

50376
1991
182

65 683

50376
1991
182

N° d'ordre :725

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES-ARTOIS**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en SPECTROCHIMIE

par

Abdessamad ELGHARBI

Maître ès Sciences

**CATALYSEURS Pt-Mo DEPOSES SUR SILICE. ETUDE DE LA
COMPOSITION SUPERFICIELLE ET CINETIQUE DE
L'HYDROGENOLYSE DU BUTANE.**

Soutenue le 28 mai 1991 devant la commission d'examen

Membres du jury :	MM	R. MAUREL	Président
		J. BARBIER	Rapporteur
		S. PIETRZYK	Rapporteur
		L. LECLERCQ	Rapporteur
		J.P BONNELLE	Examineur
		F. GARIN	Examineur
	Mme	G. LECLERCQ	Examineur

A la mémoire de mon père,
A ma mère, et à mon frère Abdelghani
pour leurs sacrifices,
A ma famille,

A mon épouse, Lucie.

En Hommage

à

Mme G. LECLERCQ

**Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille
Flandres-Artois**

**qui m'a permis de mener à bien ce travail
en le dirigeant avec une bienveillante attention,
avec l'expression de ma profonde gratitude.**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au LABORATOIRE DE CATALYSE HETEROGENE ET HOMOGENE de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, dirigé par le Professeur J.P BONNELLE.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P BONNELLE de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail et de participer au jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon plus profond respect.

Je suis très reconnaissant à Monsieur R. MAUREL, Professeur à l'Université de Poitiers d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury et je l'en remercie.

Pendant toute la durée de cette étude j'ai travaillé avec Monsieur S. PIETRZYK, Maître de Conférences à l'E.N.S.L. Ses conseils éclairés et son soutien permanent ont été déterminants pour la réalisation de cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour cette aide efficace.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur L. LECLERCQ Professeur à l'U.S.T.L.F.A. d'avoir bien voulu être rapporteur de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur J. BARBIER de l'Université de Poitiers qui a assuré la tâche de rapporteur de cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur F. GARIN de l'Université de STRASBOURG qui a fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je remercie également Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur CNRS au Laboratoire de Catalyse Hétérogène pour la réalisation de l'étude par spectroscopie E.S.C.A. Je ne saurai oublier la collaboration primordiale de Messieurs M. CLEMENT, D. CLAEYS, P. VANDERHEYDEN et J.C. MARCHAL, pour leur aide permanente.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Madame L. SAINLEGER pour la réalisation de cette thèse.

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

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les catalyseurs bimétalliques présentent dans de nombreux cas des propriétés améliorées par rapport aux éléments métalliques de base pris séparément. L'un des plus fameux exemples d'application de tels effets est l'emploi dans le reforming des naphtas de bimétalliques à base de platine tels que Pt-Re, Pt-Ir d'une part (1-6) ou Pt-Sn, Pt-Pb d'autre part (7-15).

Ces solides présentent en effet de nombreux avantages sur les catalyseurs classiques de reforming Pt/Al₂O₃ (14) : ils ont une durée de vie plus grande (4 fois supérieure à celle des Pt/Al₂O₃), sont plus résistants au cokage et gardent une bonne sélectivité en C₅+ tandis que celle des Pt/Al₂O₃ décroît fortement lorsque les catalyseurs se désactivent. Cependant, le prix des additifs Ir et Re est très élevé, à tel point que l'iridium est plus cher que le platine, tandis que le rhénium a vu son prix rejoindre celui du platine depuis son utilisation dans le reforming catalytique. Il apparaît donc intéressant de trouver à ces additifs des substituts pouvant présenter le même intérêt tout en étant plus abondants et moins coûteux. Le molybdène, 200 fois moins cher que le rhénium nous a semblé susceptible de jouer ce rôle de remplaçant du rhénium.

Le système Pt-Mo a déjà été étudié par YERMAKOV et al (15-17) dans l'hydrogénolyse de l'éthane et par TRI et GALLEZOT (18-20) dans l'hydrogénolyse du butane. Ces auteurs ont montré que les bimétalliques Pt-Mo ont des activités supérieures à celles des monométalliques pris séparément.

Dans notre laboratoire, l'étude du système Pt-Mo déposé sur silice a été entreprise en 1981 par T. ROMERO dans son travail de thèse d'état où il a examiné l'évolution des propriétés physico chimiques en fonction du rapport Mo/Mo+Pt par ESCA et chimisorption sur des catalyseurs de teneur atomique constante en métal préparés par coimprégnation du support par des solutions aqueuses de mélanges d'acide chloroplatinique et d'heptamolybdate d'ammonium. Ces solides ont également été caractérisés par leurs propriétés catalytiques dans les réactions tests suivantes :

- déshydrogénation du cyclohexane à 270°C,
- hydrogénation du benzène à 50°C,
- hydrogénolyse du butane à 300°C,
- réactions avec l'hydrogène à pression atmosphérique de l'hexane et

du méthyl-3 pentane respectivement à 400°C et à 350°C.

La caractérisation physico-chimique des catalyseurs après réduction par l'hydrogène avait conduit à l'idée que, vraisemblablement, la fraction de platine en surface accessible aux réactifs (Pt_s/Pt_{total}) diminue lorsque la teneur relative en molybdène augmente.

Les résultats des tests catalytiques étaient complexes puisque, si la vitesse de déshydrogénation du cyclohexane ainsi que la somme des vitesses d'isomérisation et de cyclisation de l'hexane et du méthyl-3 pentane diminuent pratiquement linéairement avec la teneur en platine, on observe au contraire un effet de synergie pour l'hydrogénation du benzène à 50°C et pour les réactions d'hydrogénolyse du butane, de l'hexane et du méthyl-3 pentane. Ce phénomène de synergie est plus ou moins marqué et la position du maximum de vitesse varie suivant la réaction étudiée.

Une tentative de rationalisation de tous ces résultats avait conduit à proposer les interprétations suivantes :

- l'étape cinétiquement limitante dans la déshydrogénation du cyclohexane a lieu sur le platine. De même isomérisation et cyclisation procèderaient à partir d'un même intermédiaire adsorbé sur le platine, dont la formation constituerait l'étape lente du mécanisme.

- au contraire, dans l'hydrogénolyse des alcanes, platine et molybdène coopéreraient dans le mécanisme réactionnel conduisant ainsi à des catalyseurs beaucoup plus actifs que le platine seul.

Nous reviendrons sur ce point dans la suite de l'introduction.

- après réduction sous hydrogène, la surface des particules métalliques est "enrichie" en molybdène (soit sous forme de Mo métal soit par des espèces Mo^{+x} non complètement réduites qui décoreraient les particules de métal) ce qui se traduit par la diminution de la fraction de Pt accessible signalée précédemment. En présence d'hydrocarbures saturés, la composition de la surface ne serait pas modifiée par rapport au catalyseur après simple réduction, par contre, à température suffisamment élevée (300 à 400°C) et en présence d'hydrocarbures aromatiques qui s'adsorbent fortement sur le platine, le molybdène masquant le platine en surface se déplacerait progressivement pour laisser une fraction de platine accessible constante.

Cette éventuelle modification de la composition de surface des particules métalliques reste évidemment à prouver. C'est pourquoi, dans une première partie de ce travail, nous avons tenté de confirmer cette hypothèse en essayant de mettre en évidence la diminution de l'enrichissement en surface par le molybdène en présence d'hydrocarbures

aromatiques en utilisant deux techniques : l'ESCA et une sonde chimique: la sélectivité en hydrogénolyse du méthyl-3 pentane.

Par ailleurs se posait la question sur la nature de la coopération entre Pt et Mo dans les réactions d'hydrogénolyse. On peut imaginer deux hypothèses. La première, émise par TRI et GALLEZOT (18-20) pour l'hydrogénolyse du butane consiste à postuler que le butane s'adsorbe mieux sur le molybdène tandis que l'hydrogène, lui, s'adsorberait sur le platine avant de venir hydrogéner le butane adsorbé sur le molybdène. La seconde hypothèse a été émise par ROMERO qui admet que le butane s'adsorbe mieux sur des sites mixtes composés d'atomes de platine et de molybdène que sur des sites homogènes composés uniquement soit d'atomes de platine, soit d'atomes de molybdène.

Les résultats obtenus en hydrogénolyse du butane pouvaient s'expliquer par ces deux hypothèses et c'est pour essayer de trancher entre ces deux explications que nous avons, dans la seconde partie de ce travail, entrepris une étude cinétique de l'hydrogénolyse du butane dont les résultats ont été exploités sur la base du schéma cinétique proposé par TAYLOR (29) et SINFELT (30-31) en utilisant l'expression de vitesse préconisée par LECLERCQ (27) et dérivée de ce schéma.

Ce modèle permet la détermination du degré de deshydrogénation des intermédiaires réactionnels ainsi que celle des constantes d'équilibre d'adsorption et de vitesses de l'étape d'hydrogénolyse.

Notre travail est donc divisé en deux parties qui tentent chacune de répondre aux deux principales questions soulevées dans la thèse de T. ROMERO.

PARTIE EXPERIMENTALE

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

PARTIE EXPERIMENTALE		Pages
I	Préparation des catalyseurs	4
I-1	Support	4
I-2	Imprégnation et séchage	4
I-3	Nomenclature	7
I-4	Dosage	7
I-5	Réduction des catalyseurs	7
II	Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	7
II-1	Chimisorption	7
II-1-a	Mode opératoire-Appareillage	7
II-1-b	Mesure de la quantité d'hydrogène chimisorbé	7
II-2	Spectroscopie E.S.C.A. (X.P.S)	10
II-2-a	Principe	10
II-2-b	Description du spectromètre	11
II-2-c	Mode opératoire	11
II-2-d	Analyse qualitative et quantitative	12
III	Réaction tests	15
III-1	Réactifs	15
III-2	Dispositif expérimental	15
III-3	Mode d'expression de l'activité des catalyseurs	16
	a- Température constante	16
	b- Température variable	16
III-4	Reforming du méthyl-3 pentane	17
III-5	Hydrogénolyse du butane	20
IV	Etude cinétique de l'hydrogénolyse du butane	22
IV-1	Conditions opératoires	22
IV-2	Mode d'expression des résultats	22

PARTIE EXPERIMENTALE

I Préparation des catalyseurs

I - 1 Support

Le support utilisé est la silice aérosil 200 DEGUSSA, sous forme d'une poudre de granulométrie extrêmement fine (de taille moyenne de particule de 120Å) d'une densité apparente très faible.

Nous l'avons préalablement agglomérée par lavage à l'eau, évaporation de l'eau jusqu'à obtention d'une poudre sèche, puis séchage à l'étuve vers 110°C.

La surface B.E.T est de 200 m²/g ; les principales impuretés sont : 20 ppm Fe, 180 ppmTi, 270 ppm Al.

I - 2 Imprégnation et séchage

Deux séries de catalyseurs ont été préparées :

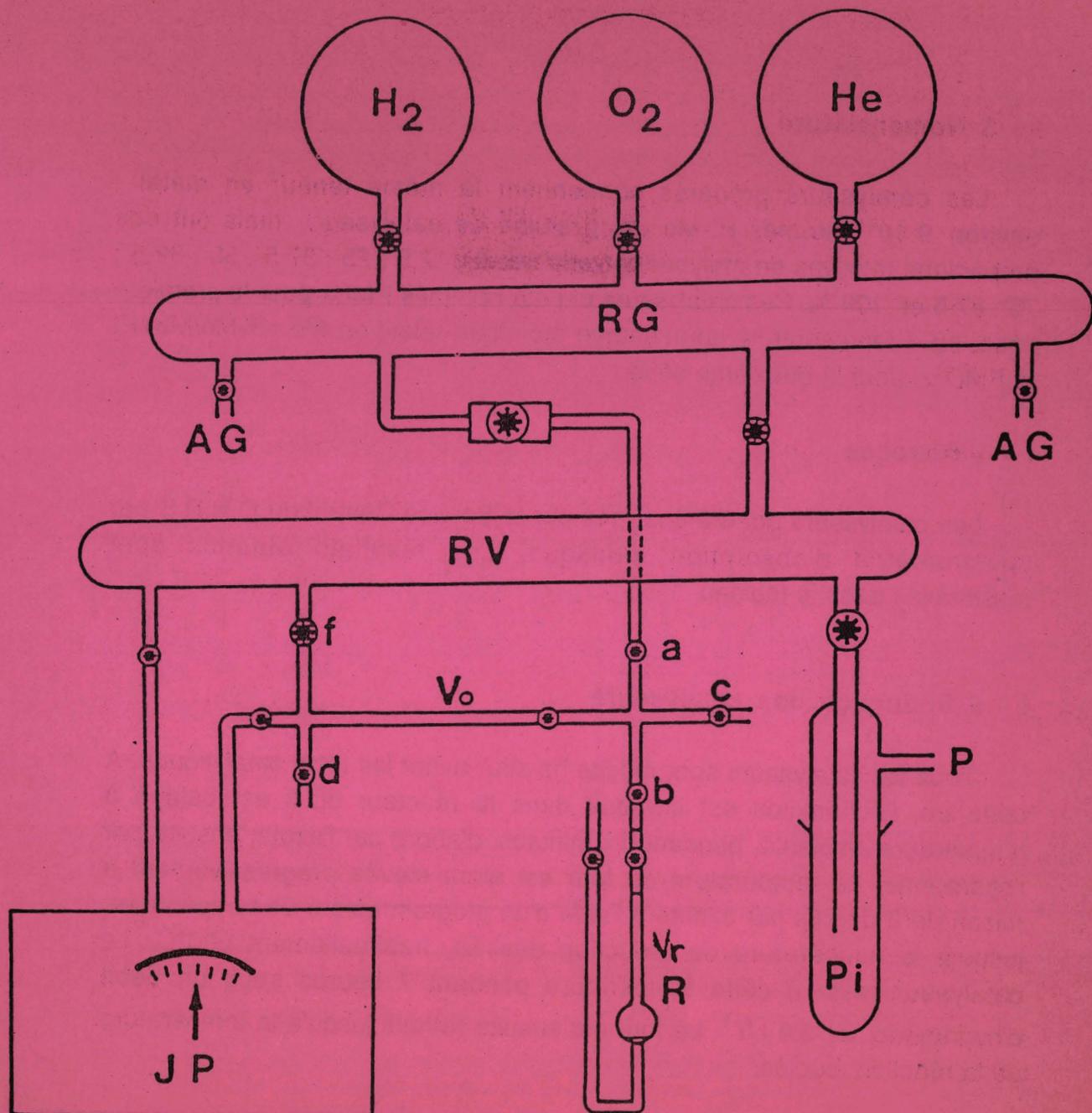
- Première série : après avoir été noyé dans deux fois son volume d'eau distillée, le support est tout d'abord mis en contact d'une solution aqueuse contenant l'acide hexachloroplatinique (JOHNSON MATTHEY) puis, après agitation, d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium ((NH₄)₆Mo₇O_{24,4}(H₂O)) (FLUKA) en quantités adéquates. L'eau est ensuite évaporée lentement par chauffage au bain de sable sous agitation constante jusqu'à obtention d'une poudre bien sèche qui est ensuite placée dans l'étuve à environ 110°C pour un séchage ultérieur pendant une nuit.

- Deuxième série : elle diffère de la première par le fait que le support est co-imprégné par un mélange des solutions d'acide chloroplatinique et d'heptamolybdate d'ammonium, alors que dans la première série, il s'agissait d'imprégnations successives par les solutions des sels respectifs.

Tableau 1

Catalyseurs PMDx	%Mo/Mo+Pt	Teneur en poids		Catalyseurs PMD*x	%Mo/Mo+Pt	Teneur en poids	
		%Pt	%Mo			%Pt	%Mo
PMD0	0	2,55	0	PMD*0	0	2,65	0
PMD12.5	13.0	2,37	0,18	PMD*12.5	11.5	2,34	0,15
PMD25	24.5	2,07	0,33	PMD*25	26.4	1,93	0,34
PMD37.5	36.7	1,72	0,48	PMD*37.5	43.2	1,5	0,56
PMD50	49.1	1,46	0,67	PMD*50	55.0	1,22	0,73
PMD62.5	58.3	1,18	0,84	PMD*62.5	68.2	0,88	0,93
PMD75	72.5	0,78	1,03	PMD*75	76.5	0,67	1,07
PMD87.5	80.5	0,64	1,26	PMD*87.5	88.8	0,32	1,25
PMD100	100	0	1,44	PMD*100	100	0	1,49

**Teneurs des métaux dans les catalyseurs PMDx et PMD*x
après séchage à 110°C.**



H₂ : Hydrogène

O₂ : Oxygène

He : Hélium

RG : Rampe à gaz

RV : Rampe à vide

AG : Arrivée des gaz

V_o : Volume étalon

R : Réacteur

P : Pompe

P_i : Piège à azote liquide

JP : Jauge de Pression

Figure 1 Schéma du montage volumétrique d'adsorption des gaz

I - 3 Nomenclature

Les catalyseurs préparés contiennent la même teneur en métal : environ 9.10^{19} atomes Pt-Mo par gramme de catalyseur, mais ont des proportions relatives en molybdène variables 0 ; 12,5 ; 25 ; 37,5 ; 50 ; 62,5 ; 75 ; 87,5 et 100 %. Ces catalyseurs ont été nommés PMD_x pour la première série, où x représente le pourcentage atomique relatif en Mo : %Mo/Mo+Pt et PMD*x pour la deuxième série.

I - 4 Dosages

Les catalyseurs ont été analysés par le Service Central du C.N.R.S par spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1

I - 5 Réduction des catalyseurs

Tous les catalyseurs sont réduits "in situ" avant les tests catalytiques. A cette fin, l'échantillon est introduit dans le réacteur où il est balayé à température ambiante, pendant dix minutes, d'abord par l'azote, ensuite par l'hydrogène. La température du four est alors élevée progressivement à raison de 3 degrés par minute à l'aide d'un programmeur de température, jusqu'à la température de réduction désirée, habituellement 500°C. Le catalyseur reste à cette température pendant 7 heures sous un débit d'hydrogène de $3,6 \text{ l.h}^{-1}$. Le four est ensuite refroidi jusqu'à la température de la réaction étudiée.

II Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Les catalyseurs ont été caractérisés par leur capacité de chimisorption d'hydrogène déterminée par une technique volumétrique et par spectroscopie S.P.X (E.S.C.A), technique permettant l'analyse qualitative et quantitative des éléments en surface.

II - 1 Mesures de chimisorption

II - 1 - a Principe (Fig. 1)

Un échantillon de catalyseur (0,2 à 1 g) est placé dans la cellule de volume V_r . Une quantité d'hydrogène est emprisonnée dans un volume V_0 connu ; la pression P_0 d'hydrogène dans ce volume est déterminée à l'aide

d'une jauge de mesure de pression TEXAS INSTRUMENTS d'une très grande précision (10^{-2} torr) équipée d'une spirale de BOURDON en quartz dont la déformation en fonction de la pression est détectée à l'aide d'une pile photoélectrique dans la gamme de 0 à 1 000 torr. Cette quantité d'hydrogène est mise en contact avec le catalyseur à température ambiante et une nouvelle mesure de pression P_1 permet de calculer la quantité d'hydrogène restant en phase gaz. On détermine ainsi par différence la quantité d'hydrogène chimisorbé sur 1g de catalyseur à la pression P_1 .

Pour le premier point de l'isotherme :

$$nH_2 = \left(\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} - \frac{P_1 (V_r + V_0)}{T_1} \right) \cdot \frac{1}{m \cdot R}$$

pour la seconde pression de l'isotherme :

$$nH_2 = \left(\frac{P'_1 \cdot V'_1}{T'_1} + \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} - \frac{P_1 (V_r + V_0)}{T_1} \right) \cdot \frac{1}{m \cdot R}$$

m désigne la masse du catalyseur

II - 1 - b Prétraitement du catalyseur

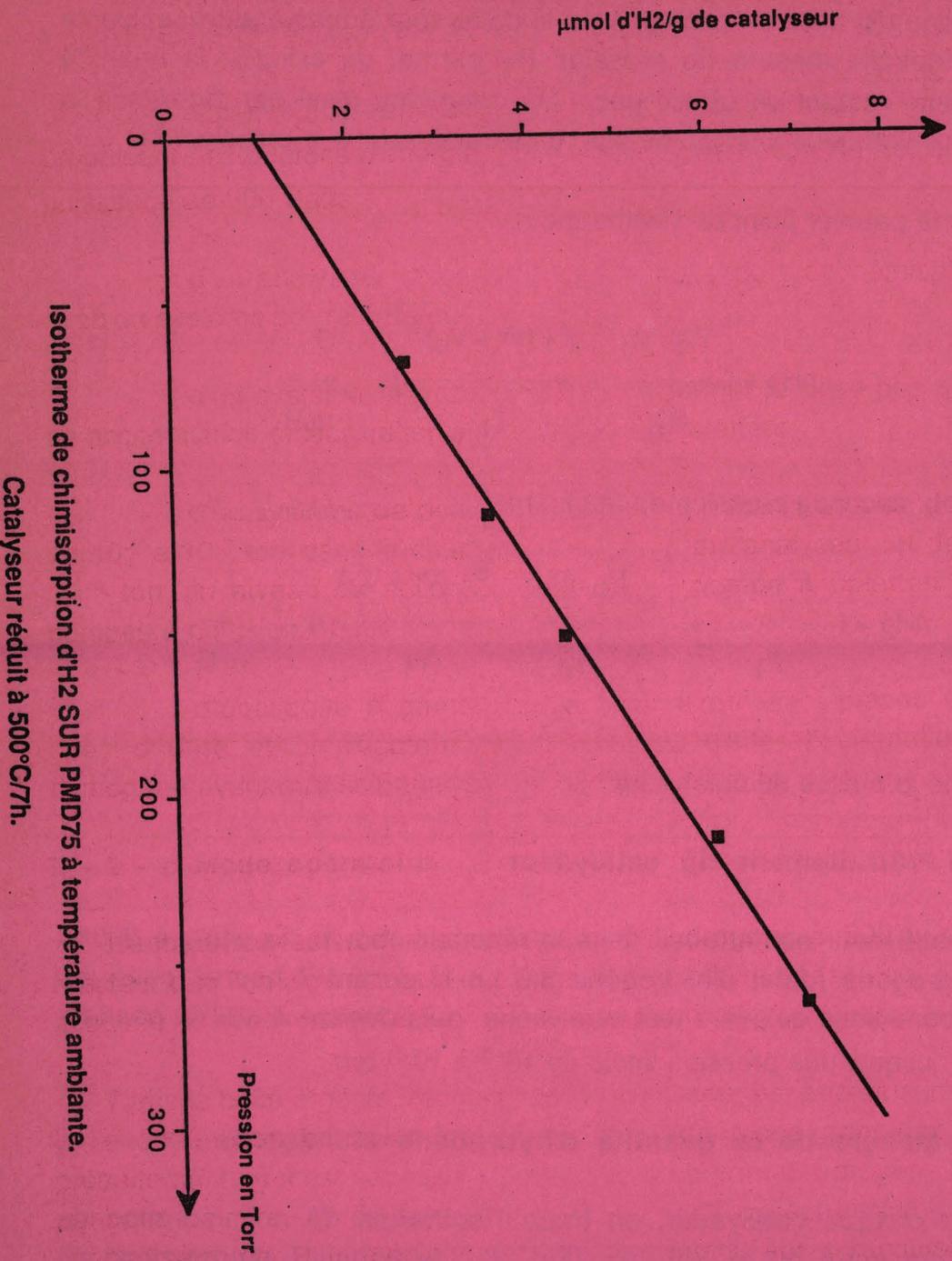
Le catalyseur est introduit dans le réacteur, réduit "in situ" à 500°C sous hydrogène (débit d'hydrogène 3,6 l.h-1) durant 7 heures dans les mêmes conditions qu'avant test catalytique, puis dégazé à 400°C pendant une nuit, jusqu'à une pression finale de 10^{-4} à 10^{-5} torr.

II - 1 - c Mesure de la quantité d'hydrogène chimisorbé

Pour chaque catalyseur, on trace l'isotherme de chimisorption de l'hydrogène entre 50 et 300 torr (Fig. 2) ; la capacité d'adsorption du catalyseur est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de l'isotherme à pression nulle pour tenir compte de l'adsorption sur le support.

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 stœchiométrie suivante :

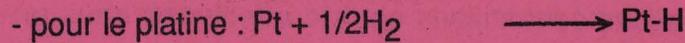
Figure .2



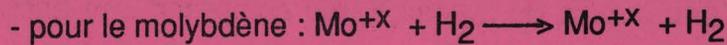
Isotherme de chimisorption d'H₂ SUR PMD75 à température ambiante.

Catalyseur réduit à 500°C/7h.

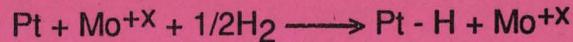
a/ Monométalliques



Le molybdène ne chimisorbe pas d'hydrogène dans les conditions ci-dessus, probablement du fait de sa nature oxyde prépondérante.



b/ Bimétalliques Pt-Mo



On admettra que la stœchiométrie est de 1 atome d'hydrogène adsorbé pour un 1 atome de métal en surface.

$$\frac{\text{H}}{\text{Ms}} = 1$$

pour calculer la dispersion métallique :

$$D = \frac{\text{H}}{\text{M total}}$$

II - 2 Spectroscopie X.P.S

II - 2 - a Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X est une technique qui permet de 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 :

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_{sp} \quad (1)$$

où $h\nu$ désigne l'énergie du photon X incident ; E_c , l'énergie cinétique mesurée ; E_l , l'énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément constituant le solide ; ϕ_{sp} , la fonction travail d'extraction du spectromètre.

II - 2 - b Description du spectromètre

Les analyses des échantillons ont été effectuées dans un spectromètre type AEI ES 200B équipé : Fig. 3.

. d'une source de rayons X, qui comprend une anode d'aluminium produisant des photons d'énergie $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ (radiation $K\alpha_{1/2}$) avec une puissance de 300 watts.

. d'un analyseur dispersif électrostatique du type hémisphérique avec un système pré-retardateur.

. d'un système microprocesseur qui permet la prise des spectres en accumulation et leur traitement numérique postérieur.

. d'un système de pompage qui permet d'établir un vide 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 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 rayons X.

II - 2 - c Mode opératoire

L'échantillon est réduit sous courant d'hydrogène à 500°C dans un réacteur que l'on isole après réduction pour l'introduire dans la boîte à gants attachée au spectromètre E.S.C.A.

Dans la boîte à gants, l'échantillon de catalyseur est pressé sur un porte grille échantillon en acier inoxydable que l'on place dans un four de prétraitement où il est soumis à nouveau à un courant d'hydrogène à 500°C pendant 1 heure. Après refroidissement l'échantillon est introduit dans le spectromètre par l'intermédiaire de la boîte à gants. Après l'acquisition des différents spectres relatifs aux photopics à étudier, on place à nouveau, en passant par la boîte à gants, le porte échantillon dans le four où le catalyseur est exposé pendant 1 h à la température de 400°C au flux d'hydrogène additionné de 10 % molaire de benzène (préparé par barbotage à travers le benzène à 20°C , température à laquelle la pression de vapeur saturante du benzène est de 0,1 atm). Après refroidissement, on

examine à nouveau le catalyseur par E.S.C.A. Enfin, on répète les mêmes opérations pour le dernier traitement avec l'hydrogène à 400°C.

II - 2 - d Analyse spectroscopique

1 - Analyse qualitative

L'énergie de liaison d'un niveau électronique déterminé est caractéristique d'un élément et, dans la mesure où l'énergie des photons X incidents lui est supérieure, la spectroscopie X.P.S permet de détecter tous les éléments constituant le matériau analysé excepté H et He. Elle permet également de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure l'environnement chimique immédiat des éléments par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome.

Par exemple, on différencie facilement le molybdène métallique Mo^0 de ses formes oxydes $Mo+x$.

D'après la formule (1), on peut déterminer l'énergie de liaison E_{li} si l'on connaît E_{ci} et $h\nu$, on écrit cette formule :

$$E_{li} = h\nu - E_{ci} - \phi_{sp} \quad (2)$$

Le processus de photoéjection des électrons induit un appauvrissement de la région de surface en porteurs libres et crée, au niveau des premières couches de l'échantillon semi-conducteur ou isolant, un potentiel positif qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. C'est l'effet de charge. En considérant que la valeur de l'énergie de liaison des électrons 1s du carbone de contamination C1s est égale à 285 eV-valeur communément admise par la littérature- on obtient, pour la silice, une valeur de l'énergie de liaison O1s égale à 533,3 eV et pour Si2p égale à 103,8 eV, qui sera prise comme énergie de référence.

En général, l'énergie de liaison d'un élément de niveau électronique i peut être calculée à partir d'une référence, par l'équation suivante :

$$E_{li} = E_{li_{réf}} + E_{C_{réf}} - E_{ci} \quad (3)$$

Pour que cette expression reste correcte, il faut que $E_{C_{réf}}$, soit mesurée fréquemment pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge durant l'expérience. L'effet de charge diminue légèrement en fonction du temps

d'irradiation. La contamination par le carbone conduit à une diminution du photopic Si_{2p} d'environ 10 % entre le début et la fin d'une expérience de 10 h. Pour minimiser cet effet, on utilise la moyenne (position et intensité) du signal Si_{2p} obtenu avant et après l'accumulation du signal de molybdène et du platine, respectivement, les signaux Mo3d_{3/2-5/2} et Pt4f_{5/2-7/2} sont accumulés pendant 4 heures de façon à améliorer le rapport signal/bruit.

2 - Analyse quantitative

Il existe une relation entre le nombre de centres émetteurs d'électrons et l'intensité du signal X.P.S correspondant à ce niveau électronique. Dans le cas de photoélectron provenant d'une couche d'épaisseur dz et de profondeur z, cette relation s'écrit :

$$dI = F \cdot \sigma_{n,l} \cdot N \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) dz \quad (4)$$

où

F désigne le flux de photons X incidents.

$\sigma_{n,l}$: la concentration de centres émetteurs par unité de volume.

T : le facteur de transmission du spectromètre.

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

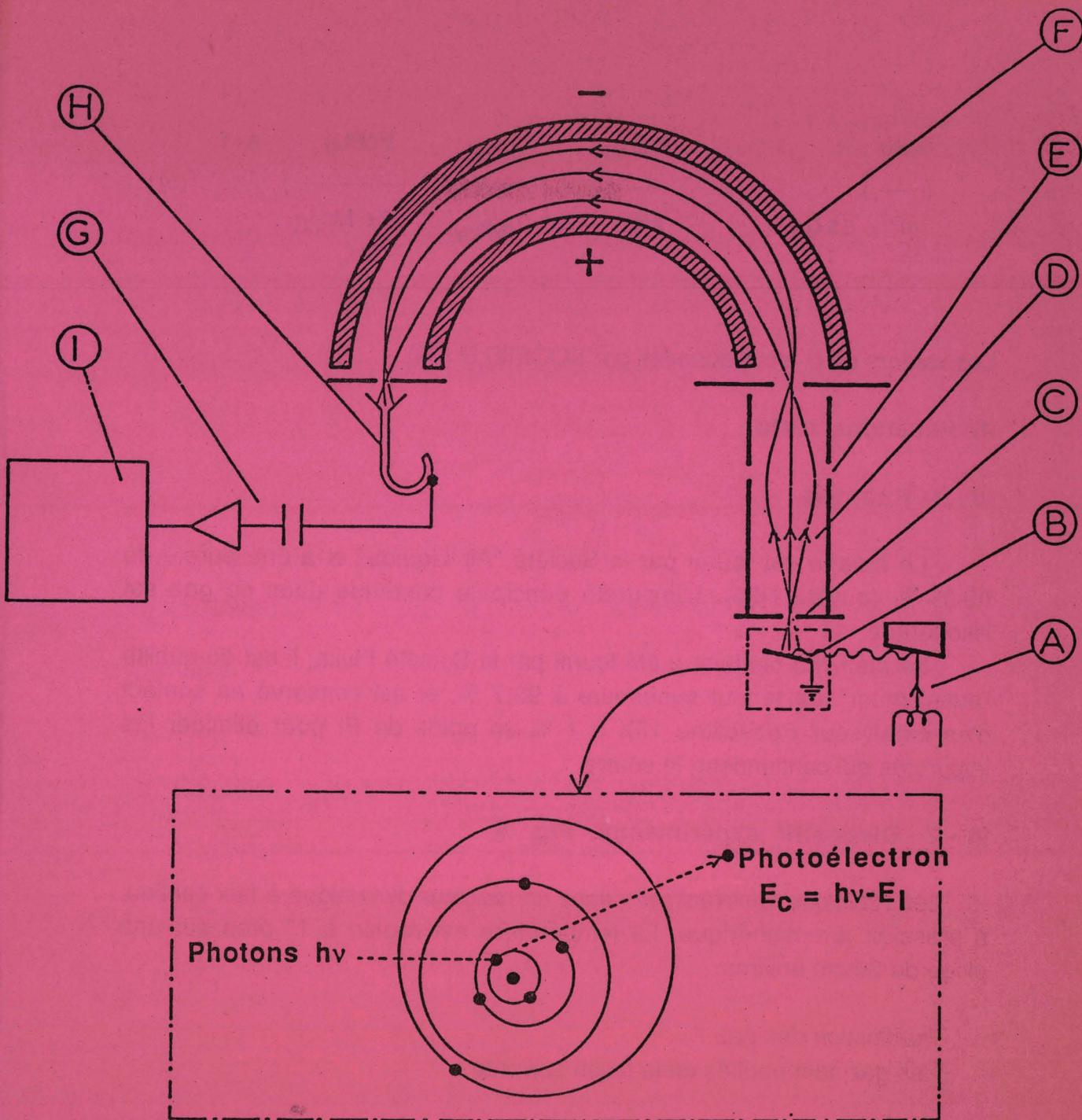
La valeur de λ permet de déterminer la profondeur maximale analysée par S.P.X. Cette valeur dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons et est comprise entre 5 et 50Å (21-22). D'après l'expression (4) si z varie de 0 à l'infini, il vient

$$I = F \cdot \sigma_{n,l} \cdot N \cdot T \cdot \lambda \quad (5)$$

le facteur T est proportionnel à l'énergie cinétique E_c des électrons et λ varie comme $(E_c)^a$, pour a variant entre 0,5 et 0,8 (23-24).

Pratiquement, les valeurs de F et de T sont difficiles à mesurer et pour éliminer ces deux facteurs, on se servira des rapports d'intensités de pics qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

Pour ces catalyseurs PMDx nous utiliserons la formule (25).



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

Figure 3 Principe et schéma d'un spectromètre de photoélectrons

$$\left(\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Pt}}} \right)_{\text{E.S.C.A}} = \frac{I_{\text{Mo3d}}}{I_{\text{Pt4f}}} \frac{\sigma_{\text{Pt4f}}}{\sigma_{\text{Mo3d}}} \left(\frac{E_{\text{cPt4f}}}{E_{\text{cMo3d}}} \right)^{a+1} \quad (6)$$

Les valeurs de σ sont données par SCOFIELD (26).

III Réactions tests

III - 1- Réactifs

. Le butane est fourni par la Société "Air Liquide" et a une pureté de 99,95 % (qualité N35). L'impureté principale contenue dans ce gaz est l'isobutane.

. Le méthyl-3 pentane a été fourni par la Société Fluka, il est de qualité "purissimum", de teneur supérieure à 99,7 %, et est conservé au contact d'un catalyseur Pt/zéolithe 13X à 1 % en poids de Pt pour éliminer les impuretés qui contiennent le soufre.

III - 2 - Dispositif expérimental. Fig. 4

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

Purification des gaz :

Les gaz sont purifiés de la façon suivante :

- L'hydrogène est purifié à l'aide d'un déoxo (catalyseur au palladium) qui élimine les traces d'oxygène, puis d'un piège au silicagel qui retient l'humidité, et enfin d'un piège rempli de tamis moléculaire 13X qui arrête les dernières impuretés.
- L'azote passe sur du cuivre en bâtonnets qui éliminent les traces d'oxygène, puis sur deux pièges, l'un rempli de silicagel et l'autre de tamis moléculaire 13 X.
- Le n butane est purifié par passage sur tamis moléculaire 4A 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.

Les gaz sont d'abord détendus et leurs débits sont réglés à l'aide de vannes à aiguilles et mesurés à l'aide de débitmètres à film de savon avant d'être envoyés dans le circuit de purification.

L'hydrocarbure est injecté à l'aide d'un perfuseur Braun à vitesse réglable. 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 - 3 Mode d'expression de l'activité des catalyseurs

a - Température constante

On envoie sur le catalyseur réduit et refroidi à la température de réaction un mélange d'hydrogène et d'hydrocarbure. On trace la courbe : taux de transformation global en fonction du temps de travail -courbe d'encrassement (Fig. 5) - qui après environ 1 heure peut être assimilée à une droite. L'extrapolation de cette portion linéaire à temps de travail nul (τ_0) permet de calculer l'activité initiale du catalyseur à la température choisie :

$$V_0 = \frac{\tau_0 \cdot D}{m} \quad \text{mol.h}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

où D : débit de l'hydrocarbure en mol.h⁻¹

m : masse du catalyseur en gramme

b - Température variable

Après avoir maintenu le régime constant pendant un temps suffisant pour pouvoir tracer avec une précision satisfaisante une droite d'encrassement, on modifie la température et on détermine un nouveau segment linéaire (opération en créneaux), (Fig. 6) le taux de transformation pour le premier créneau $\tau^{\circ 1}$ est déterminé par extrapolation. Pour les créneaux 2,3....., les taux de transformation sont calculés suivant la relation :

$$\tau_{0n} = \tau_{0n-1} \cdot \frac{\tau_n}{\tau_{n-1}}$$

ou τ_n et τ_{n-1} sont obtenus par extrapolation des créneaux n et n-1 à un temps t situé au milieu entre ces créneaux.

III - 4 Reforming du méthyl-3 pentane

Le reforming du méthyl-3 pentane est réalisé à différentes températures (300 à 400°C) avec un rapport de pression hydrogène/hydrocarbure égal à 9, une vitesse d'injection d'hydrocarbure de $1,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$ (2 cc h^{-1}) et une masse de catalyseur comprise entre 0,3 et 2g.

Analyses chromatographiques.

Les produits sont analysés dans un chromatographe Intersmat IGC 131 à programmation de température, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

La colonne utilisée est remplie de squalane à 10% sur sphérone. Sa longueur est de 3 mètres et son diamètre de 1/8 de pouce.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

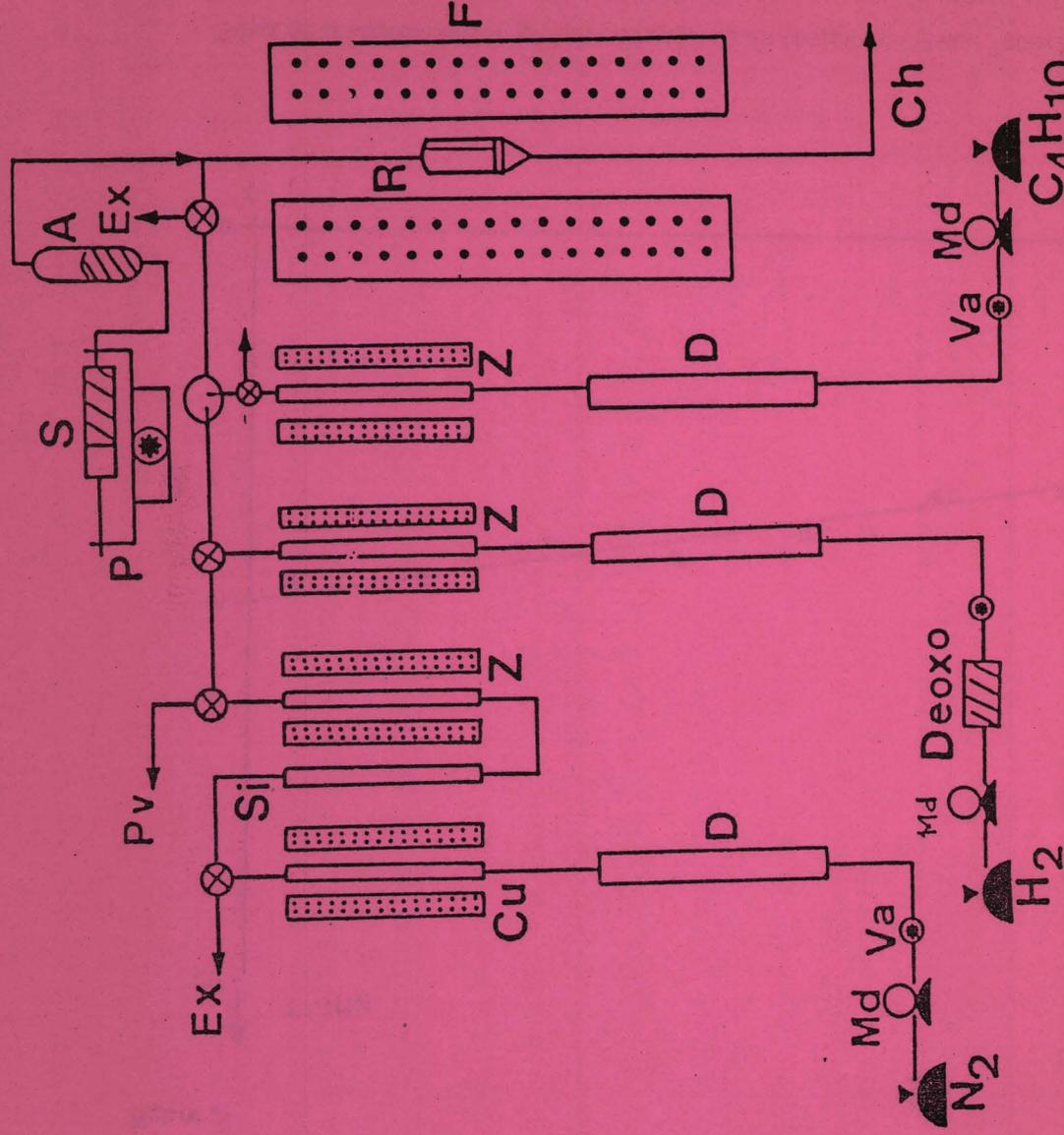
- débit de gaz vecteur (azote) : 8 cc.mn^{-1}
 - température de l'injecteur et du détecteur : 120°C
 - la température du four suit le programme suivant :
- | | | |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|
| $t_1 = 6 \text{ mn}$ | $T_1 = 45^\circ\text{C}$ | $G_1 = 20^\circ\text{Cmn}^{-1}$ |
| $t_2 = 10 \text{ mn}$ | $T_2 = 50^\circ$ | $G_2 = 10^\circ\text{Cmn}^{-1}$ |
| $t_3 = 12 \text{ mn}$ | $T_3 = 110^\circ\text{C}$ | |

G = gradient de température

Expression des vitesses :

Le reforming du méthyl-3 pentane conduit à 4 types de réactions :

- l'hydrogénolyse qui donne des produits plus légers, du méthane au pentane, obtenus par rupture de liaison carbone-carbone.
- l'isomérisation, dont les produits sont le diméthyl-2,2 butane, le méthyl-2 pentane et l'hexane.
- la déshydrocyclisation qui transforme le méthyl-3 pentane en

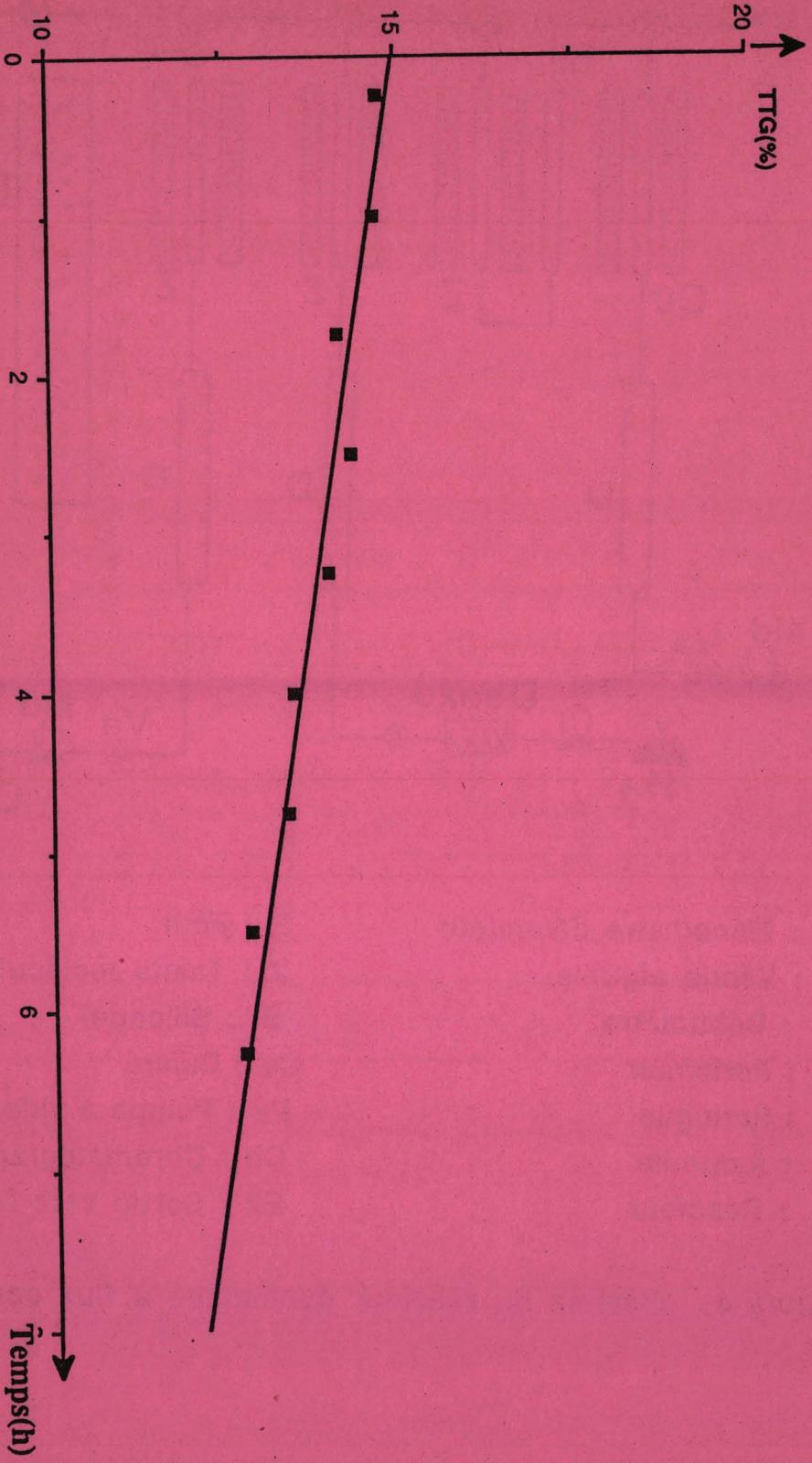


Md : Manomètre détendeur
Va : Vanne aiguille
D : Débitmètre
P : Perfuseur
S : Seringue
A : Ampoule
R : Réacteur

F : Four
Z : Tamis moléculaire
Si : Silicagel
Cu : Cuivre
Pv : Pompe à vide
Ch : Chromatographe
Ex : Sortie vers l'extérieur

Figure 4 Schéma du réacteur dynamique à flux continu.

figure .5



Taux de transformation global en fonction du temps de travail " courbe d'encrassement"
méthyl-3pentane + H2 sur PMD25 réduit à 500°C.

méthylcyclopentane, cyclohexane et en benzène.

- la déshydrogénation qui conduit à des monooléfinés en très faibles quantités.

Les vitesses de transformation du méthyl-3 pentane en chacun des produits de réaction sont regroupées par type de réaction. La vitesse de transformation est la somme des vitesses des réactions principales.

$$V = V_H + V_I + V_C + V_D$$

V_H = vitesse d'hydrogénolyse

V_I = vitesse d'isomérisation

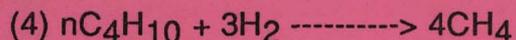
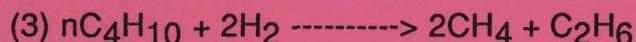
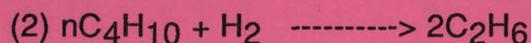
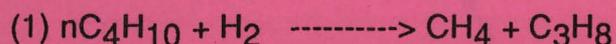
V_C = vitesse de cyclisation

V_D = vitesse de déshydrogénation

III - 5 Hydrogénolyse du butane

L'hydrogénolyse du butane est réalisée à pression atmosphérique avec une pression d'hydrogène de 0,9 atm et une pression de butane de 0,1 atm. La vitesse d'injection du butane est de 0,02 molh⁻¹. Les masses des catalyseurs varient entre 0,2 et 1,5 grammes.

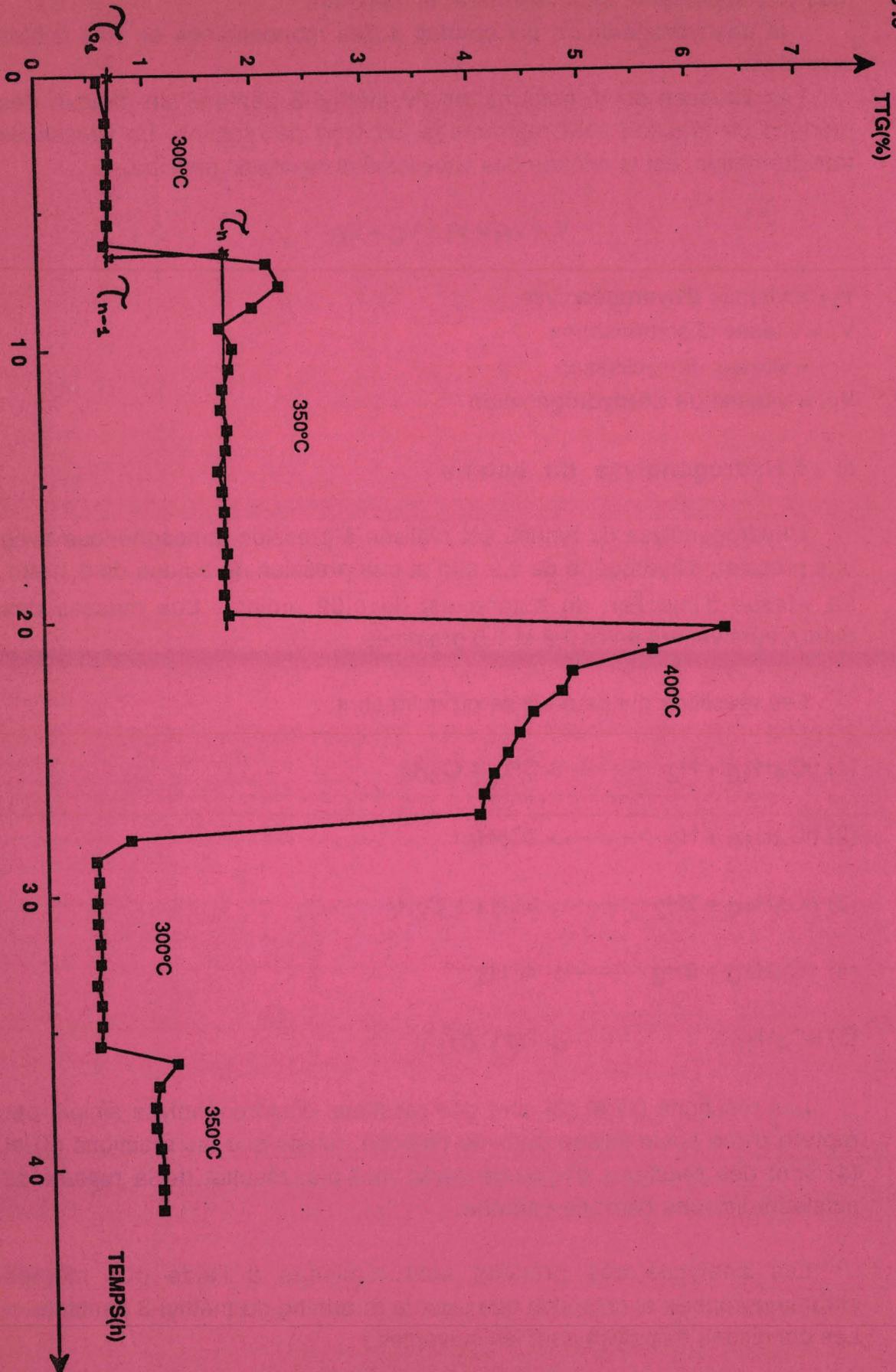
Les réactions qui peuvent se produire sont :



Les réactions (1) et (2) sont des réactions d'hydrogénolyse simple par rupture d'une seule liaison carbone-carbone, tandis que les réactions (3) et (4) sont des réactions d'hydrogénolyse multiple, résultat de la rupture de plusieurs liaisons carbone-carbone.

Les analyses des produits sont réalisées à l'aide des mêmes chromatographes et colonnes que pour le reforming du méthyl-3 pentane. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Figure 6



Taux de transformation global en fonction du temps de travail à température variable.

M3P + H2 sur PMD75 réduit à 500°C

- débit d'azote : 8 cc.mn⁻¹
- température de l'injecteur et du détecteur : 120°C
- température du four : 50°C

IV Etude cinétique de l'hydrogénolyse du butane

IV - 1 Conditions opératoires

L'étude cinétique a été réalisée dans le montage à flux continu (Fig 4) , à 300°C et à pression atmosphérique avec des pressions partielles d'hydrogène de 0,9 à 0,5 atm et d'hydrocarbure de 0,03 à 0,1 atm en utilisant l'azote comme diluant pour ajuster les pressions partielles. Les courbes d'encrassement à débits d'hydrocarbure variables sont représentées sur la figure 7.

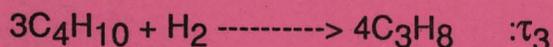
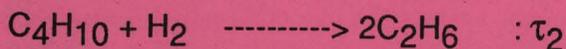
Les taux de conversion à temps de travail nul sont calculés comme détaillé page (17).

IV - 2 Mode d'expression des résultats

La réaction entre l'hydrogène et le butane fournit du méthane, de l'éthane et du propane par hydrogénolyse et de l'isobutane par isomérisation.

Le méthane et l'éthane peuvent provenir d'une hydrogénolyse secondaire des produits formés initialement.

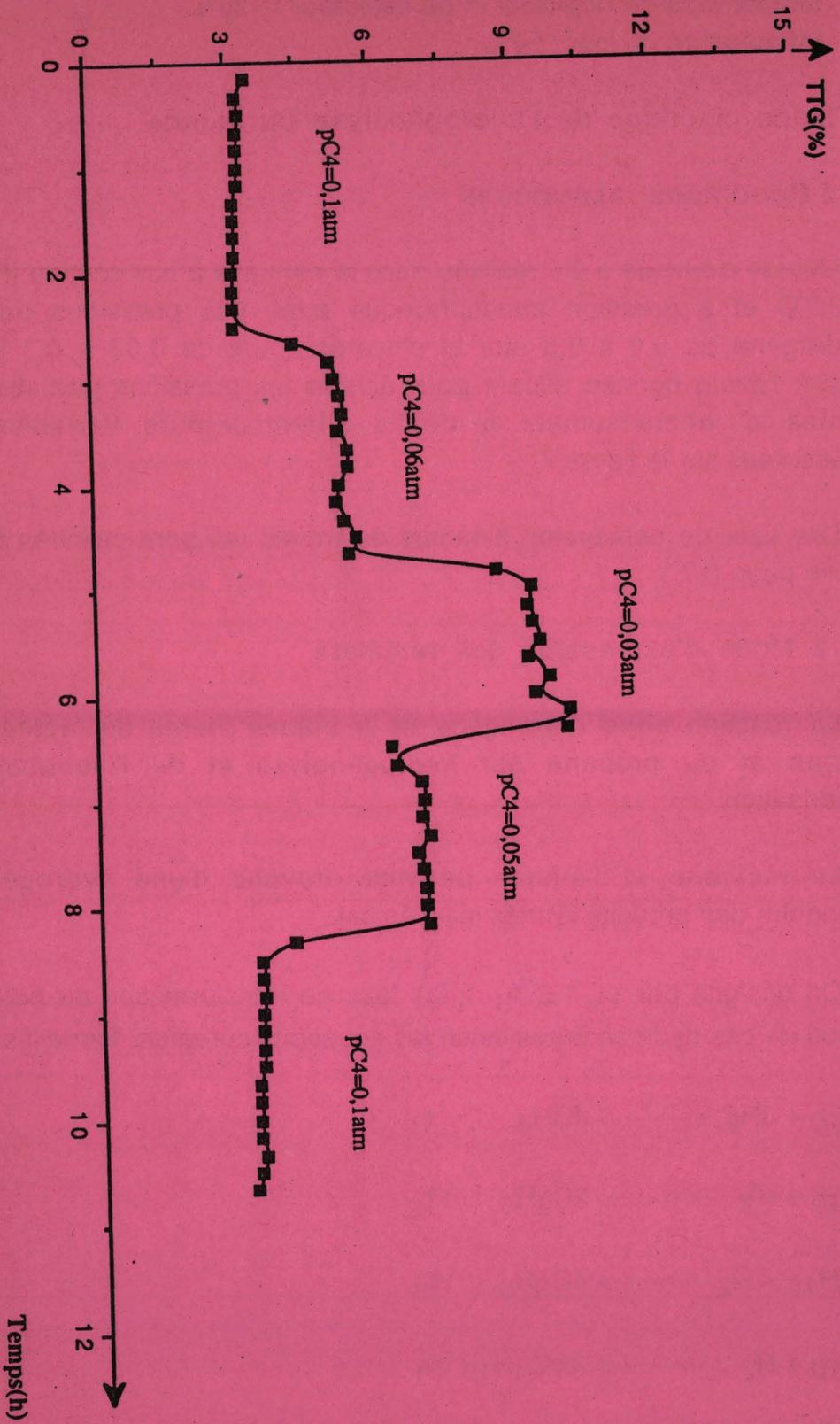
On désigne par τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_i les taux de transformation du butane en chacun de ces hydrocarbures selon les équations purement formelles :



On posera :

$$\tau_H = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \quad (\text{taux d'hydrogénolyse})$$

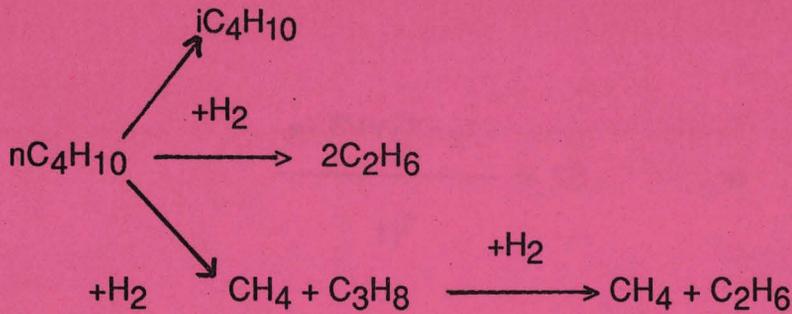
Figure .7



Cinétique du butane sur le PMD0 réduit à 500°C
 $p_{H_2}=0.9\text{atm}$; p_{C_4} variable ; $T=300^\circ\text{C}$.

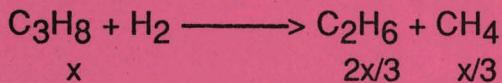
$$\tau = \tau_H + \tau_i \quad (\text{taux de transformation global})$$

L'exploitation des résultats est assez complexe car il faut tenir compte de l'hydrogénolyse secondaire de l'éthane et du propane formés initialement. On a supposé que l'hydrogénolyse secondaire portait uniquement sur le propane, en se limitant au schéma ci-dessous :



On pourra alors calculer les valeurs τ_1, τ_2, τ_3 qui représentent les taux de transformation initiaux après correction due à l'hydrogénolyse ultérieure du propane.

En appelant x la quantité de propane hydrogénolysée en éthane et méthane.



$$\text{on a : } \tau_3^\circ = \tau_3 + x$$

$$\tau_2^\circ = \tau_2 - 2x/3$$

$$\tau_1^\circ = \tau_1 - x/3$$

On sait que $\tau_3^\circ / \tau_1^\circ = 3$ (27), on pourra donc calculer x et par conséquent les valeurs $\tau_1^\circ, \tau_2^\circ, \tau_3^\circ$.

$$\tau_3^\circ = 1/2 \tau_3 + 3/2 \tau_1$$

$$\tau_2^\circ = \tau_2 - \tau_1 + 1/3 \tau_3$$

$$\tau_1^\circ = 1/2 \tau_1 + 1/6 \tau_3$$

Remarquons que ces corrections ne sont valables que si l'hydrogénolyse multiple est négligeable ou faible.

Nous introduisons les sélectivités initiales (extrapolées à taux nul) S_1 et S_2 pour chaque rupture des 2 liaisons du butane. Elles sont données par l'expression :

$$S_1 = \frac{\tau_3 + \tau_1}{\tau_H} \quad \text{et} \quad S_2 = \frac{\tau_2}{\tau_H}$$

ou encore

$$S_1 = \frac{2\tau_1 + 2/3 \tau_3}{\tau_H} \quad \text{et} \quad S_2 = \frac{\tau_2 - \tau_1 + 1/3 \tau_3}{\tau_H}$$

soit D_c le débit du butane en mol.h^{-1}
on a :

$$V_H = \frac{D_c \cdot \tau_H}{m}$$

$$V_1 = V_H \cdot S_1 = \frac{2 D_c}{m} (\tau_1 + 1/3 \tau_3)$$

$$V_2 = V_H \cdot S_2 = \frac{D_c}{m} (\tau_2 + 1/3 \tau_3 - \tau_1)$$

$$V_i = \frac{D_c}{m} \tau_i$$

V_H : vitesse totale de l'hydrogénolyse .

V_1 : vitesse d'hydrogénolyse en bout de chaîne .

V_2 : vitesse d'hydrogénolyse de la liaison médiane .

V_i : vitesse d'isomérisation .

Les vitesses sont exprimées en $\text{mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur .

PREMIERE PARTIE

**Etude de l'influence du mode de préparation et de la
présence d'hydrocarbures aromatiques sur la composition
superficielle des
Pt-Mo/SiO₂.**

PREMIERE PARTIE :

ETUDE DE L'INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION ET DE LA PRESENCE D'HYDROCARBURES AROMATIQUES SUR LA COMPOSITION SUPERFICIELLE DES Pt-Mo/SiO₂.

CHAPITRE 1 :

INFLUENCE DU MODE D'INTRODUCTION DES SELS PRECURSEURS METALLIQUES. ANALYSE XPS ET CHIMISORPTION D'HYDROGENE.

	Pages
I-1 Etude physico-chimique par E.S.C.A	27
I-1-1 Energie de liaison des Pt-Mo/SiO ₂	27
I-1-1-1 Série PMDx (Imprégnations successives de Pt et Mo)	27
a - Platine	27
b - Molybdène	28
I-1-1-2 Série PMD*x (coimprégnation de Pt et Mo)	33
a - Platine	33
b - Molybdène	34
I-1-2 Composition superficielle	37
I-1-2-1 Série PMDx	38
I-1-2-2 Série PMD*x	43
I-1-3 Comparaison des PMDx et PMD*x	50
I-2 Etude des propriétés de chimisorption des Pt-Mo/SiO ₂	50
I-3-1 Chimisorption de l'hydrogène sur les PMDx	55
II-2 Chimisorption de l'hydrogène sur les PMD*x	55
CONCLUSION	5 9

CHAPITRE I

INFLUENCE DU MODE D'INTRODUCTION DES SELS PRECURSEURS METALLIQUES. ANALYSE XPS ET CHIMISORPTION D'HYDROGENE

Comme on l'a indiqué dans l'introduction, l'objectif de cette première partie était de vérifier si l'hypothèse d'une modification de la composition superficielle initiale des particules métalliques des catalyseurs Pt-Mo/SiO₂ sous l'influence des hydrocarbures aromatiques, émise dans la thèse de Trino ROMERO, était vraisemblable. A cette fin, nous avons préparé une série de catalyseurs Pt-Mo déposés sur silice ayant une teneur constante en atomes "métalliques" (Pt+Mo) d'environ 150 μmoles par gramme de catalyseur (9×10^{19} atomes) mais dont le rapport Mo/Mo+Pt variait de 0 à 100 %, et nous avons étudié la surface de ces solides avant et après mise en contact avec le benzène par analyse XPS. Nous avons également caractérisé cette série de catalyseurs par leur activité et par leur sélectivité dans la réaction entre l'hydrogène et le méthyl-3 pentane avant et après mise en contact avec le benzène selon un mode opératoire qui sera précisé par la suite.

Préalablement à cette étude, nous avons d'abord vérifié si le mode d'introduction des sels précurseurs de Pt et de Mo sur le support avait une influence sur les propriétés des catalyseurs. Nous avons donc préparé deux séries de catalyseurs selon le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale.

La première série a été préparée par la méthode classique adoptée par T. ROMERO de coimprégnation du support par un mélange de solutions aqueuses d'acide chloroplatinique et d'heptamolybdate d'ammonium -les catalyseurs de cette série seront nommés PMD*x -.

Pour la seconde série de catalyseurs, que l'on appellera PMDx, le support a d'abord été placé dans la solution d'acide chloroplatinique avant l'introduction de l'heptamolybdate d'ammonium. Ces deux séries de catalyseurs ont été caractérisées par XPS et par chimisorption d'hydrogène avant d'être testées dans la réaction entre l'hydrogène et le méthyl-3 pentane.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé nos catalyseurs PMDx et PMD*x par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X et par chimisorption d'hydrogène afin d'étudier l'influence du mode d'introduction des sels précurseurs métalliques.

L'étude physico-chimique des Pt-Mo/SiO₂ préparés par la méthode de coimprégnation du support a largement été développée dans notre laboratoire par T. ROMERO (28). Ainsi, nous ne prétendons pas mener une étude exhaustive de la chimisorption d'hydrogène, mais l'objectif est de comparer les deux séries de catalyseurs préparées par des méthodes différentes.

I-1 ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE PAR E.S.C.A.

L'échantillon est réduit selon la procédure habituelle (voir partie expérimentale). Nous avons enregistré les signaux Si_{2p}, C_{1s}, O_{1s}, Pt_{4f} et Mo_{3d} après différents traitements "in situ".

I-1-1 Energie de liaison des Pt-Mo/SiO₂

I-1-1-1 Série PMDx (Imprégnations successives de Pt et Mo)

Les énergies de liaison correspondant aux divers éléments ont été déterminées à partir du signal Si_{2p} choisi comme référence, à 103.8 eV, en appliquant la formule suivante :

$$E_l(x) = E_c(\text{Si}_{2p}) + 103.8 - E_c(x) \quad (1)$$

Les énergies de liaison des électrons C_{1s} et O_{1s} sont très voisines de 285 eV et 533.1 ± 0.2 eV, valeurs habituellement obtenues pour ces niveaux (32).

a - Platine

Le platine est caractérisé par l'énergie de liaison des électrons Pt_{4f} figure I-1. Les valeurs de l'énergie de liaison de

Pt_{4f7/2} tableau I-1 comprises entre 71.5 et 72.2 eV, montrent que le platine est totalement réduit en Pt⁰ platine métallique. Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux de GALLEZOT, TRI, et al (19).

Tableau I-1 : Les énergies de liaison du Pt_{4f7/2} et du Mo_{3d5/2} des PMDx réduits à 500°C.

Catalyseurs	Energies de liaison	Energies de liaison
	Pt _{4f7/2} (eV)	Mo _{3d5/2} (eV)
PMD0	71.5	-
PMD25	72.1	228.5
PMD50	72-72.2-71.6	228.4
PMD75	71.7-72	228.6

L'énergie de liaison du Pt_{4f} dans PMD75, E_f=71.7 eV est très voisine de celle de PMD0 E_f=71.5 eV semble montrer qu'il ne s'effectue aucun transfert électronique entre le platine et le molybdène. Cette observation est en bon accord avec les résultats déjà obtenus par LECLERCQ et Coll (40).

b - Molybdène

Le molybdène est caractérisé par le signal 3d_{3/2-5/2}. L'allure complexe de celui-ci indique que si une partie du molybdène a vraisemblablement été réduite en Mo⁰ (énergie de liaison de Mo_{3d5/2} = 228.5 eV déterminée à partir de la formule (1) une fraction non négligeable du molybdène reste à l'état oxyde, avec différents degrés d'oxydation y compris (+VI) comme le montre la largeur du signal Mo_{3d} figure I-2.

Figure I-1

Pt4f_{7/2}

PMD0

PMD25

PMD50

PMD75

←
E.liaison
(eV)

80

75

70

Spectres E.S.C.A ; Pt4f_{5/2-7/2} pour les catalyseurs PMDO, PMD25, PMD50, et PMD75 réduits à 500°C.

Les calculs d'énergie de liaison ont été effectués en prenant comme référence le pic Si_{2p} à 103.8 eV.

Nous avons également représenté sur le tableau I-2 quelques valeurs des énergies de liaison correspondant au molybdène métallique et aux différentes formes de molybdène oxyde triées de la littérature suivant les niveaux de référence choisis par les différents auteurs.

On peut voir d'après les résultats rassemblés dans le tableau I-1, que les énergies de liaison correspondant au niveau $Mo_{3d_{5/2}}$ du molybdène métal ($228,5 \pm 0,1$ eV) sont les mêmes pour tous les catalyseurs de la série PMDx. L'état électronique du molybdène ne semble donc pas influencé par la présence de platine.

Calcul du taux de molybdène métallique %Mo°

Lorsque le molybdène est incomplètement réduit, le spectre Mo_{3d} est complexe, et une décomposition spectrale précise est difficile. Néanmoins compte tenu de la position du photopic à 228.5 eV attribuée à la phase métallique, une estimation du signal $3d_{5/2}$ du molybdène métallique peut être obtenue. En utilisant les différentes sections de capture on peut en déduire le taux de molybdène métal.

L'intensité (surface du pic) correspondante au pic $3d_{5/2}$ du molybdène métallique, $I_{Mo(3d_{5/2})^\circ}$, peut être déterminée ; il en est de même pour la surface totale du pic du Mo_{3d} , $I_{(Mo_{3d})total}$.

On évalue d'abord l'intensité du pic 3d ($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$) du molybdène métallique contenu dans le catalyseur de la façon suivante :

L'intensité du signal d'un niveau électronique donné est proportionnelle à sa section de capture σ :

$$I_{Mo(3d_{5/2})^\circ} \text{ -----} \rightarrow \sigma_{3d_{5/2}}$$

$$I_{Mo(3d)^\circ} \text{ -----} \rightarrow \sigma_{3d_{5/2}} + \sigma_{3d_{3/2}}$$

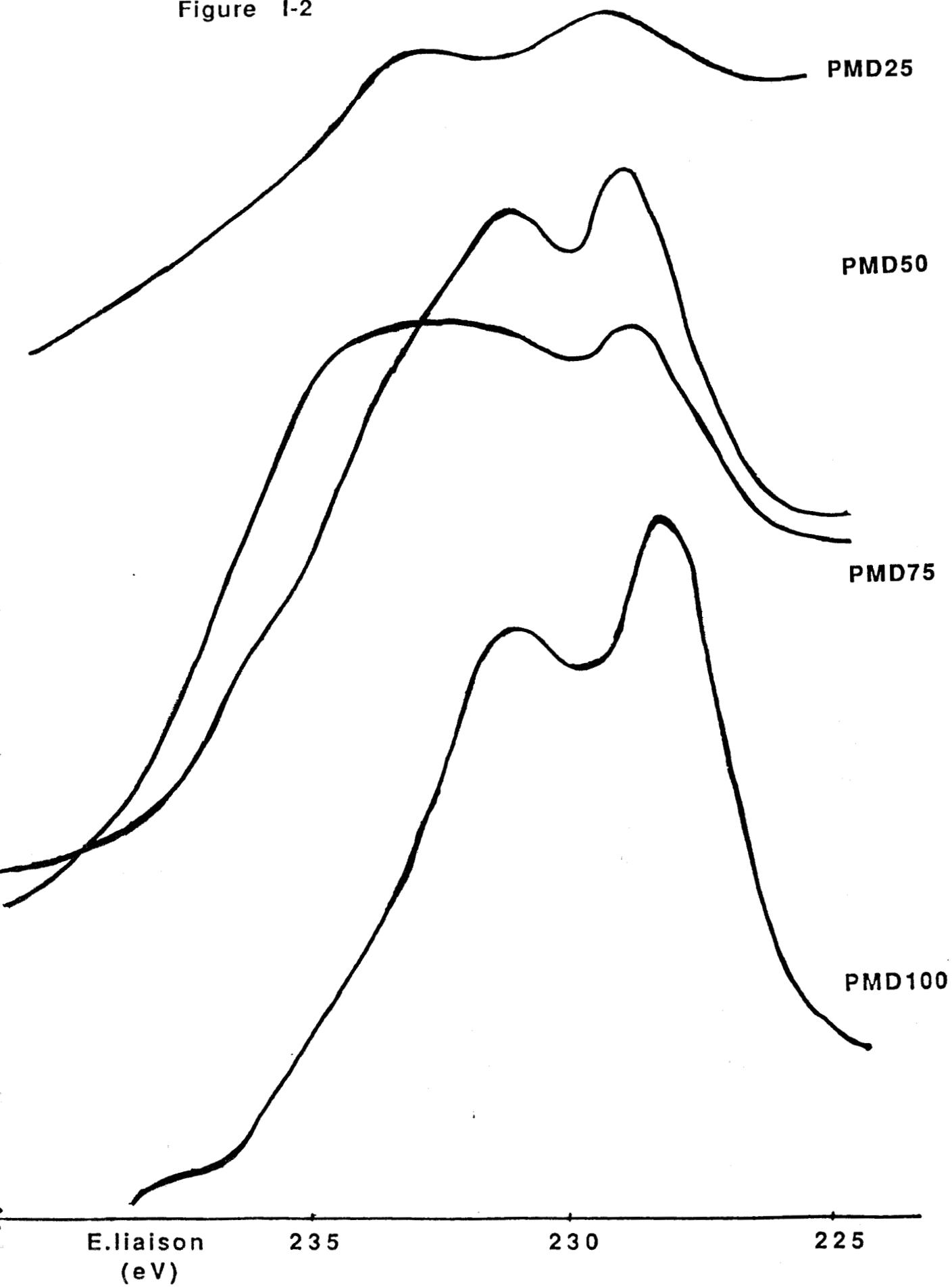
Tableau I-2

Echantillon et degré d'oxydation	Energie de liaison eV	Niveau de référence
Mo 0	227.9	niveau de Fermi (34)
MoO ₂ 4	229.3 229.5	(35) (36)
MoOx 5	231.2 231.8 - 231.3	(37) C1s = 285 eV
MoO ₃ 6	232.3 232.8	
Mo/SiO ₂ 4	229.8	Au4f7/2 = 84 eV (38)
" 5	231.5	
" 6	233.0	

Energie de liaison Mo3d5/2 -Références-

Figure 1-2

Mo 3d_{5/2}



Spectres E.S.C.A ; Mo3d_{3/2-5/2} pour les catalyseurs PMD25, PMD50, PMD75 et PMD100 réduits à 500°C.

En faisant le rapport :

$$(I_{Mo3d})^{\circ} = I_{Mo(3d_{5/2})}^{\circ} * (\sigma_{3d_{5/2}} + \sigma_{3d_{3/2}}) / \sigma_{3d_{5/2}}$$

On calcule ensuite

$$\% Mo^{\circ} = I_{Mo(3d)}^{\circ} / I_{Mo(3d)}^{total}$$

$$= I_{Mo(3d_{5/2})}^{\circ} / I_{Mo(3d)}^{total} * (\sigma_{3d_{5/2}} + \sigma_{3d_{3/2}}) / \sigma_{3d_{5/2}}$$

$$\% Mo^{\circ} = 1.69 * I_{Mo(3d_{5/2})}^{\circ} / I_{Mo(3d)}^{total} * 100$$

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

% Mo/Mo+Pt	25	50	75	100
% Mo [°]	61	60	36	66

Le pourcentage du molybdène métal calculé ci-dessous est entaché d'une grande erreur expérimentale, mais néanmoins il permet de donner une estimation approchée du degré de réduction du molybdène.

A l'exception du PMD75 les résultats semblent montrer que la réduction du molybdène n'est pas affectée par la présence du platine.

I-1-1-2 Série PMD*x (coimprégnation de Pt et Mo)

a- Platine

Nous avons également déterminé les énergies de liaison des électrons Pt4f des PMD*x caractérisés dans ce chapitre (figure I-8). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I-4.

Tableau I-4

Catalyseurs	Energies de liaison	Energies de liaison
	Pt _{4f_{7/2}} (eV)	Mo _{3d_{5/2}} (eV)
PMD*0	71.5	-
PMD*25	71.9	228.8
PMD*50	71.8	228.6
PMD*75	71.9	228.6
PMD*100	-	227.9-228.3

Les valeurs consignées dans le tableau I-4 montrent -comme on l'a observé avec les PMDx - que le platine est complètement réduit en platine métallique . Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de T.ROMERO (28) sur une série de catalyseurs préparés de la même manière.

b- Molybdène

On a également caractérisé le molybdène par le signal $3d_{3/2-5/2}$, (figure I-9).

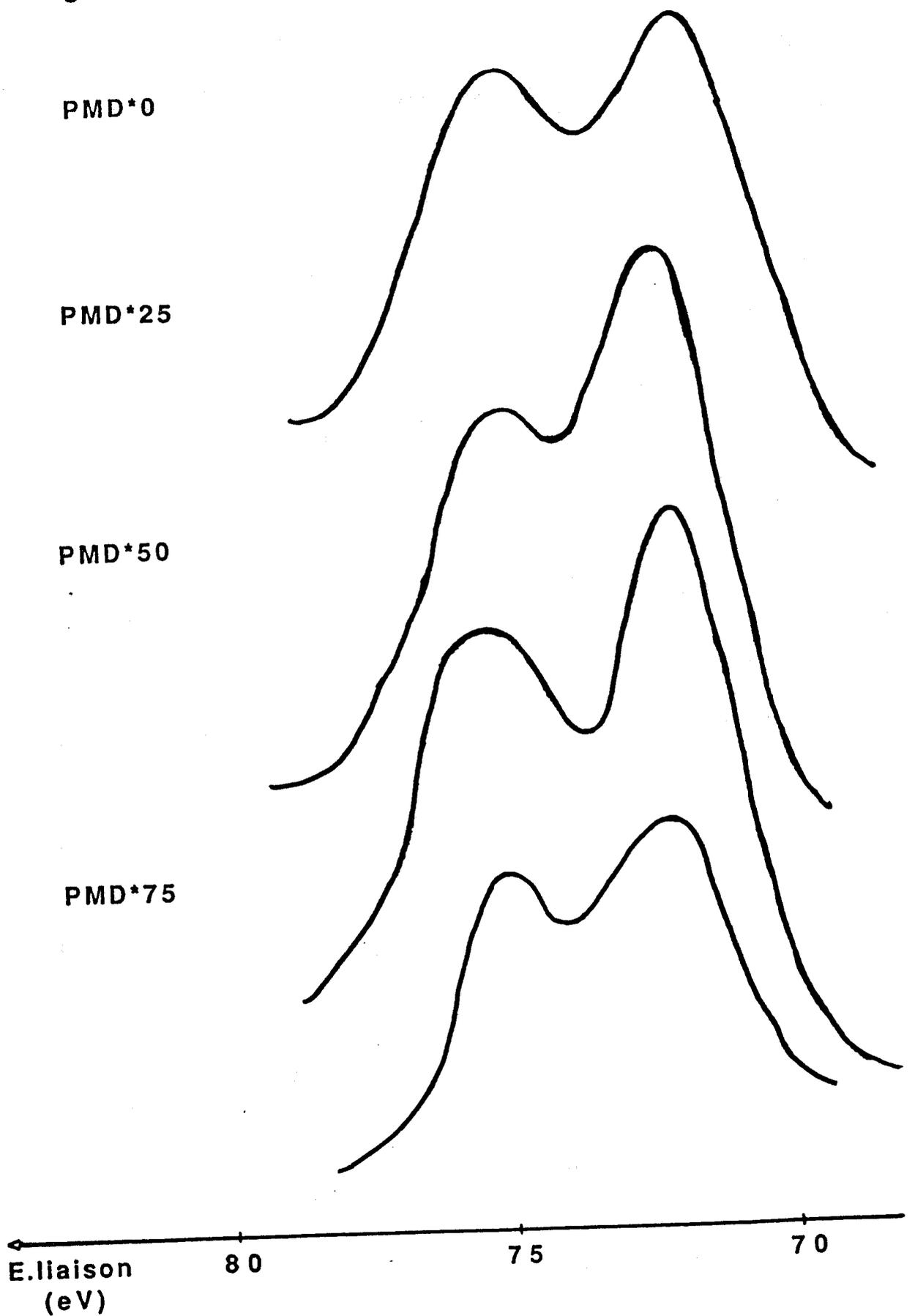
L'énergie de liaison du Mo_{3d_{5/2}} est reportée dans le tableau I-4, on voit que pour cette série également le molybdène est partiellement réduit et que la présence du platine n'a probablement aucun effet sur l'énergie de liaison du Mo_{3d_{5/2}}.

Calcul du taux de molybdène métallique %Mo°

Nous avons également déterminé le degré de réduction du molybdène.

Figure I-8

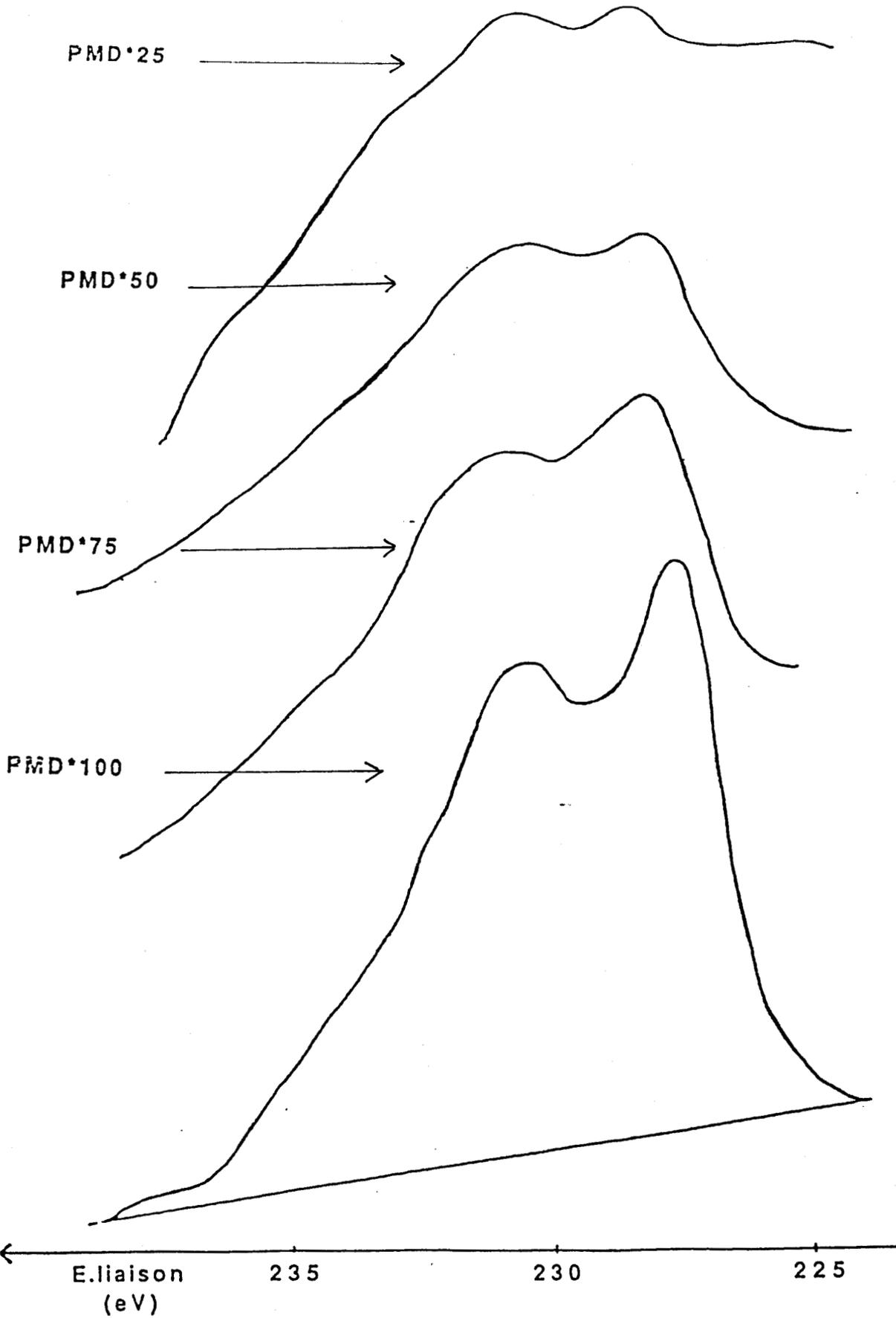
Pt4f_{7/2}



Spectres E.S.C.A ; Pt4f_{5/2-7/2} pour les catalyseurs PMD*0, PMD*25, PMD*50, et PMD*75 réduits à 500°C.

Figure 1-9

Mo 3d_{5/2}



Spectres E.S.C.A ; Mo3d_{3/2-5/2} pour les catalyseurs PMD*25, PMD*50, PMD*75 et PMD*100 réduits à 500°C.

%Mo/Mo+Pt	PMD*25	PMD*50	PMD*75	PMD*100
%Mo°	0.45	0.62	0.55	0.66

Les résultats du tableau ci-dessus semblent montrer -aux erreurs expérimentales près- que le degré de réduction est le même pour tous les PMD*x. La présence donc du platine ne semble pas affecter la réduction du molybdène.

I-1-2 COMPOSITION SUPERFICIELLE

Nous avons enregistré -comme décrit dans la partie expérimentale- les photopics Si_{2p}, Pt_{4f}, Mo_{3d} et mesuré leur surface afin de déterminer les rapports IPt_{4f}/ISi_{2p} et IMo_{3d}/ISi_{2p} en tenant compte de l'intensité du pic Si_{2p} pendant l'accumulation des spectres respectivement Pt_{4f} et Mo_{3d}.

La surface du signal E.S.C.A. , étant proportionnelle à la concentration atomique des centres emetteurs de photoélectrons, permet en principe de réaliser une analyse quantitative des éléments à la surface d'un solide.

Nous avons calculé les rapports nMo/nPt du nombre d'atomes de molybdène à celui de platine à partir des rapports d'intensité des photopics en utilisant la formule proposée par M.B. WARD et Coll (37) :

$$\frac{n_{Mo}}{n_{Pt}} = \frac{I_{Mo3d}}{I_{Pt4f}} \cdot \frac{\sigma_{Pt4f}}{\sigma_{Mo3d}} \cdot \left(\frac{E_c^{Pt4f}}{E_c^{Mo3d}} \right)^{1+a}$$

- a = 0.5 ou 0.7 sont les valeurs couramment admises pour relier le libre parcours moyen des photoélectrons à l'énergie cinétique (E_c)^a.

- σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron, σ_{Mo3d5/2} = 5.62 ; σ_{Mo3d3/2} = 3.88.

- Pour $a = 0.7$

$$\frac{n\text{Mo}}{n\text{Pt}}_{\text{E.S.C.A}} = \frac{\text{IMo3d}}{\text{IPt4f}} * 1.944$$

- pour $a = 0.5$

$$\frac{n\text{Mo}}{n\text{Pt}}_{\text{E.S.C.A}} = \frac{\text{IMo3d}}{\text{IPt4f}} * 1.894$$

Nous avons utilisé la valeur $a = 0.7$

I-1-2-1 Série PMDx

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I-3.

La comparaison des rapports $n\text{Mo}/n\text{Pt}$ déterminée par E.S.C.A. à la valeur nominale de ces mêmes rapports calculés d'après la composition chimique des catalyseurs indique que, comme l'avait observé T. ROMERO (28), la fraction de molybdène présente dans la première couche de catalyseur analysée par E.S.C.A. est plus grande que celle de la masse du catalyseur, la différence s'accroissant lorsque la teneur en molybdène augmente, figure I-3.

L'enrichissement superficiel en molybdène observé par ROMERO semble donc confirmé.

GALLEZOT et al (19) avaient également observé un enrichissement superficiel en molybdène pour un échantillon riche en molybdène.

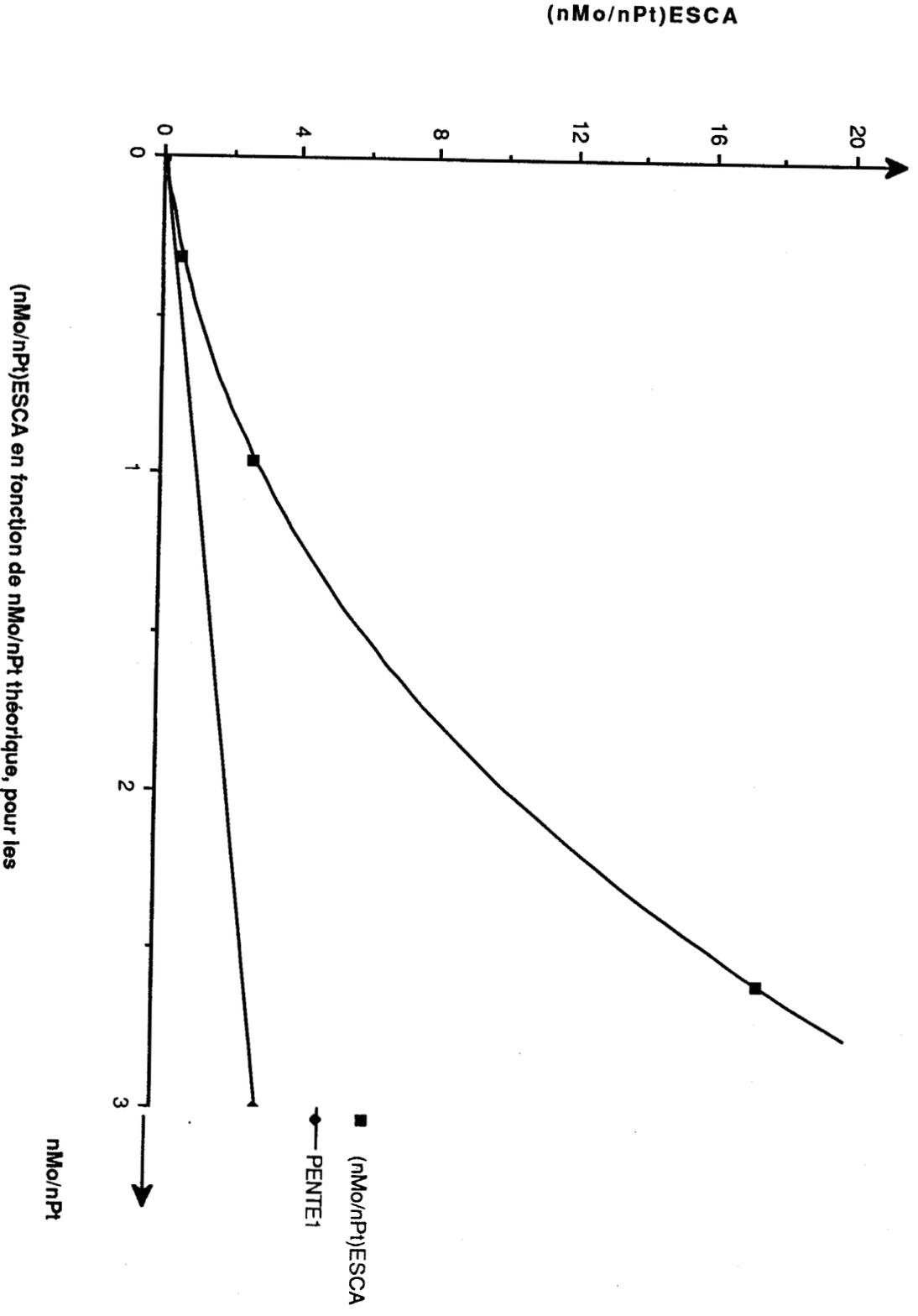
Nous avons reporté les valeurs des rapports des intensités $\text{IPt4f}/\text{ISi2p}$ et $\text{IMo3d}/\text{ISi2p}$ dans les figures I-4 et I-5

Tableau I-3

Catalyseurs	Teneur en métal Pt $\mu\text{mol/g.cata}$	Mo	IPt4f/ISi2p $\times 10+2$	IMo3d/ISi2p $\times 10+2$	nMo3d/nPt4f	nMo/nPt	$\frac{\text{nMo3d/nPt4f}}{\text{nMo/nPt}}$
PMD25	106	34.4	5.8	1.65	0.55	0.32	1.72
PMD50	74.8	72.1	2.4	2.5-3.4	2.7	0.96	2.81
PMD75	40	105.3	0.4	3.3	17.5	2.6	6.73

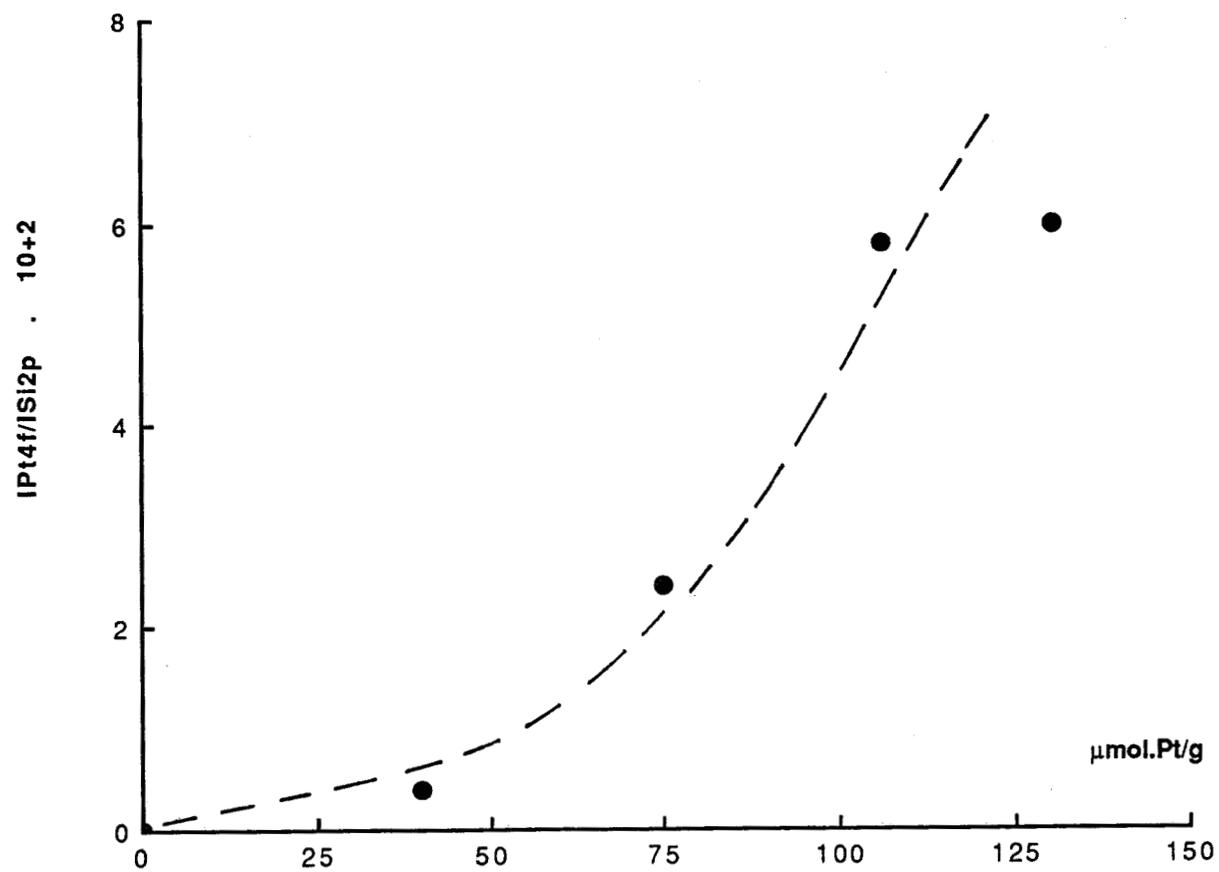
Rapports IPt4f/ISi2p ; IMo3d/ISi2p ; nMo3d/nPt4f et nMo/nPt
des Pt-Mo/SiO₂ . série PMDx

figure I-3



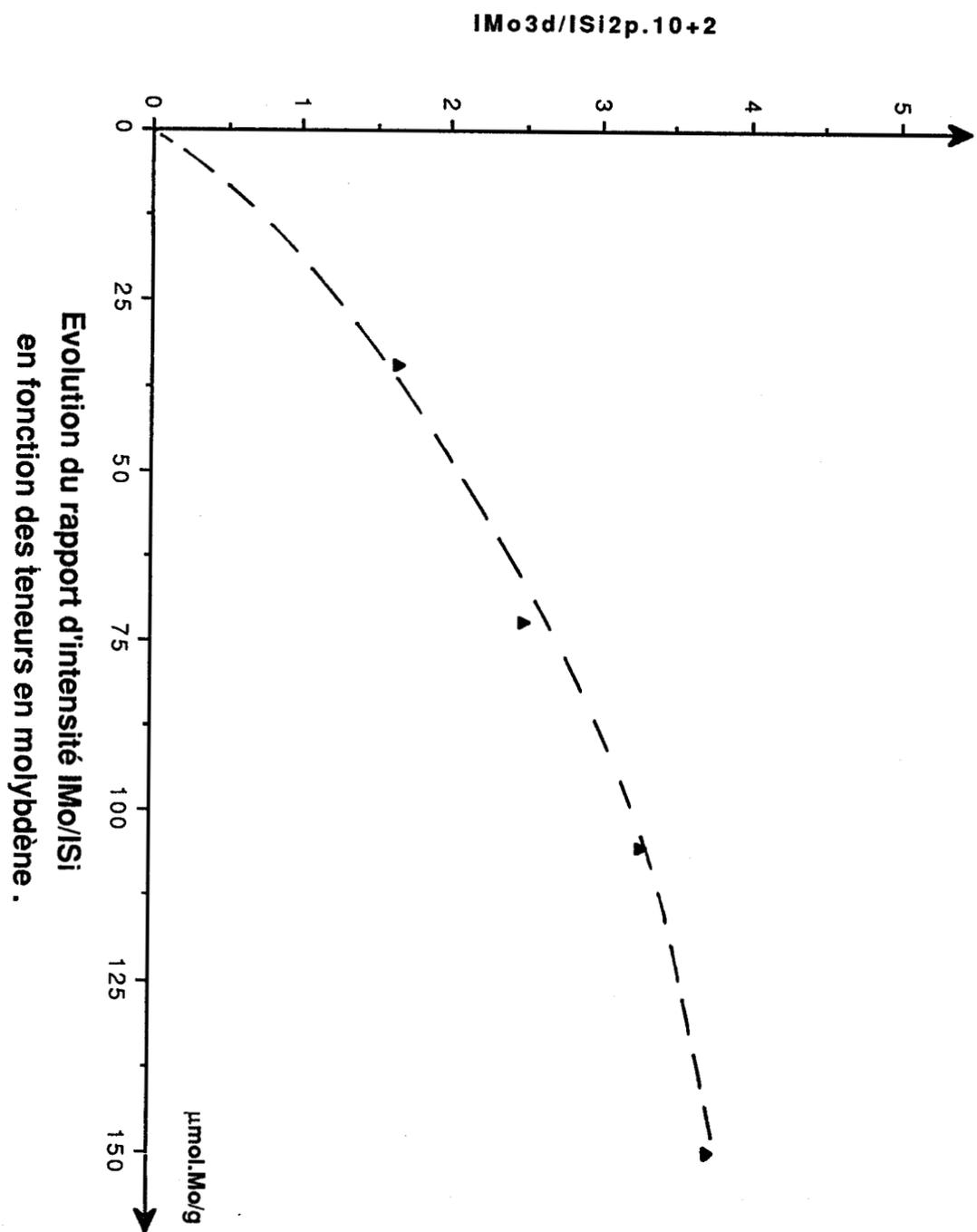
(nMo/nPt)ESCA en fonction de nMo/nPt théorique, pour les Pt-Mo/SiO₂, série PMDX.

Figure I-4



Evolution du rapport d'intensité $IPt4f/ISi2p$
en fonction des teneurs en platine.
PMDx réduits à 500°C.

Figure I-5



respectivement en fonction des teneurs en platine et en molybdène.

La figure I-4 montre que le rapport I_{Pt4f}/I_{Si2p} directement lié au rapport $Pts/Pt.total$ ne varie pas linéairement en fonction de la teneur en platine mais que ce rapport diminue très fortement lorsque la teneur en platine diminue, ce qui montre que la fraction de Pt en surface diminue de façon importante quand la teneur en molybdène augmente. Il faut noter que la teneur en platine dans les PMDx est faible, ce qui conduit à une importante incertitude relative dans la mesure de la surface des pics.

Par ailleurs, la figure I-5 montre que le rapport I_{Mo3d}/I_{Si2p} augmente de façon régulière, mais pas tout à fait linéaire, en fonction de la teneur en molybdène. La proportion de Mo en surface diminue donc légèrement lorsque la teneur en platine augmente, mais beaucoup moins que celle de Pt. La comparaison des figures I-4 et I-5 montre donc que l'augmentation de "l'enrichissement superficiel en molybdène" (rapport $(n_{Mo3d}/n_{Pt4f})/(n_{Mo}/n_{Pt})$, tableau I-3) avec la teneur en molybdène est due à une forte diminution de la proportion du platine en surface, le molybdène venant masquer de plus en plus le platine.

I-1-2-2 Série PMD*x

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I-5 et les figures I-6 à I-9. On peut voir que le rapport du nombre d'atomes de Mo à celui de Pt dans la couche analysée par ESCA (rapport n_{Mo3d}/n_{Pt4f}) est supérieur à ce rapport pour les catalyseurs dans leur totalité. Le rapport de ces deux rapports $((n_{Mo3d}/n_{Pt4f})/(n_{Mo}/n_{Pt})$, tableau I-5)) est ici pratiquement constant pour les 3 catalyseurs PMD*25, PMD*50, PMD*75, bien qu'il semble qu'il augmente très légèrement. Comme dans le cas précédent des solides PMDx, cet enrichissement superficiel en Mo est provoqué par une diminution plus importante de la fraction de Pt en surface lorsque la teneur en Mo augmente que de celle du Mo.

I-1-3 COMPARAISON DES PMDx ET PMD*x

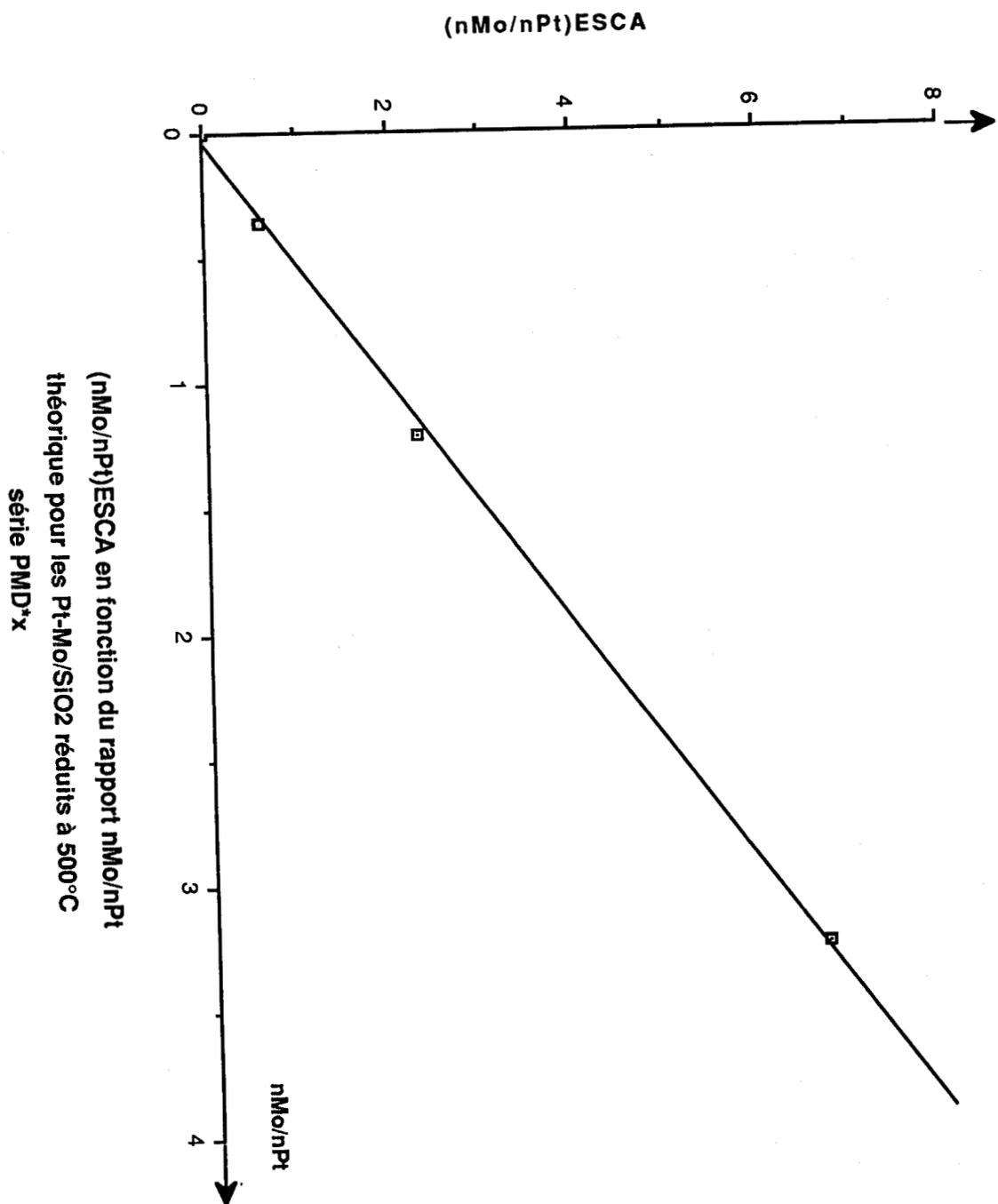
Les valeurs des énergies de liaisons de Pt° et de Mo° aux niveaux correspondant à $Pt4f_{7/2}$ et $Mo3d_{5/2}$ sont les mêmes, aux

Tableau I-5

Catalyseurs	Teneur en métal $\mu\text{mol/g.cata}$		IPt4f/ISi2p $\times 10+2$	IMo3d/ISi2p $\times 10+2$	nMo3d/nPt4f	nMo/nPt	$\frac{\text{nMo3d/nPt4f}}{\text{nMo/nPt}}$
	Pt	Mo					
PMD*25	98.9	35.4	4	1.2	0.6	0.36	1.67
PMD*50	62.5	76.1	2.3	2.7	2.27	1.21	1.88
PMD*75	34.3	111.5	0.69	2.4	6.68	3.25	2.05

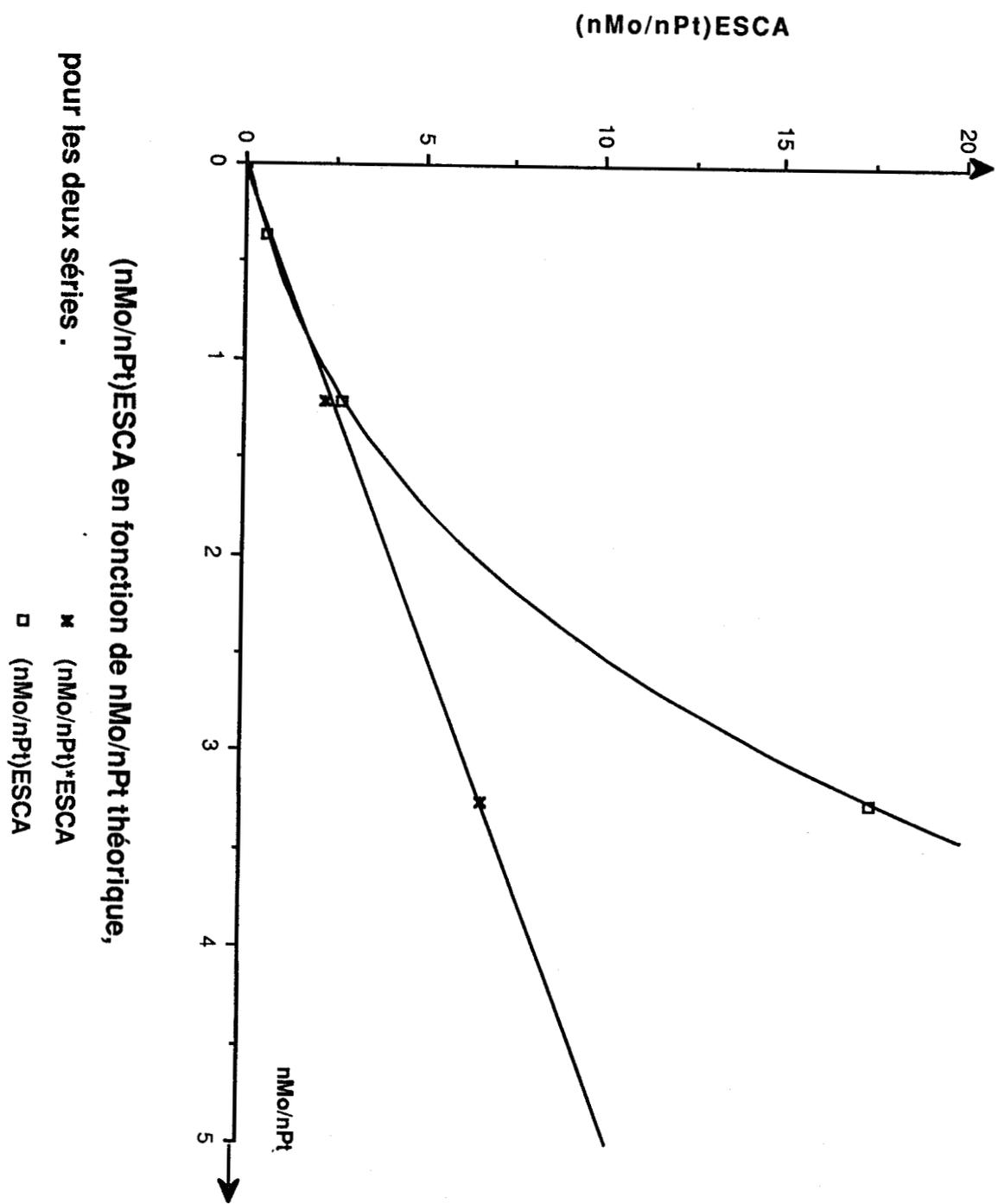
**Rapports IPt4f/ISi2p ; IMo3d/ISi2p ; nMo3d/nPt4f et nMo/nPt.
des Pt-Mo/SiO₂, réduits à 500°C. série PMD*x**

Figure I-6



$(nMo/nPt)_{ESCA}$ en fonction du rapport nMo/nPt
théorique pour les Pt-Mo/SiO₂ réduits à 500°C
série PMD^x

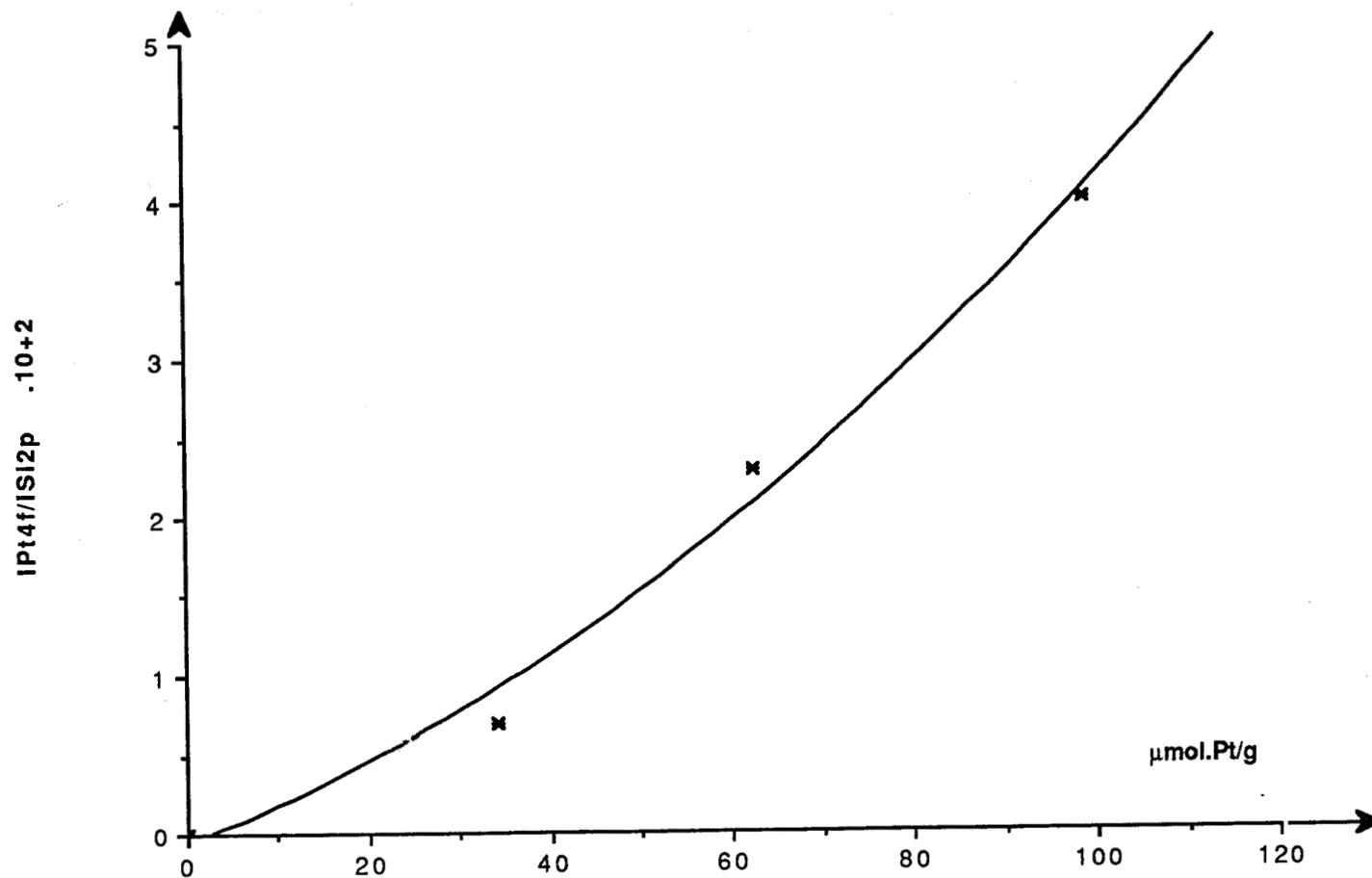
Figure I-7



(nMo/nPt)ESCA en fonction de nMo/nPt théorique,
pour les deux séries .

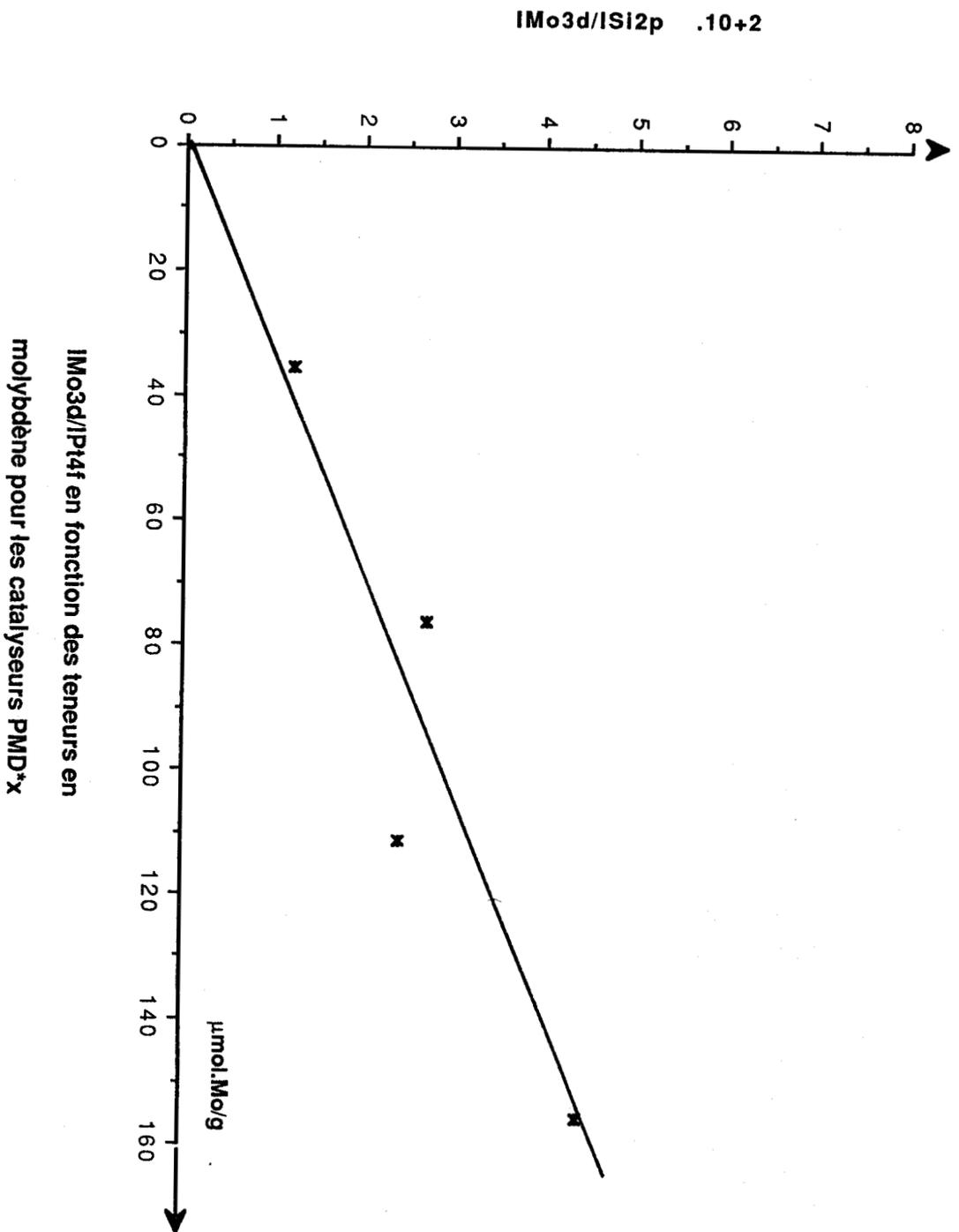
x (nMo/nPt)*ESCA
□ (nMo/nPt)ESCA

Figure I-8



**IPT4f/IMo3d en fonction des teneurs en platine
pour les catalyseurs de la série PMD*x**

Figure I-9



erreurs expérimentales près, pour tous les catalyseurs des 2 séries PMDx et PMD*x. Les éléments métalliques ne semblent pas modifiés électroniquement - au moins de façon notable - par la présence du second élément.

Pour les PMD*x comme pour les PMDx on observe un enrichissement superficiel en molybdène après que les échantillons aient été réduits à 500°C sous hydrogène. Cependant si on compare les rapports $(n\text{Mo}/n\text{Pt})_{\text{ESCA}}$ et $(n\text{Mo}/n\text{Pt})$ des tableaux I-3 et I-5 (figures I-6 et I-7) relatifs aux 2 séries de catalyseurs, on voit que l'enrichissement superficiel en molybdène est plus important dans les catalyseurs PMDx (préparés par imprégnations successives de Pt et Mo) que dans les solides PMD*x (préparés par coimprégnation).

La différence peu importante aux faibles teneurs relatives en Mo (PMD50 et PMD*50) est d'autant plus grande que la teneur en molybdène est importante. Une différence importante dans la composition superficielle des deux échantillons PMD75, et PMD*75 est observée, en effet, pour le catalyseur PMD*75 le rapport $(n\text{Mo}/n\text{Pt})_{\text{E.S.C.A}} = 6.7$, alors que ce même rapport était de 17.5 pour le PMD75

La différence de préparation est sans doute à l'origine de ces variations. Pour les PMDx qui sont préparés d'abord par imprégnation du support par une solution d'acide hexachloroplatinique, il est probable que l'on a déposé d'abord le sel de platine (pH = 1.65) sur le support par échange, ensuite lors de l'imprégnation par une solution d'heptamolybdate d'ammonium (pH = 6.5), il est possible que le sel de molybdène vienne se déposer en partie sur le platine déjà fixe sur le support le masquant en partie. Par contre dans le cas des PMD*x, la coimprégnation du support par le mélange des deux solutions aurait lieu à un pH beaucoup plus élevé compte tenu de la nature de la solution d'heptamolybdate d'ammonium.

I-2 ETUDE DES PROPRIETES DE CHIMISORPTION DES Pt-Mo/SiO₂

Les deux séries de catalyseurs ont été caractérisées par leur capacité de chimisorption d'hydrogène à température ambiante de manière à pouvoir ensuite comparer les activités des différents catalyseurs en calculant les vitesses en nombre de rotation (turnover numbers).

I-3-1 Chimisorption de l'hydrogène sur les PMDx

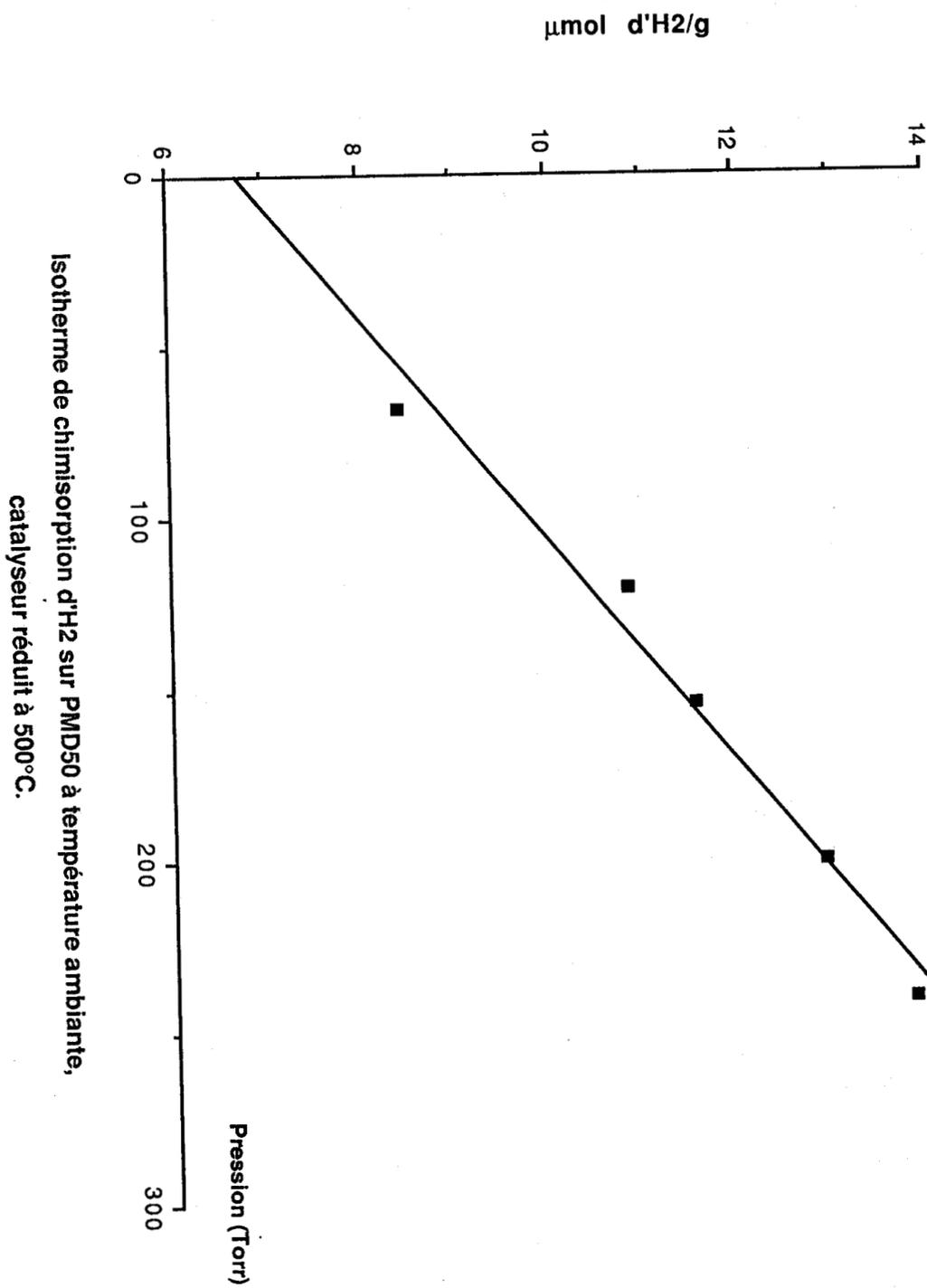
Les échantillons de catalyseurs, après réduction "in situ" sous hydrogène à 500°C pendant 7 heures, ont été dégazés à 400°C pendant environ 7h sous une pression de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} torr.

On trace l'isotherme d'adsorption figure (I-10 et I-11) dans une gamme de pression d'hydrogène comprise entre 50 et 250 torr. On extrapole ensuite l'isotherme à pression nulle de manière à déterminer HC qui est supposé représenter la quantité d'hydrogène chimisorbé sur le métal.

Nous avons rassemblé les résultats relatifs à tous les catalyseurs PMDx dans le tableau I-6.

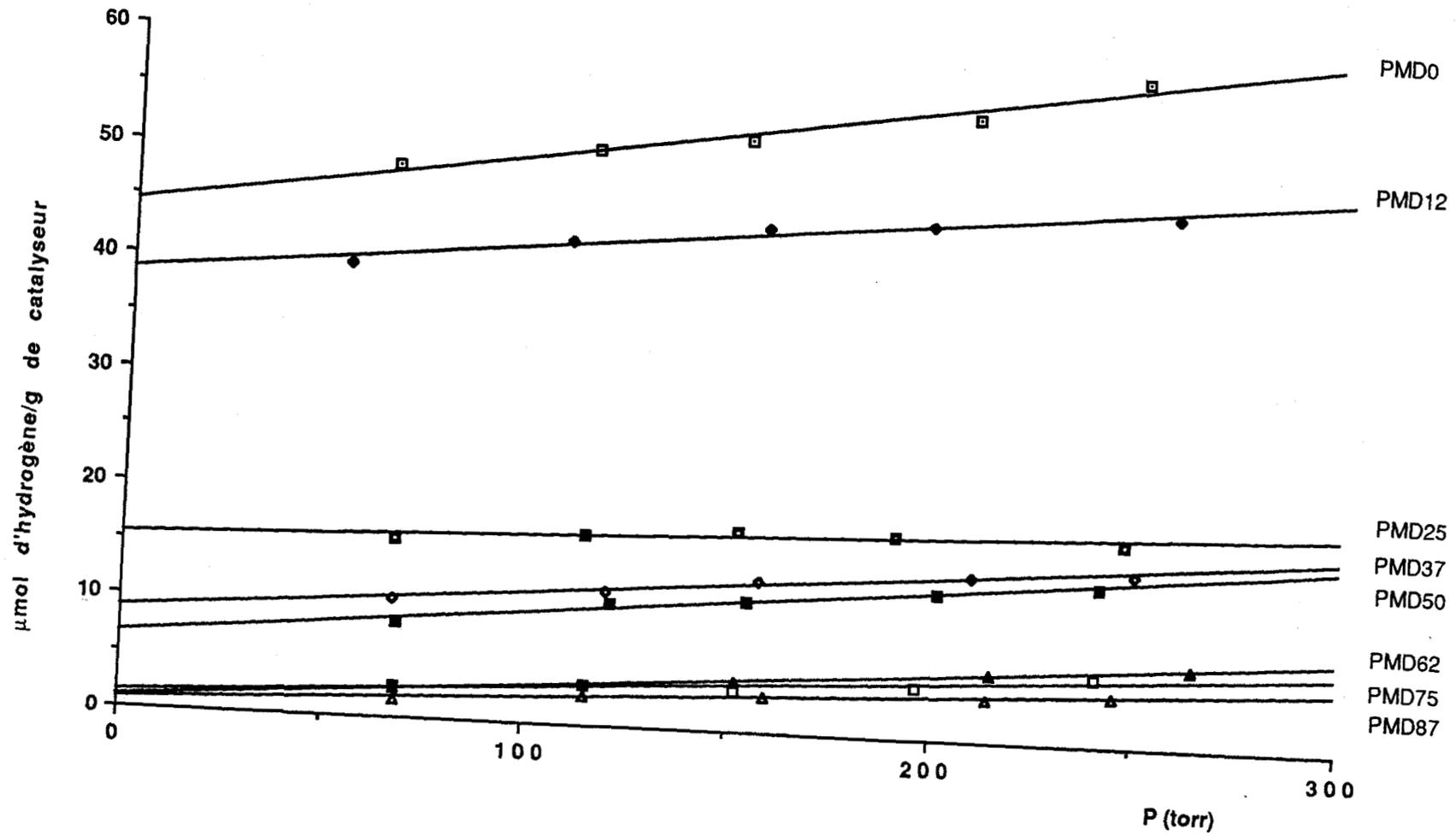
Le catalyseur monométallique PMD100 ne chimisorbe pas d'hydrogène dans les conditions mentionnées auparavant. D'ailleurs T. ROMERO (28) avait fait subir aux catalyseurs des traitements à différentes températures de réduction 400°C, 500°C et 700°C, et avait observé que le degré de réduction du molybdène variait avec la température de réduction mais l'échantillon ne chimisorbait pas d'hydrogène malgré la présence de molybdène métallique. Il a été cependant reporté dans la littérature (38) que l'hydrogène s'adsorbe sur des films de molybdène. Il est possible que cette différence de comportement entre le molybdène en film et le molybdène supporté soit due à la présence de molybdène à l'état oxyde qui empêcherait l'adsorption de l'hydrogène sur le molybdène métal comme l'ont déjà supposé

Figure I-10



Isotherme de chimisorption d' D_2 sur PMD50 à température ambiante,
catalyseur réduit à 500°C.

Figure I-11



Isothermes de chimisorption de l'hydrogène à température ambiante

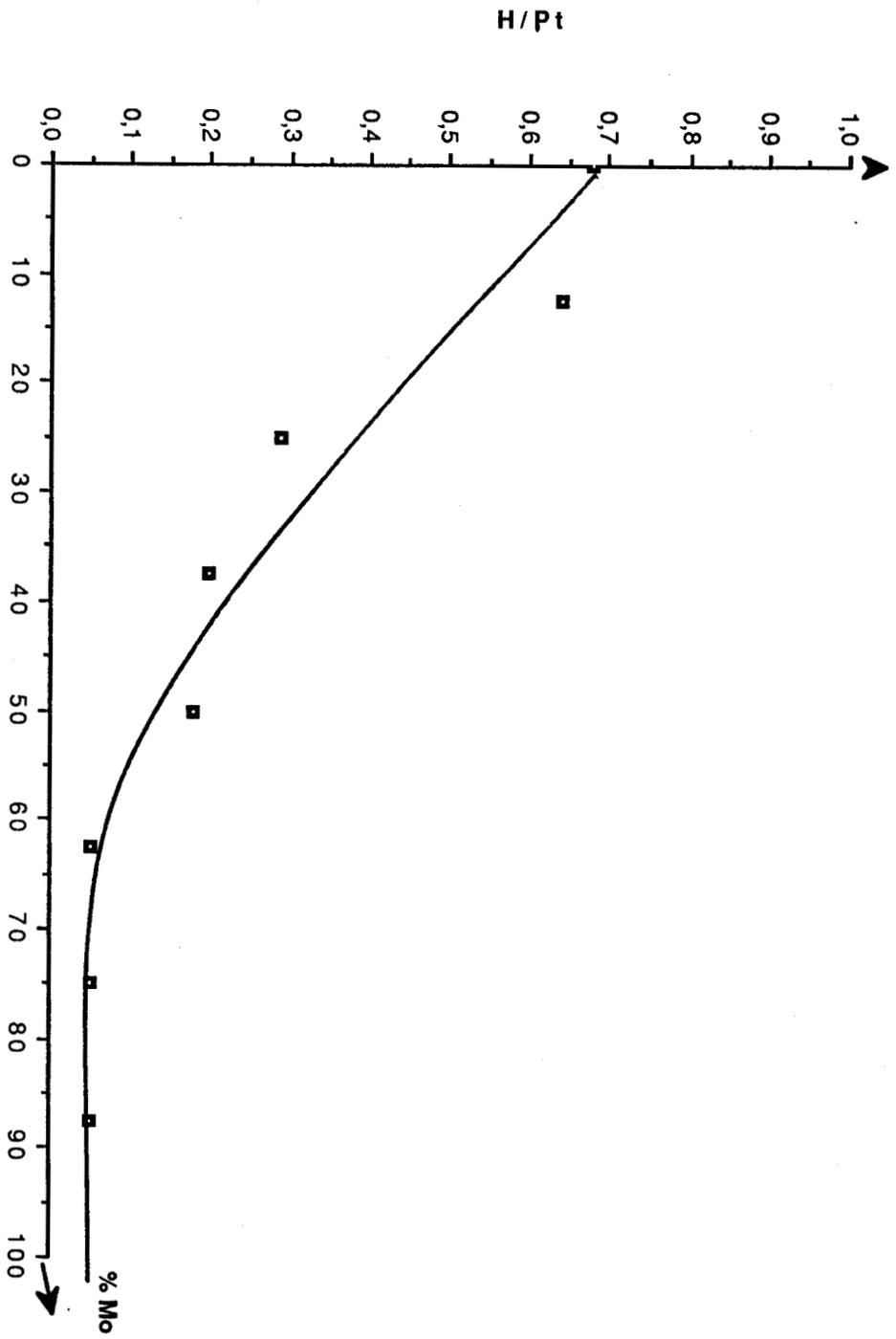
PMDx réduits à 500°C

Tableau I-6

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	Composition en $\mu\text{mol/g}$		HC $\mu\text{mol/g}$	H/Pt
		Pt	Mo		
PMD0	0	130.6	0	44,5	0,68
PMD12.5	13	121.4	18.2	38,7	0,64
PMD25	24,5	106	34.4	15,4	0,29
PMD37.5	36,7	88.1	51.1	8,8	0,2
PMD50	49,1	74.8	72.1	6,7	0,18
PMD62.5	58,3	60.4	84.4	1,4	0,05
PMD75	72,5	40	105.3	1	0,05
PMD87.5	80,5	32.8	135.5	0,8	0,05
PMD100	100	0	150	0	0

Tableau récapitulatif des résultats de chimisorption de de l'hydrogène sur les catalyseurs PMDx réduits à 500°C.

Figure I-12



H/Pt en fonction de la teneur en molybdène
pour les catalyseurs PMDX.

CHARCOSSET et al (42) pour expliquer l'absence d'adsorption de l'hydrogène sur le rhénium à température ambiante malgré une importante réduction du Re à l'état métal.

Si l'on admet que dans tous les PMDx le molybdène ne chimisorbe pas non plus l'hydrogène, on peut déterminer le rapport H/Pt du nombre d'atomes d'hydrogène chimisorbés au nombre total d'atomes de platine.

On a représenté dans la figure I-12 la variation du rapport H/Pt en fonction de la composition des catalyseurs (%Mo/Mo+Pt). La figure montre l'existence de deux domaines, le premier correspond à une teneur en molybdène inférieure à 50 %, le rapport H/Pt y décroît de façon monotone; le second domaine correspond aux plus fortes teneurs en Mo où le rapport H/Pt semble rester constant quelle que soit la composition du catalyseur.

II-2 Chimisorption de l'hydrogène sur les PMD*x

Les PMD*x sont prétraités de la même façon que les PMDx, les résultats sont reportés dans le tableau I-7.

Nous avons représenté les rapports H/Pt et H/Pt* en fonction de la composition en molybdène. La figure I-13 montre que dans le domaine 0 à 50 % de Mo, ces rapports diminuent de façon monotone et de la même façon, les résultats pour les deux séries de catalyseurs sont tout à fait semblables. Par contre, dans le second domaine, de 50 à 100 % en Mo, ces mêmes rapports demeurent constants mais sont sensiblement différents d'une série à l'autre. En effet, H/Pt est de 2 à 3 fois supérieur à H/Pt* figure I-16. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'ESCA qui ont montré que, surtout pour les plus fortes teneurs en Mo la fraction de Pt en surface est plus faible pour les catalyseurs préparés par imprégnations successives de Pt puis de Mo que pour ceux préparés par coimprégnation.

Plusieurs interprétations peuvent être à l'origine de ces variations :

- un enrichissement superficiel en molybdène qui masque le

Tableau I-7

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	Composition en $\mu\text{mol/g}$		HC $\mu\text{mol/g}$	H/Pt
		Pt	Mo		
PMD*12.5	11,5	119.9	15.6	34,7	0,58
PMD*25	26,4	98.9	35.4	14,7	0,3
PMD*37.5	43,2	76.8	58.4	8,9	0,23
PMD*50	55	62.5	76.1	4,1	0,13
PMD*62.5	68,2	45.1	96.9	3,2	0,14
PMD*75	76,5	34.3	111.5	2,1	0,12
PMD*87.5	88,8	16.4	130.3	1,3	0,16
PMD*100	100	0	155.3	0	/

Tableau récapitulatif des résultats de chimisorption de de l'hydrogène sur les catalyseurs PMD*x réduits à 500°C.

Figure I-13

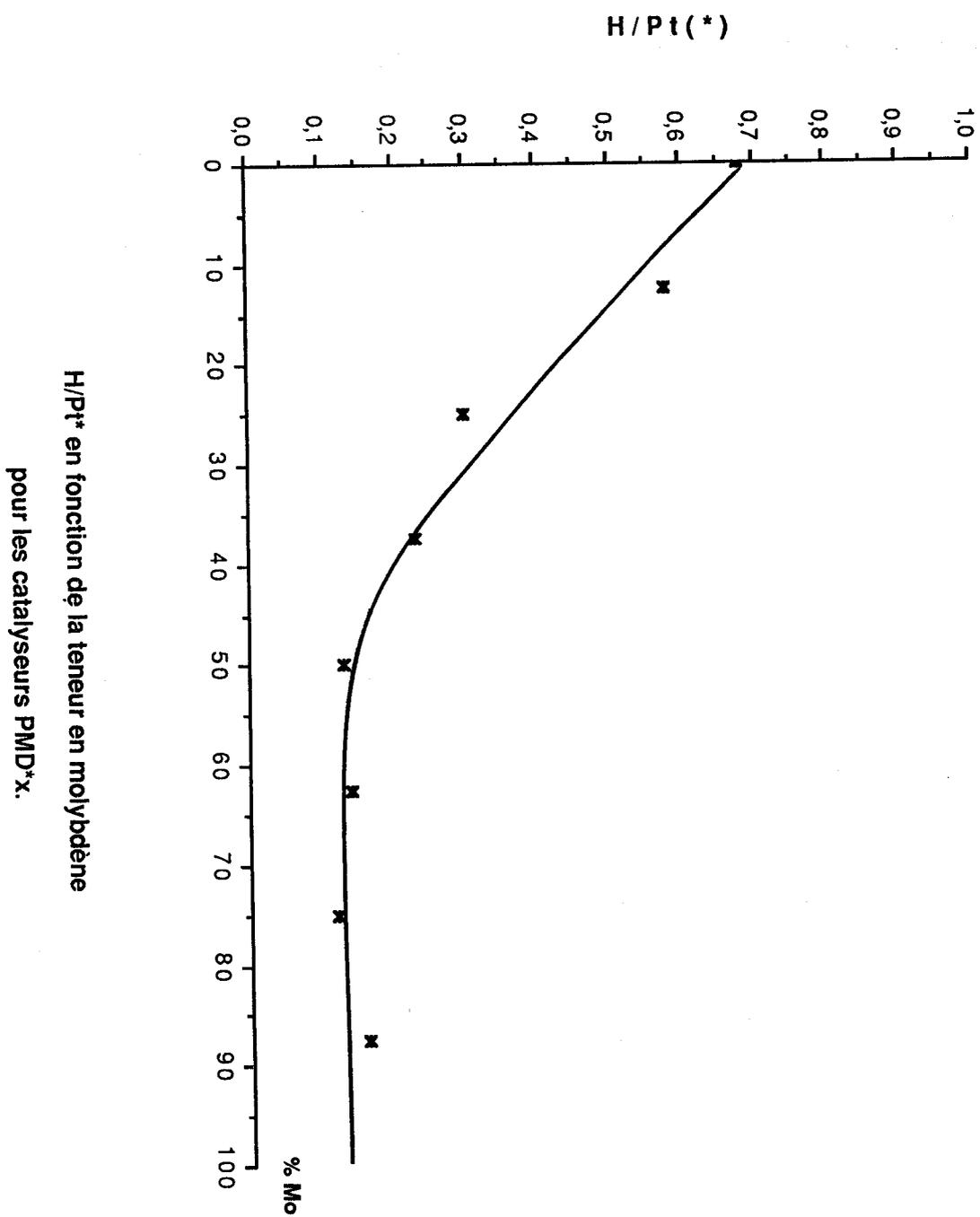
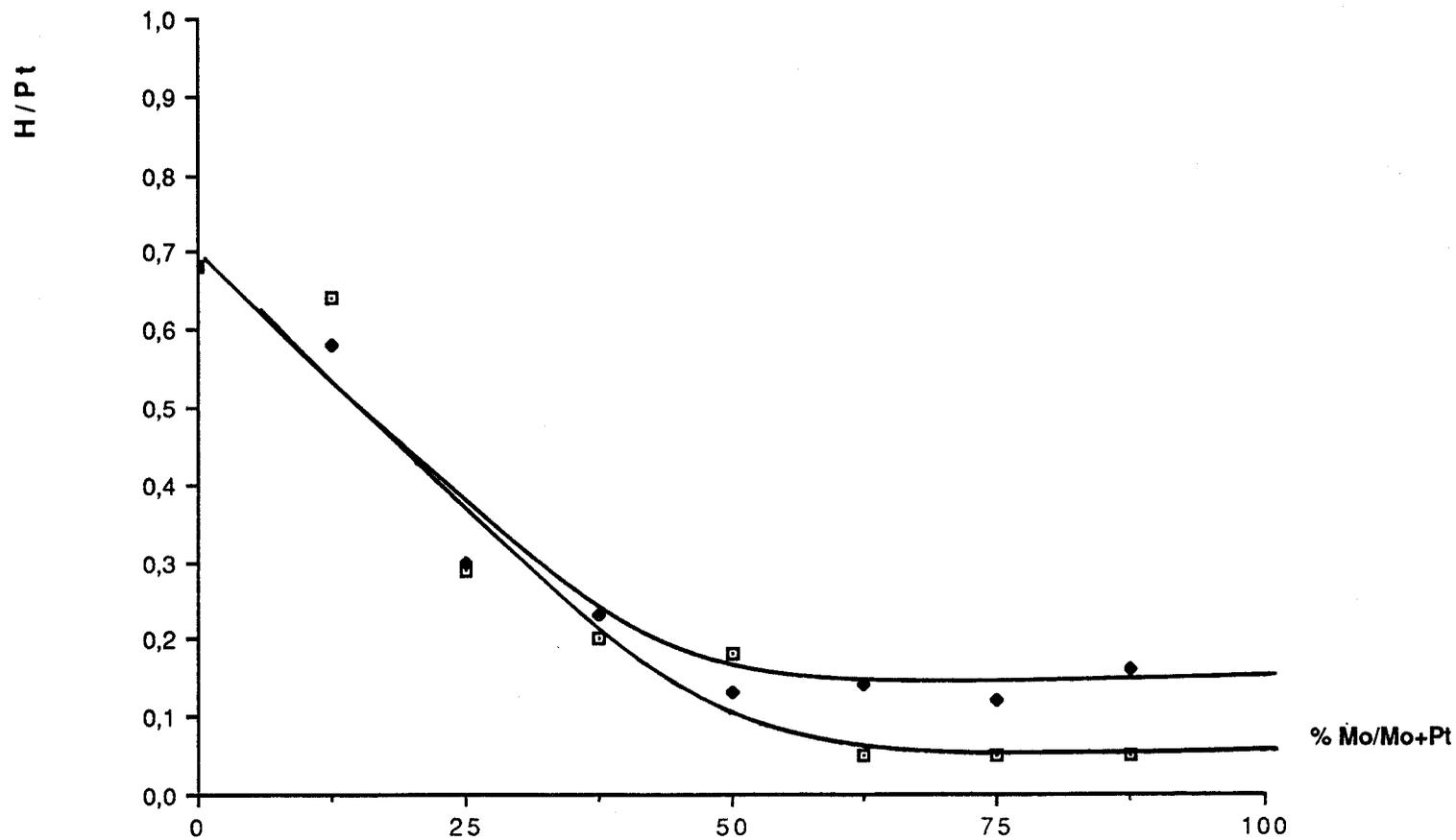


Figure I-14



Comparaison des rapports H/Pt et H/Pt* des catalyseurs PMDx et PMD*x
en fonction du pourcentage en molybdène.

platine en surface. Naturellement, cet enrichissement serait d'autant plus important qu'il y aurait du molybdène, l' E.S.C.A semble confirmer cette hypothèse.

- une seconde hypothèse qui stipule que pour s'adsorber l'hydrogène a besoin de sites composés de plusieurs atomes de platine voisins (au moins deux pour la dissociation). Le molybdène, par formation de sites mixtes en s'associant au platine probablement sous forme $Pt-Mo^{+x}$ jouerait le rôle de diluant et contribuerait à la diminution du nombre d'atomes de platine voisins nécessaire à l'adsorption de l'hydrogène ce qui explique la décroissance du rapport H/Pt.

- finalement l'hypothèse d'un éventuel changement de la structure électronique de platine semblerait devoir être écartée car l'E.S.C.A a montré que le platine n'est pas perturbé par l'ajout du molybdène.

Par ailleurs, le second domaine de la figure I-14 montre que le rapport H/Pt reste constant pour les teneurs les plus riches en molybdène, ce pourrait être dû au fait que, à partir d'une certaine teneur en Mo, on ne forme plus de particules mixtes $Pt-Mo^{+x}$ (même avec Mo partiellement oxyde) et que le Mo supplémentaire resterait isolé sur le support.

Conclusion

L'E.S.C.A semble montrer que pour tous les $Pt-Mo/SiO_2$, le platine est complètement réduit en platine métallique Pt^0 par l'hydrogène à $500^\circ C$. Par contre, si une fraction relativement importante de molybdène a été réduite en molybdène métallique Mo^0 après traitement du catalyseur sous H_2 à $500^\circ C$, une partie non négligeable de molybdène reste à l'état oxydé, avec différents degrés d'oxydation y compris +VI compte tenu de la largeur du spectre $Mo3d$.

La structure électronique du platine ne semble pas être affectée par la présence du molybdène, en effet, les énergies de liaisons des électrons $Pt4f$ sont invariables dans la limite des incertitudes expérimentales.

La comparaison des rapports $(n_{\text{Mo}}/n_{\text{Pt}})_{\text{E.S.C.A.}}$ à la valeur nominale de ces mêmes rapports calculés d'après la composition chimique des catalyseurs indique que la fraction de molybdène présente dans les premières couches de catalyseurs analysées par E.S.C.A est plus grande que celle de platine, la différence s'accroissant lorsque la teneur en molybdène augmente. Cet "enrichissement en Mo", pour une composition donnée, est plus important si les Pt-Mo ont été préparés par imprégnations successives Pt puis Mo que par coimprégnation surtout pour les plus fortes teneurs en Mo. L'ESCA et la chimisorption d'hydrogène semblent montrer que ce phénomène résulte surtout de la plus forte diminution de la fraction de Pt en surface par suite du masquage de Pt par Mo lors de l'addition du Mo pour les solides de la série PMD_x que pour ceux de la série PMD^{*}_x.

Le molybdène qui intervient dans ce masquage du Pt peut être soit du Mo réduit à l'état métal, on aurait dans ces conditions un véritable enrichissement en Mo des particules métalliques, soit du molybdène oxydé Mo^{+x} qui aurait migré à la surface des particules métalliques.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU MODE D'INTRODUCTION DES SELS PRECURSEURS METALLIQUES SUR LE REFORMING DU METHYL-3 PENTANE

CHAPITRE II :

INFLUENCE DU MODE D'INTRODUCTION DES SELS PRECURSEURS METALLIQUES SUR LE REFORMING DU METHYL-3 PENTANE

	Pages
II-1 Catalyseurs PMDx (imprégnations successives)	61
II-1-1 Activités	61
II-1-2 Sélectivités	66
II-1-2-1 Sélectivités dans le reforming du méthyl-3 pentane	66
II-1-2-2 Sélectivités en hydrogénolyse	71
II-1-2-3 Sélectivités en isomérisation et en déshydrocyclisation	76
II-2 Catalyseurs PMD*x (Coimprégnation de Pt et Mo)	78
II-2-1 Activités	78
II-2-2 Sélectivités	78
II-2-2-1 Sélectivités dans le reforming du méthyl-3 pentane	78
II-2-2-2 Sélectivité en hydrogénolyse	85
II-2-2-3 Sélectivités en isomérisation et en déshydrocyclisation	88
II-3 Comparaison des catalyseurs PMDx et PMD*x. Influence du mode d'imprégnation du support. Discussion.	88
II-3-1 Activités	88
II-3-2 Sélectivités	98
II-3-2-1 Hydrogénolyse	98
II-3-2-2 Isomérisation et cyclisation	100

CONCLUSION

Le reforming du méthyl-3 pentane est réalisé à différentes températures (300 à 400°C) avec un rapport de pression d'hydrogène / hydrocarbure égal à 9, une injection d'hydrocarbure de $1,54 \cdot 10^{-2}$ mol/h (2cc/h) et une masse de catalyseur comprise entre 0,3 et 1,5 g.

L'activité des catalyseurs, c'est-à-dire la vitesse de la réaction exprimée en moles de méthyl-3 pentane transformées par gramme de catalyseur doit être calculée à partir d'un taux de transformation suffisamment faible pour que celui-ci soit proportionnel au temps de contact du réactif en défaut sur le catalyseur.

II-1 CATALYSEURS PMDx (Imprégnations successives)

II-1-1 Activités

On a mesuré la vitesse de la réaction du reforming du méthyl-3 pentane sur tous les catalyseurs PMDx et on a exprimé l'activité des catalyseurs de plusieurs façons :

- V1 : en moles /h/g de catalyseurs (spécifique),
- V2 : en molécules /h/ atome de métal (intrinsèque),
- V3 : en molécules /h/ site de chimisorption de l'hydrogène (turnover number),
- V4 : en molécules /h/atome de platine.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-1. Dans la figure (II-1) on a reporté les variations de l'activité V2 (molécules/h/atome de métal) en fonction du pourcentage atomique relatif en molybdène. La teneur atomique totale varie légèrement d'un catalyseur à un autre, c'est pour cette raison que nous avons préféré représenter les valeurs V2 plutôt que celles de V1.

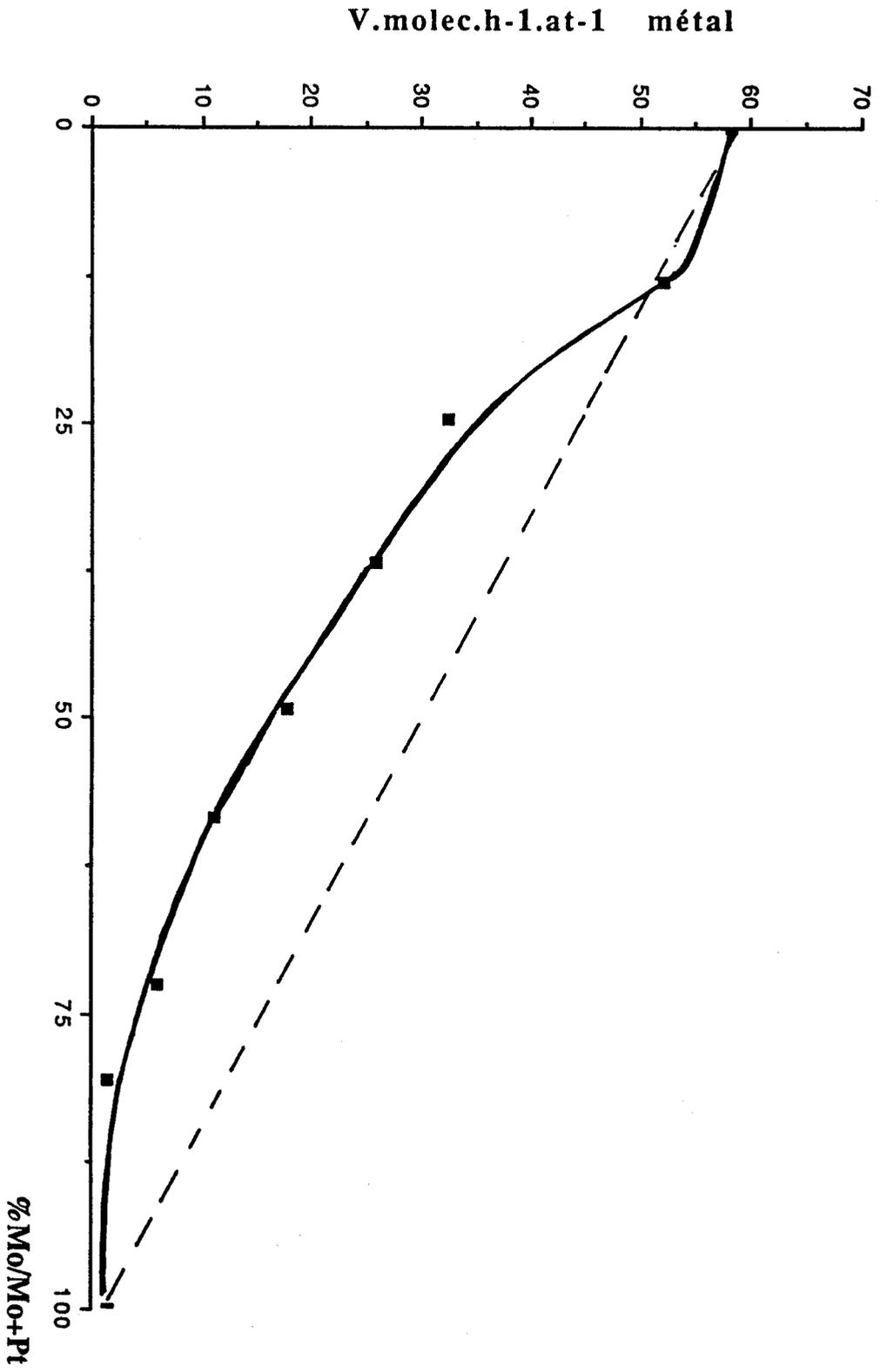
La figure II-1 et le tableau II-1 montrent que l'activité globale décroît lorsque la teneur en molybdène augmente et pour la majorité des catalyseurs, l'activité est inférieure à la somme des contributions du Pt et du Mo, exception faite de PMD12, qui semble légèrement plus actif qu'un catalyseur de même teneur en Pt mais ne contenant pas de molybdène. Si la vitesse est exprimée

Tableau II-1

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	V1.10+4 mol/h/g cata	V2 molec/h/at métal	V3 molec/h/Hads	V4 molec/h/at Pt
PMD0	0	76	58.2	85.4	58.2
PMD12.5	13.0	73	52.3	94.3	60.1
PMD25	24.5	45.8	32.6	148.7	43
PMD37.5	36.7	36.2	26.0	205.7	41.1
PMD50	49.1	26.1	17.8	193.9	35.0
PMD62.5	58.3	16	11.1	571.4	26.6
PMD75	72.5	8.8	6.1	440	22.2
PMD87.5	80.5	2.7	1.6	204.5	8.2
PMD100	100	2.3	1.5	-	-

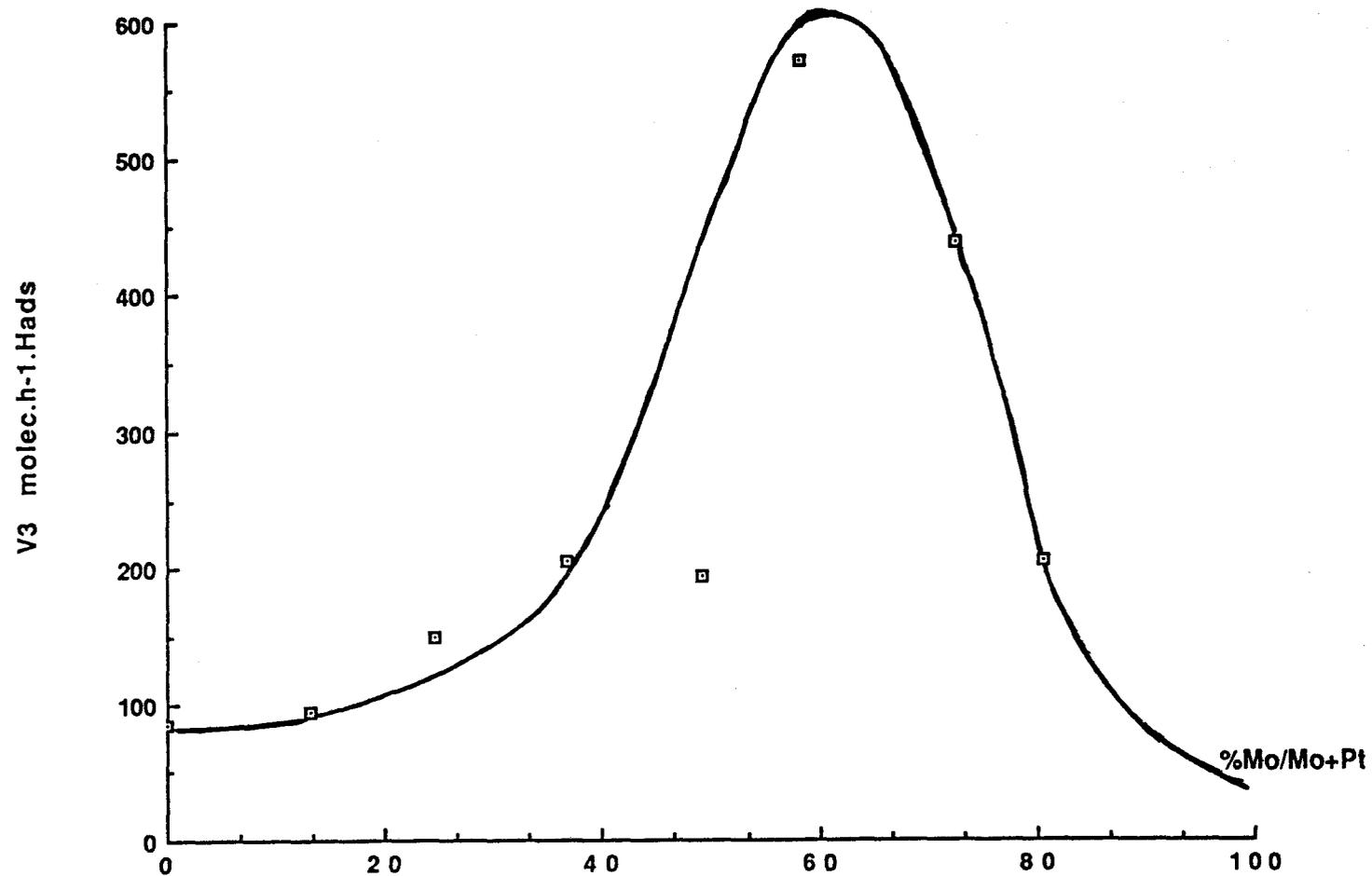
Vitesses globales des réactions entre le méthyl-3
pentane et l'hydrogène sur Pt-Mo/SiO₂ (série PMDx)
T=350°C; p_{H2}=0.1 atm; p_{M3P}=0.9 atm

Figure II-1



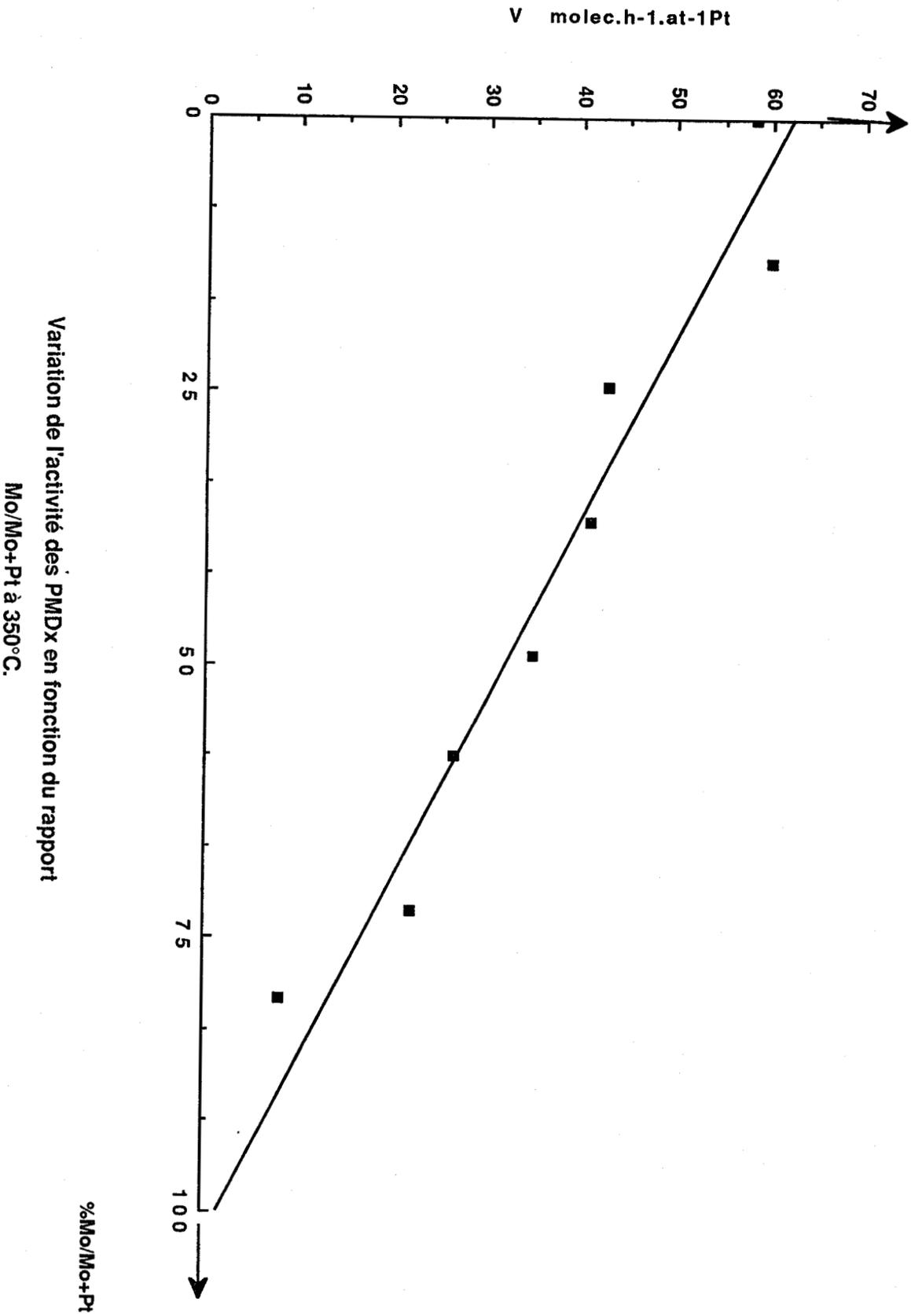
Variation de l'activité des PMDx dans les réactions entre le méthyl-3 pentane et l'hydrogène à 350°C en fonction du rapport Mo/Mo+Pt

Figure II-2



Variation de l'activité (molec/h/Hads) des PMDx dans les réactions entre le méthyl-3 pentane et l'hydrogène à 350°C en fonction du %Mo/Mo+Pt.

Figure II-3



par atome de platine total (V4) figure II-2 , elle décroît régulièrement lorsque la teneur en Mo augmente, mais si elle est exprimée par site de chimisorption de l'hydrogène (V3) figure II-3 , elle augmente jusqu'à un rapport Mo/Mo+Pt d'environ 60 % puis décroît pour les plus fortes teneurs relatives en Mo.

II-1-2 Sélectivités

II-1-2-1 Sélectivités dans le reforming du méthyl-3 pentane

Comme on l'a signalé dans la partie expérimentale, 4 types de réactions interviennent dans le reforming des hydrocarbures saturés : hydrogénolyse, isomérisation, déshydrocyclisation et déshydrogénation. Les pourcentages des produits de déshydrogénation correspondent en gros à l'équilibre thermodynamique, il n'a donc pas été possible de déterminer leur vitesse de formation. Nous avons calculé les vitesses d'hydrogénolyse VH, d'isomérisation VI et de déshydrocyclisation VC (tableau II-2 et figure II-4) et chiffré leur importance relative dans les réactions du méthyl-3 pentane avec l'hydrogène par leur rapport à la vitesse globale (tableau II-3).

Les courbes de la figure II-4 représentent les vitesses d'hydrogénolyse VH d'isomérisation VI et de déshydrocyclisation VC, en fonction du pourcentage atomique relatif en molybdène.

La vitesse d'hydrogénolyse évolue vers un maximum d'activité jusqu'à un rapport Mo/Mo+Pt d'environ 0,3 puis décroît pour les plus fortes teneurs en molybdène.

La vitesse d'isomérisation décroît presque linéairement avec la teneur en platine jusqu'à environ 40 % en molybdène puis décroît plus lentement, celle de la déshydrocyclisation semble décroître très lentement. La vitesse de déshydrocyclisation décroît rapidement en passant du PMD0 au PMD12 puis décroît bien plus lentement lorsque la teneur relative en molybdène croît.

T. ROMERO (28) ayant remarqué que, en portant la somme des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation en fonction du rapport Mo/Mo+Pt on peut obtenir une décroissance presque linéaire en fonction du pourcentage en platine, nous avons également tracé dans la figure II-5 la courbe VI+VC =

Tableau II-2

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	Vitesses en molec h-1 at-1 métal			VC	VI+VC
		Vtotal	VH	VI		
PMD0	0	58.2	10.8	37.2	9.2	46.4
PMD12.5	13.0	52.3	14.6	31.2	3.8	35.0
PMD25	24.5	32.6	13.7	14.4	4.2	18.6
PMD37.5	36.7	26.0	15.5	7.5	2.9	10.4
PMD50	49.1	17.8	9.3	6.6	1.8	8.4
PMD62.5	58.3	11.1	3.2	3.3	1.7	5.0
PMD75	72.5	6.1	1.7	2.9	1.3	4.2
PMD87.5	80.5	1.6	0.7	0.5	0.2	0.7
PMD100	100	1.5	0.2	1.1	0.1	1.2

Activités des PMDx dans les réactions entre le
méthyl-3 pentane et l'hydrogène.
T=350°C ; p_{H2}/p_{M3P}=9

Figure II-4

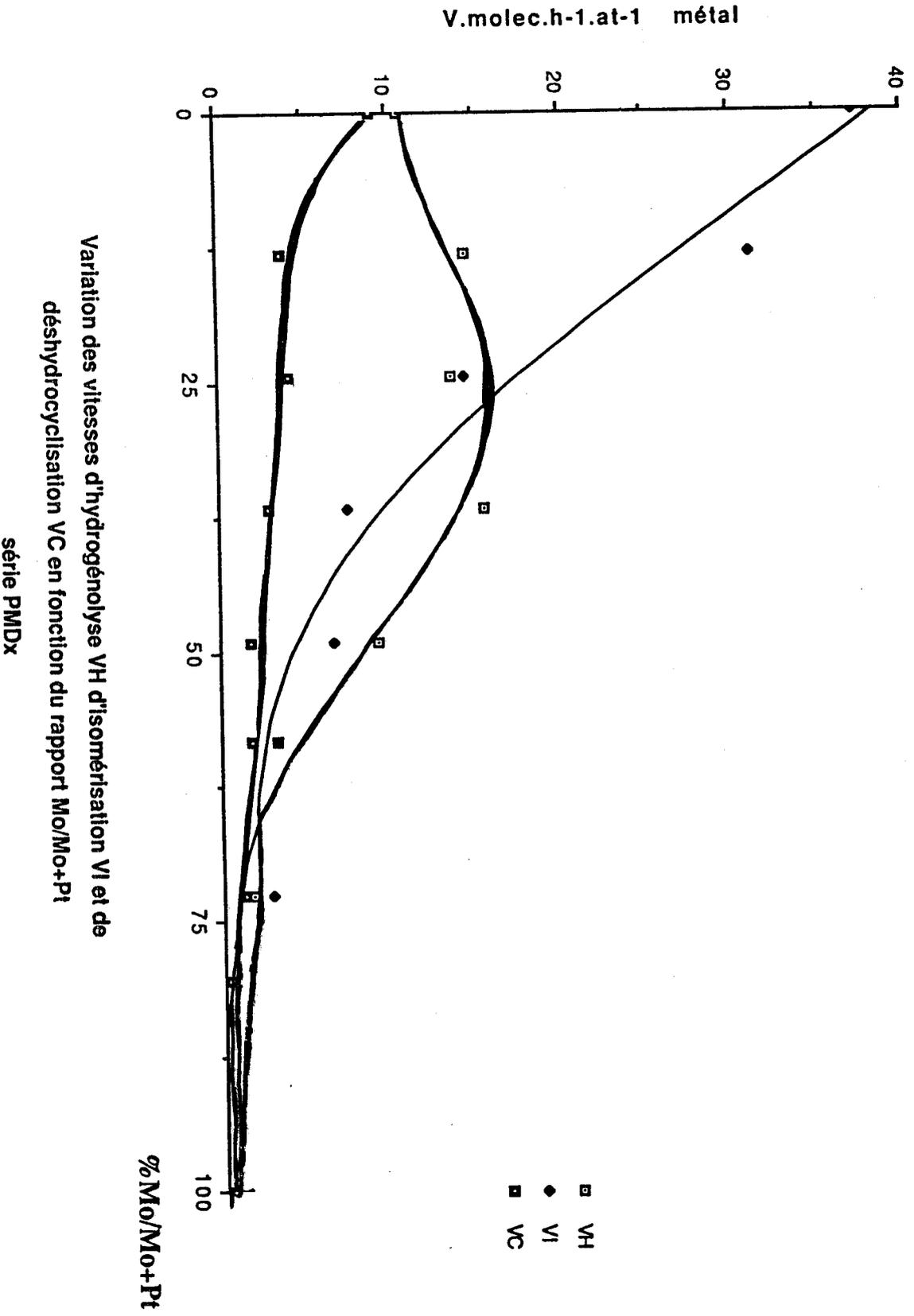
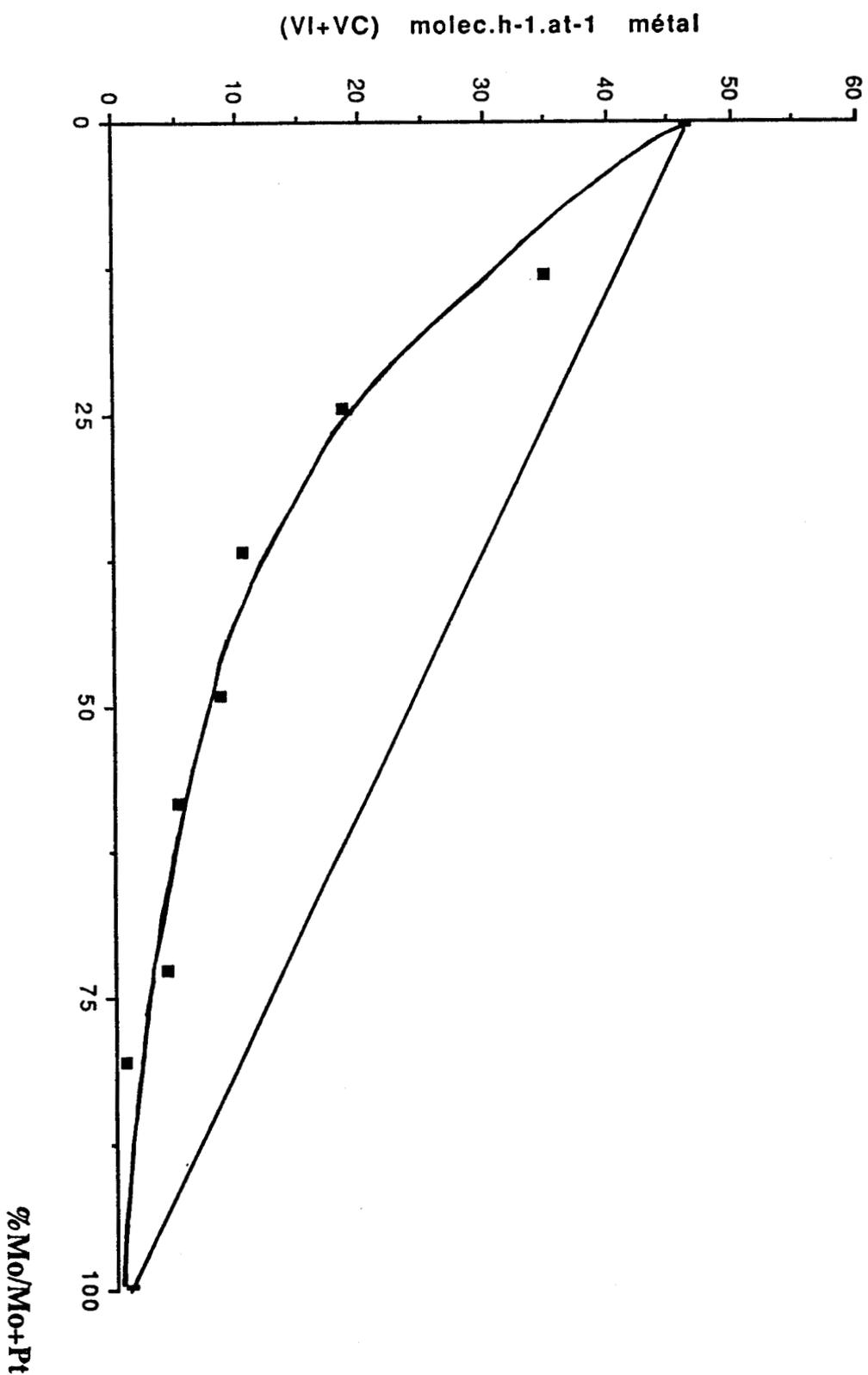


Tableau II-3

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	VH/V	VI/V	VC/V	VC/VI
PMD0	0	0.19	0.64	0.16	0.25
PMD12.5	13.0	0.28	0.60	0.12	0.20
PMD25	24.5	0.41	0.44	0.13	0.28
PMD37.5	36.7	0.60	0.29	0.10	0.33
PMD50	49.1	0.52	0.37	0.10	0.26
PMD62.5	58.3	0.29	0.55	0.15	0.27
PMD75	72.5	0.27	0.47	0.22	0.46
PMD87.5	80.5	0.47	0.34	0.15	0.44
PMD100	100	0.11	0.76	0.09	0.12

Sélectivités dans les réactions du méthyl-3 pentane sur PMDx.
T=350°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.

Figure II-5



Somme des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation (VI+VC)
en fonction du rapport Mo/Mo+Pt à 350°C.

série PMDX

f(%Mo/Mo+Pt) pour cette série de catalyseurs. On peut voir que dans ce cas (figure II-5) la décroissance de la somme des vitesses est beaucoup plus rapide, puisque VI+VC est toujours plus faible que la valeur correspondant à la somme des activités en isomérisation et en cyclisation du platine et du molybdène composant le catalyseur.

Les résultats du tableau II-3 montrent que l'importance de l'hydrogénolyse (VH/V) augmente avec la teneur en molybdène jusqu'à un rapport Mo/Mo+Pt d'environ 40 % puis semble décroître pour les plus fortes teneurs en molybdène. La valeur pour le PMD87 est très imprécise compte-tenu de la très faible activité de ce catalyseur.

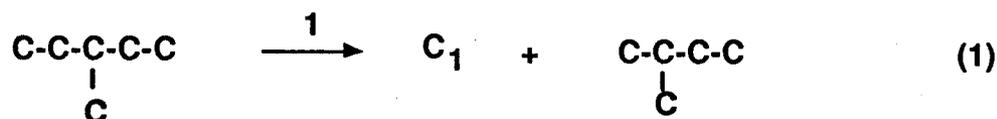
Au contraire, le rapport VI/V diminue lorsqu'on ajoute du molybdène jusqu'à un rapport Mo/Mo+Pt voisin de 40 % puis semble augmenter. Il convient cependant d'être prudent compte-tenu de l'imprécision assez importante des mesures sur les catalyseurs riches en molybdène.

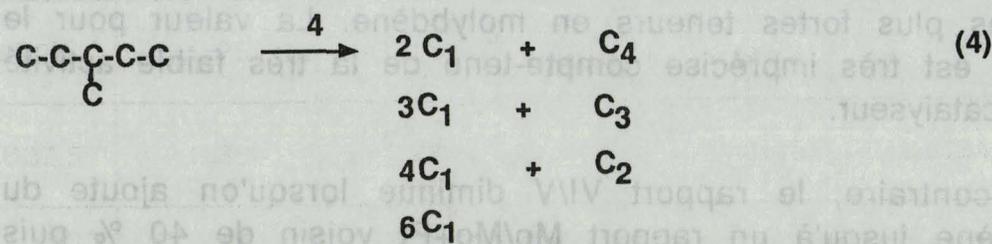
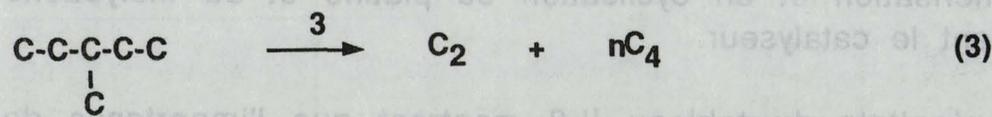
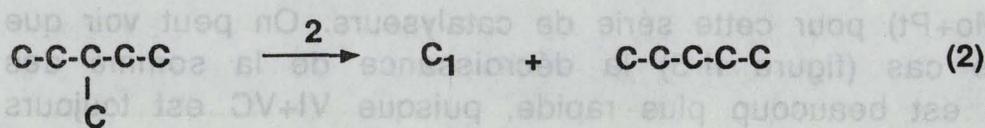
Enfin, le rapport VC/V diminue du PMD0 au PMD12 puis semble relativement constant quelle que soit la composition du catalyseur.

La vitesse de cyclisation est toujours nettement inférieure à celle de l'isomérisation ($VC/VI < 1$), ce qui est normal à la température de 350°C (43).

II-1-2-2 Sélectivités en hydrogénolyse

L'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane peut se produire selon les réactions suivantes





Les répartitions des produits de l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane sont rassemblées dans le tableau II-4. Les réactions 1, 2 et 3 conduisent à une hydrogénolyse simple (rupture d'une seule liaison C-C) et les réactions du type 4 à une hydrogénolyse multiple. L'importance de cette hydrogénolyse multiple pourra être estimée par le rapport C1/C5 du nombre de moles de méthane formé à celui du pentane, ainsi que par le rapport C2/C4 à faible taux de conversion de façon à pouvoir négliger les réactions secondaires d'hydrogénolyse des produits primaires de réactions.

Pour caractériser l'hydrogénolyse des liaisons terminales C_I-C_{II} ou C_I-C_{III} par rapport à celle des liaisons internes C_{II}-C_{III} et la sélectivité dans l'hydrogénolyse des deux types de liaisons terminales, liaison C_I-C_{II} (réaction (1)) et liaison C_{II}-C_{III} (réaction (2)), on a calculé les rapports $\tau_1 + \tau_5 / \tau_H$ et iC_5 / nC_5 .

Les symboles τ_i et C_i représentent respectivement le taux de conversion du méthyl-3 pentane en composé i selon les réactions formelles :

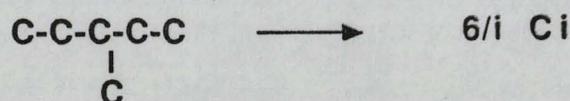


Tableau II-4

Catalyseurs	TTG(%)	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5
PMD0	15.0	30.3	18.0	4.7	0.9	16.4	20.8	8.8
PMD12.5	19.2	35.3	14.7	4.9	1.7	11.6	24.7	6.8
PMD25	14.9	39.8	12.7	4.6	2.3	8.6	27.3	4.4
PMD37.5	16.53	41.5	12.6	5.0	2.8	7.4	27.5	3.3
PMD50	15.3	42.2	12.0	5.2	3.5	6.3	28.4	2.5
PMD62.5	10.5	39.0	13.4	4.9	3.0	8.3	28.7	2.9
PMD75	6.9	40.2	13.2	5.2	3.4	7.8	28.0	2.3
PMD87.5	2	43.1	11.1	4.5	2.7	6.5	30.2	2.4
PMD100	2.2	29.1	22.7	9.1	2.7	16.3	14.1	6.1

Répartition des produits d'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane pour les PMDx.
Pourcentage molaire .

Tableau II-5

Catalyseurs	C1/C5	C2/C4	(t1+t5)/tH	iC5/nC5	(t2+t4)/tH
PMD0	1.02	1.04	0.60	2.31	0.35
PMD12.5	1.12	1.1	0.66	3.63	0.28
PMD25	1.25	1.16	0.70	6.11	0.24
PMD37.5	1.36	1.23	0.71	8.45	0.24
PMD50	1.38	1.22	0.71	11.1	0.23
PMD62.5	1.24	1.18	0.70	9.8	0.25
PMD75	1.34	1.18	0.69	12.0	0.26
PMD87.5	1.32	1.21	0.74	13.0	0.21
PMD100	1.45	1.19	0.47	2.33	0.44

Sélectivités dans l'hydrogénolyse de méthyl-3 pentane sur PMDx.
T=350°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.

et la fraction molaire du composé i dans les produits d'hydrogénolyse, τ_H représente le taux de conversion du méthyl-3 pentane en produits d'hydrogénolyse.

Les résultats reportés dans le tableau (II-5) montrent que les rapports C_1/C_5 et C_2/C_4 sont assez voisins de 1 pour le platine, ce qui est en bon accord avec les résultats de la littérature (45) qui indiquent que le platine conduit essentiellement à l'hydrogénolyse simple dans les alcanes. Ces rapports C_1/C_5 et C_2/C_4 augmentent lorsqu'on ajoute du molybdène jusqu'au PMD37,5 puis semblent pratiquement constants pour les bimétalliques à plus forte teneur en molybdène. Il faut noter que pour tous les catalyseurs de la série PMDx, les rapports C_1/C_5 et C_2/C_4 sont peu supérieurs à 1 ce qui indique que, dans tous les cas, l'hydrogénolyse multiple est peu importante. L'augmentation de l'hydrogénolyse multiple après addition de molybdène au platine est également révélée par l'accroissement de la teneur en isobutane (tableau II-4) qui ne peut se former dans une étape primaire d'hydrogénolyse simple du méthyl-3 pentane.

Sur le platine seul (PMD0), la probabilité de rupture de chaque type de liaison (C_I-C_{II} , C_I-C_{III} et $C_{II}-C_{III}$) n'est pas très différente. En effet, si toutes les liaisons se coupaient à la même vitesse, on devrait avoir $(\tau_1 + \tau_5)/\tau_H$ et $(\tau_2 + \tau_4)/\tau_H$ respectivement égaux à 0,6 et 0,4 en absence d'hydrogénolyse multiple puisque dans la molécule de méthyl-3 pentane, il y a 3 liaisons terminales pour 2 liaisons médianes et le rapport iC_5/C_5 devrait être égal 2. On voit dans le tableau (II-5) que les valeurs de ces rapports ne sont pas très éloignées de ces valeurs théoriques. Par contre, lorsque l'on ajoute du molybdène, l'importance de l'hydrogénolyse en bout de chaîne (rapport $(\tau_1 + \tau_5)/\tau_H$) augmente ainsi que le rapport iC_5/nC_5 . A partir d'une valeur du rapport Mo/Mo+Pt d'environ 30 %, la sélectivité des catalyseurs PMDx semble pratiquement constante, sauf peut-être pour ce qui concerne le rapport iC_5/nC_5 qui semble évoluer jusqu'au PMD50 puis se stabilise aux environs de 11 ± 2 .

II-1-2-3 Sélectivités en isomérisation et en déshydrocyclisation.

Afin de caractériser les sélectivités en isomérisation et en déshydrocyclisation, nous avons déterminé (tableau II-6) les rapports des pourcentages en diméthyl-2,2 butane, méthyl-2 pentane et en hexane (τ_{DMB}/τ_I , τ_{M2P}/τ_I , τ_H/τ_I) dans les produits d'isomérisation du méthyl-3 pentane ainsi que le rapport du méthyl-cyclopentane au benzène (τ_{MCP}/τ_B). L'isomérisation du méthyl-3 pentane produit majoritairement du méthyl-2 pentane sur tous les catalyseurs de la série. On obtient également très peu de diméthyl-2,2 butane et de l'hexane. On peut remarquer ici (tableau II-6) que contrairement à ce qui a été observé pour l'hydrogénolyse, la sélectivité en isomérisation est pratiquement constante jusqu'à un pourcentage atomique relatif voisin de 40 % -notons d'ailleurs que les pourcentages sont proches de ceux correspondant à l'équilibre thermodynamique entre le méthyl-2 pentane (% à l'équilibre = 59,5 % à 350°C) et l'hexane (% à l'équilibre = 40,4 % à 350 °C)- puis le pourcentage de méthyl-2 pentane augmente.

La très faible proportion de diméthyl-2,2 butane dans les produits d'isomérisation semble montrer que le mécanisme d'isomérisation par déplacement de liaison (bond-shift) est peu important par rapport au mécanisme cyclique

En ce qui concerne la déshydrocyclisation, sa sélectivité - caractérisée par le rapport τ_{MCP}/τ_B des taux de conversion du méthyl-3 pentane en méthylcyclopentane, d'une part, et en benzène, d'autre part- est très en faveur de la formation du méthyl-cyclopentane, la teneur en benzène dans les produits étant toujours très faible à cette température. Le rapport τ_{MCP}/τ_B semble rester constant, compte-tenu de l'importante incertitude expérimentale, jusqu'à au moins 50 % en teneur relative de molybdène puis semble augmenter pour des teneurs plus élevées en molybdène.

Tableau II-6

Catalyseurs	$\gamma_{\text{DMB}/\text{I}}$	Isomérisation $\gamma_{\text{M2P}/\text{I}}$	$\gamma_{\text{H}/\text{I}}$	Cyclisation $\gamma_{\text{MCP}/\text{B}}$
PMD0	0.01	0.61	0.38	13.5
PMD12.5	0.01	0.62	0.37	11.0
PMD25	0.02	0.62	0.36	11.6
PMD37.5	0.04	0.66	0.30	12.2
PMD50	0.02	0.81	0.17	13.5
PMD62.5	0.01	0.86	0.13	42
PMD75	0.01	0.89	0.10	56.4
PMD87.5	0.0	0.83	0.17	-
PMD100	0.0	0.98	0.02	-

Sélectivités dans l'isomérisation et la déshydrocyclisation
du méthyl-3 pentane sur PMDx.
DMB=diméthyl-2,2butane; I=hexane; M2P=méthyl-2pentane;
MCP=méthylecyclopentane; B=benzène.

II-2 Catalyseurs PMD*x (Coimprégnation de Pt et Mo)

II-2-1 Activités

Nous avons reporté dans le tableau (II-7) les différentes expressions d'activités des PMD*x, dans le reforming du méthyl-3 pentane. Nous avons également choisi de représenter l'activité intrinsèque V2 (figure (II-6)) en fonction de la teneur en molybdène (% Mo/Mo+Pt). On observe que -contrairement à ce que l'on avait observé avec les PMDx pour lesquels la totalité des points (sauf celui relatif au PMD*x) se situent en dessous d'une droite- la plupart des points ne s'éloignent que peu de la droite joignant le PMD*0 et le PMD*100. Il semble cependant y avoir un très léger effet de synergie pour le PMD*12, tandis que les points correspondant aux autres catalyseurs semblent se situer légèrement sous la droite correspondant à l'addition des activités de Pt et de Mo.

II-2-2 Sélectivités

II-2-2-1 Sélectivités dans le reforming du méthyl-3 pentane

Nous avons reporté dans la figure (II-7) et dans le tableau (II-8) les vitesses d'hydrogénolyse (VH), d'isomérisation (VI) et de déshydrocyclisation (VC) en fonction du pourcentage atomique relatif en molybdène.

La vitesse de l'hydrogénolyse (figure II-6) passe par un maximum pour un rapport Mo/Mo+Pt voisin de 40 % puis décroît pour les plus fortes teneurs en molybdène. La vitesse d'isomérisation décroît de façon continue quand Mo/Mo+Pt augmente tandis que la vitesse de la déshydrocyclisation passe par un léger maximum pour PMD*12 puis décroît.

Enfin, la figure (II-8) montre que pour tous les catalyseurs de la série PMD*x, (sauf pour PMD*12,5) la somme des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation est toujours nettement inférieure à la somme des contributions du Pt et du Mo constituant les catalyseurs.

D'après les résultats du tableau (II-9) où l'on a reporté les valeurs des sélectivités en hydrogénolyse (VH/V), en

Tableau II-7

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	V1.10 ⁴ mol/h/g cata	V2 molec/h/at métal	V3 molec/h/Hads	V4 molec/h/at Pt
PMD*0	0	74.4	54.8	83.6	54.8
PMD*12.5	11.5	70.6	52.1	101.7	58.9
PMD*25	26.4	50	37.2	170.1	50.6
PMD*37.5	43.2	41.2	30.5	231.5	53.6
PMD*50	55.0	26	18.8	317	41.6
PMD*62.5	68.2	25.3	17.8	395	56.1
PMD*75	76.5	5.6	3.8	133	16.3
PMD*87.5	88.8	4.1	2.8	157.6	25
PMD*100	100	2.6	1.7	-	-

Vitesses globales des réactions entre le méthyl-3
pentane et l'hydrogène sur Pt-Mo/SiO₂ (série PMD*x)

T=350°C; p_{H2}=0.1 atm; p_{M3P}=0.9 atm

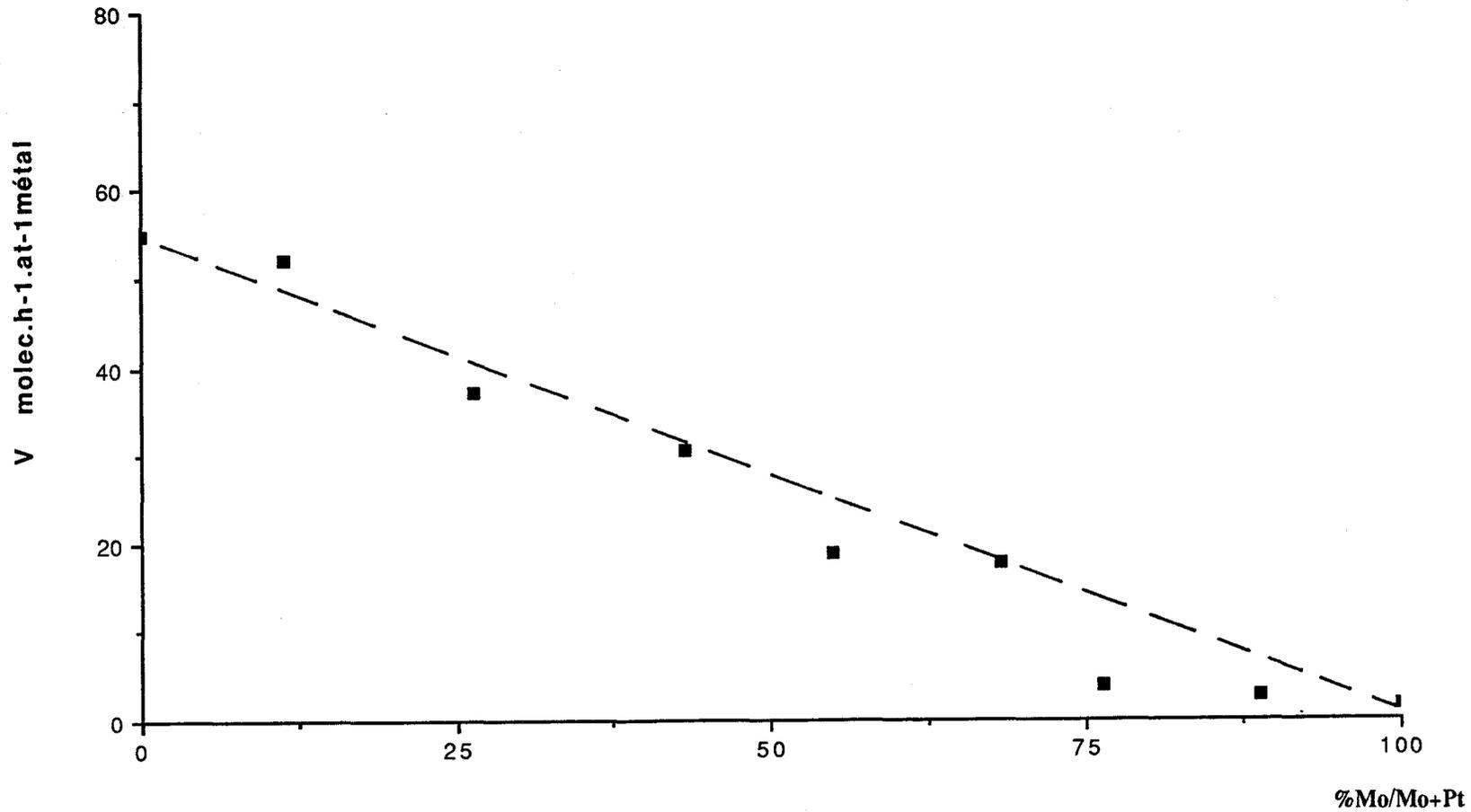
V1 : activité spécifique en mol.h⁻¹.g⁻¹de catalyseur.

V2 : activité intrinsèque en molec.h⁻¹.at⁻¹ de métal.

V3 : Turnover numbers en molec. h⁻¹.H⁻¹ads.

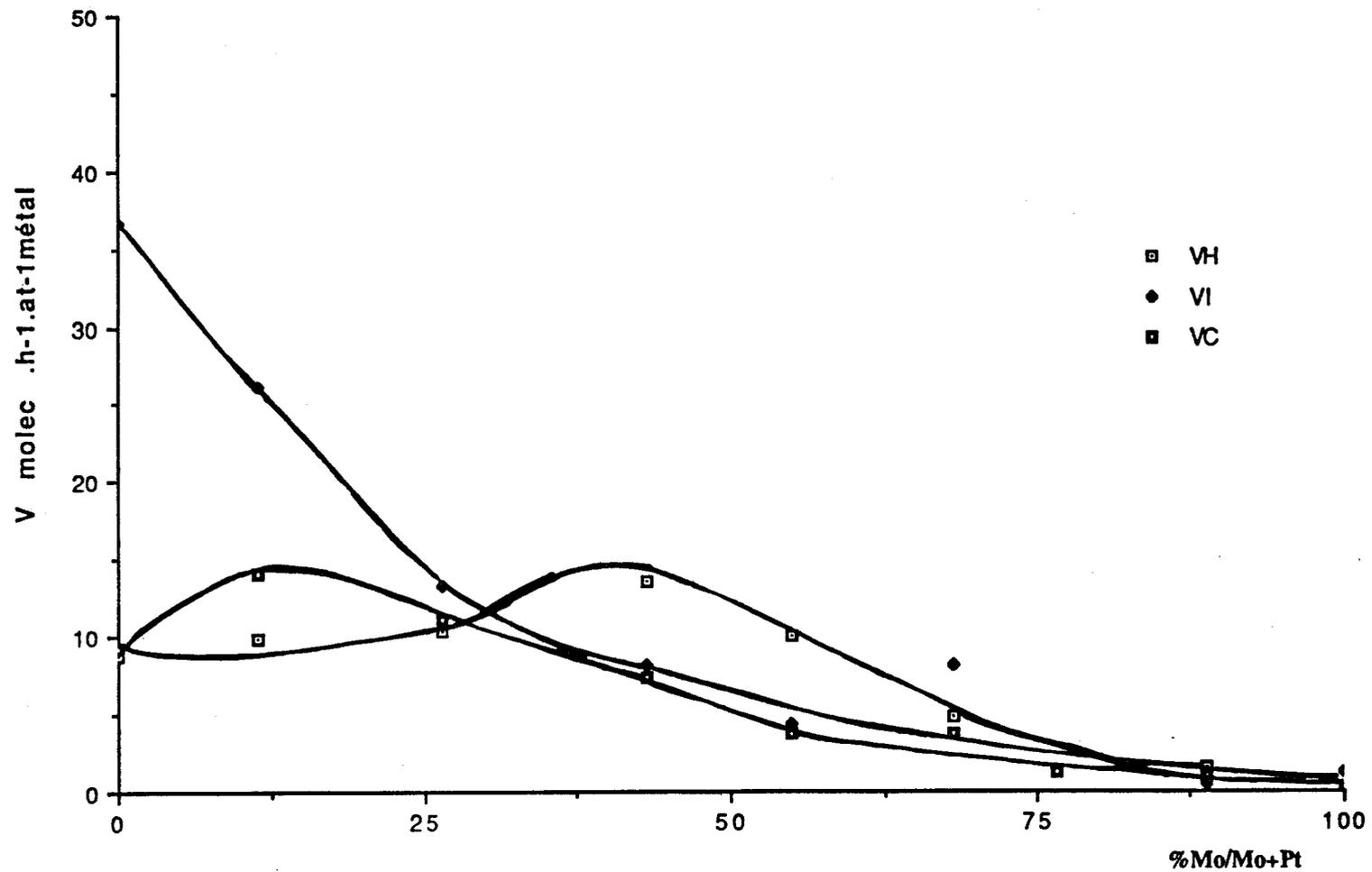
V4 : activité intrinsèque/Pt en molec.h⁻¹.at⁻¹ de platine.

Figure II-6



Variation de l'activité des PMD*x dans les réactions entre le méthyl-3pentane et l'hydrogène à 350°C en fonction du rapport %Mo/Mo+Pt.

Figure II-7



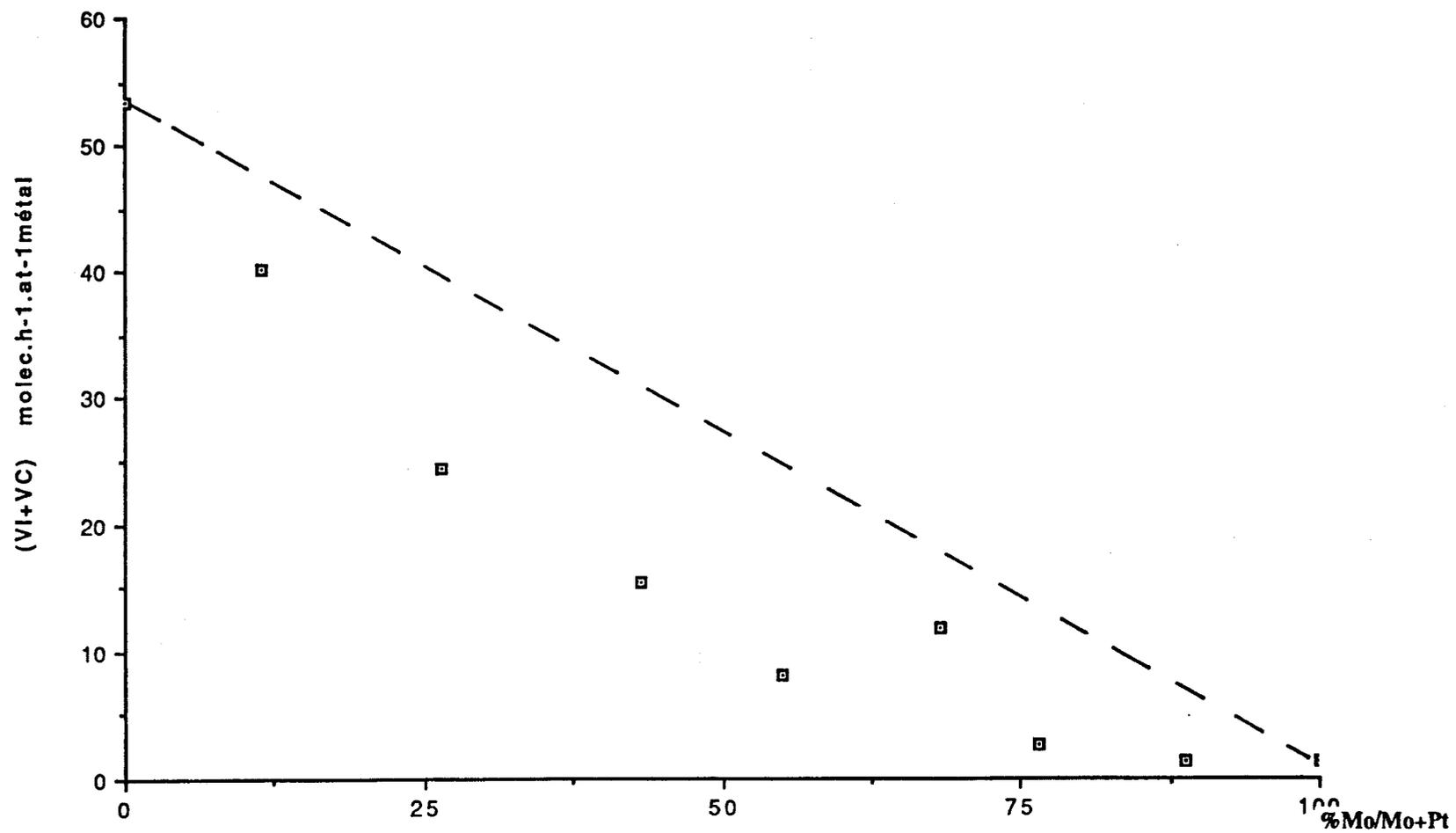
Variation des vitesses d'hydrogénolyse VH d'isomérisation VI et de déshydrocyclisation VC en fonction du rapport Mo/Mo+Pt.
série PMD*x

Tableau II-8

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	Vitesses en molec h-1 at-1 métal			VC	VI+VC
		Vtotal	VH	VI		
PMD*0	0	54.8	8.8	36.7	9.3	46
PMD*12.5	11.5	52.1	9.9	26.1	14.1	40.2
PMD*25	26.4	37.2	10.4	13.4	11.1	24.5
PMD*37.5	43.2	30.5	13.7	8.09	7.3	15.4
PMD*50	55	18.8	10	4.32	3.76	8.1
PMD*62.5	68.2	17.8	4.8	8.2	3.7	11.9
PMD*75	76.5	3.8	1.2	1.3	1.3	2.6
PMD*87.5	88.8	2.8	1.5	0.5	0.9	1.4
PMD*100	100	1.7	0.3	1.2	0.1	1.3

Activités des PMD*x dans les réactions entre le
méthyl-3 pentane et l'hydrogène.
T=350°C ; p_{H2}/p_{M3P}=9

Figure II-8



Somme des vitesses d'isomérisation et de déshydrocyclisation (VI+VC)
en fonction du rapport Mo/Mo+Pt à 350°C.
Série PMD*x

Tableau II-9

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	VH/V	VI/V	VC/V	VC/VI
PMD*0	0	0.16	0.67	0.17	0.25
PMD*12.5	11.5	0.19	0.50	0.27	0.54
PMD*25	26.4	0.28	0.36	0.30	0.85
PMD*37.5	43.2	0.45	0.27	0.24	0.89
PMD*50	55.0	0.53	0.23	0.20	0.86
PMD*62.5	68.2	0.27	0.46	0.21	0.46
PMD*75	76.5	0.32	0.33	0.35	1.06
PMD*87.5	88.8	0.52	0.17	0.31	1.82
PMD*100	100	0.20	0.71	0.09	0.13

Sélectivités dans les réactions du méthyl-3 pentane sur PMD*x.
T=350°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.

isomérisation (VI/V) et en cyclisation (VC/V), on peut voir que le rapport VH/V passe par un maximum pour PMD*50, décroît pour les plus fortes teneurs en molybdène puis semble à nouveau augmenter, on peut remarquer la valeur singulièrement élevée de VH/V pour PMD*87,5 qui se rapproche de la valeur obtenue pour PMD*50. VC/V est plus élevée pour les catalyseurs bimétalliques que sur Pt seul, mais semble varier de façon aléatoire avec la composition des catalyseurs.

II-2-2-2 Sélectivité en hydrogénolyse

Les répartitions des différents produits d'hydrogénolyse de C₁ à C₅ sont reportées dans le tableau (II-10) où l'on voit que comme avec les catalyseurs de la série PMDx le pourcentage de méthane dans les produits augmente avec la teneur en molybdène, compte-tenu de l'incertitude expérimentale assez importante pour les catalyseurs plus riches en molybdène qui sont peu actifs. Il en est de même pour les pourcentages en isobutane et en isopentane. Au contraire, la proportion de pentane normal décroît de façon significative. Les variations des % de C₂ et C₃ sont complexes et il est difficile d'en tirer des conclusions par suite de l'erreur expérimentale.

Les valeurs assez proches de 1 des rapports C₁/C₅ et C₂/C₄ du tableau (II-11) montrent que l'hydrogénolyse multiple est peu importante. Celle-ci augmente cependant avec la teneur en molybdène jusqu'à environ PMD*50 puis semble se stabiliser. Pour les faibles teneurs en molybdène (PMD*12,5 ; PMD*25 et PMD*87) l'hydrogénolyse multiple est moins importante pour les catalyseurs de la série PMD*x que pour ceux de la série PMDx.

Les variations du rapport $\tau_1 + \tau_5 / \tau_H$ montrent que pour cette série également, l'introduction de molybdène favorise l'hydrogénolyse des liaisons terminales par rapport à celle des deux liaisons médianes C_{III}-C_{II}. Le rapport augmente jusqu'à environ 40 % en teneur atomique relative en molybdène puis semble constant. Enfin, iC_5/nC_5 augmente avec la teneur en molybdène jusqu'à une valeur voisine de 12-13 proche de la valeur maximum obtenue pour la série PMDx, mais ici cette valeur maximum n'est atteinte qu'à partir d'un rapport Mo/Mo+Pt de 75%.

Tableau II-10

Catalyseurs	TTG(%)	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5
PMD*0	24.1	29.8	17.7	4.9	1.1	16.5	19.1	10.6
PMD*12.5	11.2	32.6	16.5	3.4	1.0	15.0	24.5	7.9
PMD*25	4.4	36.1	14.9	2.7	1.2	13.1	27.1	5.2
PMD*37.5	9.7	38.7	13.5	4.5	2.5	9.1	27.7	4.0
PMD*50	10.4	41.0	12.1	5.3	2.8	7.4	28.9	3.0
PMD*62.5	12.6	38.1	14.4	6.1	3.5	8.8	26.3	3.4
PMD*75	3.6	40.0	14.1	5.8	3.4	9.4	26.6	2.3
PMD*87.5	2.8	41.0	12.4	4.5	2.5	7.8	29.5	2.2

Répartition des produits d'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane pour les PMD*x.
 Pourcentage molaire .

Tableau II-11

Catalyseurs	TTG	C1/C5	C2/C4	$\tau_1 + \tau_5 / \tau_H$	iC5/nC5	$\tau_2 + \tau_4 / \tau_H$	iC4/iC5 10+2	nC4/nC5
PMD*0	24.1	1.00	1.00	0.59	1.8	0.36	5.7	1.56
PMD*12.5	11.2	1.02	1.03	0.64	3.1	0.32	4.2	1.9
PMD*25	4.4	1.08	1.04	0.67	4.5	0.3	4.4	2.5
PMD*37.5	9.7	1.22	1.16	0.69	7.0	0.26	9.0	2.27
PMD*50	10.4	1.28	1.19	0.71	9.6	0.23	9.7	2.2
PMD*62.5	12.6	1.28	1.17	0.66	7.76	0.27	13.3	2.6
PMD*75	3.6	1.34	1.10	0.66	12.2	0.28	12.8	4.1
PMD*87.5	2.8	1.29	1.8	0.72	13.2	0.24	8.5	3.4
PMD*100	2.3	1.4	-	0.35	1.7	0.54	-	-

Sélectivités dans l'hydrogénolyse de méthyl-3 pentane sur PMD*x.
T=350°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.

II-2-2-3 Sélectivités en isomérisation et en deshydrocyclisation

Les résultats du tableau (II-12) montrent que la sélectivité en isomérisation évolue jusqu'à PMD*50 et qu'à partir du PMD*62,5 la proportion en méthyl-2 pentane dans le mélange d'isomères augmente notablement.

Les valeurs des rapports τ_{MCP}/τ_B sont trop imprécises pour en tirer des conclusions, il semblerait cependant que ce rapport varie peu jusqu'à PMD*62,5 puis croisse au delà.

II-3 Comparaison des catalyseurs PMD_x et PMD*_x. Influence du mode d'imprégnation du support. Discussion.

II-3-1 Activités

Si l'on compare l'activité globale des 2 catalyseurs PMD0 et PMD*0 ne contenant que du platine, on peut voir que les activités rapportées à 1 atome de platine sont tout à fait du même ordre de grandeur : 58,2 et 54,8 molec h⁻¹/at Pt respectivement pour PMD0 et PMD*0. Notons que ces valeurs sont semblables à celles obtenues par T. ROMERO (53,4 molec h⁻¹/at Pt).

On peut remarquer que les turnover numbers (nombres de rotation: molec h⁻¹/at Hads) sont encore plus proches : 85,4 et 83,6. Ceci montre que les préparations de catalyseurs Pt/SiO₂ sont bien reproductibles. Les variations ultérieures d'activités seront donc bien reliées à des variations de composition superficielle pour les autres catalyseurs. La comparaison des résultats des tableaux (II-1) et (II-7) ainsi que celle des figures (II-1) et (II-6) nous montre que, si on excepte les 2 catalyseurs correspondant au rapport Mo/Mo+Pt voisin de 12, l'activité des catalyseurs de la série PMD*_x préparée par "coimprégnation" est en général supérieure à celle des catalyseurs de la série PMD_x préparée par "imprégnations successives". Puisque la vitesse globale de la réaction du méthyl-3 pentane avec l'hydrogène diminue lorsque la teneur relative en molybdène augmente (figure II-1 et II-6), ceci semble donc montrer que, pour une composition massique identique, la surface des solides de la série PMD_x est plus riche en molybdène que celle des catalyseurs PMD*_x. Cette

Tableau II-12

Catalyseurs	τ DMB/ τ I	Isomérisation τ M2P/ τ I	τ H/ τ I	Cyclisation τ MCP/ τ B
PMD*0	0.01	0.58	0.41	5.7
PMD*12.5	0.02	0.53	0.45	19.7
PMD*25	0.03	0.50	0.48	34.3
PMD*37.5	0.04	0.53	0.43	19.9
PMD*50	0.04	0.62	0.33	20.4
PMD*62.5	0.01	0.81	0.17	28.6
PMD*75	0.02	0.75	0.24	50.4

Sélectivités dans l'isomérisation et la déshydrocyclisation
du méthyl-3 pentane sur PMD*x.
DMB=diméthyl-2,2butane; H=hexane; M2P=méthyl-2pentane;
MCP=méthylecyclopentane; B=benzène.

observation est en bon accord qualitatif avec les résultats d'analyse X.P.S, au moins pour les catalyseurs correspondant aux rapports Mo/Mo+Pt égaux à 50 et 75 %. De même, les catalyseurs PMDRx testés par T. ROMERO dans cette réaction, pour lesquels le rapport en nMo/nPt de surface à une composition donnée, était plus faible que pour les catalyseurs employés dans ce travail, avaient une activité en général plus élevée que ceux de la même série PMDx de cette étude.

On observe ainsi une gradation dans la diminution de l'activité globale de la série PMDx, à la série PMD*x, à la série préparée par ROMERO que l'on appellera PMDRx, cette évolution est à mettre en parallèle avec une augmentation de la teneur relative du molybdène en surface (nMo/nPt) pour une composition globale donnée.

Ces faits sont résumés dans le tableau (II-13) où sont rassemblés pour tous les catalyseurs PMDx, PMD*x et PMDRx les activités globales ainsi que les rapports de l'activité globale à celle des catalyseurs au platine de la série (PMD0).

Si l'on considère maintenant séparément l'évolution des vitesses d'hydrogénolyse, d'isomérisation et de déshydrocyclisation, on voit d'abord que ces vitesses sont du même ordre de grandeur pour les 3 catalyseurs Pt/SiO₂ (tableaux II-2 et II-8) ; ces vitesses sont respectivement en molec/h/at Pt pour PMD0, PMD*0 et PMDR0 :

- hydrogénolyse : 10,8 - 8,8 - 10
- isomérisation : 37,2 - 36,7 - 34,6
- cyclisation : 9,2 - 9,3 - 8,8

avec les rapports VH/Vtotale, VI/Vtotale et VC/Vtotale de :

- VH/V : 0,19 - 0,16 - 0,19
- VI/V : 0,64 - 0,67 - 0,65
- VC/V : 0,16 - 0,17 - 0,16

Tableau II-13

Série													
PMDR	Mo/Mo+Pt	0	0.14	0.28	0.37	0.505	/	0.766					
	V molec/h/at métal V/V Pt	53.4 1	48.8 0.91	45.6 0.85	42.4 0.79	25.8 0.98	/ /	10.1 0.19					
PMD*x	Mo/Mo+Pt	0	0.115	0.264	0.432	0.55	0.682	0.765					
	V molec/h/at métal V/V Pt	54.8 1	52.3 0.95	37.2 0.68	30.5 0.555	18.8 0.34	17.8 0.33	3.8 0.30					
PMDx	Mo/Mo+Pt	0	0.13	0.245	0.373	0.49	0.58	0.725					
	V molec/h/at métal V/V Pt	58.2 1	52.3 0.90	32.6 0.56	26.0 0.45	17.8 0.30	11.1 0.19	6.1 0.105					

Comparaison des activités globales des catalyseurs Pt-Mo/SiO₂ de chaque série.

les rapports VC/VI étant tous voisins de 0,25.

On voit donc, que tant en activité globale, qu'en activités partielles pour les 3 réactions auxquelles peut conduire le mélange méthyl-3 pentane, les 3 catalyseurs au platine sont raisonnablement reproductibles.

En ce qui concerne l'évolution des 3 vitesses partielles avec la composition du catalyseur, les vitesses d'hydrogénolyse avec un passage par un maximum, et d'isomérisation qui décroissent rapidement pour les faibles teneurs en molybdène, évoluent de façon analogue pour les 3 séries. Au contraire, si la vitesse de déshydrocyclisation passe bien par un léger maximum pour de faibles teneurs en molybdène pour les séries PMD*x et PMDRx, pour les catalyseurs PMDx, la vitesse de cyclisation décroît de façon monotone.

Il existe cependant des différences entre les 3 séries. En effet, la position du maximum de vitesse d'hydrogénolyse correspond à une teneur maximale plus faible en molybdène (Mo/Mo+Pt voisin de 30 %) sur PMDx que pour les deux autres séries pour lesquelles le maximum d'activité est observé pour des valeurs de Mo/Mo+Pt proches de 40%. L'existence de ce maximum d'activité sur Pt-Mo a déjà été observé pour l'hydrogénolyse du butane et attribuée par LECLERCQ et Coll (40) au fait que l'étape cinétiquement déterminante en hydrogénolyse du butane a lieu beaucoup plus rapidement sur un site mixte que sur le platine seul.

D'autres résultats ont conduit ces auteurs à admettre que la composition du site mixte Pt-Mo actif en hydrogénolyse du butane est la même pour tous les catalyseurs bimétalliques Pt-Mo mais que seul le nombre de ces sites actifs change avec la composition globale du catalyseur, pour les solides pauvre en Mo, il n'y a pas suffisamment d'atomes de Mo pour que tous les atomes de Pt de surface soient inclus dans des sites actifs ; pour les solides riches en Mo, on observerait le cas inverse - Le maximum d'activité correspondrait donc à une teneur optimum en molybdène qui permettrait d'obtenir le nombre maximum de sites mixtes actifs - L'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane a sans doute lieu sur des sites mixtes Pt-Mo analogues, dont la composition est probablement la même pour tous les catalyseurs. Le maximum d'activité en hydrogénolyse doit donc avoir lieu pour la même

composition superficielle des cristallites métalliques, et le déplacement du maximum de la valeur de Mo/Mo+Pt de 30 % environ pour la série PMDx à 40 % pour les séries PMD*x et PMDRx indique vraisemblablement que, en surface, la composition des cristallites métalliques des PMDx est enrichie en molybdène par rapport aux PMD*x ou aux PMDRx comme le suggérait l'analyse X.P.S au chapitre précédent.

Il est difficile d'analyser les variations de la vitesse d'isomérisation à cause de l'imprécision des mesures et du relativement faible changement de VI d'un catalyseur d'une série à celui d'une autre série. Il semblerait d'une manière générale - mais avec quelques exceptions- que la vitesse d'isomérisation des PMDx (imprégnations successives) soit un peu plus élevée que celle des PMD*x (coimprégnation) mais plus faible que celle des PMDRx. Par contre, il est clair que la vitesse de cyclisation est beaucoup plus faible sur les PMDx que sur les PMD*x et les PMDRx. Si on compare ces deux dernières, les vitesses de cyclisation sont assez proches, il semblerait néanmoins que les PMDRx soient, au moins pour les plus fortes teneurs en molybdène, un peu plus actifs.

Pour la variation de la somme VI + VC, les séries se rangent dans l'ordre suivant : (figure II-9).



Si comme l'a proposé ROMERO (28), les réactions d'isomérisation et de cyclisation procèdent par un intermédiaire commun qui se formerait sur platine dans une étape cinétiquement limitante, ce résultat montre que l'enrichissement superficiel en molybdène des particules métalliques est dans l'ordre :



Toutes les observations sur la comparaison des activités de ces 3 séries de catalyseurs sont résumées par les tableaux (II-14 a, b, c où l'on a reporté pour chaque catalyseur les rapports de la teneur en Pt du catalyseur à celle du Pt/SiO₂ correspondant (Pt/Pto), ainsi que les rapports des vitesses globales d'hydrogénolyse, d'isomérisation et de déshydrocyclisation des

Figure(II-9)

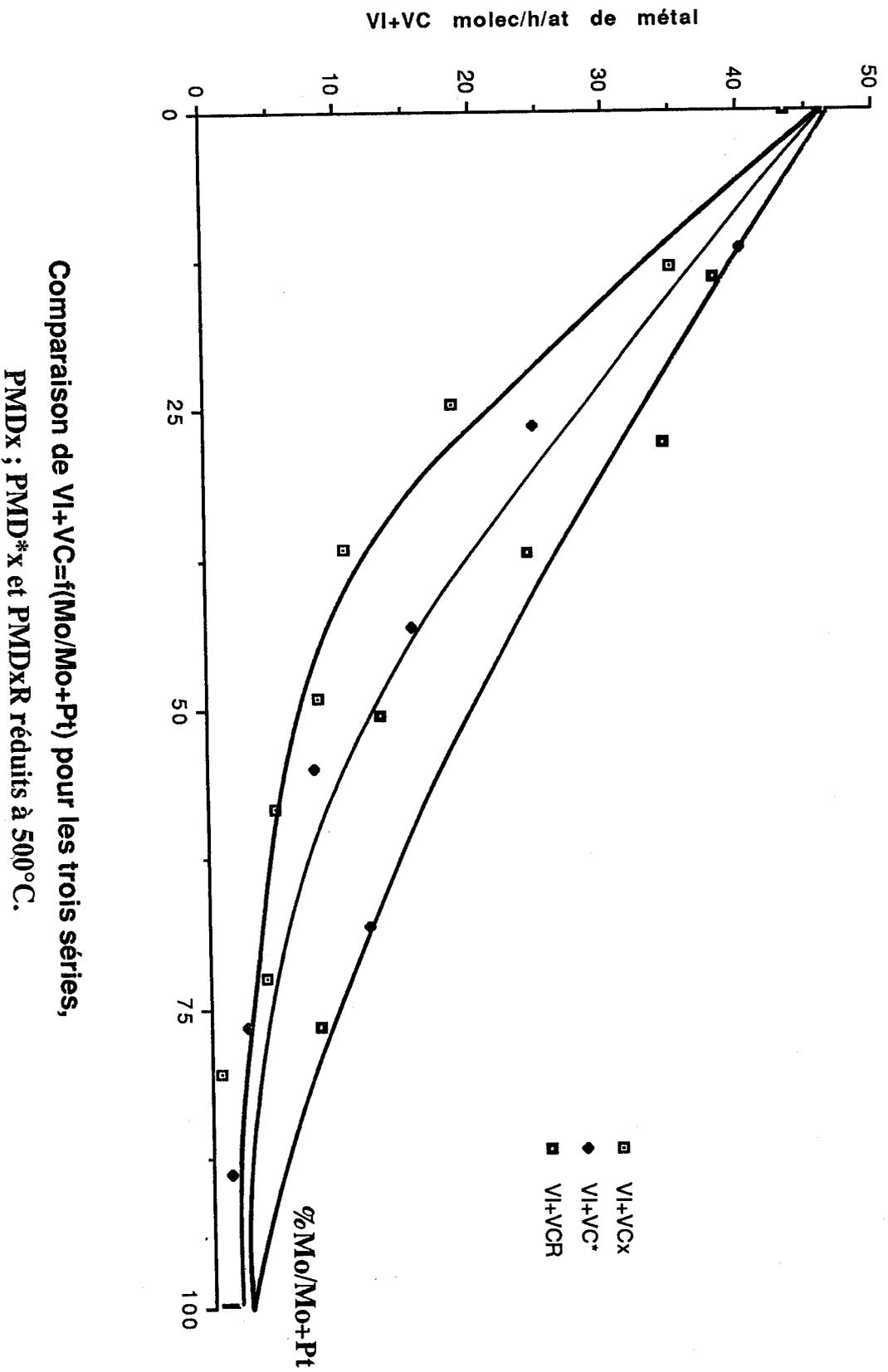


Tableau II-14a

Catalyseurs	Pt/Pto	VH/VHPt		VI/VI _{Pt}		VC/VC _{Pt}		VI+VC/VI+VC _{Pt}		Vi/Vi _{Pt}	
PMD0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PMD13	0.87	135	1.55	0.84	0.96	0.41	0.47	0.75	0.86	0.9	1.03
PMD24.5	0.755	1.27	1.68	0.39	0.52	0.46	0.61	0.4	0.53	0.56	0.74
PMD36.7	0.633	1.43	2.26	0.2	0.32	0.32	0.49	0.22	0.35	0.45	0.71
PMD49.1	0.509	0.86	1.69	0.18	0.35	0.195	0.38	0.18	0.35	0.31	0.61
PMD58.3	0.417	0.3	0.72	0.09	0.21	0.185	0.44	0.11	0.26	0.19	0.46
PMD72.5	0.275	0.16	0.58	0.08	0.29	0.14	0.51	0.09	0.33	0.1	0.36
PMD80.5	0.195	0.07	0.33	0.015	0.08	0.02	0.1	0.015	0.08	0.03	0.15
PMD100	0	0.02	-	0.03	-	0.01	-	0.026	-	0.03	-

PMDx réduits à 500°C, rapports VH/VHPt; VI/VI_{Pt}; VC/VC_{Pt}; VI+VC/VI+VC_{Pt}; et Vtotal/Vtotal_{Pt}.

Tableau II-14b

Catalyseurs	Pt/Pto	VH/VHPt		VI/VI _{Pt}		VC/VC _{Pt}		VI+VC/VI+VC _{Pt}		Vt/Vt _{Pt}	
PMD*0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PMD*11.5	0.885	1.13	1.27	0.71	0.8	1.52	1.71	0.87	0.98	0.95	1.07
PMD*26.4	0.736	1.18	1.6	0.37	0.49	1.19	1.62	0.53	0.72	0.68	0.92
PMD*43.2	0.568	1.56	2.75	0.22	0.39	0.78	1.37	0.33	0.58	0.56	0.99
PMD*55	0.45	1.14	2.51	0.18	0.27	0.4	0.89	0.18	0.4	0.34	0.76
PMD*68.2	0.318	0.55	1.7	0.22	0.69	0.4	1.26	0.26	0.82	0.32	1.02
PMD*76.5	0.235	0.14	0.6	0.035	0.15	0.11	0.6	0.06	0.25	0.07	0.3
PMD*88.8	0.112	0.17	1.52	0.01	0.13	0.095	0.89	0.03	0.27	0.05	0.46
PMD*100	0	0.03	-	0.03	-	0.01	-	0.03	-	0.03	-

PMD*x réduits à 500°C, rapports VH/VHPt; VI/VI_{Pt}; VC/VC_{Pt}; VI+VC/VI+VC_{Pt}; et Vtotal/Vtotal_{Pt}.

Tableau II-14c

Catalyseurs	Pt/Pto	VH/VHPt		VI/VIpt		VC/VCpt		VI+VC/VI+VCpt		Vt/VtPt	
PMDR0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PMDR13.9	0.861	1.06	1.23	0.78	0.91	1.27	1.48	0.88	1.02	0.91	1.06
PMDR27.8	0.722	1.14	1.58	0.65	0.9	1.34	1.86	0.79	1.09	0.85	1.09
PMDR37	0.63	1.84	3.34	0.4	0.64	1.14	1.8	0.55	0.88	0.79	1.26
PMDR50.5	0.495	1.3	2.62	0.23	0.47	0.55	1.2	0.29	0.6	0.48	0.98
PMDR76.6	0.234	0.24	1.03	0.14	0.62	0.36	1.55	0.19	0.8	0.2	0.85
PMDR100	-	0.02	-	0.02	-	0.006	-	0.02	-	0.02	-

PMDRx(ROMERO) réduits à 500°C, rapports VH/VHPt; VI/VIpt; VC/VCpt; VI+VC/VI+VCpt; et Vtotal/VtotalPt.

différents solides à celles des catalyseurs Pt/SiO₂ de la même série.

II-3-2 Sélectivités

II-3-2-1 Hydrogénolyse

Comme on l'a vu pour les séries PMDx et PMD*x, l'importance de l'hydrogénolyse multiple, reflétée par les rapports C₁/C₅ et C₂/C₄ augmente avec la teneur en molybdène jusqu'à une valeur du rapport Mo/Mo+Pt à partir de laquelle le pourcentage d'hydrogénolyse multiple semble plus ou moins constant (tableaux II-5 et II-11). La valeur de ce rapport limite Mo/Mo+Pt, proche de 35 % pour la série PMDx est déplacée vers les plus fortes teneurs en molybdène pour les séries PMD*x et PMDRx (environ 50 %).

En ce qui concerne la sélectivité en hydrogénolyse simple, le pourcentage de rupture des liaisons terminales ($\tau_1 + \tau_5 / \tau_H$) semble en général plus élevé pour les solides PMDx que pour les PMD*x de même composition massique.

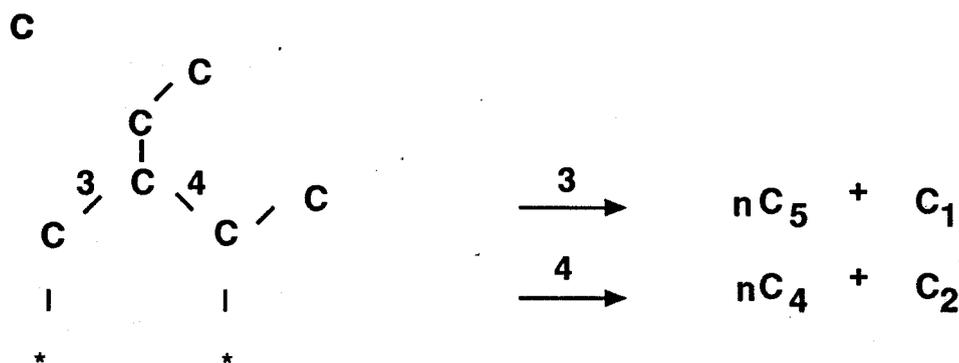
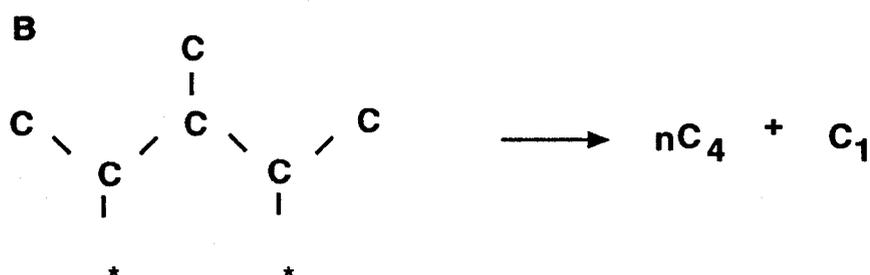
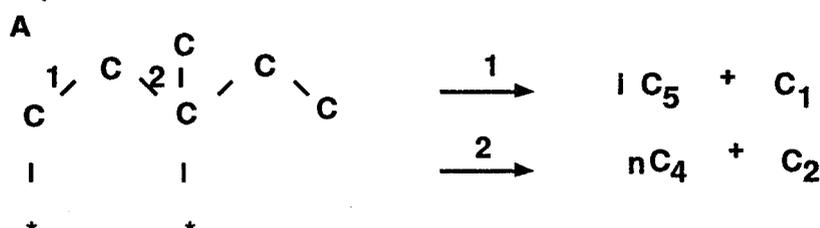
Le rapport iC_5/nC_5 qui chiffre les vitesses relatives d'hydrogénolyse des liaisons C₁-C₁₁ et C₁-C₁₁₁ augmente de façon régulière pour les 2 séries en fonction de la teneur en molybdène (tableaux II-5 et II-11), ce qui montre que l'addition de molybdène modifie notablement la sélectivité de l'hydrogénolyse simple en favorisant la rupture des liaisons C₁-C₁₁ par rapport à celle des liaisons C₁-C₁₁₁. Mais, pour une composition massique donnée, iC_5/nC_5 est généralement plus faible pour PMD*x que pour un PMDx, jusqu'à une valeur du rapport Mo/Mo+Pt de 75%. A partir de cette valeur et au delà les rapports iC_5/nC_5 sont sensiblement les mêmes pour les 2 séries.

Le rapport nC_4/nC_5 donne une indication sur les vitesses relatives d'hydrogénolyse des liaisons C₁-C₁₁₁ et C₁₁-C₁₁₁. Il dépend cependant aussi de l'importance de l'hydrogénolyse multiple et de l'hydrogénolyse secondaire des pentanes formés dans les réactions primaires. Ce rapport augmente faiblement avec la teneur en molybdène, mais compte-tenu d'une part, de

cette évolution peu importante, et d'autre part de l'incertitude expérimentale assez grande sur la détermination de ce rapport, il est impossible de dire si nC_4/nC_5 diffère entre les 2 séries.



Toutes ces différences entre les diverses sélectivités en hydrogénolyse du méthyl-3 pentane sur les catalyseurs des 2 séries PMDx et PMD*x sont de nouveaux arguments en faveur d'un pourcentage superficiel en molybdène plus élevé pour les particules métalliques des catalyseurs PMDx par rapport aux PMD*x et aux PMDRx. D'autre part, si on admet que sur les bimétalliques Pt-Mo, l'hydrogénolyse des alcanes se fait préférentiellement par l'intermédiaire d'espèces 1,3 diadsorbés, comme il semble que ce soit le cas sur les catalyseurs au platine (45), on peut écrire 3 structures différentes pour les intermédiaires réactionnels dans l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane :



La variation du rapport iC_5/nC_5 en fonction de la teneur en molybdène semble montrer que l'intermédiaire A qui comporte l'adsorption d'un atome de carbone tertiaire est de plus en plus favorisé par rapport à l'intermédiaire C au fur et à mesure que le pourcentage relatif en Mo augmente.

Puisque le n butane se forme à la fois à partir des intermédiaires A et B, la diminution relative de l'intermédiaire C qui résulte de l'addition de Mo entraîne une augmentation plus faible du rapport nC_4/nC_5 que du rapport iC_5/nC_5 . De plus, il faut rappeler que le rapport nC_4/nC_5 est perturbé par les réactions d'hydrogénolyse secondaire (des produits primaires) et multiple.

Il est ici impossible de tirer des conclusions sur l'influence de la teneur en molybdène sur la formation des intermédiaires B.

II-3-2-2 Isomérisation et cyclisation

Les rapports VC/VI (tableaux II-3 et II-9) évidemment identiques pour PMD0 et PMD*0 augmentent avec la teneur en Mo pour les catalyseurs des 2 séries, mais leur valeur est systématiquement plus élevée pour les PMD*x que pour les PMDx.

En ce qui concerne la sélectivité en isomérisation, le pourcentage de méthyl-2 pentane dans les produits d'isomérisation est généralement plus élevée pour Pt-Mo préparés par "imprégnations successives" (PMDx) que pour ceux préparés par coimprégnation. Puisque, comme on l'a vu précédemment, l'isomérisation du méthyl-3 pentane s'oriente davantage vers la formation de méthyl-2 pentane quand la proportion de molybdène augmente, cette différence entre les sélectivités en isomérisation des PMDx et des PMD*x, est en très bon accord avec une plus forte teneur en molybdène à la surface des PMDx.

Cette influence de la teneur relative en molybdène sur la sélectivité en isomérisation peut à priori sembler en contradiction avec les conclusions de T. ROMERO qui affirme que isomérisation et cyclisation du méthyl-3 pentane ont lieu via un

même intermédiaire réactionnel adsorbé seulement sur Pt et dont la formation constituerait l'étape cinétiquement limitante du processus isomérisation + cyclisation. Cependant, même si cet intermédiaire se forme dans l'étape lente, c'est son évolution ultérieure dans les étapes suivantes qui va définir la sélectivité de réaction. Par conséquent, si l'environnement du platine a une influence sur ces étapes suivantes qui sont en compétition les unes avec les autres, la composition du catalyseur influera sur la sélectivité de la réaction.

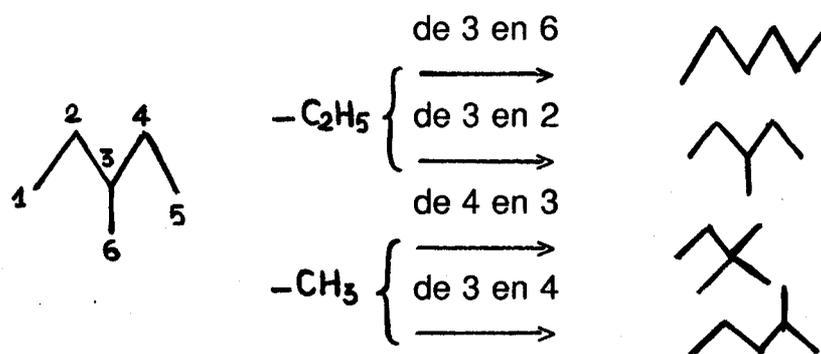
Le mécanisme d'isomérisation des alcanes souvent indiqué dans la littérature (46) fait appel à deux processus :

- le mécanisme de déplacement de liaison où un radical alcoyle se déplace sur le carbone voisin de celui auquel il était primitivement lié.

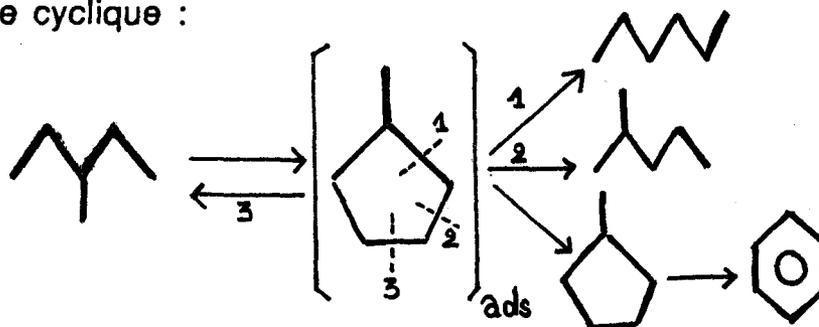
- le mécanisme cyclique dans lequel l'alcane de départ forme un intermédiaire cyclopentanique qui subira ultérieurement une hydrogénéolyse d'une des liaisons C-C du cycle pour donner les produits d'isomérisation et l'alcane de départ.

Dans le cas du méthyl-3 pentane, nous avons :

1. Déplacement de liaison :



2. Mécanisme cyclique :



Il est donc possible que l'hexane et le méthyl-2 pentane se forment selon les 2 mécanismes. Cependant les faibles teneurs en diméthyl-2,2 butane dans les produits d'isomérisation semblent montrer que le mécanisme par déplacement de liaison est peu important.

Si on considère le mécanisme cyclique, on voit que la formation d'hexane à partir de l'intermédiaire méthylcyclopentanique adsorbé va nécessiter la rupture d'une liaison comportant un atome de carbone tertiaire. On a vu, à propos de la sélectivité en hydrogénolyse que l'addition de molybdène diminue l'hydrogénolyse de ce type de liaison. Dans ces conditions, il est logique que l'isomérisation du méthyl-3 pentane s'oriente davantage vers la formation de méthyl-2 pentane lors de l'addition de molybdène.

Les rapports τ_{MCP}/τ_B sont trop imprécis à cause de la faible proportion des produits de cyclisation pour que l'on puisse comparer leurs valeurs pour les deux séries.

CONCLUSION

Tous les résultats reportés dans ce chapitre et le chapitre précédent semblent montrer que si on prépare une série de catalyseurs Pt-Mo déposés sur silice en mettant d'abord le support en contact avec la solution d'acide chloroplatinique avant d'introduire la solution d'heptamolybdate d'ammonium, les solides (PMDx) qui en résultent, même après réduction par l'hydrogène à 500°C, ont leur surface enrichie en molybdène par rapport aux catalyseurs (PMD*x) préparés classiquement par coimprégnation du support par un mélange de solutions d'acide chloroplatinique et d'heptamolybdate d'ammonium. Cependant, les différences apportées par les 2 modes de préparation sont faibles et on

observe qualitativement les mêmes variations des propriétés catalytiques dans les réactions entre le méthyl-3 pentane et l'hydrogène en fonction de la composition des catalyseurs.

L'activité globale des bimétalliques est en général plus faible que la somme des contributions du platine et du molybdène. Ceci est vrai également pour la somme des vitesses d'isomérisation et de cyclisation. Donc, si comme l'ont admis ROMERO et Coll, ces 2 réactions se font par un intermédiaire commun adsorbé sur le Pt seul dans une étape cinétiquement limitante, dans tous nos catalyseurs la surface des particules métalliques est enrichie en molybdène par rapport à la composition globale, mais davantage pour les PMDx (imprégnations successives) que pour les PMD*x (coimprégnation). La vitesse de l'hydrogénolyse passe par un maximum, en bon accord avec le fait que cette réaction a sans doute lieu sur un site mixte composé d'atomes de platine et de molybdène.

En ce qui concerne les sélectivités, l'addition de molybdène semble favoriser la cyclisation par rapport à l'isomérisation, la formation de méthyl-2 pentane par rapport à celle de l'hexane en isomérisation, et l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane en isopentane plutôt qu'en n pentane. Ces phénomènes ne pourraient être le résultat de l'inhibition de l'hydrogénolyse de liaisons C-C comportant un atome de carbone tertiaire en présence de molybdène.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA PRESENCE D'HYDROCARBURE AROMATIQUE SUR LES PROPRIETES DES Pt-Mo/SiO₂

CHAPITRE III :

INFLUENCE DE LA PRESENCE D'HYDROCARBURE AROMATIQUE SUR LES PROPRIETES DES Pt-Mo/SiO₂

	Pages
III-1 Mise en évidence de la variation de la composition superficielle par E.S.C.A.	104
III-1-1 Série PMDx	104
III-1-2 Série PMD*x	107
III-2 Influence du prétraitement des catalyseurs sur la sélectivité des réactions du méthyl-3 pentane avec l'hydrogène.	107
III-2-1 Influence de la température de réaction	109
III-2-2 Influence de la présence du benzène	125
CONCLUSION	1 2 7

Certains résultats obtenus par T. ROMERO (28) sur la déshydrogénation du cyclohexane et les réactions entre l'hexane ou le méthyl-3 pentane et l'hydrogène semblaient indiquer qu'en présence d'hydrocarbures aromatiques à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$) l'enrichissement superficiel en molybdène observé après la réduction des catalyseurs par l'hydrogène diminuerait ou même disparaîtrait.

Ainsi, dans ce chapitre, nous avons tenté de mettre en évidence l'influence de la présence d'hydrocarbures aromatiques sur les propriétés des Pt-Mo/SiO₂ en utilisant d'une part l'analyse E.S.C.A et d'autre part, le test catalytique méthyl-3 pentane-hydrogène. Les modes opératoires seront décrits ci dessous.

III-1 Mise en évidence de la variation de la composition superficielle par E.S.C.A

Cette technique permettant d'analyser la composition de couches de quelques molécules d'épaisseur nous a paru susceptible de déceler une éventuelle modification de la composition en surface après mise en contact du catalyseur avec un hydrocarbure aromatique, en l'occurrence le benzène.

III-1-1 Série PMDx

Nos échantillons de catalyseurs, PMD25, PMD50 et PMD75 ont subi, dans un réacteur relié au spectrophotomètre par l'intermédiaire d'une boîte à gants, des traitements en trois étapes :

- une réduction "in situ" sous flux d'hydrogène à 500°C ,
- passage "in situ" à 400°C d'un courant de H₂ saturé de benzène à température ambiante par barbotage du benzène, pendant une heure,
- enfin, passage de l'hydrogène à 400°C (1 heure).

Après chacune de ces étapes, les échantillons ont été analysés par E.S.C.A.

Les résultats consignés dans le tableau III-1 montrent l'influence du prétraitement du catalyseur sur sa composition superficielle. En effet, après traitement à 400°C sous H₂ et en présence de benzène, le rapport nMo/nPt calculé d'après les intensités des photopics du Pt4f et Mo3d diminue sensiblement et systématiquement. Par ailleurs on note que le rapport IPt4f/ISi2p relié directement à la fraction de platine accessible Pts/Pt_{total} augmente légèrement de manière systématique après adsorption du benzène : IPt4f/ISi2p passe de 5,8 . 10⁻² pour PMD25 à 6,1 . 10⁻², de 2,4 . 10⁻² à 5 . 10⁻² pour PMD50 et de 0,37 . 10⁻² à 0,63 . 10⁻² pour PMD 75.

Ces résultats semblent montrer que l'hypothèse d'une diminution de l'enrichissement superficiel en Mo, après contact de catalyseurs Pt-Mo avec le benzène est tout à fait vérifiée.

Il faut remarquer d'autre part que la profondeur d'analyse E.S.C.A est de plusieurs couches monomoléculaires (30 à 50Å) ; une modification importante de la couche superficielle, donc de Pts/Pt_{total}, se traduira par conséquent par un changement plus modeste dans la composition moyenne de la couche analysée par E.S.C.A Il est donc possible que la faible augmentation du rapport IPt/ISi traduise un accroissement plus important de Pts/Pt total.

Après traitement sous H₂ en présence de benzène, nous avons retraité les catalyseurs "in situ" sous H₂ à 400°C. Les résultats du tableau III-1 montrent qu'un tel traitement fait croître légèrement le rapport nMo/nPt, ce qui semblerait indiquer que l'effet du benzène de diminution de l'enrichissement superficiel en Mo est partiellement réversible.

Nous avons également déterminé le rapport IMo/ISi relié directement au rapport atomique nMos/nMototal, l'effet du prétraitement n'est pas très net. Cependant, pour le PMD25, catalyseur "pauvre" en molybdène, après traitement sous H₂ en présence de benzène, on observe une légère diminution du rapport IMo/ISi (de 1,65 . 10⁻² à 1,35 . 10⁻²). Par contre, pour les catalyseurs "riches" en molybdène, cette diminution n'est pas observée, cet effet pourrait être dû à l'abondance du molybdène en surface, probablement sans interaction avec le platine.

Tableau III-1

		CATALYSEURS			
		PMD25	PMD50	PMD75	
		nMo/nPt (théorique)	0.32	0.96	2.6
P R E T R A I T E M E N T S	H ₂ à 500°C	IPt/ISi	5.80 10 ⁻²	2.40 10 ⁻²	0.37 10 ⁻²
		IMo/ISi	1.65 10 ⁻²	3.40 10 ⁻²	3.30 10 ⁻²
		IMo/IPt	0.29	1.40	9.0
		nMo/nPt (ESCA)	0.55	2.7	17.5
	H ₂ + Benzène à 400°C	IPt/ISi	6.10 10 ⁻²	5.00 10 ⁻²	0.63 10 ⁻²
		IMo/ISi	1.35 10 ⁻²	3.65 10 ⁻²	4.70 10 ⁻²
		IMo/IPt	0.22	0.73	7.4
		nMo/nPt (ESCA)	0.43	1.4	14.4
	H ₂ à 400°C	IPt/ISi	6.09 10 ⁻²	4.30 10 ⁻²	0.56 10 ⁻²
		IMo/ISi	1.50 10 ⁻²	3.55 10 ⁻²	4.64 10 ⁻²
		IMo/IPt	0.25	0.83	8.26
		nMo/nPt (ESCA)	0.48	1.62	16.1

Tableau récapitulatif des résultats ESCA
pour les PMDx.

surface, probablement sans interaction avec le platine.

III-1-2 Série PMD*x

Nous avons également étudié les catalyseurs de la série PMD*x, PMD*25, PMD*75 et PMD*50 afin de vérifier leur comportement après leur contact avec le benzène. Les résultats sont récapitulés dans le tableau III-2

Des observations qualitativement identiques sont relevées pour les 2 séries de catalyseurs. Mais les variations des rapports atomiques sont moins importantes qu'avec les PMDx, ce qui est en bon accord avec les résultats reportés dans les chapitres I et II qui tendaient à montrer que l'enrichissement superficiel en molybdène des particules métalliques était plus important pour les catalyseurs de la série PMDx.

L'hypothèse de diminution de l'enrichissement superficiel en molybdène en présence d'hydrocarbures aromatiques semble donc confirmée.

III-2 Influence du prétraitement des catalyseurs sur la sélectivité des réactions du méthyl-3 pentane avec l'hydrogène

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, l'introduction du molybdène modifie d'une façon très nette la sélectivité dans les réactions entre le méthyl-3 pentane et l'hydrogène. Nous avons donc pensé mettre à profit ces variations pour déceler une éventuelle augmentation de la fraction de Pt en surface après mise en contact des catalyseurs bimétalliques avec le benzène.

Le reforming du méthyl-3 pentane, conduit à la formation de benzène à une teneur d'autant plus importante que la température de réaction est plus élevée : de l'ordre de 0,1 % et 1 % respectivement à 350 et 400°C, il est très faible à 300°C.

Nous avons donc opéré de la façon suivante : réaction du méthyl-3 pentane et de l'hydrogène à 300°C, puis à 350°C et à 400°C et retour à 300°C et finalement à 350°C. Si la teneur en molybdène de la surface des particules métalliques a diminuée à 400°C par rapport à 300°C ou à 350°C après que les catalyseurs

Tableau III-2

		CATALYSEURS			
		PMD*25	PMD*50	PMD*75	
		nMo/nPt (théorique)	0.36	1.21	3.25
P R E T R A I T E M E N T S	H2 à 500°C	IPt/ISi	4.0 10-2	2.3 10-2	0.69 10-2
		IMo/ISi	1.2 10-2	2.7 10-2	2.4 10-2
		IMo/IPt	0.31	1.17	3.44
		nMo/nPt (ESCA)	0.6	2.27	6.68
	H2 + Benzène à 400°C	IPt/ISi	4.3 10-2	2.2 10-2	0.76 10-2
		IMo/ISi	1.2 10-2	2.3 10-2	2.35 10-2
		IMo/IPt	0.28	1.05	3.10
		nMo/nPt (ESCA)	0.54	2.03	6.02
	H2 à 400°C	IPt/ISi	4.0 10-2	2.3 10-2	0.88 10-2
		IMo/ISi	1.2 10-2	2.4 10-2	2.69 10-2
		IMo/IPt	0.3	1.04	3.06
		nMo/nPt (ESCA)	0.58	2.03	5.94

Tableau récapitulatif des résultats ESCA
pour les PMD*x.

aient été mis au contact d'une plus forte teneur en benzène dans la phase gaz, la sélectivité à une même température de réaction doit être différente avant et après le palier à 400°C.

Nous avons pu également, dans ces expériences, mettre en évidence l'influence de la température de réaction sur les sélectivités de réaction.

III-2-1 Influence de la température de réaction

Les différentes sélectivités pour les réactions menées à 300, 350 et 400°C dans les opérations en créneaux à température croissante sont reportées dans les tableaux III-3 à III-1. A 300°C, l'importance de l'hydrogénolyse (rapports VH/V) est beaucoup plus grande qu'à 350°C ou à 400°C, elle diminue lorsque la température augmente. L'énergie d'activation de l'hydrogénolyse est donc inférieure à celle des autres réactions. Au contraire, la déshydrocyclisation augmente nettement avec la température (tableaux III-3 à III-8).

Pour ce qui concerne la sélectivité en hydrogénolyse, l'hydrogénolyse multiple, très faible à 300°C (nulle pour PMD0) augmente de façon notable avec la température (rapports C₁/C₅, Tableaux III-6 et III-8), tandis que le rapport $(\tau_1 + \tau_5) / \tau_6$, qui représente le pourcentage d'hydrogénolyse en bout de chaîne décroît. Par contre, le rapport iC₅/nC₅, important à 300°C diminue progressivement avec l'accroissement de la température. Les valeurs du rapport iC₅/nC₅, déterminées à 3 températures, nous ont permis d'estimer, malgré la grande imprécision de la mesure, la différence d'énergie d'activation entre la formation du n-pentane et celle de l'isopentane. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

Tableau III-3

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	TG	VH/VI	VI/V	VC/V	VC/VI
PMD0	0	11.6	0.27	0.67	0.06	0.09
PMD12.5	13.0	8.4	0.51	0.40	0.09	0.23
PMD25	24.5	7.5	0.70	0.21	0.08	0.38
PMD37.5	36.7	10.2	0.76	0.18	0.06	0.33
PMD50	49.1	6.6	0.72	0.23	0.06	0.26
PMD62.5	58.3	6.3	0.44	0.49	0.07	0.14
PMD75	72.5	0.72	0.08	0.86	0.06	0.07

**Sélectivités dans les réactions du méthyl-3 pentane sur PMDx.
T1=300°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.**

Tableau III-4

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	TTG	VH/VI	VI/V	VC/V	VC/VI
PMD0	0	33.4	0.24	0.65	0.11	0.17
PMD12.5	13.0	37.9	0.27	0.62	0.11	0.18
PMD25	24.5	25	0.41	0.45	0.13	0.29
PMD37.5	36.7	33.1	0.61	0.29	0.10	0.34
PMD50	49.1	19.1	0.56	0.31	0.11	0.35
PMD62.5	58.3	27.3	0.30	0.58	0.12	0.21
PMD75	72.5	2.1	0.12	0.66	0.21	0.32

**Sélectivités dans les réactions du méthyl-3 pentane sur PMDx.
T2=350°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.**

Tableau III-5

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	TTG	VH/VI	VI/V	VC/V	VC/VI
PMD0	0	47.6	0.24	0.47	0.28	0.60
PMD12.5	13.0	48.6	0.19	0.46	0.31	0.67
PMD25	24.5	36.8	0.23	0.41	0.30	0.73
PMD37.5	36.7	44	0.35	0.35	0.27	0.77
PMD50	49.1	22.9	0.35	0.29	0.31	1.07
PMD62.5	58.3	28.1	0.24	0.47	0.23	0.49
PMD75	72.5	7.6	0.24	0.30	0.21	0.70

**Sélectivités dans les réactions du méthyl-3 pentane sur PMDx.
T3=400°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.**

Tableau III-6

Catalyseurs	C1/C5	$\tau_1 + \tau_5 / \tau_H$	iC5/nC5	$\tau_2 + \tau_4 / \tau_H$
PMD0	0.99	0.64	3.0	0.31
PMD12.5	1.04	0.79	9.3	0.20
PMD25	1.08	0.79	12.6	0.18
PMD37.5	1.15	0.80	16.3	0.17
PMD50	1.1	0.81	19.2	0.16
PMD62.5	1.2	0.80	15.9	0.17
PMD75	1.34	0.71	-	0.24

Sélectivités dans l'hydrogénolyse de méthyl-3 pentane sur PMDx.
 $T_1=300^\circ\text{C}$; $p_{H_2}/p_{M_3P}=9$.

Tableau III-7

Catalyseurs	C1/C5	$\tau_1 + \tau_5 / \tau_H$	iC5/nC5	$\tau_2 + \tau_4 / \tau_H$
PMD0	1.04	0.56	1.4	0.35
PMD12.5	1.1	0.64	2.6	0.30
PMD25	1.2	0.67	4.6	0.28
PMD37.5	1.37	0.68	6.8	0.26
PMD50	1.38	0.69	10.0	0.24
PMD62.5	1.33	0.68	8.4	0.26
PMD75	1.4	0.64	7.8	0.30

Sélectivités dans l'hydrogénolyse de méthyl-3 pentane sur PMDx.
 $T_2=350^\circ\text{C}$; $p_{H_2}/p_{M3P}=9$.

Tableau III-8

Catalyseurs	C1/C5	$\tau_1 + \tau_5 / \tau_H$	iC5/nC5	$\tau_2 + \tau_4 / \tau_H$
PMD0	1.27	0.51	1.1	0.40
PMD12.5	1.3	0.57	1.3	0.36
PMD25	1.3	0.61	2.1	0.33
PMD37.5	1.57	0.63	3.0	0.30
PMD50	1.65	0.62	4.3	0.29
PMD62.5	1.3	0.60	4.1	0.32
PMD75	1.8	0.47	3.8	0.44

Sélectivités dans l'hydrogénolyse de méthyl-3 pentane sur PMDx.
 $T_3=400^\circ\text{C}$; $p_{H_2}/p_{M_3P}=9$.

%Mo/Mo+Pt	$E_{nC5} - E_{iC5}$ kcal/mol
0	7,5
12,5	15
25	13,8
37	13
50	12,4
62,5	10,2
75	12,1

On voit donc que la différence d'énergie d'activation est nettement plus élevée pour tous les Pt-Mo que pour le Pt seul, ce qui est en bon accord avec l'observation reportée dans le chapitre II sur l'inhibition de la rupture de liaison C_I-C_{III} par le molybdène. Il faut quand même remarquer que, par suite de la modification de la composition superficielle induite par la présence de benzène, cette différence d'énergie d'activation n'est pas exactement celle des processus de rupture des liaisons C_I-C_{III} et C_I-C_{II}.

D'une façon générale, on observe une diminution de la sélectivité en hydrogénolyse quand la température augmente. Il en est de même pour l'isomérisation (rapport τ_{M2P}/τ_I un peu plus faible à température élevée tableaux III-9 à III-11). La proportion de benzène dans les produits augmente notablement avec la température (rapport τ_{MCP}/τ_B).

Enfin, il est intéressant de remarquer pour le palier à 350°C réalisé après le test à 300°C (tableaux III-4, 7 et 10), les sélectivités sont tout à fait analogues à celles reportées dans le chapitre II (tableaux II-3 et II-5,6), exception faite pour le rapport $iC5/nC5$ qui est ici légèrement inférieur aux valeurs reportées dans le second chapitre (tableau II-5). Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Tableau III-9

Catalyseurs	$\tau_{\text{DMB}}/\tau_{\text{I}}$	Isomérisation $\tau_{\text{M2P}}/\tau_{\text{I}}$	$\tau_{\text{H}}/\tau_{\text{I}}$	Cyclisation $\tau_{\text{MCP}}/\tau_{\text{B}}$
PMD0	0.01	0.68	0.31	25.0
PMD12.5	0.02	0.60	0.38	52
PMD25	0.05	0.69	0.260	-
PMD37.5	0.05	0.65	0.30	25.5
PMD50	0.04	0.89	0.07	-
PMD62.5	0.01	0.89	0.10	-
PMD75	0.0	-	-	-

Sélectivités dans l'isomérisation et la déshydrocyclisation
du méthyl-3 pentane sur PMDx.
T1=300°C

Tableau III-10

Catalyseurs	$\gamma_{\text{DMB}/\text{I}}$	Isomérisation $\gamma_{\text{M2P}/\text{I}}$	$\gamma_{\text{H}/\text{I}}$	Cyclisation $\gamma_{\text{MCP}/\text{B}}$
PMD0	0.01	0.62	0.37	2.5
PMD12.5	0.01	0.58	0.40	5.1
PMD25	0.03	0.61	0.36	12.5
PMD37.5	0.04	0.64	0.32	7.9
PMD50	0.03	0.76	0.21	14.2
PMD62.5	0.01	0.86	0.12	23.0
PMD75	0.0	0.98	0.02	-

Sélectivités dans l'isomérisation et la déshydrocyclisation
du méthyl-3 pentane sur PMDx.
T2=350°C

Tableau III-11

Catalyseurs	γ DMB/l	Isomérisation α M2P/l	α H/l	Cyclisation α MCP/B
PMD0	0.02	0.58	0.40	1.5
PMD12.5	0.02	0.56	0.41	2.4
PMD25	0.03	0.58	0.39	4.5
PMD37.5	0.03	0.58	0.38	3.8
PMD50	0.04	0.66	0.30	4.9
PMD62.5	0.02	0.81	0.17	8.0
PMD75	0.01	0.92	0.07	14.6

Sélectivités dans l'isomérisation et la déshydrocyclisation
du méthyl-3 pentane sur PMDx.
T₃=400°C

Tableau III-12

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	TTG	VH/VI	VI/V	VC/V	VC/VI
PMD0	0	1.3	0.28	0.32	0.40	1.25
PMD12.5	13.0	0.8	0.32	0.21	0.40	1.9
PMD25	24.5	2	0.47	0.31	0.15	0.48
PMD37.5	36.7	1.8	0.57	0.16	0.19	1.2
PMD50	49.1	1.8	0.72	0.23	0.06	0.08
PMD62.5	58.3	0.6	0.58	0.39	0.03	0.08
PMD75	72.5	0.7	0.0	0.93	0.07	0.08

Sélectivités dans les réactions du méthyl-3 pentane sur PMDx.

T4=300°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.

Après contact des solides avec le benzène (test à 400°C)

Tableau III-13

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	TTG	VH/VI	VI/V	VC/V	VC/VI
PMD0	0	11.5	0.20	0.55	0.24	0.45
PMD12.5	13.0	18.7	0.19	0.45	0.31	0.67
PMD25	24.5	17.5	0.27	0.37	0.31	0.84
PMD37.5	36.7	22	0.36	0.32	0.28	0.88
PMD50	49.1	11.8	0.45	0.30	0.23	0.77
PMD62.5	58.3	2.4	0.39	0.38	0.19	0.50
PMD75	72.5	1.5	0.11	0.56	0.30	0.54

**Sélectivités dans les réactions du méthyl-3 pentane sur PMDx.
 T5=350°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.
 Après contact des solides avec le benzène (test à 400°C)**

Tableau III-14

Catalyseurs	C1/C5	$\tau 1 + \tau 5 / \tau H$	iC5/nC5	$\tau 2 + \tau 4 / \tau H$
PMD0	1.08	0.60	3.7	0.41
PMD12.5	1.1	0.68	4.8	0.31
PMD25	1.2	0.38	5.9	0.15
PMD37.5	1.13	0.79	9.0	0.19
PMD50	1.08	0.79	7.1	0.18
PMD62.5	1.15	0.74	7.1	0.23
PMD75	-	-	-	-

Sélectivités dans l'hydrogénolyse de méthyl-3 pentane sur PMDx.

T4=300°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.

Après contact des solides avec le benzène (test à 400°C)

Tableau III-15

Catalyseurs	C1/C5	$\gamma_1 + \gamma_5 / \gamma_H$	iC5/nC5	$\gamma_2 + \gamma_4 / \gamma_H$
PMD0	1.13	0.56	2.1	0.40
PMD12.5	1.1	0.62	3.0	0.36
PMD25	1.1	0.63	4.3	0.30
PMD37.5	1.25	0.71	5.9	0.25
PMD50	1.2	0.69	6.9	0.26
PMD62.5	1.25	0.68	5.9	0.27
PMD75	1.5	0.54	4.2	0.39

Sélectivités dans l'hydrogénolyse de méthyl-3 pentane sur PMDx.

T5=350°C; p_{H2}/p_{M3P}=9.

Après contact des solides avec le benzène (test à 400°C)

Tableau III-16

Catalyseurs	$\tau_{\text{DMB}}/\tau_{\text{I}}$	Isomérisation $\tau_{\text{M2P}}/\tau_{\text{I}}$	$\tau_{\text{H}}/\tau_{\text{I}}$	Cyclisation $\tau_{\text{MCP}}/\tau_{\text{B}}$
PMD0	0.01	0.58	0.41	7.9
PMD12.5	0.02	0.55	0.43	13.4
PMD25	0.02	0.59	0.39	32.9
PMD37.5	0.03	0.56	0.41	22.6
PMD50	0.03	0.82	0.15	22.5
PMD62.5	0.02	0.95	0.03	21.3
PMD75	-	-	-	-

Sélectivités dans l'isomérisation et la déshydrocyclisation
du méthyl-3 pentane sur PMDx.

T5=350°C

Après contact des solides avec le benzène (test à 400°C).

III-2-2 Influence de la présence du benzène

Pour le test réalisé à 300°C après celui à 400°C, donc après mise en contact avec une teneur en benzène dans les hydrocarbures de l'ordre du pourcent, les taux de conversion sont très faibles, ce qui montre qu'une partie importante de la surface active est recouverte de résidus carbonés. Les sélectivités seront donc très imprécises.

On observe que pour le PMD0, le rapport VH/V est le même qu'avant le palier à 400°C (tableau III-3 et III-12). Par contre, le rapport VC/VI est beaucoup plus important. L'évolution de l'intermédiaire commun aux réactions d'isomérisation et de cyclisation est donc vraisemblablement influencée par la présence de résidus hydrocarbonés.

La sélectivité en hydrogénolyse est la même avant et après le palier à 400°C. A 350°C (tableaux III-4 et III-13), on observe les mêmes phénomènes qu'à 300°C mais légèrement atténués. Il faut remarquer également que les taux de conversion sont nettement plus élevés qu'à 300°C (différence beaucoup moins importante à 350°C qu'à 300°C pour les paliers avant et après 400°C) ce qui montre qu'une partie des résidus carbonés a été éliminée à 350°C par l'hydrogène.

Pour les Pt-Mo à 350°C, le maximum du rapport VH/V est déplacé du PMD37,5 vers le PMD50 après le palier à 400°C, indice probable d'une diminution de la teneur en molybdène de la surface des particules métalliques.

Comme pour le PMD0, les rapports VC/V et VC/VI sont supérieurs après le palier à 400°C. Les sélectivités en isomérisation sont sensiblement les mêmes.

En hydrogénolyse, le rapport $(\tau_1 + \tau_5)/\tau_H$ varie peu, par contre le rapport iC_5/nC_5 est très fortement modifié par le test catalytique à 400 °C comme le montre le tableau (III-17) dans lequel nous avons rassemblé les valeurs des rapports iC_5/nC_5 pour les catalyseurs PMDx à 300°C et à 350°C avant et après le palier à 400°C.

Tableau III-17

Catalyseurs	iC5/nC5			
	Avant M3P à 400°C		Après M3P à 400°C	
	300°C	350°C	300°C	350°C
PMD0	3.8	2.0	3.8	2.0
PMD12.5	9.3	2.6	4.8	3.0
PMD25	12.6	4.6	5.9	4.3
PMD37.5	16.3	6.8	9.0	5.9
PMD50	12.2	10.0	7.1	6.9
PMD62.5	15.9	8.4	7.1	5.9
PMD75	-	7.8	-	4.2

Variation du rapport iC5/nC5 dans les réactions entre le M3P et l'hydrogène sur PMDx après et avant traitements à 400°C.

On a vu que pour le catalyseur au platine PMD0, le rapport $iC5/nC5$ ne change pas après que celui ci ait été soumis à l'influence du benzène. Au contraire, pour tous les catalyseurs bimétalliques, le rapport $iC5/nC5$ diminue après que le catalyseur ait été utilisé à $400^{\circ}C$ dans le reforming du méthyl-3 pentane, c'est-à-dire qu'il ait été mis au contact avec une pression partielle d'environ 1 torr de benzène (environ 100 Pa).

Cette diminution serait en adéquation avec une diminution de la teneur superficielle en molybdène des particules métalliques.

Conclusion

A la fois la spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (E.S.C.A) et les variations de sélectivité dans les réactions méthyl-3 pentane-hydrogène, mettent en évidence une modification de la composition superficielle des particules métalliques, par une diminution de la proportion en molybdène, induite par la présence d'hydrocarbures aromatiques. Cette modification est vraisemblablement reliée à la forte adsorption des aromatiques sur le platine qui pourrait, soit extraire le platine de l'intérieur des particules métalliques (Pt-Mo), soit chasser les espèces Mo^{+x} de la surface des particules métalliques. Il est possible que ces phénomènes se produisent tous deux simultanément. Cependant, les résultats de T. ROMERO ayant montré que l'effet de synergie en hydrogénolyse dans les Pt-Mo n'est pas reliée à la teneur en Mo réduit à l'état métallique -tout au moins directement- tandis qu'une étude des espèces Mo^{+5} par RPE menée par A. LATEF (39) a mis en évidence le rôle de celles-ci sur l'activité en hydrogénolyse, nous pencherions pour la seconde interprétation d'une migration des espèces Mo^{+x} .

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENOLYSE DU BUTANE

CHAPITRE IV :

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENOLYSE DU BUTANE		Pages
IV-1	Influence de la composition des catalyseurs sur leur activité et leur sélectivité en hydrogénolyse du butane	128
IV-1-a	Activités	128
IV-1-b	Sélectivités	133
IV-2	Détermination des ordres de réaction	137
IV-2-1	Influence de la pression d'hydrogène	138
IV-2-2	Influence de la pression d'hydrocarbure	145
IV-3	Application des hypothèses de CIMINO BOUDART et TAYLOR à la cinétique de l'hydrogénolyse du butane	151
IV-3-1	Schéma cinétique et expression de vitesse	151
	a - Hypothèses	151
	b - Expression de vitesse	152
IV-3-2	Détermination graphique des constantes cinétiques	155
IV-3-3	Evaluation des constantes du modèle cinétique par optimisation	160
	1 - Méthode de HOOKE et JEEVES	160
	2 - Evaluation des constantes k , λ , a par optimisation selon la méthode de MARQUARDT	167
CONCLUSION		176
CONCLUSION GENERALE		178
BIBLIOGRAPHIE		181

Dans cette partie, nous avons entrepris une étude cinétique sur les PMDx, en choisissant la réaction de l'hydrogénolyse du butane comme réaction modèle. L'étude a été réalisée à température constante : 300°C et à pression atmosphérique avec un rapport PH₂/PC₄ égal à 9.

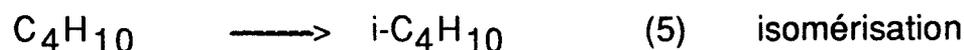
IV-1 Influence de la composition des catalyseurs sur leur activité et leur sélectivité en hydrogénolyse du butane

L'hydrogénolyse du butane a été réalisée dans un montage à flux continu, à 300°C avec respectivement des pressions de butane et d'hydrogène de 0,1 et 0,9 atm .

IV-1-a Activités

La réaction entre le butane et l'hydrogène donne des produits d'hydrogénolyse : méthane, éthane et propane, et l'isobutane comme produit d'isomérisation.

On la schématise de la façon suivante :



Les réactions (1) et (2) résultent d'une hydrogénolyse simple, c'est-à-dire coupure d'une seule liaison carbone-carbone pendant le séjour de la molécule de butane dans le catalyseur :

- la réaction (1) correspond à la coupure en bout de chaîne.
- la réaction (2) correspond à la coupure de la liaison médiane.

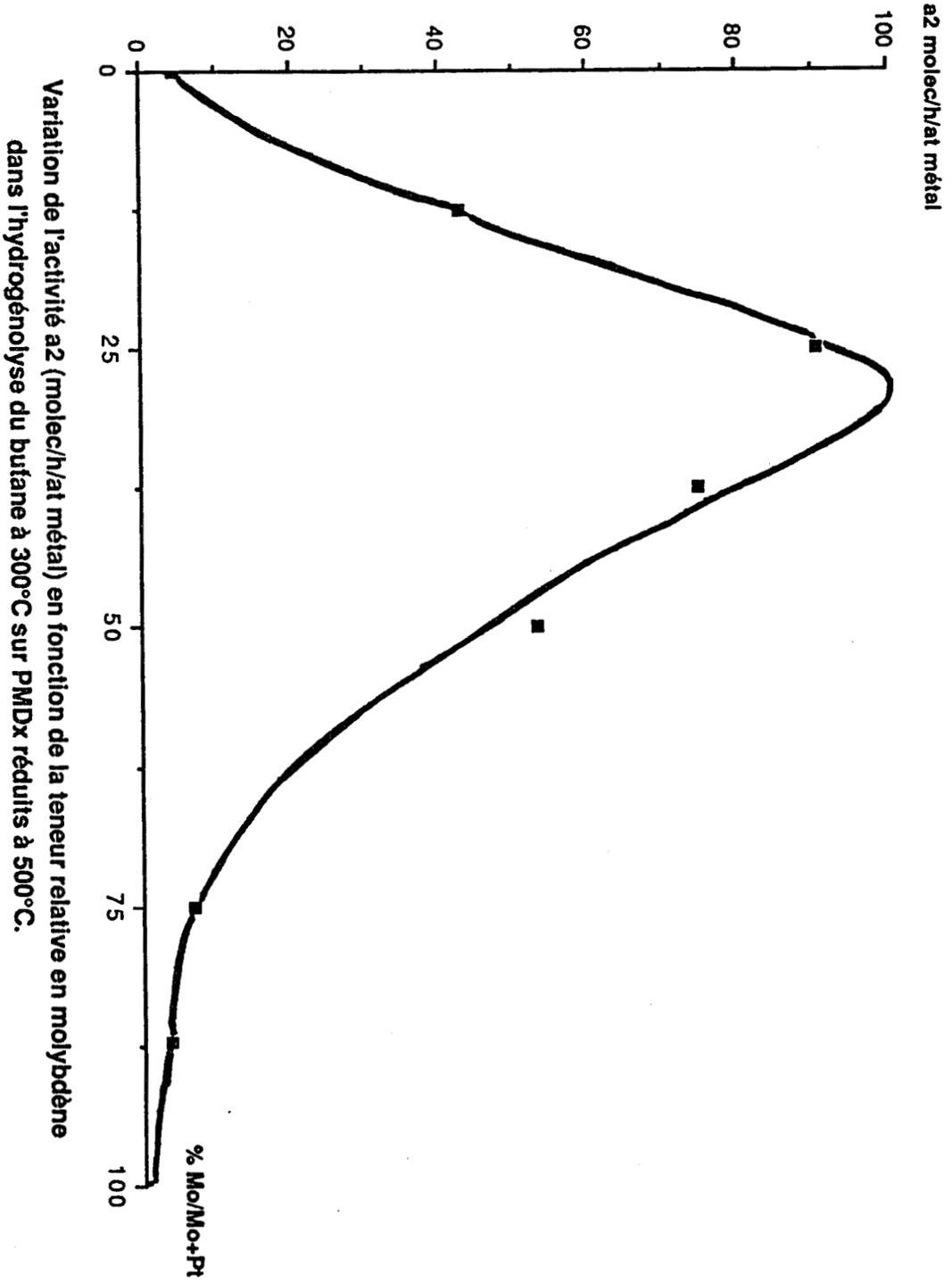
Tableau IV-1

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	Vitesses			
		a1.10+3 mol/h/g cata	a2 molec/h/at métal	a3 molec/h/Hads	a4 molec/h/at Pt
PMD0	0	0,57	4,4	6,4	4,4
		0,62	4,8	7	4,8
PMD12.5	13.0	4,87	34,9	62,7	40,1
		5,97	42,8	76,8	49,2
PMD25	24.5	12,7	90,5	413,2	119,8
		11	78,3	357,6	103,7
PMD37.5	36.7	8,62	61,9	489,2	97,8
		10,4	74,7	590,2	118
PMD50	49.1	7,81	53,2	583	104,4
PMD75	72,5	0,97	6,7	486	24,3
PMD87.5	80,5	0,62	3,7	473	19
PMD100	100	0	0	/	/

Activités globales pour la transformation du butane
et de l'hydrogène en produits .

T=300°C; PH₂=0.9 atm ; PC₄=0.1 atm

figure IV-1



Variation de l'activité a_2 (molec/h/at métal) en fonction de la teneur relative en molybdène dans l'hydrogénolyse du butane à 300°C sur PMDX réduits à 500°C.

Les réactions (3) et (4) résultent d'une hydrogénolyse multiple, par coupure de plusieurs liaisons carbone-carbone pendant le séjour de l'hydrocarbure.

La réaction (5) correspond à l'isomérisation du butane en isobutane.

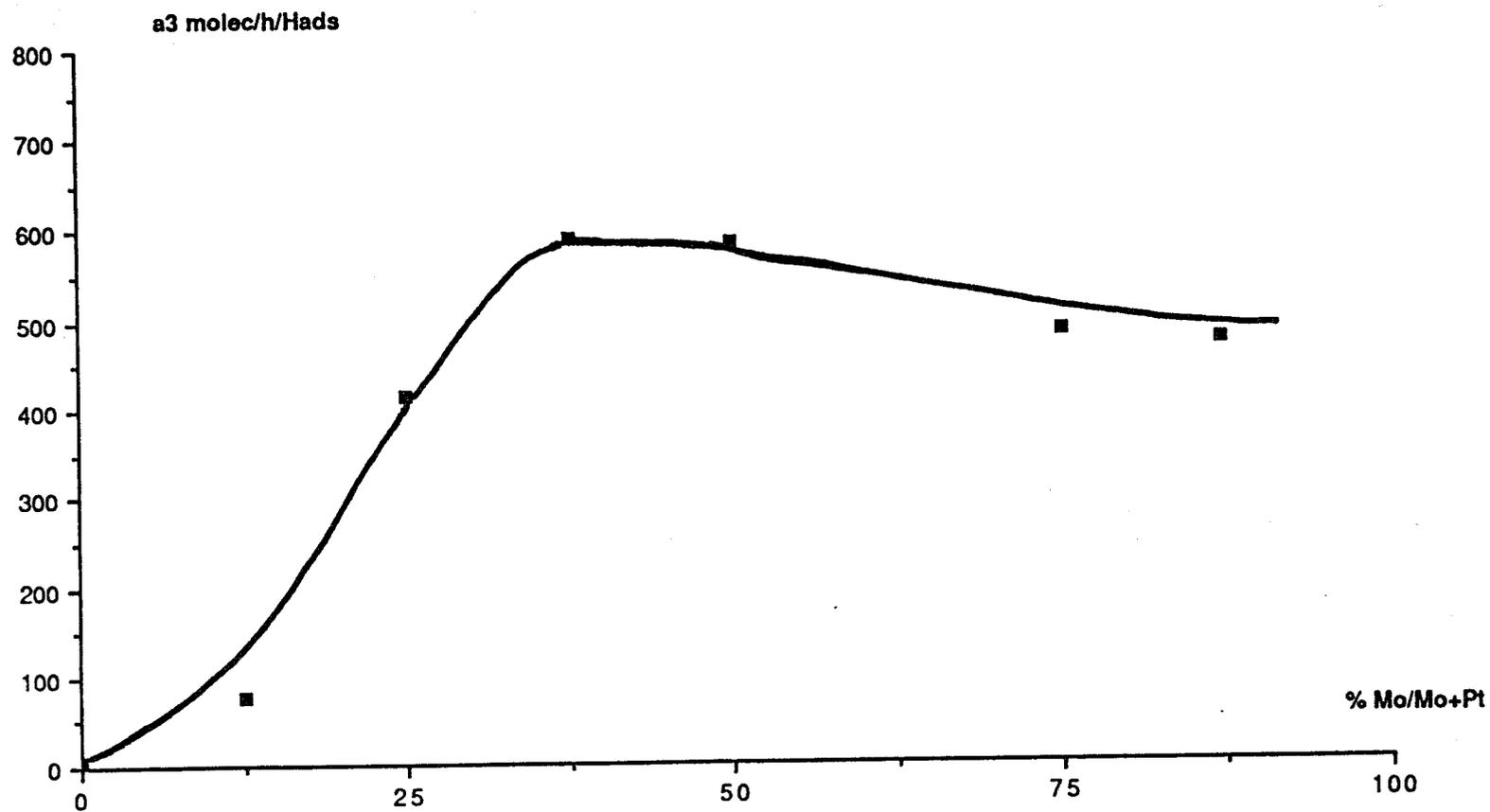
Nous avons reporté les activités globales dans le tableau (IV-1).

Nous avons représenté sur la figure (IV-1) la variation de l'activité a_2 exprimée en molécules de butane transformées par heure et par atome de métal en fonction de la teneur relative en molybdène (%Mo/Mo+Pt). La figure met en évidence un effet de synergie avec un maximum d'activité qui se situe entre 25 et 35% en molybdène. Il faut noter que l'activité en hydrogénolyse du butane est toujours supérieure à la somme des activités du platine et du molybdène présents dans le catalyseur. Le rapport de la valeur maximale d'activité à celle du platine, d'environ 22, illustre l'importance du phénomène de synergie dans l'hydrogénolyse du butane. Ces résultats rejoignent ceux de T. ROMERO (28). TRI et GALLEZOT (47) qui avaient observé le même phénomène de synergie avec des catalyseurs Pt-Mo sur zéolithe à 320°C dans la réaction d'hydrogénolyse du butane avec un rapport $P_H/P_{C_4H_{10}}=40$. Le maximum d'activité se situait aux environs de 50 à 60 % en molybdène.

Nous avons également représenté la variation de l'activité a_3 qui correspond à la transformation des molécules de butane par heure et par site de chimisorption de l'hydrogène en fonction de la teneur relative en molybdène. La figure (IV-2) montre que cette activité augmente jusqu'à une teneur environ de 35 à 40 % en molybdène pour devenir sensiblement constante et égale à 500-600 h⁻¹ pour des teneurs en molybdène plus élevées.

Des résultats similaires avaient déjà été obtenus par T. ROMERO avec des catalyseurs Pt-Mo/SiO₂ préparés par coimprégnation. Par contre GALLEZOT et al (47) ont obtenu des variations de a_3 différentes de celles observées dans ce travail. Ils ont, en effet trouvé que l'activité des Pt-Mo sur zéolithe Y augmente de façon monotone avec le rapport Mo/Mo+Pt. Cette

Figure IV-2



Variation de l'activité a_3 (molec/h/Hads) en fonction du %Mo/Mo+Pt dans l'hydrogénolyse du butane à 300°C sur PMDx réduits à 500°C.

apparente contradiction entre nos résultats et ceux du groupe lyonnais pourrait résulter d'une forte interaction entre la zéolithe et l'oxyde de molybdène qui "bloquerait" une partie importante du molybdène et l'empêcherait de participer à l'activité "bimétallique". Dans ces conditions la teneur en molybdène du bimétallique serait bien plus faible que celle correspondant à la composition globale et le catalyseur Pt-Mo/zéolithe le plus riche en Mo ($Pt/Pt+Mo=0,04$) pourrait avoir une teneur en Mo inférieure à celle qui correspondrait à une activité a_3 (molec/h/at Hads) constante. En quelque sorte le bimétallique serait appauvri en Mo par l'interaction zéolithe-oxyde de molybdène. La comparaison des vitesses par site d'adsorption de H semble appuyer cette hypothèse. En effet la valeur maximum obtenue par TRI et GALLEZOT est d'environ 600 h^{-1} pour un rapport $Pt/Pt+Mo$ de $0,04$ ($T=320^\circ\text{C}$; $PH/Pc=40$), valeur sensiblement égale à la valeur plafonnée obtenue ici ($500-600 \text{ h}^{-1}$ pour $T=300^\circ\text{C}$; $PH/Pc=9$), Certes les conditions de réaction sont différentes (T et pressions partielles). Cependant si on estime l'influence de la variation de température et des pressions partielles à partir des paramètres cinétiques déterminés dans la suite de ce chapitre (énergie d'activation et ordres de réaction), on voit que l'on devrait obtenir des nombres de rotation sensiblement identiques dans les deux cas (entre les turnovers déterminés par TRI et GALLEZOT et ceux de ce travail on aurait un facteur d'environ 1,2 à 1,3).

IV-1-b Sélectivités

Nous avons caractérisé les PMDx par différentes sélectivités dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau (IV-2).

- Le rapport $C1/C3$ des nombres de moles de méthane et de propane illustre l'importance des réactions (3) et (4) par rapport aux réactions (1) et (2). $C1/C3$ est très voisin de 1 pour le PMD0 (Pt/SiO_2) (résultat connu 44) pour le platine qui conduit essentiellement à l'hydrogénolyse simple. Mais, par contre, l'addition du molybdène au platine modifie nettement la sélectivité des catalyseurs, le rapport $C1/C3$ étant supérieur à 1 pour tous les PMDx. Le molybdène a donc contribué à l'augmentation de l'hydrogénolyse multiple.

En toute rigueur, le rapport C1/C3 n'a de signification qu'à taux de conversion nulle. A conversion supérieure, l'hydrogénolyse du propane entre en compétition avec celle du butane et fausse donc le rapport C1/C3 en l'augmentant. Comme nous avons déterminé le rapport C1/C3 à différentes conversions pour les divers catalyseurs, la valeur de ce rapport n'est qu'indicative. En fait, on peut considérer, comme l'avait déjà fait T. ROMERO, que le rapport C1/C3 est sensiblement le même pour tous les bimétalliques Pt-Mo.

- On a également déterminé le rapport V2/V1 de la vitesse d'hydrogénolyse de la liaison médiane réaction (2) à celle de l'hydrogénolyse des liaisons en bout de chaîne (réaction (1)). Ce rapport est déterminé en tenant compte de l'hydrogénolyse secondaire du propane (voir partie expérimentale). On note une différence importante entre le PMD0 ($V2/V1 = 0,32$) et le reste des PMDx pour lesquels le rapport V2/V1 semble rester constant et égal à $0,78 \pm 0,04$ si on excepte le PMD87 ($V2/V1 = 0,68$).

- Finalement, nous avons reporté le rapport VI/VH qui illustre l'importance de l'isomérisation du butane par rapport à l'hydrogénolyse. Ce rapport est de 0,165 pour le PMD0 puis décroît fortement quand on ajoute du molybdène pour atteindre une valeur pratiquement constante de $0,02 \pm 0,01$.

En conclusion de cette étude préliminaire, nous retrouvons bien avec notre série de catalyseurs PMDx des résultats analogues à ceux obtenus par ROMERO :

- maximum d'activité (en molec/h/atome de métal) pour un rapport %Mo/Mo+Pt compris entre 25 et 35 %,

- turnover number (molec/h/ H_{ads}) qui croit jusqu'au maximum d'activité puis reste sensiblement constant aux incertitudes expérimentales près pour les teneurs en molybdène supérieures,

- la sélectivité des Pt-Mo est notablement modifiée par rapport à celle du Pt seul (augmentation de l'hydrogénolyse multiple, de la rupture de la liaison médiane par rapport aux liaisons terminales et diminution relative de l'isomérisation) mais elle est pratiquement la même pour tous les catalyseurs bimétalliques Pt-Mo/SiO₂.

Tableau IV-2

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	TTG%	C1/C3	V2/V1	VI/VH
PMD0	0	3.2	0.96	0.31	0.18
		2.2	1.01	0.32	0.15
PMD12.5	13.0	12.2	1.22	0.84	0.04
		6	1.12	0.87	0.04
PMD25	24.5	11.3	1.33	0.85	0.02
		19.7	1.43	0.84	0.02
PMD37.5	36.7	16.8	1.45	0.78	0.02
		11.7	1.43	0.78	0.02
PMD50	49.1	21	1.52	0.76	0.03
PMD75	72.5	4.4	1.34	0.81	0.07
PMD87.5	80.5	3.3	1.59	0.68	0.02

**Sélectivité dans l'hydrogénolyse du butane sur PMDx réduits à 500°C
T=300°C; PH₂=0.9 atm ; PC₄=0.1 atm.**

Toutes ces observations avaient conduit à la conclusion que le butane était adsorbé de la même façon sur tous les bimétalliques, donc sur le même site catalytique qui peut être, soit le molybdène seul comme l'ont proposé TRI et GALLEZOT, soit un site mixte composé d'atomes de platine et de molybdène. C'est, comme on l'a exposé dans l'introduction de ce travail, pour tenter de préciser la nature du site catalytique en hydrogénolyse que nous avons entrepris l'étude cinétique qui fait l'objet de la suite de ce chapitre.

En effet, pour expliquer l'effet de synergie entre le Pt et le Mo, il faut admettre dans l'hypothèse de GALLEZOT et coll, que, si le butane s'adsorbe uniquement sur le molybdène, une autre étape de la séquence réactionnelle a lieu sur platine. De plus, nos observations sur la constante du turnover number (activité par site de chimisorption d'hydrogène), à partir de la teneur relative en molybdène qui correspond au maximum de l'activité par gramme de catalyseur, nécessite que le passage par le maximum d'activité correspond à un changement dans l'étape cinétiquement limitante :

- avant le maximum, le turnover number (rapporté à un atome de Pt superficiel qui adsorbe H) augmente avec la teneur en molybdène. Mo intervient donc dans l'étape lente qui a probablement lieu sur Mo : ce pourrait être l'adsorption du butane sur Mo
- après le maximum, la vitesse ramenée à l'atome de Pt superficiel est constante, quelle que soit la teneur en Mo, donc l'étape limitante a lieu sur le Pt : ce pourrait être l'adsorption de l'hydrogène.

Quoi qu'il en soit, le passage par le maximum d'activité devrait dans l'hypothèse de l'adsorption du butane sur Mo seul, s'accompagner d'un changement dans la loi cinétique de l'hydrogénolyse du butane.

Au contraire, si le butane s'adsorbe sur un site mixte composé de Pt et de Mo et de composition fixe quelle que soit celle du solide bimétallique, seul le nombre de ces sites mixtes, donc des intermédiaires réactionnels va changer (et jouer sur la vitesse de réaction par la constante de vitesse). Et c'est la transformation

de cet intermédiaire qui va imposer sa loi à la cinétique. Par conséquent la forme de la loi cinétique doit être la même pour tous les Pt-Mo, mais elle sera sans doute différente de celle sur Pt seul. Ici, on devrait donc observer un éventuel changement dans les paramètres cinétiques au passage du PMD0 aux PMD_x($x \neq 0$) et non au maximum d'activité.

IV-2 Détermination des ordres de réaction

On a fait varier successivement la pression partielle d'hydrogène (en maintenant la pression d'hydrocarbure constante) pour déterminer l'ordre partiel par rapport à l'hydrogène, et la pression de l'hydrocarbure (en maintenant la pression d'hydrogène constante) pour déterminer l'ordre par rapport à l'hydrocarbure. Ces variations de pressions partielles ont été obtenues par dilution à l'azote.

Les ordres sont déterminés selon l'expression formelle :

$$V = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot P_c^m \cdot P_H^n \quad (1)$$

- V : vitesse en moles/h/g de catalyseur.
- P_c : pression partielle de C₄H₁₀.
- P_H : pression partielle de l'hydrogène.
- m : ordre par rapport à l'hydrocarbure.
- n : ordre par rapport à l'hydrogène.

Les pressions d'hydrogène et d'hydrocarbure ont varié respectivement de 0,9 à 0,5 atm à P_c = 0,1 atm et de 0,1 à 0,03 atm avec P_H = 0,9 atm. La masse de catalyseur varie entre 0,1 et 1 g.

IV-2-1 Influence de la pression d'hydrogène.

On a fait varier le débit d'hydrogène en maintenant le débit d'hydrocarbure constant et égal à 0,02 mole par heure. Les résultats obtenus avec les différents catalyseurs aux diverses pressions partielles étudiées sont résumés dans les tableaux IV-3 et IV-4 où on a reporté les vitesses globales de réaction d'hydrogénolyse des deux types de liaison et d'isomérisation ainsi que la répartition des produits de réaction.

Il semblerait que pour les bimétalliques Pt-Mo une diminution de P_{H_2} entraîne une légère augmentation du rapport C_1/C_3 , donc de l'hydrogénolyse multiple. Il convient cependant d'être prudent, car en général ces variations de C_1/C_3 sont accompagnées d'un changement de taux de conversion. De même une diminution de P_{H_2} provoque pour le Pt/SiO₂ (PMD0) un accroissement du rapport V_1/V_2 et au contraire une diminution de V_I/V_H est sans effet notable pour tous les bimétalliques.

Pour tous les PMD_x on a tracé les variations de $\ln V_{\text{globale}}$ et $\ln V_1$ et $\ln V_2$ en fonction de $\ln P_H$ (figures IV-4 à IV-6) à 300°C.

Comme L. LECLERCQ (49) pour un catalyseur Pt/Al₂O₃ nous trouvons un ordre en hydrogène positif pour la réaction globale du butane avec l'hydrogène sur Pt/SiO₂ (PMD0). Par contre les résultats du tableau IV-5 montrent que pour tous les catalyseurs bimétalliques PMD_x, $x \neq 0$, l'hydrogène joue un rôle inhibiteur dans la réaction entre le butane et l'hydrogène, sauf dans le cas du PMD_{12,5} figure (IV-5) pour lequel la courbe $\ln V = f(\ln P_H)$ passe par un maximum pour une pression d'hydrogène voisine de 0,67 atm. Dans ce cas, l'ordre global est légèrement positif pour $P_H < 0,67$ atm et négatif pour $P_H > 0,67$. Le PMD_{12,5} est donc considéré comme système intermédiaire entre les PMD_x avec $x > 0$ et le PMD0. Notons que la littérature reporte de nombreux exemples d'hydrogénolyse d'hydrocarbures saturés dont l'ordre global par rapport à l'hydrogène est négatif (50-52).

Il semblerait au premier abord que l'ordre en hydrogène augmente (tableau IV-5) avec la teneur en molybdène (PMD_{12,5} à PMD₇₅). Cependant, compte-tenu du fait que cet ordre diminue à nouveau pour PMD_{87,5} (-0,68) et en considérant que l'incertitude expérimentale sur la détermination de l'ordre en hydrogène est grande (faibles variations du taux de conversion et difficultés

Tableau IV-3

PMDx	%Mo	PH (atm)	TTG%	a1. 10+3 mol/h/g	a2 molec/h /at métal	a3 molec/h /Hads	V1	V2 (10+3 molh-1g-1)	VI
PMD0	0	0.9	3.2	0.62	4.74	6.97	0.396	0.128	0.087
		0.8	3.06	0.59	4.54	6.66	0.375	0.134	0.084
		0.7	3.05	0.59	4.52	6.64	0.356	0.125	0.11
		0.5	2.86	0.55	4.24	6.22	0.299	0.124	0.131
PMD12,5	13	0.9	5.8	5.77	41.13	74.52	3.135	2.464	0.168
		0.7	6.54	6.5	46.37	84.03	3.519	2.785	0.2
		0.6	6.56	6.52	46.52	84.29	3.529	2.767	0.228
		0.5	6.3	6.27	44.68	80.96	3.357	2.673	0.236
		0.9	5.7	5.67	40.42	73.24	3.145	2.35	0.173
PMD25	24.5	0.9	9.1	8.86	63.06	287.7	4.88	3.817	0.163
		0.8	11	10.71	72.22	347.7	6.176	4.359	0.178
		0.7	13.1	12.76	90.81	414.3	7.276	5.261	0.218
		0.6	14.1	13.73	97.72	445.8	7.855	5.634	0.24
		0.5	16.9	16.46	117.15	534.4	9.352	6.767	0.337
		0.9	11.3	11	78.29	357.1	6.245	4.574	0.184
PMD37,5	36.7	0.9	16.8	10.42	75.4	592	6.415	3.818	0.185
		0.8	16.24	10.07	72.87	572.2	6.071	3.837	0.164
		0.7	20.6	12.78	92.47	726.1	7.624	4.934	0.217
		0.5	26.1	16.19	117.15	919.9	9.525	6.369	0.293
		0.9	14.9	9.24	66.86	525	5.62	3.472	0.148
PMD50	49.1	0.9	21	7.59	52.46	566.4	4.6	2.73	0.203
		0.7	23.2	8.31	57.43	620.1	5.08	3.01	0.233
		0.5	26.1	9.53	65.87	711.2	5.66	3.44	0.286
		0.9	21.1	7.56	52.25	564.2	4.56	2.77	0.234
PMD75	72.5	0.9	4.1	0.9 1	6.16	453.5	0.506	0.341	0.061
		0.7	4.6	1.02	6.9	509	0.557	0.377	0.083
		0.6	4.63	1.025	6.96	512.5	0.546	0.362	0.117
		0.5	4.9	1.09	7.36	542	0.572	0.393	0.12
PMD87,5	80.5	0.9	3.3	0.62	3.77	387.5	0.409	0.2	0.011
		0.8	3.7	0.695	4.23	434	0.454	0.229	0.012
		0.7	4.16	0.78	4.76	488	0.509	0.258	0.014
		0.5	5	0.94	5.72	586.9	0.606	0.317	0.016

Influence de la pression partielle d'hydrogène sur les vitesses d'hydrogénolyse et d'isomérisation $P_c=0.1$ atm ; $T=300^\circ\text{C}$.

a1, a2, a3 : activités globales.

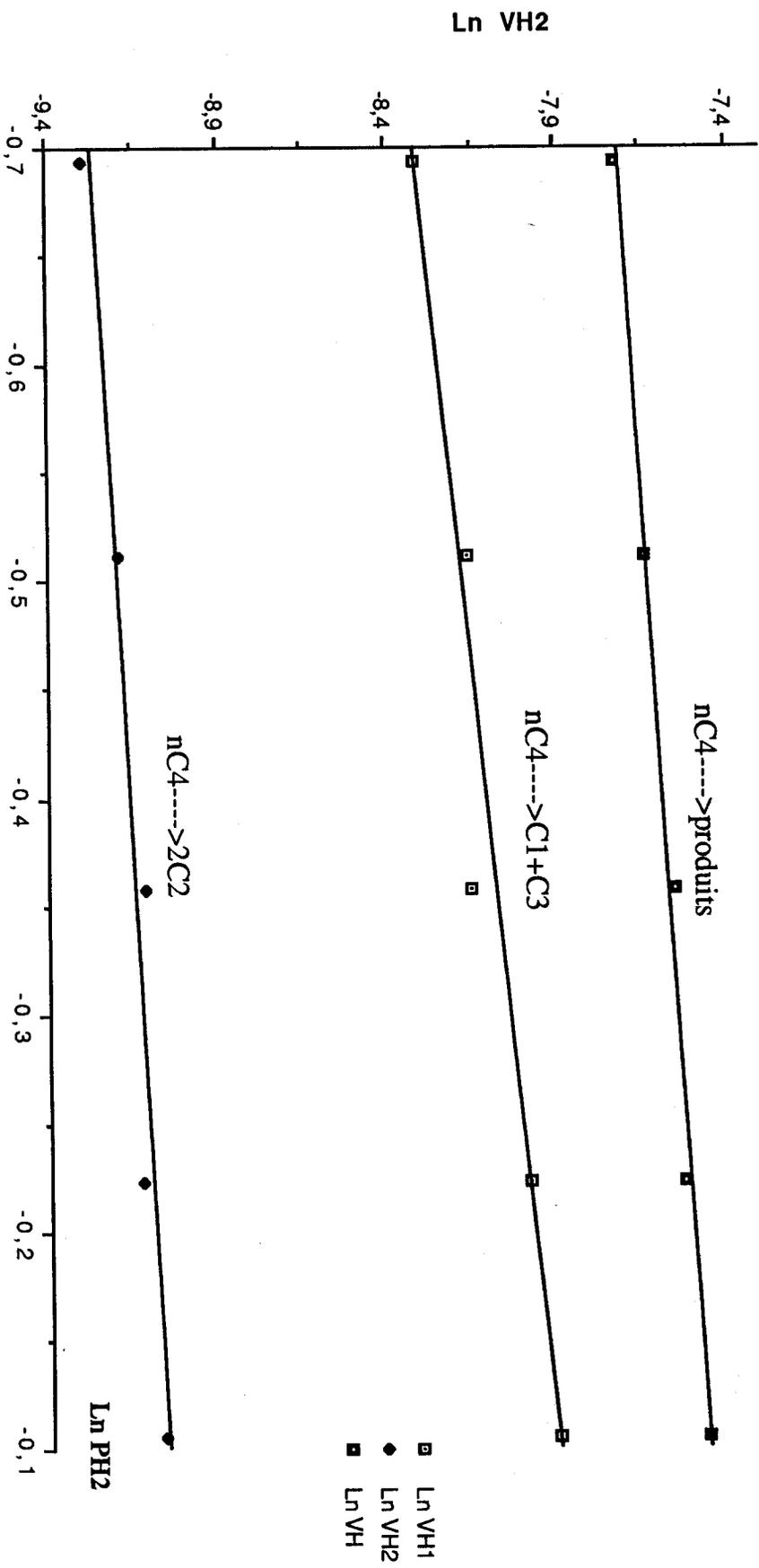
V1, V2, V3: vitesses d'hydrogénolyse des liaisons terminales (V1) de la liaison médiane (V2) et d'isomérisation (V3).

Tableau IV-4

PMDx	%Mo	PH2 (atm)	C1 Sélectivité dans l'hydrogénolyse	C2	C3	C1/C3	V1/V2	VI/VH	VHVG
PMD0	0	0.9	0.37	0.24	0.39	0.95	3.09	0.18	0.86
		0.8	0.36	0.26	0.38	0.95	2.8	0.17	0.86
		0.7	0.36	0.27	0.37	0.97	2.84	0.24	0.81
		0.5	0.35	0.3	0.35	1	2.41	0.31	0.76
PMD12,5	13	0.9	0.29	0.45	0.26	1.12	1.27	0.03	0.97
		0.7	0.3	0.46	0.24	1.25	1.26	0.032	0.97
		0.6	0.3	0.45	0.25	1.2	1.28	0.036	0.97
		0.5	0.3	0.46	0.24	1.25	1.26	0.039	0.96
		0.9	0.3	0.44	0.26	1.15	1.34	0.031	0.97
PMD25	24.5	0.9	0.31	0.46	0.23	1.35	1.28	0.019	0.98
		0.8	0.33	0.44	0.23	1.43	1.42	0.017	0.98
		0.7	0.33	0.45	0.22	1.5	1.38	0.018	0.98
		0.6	0.33	0.45	0.22	1.5	1.39	0.018	0.98
		0.5	0.33	0.45	0.22	1.5	1.38	0.021	0.98
		0.9	0.32	0.44	0.24	1.33	1.37	0.017	0.98
PMD37,5	36.7	0.9	0.35	0.42	0.23	1.52	1.68	0.017	0.98
		0.8	0.35	0.42	0.23	1.52	1.58	0.017	0.98
		0.7	0.35	0.43	0.22	1.59	1.55	0.017	0.98
		0.5	0.35	0.44	0.21	1.67	1.5	0.018	0.98
		0.9	0.35	0.41	0.24	1.46	1.62	0.016	0.98
PMD50	49.1	0.9	0.36	0.4	0.24	1.5	1.68	0.027	0.97
		0.7	0.36	0.41	0.23	1.57	1.69	0.028	0.97
		0.5	0.36	0.42	0.22	1.64	1.65	0.031	0.97
		0.9	0.36	0.4	0.24	1.5	1.65	0.032	0.97
PMD75	72.5	0.9	0.33	0.43	0.24	1.38	1.48	0.071	0.93
		0.7	0.33	0.44	0.23	1.43	1.48	0.091	0.92
		0.6	0.34	0.43	0.23	1.48	1.51	0.115	0.89
		0.5	0.34	0.44	0.22	1.55	1.46	0.124	0.89
PMD87,5	80.5	0.9	0.38	0.38	0.24	1.58	2.05	0.018	0.98
		0.8	0.38	0.38	0.24	1.58	1.98	0.017	0.98
		0.7	0.38	0.39	0.23	1.65	1.97	0.018	0.98
		0.5	0.38	0.4	0.22	1.73	1.91	0.018	0.98

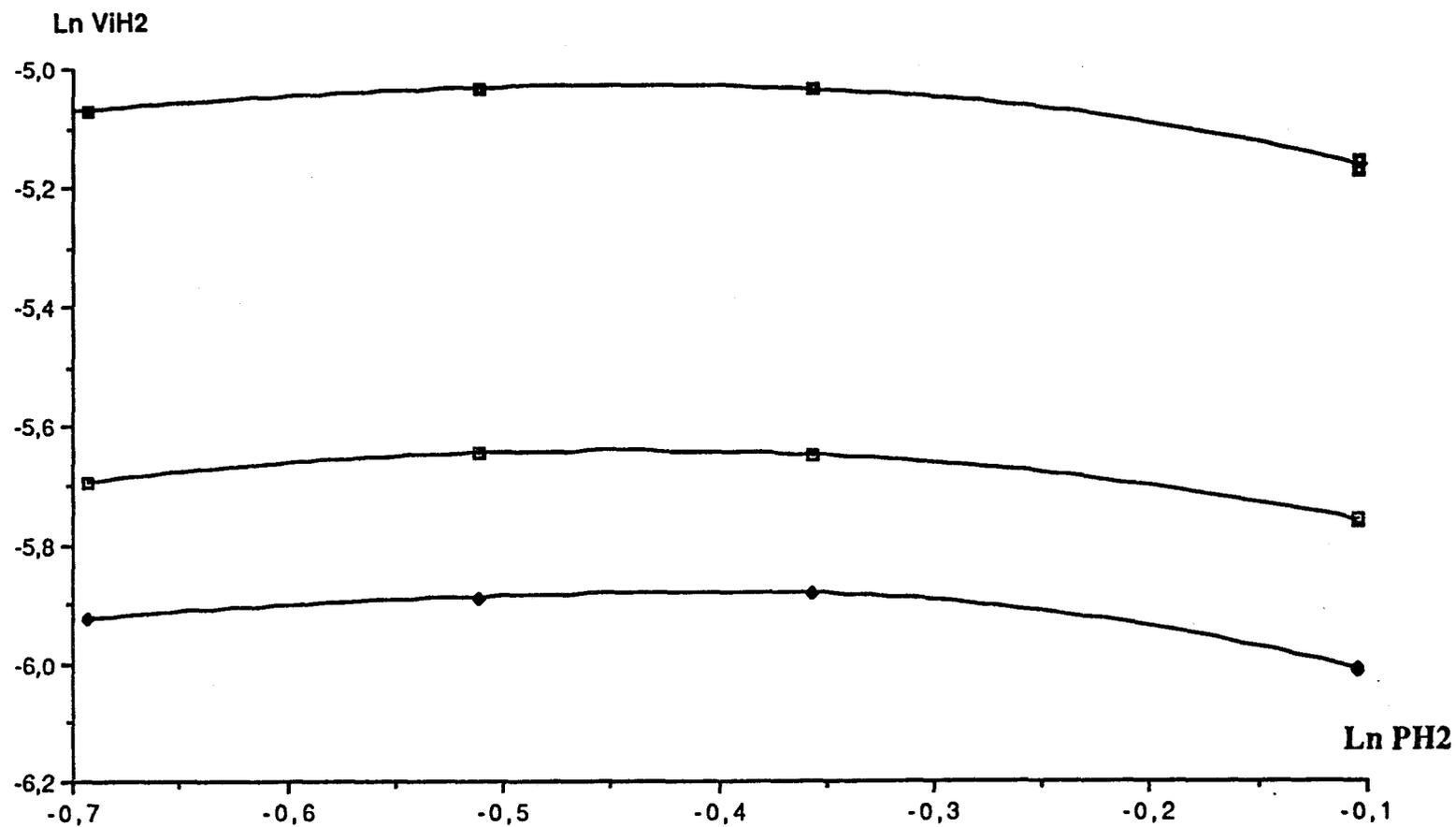
Sélectivité dans l'hydrogénolyse du butane sur PMDx réduits à 500°C
PH2 variable ; Pc=0.1 atm ; T=300°C.

Figure IV-3



Ln VHI en fonction de Ln PH2 dans l'hydrogénolyse
 du butane sur PMDO réduit à 500°C
 T1=300°C ; Pc=0.1 atm ; PH2 variable.

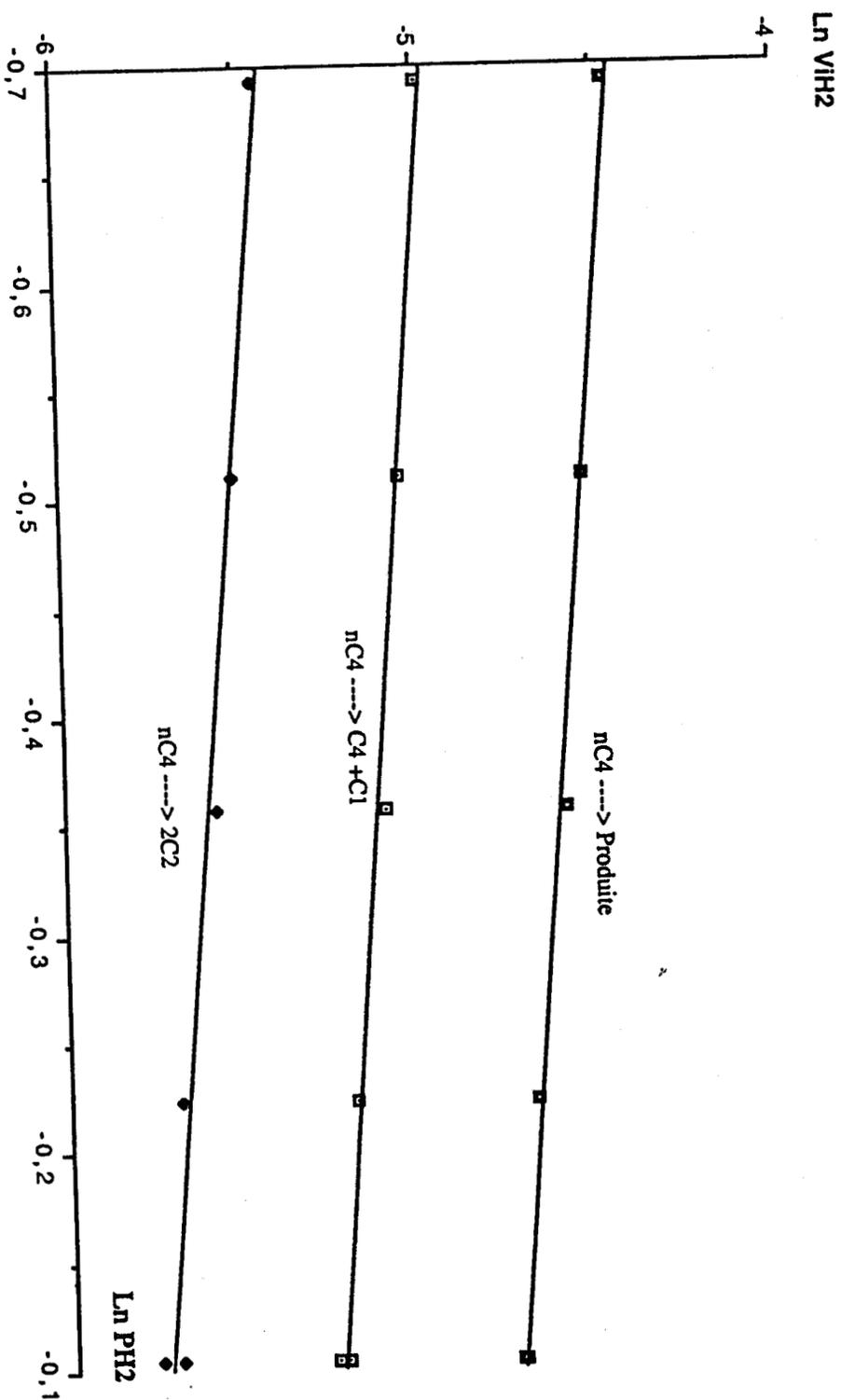
Figure IV-4



Ln Vi en fonction de Ln PH2 dans l'hydrogénolyse
du butane sur PMD12.5
T=300°C ; Pc=0.1 atm ; PH2 variable.

- Ln V1H2
- Ln V2H2
- Ln VH2

Figure IV-5



Ln VI en fonction de Ln PH2 dans la cinétique
 du butane + H2 sur PMD37.5
 T=300°C ; Pc=0.1 atm ; PH2 variable.

Tableau IV-5

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	ordre global		ordre/C4		ordre/H2		Energie d'activation kcal/mol
		/C4 (m)	/H2 (n)	V1 (m1)	V2 (m2)	V1 (m1)	V2 (m2)	
PMD0	0	0.16	0.42	0.18	0.19	0.68	0.36	27
PMD12.5	13.0	0.54	max vers 0.67atm	0.50	0.59	maximum (0.67atm)		34
PMD25	24.5	0.57	-0.77	0.55	0.56	-0.77	-0.78	31
PMD37.5	36.7	0.63	-0.49	0.64	0.63	-0.52	-0.50	33
PMD50	49.1	0.63	-0.36	0.65	0.65	-0.38	-0.4	34
PMD75	72.5	0.54	-0.20	0.57	0.55	-0.20	-0.18	35
PMD87.5	80.5	0.52	-0.68	0.58	0.53	-0.79	-0.72	37

Tableau récapitulatif des ordres partiels par rapport au butane (m) et à l'hydrogène (n) pour la réaction globale, et (m1;n1) ; (m2;n2) respectivement pour la rupture de la liaison en bout de chaîne V1 et de la liaison médiane V2 sur PMDx réduits à 500°C.

d'appréciation dans le tracé des courbes d'encrassement), il est fort possible que l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur l'hydrogénolyse du butane soit le même pour tous les Pt-Mo : $-0,5 \pm 0,3$.

L'addition de molybdène au platine modifie donc considérablement l'ordre par rapport à l'hydrogène pour la réaction globale d'hydrogénolyse du butane. Si on considère maintenant séparément l'hydrogénolyse des 2 types de liaison C-C, on voit que sur le PMD0, les deux réactions ont une cinétique par rapport à l'hydrogène très différente : 0,68 et 0,36 (tableau IV-5) respectivement pour la rupture des liaisons terminales et médianes. Au contraire, pour les Pt-Mo, les deux réactions sont du même ordre par rapport à l'hydrogène. Ce point souligne donc une nouvelle différence importante entre le platine d'une part et les Pt-Mo d'autre part. Il est vraisemblable que sur Pt seul se forment deux intermédiaires adsorbés différents qui se rompent ensuite avec une sélectivité différente, tandis que sur les Pt-Mo la réaction aurait lieu via un seul intermédiaire réactionnel.

IV-2-2 Influence de la pression d'hydrocarbure

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux IV-6 et IV-7. Les sélectivités des Pt-Mo (C1/C3, V1/V2, et VI/VH) semblent peu influencées par une variation de la pression partielle du butane. Il semblerait par contre, que pour le PMD0, une diminution de la pression partielle d'hydrocarbure favorise légèrement l'hydrogénolyse de la liaison médiane par rapport à celle des liaisons terminales (rapport V1/V2) et l'hydrogénolyse par rapport à l'isomérisation (rapport VI/VH).

Les variations du logarithme de la vitesse en fonction de la pression partielle d'hydrocarbure montrent que pour tous les PMDx l'ordre partiel par rapport au butane est positif (figures IV-7 à IV-9). Nous avons reporté les résultats dans le tableau IV-5. Il faut signaler que comparativement aux bimétalliques, le PMD0 (monométallique) présente un ordre beaucoup plus faible par rapport au butane, tandis que pour tous les bimétalliques PMDx $x > 0$ l'ordre par rapport à l'hydrocarbure semble rester constant dans la limite des erreurs expérimentales près.

Tableau IV-6

PMDx	%Mo	Pc (atm)	TTG%	a1. 10+3 mol/h/g de cata	a2 molec/h /at métal	a3 molec/h /Hads	V1	V2 (10+3 mol h-1g-1)	VI
PMD0	0	0.1	3.2	0.62	4.74	6.97	0.396	0.128	0.096
		0.06	5.35	0.622	4.76	6.99	0.402	0.132	0.089
		0.05	6.64	0.643	4.92	7.22	0.415	0.14	0.089
		0.03	9.31	0.541	4.14	6.08	0.356	0.12	0.066
PMD12,5	13	0.1	6	5.97	42.57	77.1	3.15	2.6	0.22
		0.06	7.1	4.24	30.21	54.7	2.282	1.801	0.154
		0.05	8.4	4.18	27.78	53.97	2.255	1.769	0.153
		0.03	10.2	3.03	21.7	39.32	1.696	1.228	0.12
		0.1	5.8	5.77	41.13	74.52	3.106	2.465	0.198
PMD25	24.5	0.1	10.1	9.83	69.99	319.3	5.629	4.042	0.164
		0.06	10.3	6.02	42.83	195.4	3.287	2.61	0.12
		0.05	12.1	5.89	41.93	191.3	3.189	2.58	0.122
		0.03	15.05	4.4	31.28	124.7	2.373	1.923	0.101
		0.1	8.6	8.37	59.6	271.9	4.557	3.657	0.161
PMD37,5	36.7	0.1	16.8	10.42	75.4	592	6.433	3.797	0.189
		0.06	19.6	7.29	52.77	414	4.395	2.766	0.133
		0.05	21.6	6.7	48.47	380.6	4.032	2.542	0.125
		0.03	23.6	4.39	31.77	249.5	2.642	1.665	0.084
		0.1	17.16	10.64	76.99	604.5	6.419	4.035	0.188
PMD50	49.1	0.1	21.8	7.81	53.98	582.8	4.66	2.96	0.187
		0.08	25.1	7.2	49.77	537.3	4.43	2.57	0.202
		0.06	26.2	5.63	38.91	419.4	3.41	2.07	0.152
		0.05	28.1	5.04	34.8	375.7	3.09	1.81	0.141
		0.03	34.2	3.68	25.42	274.4	2.26	1.32	0.103
		0.1	21.8	7.81	55.71	601.5	4.82	2.78	0.226
PMD75	72.5	0.1	4.7	1.04	7.06	520	0.574	0.389	0.077
		0.08	5.5	0.97	6.61	487	0.538	0.365	0.071
		0.06	5.7	0.76	5.15	380	0.416	0.285	0.056
		0.05	6.9	0.763	5.18	381.5	0.421	0.287	0.06
		0.03	7.8	0.52	3.52	259	0.285	0.192	0.04
		0.1	4.4	0.94	6.37	469	0.529	0.38	0.065
PMD87,5	80.5	0.1	3.3	0.62	3.77	387.5	0.404	0.208	0.008
		0.06	4.68	0.53	3.21	329.4	0.347	0.172	0.009
		0.05	5.32	0.5	3.05	312.5	0.33	0.16	0.006
		0.03	5.74	0.32	1.97	201.9	0.215	0.103	0.006
		0.1	3.9	0.73	4.47	458.1	0.483	0.236	0.013

Vitesses globales de réaction d'hydrogénolyse a1 ; a2 ; a3 des deux types de liaison V1 et V2, et d'isomérisation VI.
Pc variable ; PH2=0.9 atm ; T=300°C .

Tableau IV-7

PMDx	%Mo	Pc (atm)	C1	C2	C3	C1/C3	V1/V2	VI/VH	VHWG
			Sélectivité dans l'hydrogénolyse						
PMD0	0	0.1	0.37	0.24	0.39	0.94	3.09	0.19	0.84
		0.06	0.37	0.24	0.39	0.95	3.05	0.17	0.86
		0.05	0.37	0.25	0.38	1.03	2.96	0.16	0.86
		0.03	0.37	0.25	0.38	1.03	2.97	0.14	0.88
PMD12,5	13	0.1	0.29	0.46	0.25	1.16	1.21	0.037	0.96
		0.06	0.29	0.45	0.26	1.12	1.27	0.038	0.96
		0.05	0.29	0.45	0.26	1.12	1.27	0.038	0.96
		0.03	0.29	0.44	0.27	1.07	1.38	0.04	0.96
		0.1	0.29	0.45	0.26	1.12	1.26	0.035	0.97
PMD25	24.5	0.1	0.32	0.44	0.24	1.33	1.39	0.017	0.98
		0.06	0.3	0.46	0.24	1.25	1.26	0.02	0.98
		0.05	0.3	0.46	0.24	1.25	1.24	0.021	0.98
		0.03	0.3	0.46	0.24	1.25	1.23	0.023	0.98
		0.1	0.3	0.46	0.24	1.25	1.25	0.018	0.98
PMD37,5	36.7	0.1	0.35	0.42	0.23	1.52	1.69	0.018	0.98
		0.06	0.35	0.42	0.23	1.52	1.59	0.019	0.98
		0.05	0.35	0.42	0.23	1.52	1.59	0.019	0.98
		0.03	0.35	0.42	0.23	1.52	1.59	0.02	0.98
		0.1	0.35	0.42	0.23	1.52	1.59	0.018	0.98
PMD50	49.1	0.1	0.36	0.42	0.22	1.64	1.57	0.025	0.98
		0.08	0.36	0.41	0.23	1.57	1.72	0.029	0.97
		0.06	0.36	0.41	0.23	1.57	1.72	0.028	0.97
		0.05	0.36	0.41	0.23	1.57	1.71	0.029	0.97
		0.03	0.36	0.41	0.23	1.57	1.71	0.029	0.97
		0.1	0.36	0.41	0.23	1.57	1.73	0.028	0.97
PMD75	72.5	0.1	0.33	0.43	0.24	1.38	1.48	0.08	0.93
		0.08	0.33	0.43	0.24	1.38	1.47	0.078	0.93
		0.06	0.32	0.43	0.25	1.28	1.46	0.08	0.93
		0.05	0.33	0.43	0.24	1.38	1.47	0.08	0.93
		0.03	0.33	0.43	0.24	1.38	1.48	0.083	0.92
		0.1	0.32	0.44	0.24	1.33	1.39	0.071	0.93
PMD87,5	80.5	0.1	0.37	0.38	0.25	1.48	1.94	0.013	0.99
		0.06	0.38	0.38	0.24	1.58	2.02	0.018	0.98
		0.05	0.38	0.37	0.24	1.58	2.06	0.019	0.98
		0.03	0.39	0.37	0.24	1.63	2.09	0.019	0.98
		0.1	0.38	0.38	0.24	1.58	2.05	0.018	0.98

Sélectivité dans l'hydrogénolyse du butane sur PMDx réduits à 500°C
Pc variable ; PH2=0.9 atm ; T=300°C.

Figure IV-6

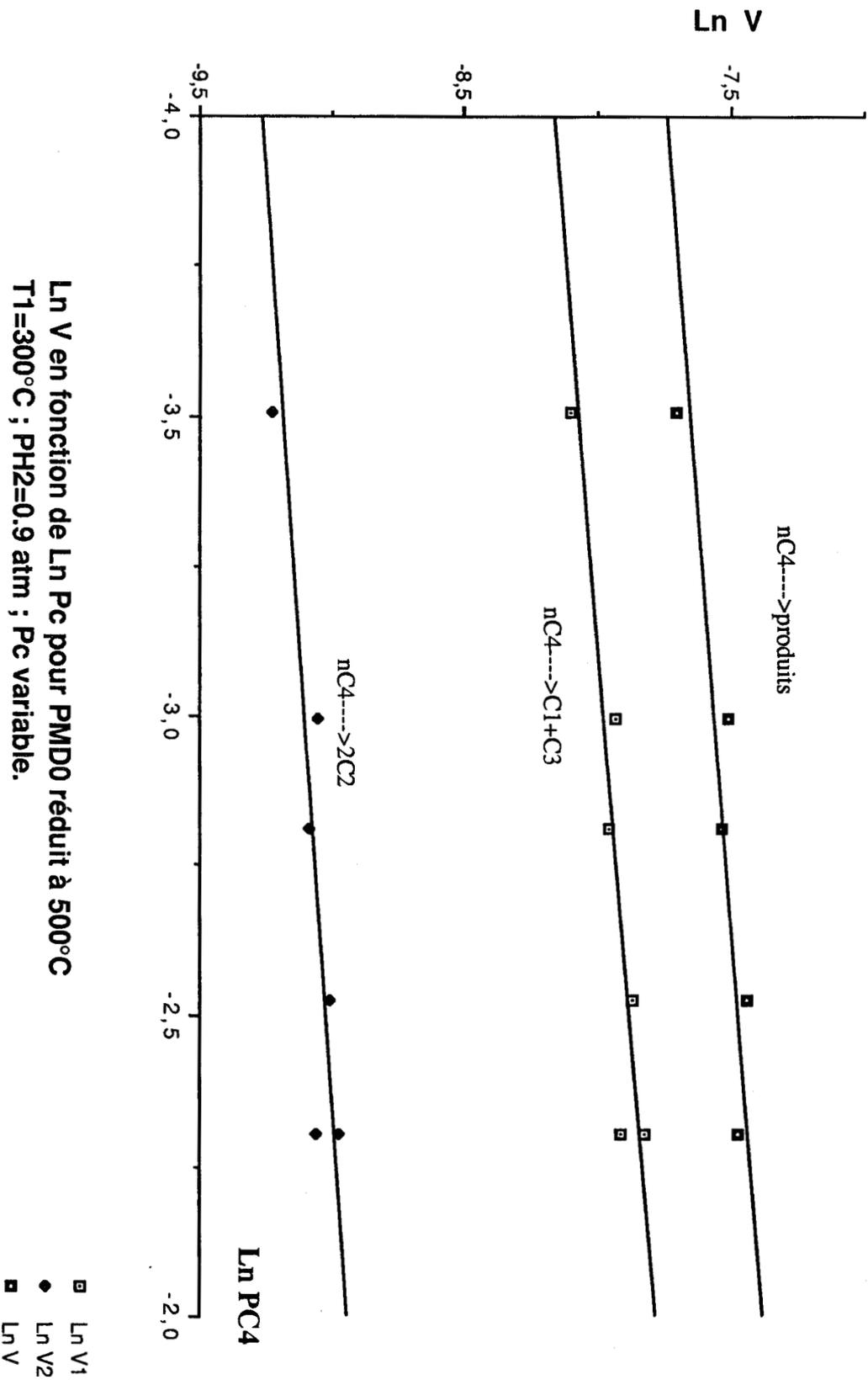
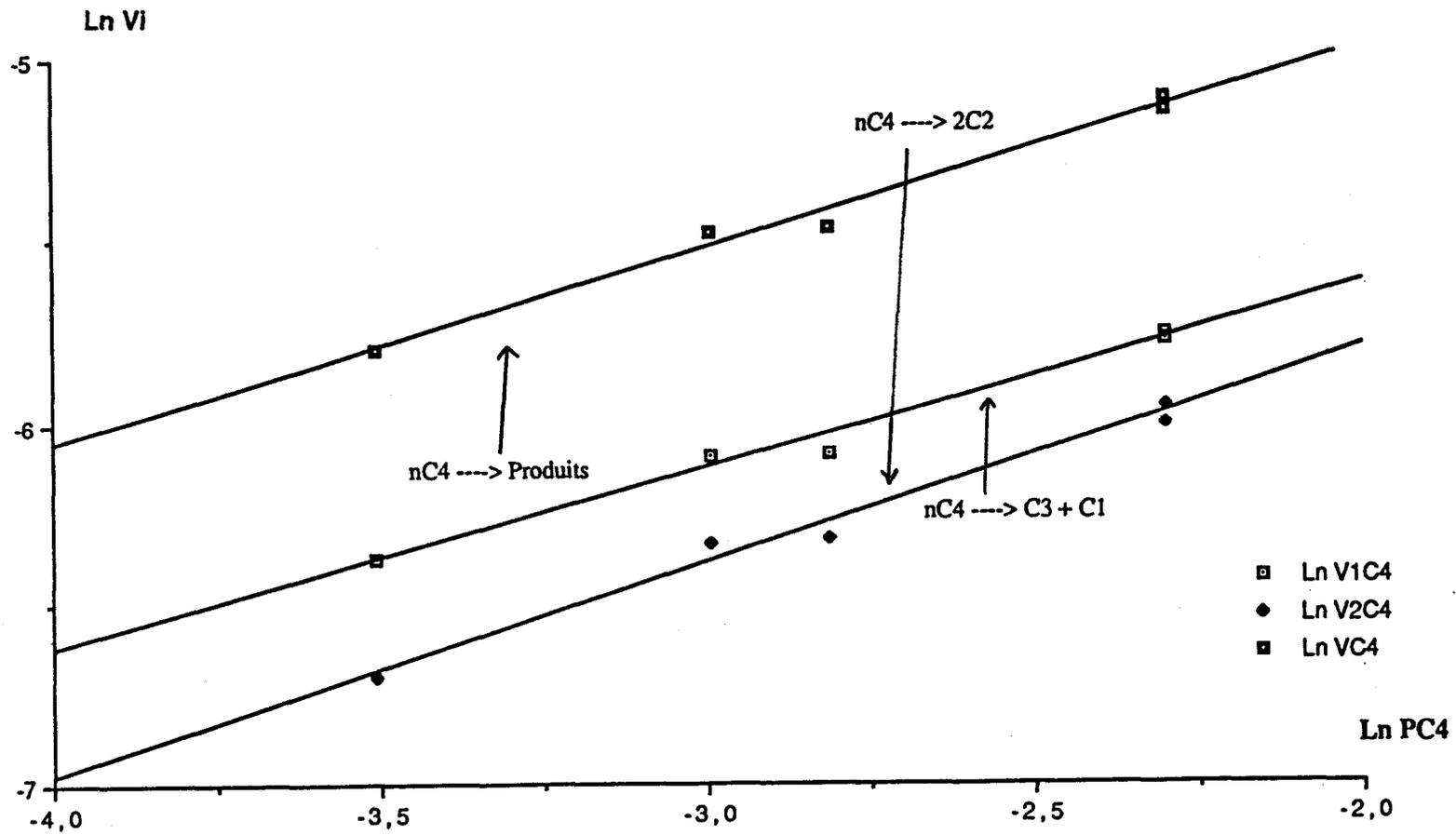
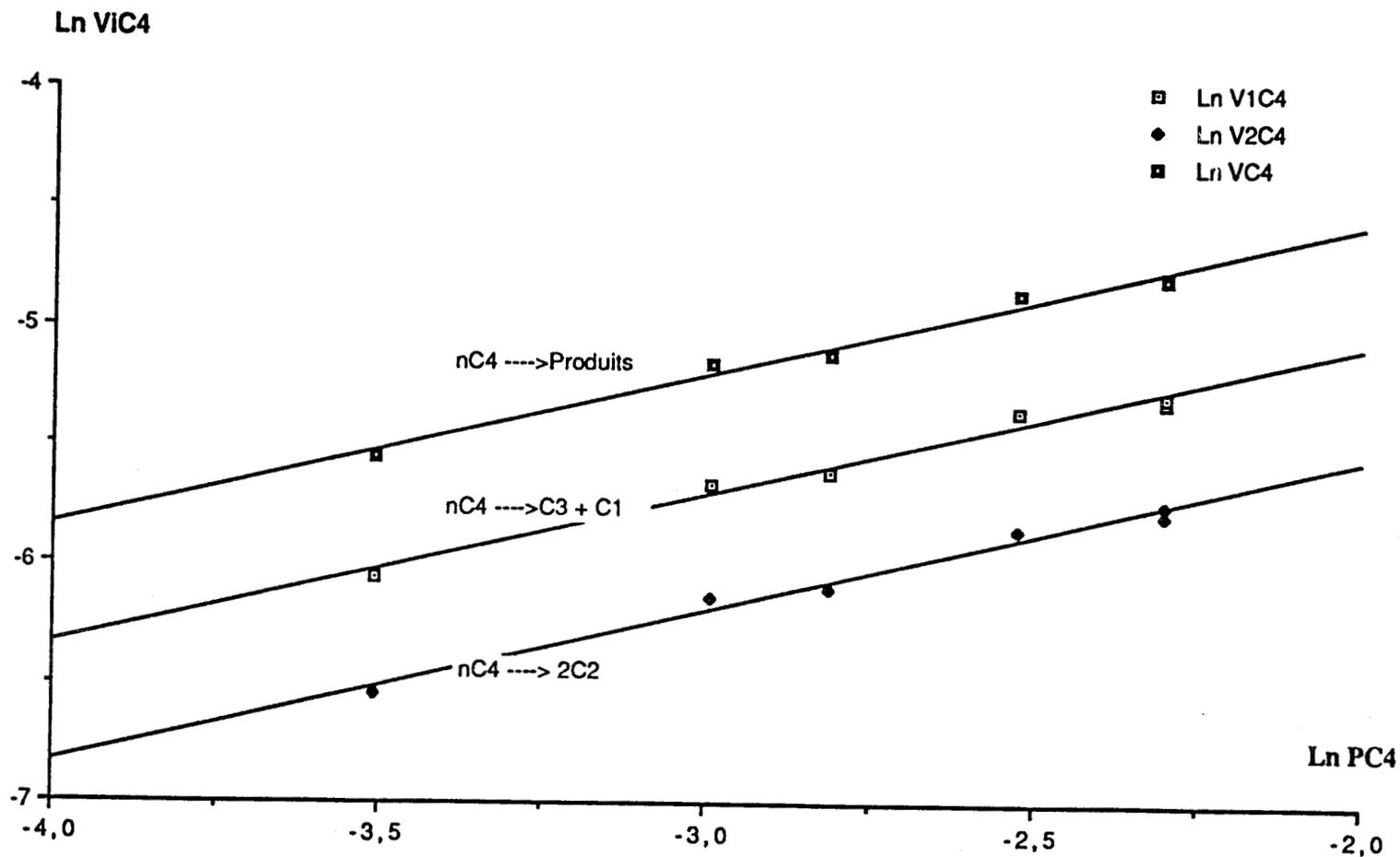


Figure IV-7



Ln Vi en fonction de Ln Pc pour PMD12.5 réduit à 500°C
 T=300°C ; PH2=0.9 atm ; Pc variable.

Figure IV-8



Ordres partiels par rapport au butane . PMD 37.5 réduit à 500°C
T=300°C ; PH2=0.9atm ; Pvariable.

Nous avons également reporté sur les mêmes figures les courbes représentant la variation du logarithme de la vitesse de l'hydrogénolyse en bout de chaîne (V1) et de la rupture de la liaison médiane (V2) en fonction des pressions partielles d'hydrogène et de butane. Les résultats consignés dans le tableau (IV-5) montrent que pour tous les $PMD_x (x \neq 0)$, les ordres partiels (m_1, m_2) par rapport au butane sont comparables.

En conclusion de cette étude cinétique formelle, il est évident que la cinétique de l'hydrogénolyse du butane est fortement modifiée par l'adjonction de molybdène au platine. Par contre, elle ne change pas -ou de façon peu évidente- avec la composition dans les Pt-Mo. Ces résultats semblent nettement en faveur de notre hypothèse de l'adsorption du butane sur un site mixte de Pt et Mo, plutôt que de celle de TRI et GALLEZOT de l'adsorption du butane sur Mo seul.

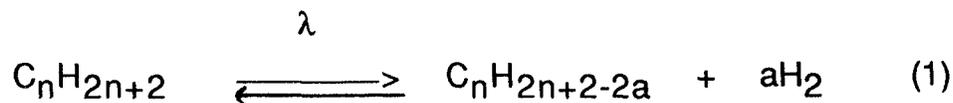
Pour tenter de préciser ces informations, nous avons essayé d'appliquer à ces résultats expérimentaux un traitement cinétique développé par LECLERCQ et coll (49,53) pour l'hydrogénolyse de divers alcanes sur platine et qui utilise un schéma réactionnel proposé par BOUDART et TAYLOR (29) et repris plus tard par SINFELT et coll (50,51).

IV-3 Application des hypothèses de CIMINO BOUDART et TAYLOR à la cinétique de l'hydrogénolyse du butane

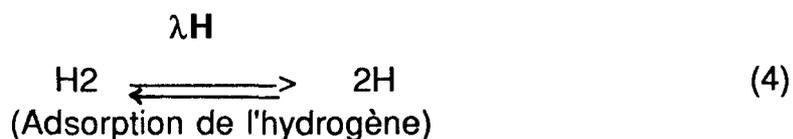
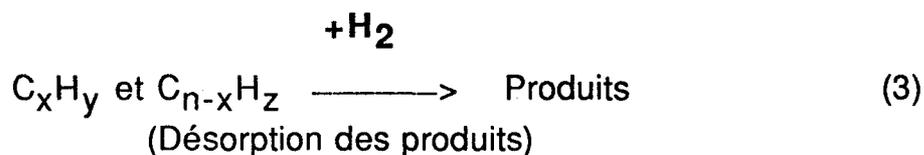
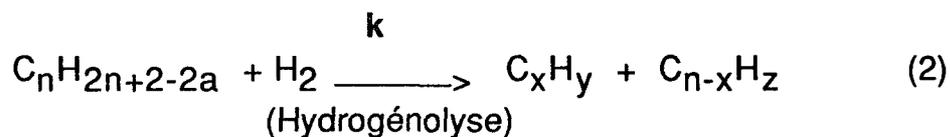
Ce schéma cinétique a été proposé pour rendre compte de l'ordre négatif par rapport à l'hydrogène observé à maintes reprises dans l'hydrogénolyse d'alcane sur métaux de transition.

IV-3-1 Schéma cinétique et expression de vitesse

a - Hypothèses



(Adsorption de l'hydrocarbure)



L'équilibre d'adsorption désorption (1) est supposé rapide devant l'étape d'hydrogénolyse (2) qui est considérée comme l'étape cinétiquement limitante, on admet que l'espèce carbonée prépondérante à la surface du catalyseur est la plus déshydrogénée $C_nH_{2n+2-2a}$ et que son adsorption se produit sur un seul site catalytique (éventuellement composé de plusieurs atomes). On suppose également que l'adsorption de l'hydrogène est négligeable par rapport à celle de l'hydrocarbure.

b - Expression de vitesse.

L'équilibre (1) conduit à l'égalité :

$$\lambda P_c \cdot (1 - \Sigma\theta) = \theta_{2a} \cdot P_H^a \quad (2)$$

P_c : pression partielle de l'hydrocarbure.

P_H : pression partielle de l'hydrogène.

θ_{2a} : fraction de surface active couverte par l'intermédiaire

$C_nH_{2n+2-2a}$.

λ : constante de l'équilibre global d'adsorption-désorption.

$C_nH_{2n+2-2a}$ espèce prépondérante à la surface du catalyseur :

$$\Sigma\theta = \theta_{2a} \quad (3)$$

d'où
$$\lambda P_C(1-\theta_{2a}) = \theta_{2a} \cdot P_H^a \quad (4)$$

$$\theta_{2a} = \frac{\lambda \cdot P_C}{\lambda P_C + P_H^a} \quad (5)$$

la vitesse d'hydrogénolyse sera celle de l'étape (2)

$$V = k \cdot \theta_{2a} \cdot P_H \quad (6)$$

soit
$$V = \frac{k \cdot \lambda \cdot P_C \cdot P_H}{\lambda P_C + P_H^a} \quad (7)$$

l'expression de la vitesse (7) peut s'écrire sous deux formes :

$$\frac{1}{V} = \frac{P_H^{a-1}}{k \cdot \lambda} \cdot \frac{1}{P_C} + \frac{1}{k \cdot P_H} \quad (8)$$

et
$$\frac{P_C \cdot P_H}{V} = \frac{P_H^a}{k\lambda} + \frac{P_C}{k} \quad (9)$$

Si l'expression (7) rend bien compte de l'hydrogénolyse de C_nH_{2n+2} , on doit trouver une droite en portant $1/V$ en fonction de $1/P_C$, et de même en portant $P_C P_H/V$ en fonction de P_H^a .

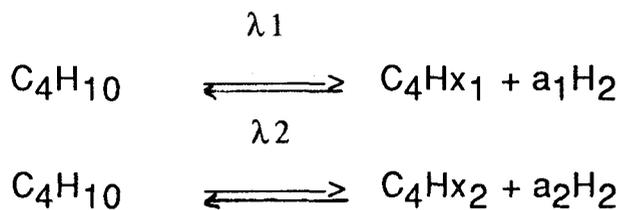
Ce modèle est applicable lorsque l'hydrocarbure conduit à un seul type d'intermédiaire réactionnel.

Dans notre cas, l'hydrogénolyse du butane conduit à deux types

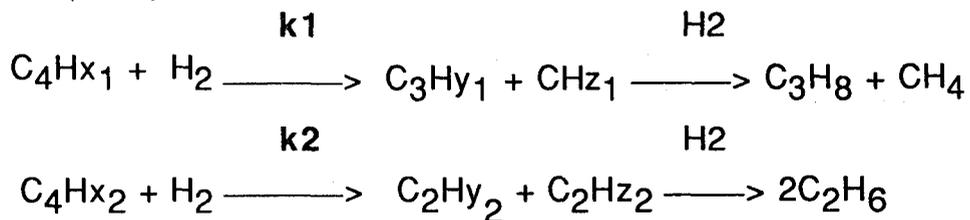
de rupture : rupture des liaisons en bout de chaîne et rupture de la liaison médiane dont le calcul des vitesses, V_1 et V_2 a été développé dans la partie expérimentale. Nous avons considéré - comme l'avaient admis LECLERCQ et coll (49) pour interpréter l'hydrogénolyse du butane et de l'isopentane sur des catalyseurs au Pt supportés sur alumine- que les deux réactions parallèles d'hydrogénolyse du butane se produisent sur des sites catalytiques différents et se font par l'intermédiaire de 2 espèces de degrés de déshydrogénation différents a_1 et a_2 .

Schéma 1

(étape d'adsorption)



(étape de rupture)



avec

$$\lambda_1 P_c \cdot (1 - \Sigma \theta) = \theta_1 \cdot P_H^{a_1}$$

$$\lambda_2 P_c \cdot (1 - \Sigma \theta) = \theta_2 \cdot P_H^{a_2}$$

dans ce cas :

$$V_1 = \frac{k_1 \cdot \lambda_1 \cdot P_c \cdot P_H}{\lambda_1 P_c + P_H^{a_1}} \quad (10)$$

$$V_2 = \frac{k_2 \cdot \lambda_2 \cdot P_c \cdot P_H}{\lambda_2 P_c + P_H^a} \quad (11)$$

On peut alors écrire les expressions (10) et (11) sous la forme (8) et (9).

IV-3-2 Détermination graphique des constantes cinétiques

Lorsque P_H reste constant, en portant $1/V = f(1/P_c)$ (figure IV-11) on doit obtenir une droite de pente $P_H^{a-1}/k\lambda$ et dont l'ordonnée à l'origine sera $= 1/kP_H$.

Si P_c reste constant, on peut déterminer la valeur de a pour laquelle $P_H \cdot P_c / V$ s'aligne en fonction de P_H^a . On essaie successivement des valeurs de a de 0,5 en 0,5. Lorsqu'on obtient une droite, l'ordonnée P_c/k permet de calculer k et la pente $1/k\lambda$, donc λ (figures IV-12,13).

Les deux expressions de vitesse (10) et (11) rendent bien compte de la compatibilité avec nos résultats expérimentaux comme le montre la figure (IV-11). En effet, pour tous les PMDx étudiés, nous avons porté $1/V_1$ et $1/V_2$ en fonction de $1/P_c$ et dans tous les cas nous avons obtenu des droites avec une bonne précision.

Nous avons également trouvé une valeur de a pour laquelle les points $P_H \cdot P_c / V_1$ ou $P_H \cdot P_c / V_2$ s'alignent bien en fonction de P_H^{a1} et P_H^{a2} .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau (IV-8).

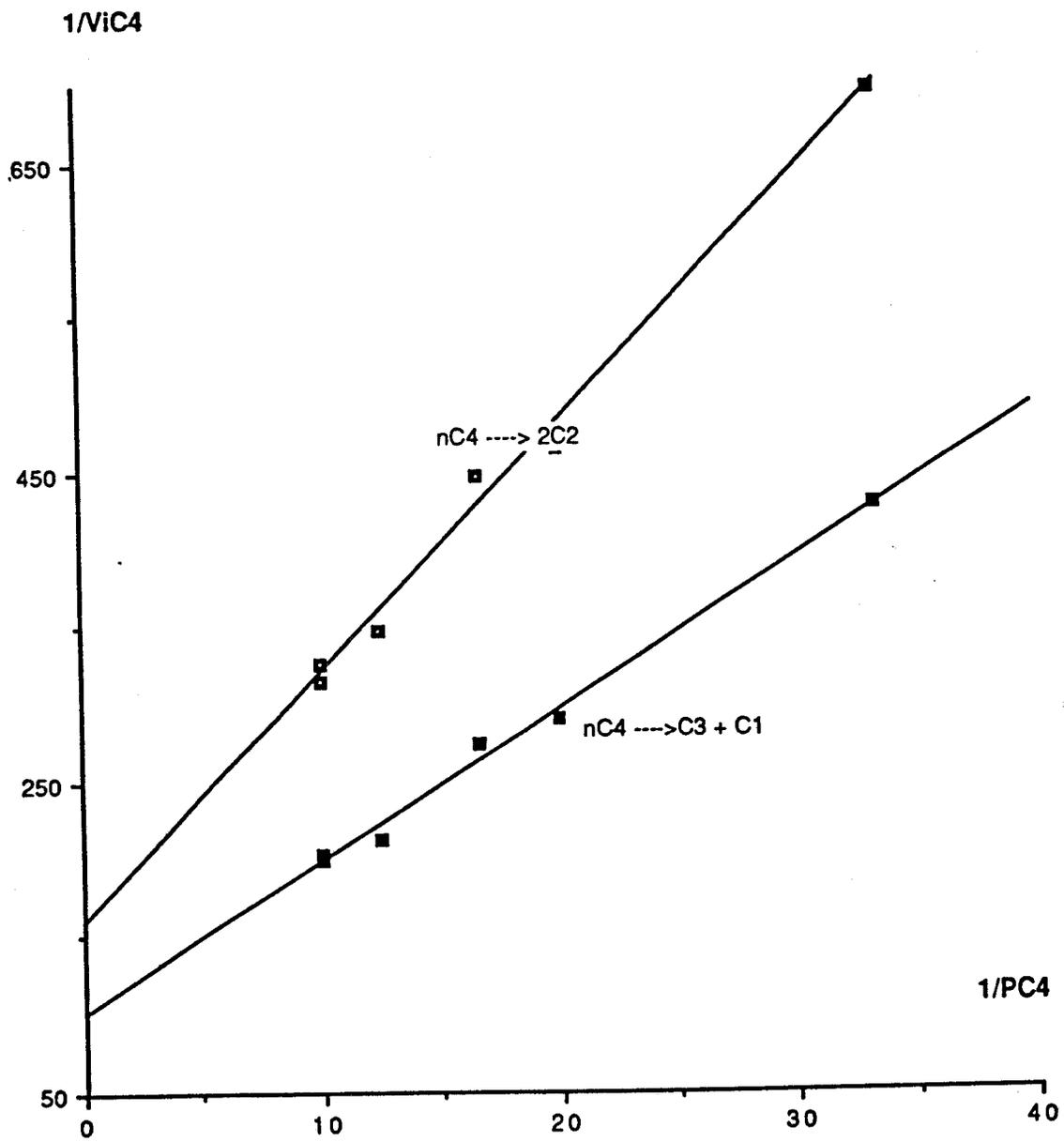
On peut voir que les valeurs de k et de λ obtenues par les droites $1/V=f(1/P_c)$ à P_H constantes et $P_c \cdot P_H / V = f(P_H^a)$ à P_c constantes sont du même ordre de grandeur pour un catalyseur donné. Cependant les valeurs obtenues par les deux droites diffèrent sensiblement. Ceci est probablement dû à l'incertitude sur la détermination des coefficients directeurs des droites à

Tableau IV-8

Catalyseurs	%Mo/Mo+Pt	Vi	$\frac{1}{V} = \frac{P_H^{\alpha-1}}{k \cdot \lambda} \cdot \frac{1}{P_2} + \frac{1}{k P_H}$		$\frac{P_2 \cdot P_H}{V} = \frac{P_H^{\alpha}}{k \lambda} + \frac{P_2}{k}$		a
			$k \cdot 10+3$	λ	$k' \cdot 10+3$	λ'	
PMD0	0	V1	0.51	63	0.52	27	2
		V2	0.16	53.5	0.22	10	2
PMD12.5	13.0	V1	5.14	13.8	8.28	5.3	3
		V2	4.9	9.3	6.62	5.1	3
PMD25	24.5	V1	11.6	10.7	25.1	2.5	3
		V2	8.1	12.2	35	1.7	2.5
PMD37.5	36.7	V1	11	7.9	21.3	2.8	2.5
		V2	7	7.2	10.9	3.5	3
PMD50	49.1	V1	10	8.5	16.8	3.3	2.5
		V2	6.27	7.7	10.1	3.3	2.5
PMD75	72.5	V1	1.05	11.2	1.57	4.3	2.5
		V2	0.77	9.9	1.04	4.3	2.5
PMD87.5	80.5	V1	0.82	10.8	2.4	1.7	2.5
		V2	0.47	8.3	1.4	1.4	2.5

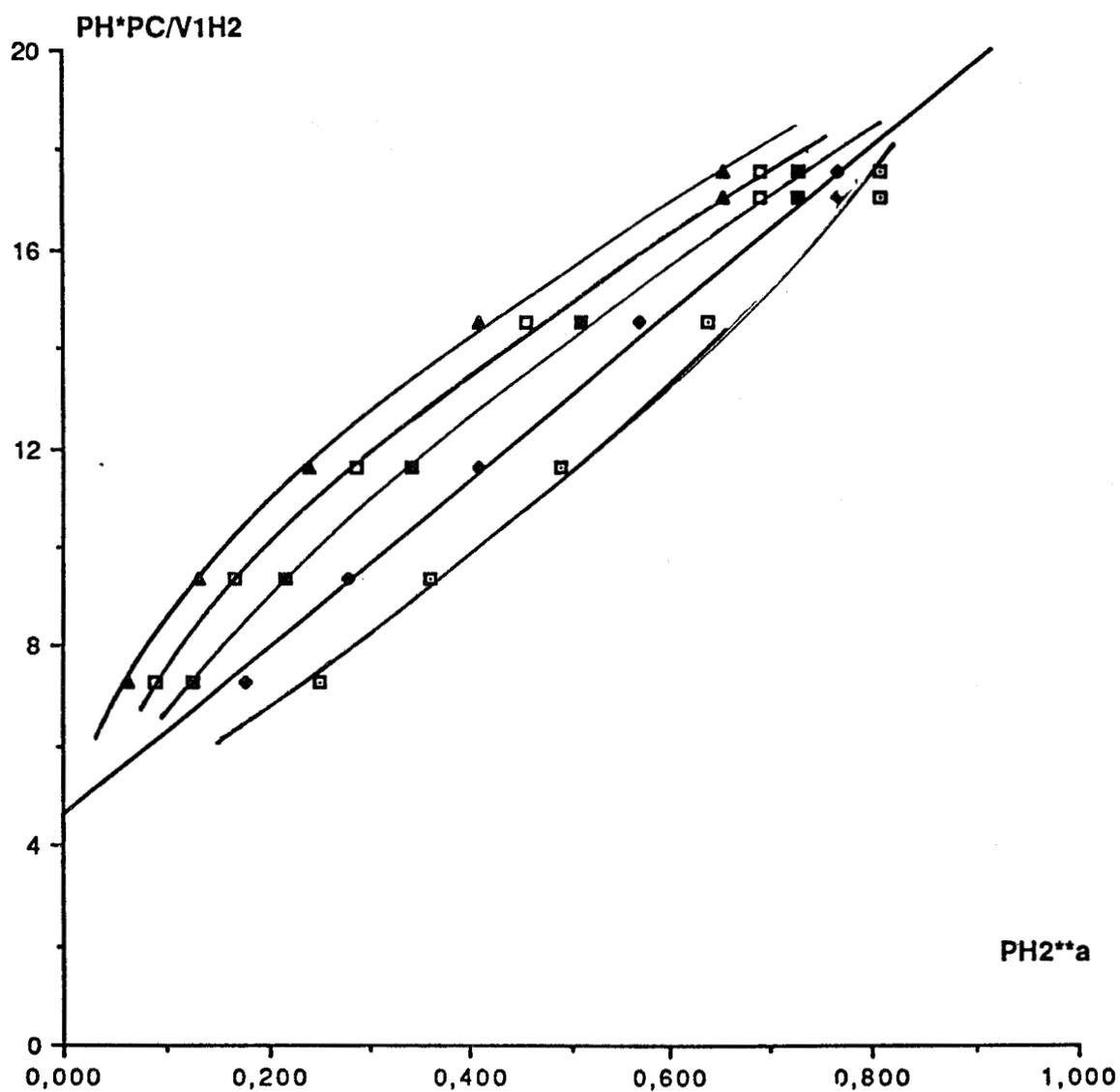
Tableau récapitulatif des résultats obtenus par la méthode graphique.
 Cinétique du butane + H2 sur PMDx réduits à 500°C
 k ; k' constantes de vitesse pour les 2 types de rupture respectivement
 à Pc et PH2 variables.
 λ et λ' constantes de l'équilibre d'adsorption désorption correspondantes.
 a : degré de déshydrogénation.

Figure IV-9



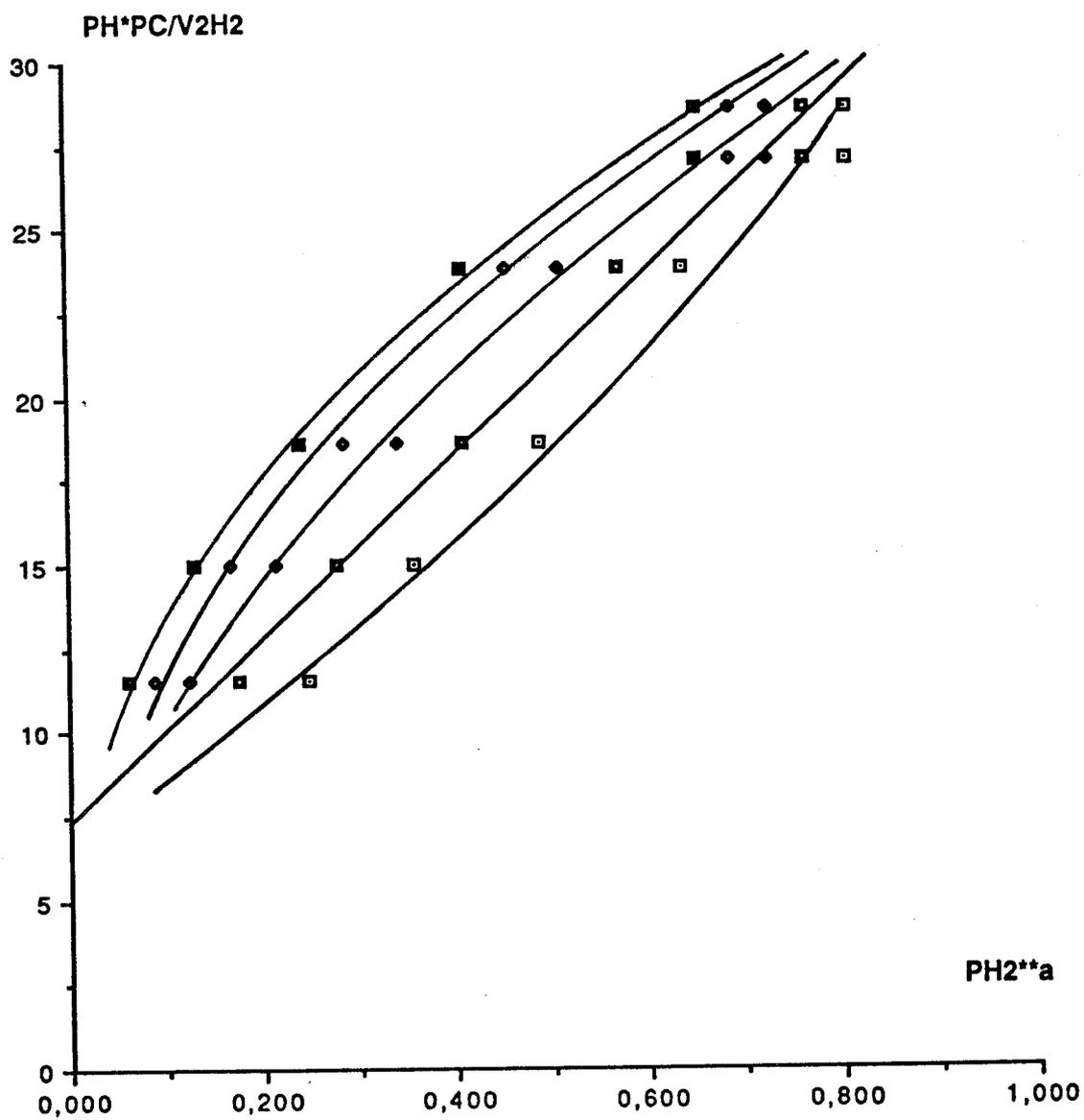
$1/V_i$ en fonction de $1/P_c$ dans la cinétique de butane + H_2 sur PMD37.5
 $T=300^\circ C$; $P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$; P_c variable.

Figure IV-10



$PC \cdot PH_2 / V$ en fonction de (PH_2^{**a}) dans la cinétique de butane + H_2 sur PMD37.5.
 $T=300^\circ C$; $P_c=0.1 \text{ atm}$; PH_2 variable.

Figure IV-11



$PH2^*PC4/V2$ en fonction de $(PH2^{**}a)$, cinétique de butane + $H2$ sur PMD37.5.
 $T=300^{\circ}C$; $Pc=0.1atm$; $PH2$ variable.

cause du faible nombre de points expérimentaux, à $P_H=Cte$ d'une part et à $P_c=Cte$ d'autre part compte tenu de la précision des mesures.

Les tableaux IV-3 et IV-6 montrent bien d'ailleurs l'incertitude sur les mesures d'activité par la différence de vitesses obtenues par extrapolation de 2 paliers dans les conditions de référence à différents temps de travail : par exemple pour le PMD25 à $P_c=0,1$ atm et $P_H=0,9$ atm on trouve $v=9,83.10^{-3}$ mol/h/g.cata pour le 1^{er} palier et $8,37.10^{-3}$ mol/h/g.cata pour le 5^{ème} palier.

Il nous a paru nécessaire de traiter ensemble les résultats obtenus à différentes valeurs de P_c et P_H de manière à avoir le plus grand nombre possible de mesures.

Pour ajuster les paramètres k , λ et a dans les expressions (10) et (11) à P_c et P_H variables, il faut donc employer des méthodes statistiques.

IV-3-2 Evaluation des constantes du modèle cinétique par optimisation

1 - Méthode de HOOKE et JEEVES

Compte tenu de la différence entre les valeurs de la constante de vitesse (k) d'une part et de la constante d'adsorption-désorption d'autre part obtenues graphiquement à partir des deux expressions (8) et (9), nous avons essayé la méthode d'optimisation de HOOKE et JEEVES (54) pour déterminer les constantes cinétiques k , λ et a .

La méthode de HOOKE et JEEVES appartient au groupe de méthodes d'optimisation qui n'implique pas de calculs des dérivées (gradients).

Le fonctionnement de la méthode se décompose en plusieurs étapes :

1- recherche de la direction dans laquelle la fonction à minimaliser (fonction objective) diminue, autour d'un point-base P_0 ; cette recherche se fait toujours dans la direction des "axes" qui correspondent aux variables indépendantes.

2- déplacements successives suivant les droites reliant le point-base P_1 correspondant à la valeur la plus faible de la fonction objective, à distance égale à celle entre P_1 et P_0 ; cette phase est la plus "productive" vu l'augmentation rapide du pas ;

3- transfert du point-base au dernier point P_1 , quand la phase précédente cesse d'apporter une diminution de la fonction objective, et retour à l'étape 1.

4- modification (diminution) du pas quand l'étape 1 n'apporte pas de bons résultats.

L'arrêt de la procédure a lieu habituellement quand le pas modifié (étape 4) devient inférieur à une valeur ϵ prédéterminée.

La méthode de HOOKE et JEEVES fonctionne bien si le nombre de variables indépendantes est faible (2-3). Facilité et rapidité de la préparation de programme compensent sa lenteur, surtout si le nombre de cas à étudier est faible.

Une facheuse tendance à se laisser "coincer" aux abords des vallées longues et étroites cachant le minimum recherché fait que généralement on lui préfère la méthode de ROSENBROCK (55), mieux adaptée aux situations de ce type.

Les résultats sont consignés dans le tableau IV-9.

Nous avons reporté sur la figure IV-14 la variation des constantes de vitesse, k_1 et k_2 respectivement constante de vitesse de rupture des liaisons en bout de chaîne, et de la liaison médiane en fonction de la teneur en molybdène. On note que dans les deux cas, l'évolution de ces constantes passent par un maximum vers 25 à 30% en Mo mais que pour tous les Pt-Mo le rapport k_1/k_2 (Tableau IV-9) est sensiblement le même ($\sim 1,5 \pm 0,25$) compte tenu des erreurs expérimentales et il est bien inférieur à celui obtenu pour Pt seul (2,6-2,9). Les valeurs de λ_1 , λ_2 constantes d'équilibre d'adsorption-désorption sont beaucoup plus élevées pour le PMD0 que pour le reste des PMDx. Pour tous les PMDx ($x \neq 0$) les valeurs de λ_i semblent rester constantes. Les valeurs de a semblent également rester constantes pour les PMDx ($x > 12,5$). Il faut noter que dans la limite des erreurs expérimentales, les valeurs de λ_1 et λ_2 dans les PMDx ($x \neq 0$) sont

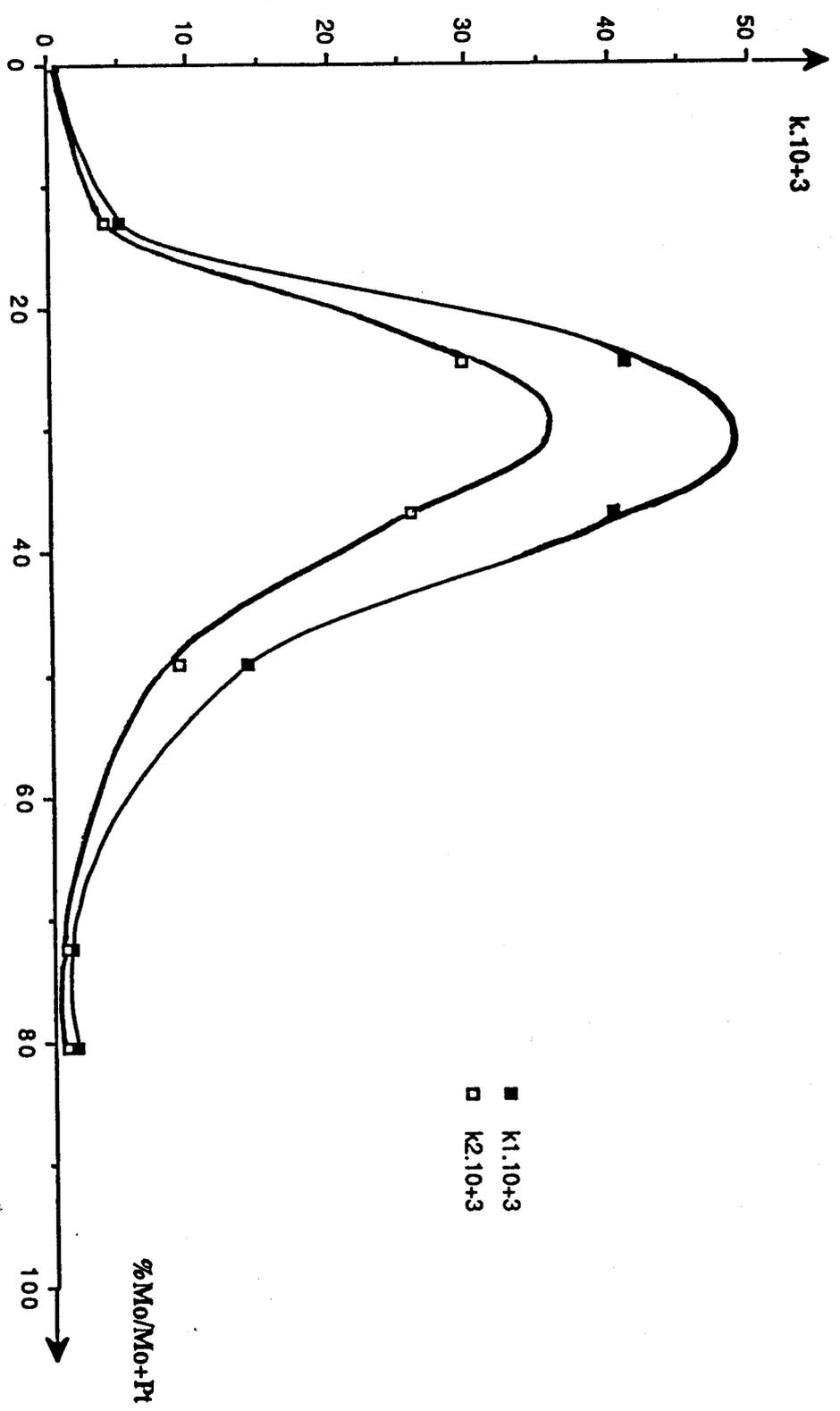
Tableau IV-9

PMDx	Code de REACTION	CONSTANTE k	k1/k2	CONSTANTE λ	a	$\Sigma \Delta^2$	k λ 10+3
PMD0(1)	V1	0.46 10-3	2.87	68.5	2.90	1.7 10-9	31.5
	V2	0.16 10-3		41.1	3.67	5.7 10-10	6.6
PMD0(2)	V1	0.50 10-3	2.63	70.3	4.96	4.7 10-9	35.1
	V2	0.19 10-3		42.1	4.04	1.8 10-9	8
PMD12(1)	V1	5.09 10-3	1.25	10.1	3.92	2.9 10-7	51.4
	V2	4.06 10-3		8.8	3.75	1.6 10-7	35.7
PMD12(2)	V1	7.04 10-3	1.22	6.6	4.01	1.2 10-7	46.5
	V2	5.75 10-3		6.3	3.76	7.6 10-8	36.2
PMD25(1)	V1	41.2 10-3	1.39	1.59	2.23	2.7 10-6	65.5
	V2	29.6 10-3		1.61	2.21	1.6 10-6	47.6
PMD25(2)	V1	21.4 10-3	1.51	4.83	2.52	2.4 10-7	103.4
	V2	14.1 10-3		4.59	3.02	1.5 10-7	64.7
PMD37(1)	V1	18.3 10-3	1.49	3.41	2.86	6.8 10-7	62.4
	V2	12.3 10-3		3.10	2.73	2.9 10-7	38.1
PMD37(2)	V1	40.3 10-3	1.57	1.66	2.35	1.7 10-6	66.9
	V2	25.7 10-3		1.53	2.6	7.9 10-7	39.3
PMD50	V1	14.0 10-3	1.55	4.52	2.87	5.2 10-7	63.3
	V2	9.0 10-3		4.11	2.67	1.9 10-7	37
PMD75	V1	1.16 10-3	1.45	8.11	3.21	1.3 10-8	9.4
	V2	0.80 10-3		8.29	2.98	1.5 10-7	6.6
PMD87	V1	1.50 10-3	1.76	3.48	3.14	1.8 10-8	5.2
	V2	0.85 10-3		2.89	3.05	4.1 10-9	2.4

Calcul des paramètres cinétiques , k constante de vitesse ; λ constante de l'équilibre d'adsorption désorption ; a degré de déshydrogénation pour, V1 : hydrogénolyse des liaisons en bout de chaîne ; V2 : coupure de la liaison médiane. METHODE DE HOOKE ET JEEVES. PMDx réduits à 500°C.

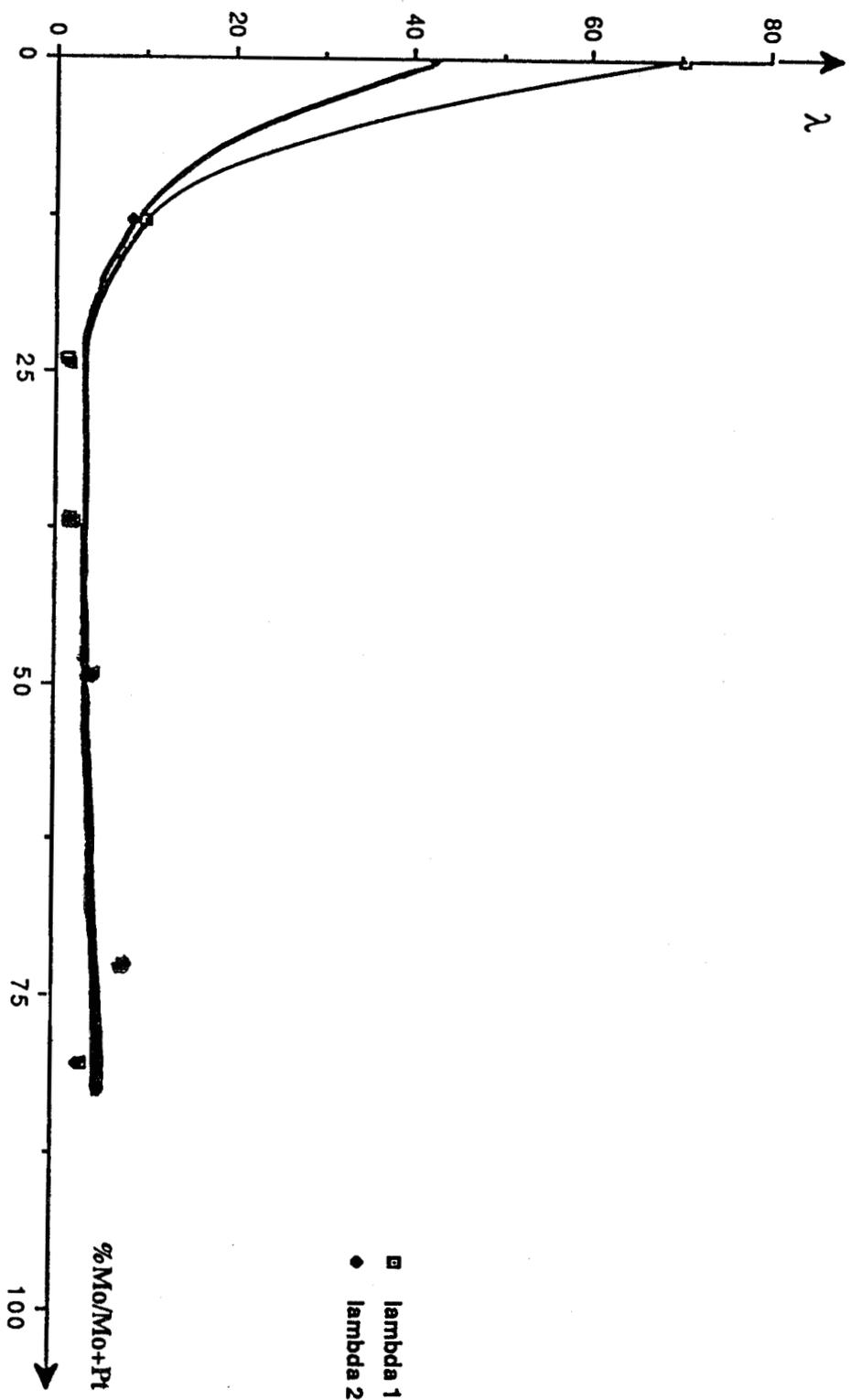
$$\Sigma \Delta^2 = \Sigma (V_{iexp} - V_{icalc})^2$$

Figure IV-12



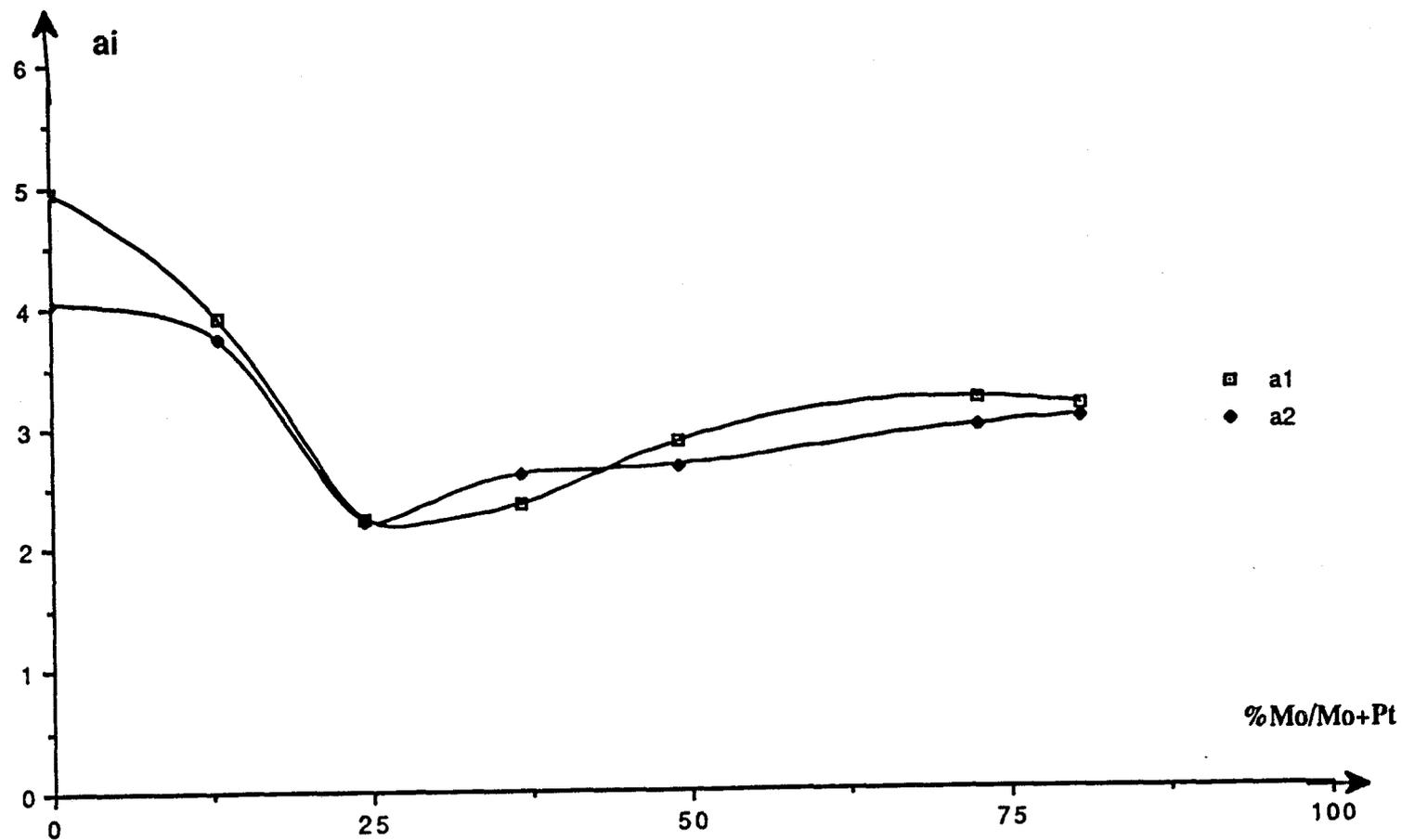
Constantes de vitesse k_1 et k_2 respectivement pour la rupture de la liaison en bout de chaîne et de la liaison médiane en fonction de %Mo/Mo+Pt METHODE DE HOOK ET JEEVES .

Figure IV-13



Constantes λ_1 et λ_2 de l'équilibre d'adsorption désorption
en fonction de %Mo/Mo+Pt pour PMDX
METHODE DE HOOK ET JEEVES.

Figure IV-14



Constantes a_1 ; a_2 degré de déshydrogénation respectivement pour la rupture en bout de chaîne et médiane en fonction de %Mo/Mo+Pt METHODE DE HOOK ET JEEVES.

2 - Evaluation des constantes k , λ , a par optimisation selon la méthode de MARQUARDT

Après avoir essayé la méthode de résolution graphique et la méthode de HOOKE et JEEVES pour déterminer les paramètres cinétiques du modèle choisi, nous avons appliqué celle de MARQUARDT (56). L'idée générale de cette méthode consiste à construire pour chaque point obtenu $P(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k)$, à partir du point de départ choisi arbitrairement, un vecteur $(\delta\beta_1, \delta\beta_2, \dots, \delta\beta_k)$ qui minimise la fonction.

$$F(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k) = \sum_{i=1}^n ((v_i^{\text{exp}} - v_i^{\text{calc}})/\sigma_i)^2 \quad (14)$$

où $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ sont les paramètres du modèle, v_i^{exp} est la i ème valeur expérimentale de la vitesse de réaction et v_i^{calc} , la valeur correspondante calculée pour les mêmes valeurs des variables indépendantes (ici les pressions partielles) avec les valeurs actuelles des paramètres $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$. Les composantes de ce vecteur sont calculées selon une stratégie qui représente un compromis entre deux méthodes bien connues (57), l'une qui déplace le point dans la direction opposée au gradient de F , l'autre qui tente de trouver la position du minimum de F en linéarisant F au voisinage du point P .

En général, la première stratégie est décisive au début des recherches, cédant progressivement la place à la deuxième au fur et à mesure des progrès faits dans l'approche du minimum.

Dans un premier temps nous avons traité séparément chaque catalyseur afin de déterminer les valeurs de k , λ et a . Les résultats obtenus sont tout à fait semblables à ceux obtenus par la méthode de HOOKE et JEEVES (tableau IV-9).

Les constantes λ et a calculées à partir des résultats obtenus pour chaque catalyseur, rapportées dans le tableau IV-9 montrent qu'il y'a une nette différence entre les valeurs obtenues pour le catalyseur PMD0, contenant uniquement le platine, et celles caractérisant les catalyseurs bimétalliques et que, comme on l'a fait observer précédemment, les valeurs λ_1 et λ_2 , et a_1 et a_2

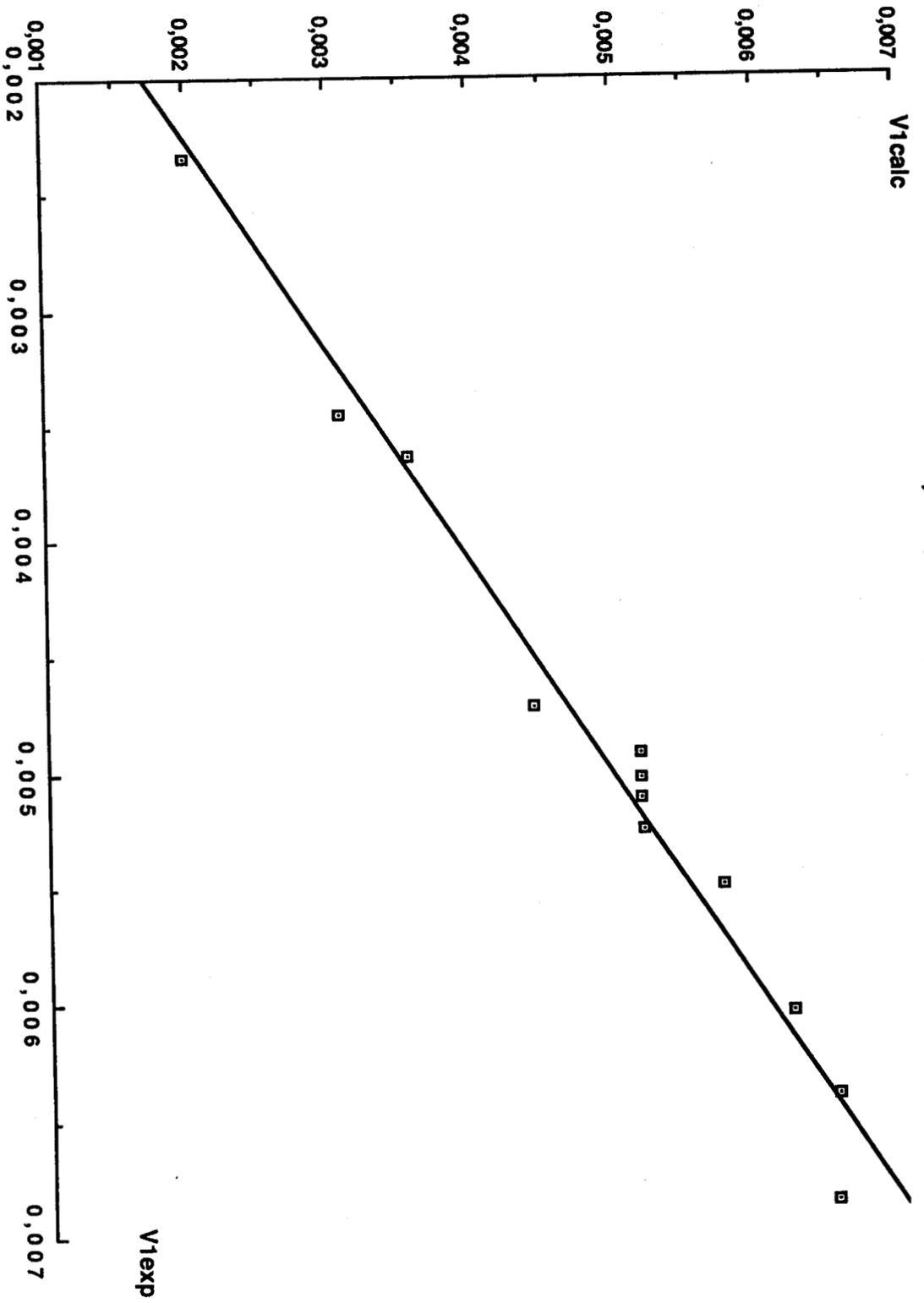
Tableau IV-10

PMDx	Code de REACTION	CONSTANTE k 10+3	k1/k2	CONSTANTE λ	a	X^2	k2 10+3
PMD0(1)	V1	0.48	3	67.5	1.74	5.8	32.4
	V2	0.16		37.5	4.73	15	6.0
PMD0(2)	V1	0.50	2.78	58.7	4.38	480	29.3
	V2	0.18		33.7	4.1	80	6.1
PMD12(1)	V1	5.1	1.24	10.2	3.85	9.7	52.0
	V2	4.1		8.8	3.8	16	36.1
PMD12(2)	V1	7.0	1.23	6.6	3.98	4.2	46.2
	V2	5.7		6.2	3.76	7.7	35.3
PMD25(1)	V1	21.3	1.51	4.9	2.54	36	104.4
	V2	14.1		4.7	3.16	39	66.3
PMD25(2)	V1	30.8	1.44	2.3	2.50	21	70.8
	V2	21.4		2.4	2.53	21	51.4
PMD37(1)	V1	18.3	1.49	3.4	2.85	30	62.2
	V2	12.3		3.1	2.72	24	38.1
PMD37(2)	V1	35.2	1.47	1.8	2.58	13	63.4
	V2	24		1.6	2.74	17	38.4
PMD50	V1	13.8	1.57	4.6	2.90	40	63.5
	V2	8.8		4.2	2.78	18	37
PMD75	V1	1.2	1.5	8	2.99	10	9.6
	V2	0.8		8.3	3.08	7	6.6
PMD87	V1	1.5	1.74	3.5	2.99	12	5.2
	V2	0.86		2.9	2.97	14	2.5

Calcul des paramètres cinétiques , k constante de vitesse ; λ constante de l'équilibre d'adsorption désorption ; a degré de déshydrogénation pour, V1 : hydrogénolyse des liaisons en bout de chaîne ; V2 : coupure de la liaison médiane. METHODE DE MARQUARDT. PMDx réduits à 500°C.

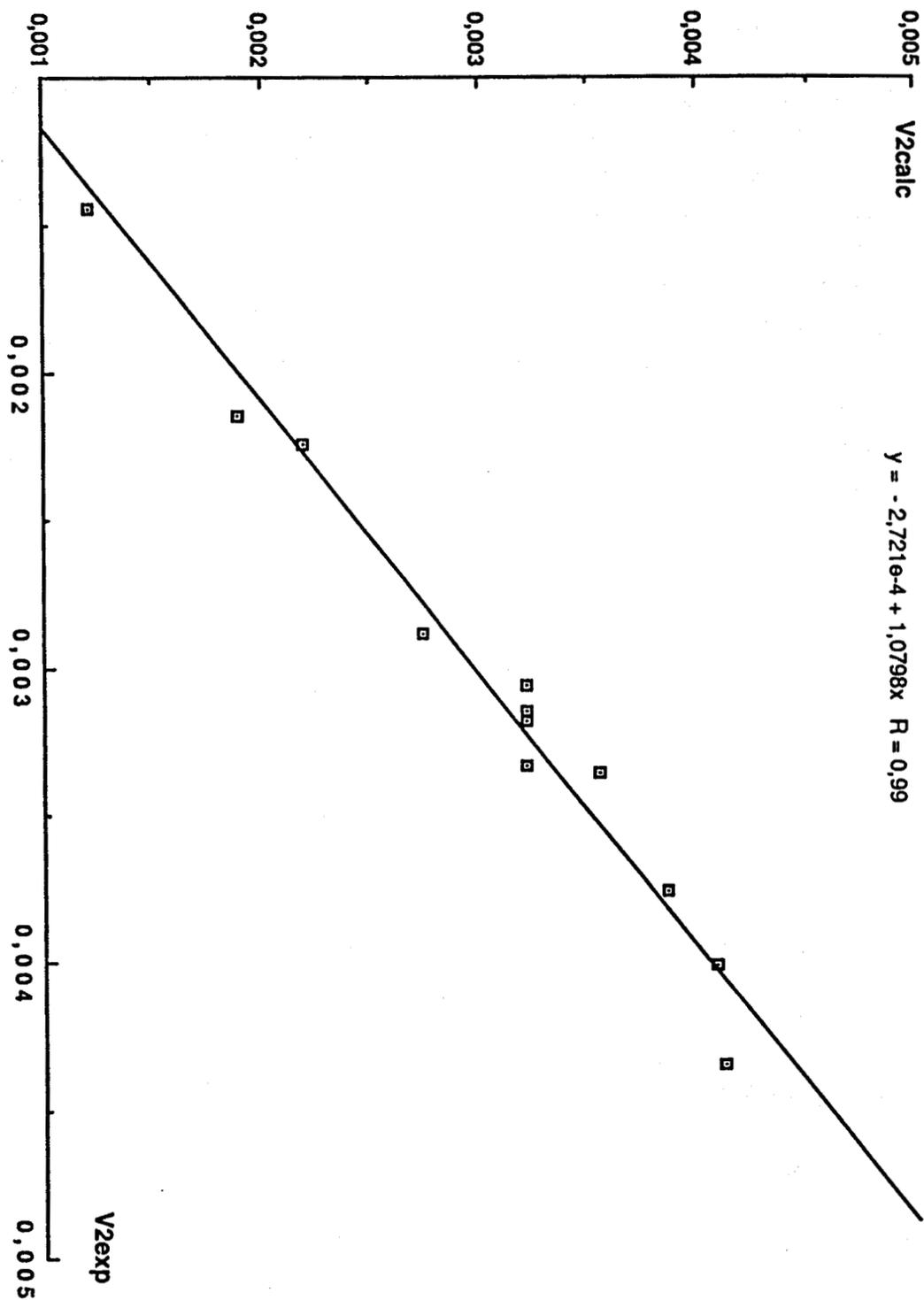
Figure IV-15

$$Y = -4,363e-4 + 1,0806x \quad R = 0,99$$



Comparaison des points expérimentaux et calculés V1calc en fonction de V1exp
(vitesse de rupture des liaisons en bout de chaîne) sur PMD37.5 réduit à 500°C.

Figure IV-16



Comparaison des points expérimentaux et calculés V2cal en fonction de V2exp
(vitesse de rupture de la liaison médiane) sur PMD37.5 réduit à 500°C.

sont, d'une part égales pour un Pt-Mo de composition donnée et sont d'autre part les mêmes pour tous les bimétalliques.

Corrélation :

A titre d'exemple nous avons représenté dans les figures IV-15 et IV-16, les variations de V_1 et V_2 calculées en fonction de V_1 et V_2 expérimentales pour le catalyseur PMD25. IV-15 à titre d'exemple (droite passant pratiquement par l'origine et de pente proche de 1).

Pour approfondir l'analyse, et vérifier les résultats, nous avons repris les calculs avec l'hypothèse suivante : l'activité des catalyseurs bimétalliques peut être attribuée totalement aux sites bimétalliques uniques, c'est à dire, caractérisée par une seule valeur de λ et de a pour chaque type de rupture (liaison en bout de chaîne ou médiane). On négligera ainsi la contribution des sites composés uniquement d'atomes de platine.

Les résultats sont reportés dans le tableau IV-11

Tableau IV-11

Catalyseurs	$k_1 \cdot 10^3$ en mol.h ⁻¹ .g ⁻¹ .atm ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$	k_1 / k_2
PMD12.5	6.18	4.67	1.32
PMD25	16.9	11.50	1.47
PMD37.5	15.06	9.54	1.58
PMD50	11.0	6.62	1.66
PMD75	1.25	0,86	1.45
PMD87.5	1,05	0,53	1,98

Dans ces conditions : $\lambda_1 = 6,4 \text{ atm}^{-1}$

$\lambda_2 = 6,5 \quad //$

$a_1 = 3,6 ; a_2 = 3,4$

Nous avons reporté dans la figure IV-17 les variations des constantes k_1 et k_2 en fonction de la teneur relative en molybdène. les résultats ont été obtenus à partir de 97 points expérimentaux, le nombre de paramètres recherchés étant de 11 : 9 constantes k , une constante λ et constante a , ce qui laisse 86 degrés de liberté.

Les valeurs de la fonction objective : 1200 et 1400 respectivement pour V_1 et V_2 ,

$$F(k_1, k_2, \dots, \lambda, a) = \sum_{i=1}^n ((V_i^{\text{exp}} - V_i^{\text{calc}})/\sigma_i)^2 \quad (15)$$

au minimum sont importantes, ce qui peut indiquer que l'hypothèse de départ a été trop simplifiée, ou simplement que l'incertitude sur les mesures d'activité est grande.

On peut remarquer que les valeurs de λ et a obtenues pour chaque mode de rupture de la chaîne du butane sont très proches 6,4 et 6,5 (λ), et 3,6 et 3,4 (a). Ceci indique que les deux types de rupture se produisent avec différentes probabilités sur des sites du même type.

Corrélation :

A titre de vérification de la validité des calculs effectués dans ce paragraphe, nous avons porté dans les figures IV-18 et IV-19 les vitesses calculées des équations (12) et (13), avec les constantes k_i , λ et a correspondantes, en fonction des vitesses expérimentales.

Les droites $V_{\text{calc}}=f(V_{\text{exp}})$ passent pratiquement par l'origine et les pentes sont très proches de l'unité, comme on pouvait s'y attendre.

Figure IV-17

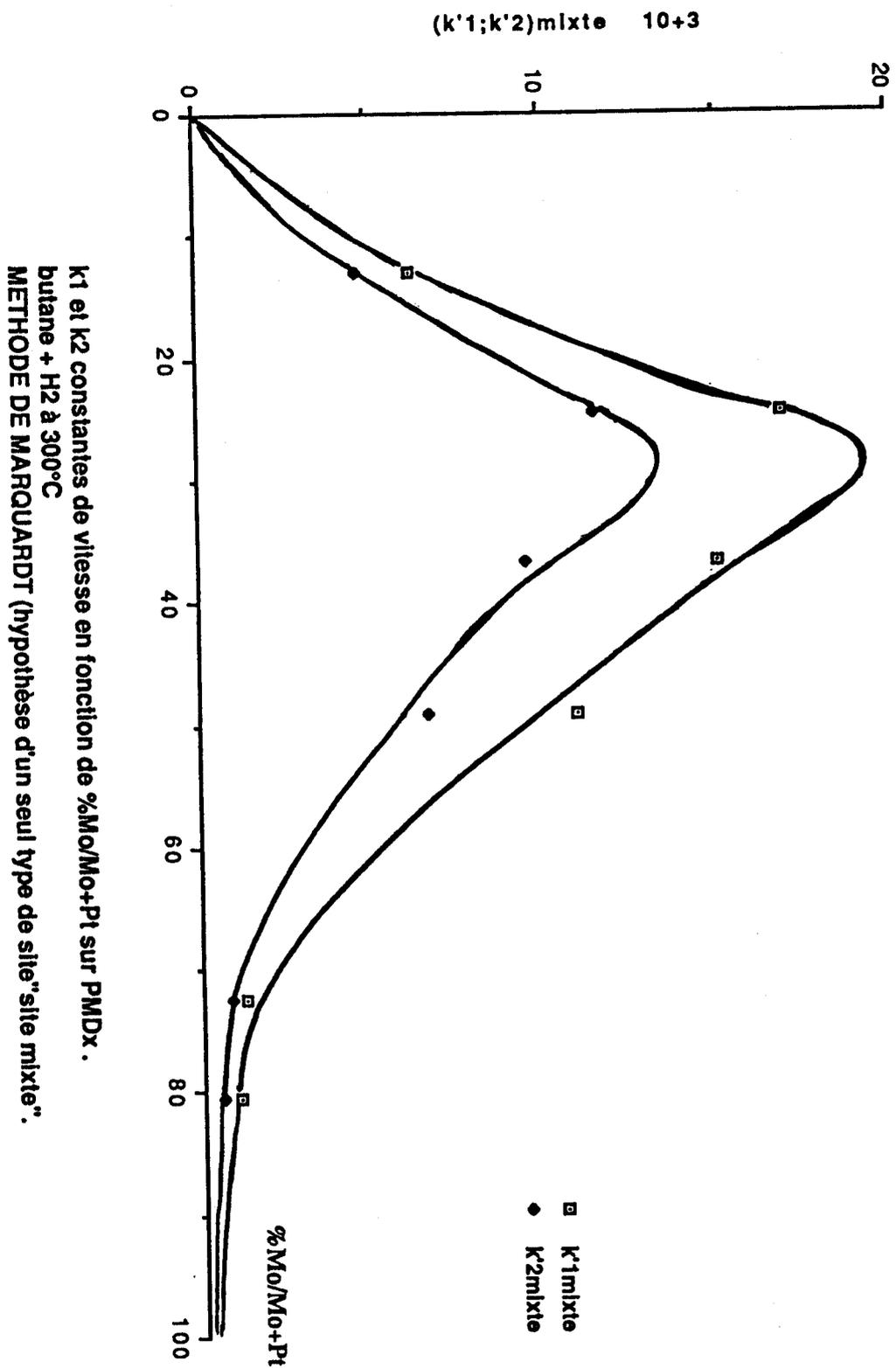
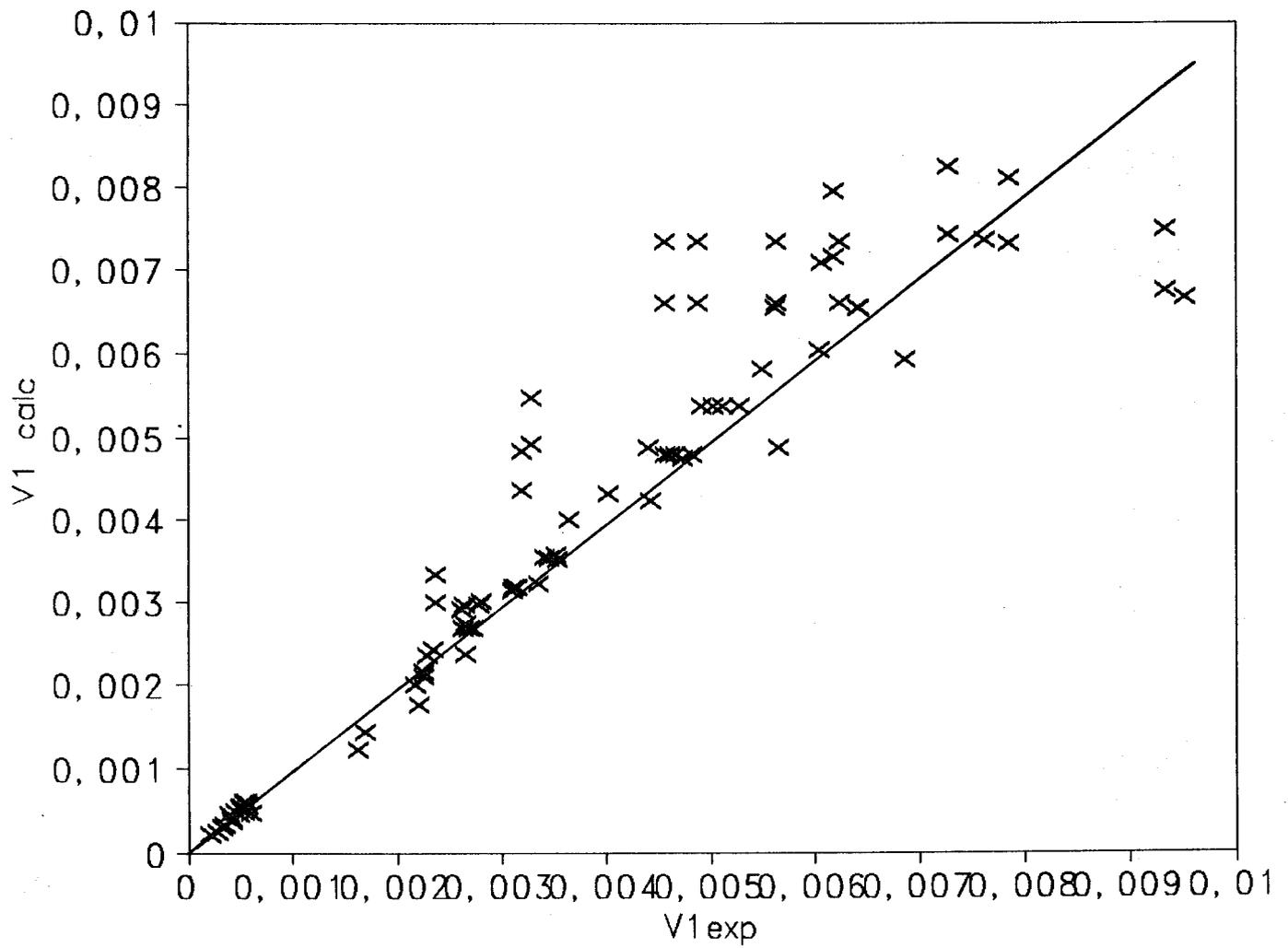
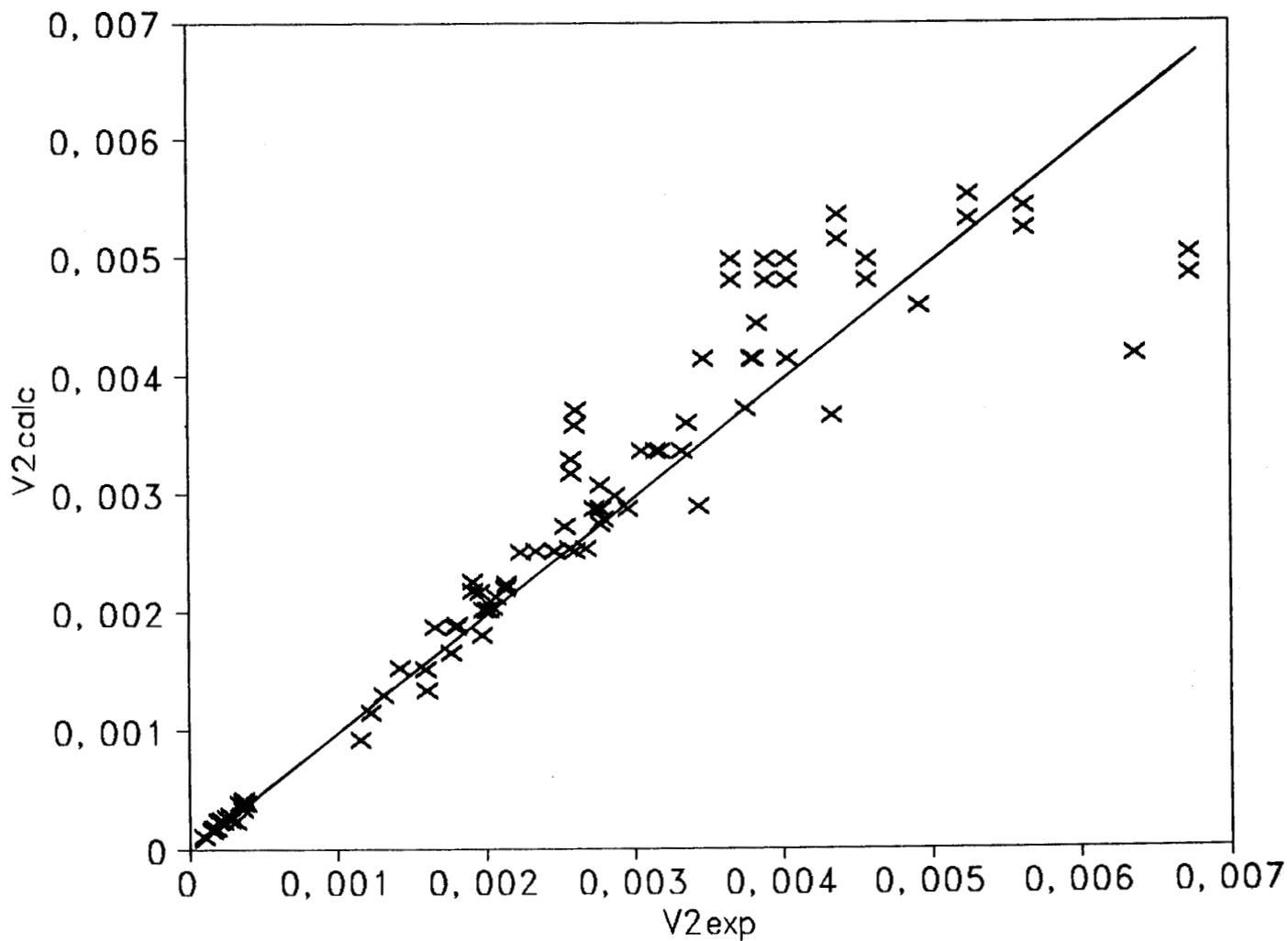


Figure IV-18



Comparaison des points expérimentaux et calculés, $V1_{calc}$, en fonction de $V1_{exp}$ (vitesse de rupture des liaisons en bout de chaîne) pour tous les catalyseurs PMDx.

Figure IV-19



Comparaison des points expérimentaux et calculés, V_{2calc} en fonction de V_{2exp} (vitesse de rupture de la liaison médiane) pour tous les catalyseurs PMDx.

CONCLUSION

L'étude cinétique de l'hydrogénolyse du butane a montré que la loi de vitesse est fortement modifiée lorsque l'on passe du Pt seul (PMD0) aux catalyseurs Pt-Mo (PMD $x \neq 0$). En effet, l'ordre en butane faiblement positif pour le PMD0 augmente notablement lorsque l'on ajoute du molybdène, tandis que l'ordre en hydrogène, positif sur PMD0 devient négatif sur les Pt-Mo. De même, l'énergie d'activation augmente lors de l'addition de molybdène puis reste constante. La cinétique de l'hydrogénolyse du butane est donc fortement modifiée par l'addition de molybdène au platine. Par contre, les ordres en butane, en hydrogène et les énergies d'activation peuvent être considérés comme identiques pour tous les bimétalliques quelle que soit leur composition.

Ces résultats mettent donc en évidence un changement dans les paramètres cinétiques de l'hydrogénolyse du butane lors du passage du catalyseur Pt/SiO₂ aux catalyseurs contenant du molybdène. Par contre le passage par le maximum d'activité (mol/h/g de catalyseur) n'entraîne aucun changement notable dans ces paramètres cinétiques. Ceci est bien donc en faveur de notre hypothèse sur l'adsorption du butane sur un site mixte composé de Pt et de Mo plutôt que sur du molybdène seulement.

Ces résultats ont été précisés en utilisant le schéma réactionnel proposé par CIMINO BOUDART et TAYLOR (29) pour l'hydrogénolyse de l'éthane. De cette façon nous avons déterminé les constantes d'équilibre d'adsorption (λ_1 et λ_2) du butane, les constantes de vitesse de rupture (k_1 et k_2) des intermédiaires réactionnels et le degré de déshydrogénation (a_1 et a_2) du butane à l'état adsorbé pour les deux réactions d'hydrogénolyse simple des liaisons terminales (qui donne C1 et C3) et de la liaison médiane (qui donne C2) considérées séparément.

On a ainsi pu montrer que sur le platine seul se forment deux intermédiaires réactionnels différents ($\lambda_1 \neq \lambda_2$ et $a_1 \neq a_2$) qui se couperont ensuite avec une sélectivité différente. Sur platine les constantes d'équilibre d'adsorption sont grandes, par contre les constantes de vitesse d'hydrogénolyse sont faibles. L'addition de molybdène au platine entraîne une diminution importante des constantes d'équilibre d'adsorption et pour un catalyseur bimétallique de composition donnée on trouve pour l'intermédiaire

adsorbé qui conduit à la rupture d'une liaison terminale la même constante d'équilibre d'adsorption et le même degré de déshydrogénation que pour celui qui conduit à la rupture de la liaison médiane. Il ne se forme donc vraisemblablement sur un bimétallique Pt-Mo donné qu'un seul intermédiaire adsorbé qui subira ensuite soit la coupure en C1+C3 soit la coupure en C2 avec les constantes de vitesse k_1 et k_2 .

Pour tous les bimétalliques Pt-Mo on peut considérer que les constantes d'équilibre d'adsorption et les degrés de déshydrogénation de l'intermédiaire adsorbé sont les mêmes dans la limite de l'erreur expérimentale. Ceci est confirmé par la valeur du rapport k_1/k_2 des constantes de vitesse de rupture des liaisons terminales et médiane, qui peut être considéré comme constant pour tous les PMD $\neq 0$.

La nature de l'intermédiaire adsorbé qui conduit à l'hydrogénolyse est donc la même pour tous les Pt-Mo quelle que soit leur composition, ceci est sans doute la conséquence du fait que tous ces intermédiaires sont adsorbés sur le même site actif. La valeur des constantes de vitesse de rupture des liaisons terminales (k_1) et de la liaison médiane (k_2) passe par un maximum en fonction du rapport Mo/Mo+Pt pour une valeur de Mo/Mo+Pt de l'ordre de 25 à 30%. La variation de ces constantes de vitesse reflète celle du nombre de sites actifs dans les catalyseurs bimétalliques. Ces sites actifs sont sans doute mixtes composés de Pt et de Mo. A faible teneur en molybdène, tous les atomes de Pt de surface ne peuvent être inclus dans les sites mixtes et le nombre de sites mixtes augmente avec la teneur en molybdène (de même que la vitesse par atome de Pt qui adsorbe l'hydrogène), par contre à forte teneur en molybdène, donc à faible teneur en Pt, tous les atomes de Pt sont inclus dans un site mixte mais leur nombre diminue quand la teneur en Mo augmente, ce qui explique la diminution de la vitesse par gramme de catalyseur (et la constante de la vitesse par atome H adsorbé).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail a mis en évidence l'influence du mode de préparation des catalyseurs Pt-Mo déposés sur silice et de la composition de la phase gaz mise au contact de ces catalyseurs sur leur composition superficielle. Les techniques physico-chimiques employées, spectroscopie de photoélectrons (SPX) et chimisorption d'hydrogène ont confirmé l'existence d'un enrichissement superficiel en molybdène qui entraîne une diminution de la fraction de platine en surface. Cet enrichissement dépend du mode de préparation des catalyseurs : les catalyseurs mis au contact d'une solution d'acide hexachloroplatinique avant la solution d'heptamolybdate d'ammonium présentent un enrichissement superficiel en molybdène plus important que ceux préparés par coimpregnation par les deux solutions, surtout pour les plus fortes teneurs en Mo. Ceci montre que dans le premier cas le molybdène vient s'adsorber en partie sur le platine déjà échangé avec le support et masque une partie de ce métal.

En présence d'hydrocarbure aromatique, la proportion de molybdène présent à la surface des particules métalliques diminue nettement, sans doute par suite de la forte adsorption du benzène sur le platine.

Ces changements de composition superficielle des catalyseurs bimétalliques Pt-Mo/SiO₂ résultant d'une modification dans le mode de préparation du catalyseur ou de la présence d'une espèce fortement adsorbée (ici le benzène) ont été mis en évidence à la fois par ESCA et par chimisorption d'hydrogène et confirmés par les résultats des tests catalytiques dans les réactions entre l'hydrogène et le méthyl-3 pentane.

La seconde partie, consacrée à l'étude cinétique de l'hydrogénolyse du butane, avait pour but de répondre à la question suivante : dans les catalyseurs Pt-Mo, le butane s'adsorbe-t-il préférentiellement sur la molybdène seul ou sur un site mixte composé d'atomes de platine et de molybdène et ayant la même composition pour tous les bimétalliques. Dans les travaux antérieurs du laboratoire un important effet de synergie entre Pt

et Mo révélé par la présence d'un maximum de vitesse (molec. $h^{-1} \cdot at^{-1}$ de métal) pour un rapport Mo/Mo+Pt aux environs de 30 indiquait que, si le butane s'adsorbe uniquement sur le molybdène, il fallait obligatoirement qu'une autre étape du mécanisme ait lieu sur Pt, ou au moins fasse appel au Pt. D'autre part, la constante du nombre de rotation (exprimé en molec de butane transformées par heure et par site de chimisorption de l'hydrogène (Pt en surface)), pour des teneurs relatives en molybdène supérieures ou égales à celles correspondant au maximum d'activité entraînant obligatoirement que le passage par le maximum d'activité s'accompagne d'un changement dans l'étape cinétiquement limitante, donc d'un changement dans les paramètres cinétiques de la réaction. Au contraire, si le butane s'adsorbe sur un site mixte, les observations précédentes montrent qu'un changement dans les paramètres cinétiques de la réaction devait être observé lors de l'addition de Mo au Pt, mais que pour tous les Pt-Mo, les paramètres cinétiques devraient être les mêmes - exception faite - pour les constantes de vitesse de réaction.

Ce travail a montré clairement que l'énergie d'activation, ainsi que les ordres partiels par rapport au butane et à l'hydrogène, changent notablement lorsque le rapport Mo/Mo+Pt passe de zéro à une valeur supérieure, mais sont ensuite sensiblement les mêmes quelle que soit la valeur de ce rapport.

Par ailleurs les résultats de l'étude cinétique ont été exploités en utilisant un schéma réactionnel proposé par CIMINO BOUDART et TAYLOR (59) pour l'hydrogénolyse de l'éthane. Ce traitement nous a permis de déterminer les constantes de vitesse de rupture des 2 types de liaisons C-C du butane, ainsi que les constantes d'équilibre d'adsorption de l'intermédiaire réactionnel et leurs degrés de déshydrogénation. On a ainsi montré que les constantes de vitesse, très faibles sur platine seul, augmentent avec la teneur en molybdène passent par un maximum pour Mo/Mo+Pt voisin de 30% puis diminuent (variations analogues à celles des vitesses de réaction). Par contre les constantes d'équilibre d'adsorption, grandes sur Pt diminuent brutalement quand on ajoute du Mo puis restent sensiblement constantes, aux incertitudes expérimentales près, quelle que soit la composition du bimétallique.

Tous ces résultats ont ainsi montré que sur les catalyseurs bimétalliques le butane s'adsorbe préférentiellement sur un site mixte Pt-Mo de composition constante quel que soit le rapport Mo/Pt. L'intermédiaire ainsi adsorbé a une réactivité beaucoup plus grande que lorsque le butane est adsorbé sur Pt seul. Le nombre de sites actifs (proportionnel aux constantes de vitesse d'hydrogénolyse) est naturellement influencé par le rapport Mo/Pt aux faibles teneurs en Mo, il augmente avec la teneur en Mo puis passe par un maximum et diminue avec la teneur en Pt pour les faibles teneurs en Pt, expliquant ainsi l'évolution des vitesses de réactions d'hydrogénolyse avec la composition des catalyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G. LECLERCQ, D. JAUNAY and R. MAUREL. J. Chem. Research (S) (1979) 62 ; (M) (1979) 716.
- 2 - R. BACAUD, P. BUSSIÈRE, F. FIGUERAS and J. P. MATHIEU, dans "Preparation of Catalysts", B. DELMON, P. A. JACOBS and G. PONCELET, Eds, Elsevier, Amsterdam 1976 ; p. 509.
- 3 - A.G.T.M. BASTEIN, F.J.C.M. TOOLENAR, and V. PONEC, J. Catal. 90 (1984) 88.
- 4 - T. P. Mc CALLISTER and K. R. O'NEAL, German Offen 2,104 429 (1971).
- 5 - J. C. HAYES, U. S. Patent 3, 617, 510 (1971).
- 6 - K. D. VESELY and H. D. GASS, German Offen, 2, 128, 603 (1971).
- 7 - E. O. BOX, L. E. DREHMAN and F. RARHA, 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).
- 8 - H. E. KLUKSDAHL, U. S. Patent 3, 415, 737 (1968) ; 3, 537, 980 (1970) et 3, 617, 520 (1972).
- 9 - H. ERICKSON, S. G. HINDIN, C. D. KEITH and J. MOOI, S. African Patent. 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).
- 10 - J. J. RASKHIN, U. S. Pat. 3, 592 780 (1980)
- 11 - J. E. WEISANG et P. ENGELHARD, German Offen 2, 006, 414 (1979).
- 12 - B. JUGUIN et J. F. LEPAGE (IFP), Fr Demande 1, 567, 900 (1969).
- 13 - J. H. SINFELT, U. S. Patent. 3, 953, 368 (1976).
- 14 - R. L. JACOBSON, H. A. KLUKSDAHL, G. S. McKOY and R. N. DAVIS, Proc. Div. Refining, Amer. Petrol. Inst. 49 (1969) 504.
- 15 - YU. I. YERMAKOV, B. N. KUSNETSOV and YU. A. RYNDIN, React. Kinet Catal. Lett 2 (1975) 151.
- 16 - YU. I. YERMAKOV, B. N. KUSNETSOV and YU. A. RYNDIN, J. Catal 42 (1976) 73.
- 17 - B. N. KUSNETSOV, YU. I. YERMAKOV, M. BOUDART, and J. P. COLLMAN, J. Mol. Catal. 4 (1978).
- 18 - T. M. TRI, Thèse d'Etat, Lyon 1982.

- 19 - T. M. TRI , J. P. CANDY, P. GALLEZOT, J. MASSARDIER, M. PRIMET, J. C. VEDRINE and B. IMELIK, *J. Catal.* 79 (1983) 196.
- 20 - T. M. TRI, J. MASSARDIER, P. GALLEZOT and B. IMELIK, *J. Catal.* 79 (1983) 244.
- 21 - I. LINDAU et W.E. SPICER, *J. Electron. Spectr.* 3 (1974) 409.
- 22 - M. REYNAUD, Thèse de troisième cycle, Lyon 1979.
- 23 - D. BRIGGS, in "HANDBOOK of X Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", D BRIGGS (Ed), Heydon, London, 1977, 153.
- 24 - M. F. EBEL, *Interface Anal*, 2 173 (1980).
- 25 - M. B. WARD, M. J. LIN and J. H. LUNSFORD, *J. Catal.* 50 (1977) 306.
- 26 - J. H. SCOFIELD, *J. Electron. Spectrosc.* 8 (1976) 129.
- 27 - L. LECLERCQ, Thèse d'Etat, Poitiers 1976.
- 28 - T. J. ROMERO, Thèse d'Etat, Lille 1985.
- 29 - A. CIMINO, M. BOUDART et H. S. TAYLOR, *J. Phys. Chem.* 58, 796 (1954).
- 30 - J. H. SINFELT, *J. Phys. Chem.* 68, (1964), 344.
- 31 - J. H. SINFELT, et D. I. C. YATES, *J. Catal.*, 8 (1967) 82.
- 32 - R. J. BIRD, P. SWIFT, *J. Electron. Spectrosc.* 21 (1980) 227.
- 33 - J. C FUGGLE and N. MARTENSON, *J. Electron. Spectrosc.* 21 (1980) 275.
- 34 - R. E. TAYLOR, L.M. RYAN, P. TINDALL and B. C. GERSTEIN, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5500.
- 35 - K. S. KIM, W. E. BEITINGER, J. W. AMY, and N. WINOGRAD, *J. Electron. Spectrosc* 5 (1974) 337.
- 36 - A. CIMINO and B. A. DE ANGELIS, *J. Catal.* 36(1975) 11.
- 37 - M. B. WARD, M. J. LIN and J. H. LUNSFORD, *J. Catal* 50 (1977) 306.
- 38 - D. TINET, P. CANESSON, H. ESTRADE and J. J. FRIPIAT, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1979) 583.
- 39 - A. LATEF, Thèse d'Etat Lille 1987.
- 40 - G. LECLERCQ, T.ROMERO, S. PIETRZYK, J. GRIMBLOT and L. LECLERCQ, *Journal of Molecular Catalysis*, 25 (1984) 67.
- 41 - R. A. PASTERNAK and N. ENDOW, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 4044.
- 42 - J. BARBIER, H. CHARCOSSET, G. DE PEREIRA and J. RIVIERE, *Applied. Catal.* 1 (1981) 71.
- 43 - G. MAIRE, G. PLOUDY, J. C. PRUDHOMME, and F. G. GAULT, *J. Catal*, 4 (1965) 556.
- 44 - G. LECLERCQ, L. LECLERCQ and R. MAUREL, *J. Catal.* 44 (1976) 68.

- 45 - G. LECLERCQ, L. LECLERCQ and R. MAUREL, J. Catal. 50 (1977) 87
- 46 - F. G. GAULT, Advances in Catalysis, 30, (1981) 1.
- 47 - T. M. TRI, J. MASSARDIER, P. GALLETZOT, and B. IMELIK, J. Catal. 85 (1984) 244.
- 48 - J. R. ANDERSON, "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, H. Pines and P. B. Weisz Eds) vol. 23, Academic Press, New York 1973.
- 49 - G. LECLERCQ, L. LECLERCQ and R. MAUREL, Bull. Soc. Chim. Belg. 88 (1979) 599.
- 50 - J. H. SINFELT et D. J. C. YATES. J. Catal. 8, (1976), 82.
- 51 - J. H. SINFELT et W. F. TAYLOR. Trans. Faraday Soc. 64 (11), 3086 (1968).
- 52 - K. C. KEMPLING et R. B. ANDERSON. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. 9 (1970) 116.
- 53 - G. LECLERCQ, L. LECLERCQ, L. M. BOULEAU, S. PIETRZYK et R. MAUREL, J. Catal, 88, (1984) 8.
- 54 - R. HOOKE and T. A. JEEVES, J. Assoc. Comput. Math. 8, (1961), 212
- 55 - H. H. ROSENBROCK, The Computer Journal, 3 (1960) 175.
- 56 - D. W. MARQUARDT, J. Soc. Indust. App. Math. "S. I. A. M" , 11 (1963) 431.
- 57 - U. HOFMANN, H. HOFFMAN, "Einfuehrung in die Optimierung", Verlag Chemie, Weinheim, 1981.

