

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA DISPERSION ET DE LA TENEUR EN PLATINE SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES LOURDS

INFLUENCE DE L'ACIDITE DU CATALYSEUR

<i>I. Introduction :</i>	<i>150</i>
<i>II. Influence de la dispersion du platine :</i>	<i>151</i>
<i>II. 1. Catalyseurs et hydrocarbures étudiés :</i>	<i>151</i>
<i>II. 2. Activité catalytique :</i>	<i>151</i>
<i>III. Influence de la teneur en platine :</i>	<i>155</i>
<i>IV Influence de l'acidité du catalyseur</i>	<i>159</i>
<i>IV. 1. Introduction</i>	<i>159</i>
<i>IV.2. Résultats :</i>	<i>160</i>
<i>IV.3. Interprétation :</i>	<i>161</i>
<i>V. Conclusion :</i>	<i>163</i>

I. Introduction :

Les chapitres précédents ont fait état de nos résultats concernant l'oxydabilité d'un grand nombre d'hydrocarbures lourds, seuls ou en mélange. Une partie de l'interprétation des résultats a fait référence à la force d'adsorption de certains de ces hydrocarbures sur la surface active du catalyseur. Dans certains cas, la compétition d'adsorption existant entre l'hydrocarbure et l'oxygène a également été évoquée comme une possible explication de certains résultats de tests. Par ailleurs, l'analyse bibliographique a montré que l'activation de ces deux types de composés pouvait être, selon les cas, particulièrement sensible à la nature et à la structure de la phase active métal noble. Si la bibliographie est riche de résultats obtenus avec des molécules hydrocarbonées très légères, force est de constater que très peu de travaux ont fait référence à des composés plus lourds présentant en particulier des propriétés d'adsorption très différentes de celles des composés plus légers. Une question essentielle est de savoir si de par leurs propriétés physico-chimiques, ces hydrocarbures ont un comportement qui se différencie, selon la nature de la phase active, de celui de leurs homologues plus légers et d'autres hydrocarbures lourds présentant une structure chimique et une réactivité différente. On est donc amené à se demander si une modification des propriétés de la phase active, en particulier la taille et le nombre de sites actifs influe sur la conversion d'hydrocarbures plus ou moins fortement adsorbés. En effet on a vu précédemment que l'oxydation d'un hydrocarbure dépend de la nature des liaisons C-C et C-H qui le composent et de la présence de cycles aromatiques ou non dans son squelette. La modification des propriétés des particules de platine (taille) ou seulement de leur nombre influence-t-elle la rupture des liaisons covalentes les plus faibles d'hydrocarbures lourds qui sont responsables du début du processus d'oxydation ? La présence de noyaux aromatiques augmentant fortement la densité électronique d'un hydrocarbure a-t-elle la même influence sur des petites ou des grandes particules de platine ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons étudié l'oxydation de trois types d'hydrocarbures considérés comme représentatifs des hydrocarbures lourds :

- le naphthalène
- la décaline
- le n-décane ou le n-tétradécane

Le catalyseur utilisé est le catalyseur 1%Pt/alumine utilisé dans les tests des chapitres I et II. Pour faire varier la taille des particules de platine, différents lots de ce catalyseur ont été frittés sous air à haute température (580 à 900°C) de manière à obtenir des catalyseurs entre 1 et 80% de dispersion. L'étude de l'influence du nombre total de sites actifs a été réalisée sur des catalyseurs de teneur comprises entre 0.1 et 1% Pt/alumine.

Enfin, on peut se demander si la conversion totale des hydrocarbures par le platine pourrait être influencée par la présence de sites acides supplémentaires (alumine chlorée) ou par la suppression de sites après neutralisation du support.

II. Influence de la dispersion du platine :

II. 1. Catalyseurs et hydrocarbures étudiés :

Les hydrocarbures retenus sont le n-décane, le naphthalène et la décaline. Les catalyseurs utilisés ont tous été préparés par frittage sous air du catalyseur 1%Pt/alumine utilisé dans les chapitres I et II. Ils possèdent une dispersion comprise entre 1 et 80% mesurée par titrage H₂-O₂ (détails voir partie expérimentale) .

II. 2. Activité catalytique :

En raison des différences importantes de réactivité de ces molécules, nous avons représenté les activités catalytiques par gramme ou par site à des températures différentes mais correspondant à un domaine de conversion en hydrocarbure faible (<20% sauf exception) donc similaire d'un composé à un autre. La figure 1 représente les résultats obtenus (les valeurs sont reprises dans le tableau 1).

On constate que le nombre de rotation -TON (*Turn over number*)- décroît très fortement lorsque la dispersion augmente. Les grosses particules de platine sont donc apparemment beaucoup plus actives que les particules de faible taille correspondant à une dispersion élevée. Ce phénomène est identique quelque soit l'hydrocarbure. La comparaison des nombres de rotation n'est pas possible car ils ne sont pas calculés à la même température.

L'allure des courbes d'activité présente un caractère plus remarquable. On constate que quelque soit l'hydrocarbure, **l'activité passe par un maximum pour une dispersion comprise entre 15 et 25%**.

Pour les dispersions très faibles ou plus élevées que celles relatives à ce maximum, on distingue un comportement différent du naphthalène et de la décaline par rapport au décane. En effet dans le cas de l'alcane, l'activité catalytique par g de Pt est sensiblement la même de part et d'autre du maximum. Dans le cas du naphthalène et de la décaline, l'activité par g au delà du maximum tend vers une valeur limite qui est supérieure aux activités calculées aux très faibles dispersions (figure 1).

Tableau 1 : Nombre de rotation et activité catalytique en fonction de la dispersion pour trois hydrocarbures lourds.

Dispersion (%)	Hydrocarbure	Température (°C)	Conversion (%)	T.O.N (s ⁻¹)	Activité (mmol/g Pt/s)
1	naphtalène	191	3.2	6.2	0.31
	n-décane	151	19.1	21.9	1.91
1.7	décaline	171	11.2	12.8	1.12
	naphtalène	191	2.9	3.3	0.29
	n-décane	151	26.2	4.6	2.62
	décaline	171	15.1	2.7	1.51
11	naphtalène	191	8.6	1.5	0.85
	n-décane	151	30.5	3.4	3.04
17.3	n-décane	151	20.1	1.7	2.00
	décaline	171	16.7	1.4	1.67
22.5	naphtalène	191	9.1	0.79	0.90
	n-décane	151	16.5	0.67	1.64
48	décaline	171	13.8	0.56	1.38
	naphtalène	191	6.7	0.27	0.66
	n-décane	151	19.1	0.46	1.91
	décaline	171	13.7	0.33	1.37
80	naphtalène	191	6.2	0.15	0.61

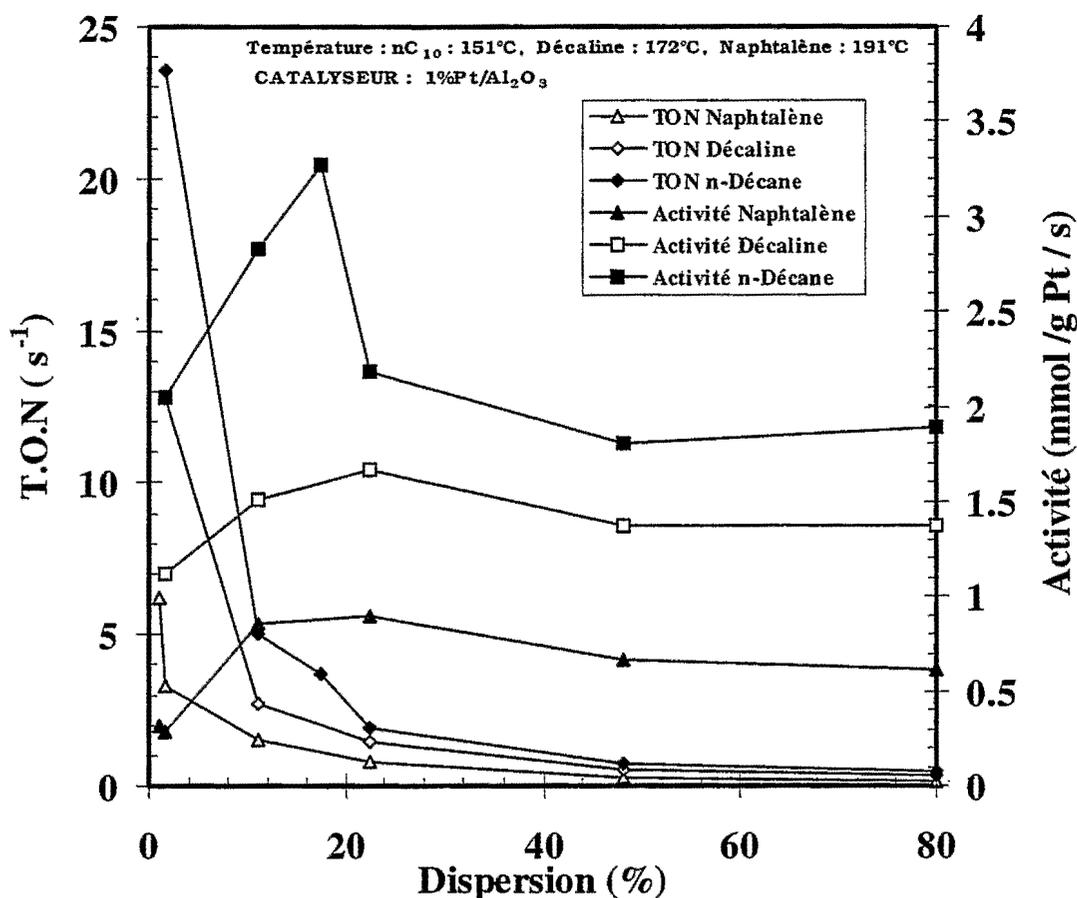


Figure 1 : Nombre de rotation - T.O.N. et activité catalytique par g de Pt pour trois hydrocarbures en fonction de l'état de dispersion initial du platine

Une comparaison des résultats à une même température est rendue difficile en raison des domaines de conversion très différents de ces hydrocarbures. Néanmoins le tableau 2 présente les résultats exprimés pour ces trois hydrocarbures à la même température de (T=175°C).

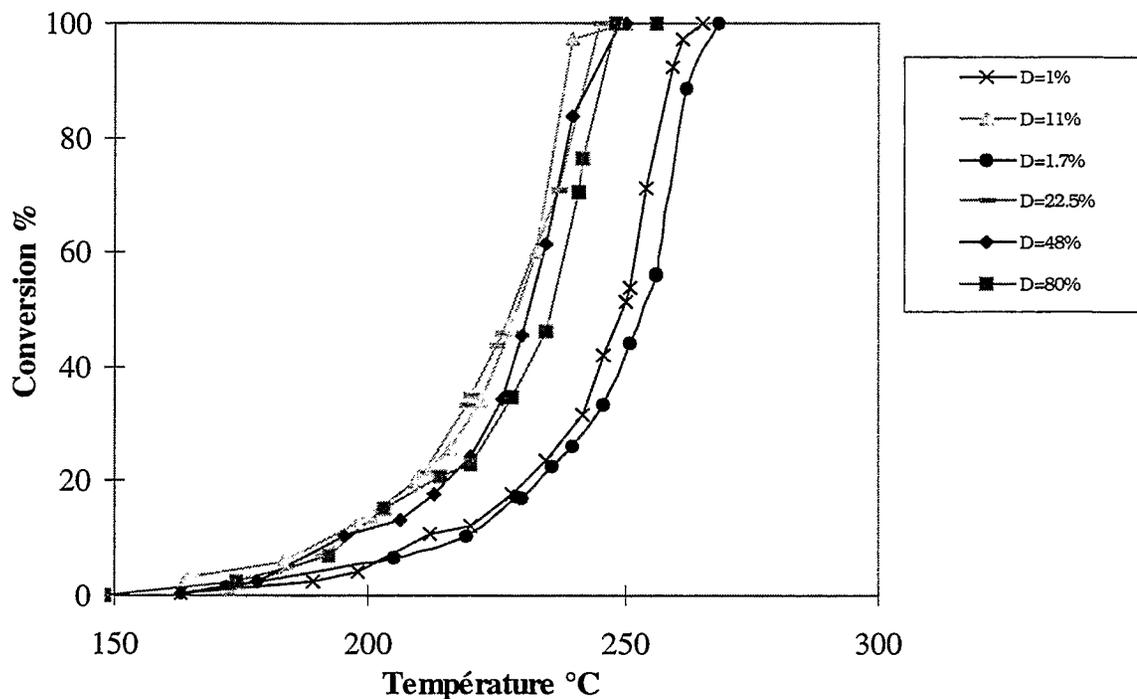


Figure 2 : Influence de la dispersion sur l'oxydation du naphthalène (1%Pt/alumine, VVH=200000h-1, concentration HC=1500ppmC).

Tableau 2 : Nombre de rotation et activité par g de Pt pour trois hydrocarbures à T = 175°C

Dispersion (%)	Hydrocarbure	Température (°C)	Conversion (%)	T.O.N (s ⁻¹)	Activité (mmol/g Pt/s)
1	naphthalène	175	1.1	2.1	0.11
	n-décane		57.0	65.3	5.69
1.7	décaline	175	12.6	14.4	1.26
	naphthalène		1.2	1.3	0.12
	n-décane		79.8	14.1	7.97
11	décaline	175	18.2	3.2	1.81
	naphthalène		4.1	0.72	0.40
17.3	n-décane	175	91.3	10.3	9.11
	n-décane		74.1	6.4	7.39
22.5	décaline	175	20.5	1.8	2.05
	naphthalène		2.65	0.23	0.26
	n-décane		65.0	2.6	6.48
48	décaline	175	11.6	0.47	1.16
	naphthalène		1.79	0.07	0.18
	n-décane		57.0	1.4	5.69
80	décaline	175	11.5	0.28	1.15
	naphthalène		2.6	0.06	0.26

III. Influence de la teneur en platine :

Nous avons étudié une variation de teneur entre 0.1 et 1% poids de platine supporté sur alumine. Nous nous sommes restreints à deux hydrocarbures : le n-tétradécane (n-C14) et le naphtalène qui présentent des structures chimiques et des réactivités très différentes. Chaque hydrocarbure été étudié sur la même série de catalyseurs de teneur variable en Pt (entre 0.1 et 1% poids).

Les courbes conversion/température (figures 3 et 4) montrent que l'oxydation est rendue d'autant plus difficile que la teneur en Pt du catalyseur est faible. Cette observation est valable pour les deux hydrocarbures. Dans les deux cas, l'allure des courbes est très similaire.

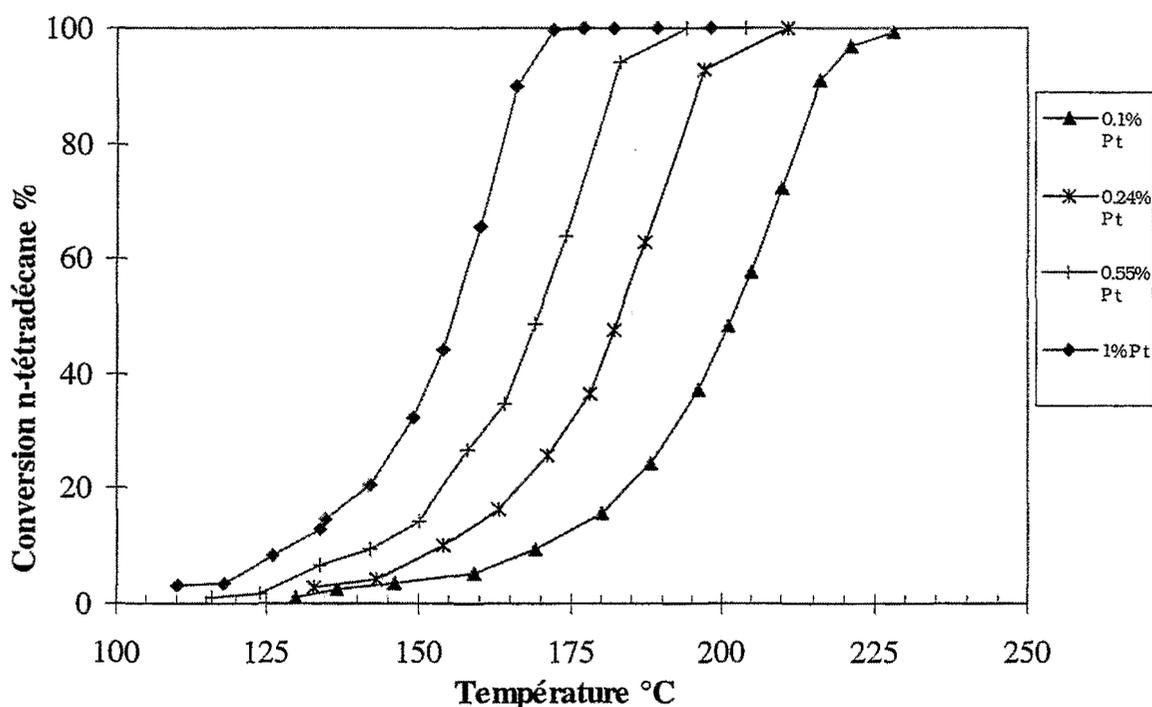


Figure 3 : Influence de la teneur en Pt sur l'oxydation du n-tétradécane (1%Pt/alumine, HC=1500ppmC, VVH=200000h⁻¹).

Rappelons que les courbes sont décrites en descente de température en respectant un palier d'une quinzaine de minutes entre deux températures successives. Ceci peut expliquer le décalage important de la température de light-off du naphtalène par rapport aux résultats présentés dans le chapitre I (215°C contre 250°C pour le catalyseur à 1%Pt/alumine). Avec l'alcane, ce décalage est beaucoup plus faible (de l'ordre de 5°C pour le catalyseur le plus chargé). La force d'adsorption élevée du naphtalène et le phénomène d'absorption dans la porosité du catalyseur aux « basses » températures peuvent également expliquer ce décalage en température.

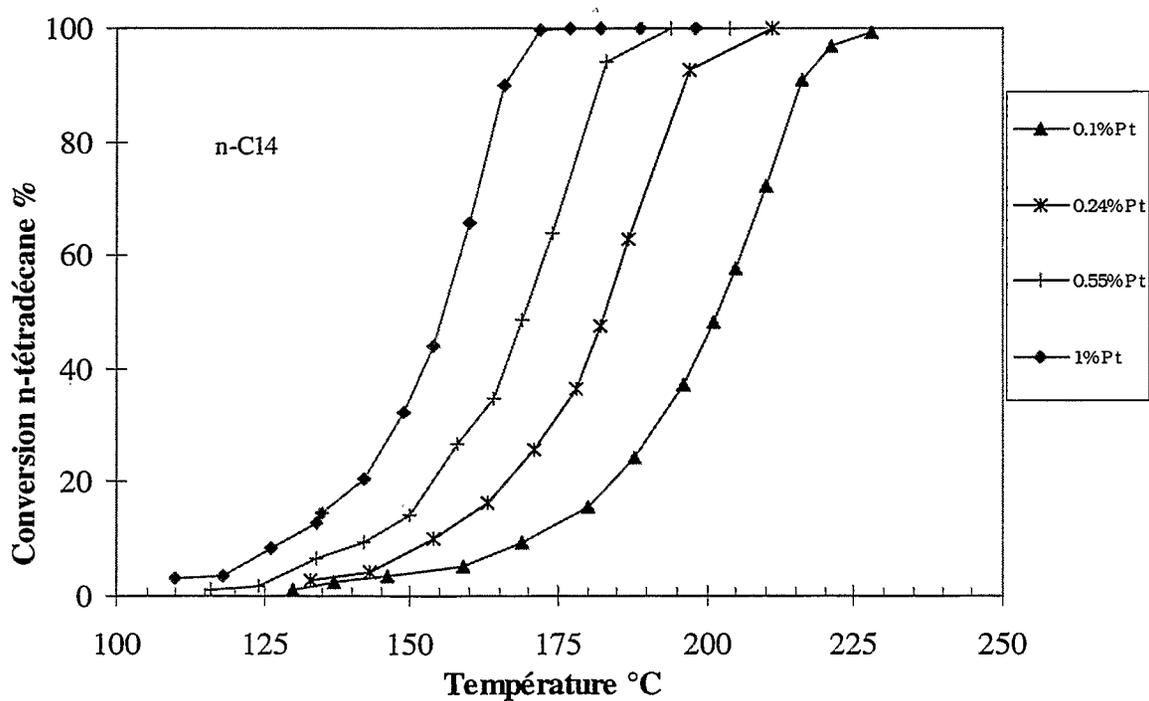
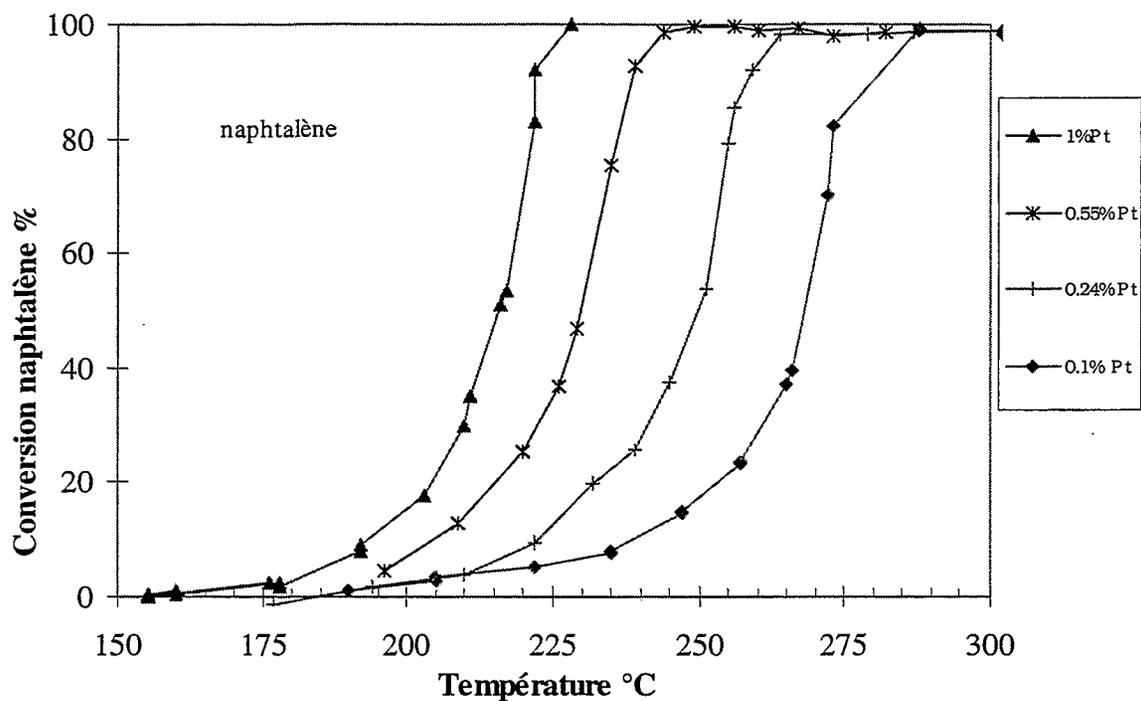


Figure 4 : Influence de la teneur en Pt sur l'oxydation du naphthalène et du n-tétradécane (HC=1500 ppmC, VVH=200000 h⁻¹).

Le calcul des activités par site ou par g de phase active aux mêmes températures (figure 5, tableau 3) fait apparaître un comportement similaire des deux hydrocarbures. Aux faibles teneurs en platine (0.1 à 0.55 %Pt) correspondant aux catalyseurs totalement dispersés ($D > 98\%$), l'activité calculée par g de Pt ou par site est invariable pour un même hydrocarbure. A la teneur de 1% Pt (dispersion 80%), l'activité calculée est plus élevée.

On peut donc conclure que ce n'est pas le nombre de sites actifs qui est le paramètre le plus important mais la taille des sites. Ce résultat complète par conséquent les résultats obtenus dans l'étude précédente sur l'influence de la taille de particules. L'activité par g de Pt passe donc par un maximum en fonction de la dispersion car cela correspond au meilleur compromis possible entre la taille et le nombre de sites.

En terme plus qualitatif, l'impact de la teneur en Pt sur la T_{10} est mis en évidence dans la figure 6. On constate qu'il existe une relation quasi proportionnelle entre le logarithme de la teneur en Pt dans la gamme 0.1 à 1% poids et la température de light-off. Cette relation est similaire pour les deux hydrocarbures. Elle illustre le fait bien connu que l'augmentation du nombre de sites actifs est relié certes à la dispersion de la phase active, que l'on souhaite en général la plus élevée possible, mais également à la teneur en phase active.

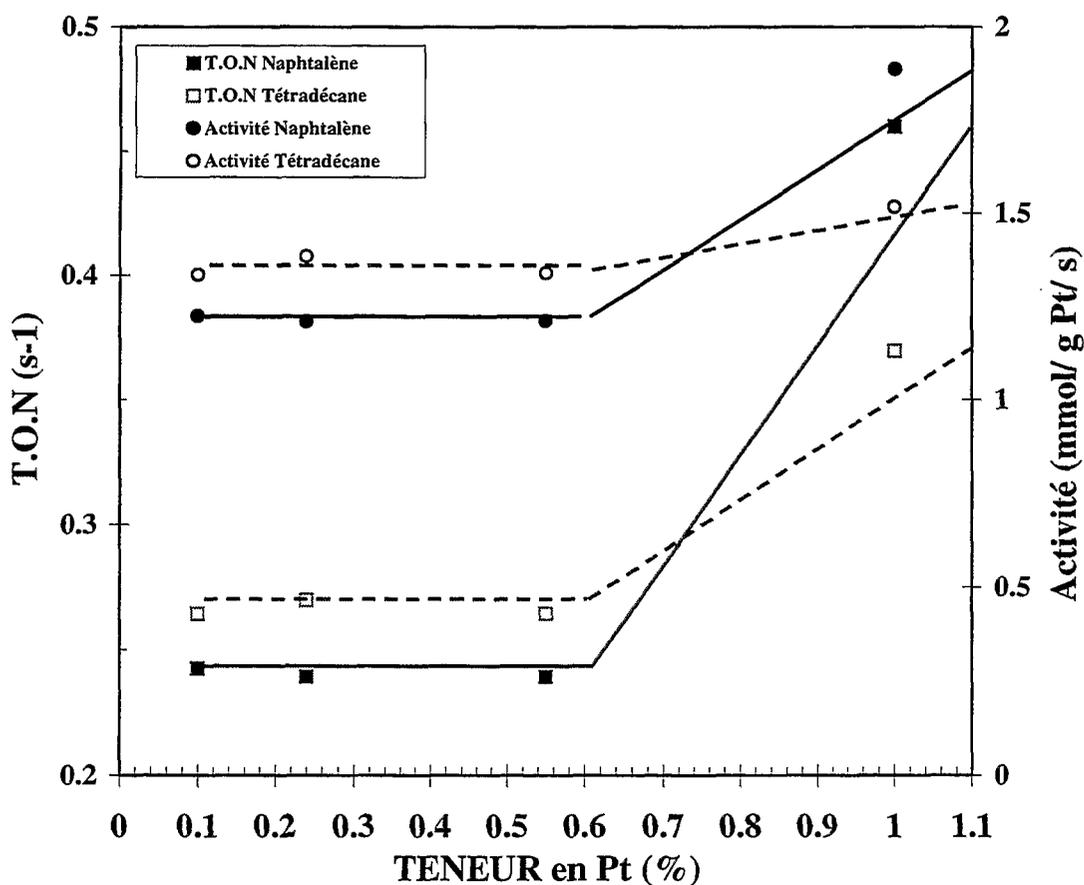


Figure 5 : Influence de la teneur en Pt sur le nombre de rotation T.O.N et l'activité catalytique par g de Pt pour le naphthalène ($T=205^{\circ}\text{C}$) et le n-tétradécane ($T=135^{\circ}\text{C}$).

Tableau 3 : Nombre de rotation et activité par g de Pt pour le n-tétradécane et le naphtalène

Teneur en Pt (% poids)	Hydrocarbure	Température (°C)	Conversion (%)	T.O.N (s ⁻¹)	Activité (mmol/g Pt/s)
0.1	n-C ₁₄	135	1.3	0.26-	1.33
	naphtalène	205	1.2	0.24	1.22
0.24	n-C ₁₄	135	3.3	0.27	1.38
	naphtalène	205	2.9	0.24	1.21
0.55	n-C ₁₄	135	7.4	0.26	1.34
	naphtalène	205	6.7	0.24	1.21
1	n-C ₁₄	135	15.3	0.37	1.52
	naphtalène	205	19.0	0.46	1.89

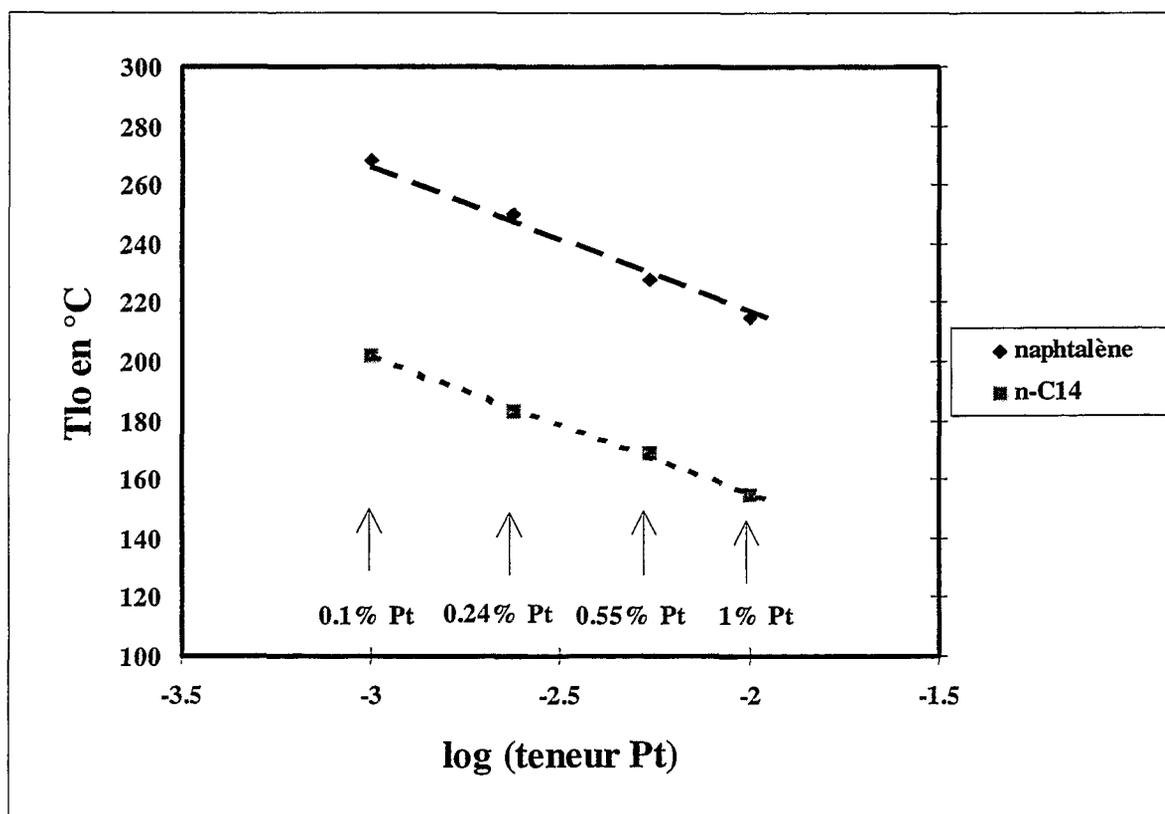


Figure 6 : Influence de la teneur en Pt entre 0,1 et 1% poids sur les T_{lo} du naphtalène et du n-tétradécane

IV Influence de l'acidité du catalyseur

IV. 1. Introduction

Les chapitres précédents ont mis en évidence des mécanismes d'oxydation totale différents selon le type d'hydrocarbure mis en jeu. On a montré en particulier le rôle important joué par la rupture de la liaison covalente la plus fragile du squelette carboné. L'oxydation totale d'une molécule carbonée nécessite la rupture de toutes ses liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Le platine supporté sur alumine est capable de rompre très rapidement ces liaisons en présence d'un excès d'oxygène dès les basses températures. On peut cependant se demander si la présence ou l'absence d'une fonction acide au voisinage du platine modifie la conversion des hydrocarbures lourds. Dans d'autres applications telles que l'hydrocraquage des coupes lourdes issues de la distillation sous-vide du pétrole, l'association de deux fonctions, l'une hydrogénante, l'autre acide forte est particulièrement recherchée pour le craquage **sélectif** des grosses molécules. Cette sélectivité n'est obtenue qu'avec la présence d'une fonction acide forte apportée en général par une zéolithe diluée dans une matrice d'alumine ou une alumine dopée alors que la fonction hydrogénante est apportée par un métal noble ou du sulfure de molybdène promu par du nickel, supporté dans la matrice alumine. Dans ce type de procédé les réactions principales recherchées sont l'isomérisation des n-alcanes en iso-alcanes et des cyclanes à 6 atomes de carbones en cyclanes à 5 atomes de carbone pour améliorer la qualité des produits hydrocarbonés (tenue au froid, pont d'écoulement) et le craquage des chaînes alcanes longues ou des composés de type naphthéno-aromatiques. Sur un plan thermodynamique les aromatiques sont difficilement craquables et il est nécessaire de les hydrogéner d'où la présence de la fonction hydrogénante sur le catalyseur. Par ailleurs les conditions opératoires sont très différentes de celles de la catalyse d'oxydation totale. De très fortes pressions d'hydrogène sont nécessaires pour empêcher un cokage trop rapide de la fonction acide. Les mécanismes de conversion des molécules font intervenir des intermédiaires de type carbocationique dont la présence est justifiée par les sites acides forts du catalyseur.

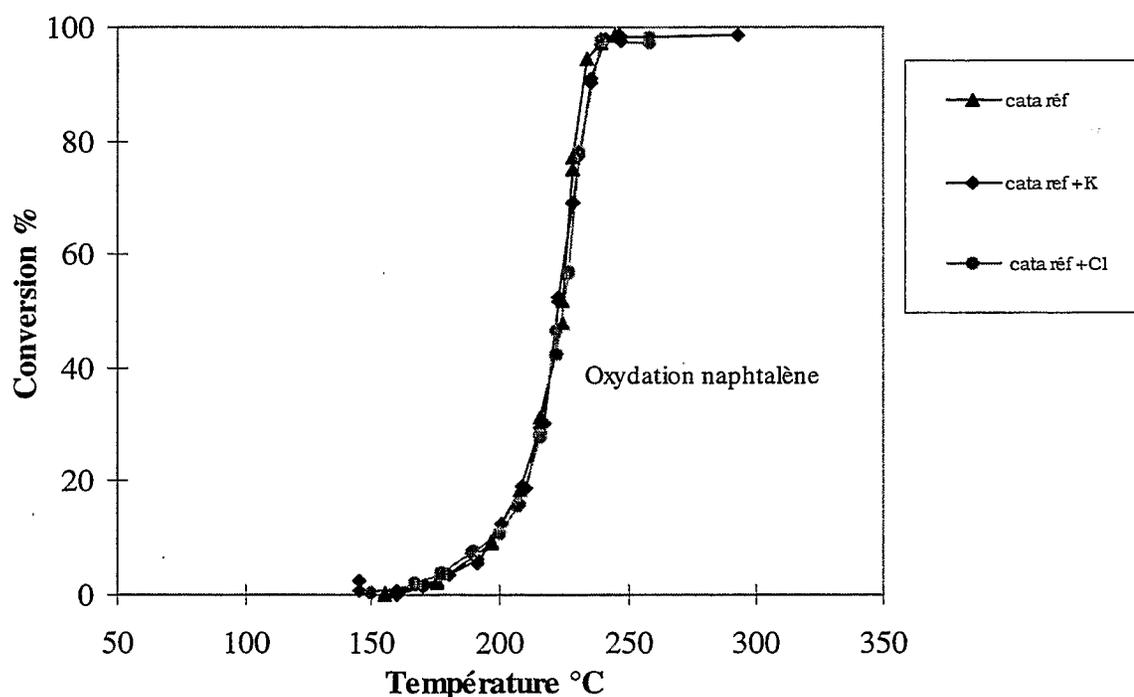
Dans les conditions d'oxydation totale, il paraît intéressant d'évaluer si les sites acides de l'alumine gamma que nous avons utilisée jouent un rôle sur la conversion de deux molécules très différentes sur le plan de la réactivité par rapport à la réaction de craquage. Ces hydrocarbures sont le naphthalène et le n-tétradécane. Nous avons comparé la conversion de ces molécules sur un catalyseur 1% platine supporté sur l'alumine gamma standard utilisée dans ce travail, mais également sur un catalyseur 1% platine supporté sur cette même alumine chlorée (0.7% poids de Cl) et enfin sur le catalyseur de référence neutralisé par du potassium (0.6% poids de K).

IV.2. Résultats :

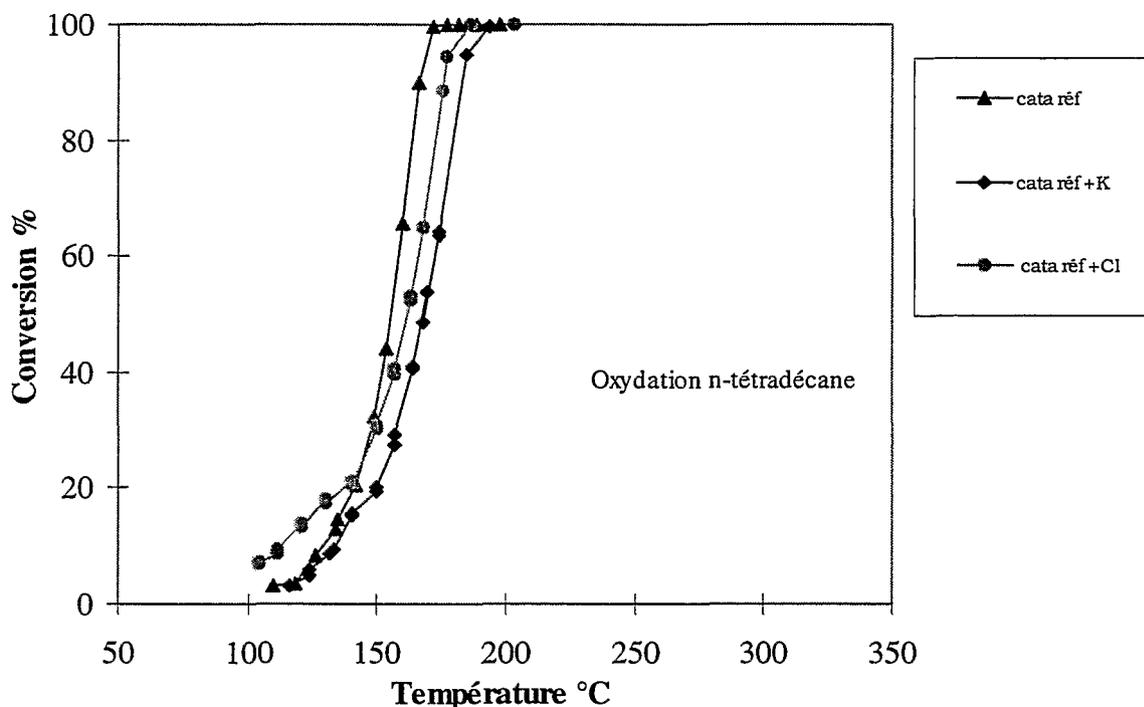
Les courbes d'oxydation sont décrites en descente de température pour les deux hydrocarbures (figures 7 et 8). Dans tous les cas, aucun intermédiaire d'oxydation n'est observé. On ne constate aucune différence de comportement dans le cas du naphthalène avec une variation de l'acidité du support (T_{10} de 215°C).

Pour le n-tétradécane, les courbes de conversion sont très voisines. Le début de conversion (températures inférieures à 120 - 130°C) est mal décrit en raison du début d'absorption de l'hydrocarbure sur le support. En terme de T_{10} , l'écart maximum est de l'ordre de 12°C entre les courbes de conversion. (T_{10} de 156°C pour le catalyseur de référence, 161°C pour le catalyseur chloré et 168°C pour le catalyseur neutralisé au potassium).

L'écart de 5°C que nous observons entre la courbe de conversion obtenue sur les supports de référence et chloré est faible et correspond à l'écart maximal de répétabilité du test. Il n'est donc pas nécessairement significatif.



*Figure 7 : Influence de l'acidité du support sur l'oxydation du naphthalène ($VVH=200000h^{-1}$
 $HC=1500ppmC$, 1% Pt/alumine)*



*Figure 8 : Influence de l'acidité du support sur l'oxydation du n-tétradécane (VVH=200000 h⁻¹
HC=1500ppmC, 1% Pt/alumine)*

Au contraire, l'écart de 12°C observé avec le catalyseur neutralisé au potassium est significatif. Il indique donc qu'une diminution de l'acidité globale du catalyseur est néfaste sur le plan de l'activité.

IV.3. Interprétation :

On a vu précédemment dans le chapitre III que l'on pouvait observer au cours de l'oxydation des n-alcènes longs des dérivés isomères de l'alcène de départ. On a également vu que la première étape d'oxydation d'un alcane passait par la formation d'un alcène intermédiaire issu de la déshydrogénation oxydante de la liaison C-H la plus faible de l'alcane. Enfin il a été établi que l'oxydation des alcènes substitués était favorisée par rapport à celles des alcènes terminaux. On est donc amené à postuler que si l'acidité du support est suffisante pour isomériser l'alcène en un composé plus réactif à la surface du catalyseur, alors une augmentation de l'acidité globale devrait permettre d'augmenter la vitesse d'oxydation de l'alcane initial. Avec un support neutralisé par un cation métallique de type alcalin, l'effet observé devrait être inverse.

Dans le cadre de cette étude, on ne vérifie pas que la présence de chlore sur le support améliore nettement l'oxydabilité d'un n-alcane long.

On ne peut certes exclure une désactivation par cokage qui masquerait un effet bénéfique mais il n'a pas été possible de mettre en évidence une telle formation de coke. Par ailleurs les conditions de formation de coke sont assez défavorisées dans nos conditions de tests (faible pression partielle en hydrocarbure, forte teneur en platine, forte pression partielle en oxygène et forte vitesse spatiale), de plus aucun effet du chlore n'est observé avec le naphthalène qui est pourtant un meilleur précurseur de coke que le n-tétradécane.

L'augmentation du nombre de sites acides totaux créés semble donc insuffisant pour modifier la cinétique d'oxydation. Des essais à plus forte teneur en chlore seraient nécessaires pour le vérifier ou l'utilisation de supports beaucoup plus acides (silice-alumine, etc..).

Au contraire, l'effet de la neutralisation par le potassium semble légèrement significatif mais uniquement avec le n-tétradécane. Sur un composé purement aromatique comme le naphthalène, on n'observe aucun effet de l'acidité.

On peut donc penser que la neutralisation d'une partie des sites acides du support puisse modifier la cinétique de formation d'intermédiaires d'oxydation du tétradécane plus réactifs.

Ces résultats sont cependant assez cohérents avec les résultats de caractérisation de ces catalyseurs présentés en partie expérimentale, en particulier les résultats de thermodésorption d'ammoniac (peu de modification de la force des sites acides par la neutralisation (K) ou le dopage (Cl).

Ces interprétations sont cependant rendues délicates dans la mesure où la nature des sites acides impliqués dans les réactions de formation des intermédiaires que nous avons identifiés dans les chapitres précédents ne sont pas connus. Une modification des teneurs en dopants chlore et potassium s'avérerait nécessaire afin de pouvoir caractériser la variation des cinétiques d'oxydation en fonction de l'augmentation ou la diminution du nombre des sites acides faibles et/ou forts en utilisant une méthodologie telle que décrite par Guillaume [1] ou Bléjean [2].

V. Conclusion :

Ce chapitre a permis de mettre en évidence un effet très important de la taille de la particule sur l'oxydation des hydrocarbures lourds. L'effet de taille est proportionnellement beaucoup plus important que l'effet d'augmentation du nombre de sites actifs.

L'influence de la teneur en platine entre 0.1 et 1% ne met pas en évidence d'effet particulier de support.

Enfin le dopage du support par le chlore est sans effet sur l'oxydation de deux hydrocarbures très différents sur le plan de l'oxydabilité. La neutralisation par le potassium semble avoir un effet mineur uniquement sur un n-alcane et semble pouvoir être relié au mécanisme d'oxydation des composés de la même famille qui fait intervenir la formation intermédiaire d'une oléfine dont l'isomérisation par le biais de l'acidité du support serait inhibée en présence de potassium

Références Bibliographiques

CHAPITRE IV

- [1] D. Guillaume, Thèse, Paris VI, (1997).
- [2] F. Bléjean, DEA, Paris VI, (1991).