Etude in situ par EXAFS de la réaction de reformage sur les systèmes Pt/Al₂O₃ et PtRe/Al₂O₃ sulfurés

A. Bensaddik, Dominique Bazin, H. Dexpert, A. Caballero, J. Lynch, B.
Didillon

► To cite this version:

A. Bensaddik, Dominique Bazin, H. Dexpert, A. Caballero, J. Lynch, et al.. Etude in situ par EXAFS de la réaction de reformage sur les systèmes Pt/Al₂O₃ et PtRe/Al₂O₃ sulfurés. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-493-C4-500. 10.1051/jp4:1996447 . jpa-00254330

HAL Id: jpa-00254330

<https://hal.science/jpa-00254330>

Submitted on 1 Jan 1996

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

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

Etude *in situ* par EXAFS de la réaction de reformage sur les systèmes Pt/Al₂O₃ et PtRe/Al₂O₃ sulfurés

A. Bensaddik, D. Bazin, H. Dexpert, A. Caballero*, J. Lynch** et B. Didillon**

LURE, Bât. 209D, Université Paris-Sud, 91405 Orsay cedex, France

* ICMS, P.O. Box 1115, 41080 Sevilla, Spain

** Institut Français du Pétrole, BP. 311, 92506 Rueil-Malmaison cedex, France

Résumé: La technique EXAFS a été utilisée pour suivre *in situ* dans les conditions de reformage ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 8$ bars, $\text{H}_2 : \text{n-C}_7\text{H}_{16} = 1:1$ et $T=300^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 3$ bars $\text{H}_2 : \text{n-C}_7\text{H}_{16} = 1:1$), l'évolution de la structure des deux catalyseurs Pt/Al₂O₃-Cl et PtRe/Al₂O₃-Cl sulfurés. On a observé la grande stabilité de la phase métallique du bimétallique comparée à celle du monométallique. La phase métallique de ce dernier subit une agglomération dès la réduction à 500°C , processus qui s'accroît jusqu'à la fin de la réaction de reformage.

Abstract: EXAFS has been used to follow *in situ* the structural evolution of sulfided Pt/Al₂O₃-Cl and PtRe/Al₂O₃-Cl catalysts during the hydrocarbon reaction ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 8$ bars $\text{H}_2 : \text{n-C}_7\text{H}_{16} = 1:1$ and $T=300^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 3$ bars, $\text{H}_2 : \text{n-C}_7\text{H}_{16} = 1:1$). The hydrocarbon conversion was monitored, via on line analysis, with a gas chromatograph. For the monometallic, we observe a sintering of the metal particles. In the case of sulfided PtRe/Al₂O₃-Cl catalysts no sintering of the metallic particles was observed.

1. INTRODUCTION

Les catalyseurs métalliques supportés, ceux du reformage notamment, contiennent une quantité très faible de métal. Pour obtenir des informations sur la phase métallique de ces systèmes, la spectroscopie d'absorption X donne de grandes possibilités [1]. L'utilisation de cette technique en caractérisation de ces solides très divisés est en fait devenue d'une grande importance, depuis l'introduction de cellules réactionnelles permettant de suivre *in situ* l'évolution structurale et électronique de la phase métallique déposée.

La catalyse bifonctionnelle métal-acide par les systèmes Pt/Al₂O₃-Cl et PtRe/Al₂O₃-Cl est largement utilisée lors du reformage, processus de l'industrie pétrolière. Gagner en stabilité et parfois en sélectivité est le grand avantage de l'utilisation du catalyseur bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl comparé au monométallique Pt/Al₂O₃-Cl. L'addition du rhénium apporte toutefois un effet indésirable en raison de son grand pouvoir hydrogénolysant. Afin de réduire cet effet, le système platine-rhénium est présulfuré avant son utilisation industrielle [2,3].

Dans le but de comprendre le rôle du second métal (rhénium), une étude *in situ* par EXAFS a été menée précédemment sur la sulfuration du monométallique Pt/Al₂O₃-Cl et du bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl [4]. Les informations structurales directes obtenues nous ont permis de montrer clairement la différence de comportement de ces deux systèmes catalytiques vis à vis de cette sulfuration. Ainsi dans le but de compléter ce travail, on a réalisé l'étude *in situ* par EXAFS de la réaction de reformage sur les systèmes Pt/Al₂O₃-Cl et PtRe/Al₂O₃-Cl sulfurés. Nous avons recherché des informations structurales directes en conditions réactionnelles. Le but est d'établir au mieux le lien entre les changements qui interviennent dans la structure de notre catalyseur et son activité catalytique, puisque nous collectons par chromatographie en ligne les produits issus de la réaction. Cette recherche nous permet donc une comparaison cristallographique directe entre les comportements du monométallique et du bimétallique sulfurés dans les conditions réactionnelles de reformage.

2. EXPERIENCE

Le monométallique Pt/Al₂O₃ chloré est préparé par imprégnation d'une alumine gamma avec une solution de l'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆). L'alumine imprégnée est séchée à 110°C pendant une douzaine d'heures puis calcinée durant deux heures sous air sec à 500°C. La préparation du catalyseur bimétallique PtRe/Al₂O₃ est réalisée selon le principe précédant mais par imprégnation successive, en fixant d'abord le platine comme dans le cas du monométallique. La fixation du rhénium est effectuée par ajout d'une solution aqueuse de la phase du précurseur ReO₄NH₄, en déterminant la concentration de cette solution en fonction de la teneur en rhénium recherchée [5].

Les catalyseurs étudiés dans ce travail sont donc sous forme de poudre et l'analyse chimique préalable montre que le monométallique Pt/Al₂O₃ chloré contient 1% en poids de platine et 1,2% en poids de chlore. Pour le bimétallique PtRe/Al₂O₃ chloré, la teneur en métal est de 1% en poids de platine, 1% en poids de rhénium et toujours 1,2% en poids de chlore. Des mesures classiques d'adsorption permettent d'évaluer la surface spécifique à 200 m²g⁻¹ aussi bien pour les échantillons monométalliques que bimétalliques. La similarité de ces valeurs, surface spécifique, teneur en éléments d'intérêt, a été choisie pour pouvoir comparer avec le moins de variables possibles le comportement de ces deux systèmes. Les pourcentages en poids sont très proches des compositions industriellement utilisées pour placer les résultats de ce travail dans un contexte direct d'application, du moins d'extrapolation facile, dans le milieu réel d'une unité de reformage.

Les mesures EXAFS sont réalisées au centre synchrotron de LURE à Orsay, en utilisant le rayonnement électromagnétique issu de l'anneau de stockage DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo). Cet anneau est caractérisé par une énergie de 1,85 GeV et un courant machine de l'ordre de 300 mA. Les spectres EXAFS sont enregistrés au seuil L_{III} du platine (11564 eV) pour le monométallique et aux seuils L_{III} du platine et du rhénium (10534 eV) pour le bimétallique sur le dispositif expérimental "ExafsI V-D44". Le faisceau "blanc" polychromatique est monochromatisé par une double réflexion de Bragg sur des cristaux de silicium (Si111). Les mesures d'absorption de rayons X sont réalisées par transmission, on a utilisé comme système de détection deux chambres à ionisation pour mesurer l'intensité du faisceau avant et après traversée de l'échantillon par les photons X.

Le catalyseur à étudier est sous forme de poudre finement broyée. La taille des grains est comprise entre 100 et 200 µm afin de permettre une meilleure circulation des gaz. L'échantillon est placé dans un réacteur haute température, haute pression qui permet de suivre son évolution structurale au cours de la réduction sous dihydrogène et au cours du cokage en présence d'hydrocarbures. Cette cellule est couplée à un chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse simultanée des produits issus de la transformation catalytique des hydrocarbures pendant la réaction de cokage. Cet ensemble réactionnel permet de travailler dans un domaine de température compris entre 20°C < T < 500°C, le débit d'hydrogène pouvant varier de 0 à 5 litres par heure avec une pression de 1 à 15 bars. Le volume d'hydrocarbures pouvant être injecté peut varier de 0 à 100 cm³/h avec une pression de 1 à 15 bars.. L'ensemble est installé sur le trajet du faisceau de rayons X, entre les deux chambres de détection.

Une fois le catalyseur placé dans la cellule réactionnelle, on réalise une réaction de reformage du n-heptane selon un protocole expérimental qui comprend trois étapes :

- étape I : réduction sous hydrogène à 500°C pendant 2h40mn pour le bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl sulfuré et 3h30mn pour le monométallique Pt/Al₂O₃-Cl sulfuré;

- étape II : réaction de reformage à la température de 500°C, une pression d'hydrogène de 8 bars et un rapport hydrogène/hydrocarbure de l'ordre de 1. Le temps de réaction dans ces conditions pour le catalyseur Pt/Al₂O₃-Cl est de 4h20mn et de 6 heures pour le bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl;

- étape III : changement *in situ* des conditions de la réaction de reformage, toujours avec le même rapport hydrogène/hydrocarbure. On réalise alors un palier à 300°C avec une pression d'hydrogène de 3 bars. Cette étape dure 2 heures pour le bimétallique et 1h50mn pour le monométallique. Le temps global d'injection d'hydrocarbures (étape I plus étape II) est de 8 heures pour le bimétallique et de 6h10mn pour le monométallique. Cette différence de temps est due essentiellement au fait que pour le bimétallique l'enregistrement se fait aux deux seuils d'absorption X (L_{III} du platine et du rhénium).

Dans les conditions normales d'utilisation industrielle, ces catalyseurs présentent une durée de vie très importante et les premiers signes de désactivation n'apparaissent qu'après plusieurs dizaines d'heures de fonctionnement. La limitation dans le temps d'une expérience EXAFS nous amène à choisir, pour notre réaction de reformage, un rapport hydrogène/hydrocarbure relativement faible, de l'ordre de 1, qui favorise la désactivation rapide du catalyseur. Ceci nous permet de rendre compte des changements structuraux survenus lors de cette désactivation de manière réaliste par rapport à la véritable réaction, tout en restant dans les limites de temps de collecte de données raisonnables (de l'ordre de 48 heures d'affilée). Ces contraintes nous imposent également de relever les spectres aux températures de réaction.

3. CONDITIONS D'ANALYSE EXAFS

Pour notre travail, cinq références expérimentales ont été utilisées dont nous précisons pour chacune les caractéristiques structurales (coordinences et distances interatomiques) : l'oxyde de platine β -PtO₂ (N=6, R=2.04Å) pour les liaisons platine-oxygène, la feuille de platine (N=12, R=2.77Å) pour les liaisons platine-platine, une solution d'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆) (N=6, R=2.32Å) pour les liaisons platine-chlore, platine-soufre, rhénium-chlore et rhénium-soufre, un catalyseur réduit 15%Re/Al₂O₃ (N=12, R=2.77Å) pour les liaisons rhénium-rhénium, une solution de perrhéate de rhénium (NH₄ReO₄) (N=4, 1.77Å) pour les liaisons rhénium-oxygène.

L'exploitation des spectres EXAFS collectés en conditions réactionnelles présente certaines difficultés. En effet, l'environnement du catalyseur formé par plusieurs éléments permettant le travail *in situ* réduit considérablement le nombre de photons utiles et de plus, nos systèmes catalytiques étudiés dans ce travail sont très peu chargés (1%Pt/1%Re/Al₂O₃ et 1%Pt/Al₂O₃). De ce fait l'analyse quantitative n'est réalisable que pour la première sphère de coordination de l'élément photoexcité (le platine pour le monométallique Pt/Al₂O₃, platine et rhénium pour le bimétallique PtRe/Al₂O₃) et le rapport signal sur bruit très faible vers les grandes distances rend l'analyse des troisièmes et quatrièmes voisins non réalisable.

Les analyses quantitatives, présentées par la suite, sont réalisées en utilisant au maximum deux couches. Pour le catalyseur bimétallique, l'analyse structurale par EXAFS ne peut séparer que très difficilement les contributions associées au platine de celles relatives au rhénium (Z=78 et 75 respectivement). Ainsi, nous appellerons métal M, sans les séparer, la contribution rétrodiffusante des voisins platine ou rhénium sur l'un ou l'autre de ces éléments. La transformée de Fourier de l'oscillation EXAFS est obtenue en utilisant une fenêtre de Hanning entre 40-500 eV. Par une transformée de Fourier inverse, avec un filtre entre 1.0-3.5 Å, on obtient la modulation EXAFS filtrée relative à la couche qu'on veut analyser. La détermination des paramètres structuraux (le nombre de voisin et la distance interatomique) se fait par l'utilisation des fonctions phase et amplitude des différents composés de références, dont les structures cristallographiques connues et très voisines de celles suspectées exister dans l'échantillon lors de l'enregistrement du spectre EXAFS. Tous les affinements sont réalisés dans l'espace des énergies (E) et l'espace des distances (R). Un exemple de la bonne qualité des simulations entre nos spectres expérimentaux et les références est donné figure 1.

Figure 1: Simulation obtenue au seuil L_{III} du platine pour le catalyseur Pt/Al₂O₃-Cl. La figure 1A présente la simulation dans l'espace des distances (R) et la figure 1B celle dans l'espace des énergies (E).

Simulation obtained at the L_{III} edge of platinum for the monometallic Pt/Al₂O₃-Cl. The fit was performed in R space (figure 1A) and E space (figure 1B).

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 La désactivation du monométallique 1% Pt/Al₂O₃-Cl sulfuré

Les analyses numériques EXAFS sont effectuées à différentes étapes du traitement. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1: Catalyseur Pt/Al₂O₃-Cl sulfuré: paramètres structuraux au seuil L_{III} du platine
EXAFS parameters (L_{III} platinum edge) for sulfided Pt/Al₂O₃-Cl catalyst.

Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	Paramètres EXAFS obtenus au seuil L _{III} du platine EXAFS parameters obtained at the L _{III} edge of platinum		
Catalyseur initial Initial state	N _{PtS} = 2.7 N _{PtPt} = 1.7	R _{PtS} = 2.32Å R _{PtPt} = 2.69Å	Δσ _{PtS} = 0.07Å Δσ _{PtPt} = 0.02Å
Réduction sous hydrogène à 500 °C First reduction under hydrogen at 500°C			
Après 2h20mn After 2h20mn	N _{PtS} = 0.8 N _{PtPt} = 6.0	R _{PtS} = 2.28Å R _{PtPt} = 2.68Å	Δσ _{PtS} = 0.08Å Δσ _{PtPt} = 0.05Å
Après 3h15mn After 3h15mn	N _{PtS} = 0.6 N _{PtPt} = 6.0	R _{PtS} = 2.30Å R _{PtPt} = 2.67Å	Δσ _{PtS} = 0.07Å Δσ _{PtPt} = 0.04Å
Première réaction de reformage (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars) First reforming reaction (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars)			
Après 1h10mn After 1h10mn	N _{PtS} = 0.6 N _{PtPt} = 7.0	R _{PtS} = 2.32Å R _{PtPt} = 2.69Å	Δσ _{PtS} = 0.09Å Δσ _{PtPt} = 0.04Å
Après 2h30mn After 2h30mn	N _{PtS} = 0.4 N _{PtPt} = 7.0	R _{PtS} = 2.33Å R _{PtPt} = 2.67Å	Δσ _{PtS} = 0.09Å Δσ _{PtPt} = 0.05Å
Après 4h00mn After 4h00mn	N _{PtS} = 0.5 N _{PtPt} = 7.0	R _{PtS} = 2.35Å R _{PtPt} = 2.66Å	Δσ _{PtS} = 0.07Å Δσ _{PtPt} = 0.05Å
Seconde réaction de reformage (T = 300°C, P(H ₂) = 3bars) Second reforming reaction (T = 300°C, P(H ₂) = 3bars)			
Après 1h50mn After 1h50mn	N _{PtS} = 0.4 N _{PtPt} = 7.3	R _{PtS} = 2.33Å R _{PtPt} = 2.66Å	Δσ _{PtS} = 0.08Å Δσ _{PtPt} = 0.01Å
Fin de la réaction End of treatment	N _{PtS} = 0.4 N _{PtPt} = 7.8	R _{PtS} = 2.32Å R _{PtPt} = 2.69Å	Δσ _{PtS} = 0.04Å Δσ _{PtPt} = 0.03Å

Cette série de mesures nous permet d'observer que le soufre adsorbé sur la phase métallique du catalyseur 1%Pt/Al₂O₃-Cl n'est plus stable à 500°C. L'augmentation du nombre de voisins platine, après la réduction à 500°C, indique une agglomération de la phase métallique. Elle s'accroît jusqu'à la fin de la réaction de reformage, le nombre de voisins platine passant de 6 après réduction à 7.8 en fin de réaction de reformage.

4.2 La désactivation du bimétallique 1% Pt-1% Re/Al₂O₃-Cl sulfuré

Les analyses numériques EXAFS (seuil L_{III} du platine : tableau 2, seuil L_{III} du rhénium: tableau 3) nous permettent de suivre l'évolution de l'environnement du platine et du rhénium à différentes étapes du traitement. Tout d'abord, l'ensemble des résultats indique une adsorption préférentielle du soufre sur le rhénium (N_{PtS} = 1.0, N_{ReS} = 2.0), résultat que nous avons déjà eu l'occasion de commenter. De plus, les liaisons platine-métal formées s'avèrent plus stables par rapport à celles présentes dans le monométallique.

Tableau 2: Catalyseur PtRe/Al₂O₃-Cl sulfuré: paramètres structuraux au seuil L_{III} du platine
EXAFS parameters (L_{III} platinum edge) for sulfided PtRe/Al₂O₃-Cl catalyst

PtRe/Al ₂ O ₃ -Cl	Paramètres EXAFS obtenus au seuil L _{III} du platine EXAFS parameters obtained at the L _{III} edge of platinum		
Catalyseur initial Initial state	N _{PtS} = 1.0 N _{PtM} = 3.9	R _{PtS} = 2.31Å R _{PtM} = 2.71Å	Δσ _{PtS} = 0.00Å Δσ _{PtM} = 0.04Å
Réduction sous hydrogène à 500°C Reduction under hydrogen at 500°C			
Après 2h30mn After 2h30mn	N _{PtS} = 0.9 N _{PtM} = 4.3	R _{PtS} = 2.36Å R _{PtM} = 2.69Å	Δσ _{PtS} = 0.06Å Δσ _{PtM} = 0.02Å
Première réaction de reformage (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars) First reforming reaction (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars)			
Après 1h25mn After 1h25mn	N _{PtS} = 0.85 N _{PtM} = 4.4	R _{PtS} = 2.33Å R _{PtM} = 2.72Å	Δσ _{PtS} = 0.07Å Δσ _{PtM} = 0.02Å
Après 2 h After 2 h	N _{PtS} = 0.8 N _{PtM} = 4.0	R _{PtS} = 2.31Å R _{PtM} = 2.73Å	Δσ _{PtS} = 0.05Å Δσ _{PtM} = 0.00Å
Après 5 h After 5 h	N _{PtS} = 0.8 N _{PtM} = 3.9	R _{PtS} = 2.31Å R _{PtM} = 2.71Å	Δσ _{PtS} = 0.07Å Δσ _{PtM} = 0.02Å
Seconde réaction de reformage (T=300°C, P(H ₂) = 3bars) Second reforming reaction (T=300°C, P(H ₂) = 3bars)			
Après 45 mn After 45 mn	N _{PtS} = 0.8 N _{PtM} = 4.0	R _{PtS} = 2.30Å R _{PtM} = 2.71Å	Δσ _{PtS} = 0.05Å Δσ _{PtM} = 0.03Å
Après 2 h After 2 h	N _{PtS} = 0.8 N _{PtM} = 5.2	R _{PtS} = 2.34Å R _{PtM} = 2.71Å	Δσ _{PtS} = 0.05Å Δσ _{PtM} = 0.00Å
Fin de la réaction End of the treatment	N _{PtS} = 0.8 N _{PtM} = 5.0	R _{PtS} = 2.32Å R _{PtM} = 2.73Å	Δσ _{PtS} = 0.07Å Δσ _{PtM} = 0.00Å

Tableau 3: Catalyseur PtRe/Al₂O₃-Cl sulfuré: analyse EXAFS au seuil L_{III} du rhénium
EXAFS parameters (L_{III} rhenium edge) for sulfided PtRe/Al₂O₃-Cl catalyst

PtRe/Al ₂ O ₃ -Cl	Paramètres EXAFS obtenus au seuil L _{III} du rhénium EXAFS parameters obtained at the L _{III} edge of rhenium		
Catalyseur sulfuré initial state	N _{ReS} = 1.8 N _{ReM} = 4.3	R _{ReS} = 2.34Å R _{ReM} = 2.74Å	Δσ _{ReS} = 0.02Å Δσ _{ReM} = 0.02Å
Réduction sous hydrogène à 500°C, Reduction under hydrogen at 500°C			
Après 2h After 2h	N _{ReS} = 1.8 N _{ReM} = 4.3	R _{ReS} = 2.34Å R _{ReM} = 2.74Å	Δσ _{ReS} = 0.05Å Δσ _{ReM} = 0.05Å
Première réaction de reformage (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars) First reforming reaction (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars)			
Après 1h After 1h	N _{ReS} = 1.7 N _{ReM} = 4.0	R _{ReS} = 2.34Å R _{ReM} = 2.74Å	Δσ _{ReS} = 0.04Å Δσ _{ReM} = 0.00Å
Après 2h15mn After 2h15mn	N _{ReS} = 1.8 N _{ReM} = 4.4	R _{ReS} = 2.35Å R _{ReM} = 2.74Å	Δσ _{ReS} = 0.08Å Δσ _{ReM} = 0.00Å
Après 4h10mn After 4h10mn	N _{ReS} = 1.8 N _{ReM} = 4.3	R _{ReS} = 2.34Å R _{ReM} = 2.72Å	Δσ _{ReS} = 0.06Å Δσ _{ReM} = 0.03Å
Seconde réaction de reformage (T = 300°C, P(H ₂) = 3bars) Second reforming reaction (T = 300°C, P(H ₂) = 3bars)			
Après 30 mn After 30 mn	N _{ReS} = 1.8 N _{ReM} = 6.1	R _{ReS} = 2.35Å R _{ReM} = 2.74Å	Δσ _{ReS} = 0.05Å Δσ _{ReM} = 0.00Å
Après 2h After 2h	N _{ReS} = 1.8 N _{ReM} = 5.8	R _{ReS} = 2.34Å R _{ReM} = 2.74Å	Δσ _{ReS} = 0.07Å Δσ _{ReM} = 0.00Å
Fin de la réaction End of the treatment	N _{ReS} = 1.8 N _{ReM} = 5.6	R _{ReS} = 2.35Å R _{ReM} = 2.73Å	Δσ _{ReS} = 0.04Å Δσ _{ReM} = 0.00Å

5. L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU MONOMETALLIQUE Pt/Al₂O₃-Cl ET DU BIMETALLIQUE PtRe/Al₂O₃-Cl SULFURES LORS DE LA REACTION DE REFORMAGE DU n-HEPTANE

Durant la réaction de reformage et à différents moments, nous avons effectué des analyses chromatographiques pour suivre l'évolution de l'activité de nos catalyseurs (le monométallique Pt/Al₂O₃-Cl et le bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl sulfurés). Les principaux constituants obtenus sont des iso-alcanes, des alcènes, des aromatiques et aussi des produits issus du crackage. L'activité de nos catalyseurs est exprimée par le taux de conversion de notre réactif de départ n-heptane et qui représente le pourcentage du n-heptane transformé (tableaux 4a et 4b).

Tableau 4a: Evolution de l'activité catalytique (taux total de conversion du n-heptane = τ) pour les deux catalyseurs sulfurés, le monométallique Pt/Al₂O₃-Cl et le bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl durant la première réaction de reformage.

Catalytic activity evolution (total rate conversion of n-heptane = τ) for sulfided Pt/Al₂O₃-Cl and PtRe/Al₂O₃-Cl catalysts during the first reforming reaction.

Première réaction de reformage (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars) First reforming reaction (T = 500°C, P(H ₂) = 8bars)			
Pt/Al ₂ O ₃ -Cl		PtRe/Al ₂ O ₃ -Cl	
Après 1h45mn After 1h45mn	$\tau = 55\%$	Après 1h30mn After 1h30mn	$\tau = 78\%$
Après 3h30mn After 3h30mn	$\tau = 50\%$	Après 3h40mn After 3h40mn	$\tau = 70\%$
		Après 5h30mn After 5h30mn	$\tau = 65\%$

Tableau 4b: Evolution de l'activité catalytique (taux total de conversion du n-heptane = τ) pour les deux catalyseurs sulfurés, le monométallique Pt/Al₂O₃-Cl et le bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl durant la seconde réaction de reformage.

Catalytic activity evolution (total rate conversion of n-heptane = τ) for sulfided Pt/Al₂O₃-Cl and PtRe/Al₂O₃-Cl catalysts during the second reforming reaction.

Seconde réaction de reformage (T = 300°C, P(H ₂) = 3bars) Second reforming reaction (T = 300°C, P(H ₂) = 3bars)			
Pt/Al ₂ O ₃ -Cl		Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	
Après 1h After 1 h	$\tau = 1,2\%$	Après 1h30mn After 1h30mn	$\tau = 0.35\%$

6. DISCUSSION

La deuxième partie de notre investigation, dont le but était la corrélation possible entre la structure de la phase métallique de nos deux catalyseurs (Pt/Al₂O₃-Cl et PtRe/Al₂O₃-Cl sulfurés) et leurs activités catalytiques, permet de voir une différence de cette activité au début de la réaction de reformage (T = 500°C, P(H₂) = 8bars). Le bimétallique PtRe/Al₂O₃-Cl se révèle beaucoup plus actif que le monométallique Pt/Al₂O₃-Cl.

En examinant les informations structurales obtenues, on remarque que la phase métallique de l'échantillon Pt/Al₂O₃-Cl sulfuré, après la réduction à 500°C et avant le début de la réaction de reformage, est reconstruite. On passe donc d'un monométallique sulfuré, où au départ les atomes de platine sont entourés essentiellement par des atomes de soufre, à un catalyseur présentant une phase métallique libérée de ces voisins soufre. Par contre, le nombre assez grand de voisins métalliques autour du platine indique un accroissement de la taille des agrégats métalliques et donc une diminution de la dispersion de la phase active sur le support.

La phase métallique du système PtRe/Al₂O₃-Cl, quant à elle, ne subit pas de changements significatifs. Ces informations structurales nous aident alors à comprendre et à expliquer la différence d'activité catalytique qui existe entre les deux systèmes et donc de trouver une corrélation entre la structure et l'activité de chaque système.

Si la régénération de la phase métallique du système $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ sulfuré, après la réduction à 500°C , explique son activité non négligeable de départ (de l'ordre de 50%), l'accroissement de la taille de ses agrégats métalliques explique le fait que cette activité reste bien inférieure à celle du système bimétallique $\text{PtRe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ (de l'ordre de 80%). La phase métallique de ce dernier étant restée stable après la réduction sous hydrogène à 500°C , et ne subissant donc pas de frittage, laisse ainsi une accessibilité plus grande aux sites métalliques actifs comparé au monométallique $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$. Dans une étude récente, Vaarkamp et al. [6] montrent que la sulfuration d'un catalyseur monométallique platine supporté sur zeolithe ($\text{Pt}/\text{BaK-LTD}$) provoque un accroissement de la taille de ses agrégats métalliques, conduisant ainsi à un empoisonnement du catalyseur.

Après la première étape de réaction de reformage ($T=500^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2)=8\text{bars}$), la deuxième étape de cette réaction réalisée dans des conditions plus sévères ($T=300^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2)=3\text{bars}$) montre que les deux catalyseurs sont pratiquement inactifs dans ces conditions (le taux de conversion de *n*-heptane est pratiquement nul). Le passage de la première étape de reformage à la deuxième s'accompagne toutefois d'un accroissement apparemment faible de la taille des agrégats métalliques, et ce pour les deux systèmes catalytiques. Cette diminution de la dispersion de leurs phases métalliques ne peut expliquer à elle seule la chute brutale de leur activité. En effet, les conditions de la deuxième étape de la réaction de reformage ($T=300^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2)=3\text{bars}$) favorisent le dépôt de coke. La perte d'activité dans ces conditions est donc attribuée principalement à l'empoisonnement de la phase active par ce dépôt.

On citera ici en référence une étude de N.S. Guyot-Sionnest et al. [7,8] qui a montré que le système monométallique $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ est pratiquement inactif pour une réaction de reformage du *n*-heptane réalisée dans des conditions proches de celles utilisées lors de la deuxième étape de notre réaction. Cette inactivité a été clairement attribuée à l'empoisonnement de la phase métallique par un dépôt de carbone visible. Les mêmes conclusions ont été tirées d'une étude récente d'A. Caballero et al. [9] sur un catalyseur bimétallique $\text{PtRe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ où des voisins carbone autour des éléments métalliques ont été, là encore, détectés. Si, dans notre cas, nous n'avons pu identifier de voisins carbone autour des éléments métalliques, cela peut s'expliquer par le fait que :

- pour le catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ sulfuré, à la fin de la réaction de reformage, la relativement importante taille des agrégats métalliques formés empêche cette détection, le signal carbone étant certainement trop faible;

- pour le système $\text{PtRe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ sulfuré, en plus de l'accroissement de la taille des agrégats métalliques, l'existence de voisins soufre en nombre important autour des éléments métalliques (platine et rhénium) rend la détection de voisins carbone encore plus difficile.

Ces interactions agrégats métalliques-dépôt de coke n'ont donc pu être directement mises en évidence. Nous croyons néanmoins que la raison essentielle de la perte d'activité est la même, c'est-à-dire un empoisonnement direct.

7. CONCLUSION

Ce travail confirme tout d'abord l'importance des mesures EXAFS faites en conditions réactionnelles pour apporter des informations structurales en liaison avec la réactivité des systèmes catalytiques de reformage. Nous avons pu en effet apporter des informations claires sur la différence de comportement entre le catalyseur monométallique $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ et le catalyseur bimétallique $\text{PtRe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$, notamment lors de l'étape de sulfuration. L'utilisation du dispositif instrumental de traitement haute température - haute pression nous a permis, dans ce travail, de procéder au même type d'investigation pour la mise en régime de ces matériaux.

L'étude dans les conditions de reformage menée sur ces deux systèmes sulfurés nous a conduit à montrer en quoi le bimétallique $\text{PtRe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ sulfuré présente le meilleur intérêt catalytique. Sa phase métallique est en effet connue pour être plus résistante par rapport à l'espèce monométallique $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ sulfuré. Le résultat de nos expériences d'absorption X *in situ* indique que la phase métallique de ce dernier subit une agglomération dès la réduction sous hydrogène à 500°C , processus qui s'accroît jusqu'à la fin de la réaction de reformage.

A contrario, la phase métallique associée au bimétallique ne subit cette agglomération qu'à partir de la deuxième partie de la réaction de reformage. On a alors complété ces études structurales par des mesures d'activité catalytique qui confirment que le catalyseur bimétallique sulfuré est beaucoup plus actif que le monométallique sulfuré. On a donc ici un

ensemble cohérent de résultats qui nous permet de bien comprendre le comportement de nos deux systèmes catalytiques.

Références

- [1] Prins R. and Koningsberger D. C., in "X-Ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", Ed. J. Wiley & Sons, (1987).
- [2] Shum V. K., Butt J. B., Sachtler W. M., *J. Cat.* 96 (1985) 371.
- [3] Parera J. M., Beltramini J. N., Querini C. A., Martinelli E. E., Churin E. J., Aloe P. E., Figoli N. S., *J. Cat.* 99 (1986) 39.
- [4] Bensaddik A., Dexpert H., Bazin D., Caballero A., Villain F., Lynch J., Didillon B., *Physica B.*, 208&209 (1995) 677.
- [5] Kluksdahl H. E., U.S. Pat., 3 415 737 (1968).
- [6] Vaarkamp M., Miller J. T., Modica F. S., Lane G. S., Koningsberger D. C., *J. Cat.* 138 (1992) 675.
- [7] Guyot-Sionnest N. S., Villain F., Bazin D., Dexpert H., LePeltier F., Lynch J., Bournonville J. P., *Catal. Lett.*, 8 (1991) 283.
- [8] Guyot-Sionnest N. S., Villain F., Bazin D., Dexpert H., LePeltier F., Lynch J., *Catal. Lett.*, 8 (1991) 297.
- [9] Caballero A., Dexpert H., Villain F., LePeltier F., Lynch J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89(1) (1993) 159.