchiométrie bien définie, ou encore, en présence d'oxygène à 300°C, le molybdène qui recouvrait le platine, réoxydé en MoO_3 migre de la surface du platine en libérant celle-ci. Enfin, la présence en phase gazeuse d'oxygène qui forme des liaisons fortes avec le platine peut provoquer une modification de la composition superficielle rapprochant celle-ci de la composition massique.

II-3 TITRAGE PAR L'HYDROGENE DE L'OXYGENE CONSOMME A 300°C

Pour la série de catalyseurs réduits à 500°C, après la détermination de l'isotherme de consommation d'oxygène à 300°C et évacuation de l'oxygène, nous avons effectué un titrage par l'hydrogène à température ambiante. Les résultats sont rassemblés dans la 7ème colonne du tableau VII.

On voit d'abord qu'il n'existe aucun rapport constant (fig 12) entre HT et HC. Par conséquent, l'oxygène adsorbé sur les sites de chimisorption ne sont pas seuls en cause dans le titrage par l'hydrogène. Nous avons donc calculé la quantité d'hydrogène consommé en excès par rapport à l'hydrogène nécessaire au titrage de l'oxygène chimisorbé à 300°C sur les sites d'adsorption de l'hydrogène. Cet excès étant associé à la présence de molybdène, nous l'avons appelé HT_{Mo} (Tableau XI). Nous avons d'abord considéré que le rapport, OC_{300Pt}/HC était toujours égal à 1,17 (comme pour le catalyseur PMD O) quelle que soit la composition du catalyseur.

CATALYSEURS	a) HT_{Mo} molH ₂ /g cat	$\frac{HT_{Mo}}{Mo}$	b) HT'_{Mo}	$\frac{HT'_{Mo}}{Mo}$
PMD 12	15,8	0,83	11,75	0,62
PMD 25	36,2-40,5	0,86-0,96	19,2-20,5	0,46-0,49
PMD 45	48,3	0,83	22,6	0,39
PMD 55	26,6	0,32	-7,6	-0,09
PMD 62	20,3	0,21	-6,1	-0,06
PMD 75	6,35	0,054	-12,8	-0,11
PMD 100	0	0	0	0

TABLEAU XI

a) $HT_{Mo} = HT - 3,34 HC$

b) $HT'_{Mo} = HT - 2 \times OC_{300Pt} - HC$

Dans ces conditions, on peut voir que si HT_{Mo} est rapporté à 1 atome de molybdène : HT_{Mo}/Mo , on obtient une valeur constante jusqu'à environ 45% en molybdène puis le rapport décroît. Jusqu'à 45%

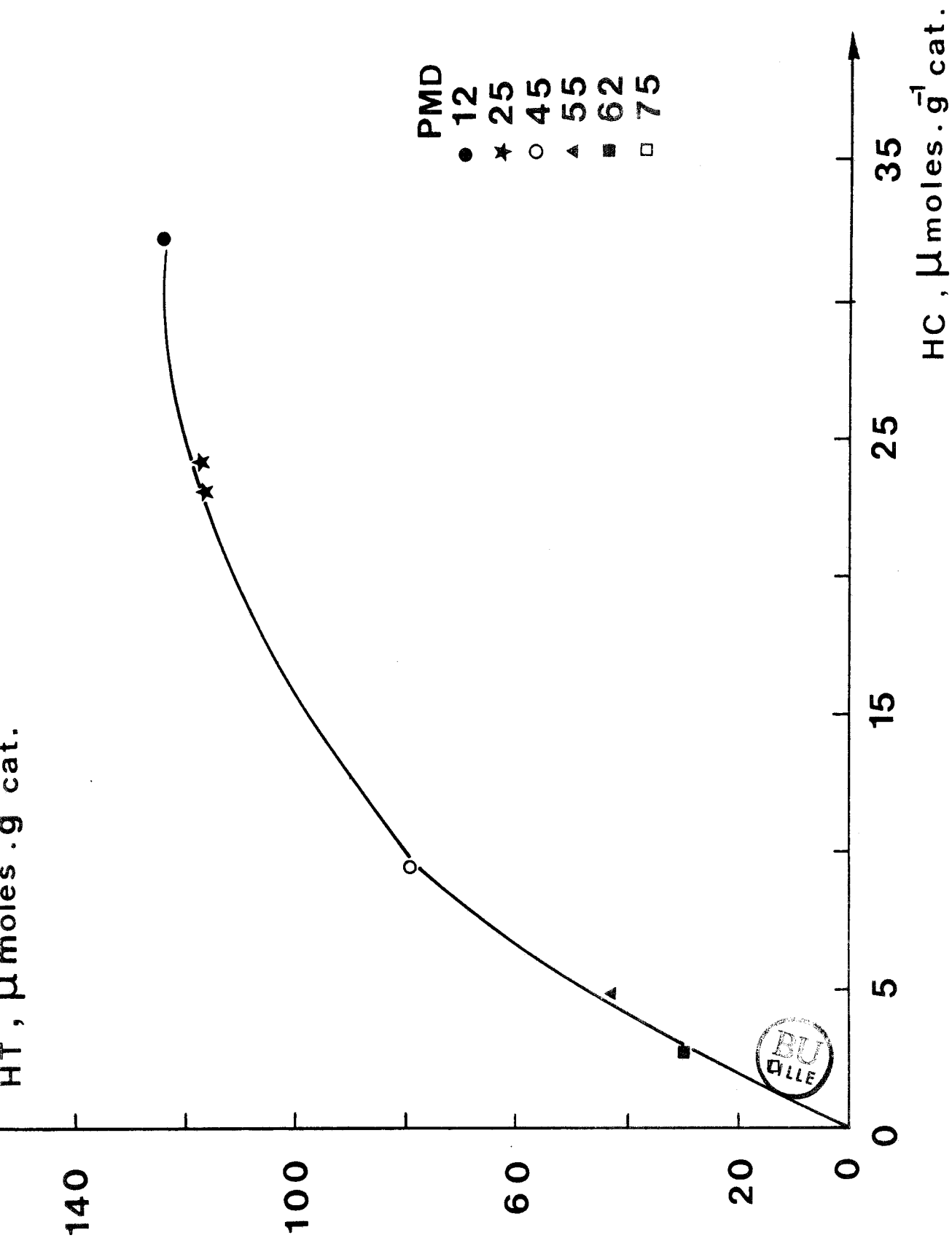


Figure 12 : Variation de HT en fonction de HC, pour les catalyseurs PMD réduits à 500°C.

en molybdène, si ces hypothèses sont exactes, un atome de molybdène serait associé à environ 1,6 atome d'hydrogène, valeur qui correspond à celles habituellement obtenues pour les bronzes de molybdène (1,6-1,7) par spill-over d'hydrogène en utilisant le système H₂/Pt (56). Le catalyseur PMD 55, sur la base de ces calculs, conduirait encore à la formation d'une proportion notable de bronze de molybdène, bien qu'ici apparemment, tout le molybdène ne serait pas inclus dans un bronze (environ 35%). Cependant, si dans le cas du PMD 25, L'ESCA montre clairement la formation d'un bronze (fig 2-courbe c), cette technique n'indique aucun changement du signal Mo3d après mise au contact avec l'hydrogène à température ambiante après oxydation à 300°C.

Si au contraire, on émet l'hypothèse que c'est le rapport OC_{300Pt}/Pt_{total} qui est constant (et égal à 0,337 comme pour PMD 0) quelle que soit la teneur relative en molybdène, on obtient les valeurs rassemblées dans la 4ème colonne du tableau XI pour la quantité d'hydrogène HT'_{Mo} emmagasiné par le molybdène. Les rapports HT'_{Mo}/Mo indiquent, que dans la mesure où ces hypothèses sont correctes, seuls les PMD 12, 25 et 45 conduiraient à la formation de bronze de molybdène. Naturellement les valeurs légèrement négatives seraient dues aux incertitudes dans les mesures, et doivent être considérées comme proches de zéro. Pour les catalyseurs à partir de PMD 55, la formation de bronze n'interviendrait pas ou serait négligeable. Ceci est en assez bon accord avec les spectres ESCA des PMD 25, 55, 75 et 100 après oxydation et mise au contact de l'hydrogène à température ambiante.

Il semble donc qu'en présence d'oxygène à 300°C, la quantité d'oxygène adsorbé sur le platine soit proportionnelle à la teneur nominale en platine quelle que soit la composition du catalyseur.

CONCLUSION DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

--oooOooo--

On peut résumer les principales conclusions de cette première partie :

1°) le platine est toujours complètement réduit en Pt^0 dans tous les catalyseurs, pour toutes les températures de réduction.

2°) Les énergies de liaison des électrons $\text{Pt}4f_{7/2}$ sont invariables dans la limite des incertitudes expérimentales indiquant ainsi que l'introduction de molybdène dans les catalyseurs n'apporte pas de modifications électroniques notables du platine. Cependant, les catalyseurs réduits à 400°C semblent présenter une anomalie par rapport aux autres échantillons.

3°) Le molybdène n'est jamais totalement réduit. Son degré moyen d'oxydation ne dépend pas de la teneur en platine, mais dépend de la température de réduction (environ 3 après réduction à 400°C ou 500°C et 2 après réduction à 700°C)

4°) Les rapports $I_{\text{Mo}3d}/I_{\text{Si}2p}$ sont sensiblement proportionnels à la teneur en molybdène. L'incertitude sur les mesures ne permet pas de dire avec certitude si la température de réduction a une influence sur la "dispersion" du molybdène.

5°) Par la variation des rapports $I_{\text{Pt}4f}/I_{\text{Si}2p}$ l'ESCA semble indiquer que la dispersion du platine (Pts/Pt) décroît lorsque la teneur en molybdène augmente et ceci quelle que soit la température de réduction. La diminution de la capacité de chimisorption de l'hydrogène ramenée à un atome de platine (H/Pt) est en bon accord qualitatif avec cette observation. Ces deux faits peuvent être bien expliqués par un enrichissement en molybdène des particules métalliques. Il est difficile de préciser le degré d'oxydation de ce molybdène en surface.

6°) Malgré cette diminution du rapport Pts/Pt , la quantité d'oxygène chimisorbée à 300°C semble bien proportionnelle à la quantité totale de platine pour tous les catalyseurs. En atmosphère d'oxygène, à cette température, il est donc possible que la dispersion

du platine devienne constante quelle que soit la composition du catalyseur.

Dans ces conditions, après exposition à l'hydrogène à température ambiante des catalyseurs réoxydés, seuls les catalyseurs ayant une teneur atomique relative en molybdène inférieure à 35%, conduisent à la formation de bronzes.

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES CATALYTIQUES

--0000000--

CHAPITRE III

PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES
Pt-Mo SUPPORTES SUR SILICE DANS DES REACTIONS TEST SIMPLES
APRES REDUCTION A 500°C

--oooOooo--

Nous avons étudié les activités catalytiques des Pt-Mo sur silice dans trois réactions modèles du réforming, qui avaient déjà servi à caractériser les catalyseurs bimétalliques Pt-Re :

- la déshydrogénation du cyclohexane
- l'hydrogénation du benzène
- l'hydrogénolyse du butane

Rappelons que les catalyseurs ont été réduits "in situ" avant chaque test catalytique sous flux d'hydrogène (≈ 5 l/h) à 500°C pendant 7 heures. Ils sont ensuite refroidis, toujours sous courant d'hydrogène, jusqu'à la température de la réaction à étudier.

III.1- DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE

Cette réaction a été effectuée à 270°C avec des pressions partielles d'hydrogène et de cyclohexane respectivement égales à 0,977 atm. et 0,023 atm. Ces conditions ont été choisies par MARECOT (78) dans son étude sur la sensibilité à la structure des catalyseurs Pt ou Ir/ Al_2O_3 de diverses réactions tests.

On a pris soin de travailler à des taux de transformation du cyclohexane très inférieurs à ceux correspondant à l'équilibre thermodynamique (voir Partie Expérimentale, page).

On a mesuré la vitesse de cette réaction sur tous les catalyseurs de la série de PMD_0 à PMD_{100} et on a exprimé l'activité des catalyseurs de trois façons :

- en moles/h/g de catalyseur : a_1
- en molécules/h/atome de métal total : a_2
- en molécules/h/site de chimisorption de l'hydrogène : a_3
- en molécules/h/atome de platine : a_4

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XII.

Catalyseurs	$\frac{\%Mo}{Mo+Pt}$	a_1 moles/h/gcata	a_2 molec/h/at.métal	a_3 molec/h/H _{ads}	a_4 molec/h/at.l
PMD ₀	0	$14,1 \times 10^{-2}$	959	1663	959
PMD ₁₂	13,9	$11,0 \times 10^{-2}$	803	1703	932
PMD ₂₅	27,8	$9,98 \times 10^{-2}$	661	2062-2179	916
PMD ₄₅	45	$6,39 \times 10^{-2}$	495-518	3363-3521	900-942
PMD ₅₀		$6,69 \times 10^{-2}$			
PMD ₅₅	54,7	$5,18 \times 10^{-2}$	399	5990	880
PMD ₆₂	66,2	$5,99 \times 10^{-2}$	323	8357	955
PMD ₇₅	76,6	$4,68 \times 10^{-2}$	181-190	6341-6636	775-811
PMD ₈₇	87,4	$2,79 \times 10^{-2}$	172-207	9318-11227	1433-1250
PMD ₁₀₀	100	$2,92 \times 10^{-2}$ $2,05 \times 10^{-2}$ $2,47 \times 10^{-2}$			1727-1506

T = 270°C

P_H = 0,977 atm.

P_{C₆H₁₂} = 0,023 atm.

TABLEAU XII : DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE SUR Pt-Mo/SiO₂

Dans la Figure 13 on a reporté les variations de l'activité a_2 (molécules/h/atome de métal) en fonction du pourcentage atomique relatif en molybdène. Les valeurs a_2 ont été préférées à celles a_1 pour représenter l'activité spécifique des catalyseurs, car la teneur atomique en métal varie légèrement d'un catalyseur à un autre. On peut voir que a_2 décroît sensiblement proportionnellement à la teneur en molybdène. Donc a_2 est proportionnel dans la limite des incertitudes expérimentales à la teneur en platine des catalyseurs bimétalliques. Ceci est confirmé par les valeurs des activités (a_4) exprimées en molécules de cyclohexane déshydrogénées par heure et atome de platine pratiquement constantes et voisines de 900 en moyenne. Naturellement, les valeurs de a_4 pour les catalyseurs à faible teneur en platine (PMD₇₅ et PMD₈₇) sont très imprécises, compte tenu de la forte erreur relative sur le pourcentage en platine.

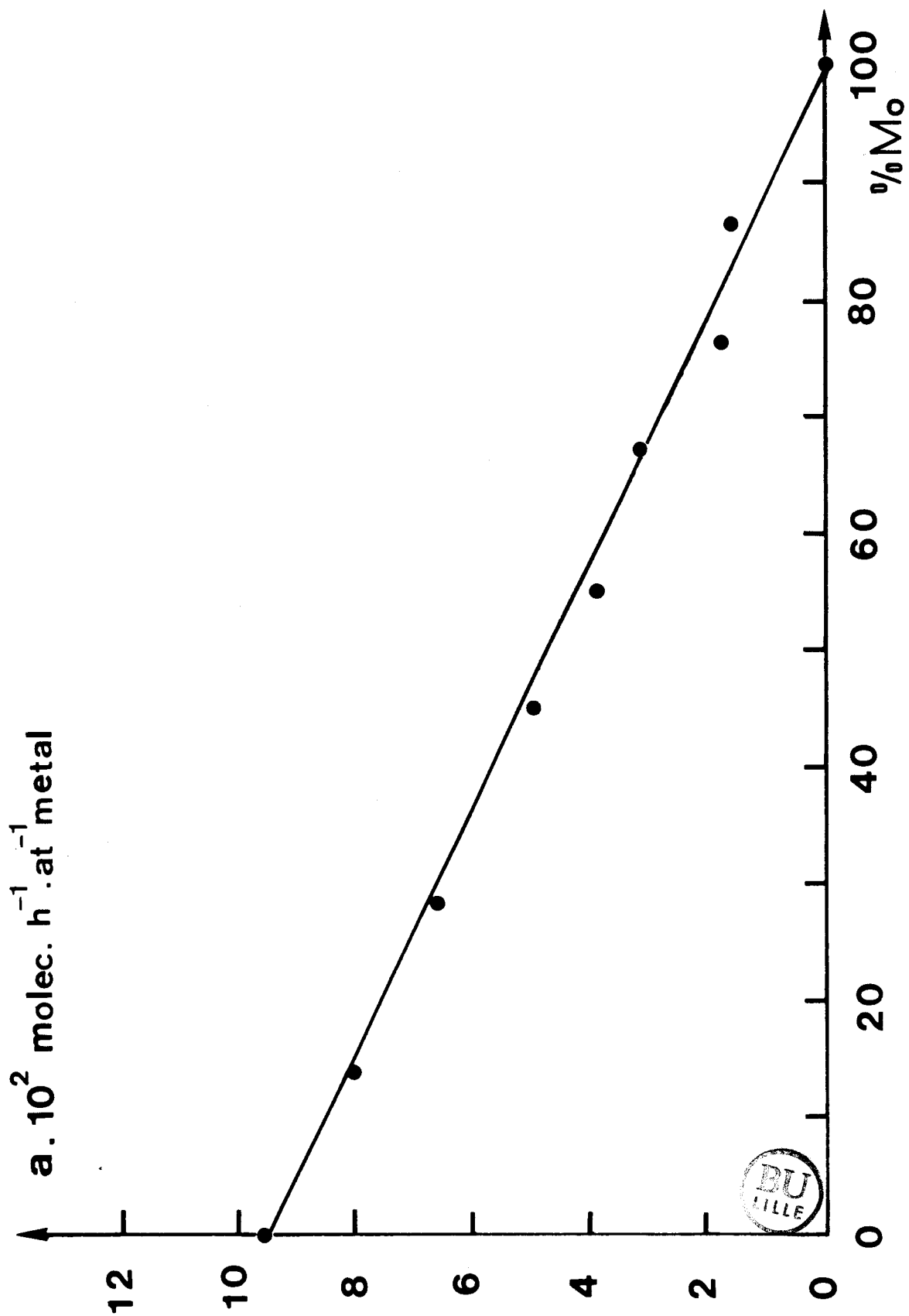


Figure 13 : Variation de l'activité dans la déshydrogénation du cyclohexane en fonction de la teneur en Mo.

En ce qui concerne la sélectivité dans cette réaction, le seul produit détecté dans nos conditions d'analyse a été le benzène.

III. 2 - HYDROGENATION DU BENZENE -

Les conditions de réaction sont :

- Température = 50°C
- Pression partielle d'hydrogène = 0,95 atm.
- Pression partielle de benzène = 0,05 atm.

Les expériences sont réalisées soit dans le réacteur à recirculation, soit dans le réacteur à flux, les deux montages conduisant à des résultats analogues dans la marge d'erreurs expérimentales. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XIII où les activités a_1 , a_2 , a_3 et a_4 ont la même définition que précédemment.

: CATALYSEURS :	a_1 moles/h/gcata	a_2 molec/h/at métal	a_3 molec/h/H _{ads}	a_4 molec/h/atPt
: PMD 0	: $4,95 \times 10^{-2}$: 336	: 584	: 336
: PMD 12	: $5,61 \times 10^{-2}$: 410	: 868	: 476
: PMD 12	: $5,61 \times 10^{-2}$: 410	: 868	: 476
: PMD 25	: $6,64 \times 10^{-2}$: 437	: 1450	: 608
: PMD 45	: $2,86 \times 10^{-2}$: 220	: 1505	: 401
: PMD 55	: $1,39 \times 10^{-2}$: 92	: 1390	: 204
: PMD 62	: $0,69 \times 10^{-2}$: 47	: 1232	: 142
: PMD 75	: $0,87 \times 10^{-2}$: 57	: 1977	: 240
: PMD 100	: ϵ	: ϵ	: ϵ	: ϵ

TABLEAU XIII : HYDROGENATION DU BENZENE SUR Pt-Mo/SiO₂

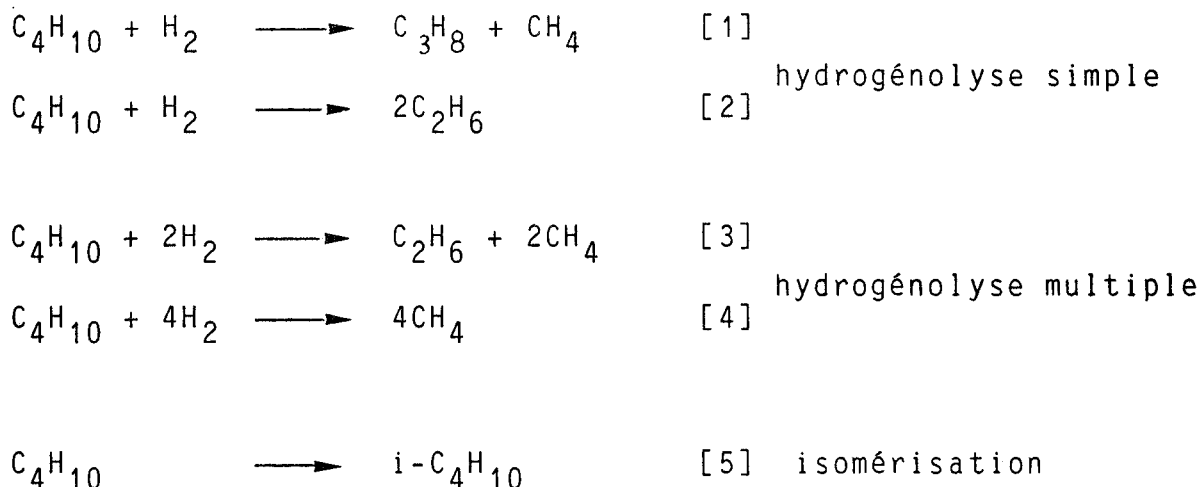
Dans la Figure 14, on a tracé la courbe de l'activité a_2 en molécules de benzène hydrogéné par heure et par atome de métal. Un faible phénomène de synergie se manifeste lorsqu'on ajoute du molybdène, avec la présence d'un maximum d'activité assez atténué aux environs de 25-30% en molybdène. Remarquons cependant que, à partir de 45% de molybdène, l'activité des catalyseurs bimétalliques est inférieure à la somme des contributions du platine d'une part et du molybdène d'autre part.

Un autre fait remarquable est mis en évidence dans le Tableau 13 : l'activité a_3 en molécules de benzène hydrogéné par heure et par site d'adsorption de l'hydrogène augmente de PMD_0 à PMD_{28} pour devenir sensiblement constante -toujours aux erreurs expérimentales près- pour des teneurs en molybdène supérieures à 28%.

III. 3 - HYDROGENOLYSE DU BUTANE -

III. 3.1 Activité

La réaction du n-butane avec l'hydrogène a été réalisée à 300°C avec une pression de butane et d'hydrogène de 0,1 et 0,9 atm. respectivement. L'hydrogénolyse du butane peut être schématisée par des réactions suivantes :



- Les réactions [1] et [2] sont les résultats d'une "hydrogénolyse simple", coupure initiale d'une seule liaison carbone-carbone en bout de chaîne (réaction [1]) ou en milieu de chaîne (réaction [2]), pendant le séjour de la molécule d'hydrocarbure sur le solide.

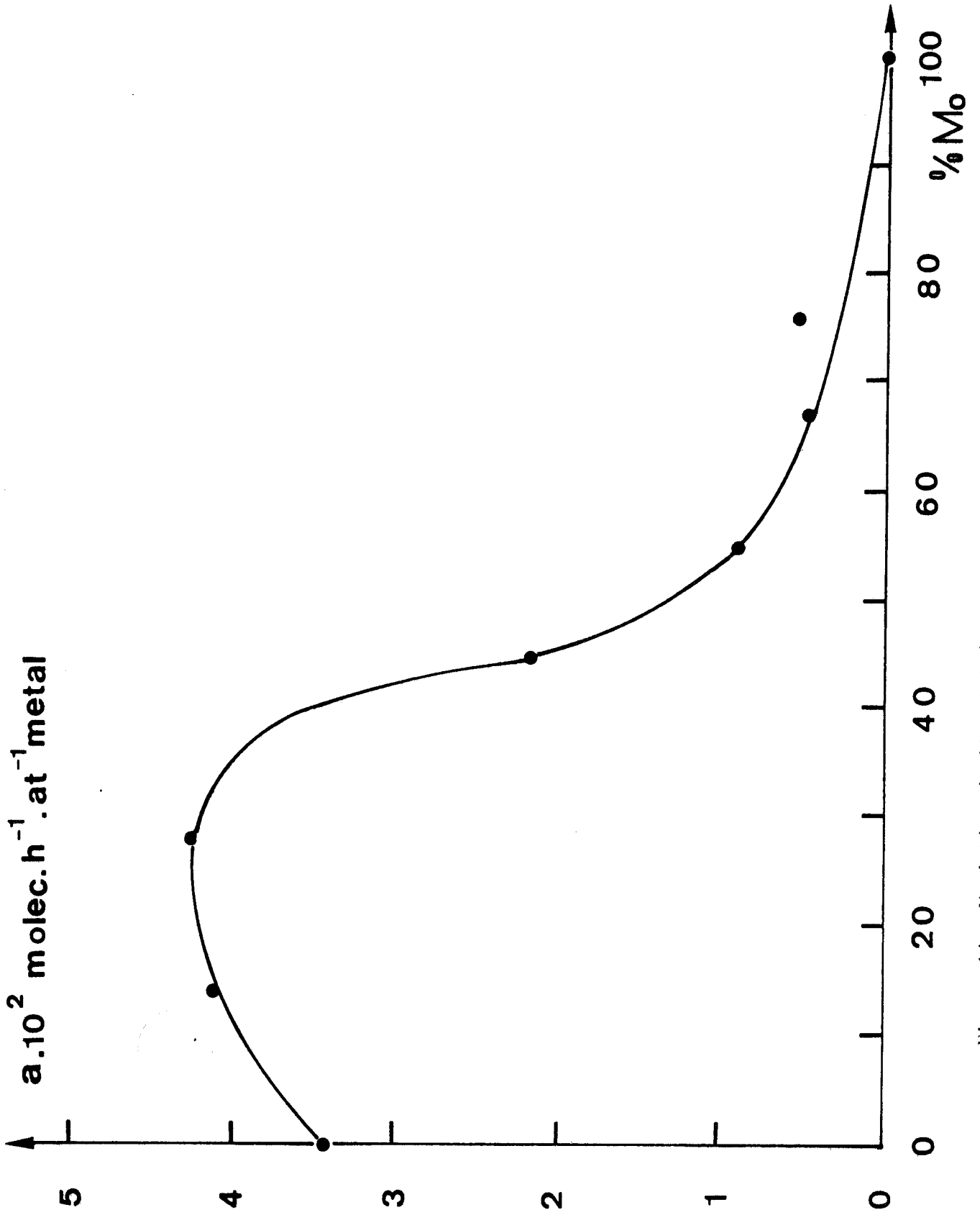


Figure 14 : Variation de l'activité dans l'hydrogénation du benzène en fonction de la teneur en Mo.

- Les réactions [3] et [4] par contre, sont les résultats d'une "hydrogénolyse multiple", par coupure de plusieurs liaisons carbone-carbone, avant désorption des produits primaires d'hydrogénolyse.

- Finalement, il peut aussi se produire une réaction d'isomérisation [5].

Les activités globales pour la transformation du butane sont reportées dans le Tableau XIV.]

Catalyseurs	a_1 mol/h/gcata	a_2 molec/h/at.métal	a_3 molec/h/ $H_{ads.}$	a_4 molec/h/g/Pt	E kcal/mole
PMD ₀	$0,74 \times 10^{-3}$	5,03	8,7	5,03	27
PMD ₁₂	$4,73 \times 10^{-3}$	35	73,2	40,1	34
	$4,38 \times 10^{-3}$	32,4	67,8	37,1	
PMD ₂₅	$17,0 \times 10^{-3}$	113	321,1	156	31
	$17,4 \times 10^{-3}$	115,7	330	159,6	
PDM ₄₅	$12,6 \times 10^{-3}$	97,4	663	177,5	33
PMD ₅₁	$9,28 \times 10^{-3}$	65,6		135,3	
	$10,35 \times 10^{-3}$	73,1		150,9	
PMD ₅₅	$6,23 \times 10^{-3}$	36	623	91,6	34
PMD ₆₂	$3,4 \times 10^{-3}$	23,4	607	69,4	35
PMD ₇₅	$2,67 \times 10^{-3}$	17,3	607	74,2	35
PMD ₈₇	$1,39 \times 10^{-3}$	11,7	632	97,2-84,7	37
*PMD ₁₀₀	0,04	0,22			34

T = 300°C

$P_H = 0,9$ atm.

$P_{C_4H_{10}} = 0,1$ atm.

*T = 344°C



TABLEAU XIV : HYDROGENOLYSE DU BUTANE SUR Pt-Mo/SiO₂

La Figure 15, où on a reporté les variations de a_2 en molécules de butane transformées par heure et atome de métal en fonction de la teneur relative en molybdène (%Mo/Mo+Pt), met en évidence un important effet de synergie avec un maximum d'activité situé entre 30 et 40% en molybdène. Le rapport de l'activité maximum à celle du platine est d'environ 24. Ici, au contraire de ce qui a été observé pour l'hydrogénation du benzène, l'activité en hydrogénolyse du butane des bimétalliques est toujours supérieure à la somme des activités du platine et du molybdène présents dans le catalyseur. Des observations similaires ont été faites par TRI et GALLEZOT (43) pour cette même réaction sur Pt-Mo sur zéolithe à 320°C et avec un rapport $P_H/P_{C_4H_{10}} = 40$. Dans ce cas le maximum se situait aux environs de 50 à 60% en molybdène.

Pour le molybdène (PMD₁₀₀), il a été impossible d'obtenir un taux de transformation mesurable à 300°C. Pour ce catalyseur, il a été nécessaire de réaliser la réaction vers 340°C. A partir de cette température, on observe une augmentation du taux de conversion au cours de la réaction qui correspond à la carburation du molybdène (Figure 16). Ce phénomène avait déjà été signalé par SINFELT et Coll. (79) pour l'hydrogénolyse de l'éthane. C'est d'ailleurs cette publication qui a été en partie à l'origine de la série de travaux de l'équipe du Professeur BOUDART à l'université de Stanford (Californie) sur les carbures et nitrures de molybdène et de tungstène. Cependant, il faut noter que l'activité, reportée dans le Tableau XIV pour le catalyseur PMD₁₀₀, est bien représentative du molybdène non carburé puisqu'elle a été déterminée par extrapolation à temps de travail nul où le molybdène était encore dans son état initial.

Comme dans le cas de l'hydrogénation du benzène, l'activité a_3 en molécules de butane transformé par heure et par site de chimisorption de l'hydrogène augmente, cette fois de PMD₀ à PMD₄₅ pour devenir constante et égale à environ 630 en moyenne pour une teneur relative en molybdène comprise entre 28 et 45%. Nos résultats diffèrent sur ce point de ceux de GALLEZOT et al (43) qui trouvent que, dans leurs conditions opératoires, a_3 qu'ils ont appelé $N(Pt)$ augmente de façon continue lorsque le rapport Pt/Pt+Mo décroît. La valeur maximum obtenue pour le rapport Pt/Pt+Mo égal à 0,04 est voisine de 600 h⁻¹. Cependant, compte-tenu des différentes conditions opératoires, il est difficile de comparer leurs valeurs et les nôtres. Nous reviendrons dans la discussion sur les origines possibles de ces différences.

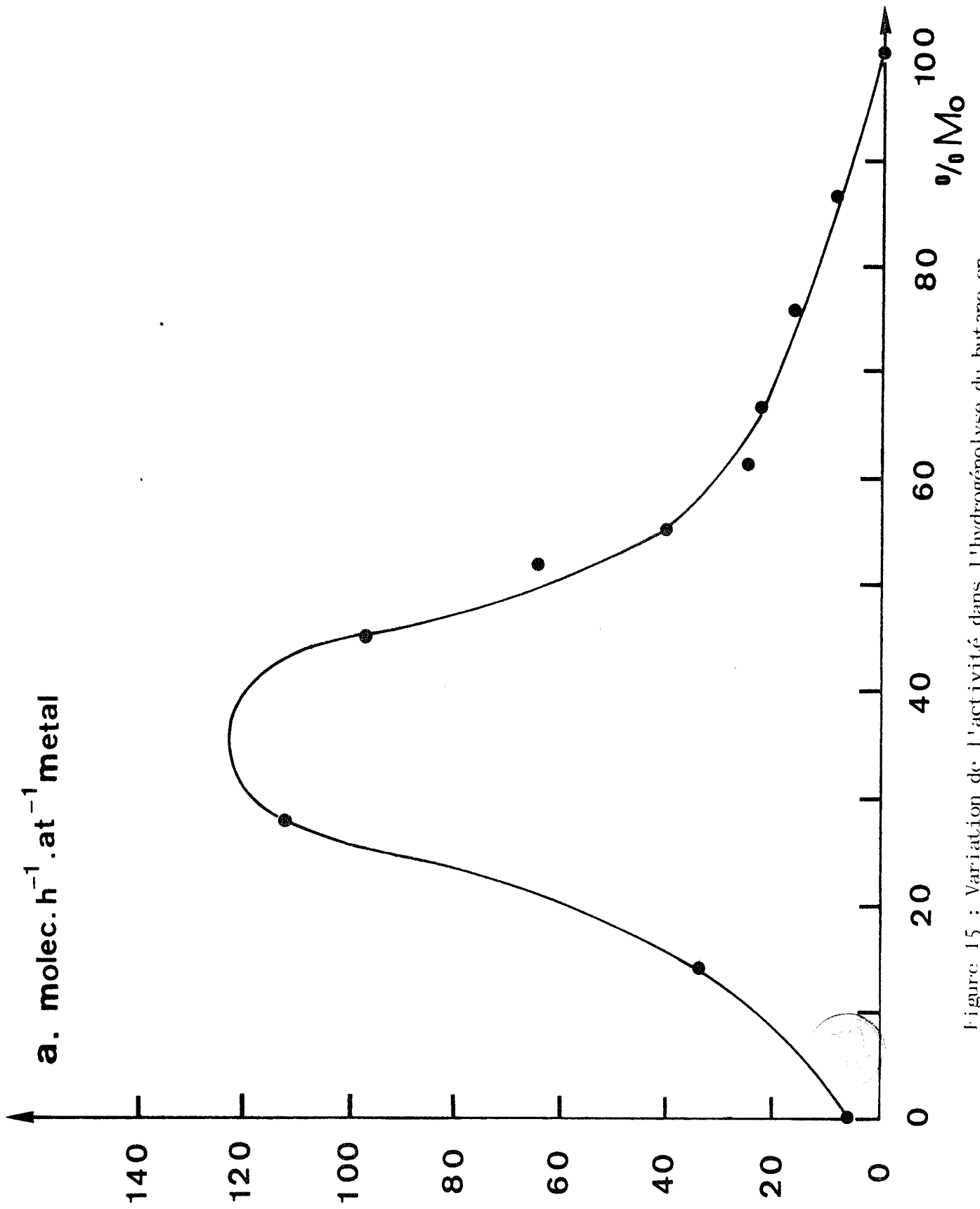


Figure 15 : Variation de l'activité dans l'hydrogénolyse du butane en fonction de la teneur en Mo.

Les énergies d'activation ont été déterminées dans des expériences en "créneaux" (voir Partie Expérimentale) et leurs valeurs figurent dans la dernière colonne du Tableau XIV. Il est clair que l'introduction de molybdène modifie notablement l'énergie d'activation de l'hydrogénolyse du butane puisqu'elle passe de 27 kcal/mole pour PMD_0 à 34 kcal/mole pour PMD_{12} . Cependant, l'énergie d'activation reste ensuite constante et égale à 34 ± 3 kcal/mole pour tous les bimétalliques Pt-Mo.

III. 3.2 Sélectivités

Pour caractériser nos catalyseurs dans les réactions entre le butane et l'hydrogène nous avons défini différentes sélectivités :

- Le rapport C_3/C_1 des nombres de moles de propane et de méthane dans les produits à faible conversion. En fait, dans certains cas, ce rapport a été déterminé à des conversions allant jusqu'à 15 ou 20%. Dans ces cas, le rapport C_3/C_1 ainsi déterminé est légèrement inférieur à sa valeur à faible conversion à cause de l'hydrogénolyse du propane formé qui entre en compétition avec le butane. Ce rapport C_3/C_1 chiffrera l'excès de méthane produit par rapport à la stoechiométrie de la réaction [1], donc l'importance des réactions [3] et [4] par rapport aux réactions [1] et [2].

- Le rapport V_2/V_1 de la vitesse d'hydrogénolyse de la liaison médiane (réaction [2]) à celle de l'hydrogénolyse des liaisons terminales (réaction [1]), qui donne une estimation de la sélectivité dans l'hydrogénolyse multiple. En fait, ce rapport est calculé par $\frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_3}$ où τ_1 , τ_2 et τ_3 sont les taux de transformation du butane respectivement en méthane, éthane et propane. Comme l'éthane et le méthane sont également formés dans les réactions [3] et [4], $\frac{\tau_2}{\tau_3 + \tau_1}$ ne représente pas exactement V_2/V_1 , mais il en est assez proche car l'hydrogénolyse multiple est peu importante et il en donne donc une assez bonne estimation.

- Enfin le rapport V_I/V_H des vitesses d'isomérisation (réaction [3]) et d'hydrogénolyse (réaction [1] à [4]).

Nous avons reporté les valeurs de ces différents rapports dans le Tableau XV, ainsi que les taux de conversion auxquels les mesures ont été effectuées.

CATALYSEURS	C_3/C_1	V_2/V_1	V_I/V_H	τ (%)
PMD 0	0,95	0,33	0,10	1,11
PMD 12	0,72	0,82	0,03	7,1(11,0)
PMD 25	0,67	0,83	0,02	8,7(17,0)
PMD 45	0,63	0,78	0,02	31,5
PMD 50	0,65	0,74	0,02	17,3(23,2)
PMD 55	0,66	0,78	0,02	9,35
PMD 62	0,67	0,75	0,02	5,1
PMD 75	0,62	0,69	0,02	6,68
PMD 87	0,68	0,82	0,02	3,47
*PMD 100	0,75	0,56	0,08	0,18

* T = 344°C

TABLEAU XV : SELECTIVITES DANS L'HYDROGENOLYSE DU BUTANE SUR Pt-Mo/SiO₂

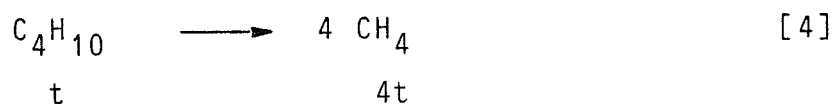
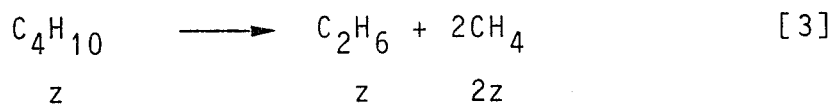
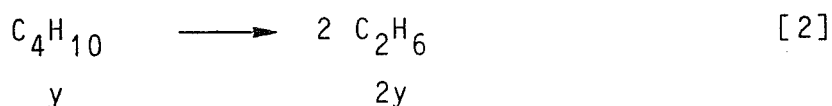
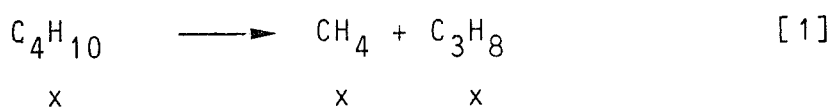
Ici encore on voit clairement que l'addition du molybdène au platine modifie fortement le catalyseur. Le rapport C_3/C_1 qui était proche de 1 sur platine (ce qui confirme un résultat bien connu (80), que l'hydrogénolyse multiple est peu importante sur ce métal) diminue nettement lorsqu'on introduit du molybdène. L'introduction de molybdène dans un catalyseur au

platine provoque donc une augmentation de l'hydrogénolyse multiple. Il faut ici noter un effet de synergie, également en sélectivité, puisque PMD_{100} même à température plus élevée (344°C) conduit à un rapport C_3/C_1 égal à 0,75 nettement supérieur à celui de tous les autres PMD_x avec $0 < x < 100$. Pour tous ces catalyseurs C_3/C_1 peut être considéré comme constant et égal à $0,67 \pm 0,05$.

De même, le rapport V_2/V_1 varie de 0,33 avec PMD_0 à $0,78 \pm 0,04$ pour les catalyseurs PMD_{12} à PMD_{87} , valeur différente de celle obtenue pour le PMD_{100} . Certes, dans ce dernier cas, la valeur $V_2/V_1 = 0,56$ a été calculée pour la réaction à 344°C , cependant la différence de température ne peut pas expliquer ces valeurs différentes car le rapport V_2/V_1 semble augmenter légèrement avec la température.

Pour revenir sur la différence entre les rapports V_2/V_1 pour les catalyseurs PMD_0 d'une part et PMD_x d'autre part, il faut rappeler qu'en fait c'est le rapport $\tau_2/\tau_1 + \tau_3$ qui est calculé et dans ce rapport intervient la contribution de l'hydrogénolyse multiple. Il est donc nécessaire d'examiner si l'augmentation de l'hydrogénolyse multiple dans les Pt-Mo n'est pas à l'origine de la modification du rapport V_2/V_1 .

Pour une mole de butane initiale nous appellerons x, y, z et t respectivement les fractions de mole de butane qui ont réagit selon les réactions [1], [2], [3] et [4] :



On peut alors exprimer τ_1 , τ_2 et τ_3 , les taux de conversion du butane en méthane, éthane en propane :

$$\tau_1 = \frac{x}{4} + \frac{z}{2} + t$$

$$\tau_2 = y + \frac{z}{2}$$

$$\tau_3 = \frac{3}{4} x$$

Donc :

$$\frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_3} = \frac{y + z/2}{x + \frac{z}{2} + t} \quad [6]$$

D'autre part :

$$C_3/C_1 = \frac{x}{x + 2z + 4t}$$

On peut donc évaluer $2z + 4t$:

$$\frac{2z + 4t}{x} = C_1/C_3 - 1 \approx 0,5$$

A partir de l'équation [6], on calcule :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{y}{x} = \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_3} \cdot \left(1 + \frac{z}{2x} + \frac{t}{x}\right) - \frac{z}{2x}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 0,78 \times 1,125 - \frac{z}{2x} = 0,88 - \frac{z}{2x}$$

Comme t peut au plus être nul, la limite supérieure de $z/2x$ sera 0,125 ; donc, dans tous les cas, V_2/V_1 sera supérieur à 0,75. On voit que l'on peut correctement estimer V_2/V_1 en calculant $\tau_2/(\tau_1 + \tau_3)$.

Enfin, le rapport V_1/V_H , relativement élevé sur le platine qui est bon catalyseur d'isomérisation (81,83), décroît très fortement avec l'addition du molybdène, mais reste ensuite constant pour tous les autres catalyseurs de la série. Remarquons que, si l'on considère la vitesse d'isomérisation proprement dite, V_i , celle-ci varie de façon analogue à celle de la réaction globale en passant par un maximum aux environs de 40%.

En résumé, l'introduction de molybdène dans un catalyseur Pt/SiO₂ modifie fortement la sélectivité de la réaction entre le butane et l'hydrogène :

- en augmentant l'importance de l'hydrogénolyse multiple
- en favorisant la rupture de la liaison C-C médiane
- en diminuant l'isomérisation relativement à l'hydrogénolyse.

La sélectivité des Pt-Mo est indépendante de la composition des catalyseurs bimétalliques.

GALLEZOT et al. (43) aboutissent à des conclusions qualitativement semblables en ce qui concerne l'isomérisation et l'hydrogénolyse simple. Cependant, dans leur cas, les rapports V_2/V_1 (appelés par ces auteurs N_2/N_1) semblent évoluer entre 0,50 et 0,74 (pour des conditions de réaction différentes des nôtres).

III. 4 - DISCUSSION -

On peut tout d'abord signaler l'analogie du comportement des systèmes Pt-Mo d'une part et Pt-Re et Pt-Ir d'autre part, dans les réactions test étudiées. Avec Pt-Re et Pt-Ir on avait observé des phénomènes de synergie pour les réactions d'hydrogénation du benzène et d'hydrogénolyse du butane, la synergie étant plus importante pour la seconde réaction (27). De plus, avec ces systèmes, la vitesse de déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane (Pt-Re (27)) et du cyclohexane (Pt-Ir (28)) diminuaient de façon monotone lorsque la teneur en Re ou en Ir augmentait. L'analogie entre les trois systèmes Pt-Mo, Pt-Re et Pt-Ir est donc nette.

L'évolution de la vitesse de déshydrogénation du cyclohexane (Figure 13), proportionnelle à la quantité de platine, peut s'expliquer par une dispersion constante du platine (Pt_s/Pt), quelle que soit la composition du catalyseur. Ceci peut sembler en contradiction avec les résultats de l'E.S.C.A. et de chimisorption d'hydrogène qui, au contraire, ont suggéré que le rapport Pt_s/Pt décroît lorsqu'on ajoute du molybdène, au moins jusqu'à environ 50% en atomes de molybdène. Mais il est possible que, s'il existe un enrichissement superficiel des particules mixtes en molybdène à température ambiante et sous vide ou sous hydrogène, cet enrichissement disparaisse dans les conditions de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane en présence

de l'atmosphère réactionnelle. Par exemple, il n'est pas exclu que le platine qui forme des liaisons fortes avec les hydrocarbures aromatiques, revienne en surface, en présence du benzène formé à 270°C, un phénomène analogue pourrait avoir lieu en présence d'oxygène à 300°C, ce qui expliquerait que, vraisemblablement, le rapport $OC_{Pt_{300}}/Pt$ est constant pour toute la série de catalyseurs Pt-Mo.

En ce qui concerne l'hydrogénation du benzène et l'hydrogénolyse du butane, on peut reprendre les différentes hypothèses qui ont été examinées à propos des Pt-Re (27) :

- a) Les catalyseurs bimétalliques peuvent agir selon un mécanisme bifonctionnel, une étape de la réaction se produisant sur le platine et une autre sur le molybdène.
- b) Les atomes de platine pourraient, dans les catalyseurs bimétalliques, être localisés dans certaines positions -par exemple les arêtes, les sommets ou certains plans cristallographiques- où ils auraient une meilleure activité. Nous avons appelé cet effet "un effet géométrique de 1ère espèce".
- c) Une modification électronique du platine par l'additif (et vice versa) pourrait augmenter son activité.
- d) Si ces réactions nécessitent la présence de plusieurs atomes voisins pour avoir lieu, il est possible qu'un site mixte composé d'atomes des deux éléments soit plus actif qu'un site comportant uniquement des atomes de l'un des deux éléments.

La première proposition, de catalyse bifonctionnelle, avait été écartée pour les Pt-Re sur la base du test simple de bifonctionnalité (27). Nous avons refait ce test avec un catalyseur PMD_0 et PMD_{100} : on mesure le taux de conversion d'un lit catalytique constitué de 0,303g de PMD_0 , une couche de support vierge pour éviter des migrations de molybdène, et 0,601 g de PMD_{100} , puis on homogénéise soigneusement le mélange et on mesure à nouveau le taux de réaction dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	τ	C_3/C_1	V_2/V_1	V_I/V_H
Avant mélange	1,50	0,98	0,37	0,11
Après mélange	1,28	0,97	0,38	-

Le taux de conversion, qui correspond à la transformation du butane sur $0,303\text{g}$ de PMD_0 , n'est pas modifié après homogénéisation. Les sélectivités en hydrogénolyse (C_3/C_1 et V_2/V_1) sont identiques avant et après mélange des deux catalyseurs et sont caractéristiques du Pt/SiO_2 . Le rapport V_I/V_H n'a pu être déterminé par suite d'une mauvaise intégration du pic de l'isobutane. Cependant, d'après les chromatogrammes, ce rapport ne semble pas changé après mélange du lit catalytique.

Il ne semble donc pas, dans le cas des Pt-Mo , que les catalyseurs fonctionnent selon un mode bifonctionnel.

La seconde hypothèse, sur l'effet géométrique de première espèce, ne peut être retenue pour l'hydrogénation du benzène -réaction insensible à la structure sur platine (86,90) et néanmoins avec cette réaction également on obtient un effet de synergie.

La troisième hypothèse d'un effet électronique n'est certes pas corroborée par les résultats d'E.S.C.A. qui ont montré que les énergies de liaison $\text{Pt}4f$ ne sont pas modifiées par l'adjonction de molybdène. GALLEZOT et al. (42,43) ne sont pas non plus en faveur de cette interprétation.

Enfin, l'hypothèse d'un site mixte de platine et de molybdène plus actif qu'un site de platine ou de molybdène peut fort bien expliquer les résultats sur l'hydrogénolyse du butane. En effet, de nombreux auteurs (6,87,89) s'accordent pour affirmer que l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés se produit sur un ensemble comportant plusieurs atomes de métal voisins.

Pour l'hydrogénation du benzène, au contraire, il est généralement admis que celui-ci s'adsorbe sur un seul atome de métal (au moins sur platine) (86,90,92). Cependant, même dans cette hypothèse, l'espèce adsorbée peut fort bien être en interaction liante avec les autres atomes de métal environnants, même sans leur être directement liée. De telles "interactions liantes à travers l'espace" (through space bonding interactions) sont souvent évoquées à partir des complexes et clusters métalliques (91). Dans ces conditions, on conçoit bien que la réactivité du benzène adsorbé puisse être différente si celui-ci est environné uniquement d'atomes de platine ou d'atomes des deux espèces. Il est possible qu'un environnement optimal conduise à une réactivité maximum. L'hypothèse des sites mixtes est donc assez plausible. Elle est d'ailleurs tout à fait compatible avec les observations sur la sélectivité dans la réaction de l'hydrogénolyse

et la constance de l'activité par site de chimisorption d'hydrogène, à la fois pour l'hydrogénolyse du butane et l'hydrogénation du benzène. En effet, ces observations peuvent aisément être expliquées si l'étape cinétiquement limitante se produit sur des sites mixtes de composition constante pour tous les catalyseurs Pt-Mo. Remarquons que ces sites doivent obligatoirement comporter au moins un site d'adsorption de l'hydrogène. Pour les faibles teneurs en molybdène, celui-ci n'est pas en proportion suffisante pour que tous les sites de chimisorption d'hydrogène soient inclus dans des sites mixtes de composition convenable. Au-delà de 45% en molybdène, ce sont les sites de chimisorption d'hydrogène qui sont en défaut, c'est donc leur nombre qui limite la vitesse de réaction (activité a_3 constante). De même, si l'on considère la grande activité de ces sites mixtes comparée à celle du platine : 630 h^{-1} environ contre $8,7 \text{ h}^{-1}$, on comprend que, à partir du moment où ceux-ci peuvent se former, ils imposent leur sélectivité à la réaction. On explique ainsi l'identité des sélectivités de tous les Pt-Mo dans les réactions du butane et de l'hydrogène. De même, on comprend bien également pourquoi l'énergie d'activation de l'hydrogénolyse du butane est constante de PMD_{12} à PMD_{87} . Il faut cependant rappeler que GALLEZOT et al. (43) n'ont pas observé cette constance de l'activité par site de chimisorption de l'hydrogène, mais au contraire une augmentation continue en fonction du rapport Mo/Mo+Pt. Ceci n'est pas incompatible avec nos résultats si l'on admet qu'une partie du molybdène est combinée avec la zéolithe et ne peut participer à l'interaction avec le platine. On n'observerait ainsi que la partie croissante de la courbe activité = $f(\% \text{Mo/Mo+Pt})$ sans avoir encore atteint le palier.

GALLEZOT et al. (43) proposent une autre explication à l'existence du phénomène de synergie pour l'hydrogénolyse du butane : l'hydrogène s'adsorberait sur le platine et le butane serait adsorbé fortement et préférentiellement sur le molybdène. Ceci n'est pas incompatible avec l'évolution de l'activité a_3 par site de chimisorption d'hydrogène : lorsque a_3 croît, l'étape cinétiquement limitante serait celle se produisant sur le molybdène, soit l'adsorption du butane, soit l'hydrogénolyse de l'espèce adsorbée sur le molybdène. Lorsque la teneur en molybdène est suffisante, il y a changement d'étape cinétiquement limitante, celle-ci étant alors l'adsorption de l'hydrogène sur platine ; dans ces conditions, a_3 est constant. Cependant, il nous semble que, dans ces conditions, ce changement d'étape cinétiquement limitante devrait s'accompagner d'un changement dans les paramètres cinétiques et, en particulier, dans l'énergie d'activation. Nous n'avons pas observé un tel changement de l'énergie d'activation.

D'autre part, l'étude cinétique sur Pt-Mo/zéolithe (43) montre que les variations de $\log v$ en fonction des pressions d'hydrocarbure et d'hydrogène sont assez analogues pour les catalyseurs PtMoY II, III, IV et V avec des rapports Pt/Pt+Mo respectivement égaux à 0,61, 0,48, 0,38 et 0,29 (si l'on excepte PtMoY III pour P_H variable). Seul le catalyseur PtMoY I (Pt/Pt+Mo = 0,82) diffère des autres PtMoY, il ressemble davantage au platine. Ceci peut s'expliquer si la faible quantité de molybdène présente est combinée à la zéolithe et sans interaction avec le platine. En effet, ce catalyseur PtMoY I a une activité voisine du Pt/zéolithe. Enfin, il nous semble également que, dans ces conditions, le mélange mécanique du PMD_0 et du PMD_{100} devrait conduire à une augmentation -au moins légère- de la vitesse par rapport au platine seul. En effet, la formation de bronze dans un mélange mécanique de catalyseur au platine supporté et de WO_3 ayant été mise en évidence (58), l'hydrogène adsorbé sur le platine, même supporté, peut donc migrer. D'autre part, l'effet catalytique du platine déposé sur alumine pour la réduction de Re_2O_7 /alumine a été montré sans ambiguïté par CHARCOSSET et al. (24).

Tous ces arguments nous font préférer l'hypothèse du site mixte. Il serait cependant hasardeux d'éliminer définitivement la possibilité d'un changement dans l'étape cinétiquement limitante, aucune preuve vraiment décisive n'ayant été apportée pour ou contre cette hypothèse.

Enfin, comme on l'a montré dans la première partie de ce travail, le molybdène n'est jamais totalement réduit à l'état métallique. Dans ces conditions, il se pourrait que la présence de platine favorise la réduction du molybdène, rendant ainsi celui-ci plus actif. En fait, on a montré que sans doute le degré moyen d'oxydation du molybdène après réduction à $500^\circ C$ est sensiblement constant pour tous les catalyseurs de la série. Dans ces conditions, cette nouvelle interprétation doit être écartée. Cependant, sur la base d'un autre jeu d'hypothèses, on a calculé pour les catalyseurs à faible teneur en molybdène, un degré moyen d'oxydation un peu plus faible que pour les plus fortes teneurs en molybdène. Or les activités les plus fortes ont été justement obtenues pour les PMD_{25} et PMD_{37} . C'est pour essayer de préciser le rôle du degré de réduction du molybdène que nous avons étudié l'influence de la température de réduction sur les performances catalytiques des Pt-Mo.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION SUR LES ACTIVITES
DES CATALYSEURS Pt-Mo DANS DES REACTIONS TEST SIMPLES

--0000000--

IV.1 - CATALYSEURS REDUITS A 700°C -

Pour les catalyseurs réduits à 700°C, on a montré que le degré moyen d'oxydation du molybdène était d'environ +2, bien inférieur à celui atteint après réduction à 500°C. De plus, l'E.S.C.A. indique que le rapport moyen Mo^0/Mo_{total} est voisin de 0,67. Donc il est clair qu'un traitement de 7 heures sous flux d'hydrogène à 700°C conduit à une réduction beaucoup plus poussée du molybdène avec une plus grande proportion de Mo métal.

IV.1.1 - Déshydrogénation du cyclohexane -

Catalyseurs	%Mo/Mo + Pt	a_1 moles/h/g.cata.	a_2 molec./h/at.métal
PMD ₀	0	$10,5 \times 10^{-2}$	783
PMD ₁₂	12,5	$12,8 \times 10^{-2}$	1067
PMD ₂₅	24,7	$10,0 \times 10^{-2}$	649
PMD ₃₇	36,1	$9,0 \times 10^{-2}$	598
PMD ₅₀	50,4	$7,0 \times 10^{-2}$	518
PMD ₆₂	60,0	$6,0 \times 10^{-2}$	422
PMD ₇₅	74,3	$2,8 \times 10^{-2}$	194
PMD ₁₀₀	100	$0,21 \times 10^{-2}$	20

T = 270°C

$P_H = 0,977 \text{ atm.}$

$P_{C_6H_{12}} = 0,023 \text{ atm.}$

TABLEAU XVI : ACTIVITES DES Pt-Mo/SiO₂ REDUITS A 700°C EN DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE

Dans la Figure 17, nous avons porté l'activité en déshydrogénation du cyclohexane par atome de métal dans le catalyseur réduit à 700°C et nous y avons également reporté les points de la Figure 17 relatifs aux catalyseurs réduits à 500°C. On constate que, si on écarte le premier point relatif au platine seul, la décroissance de l'activité en fonction de la teneur relative en molybdène est bien linéaire et que de plus tous les points représentant

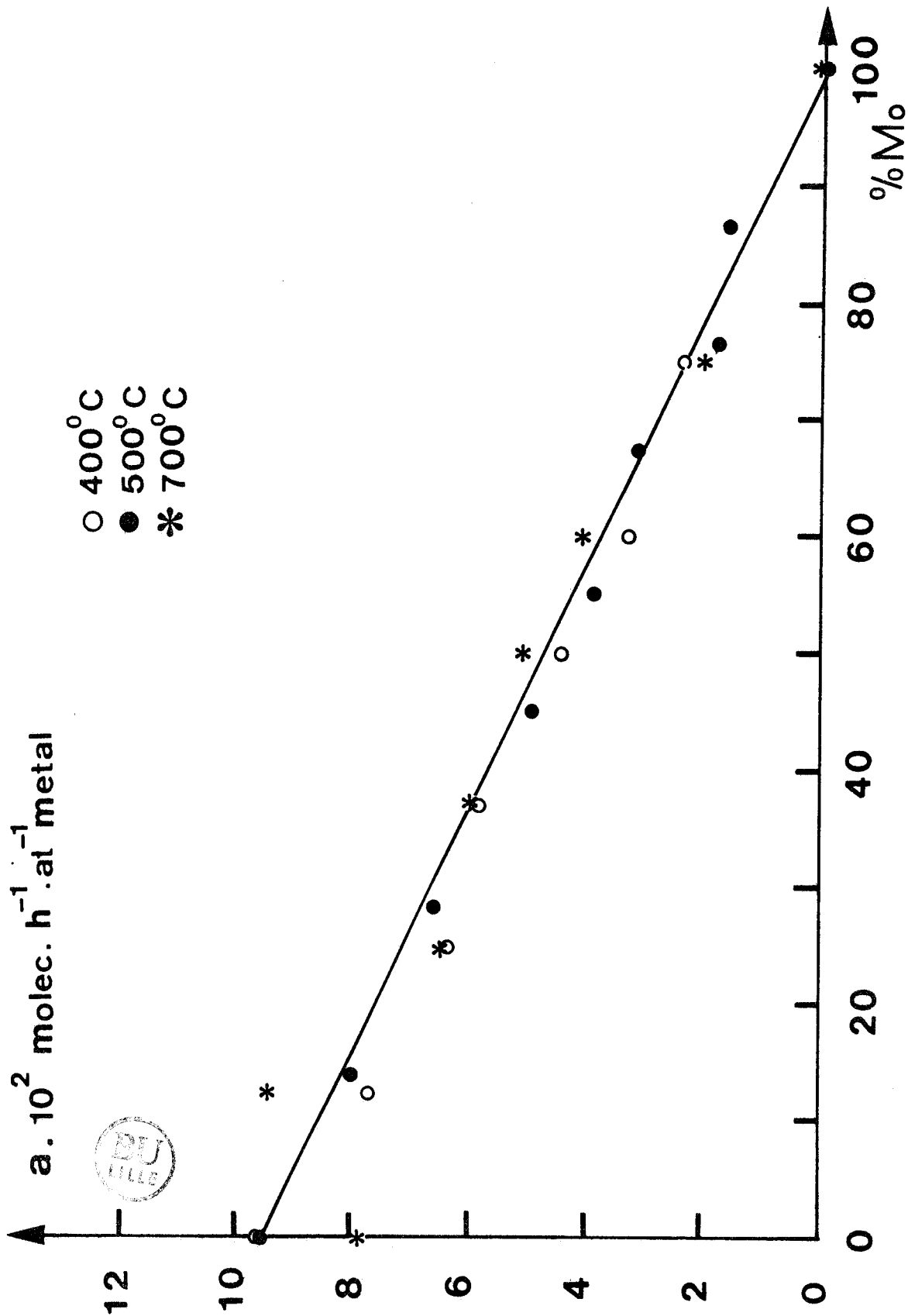


Figure 17 : Variation de l'activité dans la déshydrogénation du cyclohexane en fonction de la teneur en Mo, pour les catalyseurs PMD réduits à 400, 500 et 700°C.

les catalyseurs PMD_x réduits à 500 et 700°C se situent sur la même droite. La température de réduction ne semble donc pas avoir d'influence sur l'activité des Pt-Mo en déshydrogénation du cyclohexane, bien que les catalyseurs réduits à 700°C aient une capacité de chimisorption de l'hydrogène un peu plus faible que ceux réduits à 500°C.

IV.1.2. - Hydrogénation du benzène -

Voir Tableau XVII, page suivante.

Dans la Figure 18 nous avons comparé l'évolution de l'activité en hydrogénation du benzène pour les catalyseurs réduits à 700°C (courbe a) et à 500°C (courbe b). On observe ici encore que le catalyseur au platine réduit à 700°C a une activité anormalement faible. Par contre, pour les autres catalyseurs, l'évolution de l'activité est analogue pour les deux températures de réduction avec existence d'un maximum vers 25% en molybdène. Il semble que, après réduction à 700°C, les activités soient légèrement inférieures qu'après réduction à 500°C, sauf pour le PMD_{25} . Cette différence est cependant de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale.

En ce qui concerne l'activité a_3 , par site de chimisorption de l'hydrogène, comme pour les catalyseurs réduits à 500°C, on observe que a_3 est constante aux erreurs expérimentales près à partir d'une teneur en molybdène comprise entre 12 et 25%. De plus, cette valeur limite est la même pour les deux températures de réduction.

IV.1.3 - Hydrogénolyse du butane -

Voir Tableau XVIII, page suivante.

La Figure 19 montre, qu'après réduction à 700°C, il existe encore un effet de synergie entre le platine et le molybdène en hydrogénolyse du butane. Cependant, cet effet est nettement moins important que pour les catalyseurs réduits à 500°C, les catalyseurs réduits à 700°C étant toujours moins actifs que ceux réduits à 500°C. La position du maximum d'activité se situe sensiblement aux mêmes teneurs pour les deux séries de catalyseurs.

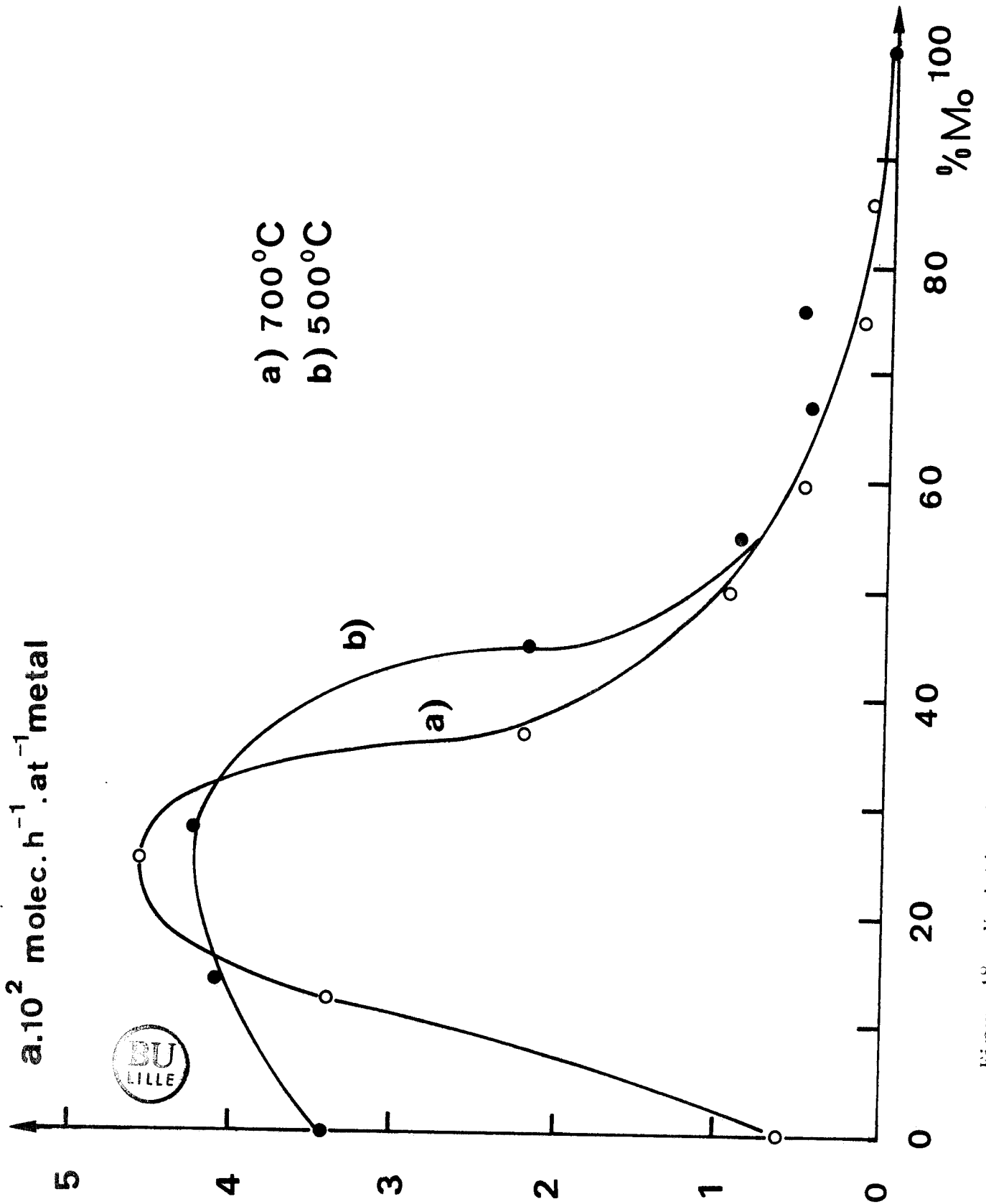


Figure 18 : Variation de l'activité dans l'hydrogénation du benzène en fonction de la teneur en Mo. pour les catalyseurs PMO réduits.

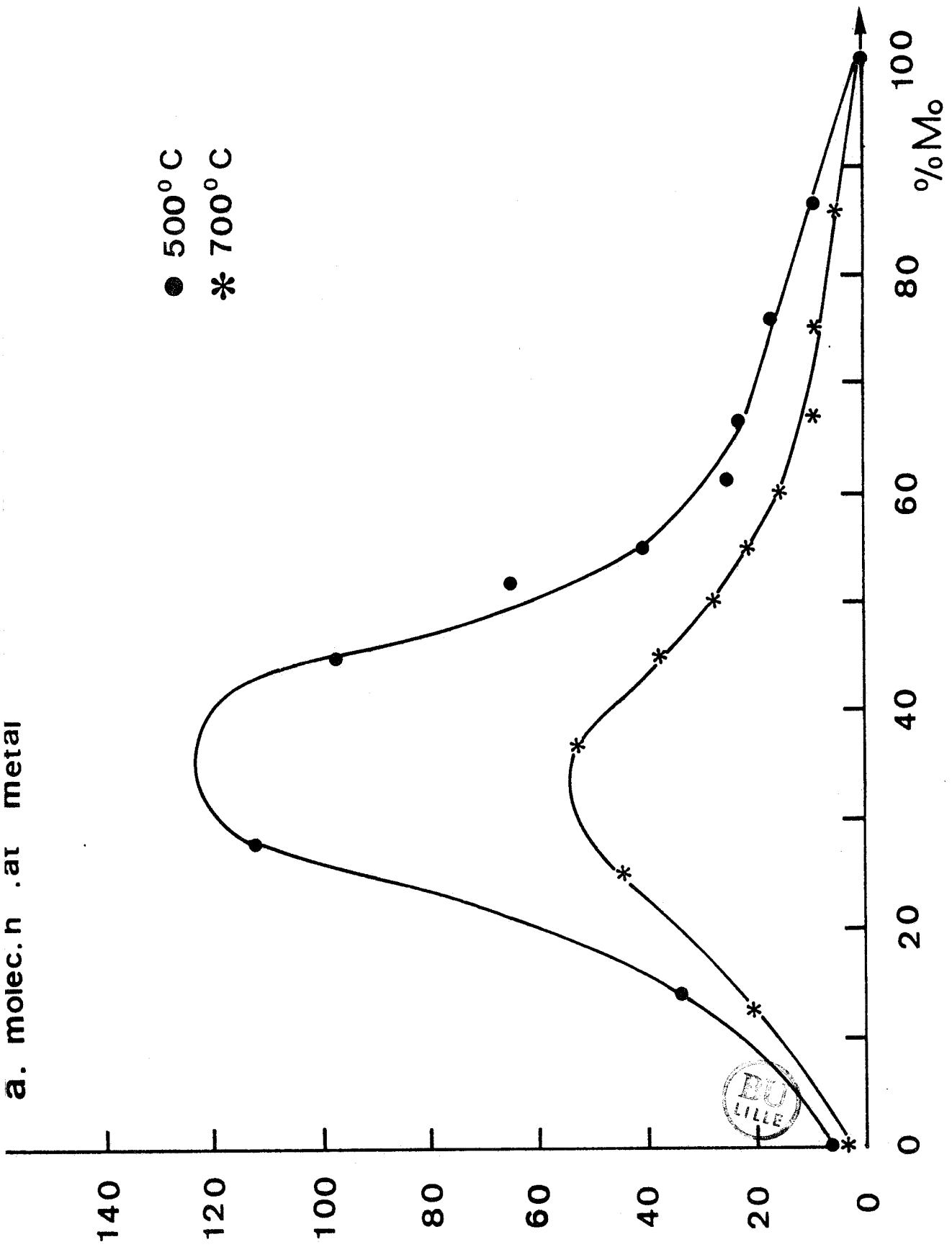


Figure 19 : Variation de l'activité dans l'hydrogénolyse du butane en fonction de la teneur en Mo, pour les catalyseurs PMD réduits à 700 et 500°C.



Catalyseurs	%Mo Mo+Pt	a_1 mol/h/gcata	a_2 Molec/h/at.métal	a_3 molec/h/H _{ads}	a_4 molec/h/at.P
PMD ₀	0	$1,17 \cdot 10^{-2}$	87,3	361-554	87,3
PMD ₁₂	12,5	$4,2 \cdot 10^{-2}$	350	977	400
PMD ₂₅	24,7	$7,14 \cdot 10^{-2}$	464	1716	615
PMD ₃₇	36,1	$3,35 \cdot 10^{-2}$	219	1444	345
PMD ₅₀	50,4	$1,32 \cdot 10^{-2}$	98	1467	231
PMD ₆₂	60,0	$0,73 \cdot 10^{-2}$	51,5	1332	128
PMD ₇₅	74,3	$0,2 \cdot 10^{-2}$	13,9	1064	54
PMD ₈₇	86,4	$0,14 \cdot 10^{-2}$	9,1	1400	67

T = 50°C

 $P_H = 0,95 \text{ atm.}$ $P_{C_6H_6} = 0,005 \text{ atm.}$ **TABLEAU XVII : ACTIVITES DES Pt-Mo REDUITS A 700°C EN HYDROGENATION DU BENZENE**

PMD ₀	0	$0,39 \cdot 10^{-3}$	2,9	5,3-15,5	2,9
		$0,31 \cdot 10^{-3}$	2,3	4,2-14,7	2,3
PMD ₁₂	12,5	$2,5 \cdot 10^{-2}$	20,8	58,1	23,8
PMD ₂₅	24,7	$6,8 \cdot 10^{-2}$	44,1	163,5	58,6
PMD ₃₇	36,1	$7,96 \cdot 10^{-2}$	52,4	343	81,9
PMD ₅₀	50,4	$3,8 \cdot 10^{-2}$	28,1	422	56,7
PMD ₆₂	60,0	$3,25 \cdot 10^{-2}$	24,6	593	57,0
PMD ₇₅	74,3	$0,82 \cdot 10^{-2}$	5,7	436	22,0
PMD ₈₇	86,4	$0,73 \cdot 10^{-2}$	4,7	730	34,8
PMD ₁₀₀	100	$0,4 \cdot 10^{-2}$	3,8	-	-

T = 300°C

 $P_H = 0,9 \text{ atm.}$ $P_{C_4H_{10}} = 0,1 \text{ atm.}$ **TABLEAU XVIII : ACTIVITES DES Pt-Mo REDUITS A 700°C EN HYDROGENOLYSE DU BUTANE**

L'évolution de a_3 , l'activité par site de chimisorption d'hydrogène, avec la teneur en molybdène, semble différente pour les catalyseurs réduits à 700°C (Tableau XVIII) et à 500°C (Tableau XIV). On avait noté, après réduction à 500°C, que a_3 devenait constante pour des teneurs supérieures ou égales à 45% en molybdène. Ici, il est difficile de dire si a_3 augmente de façon continue avec la teneur relative en molybdène ou si elle plafonne soit à une valeur égale (si on calcule la moyenne des 3 ou des 4 dernières valeurs du Tableau XVIII, on obtient 586 ou 545 h⁻¹) ou inférieure à celle des catalyseurs réduits à 500°C. Du fait de la plus faible activité et de la plus faible capacité de chimisorption de l'hydrogène de ces catalyseurs, on comprend que l'erreur soit bien plus importante, donc la dispersion des activités a_3 plus grande. Pour notre part, compte tenu des résultats en hydrogénation du benzène, nous serions plutôt enclins à penser que a_3 devient constante et égale à des valeurs identiques pour les catalyseurs réduits à 500 ou à 700°C -éventuellement à une teneur en molybdène plus élevée à 700°C-. Les divers sélectivités C_3/C_1 , V_2/V_1 et V_i/V_H obtenues pour cette série réduite à 700°C sont reportées dans le tableau XIX.

Catalyseurs	C_3/C_1	V_1/V_2	V_I/V_H	τ (%)
PMD ₀	0,89	0,35	0,11	2,4
PMD ₁₂	0,80	0,80	0,03	2,4
PMD ₂₅	0,74	0,75	0,02	6,2
PMD ₃₇	0,73	0,75	0,02	8,1
PMD ₅₀	0,72	0,70	0,03	3,4
PMD ₆₂	0,72	0,71	0,02	3,0
PMD ₇₅	0,80	0,9-0,75	0,02	2,2
PMD ₈₇	0,66	0,75	0,02	1,9

$\tau = 300^\circ\text{C}$

$P_{H_x} = 0,9 \text{ atm.}$

$P_{C_4H_{10}} = 0,1 \text{ atm.}$



TABLEAU XIX : SELECTIVITES DANS L'HYDROGENOLYSE DU BUTANE SUR Pt-Mo CATALYSEURS REDUITS A 700°C.

L'addition de molybdène au platine change complètement la sélectivité de celui-ci dans les réactions du butane avec l'hydrogène. Les sélectivités des catalyseurs réduits à 700°C sont très proches de celles des solides réduits à 500°C.

IV - 2 CATALYSEURS RÉDUITS A 400°C

Pour ces catalyseurs, le degré moyen d'oxydation du molybdène était voisin de + 3 et assez peu différent de celui des catalyseurs réduits à 500°C.

IV-2-1 Deshydrogenation du cyclohexane

Catalyseurs	%Mo Mo+Pt	a ₁ moles/h/gcat	a ₂ molec/h/at métal
PMD ₀	0	13,0 10 ⁻²	915
PMD ₁₂	12,5	9,3 10 ⁻²	775
PMD ₂₅	24,7	9,84 10 ⁻²	639
PMD ₃₇	36,1	8,82 10 ⁻²	580
PMD ₅₀	50,4	5,96 10 ⁻²	441
PMD ₆₂	60,0	4,77 10 ⁻²	361
PMD ₇₅	74,3	3,44 10 ⁻²	239
PMD ₈₇	86,4	2,23 10 ⁻²	145

T = 270°C P_H = 0,977 atm.

P_{C₆H₁₂} = 0,023 atm.

TABLEAU XX : ACTIVITES DES Pt-Mo RÉDUITS A 400°C EN DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE

La figure 17 montre que, sauf de rares exceptions, tous les points représentatifs des catalyseurs réduits à 400, 500 ou 700°C se placent au voisinage immédiat d'une droite moyenne joignant PMD₀ à PMD₁₀₀.

IV-2-2 Hydrogenation du benzène

Catalyseurs	%Mo Mo+Pt	a_1 mol./h/gcata	a_2 molec/h/at.Mét.	a_3 molec/h/H _{ads}	a_4 molec/h/at.Pt
PMD ₀	0	4,54 10 ⁻²	320	406	320
PMD ₁₂	12,5	5,83 10 ⁻²	485	928	555
PMD ₂₅	24,7	6,88 10 ⁻²	447	1131	593
PMD ₃₇	36,1	3,69 10 ⁻²	243	792	380
PMD ₅₀	50,4	1,44 10 ⁻²	107	1043	215
PMD ₆₂	60,0	0,82 10 ⁻²	62	1051	144
PMD ₇₅	74,3	0,34 10 ⁻²	24	1214	92

TABLEAU XXI : ACTIVITES DES Pt-Mo REDUITS A 400°C EN HYDROGENATION DU BENZENE

L'activité a_2 par atome de métal passe par un maximum qui semble correspondre à une teneur en molybdène un peu plus faible que pour les catalyseurs réduits à 500 et 700°C (fig 20).

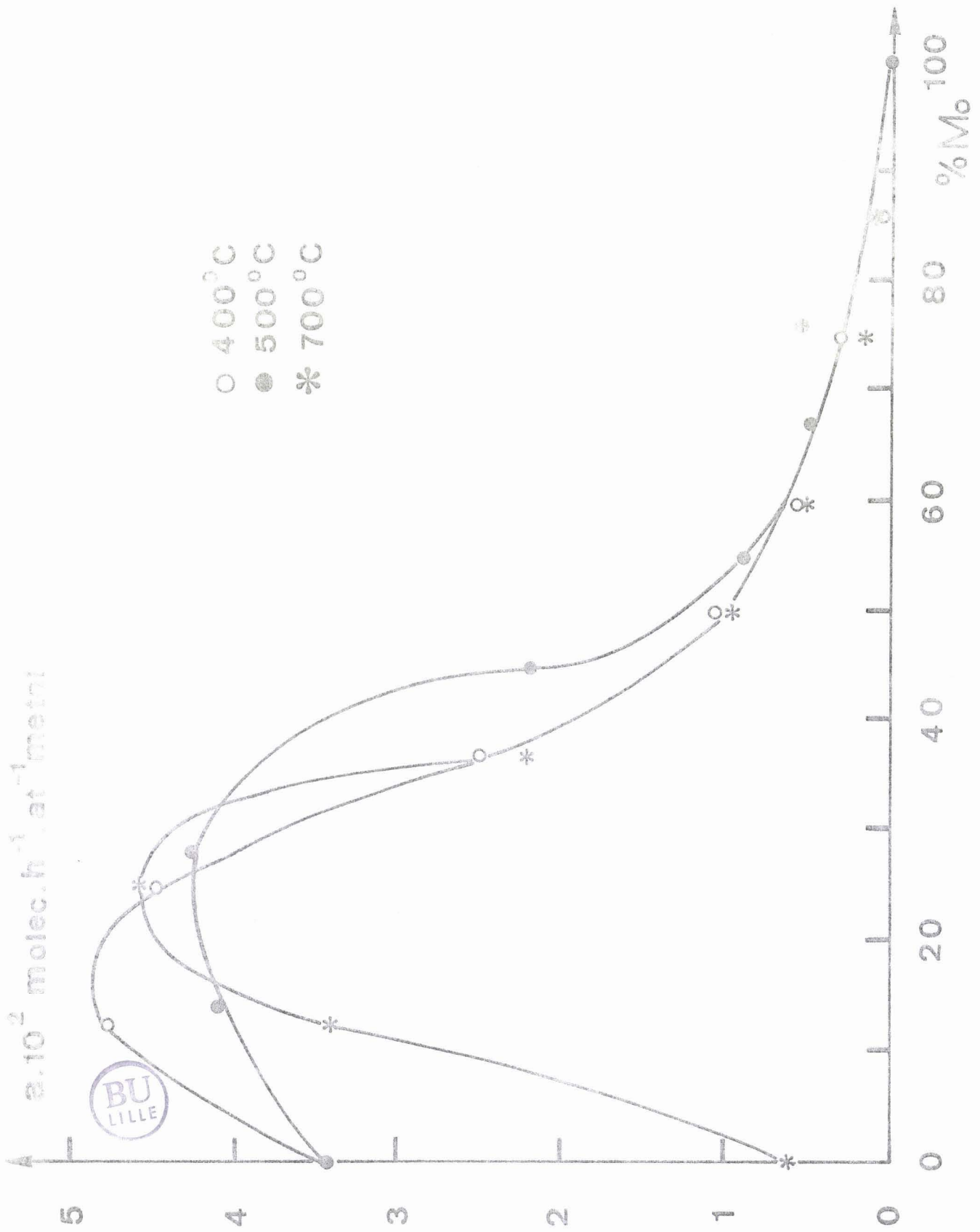


Figure 20 : Variation de l'activité dans l'hydrogénation du benzène en fonction de la teneur en Mo, pour les catalyseurs PMB 1766, 1767 et 1768 à 400, 500 et 700°C.

IV-2-3 Hydrogenolyse du butane

Catalyseurs	a_1 mol/h/gcata	a_2 molec/h/at.métal	a_3 molec/h/ H_{ads}	a_4 molec/h/at.Pt
PMD ₀	0,43 10^{-3}	3	3,8	3,0
PMD ₁₂	8,6 10^{-3}	71,7	137	81,9
PMD ₂₅	19,3 10^{-3}	125,3	317	166,4
PMD ₃₇	28,1 10^{-3}	184,9	603	290
PMD ₅₀	8,7 10^{-3}	64,4	630	130
PMD ₆₂	3,9 10^{-3}	29,5	500	68,4
PMD ₇₅	2,4 10^{-3}	16,7	857	64,9
PMD ₈₇	1,95 10^{-3}	12,7	780	92,8
*PMD ₁₀₀	0,04 10^{-3}	0,2	-	-

T = 300°C

 $P_H = 0,9$ atm. $P_{C_4H_{10}} = 0,1$ atm.

* T = 360°C

TABLEAU XXII : ACTIVITES DES Pt-Mo REDUITS A 400°C EN HYDROGENOLYSE DU BUTANE

L'effet de synergie pour a_1 et a_2 est ici beaucoup plus important que pour les séries réduites à 500 et 700°C (fig 21). Cependant à partir de 37% en molybdène, l'activité a_2 atteint la même valeur qu'après réduction à 500°C (et dans doute à 700°C).

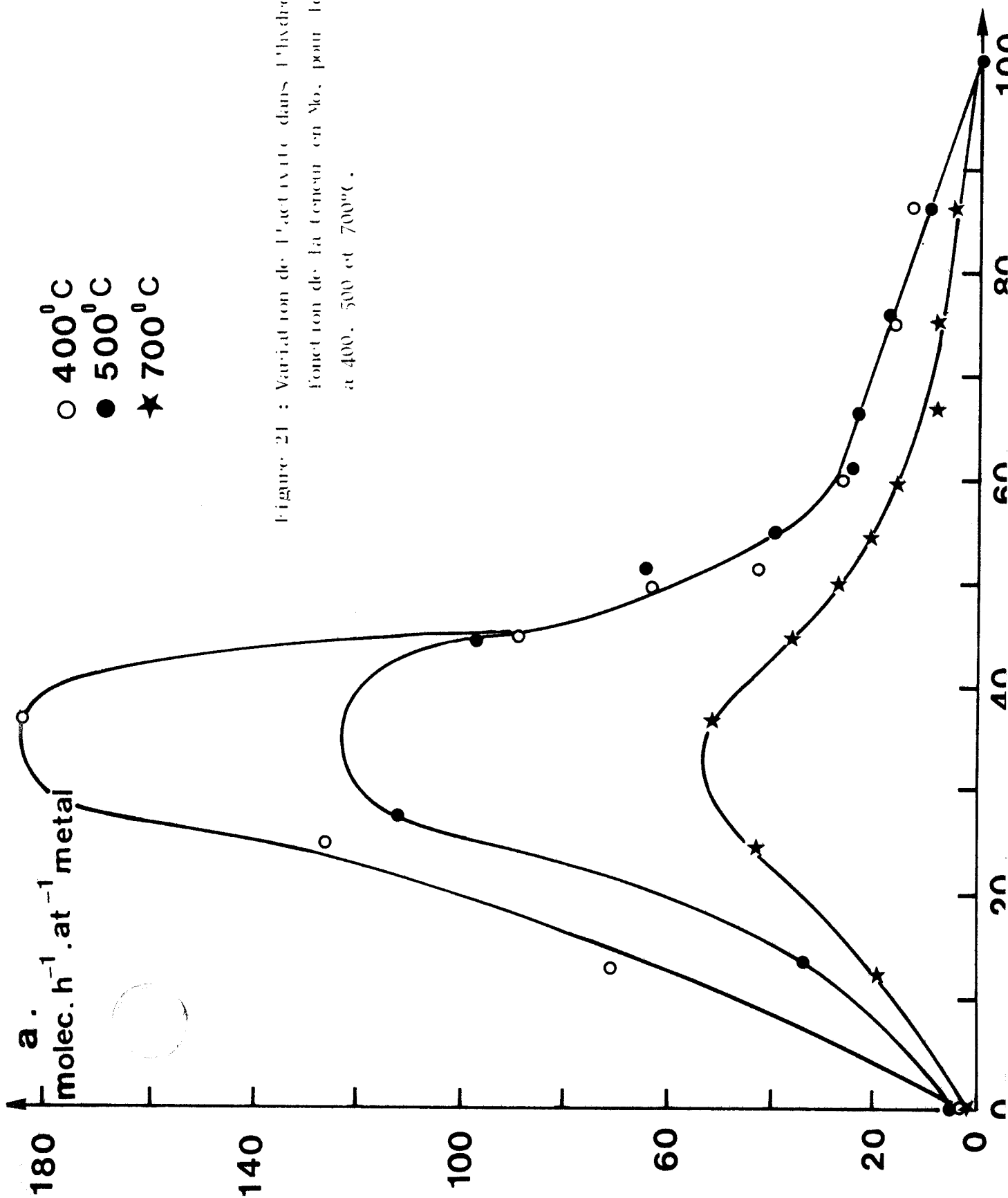


Figure 21 : Variation de l'activité dans l'hydrogénolyse du butane en fonction de la teneur en Mo, pour les Catalyseurs PMD réduits à 400, 500 et 700°C.

Catalyseurs	C3/C1	V2/V1	V_I/V_H	τ (%)
PMD ₀	0,89	0,37	0,14	1
PMD ₁₂	0,61	0,78	0,01	6,4
PMD ₂₅	0,67	0,72	0,02	1,8
PMD ₃₇	0,53	0,78	0,02	8,6
PMD ₅₀	0,53	0,77	-	2,6
PMD ₆₂	0,64	0,83	0,01	5,5
PMD ₇₅	0,64	0,83	0,02	5,4
PMD ₈₇	0,62	0,87	0,01	5,1
*PMD ₁₀₀	0,60	0,61	0,06	1,5

T = 300°C P_H = 0,9 atm. P_{C₄H₁₀} = 0,1 atm.

* T = 400°C

TABLEAU XXIII : SELECTIVITES DES Pt-Mo REDUITS A 400°C DANS L'HYDROGENOLYSE DU BUTANE

Les sélectivités peuvent paraître un peu différentes de celles observées pour les séries réduites à 500 ou 700°C. En fait, l'intégrateur employé dans ces expériences était différent et comme une faible variation de pourcentage de produit peut entraîner une variation plus importante dans les rapports ci-dessus, on peut considérer que les valeurs des rapports calculés pour les catalyseurs réduits à 400, 500 ou 700°C sont très proches. En effet, il faut remarquer que si le rapport τ_2/TTH (TTH = taux d'hydrogénolyse) varie de 0,44 à 0,45, V_2/V_1 variera de 0,78 à 0,82.

IV - 3 DISCUSSION

Quelle que soit la température de réduction, la vitesse de déshydrogénation du cyclohexane est la même pour un catalyseur donné. De plus, celle-ci est proportionnelle à la quantité de platine dans le catalyseur. L'activité par atome de platine est donc constante pour cette réaction, quel que soit le degré de réduction du molybdène et quel que soit le rapport H/Pt (donc la dispersion du platine).

Ce dernier point peut paraître curieux a priori, si l'on considère que l'ESCA a montré que la diminution de la chimisorption d'hydrogène lorsqu'on ajoute du molybdène est due, au moins en partie, à un masquage du platine en surface, sans doute par le molybdène, donc à une diminution réelle du rapport Pts/Pt.

D'autre part, MARECOT (78) a montré que la vitesse de déshydrogénation du cyclohexane est bien proportionnelle au nombre d'atomes de métal en surface sur des catalyseurs au platine de dispersion variable. Il est donc possible que dans les conditions réactionnelles -température assez élevée, présence d'hydrocarbure aromatique- l'enrichissement superficiel en molybdène disparaisse pour laisser une surface de particules bimétalliques ayant une composition analogue à celle de la masse et ceci quel que soit l'état du catalyseur avant réaction.

Pour l'hydrogénolyse du butane, la situation est très différente et l'influence de la température de réduction entraîne une diminution très nette de l'activité du catalyseur, et aussi de l'importance de l'effet de synergie due à l'introduction de molybdène. Comme l'augmentation de la température de réduction entraîne une meilleure réduction du molybdène et en particulier une plus forte proportion de molybdène métal, il paraît évident que ce n'est pas l'espèce Mo^0 qui par site de chimisorption à partir d'une teneur en molybdène voisine de 40%, ainsi que les sélectivités et énergies d'activation identiques pour tous les catalyseurs Pt-Mo et quelle que soit la température de réduction, laissent penser que le site réactionnel majoritaire est identique pour tous les catalyseurs Pt-Mo et quelle que soit la température de réduction. Ce site ferait intervenir un site de chimisorption d'hydrogène (composé d'atomes de platine) et du molybdène non métallique.

L'hydrogénation du benzène présente un cas intermédiaire entre la déshydrogénation du cyclohexane et l'hydrogénolyse du butane : effet de synergie atténué et influence de la température de réduction moins importante que pour l'hydrogénolyse du butane. La différence la plus importante par rapport à la déshydrogénation du cyclohexane réside dans le fait que comme pour l'hydrogénolyse du butane, l'activité par site de chimisorption après avoir augmenté de PMD_0 à PMD_{25} , devient constante et égale à la même valeur pour toutes les températures de réduction. Cette différence entre l'hydrogénation du benzène et la déshydrogénation du cyclohexane peut paraître curieuse a priori, ces deux réactions étant inverses l'une de l'autre. Une telle différence a d'ailleurs été souvent observée pour divers systèmes bimétalliques.

Cependant, il faut remarquer que ces deux réactions sont réalisées dans des conditions expérimentales très différentes et il est fort possible que $50^\circ C$ ne soit pas une température suffisante pour éliminer totalement l'enrichissement de la surface des particules métalliques en molybdène. Il n'est pas impossible d'ailleurs que cette élimination soit déjà amorcée dans les conditions réactionnelles, ce qui pourrait expliquer les phénomènes de synergie plus faibles que dans le cas de l'hydrogénolyse du butane. Quoi qu'il en soit, pour cette réaction intervient également un site réactionnel mixte comportant un (ou des) site de chimisorption d'hydrogène et du molybdène oxydé de composition constante quelle que soit la composition globale du Pt-Mo et la température de réduction.

Ce terme "site réactionnel mixte" peut prendre deux sens différents :

- soit comme le proposent GALLEZOT et al. (43) qu'une étape ait lieu sur platine (l'adsorption de l'hydrogène par exemple) et qu'une autre prenne place sur le molybdène (l'adsorption du butane),
- soit que la réaction nécessite un site composé de platine et de molybdène.

Ces deux alternatives peuvent l'une et l'autre rendre compte des observations reportées précédemment. Cependant, dans la discussion du

chapitre III, nous avons avancé un certain nombre d'arguments qui ne nous semblent pas en faveur de la première interprétation.

De plus, si l'adsorption de l'hydrogène devient l'étape cinétiquement limitante, elle impose sa vitesse à la réaction. Ainsi, à 50°C, la vitesse de l'adsorption de l'hydrogène serait d'environ 1000 atomes d'hydrogène adsorbés par heure et par site de chimisorption, ce qui paraît faible. De plus, à 300°C, cette vitesse ne serait plus que de l'ordre de 600 atomes H adsorbés par heure et par site de chimisorption, plus faible qu'à 50°C, ce qui paraît difficilement explicable.

La seconde interprétation nous semble donc préférable.

Dans ces conditions, le site réactionnel optimal pour l'hydrogénation du benzène doit être moins riche en molybdène que celui pour l'hydrogénolyse du butane puisque l'activité par site d'adsorption d'hydrogène devient constante à partir d'une teneur en molybdène plus faible pour l'hydrogénation du benzène. Ne connaissant pas la composition à la surface des particules bimétalliques, il ne nous est pas possible actuellement d'estimer la composition des sites réactionnels.

Il est difficile également de préciser le degré d'oxydation du molybdène inclus dans ces sites mixtes. Ce n'est probablement pas le molybdène métal comme on l'a déjà dit (au moins pas lui seul). Des études de résonance paramagnétique électronique sont en cours dans une autre équipe du laboratoire pour chiffrer la quantité de Mo^{V} dans nos catalyseurs et la comparer aux activités catalytiques.

CHAPITRE V

ACTIVITES DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES Pt-Mo SUPPORTES SUR SILICE POUR DES REACTIONS DE REFORMING

--0000000--

Dans les Chapitres III et IV nous avons étudié les propriétés catalytiques des Pt-Mo dans des réactions test simples intervenant au cours du réformage catalytique. Il reste à comparer le comportement des Pt-Mo dans les conditions du réformage proprement dit : température élevée (vers 500°C) et présence d'hydrocarbures aromatisables. Nous avons choisi d'étudier les réactions de l'hexane et du méthyl-3 pentane à pression atmosphérique sur les catalyseurs réduits à 500°C.

V.1 - REFORMING DE L'HEXANE -

Cette réaction a été réalisée à 400°C avec des pressions partielles d'hexane et d'hydrogène respectivement égales à 0,1 et 0,9 atm.

Les produits de réaction sont nombreux et seront classés selon le type de réaction qui leur a donné naissance :

- hydrogénolyse : méthane, éthane, propane, iso et n-butane, iso et n-pentane
- déshydrogénation : hexènes-1, -2 cis et trans, -3 cis et trans
- isomérisation : méthyl-2 et-3 pentanes
- déshydrocyclisation : méthylcyclopentane et benzène.

V-I-1 Activité globale

Les vitesses de transformation de l'hexane sont reportées dans le Tableau XXIV.

Un essai à blanc sur 1g de silice a montré que le support est inactif.

Catalyseurs	% Mo Mo + Pt	v	Vitesses : molec./hr.at.métal		
			v _H	v _i	v _c
PMD ₀	0	31,8	5,2	7,2	19,4
PMD ₁₂	13,9	31	6,8	6,2	18,0
PMD ₂₅	27,8	25,2	7,6	3,8	13,8
PMD ₄₅	45	26,6	10,8-12	4,4	11,4
PMD ₅₀	50,5	25,4	12,0	4,0	9,4
PMD ₆₂	66,2	16,8	8,0	3,4	5,4
PMD ₈₇	87,4	4	1,9	3	2,1
PMD ₁₀₀	100	2	0,4	0,1	0,5



TABLEAU XXIV : ACTIVITES DES Pt-Mo/SiO₂ DANS LES REACTIONS ENTRE L'HEXANE ET L'HYDROGENE.

Le Tableau XXIV et la Figure 22 montrent que l'activité globale calculée par rapport au nombre d'atomes de métal décroît lorsque la teneur en molybdène augmente, la vitesse étant cependant toujours un peu supérieure à celle correspondant au platine contenu dans les catalyseurs. Ici, encore, il faut remarquer l'analogie de comportement des Pt-Mo et des Pt-Re, BETIZEAU et al. (23) ayant observé une décroissance de l'activité globale en conversion de l'heptane des Pt-Re sur alumine en fonction de la teneur en rhénium.

V.I.2 - Sélectivités -

Dans le Tableau XXIV, nous avons également reporté les vitesses de transformation de l'hexane en produits d'hydrogénolyse v_H, d'isomérisation v_i et de déshydrocyclisation v_c.

Outre les produits d'hydrogénolyse (C₁ à C₅), d'isomérisation (méthyl-2 et méthyl-3 pentane et un peu de diméthyl-2,2 butane) et de déshydrocyclisation (méthylcyclopentane et benzène) se forment également des oléfines correspondant essentiellement au squelette de l'hexane qui est toujours le composant majoritaire. Cependant, ces oléfines se forment dans des proportions correspondant approximativement à l'équilibre thermodynamique (rap-

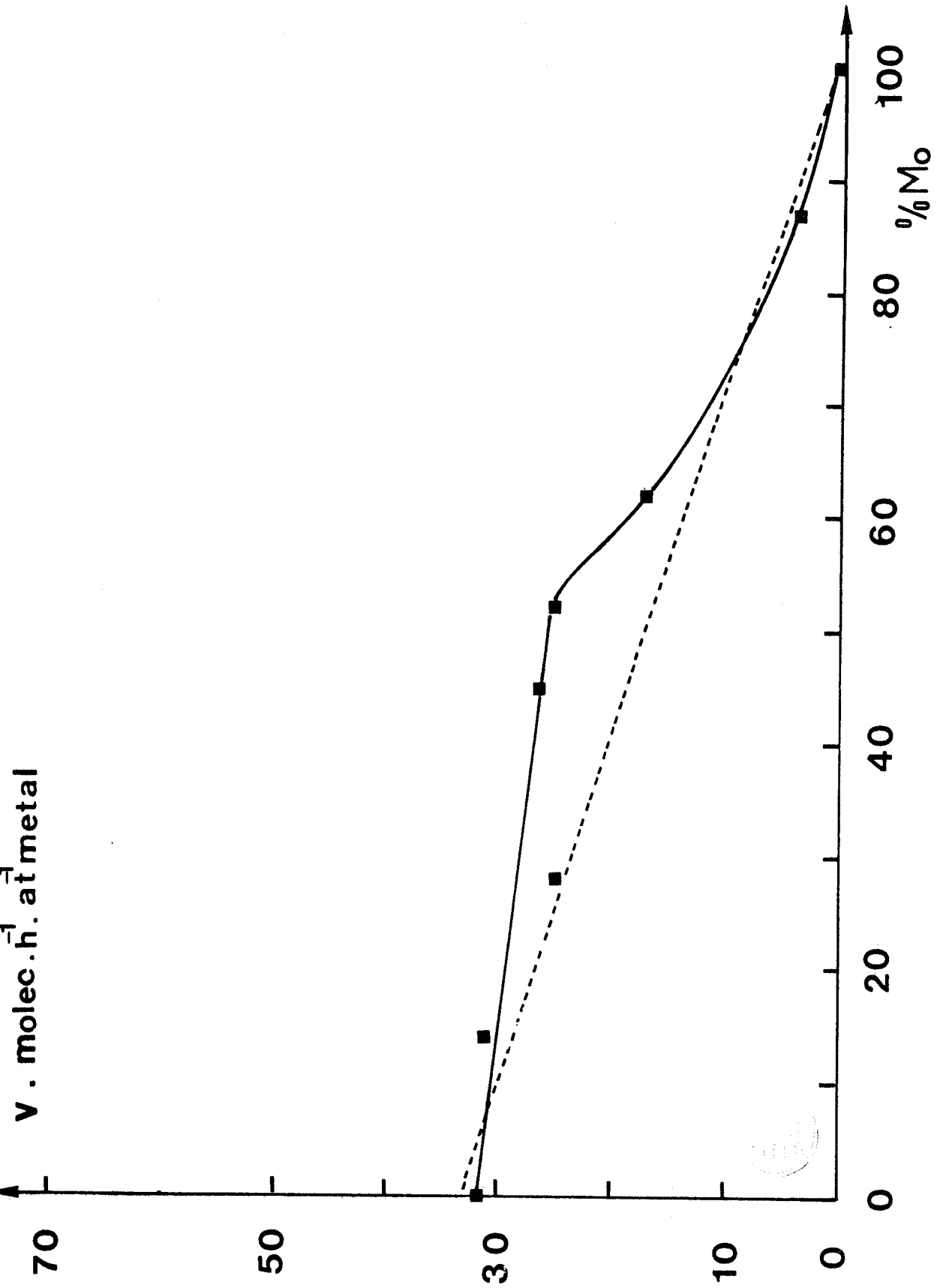


Figure 22.: Variation de l'activité globale dans le réformage de l'hexane en fonction de la teneur en Mo.

port hexènes/hexane voisin de 2%). Ceci est corroboré par le fait que leur teneur est indépendante de la composition du catalyseur, de sa masse, de son état d'encrassement et du taux de conversion. La vitesse de déshydrogénation est donc très grande, il est impossible de la calculer dans nos conditions de réaction. De plus, dans le calcul des sélectivités, nous ne tiendrons bien entendu pas compte de la déshydrogénation.

La Figure 23 représente les variations des vitesses d'hydrogénolyse, d'isomérisation et de déshydrocyclisation en fonction de la teneur relative atomique en molybdène. On voit que la vitesse d'hydrogénolyse passe par un maximum, celui-ci étant déplacé vers les plus fortes teneurs en molybdène par rapport à celui observé dans l'hydrogénolyse du butane. La vitesse de déshydrocyclisation décroît sensiblement linéairement avec la teneur en platine et celle d'isomérisation semble décroître très lentement jusqu'à environ 66% en molybdène, puis diminue brutalement pour les plus fortes teneurs en molybdène. Cependant, en portant la somme $v_I + v_C$ des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation en fonction du pourcentage relatif, on obtient une droite très correcte (Figure 24).

Les sélectivités en hydrogénolyse (v_H/v), isomérisation (v_I/v) et déshydrocyclisation (v_C/v) ont été calculées et reportées dans le Tableau XXV et sur la Figure 25.

Catalyseurs	$\frac{\%Mo}{Mo+Pt}$	v_H/v	v_I/v	v_C/v	$\frac{v_C}{v_I}$
PMD ₀	0	0,16	0,225	0,61	2,71
PMD ₁₂	13,9	0,22	0,20	0,58	2,90
PMD ₂₅	27,8	0,30	0,15	0,55	3,70
PMD ₄₅	45	0,40	0,165	0,43	2,60
PMD ₅₀	50,5	0,47	0,157	0,37	2,30
PMD ₆₂	66,2	0,48	0,20	0,32	1,60
PMD ₈₇	87,4	0,47	-	0,52	

T = 400°C

$P_H = 0,9 \text{ atm.}$

$P_{C_6H_{14}} = 0,1 \text{ atm.}$

TABLEAU XXV : SELECTIVITES DANS LA CONVERSION DE L'HEXANE SUR LES CATALYSEURS BIMETALLIQUES Pt-Mo/SiO₂ REDUITS A 500°C.

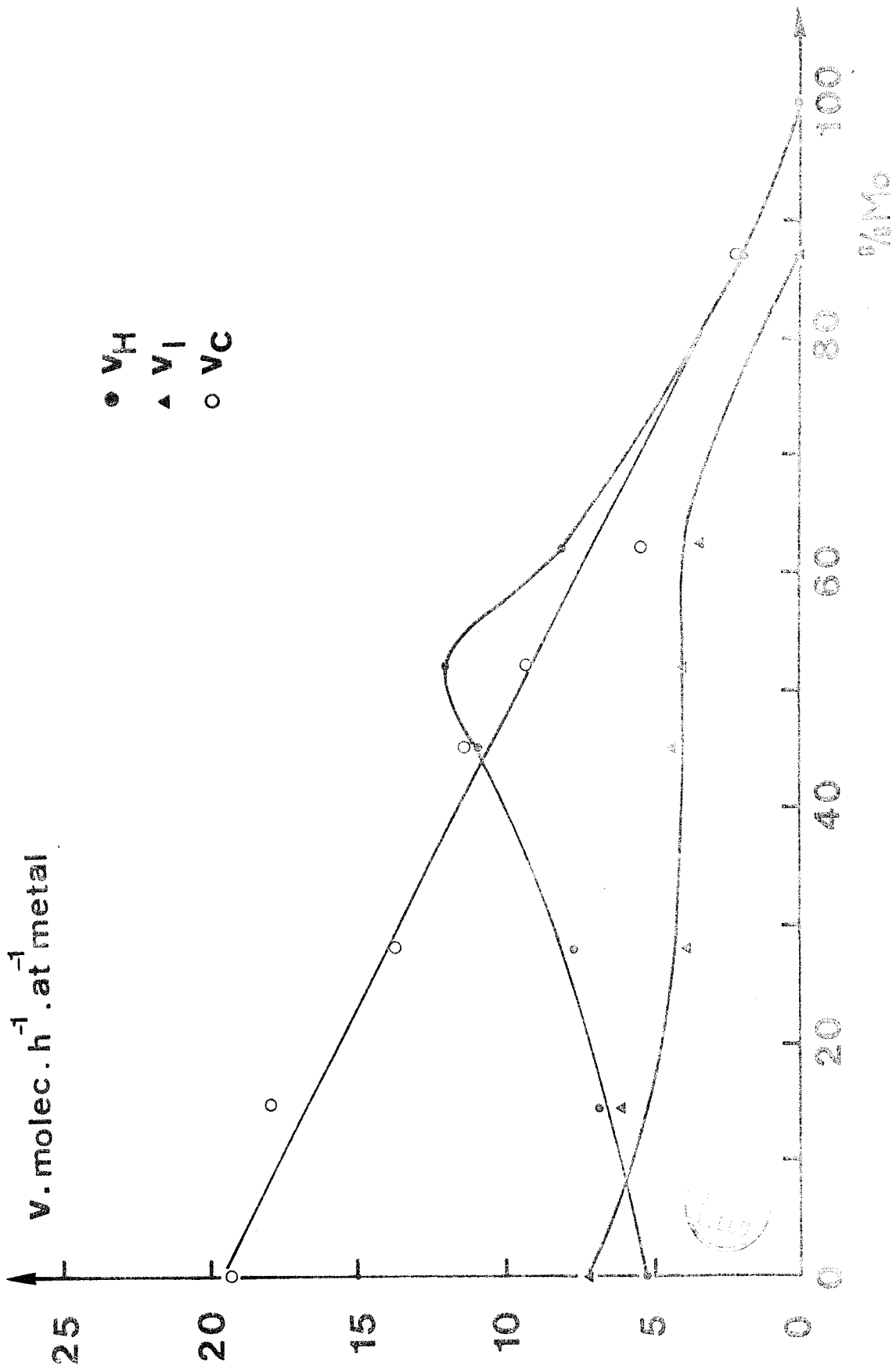


Figure 23 : Variation des vitesses d'hydrogénolyse (V_H) d'isomérisation (V_I) et de déshydrocyclisation (V_C) dans le reformage de l'hexane en fonction de la teneur en Mo.

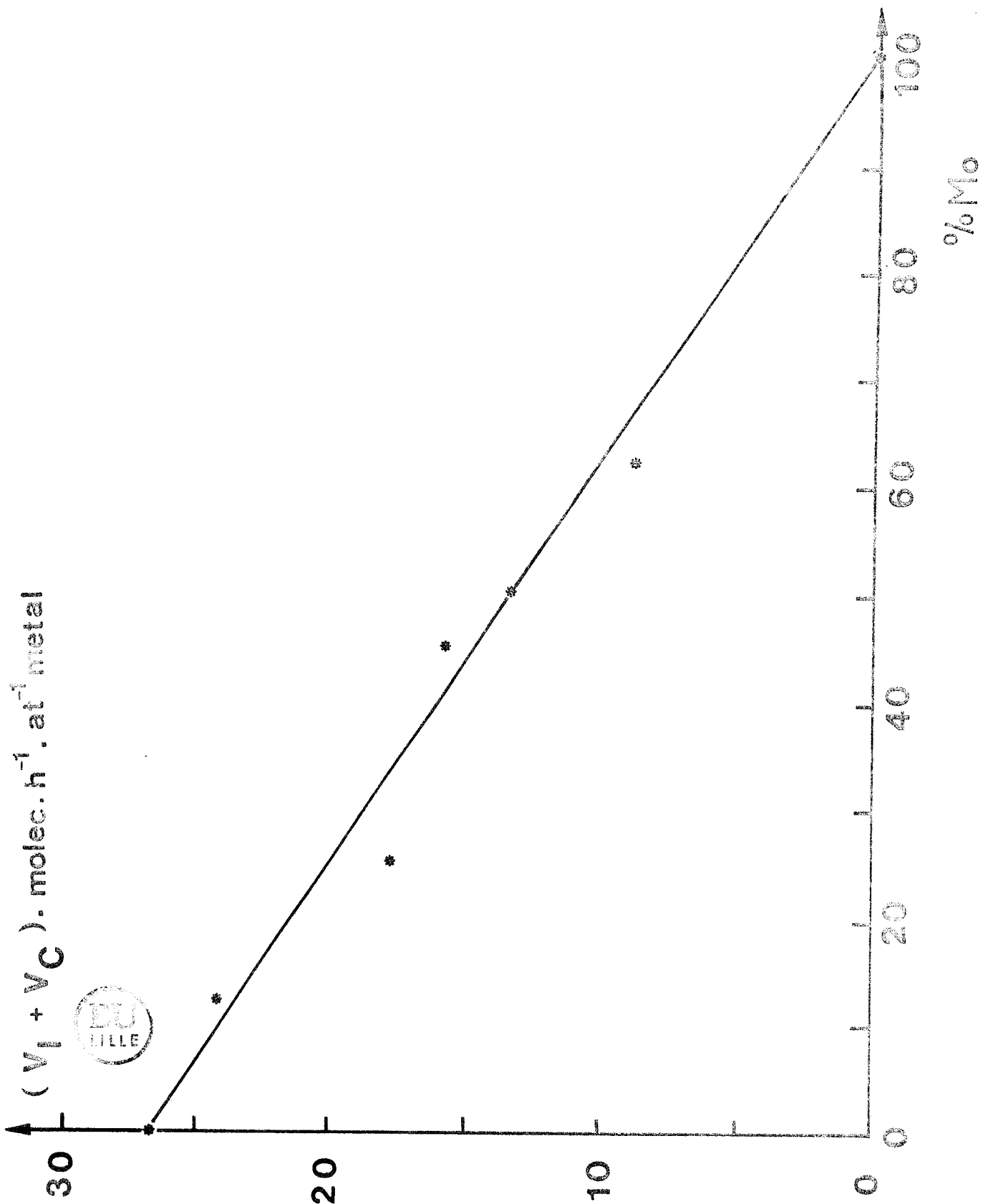


Figure 24 : Somme des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation ($V_I + V_C$) dans le réformage de l'hexane en fonction de la

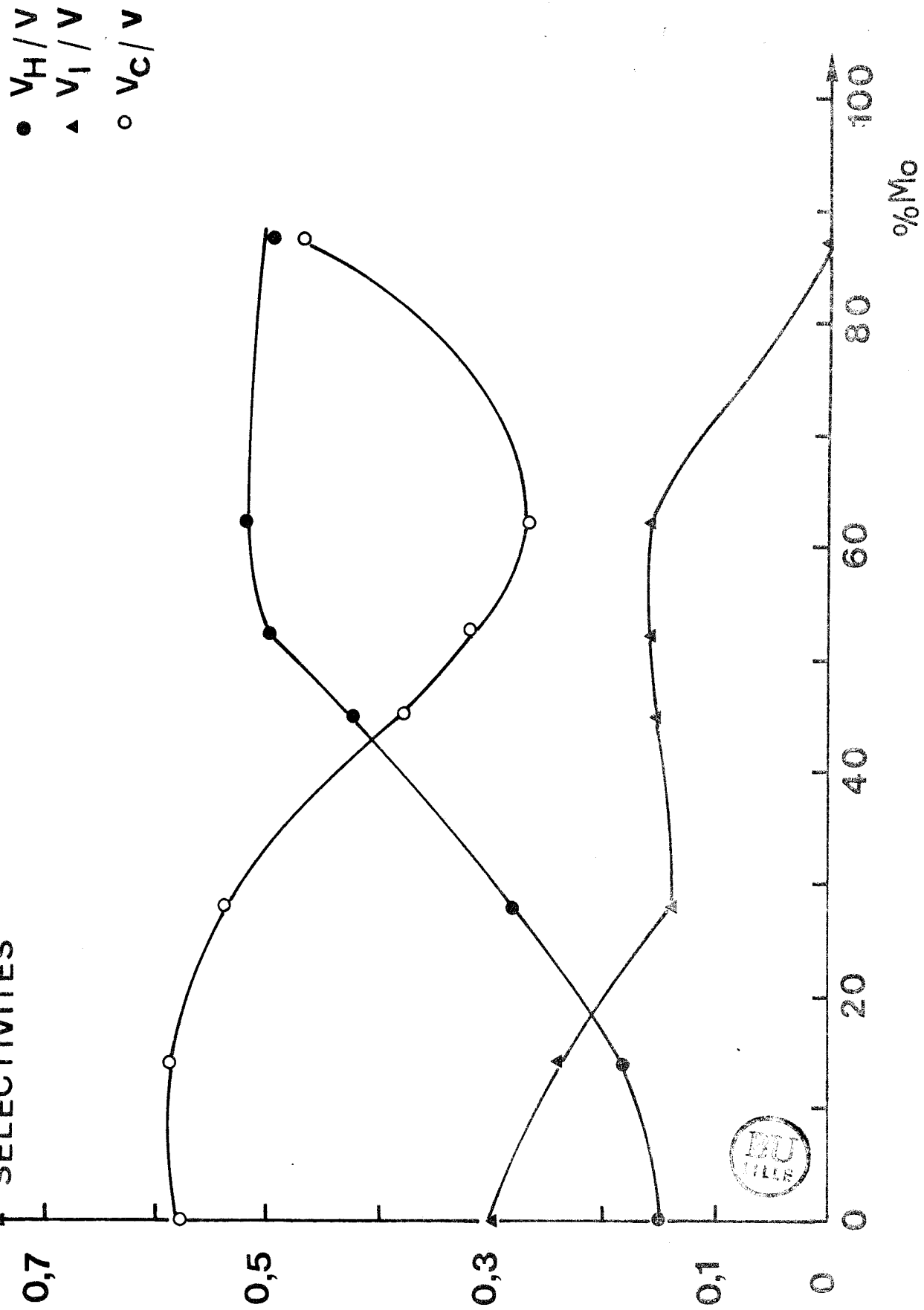
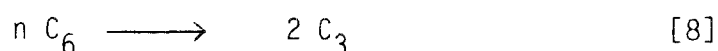
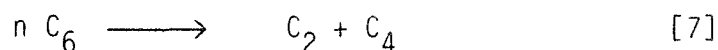
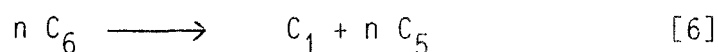


Figure 25 : Sélectivité en hydrogénolyse (V_H/V), isomérisation (V_I/V) et déshydrocyclisation (V_C/V) dans le réformage de l'hexane en fonction de la teneur en Mo.

La sélectivité en isomérisation change peu en fonction de la composition du catalyseur. Au contraire, le rapport v_H/v augmente jusqu'à 50% en molybdène, puis semble constant, tandis que v_C/v change peu jusqu'à environ 25% en molybdène puis décroît plus rapidement. La valeur des rapports v_i/v sont très imprécis pour le PMD_{87} .

Examinons à présent l'évolution des sélectivités pour chaque classe de réaction : hydrogénolyse, isomérisation et déshydrocyclisation.

Pour l'hydrogénolyse, l'hexane peut conduire à une hydrogénolyse simple et une hydrogénolyse multiple. A faible conversion, l'importance de l'hydrogénolyse pourra être estimée à partir du rapport C_1/C_5 du nombre de moles de méthane à celui de pentanes. D'autre part, pour l'hydrogénolyse simple (coupure d'une seule liaison), il faut considérer les trois réactions suivantes :



Pour caractériser les sélectivités dans l'hydrogénolyse, nous avons donc calculé les rapports C_1/C_5 , $(\tau_1 + \tau_5/\tau_6)$, $(\tau_2 + \tau_4/\tau_6)$ et τ_3/τ_6 dont nous avons reporté les valeurs dans le Tableau XXVI. Les grandeurs τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 , τ_5 représentent respectivement les taux de transformation de l'hexane en méthane, éthane, propane, butanes et pentanes. τ_6 représente le taux de transformation de l'hexane en produits d'hydrogénolyse. Les rapports $(\tau_1 + \tau_5/\tau_6)$, $(\tau_2 + \tau_4/\tau_6)$ et τ_3/τ_6 représentent donc les importances relatives des réactions [6], [7] et [8] si l'on néglige l'hydrogénolyse multiple (qui n'est pas très importante comme le montre le Tableau XXVI) et l'hydrogénolyse secondaire des produits primaires d'hydrogénolyse (faible également, car nous avons travaillé à des taux de conversion et hydrogénolyse peu élevés -en général inférieurs à 2 ou 3%-).

L'importance de l'hydrogénolyse multiple semble d'abord augmenter puis rester stable pour tous les PMD à partir de 25% en molybdène (la valeur de 2,46 est dans la limite de l'incertitude expérimentale pour ce catalyseur peu actif). Le molybdène (PMD_{100}) donne une plus forte proportion d'hydrogénolyse multiple).

Catalyseurs	C_1/C_5	$\frac{\tau_1 + \tau_5}{\tau_6}$	$\frac{\tau_2 + \tau_4}{\tau_6}$	$\frac{\tau_3}{\tau_6}$
PMD ₀	1,57	0,39	0,38	0,23
PMD ₁₂	1,44	0,35	0,39	0,25
PMD ₂₅	1,97	0,33	0,41	0,25
PMD ₄₅	2,08	0,37	0,41	0,22
PMD ₅₀	2,04	0,38	0,39	0,23
PMD ₆₂	2,20	0,36	0,40	0,24
PMD ₈₇	2,46	0,35	0,40	0,24
PMD ₁₀₀	3,64	0,30	0,44	0,25

T = 400°C

 $P_H = 0,9 \text{ atm.}$ $P_{C_6H_{14}} = 0,1 \text{ atm.}$

TABLEAU XXVI : REPARTITION DES PRODUITS DE L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE SUR Pt-Mo/SiO₂

La sélectivité en hydrogénolyse simple ne varie pas. Pour tous les catalyseurs, la répartition des produits indique que chaque liaison dans l'hexane a sensiblement la même probabilité de rupture, ce qui est généralement caractéristique de l'hydrogénolyse sur platine (80).

Pour caractériser les sélectivités de l'isomérisation et de la déshydrocyclisation, nous avons reporté, dans le Tableau XXVII, les rapports des pourcentages en diméthyl-2,2 butane (τ_{DMB}), méthyl-2 et méthyl-3 pentanes (τ_{M-2P} et τ_{M-3P}) aux pourcentages d'isomérisation (τ_i), ainsi que celui des pourcentages en méthylcyclopentane et en benzène (τ_{MCP}/τ_B).

Si l'on excepte le PDM₂₅, tous les Pt-Mo jusqu'au PMD₈₇ ont sensiblement la même sélectivité, à la fois en isomérisation et en déshydrocyclisation. Ces valeurs des rapports ne correspondent cependant pas à l'équilibre thermodynamique pour lequel dans le mélange méthyl-2, méthyl-3 pentanes il y aurait 65% de méthyl-2 pentane. En effet, à l'équilibre à 400°C, les fractions molaires des hexanes seraient respectivement de 0,227, 0,334, 0,178, 0,165 et 0,096 pour l'hexane, les méthyl-2 et 3 pentanes et les diméthyl-2,2 et 2,3 butanes.

Catalyseurs	Isomérisation			Deshydrolysatation
	τ_{DMB}/τ_i	τ_{M-2P}/τ_i	τ_{M-3P}/τ_i	τ_{CP}^M/τ_B
PMD ₀	0,03	0,57	0,40	2,1
PMD ₁₂	0,03	0,58	0,39	2,4
PMD ₂₅	0,03	0,43	0,54	2,7
PMD ₄₅	0,05	0,54	0,41	2,2
PMD ₅₀	0,05	0,56	0,38	2,4
PMD ₆₂	0,05	0,54	0,40	2,2
PMD ₈₇	0,05	0,26	0,68	3,0

T = 400°C

P_H = 0,9 atm.P_{C₆H₁₄} = 0,1 atm.

TABLEAU XXVII : REPARTITION DES PRODUITS DE L'ISOMERISATION ET DE LA DESHYDROCYCLISATION DE L'HEXANE SUR Pt-Mo/SiO₂



V.2 - REFORMING DU METHYL-3 PENTANE -

Ce travail sur les réactions entre l'hydrogène et le méthyl-3 pentane est mené en collaboration avec le laboratoire de Catalyse et Chimie des Surfaces de Strasbourg. Ce dernier va étudier les réactions de molécules marquées au ¹³C afin de voir les participations respectives du mécanisme cyclique et du mécanisme par déplacement de liaison (94,95). Nous avons choisi de travailler à 350°C.

Un test de bifonctionnalité a d'abord été réalisé avec 0,200g de PMD₀ et 0,172g de PMD₁₀₀. La Figure 26 représente l'évolution du taux de conversion global au cours du temps avant et après homogénéisation du lit catalytique. On voit que tous les points, avant et après mélange, se placent sur la même courbe d'encrassement. De même, les sélectivités ne changent pas comme l'indiquent les résultats suivants :

	v _H /v	v _I /v	v _C /v
Avant mélange	0,149	0,660	0,190
Après mélange	0,139	0,664	0,196

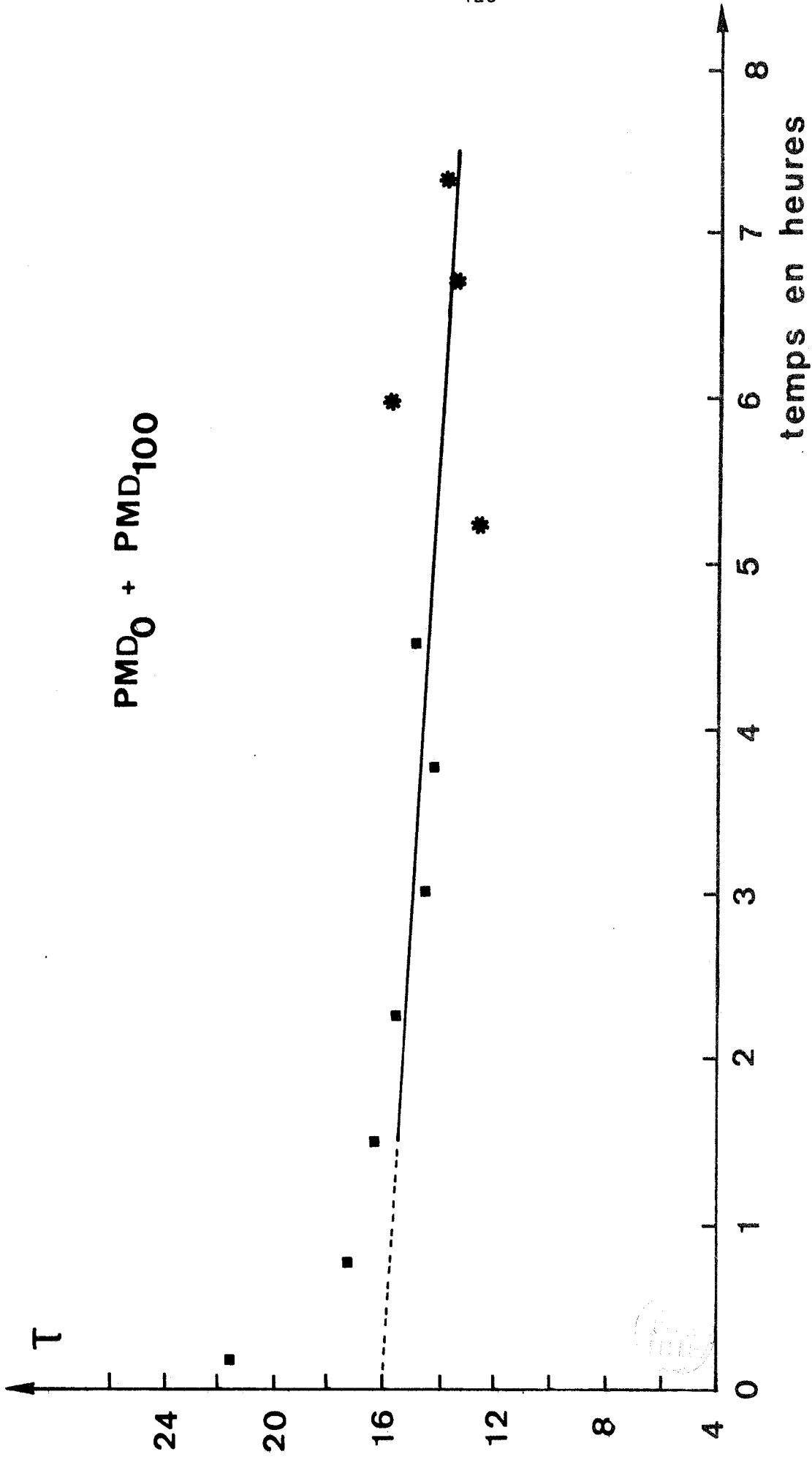


Figure 26 : Evolution du taux de conversion global en fonction du temps de travail. Test de bifonctionnalité dans le reforming du Methyl-3 pentane.

Comme avec l'hexane, on obtient des produits de déshydrogénation (méthyl-3 pentènes-2 cis et trans, méthyl-3 pentènes-1 et éthyl-2 butène -1). Ceux-ci sont sensiblement toujours à teneur constante correspondant à l'équilibre (alcènes/alcane ≈ 0,74%). Nous avons donc éliminé les produits de déshydrogénation et calculé les activités globales et les sélectivités hors déshydrogénation.

V-2-1 Activités globales

Catalyseurs	%Mo Mo/Pt	vitesses/mol/h/at.métal			
		V.totale	V _H	V _I	V _C
PMD ₀	0	53,4	10,0	34,6	8,8
PMD ₁₂	13,9	48,8	10,6	27,0	11,2
PMD ₂₅	27,8	45,6	11,4	22,4	11,8
PMD ₃₇	37	42,4	18,4	14,0	10,0
PMD ₅₀	50,5	25,8	13,0	8,0	4,8
PMD ₇₅	76,6	9,6-10,6	2,4	4,0-5,0	3,2
PMD ₁₀₀	100	1,0	0,2	0,73	0,05

T = 350°C

P_H = 0,9 atm.

P_{C₆H₁₄} = 0,1 atm.



TABLEAU XXVIII : ACTIVITES DES Pt-Mo DANS LA REACTION DU METHYL-3 PENTANE ET DE L'HYDROGENE, CATALYSEURS REDUITS A 500°C.

La figure 27 montre que la variation de l'activité globale des catalyseurs Pt-Mo en fonction de leur composition est assez analogue pour les réactions entre l'hydrogène et le méthyl-3 pentane, d'une part et l'hexane (fig 22) d'autre part. Les courbes ainsi obtenues sont très peu différentes de droites. Il semble cependant y avoir un très léger effet de synergie pour les plus faibles teneurs en molybdène -jusqu'à environ 50% en molybdène.

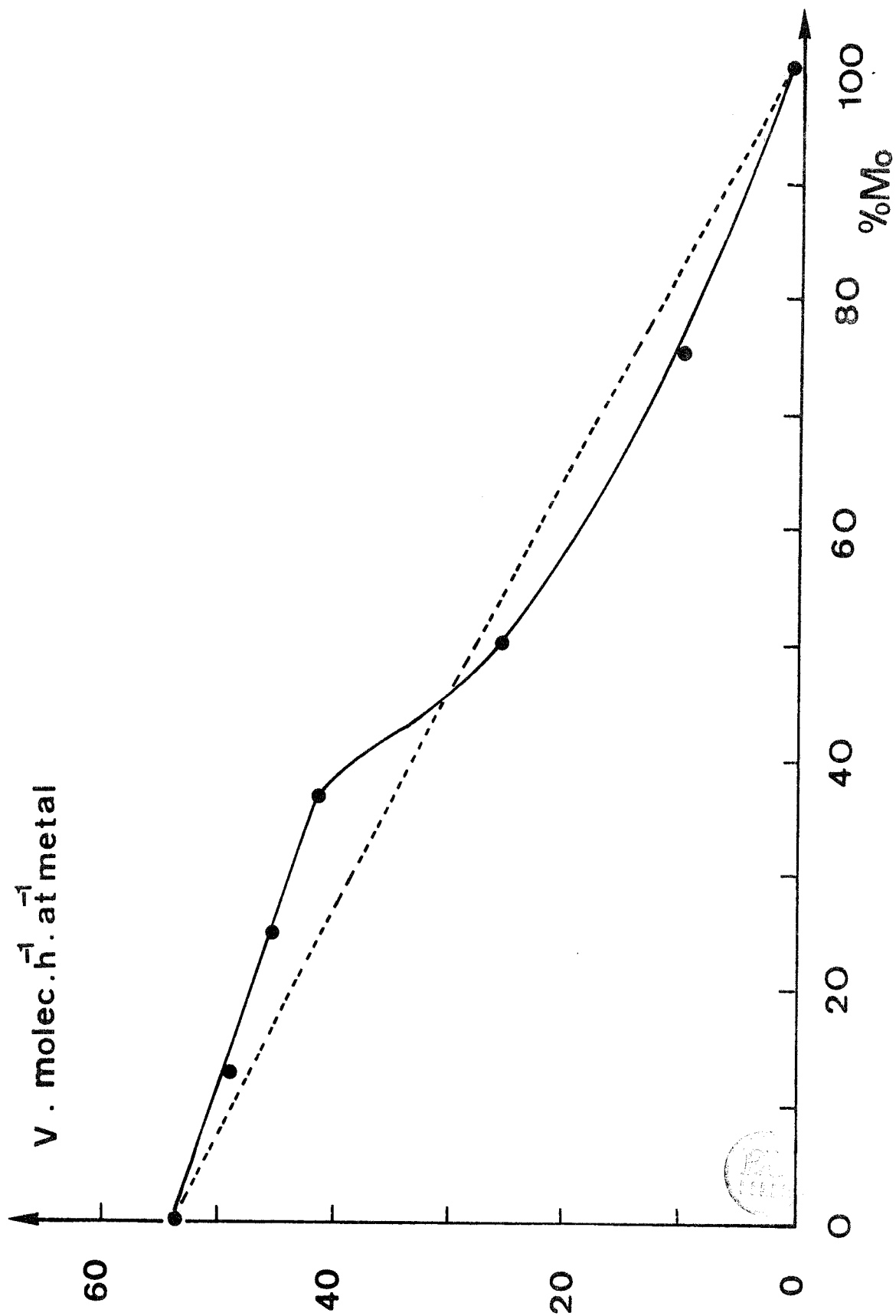


Figure 27 : Variation de l'activité globale dans le reforming du Méthyl-3-pentane en fonction de la teneur en Mo.

V-2-2 Sélectivités

Les courbes de la figure 28 où l'on a porté les vitesses d'hydrogénolyse (V_H), d'isomérisation (V_I) et de déshydrocyclisation (V_C) en fonction du pourcentage atomique relatif en molybdène, montrent que la vitesse de l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane évolue de façon analogue à celle de l'hydrogénolyse de l'hexane, avec notamment apparition d'un maximum d'activité vers 40 ou 50% en molybdène. Au contraire les courbes de variation des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation semblent inversées par rapport à celles des réactions de l'hexane. Cette fois, c'est la vitesse de déshydrocyclisation qui globalement semble décroître moins vite que la teneur en platine.

Comme dans le cas de l'hexane, nous avons porté la somme $V_I + V_C$ du méthyl-3 pentane en fonction de la composition du catalyseur (fig 29). Cette fois, les points sont nettement plus dispersés que dans le cas précédent, mais ils semblent cependant se placer également approximativement selon une droite.

Catalyseurs	%Mo Mo+Pt	V_H/V	V_I/V	V_C/V	V_C/V_I
PMD ₀	0	0,19	0,65	0,16	0,25
PMD ₁₂	13,9	0,22	0,55	0,23	0,41
PMD ₂₅	27,8	0,25	0,49	0,26	0,53
PMD ₃₇	37	0,43	0,33	0,23	0,71
PMD ₅₀	50,5	0,50	0,31	0,19	0,6
PMD ₇₅	76,6	0,25	0,42	0,33	0,8



T = 350°C

$P_H = 0,9$ atm.

$P_{C_6H_{14}} = 0,1$ atm.

TABLEAU XXIX : SELECTIVITES DANS LES REACTIONS DU METHYL-3 PENTANE SUR Pt-Mo/SiO₂ REDUITS A 500°C.

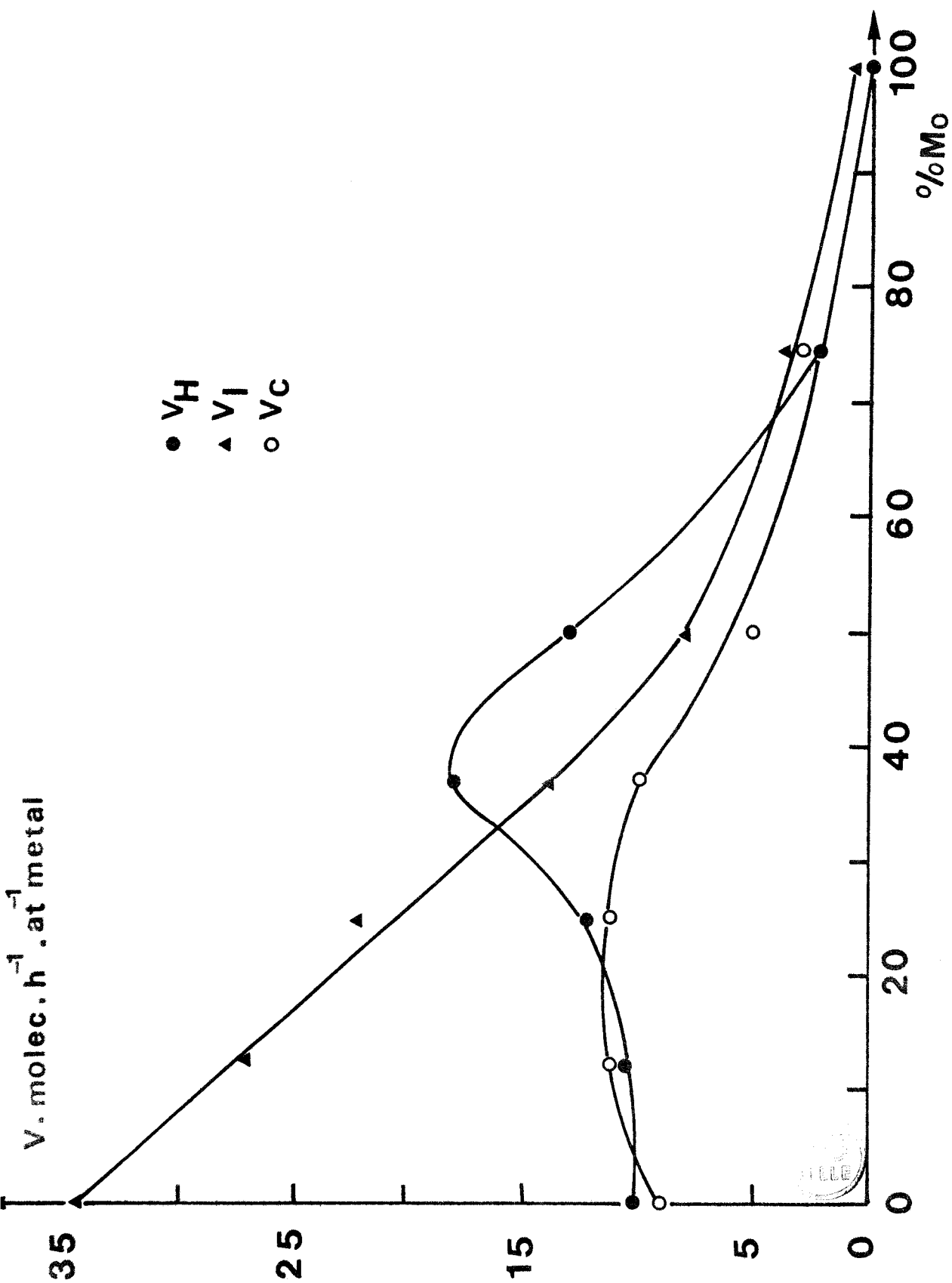


Figure 28 : Variations des vitesses d'hydrogénolyse (V_H) d'isomérisation (V_I) et de déshydrocyclisation (V_C) dans le reforming du Méthyl-3 pentane en fonction de la teneur en Mo.

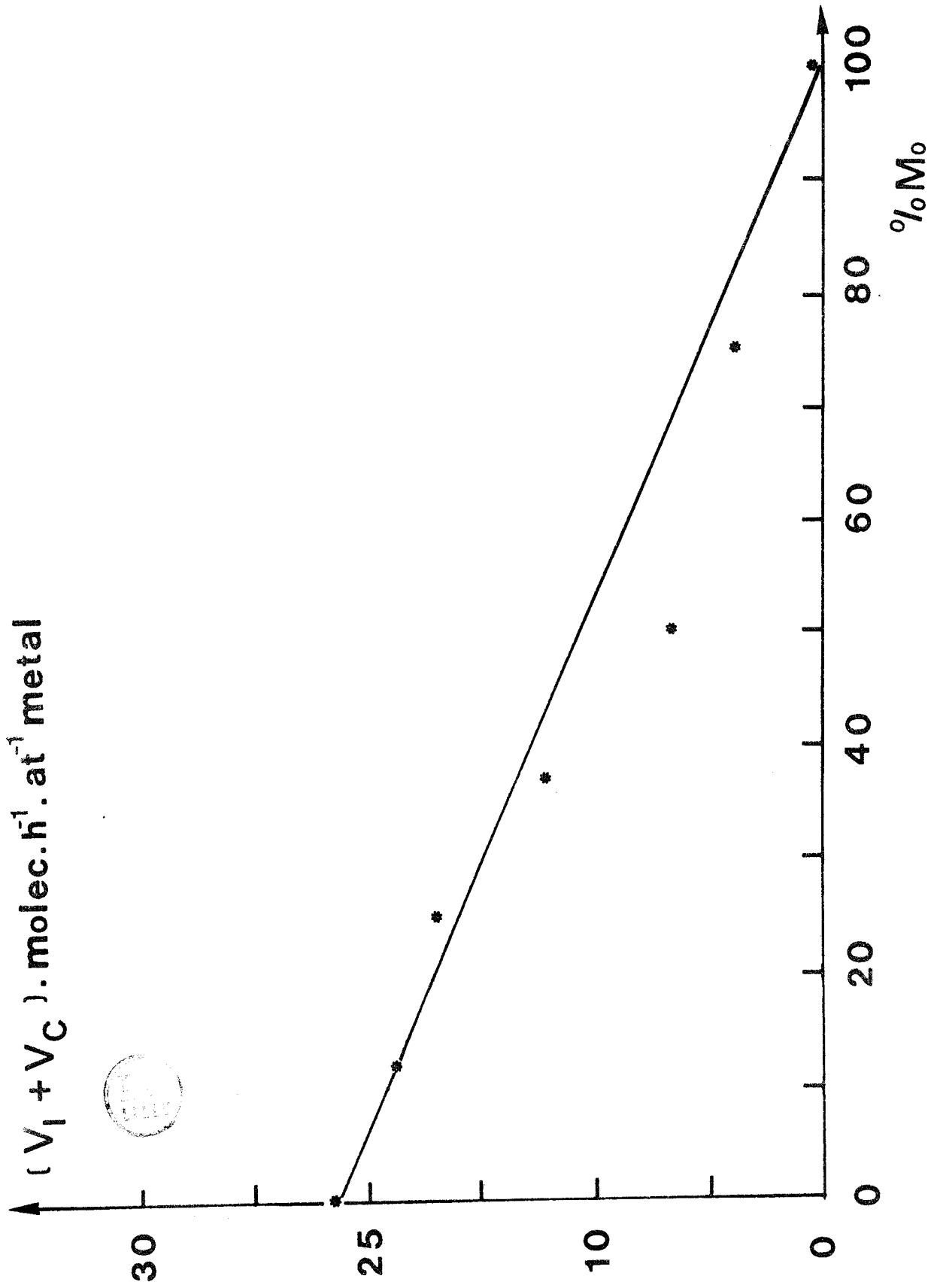


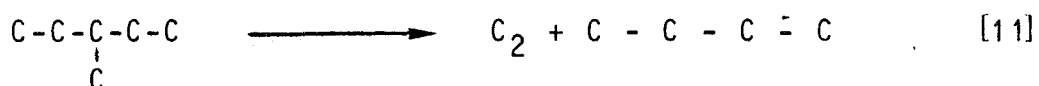
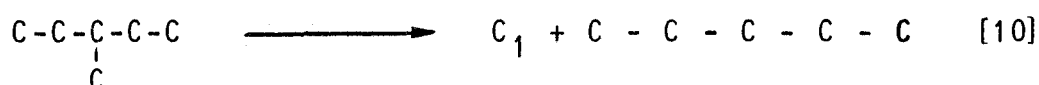
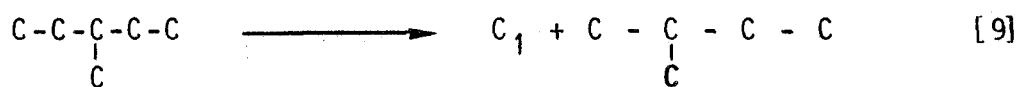
Figure 29 : Somme des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation

$(V_I + V_C)$ dans le reforming du Méthyl-3 pentane en fonction

de la teneur en Mo.

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'hexane, l'importance de la déshydrocyclisation augmente légèrement avec la teneur en molybdène tandis que celle de l'isomérisation décroît.

Si l'on considère à présent l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane, en hydrogénolyse simple, il faudra considérer trois réactions :



Pour caractériser l'hydrogénolyse des liaisons terminales par rapport à celle des liaisons internes ($\text{C}_{\text{II}}-\text{C}_{\text{III}}$) et la sélectivité dans l'hydrogénolyse des deux types de liaisons terminales (liaisons $\text{C}_1-\text{C}_{\text{II}}$: réaction [9] et liaison $\text{C}_1-\text{C}_{\text{III}}$: réaction (10)) nous avons calculé les rapports $\tau_1 + \tau_5 / \tau_6$ et $i\text{C}_5/\text{C}_5$. De même l'importance de l'hydrogénolyse multiple sera estimée à partir des valeurs de C_1/C_5 . Les symboles τ_i et C_i représentent respectivement le taux de conversion du méthyl-3 pentane en composé i et la fraction molaire du composé i .

:	:	:	:	:	:
:	Catalyseurs	C_1/C_5	$\frac{\tau_1+\tau_5}{\tau_6}$	$\frac{iC_5}{nC_5}$	$\frac{\tau_2+\tau_4}{\tau_6}$
:	:	:	:	:	:
:	PMD ₀	1,01	0,61	2,16	0,35
:	PMD ₁₂	1,02	0,63	2,9	0,34
:	PMD ₂₅	1,1	0,69	4,8	0,27
:	PMD ₃₇	1,2	0,72	8,1	0,24
:	PMD ₅₀	1,3	0,71	10,0	0,24
:	PMD ₇₅	1,3	0,68	12,5	0,26
:	:	:	:	:	:

T = 350°C

P_H = 0,9 atm.

P_{C₆H₁₄} = 0,1 atm.

TABLEAU XXX : SELECTIVITES DANS L'HYDROGENOLYSE DU METHYL-3 PENTANE SUR Pt-Mo/SiO₂ REDUITS A 500°C

L'hydrogénolyse multiple, moins importante que dans le cas de l'hexane, puisque cette fois la réaction est réalisée à une température inférieure de 50%, augmente avec la teneur en molybdène. L'importance de l'hydrogénolyse des liaisons terminales semble augmenter légèrement aux dépens de celle des liaisons médianes. Mais le fait le plus frappant est ici la grande variation du rapport iC_5/nC_5 qui passe de 2 environ à 12,5. L'addition de molybdène inhibe donc fortement la réaction 10 de coupure d'une liaison entre un carbone tertiaire et un carbone primaire.

L'isomérisation du méthyl-3 pentane produit essentiellement du méthyl-2 pentane et de l'hexane et un peu de diméthyl-2,2 butane. La déshydrocyclisation conduit, à cette température, surtout au méthyl cyclopentane et à un peu de benzène.

	Isomérisation			Déshydrocyclisation
	τ_{DMB}/τ_I	τ_{M2P}/τ_I	τ_H/τ_I	τ_{MCP}/τ_B
PMD ₀	0,015	0,59	0,40	7,8
PMD ₁₂	0,02	0,60	0,38	12,5
PMD ₂₅	0,02	0,58	0,39	20
PMD ₃₇	0,03	0,61	0,36	8,5
PMD ₅₀	0,04	0,71	0,25	21,5
PMD ₇₅	0,02	0,78	0,20	50

T = 350°C

P_H = 0,9 atm.

P_{C₆H₁₄} = 0,1 atm.



TABLEAU XXXI : SELECTIVITES DANS L'ISOMERISATION ET LA DESHYDROCYCLISATION DU METHYL-3 PENTANE SUR Pt-Mo/SiO₂ REDUITS A 500°C.

La sélectivité en isomérisation varie peu jusqu'à PMD₃₇ - celle-ci est proche de l'équilibre thermodynamique entre le méthyl-2 pentane (0,595) et n hexane (0,405) - ensuite la formation diméthyl-2 pentane semble favorisée pour les plus fortes teneurs en molybdène. Il faut remarquer que les rapport τ_{MCB}/τ_B sont très imprécis. Malgré cette imprécision, il semble cependant clair qu'ils augmentent nettement avec la teneur en molybdène.

V.3 DISCUSSION

Les courbes d'évolution de la vitesse globale des réactions de l'hexane (fig 22) et du méthyl-3 pentane (fig 27) en fonction de la teneur relative en molybdène sont semblables, mais elles sont très différentes de celles observées pour l'hydrogénolyse du butane où pourtant les compositions chimiques des réactifs étaient analogues : hydrogène et hydrocarbure saturé. On n'observe pas ici de maximum d'activité, cependant, il semble que l'activité globale des Pt-Mo soit en général très légèrement supérieure à la somme des contributions

séparées du platine et du molybdène. Mais ce phénomène est vraiment peu important.

La vitesse de l'hydrogénolyse de l'hexane et du méthyl-3 pentane, au contraire devient maximum pour environ 50% en molybdène (à 400°C) pour l'hexane et vers 40-45% en molybdène, (à 350°C) pour le méthyl-3 pentane. A titre de comparaison rappelons que pour l'hydrolyse du butane, le maximum d'activité se produisait pour des teneurs plus faibles en molybdène (vers 30%) et était beaucoup plus important. D'autre part, la somme des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation décroît, pour les deux hydrocarbures presque linéairement en fonction de la teneur en molybdène (fig 24 et 29). On peut remarquer que pour le méthyl-3 pentane, la somme $V_I + V_C$ (fig. 29) semble, au moins pour les plus fortes teneurs en molybdène, un peu inférieure à la valeur qui correspondrait à une stricte linéarité.

Nous proposons d'expliquer ces observations de la façon suivante :

- à température assez élevée, et en présence d'hydrocarbures aromatiques, l'enrichissement superficiel en molybdène est sans doute plus fort à 350°C qu'à 400°C. Ceci est probablement relié à la plus faible pression partielle de benzène formé à 350°C à partir du méthyl-3 pentane, ce qui entraîne une plus faible diminution de la teneur en surface du molybdène dans les particules bimétalliques.
- l'isomérisation et la déshydrocyclisation ont lieu à partir d'un intermédiaire réactionnel commun qui se forme sur platine et dont la réactivité globale n'est pas modifiée par l'environnement donc la composition superficielle du catalyseur. Ceci explique bien la bonne proportionnalité de la somme $V_I + V_C$ à la teneur en platine pour l'hexane à 400°C. Dans ces conditions, la composition superficielle correspond à la composition globale du catalyseur. Il semble par contre, d'après la figure 29, que pour le méthyl-3 pentane à 350°C, un léger enrichissement de la surface en molybdène persiste, ce qui est bien compatible avec la position du maximum d'hydrogénolyse pour cet hydrocarbure.

Donc, si l'isomérisation et la déshydrocyclisation de l'hexane et du méthyl-3 pentane passent par le même intermédiaire dont la

formation constituerait l'étape lente du processus réactionnel, il faut admettre que les étapes suivantes d'évolution de cet intermédiaire sont influencées par l'environnement du platine puisque les rapports V_I/V_C évoluent en fonction de la composition des catalyseurs (tableaux XXV et XXIX).

L'étude de l'isomérisation étant menée en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse et de Chimie des Surfaces, nous ne souhaitons pas actuellement mener une discussion détaillée sur le sujet. On peut cependant déjà signaler que si isomérisation et déshydrocyclisation (qui conduit essentiellement au méthyl-cyclopentane) ont un intermédiaire commun, il est très probable que l'isomérisation procède surtout par le mécanisme cyclique. Etant données les températures relativement élevées auxquelles sont réalisées ces expériences, il est très possible que l'isomérisation consécutive des produits acycliques intervienne, GAULT (96) signalant que cette dernière se produit au-dessus de 320°C. Cette hypothèse est d'ailleurs très plausible, puisque dans chacun des cas, les répartitions des isomères primaires (méthyl-2 et -3 pentanes d'une part et méthyl-2 pentane et hexane d'autre part, sont assez proches des équilibres thermodynamiques, au moins pour des teneurs en molybdène inférieures ou égales à 62% pour l'hexane et 37% pour le méthyl-3 pentane. Il n'est pas possible de préciser si l'isomérisation fait intervenir un mécanisme cyclique partiellement sélectif, comme le laisseraient prévoir les travaux de GAULT et al. sur des catalyseurs au platine de faible dispersion (96-98).

Au-delà de 37% en molybdène, l'isomérisation du méthyl-3 pentane donne une plus forte proportion de méthyl-2 pentane, ce qui conduit à penser que dans l'intermédiaire "méthylcyclopentanique", la sélectivité de rupture de liaison C-C augmente en faveur des liaisons CH-CH. Ceci est tout à fait en accord avec l'augmentation importante du rapport iC_5/C_5 dans les produits d'hydrogénolyse montrant une augmentation de la sélectivité en hydrogénolyse en faveur des liaisons moins encombrées. Cette observation nous semble encore un bon argument en faveur du mécanisme cyclique en isomérisation.

En se rapportant à des considérations plus pratiques, on constate que l'addition de molybdène au platine provoque une augmentation importante de la sélectivité en hydrogénolyse dans les réactions entre

l'hydrogène et l'hexane ou le méthyl-3 pentane ce qui n'est naturellement pas le but recherché en reforming. Sur ce plan, on pourrait penser que le molybdène n'est pas un additif au platine intéressant. Cependant, il faut remarquer que tous les catalyseurs de reforming sont soumis à une "vaccination" par le soufre avant d'être utilisés afin de diminuer la vitesse d'hydrogénolyse (99). Il serait donc intéressant d'étudier les performances de nos Pt-Mo dans des expériences d'empoisonnement. C'est le début d'une telle étude que nous reportons dans le chapitre suivant.

Pour terminer, il faut rappeler que pour ces réactions de reforming nous avons observé des analogies assez remarquables entre les systèmes bimétalliques Pt-Re (28) et Pt-Mo.

TROISIEME PARTIE

QUELQUES ESSAIS D'EMPOISONNEMENT

--0000000--

CHAPITRE VI

INFLUENCE DU THIOPHENE SUR LES PROPRIETES DES Pt-Mo
EN DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE ET EN REFORMING
DU METHYL-3 PENTANE

--oooOooo--

Toutes les expériences d'empoisonnement ont été réalisées en injectant un mélange de réactif et de thiophène correspondant à une teneur d'environ 60 ppm (en moles) de thiophène, dans le réacteur à lit fixe à flux continu. De cette façon, il est évident que l'on court le risque de voir le lit catalytique s'empoisonner tranche par tranche et dans ces conditions un éventuel effet de sélectivité du poison ne sera pas décelé, ou au mieux, sera atténué. Nous étions conscients de ces inconvénients, mais nous avons choisi de commencer de cette façon cette étude sur les effets des poisons, la procédure employée se rapprochant davantage des conditions de travail des catalyseurs industriels. Naturellement les teneurs en thiophène utilisées ici sont bien supérieures à celles des charges de naphthas, ceci est justifié par la nécessité d'observer un effet mesurable des poisons en un temps raisonnable pour des expériences de laboratoire.

Dans ce chapitre, les observations auront surtout un intérêt pratique plus que de recherche fondamentale. A l'avenir, les phénomènes seront étudiés plus finement, en particulier, nous essayerons de parvenir à un empoisonnement plus homogène de façon à déceler si les poisons ont un effet sur la sélectivité de réaction.

Toutes les expériences ont été menées après réductions des catalyseurs à 500°C.

VI-1 DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE

Le cyclohexane injecté contenait 64 ppm en moles de thiophène.

Pour tous les catalyseurs de la série Pt-Mo, nous avons suivi l'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'injection du mélange cyclohexane-thiophène. Les figures 30 et 31 représentent ces évolutions pour les catalyseurs PMD_0 et PMD_{12} à titre d'exemple. Pour comparaison, nous avons aussi reporté dans ces figures l'évolution du taux de conversion sur ces catalyseurs sans thiophène (courbe b). On remarque que les courbes "a" ne sont pas des droites tout au long de l'empoisonnement, mais qu'elles s'incurvent au fur et à mesure que l'activité décroît. Initialement, cependant la décroissance de la vitesse est sensiblement linéaire, en fonction de la quantité de poison injecté (donc du temps de réaction), celle-ci est sans doute provoquée par une transformation totale du thiophène injecté qui dépose son soufre sur le catalyseur. La décroissance plus lente du TTG en fin d'expérience peut être due au fait que le thiophène n'est plus totalement décomposé ou que l'adsorption du soufre est réversible au moins partiellement.

A partir de ces courbes activités = f (temps), on calcule, connaissant les pentes des tangentes initiales à ces courbes, la masse de catalyseur et la dispersion du métal, "l'efficacité" du poison pour le métal dans un catalyseur donné. L'efficacité du poison -que nous appellerons k- représente le nombre d'atomes de métal en surfaces désactivés en début d'empoisonnement par une molécule de thiophène. Ce coefficient k, du fait de l'utilisation d'un réacteur à flux, qui conduit sans doute à un empoisonnement non homogène, représente plutôt la stœchiométrie de l'adsorption du soufre sur le métal. C'est pourquoi nous n'avons pas employé le terme "toxicité" qui a été introduit par MAXTED (100) et utilisé par BARBIER et al (101).

Le calcul de k à partir de la pente à l'origine de la courbe $\tau = f$ (temps) se fait de la façon suivante :

la décroissance du taux de transformation $\Delta\tau_0$ en 1 heure est proportionnelle au nombre d'atomes de métal en surface empoisonnés (Δn) :

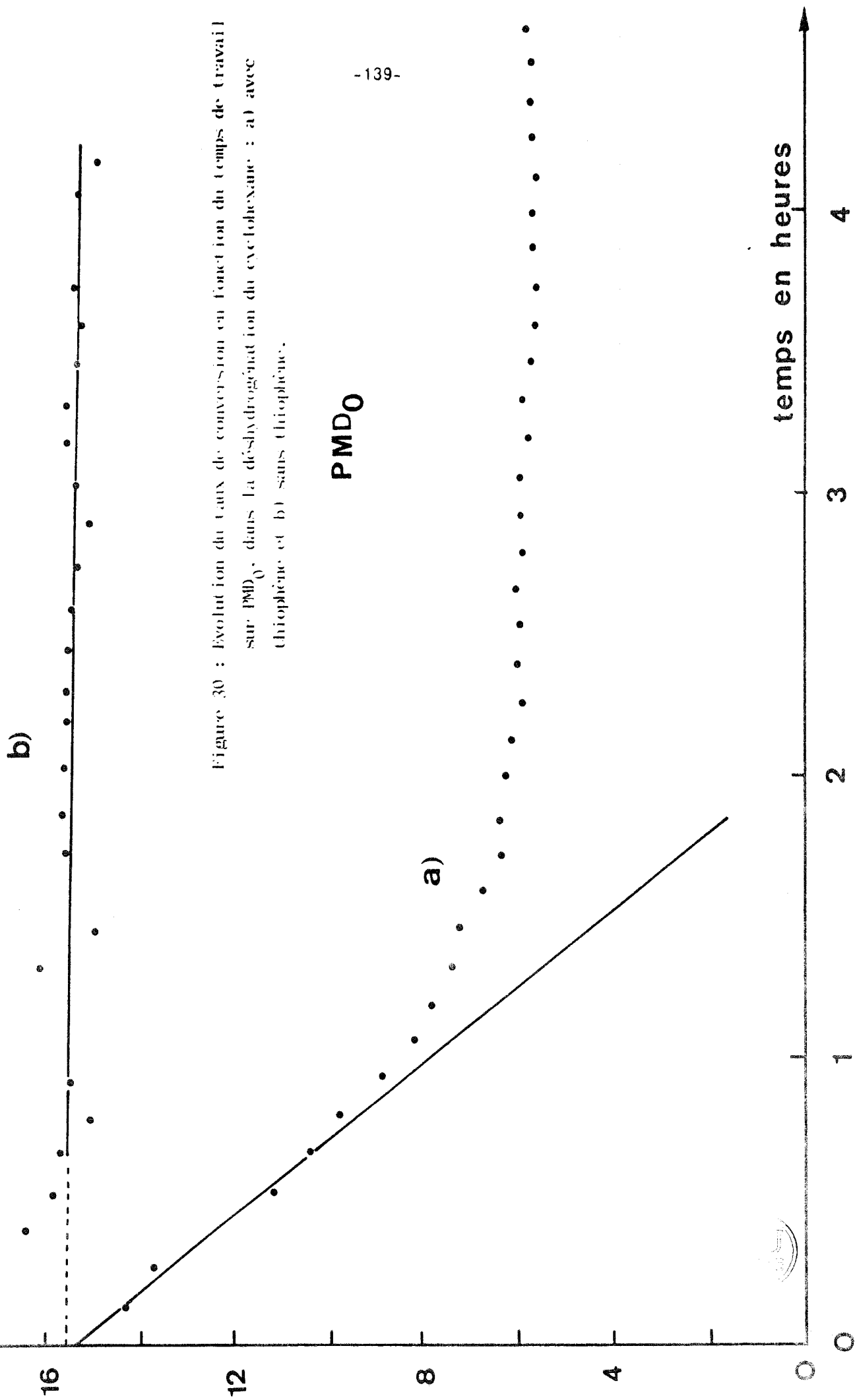
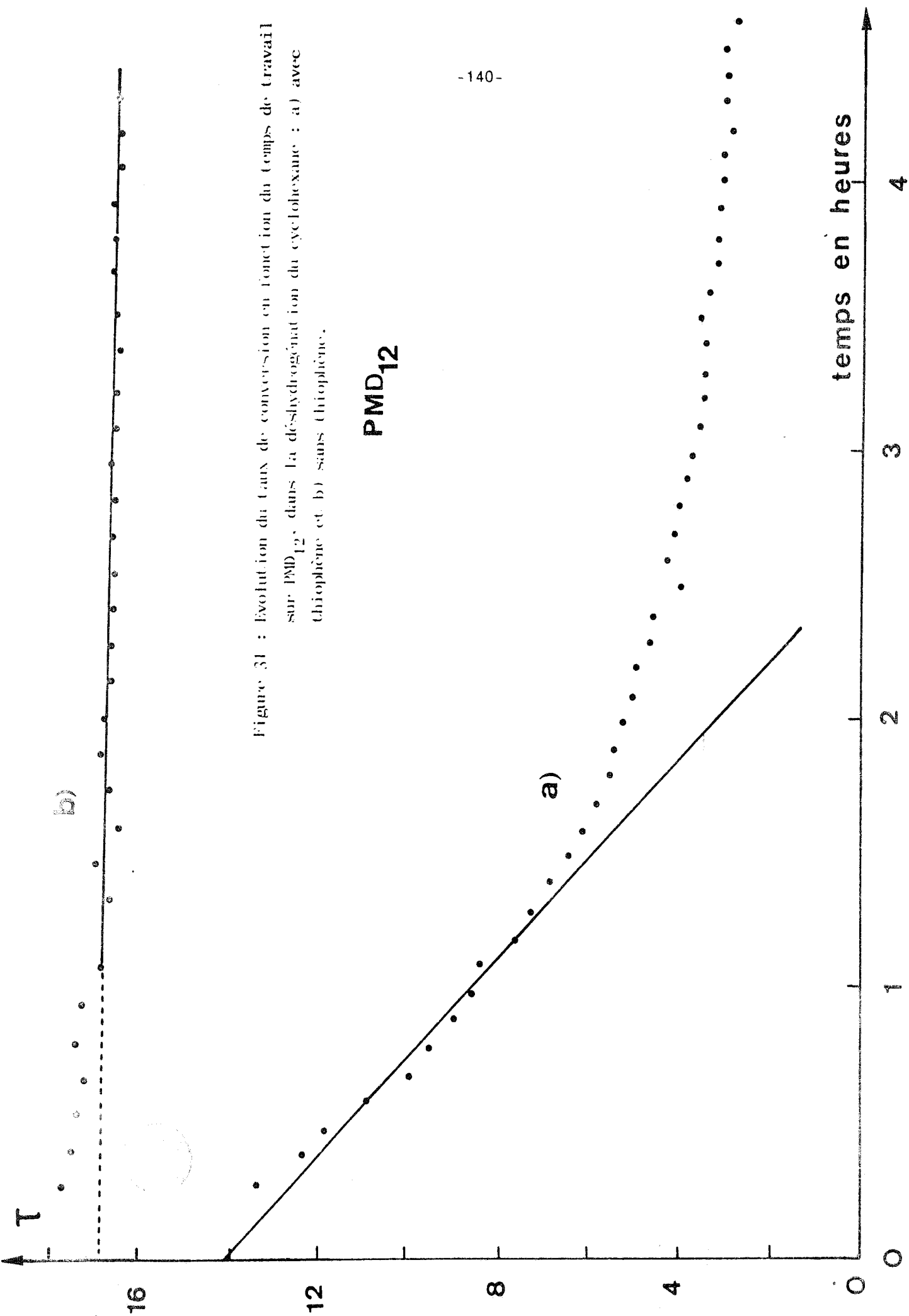


Figure 30 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps de travail sur PMD₀, dans la déshydrogénation du cyclohexane : a) avec thiophène et b) sans thiophène.

PMDO

temps en heures



$$\frac{\Delta \tau_0}{\tau_0} = \frac{\Delta n}{n}$$

τ_0 et n_0 sont la conversion initiale extrapolée à un temps de travail nul et le nombre d'atomes de métal en surface de l'échantillon.

D'après la définition de l'efficacité k du poison :

$$K = \frac{\Delta n}{\Delta p}$$

en appelant Δp le nombre de molécules de poison injectées en une heure.

Soit, p la teneur molaire en poison de la charge injectée et V_i la vitesse d'injection de l'hydrocarbure en moles par heure :

$$K = \frac{\Delta \tau_0}{\tau_0} + \frac{n_0}{PV_i}$$

En opérant ainsi, on attribue la totalité de la perte d'activité du catalyseur à l'empoisonnement. Pour que cette approximation ne soit pas trop grossière, il faudra que la vitesse de l'encrassement soit faible devant celle de l'empoisonnement. Il a donc fallu utiliser des teneurs en soufre assez élevées. Les courbes a et b des figures 30 et 31 montrent que cette approximation est assez correcte.

Pour le calcul de n_0 , la déshydrogénation du cyclohexane ayant manifestement lieu uniquement sur les atomes de platine comme on pense l'avoir montré au chapitre III, nous avons considéré uniquement le platine.

Nous avons ensuite envisagé deux hypothèses :

- le rapport H/Pt représente la dispersion du platine Pt_s/Pt dans les conditions de la réaction.

- la dispersion du platine Pt_s/Pt est constante et égale à 0,59 pour nos catalyseurs, en présence du mélange réactionnel hydrogène, cyclohexane, benzène.

On a montré au chapitre III, notre préférence pour la seconde hypothèse.

On calcule ainsi 2 valeurs de l'efficacité que nous avons appelées $k_{H/Pt}$ et $k_{0,59}$ respectivement dans les cas des hypothèses 1 et 2.

Les résultats sont reportés dans le tableau XXXII.

Catalyseurs	Masse (mg)	$\mu\text{mol.Pt/g}$	H/Pt	$(\Delta\tau_0/\tau_0)_{1h}$	$k_{H/Pt}$	$k_{0,59}$
PMD ₀	31,2 30,4	133,8	0,59	0,48 0,54	1,00 1,02	1,00 1,02
PMD ₁₂	52,3	105,1	0,56	0,39	1,01	1,01
PMD ₂₅	50,1	115,8	0,45	0,39	0,86	1,13
PMD ₃₇	50,5	94,8	0,33	0,40	0,53	0,95
PMD ₅₀	50,5	67,2	0,20	0,58	0,33	0,97
PMD ₆₀	52,8	57,2	0,12	0,64	0,20	0,97
PMD ₇₅	83,1	36,9	0,12	0,39	0,12	1,00
PMD ₈₇	231,2	20,0	0,12	0,48	0,22	1,11

$$P_H = 0,977 \text{ atm.}$$

$$P_{C_6H_{12}} = 0,023 \text{ atm.}$$

64 ppm en moles de thiophène

$$\dot{v}_i = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ moles/h}$$

$$T = 270^\circ\text{C}$$

TABLEAU XXXII : EMPOISONNEMENT DES Pt-Mo PAR LE THIOPHENE - DESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE - CATALYSEURS REDUITS 0 500°C.

On voit que si k est calculé en supposant que le rapport H/Pt déterminé par chimisorption de l'hydrogène à température ambiante représente la dispersion Pts/Pt du platine dans les conditions de la réaction, l'efficacité du thiophène - égale à 1 sur platine seul - diminue lorsque l'on ajoute du molybdène. Cependant, si on admet que Pts/Pt, dans les conditions de la déshydrogénation du cyclohexane est constant quelle que soit la composition globale de la phase métallique, alors on constate que k est constant et toujours proche de 1. C'est-à-dire qu'une molécule de thiophène va rendre inactif un atome de platine en surface, et ceci même en présence de molybdène. Nous estimons que la constance de k est une nouvelle preuve indirecte à l'appui de l'hypothèse 2 ci-dessus. Remarquons que la valeur 1 pour l'efficacité initiale du thiophène mesurée dans les conditions expérimentales employées ici semble être relativement générale pour les métaux, puisque nous avons déjà obtenu

cette valeur sur nickel, cobalt et ruthénium (102-103).

Dans ces conditions, il semble donc que la présence de molybdène ne protège en rien le platine d'un empoisonnement par le soufre du thiophène. Le thiophène s'adsorberait donc uniquement sur le platine. Ceci peut paraître surprenant si l'on considère les données thermodynamiques de la littérature qui indiquent que la saturation de surfaces monocristallines de Mo (110) et de Pt (110) ont lieu respectivement dans des gammes de rapports P_{H_2S}/P_{H_2} de 10^{-4} entre 600 et 1200°C et 5×10^{-2} à 10^{-1} à 600°C. Le soufre semble donc plus fortement adsorbé sur le molybdène que sur le platine. D'ailleurs BENARD et al (104) donnent des valeurs d'enthalpie de formation de $Mo-S_{ads}$ et $Pt-S_{ads}$ à $\theta=1$ égales respectivement à -105,2 kcal et -94 (plan 100) ou -80 (plan 111) kcal. Ce sont bien entendu des valeurs thermodynamiques et la cinétique d'adsorption du soufre est au moins partiellement réversible sur nos catalyseurs, puisque lorsqu'on cesse d'injecter le thiophène pour ne plus alimenter les catalyseurs qu'en cyclohexane et en hydrogène, le taux de conversion augmente nettement comme le montrent les figures 32 à 37. Donc, l'adsorption du soufre étant nettement favorisée sur le molybdène par rapport au platine, il eût été logique de s'attendre à ce que le molybdène participe également à l'adsorption du soufre. Nos résultats ne répondent pas à cette attente. Il est donc possible que le molybdène susceptible d'adsorber le soufre ait, soit migré à l'intérieur des particules bimétalliques,

soit ait formé des grosses particules de faible surface qui, par conséquent, ne participent que très peu à l'adsorption du soufre. Signalons à ce sujet que DUFRESNE (105) a montré que le thiophène ne conduit à la formation de sulfure type MoS_2 que lorsque les précurseurs oxydes de cobalt et de molybdène des catalyseurs d'hydrosulfuration ont été réduits par l'hydrogène. Par conséquent, il semble que dans nos catalyseurs placés dans les conditions de la déshydrogénation du cyclohexane, le molybdène métal ne soit pas -ou très peu- en surface.

Les courbes des figures 32 à 37 où nous avons également, à titre de comparaison, tracé les courbes d'évolution de l'activité en présence de thiophène, montrent clairement que si tous les catalyseurs reprennent de l'activité lorsque l'on coupe l'alimentation en thiophène, la régénération n'a pas la même importance pour tous les catalyseurs. En effet, après 4 heures d'interruption du thiophène, les PMD_0 , PMD_{12} et PMD_{25}

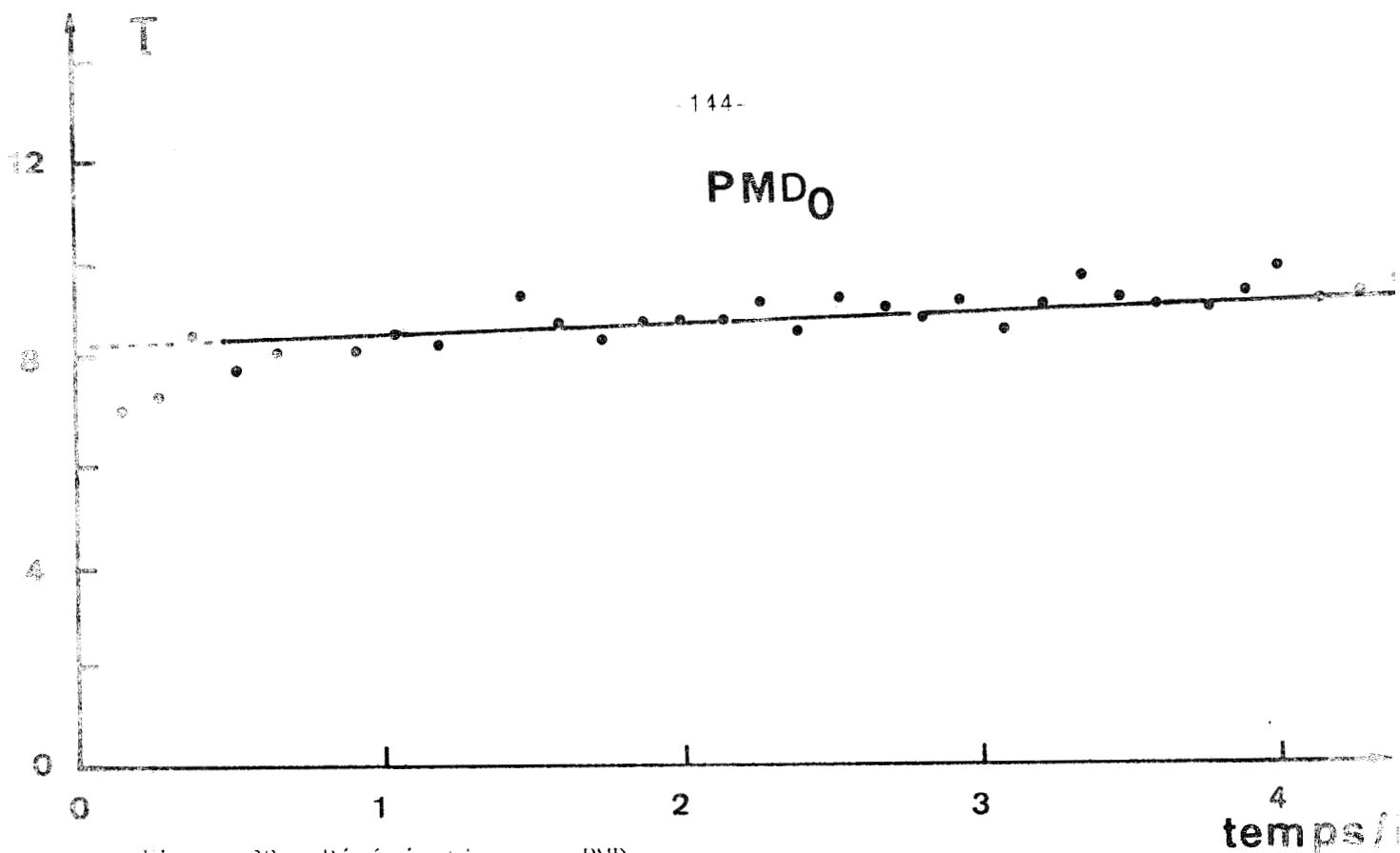


Figure 32 : Régénération sur PMD_0 :

Evolution du taux de conversion en fonction du temps de travail.

$$P_H = 0,073 \text{ atm.} \quad P_{C_6H_{12}} = 0,027 \text{ atm.} \quad T = 270^\circ\text{C}$$

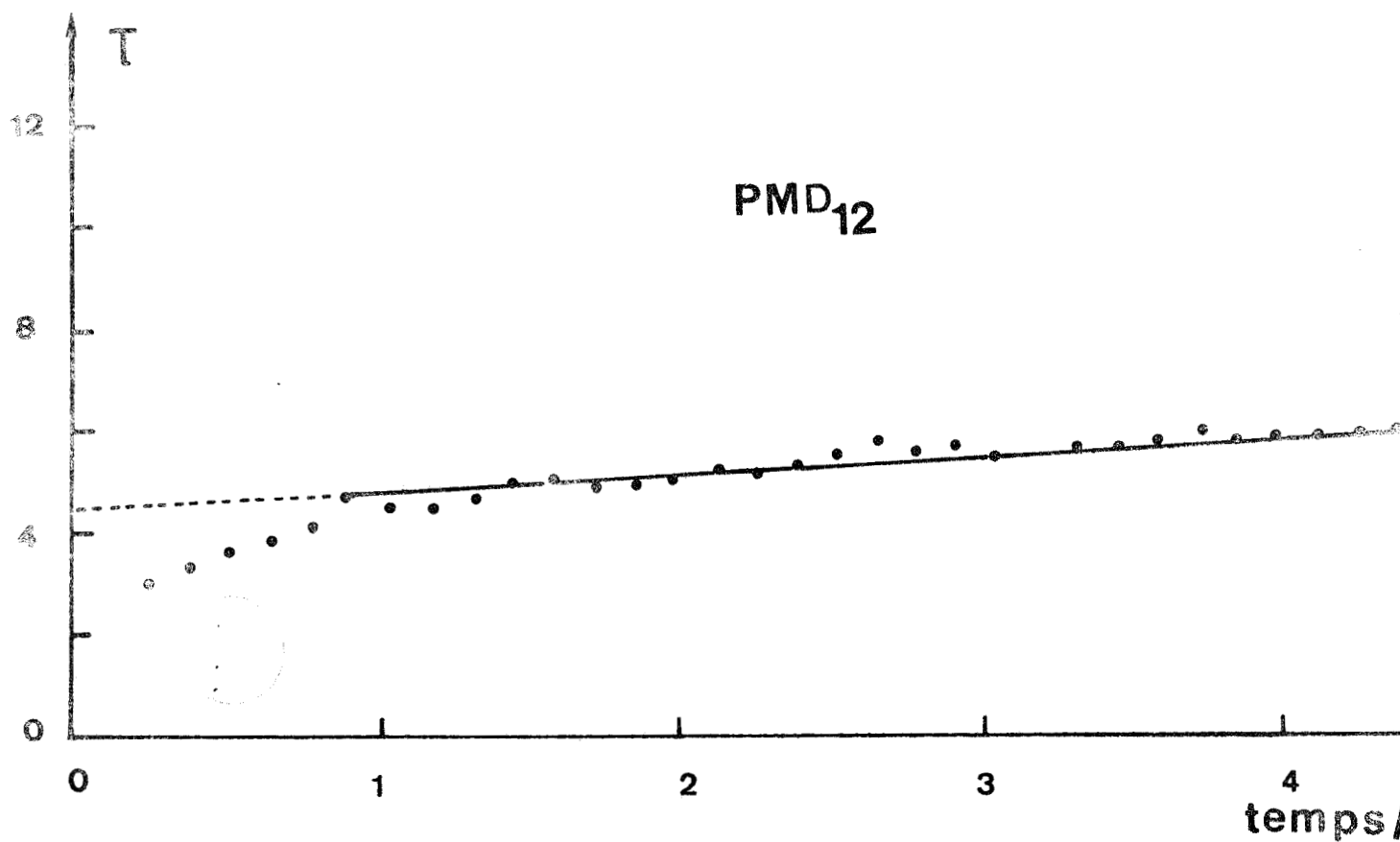


Figure 33 : Régénération sur PMD_{12} .

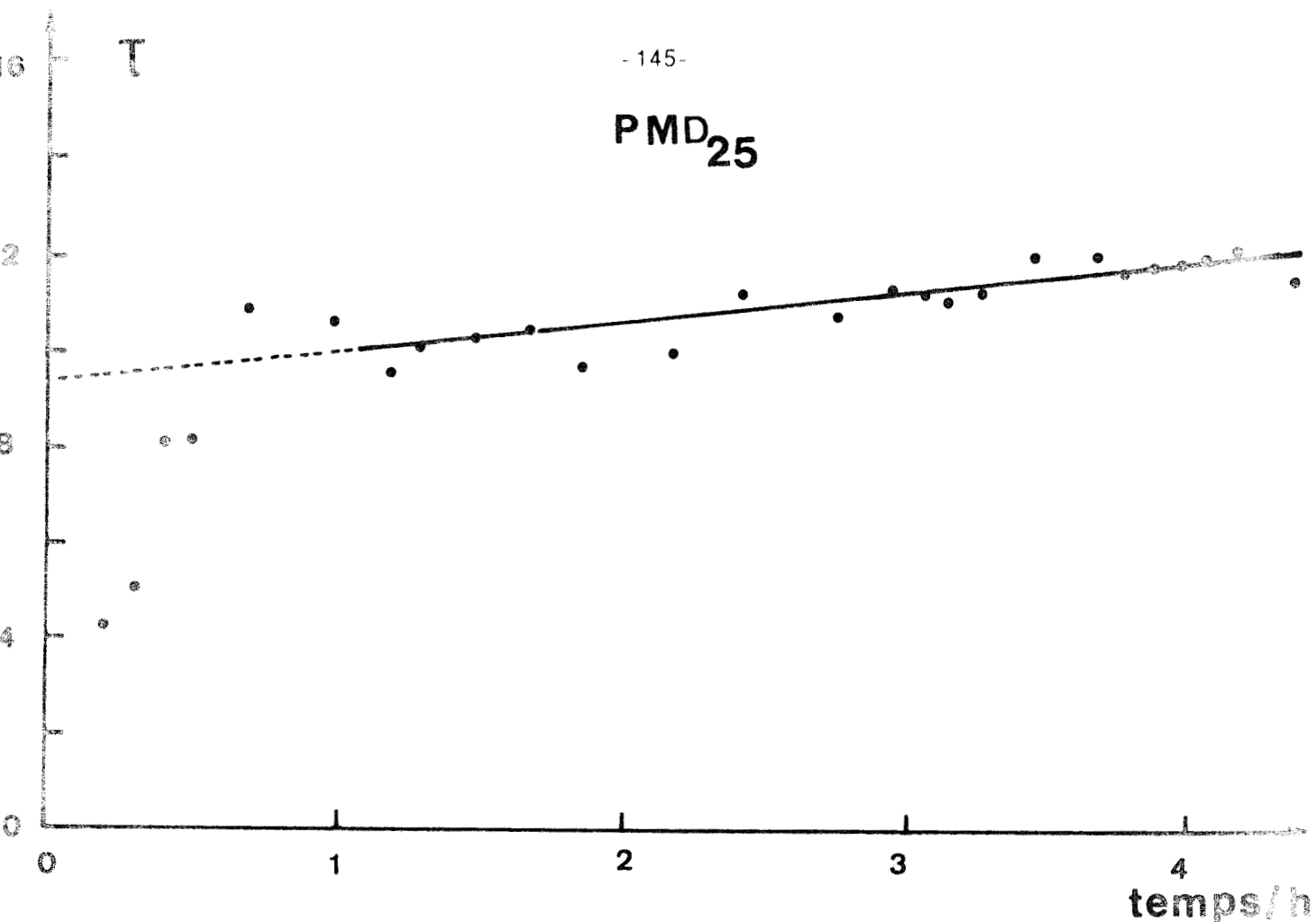


Figure 34 : Régénération sur PMD₂₅

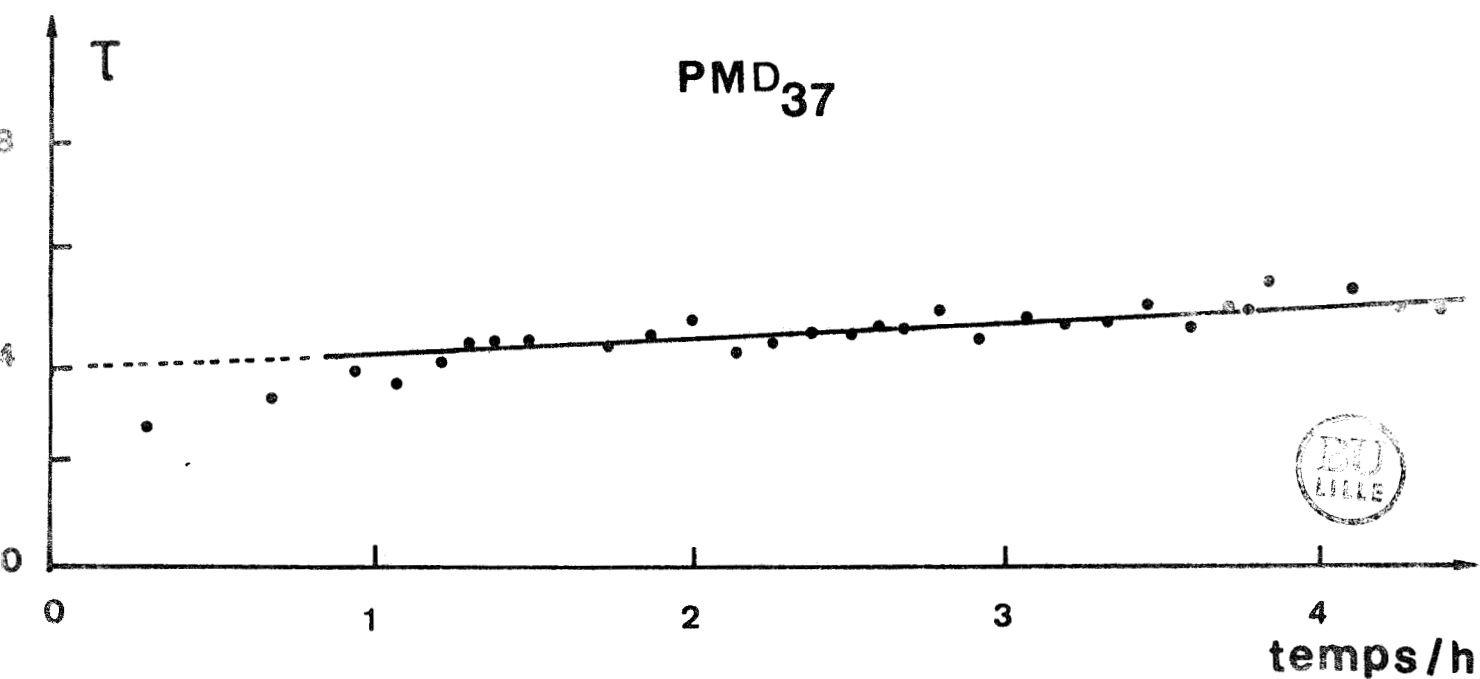


Figure 35 : Régénération sur PMD₃₇

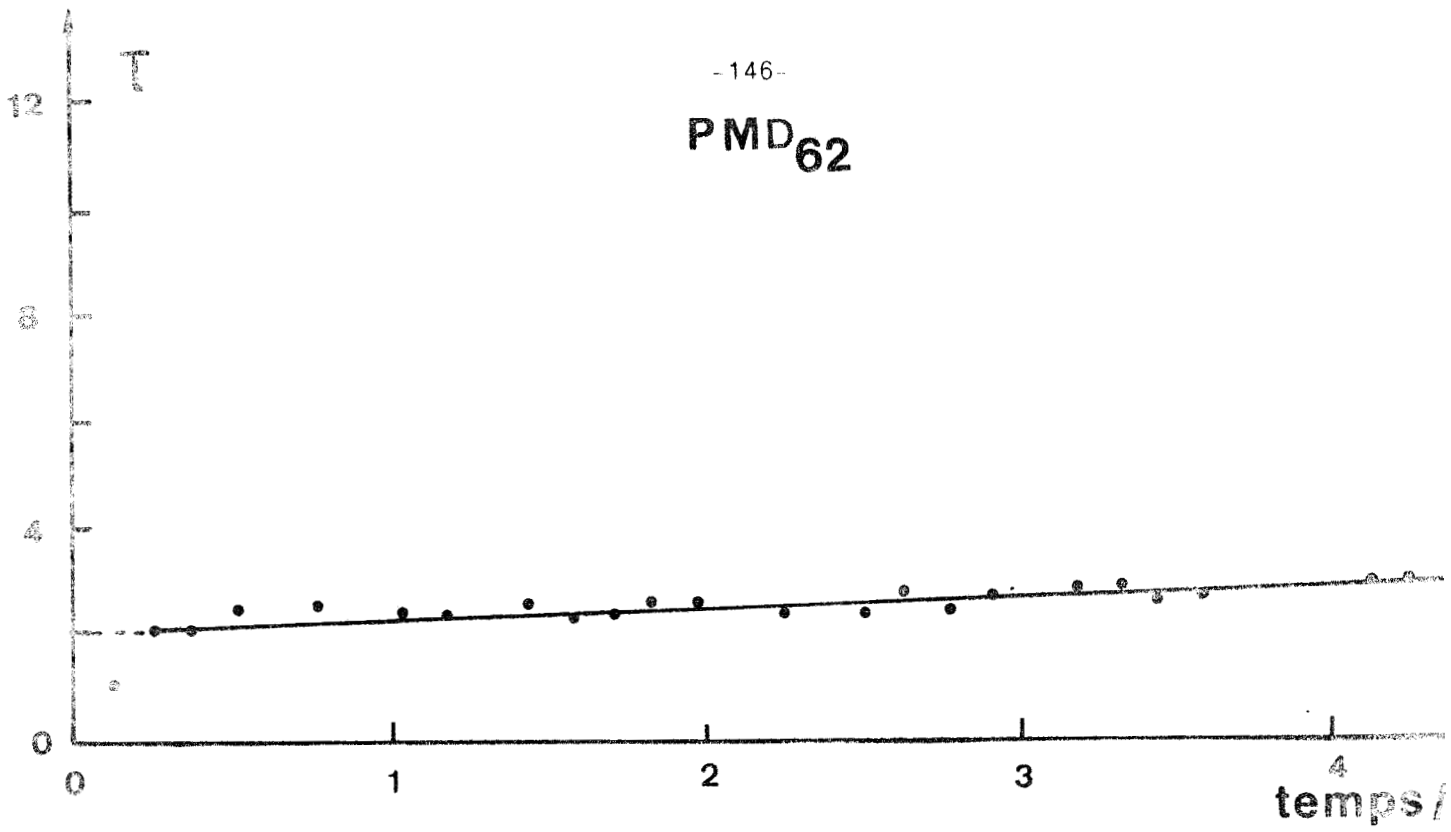


Figure 36 : Régénération sur PMD₆₂

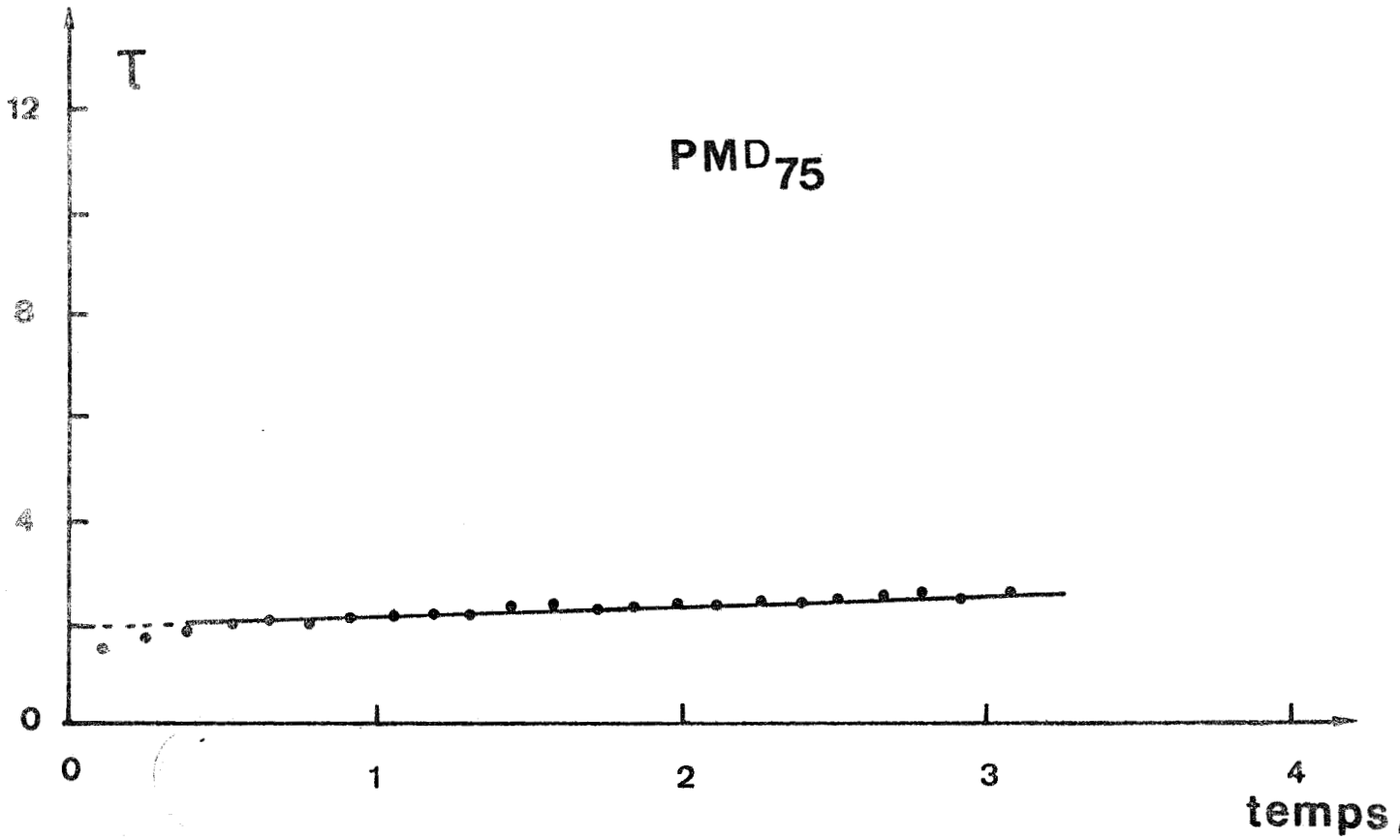


Figure 37 : Régénération sur PMD₇₅

(fig 32-34) ont sensiblement retrouvé leur activité initiale. Il faut ici tenir compte que en 9 ou 10 heures de travail, le catalyseur s'est probablement encrassé. Remarquons aussi que le PMD_{12} (fig 33) a subi un empoisonnement plus poussé que les deux autres catalyseurs, ce qui peut expliquer qu'en 4 ou 5 heures, il ait été un peu moins réactivé. Par contre, pour les plus fortes teneurs en molybdène : PMD_{37} , PMD_{62} et PMD_{75} (fig 34-36) la régénération semble plus difficile. Pour ces catalyseurs, le molybdène peut donc jouer un rôle néfaste. Ce phénomène sera dans l'avenir vérifié et précisé, en particulier dans des études de thermodésorption et de thermoréaction du soufre adsorbé sur Pt-Mo.

VI.2 REFORMING DU METHYL-3 PENTANE

Le méthyl-3 pentane injecté contenait 61 ppm en moles de thiophène.

Les courbes d'évolution du taux de conversion global en fonction du temps de travail, dans les figures 38 et 39, montrent que globalement l'activité décroît plus vite pour le réforming du méthyl-3 pentane que pour la déshydrogénation du cyclohexane. De plus, les catalyseurs PMD_{12} et PMD_{50} qui étaient initialement moins actifs respectivement que les PMD_0 et PMD_{25} , deviennent plus actifs que ces derniers que bout de quelques heures d'empoisonnement. Ceci est illustré dans le tableau XXXIII où l'on a rassemblé les valeurs de l'efficacité du thiophène dans le reforming du méthyl-3 pentane.

Catalyseurs	η_{Pt} $\mu\text{mol. Pt/g}$	Masse (g)	$\left(\frac{\Delta L}{\tau_0 h}\right)$	H/Pt	$k_{0,59}$	$k_{\text{H/Pt}}$
PMD_0	134	0,3016	0,151	0,59	3,8	3,8
PMD_{12}	105	0,4039	0,155	0,56	4,1	3,9
PMD_{25}	95	0,2392	0,147	0,45	2,5	1,9
PMD_{50}	67	0,4051	0,112	0,20	1,9	0,64
PMD_{75}	37	0,4010	0,182	0,12	1,7	0,34

$T = 350^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}} = 0,9 \text{ atm.}$ $P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0,1 \text{ atm.}$ 61 ppm en moles de thiophène
 $v_i = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol/h}$

TABLEAU XXXIII : EMPOISONNEMENT DES Pt-Mo/SiO₂ PAR LE THIOPHENE - REFORMING DU METHYL-3-PENTANE - CATALYSEURS REDUITS 0 500°C.

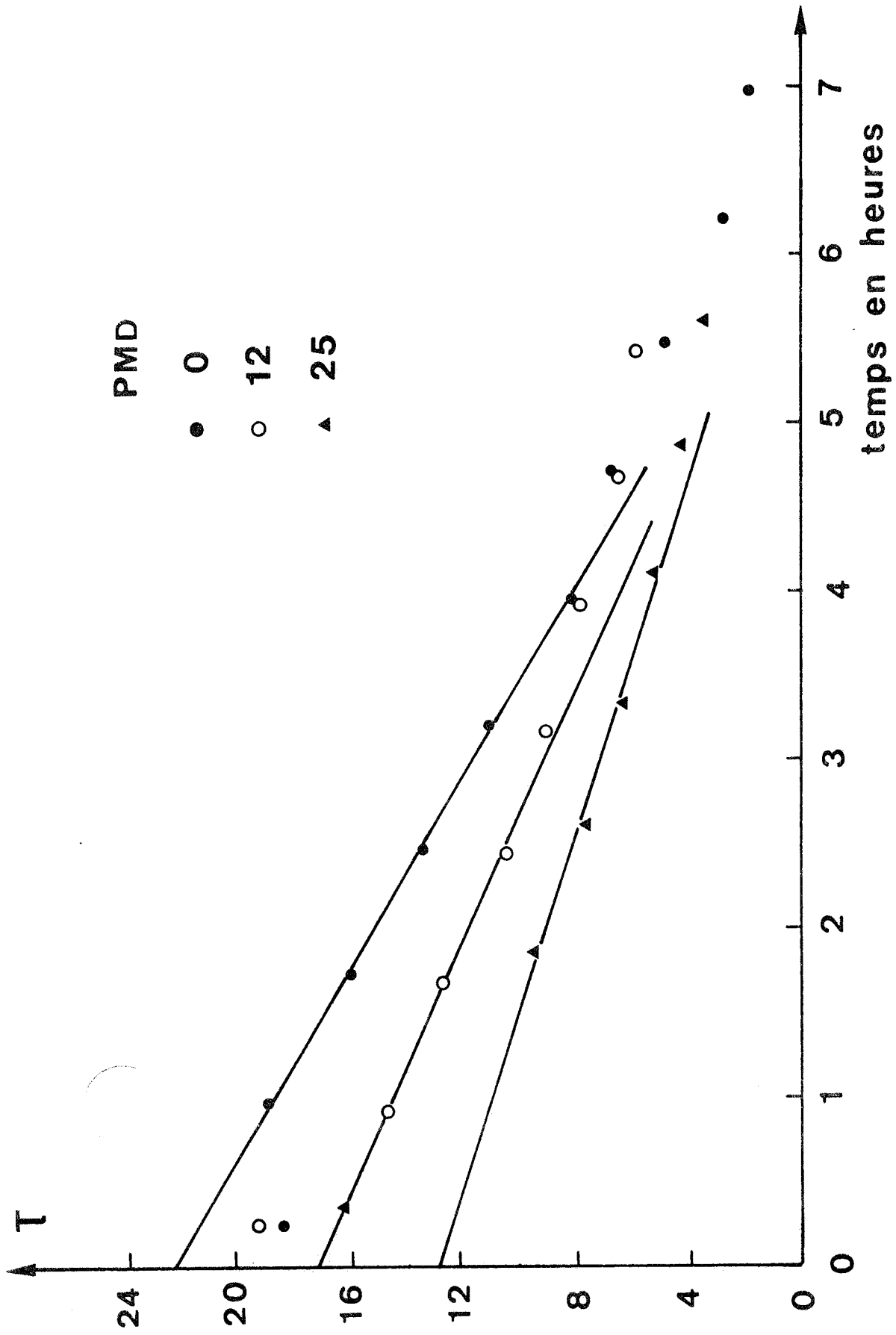


FIGURE 38 : Evolution du taux de conversion global en fonction du temps de travail, dans le reforming du Methyl-3 pentane + Thiophène (60ppm) sur les catalyseurs PMD₀, PMD₁₂ et PMD₂₅.

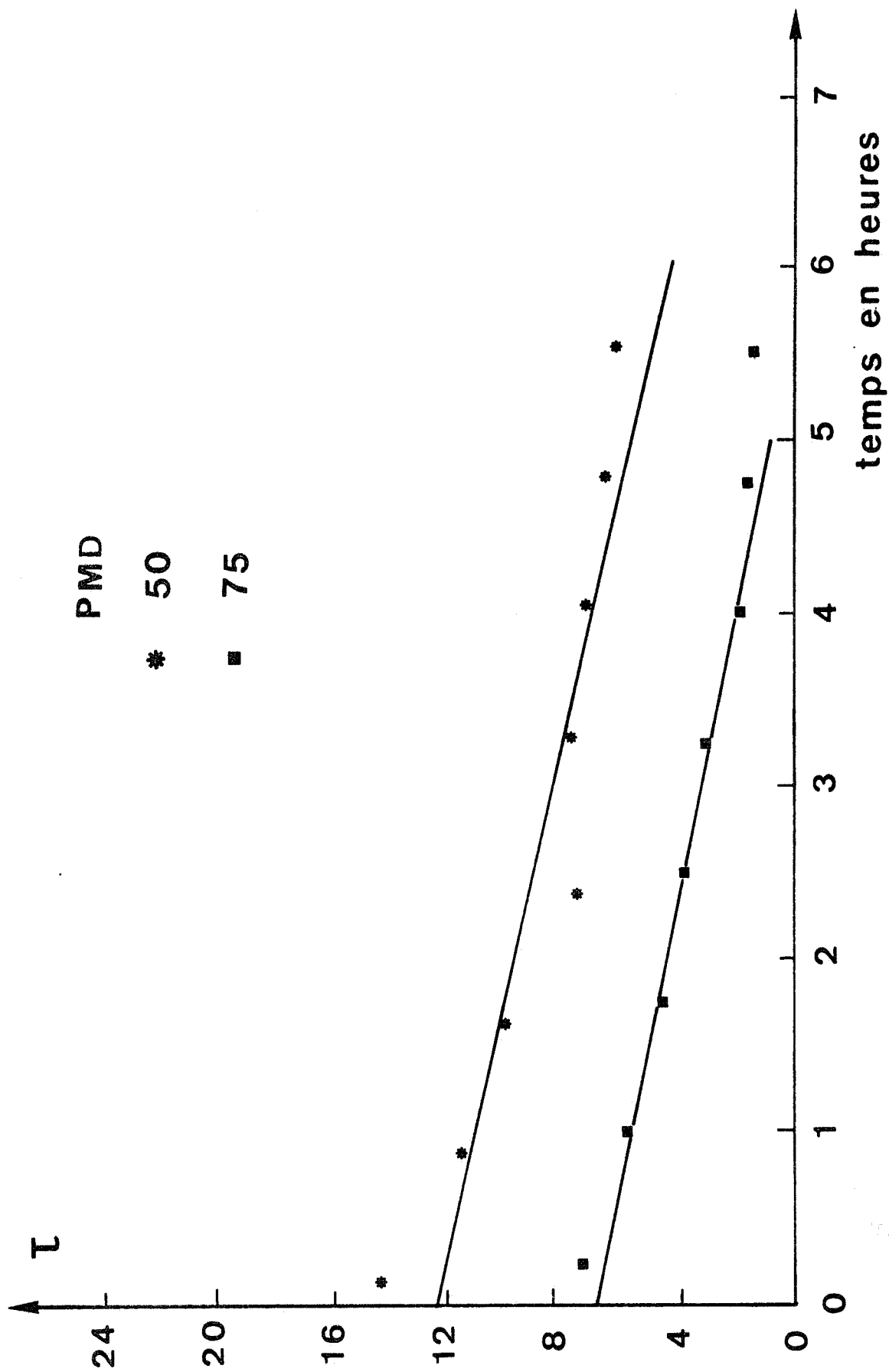


Figure 39 : Evolution du taux de conversion global en fonction du temps de travail, dans le reforming du Methyl-3 pentane + Thiophène (60 ppm) sur les catalyseurs PMD₅₀ et PMD₇₅.

On voit que, quelle que soit l'hypothèse sur la façon d'estimer Pts/Pt, l'efficacité du thiophène ici a tendance à décroître quand la teneur en molybdène augmente. Ceci est en accord qualitatif avec nos conclusions du chapitre précédent où l'on estimait que vraisemblablement dans les conditions du reforming du méthyl-3 pentane à 350°C, un certain enrichissement superficiel en molybdène persistait, surtout, semble-t-il, aux plus fortes teneurs en molybdène. Dans cette hypothèse si des atomes de molybdène susceptibles d'adsorber le soufre se trouvent en surface, ils vont en quelque sorte, protéger le platine de l'empoisonnement.

On remarquera par ailleurs dans le tableau XXXIII, que les valeurs de l'efficacité sont supérieures à 1 (au moins pour $k_{0,59}$) et vont même jusqu'à environ 4 sur platine. Cette valeur élevée même sur platine seul, laisserait penser que la réaction ne se produit pas sur tous les atomes de platine en surface, mais seulement sur certains sites.

Les sélectivités évoluent légèrement en fonction du degré d'empoisonnement du catalyseur comme le montrent les rapports V_H/V , V_I/V et V_C/V calculés à 15 minutes et 5 heures de travail pour chaque catalyseur (tableau 34).

Catalyseurs	%Mo Mo+Pt	V_H/V		V_I/V		V_C/V	
		15mn	5h	15mn	5h	15mn	5h
PMD ₀	0	0,18	0,15	0,65	0,52	0,17	0,32
PMD ₁₂	12,5	0,21	0,18	0,60	0,51	0,16	0,30
PMD ₂₅	24,7	0,28	0,21	0,49	0,47	0,23	0,32
PMD ₅₀	50,4	0,47	0,45	0,37	0,37	0,18	0,18
PMD ₇₅	74,3	0,21	0,23	0,53	0,56	0,23	0,18



TABLEAU XXXIV : INFLUENCE DE L'EMPOISONNEMENT SUR LA SELECTIVITE DES Pt-Mo/SiO₂ DANS LE REFORMING DU METHYL-3 PENTANE.

Aux faibles teneurs en molybdène, l'empoisonnement des catalyseurs par le soufre provoque une diminution de l'hydrogénolyse et de l'isomérisation et une augmentation de la cyclisation. Lorsque la teneur en molybdène augmente, cet effet s'atténue (PMD₅₀) puis s'inverse (PMD₇₅).

Rappelons ici que l'influence du thiophène sur la sélectivité de réaction peut être atténué par un empoisonnement par tranches (au moins en partie) du catalyseur.

Si l'on examine plus précisément l'hydrogénolyse, on constate que dans certains cas, la sélectivité de rupture de liaison CI-CII et CI-CIII est nettement influencée par l'empoisonnement comme le montre le tableau XXXV où l'on a calculé les rapports iC_5/nC_5 pour chaque analyse et chaque catalyseur. Les analyses ont lieu toutes les 45 minutes.

: N° d'ANALYSE :	PMD ₀	PMD ₁₂	PMD ₂₅	PMD ₅₀	PMD ₇₅
: 1	: 1,91	: 2,65	: 5,01	: 8,29	: 12,56
: 2	: 1,90	: 2,85	: 4,95	: 8,19	: 13,97
: 3	: 2,0	: 2,92	: 5,04	: 8,50	: 13,32
: 4	: 2,15	: 3,07	: 5,04	: 9,13	: 13,75
: 5	: 2,30	: 3,19	: 5,13	: 9,04	: 13,58
: 6	: 2,56	: 3,25	: 5,12	: 8,2	:
: 7	: 2,65	: 3,32	: 5,19	: 9,08	:
: 8	: 2,90	: 3,38	:	: 9,09	:
: 9	: 3,2	:	:	:	:
: 10	: 3,45	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:

T = 350°C P_H = 0,9 atm. P_{C₆H₁₄} = 0,1 atm.
 TABLEAU XXXV : EVOLUTION DU RAPPORT iC_5/nC_5 AU COURS DE L'EMPOISONNEMENT
 DES Pt-Mo/SiO₂ PAR LE THIOPHENE - REFORMING DU METHYL-3 PENTANE.



Pour le PMD_0 , le rapport iC_5/nC_5 augmente rapidement en fonction du degré d'empoisonnement du catalyseur. Le soufre a donc un effet qualitativement analogue à celui du molybdène en ce sens qu'il défavorise la coupure des liaisons CI-CIII par rapport aux liaisons CI-CIII. Puis, au fur et à mesure que la teneur en molybdène augmente, l'effet de l'empoisonnement devient moins important pour être pratiquement nul à partir de PMD_{25} .

L'effet de l'empoisonnement par le soufre sur la sélectivité du reforming du méthyl-3-pentane est donc net, surtout sur les Pt-Mo à faible teneur en molybdène.

En résumé à ce début d'étude de l'empoisonnement des catalyseurs Pt-Mo/ SiO_2 par le thiophène, on a vu que dans les conditions de la déshydrogénation du cyclohexane, le soufre semble se fixer sélectivement sur le platine à raison de 1 atome de soufre par atome de platine en surface quelle que soit la composition du catalyseur. La raison pour laquelle le molybdène semble épargné par le soufre n'est pas encore claire.

Au contraire, dans les conditions du reforming du méthyl-3-pentane, l'efficacité du soufre vis-à-vis du platine décroît au fur et à mesure que l'on ajoute du molybdène. L'empoisonnement par le soufre modifie la sélectivité de réaction en diminuant l'importance de l'hydrogénolyse au moins pour les catalyseurs à faible teneur en molybdène.

Nous pensons que cette différence de comportement des systèmes Pt-Mo vis-à-vis de l'empoisonnement par le thiophène est liée à une composition superficielle différente lorsque les solides sont exposés à des atmosphères réactionnelles différentes. Il est possible que la température et la teneur en hydrocarbures aromatiques aient une influence primordiale sur la composition de la surface des Pt-Mo.

CONCLUSION GENERALE

--0000000--

L'étude physicochimique des catalyseurs Pt-Mo déposés sur silice après traitement réducteur sous courant d'hydrogène à des températures comprises entre 400 et 700°C a montré que le platine est toujours à l'état métallique, et que sa structure électronique n'est pas perturbée par la présence du molybdène - ou au moins n'est pas suffisamment modifiée pour que le phénomène résulte en un changement des énergies de liaison des électrons 4 f.

Le molybdène, au contraire, n'est que partiellement réduit en molybdène métal et la proportion de ce dernier augmente avec la température de réduction. Après réduction, sous vide ou sous hydrogène à température ambiante, la dispersion du platine (rapport : Pt en surface/Pt total) décroît lorsque l'on ajoute du molybdène, sans doute à la suite d'un enrichissement superficiel en molybdène.

Par contre, l'étude des propriétés catalytiques des Pt-Mo./ SiO₂ dans les réactions tests de deshydrogenation du cyclohexane, d'hydrogénation du benzène et d'hydrogénolyse du butane semble montrer que la composition superficielle n'a pas évolué par rapport à la composition initiale après réduction. Par contre, dans les conditions de déshydrogénation du cyclohexane, (T=270°C et présence d'hydrocarbure aromatique) il semble que l'enrichissement superficiel en molybdène disparaisse.

L'évolution de l'activité des Pt-Mo en fonction de la teneur atomique relative en molybdène est très différente pour les trois réactions tests, et présente dans chacun des cas une certaine analogie avec les observations faites sur les systèmes Pt-Re. La vitesse de la déshydrogénation du cyclohexane décroît linéairement lorsque la teneur relative en molybdène augmente, montrant ainsi que l'étape cinétiquement limitante de cette réaction se produit vraisemblablement sur le platine et que la réactivité de l'espèce intermédiaire adsorbée n'est pas modifiée par la présence de molybdène.

Au contraire, pour les réactions d'hydrogénation du benzène et d'hydrogénolyse du butane, on observe un maximum d'activité, nettement plus important en hydrogénolyse, pour des teneurs relatives en molybdène voisines de 25% et 35%. La discussion du chapitre III nous a conduits à expliquer ces phénomènes par le fait que ces réactions se produisent de préférence sur des sites mixtes (Pt-Mo) de composition constante quelle que soit la composition globale du catalyseur. Ces sites réactionnels comportent un site d'adsorption de l'hydrogène et du molybdène. L'influence de la température de réduction indique que le molybdène intervenant dans le site réactionnel n'est sans doute pas à l'état métal - au moins la quantité de Mo^0 n'est pas déterminante - car une élévation de la température de réduction diminue les effets de synergie.

Dans le reforming de l'hexane et du méthyl-3 pentane les vitesses globales de réactions sur les Pt-Mo sont en général légèrement supérieures à la somme des activités du platine et du molybdène qui composent le catalyseur. Tandis que les vitesses d'hydrogénolyse deviennent maximum vers 40 ou 50% en molybdène, la somme des vitesses d'isomérisation et de cyclisation diminue sensiblement linéairement avec la teneur en platine. Notre interprétation à ces phénomènes est la suivante :

- dans les conditions réactionnelles, la composition superficielle est assez proche de la composition globale du catalyseur. Un très léger enrichissement superficiel en molybdène peut cependant subsister dans le reforming du méthyl-3 pentane (température plus basse et plus faible pression de benzène).

- isomérisation et cyclisation procédant à partir d'un même intermédiaire adsorbé sur le platine dont la formation constitue l'étape cinétiquement limitante. L'évolution ultérieure de cet intermédiaire semble influencée par la composition du catalyseur.

Enfin, un début d'étude sur l'empoisonnement des Pt-Mo par le thiophène a montré que dans les conditions de la déshydrogénation du cyclohexane, le soufre semble dans les premiers temps de l'empoisonnement se fixer sélectivement sur le platine à raison de 1 atome de soufre par atome de platine en surface quelle que soit la teneur globale en molybdène. Par contre, dans les conditions du reforming du méthyl-3 pentane, la présence de molybdène semble protéger en partie le platine

de l'empoisonnement par le soufre. De plus, l'empoisonnement par le soufre diminue l'importance de l'hydrogénolyse pour les catalyseurs à faible teneur en molybdène.

Ce travail a mis en évidence un certain nombre de points intéressants sur le plan pratique : meilleure résistance à l'empoisonnement par le soufre et surtout nombreuses analogies avec les systèmes bimétalliques Pt-Re et Pt-Ir employés dans l'industrie du reforming. Naturellement, de nombreux autres points restent à étudier, cependant, ces résultats montrent que l'idée à l'origine de ce travail - une substitution d'additifs meilleur marché aux additifs des métaux du groupe VIII - Re ou Ir - n'est peut-être pas totalement utopique.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- 1 - J.K.A. CLARKE, Chem. Revs. 75 (1975) 291
- 2 - J.H. SINFELT, Accounts Chem. Res 10 (1977) 15
- 3 - W.M.H. SACHTLER and R.A. VAN SANTEN, Adv. Catal. 26 (1977) 69
- 4 - J.K.A. CLARKE, A.C. CREANER, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev. 20 (1981) 574.
- 5 - H. CHARCOSSET, Rev. Inst. Franc Petr. 34 (1979) 239.
- 6 - J.H. SINFELT, J.L. CARTER, and D.C.J. YATES, J. Catal 24 (1972) 283.
- 7 - J.H. SINFELT, J. Catal. 29 (1973) 308.
- 8 - J.R.H. VAN SCHAIK, R.P. DESSING and V. PONEC, J.Catal. 38 (1975) 273
- 9 - K. FOGER and J.R. ANDERSON, J. Catal. 61 (1980) 140
- 10 - H.C. DE JONGSTE, V. PONEC and F.G. GAULT, J. Catal. 63 (1980) 395.
- 11 - G. LECLERCQ, D. JAUNAY and R. MAUREL J.Chem. Research (S) (1979) 62 ; (M) (1979) 716.
- 12 - R. BACAUD, P. BUSSIERE, F. FIGUERAS and J.P. MATHIEU, dans "Preparation of Catalysts", B. DELMON, P.A. JACOBS and G. PONCELET, Eds, Elsevier, Amsterdam 1976 ; p. 509.
- 13 - A.G.T.M. BASTEIN, F.J.C.M. TOOLENAR, and V. PONEC, J. Catal. 90 (1984) 88
- 14 - T.P. Mc CALLISTER and K.R. O'NEAL, German Offen 2, 104, 429 (1971)
- 15 - J.C. HAYES, U.S. Patent 3, 617, 510 (1971)
- 16 - K.D. VESELY and H.D. GASS, German Offen, 2, 128, 603 (1971)
- 17 - E.O. BOX, L.E. DREHMAN and F. FARHA, German Offen 2, 127, 353 (1971)
N. KOMINAMI, T. IWASAKO, and K. OHKI, German Offen 2, 123, 606, (1971)
2, 141, 420 (1972) ; 2, 127, 348 (1971)
- 18 - H.E. KLUKSDAHL, US Pats 3, 415, 737 (1968), 3, 537, 980 (1970) et
3, 617, 520 (1972)
- 19 - H. ERICKSON, S.G. HINDIN, C.D. KEITH and J. MOOI, S. African Pat.
70 06, 062; 60 06, 061 (1971) ; German Offen 2, 013, 511 (1970) ; 2, 030,
321 (1970) 2, 106, 612 (1971) ; 2, 113, 423 (1971)
- 20 - J.J. RASKHIN, U.S. Pat. 3, 592, 780 (1980)
- 21 - J.E. WEISANG et P. ENGELHARD, Ger. Offen 2, 006, 414 (1979)
- 22 - B. JUGUIN et J.F. LEPAGE (IFP), Fr Demande 1,567, 900 (1969)
- 23 - J.H. SINFELT, U.S. Patent 3, 953, 368 (1976)
- 24 - C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETU, M. PRIMET, C. BETIZEAU, G. LECLERCQ
and R. MAUREL, J. Catal. 39 (1975) 249.
- 25 - C. BETIZEAU, C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETU, G. LECLERCQ, R. MAUREL
and L. TOURNAYAN, dans "Preparation of Catalysts" (B. Delmon, P.A. Jacobs
and G. Poncelet, Eds) Elsevier, Amsterdam 1976, p. 525

- 26 - C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETY, M. PRIMET, L. TOURNAYAN, C. BETIZEAU, G. LECLERCQ and R. MAUREL, *J. Catal.* 45 (1976) 163.
- 27 - C. BETIZEAU, G. LECLERCQ, R. MAUREL, C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETY and L. TOURNAYAN, *J. Catal.* 45 (1976) 179.
- 28 - G. LECLERCQ, H. CHARCOSSET, R. MAUREL, C. BETIZEAU, C. BOLIVAR, R. FRETY, D. JAUNAY, H. MENDEZ and L. TOURNAYAN, *Bull. Soc Chim Belg.* 88 (1979) 577.
- 29 - L. TOURNAYAN, H. CHARCOSSET, R. FRETY, C. LECLERCQ, P. TURLIER, J. BARBIER, and G. LECLERCQ, *Thermochim. Acta* 27 (1978) 95.
- 30 - C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETY, G. LECLERCQ, and B. NEFF, *Proc. 1st Intern Symp. Thermal. Analysis, Salford, Sept. 1976.*
- 31 - N.WAGSTAFF and R. PRINS, *J. Catal.* 59 (1979) 434.
- 32 - B.H. ISAACS and E.E. PETERSEN, *J. Catal.* 85 (1984) 1,8.
- 33 - R.L. JACOBSON, H.A. KLUKSDAHL, G.S. MCKOY and R.N. DAVIS, *Proc. Div. Refining, Amer. Petrol. Inst.* 49 (1969) 504.
- 34 - M. HANSEN, "Constitution of Binary Alloys" 2nd Ed., Mc Graw-Hill, New-York 1958 ; R.P. ELLIOT "Constitution of Binary Alloys", 1st suppl., Mc Graw-Hill, New-York 1965.
- 35 - D.F. OLLIŞ, *J. Catal.* 23 (1971) 131.
- 36 - D.W. HOFFMAN, *J. Catal.* 27 (1972) 374
- 37 - S. ENGELS, M. WILDE and TRAN-KIM-THANH *Z. Chem.* 17 (1977) 10.
- 38 - Yu I YERMAKOV, B.N. KUZNETSON and Yu A. RYNDIN, *React. Kinet Catal. Lett* 2 (1975) 151.
- 39 - Yu I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV and Yu A. Ryndin, *J. Catal* 42 (1976) 73.
- 40 - B.N. KUZNETSOV, Yu I YERMAKOV, M. BOUDART, and J.P. COLLMAN, *J. Mol. Catal.* 4 (1978)
- 41 - T.M. TRI, Thèse d'Etat, Lyon 1982.
- 42 - T.M. TRI, J.P. CANDY, P. GALLEZOT, J. MASSARDIER, M. PRIMET, J.C. VEDRINE and B. IMELIK, *J. Catal.* 79 (1983) 196.
- 43 - T.M. TRI, J. MASSARDIER, P. GALLEZOT and B. IMELIK, *J. Catal.* 85 (1984) 244
- 44 - J.C. FUGGLE and N. MARTENSON, *J. Electron. Spectrosc.* 21 (1980) 275.
- 45 - K.S. KIM, N. WINOGRAD and R.E. DAVIS, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6296.
- 46 - G.M. BANCROFT, I. ADAMS, L.L. COATSWORTH, L.D. BENNEWITZ, J.D. BROWN and W.D. WESTWOOD, *Anal. Chem.* 47 (1975) 586.
- 47 - P.N. ROSS, K. KINOSHITA and P. STONEHART, *J. Catal.* 32 (1974) 163.

- 48 - E. S. SHIPIRO, V.I. AVAEV, G. V. ANTOSHIN, M.A. RYASHENTSEVA and Kh.M. MINACHEV, *J. Catal.* 55 (1978) 402.
- 49 - J. ESCARD, B. PONVIANNE and J.P. CONTOUR, *J. Electron. Spectros* 6(1975)17
- 50 - S.C. FUNG, *J. Catal.* 76 (1982) 225.
- 51 - P. GALLETOT, A. BIENENSTOCK et M. BOUDART, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 263.
- 52 - R.E. TAYLOR, L.M. RYAN, P. TINDALL and B.C. GERSTEIN, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5 500
- 53 - M.B. WARD, M.J.LIN and J.H. LUNSFORD, *J. Catal.* 50 (1977) 306.
- 54 - K.S. KIM, W.E. BEITINGER, J.W. AMY and N. WINOGRAD, *J. Electron. Spectrosc.* 5 (1974) 337.
- 55 - A. CIMINO and B.A. DE ANGELIS, *J. Catal.* 36 (1975) 11.
- 56 - D. TINET et J.J. FRIPIAT, *J. Chim. Phys.* 76 (1979) 867.
- 57 - M.A. VANNICE, M. BOUDART and J.J. FRIPIAT, *J. Catal.* 17 (1970) 359.
- 58 - S. KHOBIAR, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 411.
- 59 - H.W. KOHN and M. BOUDART, *J. Catal.* 32 (1964) 304.
- 60 - G.C. BOND and J.B.P. TRIPATHI, *J. Less Common Met.* 36 (1974) 31.
- 61 - P.A. SERMON and G.C. BOND, *Trans. Faraday Soc* 72 (1976) 770.
- 62 - G.C. BOND and J.B.P. TRIPATHI, *Trans Faraday Soc* 72 (1976) 933.
- 63 - D. TINET, P. CANESSON, H. ESTRADE and J.J.FRIPIAT *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1979) 583.
- 64 - A.N. MANSOUR, J.W. COOK, Jr, D.E. SAYERS, R.J. EMRICH, and J.R. KATZER, *J. Catal.* 89 (1984) 462.
- 65 - S.A. BEST, R.G. SQUIRES and R.A. WALTON, *J. Catal.* 60 (1979) 171.
- 66 -- R.J. BIRD, P. SWIFT, *J. Electron. Spectrosc.* 21 (1980) 227.
- 67 - R.A. PASTERNAK and N. ENDOW, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 4044.
- 68 - J. BARBIER, H. CHARCOSSET, G. DE PEREIRA and J. RIVIERE, *Applied . Catal.* 1 (1981) 71.
- 69 - R. DUCROS, J.J. EHRHARDT, M. ALNOT and A. CASSUTO, *Surf.Sci.* 55 (1976)509.
- 70 - A.M. BARO, H. IBACH and H.D. BRUCHMANN *Surf Sci* 88 (1979) 384.
- 71 - C.M. SAYERS. *Surf. Sci* 143 (1984) 411.
- 72 - J.H. SCOFIELD, *J. Electron. Spectrosc.* 8 (1976) 129.
- 73 - F.E. MASSOIH, *J. Catal.* 30 (1973) 204.
- 74 - A. CIMINO and B.A. DE ANGELIS, *J. Catal.* 36 (1975)11.
- 75 - G. MURALIDHAR, B.E. CONCIA, G.L. BARTHOLOMEW, and C.H. BARTHOLOMEW, *J. Catal.* 89 (1984) 274.

- 76 - Yu I YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV, L.G. KARAKCHIEV and S.S. DERBENIVA, React. Kinet. Catal. Lett 1 (1974) 307.
- 77 - P.C. FLYNN, and S.E. WANKE, J. Catal. 37 (1975) 432.
- 78 - P. MARECOT, Thèse, Poitiers 1979.
- 79 - J.H. SINFELT and D.J.C. YATES, Nature Physical Science 229 (1971)27.
- 80 - G.LECLERCQ, L. LECLERCQ and R. MAUREL, J. Catal. 44 (1976) 68.
- 81 - J.R. ANDERSON, "Advances in Catalysis" (D.D.Eley, H. Pines and P.B. Weisz Eds) vol. 23, Academic Press, New York 1973.
- 82 - J.K.A. CLARKE and J.J. ROONEY, "Advances in Catalysis", vol25 p. 125.
- 83 - F.G. GAULT, " Advances in Catalysis", vol. 30, p. 1
- 84 - P.B. WEISZ and E.W. SWEGLER, Science 126 (1957) 31.
- 85 - S.G. HINDIN, S.W. WELLER and G.A. MILLS, J. Phys. Chem. 62 (1958) 245.
- 86 - M. BOUDART, "Advances in Catalysis" (D.D Eley, H. Pines and P.B. Weisz, Eds), Academic Press, New York, Vol 20 (1969), p. 153.
- 87 - V. PONEC and W.M.H. SACHTLER, J. Catal. 24 (1972) 250.
- 88 - A. FRENNET, G. LIENARD, L. DEGOLS and A. CRUCQ, Bull. Soc. Chim. Belg.88 (1979) 621.
- 89 - G.A. MARTIN, Vide (1978), 199.
- 90 - P.C. ABEN, J.C. PLATTEUW and B.STOUTHAMER, Rec. Trav. Chim.89 (1970) 449.
- 91 - D.A. BROWN, W.J. CHAMBERS, N.J. FITZ-PATRICK and R.M. RAWLINSON, J. Chem. Soc. A (1971) 720.
R. BAU, S.W. KIRTLEY, T.N. SORREL and S.N. WINARKO, J. Am. Chem.Soc. 96 (1974) 988.
- 92 - J.M. BASSET, G. DALMAI-IMELIK, M. PRIMET and R. MUTIN, J. Catal. 37 (1975) 22.
- 93 - L. TOURNAYAN, R. BACAUD, H. CHARCOSSET and G. LECLERCQ, J. Chem. Research(S) (1978) 290 ; (M) (1978) 3582.
- 94 - J.R. ANDERSON and N.R. AVERY, J. Catal.5 (1966) 446.
- 95 - Y. BARRON, D. CORNET, G. MAIRE AND F.G. GAULT, J. Catal. 2(1963) 152.
- 96 - G. MAIRE, G. PLOUDY, J.C. PRUDHOMME and F.G.GAULT, J. Catal.4(1965)556.
- 97 - G. MAIRE and F.G. GAULT, Bull. Soc. Chim Fr. (1967) 594.
- 98 - V. AMIR-EBRAHIMI, A. CHOPLIN, P. PARAYRE and F.G. GAULT, Nouv. J. Chim. 4 (1980) 431.
- 99 - P.G. MEXON, G.B. MARIN and G.F. FROMENT, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21 (1982) 52

- 100 - E.B. MAXTED, *Advances in Catalysis* (W.G. Frankenburg, V.I. Komarevsky and E.K. Rideal, Eds), vol. 3, Academic Press, New-York 1951, p. 129.
- 101 - R. MAUREL et J. BARBIER, *J. Chim. Phys.* 74 (1976) 995.
- 102 - M. PEYROVI, *Thèse de Spécialité*, Lille 1983.
- 103 - G. LECLERCQ, S. PIETRZYK, M. PEYROVI et M. KARROUA, *Entropie* 113-114 (1983) 88.
- 104 - J. BENARD, J. OUDAR. N. BARBOUTH, E. MARGOT and Y BERTHIER, *Surface Sci.* 88 (1979) L 35
- 105 - P. DUFRESNE, *Thèse*, Lille 1981.

