



**HAL**  
open science

# Modulation de l'acidité des catalyseurs de reforming et effets sur les performances catalytiques

Quentin Rivet

► **To cite this version:**

Quentin Rivet. Modulation de l'acidité des catalyseurs de reforming et effets sur les performances catalytiques. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10032 . tel-04140597

**HAL Id: tel-04140597**

**<https://theses.hal.science/tel-04140597v1>**

Submitted on 26 Jun 2023

**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.



# THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

**Ecole Doctorale N° 206**  
**École doctorale de chimie de Lyon**

**Discipline** : Chimie, Matériaux, Génie des procédés, Catalyse

Soutenue publiquement le 19/09/2022, par :

**Quentin RIVET**

---

## **Modulation de l'acidité des catalyseurs de reforming et effets sur les performances catalytiques**

---

Devant le jury composé de :

Giroir-Fendler, Anne	Professeure des Universités, Université Lyon 1	Présidente
Marceau, Éric	Maitre de conférences, Université de Lille	Rapporteur
Pinard, Ludovic	Professeur des Universités, Université de Caen	Rapporteur
Courson, Claire	Maitre de conférences, Université de Strasbourg	Examinatrice
Pernot, Hélène	Professeure des Universités, Sorbonne Université	Examinatrice
Travert, Arnaud	Professeur des Universités, Université de Caen	Examineur
Farrusseng, David	Directeur de recherche CNRS, IRCELYON	Directeur de thèse
Nardin, Thibaud	Ingénieur de recherche, IFPEN	Invité
Thomazeau, Cécile	Cheffe de projet, IFPEN	Invitée

# Université Claude Bernard - LYON 1

## Équipe de gouvernance de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Président de l'Université	Frédéric FLEURY
Assistante	Isabelle DONNAT
Directeur de Cabinet	Anthony COLOMB
Président du Conseil Académique	Hamda BEN HADID
Directeur Général des Services	Pierre ROLLAND
Vice-présidente étudiante du Conseil académique	Laura DELETRAZ
Vice-Président étudiant du Conseil d'Administration	Yo Han PARK
Vice-Président du Conseil d'Administration	Didier REVEL
Vice-présidente Commission formation	Céline BROCHIER
Vice-président Relations hospitalo-universitaires	Jean-François MORNEX
Vice-présidente Relations internationales et affaires européennes	Hélène COURTOIS
Vice-président Numérique, pilotage, modernisation et performance	Philippe MALBOS
Vice-président Moyens financiers	Christophe VITON
Vice-présidente Patrimoine immobilier et développement des Campus	Christine VINCIGUERRA
Vice-président Affaires sociales, culturelles et sportives	Marc BARBAIRE
Vice-président Personnels BIATS	Frédéric FERRAND
Agent Comptable	Jean-François KAPPS
Direction de la Communication	Béatrice DIAS
Fonctionnaire Sécurité Défense	Stéphane THEFO
Conseillère de Prévention	Delphine BOURGOIS

### Vice-présidents délégués du CAc rattachés à la CFVU

Vice-président formation initiale	Philippe PONCHARAL
Vice-présidente mobilité internationale	Anne GIROIR-FENDLER
Vice-président entrepreneuriat et partenariats	Eric PEYROL

### Vice-présidents délégués du CAc rattachés à la CR

Vice-président ingénierie, valorisation et relations avec les filiales	Philippe CASSAGNAU
Vice-présidente écoles doctorales	Bénédicte DURAND
Vice-président santé	Jérôme HONNORAT
Vice-président plateformes et conseiller technique aux grands équipements	Ruben VERA

### Directeurs.trices adjoint.e.s

Finances	Oiasfi CHAABNIA
Secteur Santé	Fabienne DUREUIL
Ressources Humaines	Frédérique WOLFF

## COMPOSANTES SANTÉ

Faculté de Médecine Lyon Est	Gilles RODE
Comité de Coordination des Etudes Médicales	Carole BURILLON
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Philippe PAPAREL
Faculté d'Odontologie	Jean-Christophe MAURIN
Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation (ISTR)	Jacques LUAUTE
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISPB)	Claude DUSSART

## COMPOSANTES SECTEUR SCIENCES & TECHNOLOGIE

UFR Biosciences	Kathrin GIESELER
UFR Faculté des Sciences	Bruno ANDRIOLETTI
Département Génie Électrique et des procédés (GEP)	Rosaria FERRIGNO

Département Informatique	Saida BOUAKAZ BRONDEL
Département Mécanique	Marc BUFFAT
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Guillaume BODET
Institut Universitaire de Technologie Lyon 1 (IUT)	Michel MASSENZIO
Polytech Lyon	Emmanuel PERRIN
Observatoire de Lyon	Bruno GUIDERDONI
Institut de Science Financière et Assurances (ISFA)	Nicolas LEBOISNE
Institut National Supérieure du Professorat et de l'Éducation (INSPé)	Pierre CHAREYRON

### **Services Communs**

Innovation Conception et Accompagnement pour la Pédagogie (ICAP)	Isabelle ROGOWSKI
Service commun de formation continue (FOCAL)	Karine LEPETIT
Service Commun d'Enseignement des Langues (SCEL)	Angéline DURAND-VALLOT
Service d'Orientation et d'Insertion Professionnelle des Étudiants (SOIE)	Yves PIPON
Service Commun de la Documentation (SCD)	Isabelle ÉLEUCHE
Université Ouverte	Nathalie MONCOFFRE
Comité des Loisirs et de l'Action Sociale Universitaire des Personnels (CLASUP)	Marc BARBAIRE
Service Universitaire des Activités Physiques et Sportives (SUAPS)	François CORBI
Service de Santé Universitaire (SSU)	Amélie HENRY
Service de Médecine et Santé au Travail du Personnel (SMSTP)	Anne-Cécile PAOLI

### **Services Centraux**

Direction des Ressources Humaines (DRH)	Frédérique WOLFF
Direction des Services Financiers (DSF)	Oiasfi CHAABNIA
Direction des Systèmes d'Information (DSI)	Gilles RECH
Direction de la Division des Études et de la Vie Universitaire (DÉVU)	Anne-Christine HENK
Direction de la Recherche et des Études Doctorales (DRED)	Marina ROQUES-
RAIMONDI	
Direction des Affaires Juridiques et Institutionnelles (DAJI)	Sophie LAHY
Direction du Patrimoine (DIRPAT)	David TINE
Direction des Relations Internationales (DRI)	Catherine GUILLAUMON
Service Sécurité	Stéphane THÉFO
Service Prévention des Risques	Delphine BOURGOIS

### **Services Inter-universitaires**

Centre Inter-établissement pour les services réseau	Philippe MALBOS
Service interuniversitaire domaine de la Doua	Lois GUILLOT
Service interuniversitaire des activités physiques et sportives	Alexis CHVETZOFF

# Remerciements

J'aimerais remercier en premier lieu l'IFP Énergies Nouvelles et l'IRCELYON de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet de thèse au sein de leur établissement.

J'aimerais aussi remercier les membres du jury, à commencer par les rapporteurs Eric Marceau et Ludovic Pinard, les examinatrices et examinateurs Claire Courson, Hélène Pernot, Anne Giroir-Fendler et Arnaud Travert ainsi que Cécile Thomazeau, invitée. Je les remercie d'avoir accepté de prendre part à l'examen de mon manuscrit ainsi que pour les discussions scientifiques très enrichissantes qui ont eu lieu pendant et après ma soutenance.

Je remercie chaleureusement David Farrusseng et Thibaud Nardin de m'avoir donné l'opportunité de travailler à leurs côtés et de m'avoir aidé et conseillé tout au long de ces trois années de thèse. Ce sont toutes ces discussions constructives qui m'ont permis d'évoluer en tant que chercheur.

Je remercie également mes collègues à l'IFPEN, et plus particulièrement les personnes du département de Catalyse par les Métaux et les Solides Acido-Basiques, de m'avoir si bien accueilli dès mon arrivée. Je les remercie pour leur aide ainsi que pour les bons moments passés en leur compagnie. Je tiens à remercier en particulier l'équipe reforming, composée de Cedrik, Clara, Jacques, Carine, pour leur aide technique et scientifique. Je tiens aussi à remercier l'équipe EHD pour toute l'aide qu'ils m'auront apportée sur l'unité T1504 à AxelOne ou à l'IFPEN.

Je remercie aussi le Pôle Analyse de l'IFPEN pour les caractérisations de mes catalyseurs. Et j'aimerais remercier en particulier Mickaël et Jordan qui, grâce à leur expertise en infrarouge et concernant la 2,6-di-tertbutylpyridine, m'ont grandement aidé dans la rédaction de mon premier article.

De l'autre côté de Lyon, je remercie également le personnel de l'IRCELYON, et notamment les membres de l'équipe ING qui, lors de réunions et de discussions, auront su m'apporter les connaissances nécessaires sur de nombreux points. Je remercie en particulier Cécile et Franck pour leur support technique indéfectible.

Merci aussi aux personnes qui ont partagé mon bureau, Morgane, Louise et Déborah, pour la bonne humeur quotidienne, rendant l'exercice de la thèse beaucoup plus agréable.

Je remercie ensuite la team DOMUS pour avoir égayé chaque journée passée à AxelOne et pour votre compagnie. Corentin, Paul, Olivier, Ranin et Ekaterina merci. Et vive la tartelette au chocolat.

Je remercie aussi les amis que j'ai pu me faire sur mes trois lieux de travail. Merci Charlie pour les cours de guitare. Merci Catarina pour les apéritifs au bord de la Saône. Merci Rémi, Rémy, Valentin, Nico, Pauline, Jordan, Mathieu et William pour les bons moments passés au laboratoire ou au bar.

Je tiens à remercier également mes amis et anciens camarades de Poitiers : d'un côté mon coprésident Maxime Ribrib, et de l'autre côté Axel Zubzub. Nos chemins se sont séparés à Poitiers mais notre amitié restera soudée aux quatre coins du monde et je vous souhaite le meilleur pour la suite de vos projets !

Puis je tiens à remercier spécifiquement Adrien qui, grâce à son expertise poussée des EHD, m'aura sauvé la mise à de nombreuses reprises lorsque la T1504 faisait une fois de plus des siennes. En plus de ses compétences techniques, Adrien est aussi d'excellente compagnie, ce qui a rendu le travail à AxelOne un véritable plaisir !

Je tiens également à remercier ma famille qui m'aura soutenu durant tout ce parcours de thèse et qui m'a permis de faire des études (de longues études) dans un domaine qui me passionne.

Enfin, je tiens à remercier ma compagne, Florine, qui a été d'un soutien indéfectible avant et pendant la thèse. En espérant pouvoir te rendre toute l'aide que tu m'as apportée au cours de ces 6 ans que je te connais.

# Abstract

Bifunctional catalysts consisting of a platinum metal phase supported on chlorinated  $\gamma$ -alumina are still a widely popular catalyst. Each of its active phase hides a complex chemistry that blends together to catalyze reaction such as reforming or isomerization. The scope of the thesis project was to investigate the Brønsted acidity of one of those kinds of solids (*i.e.* Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl) and reveals through catalysts formulation changes which elements contribute the most to the acidity change. An innovative infrared characterization using 2,6-di-*tert*-butylpyridine linked linearly the chlorine loading of the catalysts and its number of Brønsted acid site (BAS) probed. Even though chlorine is one of the main factors impacting the catalyst acidity, it has been found that the support choice is even more important. Two kinds of  $\gamma$ -alumina with slight morphological differences exhibit different acidity. In that case, numbers of edges and defects could be the key characteristic driving support acidity. Furthermore, the catalyst activity using a Brønsted model reaction was also found to be correlated with the quantification obtain with the probe molecule, proving its strong selectivity towards active acid sites. However, introduction of doping species such as potassium or calcium tends to decorrelate the two techniques giving the advantage to the model reaction for a more accurate depiction of the catalyst acidity. Lastly, the different formulation was confronted to a bifunctional model reaction of *n*-heptane reforming. Results indicate that the number of BAS is an important factor for the overall conversion of *n*-heptane. However, it is not correlated with selectivity trends of formed compounds indicating that the acid phase might play a major role in the formation of intermediate species. The metal phase is, in the end, the active sites that drive most of the selectivity of the reaction.

**Keywords:** Alumina, Chlorine, Acidity, FTIR, Model Reactions, Bifunctional, Reforming

# Résumé

Les catalyseurs bifonctionnels composés de platine supporté sur de l'alumine gamma chlorée sont d'une importance majeure dans l'industrie chimique. Les deux phases actives de ce type de catalyseurs (fréquemment, phase acide et phase métallique) sont combinées sur un même support afin d'effectuer les réactions de reformage ou d'isomérisation. L'objectif de ce projet de thèse est d'étudier l'acidité de Brønsted d'un type de catalyseurs bifonctionnels, Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl. Plusieurs variations de formulation ont alors été préparées afin de déterminer quels paramètres influent le plus l'acidité des catalyseurs. Une caractérisation innovante de spectroscopie infrarouge utilisant la 2,6-di-tert-butylepydrine (2,6DTBPy) comme molécule sonde a permis de corrélérer linéairement le nombre de sites acide de Brønsted sondé (SAB) et la teneur en chlore du solide. Bien que le chlore soit un des facteurs les plus importants pour la phase acide, le type de supports utilisé a également une importance primordiale. En effet, il s'est avéré que deux alumines gamma à la morphologie légèrement différente possèdent des acidités très différentes. Dans ce cas, le nombre d'arêtes et de défauts de surface pourrait être le facteur clé à l'obtention d'un support plus acide. En outre, l'activité catalytique, obtenue grâce à une réaction molécule modèle de l'acidité de Brønsted des catalyseurs, a elle aussi démontré une corrélation linéaire avec le nombre de SAB quantifié par la 2,6DTBPy. Ce résultat montre la bonne sélectivité de la molécule sonde vis-à-vis des sites acides actifs. Néanmoins, l'ajout d'espèces dopantes telles que le potassium ou le calcium perturbe la corrélation de ces deux techniques. La réaction molécule modèle est alors plébiscitée afin de connaître plus précisément l'acidité des catalyseurs utilisés. Enfin, les différentes formulations de catalyseurs ont été confrontées à une réaction de molécule modèle de reformage du n-heptane. Les résultats de cette réaction à caractère bifonctionnel indiquent que l'acidité est un facteur prépondérant dans la conversion du n-heptane. En revanche, l'acidité n'est pas corrélée avec la sélectivité des produits de réaction indiquant probablement que la phase acide possède un rôle davantage de création d'intermédiaires réactionnels. La phase métallique est, *in fine*, la phase active qui dirige le plus la sélectivité de cette réaction.

**Mots-clefs : Alumine, Chlore, Acidité, FTIR, Réaction Molécule Modèle, Bifonctionnel, Reformage**



# Listes des abréviations

23DMB1	2,3 dimethylbut-1-ène
23DMB2	2,3 dimethylbut-2-ène
2,6DTBPy	2,6 di-tert-butylpyridine
33DMB1	3,3 dimethylbut-1tène
A	Activité
AP	Affinité protonique
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine
Ca	Calcium
CH	Cyclohexène
Cl	Chlore
Cx	Molécule à x atome(s) de carbone
DFT	Density functional theory
DRT	Densité de remplissage tassé
DRX	Diffraction des rayons X
EHD	Expérimentation haut débit
F	Débit
FCC	Fluid catalytic cracker
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie phase gaz
HC	Hydrocarbure
K	Potassium
MCP	Methylcyclopentène

MET	Microscopie électronique en transmission
MP	Methylpentène
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
NP	Nanoparticule
Pt	Platine
P_egg	Support à base de Pural SB3 Sasol
PPH	Poids par heure
PZC	Point de zéro charge
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
RON	Research octane number
S	Sélectivité
SA	Single atome / atome isolé
SAB	Site acide de Brønsted
SAL	Site acide de Lewis
S <sub>BET</sub>	Surface spécifique
Sn	Étain
T_flat	Support à base de TH100 Sasol
TCD	Détecteur à conductivité thermique
TPD	Température programmée de désorption
VRE	Volume de rétention en eau
X	Conversion

# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>6</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTES DES ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>8</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART</b> .....	<b>15</b>
<b>1. REFORMAGE CATALYTIQUE</b> .....	<b>18</b>
1.1 À QUOI SERT LE REFORMAGE ? .....	18
1.2 LES RÉACTIONS DU REFORMAGE .....	20
1.3 PROCÉDÉS INDUSTRIELS.....	23
1.4 CONCLUSION.....	25
<b>2. CATALYSEURS DE REFORMAGE</b> .....	<b>26</b>
2.1 REFORMAGE CATALYTIQUE, UN PROCÉDÉ BIFONCTIONNEL.....	26
2.2 DÉVELOPPEMENT DU CATALYSEUR.....	28
2.3 PRÉPARATION DU CATALYSEUR .....	30
2.4 DÉSACTIVATION DU CATALYSEUR.....	37
2.5 CONCLUSION.....	37
<b>3. GÉNÉRALITÉ SUR L'ALUMINE</b> .....	<b>38</b>
3.1 FORMATION DE L'ALUMINE .....	38
3.2 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
3.3 ACIDITÉ DE L'ALUMINE .....	47
3.4 IMPACT DE LA GÉOMÉTRIE DES PLAQUETTES D'ALUMINE ET RÉPARTITION DE LA PHASE ACTIVE.....	48
3.5 CONCLUSION.....	49
<b>4. ALUMINE CHLORÉE</b> .....	<b>50</b>
4.1 MÉCANISMES DE CHLORATION.....	50
4.2 ACIDITÉ DU CATALYSEUR DE REFORMAGE .....	54
4.3 CONCLUSION.....	60
<b>5. RÉACTIONS AVEC DES MOLÉCULES MODÈLES</b> .....	<b>61</b>

5.1	RÉACTIONS ACIDES.....	62
5.2	RÉACTIONS MODÈLES BIFONCTIONNELLES .....	66
5.3	CONCLUSION.....	69
<b>6.</b>	<b>CONCLUSION DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE, OBJECTIFS DE LA THÈSE ET STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE</b>	<b>70</b>
	<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODOLOGIE ET PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL .....</b>	<b>73</b>
<b>1.</b>	<b>STRATÉGIE ET PRÉPARATION DES CATALYSEURS .....</b>	<b>76</b>
1.1	STRATÉGIE DE PRÉPARATION DE SOLIDE .....	76
1.2	SÉLECTION ET MISE EN FORME DU SUPPORT .....	76
1.3	IMPRÉGNATION DU SUPPORT EN LIT FLUIDISÉ.....	77
1.4	AJOUT DE DOPANTS.....	78
1.5	TRAITEMENT THERMIQUE DES CATALYSEURS.....	79
<b>2.</b>	<b>CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS.....</b>	<b>82</b>
2.1	CRISTALLOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	82
2.2	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION .....	82
2.3	ANALYSES PAR FLUORESCENCE X (FX) .....	82
2.4	PROFIL DE RÉPARTITION PAR MICROSONDE DE CASTAING .....	83
2.5	MESURE DE L'AIRE SPÉCIFIQUE.....	83
2.6	MESURE DE POROSITÉ AU MERCURE .....	84
2.7	CARACTÉRISATION DE LA DISPERSION MÉTALLIQUE.....	84
<b>3.</b>	<b>CARACTÉRISATION DE L'ACIDÉ DU CATALYSEUR.....</b>	<b>86</b>
3.1	TPD – NH <sub>3</sub> .....	86
3.2	FTIR-MOLÉCULE SONDE.....	87
<b>4.</b>	<b>TESTS CATALYTIQUES AVEC MOLÉCULES MODÈLES.....</b>	<b>88</b>
4.1	TEST CATALYTIQUE EN UNITÉ EN MONO-RÉACTEUR.....	88
4.2	TESTS CATALYTIQUES « MOLÉCULE MODÈLE » SUR UNITÉ EHD.....	91
4.3	DÉVELOPPEMENT DE DU REFORMAGE DU N-HEPTANE SUR EHD.....	107
	<b>CHAPITRE 3 : PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUPPORTS ET CATALYSEURS.....</b>	<b>117</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTÉRISATIONS TEXTURALES DES SUPPORTS ET CATALYSEURS.....</b>	<b>119</b>
1.1	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	119
1.2	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM).....	120
1.3	SURFACE SPÉCIFIQUE .....	121
1.4	POROSITÉ DES SUPPORTS .....	122
<b>2.</b>	<b>CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>124</b>

<b>CHAPITRE 4 : CARACTÉRISATION DE LA PHASE ACIDE D'UN CATALYSEUR PT(SN)/<math>\gamma</math>-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CL .....</b>	<b>127</b>
<b>1. CARACTÉRISATIONS D'ACIDITÉS CONVENTIONNELLES .....</b>	<b>129</b>
1.1 TPD-NH <sub>3</sub> .....	129
1.2 IR-PYRIDINE.....	132
1.3 CONCLUSION SUR LES CARACTÉRISATIONS CONVENTIONNELLES .....	135
<b>2. IR 2,6-DI-TERT-BUTYLPYRIDINE .....</b>	<b>136</b>
2.1 ADSORPTION DE LA MOLÉCULE SONDE.....	137
2.2 ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB EN FONCTION DE LA FORMULATION DU CATALYSEUR .....	139
2.3 ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB EN FONCTION DE LA NATURE DU SUPPORT.....	144
2.4 IMPACT DE L'AJOUT DE DOPANT : K ET CA.....	147
<b>3. CONCLUSION .....</b>	<b>151</b>
<b>CHAPITRE 5 : PERFORMANCES CATALYTIQUES SUR RÉACTION MOLÉCULE MODÈLE .....</b>	<b>153</b>
<b>1. IMPACT DES MODIFICATIONS DE LA FORMULATION DES CATALYSEURS SUR L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE D'ISOMÉRISATION DU 33DMB1 .....</b>	<b>155</b>
1.1 IMPACT DES MODIFICATIONS DE PHASES ACTIVES ET DE SUPPORTS .....	155
1.2 IMPACT DE L'AJOUT DE DOPANT .....	164
<b>2. COMPARAISON DES PERFORMANCES CATALYTIQUES AVEC LA CARACTÉRISATION D'ACIDITÉ .....</b>	<b>170</b>
2.1 ACIDITÉ ET ACTIVITÉ CATALYTIQUES EN FONCTION DES MODIFICATIONS DE FORMULATION DES CATALYSEURS .....	170
2.2 DIFFÉRENCE DE CARACTÉRISATION ENTRE SOLIDES DOPÉS ET NON DOPÉS .....	173
2.3 CONCLUSION.....	175
<b>3. CONCLUSION .....</b>	<b>176</b>
<b>CHAPITRE 6 : REFORMAGE DU N-HEPTANE .....</b>	<b>177</b>
<b>1. IMPACT DES CHANGEMENTS DE FORMULATION SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES.....</b>	<b>179</b>
1.1 RECHERCHE DE DESCRIPTEURS D'ACTIVITÉ.....	179
1.2 IMPACT DE LA FORMULATION SUR LES PERFORMANCES.....	179
1.3 COMPARAISON AVEC LA RÉACTION MOLÉCULE MODÈLE D'ACIDITÉ .....	182
1.4 CAS PARTICULIER DE L'ÉTAIN .....	185
1.5 AJOUT DE PRODUITS DOPANTS.....	186
<b>2. CONCLUSION .....</b>	<b>191</b>
<b>CHAPITRE 7 : DISCUSSIONS GÉNÉRALES .....</b>	<b>193</b>
<b>1. LES AVANTAGES ET LIMITES DE L'EHD .....</b>	<b>195</b>
<b>2. CONSIDÉRATION GÉOMÉTRIQUE DES SUPPORTS.....</b>	<b>197</b>

3. AVANTAGES DE L'UTILISATION DE DEUX MÉTHODES D'ANALYSE D'ACIDITÉ DIFFÉRENTES .....	200
4. IMPORTANCE INDIVIDUELLE DES PHASES ACTIVES ET DESCRIPTEUR GLOBAL D'ACTIVITÉ.....	202
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	204
RÉSUMÉ GÉNÉRAL.....	207
PERSPECTIVES.....	211
ANNEXES.....	212
ANNEXE 1 : DÉACTIVATION DU CATALYSEUR .....	212
ANNEXE 2 : ACTIVATION SOUS CHARGE.....	216
ANNEXE 3 : PHOTOGRAPHIE D'UN RÉACTEUR APRÈS TEST .....	220
ANNEXE 4 : ACTIVITÉS INITIALES DES CATALYSEURS SUR L'UNITÉ MONO RÉACTEUR.....	221
ANNEXE 5 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS .....	222
ANNEXE 6 : PROFILS DE RÉPARTITION PAR MICROSONDE DE CASTAING .....	225
ANNEXE 7 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS P_EGG .....	226
ANNEXE 8 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS T_FLAT.....	228
ANNEXE 9 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS DOPÉS AVEC CA.....	229
ANNEXE 10 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS DOPÉS AVEC K .....	230
ANNEXE 11 : RÉSULTATS MARQUANTS DE L'ÉTUDE PRÉCÉDENTE .....	231
5. BIBLIOGRAPHIE.....	233
TABLE DES FIGURES.....	255
TABLE DES TABLEAUX .....	260

# Introduction

Il est estimé qu'aujourd'hui près de 90 % de l'ensemble des réactions chimiques utilisées en industrie emploient un catalyseur. Homogène, enzymatique ou hétérogène, chacun des types de catalyseurs est plébiscité dans un contexte d'efficience et de sobriété environnementale. Le catalyseur, de par sa nature, va augmenter la vitesse d'une réaction donnée, mais peut aussi contrôler sa sélectivité. Le développement et l'optimisation d'un catalyseur sont souvent réalisés de manière empirique. Néanmoins, une partie importante de l'innovation passe par la compréhension des phénomènes physico-chimiques complexes qui se déroulent à la surface du catalyseur. Parmi les différents types de catalyseurs existants, les catalyseurs hétérogènes à caractère bifonctionnel sont essentiels dans un grand nombre de réactions. Utilisés depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle dans des procédés pétrochimiques, ces catalyseurs ont su prouver leur utilité dans le contexte actuel d'évolution de l'industrie chimique notamment en étant utilisés dans la transformation de composés issus de la biomasse. L'atout de ces catalyseurs est de combiner plusieurs sites catalytiques de natures différentes en un solide permettant ainsi de combiner plusieurs types de réactions. Par exemple, il est possible de combiner deux phases métalliques ensemble, une phase métallique et une phase d'oxyde métallique ou encore une phase métallique et une phase acide. Néanmoins, le caractère bifonctionnel complexifie l'étude de ces systèmes catalytiques. Des questions de localisation et de proximité des différentes phases actives apparaissent. En outre, l'étude spécifique d'une phase active de ce type de catalyseurs est souvent parasitée par l'interaction de l'autre phase active.

L'objectif de cette thèse est alors d'étudier un type de catalyseurs bifonctionnels : le système acide métallique Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl. En effet, ce système est utilisé dans de nombreuses réactions matures telles que l'isomérisation, le reformage ou encore le craquage. L'intérêt principal de la thèse est porté sur l'acidité de Brønsted de ces catalyseurs. Pour ce faire, notre stratégie est d'allier caractérisations conventionnelles à une réaction molécule modèle. Une banque de solides aux formulations différentes a été préparée. Ces solides ont été caractérisés à l'aide d'une molécule sonde basique adaptée à ce genre de support. En parallèle, une unité d'expérimentation haut débit a été utilisée pour tester cette banque et obtenir les performances catalytiques de chaque solide en réaction de molécule modèle. Tout le défi ici est d'obtenir une méthode sélective au site actif réel présent sur le catalyseur. Pour se rapprocher du caractère bifonctionnel de l'ensemble du catalyseur, une réaction de reformage du n-heptane sera finalement menée afin de concilier l'étude purement acide des catalyseurs avec leurs performances globales en conditions bifonctionnelles.

Ce manuscrit s'articule autour de 7 chapitres au total.

Le premier chapitre est un état de l'art sur la réaction de reformage, les catalyseurs utilisés, leur support et leur acidité. En fin de chapitre, des objectifs et une stratégie de thèse y seront aussi détaillés.

Le chapitre 2 fait office de partie expérimentale où chaque méthode utilisée sera décrite et présentée. Les méthodes des préparations de catalyseurs y seront détaillées, les techniques de caractérisation décrites et les systèmes catalytiques tels que l'unité en expérimentation à haut débit expliqués.

Ensuite, les chapitres 3, 4, 5 et 6 abordent respectivement les résultats des caractérisations physico-chimiques du catalyseur, des caractérisations d'acidité, de réaction molécule modèle d'acidité et de réaction molécule modèle bifonctionnelle.

Enfin, le chapitre 7 regroupe tous les questionnements apportés dans les chapitres précédents afin d'en discuter et d'essayer d'y apporter une réponse.

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec IFP Energies Nouvelles (IFPEN, Solaize) et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement (IRCELYON, Villeurbanne) pour les travaux de préparation et de caractérisation de catalyseurs ainsi que de la plateforme Axel'One Campus qui héberge l'unité d'expérimentations haut débit dans ses locaux.

# Chapitre 1 : État de l'art

Ce chapitre établit une revue de l'état de l'art sur les aspects pertinents pour ces travaux de thèse. Les sujets abordés seront le reformage catalytique dans sa globalité, le catalyseur utilisé pour ce procédé, l'alumine qui est le support du catalyseur, l'acidité du support et enfin les réactions molécules modèles pouvant être employées pour tester les catalyseurs de reformage.



<b>CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>15</b>
<b>1. REFORMAGE CATALYTIQUE .....</b>	<b>18</b>
1.1 À QUOI SERT LE REFORMAGE ? .....	18
1.2 LES RÉACTIONS DU REFORMAGE .....	20
1.2.1 Réactions à promouvoir.....	20
1.2.2 Réactions parasites.....	22
1.3 PROCÉDÉS INDUSTRIELS.....	23
1.3.1 Procédé semi-régénératif (SR).....	23
1.3.2 Procédé de reformage à régénération continue du catalyseur (CCR) .....	24
1.4 CONCLUSION.....	25
<b>2. CATALYSEURS DE REFORMAGE .....</b>	<b>26</b>
2.1 REFORMAGE CATALYTIQUE, UN PROCÉDÉ BIFONCTIONNEL.....	26
2.2 DÉVELOPPEMENT DU CATALYSEUR.....	28
2.2.1 Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cl.....	29
2.2.2 PtRe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cl.....	29
2.2.3 PtSn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cl.....	29
2.2.4 Catalyseurs trimétalliques et autres promoteurs.....	29
2.3 PRÉPARATION DU CATALYSEUR .....	30
2.3.1 Synthèse et mise en forme du support .....	30
2.3.2 Ajout de la phase métallique.....	31
2.3.3 Phase acide .....	36
2.4 DÉSACTIVATION DU CATALYSEUR.....	37
2.5 CONCLUSION.....	37
<b>3. GÉNÉRALITÉ SUR L'ALUMINE .....</b>	<b>38</b>
3.1 FORMATION DE L'ALUMINE .....	38
3.2 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
3.2.1 Modèle de surface .....	41
3.3 ACIDITÉ DE L'ALUMINE .....	47
3.4 IMPACT DE LA GÉOMÉTRIE DES PLAQUETTES D'ALUMINE ET RÉPARTITION DE LA PHASE ACTIVE.....	48
3.5 CONCLUSION.....	49
<b>4. ALUMINE CHLORÉE .....</b>	<b>50</b>
4.1 MÉCANISMES DE CHLORATION.....	50
4.2 ACIDITÉ DU CATALYSEUR DE REFORMAGE .....	54
4.2.1 Caractérisation de l'acidité.....	54
4.2.2 Effet de la phase métallique sur l'acidité de l'alumine.....	59

4.2.3	<i>Effet de l'ajout de dopant</i> .....	60
4.3	CONCLUSION.....	60
<b>5.</b>	<b>RÉACTIONS AVEC DES MOLÉCULES MODÈLES</b> .....	<b>61</b>
5.1	RÉACTIONS ACIDES.....	62
5.1.1	<i>Cas particulier de l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1)</i> .....	64
5.2	RÉACTIONS MODÈLES BIFONCTIONNELLES .....	66
5.2.1	<i>Reformage du n-heptane</i> .....	67
5.3	CONCLUSION.....	69
<b>6.</b>	<b>CONCLUSION DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE, OBJECTIFS DE LA THÈSE ET STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE</b>	<b>70</b>
	<b>ANNEXE 1 : DÉSACTIVATION DU CATALYSEUR</b> .....	<b>212</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

# 1. Reformage catalytique

## 1.1 À quoi sert le reformage ?

L'objectif du reformage catalytique est la production de reformat à haut indice d'octane pour son utilisation dans le pool essence à partir de naphta à faible indice d'octane. Cette valorisation de ce naphta est la conséquence de restrictions techniques des moteurs ainsi que de contraintes législatives qui engagent les producteurs d'essence à respecter un RON (Research Octane Number) minimum de 95.

Le naphta pour reformage peut être scindé en deux familles selon sa provenance. Le premier type est le naphta straight run (SR) qui provient directement de la distillation atmosphérique du brut de pétrole. Il est aussi appelé occasionnellement le naphta lourd par rapport à sa composition. Le deuxième type de naphta provient d'autres procédés de la raffinerie tels que le FCC (Fluid catalytic cracker), le coking ou la viscoréduction. Ce type de naphta, par conséquent, a déjà subi une transformation dans un des procédés de la raffinerie [1,2]. La Figure 1 représentant le schéma de principe d'une raffinerie témoigne de l'intrication de plusieurs procédés différents contribuant à la production des multiples produits désirés.

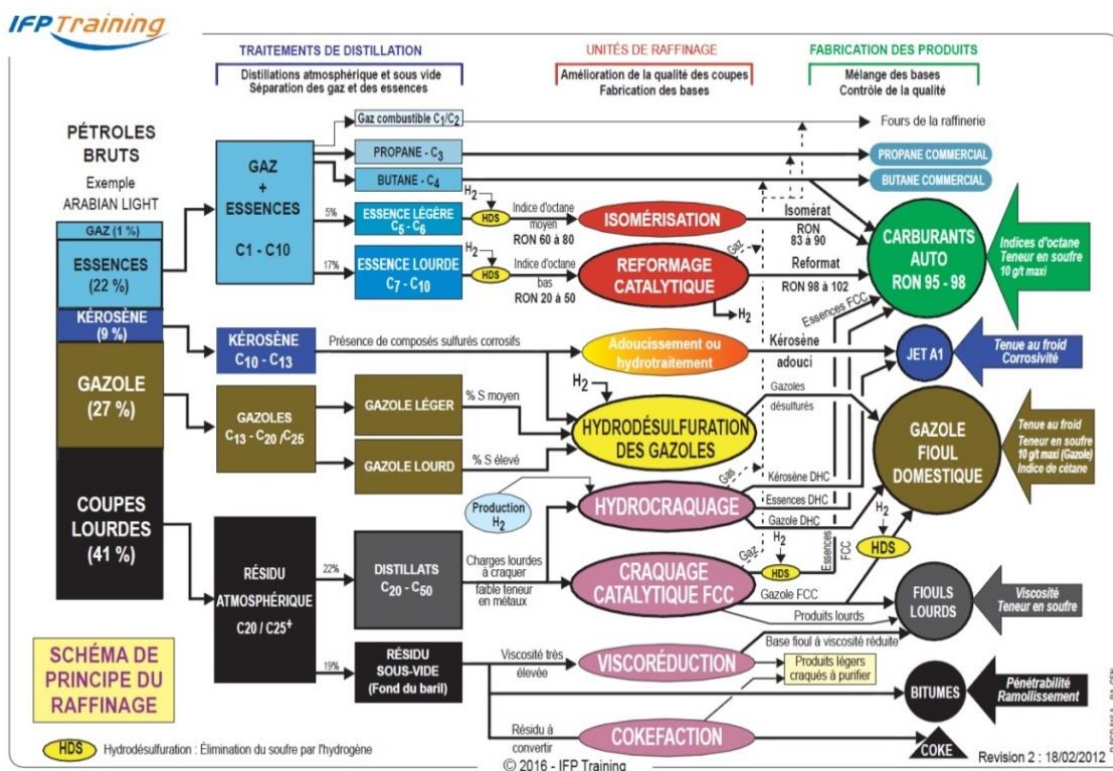


Figure 1. Schéma de principe d'une raffinerie.

Le naphta est un mélange de composés carbonés de six à douze atomes de carbone (C6-C12) formés principalement de paraffines (alcanes linéaires et ramifiés), de naphènes (composés cycliques non aromatiques) et d'aromatiques. Les composés oléfiniques (alcènes) ne se trouvent pas à l'état naturel dans le brut de pétrole, mais peuvent être présents dans le naphta lorsqu'ils proviennent de procédés annexes de la raffinerie (FCC et viscoréduction notamment). La composition du naphta en entrée d'unité de reformage est donc un mélange de composés provenant de ces quatre familles et varie grandement selon la provenance du naphta, selon les mélanges réalisés au préalable entre différents naphatas et aussi selon les produits désirés en sortie [1,2].

Le Tableau 1 récapitule certains hydrocarbures avec leurs RON associés, à nombre de carbones identique. Ce sont les *n*-paraffines qui présentent le RON le plus faible. Ce sont donc des molécules ramifiées ou aromatiques qui sont alors désirées en sortie de reformage. Ceci s'affirme dans la Figure 2 où les familles d'hydrocarbures sont classées en fonction de leur point d'ébullition et de leur RON [3]. Là encore, à point d'ébullition identique, ce sont les composés ramifiés ou aromatiques qui possèdent un RON supérieur comparé à leurs homologues linéaires ou insaturés.

Tableau 1. Liste d'hydrocarbures et leur RON associé [4].

Nom du composé	RON		Nom du composé	RON	
Paraffines	Propane	>100	Oléfines	2-Méthylpent-1-ène	95
	<i>n</i> -Butane	95		2,2,4-Triméthylpent-1-ène	106
	<i>n</i> -Pentane	62	Naphènes	Méthylcyclopentane	91
	2-méthylbutane	92		Cyclohexane	83
	<i>n</i> -Heptane	0	Aromatiques	Benzène	>120
Pent-1-ène	91	Toluène		120	
Pent-2-ène	98	<i>o</i> -Xylène		>120	
Oléfines	2-Méthylbut-1-ène	103	Composés oxygénés	Méthanol	126
	Hex-1-ène	76		Éthanol	120
	Hex-2-ène	93		Ethylthertiobutyléther	117

Le RON des molécules présentes dans le reformat est aussi fonction du nombre de carbones qui les constituent. Des composés légers de famille identique auront un RON supérieur à leurs semblables plus lourds (RON *n*-butane > RON *n*-hexane). À noter que l'éthanol possède un RON élevé de 120 lui permettant d'être ajouté dans l'essence conventionnelle à hauteur de 5 à 15 % réduisant les coûts à la pompe du consommateur et favorisant l'utilisation de bioéthanol [5].

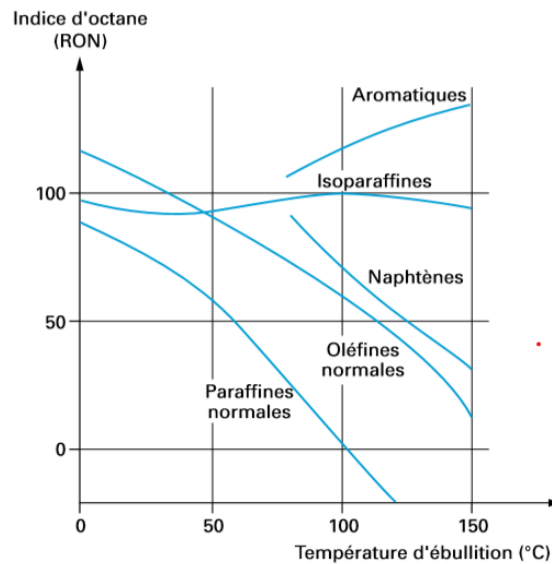


Figure 2. Évolution du RON des familles d'hydrocarbures en fonction de leur point d'ébullition [4].

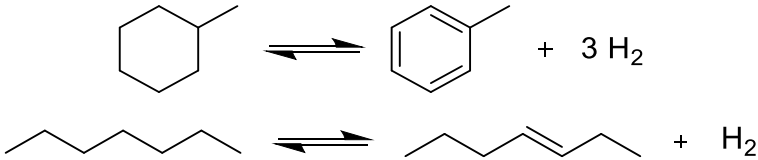
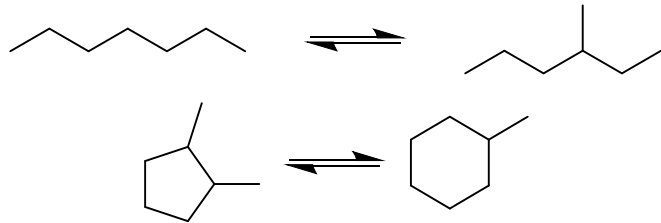
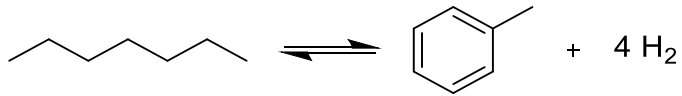
## 1.2 Les réactions du reformage

L'augmentation de l'indice d'octane sans changement de longueur de chaîne des composés va être effectuée grâce à de multiples réactions catalysées. L'un des enjeux majeurs du reformage va être de maximiser ce type de réactions tout en évitant de favoriser celles délétères pour le catalyseur.

### 1.2.1 Réactions à promouvoir

Les réactions à promouvoir sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Réactions désirées lors du reformage catalytique.

Réaction	Schéma réactionnel	Commentaires
Déshydrogénation		<p>La déshydrogénation [6] est une réaction qui se déroule sur les sites métalliques du catalyseur. Elle résulte en un léger gain de RON et une production de dihydrogène dépendante du composé initial. Cette réaction a lieu majoritairement sur des naphènes ou des alcanes.</p>
Isomérisation		<p>L'isomérisation modifie la structure d'un composé par exemple en le ramifiant [7,8]. Elle augmente légèrement le RON en convertissant principalement des <i>n</i>-paraffines en <i>i</i>-paraffines.</p>
Déshydrocyclisation		<p>La déshydrocyclisation des paraffines est une réaction particulière [9]. Comme son nom l'indique, elle allie déshydrogénation et cyclisation d'une paraffine. Cette réaction maximise le gain en RON et en production de H<sub>2</sub>.</p>

## 1.2.2 Réactions parasites

Des réactions parasites prennent aussi place en parallèle en diminuant le rendement en essence ou en empoisonnant le catalyseur.

### 1.2.2.1 Craquage

Les réactions de craquage se produisent en présence de dihydrogène et sont à l'origine de la production d'une coupe légère à la suite du reformage. Ces réactions consomment l'hydrogène présent (charge diluée avec du dihydrogène) et sont favorisées par une pression partielle en  $H_2$  élevée. Bien que, comme décrits précédemment, les composés légers possèdent un haut RON, ils sont trop volatiles pour pouvoir être utilisés dans le pool essence.

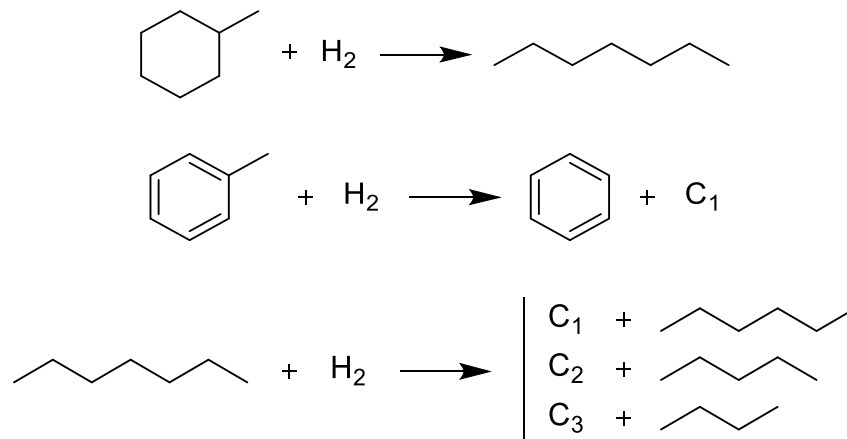


Figure 3. Réactions de craquage.

### 1.2.2.2 Dismutation

La dismutation, bien qu'ayant un impact minime sur le RON, n'est pas voulue car elle produit du benzène. En effet, le taux de benzène dans l'essence est réglementé à cause de la volatilité et la toxicité de ce composé.

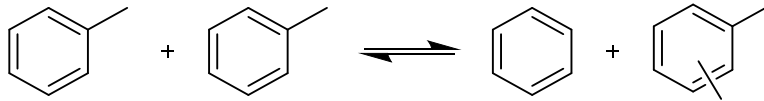


Figure 4. Réaction de dismutation.

### 1.2.2.3 Cokage

Le cokage est une conséquence de la polymérisation des composés déshydrogénés entre eux [10,11]. Le coke produit se dépose sur le catalyseur empoisonnant alors ses sites actifs. Les catalyseurs ayant des clusters métalliques plus petits sont moins sensibles au dépôt de coke que les catalyseurs avec des agglomérations de particules plus grosses. Le mécanisme de cokage est complexe. Il met en jeu les deux phases actives du catalyseur : le platine produit des oléfines qui vont être polymérisées par la suite sur les sites acides. Le cokage est favorisé par des pressions partielles en H<sub>2</sub> faible. Il faut alors trouver une valeur de pression partielle en H<sub>2</sub> d'équilibre qui permet de maximiser le rendement en C<sub>5</sub>+ en évitant un maximum le cokage du catalyseur et en réduisant les réactions de craquage.

## 1.3 Procédés industriels

Depuis la mise en service de la première unité de reformage dans les années 1960, de nombreuses avancées ont été réalisées sur le procédé en lui-même ainsi que sur les catalyseurs utilisés [12–14]. Les deux procédés principaux sont le reformage semi-régénératif (CR) et le reformage à régénération continue des catalyseurs (CCR). Ces avancées sont répertoriées ci-dessous.

### 1.3.1 Procédé semi-régénératif (SR)

Le premier procédé développé est le procédé semi-régénératif (SR). Il est mis en utilisation sur de longues périodes de temps (de six mois à un an) puis est arrêté afin de régénérer le catalyseur *in situ*. Le design de ce procédé représenté dans la Figure 5 provoque une diminution continue de l'activité du catalyseur en grande partie due au dépôt de coke à la surface du catalyseur. Cette désactivation est en partie compensée par une augmentation proportionnelle de la température des fours au cours du temps.

Comme décrit dans la Figure 5, la charge est préalablement chauffée pour ensuite parcourir les trois ou quatre réacteurs successifs. Plusieurs réacteurs sont nécessaires pour diminuer l'impact de l'endothermicité de la réaction. Dans chaque réacteur se situe un lit catalytique fixe où se déroulent les



réactions de reformage. Le reformat parcourt ensuite la section de séparation du procédé permettant d'isoler chaque composant différent (reformat, H<sub>2</sub>, GPL, gaz).

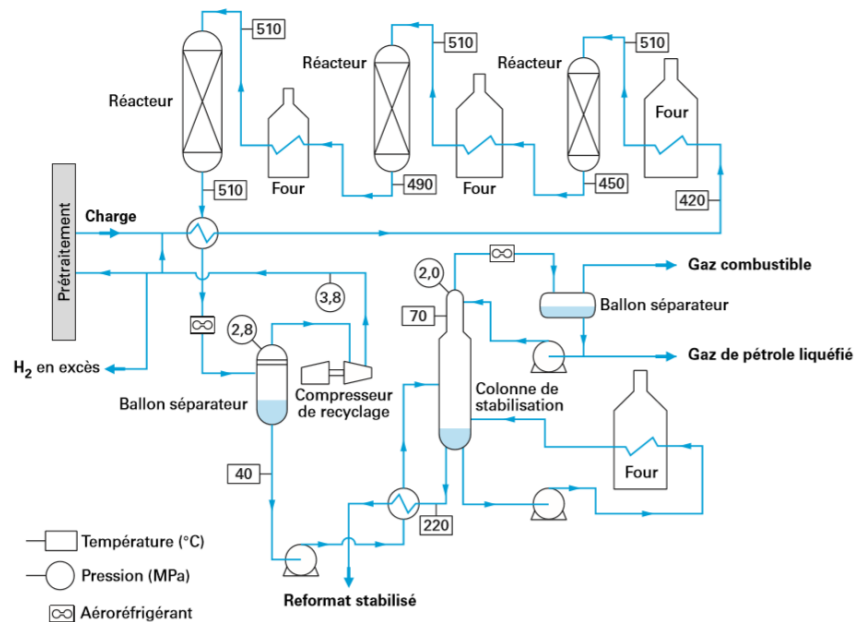


Figure 5. Schéma de principe du procédé de reformage SR [3].

L'ancienneté du procédé implique que ce type d'unité n'est plus (ou peu) construit dans les raffineries aujourd'hui, car dépassé technologiquement. La première alternative à ce design d'unité est le procédé à régénération cyclique. Il est composé d'un réacteur en plus permettant un roulement de régénération des lits catalytiques sans arrêt du procédé. Le schéma de principe de ce procédé est alors sensiblement identique au SR [3]. La seconde alternative est le procédé de reformage catalytique à régénération continue décrit dans le paragraphe suivant.

### 1.3.2 Procédé de reformage à régénération continue du catalyseur (CCR)

Le procédé de reformage CCR est le dernier en date à avoir été développé et fait partie intégrante de plus en plus de raffinerie dans le monde [1]. Le CCR se distingue de ces prédécesseurs au niveau du lit catalytique. Les solides catalytiques ne sont plus fixes dans un lit, mais circulent à travers les réacteurs. À la fin d'un cycle qui dure environ une semaine, les catalyseurs arrivent dans une section de régénération pour enfin être réinjectés dans la boucle. Le fait que la section de régénération soit séparée des réacteurs permet une utilisation de l'unité permanente avec des cycles de régénération hebdomadaires sans arrêt d'aucun des réacteurs. Les catalyseurs pour ce genre de procédés sont mis sous forme de

billes. Ceci permet un meilleur déplacement des solides ainsi qu'une meilleure résistance aux chocs subis. Les conditions opératoires peuvent être sévèrisées donnant ainsi des reformats avec de plus hauts RON (dans l'optique d'obtenir un naphta principalement composé d'aromatiques) [3]. Les deux procédés principaux ont été développés respectivement par UOP (Universal Oil Product) et par Axens filiale d'IFPEN (IFP Energies Nouvelles). Les deux schémas de principe de ces procédés sont présentés en Figure 6. Les différences de design résident dans l'agencement des réacteurs. Pour le CCR UOP, trois ou quatre réacteurs sont empilés les uns sur les autres avec écoulement du catalyseur par gravité. Un dernier réacteur qui contient la moitié de la masse catalytique se tient dans un cycle parallèle aux autres. À contrario, le design d'Axens s'inspire des anciens procédés SR avec chaque réacteur distinct et en parallèle les uns des autres. Dans les deux cas, une fois sorties des réacteurs, les billes de catalyseurs sont acheminées via des gaz vecteurs par les « lifts » en entrée de l'unité de régénération.

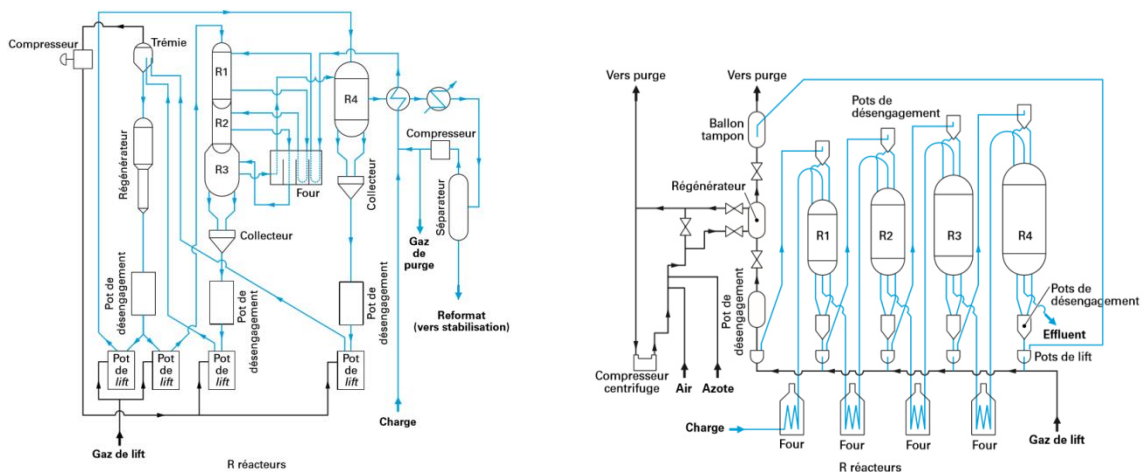


Figure 6. Schéma de principe du procédé de reformage CCR. Design UOP à gauche, Axens à droite [3].

## 1.4 Conclusion

Le reformage catalytique est un procédé mature et central de la raffinerie. Il permet de transformer principalement des *n*-paraffines contenues dans le naphta en *i*-paraffines et en aromatiques augmentant ainsi le RON général du mélange. De ce fait, le reformat pourra être ajouté directement dans le pool essence ou être source de molécules plateformes de la pétrochimie via ses molécules aromatiques. Le nombre important de réactions et leur complexité réactionnelle induisent des contraintes supplémentaires dans le développement des procédés et des catalyseurs. Après avoir empiriquement amélioré les unités industrielles, allant du procédé SR en passant par le continu jusqu'au

CCR, le focus est maintenant mis sur la compréhension des mécanismes fondamentaux qui se déroulent au niveau moléculaire. Cette compréhension passe par l'étude de chaque facteur impactant le reformage. Dans le travail de cette thèse, le point crucial de recherche s'établit sur l'acidité du catalyseur, même si des propriétés tout aussi importantes seront abordées.

## 2. Catalyseurs de reformage

---

Les catalyseurs de reformage ont grandement évolué depuis le début de leur développement, les améliorations se faisant souvent en parallèle des avancées apportées aux procédés industriels. Néanmoins, certaines caractéristiques typiques ont perduré à travers le temps. Les fondations de ces catalyseurs sont basées sur des nanoparticules de platines dispersées sur de l'alumine gamma ( $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Dans la section suivante, la complexité du catalyseur va être abordée ainsi que les modifications (promoteur, empoisonnement ...) présentes dans la littérature jusqu'à ce jour.

### 2.1 Reformage catalytique, un procédé bifonctionnel

La spécificité du reformage est sa complexité réactionnelle. Un grand nombre de réactions avec des mécanismes différents les uns des autres sont souhaitées tout en minimisant l'impact des réactions parasites. Malgré ce grand nombre de paramètres, il est préférable qu'un seul solide ait le rôle de catalyseur. C'est pourquoi un catalyseur bifonctionnel est requis pour ce genre de procédé [15]. La bifonctionnalité dans le cadre du reformage implique plusieurs facteurs :

- Présence de deux phases actives différentes sur le même catalyseur (différents sites actifs)
- Chaque phase active peut individuellement catalyser un type de réactions
- Certaines réactions nécessitent l'action des deux sites actifs pour se dérouler (au sens strict de la catalyse bifonctionnelle)

Les deux phases actives sont alors la phase métallique exprimée par le platine et la phase acide exprimée par l'alumine chlorée. Le Tableau 3 récapitule en fonction des types de réactions quels sont les sites actifs du catalyseur mis en jeu. La phase métallique seule catalyse la réaction désirée de déshydrogénation, mais aussi la réaction parasite d'hydrogénolyse.

Tableau 3. Types de phases actives sollicitées par famille de réaction [8,9,11,16].

Réaction	Phase active
Déshydrogénation	Métal
Isomérisation*	Acide, Métal + Acide
Déshydrocyclisation	Métal + Acide
Craquage (Hydrogénolyse)	Métal
Craquage (Hydrocraquage)	Métal + Acide
Dismutation	Acide
Cokage	Métal, Acide, Métal + Acide

\*Bien que l'isomérisation soit catalysée principalement par la phase acide, l'ajoute de Pt stabilise l'activité catalytique et améliore la sélectivité du catalyseur [7].

La phase acide catalyse principalement la dismutation. Les autres réactions ont quant à elles besoin des deux phases actives en même temps pour être catalysées : c'est notamment le cas de l'isomérisation ou de la déshydrocyclisation, la réaction la plus rentable en termes de gain de RON du reformage et de production de H<sub>2</sub>. Comme indiqué dans la Figure 7, il est vraisemblable que la paraffine subisse une déshydrogénation sur la phase métallique suivie d'une ou plusieurs étapes d'isomérisation / cyclisation sur la phase acide pour enfin migrer à nouveau sur la phase métallique pour une dernière déshydrogénation [16,17]. À noter que la réaction de cyclisation peut être réalisée uniquement grâce à un mécanisme métallique, cette option apparait néanmoins 100 fois plus lente que sa contrepartie bifonctionnelle [9].

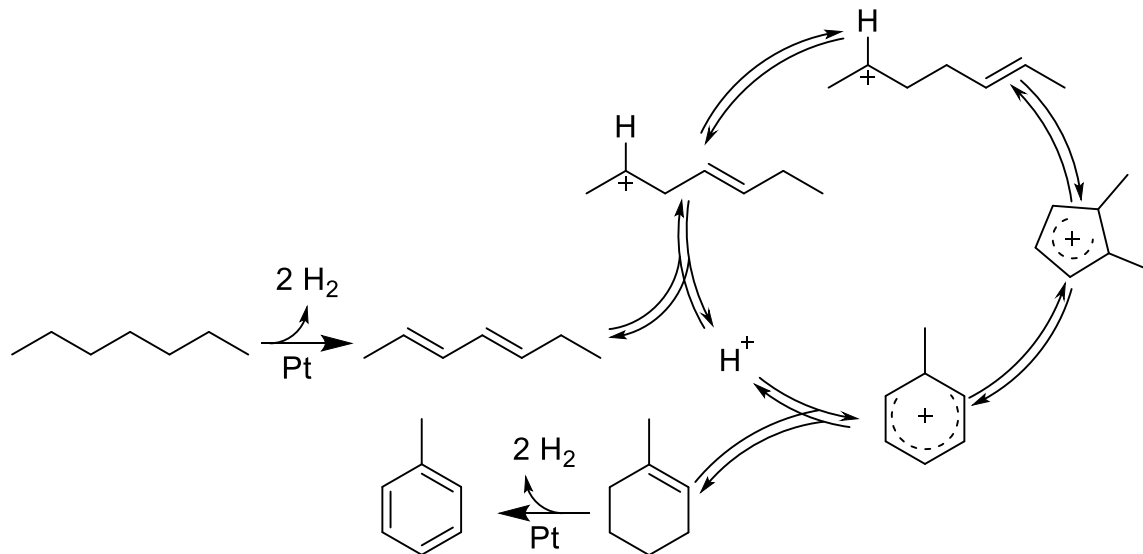


Figure 7. Mécanisme hypothétique et partiel de la déshydrocyclisation du *n*-heptane [16,17].

De même, certaines réactions délétères peuvent se dérouler sur plusieurs sites actifs. C'est notamment le cas de la formation de coke qui possède encore des mécanismes de formation complexes et méconnus. *In fine*, la participation de deux sites actifs distincts implique qu'un certain seuil de proximité doit être respecté pour que l'intermédiaire réactionnel de la première réaction catalytique rencontre le deuxième site catalytique. Cet aspect sera abordé dans la section 3.4.

## 2.2 Développement du catalyseur

Le développement des catalyseurs a suivi de près les innovations des procédés industriels. Trois types majeurs de catalyseurs sont utilisés à ce jour [1]:

- Catalyseurs monométalliques de platine supportés sur alumine gamma chlorée,  $Pt/\gamma-Al_2O_3-Cl$
- Catalyseurs bimétalliques de platine rhénium supportés sur alumine gamma chlorée,  $PtRe/\gamma-Al_2O_3-Cl$ , employé en SR
- Catalyseurs bimétalliques de platine étain supportés sur alumine gamma chlorée,  $PtSn/\gamma-Al_2O_3-Cl$ , utilisé en CCR

Dans tous les cas, le platine est ajouté à un chargement massique de 0,2 à 0,6 %<sub>m</sub>, mais plus généralement proche de 0,3%<sub>m</sub>. L'étain et le rhénium sont présents de 0,25 à 0,45 %<sub>m</sub>, et le chlore proche de 1%<sub>m</sub>.

### 2.2.1 Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl

Le premier catalyseur développé est un catalyseur monométallique de platine supporté sur de l'alumine employé dans le procédé de reformage semi-régénératif (SR). Ce type de composés est obtenu par imprégnation de précurseurs métalliques sur le support. La technique d'imprégnation a elle aussi beaucoup évolué au fil des années, permettant d'obtenir de grandes dispersions de la phase active. Ce type de catalyseurs a rapidement été secondé par un catalyseur bimétallique PtRe afin de réduire la désactivation rapide causée par un léger frittage de la phase métallique et surtout par un fort dépôt de coke [18,19].

### 2.2.2 PtRe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl

Le rhénium a pour avantage de stabiliser la phase métallique la rendant plus résistante au dépôt de coke augmentant ainsi sa durée de vie. Le rhénium promeut l'hydrogénation des hydrocarbures adsorbés à la surface du catalyseur, y compris ceux qui sont responsables de la formation de coke minimisant alors sa formation [20,21]. Néanmoins, le rhénium a une activité non négligeable en hydrogénolyse. Le catalyseur doit alors subir une phase de passivation du rhénium par sulfuration. La charge de rhénium ajoutée au catalyseur peut être modifiée pour obtenir des performances différentes. Un catalyseur avec une composition en Re plus importante qu'en Pt sera plus efficace pour traiter un naphta lourd (majoritairement >C8).

### 2.2.3 PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl

Le catalyseur PtSn est lui utilisé pour le procédé de CCR [22,23]. L'addition d'étain améliore la sélectivité du catalyseur et réduit le frittage de la phase métallique pendant les cycles de régénération répétés dus à la conception du procédé [24]. L'étain est connu pour inhiber les sites acides forts présents sur l'alumine réduisant ainsi le craquage, mais aussi l'activité globale du catalyseur [25,26]. Cela a peu d'impact sur les réactions de reformage désirées, ces dernières étant préférentiellement catalysées sur les sites acides plus faibles. De plus, une augmentation légère de la température de réaction permet de compenser la perte d'activité engendrée par ces phénomènes.

### 2.2.4 Catalyseurs trimétalliques et autres promoteurs

D'autres promoteurs métalliques peuvent être ajoutés seuls ou à plusieurs pour former ainsi des catalyseurs trimétalliques (Ir, Ge, Ce, Zr, Au) [27–36]. Bien que certains métaux se révèlent être des promoteurs efficaces améliorant les performances catalytiques des solides, leur mise en oeuvre reste

cependant marginale pour des raisons économiques, écologiques et de procédé. L'ajout de métaux alcalin et alcalino-terreux a aussi été étudié sur alumine [37], ainsi que sur zéolithe [38]. Cette addition impacte principalement la phase acide du catalyseur en réduisant le nombre de sites acides forts.

## **2.3 Préparation du catalyseur**

La préparation du catalyseur a un impact significatif sur ses performances finales : des nuances peuvent être apportées via chaque étape de la préparation. Ainsi, certains facteurs ont été étudiés, tels que le type de précurseurs métalliques utilisés, la méthode pour déposer le métal à la surface ou bien les différents traitements thermiques, dans le but d'avoir une meilleure compréhension de chacun de leurs impacts. La préparation des catalyseurs a été optimisée pour répondre à chaque besoin précis des différentes réactions en prenant en compte les restrictions apportées par les procédés. L'acidité du catalyseur se doit d'être modérée pour rester active tout en réduisant la quantité de craquage. Les sites métalliques doivent être les plus dispersés possibles pour optimiser leur accessibilité à la surface par rapport à ceux alors enfouis dans les *clusters* métalliques. Cette dispersion permet également de réduire l'hydrogénolyse qui se déroule favorablement sur de grosses particules métalliques. Bien que les paramètres optimums aient été, de manière empirique, fortement approchés, l'expression des sites acides reste encore floue, ainsi que les facteurs impactant l'acidité de ce support dopé.

### **2.3.1 Synthèse et mise en forme du support**

La synthèse de l'alumine se fait par la voie classique de sol-gel où un précurseur de boehmite est précipité en solution formant alors un gel visqueux d'eau et de solide. De la poudre de boehmite est alors obtenue après séchage de ce gel [39]. Des étapes de calcination s'en suivent pour obtenir l'alumine désirée. Ceci sera abordé dans la partie 3.1.

La mise en forme du support a pour objectif de créer de petites entités individuelles (de l'ordre du millimètre) de supports plus adéquats au procédé catalytique. C'est ainsi que deux formes différentes de support sont préférablement produites : les extrudés et les billes. En effet, un support sous forme de poudre provoquerait des phénomènes de pertes de charge importantes au sein des réacteurs.

Les extrudés tirent leur nom de la technique d'extrusion permettant leur fabrication. Ils sont généralement de forme cylindrique et leurs dimensions sont facilement ajustables en changeant le diamètre d'extrusion et la longueur des cylindres.

Les billes sont obtenues par gravité via la technique de « oil drop » [40]. Le gel d'alumine est injecté goutte à goutte dans une colonne remplie de solution hydrophobe. Les phénomènes de tension superficielle produisent alors des sphères, forme géométrique la plus optimale pour obtenir une énergie de surface minimale. La bille finit son parcours descendant dans une solution généralement d'ammoniac agissant de liant afin de fixer la forme de bille. La taille des billes peut être modifiée en faisant varier la taille des gouttes de gel et le type de solution hydrophobe.

### **2.3.2 Ajout de la phase métallique**

L'ajout de métal hautement dispersé sous forme de nanoparticules (NPs) sur un support est un principe de base en catalyse hétérogène. Cette technique est utilisée dans une immense variété de procédés, et a depuis longtemps été étudiée. Le cas particulier des catalyseurs de reformage apporte son lot d'obstacles à surmonter pour mieux étudier le catalyseur. Le faible chargement de métal ainsi que sa grande dispersion se trouvent généralement en dessous des seuils de détection des techniques de caractérisation.

De manière générale, la phase métallique est ajoutée par imprégnation diffusionnelle sur l'alumine d'une solution de précurseurs métalliques. Dans le cas du reformage, les précurseurs communs sont : l'acide hexachloroplatinic ( $H_2PtCl_6$ ) pour le platine, le sel perrhénate d'ammonium  $NH_4ReO_4$  pour le rhénium et des sels de chlorure d'étain  $SnCl_x$  (avec  $x = 2$  ou  $4$ ) pour l'étain. Un cas particulier existe pour l'étain où la phase métallique est ajoutée dans le sol-gel d'alumine durant sa mise en forme.

#### **2.3.2.1 Cas du platine seul ou en association avec du rhénium**

Lors de l'imprégnation diffusionnelle d'une phase métallique, des phénomènes de surface sont mis en jeu et certains paramètres doivent être ajustés pour optimiser l'imprégnation. Les effets de charge de surface, d'électrostaticité et d'effets de pH doivent être pris en compte [41]. Trois facteurs clefs sont donnés en exemple pour l'imprégnation du platine sur alumine :

- Les groupements hydroxyles terminaux de l'alumine lui confèrent un point isoélectrique (PZC : « Point of zero charge ») entre 8 et 9. Le PZC est le domaine de pH pour lequel la surface du solide considéré est neutre comme indiqué en Figure 8. À cela s'ajoute un effet tampon en surface qui influence le pH interne de l'alumine [42].



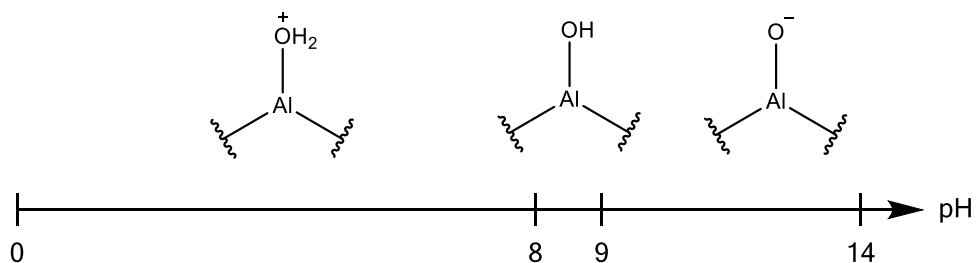


Figure 8. État de surface des hydroxyles terminaux de l'alumine en fonction du pH.

- La nature des espèces métalliques dans la solution d'imprégnation va varier selon le pH. De ce fait et en relation avec le premier point, une espèce à propriété anionique sera plus facilement imprégnée sur l'alumine si le domaine de pH se situe en dessous du PZC [42].
- Dans le cas du platine, les espèces présentes à  $\text{pH} = 4$  en solution sont  $\text{PtCl}_6^{2-}$  et  $\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ . Une fois adsorbées chimiquement en surface, elles ont tendance à perdre un chlore de coordination en échange avec un groupement  $\text{OH}_2^+$  de surface [43].

Pour s'assurer d'une répartition idéale des particules de platine à travers l'entièreté de la porosité de l'alumine, de l'acide chlorhydrique (HCl) est ajouté à la solution d'imprégnation. Si seul l'acide hexachloroplatinique est utilisé, une répartition du platine de type coquille est observée. Ceci est causé par une interaction forte irréversible entre le support et le précurseur métallique combinée à une faible quantité de platine en solution qui ne dépasse pas le niveau de saturation de surface. Deux hypothèses sont abordées dans la littérature par rapport à l'utilité de l'ajout d'acide chlorhydrique en solution. Tout d'abord, il est pensé que les ions chlorure prennent le rôle de compétiteur aux ions  $\text{PtCl}_6^{2-}$  les obligeant à diffuser dans la porosité plus efficacement [44,45]. Des études plus récentes avancent l'hypothèse que les chlores ont peu, ou pas, d'effet de compétition pendant l'imprégnation, mais que l'augmentation de la force ionique de la solution diminue l'adsorption de Pt en réduisant la constante d'équilibre d'adsorption [46].

Lors de l'imprégnation de plusieurs métaux, deux techniques peuvent être employées : la co-imprégnation et les imprégnations successives. Il est nécessaire néanmoins de respecter les prérogatives citées précédemment pour assurer une imprégnation optimale.

Une fois imprégné, le catalyseur est séché, enlevant ainsi l'excès de solution d'imprégnation restant dans la porosité du solide. Il est admis que, dans le cas des catalyseurs de reformage, les particules sont en

forte interaction avec le support et sont solidement ancrées à ce dernier, le séchage n'ayant alors que peu d'effet sur la distribution de surface du métal [47]. Après le séchage, le catalyseur est ensuite calciné sous air entre 500 et 600 °C. Cette étape va transformer les espèces adsorbées en oxydes métalliques ( $\text{ReO}_x$ ,  $\text{PtCl}_x\text{O}_y$ ). La calcination va aussi réduire le taux de chlore à la surface de l'alumine, surtout si des traces d'eau se retrouvent dans les gaz de calcination. Enfin, le catalyseur est activé par une étape de réduction entre 500 et 550 °C sous hydrogène transformant les oxydes métalliques en particules métalliques de valence nulle ( $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Re}^0$ ) [1,43].

Les oxydes métalliques de platine, obtenus généralement après imprégnation et calcination, sont sous forme de NPs ultra dispersés. L'étude d'échantillons au HR-HAADF-STEM (high resolution high-angle annular dark field scanning transmission electron microscope), montrée dans la Figure 9, indique que dans des plages de chargement en platine inférieures à 1%<sub>m</sub>, les NPs se déposent majoritairement en atomes isolés (single atom, SA) à la surface du support avec occasionnellement quelques clusters [48].

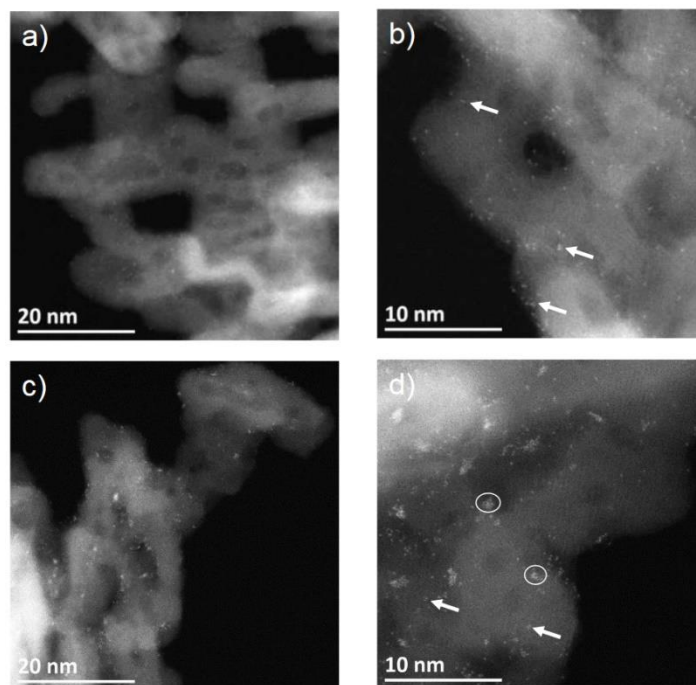


Figure 9. Images HR-HAADF-STEM de catalyseurs oxydes (a) et (b) 0,3%<sub>m</sub>Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl, (c) et (d) 1%<sub>m</sub>Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl. Les flèches blanches représentent quelques SAs et les cercles des clusters à plus de cinq atomes.

Une modélisation par calcul DFT (density functional theory) de complexes d'oxydes de platine supportés sur une face (100) de l'alumine déshydratée montre que les composés  $\text{Pt}_1\text{O}_4$  et  $\text{Pt}_2\text{O}_4$  sont les plus stables

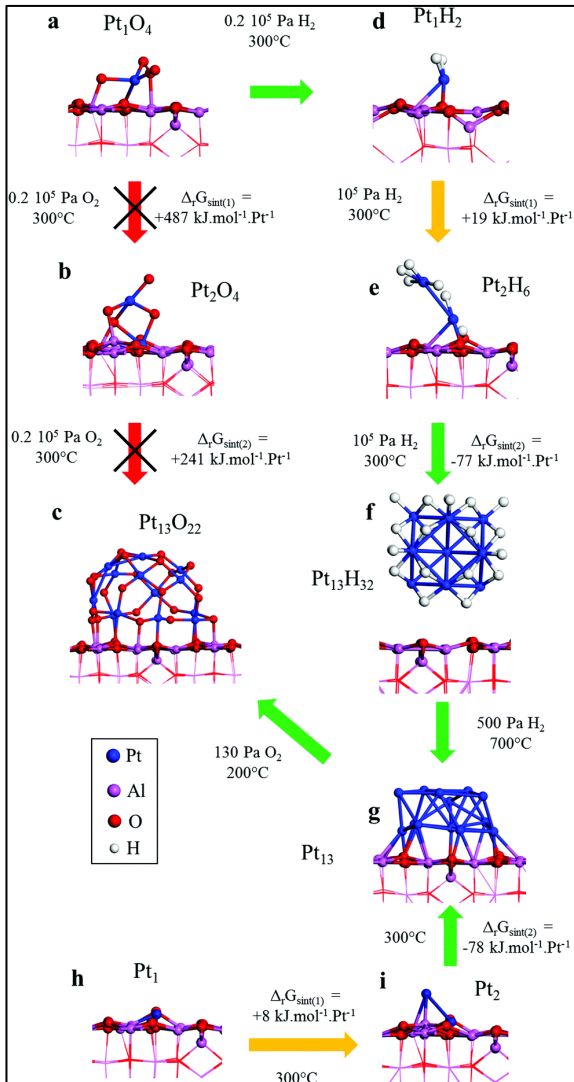


Figure 10. Différents clusters de platine stable modélisés par DFT sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100). (a)  $\text{Pt}_1\text{O}_4$ , (b)  $\text{Pt}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{Pt}_{13}\text{O}_{22}$ , (d)  $\text{Pt}_1\text{H}_2$ , (e)  $\text{Pt}_2\text{H}_6$ , (f)  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{32}$ , (g)  $\text{Pt}_{13}$ , (h)  $\text{Pt}_1$ , (i)  $\text{Pt}_2$ . Le signe de l'énergie libre de frittage indique si la formation des différents clusters est thermodynamiquement possible.

En général, les nanoparticules formées se conforment selon une surface plate bi planaire. La transformation de phase oxyde en phase métallique est montrée en Figure 10 [49,52]. Des modélisations par calcul DFT sur la surface (100) déshydratée de l'alumine corroborent cette hypothèse. L'adsorption d'hydrogène a montré qu'un effet de relaxation des particules de platine augmente les distances de liaison Pt-Pt. La présence de chlore sur le catalyseur a pour effet de stabiliser la phase métallique réduisant ainsi le frittage lors de la réduction [53]. Les récentes observations de Batista *et al* [54] montrent que les arêtes et les sommets sont les endroits privilégiés d'ancrage de ces NPs. Ceci sera plus profondément détaillé dans la section 3.4.

[49,50]. Le calcul de l'énergie libre de l'agrégation de ces composés en cluster  $\text{Pt}_{13}\text{O}_y$  indique qu'elle n'est pas favorable à ce stade.

Ce modèle est corroboré par des études EXAFS (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy) où des liaisons Pt-Pt ne sont pas observées contrairement aux liaisons Pt-O [50,51]. En outre, lorsqu'une alumine chlorée est utilisée comme échantillon, des interactions Pt-Cl sont aussi observées.

Néanmoins, une fois l'étape d'activation du catalyseur sous atmosphère réductrice réalisée, le frittage d'une fraction de ces SAs est le plus souvent inévitable. Ceci résulte en la formation principalement de clusters à treize atomes de platine. Ceci est monitoré par étude en EXAFS d'échantillons réduits à différentes températures. Il est observé une diminution progressive des interactions Pt-O proportionnelle à l'augmentation de la température pour voir apparaître des interactions Pt-Pt en remplacement.

En général, les nanoparticules formées se conforment selon une surface plate bi planaire. La transformation de phase oxyde en phase métallique est montrée en Figure 10 [49,52]. Des modélisations par calcul DFT sur la surface (100) déshydratée de l'alumine corroborent

### 2.3.2.2 Cas du platine en association avec de l'étain

Le cas de l'étain est légèrement différent de celui des autres métaux. Lors d'une co-imprégnation PtSn, les précurseurs de platine et d'étain se recombinent en complexe de  $\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)^{2-}$  [55]. Il est alors courant d'imprégner l'alumine avec du chlore au préalable pour éviter la scission du complexe bimétallique. Cette technique résulte en des particules PtSn de fortes interactions [56].

Si le choix est fait de pratiquer des imprégnations successives, il est recommandé d'imprégner l'étain sur une surface calcinée de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme dans la technique précédente, le précurseur d'étain va créer de fortes interactions avec le platine. Ces fortes interactions ne sont pas observées lorsque l'ordre d'imprégnation est inversé [22,57].

La dernière technique est quant à elle plus plébiscitée pour les catalyseurs de reformage. Elle consiste en l'ajout d'étain dans le support. Cet ajout se fait dans le sol-gel d'alumine avant la dernière étape de préparation de l'alumine par co-précipitation. Une fois la calcination finale du support effectuée, l'étain est uniformément réparti au sein de l'alumine. Cette technique est appréciée car, en comparaison avec les deux précédentes, la dispersion de la phase métallique est plus facile à contrôler. L'étain étant en forte interaction avec l'alumine, il ne souffrira que légèrement de frittage pendant les phases de traitement thermique du catalyseur ou lors de la régénération.

L'étain a un impact marqué sur la phase métallique. L'ajout d'étain a été étudié d'abord par suivi de TPR lors de la réduction des catalyseurs puis par analyse XPS [58]. Ces analyses montrent que les espèces principalement présentes en surface sont Sn (+II) et Sn (+IV). Une faible portion d'alliage avec le platine a néanmoins été observée. Lorsque l'alumine est substituée par de la silice, beaucoup plus de particules Sn (0) métalliques sont observées donnant alors l'information que l'alumine est en forte interaction avec l'étain. Une mise en commun des observations Mössbauer et DRX (diffraction des rayons X) [59–64] est très utile et corrobore les observations sur les différents degrés d'oxydation de l'étain. À noter que pour la majorité des études concernant l'ajout d'étain au catalyseur de reformage Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'étain est ajouté soit par co-imprégnation, soit via deux étapes indépendantes. Ces auteurs apportent les conclusions suivantes : la création de l'alliage étain-platine est la cause de la diminution de l'activité générale du catalyseur en reformage [65–67].

Si certaines particules de platine ne sont pas alliées, il est possible que leur activité intrinsèque soit diminuée par effet électronique des particules d'étain vicinales. Ces effets sont la cause d'une plus grande stabilité du catalyseur en réduisant les réactions d'hydrocraquage initiatrices de réactions de

cokage. Des études récentes s'aidant de la DFT montrent que des effets combinés de la dilution et la ductilité des composés PtSn modifient l'adsorption d'hydrogène [68].

### 2.3.3 Phase acide

La seule acidité de l'alumine ne suffit pas pour catalyser les réactions de reformage, elle a besoin d'être dopée. Du chlore est alors ajouté à l'alumine. Cette étape se déroule généralement après l'ajout des différents métaux et possède souvent trois étapes distinctes. À noter que dans ce paragraphe, seuls les procédés utilisés seront évoqués. Le mécanisme de chloration de l'alumine sera décrit dans un paragraphe spécialement dédié au sujet.

La première étape consiste en l'introduction du chlore à la surface de l'alumine. Cela peut être réalisé par la vaporisation et décomposition d'hydrocarbure chloré (dichloropentane, dichlorométhane, *etc*) ou par la simple vaporisation de HCl. Cette étape se déroule à température élevée (de l'ordre de 500°C) et sous oxygène. Le taux de chlore peut être contrôlé après cette première étape. Généralement, le chlore est ajouté en excès sur le catalyseur et le surplus est élué en imposant les mêmes conditions aux catalyseurs que précédemment, mais avec l'ajout d'eau dans les gaz. Une fois chloré au taux voulu (1 à 1,1%<sub>m</sub>), le catalyseur peut être réduit pour activer la phase métallique. Les étapes de chloration et de déchloration peuvent être accomplies en simultanée comme dans le procédé de régénération industrielle des catalyseurs. Cela est effectué en ajoutant à la fois le composé chloré et l'eau dans les gaz en suivant un rapport Cl/H<sub>2</sub>O constant. Un équilibre entre les composés gazeux et la surface du catalyseur va s'établir laissant à la fin du processus un catalyseur avec la valeur désirée en chlore. Pieck *et al* [69] ont par ailleurs étudiés la chloration du catalyseur en cours de test catalytique. En outre, le chlore peut aussi être ajouté par imprégnation du catalyseur. À la fin de ces étapes, la surface de l'alumine peut être schématisée comme dans la Figure 11, avec la phase métallique promue et la phase acide. La description de la phase acide sera discutée plus en détail dans la partie consacrée à l'alumine chapitre 3.

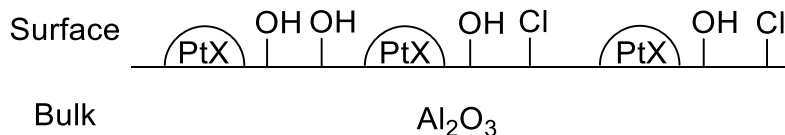


Figure 11. Schéma de la surface d'un catalyseur de reformage (X = promoteur métallique).

## 2.4 Désactivation du catalyseur

La désactivation du catalyseur est une partie inhérente de l'étude de fonctionnement de ce type de solides. En effet, chaque catalyseur subit une dégradation de ses performances catalytiques causée par un dépôt de coke en surface, un frittage de la phase métallique ou par l'élution d'espèces de surface (telles que le chlore). Dans le projet de thèse, l'étude de cet aspect n'est pas prévue, mais les informations supplémentaires à ce sujet se trouvent en annexe 1-1.

## 2.5 Conclusion

Le reformage nécessite l'utilisation de catalyseurs bifonctionnels composés d'une phase métallique Pt, en association ou non avec Sn ou Re, supportée sur de l'alumine dopée au chlore. Le platine, avec l'aide de ses promoteurs, va catalyser les réactions à caractère métallique comme la déshydrogénation. Le chlore va servir à augmenter l'acidité du solide servant de phase active acide. Ces sites acides vont catalyser des réactions comme l'isomérisation. La combinaison des deux types de sites est aussi cruciale, rendant le catalyseur bifonctionnel. Cette propriété permet de catalyser des réactions qui nécessitent obligatoirement les deux sites différents à proximité : c'est le cas de la déshydrocyclisation notamment. En contrepartie, certaines réactions non désirées ou délétères pour le catalyseur utilisent aussi ces sites actifs. Le procédé de reformage ainsi que son catalyseur sont alors minutieusement réfléchis pour être à l'équilibre parfait entre la maximisation des réactions désirées et la minimisation des réactions non désirées. L'exemple typique de cet équilibre est le taux de chlore ajouté au catalyseur. Ce dernier se doit d'assurer une acidité douce pour promouvoir l'isomérisation tout en évitant l'excès de craquage induit par une forte acidité. Les méthodes de préparation du catalyseur sont alors cruciales et détermineront les propriétés catalytiques du solide. Il est nécessaire de prendre en compte tous les effets de surface et d'adapter le type d'imprégnation en conséquence.

## 3. Généralité sur l'alumine

---

Un catalyseur est généralement constitué d'une phase active supportée sur un solide maximisant sa dispersion. C'est pour cela que les supports sont sélectionnés pour avoir des propriétés texturales adéquates pour maximiser les performances des catalyseurs. Il existe de nombreux choix de supports : charbon actif, zéolite, aluminosilicate ou encore alumine. Tous ont des propriétés texturales, des types de porosité, des surfaces spécifiques et des stabilités différentes. Ils présentent également une acidité intrinsèque provenant de leur composition pouvant être alors mise en jeu dans des réactions catalytiques bifonctionnelles. Les zéolithes, par exemple, se situent dans des gammes d'acidité fortes catalysant alors des réactions de craquage (FCC). Les alumines sont quant à elles considérées comme faiblement acides, voire inertes. Il s'avère que leur faible acidité peut être un atout pour des réactions nécessitant des conditions acido-basiques plus douces telles que le reformage. Ce paragraphe sera alors focalisé sur l'alumine, support de choix pour le reformage catalytique.

### 3.1 Formation de l'alumine

L'alumine est un terme générique désignant la famille des polymorphes d'oxydes d'aluminium de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces derniers sont obtenus à partir d'oxohydroxyde d'aluminium,  $\text{AlO}(\text{OH})$ , à la suite de traitements thermiques. Le type d'alumine est alors différenciée selon sa forme cristallographique et est nommée de façon usuelle par une lettre grecque qui précède son nom ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  l'alumine gamma,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  l'alumine alpha, *etc.*). En catalyse, l'allotrope le plus couramment utilisé est l'alumine de transition gamma [42]. Cette forme cristallographique spécifique arbore une grande surface spécifique (200 à 300  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) [70] tout en conservant de très bonnes propriétés physiques et mécaniques. L'obtention de ce solide se fait usuellement par calcination de l'oxyhydroxyde d'aluminium nommé boehmite.

L'alumine  $\alpha$  adopte par exemple la conformation en corindon. D'autres phases métastables sont observées pour des gammes de températures différentes et des précurseurs différents comme reportés dans Figure 12 ci-dessous. L'alumine  $\gamma$  est obtenue après calcination à des températures commençant à 450 °C. Dans la suite de ce manuscrit, le terme « alumine » fera sans exception rappel précisément à l'alumine de transition gamma.

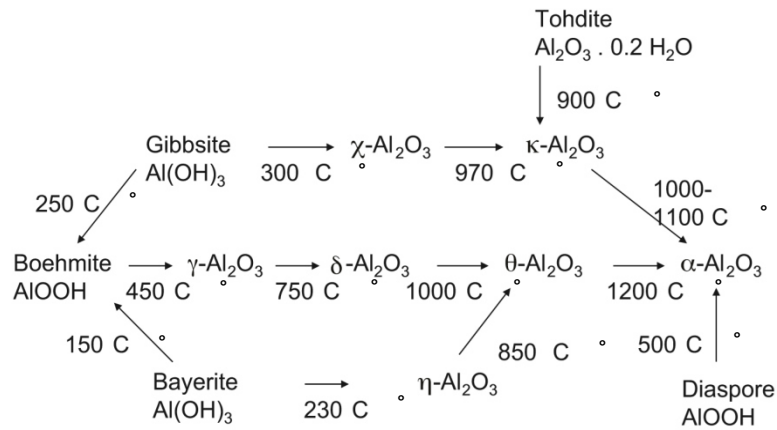


Figure 12. Schéma de transition des différentes aluminés [71].

La transition de la boehmite vers l'alumine  $\gamma$  s'opère lors de calcination sous air vers une température de 500°C bien que dépendante des NPs de boehmite [72]. La transition suivie par analyse ATG-ATD (analyse thermogravimétrique – analyse thermodifférentielle) met en évidence deux pertes de masse correspondant à de la perte d'eau. Le premier départ vers 100°C est un dégazage de l'eau physisorbée à la surface de la boehmite. Le second départ aux alentours de 350°C est une élimination de l'eau de structure. Ce dernier phénomène est la cause de l'effondrement lamellaire subi par la boehmite conduisant à une contraction volumique des cristaux et une diminution de la surface spécifique.

La morphologie des cristaux d'alumine est similaire à celle de la boehmite, car la transformation de l'une à l'autre est topotactique. Cela signifie qu'il n'y a pas de changement morphologique des nanoparticules, excepté de simples modifications suivant les axes cristallographiques. De manière générale, les particules d'alumine sont appelées « plaquettes » et sont principalement représentées par des prismes. Néanmoins, la plaquette dite classique n'est qu'une simplification de la représentation de l'alumine et d'autres géométries dérivant de la classique existent comme montré Figure 13. Cette différence de morphologie peut modifier les propriétés intrinsèques de l'alumine en changeant le type de face prédominante ou en augmentant le nombre d'angles, d'arêtes ou de défauts présents sur la plaquette.



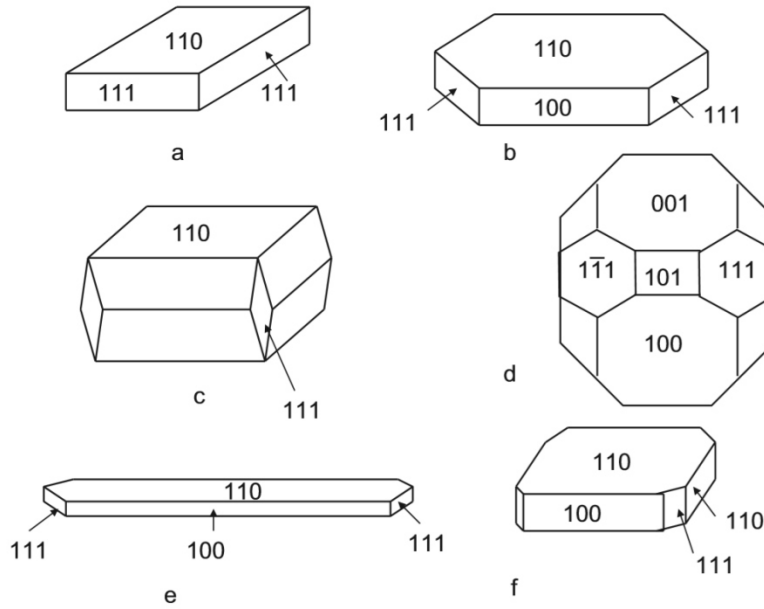


Figure 13. Forme des cristaux d'alumine, *a* : rhombique, *b* : lamellaire, *c* : bulky, *d* : cuboctaèdre, *e* : fibreux, *f* : rhombique [71].

L'alumine expose trois plans cristallographiques différents. Leur prédominance varie comme cité précédemment selon la morphologie qu'adopte la plaquette. Chaque plan se réfère aux sous réseaux cubiques à face centrée (CFC) composés par les atomes d'oxygène, ce qui explique la différenciation dans la littérature avec les plans cristallographiques de la boehmite. De façon générale, le plan basal (110) est le plus représenté.

### 3.2 Structure cristallographique de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La structure cristallographique de l'alumine gamma obtenue à partir de boehmite fait toujours débat et est source de multiples investigations [73]. La première tentative de description a été faite sous forme d'une structure cubique spinelle lacunaire aussi appelée spinelle non-stœchiométrique. Cette structure s'applique spécifiquement au composé  $\text{AB}_2\text{O}_4$  composé d'un réseau d'oxygène CFC et des cations A et B occupant des sites tétraédriques et octaédriques [74]. Les cations correspondent alors aux atomes d'aluminium. Dans le cas spécial de la structure spinelle lacunaire, certains de ces sites sont vacants permettant ainsi de conserver la stœchiométrie du composé.

Plus récemment, un autre modèle de structure a été imaginé par Krokidis *et al* [75] à l'aide de calcul DFT. La structure définie est orthorhombique déformée. La cellule d'alumine la plus stable avec ce genre de

représentation possède 25% de cations aluminium en position tétraédrique et aucune lacune interstitielle. À ce jour, ce modèle d'alumine dit non-spinelle est le plus plébiscité dans la communauté scientifique. En outre, Paglia *et al* [76], grâce à des calculs *ab initio*, affirment que le modèle de type non-spinelle est plus stable et permet une meilleure explication des bandes de vibration infrarouge obtenues pour le solide .

La grande différence entre ces deux modèles tient dans la position relative des atomes d'aluminium qui occupent les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. Cependant, les coupures de ces structures résultent au même type de groupement pour une orientation cristallographique donnée. Néanmoins, leur position relative peut varier selon le modèle et selon le plan de coupe choisit. Les trois plans cristallographiques présents sur l'alumine sont (100), (110) et (111).

### 3.2.1 Modèle de surface

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire la surface de l'alumine. Les premiers se basent sur des observations de spectre IR obtenus grâce aux vibrations de groupements hydroxyles (-OH) terminaux [77] de l'alumine. Peri [78] a été le premier à tenter d'attribuer les spectres qu'il obtenait. Il identifie cinq hydroxyles différents en se basant uniquement sur la face (100). La différenciation se fait par le voisinage des hydroxyles (lacune ou atome d'oxygène). Les nombres d'ondes ( $\tilde{\nu}$ ) observés expérimentalement et leurs attributions sont compilés dans le Tableau 4 et se recroisent avec la Figure 14 schématisant l'environnement des différents hydroxyles.

Tableau 4. Attribution du spectre IR par Peri [78].

Site	$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	Nombre de voisins
A	3800	4
B	3744	2
C	3700	0
D	3780	3
E	3733	1

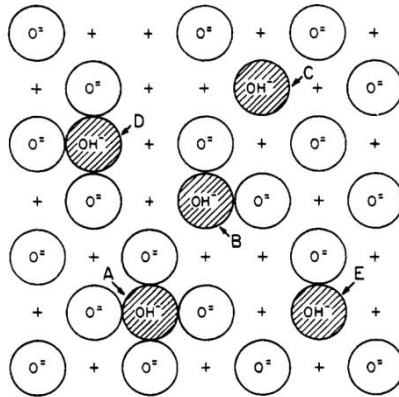


Figure 14. Schéma des types d'hydroxyles selon Peri.

Tsyganenko *et al* [79] apportent un modèle différent basé sur les mêmes fréquences de vibration en introduisant une notion de donneur et accepteur de protons des hydroxyles. La notion lacunaire de l'alumine est rejetée donnant alors des hydroxyles se limitant à une coordination avec un, deux ou trois atomes d'aluminium. Ils sont les premiers à prendre en compte les autres faces de l'alumine.

Par la suite Knözinger *et al* [80] affinent le modèle de ses prédécesseurs en décrivant à son tour cinq hydroxyles distincts donnés en Figure 15. Les différences sont basées sur les nuances de covalence des groupements -OH. Ils sont nommés *Ia*, *Ib*, *IIa*, *IIb* et *III*. Ils avancent également une répartition non homogène de ces différents hydroxyles sur les trois plans cristallographiques de l'alumine comme indiqué dans le Tableau 5 récapitulant les attributions qu'ils proposent.

Tableau 5. Attribution du spectre IR par Knözinger.

Site	$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	Face cristallographique
<i>Ia</i>	3790	(111), (110)
<i>Ib</i>	3770	(111), (110), (100)
<i>IIa</i>	3730	(111)
<i>IIb</i>	3740	(111), (110)
<i>III</i>	3700	(111)

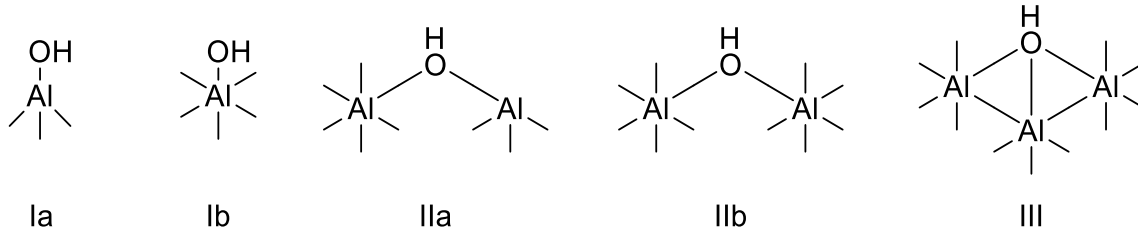


Figure 15. Schéma des différents types d'hydroxyles selon Knözinger.

Busca [81] réintroduit la notion d'alumine lacunaire et réattribue les différents types d'hydroxyles proposés par Knözinger. Les hydroxyles *Ia*, *Ib*, *IIa* et *IIb* sont des espèces  $\mu_1$  (monopontées), *Ia* et *Ib* étant coordonnés à un atome d'aluminium tétraédrique. Dans le cas de *Ia*, l'atome d'aluminium possède une vacuité dans sa sphère de coordination. Les types *IIa* et *IIb* sont eux reliés à un atome d'aluminium octaédrique.

Les bandes de vibration à  $3710$  et  $3680\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées à un hydroxyle  $\mu_1$  lié à un Al octaédrique avec une lacune dans sa sphère de coordination et à un hydroxyle  $\mu_2$  (biponté) coordonné à au moins un Al tétraédrique.

Digne *et al*, en se basant sur les travaux de Krokidis [75], ont établi un modèle de surface déshydratée de l'alumine par calculs DFT [82,83] représenté Figure 16. La face (110) ne présente que des aluminiums pentacoordinés  $Al_V$ . Le plan basal (110) présente un mélange d'aluminium pentacoordiné et tricoordiné  $Al_{III}$ . Ces derniers, par leur basse coordination, sont des sites acides de Lewis forts reliés très facilement par une base de Lewis faible que sont les molécules d'eau. La surface (111) n'est pas modélisée déshydratée et sera discutée dans la partie suivante dédiée aux hydroxyles de surfaces de l'alumine. La nomenclature pour les surfaces d'alumine comprend deux symboles :  $\mu_n$  et  $Al_x$

- $\mu_n$  où  $n$  est le nombre de liaisons qu'établit l'oxygène de -OH avec des Al.
- $Al_x$  où  $x$  est le nombre de coordinations de l'atome d'aluminium considéré.

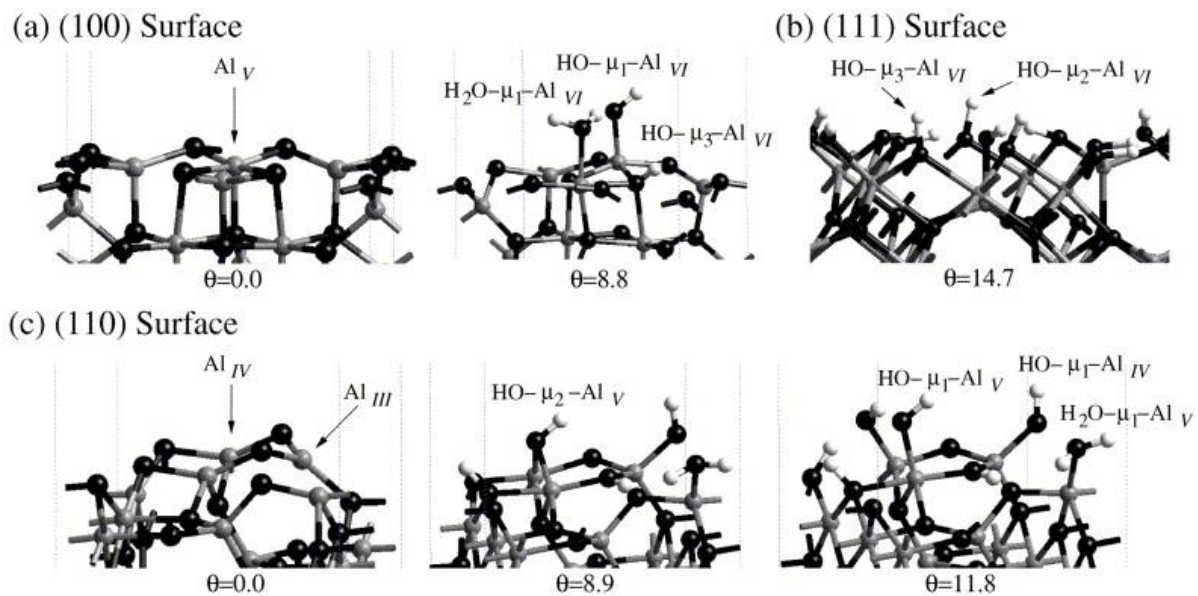


Figure 16. Modélisation de la surface de l'alumine par calcul DFT. Les atomes d'aluminium sont en gris, les atomes d'oxygène en noir et les atomes d'hydrogène en blanc.  $\theta$  indique le taux de recouvrement des groupements hydroxyles en  $\text{-OH nm}^{-2}$  [82].

Le modèle de surface déshydraté étant établi par calcul DFT grâce aux multiples contributions des auteurs cités précédemment, il est possible de simuler l'interaction de molécules d'eau avec les différentes faces cristallographiques de l'alumine dans le but de déterminer les hydroxyles présents en surface. Ce travail réalisé par Digne *et al* [82,83] a montré la présence de douze types d'hydroxyles distincts. Ces différences sont basées sur l'hétérogénéité de leurs environnements locaux ainsi que leur face cristallographique d'ancrage. Un spectre IR simulé de ces douze types d'hydroxyles a permis d'attribuer chaque bande observée expérimentalement à leur hydroxyle respectif. Le Tableau 6 suivant récapitule ces données.

Tableau 6. Calcul DFT du spectre IR des hydroxyles de surface et comparaison expérimentale par Digne *et al.* [82,83].

Structure	Face	$\tilde{\nu}$ théorique cm <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ expérimental cm <sup>-1</sup>
HO- $\mu_1$ -Al <sub>IV</sub>	(110)	3842	3800 - 3785
HO- $\mu_1$ -Al <sub>VI</sub>	(100)	3777	3780 - 3760
HO- $\mu_3$ -Al <sub>VI</sub>	(111)	3757	3755 - 3740
HO- $\mu_1$ -Al <sub>V</sub>	(110)	3736	3735 - 3730
HO- $\mu_2$ -Al <sub>V</sub>	(111)	3732	/
H <sub>2</sub> O- $\mu_1$ -Al <sub>V</sub>	(110)	3717	/
HO- $\mu_1$ -Al <sub>VI</sub>	(111)	3713	/
HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	(110)	3707	3710 - 3690
HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	(111)	3690	/
HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	(111)	3640	/
H <sub>2</sub> O- $\mu_1$ -Al <sub>VI</sub>	(100)	3616	/
HO- $\mu_3$ -Al <sub>VI</sub>	(110)	3589	3650 - 3590

Plus récemment, suite aux travaux de thèse de Koering [84], une approche différente a été proposée pour l'attribution des bandes de vibration des hydroxyles basée sur des corrélations empiriques. L'analyse des spectres IR a été effectuée sur différents types de cristallite adoptant différentes tailles et morphologies. Une corrélation a été établie entre la proportion de chaque bande IR et la prédominance de chaque face, sommet ou arête présent sur les différentes plaquettes d'alumine. Les proportions géométriques ont été obtenues en utilisant la formule de Scherrer sur les diffractogrammes des rayons X obtenus des différentes boehmites précurseurs. Un récapitulatif est donné dans le Tableau 7. L'avantage de cette méthode est la distanciation de l'attribution des hydroxyles avec la modélisation.

Tableau 7. Attribution du spectre IR par Koering.

Structure	$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	Face
HO- $\mu_1$ -Al <sub>IV</sub>	3790	(110)/(100) arêtes, sommets
/	3772	(111)
HO- $\mu_1$ -Al <sub>VI</sub>	3754	(100)
HO- $\mu_1$ -Al <sub>V</sub>	3727	(110)
HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	3704	(100), (110), (111)
HO- $\mu_2$ -(Al <sub>IV</sub> , Al <sub>VI</sub> )	3684	(100), (110), (111)
HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	3667	(111)

La spectroscopie infrarouge n'est pas la seule caractérisation utilisée. La surface de l'alumine et ces hydroxyles ont aussi été étudiés par résonance magnétique nucléaire (RMN).

Decanio *et al.* [85] ont caractérisé par  $^1\text{H}$  MAS NMR (magic angle spinning) un échantillon d'alumine  $\gamma$  calciné à 400 °C. Le spectre présente deux pics à des déplacements chimiques de -0,4 et 2,2 ppm attribués respectivement au groupement OH basique et acide. Le marquage au deutérium de l'alumine a permis de révéler des pics supplémentaires, notamment une large contribution à 7 ppm attribuée à l'adsorption d'eau. Hiealta *et al.* [86] ont confirmé l'obtention des deux pics sur alumine calcinée à 600°C interprétant des déplacements chimiques plus faibles avec une acidité plus faible. Delgado *et al.* [87], en se basant sur ces mêmes spectres obtenus après calcination à 500 °C, ont assigné le pic à 2 ppm au HO- $\mu_3$  / HO- $\mu_2$  et le pic à 0 ppm à HO- $\mu_1$ . L'attribution a été réalisée par le biais de la modélisation par calcul DFT de la face (110) avec deux degrés d'hydratation différents et est récapitulée dans le Tableau 8. L'auteur indique que le déplacement chimique augmente lorsqu'un réseau de liaisons hydrogène est pris en compte dans le modèle.

Tableau 8. Déplacement chimique ( $\delta$ ) théorique de différents groupements hydroxyles par Hiealta.

Structure	$\delta_{\text{calculé}}$ ppm
HO- $\mu_1$ -Al <sub>IV</sub>	0,3
HO- $\mu_1$ -Al <sub>V</sub>	1,6 – 2,2
HO- $\mu_2$ -(Al <sub>IV</sub> , Al <sub>VI</sub> )	2,5 – 2,9
HO- $\mu_3$ -(Al <sub>IV</sub> , Al <sub>VI</sub> , Al <sub>VI</sub> )	4,5

Taoufik *et al.* [88], dans leur étude, ont utilisé des techniques avancées de RMN en combinant  $^1\text{H}$  MAS NMR,  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  D-HMQC MAS NMR et  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQ MAS NMR pour proposer une topologie des sites de surface. L'étude de résonance du proton montre cinq pics distincts : un à -0,2 ppm, deux pics entrelacés à 1,5 et 2 ppm, un épaulement à 2,5 ppm et un dernier pic large à 3 ppm. Ces pics obtenus sont alors assignés par  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  D-HMQC MAS NMR à un type précis d'atome d'aluminium Al<sub>x</sub>. Ces données sont renseignées dans le Tableau 9. Cette corrélation spatiale a été permise par comparaison entre données expérimentales et calcul DFT des déplacements chimiques et des constantes de couplages.

Tableau 9. Récapitulatif de l'étude de Taoufik.

Structure	$\delta_{1H}$ ppm	$\delta_{27Al}$ ppm
HO- $\mu_1$ -Al <sub>IV</sub>	-0,2	70
HO- $\mu_2$ -(Al <sub>VI</sub> , Al <sub>X</sub> )	2,3 – 0,8	16
HO- $\mu_2$ -(Al <sub>V</sub> , Al <sub>X</sub> )	2,2 – 1,5	39
HO- $\mu_2$ -(Al <sub>IV</sub> , Al <sub>X</sub> )	2,5 - 1,9	76
HO- $\mu_3$ -(Al <sub>X</sub> )	4,0 – 2,5	n. d.

Une étude de Wischert [89] *et al* montre que la RMN du  $^{27}Al$  est plus sensible sur les portions hydratées de l'alumine. Ainsi, certaines zones non hydratées n'apparaissent pas en RMN.

Perras *et al* [90] ont réussi à observer l'acidité de Brønsted créée par les groupements hydroxyles de différents matériaux (silice *et aluminosilicate*) grâce à la RMN du  $^{17}O$ .

### 3.3 Acidité de l'alumine

Comme précisé précédemment, l'alumine, grâce à sa composition, expose des sites acides en surface. Les deux types d'acidité sont présents grâce à deux différents sites. L'acidité de Lewis (AL) est exprimée par les atomes d'aluminium lacunaires présents en surface. L'acidité de Brønsted (AB) est quant à elle causée par la présence de groupements hydroxyles terminaux [91]. Dans le cas du reformage, les sites acides de Brønsted représentent la majorité des sites acides en participant aux mécanismes réactionnels par la protonation de certains composés. Néanmoins, la possibilité que des intermédiaires réactionnels se forment sur des sites de Lewis n'est pas exclue dans la littérature [1,25]. En terme général, les deux acidités de l'alumine sont faibles comparées à des solides comme les zéolithes.

Pour utiliser l'alumine dans des procédés demandeurs d'une acidité plus importante, cette dernière a été modifiée en y ajoutant du chlore permettant ainsi d'augmenter la force de l'acidité présente à la surface. L'acidité sera plus grandement discutée dans le paragraphe suivant incluant les mécanismes de dopage et les diverses caractérisations possibles pour l'étudier.



### 3.4 Impact de la géométrie des plaquettes d'alumine et répartition de la phase active

Les deux premières sections ont révélé que le catalyseur de reformage se doit d'être bifonctionnel. Cela implique alors la présence de deux sites actifs distincts qui doivent respecter une distance maximale entre eux pour efficacement catalyser ce type de réactions [92]. C'est pourquoi il est important de s'intéresser à la répartition des phases actives et de comprendre si la géométrie des plaquettes d'alumine influence ce paramètre. Les travaux de Batista *et al* [54,93] ont montré grâce à la construction d'un modèle par calcul DFT des arêtes (110)-(100) de l'alumine (en lien avec la RMN) que les hydroxyles présents  $\mu_1$ -OH sont hors du réseau de liaisons hydrogène. De plus, ce type d'hydroxyles est le site favorable à l'adsorption de chlore. L'adsorption de chlore peut alors être envisagée comme un indicateur de la proportion d'arêtes sur l'alumine.

Une deuxième étude du même type a été réalisée par les mêmes auteurs sur la localisation des nanoparticules de platine [48]. Celle-ci révèle que, tout comme l'adsorption de chlore, l'imprégnation du platine se déroule préférentiellement sur les arêtes des plaquettes d'alumine. De plus, il est évoqué que le chlore aurait un rôle hypothétique dans la stabilisation de ces nanoparticules. En outre, l'impact du taux de platine a été investigué dans ce cas. Le facteur variant est alors la distance interne qui diminue lorsque le taux de platine augmente. En effet, la taille des NPs de platine ne varie pas alors que leur nombre augmente. Ceci provoque la densification des NPs sur la plaquette et donc une diminution des distances entre chaque cluster. Ces travaux de recherche ont aussi montré par caractérisation EXAFS que le catalyseur réduit de reformage possédait jusqu'à 15% de SAs provenant de la phase oxyde dans laquelle ils sont majoritaires. Plus le nombre de SAs augmente, plus il y a de chlores ajoutés à la surface du catalyseur. En revanche, le taux de platine imprégné en surface n'influence pas le ratio clusters/SAs, seule la densité des sites métalliques sur l'alumine est augmentée.

Sachant que les sites préférentiels d'adsorption des deux phases actives sont situés sur les arêtes, il est possible par la suite d'estimer les distances intersites grâce à des considérations géométriques des plaquettes d'alumine. Trois facteurs peuvent impacter sur la distance Pt<sub>13</sub>-Cl [93]:

- La localisation des NPs de platine a logiquement un impact sur les distances Pt-Cl, car dépendant directement de leur position respective sachant que les atomes de chlore sont majoritairement sur les arêtes et que les NPs de platine sont préférentiellement sur les arêtes également. Un

rapport Pt arête / Pt face peut être établie informant de la répartition des clusters métalliques sur l'alumine.

- La morphologie des plaquettes d'alumine. Des faces plus petites vont amener des distances intersites plus petites. Par la même occasion, une géométrie avec plus d'arêtes va rapprocher les sites actifs.
- Le taux de chlore. Lorsque le taux de chlore dépasse la capacité d'accueil des arêtes, il va s'adsorber sur les faces réduisant alors la distance Pt-Cl. Une question soulevée par ce phénomène est l'activité des sites engagés. En effet, les chlores sur la face vont promouvoir des sites plus faibles que ceux déposés sur les arêtes. La problématique qui se pose alors est de savoir si seul le paramètre de proximité permet la catalyse bifonctionnelle ou si des considérations de forces de sites actifs doivent aussi être investiguées.

À noter que dans cette étude, seules les arêtes classiques sont prises en compte. Il est connu que l'alumine possède de nombreux défauts et de réarrangements de surface présentant les mêmes caractéristiques que les arêtes [94]. Il est alors raisonnable de penser que les mêmes phénomènes se déroulent dans ces cas particuliers.

En outre, les différences structurelles de support ont pu être observé lors de tests catalytiques du reformage du *n*-heptane. Cette réaction molécule modèle (abordée dans la section 5) menée par Said-Aizpuru *et. al.* [95] a montré que les différences de géométrie pouvaient avoir un impact sur l'activité hydrogénolysante en fonction des supports et ce en dépit des taux de chargement de chaque phase active [95].

### 3.5 Conclusion

L'alumine est un support largement utilisé en catalyse. Cependant, quelques zones d'ombre demeurent à son sujet. Tout d'abord, sa structure cristallographique n'est toujours pas fixée entre spinelle stœchiométrique et structure non-spinelle. De plus, la surface de l'alumine fait également l'objet de recherches continues. Les avancées menées notamment par établissement de modèles par calculs DFT ont permis de relier plus précisément état de surface et caractérisation. La rationalisation des spectres IR expérimentalement obtenue est un point crucial pour élucider les phénomènes de surface de l'alumine. En effet, même si certains auteurs se penchent sur les faces déshydratées, dans le but principalement de simplifier les modèles, il est également nécessaire de prendre en compte les transformations qu'apporte le taux de recouvrement des hydroxyles à la surface. Ce sont ces hydroxyles qui apportent la

caractéristique acide au catalyseur et qui détermineront un pan entier des performances catalytiques du solide. À ce jour, le consensus scientifique semble s'accorder sur un modèle de surface présentant douze hydroxyles différents répartis sur les trois faces de l'alumine. Les arêtes et les sommets de l'alumine se révèlent ainsi être d'une importance capitale en étant les lieux d'ancrage majoritaires de la phase acide et de la phase métallique. De plus, l'impact de la géométrie des plaquettes est observé sur les performances catalytiques des catalyseurs attestant de l'impact majeur du choix du support lors de leurs préparations.

## 4. Alumine chlorée

---

L'alumine employée dans le procédé de reformage est préalablement dopée au chlore dans des gammes proches de 1%<sub>m</sub>. Cet ajout a pour effet d'augmenter légèrement l'acidité du catalyseur de façon contrôlée afin de promouvoir les réactions citées précédemment tout en évitant le craquage excessif de la charge pétrolière.

### 4.1 Mécanismes de chloration

Les mécanismes de chloration sont étudiés depuis longtemps. Bien que la conclusion générale de ces publications converge, des nuances sont observées en fonction des paramètres choisis pour la chloration (méthodes et conditions opératoires).

L'ajout de chlore via adsorption d'acide chlorhydrique gazeux à la surface de l'alumine a été monitoré en utilisant des méthodes de spectroscopie infrarouge par Tanaka *et al* [96] et d'autres auteurs par la suite [97] ainsi que par RMN <sup>1</sup>H par Kytökivi *et al* [98].

L'ensemble de ces études balayent différemment certaines étapes de la chloration : différents prétraitements de l'alumine, différents temps de contact de HCl et aussi différentes températures de réaction. Néanmoins, l'ensemble des conclusions tirées converge aux points suivants :

- L'intensité des bandes IR correspondant aux hydroxyles isolés diminue, notamment les bandes à 3790 et 3775 cm<sup>-1</sup>.
- Une nouvelle bande IR apparaît à 3500 cm<sup>-1</sup>.

Deux phénomènes conjoints peuvent être alors considérés pour expliquer l'évolution du spectre IR montré Figure 17 et Figure 18.

Premièrement, l'échange d'un groupement hydroxyle par un atome de chlore résultant en l'élimination d'une molécule d'eau explique la perte d'intensité des bandes des hydroxyles libres.

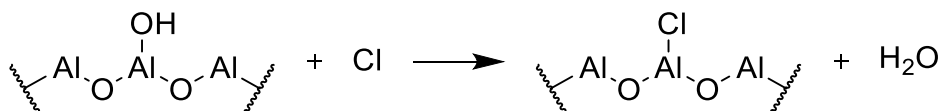


Figure 17. Mécanisme de chloration de l'alumine par substitution.

L'atténuation progressive de ces bandes suivant l'augmentation du taux de chlore ajouté implique une disparition progressive de ces groupements. Ceux présentant la basicité la plus forte sont donc échangés en premier lieu.

Deuxièmement, la dissociation de HCl sur les surfaces Al-O formant ainsi un composé Cl-Al et un nouveau groupement hydroxyle expliquerait la formation de la bande à 3500 cm<sup>-1</sup>.

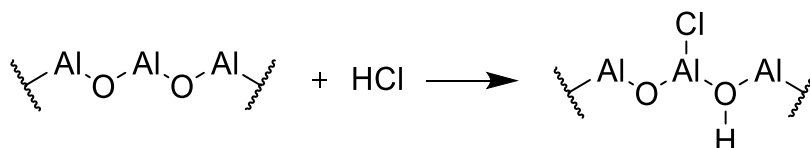


Figure 18. Mécanisme de chloration par dissociation de HCl.

Conventionnellement, une apparition de bandes à ces valeurs de nombre d'ondes est la résultante d'adsorption de molécules d'eau à la surface. Ceci a été invalidé par l'étude de Tanaka *et al* [96].

L'augmentation de l'acidité générale de l'alumine est alors expliquée par plusieurs phénomènes. Tout d'abord, l'effet inductif attracteur des chlores adjacents aux groupements -OH a pour conséquence de déstabiliser la liaison O-H, rendant alors le proton plus acide [96]. Un schéma de ce phénomène est présenté Figure 19.

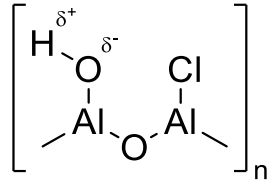


Figure 19. Exaltation de l'acidité d'un hydroxyle par effet inductif du chlore voisin.

De plus, l'ajout de nouveaux types d'hydroxyles modifie l'environnement chimique de surface impactant le réseau des liaisons hydrogène de l'alumine.

Koerin a étudié la chloration de l'alumine en milieu aqueux et a suivi la surface de l'alumine par caractérisation IR et RMN MAS [84]. Ses résultats corroborent ceux obtenus auparavant, notamment au niveau du spectre IR donné Figure 20. Il observe une disparition progressive des bandes à 3790 et 3772  $\text{cm}^{-1}$  proportionnelle à l'augmentation du taux de recouvrement de chlore et l'apparition d'une bande à 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre RMN confirme que les hydroxyles les plus basiques sont échangés en premier avec une disparition des pics à 0 ppm.

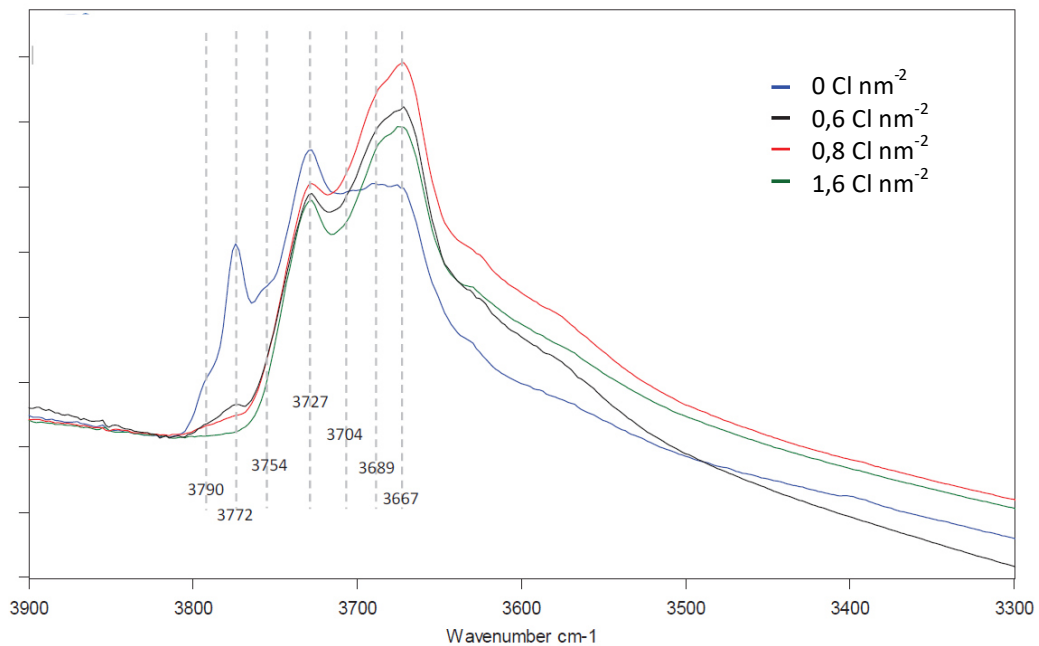


Figure 20. Spectre IR des bandes de vibration des groupements hydroxyles sur alumine simple (bleue) et alumine chlorée (noir, rouge et vert). Le taux de chlore est exprimé en  $\text{Cl nm}^{-2}$ .

L'auteur, en relation avec ses attributions d'hydroxyle déjà discuté dans le paragraphe précédent, propose le mécanisme de chloration suivant :

- Jusqu'à à  $0,6 \text{ Cl nm}^{-2}$ , les hydroxyles  $\mu_1$ -OH les plus basiques sont échangés sur les faces (110) et les arêtes (110) / (100). Des échanges avec les  $\mu_1$ -OH de la face (100) peuvent se dérouler de façon sporadique.
- Entre  $0,6$  et  $0,9 \text{ Cl nm}^{-2}$ , de nouveaux groupements hydroxyles sont formés.
- Au-dessus  $0,9 \text{ Cl nm}^{-2}$ , les hydroxydes  $\mu_2$ -OH les plus acides sur la face (111) sont échangés.

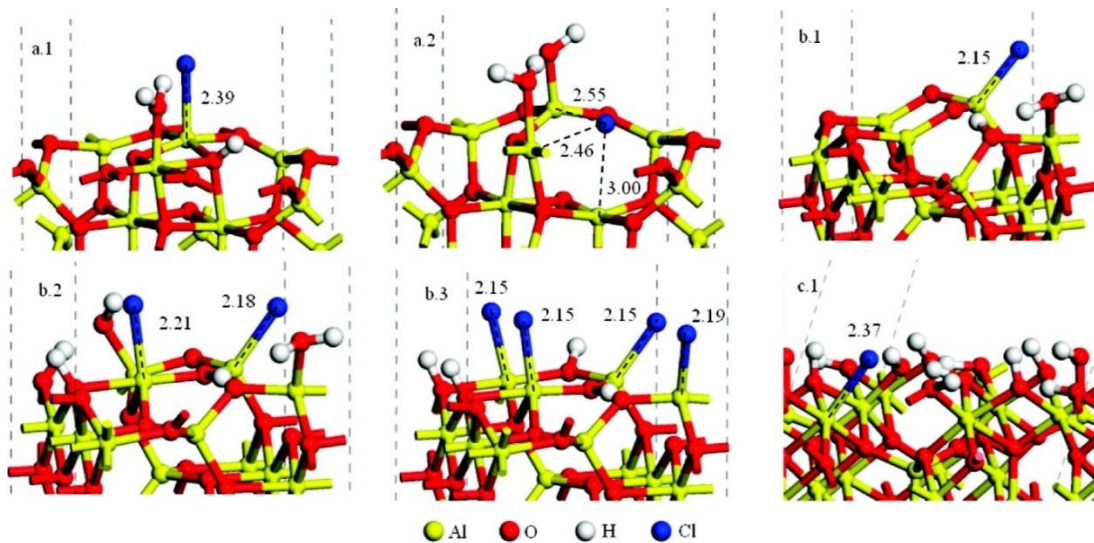


Figure 21. Modèle DFT de l'ajout de chlore sur les différentes faces de l'alumine. (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100) pour  $2,15 \text{ Cl nm}^{-2}$  et  $6,45 \text{ OH nm}^{-2}$  avec Cl en position  $\mu_1$  (a.1) et en position  $\mu_3$  (a.2), (b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (110) pour différents taux de chlore et d'hydroxyles: (b.1)  $1,5 \text{ Cl nm}^{-2}$  et  $4,5 \text{ OH nm}^{-2}$ , (b.2)  $3,0 \text{ Cl nm}^{-2}$  et  $8,9 \text{ OH nm}^{-2}$ , (b.3)  $5,9 \text{ Cl nm}^{-2}$  et  $5,9 \text{ OH nm}^{-2}$ , (c.1)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (111) pour  $1,2 \text{ Cl nm}^{-2}$  et  $13,5 \text{ OH nm}^{-2}$  (les distances Al-Cl sont notées en Å) [99].

La chloration a aussi été étudiée par Digne *et al* en utilisant des modèles de calcul DFT [83,99] montrés Figure 21. Les modèles d'échange ionique de chlore se basent sur des modèles de surface hydratée déjà préexistants dans d'autres travaux à taux de recouvrement en hydroxyles donné. Une fois de plus, les résultats théoriques ont été validés par les mesures IR. Pour des systèmes à faible taux de chlore, il est supposé que le recouvrement de surface par OH et Cl reste constant. Il a donc été observé que, comme indiqué dans des études antérieures, les groupements  $\mu_1$ -OH les plus basiques des faces (110) et (100) sont échangés de façon préférentielle formant  $\mu_1$ -Cl. Cela s'explique par l'isolation de ce genre d'hydroxyle permettant la création de la liaison Al-Cl stable. Ils ont également montré que l'échange d'hydroxyles pluridentés  $\mu_2$  et  $\mu_3$  n'est pas énergétiquement favorable à faible taux de chlore  $<1\%_m$ , car

cela amène à une forte déformation locale de la structure cristallographique causée par la relaxation des deux ou trois liaisons Al-Cl. De même, les hydroxyles (111) engagés dans des liaisons hydrogène seraient moins probablement échangés, car une interaction OH...Cl déstabiliserait la surface. L'élargissement de la bande expérimentale aux hydroxyles  $\mu_2$ -OH et  $\mu_3$ -OH est expliqué par l'augmentation de la fréquence de vibration de certains hydroxyles pour donner suite à la déstabilisation du réseau de liaison hydrogène.

## 4.2 Acidité du catalyseur de reformage

### 4.2.1 Caractérisation de l'acidité

L'acidité de solides peut être sondée de façon directe ou indirecte. L'objectif dans les deux cas est la caractérisation des espèces acides (OH par exemple). La nuance entre caractérisation directe ou indirecte est l'emploi ou non de molécules sondes intermédiaires. Dans un mode direct, aucune molécule intermédiaire n'est utilisée et seules les techniques de caractérisation renseignent sur l'acidité des catalyseurs (étude du spectre IR des OH par exemple). Les techniques directes quant à elles ne sont généralement pas plébiscitées dans la littérature à cause de la complexité des solides étudiés. Comme vu précédemment, le grand nombre de OH différents présents sur alumine complique l'interprétation de la caractérisation.

Il est alors préféré dans la littérature d'avoir une approche indirecte pour la caractérisation d'acidité. Avec ces techniques, l'acidité de l'alumine peut être caractérisée par adsorption de molécules sondes [100] ou peut être jaugée grâce à la mise en place de réactions molécules modèles [101]. Par exemple, l'adsorption de colorant est effectué dans la littérature pour sonder l'acidité de Lewis de certains catalyseurs [102]. D'autres techniques nécessitant des appareils de mesure sont aussi utilisées, telles que l'IR [103], la spectroscopie RMN ou des appareil de calorimétrie et de gravimétrie [104–106].

Néanmoins, une des techniques classiques de caractérisation de solides acides est le suivi FTIR de l'adsorption/désorption de pyridine ou d'autres molécules sondes sur la surface du catalyseur [107–111]. Les fréquences de vibration des différentes espèces formées à la surface de l'alumine par la pyridine sont connues et permettent théoriquement de quantifier le nombre de sites acides de Lewis (SAL) et de Brønsted (SAB). Cette quantification est croisée avec de la désorption à multiples paliers de température afin d'obtenir une cartographie générale du type et de la force des sites actifs sur le solide.

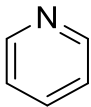
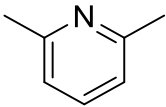
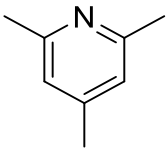
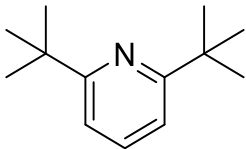
Dans les faits, cette technique ne permet pas de quantifier pleinement l'acidité de l'alumine. Les bandes de vibration attribuées aux SAL sont bien observées, mais pas celles des ions pyridium (Py-H<sup>+</sup>) relatant de

la présence de sites acides de Brønsted. Malgré le fait que certains travaux avancent la présence de la bande de l'ion pyridium à  $1540\text{ cm}^{-1}$  sur de l'alumine chlorée [96], de nombreuses études contredisent cela n'ayant pas observé cette bande de vibration [112–114]. Néanmoins, il reste possible de quantifier les sites de Lewis et leur force.

D'autres bases dérivées de la pyridine peuvent être utilisées pour sonder l'acidité de l'alumine. Elles sont rassemblées dans le Tableau 10. Dans la colonne dédiée aux commentaires sont inscrits les avantages et les limitations de chaque molécule sonde. L'affinité protonique donne un ordre de grandeur de la basicité de la molécule et donc de la facilité ou non de cette dernière à s'adsorber sur les différents sites acides.



Tableau 10. Molécules sondes envisagées pour sonder les sites acides de l'alumine.

Molécule sonde	Structure	Affinité protonique [115,116] kJ mol <sup>-1</sup>	Commentaires
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	853,6	Sonde les deux types de sites acides SAL et SAB. Réagit avec la surface, rendant l'interprétation des spectres IR compliquée[112,117].
Pyridine		930	Sonde uniquement les SAL forts. Ne sonde pas les SAB de l'alumine [112–114,118].
Lutidine		963	Sonde les SAL modérés à forts. Ne se protone que très peu sur les SAB [119]. Pas de corrélation entre caractérisation et données expérimentales.
Collidine		980,7	Sonde une gamme de force plus étendue des sites acides grâce à sa plus haute affinité protonique. Encombrement stérique inhibe potentiellement l'adsorption sur les SAL. Étude uniquement menée sur zéolithes[120,121]
2,6-Diterbutylpyridine		982,9	Sonde une grande gamme de forces d'acidité grâce à sa plus haute affinité protonique. Utilisée principalement pour sonder l'acidité externe des zéolithes.[118] Encombrement stérique empêche potentiellement l'adsorption sur SAL. Énergie d'adsorption faible, impossibilité d'effectuer des désorptions par rampe de température. La majorité de la littérature porte sur les zéolithes[122–125].

Le monoxyde de carbone (CO) est aussi une molécule sonde classique en catalyse. Dans ce cas, son adsorption à basse température (<100 K) permet de sonder les sites de Lewis ainsi que les sites de Brønsted grâce à l'interaction entre le CO et les groupements aluminiums et hydroxyles [126]. Cette technique est majoritairement utilisée sur des zéolithes. Makarova *et al.* [127] utilisent cette technique sur une zéolithe US-Y et révèlent trois bandes de vibration distinctes de CO reflétant une hétérogénéité de l'acidité de Brønsted. Dans le cadre du reformage catalytique, la technique de FTIR-CO n'est que très rarement utilisée pour sonder les sites acides à cause d'une mauvaise sélectivité [128], mais au contraire est employée pour sonder les diverses phases métalliques [129]. De même, l'alumine à elle seule n'est pas le solide favori pour cette caractérisation, des mélanges silice-alumine étant plus plébiscités dans la littérature [130,131].

La désorption de molécules sondes n'est pas uniquement suivie par mesure IRFT. Certains auteurs [132–134] ont utilisé la triméthylphosphine (TMP) comme molécule sonde et ont suivi son adsorption par résonance magnétique nucléaire du phosphore (RMN  $^{31}\text{P}$ ) combinée à de la spectrométrie de masse. Les spectres RMN, Figure 22, montrent que la TMP s'adsorbe sur les deux types de sites acides. Comme pour l'IR, l'intensité des pics après désorption à température constante donne une indication de la répartition de forces des sites actifs sur l'alumine.

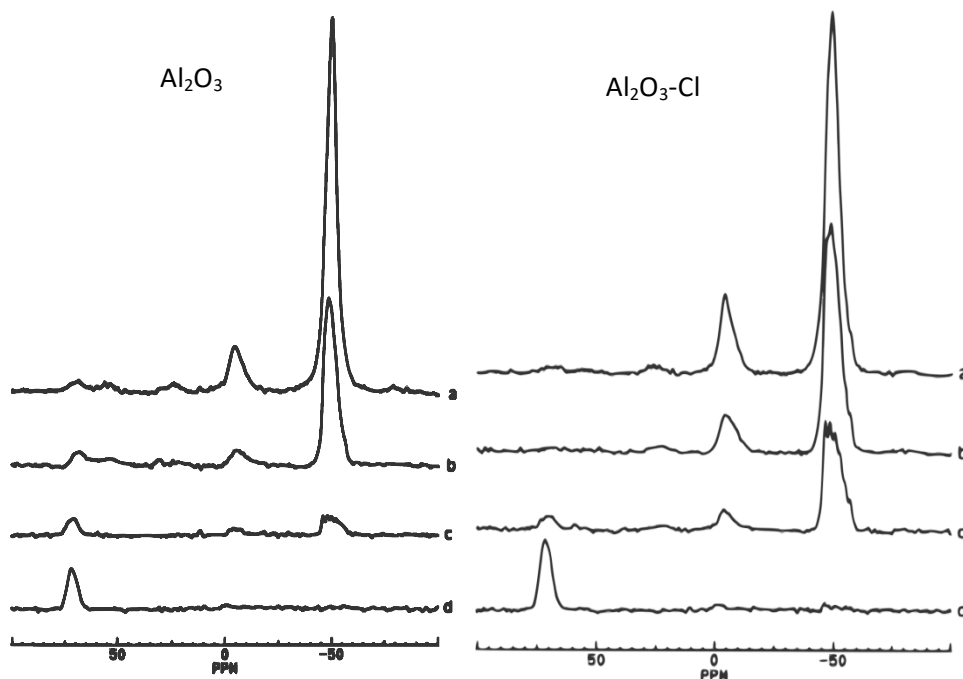


Figure 22. Impact de la température de désorption du TMP suivie par RMN MAS  $^{31}\text{P}$ . À gauche, alumine non chlorée. À droite, alumine chlorée [123]. (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 350 °C.

En adéquation avec les travaux précédents en IR, il est observé une augmentation des sites de Lewis de moyennes et fortes forces avec l'augmentation du taux de chlore à la surface du catalyseur accompagnée d'une diminution des sites faibles résultant en un nombre total de sites acides plus ou moins constant sur toute l'échelle d'ajout de chlore testé. Cette étude montre aussi une nette augmentation des sites acides de Brønsted accompagnant l'ajout de chlore en surface, allant du simple au double pour un échantillon avec un taux de chlore à 1,4%. Le nombre total de sites de Brønsted augmentant avec la charge en chlore confirme une formation de nouveaux sites de Brønsted imaginée par le mécanisme expliqué précédemment. Guillaume D., dans sa thèse [135], arrive à rationaliser l'activité catalytique de ses catalyseurs avec la quantification du nombre de sites mesurés avec la TMP (Figure 23). Néanmoins, lors de cette corrélation, il obtient des relations linéaires entre les diverses acidités mesurées et le produit de reformage de l'heptane C1 + C6 pourtant issu de mécanismes uniquement métalliques. L'auteur lui-même préconise d'interpréter ces résultats avec précaution. La TMP ne sera alors pas la molécule sonde optimale à utiliser dans ce cas.

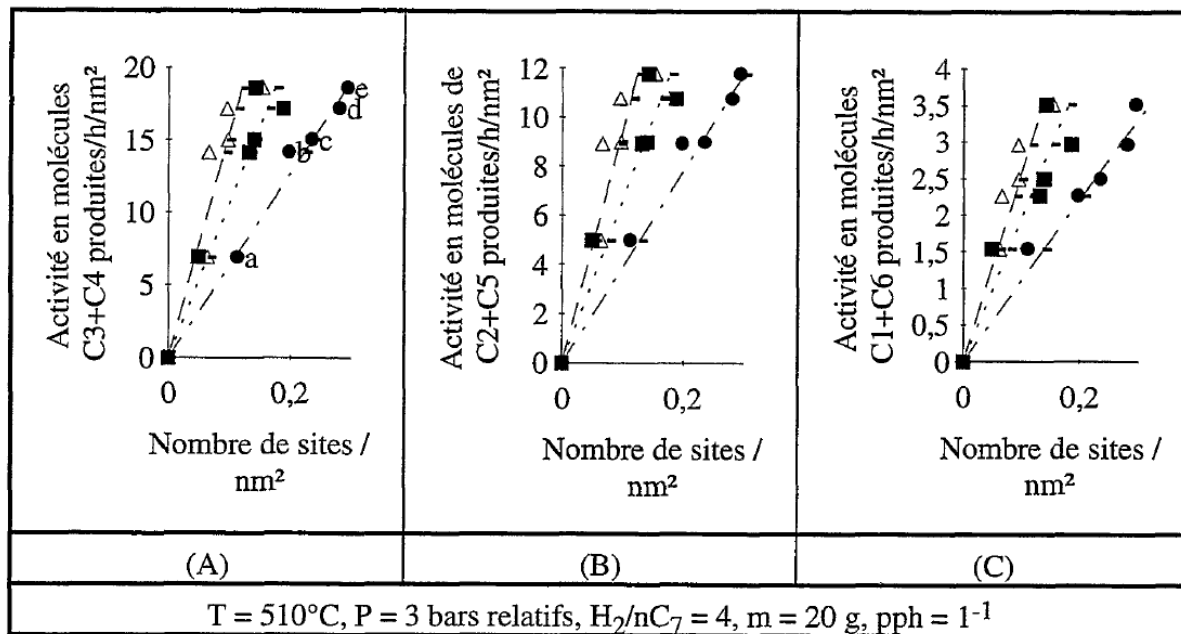


Figure 102 : Activités relatives aux couples de produits  $C_3+C_4$  (A),  $C_2+C_5$  (B), et  $C_1+C_6$  (C) sur l'alumine  $\gamma$  (a) et les alumines  $\gamma$  chlorées (b : 0,7Cl, c : 0,85Cl, d : 1,0Cl, e : 1,3Cl) en fonction des nombres de sites acides mesurés par R.M.N. R.A.M. du  $^{31}P$  de la T.M.P. adsorbée et F.X.

( $\Delta$  : Sites de Brønsted (B),  $\blacksquare$  : Sites de Lewis Forts (LF),  $\bullet$  : B+LF)

Figure 23. Corrélation obtenue par Guillaume D. entre activité catalytique et densité de sites acides.

Enfin, un suivi par température programmée de désorption (TPD) d'alcool peut être utilisé. Lee *et al* [136,137] ont utilisé la TPD de l'éthanol pour sonder les propriétés acido-basiques de l'alumine. Néanmoins, tout comme la technique de TPD  $NH_3$ , cette caractérisation ne permet pas de différencier acidité de Lewis et de Brønsted. Une force d'acidité relative est alors obtenue en comparant les températures de désorption de l'éthanol sur une banque de solides.

#### 4.2.2 Effet de la phase métallique sur l'acidité de l'alumine

Des études d'acidité ont aussi été menées sur les supports catalytiques classiques de reformage pour vérifier si la phase métallique avait un impact sur l'acidité du solide. Selon Bajaj *et al* [138], le platine imprégné sur l'alumine ne modifierait pas son acidité contrairement à l'étain qui lui diminuerait la force des sites acides de Brønsted diminuant ainsi l'hydrocraquage. L'effet du Pb, du Ge ou du Re serait identique à celui de Sn selon différents auteurs [27,139,140] avec dans tous les cas une diminution de l'acidité forte du catalyseur.

### 4.2.3 Effet de l'ajout de dopant

L'ajout de dopant n'est pas toujours ciblé pour augmenter l'acidité du solide. En prenant l'exemple des catalyseurs de déshydrogénation du propane, il est observé que l'ajout de potassium sur catalyseur Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl inhibe presque totalement l'acidité des catalyseurs. Cela est aussi observé pour d'autres espèces alcalines et alcalino-terreuses [141–144].

## 4.3 Conclusion

L'acidité du catalyseur est promue par l'ajout de chlore à la surface de l'alumine. Deux hypothèses ont été avancées concernant le mécanisme de chloration. Tout d'abord, la réaction pourrait être telle qu'il y ait substitution de groupements hydroxyles par les atomes de chlore. Il pourrait également s'agir d'une dissociation de HCl, formant ainsi un nouveau groupement. En pratique, ces deux hypothèses sont confirmées par les caractérisations en spectroscopie IR où l'intensité de certaines bandes diminue, justifiant alors le mécanisme de remplacement. L'apparition d'une nouvelle bande corrobore également le mécanisme de dissociation.

Le chlore exalte l'acidité grâce à son effet inductif attracteur, se propageant aux hydroxyles vicinaux, et par la déstabilisation de son environnement chimique. Cependant, bien que très utile pour les analyses qualitatives, la spectroscopie IR ne renseigne pas sur le type ou la force des sites acides. De ce fait, des molécules sondes sont employées combinées à différentes techniques. Généralement, l'adsorption/désorption de molécules azotées plus ou moins encombrées est suivie par IR. Combiné à des paliers thermiques de désorption, il est alors possible d'obtenir une quantification du nombre de sites et de leur force respective. Néanmoins, aucune molécule sonde n'est parfaitement idéale pour sonder l'entièreté de l'acidité de l'alumine. La pyridine par exemple excelle pour sonder les sites acides de Lewis, mais ne sonde que très peu ceux de Brønsted. C'est pourquoi il est important de tester en parallèle ces échantillons avec des réactions modèles d'acidité.

## 5. Réactions avec des molécules modèles

---

L'emploi de réactions avec des molécules modèles a pour but de simplifier l'étude de procédés complexes, tels que le reformage, en utilisant des conditions opératoires proches de la réalité. Plusieurs critères sont à respecter pour considérer une réaction modèle de façon à ce qu'elle soit judicieuse. Elle doit être [145] :

- Représentative d'une fraction ou de l'entièreté de la charge complexe à étudier,
- Maîtrisée avec des mécanismes connus et impliquant un nombre restreint de sites actifs d'un catalyseur (1 à 2),
- Simple, mettant en jeu un nombre contrôlé de réactifs et/ou produits,
- Adaptée, en relation avec le type de catalyseurs utilisé.

Ces réactions sur des molécules modèles peuvent être rapprochées dans la démarche à des caractérisations classiques d'un catalyseur, leur but étant de relier des résultats quantifiables de propriétés catalytiques du solide à ses propriétés physico-chimiques intrinsèques. En outre, une réaction modèle d'isomérisation de paraffine est le parallèle en caractérisation physico-chimique à l'adsorption de molécules sondes basiques dans le but d'étudier l'acidité d'un catalyseur. La différence notable pour la recherche de descripteurs entre réaction modèle et caractérisation physico-chimique est les conditions opératoires de chaque méthode. En effet, dans le cas d'adsorption de molécules sondes, lors de l'adsorption de pyridine par exemple, le catalyseur est soumis à du vide poussé pour adsorber la molécule. Ensuite, l'échantillon est dégazé, voire chauffé sous vide à différents paliers de température pour obtenir une échelle de force de l'acidité du catalyseur. Il est ensuite analysé en IR pour quantifier l'acidité présente. Toutes ces étapes ne se retrouvent pas dans le reformage classique. Naturellement, les données récupérées de cette caractérisation sont correctes et différents catalyseurs peuvent être comparés grâce à cette méthode. Cependant, le raccourci erroné pouvant être effectué est la comparaison des résultats quantitatifs des catalyseurs obtenus via l'intermédiaire de plusieurs caractérisations distinctes classiques avec les résultats obtenus grâce aux réactions modèles, le principal problème étant le changement de conditions opératoires entre chaque méthode. Dans l'exemple cité plus haut, l'expérimentation se déroule sous vide alors que le processus de reformage dans la réalité est

totallement différent. Le type de sites actifs engagés n'est hypothétiquement pas le même (nature, force).

Ainsi, tout l'intérêt de la réaction modèle est qu'elle permet une caractérisation *in operando* pour comparer et classer une banque de catalyseurs au plus près de leur comportement réel lors de l'utilisation en procédé.

## 5.1 Réactions acides

Les solides acido-basiques sont utilisés dans un grand nombre de procédés industriels. Leurs propriétés acides, basiques ou acido-basiques permettent de catalyser ainsi plusieurs grandes familles de réaction (isomérisation, craquage...). Les plus grands représentants, environ 90%, sont basés sur la catalyse purement acide. Ceci s'explique par la grande prédominance de ce type de besoins dans l'industrie pétrochimique, notamment pour le craquage de charges lourdes. Les solides les plus couramment utilisés et reconnus pour leurs propriétés acides sont les zéolithes. Néanmoins, d'autres solides peuvent se comporter comme des acides : c'est notamment le cas de l'alumine qui, en perspective d'une zéolithe, comporte une acidité négligeable. Toutefois, elle s'avère particulièrement adaptée à des procédés qui requièrent des acidités modérées [145].

L'acidité du catalyseur, bien que souhaitée et bénéfique, présente également un inconvénient de taille : la formation de coke. En effet, ces produits carbonés souvent polyaromatiques sont la cause majeure de la désactivation rapide des catalyseurs. Ce phénomène apparaît souvent lorsqu'un catalyseur acide est confronté à des charges de type hydrocarbure. Le plus souvent par l'intermédiaire de craquage, le site acide va créer des carbocations qui seront le point de nucléation pour la polymérisation de ces grandes chaînes carbonées. L'emploi de réactions modèles se révèle alors avantageux, car au cours de la réaction le solide subit aussi un cokage. Cela permet d'évaluer l'activité catalytique des solides en prenant en compte les paramètres de désactivation cruciale sur la stabilité du catalyseur dans le temps.

La sélection de la réaction modèle à utiliser doit prendre en compte plusieurs facteurs qui régissent l'acidité :

- La nature du site acide : Brønsted, Lewis ou les deux
- La nature des réactions : Acide, basique, acido-basique
- La force des sites acides
- Accessibilité des sites : ratio nombre de sites / nombre de sites actifs

- Dans le cas d'un catalyseur bifonctionnel, la densité et la proximité des sites métalliques/acides

Une grande variété de réactions modèles acides existe. L'une des plus versatiles est la transformation d'alcane. Tout d'abord, des réactions de craquage peuvent être réalisées, le craquage du n-Hexane est employé dans la littérature [146], mais ce sont les molécules de *n* et *iso*-Butane qui sont privilégiées en industrie pour des tests d'acidité de zéolithe [147–150]. Des réactions d'isomérisation d'alcane peuvent aussi être étudiées comme l'isomérisation du butane [145], celle-ci étant plus adaptée à des gammes d'acidité forte.

En outre, des réactions d'isomérisation peuvent aussi être réalisées sur des alcènes. Ceci sera développé lorsque le cas particulier de l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sera abordé. Ce type de réactions est adapté aux gammes d'acidité plus faible pour éviter toutes réactions annexes d'oligomérisation ou de craquage.

Certaines molécules aromatiques font aussi office de molécules modèles. Par exemple, la désalkylation du cumène [151,152], l'isomérisation du xylène [153] ou la dismutation du toluène [154] ont été utilisées dans la littérature.

D'autres molécules que des hydrocarbures peuvent être utilisées : c'est notamment le cas d'alcools qui peuvent subir une déshydratation [155–160], des transformations (comme celle du 2-méthylbut-3-yn-2-ol [161] ou encore une aldolisation (acétone) [145].

Dans le cas du reforming, les réactions « acides » sont catalysées par des sites acides faibles de Brønsted. La notion de force et de faiblesse d'une acidité est définie en comparaison de l'ensemble des solides présentant une acidité de surface. Même si de façon individuelle l'alumine possède des acidités faibles et fortes, son acidité générale reste négligeable comparée à celle d'une zéolithe. C'est pourquoi, au regard de toutes ces préconisations et en lien avec de précédents travaux de recherche [113,162–164], la réaction modèle sélectionnée pour les catalyseurs de reformage catalytique est l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1).



### 5.1.1 Cas particulier de l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1)

Une grande variété d'oléfines peut prendre le rôle de molécule modèle de la phase acide d'un catalyseur de reformage. Morra *et al* [165] et Bourdillon *et al* [166] ont investigué sept molécules différentes pouvant jouer ce rôle, toutes référencées dans le Tableau 11.

Tableau 11. Molécules modèles testées par Bourdillon *et al*.

Molécule	Réaction
3,3-Diméthylbut-1-ène	Isomérisation
2,2,4-Triméthylpentane	Isomérisation + dismutation
2,4-Diméthylpentane	Isomérisation + dismutation
2-Méthylpentane	Craquage
<i>n</i> -Hexane	Isomérisation + craquage
<i>o</i> -Xylène	Isomérisation + craquage
1,2,4-Triméthylbenzène	Isomérisation + craquage

Le 33DMB1 a été retenu pour plusieurs raisons. Premièrement, la réaction d'isomérisation du 33DMB1 se déroule aux alentours de 200°C. Cette température, relativement basse comparée à celle utilisée dans les procédés de reformage (environ 500°C), traduit une bonne réponse de cette molécule avec les acidités faibles de Brønsted. Cela permet alors de donner une meilleure quantification de l'ensemble de ces sites. Ensuite, c'est une des seules réactions dans leur étude qui n'implique pas de réaction annexe de craquage ou de dismutation. Cette réaction est notamment choisie par différents auteurs [91,113,141,167] pour comparer différentes alumines.

Deux mécanismes sont d'abord envisagés par Pines *et al* [167] faisant intervenir des mécanismes d'acidité de Brønsted ou des mécanismes d'acidité de Lewis. Irvine *et al*. ont montré par la suite que les SAL de l'alumine ne sont pas impliqués dans la réaction [164] lorsqu'ils ont empoisonné spécifiquement les SAL avec H<sub>2</sub>S et qu'aucune perte d'activité n'a pu être observée. De plus, plusieurs auteurs [168,169] ont montré à l'aide d'alcène marqué au deutérium que des échanges de protons s'effectuent avec la surface du catalyseur, indiquant alors la présence du mécanisme faisant intervenir un site de Brønsted. Cette réaction à caractère uniquement de Brønsted met alors en jeu plusieurs intermédiaires réactionnels. L'isomérisation du 33DMB1 en 2,3-diméthylbutène requiert un déplacement de groupements méthyles par l'intermédiaire d'un carbocation secondaire avec formation d'un carbocation tertiaire. La Figure 24 récapitule le mécanisme principal de l'isomérisation du 33DMB1 et les

réarrangements possibles subis par les produits obtenus. Un réarrangement des isomères peut s'opérer par le biais d'un site acide, la vitesse d'interconversion est estimée à vingt fois plus élevée que la vitesse de conversion du 33DMB1.

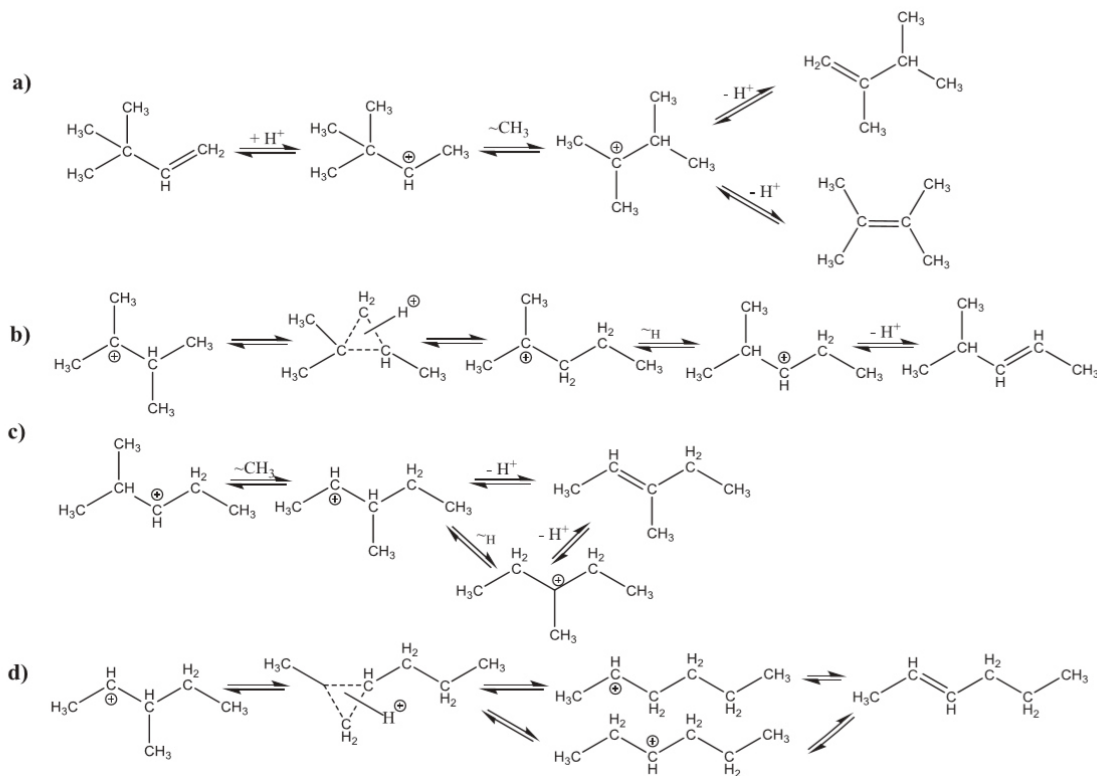


Figure 24. Mécanisme réactionnel d'isomérisation du 3,3DMB1. (a) : mécanisme principal, (b,c,d) : mécanisme de réarrangement [145].

L'isomérisation de cette paraffine branchée qu'est le 3,3DMB1 fait office de réaction modèle pour la phase acide du catalyseur. Ce type de réactions est directement causé par l'acidité de Brønsted du catalyseur. L'activité catalytique du solide constitue donc un descripteur direct de son acidité. Dans certains cas, cette réaction modèle est combinée avec celle d'isomérisation du cyclohexène (CH) et méthylcyclopentène (MCP). Cette dernière nécessitant une acidité plus forte, un rapport CH/DMB peut être effectué permettant de classer une banque de solides acides divers. De plus, les produits majoritaires de l'isomérisation du 33DMB1 peuvent se réarranger en différents isomères du méthylpentène (MP). Là aussi un rapport MP/DMB peut être établi, car le réarrangement s'opère sur des sites acides plus forts que ceux nécessaires pour l'isomérisation primaire. Martin et Duprez [170] ont

effectué l'évaluation de plusieurs solides acides via l'isomérisation du 33DMB1 et ont conclu que cette méthode était adaptée pour toutes les banques de solides couvrant des écarts d'acidité très larges.

Il est bon de noter qu'un des produits d'isomérisation du 33DMB1, le 23DMB1, peut s'isomériser en 23DMB2 sur catalyseurs basiques [171] pouvant potentiellement affecter la sélectivité des deux produits.

## 5.2 Réactions modèles bifonctionnelles

Le deuxième type de réactions est les réactions bifonctionnelles intervenant à la fois sur la phase acide et sur la phase métallique du catalyseur. Ce type de réactions est problématique, car elle met en jeu à la surface du catalyseur plusieurs sites actifs et donc la création d'intermédiaires réactionnels qui doivent transiter d'un site actif à l'autre. Dans ce cas, il est inévitable d'obtenir des réactions annexes monofonctionnelles. C'est pourquoi, pour ce type de réactions, il a été choisi de mimer la réaction de reformage dans son ensemble. De ce fait, les deux types de familles de réactions (monofonctionnelles et bifonctionnelles) vont être étudiés dans le but d'avoir une vision globale des performances des solides préparés [172]. Tous les alcanes linéaires faisant partie du naphta d'entrée de reformage peuvent être utilisés comme molécules modèles [173]. La réaction de reformage du *n*-Heptane va être abordée plus en détail dans la section suivante, car cette molécule permet de répliquer la majorité des réactions impliquées dans le reformage catalytique.

### 5.2.1 Reformage du *n*-heptane

Le reformage du *n*-heptane est la réaction modèle de référence pour le procédé de reformage catalytique [174]. En effet, le *n*-heptane constitue de 5 à 15%*m* d'une charge de naphta. De plus, ce composé va avoir la possibilité de réagir sur la phase acide et la phase métallique en réaction monofonctionnelle, mais aussi bifonctionnelle comme décrit dans le schéma de principe simplifié Figure 25. Il peut alors être conclu que les sélectivités des produits obtenus à la fin de cette réaction sont sensibles aux différences de phase active de chaque catalyseur [95]. Cette réaction semble alors être un bon compromis pour obtenir une réaction modèle bifonctionnelle sans avoir la complexité du reformage globale.

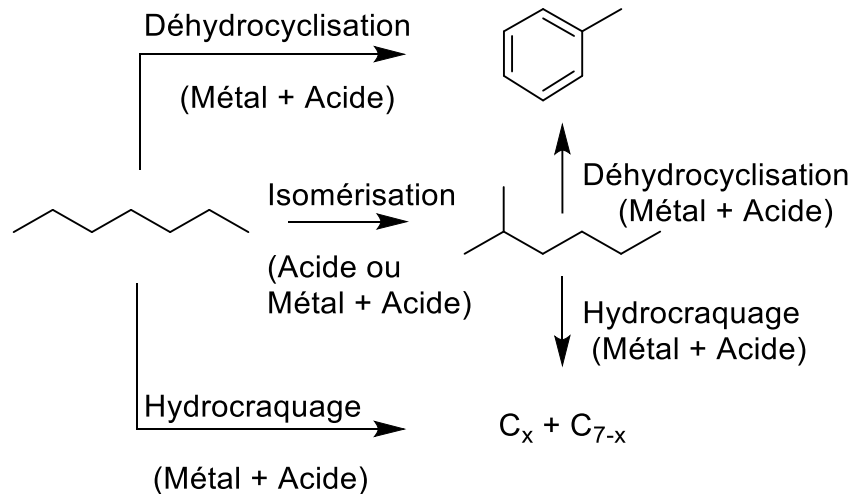


Figure 25. Schéma de principe simplifié du reformage du *n*-heptane (*n*-C7) [101].

Parmi les réactions à caractère métallique, il y a :

- La déshydrogénation, impliquée dans les mécanismes d'aromatization, de formation d'oléfines et d'intermédiaires réactionnels insaturés ayant vocation à être isomérisé ou cyclisé,
- L'hydrogénolyse, responsable du clivage de liaison C-C et de la formation de produits légers contenus dans les coupes C1 et C2 par exemple.

Et parmi les réactions à caractère acide sont présents :

- L'isomérisation, source de réorganisation d'alcanes linéaires en composés branchés,

- La cyclisation d'oléfine et l'expansion de cycles naphthéniques, intermédiaires dans la formation d'aromatiques,
- L'hydrocraquage, responsable aussi de la scission de liaison C-C avec la création de produits légers de la coupe C3 + C4 et de produits insaturés pouvant être d'éventuels précurseurs de la formation de coke.

À noter que certaines des réactions acides peuvent aussi survenir sur des sites métalliques. Par exemple, la phase métallique peut être source de cyclisation, d'expansion de sites naphthéniques [16,17] ou d'isomérisation [175]. Ce type de réactions reste néanmoins largement minoritaire dans le cadre d'un catalyseur bifonctionnel.

Enfin, parmi les réactions à caractère bifonctionnel sont présentes :

- L'hydroisomérisation, qui est issue d'une étape d'isomérisation acide d'une oléfine créée à l'aide d'un site métallique qui, par la suite, peut hydrogéner l'instaurant donnant ainsi un alcane branché,
- La déshydrocyclisation, résultat de la transformation de l'heptane en produit aromatique. Pour rappel, certaines études ont montré la faisabilité de cette réaction sur site métallique uniquement [17,176]. La vitesse de réaction est cent fois plus importante lorsqu'un catalyseur bifonctionnel est employé [9]. Plusieurs mécanismes bifonctionnels sont imaginés pour cette réaction en fonction du site actif initiateur de la cyclisation. La Figure 26 est un exemple de mécanisme où la cyclisation se déroule sur un site acide.

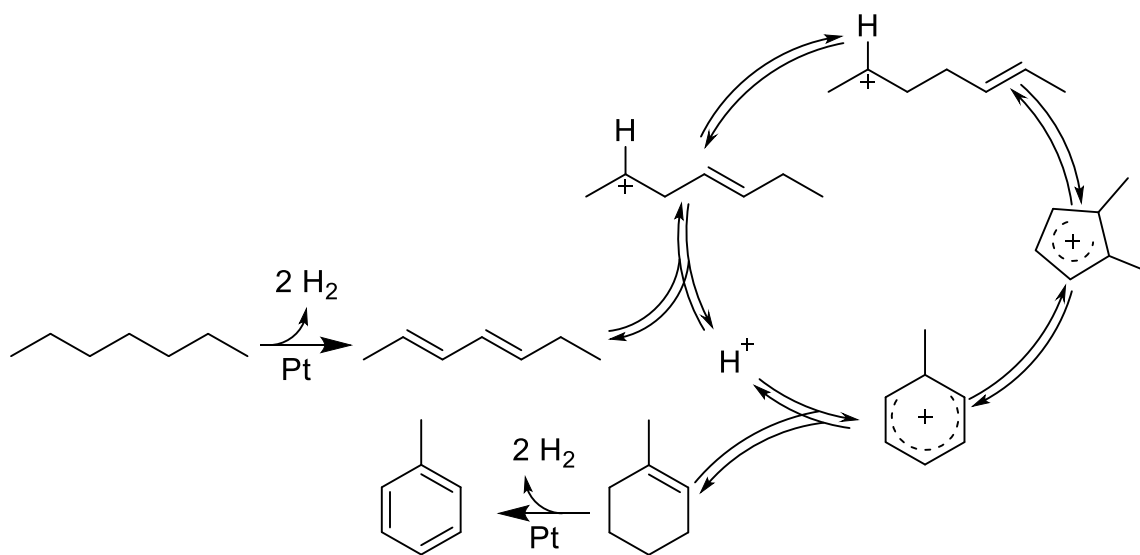


Figure 26. Rappel du mécanisme hypothétique de la déshydrocyclisation du n-heptane.

L'un des verrous crucial pour la compréhension et l'interprétation de réactions bifonctionnelles est le choix de descripteurs fidèles des différentes phases actives. C'est notamment l'une des problématiques soulevée par O. Said-Aizpuru [177] qui propose dans ses travaux de recherche l'emploi du ratio molaire Pt/Cl comme descripteur. Néanmoins, cet auteur indique dans ses travaux que le ratio Pt/Cl n'est pas optimal pour la réaction de reformage. Par exemple, la formation du toluène n'est pas du tout rationalisée par ce ratio. À défaut de trouver un descripteur satisfaisant, une combinaison du ratio Pt/Cl et du %mPt est utilisée en fonction du produit de réaction étudié.

Au final, bien que l'étude de l'acidité soit priorisée dans cette thèse, il est bon de se raccrocher à un procédé catalytique tel que le reformage du *n*-heptane et à ses particularités (de type bifonctionnel). Il est alors envisagé que l'étude de l'acidité des catalyseurs puisse apporter de nouveaux descripteurs à employer lors de la réaction de reformage.

### 5.3 Conclusion

Cette revue des tests catalytiques utilisant des molécules modèles montre l'atout de ces techniques comparé aux caractérisations classiques. L'obtention d'informations sur des systèmes complexes tels que les catalyseurs de reformage n'est pas aisée par le biais de caractérisation. Ceci peut être contourné par la mise en place de tests molécules modèles acides et bifonctionnels. En outre, ces réactions visent à s'approcher des conditions de fonctionnement réelles des catalyseurs. Ceci confère alors une meilleure

représentation des sites acides des catalyseurs. Les réactions molécules modèles métalliques n'ont pas été abordées ici, car hors de l'objectif global du travail de thèse. Néanmoins, ce type de réactions ont été mis en place lors de travaux précédents [177].

## 6. Conclusion de l'étude bibliographique, objectifs de la thèse et stratégie expérimentale

---

Cette revue bibliographique a révélé plusieurs informations. Tout d'abord, et bien que tout ne soit pas encore compris concernant la phase métallique, les récentes études menées notamment à l'IFPEN ont permis d'avancer sur la compréhension de la nature de ces sites actifs pour la réaction du reformage. L'impact des sites d'arêtes comme point d'ancrage du platine et du chlore suggère une dépendance importante des propriétés catalytiques des solides à la géométrie des supports utilisés. En revanche, le niveau de connaissance sur la phase acide reste faible. Les verrous scientifiques portent en particulier sur la caractérisation, plus précisément sur la quantification des sites actifs. Le constat a été établi que les molécules sondes basiques couramment utilisées en caractérisation ne semblent pas optimales. En outre, et bien que plus représentatives des conditions de reformage, un grand nombre de réactions sur des molécules modèles n'est pas adapté à la gamme d'acidité mise en jeu dans le reformage. Ainsi, les réflexions autour de la thèse doivent prendre en compte les deux enjeux que sont le choix de molécules sondes adaptées ainsi que la préparation de catalyseurs aux acidités variées afin de répondre au mieux aux problématiques qu'ils amènent.

De fait, cette thèse s'articule autour de deux objectifs principaux :

- Le premier objectif porte sur la **caractérisation de la phase acide des catalyseurs** avec pour objectif de réaliser une quantification réaliste des SAB permettant par la suite d'identifier les **types de sites acides, leur force, leur nombre et leur localisation**.
- Le second objectif est l'étude de l'effet de la **variation de divers facteurs impactant l'acidité du catalyseur en mesurant leur activité catalytique en réaction molécule modèle acide**. Ces

facteurs comprennent l'ajout d'espèces dopantes au catalyseur, la variation de leur formulation ou un changement de la morphologie des plaquettes composant le support.

Pour répondre à ces deux objectifs, une stratégie a été développée et se dévoile au fil des chapitres de ce manuscrit. Une banque de catalyseurs aux formulations différentes (%Pt, %Sn, %Cl et dopants) va être préparée et caractérisée classiquement (Chapitre 3). Ensuite, un ensemble de caractérisations d'acidité va être employé afin de rationaliser au mieux l'acidité des catalyseurs (Chapitre 4). Ces résultats seront alors comparés aux résultats catalytiques d'une réaction molécule modèle d'acidité effectuée sur unité d'expérimentation haut débit (Chapitre 5). Enfin, ces performances acides seront comparées aux caractéristiques bifonctionnels avec une réaction de reformage du n-heptane (Chapitre 6).

Avant cela, le Chapitre 2 va présenter et détailler chaque technique utilisée pour mener cette stratégie et répondre aux objectifs dévoilés précédemment.





# Chapitre 2 : Méthodologie et protocole expérimental

Ce chapitre est dédié à la description des outils mis en place pour répondre aux objectifs de la thèse introduits dans le chapitre 1. Une description détaillée de la stratégie et de la préparation des solides est établie. Le choix de supports, la méthode d'imprégnation ainsi que le potentiel dopage des solides sont précisés. De plus, une énumération des caractérisations physico-chimiques et texturales engagées est établie. Enfin, les méthodes d'analyses de l'acidité des catalyseurs sont abordées, caractérisations et tests catalytiques compris.

<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODOLOGIE ET PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL .....</b>	<b>73</b>
<b>1. STRATÉGIE ET PRÉPARATION DES CATALYSEURS .....</b>	<b>76</b>
1.1 STRATÉGIE DE PRÉPARATION DE SOLIDE .....	76
1.2 SÉLECTION ET MISE EN FORME DU SUPPORT .....	76
1.3 IMPRÉGNATION DU SUPPORT EN LIT FLUIDISÉ.....	77
1.4 AJOUT DE DOPANTS.....	78
1.5 TRAITEMENT THERMIQUE DES CATALYSEURS.....	79
1.5.1 <i>Protocole des traitements thermiques</i> .....	79
1.5.2 <i>Conditions opératoires des traitements thermiques</i> .....	80
1.5.3 <i>Chargement du réacteur de traitement thermique</i> .....	80
<b>2. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS.....</b>	<b>82</b>
2.1 CRISTALLOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	82
2.2 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION .....	82
2.3 ANALYSES PAR FLUORESCENCE X (FX) .....	82
2.4 PROFIL DE RÉPARTITION PAR MICROSONDE DE CASTAING .....	83
2.5 MESURE DE L' Aire Spécifique.....	83
2.6 MESURE DE POROSITÉ AU MERCURE .....	84
2.7 CARACTÉRISATION DE LA DISPERSION MÉTALLIQUE.....	84
<b>3. CARACTÉRISATION DE L'ACIDÉ DU CATALYSEUR.....</b>	<b>86</b>
3.1 TPD – NH <sub>3</sub> .....	86
3.2 FTIR-MOLÉCULE SONDE.....	87
<b>4. TESTS CATALYTIQUES AVEC MOLÉCULES MODÈLES.....</b>	<b>88</b>
4.1 TEST CATALYTIQUE EN UNITÉ EN MONO-RÉACTEUR.....	88
4.2 TESTS CATALYTIQUES « MOLÉCULE MODÈLE » SUR UNITÉ EHD.....	91
4.2.1 <i>Fonctionnement de l'unité en expérimentation haut débit (EHD)</i> .....	91
4.2.2 <i>Développement de l'isomérisation du 33DMB1 sur EHD</i> .....	94
4.3 DÉVELOPPEMENT DE DU REFORMAGE DU N-HEPTANE SUR EHD.....	107
4.3.1 <i>Voies réactionnelles du reformage du n-heptane</i> .....	107
4.3.2 <i>Tests préliminaires</i> .....	108
<b>ANNEXE 2 : ACTIVATION SOUS CHARGE.....</b>	<b>216</b>
<b>ANNEXE 3 : PHOTOGRAPHIE D'UN RÉACTEUR APRÈS TEST .....</b>	<b>220</b>
<b>ANNEXE 4 : ACTIVITÉS INITIALES DES CATALYSEURS SUR L'UNITÉ MONO RÉACTEUR.....</b>	<b>221</b>

**BIBLIOGRAPHIE** .....ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

# 1. Stratégie et Préparation des catalyseurs

---

## 1.1 Stratégie de préparation de solide

Il a été établi précédemment que l'objectif principal de ces travaux était l'étude de l'acidité d'un catalyseur type « reformage catalytique ». Cet objectif implique alors la modification de la formulation de ces catalyseurs permettant ainsi d'apporter des différences significatives dans sa phase acide pouvant être observées au travers de caractérisations ou de tests catalytiques. Ainsi, un total de quarante catalyseurs sont préparés sur la base d'un catalyseur modèle : **PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl**, [1] contenant environ 0,3%<sub>m</sub> de platine, 0,3%<sub>m</sub> d'étain et 1%<sub>m</sub> de chlore. Lors de la préparation, les modifications énumérées ci-dessous seront utilisées pour faire varier la formulation des catalyseurs :

- **Modification de type de supports** d'alumine
- **Variation du chargement** de phase active
  - Pt de 0 à 0,6%<sub>m</sub>
  - Sn de 0 à 0,3%<sub>m</sub>
  - Cl de 0 à 1,4%<sub>m</sub>
- **Ajout de dopant** K et Ca de 0,04 à 0,16 atome nm<sup>-2</sup> (0,05 à 0,21 %<sub>m</sub>)

Le choix de ces modifications est induit par les investigations menées dans le chapitre 1 où l'impact des trois facteurs sélectionnés a été relevé.

Pour compléter et renforcer cette banque de catalyseurs inédits, des solides extraits des travaux de thèse de A. T. F. Batista [93] et O. Said-Aizpuru [177] seront également utilisés (thèse IFP Énergies Nouvelles). Les solides rajoutés sont considérés comme homogènes à ceux préparés. Ils possèdent en effet des protocoles de préparation et de propriétés physico-chimiques identiques.

## 1.2 Sélection et mise en forme du support

Deux types de supports ont été sélectionnés pour les propriétés géométriques différentes de leur plaquette d'alumine. Ces différences sont énumérées ci-dessous et regroupées dans le Tableau 12:

- Le premier type de supports est obtenu à partir de Pural SB3 Sasol. Cette boehmite est connue pour donner, après traitements thermiques, une alumine (nommée P\_egg) possédant des cristallites sous une forme géométrique plutôt **ovoïde présentant un grand nombre d'arêtes**.




[54] Sa surface spécifique est établie aux alentours de  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et son diamètre mésoporeux (*i.e.* diamètre des pores à volume mésoporeux divisé par 2) de l'ordre de 10 nm.

- Le deuxième type de supports est obtenu à partir de TH100 Sasol. Au contraire de la P\_egg, la T\_flat se déshydrate en alumine (nommée T\_flat) avec des plaquettes de **forme parallélépipédique plus grande avec des faces plus définies**. [54] Sa surface spécifique est proche des  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , avec un diamètre mésoporeux de l'ordre de 20 nm.

L'ensemble des supports se présente sous la forme de particules sphéroïdales millimétriques (diamètre de l'ordre de 1,6-1,8 mm). Ces supports ont été mis en forme par un procédé de type « Oil Drop ». Deux types de supports constitués de P\_egg ont été utilisés, l'un possédant de l'étain lors de sa mise en forme et l'autre non. Le choix de ces deux supports a été fait dans l'optique de conserver une homogénéité physico-chimique entre les deux lots.

Tableau 12. Propriétés texturales des trois supports employés pour la préparation de la banque de catalyseurs.

<sup>a</sup>Technique abordée par la suite.

Support	Mise en forme	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{Øp V méso}/2^{\text{a}}$ nm	V méso <sup>a</sup> $\text{mL g}^{-1}$	V macro <sup>a</sup> $\text{mL g}^{-1}$	Représentation géométrique[93]
P_egg + Sn	Billes	205	9	0,58	0,01	
P_egg	Billes	206	9	0,59	0	
T_flat	Billes	152	22	0.87	0,1	

### 1.3 Imprégnation du support en lit fluidisé

L'ajout de la phase métallique se fait par imprégnation du support en lit fluidisé. La Figure 27 schématise le procédé. Le support sous forme de billes est tout d'abord introduit dans le réservoir fermé (de 50 à 100 g). Environ 400 mL d'eau sont ajoutés au système permettant ainsi la circulation du fluide opéré par une pompe. L'acidification du support est réalisée par ajout progressif, à l'aide d'un pousse seringue, d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 37 %, Merck) diluée. L'ajout d'HCl est effectué pendant 45 minutes et la circulation du liquide est stoppée au bout de 2 heures. Une fois l'ajout terminé, le liquide est drainé hors du système. L'imprégnation de la phase métallique se déroule de façon identique à l'étape précédente. La solution d'HCl est quant à elle remplacée par un mélange d'une solution d'acide hexachloroplatinique ( $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck) et d'HCl. Après 4 heures de cette étape d'imprégnation de

la phase métallique, le liquide est drainé et le catalyseur récupéré afin d'être séché en étuve à 100 °C pendant 12 heures. Enfin, le catalyseur est calciné sous air à 520 °C pendant 2 heures.

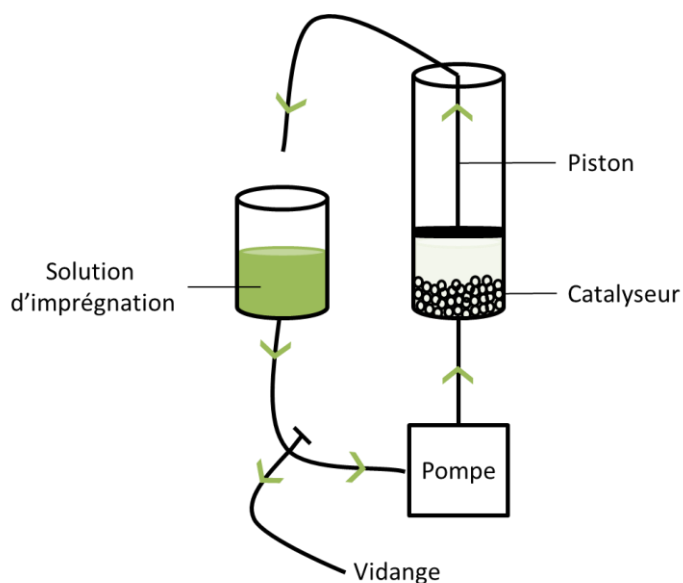


Figure 27. Schéma du lit fluidisé.

## 1.4 Ajout de dopants

Les dopants tels que le calcium et le potassium sont ajoutés après les étapes d'imprégnation de la phase métallique. Leur ajout se fait par imprégnation à sec sur catalyseurs calcinés. Les solides sont d'abord broyés et tamisés à une granulométrie ciblée entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ . La suite de l'imprégnation est effectuée sur robot automatisé de la marque Chemspeed utilisé principalement pour la préparation d'un grand nombre de catalyseurs en parallèle (outils EHD) durant les campagnes de criblages de performances catalytiques. De fait, seulement de petites quantités de catalyseurs (1 à 2 g) peuvent être dopées grâce à cet outil, mais une grande quantité d'imprégnations (huit en parallèles) peut être réalisée en simultané. Les solutions d'imprégnations sont préparées respectivement à partir de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Merck 99%) et de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ , Merck 99%) mis en solution (solutions mères). Le robot d'imprégnation est ensuite manuellement programmé pour prélever et diluer les solutions mères de précurseurs en solutions filles qui seront imprégnées sur les catalyseurs. Le volume de la solution fille est calculé en fonction du volume de rétention en eau (VRE) préalablement déterminé pour chaque solide (en moyenne  $1 \text{ mL g}^{-1}$ ). La concentration des solutions filles est déterminée afin

d'ajuster la teneur en dopant ciblé. L'imprégnation se fait au goutte à goutte sur un catalyseur en agitation. Au terme de l'imprégnation, les catalyseurs sont séchés et calcinés dans les mêmes conditions que pour l'imprégnation de la phase métallique.

## 1.5 Traitement thermique des catalyseurs

Les traitements thermiques sont une étape importante de l'activation du catalyseur. Ils représentent les dernières modifications apportées aux catalyseurs avant leur utilisation. Leur but est tout d'abord de chlorer la surface pour ensuite réduire la phase active. Le catalyseur possède déjà un taux de chlore avoisinant les 1 %<sub>m</sub> provenant du précurseur de platine, l'acide hexachloroplatinique, et de l'acide chlorhydrique. Néanmoins, cet apport de chlore n'est pas contrôlé. C'est pourquoi une étape d'oxychloration, déchloration est nécessaire pour ajuster le taux de Cl afin d'obtenir une valeur cible préalablement déterminée.

### 1.5.1 Protocole des traitements thermiques

Le déroulement des traitements est résumé dans la Figure 28. La calcination renseignée sur ce schéma correspond à celle suivant l'imprégnation du support. L'oxychloration effectuée par l'ajout de dichloropropane est dite sèche, car sans présence d'eau. Dans les conditions du traitement, la molécule chlorée va se décomposer en HCl permettant la chloration du catalyseur. Durant cette étape, le taux de chlore ciblé est difficile à atteindre précisément. C'est pourquoi une étape de déchloration est nécessaire pour ajuster ce taux. Enfin, le catalyseur est réduit permettant ainsi d'activer la phase métallique pour ensuite être stocké sous atmosphère inerte.

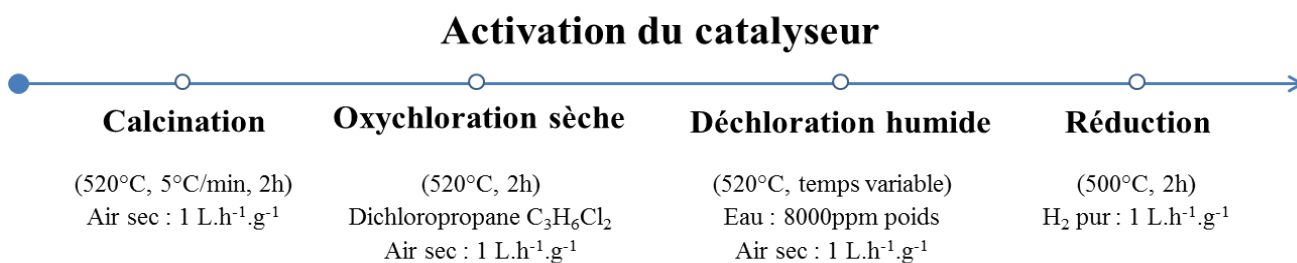


Figure 28. Cycle de traitement thermique.



### 1.5.2 Conditions opératoires des traitements thermiques

Les profils thermiques des différents traitements thermiques sont renseignés en Figure 29 ci-dessous. Dans ces figures sont présentées les températures de traitement ainsi que les rampes de montée en température, les durées des paliers et le type d'atmosphère sous lequel se déroulent les traitements. Après chaque étape, une analyse de fluorescence des rayons X est effectuée pour connaître le taux de chlore sur le catalyseur.

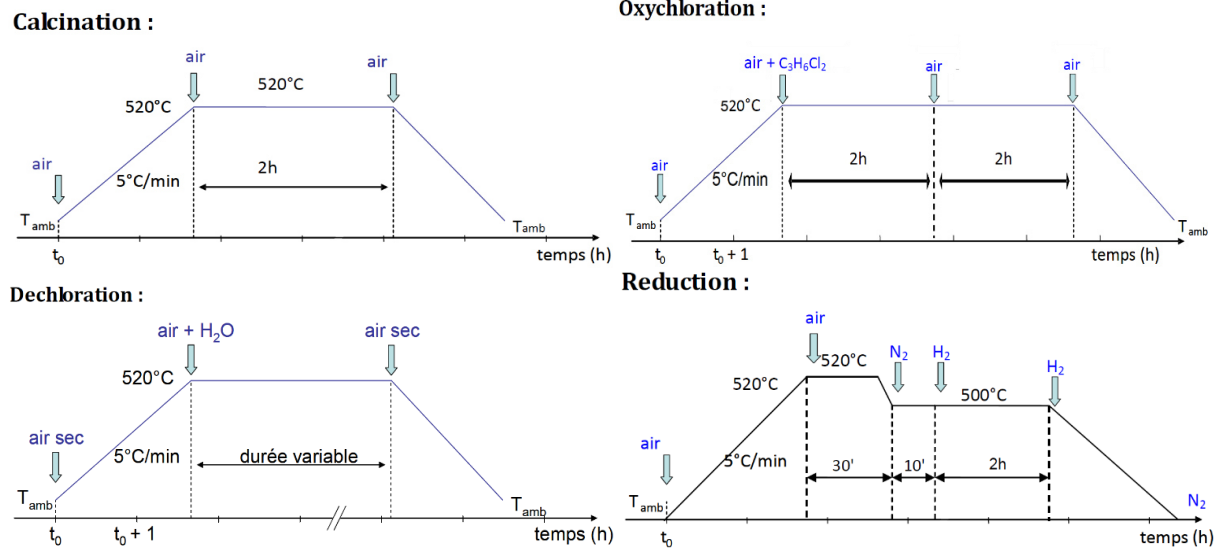


Figure 29. Protocoles standards des différents traitements thermiques.

### 1.5.3 Chargement du réacteur de traitement thermique

Les réacteurs en quartz utilisés pour les traitements thermiques (Figure 30) sont à double fritté permettant ainsi d'avoir un compartiment spécial pour le catalyseur évitant toute contamination. Le bas du réacteur est chargé de carbure de silicium (SiC), l'espace inter fritté est donc chargé du catalyseur à traiter (entre 10 et 120 g). Selon le traitement, le chargement varie légèrement. Dans le cas d'une oxychloration, 20 g de catalyseur tampon sont mis au-dessus du premier fritté. Ce tampon va permettre la décomposition du dichloropropane. Ensuite, de la laine de quartz et 200 g de SiC sont ajoutés par-dessus le tampon. À contrario, lors d'autres traitements, seuls 200 g de SiC sont ajoutés au-dessus du premier fritté. Le SiC a pour but d'homogénéiser le profil thermique au sein du lit catalytique. En effet, selon la masse de catalyseur, la hauteur du lit peut facilement varier de 1 à 10 cm. Sans SiC, il a été

observé via différents thermocouples introduits à trois endroits du lit catalytique (haut, milieu, bas) qu'un gradient de température apparaît pour les chargements de masse importante.

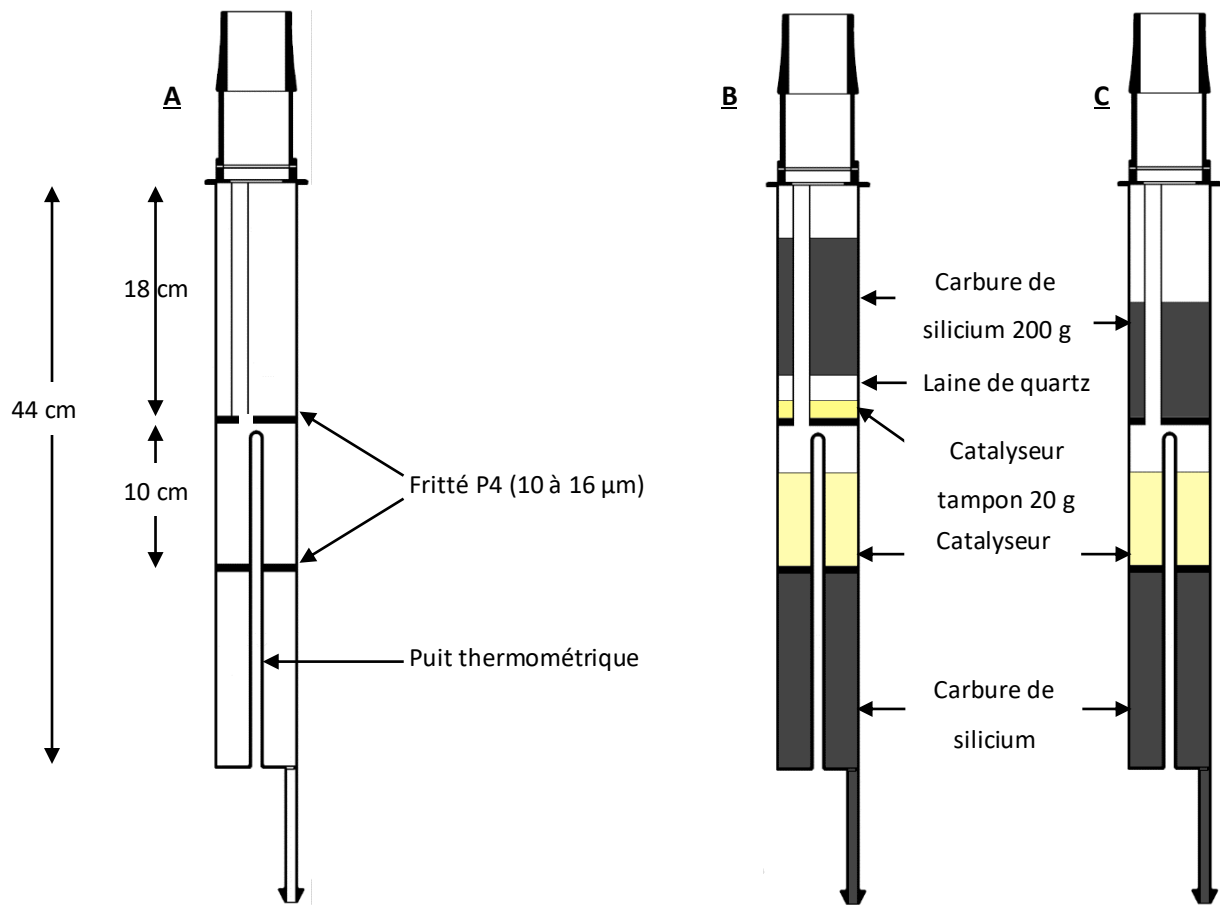


Figure 30. Schéma d'un réacteur en quartz vide (A), chargé pour une oxychloration (B) et pour un traitement thermique (C).

La nomenclature des solides ainsi préparés renseigne chaque phase active, suivie de son pourcentage massique. Par exemple, Sn0.3\_Cl1.1 est un catalyseur supporté sur alumine avec 0,3 %m d'étain et 1,1 %m de chlore.

## 2. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

---

Cette section fait l'énumération des caractérisations effectuées sur les catalyseurs pour contrôler leur bonne préparation. Les résultats des caractérisations de contrôle seront commentés et montrés dans le Chapitre 3.

### 2.1 Cristallographie aux rayons X

La cristallographie aux rayons X (souvent abrégée DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière, en particulier lorsque celle-ci est cristalline. Ici, cette technique est utilisée pour déterminer quel type d'alumine est présente dans les deux différents supports et permet grâce à la formule de Scherrer de calculer la taille moyenne des cristallites de l'échantillon. Les analyses sont réalisées sur un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro équipée d'une anode au cuivre ( $K\alpha = 0.15402$  nm) et un détecteur X'Célérateur.

### 2.2 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) permet, grâce à la transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince, d'obtenir une image de résolution nanométrique à sub nanométrique. Un microscope JEM 2100F JEOL est utilisé pour l'obtention des clichés. Le mode d'acquisition est à champ clair. Cette méthode sélectionne uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Les zones diffractant les électrons apparaîtront sombres à l'image et à l'inverse les zones peu diffractantes (voire vides) apparaîtront claires, d'où le nom champ clair.

### 2.3 Analyses par fluorescence X (FX)

Les teneurs en platine, étain et chlore sont déterminées à l'aide de caractérisations par fluorescence X. Les catalyseurs sont préalablement broyés finement ( $< 100$   $\mu\text{m}$ ) et mis sous forme de disques autoportés. Les analyses sont réalisées sur un appareil Panalytical PW 2404 en utilisant la technique de spectrométrie en analyse dispersive en longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence spectroscopy WDXRF). L'échantillon va être bombardé de rayons X qui vont interagir avec les électrons des couches électroniques proches du noyau atomique (principalement K et L). L'excitation provoquée par les rayons X créera une lacune électronique qui va être comblée par un électron d'une couche supérieure. Cette transition est couplée avec l'émission d'un photon X caractéristique de l'atome

considéré. L'analyse de ces émissions et de leur intensité permet la quantification des éléments présents dans l'échantillon.

## 2.4 Profil de répartition par microsonde de Castaing

Le profil de répartition des éléments imprégnés est analysé par microsonde de Castaing. Dans le cas d'un échantillon sous forme de billes, une analyse par spectrométrie des rayons X est réalisée tous les 50  $\mu\text{m}$  environ suivant le diamètre de la bille. Au préalable, les billes sont recouvertes d'une résine qui est ensuite polie pour obtenir une surface plane le long du diamètre de la bille. Le coefficient R caractérise la répartition des espèces au sein de la bille. Lorsque  $R \approx 1$ , la répartition est considérée comme homogène. Quand  $R < 1$ , la répartition est dite en cuvette (surconcentration en bord de bille). Et lorsque  $R > 1$ , la répartition est de type dôme (surconcentration en cœur de bille). Un exemple de profil de répartition pour le catalyseur Pt0.6\_Sn0.3\_Cl1.29 est donné Figure 31. Une bonne répartition de tous les éléments peut être observée dans ce cas.

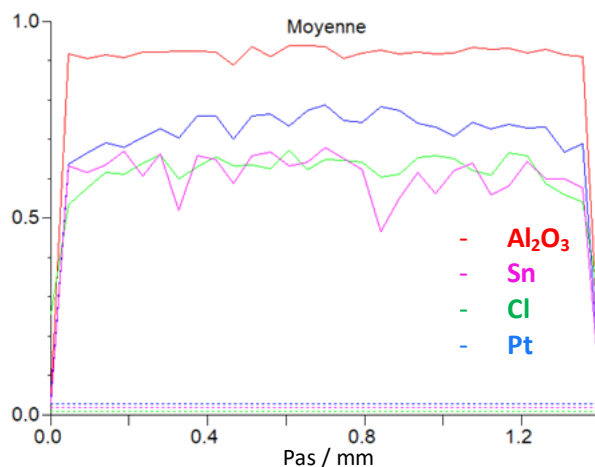


Figure 31. Exemple de répartition de phases actives par microsonde de Castaing.

## 2.5 Mesure de l'aire spécifique

L'aire spécifique des catalyseurs est mesurée par physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K en employant la méthode BET, extension du théorème de Langmuir appliquée à une adsorption multicouche des molécules de gaz. Les analyses sont effectuées sur Asap 2420 de micromeritics.

## 2.6 Mesure de porosité au mercure

Des mesures de la porosité des échantillons sont réalisées au mercure sur l'appareil AutoPore IV. La technique tire parti du phénomène de mouillabilité des solides et plus précisément du caractère non mouillant du mercure liquide. L'application d'une pression est alors requise pour provoquer l'introduction du mercure dans la porosité de l'échantillon. Une relation directe entre pression de Hg appliquée et diamètre des pores existe. Ceci permet, sur une gamme de pression de 0 à 4000 bars, de connaître la porosité de l'échantillon analysé. Des grandeurs telles que le volume poreux, le volume mésoporeux ( $V_{més}$  en mL g<sup>-1</sup>) et macroporeux ( $V_{macro}$  en mL g<sup>-1</sup>) de l'échantillon peuvent être déterminées, ainsi que le diamètre des pores mesurés à la moitié du volume mésoporeux ( $\phi_p V_{més}/2$  en nm).

## 2.7 Caractérisation de la dispersion métallique

La dispersion de la phase métallique est sondée par un titrage dynamique d'H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sur X-sorb GIRA. Cette chimisorption dynamique consiste à envoyer des pulses d'oxygène à volume connu sur un échantillon préalablement réduit. Cette opération (Figure 32) se déroule deux fois avec une température de réduction différente entre les deux étapes. Le premier volume d'oxygène (V1) chimisorbé s'opère après une réduction à forte température (> 500 °C) et donc est influencé par la présence de promoteurs tels que Re ou Sn réduits en plus du Pt. Le second volume (V2) est quant à lui enregistré après une réduction à plus basse température. V2 est toujours inférieur à V1. Ceci provient du fait que, théoriquement, seul le platine s'est réduit à la deuxième température, ce qui permet donc une adsorption sélective de O<sub>2</sub> sur le Pt. Grâce à cela, l'interaction promoteur platine peut être étudiée et la dispersion peut être calculée suivant l'équation 1, avec Disp la dispersion de la phase métallique, M<sub>Pt</sub> la masse molaire du platine, V2 le volume d'oxygène chimisorbé, V<sub>m</sub> le volume à 25 °C et n la stœchiométrie d'adsorption de O<sub>2</sub> sur le platine.

$$Disp (\%) = \frac{M_{Pt} * V_2}{\%mPt * V_m * n} \quad \text{Equation 1}$$

Dans ce cas,  $n = \frac{3}{4}$  selon les équations 2, 3, 4 et 5 de réactions suivantes :

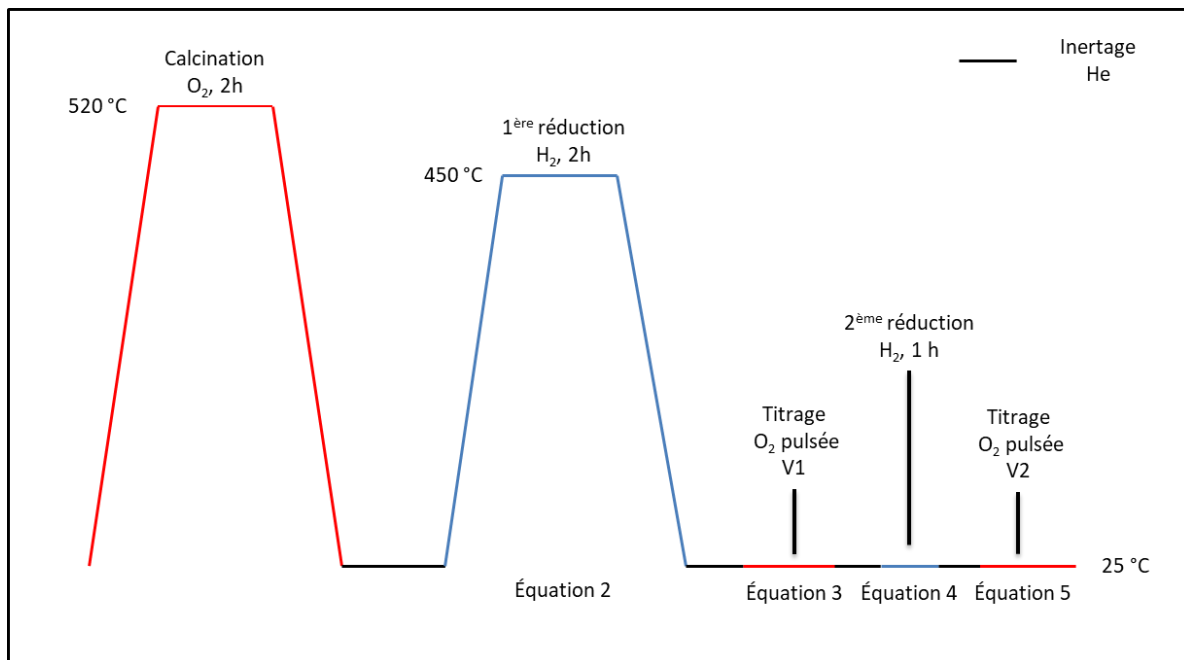
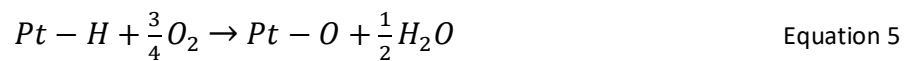
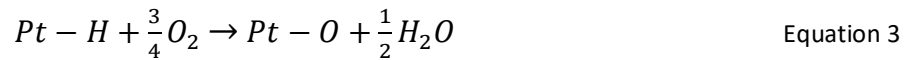


Figure 32. Protocole de la caractérisation du titrage dynamique  $H_2/O_2$ .

Lorsque de l'étain est introduit dans l'échantillon, le calcul de dispersion en devient plus complexe. Comme évoqué dans le chapitre bibliographique, l'étain ne se trouve pas sous forme homogène sur les catalyseurs. Ceci induit un comportement de réduction différent pour chaque espèce différente. Il est alors compliqué d'obtenir une formule juste pouvant calculer la part de l'étain qui se réduit et la part de celui qui ne se réduit pas. L'hypothèse est alors faite que le peu d'étain qui se réduit n'impacte pas significativement la valeur de dispersion du Pt. L'étain n'est alors pas pris en compte dans les calculs par la suite.

## 3. Caractérisation de l'acide du catalyseur

---

### 3.1 TPD – NH<sub>3</sub>

La caractérisation de désorption à température programmée d'ammoniac (TPD NH<sub>3</sub>) est réalisée sur un Autochem II 2920 équipé d'un détecteur TCD et suivi d'un spectromètre de masse Pfeiffer. Les échantillons sont d'abord prétraités à 500 °C sous H<sub>2</sub> pendant 2 heures. Un mélange d'ammoniac (10%) et d'hélium est ensuite mis au contact de l'échantillon à 150 °C. Une rampe de température est appliquée à l'échantillon jusqu'à 600 °C et la quantité de NH<sub>3</sub> désorbée est suivie par analyse TCD. Le profil de désorption obtenu (Figure 33) est arbitrairement déconvolué (Figure 34) en deux contributions distinctes, l'une représentant une acidité faible de 150 °C à 250 °C et l'autre représentant une acidité forte de 250 °C à 400 °C. La troisième contribution au-delà de 400 °C n'est pas prise en compte car provoquée par une dehydroxylation de l'échantillon.

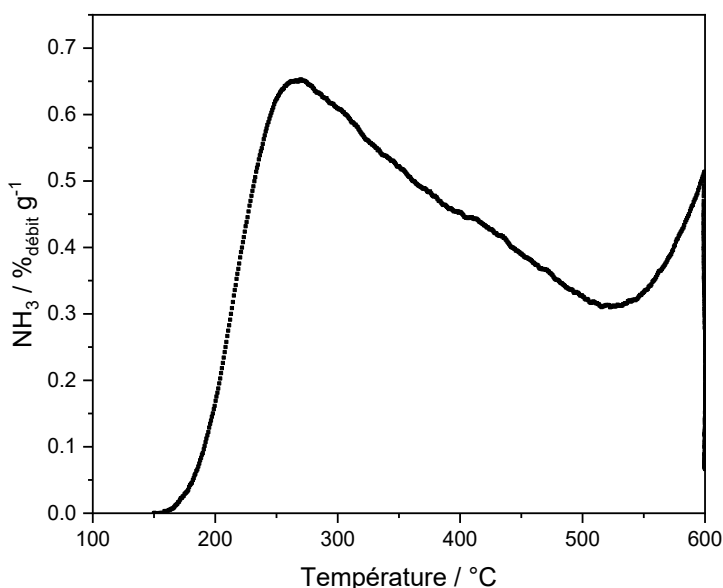


Figure 33. Exemple de profil de désorption obtenu sur catalyseur Pt0.6\_Sn0.3\_Cl0.36.

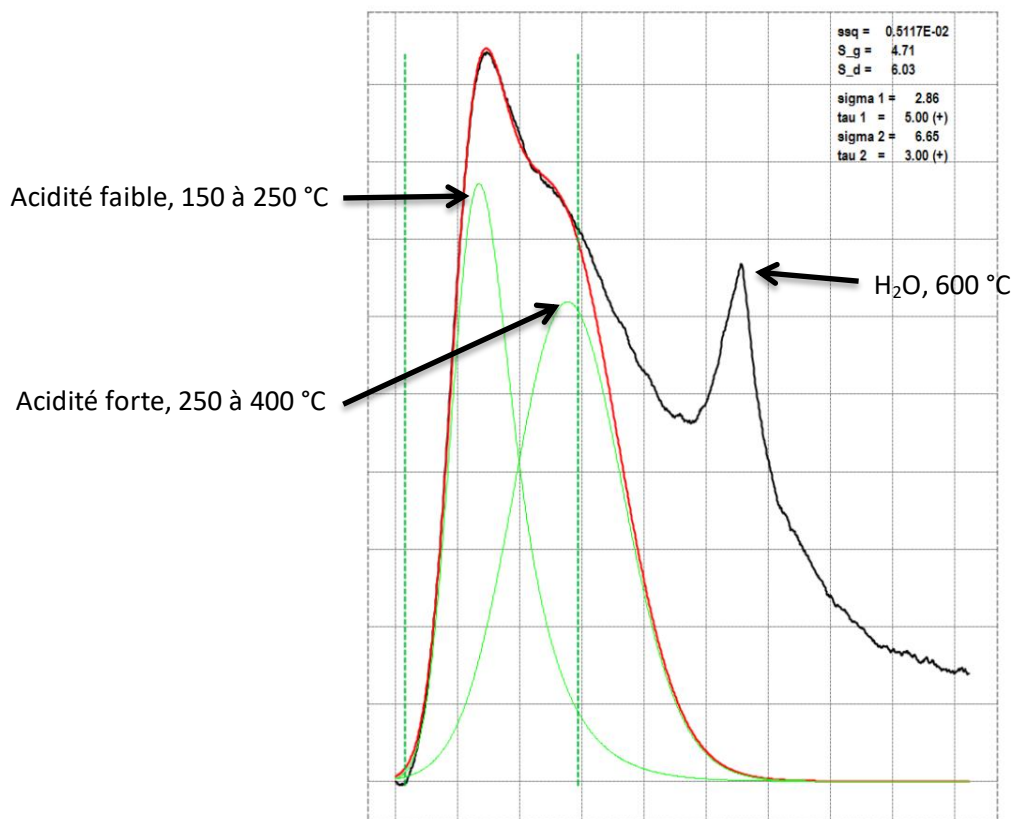


Figure 34. Exemple de déconvolution effectuée sur un échantillon en TPD NH<sub>3</sub>.

### 3.2 FTIR-molécule sonde

Pour les analyses de spectroscopie infrarouge, les échantillons sont broyés puis mis en forme de disques autosupportés d'aire de 2 cm<sup>2</sup>. Ils sont ensuite placés dans une cellule en quartz possédant des fenêtres en KBr (transparent aux infrarouges). Un porte-échantillon amovible permet le déplacement de l'échantillon entre la partie four pour les traitements thermiques et la partie IR de la cellule pour les analyses. La cellule est connectée à une rampe à vide pour les étapes d'activation et de désorption. Les échantillons sont d'abord activés dans la cellule sous vide secondaire à 450 °C pendant 12 heures. L'adsorption de la molécule sonde se fait ensuite à 20 °C pendant 15 minutes, suivie par une évacuation du surplus sous vide. Un premier spectre de contrôle appelé « après contact » est pris pour vérifier la bonne adsorption de la molécule sonde. Ensuite, une analyse est effectuée après chaque température de désorption : à 25, 150, 250, et si besoin 350 et 450 °C. Les différents coefficients d'extinction molaires des molécules sondes déterminés dans la littérature sont utilisés pour quantifier le nombre de sites de Brønsted et/ou de Lewis sur lesquels s'adsorbe la molécule [93]. Dans un premier temps, l'épaisseur de



la pastille,  $l$ , est utilisée selon l'équation 6 s'appuyant sur la masse de la pastille  $m$ , sa surface  $S$  et sa densité,  $d$ . Puis, en se servant de la loi de Beer-Lambert (équation 7) donnant l'absorbance  $A$  en fonction de l'épaisseur de la pastille, de la concentration en molécule sonde  $C_v$  et de son coefficient d'extinctions molaire  $\varepsilon_v$  à un nombre d'onde donné  $\nu$ , le nombre de sites acides de Brønsted et/ou de Lewis,  $SAB$  et/ou  $SAL$ , est alors calculé pour une bande de vibration sélectionnée via l'équation 8. Les molécules sondes couramment utilisées sont la pyridine, la lutidine ou le CO.

$$l = \frac{m}{S \cdot d} \quad \text{Equation 6}$$

$$A = \varepsilon_v \cdot l \cdot C_v \quad \text{Equation 7}$$

$$SAB = \frac{C_v}{d} = \frac{A_v \cdot S}{\varepsilon_v \cdot m} \quad \text{Equation 8}$$

## 4. Tests catalytiques avec molécules modèles

---

### 4.1 Test catalytique en unité en mono-réacteur

L'un des deux équipements pour réaliser l'isomérisation du 33DMB1 est un montage mono-réacteur classiquement utilisé en catalyse. Le schéma de ce montage est décrit Figure 35. Il est constitué d'un réacteur en inox de diamètre de 3,2 cm pour 20 cm de hauteur. Le lit catalytique est situé en bas du tube. Le réacteur est placé dans un four lors du test pour fixer la température de réaction. En amont du réacteur un mélange s'opère entre le gaz vecteur ( $N_2$ ) et les réactifs. Ce mélange passe à travers un four distinct maintenu à 200 °C s'assurant de la bonne vaporisation de la phase liquide. En aval du réacteur se trouve la section analytique de l'unité avec une chromatographie en phase gaz (GC) Agilent technologies 6850 SII munie d'une colonne HP-PONA (longueur 50 m, diamètre interne 0,20 mm, épaisseur du film 0,5  $\mu\text{m}$ ) et d'un détecteur FID permettant l'analyse en ligne de la réaction catalytique.

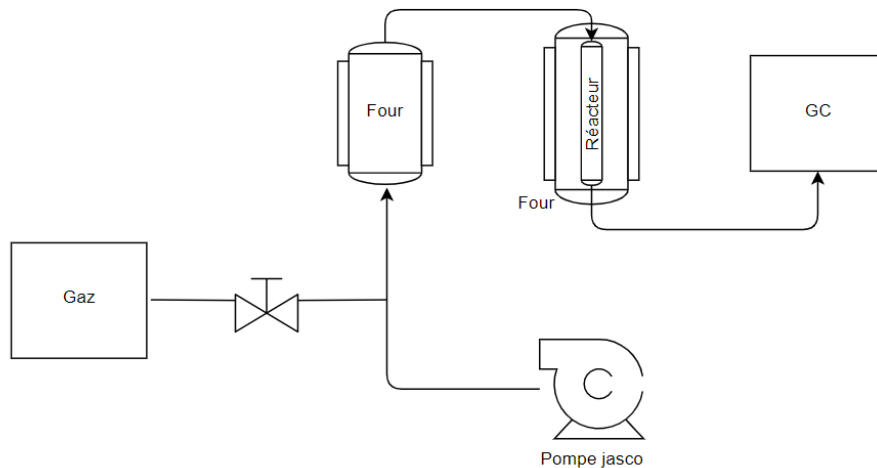


Figure 35. Schéma de l'unité mono réacteur de test catalytique.

Le catalyseur est broyé et tamisé à une granulométrie ciblée entre 200 et 500  $\mu\text{m}$  pour être introduit dans le réacteur. Les tests catalytiques sont réalisés après réduction in situ du catalyseur à 500  $^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures sous  $1 \text{ L g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ . La charge en entrée est introduite par une pompe Jasco et se compose de 3,3-diméthylbut-1-ène (TCI 96 %), dilué dans 50 % d'heptane (Thermo Scientific 99%). Sauf exception, les conditions opératoires sont les suivantes :

- 1 g de catalyseur
- $0,025 \text{ mL min}^{-1}$  de 33DMB1
- $T_{\text{réaction}} = 225 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P = 0,4 \text{ barg}$
- $\text{N}_2 : 30 \text{ mL min}^{-1}$
- $\text{PPH (whsv)} = 1 \text{ g}_{33\text{DMB1}} \text{ g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Lors de la réaction, deux produits sont formés et analysés par la GC (Figure 36): le 2,3-diméthylbut-2-ène et le 2,1-diméthylbut-1-ène. Les autres composés détectés sont des isomères déjà présents dans le 33DMB1 avant réaction. L'heptane, en plus de son rôle de diluant, permet de suivre le bon déroulement du test, car il ne réagit pas sous ces conditions opératoires.

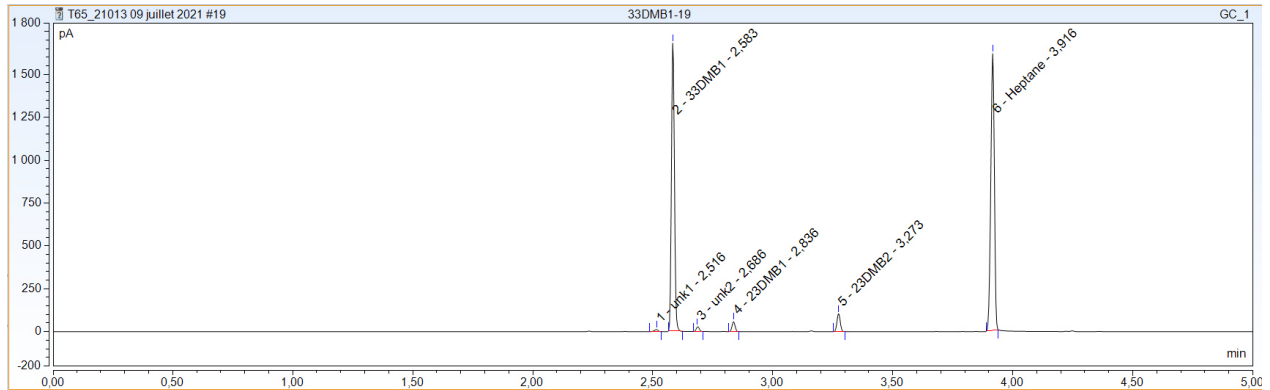


Figure 36. Exemple de chromatographe obtenu sur unité mono réacteur.

L'interprétation des données catalytiques se base sur l'interprétation du chromatographe. La conversion  $X$ , la sélectivité  $S$  et l'activité du catalyseur  $A$  sont calculés suivant les équations 9, 10 et 11.

$$X_{33DMB1}(\%_{mol}) = \frac{F_{33DMB1in} - F_{33DMB1out}}{F_{33DMB1in}} * 100 \quad \text{Equation 9}$$

$$S_j(\%_{mol}) = \frac{F_{jout}}{F_{33DMB1in} - F_{33DMB1out}} * 100 \quad \text{Equation 10}$$

$$A (mol h^{-1} g^{-1}) = \frac{X * F_{33DMB1in}}{m_{catalyseur}} \quad \text{Equation 11}$$

Ici  $F_{33DMB1}$  indique le débit molaire en 33DMB1 ( $mol h^{-1}$ ),  $F_j$  indique le débit molaire des produits (23DMB1 ou 23DMB2) et les mentions *in* et *out* signifient respectivement en entrée et en sortie de réacteur.

## 4.2 Tests catalytiques « molécule modèle » sur unité EHD

### 4.2.1 Fonctionnement de l'unité en expérimentation haut débit (EHD)

L'étude de réactions sur molécule modèle se déroule aussi sur une unité d'expérimentation à haut débit (EHD). Cette unité, nommée « T1504 », développée par Avantium, est située sur la plateforme Axel'One campus. Elle possède huit réacteurs miniatures à lit fixe et en continu disposés en parallèle dans deux blocs chauffants distincts. Le schéma de l'unité est indiqué Figure 37. Cette unité est adaptée pour des réactions de type gaz-solide. Elle contient deux sections d'effluent : une section dédiée aux gaz et une section dédiée aux liquides. Ces deux sections convergent dans la partie réacteur de l'unité pour finir par une section analytique. Cette dernière est équipée d'un appareil GC, 7890B de la marque Agilent Technologies pourvue de trois lignes analytiques distinctes.

L'injection d'hydrocarbures se fait par une pompe Jasco à l'état liquide. Les composés sont alors vaporisés en tête de réacteur pour atteindre le lit catalytique sous forme gazeux. La charge liquide est mélangée en tête de réacteur avec les gaz provenant de la section gaz. Ces gaz ont plusieurs rôles : ils peuvent faire office de réactifs, de traceurs ou de diluants. Par exemple, l'hydrogène est utilisé comme réactif au cours de réaction d'hydrogénation. L'hélium quant à lui est un traceur servant à établir le bilan molaire du test. Enfin, l'azote joue le rôle de diluant.

Le flux gazeux parcourt le réacteur de haut en bas passant au travers du lit catalytique. Les réacteurs sont en quartz avec un diamètre interne de 2 mm (des diamètres de 3 et 4 mm sont aussi utilisables). Le chargement du catalyseur se fait sous forme de poudre (broyé et tamisée entre 250 et 500  $\mu\text{m}$ ) et vise à respecter la zone isotherme mesurée du réacteur. Une contre-pression d'azote est appliquée aux parois externes des réacteurs. Cette contre-pression permet de maintenir un équilibre entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur et permet aussi de diluer les effluents sortant des réacteurs. En aval, une vanne dix voies isole l'effluent d'un seul réacteur à la fois lui permettant d'être analysé par la GC.

La répartition des débits liquide et gazeux se fait grâce à la technologie microfluidique. Trois plaques en Plexiglas gravées au laser sont utilisées permettant une répartition égalitaire en huit des différents flux d'entrées. Cette technologie nécessite l'emploi d'un gaz traceur permettant alors de suivre la bonne répartition des chips et d'effectuer les calculs nécessaires à l'interprétation des données catalytiques obtenues.

Le débit d'entrée étant identique pour tous les réacteurs, la masse de catalyseur chargée est alors le facteur à faire varier pour modifier le temps de contact de chaque réacteur. La température est quant à elle régulée par deux blocs indépendants séparant ainsi la moitié des catalyseurs en deux. La pression en entrée des réacteurs est mesurée et contrôlée contrairement à la pression en aval qui est seulement mesurée et qui est déduite de la perte de charge des réacteurs. La régulation de la pression en entrée des réacteurs s'effectue à l'aide d'une membrane en téflon au contact des flux de sortie de chaque réacteur. Sur cette membrane est appliquée une contre-pression d'azote régulée par un système de résistance chauffante. La puissance de chauffe est régulée de manière indépendante pour chaque réacteur afin de réguler au cas par cas la pression dans les réacteurs.

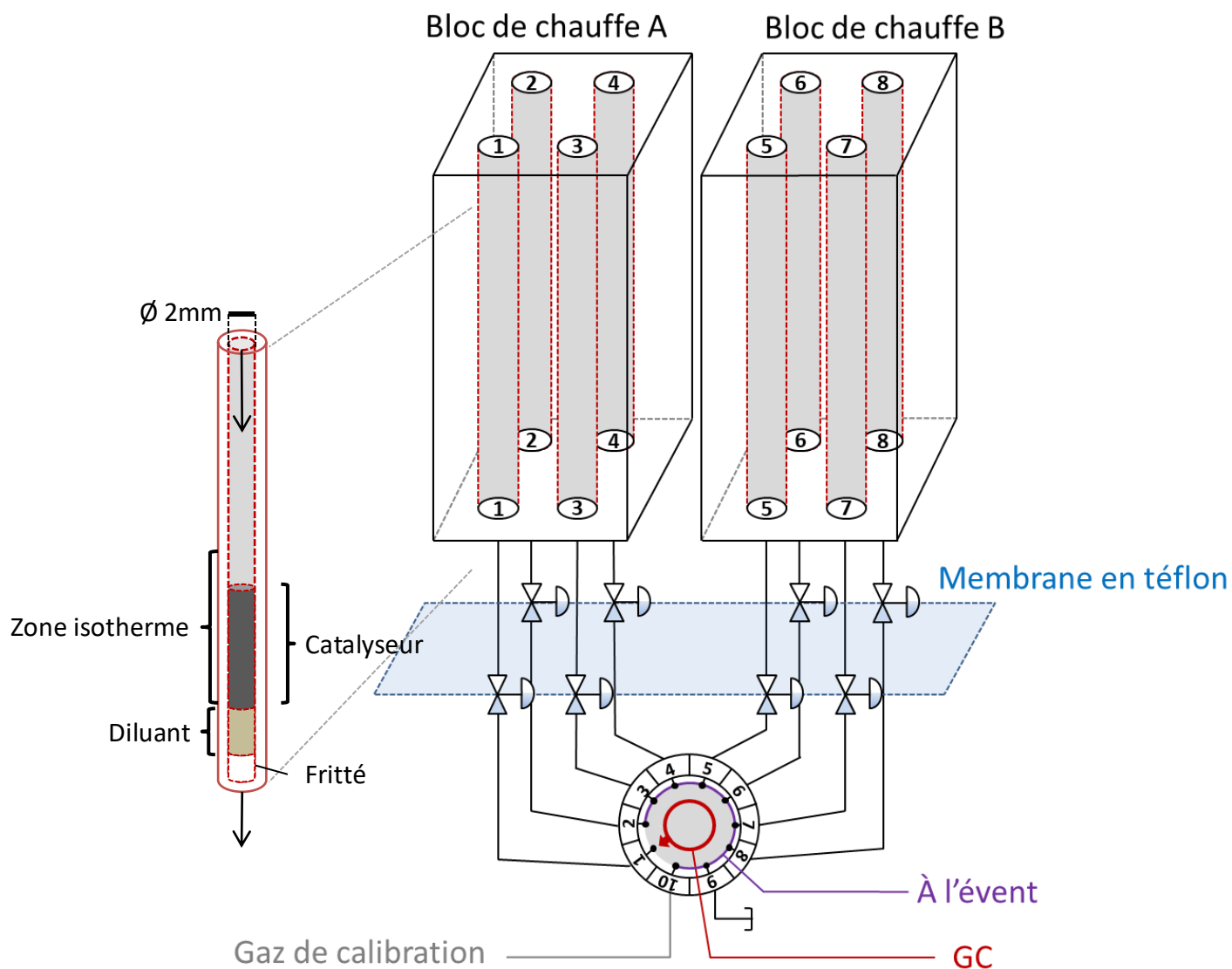


Figure 37. Schéma de la section réactionnelle de l'unité EHD et description du chargement d'un réacteur.

L'étude de limite diffusionnelle et du choix préférentiel de mise en forme des catalyseurs a été effectuée par O. Said-Aizpuru [177] lors de sa thèse réalisée majoritairement sur l'unité. Le catalyseur est placé sur 2 cm de diluant (dans ce cas des billes de Zirblast) permettant de l'élever au niveau de la zone isotherme du réacteur. Cette zone s'étend à 9 cm à 250 °C et 7 cm à 500°C.

## 4.2.2 Développement de l'isomérisation du 33DMB1 sur EHD

### 4.2.2.1 Balayage de gammes de conversion

Les tests permettant le développement de la réaction molécule modèle sur EHD ont été réalisés d'abord à l'aide de deux catalyseurs (Sn0.3\_Cl1.47 et Sn0.3\_Cl0.22 tout deux supportés sur P\_egg) qui avaient été auparavant testés en unité monoréacteur. Ces solides ont été sélectionnés car ayant des performances catalytiques déjà connues. Leurs deux teneurs en chlore très différentes procurent une plage de performances catalytiques variée.

Dans un premier temps, une recherche de conditions opératoires globales a été effectuée dans l'objectif d'obtenir une gamme de conversion la plus grande possible, idéalement de 10 à 90%. Pour ce premier test, certaines conditions ont été préalablement fixées :

- Une température de réaction fixée à 250 °C (température intermédiaire comparée aux données de la littérature) [164].
- Une pression de réaction constante à 10 bars, pour se rapprocher au plus des conditions de pression du reformage catalytique (l'unité ne peut pas déployer de pression inférieure à 3 bars).
- Une dilution du 33DMB1 à 10 % dans l'heptane et un ratio de débit N<sub>2</sub>/HC égal à 1. Ce choix est motivé par les limitations matérielles de l'EHD, car N<sub>2</sub> étant le gaz servant de diluant et de vecteur et HC étant le débit des hydrocarbures (heptane + 33DMB1).

D'autres facteurs ont quant à eux été modulés pour faire varier la PPH (h<sup>-1</sup>) de chaque réacteur ; Le PPH étant le rapport du débit massique de 33DMB1 (D<sub>m</sub>) par rapport à la masse de catalyseur (équation 12).

$$PPH (h^{-1}) = \frac{D_m}{m_{catalyseur}} \quad \text{Équation 12}$$

Parmi ces facteurs se trouvent la masse des catalyseurs, l'unité étant doté de 8 réacteurs en parallèle, il est alors possible d'utiliser plusieurs réacteurs avec un seul catalyseurs mais en faisant varier la masse à chaque fois. L'exemple de ce chargement se trouve Figure 38, avec des masses de 50, 100, 150 et 200 mg.

Le débit a aussi été modifié au cours du test apportant un changement de PPH supplémentaire, le profil de débit, Figure 39, indique chaque changement de débit en fonction du TOS (Time on stream : temps sous charge). Une gamme de débit allant de 5 à 14 g h<sup>-1</sup> de charge a été utilisée. Au préalable, les catalyseurs sont réduits *in situ* 2 heures sous H<sub>2</sub> à 500 °C afin d'obtenir une répétabilité sur l'ensemble des tests (d'acidité ou non).

<b>Réacteur 1</b> Sn0.3_Cl0.22 50 mg ■	<b>Réacteur 2</b> Sn0.3_Cl0.22 100 mg ●	<b>Réacteur 5</b> Sn0.3_Cl1.47 50 mg ■	<b>Réacteur 6</b> Sn0.3_Cl1.47 100 mg ●
<b>Réacteur 3</b> Sn0.3_Cl0.22 150 mg ▲	<b>Réacteur 4</b> Sn0.3_Cl0.22 200 mg ▼	<b>Réacteur 7</b> Sn0.3_Cl1.47 150 mg ▲	<b>Réacteur 8</b> Sn0.3_Cl1.47 200 mg ▼

Figure 38. Exemple de chargement de l'unité EHD, Carré 50 mg, Rond 100 mg, Triangle haut 150 mg et Triangle bas 200 mg.

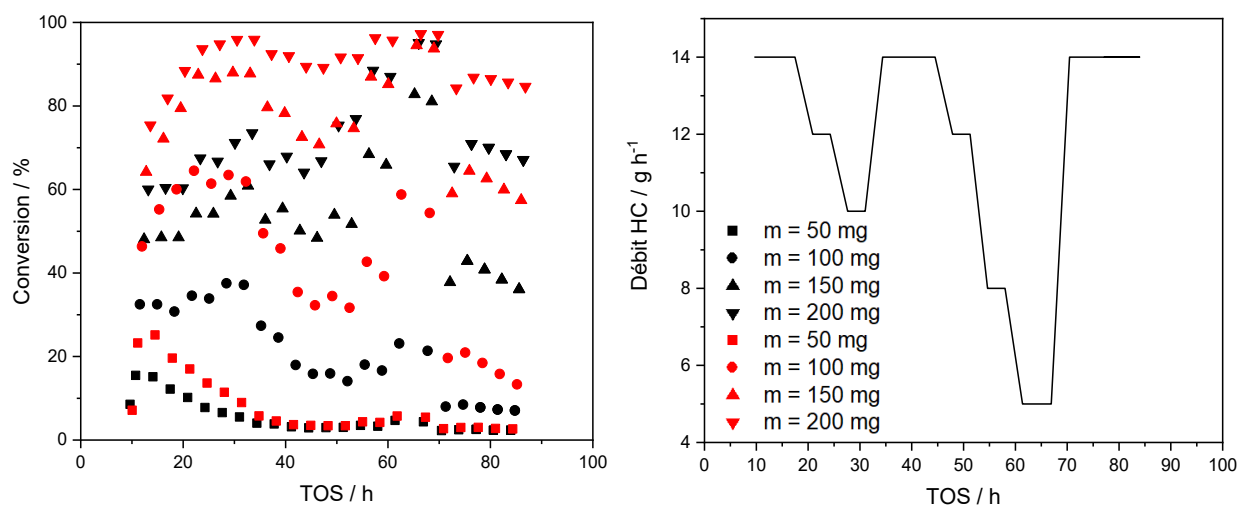


Figure 39. Conversion du 33DMB1 (gauche) et débit en hydrocarbure (HC) (droite) en fonction du temps sous charge (TOS). Sn0.3\_Cl0.22 en noir et Sn0.3Cl1.47 en rouge. Masses indiquées dans la légende de la figure.

Les résultats montrés Figure 39 indiquent qu'une large gamme de conversion peut être obtenue en faisant varier le PPH de 0,3 à 3,5 h<sup>-1</sup>. Tous les changements sont dans la gamme de fonctionnements



normaux de l'EHD et donc, à priori, **la réaction peut être considérée comme conforme aux prérequis techniques de l'unité.**

Malgré tout, un phénomène important se passe en début de test lorsque certains catalyseurs sont évalués à iso conditions opératoires. En effet, la conversion semble augmenter en début de test. Ce phénomène est clairement observé pour le solide Sn0.3\_Cl1.47 à 150 et 200 mg (► et ▼ avec des PPH respectifs de 0,9 et 1,2 h<sup>-1</sup>). Ce phénomène n'est pas abordé à présent, mais aura toute son importance dans les sections suivantes.

#### 4.2.2.2 Impact de la température de réaction

Le deuxième test préliminaire a eu pour objectif d'étudier l'impact de la température de réaction sur les performances catalytiques du test. Ainsi, et contrairement au test précédent, le débit a été fixé à 10 g h<sup>-1</sup> pour obtenir des valeurs de conversion intermédiaires. Pour ce test, la même paire de catalyseurs a été utilisée en faisant varier quatre fois leur masse (valeur de masse pouvant se retrouver dans la Figure 40). Cette fois-ci, les valeurs basses et hautes de masse ont été réduites, car leur performance respective proche de 0 et 100% risque d'être amplifiée avec les variations de température. L'objectif est simple : étudier l'impact de la température sur la conversion et la sélectivité.

#### 4.2.2.3 Conversion du 33DMB1

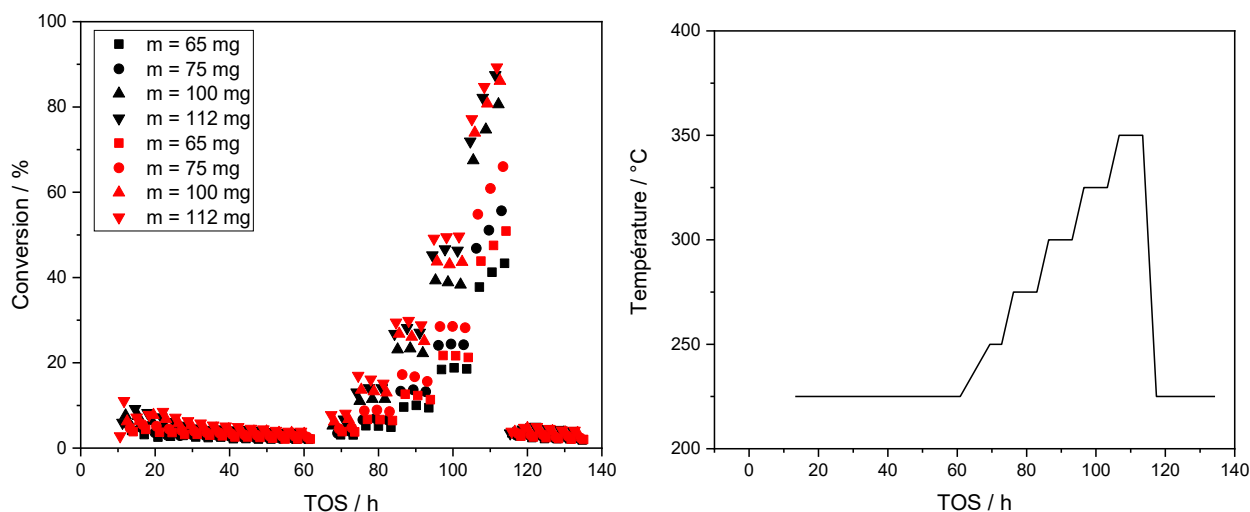


Figure 40. Conversion du 33DMB1 (gauche) et rampe de température (droite) en fonction du TOS. Sn0.3\_Cl0.22 en noir et Sn0.3Cl1.47 en rouge. Carré 65 mg, Rond 75 mg, Triangle haut 100 mg et Triangle bas 112 mg.

Le test s'est déroulé ainsi : une longue section à 225 °C a été effectuée en début de test puis une montée graduelle en température a été exécutée. Il est observé que logiquement la conversion est fortement impactée par la température de réaction (Figure 40). De plus, les différences entre catalyseurs sont aussi plus marquées à haute température et l'activation des solides apparaît comme plus importante (environ 20% de gain en 2 heures).

En outre, la première section du test subit une désactivation qui n'est pas négligeable. Certains catalyseurs perdent alors presque 10 % de conversion. Cette désactivation rend alors difficile la comparaison des conversions et des sélectivités entre chaque palier de température. Néanmoins, des taux de conversion proches de 90 % sont atteints à haute température pour des valeurs de PPH de 1,5 h<sup>-1</sup> malgré la perte initiale de conversion.

#### 4.2.2.4 Sélectivité

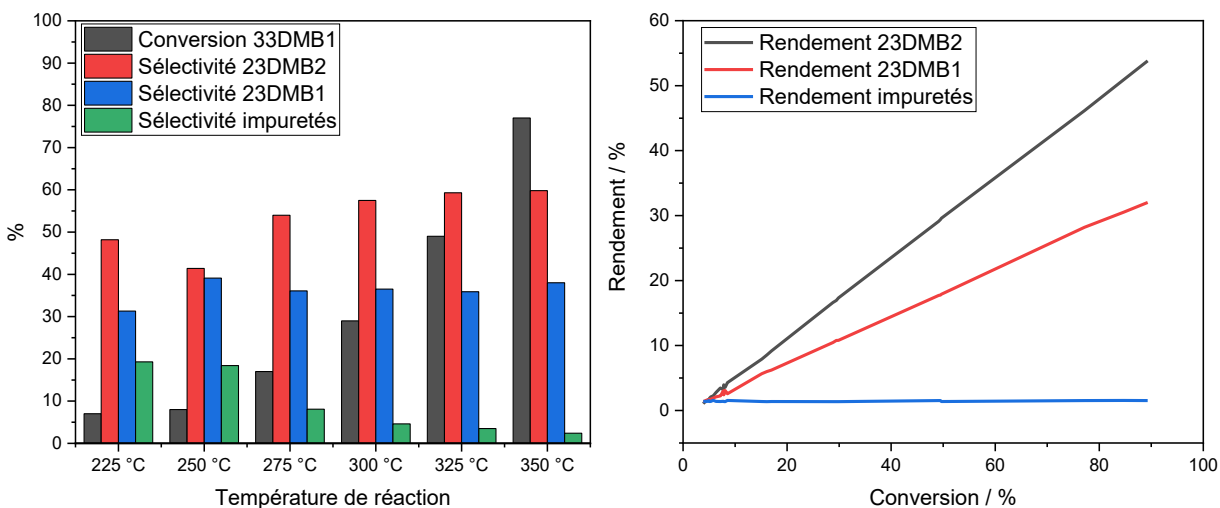


Figure 41. Gauche : Conversion en 33DMB1, Sélectivité en 23DMB1, 23DMB2 et impuretés en fonction de la température de réaction. Droite : Rendement en 23DMB1, 23DMB2 et inconnue en fonction de la conversion en 33DMB1.

En se penchant un peu plus sur les sélectivités d'un catalyseur pris pour exemple, tel que le Sn0.3\_Cl1.47 qui a une valeur de PPH de 1,6 h<sup>-1</sup>, il est observé, Figure 41, une contribution importante des composés appelés « impuretés » à la sélectivité globale du catalyseur. Cette famille de composés s'ajoute aux deux isomères principaux se formant durant la réaction d'isomérisation, le 2,3-diméthylbut-1-ène (23DM1) et

le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2) (cf. chapitre bibliographique). Cet agrégat de composés comprend divers méthylpentènes (majoritairement du 2-méthyl-2-pentène mais pas tous identifiés).

En regardant le rendement de ces composés (rendement = conversion \* sélectivité) , Figure 41, il est observé une augmentation des rendements en 23DMB1 et 23DMB2 en fonction de la conversion (leur pente étant alors leur sélectivité). Or, les composés « impuretés » possèdent un rendement non nul, mais constant sur toute la gamme de conversion. Ceci indique alors que ces composés ne sont pas formés pendant la réaction, mais sont des impuretés de la charge. Ceci permet d'avoir une évolution des sélectivités corrigées des deux isomères formés, Figure 44. Cela permet aussi d'affirmer que **la formation de produits annexes n'est pas observée ni pour un changement de température ni d'ailleurs pour un changement de PPH ou de catalyseurs**. Certains auteurs observent pourtant une plus grande proportion de ce genre de composés à plus haute température [145,178]. Deux explications peuvent être avancées ici. Soit les catalyseurs ne sont pas assez acides pour former des composés de type méthylpentène, soit la désactivation cache complètement cette formation à cause des longs temps de test.

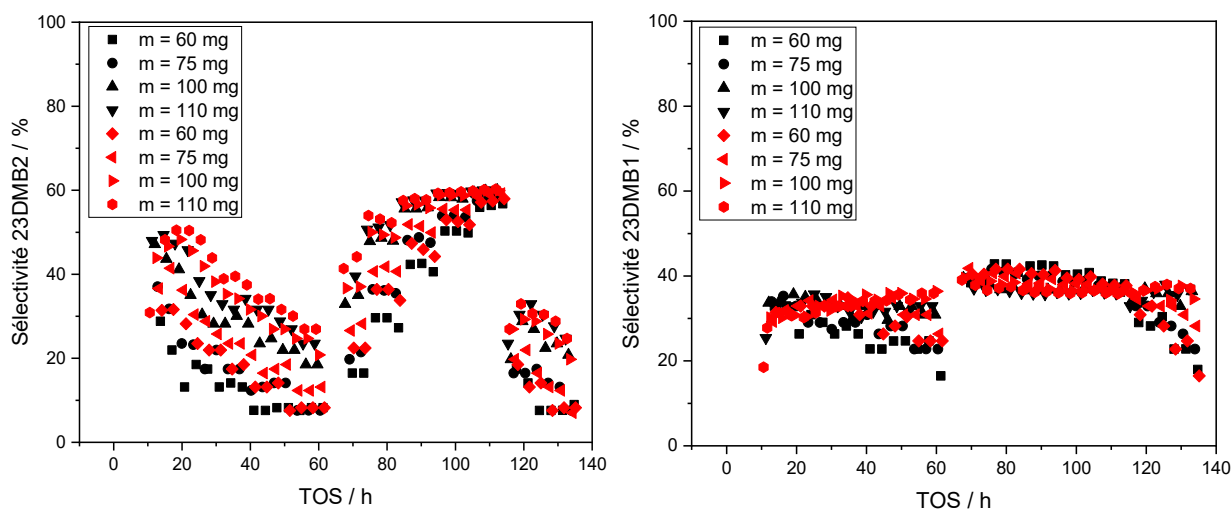


Figure 42. Sélectivité\* en 23DMB2 à gauche et en 23DMB1 à droite en fonction du TOS. Sn0.3\_CiO.22 en noir et Sn0.3Cl1.47 en rouge. Masses indiquées dans la légende de la figure. \*Les sélectivités ne sont pas corrigées ici, expliquant pourquoi le cumul des sélectivités n'est pas proche de 100%.

La Figure 42 indique une rapide perte de sélectivité du 23DMB2 en fonction du TOS à iso conditions sur l'ensemble des solides. Ceci montre l'impact important de la désactivation des catalyseurs. La sélectivité en 23DMB1 est, au contraire, stable au cours du test. **Le ratio 23DMB2/23DMB1 est alors dépendant en grande partie du 23DMB2**. Cette observation est en contradiction avec l'observation de la thèse de S.

Carré [178] qui stipule que le ratio reste inchangé en fonction du TOS. Ceci peut être expliqué par les différentes temporalités des tests. Dans le travail de thèse cité précédemment, les tests s’achèvent au bout de 60 minutes sous charge alors que les tests en EHD peuvent dépasser les 100 heures sous charge. Néanmoins, ce résultat est évocateur d’une potentielle modification des performances catalytiques de cette réaction sur le long terme. En outre, la perte de sélectivité d’un seul isomère des produits implique potentiellement la présence de deux types de sites actifs. Cette hypothèse est peu probable en se basant sur le mécanisme avancé par Guisnet et Pinard [145] dans leur review bibliographique (Figure 43). En effet, la sélectivité s’opère en fin de réaction lorsque la création d’un carbocation intermédiaire et l’isomérisation squelettale a déjà pris place. Alors, le phénomène le plus probable est une **diminution des réactions d’isomérisation de double liaison (23DMB1 → 23DMB2) qui peuvent prendre place après formation d’un isomère**. Il est envisagé que le dépôt de coke provoque la diminution du nombre (et donc de la densité) de sites actifs. De ce fait, les isomères formés ont une probabilité réduite de réagir à nouveau sur un site acide se trouvant à proximité. À noter que les sites actifs mentionnés ici peuvent être de nature acide ou basique. En effet, Handa *et al.* [171] utilisent la molécule de 23DMB1 dans une réaction molécule modèle basique afin de réaliser leur isomérisation en 23DMB2.

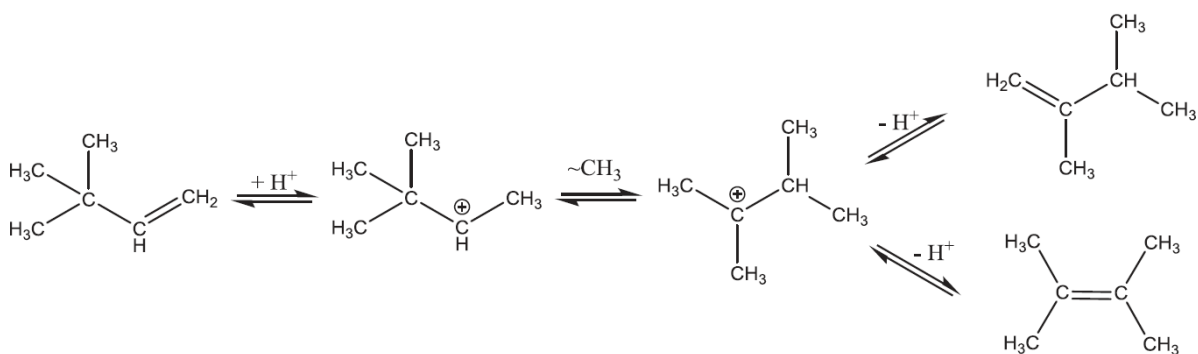


Figure 43. Mécanisme réactionnel partiel de l’isomérisation du 33DMB1 en 23DMB2 et 23DMB1.

Au vu des valeurs de sélectivités corrigées (Figure 44), il est conclu que les ratios 23DMB2/23DMB1 fluctuent peu en fonction de la température et hors désactivation (Tableau 13), ce qui est aussi en contradiction avec la littérature où y sont renseignés des ratios plus importants (> 2) et impactés largement par la température. Cette différence est expliquée par la désactivation importante subie par le catalyseur qui viendrait alors inhiber les sites catalytiques les plus actifs, diminuant l’activité globale du catalyseur et, comme mentionné précédemment, la conversion du 23DMB1 en 23DMB2.

Tableau 13. Rapport 23DMB2/23DMB1 en fonction de la température de réaction.

Température de réaction °C	Ratio		
	Ratio 23DMB2/23DMB1 Expérimental	Ratio 23DMB2/23DMB1 Thèse S. Carre[178]	Ratio 23DMB2/23DMB1 Irvin <i>et. al.</i> [164] Guisnet [179]
150	/	2,1	2,1
200	/	3,4	/
225 (initial)	1,7	/	/
250	1,1	2,6	2,6
275	1,5	/	/
300	1,6	2,8	/
325	1,7	/	/
350	1,6	3,2	/

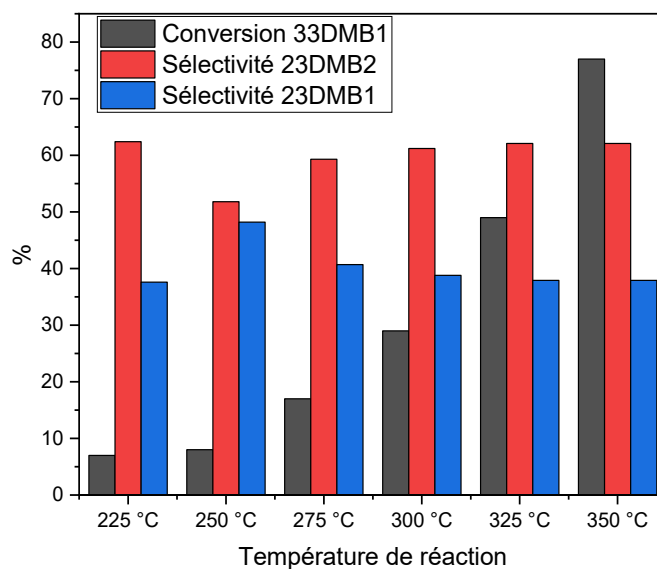


Figure 44. Sélectivité corrigée des isomères 23DMB1 et 23DMB2 et conversion en 33DMB1.

#### 4.2.2.5 Activation sous charge du catalyseur

Comme mentionné dans la section précédente, un phénomène particulier a été observé lors des tests préliminaires de l'isomérisation du 33DMB1. Une activation de plusieurs points d'activation a été observée pour certains catalyseurs. L'objectif de cette section est alors d'essayer de comprendre ce phénomène et de le rationaliser, voire de le supprimer. C'est pourquoi le premier test mis en place a pour objectif de visualiser entièrement ce phénomène.

Avant tout, des conditions opératoires doivent être fixées pour permettre d'éliminer le maximum de facteurs changeant. Comme il a été observé précédemment que la température impactait « positivement » l'activation, elle a donc été fixée à une valeur relativement faible de 225 °C. La quantité de solide a aussi son importance et donc une masse faible de 40 mg à 60 mg de solide est utilisée pour réduire au minimum le temps d'activation.

#### 4.2.2.6 Observation de l'activation

Le test suivant est réalisé pour observer le phénomène et pour s'assurer que l'activation n'est pas due à une impureté dans les lignes individuelles de l'EHD. Un seul catalyseur est chargé (Sn0.3\_Cl1.1) dans les huit réacteurs, la Figure 8 ci-dessous montre les résultats obtenus.

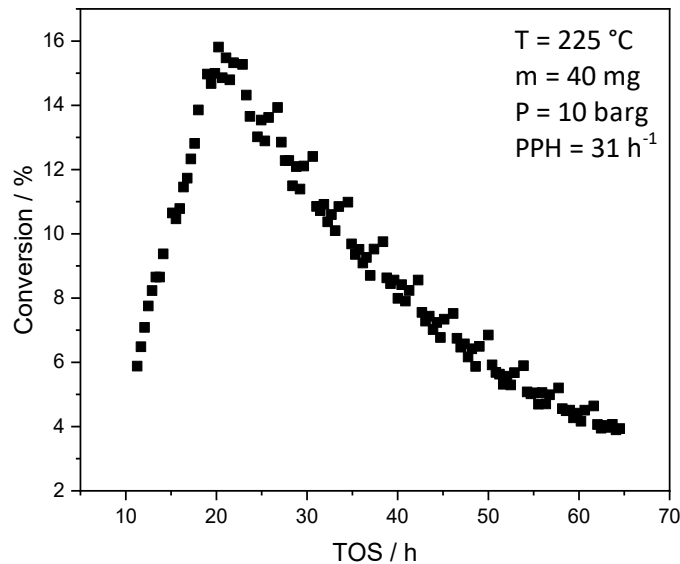


Figure 45. Conversion de Sn0.3Cl1.1 dans les huit réacteurs de l'EHD en fonction du TOS.

Ce résultat est sans équivoque. Même si ce test permet de tester l'erreur présente entre chaque réacteur (moins de 5% d'erreur entre chaque réacteur), le phénomène d'activation sous charge est plus

qu'évident au regard des résultats. Pendant la première partie du test, le catalyseur convertit de plus en plus le 33DMB1. En deuxième partie, et après avoir atteint un certain seuil (dans l'exemple après 10 heures de test), le catalyseur se désactive progressivement selon un comportement qui aurait pu être attendu dès le début de test. De plus, l'envergure du gain d'activité est plus que significative avec un gain de 10 % en conversion. Notons que ce phénomène d'activation n'a pas été reporté dans la littérature et que la cause de celui-ci est inconnue.

Le phénomène d'activation apparaît comme sensible à la température : quand la température de réaction augmente, l'activation est plus intense. Ensuite, l'activation du catalyseur semble liée au taux de conversion auquel il se situe, une plus forte activation apparaît pour les catalyseurs à plus haute conversion (que ce soit via une hausse de température, une diminution du PPH ou des performances catalytiques intrinsèques). Enfin, le temps d'activation (défini par le temps mis pour atteindre la crête d'activation) est dépendant de la masse de catalyseur chargé. Plus il y a de masse et plus le temps d'activation est long. Cela indique que l'activation est probablement due à une modification de la surface du catalyseur. Le réacteur pouvant être assimilé à un réacteur de type piston, cette modification se fait progressivement par un front descendant le lit du catalyseur. Ceci s'applique aussi pour la désactivation qui peut être repérée visuellement avec une coloration brune en haut du réacteur uniquement (photo fournie en annexe 2-2).

**Pour récapituler, deux problématiques importantes sont relevées :**

- **Une désactivation importante pour les temps de test employés (cf section 4.2.2.6)**
- **Une activation du catalyseur sous charge**

La désactivation ne peut être que subie dans ce cas et devra faire partie inhérente du test bien qu'une réduction de temps de test au total permettra de minimiser cet impact. En revanche, l'activation est un phénomène inconnu pour cette réaction.

La campagne expérimentale déployée pour essayer d'inhiber cette activation est renseignée dans l'annexe 3-2. Malgré un nombre conséquent de parades déployées, **l'activation n'a pas pu être évitée**. Il est alors nécessaire, pour exploiter au mieux ce test, de trouver un descripteur d'activité fidèle à la réalité catalytique se déroulant sur les catalyseurs.

#### 4.2.2.7 Descripteur de l'activité

Pour trouver un descripteur adéquat, il faut alors poser les bases des limitations qui sont subies au cours du test. Il est impératif de fixer des conditions catalytiques similaires entre chaque test et pour chaque catalyseur. Le descripteur doit alors être choisi par le biais d'une interprétation mathématique des performances catalytiques des catalyseurs. Néanmoins, ces limitations suivantes apparaissent :

- L'activation ne prend pas le même temps pour chaque catalyseur.
- Un point de bascule entre désactivation et activation s'opère après un certain temps à s'activer

De fait, une activité fixée à un temps  $t$  ne peut pas être choisie comme point de repère pour l'activité. En effet, le risque de sous-estimer ou surestimer les performances d'un solide est trop élevé. L'activation étant différente pour chaque solide, le biais induit serait trop important. De plus, plus le temps sélectionné comme point de référence est espacé du début du test et plus l'équilibre activation/désactivation sera déplacé vers une sous-estimation des performances du catalyseur.

Les points initiaux ne peuvent pas être utilisés non plus, car c'est au début de test que l'activation prend place et des différences significatives peuvent alors être observées entre le réacteur 1 et le réacteur 8 indépendamment du catalyseur testé.

Le descripteur d'acidité utilisé est alors l'activité maximale obtenue par les catalyseurs. Les limitations de ce descripteur sont bien sûr connues. Cette valeur est dépendante des conditions expérimentales et du catalyseur analysé pouvant faire varier amplitude, durée ou maxima d'activation. Néanmoins, certaines conditions préalablement établies permettent de pouvoir utiliser cette valeur avec un peu plus de sûreté. Premièrement, **le temps d'activation est réduit le plus possible en faisant diminuer la masse du solide et la température de réaction permettant ainsi d'obtenir des pics d'activité proches.** Deuxièmement, **les performances catalytiques sont gardées dans une gamme de conversion faible (> 20 %) afin de minimiser l'amplitude de l'activation.** Troisièmement, les analyses GC sont raccourcies au maximum dans le but d'obtenir de façon précise le pic d'activité de chaque catalyseur.

Néanmoins, cette analyse ne pourra alors pas avoir d'effet de quantification absolue. L'établissement d'un modèle cinétique est rendu compliqué par la non-compréhension de la phase d'activation. Même si un nombre de sites acides a été mesuré par caractérisation d'acidité, il est impossible de savoir en l'état si l'activation est causée par une augmentation du nombre de sites ou par une cinétique de réaction améliorée par un facteur externe.



Cependant, dans une tentative de rationalisation de ce moyen d'analyser ces solides, une validation de la comparaison des activités maximales est réalisée en mettant en parallèle ces données avec les données obtenues en unité mono réacteur où l'activation n'est pas observée.

#### 4.2.2.8 Validation avec unité mono réacteur

L'unité mono réacteur permet de s'affranchir des quelques limitations apportées par l'unité EHD, et donc de valider les hypothèses émises à ce sujet. Les tests sur cette unité sont renseignés dans l'annexe 3-5. Dans ce sous-chapitre, seules les conclusions des tests vont être présentées.

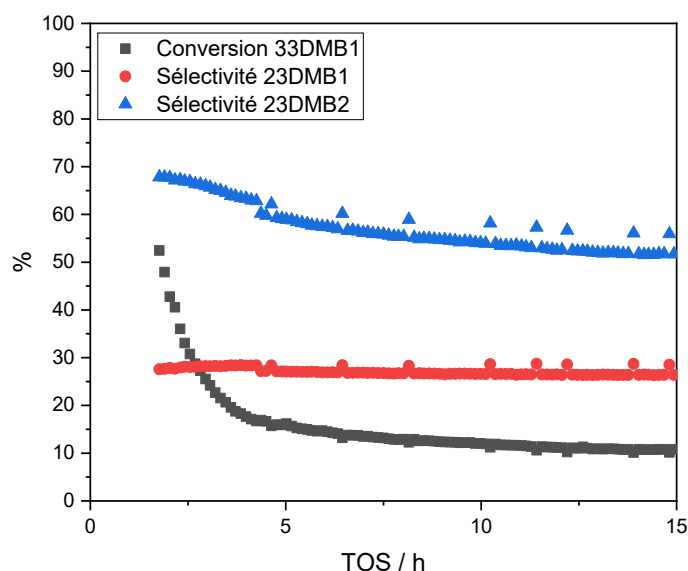


Figure 46. Exemple de conversion en 33DMB1 et sélectivité en 23DM2 et 23DMB1 du catalyseur Pt<sub>0,6</sub>Cl<sub>1,29</sub> en unité mono réacteur.

Comme il peut être constaté dans la Figure 46, le comportement catalytique des catalyseurs en monoréacteur est plus classique que sur l'unité EHD. De ce fait, il est possible de comparer les tendances obtenues entre activités sur certains catalyseurs en monoréacteur et en EHD. La Figure 47 compare l'activité initiale de six catalyseurs sur unité mono réacteur et l'activité maximale sur unité EHD (Tableau 14). **Il est constaté que la tendance d'activité des catalyseurs est similaire entre unité mono réacteur et unité EHD malgré l'activation des catalyseurs subis dans ce contexte.** Néanmoins, les activités des catalyseurs semblent plus importantes sur unité monoréacteur que sur unité EHD en dépit d'une normalisation des résultats en fonction de la masse et de la surface spécifique des catalyseurs. Cela provient possiblement des conditions opératoires différentes entre les deux unités, mais aussi probablement du phénomène d'activation sur l'unité EHD qui, inexorablement, sous-estime les

performances des catalyseurs. **Ces tendances similaires entre les unités permettent malgré tout de s'assurer d'une bonne cohérence générale des résultats obtenus par la suite sur unité EHD.** Une quantification stricte ne pourra pas être déployée (comparaison de TOF avec la littérature), mais une comparaison entre les résultats obtenus sur l'unité pourra tout à fait être réalisée. **La valeur d'activité maximal peut alors être considérée comme un bon descripteur d'acidité dans ce cas.**

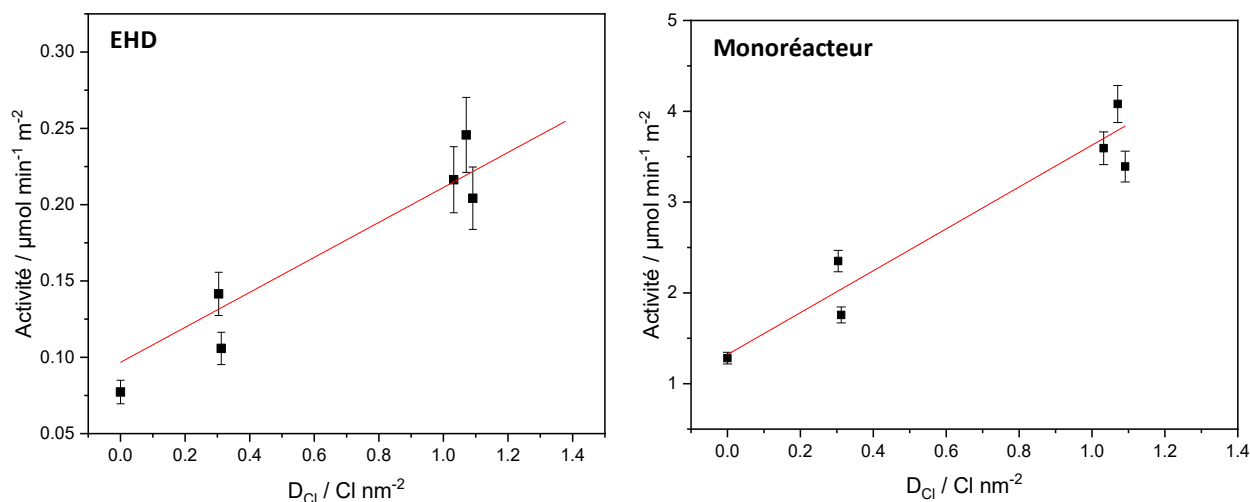


Figure 47. Activité de six catalyseurs supportés sur P\_egg en unité mono réacteur (droite), en unité EHD (gauche) en fonction de leur densité en chlore.

Tableau 14. Comparaison des activités obtenus sur EHD et sur mono réacteur.

Catalyseurs	$D_{Cl}$ $Cl\ nm^{-2}$	Activité EHD $\mu mol\ min^{-1}\ m^{-2}\ (\pm 10\%)$	Activité mono réacteur $\mu mol\ min^{-1}\ m^{-2}\ (\pm 10\%)$
Sn0,3_Cl0	0	0,08	1,28
Pt0,6_Cl0,36	0,30	0,14	2,35
Pt0,6_Sn0,3_Cl0,36	0,31	0,11	1,75
Pt0,6_Cl1,29	1,07	0,25	4,09
Pt0,3_Sn0,3_Cl1,2	1,03	0,22	3,59
Sn0,3_Cl1,29	1,09	0,20	3,39

#### 4.2.2.9 Protocole expérimental 33DMB1

Le développement du protocole de test du 33DMB1 sur unité EHD est détaillé dans les sections précédentes. Ici est uniquement présenté le protocole final : le catalyseur est d'abord prétraité in situ sous  $1 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$  d'hydrogène à  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , le tout à pression atmosphérique. Le protocole expérimental est le suivant :

- 40 à 100 mg de catalyseur
- $0,012 \text{ mL min}^{-1}$  de 33DMB1 dans le *n*-heptane (10 % 33DMB1)
- $T_{\text{réaction}} = 225 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P = 10 \text{ barg}$
- $\text{N}_2 : 0,3 \text{ mL min}^{-1}$
- $\text{PPH (WHSV)} = 0,3 \text{ à } 4 \text{ g}_{33\text{DMB1}} \text{ g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \text{ h}^{-1}$

L'interprétation des résultats catalytiques s'opère de façon identique au test en mono-réacteur présenté précédemment.

### 4.3 Développement de du reformage du n-heptane sur EHD

Cette section se base sur les travaux de Said-Aizpuru qui s'est assuré au préalable que les gammes de conditions opératoires choisies assurent un test de reformage avec un cokage modéré et un transport de matière non limitant [177,180].

#### 4.3.1 Voies réactionnelles du reformage du n-heptane

L'analyse en ligne de l'unité permet d'obtenir la composition des produits formés au cours de la réaction. Comme ils sont nombreux, la majorité est regroupée dans différentes catégories de familles de composés. Parmi ces familles sont présents : les aromatiques, les produits cycliques non aromatiques (naphtènes), les produits d'hydroisomérisation ainsi que les produits annexes de la réaction tels que les produits d'hydrocraquage C3 + C4 et ceux d'hydrogénolyse C1 + C2 (et C5 + C6). La Figure 48 récapitule les familles de produits attendues dans un schéma réactionnel partiel [101]. La mention N7 représente la famille des naphtènes avec l'exemple du méthylcyclohexane (MCH). Le toluène représente la famille des aromatiques et l'iP7 la famille des produits d'hydroisomérisation.

Comme mentionné dans le chapitre bibliographique, chaque famille de composés est issue de mécanismes réactionnels et donc de phases actives différentes [181]. Par exemple, les composés C1 + C2 issus d'hydrogénolyse sont formés grâce à un mécanisme à caractère purement métallique. En revanche, les réactions d'isomérisations [7] ou de déshydrocyclisation s'appuient sur le fonctionnement des deux types de sites actifs (acides et métalliques) et sont donc à caractère bifonctionnel [9,182]. Cela permet, en fonction de la prédominance de certains produits, d'étudier les propriétés des deux phases actives présentes sur le catalyseur.

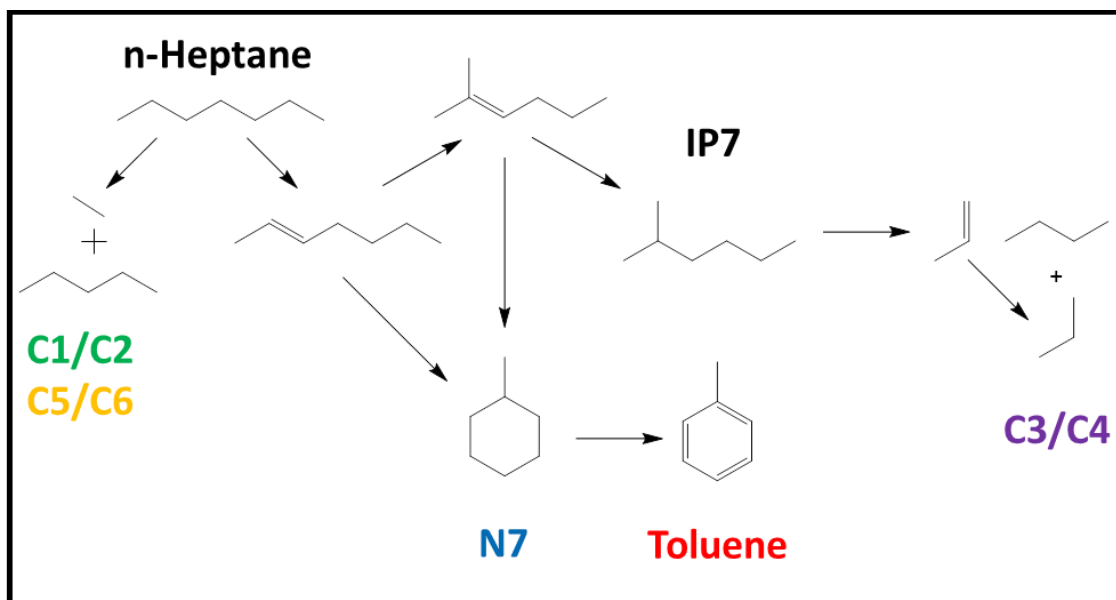


Figure 48. Schéma réactionnel simplifié du reformage du n-heptane.

#### 4.3.2 Tests préliminaires

Les performances catalytiques obtenues lors du test sont la sélectivité et la conversion. Tout comme pour l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1), ces grandeurs sont calculées à partir des débits molaires corrigés en hydrocarbure (cf. section 4.2.1), c'est-à-dire les débits réels recalculés à partir d'un traceur inerte qu'est l'hélium. Une déviation de 5% est calculée sur le bilan carbone expérimental.

Avant le début du test, les catalyseurs sont prétraités dans les conditions identiques que celles utilisées pour le test d'isomérisation du 33DMB1 (500 °C H<sub>2</sub>, 2 h). Une période de pré cokage est ensuite effectuée à iso conditions en début de test. Ceci permet de stabiliser les performances catalytiques pour le reste du test.

##### 4.3.2.1 Conversion du n-heptane

De façon identique à l'isomérisation du 33DMB1, les huit réacteurs en parallèles de l'unité EHD peuvent être employés pour faire varier les valeurs de PPH pour un catalyseur au cours d'un unique test. Aucune limitation n'a été repérée par Said-Aizpuru dans le développement de la réaction. Il est alors possible d'utiliser pleinement les fonctionnalités de l'unité en faisant varier les masses, les débits, les températures et le rapport H<sub>2</sub>/HC au sein d'un seul et même test. Le chargement des réacteurs prend

alors la forme indiquée dans la Figure 49 avec deux catalyseurs par test décliné en quatre masses différentes.

<p><b>Réacteur 1</b></p> <p>P_egg_Pt0.3_Cl1.5</p> <p>75 mg</p> <p>■</p>	<p><b>Réacteur 2</b></p> <p>P_egg_Pt0.3_Cl1.5</p> <p>100 mg</p> <p>●</p>	<p><b>Réacteur 5</b></p> <p>T_flat_Pt1_ClO.12</p> <p>75 mg</p> <p>■</p>	<p><b>Réacteur 6</b></p> <p>T_flat_Pt1_ClO.12</p> <p>100 mg</p> <p>●</p>
<p><b>Réacteur 3</b></p> <p>P_egg_Pt0.3_Cl1.5</p> <p>125 mg</p> <p>▲</p>	<p><b>Réacteur 4</b></p> <p>P_egg_Pt0.3_Cl1.5</p> <p>150 mg</p> <p>▼</p>	<p><b>Réacteur 7</b></p> <p>T_flat_Pt1_ClO.12</p> <p>125 mg</p> <p>▲</p>	<p><b>Réacteur 8</b></p> <p>T_flat_Pt1_ClO.12</p> <p>150 mg</p> <p>▼</p>

Figure 49. Chargement type des réacteurs de l'unité EHD pour un test catalytique de reformage du n-heptane.

Toutes les modifications de conditions opératoires effectuées au cours du test sont répertoriées dans la Figure 50. La température varie de 380 à 435 °C, le ratio H<sub>2</sub>/HC entre 3 et 5 et le débit en HC entre 6 et 15 g h<sup>-1</sup>. Grâce à tous ces changements, des valeurs de PPH de 5 à 25 h<sup>-1</sup> peuvent être atteintes sous différentes conditions opératoires. En outre, la désactivation du catalyseur est suivie avec l'obtention de points retours de façon périodique pour s'assurer de la faible désactivation du catalyseur. Ceci peut d'ailleurs être observé dans la Figure 51 qui retrace l'évolution de la conversion du n-heptane en fonction du TOS de la réaction. On peut voir que toutes ces variations permettent d'obtenir une gamme variée de conversion allant de 10 à 90% et que la désactivation, au contraire de l'isomérisation du 33DMB1, reste modérée et permet donc une comparaison directe des résultats entre eux à différentes conditions opératoires.

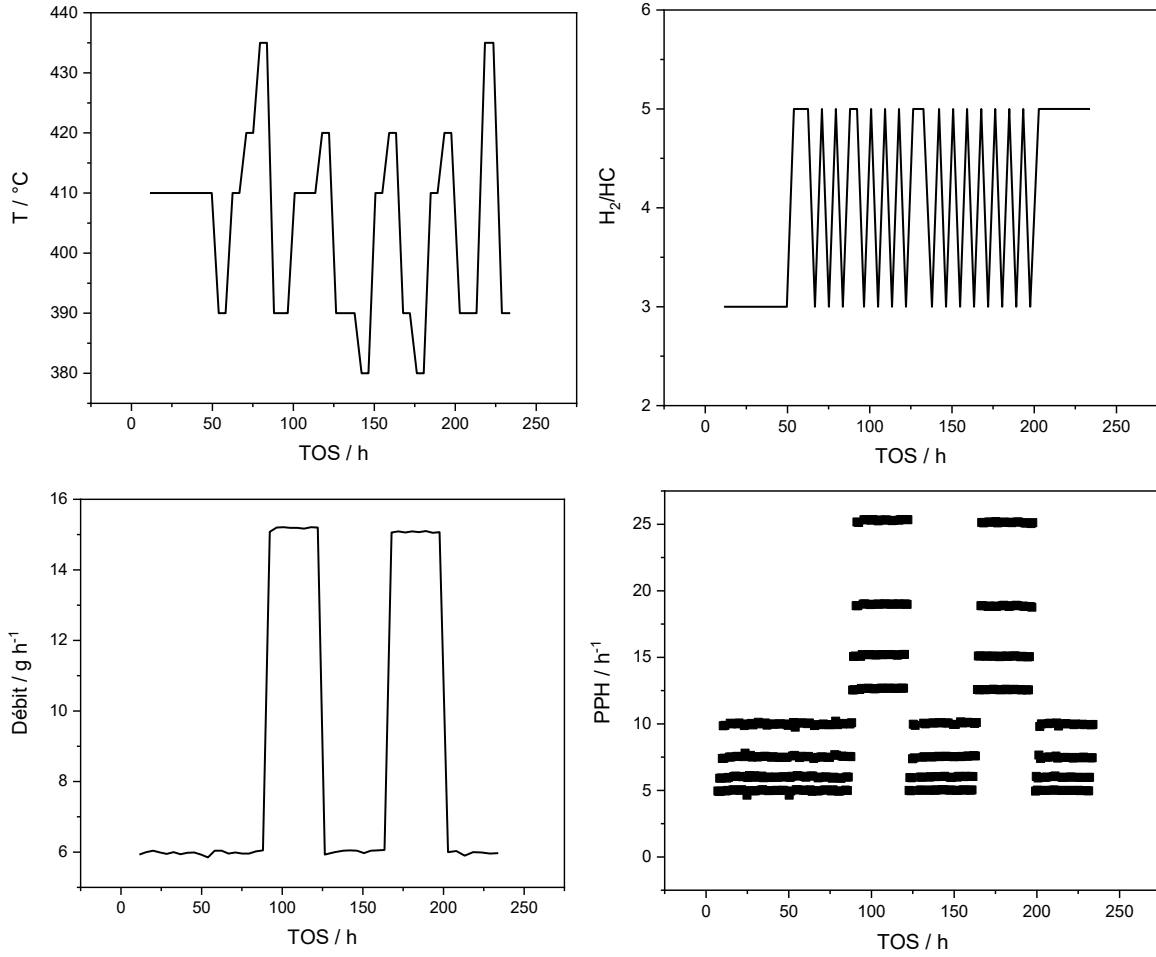


Figure 50. Évolution de la température de réaction, du ratio H<sub>2</sub>/HC, du débit en HC et des valeurs de PPH en fonction du TOS de la réaction.

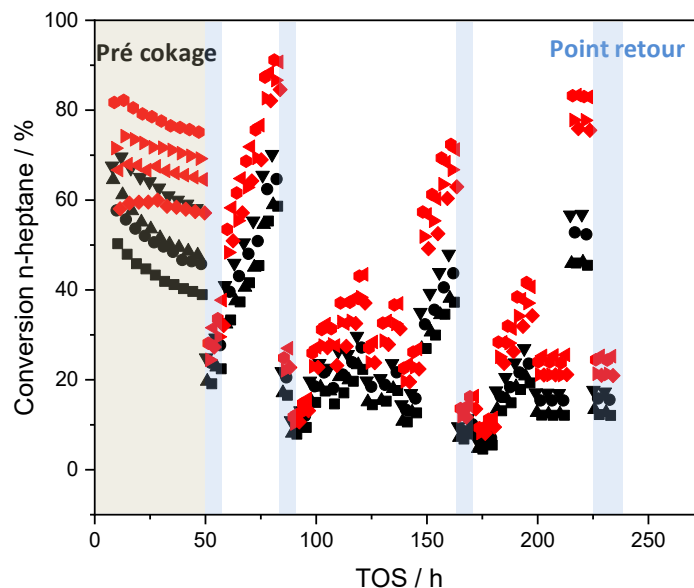


Figure 51. Évolution de la conversion du n-heptane en fonction du TOS pour les catalyseurs référencés dans la Figure 49, Zone grise pré cokage, Zone bleu condition retour.

#### 4.3.2.2 Structure de rendement et sélectivité des catalyseurs

Deux autres indicateurs de performances catalytiques, outre la conversion, peuvent être obtenus des tests de reformage du n-heptane. Le premier indicateur est la sélectivité pour chaque famille de produits et le deuxième indicateur est le rendement, déduit de la sélectivité et de la conversion du n-heptane. Dans ce sous-chapitre, les structures de rendement des catalyseurs seront étudiées. Ces structures servent d'identifiants pour les catalyseurs et compilent les performances catalytiques des catalyseurs en fonction de la conversion obtenue à différentes conditions opératoires du test.

Il est bon de noter en préambule que les conditions de test sont connues pour influencer les structures de rendement des catalyseurs. Des conditions de température douce (inférieure à 450 °C) provoquent des structures dominées par les produits d'isomérisation et de craquage. En revanche, des conditions sévères favorisent les produits aromatiques tels que le toluène. [173].



#### 4.3.2.3 Structure de rendement en fonction de la conversion

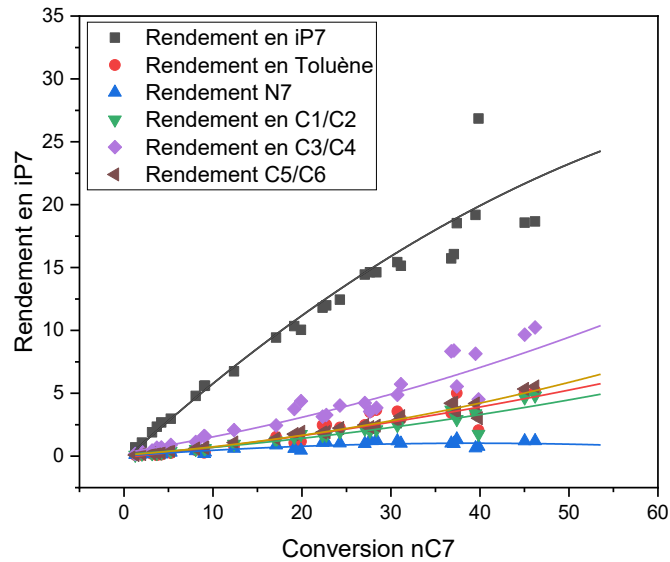


Figure 52. Structure de rendements pour le catalyseur P\_egg\_Pt0.3\_Cn0.3\_Cl1.2 en fonction de la conversion en n-heptane.

L'exemple de structure de rendement, Figure 52, confirme les observations de la littérature évoquée précédemment. En se plaçant dans des conditions de température considérée comme douce, une majorité de produits formés sont issues des réactions d'isomérisation du n-heptane et de craquage (incluant l'hydrocraquage et l'hydrogénolyse). Il peut être observé une proportion très faible du N7 (et des naphthènes en général) qui ne dépasse pas des rendements de plus de 3%, peu importe le taux de conversion. Ceci s'explique par leur rôle d'intermédiaire réactionnel dans la déshydrocyclisation de l'heptane en toluène. Il est aussi noté qu'à la plus haute conversion, les rendements des produits de craquage augmentent au détriment des produits d'isomérisation. Ces phénomènes sont causés par la plus haute température requise pour atteindre ces taux de conversion.

#### 4.3.2.4 Impact du temps de contact, de la température et du ratio $H_2/HC$ sur la structure de rendement

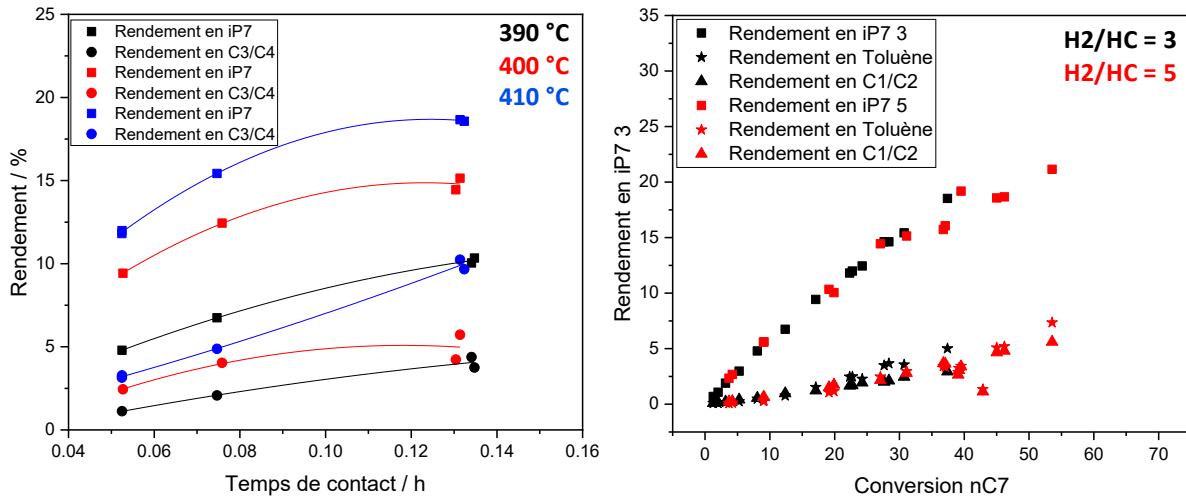


Figure 53. Évolution de rendement en fonction du temps de contact et du ratio  $H_2/HC$  pour le catalyseur P\_egg\_Pt0.6\_C11.29.

En fixant certaines conditions lors de l'interprétation des résultats, il est alors possible d'évaluer l'impact de certains facteurs sur les rendements des produits du reformage.

La Figure 53, et notamment le graphe de gauche, permet de visualiser l'impact du temps de contact ( $\tau = 1/PPH$ ), et de la température sur le rendement des deux familles de produits principaux. Les augmentations de temps de contact impliquent en conséquence une amélioration des performances catalytiques des solides. La température a elle aussi un effet positif sur le rendement des deux familles de produits. Comme observé dans la Figure 52, l'augmentation de rendements en iP7 ralentit à la plus haute température et est compensée par un rendement en craquage plus important.

En outre, la température possède surtout un effet d'augmentation des rendements. O. Said-aizpuru a observé à ce propos que l'impact de la température est tributaire de la réaction étudiée, justifiant ainsi l'utilisation d'énergies d'activation différentes entre les voies réactionnelles pour son modèle cinétique. [183]. La comparaison de performances catalytiques sera alors effectuée entre des températures de réaction proches pour éviter le biais induit par un déplacement de l'équilibre de réaction.

L'impact du ratio entre débit d'hydrogène et débit d'hydrocarbure ( $H_2/HC$ ) a également été étudié (cf. Graphique de droite de la Figure 53). Aucune différence notable n'est relevée entre les deux ratios. Bien que les différences soient minimales entre les deux valeurs de ratio, il sera préféré dans le futur de

comparer les catalyseurs à un ratio égal entre eux pour minimiser le risque d'introduire de l'incertitude expérimentale supplémentaire.

#### 4.3.2.5 Protocole expérimental reformage n-C7

Le protocole pour le test molécule modèle du reformage de l'heptane se base alors sur celui établi dans la thèse d'O. Said-Aizpuru [177] et décrit dans les sections précédentes. Tout comme pour le 33DMB1, les catalyseurs sont réduits in situ sous H<sub>2</sub>. Après cette étape, les catalyseurs subissent un pré-cokage de 48 heures menant à un dépôt d'environ 1%<sub>m</sub> de coke. Une fois le test lancé, des variations de débit sont induits faisant varier le temps de contact permettant l'obtention d'une gamme variée de conversion. Des points retours sont programmés de façon périodique pour suivre la désactivation des catalyseurs.

Les conditions expérimentales globales sont les suivantes :

- 40 à 150 mg de catalyseurs
- De 0,04 à 0,11 mL min<sup>-1</sup> de *n*-heptane (Merck 99,3 %)
- T<sub>réaction</sub> = 390 à 420 °C
- P = 10 barg
- H<sub>2</sub>/HC = 3 ou 5
- PPH = 5 à 25 g<sub>33DMB1</sub> g<sub>catalyseur</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>

Au global, l'interprétation des résultats s'effectue de manière similaire que pour la réaction d'isomérisation du 33DMB1 à la différence près que les composés formés sont plus nombreux (Figure 54).

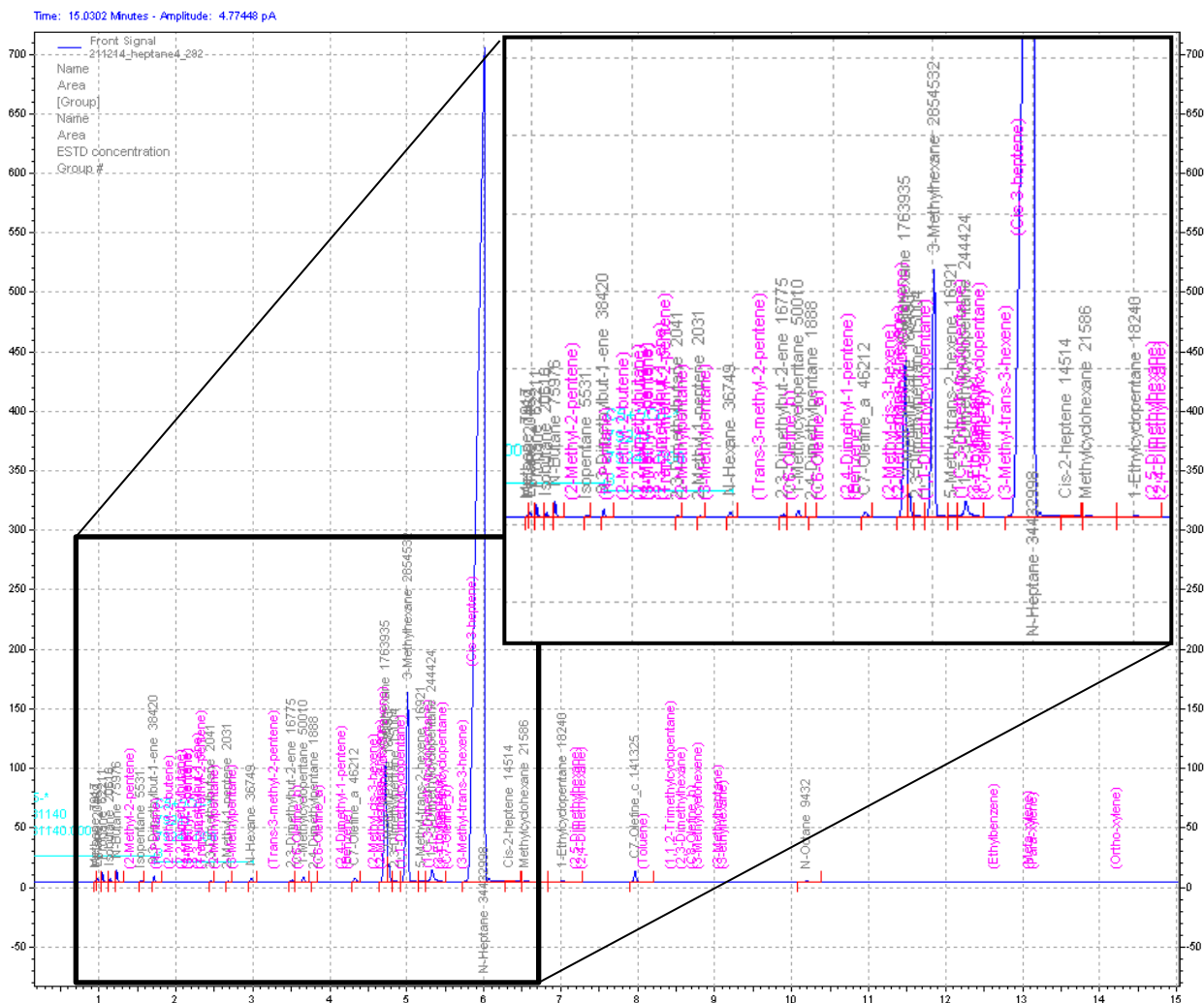


Figure 54. Exemple de chromatographe obtenu lors du reformage du n heptane, chaque nom de molécule grise ou violette représente un composé pouvant être formé lors du test.



# **Chapitre 3 : Propriétés physico-chimiques des supports et catalyseurs**

Ce chapitre présente les caractérisations physico-chimiques courantes effectuées sur la banque de catalyseur. Afin de faciliter la lecture du manuscrit, un tableau récapitulatif de toutes les propriétés évoquées individuellement se trouve dans la dernière section de ce chapitre.

<b>CHAPITRE 3 : PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUPPORTS ET CATALYSEURS.....</b>	<b>117</b>
<b>1. CARACTÉRISATIONS TEXTURALES DES SUPPORTS ET CATALYSEURS.....</b>	<b>119</b>
1.1    DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	119
1.2    MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM).....	120
1.3    SURFACE SPÉCIFIQUE .....	121
1.4    POROSITÉ DES SUPPORTS .....	122
<b>2. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>124</b>
<b>ANNEXE 5 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS .....</b>	<b>222</b>
<b>ANNEXE 6 : PROFILS DE RÉPARTITION PAR MICROSONDE DE CASTAING .....</b>	<b>225</b>

# 1. Caractérisations texturales des supports et catalyseurs

## 1.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

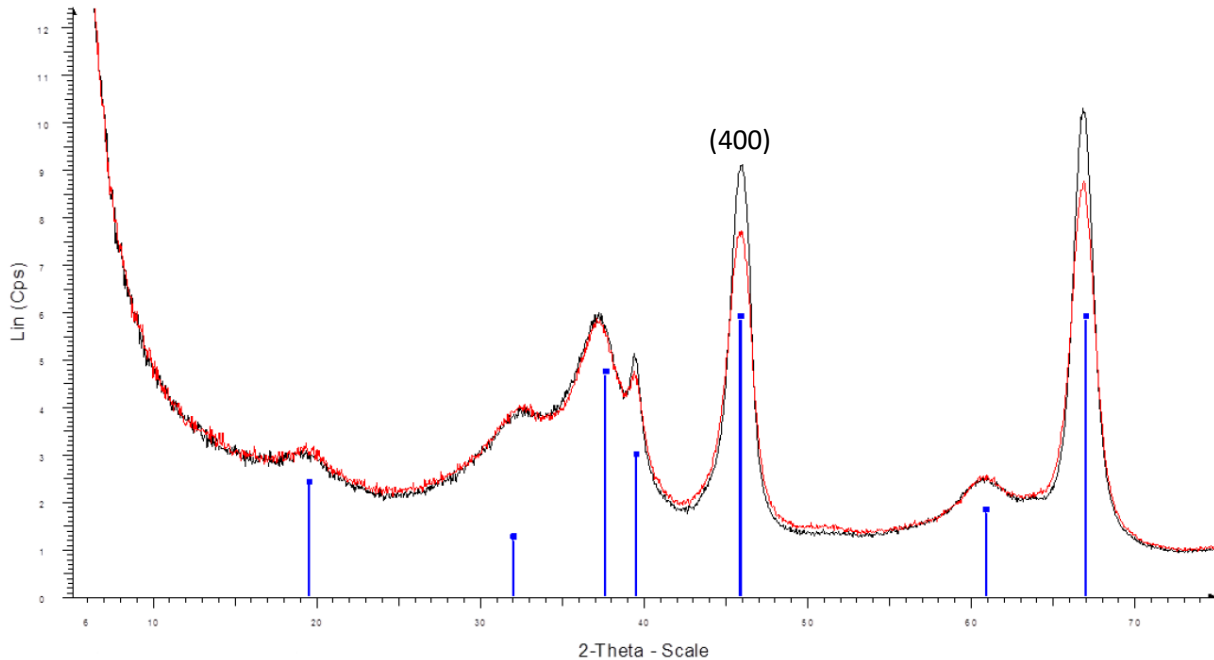


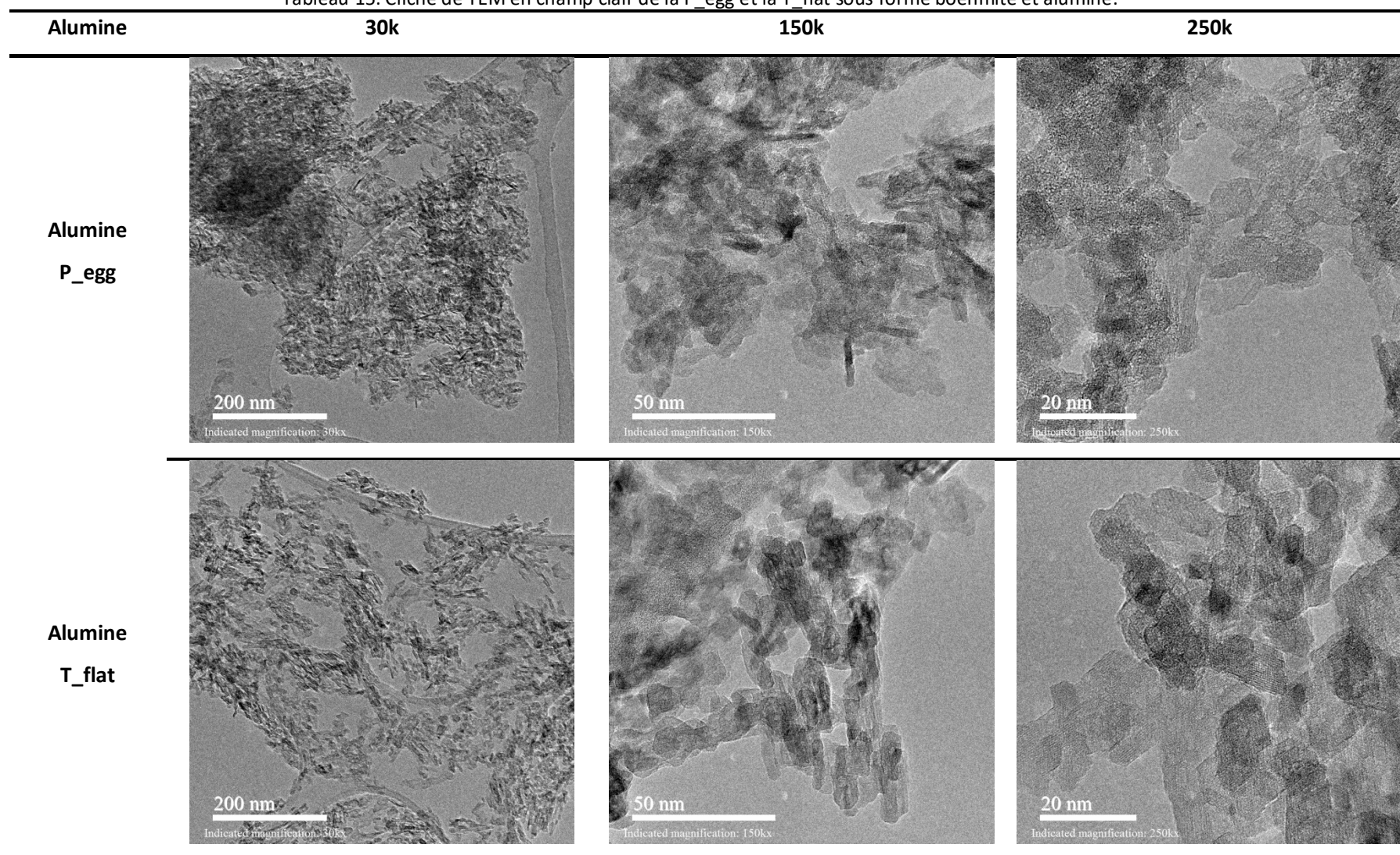
Figure 55. Diffractogramme des rayons X de P\_egg en rouge et de T\_flat en noire. Trait bleu représentant les plans de diffraction de référence de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICDD : 00-010-0425.

Le diffractogramme, Figure 55, permet d'affirmer que les deux supports sont bien composés du polymorphe  $\gamma$  de l'alumine. La formule de Scherrer permet ainsi d'obtenir une taille moyenne de cristallite qui sont alors de l'ordre de 5,7 nm pour la P\_egg et de 7,3 nm pour la T\_flat pour le plan de diffraction (400).



## 1.2 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Tableau 15. Cliché de TEM en champ clair de la P\_egg et la T\_flat sous forme boehmite et alumine.



Les clichés en microscopie électronique en transmission (TEM) (Tableau 15) permettent d’observer les plaquettes d’alumine pour les deux supports choisis.

La P\_egg se compose de plaquettes agglomérées avec une taille comprise entre 5 et 15 nm. Bien qu’une majorité de l’espace observé comporte des plaquettes trop agglomérées pour les distinguer les unes des autres, la forme observée des plaquettes se trouve être plutôt arrondie. De plus, des mésopores atteignant jusqu’à 5 nm peuvent aussi être observés sur cette alumine.

Dans le cas de la T\_flat, moins de différences sont notées entre boehmite et alumine. La majorité des plaquettes sont dispersées. De plus, contrairement à la P\_egg, ces plaquettes sont de forme parallélépipédique et de taille supérieure, avec une longueur de 10 à 30 nm et une épaisseur estimée de 2 à 3 nm environ. L’alumine présente des mésopores pouvant atteindre les 10 nm.

Bien que l’estimation des tailles de plaquettes soit plus importante par MET que par DRX, la tendance générale indiquant des tailles plus importantes pour T\_flat que pour P\_egg est conservée entre les deux caractérisations.

### 1.3 Surface spécifique

Les surfaces spécifiques ( $S_{BET}$ ) des aluminés ont été obtenues par adsorption d’azote. Un résumé de ces caractérisations est donné dans le Tableau 16 .

Tableau 16. Surface spécifique des supports d’aluminés et des catalyseurs supportés.

Échantillon	$S_{BET}$ $m^2 g^{-1} (\pm 10)$
P_egg support	180 - 200
T_Flat support	150
Catalyseurs / P_egg	180 - 200
Catalyseurs / T_flat	150

Dans un but de simplification, ce tableau est constitué d’une fraction des résultats des analyses effectuées. Les surfaces spécifiques des deux supports y sont indiquées ainsi que des valeurs de surface représentatives de l’état des catalyseurs après préparation. L’ensemble des  $S_{BET}$  des catalyseurs sont renseignées dans le Tableau 18 en fin de chapitre.

Il est constaté que le support P\_egg possède une surface spécifique plus importante que le T\_flat (respectivement de 180 à 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour P\_egg et 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour T\_flat). De plus, la surface spécifique des catalyseurs ne diminue pas après imprégnation et traitement thermique, témoignant ainsi de la bonne stabilité des supports. Bien que les différences de surface spécifique entre supports soient minimales, le choix a été fait de normaliser les résultats obtenus dans la suite de la thèse en fonction de la surface spécifique de chaque solide. Ce choix s'applique autant à la formulation des catalyseurs qu'aux résultats catalytiques obtenus et permet une interprétation des résultats dénuée de considération texturale non significative.

## 1.4 Porosité des supports

La porosité des supports a été évaluée par le biais de la porosimétrie au mercure. Les résultats obtenus sont renseignés dans le Tableau 17.

Tableau 17. Porosité des supports d'alumines.

Échantillon	Øp V méso/2 nm	V méso mL g <sup>-1</sup>	V macro mL g <sup>-1</sup>
P_egg + Sn	9,06	0,58	0,01
P_egg	8,95	0,59	0
T_flat	21,64	0,87	0,1

La caractérisation de porosimétrie Hg permet de révéler de légères différences de porosité entre les deux supports. La T\_flat possède un diamètre mésoporeux moyen (Øp V méso/2) environ deux fois plus important que celui de la P\_egg (respectivement 22 et 9 nm) et un volume mésoporeux légèrement plus grand. En outre, aucune différence n'est observée entre porosité des supports et porosité des catalyseurs préparés.

La Figure 56, qui montre le volume d'intrusion en mercure (dV / dD, incrément du volume en Hg sur la variation de diamètre de pore) en fonction du diamètre médian des pores, indique une distribution monomodale des pores sur les deux supports. Cela suggère la présence d'un seul type de pores sur les solides. En outre, il peut aussi être constaté qu'il n'y a pas macroporosité observée sur les deux supports.

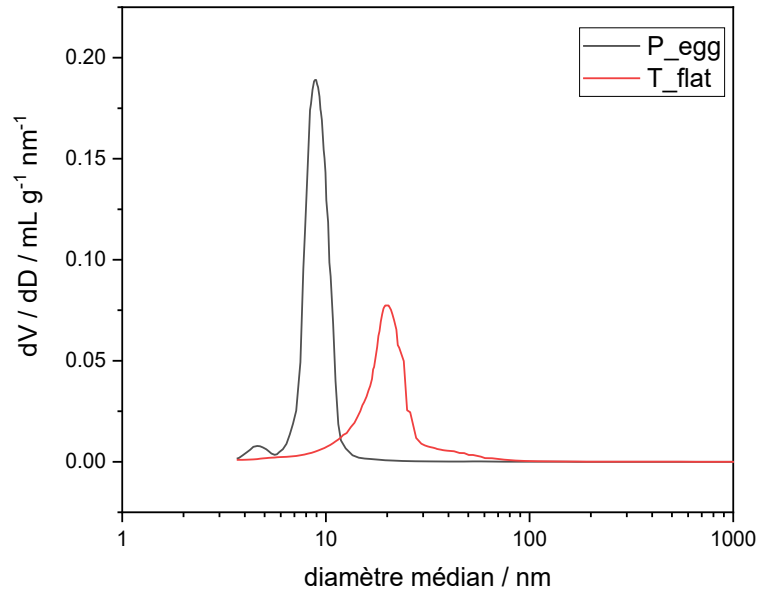


Figure 56. Répartition du volume de mercure adsorbé en fonction du diamètre médian des pores.

## 2. Caractérisations physico-chimiques

Les résultats des caractérisation physico-chimiques obtenus après préparations des catalyseurs sont détaillés dans l'annexe 1-3, le Tableau 18 compile l'ensemble des résultats pour chaque catalyseur préparé.

Tableau 18. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Description		Analyses FX						Titration H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Adsorption d'N <sub>2</sub>	
Nom Catalyseur	Support	Pt %m	± Pt %m	Sn %m	± Sn %m	Cl %m	± Cl %m	Dispersion <sup>a</sup> %	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	± S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
SnO <sub>3</sub> _ClO	P_egg	/	/	<b>0,3</b>	0,0071	/	/	/	<b>205</b>	10
PtO <sub>3</sub> _SnO <sub>3</sub> _Cl1,2	P_egg	<b>0,31</b>	0,0072	<b>0,3</b>	0,007	<b>1,22</b>	0,0589	<b>96</b>	<b>201</b>	10
PtO <sub>6</sub> _SnO <sub>3</sub> _ClO,36	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	<b>0,3</b>	0,0071	<b>0,36</b>	0,0227	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _ClO,36	P_egg	<b>0,62</b>	0,0135	/	/	<b>0,36</b>	0,0225	<b>85</b>	<b>203</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Cl1,34	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	<b>0,3</b>	0,0071	<b>1,34</b>	0,064	<b>88</b>	<b>207</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Cl1,29	P_egg	<b>0,62</b>	0,0135	/	/	<b>1,29</b>	0,0619	<b>80</b>	<b>205</b>	10
Cl1,1	P_egg	/	/	/	/	<b>1,07</b>	0,0527	/	<b>206</b>	10
SnO <sub>3</sub> _Cl1,29	P_egg	/	/	<b>0,3</b>	0,0071	<b>1,29</b>	0,0619	/	<b>201</b>	10
PtO <sub>6</sub> _K0.04_CIB	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	<b>0,95</b>	0,0475	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _K0.08_CIH	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	<b>1,13</b>	0,055	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _K0.08_CIB	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	/	/	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _K0.16_CIH	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	/	/	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _K0.16_CIB	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	/	/	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Ca0.04_CIH	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	<b>1,04</b>	0,0514	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Ca0.04_CIB	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	<b>0,89</b>	0,045	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Ca0.08_CIH	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	/	/	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Ca0.08_CIB	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	/	/	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Ca0.16_CIH	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	/	/	<b>93</b>	<b>200</b>	10
PtO <sub>6</sub> _Ca0.16_CIB	P_egg	<b>0,57</b>	0,0124	/	/	/	/	<b>93</b>	<b>200</b>	10
T_flat support	T_flat	/	/	/	/	/	/	/	<b>150</b>	9,5
PtO <sub>3</sub> _Cl1,5	P_egg	<b>0,31</b>	0,0071	/	/	<b>1,42</b>	0,025	<b>87</b>	<b>183</b>	10
Pt_1,0_Cl1,51	P_egg	<b>1.03</b>	0.022	/	/	<b>1,52</b>	0,035	<b>84</b>	<b>183</b>	10
PtO <sub>3</sub> _Cl1,01	P_egg	<b>0,31</b>	0,0071	/	/	<b>1,019</b>	0,025	<b>87</b>	<b>183</b>	10

Pt_0,6_Cl1,48	P_egg	<b>0,661</b>	0,014	/	/	<b>1,485</b>	0,035	<b>83</b>	<b>183</b>	10
Pt0,6_Cl0,52	P_egg	<b>0,661</b>	0,014	/	/	<b>0,594</b>	0,035	<b>83</b>	<b>183</b>	10
Pt0,3_Cl0,1	P_egg	<b>0,31</b>	0,0071	/	/	<b>0,108</b>	0,005	<b>87</b>	<b>183</b>	10
Pt_1,0_Cl0,16	P_egg	<b>1,03</b>	0,022	/	/	<b>0,163</b>	0,005	<b>84</b>	<b>183</b>	10
Pt_0,6_Cl0,11	P_egg	<b>0,661</b>	0,014	/	/	<b>0,119</b>	0,006	<b>83</b>	<b>183</b>	10
Pt0,3_Cl1,33	T_flat	<b>0,29</b>	0,007	/	/	<b>1,335</b>	0,032	<b>85</b>	<b>150</b>	10
Pt1_Cl1,28	T_flat	<b>1,04</b>	0,022	/	/	<b>1,28</b>	0,031	<b>89</b>	<b>150</b>	10
Pt0,6_Cl1,4	T_flat	<b>0,63</b>	0,013	/	/	<b>1,31</b>	0,031	<b>91</b>	<b>150</b>	10
Pt0,3_Cl0,99	T_flat	<b>0,29</b>	0,007	/	/	<b>0,977</b>	0,025	<b>83</b>	<b>150</b>	10
Pt0,3_Cl0,13	T_flat	<b>0,29</b>	0,007	/	/	<b>0,132</b>	0,006	<b>83</b>	<b>150</b>	10
Pt0,3_Cl0,52	T_flat	<b>0,29</b>	0,007	/	/	<b>0,23</b>	0,014	<b>83</b>	<b>150</b>	10
Pt1_Cl0,95	T_flat	<b>1,04</b>	0,022	/	/	<b>1,01</b>	0,024	<b>89</b>	<b>150</b>	10
Pt0,6_Cl0,86	T_flat	<b>0,63</b>	0,013	/	/	<b>0,87</b>	0,022	<b>91</b>	<b>150</b>	10
Pt1_Cl0,12	T_flat	<b>1,04</b>	0,022	/	/	<b>0,21</b>	0,008	<b>89</b>	<b>150</b>	10
Pt0,6_Cl0,83	T_flat	<b>0,63</b>	0,013	/	/	<b>0,83</b>	0,022	<b>91</b>	<b>150</b>	10
Pt0,3_Sn0,3_Cl0,15	T_flat	<b>0,27</b>	0,0064	<b>0,3</b>	0,0071	<b>0,17</b>	0,014	<b>93</b>	<b>145</b>	10
Pt0,3_Sn0,3_Cl1,35	T_flat	<b>0,27</b>	0,0064	<b>0,3</b>	0,0071	<b>1,43</b>	0,067	<b>93</b>	<b>145</b>	10
Pt0,6_K0,04_C1B	P_egg	<b>0,62</b>	0,0135	/	/					

<sup>a</sup> Les valeurs de dispersion et de  $S_{\text{BET}}$  ont été établies avant le dopage en K et Ca des catalyseurs.



# Chapitre 4 : Caractérisation de la phase acide d'un catalyseur Pt(Sn)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl

La problématique concernant la caractérisation d'acidité pour les catalyseurs bifonctionnels a été soulevée dans le chapitre 1. Le manque de moyens de quantification du nombre de sites acides de Brønsted causé par une faiblesse caractéristique des sites acides de l'alumine est toujours constaté dans la littérature. Comme présenté dans le chapitre bibliographique, cette phase acide peut être caractérisée par le biais d'activités catalytiques dans des réactions dites « molécules modèles » mais aussi avec des méthodes d'analyses utilisant des molécules sondes. Ce chapitre a pour objectif de présenter certaines de ces méthodes plus conventionnelles (e.g. TPD-NH<sub>3</sub>, IR-Pyridine) qui serviront de repère pour le développement d'une caractérisation plus adaptée. En effet, la 2,6-di-tert-butylpyridine a été employée comme alternative à la pyridine pour des caractérisations de spectroscopie infrarouge. Une quantification des sites acides de Brønsted a été réalisée, ce qui a permis de comparer les catalyseurs en fonction de leurs différentes formulations.



<b>CHAPITRE 4 : CARACTÉRISATION DE LA PHASE ACIDE D'UN CATALYSEUR PT(SN)/<math>\gamma</math>-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CL</b> .....	<b>127</b>
<b>1. CARACTÉRISATIONS D'ACIDITÉS CONVENTIONNELLES</b> .....	<b>129</b>
1.1 TPD-NH <sub>3</sub> .....	129
1.2 IR-PYRIDINE.....	132
1.3 CONCLUSION SUR LES CARACTÉRISATIONS CONVENTIONNELLES .....	135
<b>2. IR 2,6-DI-TERT-BUTYLPYRIDINE</b> .....	<b>136</b>
2.1 ADSORPTION DE LA MOLÉCULE SONDE.....	137
2.1.1 <i>Suivi infrarouge de l'adsorption de la molécule sonde</i> .....	137
2.1.2 <i>Alternative à la bande de vibration à 1617 cm<sup>-1</sup></i> .....	139
2.2 ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB EN FONCTION DE LA FORMULATION DU CATALYSEUR .....	139
2.2.1 <i>Impact de la teneur en chlore</i> .....	139
2.2.2 <i>Impact de la teneur en platine</i> .....	142
2.2.3 <i>Conclusion sur l'impact des changements de formulation</i> .....	143
2.3 ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB EN FONCTION DE LA NATURE DU SUPPORT.....	144
2.3.1 <i>Impact de la teneur en chlore : différences d'acidité entre P_egg et T_flat</i> .....	144
2.3.2 <i>Impact de la teneur en platine : P_egg et T_flat</i> .....	145
2.3.3 <i>Discussion de l'impact du support sur l'acidité sondée</i> .....	146
2.3.4 <i>Conclusion de l'impact du support sur l'acidité des catalyseurs</i> .....	147
2.4 IMPACT DE L'AJOUT DE DOPANT : K ET CA.....	147
2.4.1 <i>Limitation lors de la préparation</i> .....	148
2.4.2 <i>Impact des dopants</i> .....	148
2.4.3 <i>Conclusion sur l'impact des dopants</i> .....	150
<b>3. CONCLUSION</b> .....	<b>151</b>
<b>ANNEXE 7 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS P_EGG</b> .....	<b>226</b>
<b>ANNEXE 8 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS T_FLAT</b> .....	<b>228</b>
<b>ANNEXE 9 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS DOPÉS AVEC CA</b> .....	<b>229</b>
<b>ANNEXE 10 : SPECTRES IR 2,6DTBPY SUR CATALYSEURS DOPÉS AVEC K</b> .....	<b>230</b>

# 1. Caractérisations d'acidités conventionnelles

## 1.1 TPD-NH<sub>3</sub>

La TPD NH<sub>3</sub> est une caractérisation qui a souvent été utilisée dans la littérature pour évaluer l'acidité des catalyseurs similaires à ceux utilisés dans le cas du reformage catalytique [1,93,177]. Huit catalyseurs issus de la banque de catalyseurs ont été sélectionnés pour être caractérisés par TPD-NH<sub>3</sub>. La Figure 57 montre les profils de thermo-désorption de la molécule pour les catalyseurs avec Sn et les catalyseurs sans Sn.

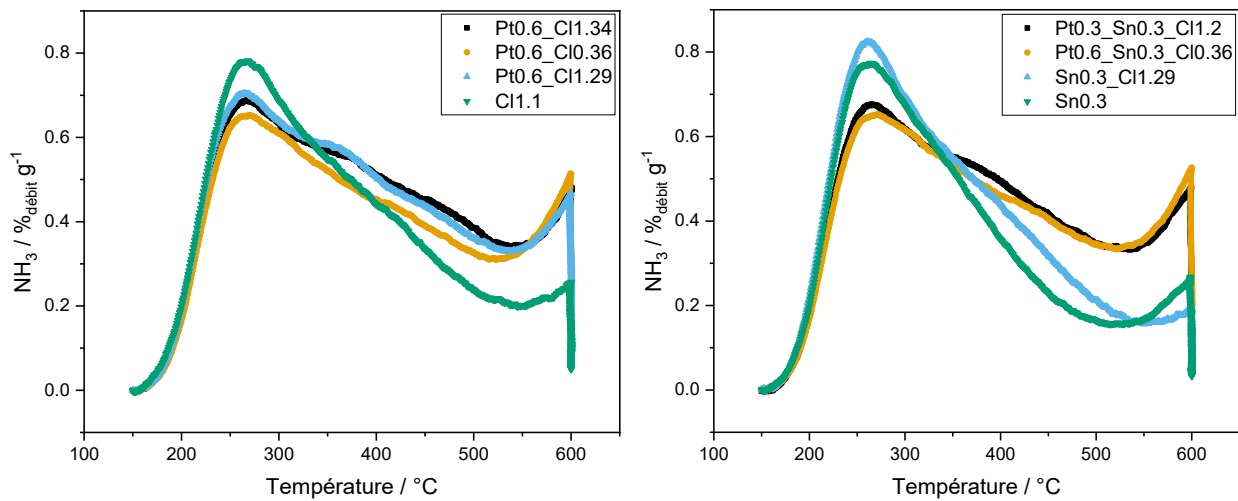


Figure 57. Profil de thermo désorption de NH<sub>3</sub>. À gauche, les catalyseurs sans Sn et à droite, les catalyseurs avec Sn.

Malgré une diversité de formulation, les profils de désorption obtenus sont très similaires. Il est constaté que l'étain vient faire augmenter la contribution des acides faibles (zone de 150 à 250 °C) et au contraire diminuer la contribution des acides plus forts (zone de 250 à 400 °C) des catalyseurs. L'impact de Pt et Cl n'est, quant à lui, pas évident au regard des profils de désorption. Pour plus de précision, la quantification des sites est effectuée par déconvolution des profils selon une méthode classique de la littérature. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 19. Les quantités de sites faibles et de sites forts y sont référencées ainsi que la quantité de sites totale. Les résultats sont indiqués en nombre de sites par nm<sup>2</sup>, la conversion s'effectue à partir de concentration en NH<sub>3</sub> (Q<sub>NH3</sub>) mesurée via l'équation 13.

$$NH_3(\text{site nm}^{-2}) = \frac{Q_{NH_3} * Na}{S_{BET}} \quad \text{Équation 13}$$

Tableau 19. Quantification des sites acides par TPD-NH<sub>3</sub>.

Catalyseur	Support	D <sub>Cl</sub> Cl nm <sup>-2</sup>	NH <sub>3</sub> sites faibles Site nm <sup>-2</sup> (± 10%)	NH <sub>3</sub> sites forts Site nm <sup>-2</sup> (± 10%)	NH <sub>3</sub> total Site nm <sup>-2</sup> (± 10%)
Sn0.3	P_egg	0	0,47	0,41	0,88
Pt0.6_Sn0.3_Cl0.36	P_egg	0,31	0,38	0,52	0,90
Pt0.6_Cl0.36	P_egg	0,30	0,39	0,50	0,89
Pt0.6_Cl1.29	P_egg	1,07	0,54	0,46	1,00
Pt0.3_Sn0.3_Cl1.29	P_egg	1,03	0,42	0,54	0,96
Sn0.3_Cl1.29	P_egg	1,09	0,42	0,56	0,98
Cl1.1	P_egg	0,89	0,49	0,52	1,01
Pt0.6_Cl1.34	P_egg	1,10	0,41	0,62	1,03

Malgré une augmentation notable du taux en chlore sur la gamme de catalyseurs caractérisés, seules de très faibles variations du nombre de sites acides sont observées sur la Figure 58, traçant l'évolution du nombre de sites en fonction de la densité en chlore des échantillons. Les deux domaines d'acidité semblent constants avec l'ajout de chlore, les variations ne sont pas significatives car comprises dans le domaine de l'erreur expérimentale.

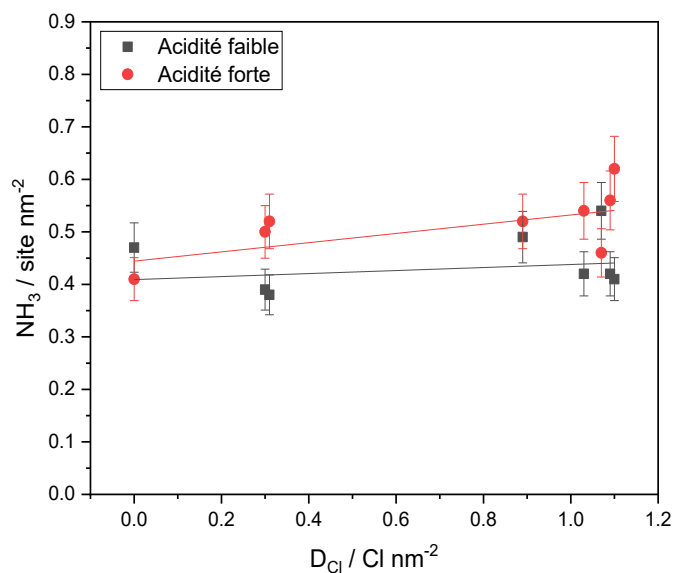


Figure 58. Évolution du nombre de sites acides mesurés par TPD NH<sub>3</sub> en fonction de la densité en chlore des échantillons. Carré noir, acidité faible et rond rouge, acidité forte.

De même, la quantité totale de sites (cumulent des sites forts et faibles) est constante en fonction de la densité en chlore des échantillons (Figure 59). Comme précédemment, les quelques variations observées restent incluses dans la marge d'erreur expérimentale et possèdent donc une importance limitée.

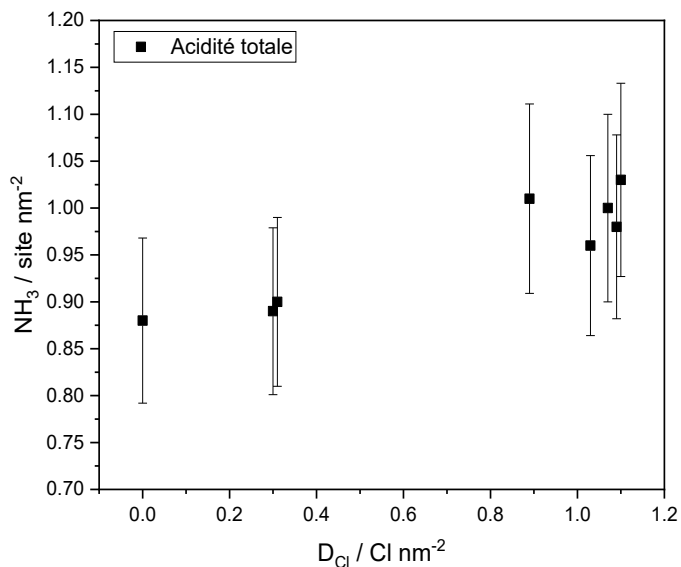


Figure 59. Évolution du nombre total de sites acides mesuré par TPD  $NH_3$  en fonction de  $D_{Cl}$ .

L'impact du platine n'est pas constaté lors de la quantification de sites au regard de la Figure 60 qui indique l'évolution du nombre de sites sondés en fonction du nombre d'atomes de platine de surface (corrige avec les valeurs de dispersions). La diminution du nombre de sites faibles et l'augmentation du nombre de sites forts ne peuvent pas être considérées comme significatives. Même constat avec l'acidité totale qui ne varie pas avec l'introduction de Pt.

En outre, l'impact de Sn est bien présent sur les profils, Figure 57. Ceci est expliqué par la non-sélectivité de l'ammoniaque pour les types de sites sondés. L'ammoniac va s'adsorber sur les sites acides de Lewis (SAL) et les sites acide de Brønsted (SAB) [112,117], et ces deux types de sites ne peuvent pas être différenciés ici. L'étain va apporter des SAL supplémentaires qui vont être sondés et qui vont provoquer cette hausse apparente d'adsorption des échantillons avec Sn. À noter que ce résultat peut être source d'erreurs d'interprétation, car l'étain est aussi connu pour inhiber l'acidité forte de Brønsted du catalyseur [25,26]. Son impact est alors double.

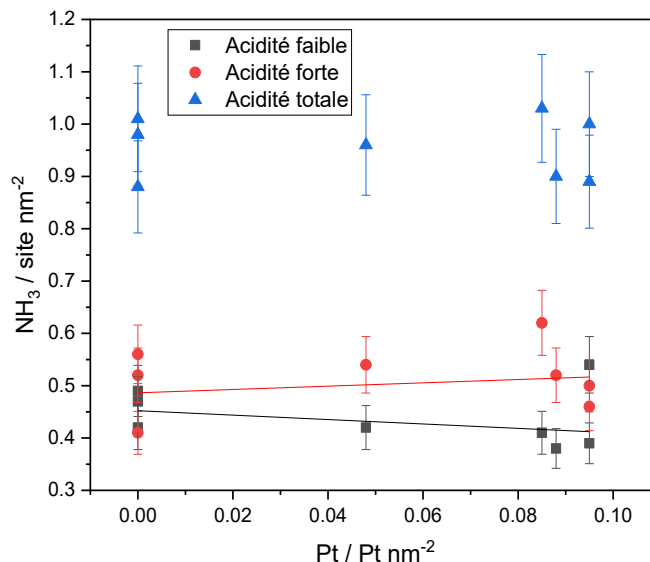


Figure 60. Nombre de sites acides faibles (noir), forts (rouge) et total (bleu) mesurés par TPD NH<sub>3</sub> en fonction de la densité de Pt des échantillons.

Une conclusion majeure peut être tirée de ces résultats. Il peut être affirmé que la caractérisation de **TPD NH<sub>3</sub> n'est pas assez sélective pour mesurer précisément une variation du nombre de SAB** sur le type de solides considéré ici. L'analyse est en effet perturbée par l'adsorption de NH<sub>3</sub> sur les sites de Lewis. En outre, l'ammoniaque à haute température peut réagir sur les atomes de platine [93], créant alors un possible surdosage de l'ammoniaque. Les résultats de cette analyse doivent alors se cantonner à une évaluation qualitative d'une acidité globale des échantillons.

## 1.2 IR-Pyridine

L'adsorption de pyridine suivie par l'acquisition de spectre infrarouge a aussi été mise en place. L'objectif est d'utiliser cette caractérisation comme référence d'analyse IR de par sa prévalence dans la littérature. Ici, six catalyseurs ont été testés. Dans la suite de ce paragraphe, les résultats du catalyseur Sn<sub>0.3</sub>Cl<sub>1.29</sub> ont été sélectionnés à titre d'exemple. L'ensemble des phénomènes observés et discutés se déroule néanmoins de façon identique sur la totalité des échantillons.

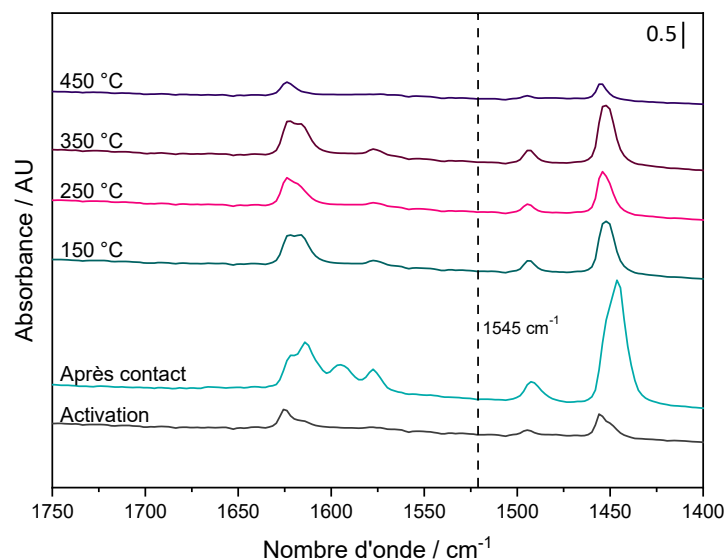


Figure 61. Spectres IR de l'adsorption de pyridine sur Sn<sub>0.3</sub>\_Cl<sub>1.29</sub> dans la zone de 1400 à 1750 cm<sup>-1</sup>.

Il est observé à travers la Figure 61, qui compile les spectres IR acquis sur l'échantillon au cours de la caractérisation, que la pyridine ne s'adsorbe pas sur les SAB. En effet, ce type de sites est reconnu notamment grâce à la bande de vibration caractéristique à 1545 cm<sup>-1</sup> causée par la molécule de pyridine protonée en ion pyridinium PyH<sup>+</sup>. Aucune trace de cette molécule n'est repérée, pas même après contact ; c'est pourtant à cet instant que la surface du solide est saturée de molécules sondes (physisorption). Ce phénomène est dû à une trop faible affinité protonique de la pyridine (930 kJ mol<sup>-1</sup>) qui n'est alors pas assez basique pour venir se protoner sur l'acidité faible qu'exhibe la surface d'alumine. En revanche, il peut être observé que la pyridine sonde les SAL à travers la bande de vibration à 1455 cm<sup>-1</sup>. Cette absorption a déjà été observée dans la littérature auparavant [112–114]. Leur nombre a alors été quantifié en utilisant le coefficient d'extinction molaire de 2,22 cm μmol<sup>-1</sup> [93]. Ces résultats se trouvent dans le Tableau 20.

Tableau 20. Quantification du nombre de SAL par IR-pyridine.

Catalyseur	$D_{Cl}$	LAS ( $\bar{\nu}_{1455}$ )	LAS ( $\bar{\nu}_{1455}$ ) corrigé	%LAS <sub>total</sub> *
	Cl nm <sup>-2</sup>	Site nm <sup>-2</sup> (± 10%)	Site nm <sup>-2</sup> (± 10%)	%
Sn0.3	0	0,53	0,41	47
Pt0.6_Sn0.3_Cl0.36	0,31	0,48	0,40	44
Pt0.6_Cl0.36	0,30	0,35	/	39
Pt0.6_Cl1.29	1,07	0,35	/	35
Pt0.3_Sn0.3_Cl1.2	1,03	0,52	0,41	43
Sn0.3_Cl1.29	1,09	0,51	0,41	42

$$*\%LAS_{total} = (LAS (\bar{\nu}_{1455}) \text{ corrigé} / NH_3 \text{ total}) \times 100$$

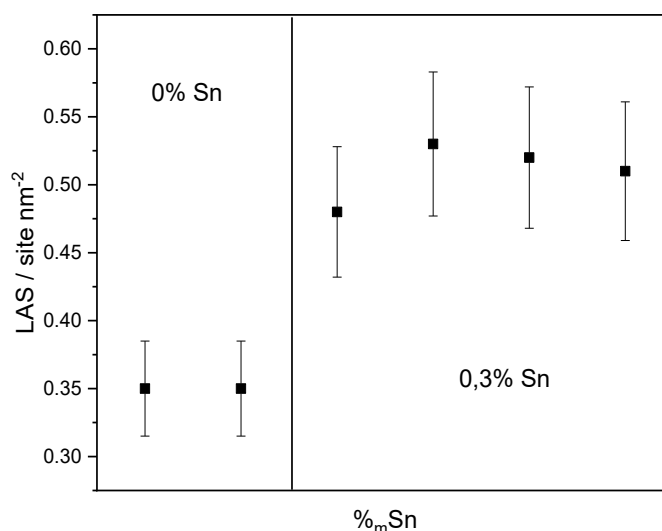


Figure 62 : Nombre de sites acides de Lewis en fonction de la présence ou non d'étain sur l'échantillon.

La Figure 62 montre d'ailleurs que l'étain a un impact sur le nombre de SAL avec un gain de 0,15 site nm<sup>-2</sup> lorsqu'il y a présence de 0,07 Sn nm<sup>-2</sup> (0,3% m d'étain) : ce qui correspond à un ratio d'approximativement deux sites de Lewis par atome d'étain déposé. L'adsorption de deux pyridines sur un atome d'étain n'est pas documentée dans la littérature. L'explication de ce facteur 2 présent lors de la quantification des SAL pourrait alors provenir du surdosage du nombre de sites à cause d'un coefficient d'extinction ( $\epsilon$ ) molaire erroné. Harris *et al.* [184] ont montré que le coefficient d'un site Sn à 1450 cm<sup>-1</sup> aurait une valeur équivalente à 1,42 cm<sup>2</sup> μmol<sup>-1</sup>, soit 64 % de moins que le coefficient utilisé

pour l'ensemble des SAL. Malheureusement, les contributions des SAL de l'alumine est de Sn sont confondues dans une seule bande ce qui rend difficile la quantification précise de chaque site sans avoir de référence préalable. Néanmoins, si l'on considère que tout le gain de SAL (entre les catalyseurs) est causé par l'ajout d'étain, il est possible d'appliquer un facteur correcteur au nombre de SAL. Ce dernier, indiqué dans le Tableau 20, est calculé en appliquant un facteur correctif de 64 % à la différence de SAL entre catalyseurs avec étain et catalyseurs sans comme détaillé dans l'équation 14. Le nombre de SAL augmente alors non plus de 0,15, mais de 0,07 site nm<sup>-2</sup>, ce qui correspond effectivement au nombre de Sn ajouté aux catalyseurs.

$$LAS_{\text{échantillon}}(\overline{\nu_{1455}})_{\text{corrigé}} = [LAS_{\text{échantillon}}(\overline{\nu_{1455}}) - LAS_{\text{sans Sn}}(\overline{\nu_{1455}})] * 0.65 \quad \text{Équation 14}$$

En outre, dans l'hypothèse où la caractérisation de TPD de NH<sub>3</sub> et de pyridine est comparable, une proportion de types de sites peut être déduite à l'aide d'un calcul simple. Si l'on part du principe que les SAL sondés par la pyridine sont équivalents à ceux sondés en TPD de NH<sub>3</sub>, il suffit de soustraire les SAL pyridine au nombre de sites total mesuré par l'ammoniaque. Ceci nous donne alors accès à la proportion de SAL (%<sub>SAL</sub>) présent sur l'échantillon et indiqué dans le Tableau 20. À noter que pour ce calcul, la surévaluation de nombre de SAL par la présence de Sn a été corrigée.

En se référant à ce calcul, il peut être observé une contribution des sites de Lewis de 35 à 47 % des sites totaux. Une fraction non négligeable des sites sondés par la NH<sub>3</sub> serait alors ceux de Lewis, ce qui confirme donc sa mauvaise sélectivité pour les SAB. En effet, une variation du nombre de LAS engendrait une variation non négligeable de la consommation en NH<sub>3</sub> qui créerait *de facto* un biais important lors de la quantification de sites.

### 1.3 Conclusion sur les caractérisations conventionnelles

La mise en place de ces deux caractérisations montre clairement leurs limitations concernant la caractérisation de sites acides de Brønsted. Le manque de sélectivité de NH<sub>3</sub> et l'affinité protonique trop faible de la pyridine s'avèrent être de sévères désavantages à l'utilisation de ces deux techniques.

Néanmoins, il existe d'autres molécules sondes qui s'avèrent être mieux adaptées pour ce type de catalyseurs. Ces caractérisations n'ont pas été réalisées ici. En effet, en se basant sur la littérature et notamment sur des travaux réalisés à l'IFPEN [84] ou par Toppi et al. [25], la molécule de lutidine (2,6-diméthylpyridine) a été utilisée avec succès pour sonder les SAB de catalyseurs similaires à ceux du reformage catalytique. Cette option a néanmoins été exclue, car la quantification n'a pas pu être



raccrochée à des performances catalytiques tangibles. Une mauvaise sélectivité d'adsorption est sans doute mis en jeu pour cette caractérisation. La molécule de collidine (2,4,6-triméthylpyridine) est aussi une candidate potentielle en tant que molécule sonde. Néanmoins, son utilisation est attestée principalement sur des zéolithes [120,121]. L'objectif a donc été orienté vers le test d'une molécule qui n'avait pas été employée au préalable pour ce type de catalyseurs et qui possède une affinité protonique particulièrement élevée.

## 2. IR 2,6-di-tert-butylpyridine

Le choix de la molécule sonde de 2,6DTBPy est motivé principalement par son affinité protonique (AP) élevée ( $983 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). En effet, une valeur d'AP plus importante que celui de la pyridine et ses dérivés ( $930 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la pyridine et  $963 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la lutidine) lui permettrait possiblement une adsorption sur les SAB les plus faibles de l'alumine chlorée.

Un deuxième aspect pouvant se révéler avantageux provient de l'encombrement stérique de l'atome d'azote apporté par les deux groupements tert-butyle de la molécule. Dans le cas des zéolites, cette contrainte est utilisée pour sélectivement sonder l'acidité externe des échantillons, car la diffusion de la molécule dans la porosité du solide en est empêchée. Dans le cas de l'alumine qui possède une porosité plus grande que les zéolites, il serait possible que cette molécule vienne sélectivement sonder les sites d'arêtes. En effet, son inhibition stérique pourrait l'empêcher de s'adsorber sur les faces de l'alumine ainsi que sur les sites de Lewis qui sont par nature situés en retrait au niveau de la surface comparé aux hydroxyles qui eux sont détachés de la surface (Figure 63). De plus, une inhibition de l'adsorption sur les sites de Lewis permettrait de faciliter l'interprétation des spectres IR.

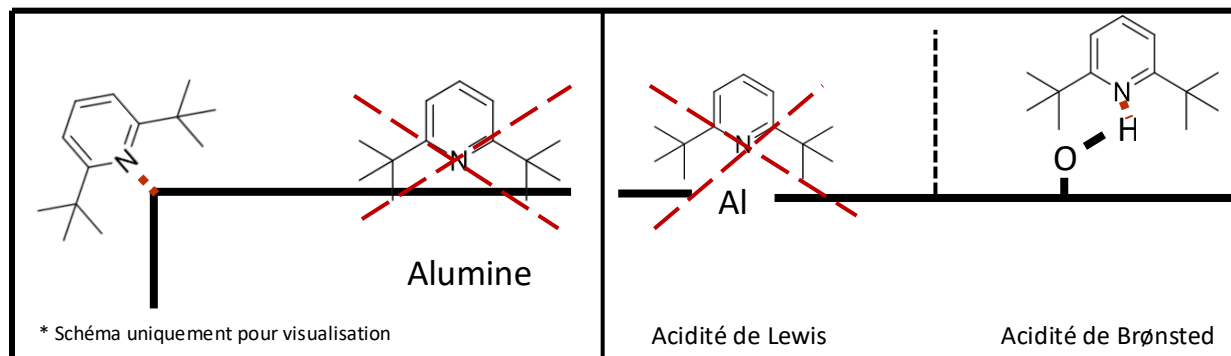


Figure 63. Schéma des inhibitions de la 2,6DTBPy. À gauche, préférence des arêtes, à droite, inhibition de l'adsorption sur site de Lewis.

## 2.1 Adsorption de la molécule sonde

### 2.1.1 Suivi infrarouge de l'adsorption de la molécule sonde

La Figure 64 présente l'évolution du spectre IR de l'échantillon Sn0.3\_Cl1.29 au cours de l'adsorption/désorption de la 2,6DTBPy. Les spectres des autres échantillons sont renseignés en annexe 1-4.

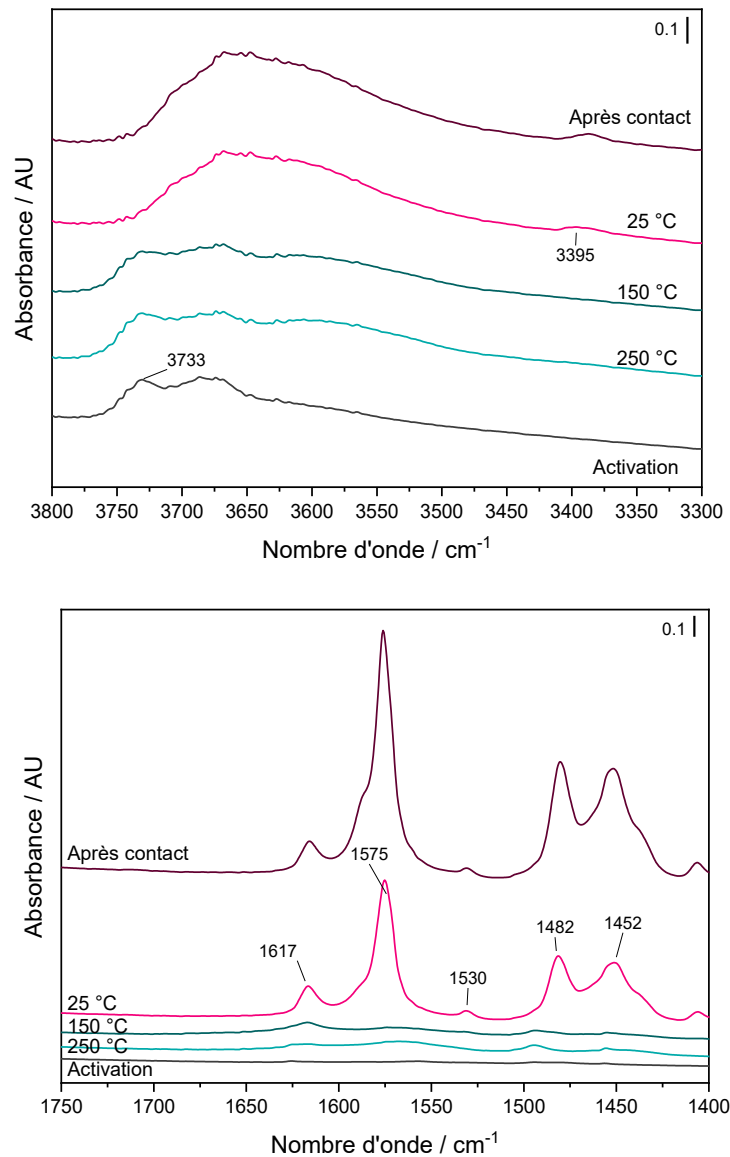


Figure 64. Spectre IR de l'adsorption de la 2,6DTBPy sur Sn0.3\_Cl1.29. Région de 3300 à 3800  $\text{cm}^{-1}$  en haut et de 1400 à 1750  $\text{cm}^{-1}$  en bas.

De premières observations peuvent être établies en se concentrant sur la partie des spectres mesurés de 1400 à 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Plusieurs bandes de vibration apparaissent (Tableau 21) après contact de la molécule sonde et à une température de désorption de 25 °C. Parmi ces bandes de vibration, celle à 1617  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la 2,6DTBPy protonée (2,6DTBPy- $\text{H}^+$ ) en se basant sur des travaux réalisés sur zéolithes [114,122]. Les autres bandes de vibration sont quant à elle attribuées à la molécule sonde physisorbée. Ensuite, lorsque la température augmente à 150 °C, les pics disparaissent, indiquant alors la désorption de l'entièreté de la molécule sonde. Ceci implique que l'affinité protonique de la 2,6DTBPy est suffisante pour sonder les SAB mais pas assez forte pour provoquer une rétention à plus haute température contrairement à la pyridine qui elle n'a pas l'affinité protonique suffisante pour s'adsorber.

Tableau 21. Bandes de vibration observées lors de l'adsorption de 2,6DTBPy.

<b>Vibration</b>	<b>Attribution</b>
1452 $\text{cm}^{-1}$	Physisorption
1482 $\text{cm}^{-1}$	Physisorption
1530 $\text{cm}^{-1}$	Physisorption
1575 $\text{cm}^{-1}$	Physisorption
1617 $\text{cm}^{-1}$	Chimisorption de la molécule protonée
3395 $\text{cm}^{-1}$	Chimisorption de la molécule protonée
3733 $\text{cm}^{-1}$	OH- $\mu_1$ -Al <sub>v</sub>

Pour confirmer l'adsorption de la molécule sonde, son effet dans la zone de vibration proche des OH (3300 à 3800  $\text{cm}^{-1}$ ) peut aussi être observé. En effet, Corma *et. al.* [118] ont décrit dans la littérature une bande de vibration de la molécule sonde vers 3395  $\text{cm}^{-1}$  résultant de la vibration de la liaison N-H de la 2,6DTBPy- $\text{H}^+$  adsorbée. La vibration est présentement observée ici, preuve de la bonne adsorption de la molécule.

Un troisième phénomène peut aussi être observé pour corroborer les preuves de bonne adsorption de la 2,6DTBPy. Ici, il s'agit de la disparition de la bande des OH à 3733  $\text{cm}^{-1}$ . Sa disparition, inversement corrélée à la présence de 2,6DTBPy, peut être causée par l'interaction d'une certaine famille de groupements OH avec la molécule sonde. Cette bande de vibration OH est attribuée par Digne *et. al.* [83] à l'OH- $\mu_1$ -Al<sub>v</sub> de la face basale (110) de l'alumine. L'apparition et la disparition de cette bande de vibration pourrait être le témoin du site d'adsorption où se situe la 2,6DTBPy protoné. Néanmoins, cette

disparition peut aussi être provoquée par une déstabilisation des liaisons hydrogène ou des OH à proximité de la molécule sonde adsorbée.

Ainsi, la 2,6DTBPy s'avère être un choix favorable pour sonder les SAB de l'alumine grâce à sa supposée sélectivité pour ceux-ci et à son affinité protonique plus élevée.

### 2.1.2 Alternative à la bande de vibration à 1617 cm<sup>-1</sup>

Le ratio de SAB mesuré entre les deux bandes de vibration ( $R_{SAB}$ , Tableau 22) indique la non-cohérence de la quantification entre la fréquence de vibration à 1617 cm<sup>-1</sup> et celle à 3395 cm<sup>-1</sup>, avec une quantification plus importante à 1617cm<sup>-1</sup>. La fluctuation de ce ratio de 1,6 à 3 implique que le problème ne provient pas principalement du choix du coefficient d'extinction molaire (qui est une constante), mais au contraire du spectre en lui-même. Cette différence s'explique en grande partie par l'arbitralité de l'intégration des bandes de vibration. Celle présente à 3395 cm<sup>-1</sup> possède une intensité relativement plus faible et une largeur plus importante que la vibration à 1617 cm<sup>-1</sup>. Ceci induit alors une erreur significative lors de la quantification. **Il est alors préconisé d'utiliser uniquement la vibration à 1617 cm<sup>-1</sup> lors de l'interprétation des résultats de la 2,6DTBPy.**

## 2.2 Évolution du nombre de SAB en fonction de la formulation du catalyseur

Dans le paragraphe précédent, l'adsorption de la 2,6DTBPy sur les sites de Brønsted a été établi. Cette section 2.2 s'attache à étudier l'impact de la formulation de nos échantillons sur les réponses données par le biais de cette molécule sonde. Dans un premier temps, les variations de formulation (%Pt, %Sn et %Cl) sont étudiées sur des catalyseurs à support identique, P\_egg.

### 2.2.1 Impact de la teneur en chlore

Le Tableau 22 indique le nombre de SAB mesuré pour une sélection d'échantillons à différentes formulations (la totalité des spectres se trouve annexe 1-4). La quantification du nombre de sites se fait par l'intermédiaire du coefficient d'extinction molaire déterminé par Góra-Marek [122] (5,3 cm μmol<sup>-1</sup>) pour la bande de vibration à 1617 cm<sup>-1</sup>. Une deuxième quantification parallèle peut être effectuée en utilisant la bande de vibration à 3395 cm<sup>-1</sup>, les calculs se basent alors sur le coefficient d'extinction molaire de 5,22 cm μmol<sup>-1</sup> [125]. Un ratio ( $R_{SAB}$ ) entre les deux quantifications peut aussi être calculé pour vérifier la cohérence des résultats entre eux.

Tableau 22. Quantification du nombre de sites acides de Brønsted (SAB) avec la 2,6DTBPy.

Catalyseur	Support	D <sub>Cl</sub> Cl nm <sup>-2</sup>	SAB ( $\bar{\nu}_{1617}$ ) Site nm <sup>-2</sup>	SAB ( $\bar{\nu}_{3395}$ ) Site nm <sup>-2</sup>	R <sub>SAB</sub> *
Sn0.3	P_egg	0	0,041	/	/
Pt0.6_Sn0.3_Cl0.36	P_egg	0,31	0,062	0,012	3
Pt0.6_Cl0.36	P_egg	0,30	0,060	0,016	2,3
Pt0.6_Cl0.52	P_egg	0,40	0,067	/	/
Pt0.3_Cl0.59	P_egg	0,49	0,081	/	/
Pt0.6_Cl1.29	P_egg	1,07	0,099	0,040	1,2
Pt0.3_Sn0.3_Cl1.22	P_egg	1,03	0,077	0,042	1,1
Sn0.3_Cl1.29	P_egg	1,09	0,080	0,031	1,7
Pt0.6_Cl1.34	P_egg	1,10	0,087	0,037	1,6

$$*R_{SAB} = SAB(\bar{\nu}_{1617}) / SAB(\bar{\nu}_{3395})$$

La Figure 65, qui trace l'évolution du nombre de SAB en fonction de la densité en chlore des échantillons indique qu'il y a une relation de corrélation entre ces deux facteurs. L'ajout de chlore provoque l'augmentation du nombre de SAB sur les catalyseurs. Bien que dans ce cas l'effet du chlore ait pu être qualifié de manière empirique, cela n'avait pas pu être quantifié et corrélé ni dans la littérature ni dans les études préliminaires de début de chapitre à l'aide de caractérisations d'acidité.

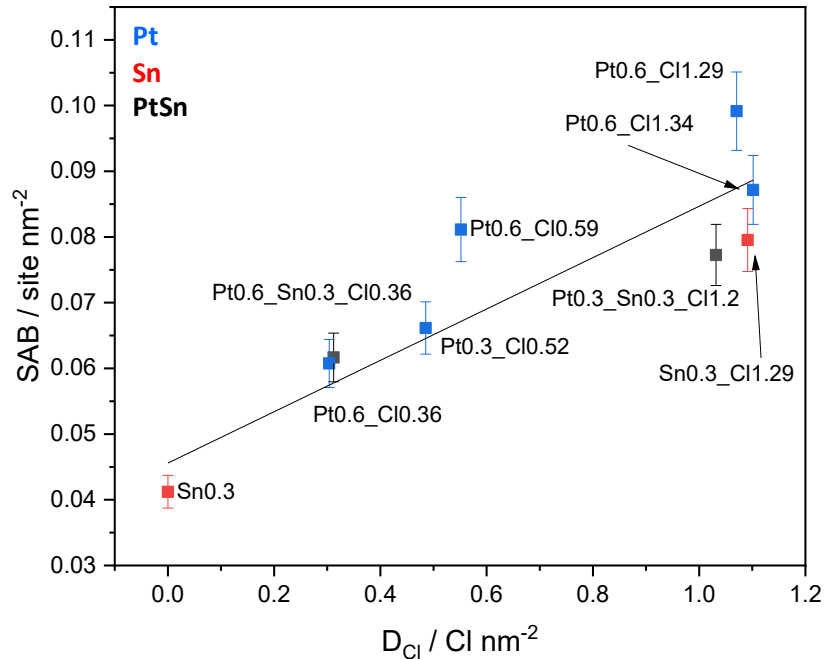


Figure 65. Évolution du nombre de SAB en fonction de la densité en chlore des échantillons.

L'augmentation du nombre de SAB apparaît être linéaire sur toute la gamme de chlore analysée. Nous notons cependant des variations significatives du nombre de SAB à densité en chlore proche. Cela s'expliquerait par la présence d'étain dans certains des catalyseurs. En effet, l'étain est connu dans la littérature pour faire diminuer l'acidité forte des catalyseurs de reformage [26]. Cela se traduit notamment par une diminution de l'activité d'hydrocraquage de ce type de solide lors des tests de reformage du *n*-heptane. Ici, une diminution du nombre de SAB est aussi observée sur les catalyseurs contenant du Sn à une densité de chlore proche de  $1 \text{ Cl} \cdot \text{nm}^{-2}$ . La différence n'est pas observée à  $D_{Cl} = 0,3 \text{ Cl} \cdot \text{nm}^{-2}$ , mais cela peut s'expliquer par un nombre de sites forts potentiels à inhiber bien moins important dans cette gamme de chlore. Malheureusement, la teneur en Sn étant binaire (0 ou 0,3 %m), une étude plus étendue de son impact ne peut pas être réalisée ici.

Ces résultats peuvent être confrontés à ceux réalisés par D. Guillaume [185] évoqués dans le chapitre bibliographique. Pour rappel, ses travaux portaient sur des analyses de RMN MAS du  $^{31}\text{P}$  de la triméthylphosphine (TMP). Il avait été montré dans cette étude que l'augmentation du nombre de SAB suit une évolution en apparence exponentielle en fonction de la densité en chlore alors que nous observons ici une augmentation linéaire. Notons également que le nombre de OH quantifiés avec cette méthode est plus élevé qu'avec la 2,6DTBpy (de 0,05 à 0,016 atome par  $\text{nm}^{-2}$  sur une plage de chlore

similaire entre les deux études). En réalité, D. Guillaume fait la distinction entre deux forces de SAB : les sites forts qui eux sont moins nombreux (0 à 0,03 site nm<sup>-2</sup>) et qui possèdent une évolution linéaire en fonction du chlore, et les sites faibles qui sont plus nombreux (0,04 à 0,12 site nm<sup>-2</sup>) et qui affichent une évolution exponentielle. Au vu des résultats de la 2,6DTBPY, il est possible de dire que la quantification réalisée à l'aide de la TMP soit peu sélective sur le type de SAB. Cette confrontation entre deux méthodes différentes confirme l'importance du choix de la molécule sonde et de la technique d'analyse mise en œuvre. Ces deux résultats ne sont bien entendu pas contradictoires mais possèdent un prisme d'étude dépendant de la molécule.

### 2.2.2 Impact de la teneur en platine

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la densité en chlore est le facteur le plus impactant sur les SAB. La teneur en platine n'a quant à elle que peu d'impact visible sur l'acidité du catalyseur comme montré dans la Figure 66. Le ratio atomique Pt/Cl, utilisé notamment dans les travaux de thèse de Said-Aizpuru [177], n'indique pas non plus d'impact notable du Pt, mais au contraire une influence forte de D<sub>Cl</sub>.

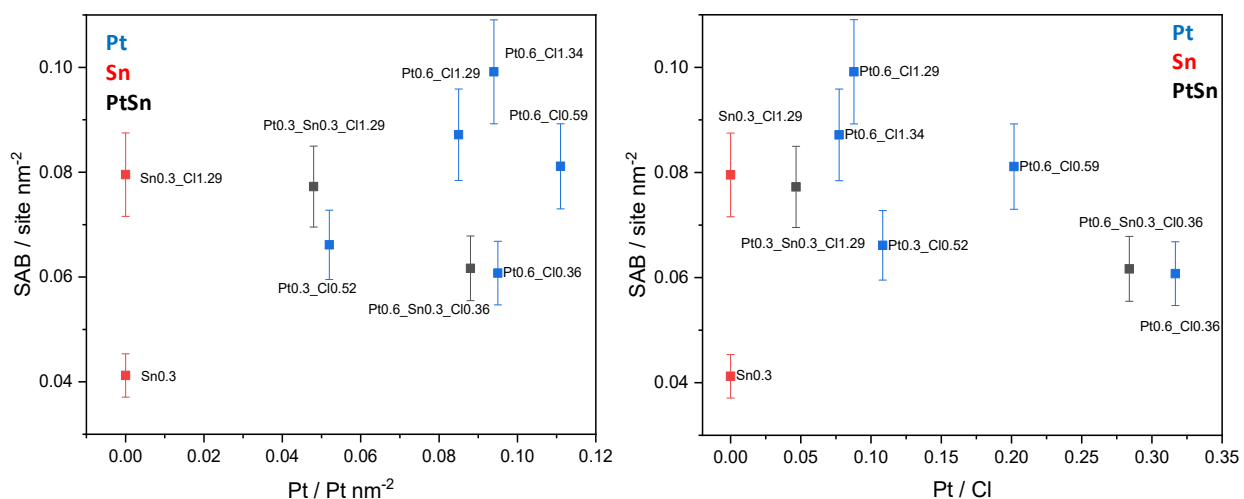


Figure 66. Évolution du nombre de SAB des catalyseurs supportés sur P\_egg en fonction, de la densité en platine à gauche, du ratio Pt / Cl à droite.

Afin de rationaliser les résultats obtenus avec la teneur en platine, il est envisagé, en perspective, qu'un ratio Pt/Cl corrigé soit employé en soustrayant la contribution des atomes de platine isolés. Ce ratio n'est pas présenté dans le cadre de ces catalyseurs car les mesures de HR-HAADF TEM nécessaires pour repérer les atomes isolés n'ont pas été effectuées. En outre, cette correction présente comme limitation

principale la relation intime entre le platine et le chlore. Le rapport entre taux en chlore et pourcentage d'atomes isolés est lié, car le chlore a tendance à stabiliser les particules à moins de trois atomes de platine en condition réductrice. Des phénomènes de migration de chlore peuvent être alors attendus sur ces solides. Un ajout de chlore à quantité égale en platine va augmenter le nombre relatif d'atomes isolés tout comme la diminution du taux en platine à taux en chlore fixé. Cette migration, dépendante aussi du type de support, est difficile à quantifier et engendre un déplacement des atomes de chlore et donc potentiellement une modification des propriétés acides du catalyseur. Ces modifications ne peuvent pas alors être simplement corrigées lors de l'emploi du ratio Pt/Cl. Il est important de noter aussi qu'une augmentation du nombre de catalyseurs à taux de platine différents permettrait une meilleure étude de ce facteur sur l'acidité des catalyseurs.

Au vu de ces résultats, **la  $D_{Cl}$  est considérée comme le facteur de la formulation impactant le plus l'acidité** et sera donc employée majoritairement lors des visualisations et des interprétations des résultats à venir.

### 2.2.3 Conclusion sur l'impact des changements de formulation

Pour conclure, l'impact de trois espèces (Pt, Sn et Cl) sur le nombre de SAB des catalyseurs a pu être identifié en utilisant la molécule de 2,6DTBPy comme molécule sonde.

Dans un premier temps, **le taux de Platine ne s'est pas révélé être impactant sur le nombre de SAB**. Néanmoins, le catalyseur étant un système bifonctionnel, cela n'exclut pas son impact lors de réactions catalytiques bifonctionnelles telles que le reformage du *n*-heptane, la caractérisation déployée ici se concentrant uniquement sur le nombre de SAB des catalyseurs.

Dans un deuxième temps, les prémices d'une étude sur l'étain ont pu être réalisées. Son impact observé est en accord avec la littérature qui souligne une baisse d'acidité forte des sites Brønsted avec l'ajout d'étain. Ici, nul moyen d'affirmer quant à la force des sites acides, **mais il peut être observé effectivement une diminution du nombre de SAB relative entre catalyseurs avec et sans étain à haute teneur en chlore**. Néanmoins, ces résultats ne consistent qu'en une ébauche de ce que pourrait être une étude complète de l'impact de l'étain avec l'emploi notamment de taux de chargement plus variés (pas uniquement 0 et 0,3 %pds).

Enfin dans un troisième temps, **une forte corrélation entre nombre de SAB et densité en chlore a pu être établie** et ceci sur une large gamme de teneurs en chlore. Ce résultat est important, car il met en



lumière le fait que le nombre de SAB (sondés par la 2,6DTBPy) soit majoritairement gouverné par la teneur en chlore ajoutée sur les catalyseurs. C'est d'ailleurs cette propriété ( $D_{Cl}$ ) qui sera utilisée dorénavant pour comparer l'acidité des catalyseurs entre eux au niveau de leur formulation.

## 2.3 Évolution du nombre de SAB en fonction de la nature du support

### 2.3.1 Impact de la teneur en chlore : différences d'acidité entre P\_egg et T\_flat

La partie précédente s'est attachée à décrire les réponses et la méthode de caractérisation par IR de la 2,6DTBPy pour des échantillons présentant des différences de formulation à iso-support (« P\_egg »). L'objectif de cette partie est de présenter les différences de caractérisations d'acidité entre les deux supports présentés dans le chapitre 3, T\_flat et P\_egg. Cette étude va permettre d'analyser si les différences de tailles ou de formes de plaquettes ont une influence majeure sur l'acidité des catalyseurs une fois préparés.

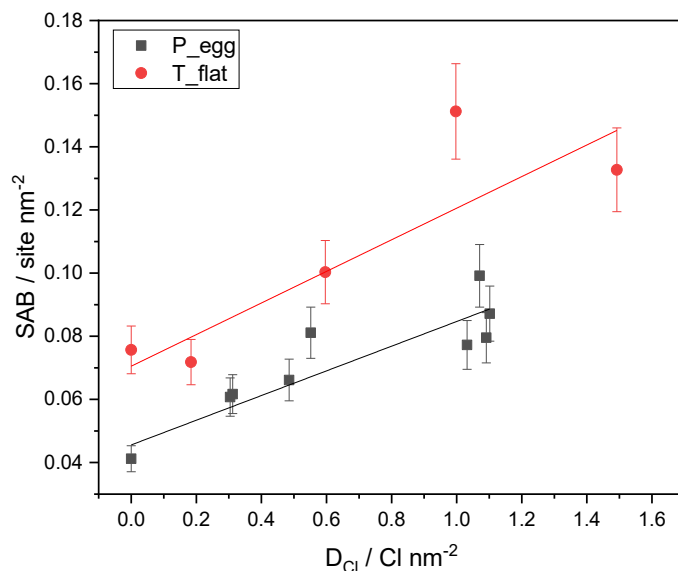


Figure 67. Évolution du nombre de SAB en fonction de la densité en chlore, carrés noirs P\_egg et ronds rouges T\_flat.

La Figure 67 montre l'évolution du nombre de SAB entre des catalyseurs supportés sur P\_egg (présentés au sous-chapitre précédent) et des catalyseurs supportés sur T\_flat en fonction de leur densité en chlore respective (les spectres IR pour les catalyseurs supportés sur T\_flat sont fournis en annexe 2-4). De façon identique à la P\_egg, la T\_flat montre une augmentation du nombre de ses SAB se corrélant avec

l'augmentation de leur  $D_{cl}$ . En outre, la **T\_flat** possède un nombre de SAB en moyenne supérieur à celui de la **P\_egg** ce qui indiquerait alors un nombre de sites acides plus important de la **T\_flat**. Cela vient confirmer les observations indiquées dans la littérature. En effet, La **T\_flat** est connue pour plus de site acide en moyenne plus élevée que la **P\_egg** [177] lorsqu'utilisée en tant que support pour catalyseurs de reformage catalytique du *n*-heptane bien que peut visible durant cette réaction molécule modèle. La différence d'acidité entre les supports, jusqu'à présent observée lors de réactions catalytiques, est alors quantifiée ici.

### 2.3.2 Impact de la teneur en platine : P\_egg et T\_flat

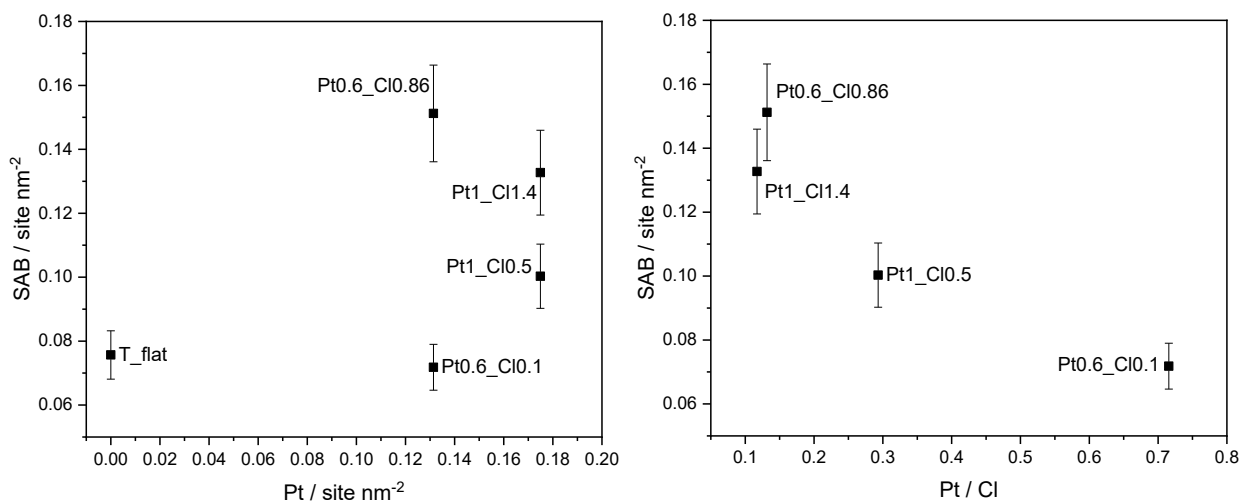


Figure 68. Évolution du nombre de SAB des catalyseurs supportés sur T\_flat en fonction, de la densité en platine à gauche, du ratio Pt / Cl à droite.

Comme pour les catalyseurs supportés sur P\_egg, le **platine n'a pas d'impact sur le nombre de SAB quantifié par la 2,6DTBPy avec les solides supportés sur T\_flat** (indiqué dans la Figure 68). Ces derniers, ne possédant pas d'étain, il est plus aisé d'identifier une corrélation assimilable à une équation de type «  $a/x$  » sur l'évolution du nombre de SAB en fonction du ratio Pt/Cl. Le support seul a été consciemment retiré de cette visualisation, car étant le seul solide ne possédant pas de platine.

Il est possible, en supprimant de la visualisation les solides avec étain, de comparer cette corrélation avec les solides supportés sur P\_egg. La Figure 69 indique alors que l'évolution des SAB suit une tendance similaire entre les deux supports. De plus, il est réaffirmé, à travers ces résultats, que la **T\_flat** présente plus de sites acides que la **P\_egg**.

À noter que l'emploi de la formule mathématique  $a/x$  afin d'identifier la tendance entre SAB et Pt/Cl est intentionnellement simplifiée. En réalité, une telle tendance se rapproche plus d'une forme «  $a * x^b$  » où  $b$  est strictement négatif.

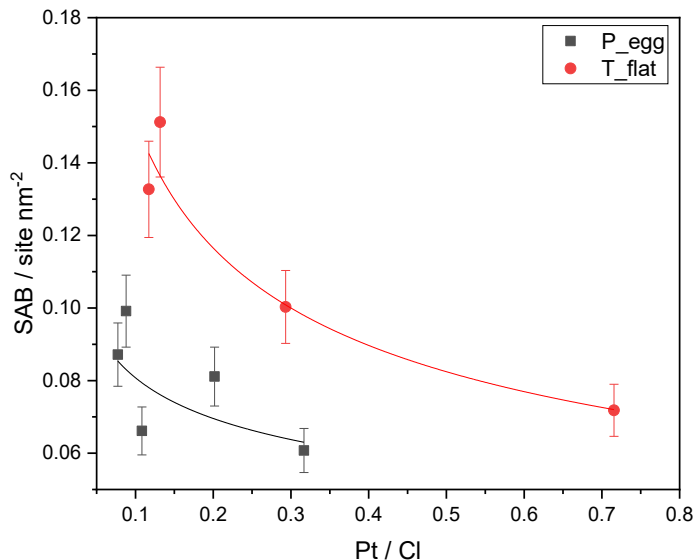


Figure 69. Évolution du nombre de SAB des catalyseurs supportés sur T\_flat et P\_egg en fonction du ratio Pt / Cl à droite. Les catalyseurs contenant de l'étain ont été retirés de cette visualisation.

### 2.3.3 Discussion de l'impact du support sur l'acidité sondée

Bien que les variations expérimentales sur l'analyse d'IR 2,6DTBPy soient importantes, une quantification de l'impact du changement de support peut être établie avec les catalyseurs présentant une densité en chlore proche. Le Tableau 23 présente la densité de SAB des échantillons P\_egg et T\_flat à iso-densité en chlore. Ainsi, un ratio du nombre de SAB entre la T\_flat et la P\_egg peut être évalué malgré les fluctuations inhérentes à la mesure. Nous constatons qu'un gain en nombre de sites d'environ 50 % peut être établi pour la T\_flat comparé à la P\_egg, c'est-à-dire que 1,5 fois plus de sites sont sondés sur T\_flat que sur P\_egg

Tableau 23. Quantification de l'impact du changement de support sur le nombre de SAB des catalyseurs.

$D_{Cl}$ *	SAB P_egg site nm <sup>-2</sup>	SAB T_flat site nm <sup>-2</sup>	Ratio T_Flat/P_egg
0	0,041	0,076	1,8
0,6	0,081	0,10	1,2
1,0	0,099	0,15	1,5

\* Les solides comparés sont respectivement : *T\_Flat*, *Pt1\_C10.5* et *Pt0.6\_C10.9* pour *T\_flat* et *Sn0.3*, *Pt0.6\_C10.59* et *Pt0.6\_C11.29* pour *P\_egg*.

Le fait d'avoir caractérisé les supports seuls ainsi que des catalyseurs permet de conclure sur l'acidité intrinsèquement plus élevée de la *T\_flat*. L'ajout de chlore influe sur l'acidité des catalyseurs de façon homogène entre les deux supports. Les « pentes » d'augmentation de SAB sont similaires entre *P\_egg* et *T\_flat*, respectivement de 0,05 et de 0,04 SAB par nm<sup>-2</sup>. Alors, les seules propriétés intrinsèques de la *T\_flat* sont la cause de son gain d'acidité à taux de chlore identique. Néanmoins, il est difficile de savoir quels sont les facteurs déterminants ici, la porosité et la taille de plaquettes de la *T\_flat* n'étant pas des facteurs qui, de prime abord, semblent impacter l'acidité du solide.

### 2.3.4 Conclusion de l'impact du support sur l'acidité des catalyseurs

*In fine*, le protocole pour la caractérisation utilisant la 2,6DTBPy a pu être utilisé pour discriminer les deux types de supports choisis. Cette molécule sonde a permis de quantifier ce qui n'était jusqu'à présent qu'observé via réaction molécule modèle. Un gain de 50 % en moyenne de nombre de SAB est mesuré pour la *T\_flat* comparé à la *P\_egg* et cela sur une large gamme d'ajout de chlore indiquant une différence intrinsèque des deux supports.

## 2.4 Impact de l'ajout de dopant : K et Ca

Dans cette sous-section, la 2,6DTBPy a permis d'évaluer l'impact que pouvaient avoir des dopants censés inhiber l'acidité des catalyseurs. Les deux espèces dopantes utilisées sont le calcium et le potassium ajoutées à un catalyseur à 0,6%Pt supporté sur *P\_egg*. Pour rappel, ces types de dopants, et surtout ceux avec K, sont déjà employés dans la littérature pour annuler complètement l'acidité des catalyseurs dans des contextes de déshydrogénation du propane par exemple [141]. Ici, l'objectif n'était pas de réduire à zéro l'acidité, mais de légèrement l'inhiber. Ainsi, des taux faibles de dopant ont été ajoutés. Des

chargements de 0,04 à 0,16 atome de dopant par nm<sup>2</sup> ont été ajoutés sur les catalyseurs. Ces taux ont été choisis dans les mêmes ordres de grandeur que le nombre de SAB quantifiés avec la 2,6DTBPY.

### 2.4.1 Limitation lors de la préparation

Comme mentionné dans le chapitre 3, la préparation de ces catalyseurs dopés a été effectuée dans une plus petite quantité que le reste de la banque de solides. Alors, une quantité limitée de caractérisations physico-chimiques a pu être effectuée sur ces catalyseurs. En effet, la quantité de chlore (déterminée par FX) n'a pu être obtenue que pour quatre des douze catalyseurs. Initialement, le protocole expérimental a été construit de façon à obtenir deux taux de chlore bien différents sur l'ensemble des catalyseurs. Il s'avère que les catalyseurs censés posséder des **taux différents sont en réalité proches de 0,8 à 1,1 Cl nm<sup>-2</sup> pour respectivement le taux bas et le taux haut de chlore**. Comme la globalité des taux de chlore n'a pas été obtenue, les mentions Cl H et Cl B figureront quand même sur les représentations graphiques. De plus, une tendance de quantification ne pourra pas être ramenée à une densité de chlore des catalyseurs. Néanmoins, il peut être présumé que cette teneur se rapproche de l'échelle de valeurs donnée précédemment.

### 2.4.2 Impact des dopants

Avec les limitations expliquées, la Figure 70 présente la quantification de l'acidité des catalyseurs en fonction de leur teneur respective en dopant. Les données se retrouvent aussi dans le Tableau 24. L'ensemble des spectres IR sont renseignés dans les annexes 3-4 et 4-4.

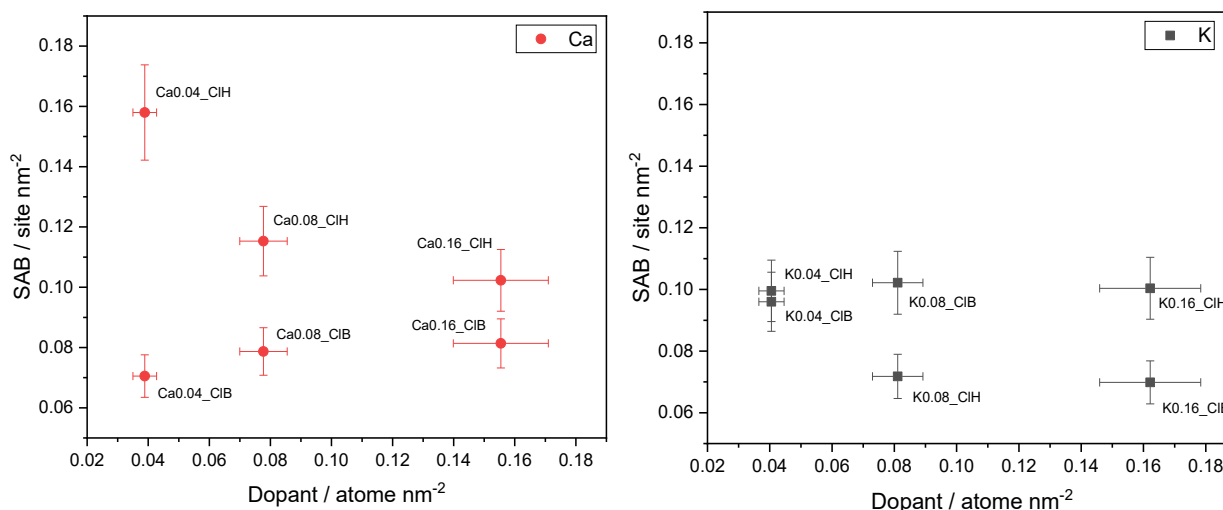


Figure 70. Évolution du nombre de SAB en fonction de la densité en dopant, à gauche Ca et à droite K.

Tableau 24. Quantification des SAB des catalyseurs dopés au potassium et au calcium.

Catalyseur	Densité dopant	SAB
	Atome nm <sup>-2</sup> ( $\pm 10\%$ )	Site nm <sup>-2</sup> ( $\pm 10\%$ )
K0.04_CIB	0,041	0,096
K0.04_CIH	0,041	0,099
K0.08_CIB	0,081	0,102
K0.08_CIH	0,081	0,072
K0.16_CIB	0,160	0,070
K0.16_CIH	0,160	0,100
Ca0.04_CIB	0,039	0,071
Ca0.04_CIH	0,030	0,158
Ca0.08_CIB	0,078	0,079
Ca0.08_CIH	0,078	0,115
Ca0.16_CIB	0,155	0,081
Ca0.16_CIH	0,155	0,102

Dans un premier temps, il peut être conclu que **le potassium est un meilleur inhibiteur d'acidité que le calcium**. En effet, à densité en dopage égale, un nombre de SAB inférieur est quantifié pour les catalyseurs avec K. Siri *et al* [143] expliquent cette différence d'inhibition par une différence du rayon atomique des espèces dopantes. **Une espèce avec un plus grand rayon exhiberait une plus grande inhibition**. Cela se retrouve dans ces résultats, car le rayon atomique du potassium est supérieur à celui du calcium ( $R_{\text{atomique}}$  : 114 pm pour Ca et 151 pm pour K ;  $R_{\text{ionique}}$  : 100 pm pour Ca et 137 pm pour K) [186].

Dans un second temps, un effet de chargement n'est pas observé. Bien qu'il apparaisse sur certains solides que les dopants ont effectivement un effet légèrement inhibiteur, il peut être conclu ici que les taux ajoutés sont peut-être trop faibles pour induire des modifications importantes d'acidité. En effet, dans des catalyseurs de déshydrogénation par exemple, les taux de dopant sont de 0,5 à 4 %m comparés à ici où les teneurs sont de seulement 0,2 %m pour les taux maximums. En outre, un effet de la teneur en chlore est aussi observé avec une acidité moins importante pour les catalyseurs possédant une teneur basse de chlore (sauf dans le cas de K0.08).

En outre, et dans un troisième temps, une troisième observation vient modifier la perspective obtenue sur l'ajout de dopant. Dans l'ensemble, les catalyseurs avec une teneur élevée de chlore (Cl H à environ  $1 \text{ Cl nm}^{-2}$ ) possèdent un nombre de SAB important de 0,10 à 0,16 site  $\text{nm}^{-2}$ . Ce nombre de SAB est égal, voire supérieur, au nombre de SAB mesuré sur P\_egg non dopé possédant des densités en chlore proches ( $0,08 \text{ site nm}^{-2}$  pour un catalyseur non dopé). Un autre phénomène prend alors place lorsque les espèces dopantes sont présentes.

Tout d'abord, il est vrai que le précurseur de potassium ou de calcium (précurseur carbonate) n'est pas commun lorsqu'on parle d'inhibition d'acidité. Les espèces carbonatées sont plus utilisées dans la capture de  $\text{CO}_2$  [187] ou la fabrication d'esters méthyliques à partir d'acide gras [188]. Néanmoins, ce précurseur a quand même été étudié sur alumine par Montagne et al. [189]. Ces auteurs observent, grâce à la DRX, que des composés hydroaluminocarbonates se forment à la surface du solide. Dans leur cas précis, ce type d'espèces n'est observé que pour des chargements de l'ordre de 4%<sub>m</sub> de potassium. Il peut tout de même être imaginé que dans notre cas ce type d'interactions avec le support soit formé aussi, mais non détectable, car en trop faible quantité. En outre, ces auteurs observent effectivement une réduction significative de l'acidité de l'alumine avec l'ajout de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Alors, l'impact du potassium et calcium est interprété de la façon suivante :

Les teneurs en dopant sont très faibles donc il est logique que l'inhibition d'acidité soit faible, voire nulle. De plus, des composés peuvent entrer en interaction chimique avec l'alumine lors de leur adsorption. **Une modification locale de la surface de l'alumine peut être envisagée lorsque ces espèces forment des liaisons avec l'alumine de surface, créant ainsi une modification de l'environnement chimique.** Jordan et al [190] affirment que certaines espèces d'hydrogénocarbonates formées vont s'adsorber sur les sites de Lewis présents à proximité de sites OH basiques de l'alumine. Ce sont ces mêmes sites qui sont mis en jeu pour l'adsorption de Cl et une compétition entre l'adsorption des deux espèces peut être envisagée. Ensuite, l'ajout de K et Ca peut entraîner une modification de la surface d'alumine et donc la création de défauts potentiellement acides.

### 2.4.3 Conclusion sur l'impact des dopants

L'ajout de dopant sur les catalyseurs est intéressant, car il semble modifier totalement la surface de ces solides. En comparant l'effet du Ca et du K, il est observé que le potassium est légèrement plus inhibiteur d'acidité que le calcium. Néanmoins, les taux de dopant ne sont pas suffisants pour inhiber la totalité de l'acidité des échantillons. De plus, les précurseurs sélectionnés semblent avoir un effet

perturbateur sur l'alumine qui pourrait augmenter légèrement l'acidité globale du catalyseur. Ainsi, certains catalyseurs possèdent un nombre de SAB plus importants que les catalyseurs non dopés.

### 3. Conclusion

---

Ce chapitre a une utilité toute particulière par rapport à la caractérisation d'acidité de catalyseurs bifonctionnels à faible acidité de Brønsted, tels que les catalyseurs de reformage catalytique. Tout d'abord, le manque d'adéquation entre deux caractérisations « conventionnelles » a été réaffirmé. La TPD  $\text{NH}_3$  n'est pas sélective pour quantifier les différents types de sites acides. La caractérisation est en effet perturbée par des contributions des SAL qui représentent plus d'un tiers des sites totaux. La pyridine quant à elle ne sonde pas les SAB mais uniquement les SAL. Bien que ce type de sites soit sollicité lors des réactions de reformage catalytique, l'objectif de ces travaux étant concentré sur l'acidité de Brønsted, cette molécule est alors de faible utilité. Néanmoins, ces deux études ont servi de base pour développer une analyse IR employant une molécule sonde qui avait été, jusqu'à présent, principalement utilisée sur zéolithe : la 2,6-di-tert-butylpyridine.

Grâce à cette molécule sonde, une tendance a pu être dégagée reliant le taux en chlore des échantillons avec la quantification du nombre de SAB de la caractérisation. Ceci n'avait pas pu être réalisé aussi précisément auparavant à l'aide d'autres molécules sondes.

Cette analyse a aussi permis de confirmer les différences d'acidité observées entre supports T\_flat et P\_egg qui avaient été repérées lors de tests catalytiques. Un gain d'en moyenne 50 % de SAB pour la T\_flat a été observé sur toute la gamme de teneur en chlore indiquant une évolution linéaire entre les deux facteurs.

En outre, un impact restructurant des espèces dopantes ( K et Ca) est soupçonné. Bien que surprenant, il apparait que de faibles taux (de l'ordre de  $0,04$  atome  $\text{nm}^{-2}$ ) augmentent l'acidité des catalyseurs. Il est alors envisagé que le précurseur carbonaté vienne légèrement restructurer la surface d'alumine lors de son imprégnation créant ainsi de nouveaux sites acides. Une fois cette restructuration effectuée, l'augmentation du taux de dopant s'avère être inhibiteur d'acidité. Néanmoins, pas assez de dopant n'a été ajouté pour pouvoir supprimer considérablement l'acidité des catalyseurs.

Des améliorations peuvent tout de même être apportées à cette caractérisation. Une optimisation du protocole expérimental serait nécessaire pour essayer d'obtenir une répartition de force d'acidité en



opérant des paliers de thermo désorption à plus faible température (ce qui est déjà effectué à l'IFPEN). Un gain d'information considérable pourrait également être obtenu en réalisant une étude de modélisation de l'adsorption de la 2,6DTBPy. Les modèles d'alumine en DFT, notamment des sites d'arêtes, sont déjà très développés et pourraient être utilisés afin d'étudier l'inhibition stérique de la molécule sonde par exemple.

# Chapitre 5 : Performances catalytiques

## sur réaction molécule modèle

Dans ce chapitre, une réaction molécule modèle d'acidité de Brønsted, l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1), est utilisée dans l'objectif de compléter les résultats obtenus grâce à la caractérisation. En effet, comme mentionné dans le chapitre bibliographique, le lien entre caractérisation d'acidité et réalité chimique n'est pas toujours évident. Une réaction molécule modèle est là pour se rapprocher des conditions de tests catalytiques et va permettre d'analyser l'acidité des solides sous un angle différent. Cette analyse vient en complément de la caractérisation d'acidité qui peut ne pas être représentative des sites actifs au cours d'une réaction. La stratégie est similaire à celle du chapitre 4, la banque de catalyseurs va être évaluée en réaction molécule modèle et les performances catalytiques seront comparées en fonction des changements de formulation des catalyseurs.

Ce chapitre se divise en trois parties distinctes. Tout d'abord, le développement de la réaction d'isomérisation du 33DMB1 sur unité à expérimentation haut débit (EHD) est présenté avec ses limitations et les problématiques techniques rencontrées. Ensuite, la deuxième partie de ce chapitre abordera en détails les résultats catalytiques obtenus. Enfin, La comparaison entre la caractérisation d'acidité et les résultats de réactions molécules modèles seront aussi discutés.

<b>CHAPITRE 5 : PERFORMANCES CATALYTIQUES SUR RÉACTION MOLÉCULE MODÈLE .....</b>	<b>153</b>
<b>1. IMPACT DES MODIFICATIONS DE LA FORMULATION DES CATALYSEURS SUR L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE</b>	
<b>D'ISOMÉRIISATION DU 33DMB1 .....</b>	<b>155</b>
1.1 IMPACT DES MODIFICATIONS DE PHASES ACTIVES ET DE SUPPORTS .....	155
1.1.1 <i>Conversion du 33DMB1</i> .....	155
1.1.2 <i>Activité catalytique</i> .....	156
1.1.3 <i>Sélectivité en 23DMB1 et 23DMB2</i> .....	161
1.1.4 <i>Conclusion</i> .....	164
1.2 IMPACT DE L'AJOUT DE DOPANT .....	164
1.2.1 <i>Conversion</i> .....	164
1.2.2 <i>Activité</i> .....	166
1.2.3 <i>Sélectivité</i> .....	167
1.2.4 <i>Conclusion</i> .....	169
<b>2. COMPARAISON DES PERFORMANCES CATALYTIQUES AVEC LA CARACTÉRISATION D'ACIDITÉ .....</b>	<b>170</b>
2.1 ACIDITÉ ET ACTIVITÉ CATALYTIQUES EN FONCTION DES MODIFICATIONS DE FORMULATION DES CATALYSEURS .....	170
2.1.1 <i>Solides supportés sur P_egg</i> .....	170
2.1.2 <i>Solides supportés sur T_flat</i> .....	171
2.2 DIFFÉRENCE DE CARACTÉRISATION ENTRE SOLIDES DOPÉS ET NON DOPÉS .....	173
2.3 CONCLUSION .....	175
<b>3. CONCLUSION .....</b>	<b>176</b>

# 1. Impact des modifications de la formulation des catalyseurs sur l'activité catalytique d'isomérisation du 33DMB1

## 1.1 Impact des modifications de phases actives et de supports

### 1.1.1 Conversion du 33DMB1

En premier lieu, les changements de formulation liés aux phases actives (Cl, Pt et Sn) et aux différents supports (P\_egg et T\_flat) sont étudiés. La Figure 71 montre l'évolution de la conversion en 33DMB1 en fonction du TOS de six catalyseurs sur P\_egg et de six catalyseurs sur T\_flat. Comme expliqué dans la section précédente, l'activation des catalyseurs est toujours présente, mais minimisée dans sa temporalité et son intensité en employant de faibles masses de catalyseurs (40 mg) et une température de réaction modérée (225 °C). Cette activation arrive à son maxima de façon rapprochée pour les catalyseurs qui la subissent ce qui permet de les comparer. L'évolution de la conversion permet d'observer la désactivation rapide des catalyseurs (sur une période de 15 heures) jusqu'à l'obtention d'une conversion d'environ 2% qui est le résultat de la transformation du 33DMB1 dans un réacteur vide (contenant un fritté et de l'oxyde de silicium en billes, se référer au chapitre 3 pour la description du système catalytique).

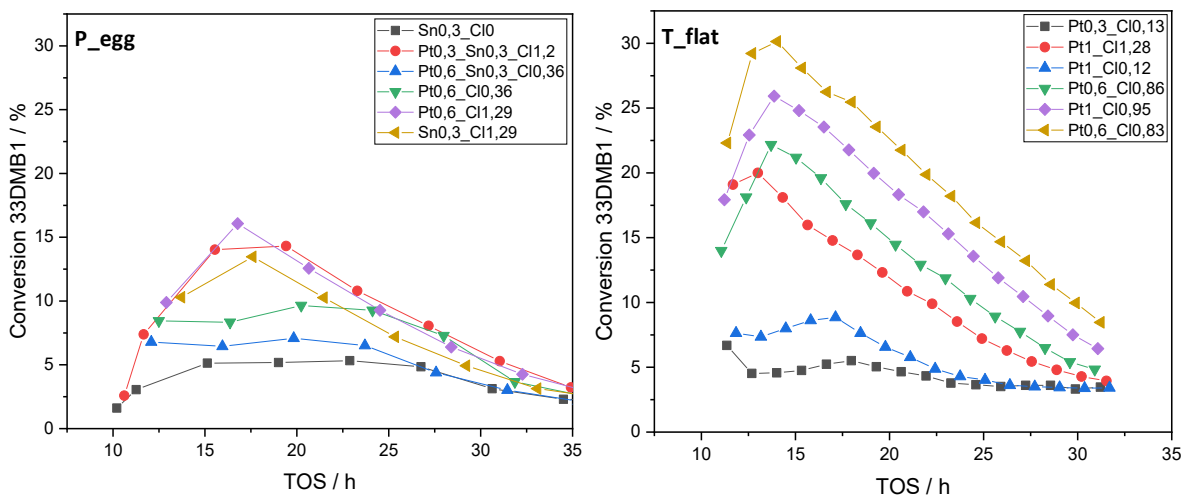


Figure 71. Conversion du 33DMB1 pour six catalyseurs de la banque de solides P\_egg à gauche et T\_flat à droite.

En outre, la tendance de conversion observée pour les six catalyseurs supportés sur T\_flat peut être comparée à celle des catalyseurs supportés sur P\_egg. Le protocole utilisé permet de discriminer les supports entre eux grâce aux évolutions de conversion (activation puis désactivation) similaires.

La désactivation, s'appliquant aux solides exhibant une activation franche, s'avère être de même intensité entre solides possédant différents supports. Une perte d'approximativement 5% de conversion en 5 heures est calculée sur la majorité des solides indiquant une homogénéité des phénomènes de désactivation. Les deux phénomènes principaux de la désactivation généralement acceptés étant la formation et le dépôt de coke ainsi que l'élution du chlore de la surface des catalyseurs.

Comme décrit dans la chapitre 2, les points de conversion maximale sont choisis comme points de références entre chaque catalyseur, ce qui donnera leur activité ainsi que leur sélectivité à un temps donné (ces valeurs seront celles retrouvées dans les différents tableaux et figures lorsque des valeurs par catalyseurs seront comparées).

### 1.1.2 Activité catalytique

Pour rappel du Chapitre 2, l'activité catalytique (A) se calcule suivant l'équation ci-dessous. X représente la conversion en 33DMB1 (ici la conversion maximale pour un catalyseur) et F le débit molaire initial en 33DMB1. Les valeurs d'activités sont ensuite rapportées aux surfaces spécifiques de chaque catalyseur.

$$A \text{ (mol h}^{-1}\text{g}^{-1}\text{)} = \frac{X * F_{33DMB1in}}{m_{catalyseur}}$$

### 1.1.2.1 Impact du chargement en chlore

Les activités mesurées des catalyseurs testés dans cette section sont indiquées

Tableau 25 et Tableau 26. La Figure 72 montre, quant à elle, l'évolution de l'activité catalytique des solides en fonction de leur  $D_{Cl}$ .

Tableau 25. Activité des catalyseurs supportés sur P\_egg.

Catalyseur	Support	$D_{Cl}$ Cl nm <sup>-2</sup>	Activité μmol m <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> (±10%)
Cl1.1	P_egg	0,89	0,23
Pt_0.6_Cl0.11	P_egg	0,11	0,22
Pt_0.6_Cl1.48	P_egg	1,38	0,26
Pt0.3_Cl0.1	P_egg	0,10	0,16
Pt0.3_Cl0.52	P_egg	0,49	0,19
Pt0.3_Cl1.01	P_egg	0,95	0,23
Pt0.3_Cl1.59	P_egg	1,31	0,28
Pt0.3_Sn0.3_Cl1.2	P_egg	1,03	0,22
Pt0.6_Cl0.36	P_egg	0,30	0,14
Pt0.6_Cl0.59	P_egg	0,55	0,16
Pt0.6_Cl1.29	P_egg	1,07	0,25
Pt0.6_Cl1.34	P_egg	1,10	0,17
Pt0.6_Sn0.3_Cl0.36	P_egg	0,31	0,11
Sn0.3_Cl0	P_egg	0	0,08
Sn0.3_Cl1.29	P_egg	1,09	0,20

Tableau 26. Activité en isomérisation du 33DMB1 des catalyseurs supportés sur T\_flat.

Catalyseur	Support	$D_{Cl}$ Cl nm <sup>-2</sup>	Activité molécule m <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> (±10%)
Pt0,3_Cl0,13	T_flat	0,15	0,15
Pt0,3_Cl0,52	T_flat	0,60	0,25
Pt0,3_Cl0,99	T_flat	1,12	0,35
Pt0,3_Cl1,33	T_flat	1,52	0,39
Pt0,3_Sn0,3_Cl1,35	T_flat	1,66	0,38
Pt0,6_Cl0,1	T_flat	0,18	0,29
Pt0,6_Cl0,86	T_flat	1,00	0,33
Pt0,6_Cl1,4	T_flat	1,49	0,52
Pt1_Cl0,12	T_flat	0,14	0,21
Pt1_Cl1,28	T_flat	1,46	0,45
T_Flat	T_flat	0	0,20

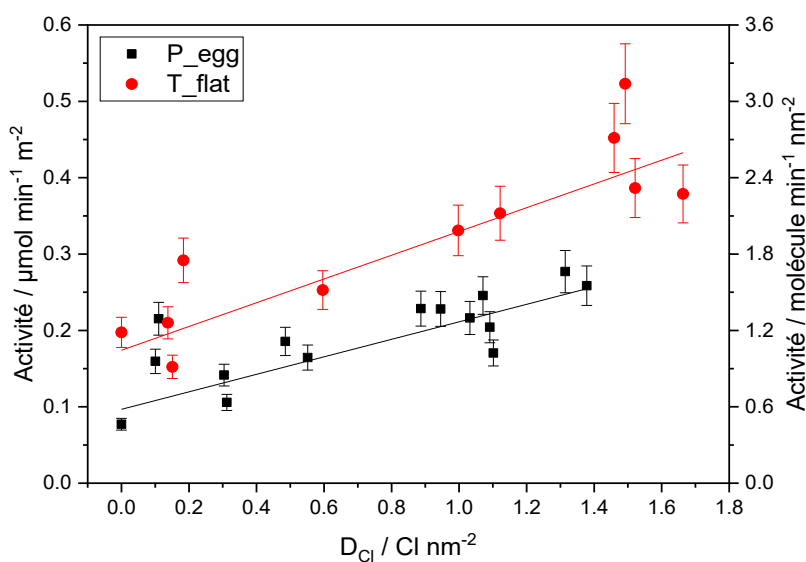


Figure 72. Activité des catalyseurs en fonction de leur  $D_{Cl}$  et du support utilisé .

Grâce au test d'isomérisation du 33DMB1, une tendance concernant l'évolution des résultats catalytiques en fonction de la densité en chlore des catalyseurs peut être observée. **Une corrélation entre activité catalytique et  $D_{Cl}$  est établie sur toute la gamme de densité en chlore des catalyseurs et**

**ce pour les deux types de supports considérés.** Ceci montre alors que le chlore induit une augmentation de l'activité catalytique des solides, comme relaté dans la littérature [1,96]. Cela indique aussi l'adéquation du 3,3-diméthylbut-1-ène en tant que molécule sonde pour ce type de solide à faible acidité.

De plus, le graphique de droite de la Figure 72 qui compare l'activité catalytique des catalyseurs en fonction de leur type de support indique clairement **une acidité plus importante pour les catalyseurs supportés sur T\_flat comparée aux solides supportés sur P\_egg**. Cette comparaison est valable pour les supports seuls ainsi que pour les catalyseurs chlorés.

Quatre solides aux alentours de  $0,1 \text{ Cl nm}^{-2}$  semblent être hors de la tendance générale des catalyseurs (activité plus élevée qu'attendu). Ce phénomène peut être expliqué par le traitement thermique sévère qu'ils ont subi lors de leur préparation. En effet, pour obtenir un taux si faible en chlore, il est nécessaire de traiter les catalyseurs à haute température et en présence d'eau. Ce traitement, similaire à un steaming, pourrait avoir une action destructurante de l'alumine, créant ainsi un nombre non négligeable de défauts. Ces derniers peuvent alors créer de nouveaux sites actifs pour l'isomérisation du 33DMB1.

### 1.1.2.2 Impact du chargement en platine et en étain

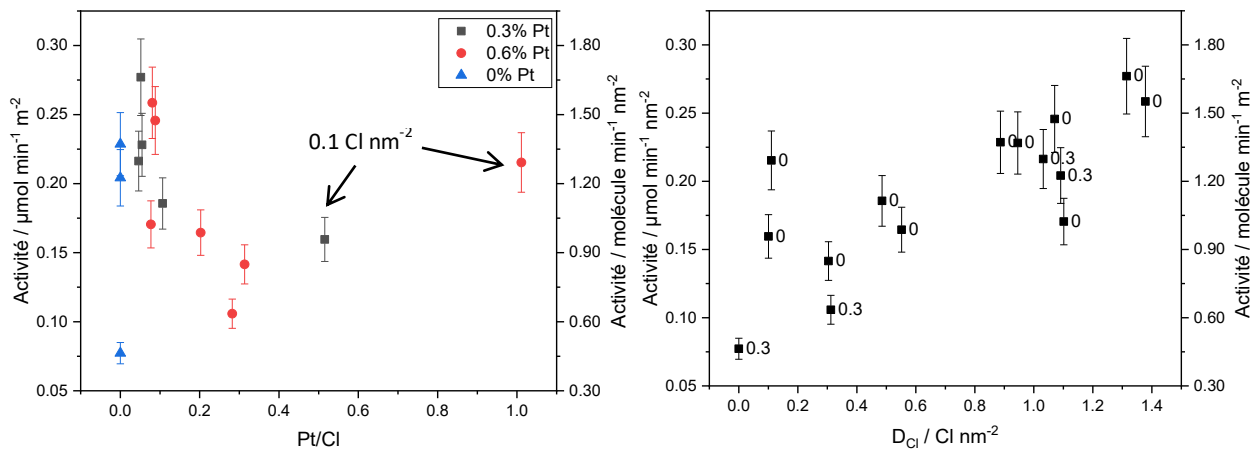


Figure 73. Évolution de l'activité des catalyseurs sur P\_egg en fonction de, Pt/Cl à gauche et de la densité en chlore à droite (le pourcentage massique en Sn est indiqué sur le schéma de droite).

Au vu du graphe de gauche de la Figure 73 qui montre l'évolution de l'activité en isomérisation du 33DMB1 en fonction du ratio atomique Pt/Cl, il est conclu que le **platine ne joue pas de rôle dans**



**l'isomérisation du 33DMB1.** D'un point de vue mécanistique, cela n'est pas surprenant, le mécanisme réactionnel étant basé sur le fonctionnement de sites acides de Brønsted uniquement. De plus, l'atmosphère inerte du test ne permet pas particulièrement une stabilisation de l'activité catalytique comme mentionnée dans la littérature sur des catalyseurs standard d'isomérisation [7,191].

En outre, une influence du taux en Pt n'est pas observée non plus, l'activité catalytique n'est pas influencée entre les différentes valeurs de 0, 0,3 ou 0,6% de Pt. Ici, une corrélation similaire à celle retrouvée dans le chapitre 4 de l'activité en fonction du ratio Pt/Cl de forme  $a/x$  peut aussi être tracée indiquant alors une similitude entre activité catalytique et caractérisation d'acidité (cette comparaison sera abordée plus en détail dans la section 2 de ce chapitre).

Un faible effet de l'étain est montré sur le graphique de droite de la Figure 73 qui annote l'activité des catalyseurs en fonction de la présence ou non d'étain. **Une légère diminution de l'activité des catalyseurs avec Sn est observée comparée aux catalyseurs homologues sans étain à densité de chlore proche.** C'est un résultat attendu, car déjà identifié dans la littérature [25,26]. Néanmoins, l'effet de l'étain reste négligeable comparé à l'impact qu'a le chlore sur l'activité catalytique.

À noter que ces conclusions sont identiques sur catalyseurs T\_flat, Figure 74.

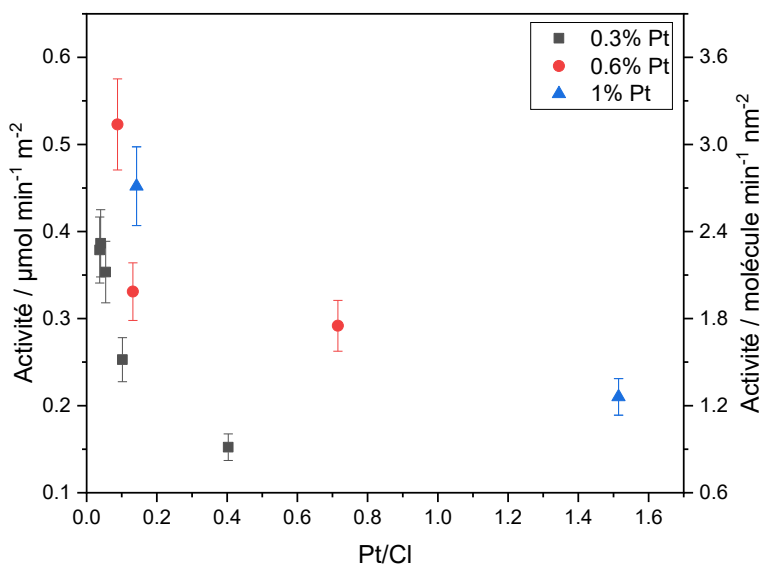


Figure 74. Évolution de l'activité des catalyseurs sur T\_flat en fonction du ratio Pt/Cl.

### 1.1.3 Sélectivité en 23DMB1 et 23DMB2

Les sélectivités ont aussi été suivies au cours du test catalytique. La Figure 75 compile une partie des résultats de sélectivité en fonction du TOS.

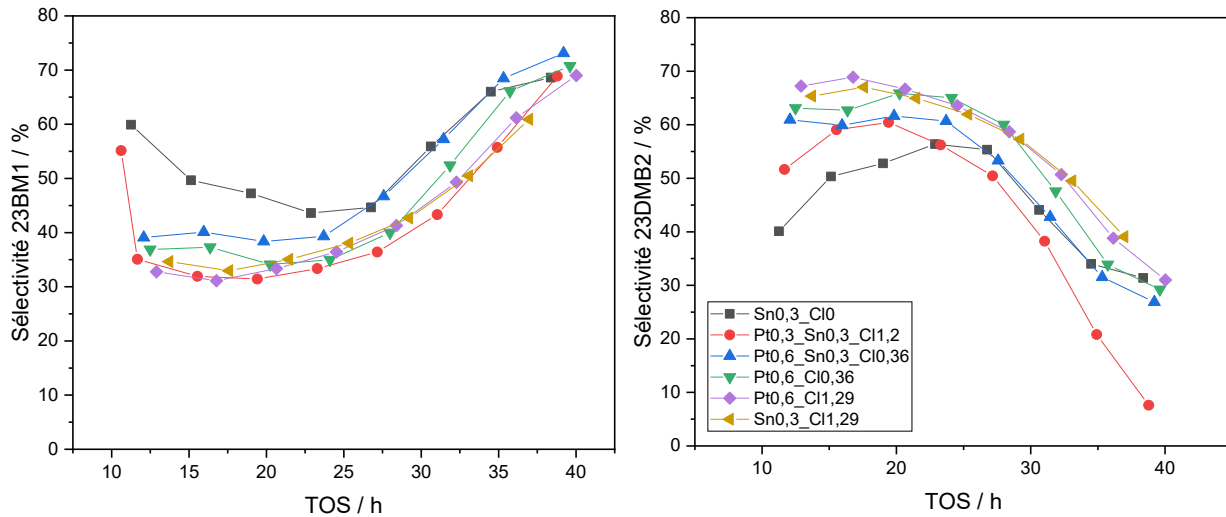


Figure 75. Sélectivité en 23DMB1 (gauche) et 23DMB2 (droite) pour certains catalyseurs sur P\_egg en fonction du TOS.

Dans l'ensemble, **les catalyseurs possèdent la même évolution en sélectivité des isomères**. Néanmoins, certains aspects tels que la sélectivité maximale ou la vitesse de désactivation (perte de sélectivité en 23DMB2) changent entre les solides. En réalité, et comme montré dans la Figure 76 qui regroupe toutes les données de sélectivité de Figure 75 pour les visualiser en fonction de la conversion en 33DMB1, **les sélectivités ne sont pas reliées directement aux formulations des catalyseurs, mais plutôt à la conversion en 33DMB1**. Cela se démontre aussi Figure 77, où la sélectivité en 23DMB2 maximale est représentée en fonction de la densité en chlore et en platine. La sélectivité en 23DMB2 n'augmente pas significativement en fonction du taux de chlore qui est de toute façon corrélée avec la conversion des catalyseurs et n'est pas du tout impactée par le taux en platine.

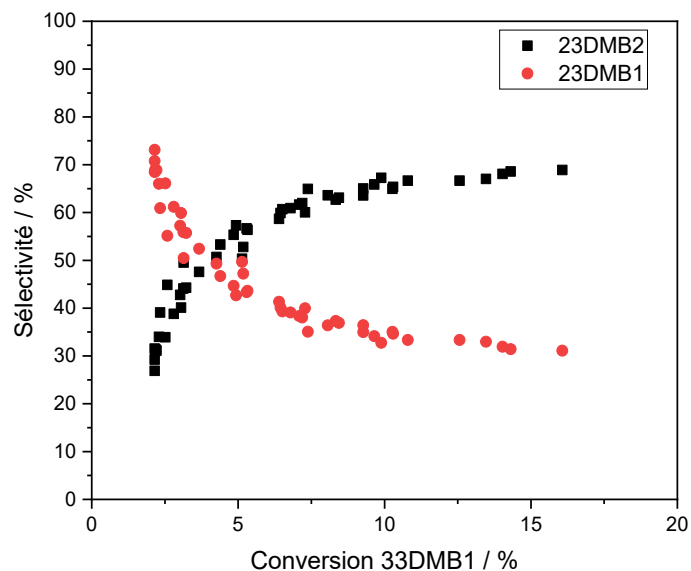


Figure 76. Évolution des sélectivités en 23DMB1 (rouge) et 23DMB2 (noire) des catalyseurs sur P\_egg en fonction de la conversion en 33DMB1.

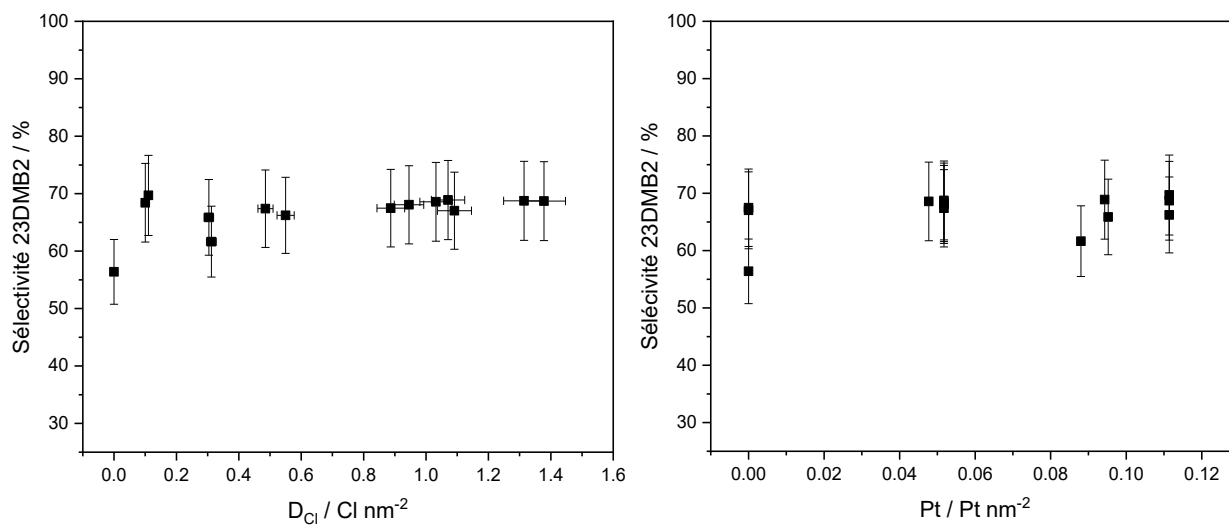


Figure 77. Évolution de la sélectivité maximale en 23DMB2 en fonction, de la densité en chlore (gauche), de la densité en platine (droite).

Handa *et al.* [171], utilisent la molécule de 23DMB1 dans une réaction molécule modèle basique afin de réaliser leur isomérisation en 23DMB2. Dans ce cas, une sélectivité plus élevée en 23DMB2 du support seul serait attendue. En effet, le chlore, lors de son introduction sur l'alumine, va venir remplacer les OH- $\mu_1$  les plus basiques en priorité [86] qui sont situés sur les arrête d'alumine. Il est alors envisageable que

sur le support sans chlore ces sites basiques viennent isomériser une partie du 23DMB1 formé. Néanmoins, ce phénomène n'est pas observé et, aux contraire, une légère diminution en sélectivité du 23DMB2 est observée sur support seul. Cette conversion basique semble alors être marginale comparée à la faible conversion globale qui pourrait être l'unique explication de la formation de 23DMB2 plus faible.

En outre, certains auteurs [168,169,192] affirment que l'isomérisation du 33DMB1 en 23DMB2 ne peut pas se dérouler sur les sites acides de Lewis. A priori, les résultats obtenus ici permettent de confirmer cette affirmation avec des différences de sélectivité nulles entre les catalyseurs avec de l'étain (plus de SAL) et sans étain (moins de SAL). De plus, le gain de SAL provoqué par Sn, quantifié dans le chapitre 4, équivaut à une augmentation de 45 à 50 % du nombre de SAL total. Cette hausse significative pourrait alors être visiblement attendue lors des tests. Néanmoins, la désactivation importante des solides peut venir parasiter l'interprétation des résultats de sélectivité.

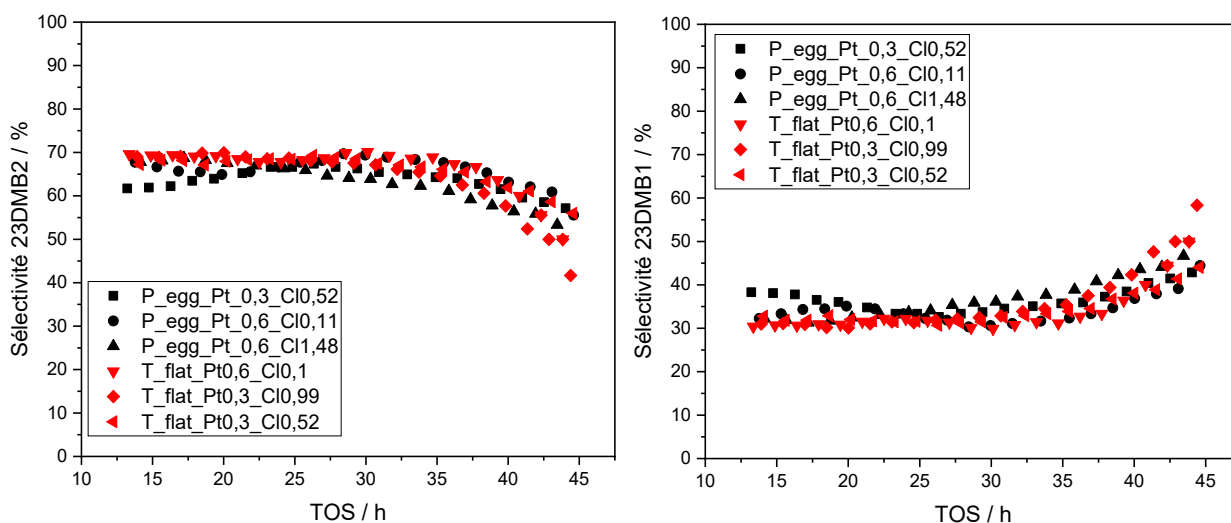


Figure 78. Sélectivité en 23DMB2 (gauche) et 23DMB1 (droite) en fonction du TOS. Noire P\_egg et rouge T\_flat.

Le constat des sélectivités est le même lorsque les deux types de supports sont comparés Figure 78. **Aucune différence de sélectivité en 23DMB2 et 23DMB1 n'est observée pour les deux supports.** Comme évoqué précédemment, la sélectivité de l'isomérisation va dépendre de la conversion du 33DMB1. Cela indique alors qu'il n'y a pas de différence significative de type de site pouvant isomériser le 23DMB1 en 23DMB2 entre les deux supports.

Dans l'ensemble, **la sélectivité ne permet pas de différencier les solides en fonction de leurs différences de formulation**. Ce ne sera alors pas un facteur pris en compte comme descripteur d'acidité.

#### 1.1.4 Conclusion

Tout comme pour le nombre de SAB, c'est bien la densité en chlore qui va avoir le plus d'impact sur les performances catalytiques des solides. Une augmentation de l'acidité causée par cet ajout crée logiquement un gain d'acidité et donc d'activité. De plus, la différence entre P\_egg et T\_flat a été mise en évidence une fois de plus ici avec des catalyseurs supportés sur T\_flat plus isomérisant, car plus acide. La molécule de 33DMB1 s'est aussi avérée efficace pour quantifier les modifications subtiles d'acidité présentes au travers de la banque de catalyseurs.

## 1.2 Impact de l'ajout de dopant

Dans cette section va être discuté l'impact des dopants (Ca et K) sur l'activité catalytique des solides. Il a été montré dans le chapitre 4 que l'ajout de ces espèces n'avait pas eu l'effet escompté, c'est-à-dire une inhibition de l'acidité des catalyseurs en comparaison avec les solides non dopés. L'objectif ici est alors de voir si ces phénomènes sont observés lors de tests molécules modèles, et si les teneurs en dopant ont un impact marqué sur les performances catalytiques des solides.

### 1.2.1 Conversion

En préambule, il est important de noter que les tests avec les catalyseurs dopés ne se déroulent pas exactement dans les mêmes conditions que les tests présentés précédemment. Les masses des lits catalytiques sont augmentées de 40 à 60 mg. Cette augmentation est en réponse à la trop faible conversion en 33DMB1 des catalyseurs avec les taux en dopant les plus élevés qui rend les solides impossibles à distinguer. Les résultats d'activité sont néanmoins normalisés en fonction de la masse charge de catalyseur.

La conversion en 33DMB1 des solides dopés se trouve en Figure 79. L'activation du solide s'étend sur une période plus longue, elle arrive à son maxima aux alentours de 10 heures de test contrairement à 5 heures pour les tests antérieurs. Cela est causé par l'augmentation de masse du lit catalytique qui amène alors un décalage de l'activation. L'hypothèse établie par la suite est que ce décalage est faible et que les

possibles biais lors de l'interprétation des résultats sont déjà couverts par l'intervalle de confiance des tests de 10 %.

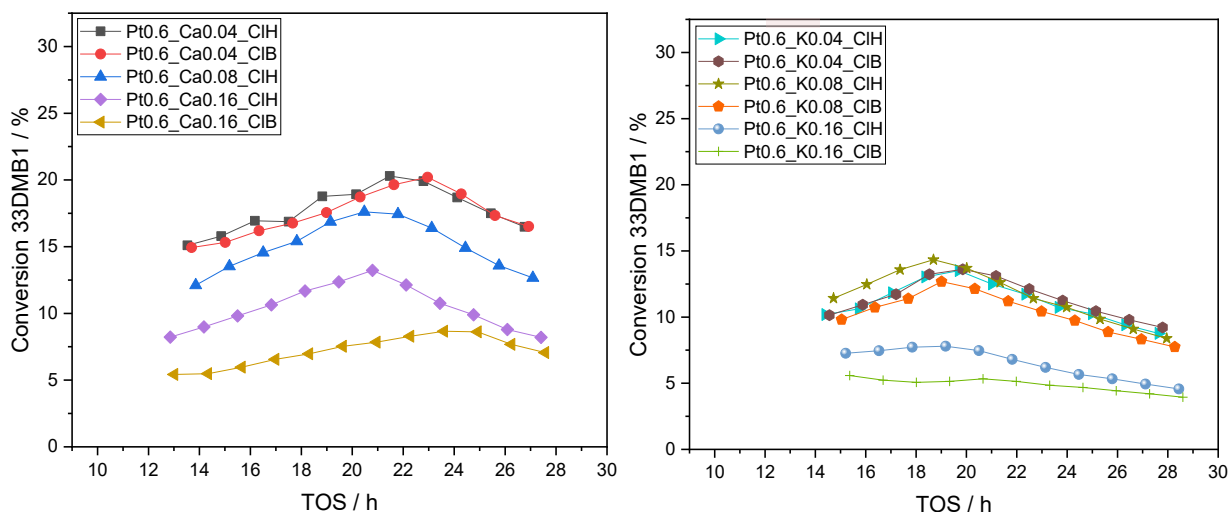


Figure 79. Conversion en 33DMB1 des catalyseurs dopés, au calcium (gauche), au potassium (droite) en fonction du TOS.

La différence d'inhibition des espèces dopantes est visible sur les conversions des catalyseurs avec **le potassium qui semble avoir un effet globalement plus inhibiteur d'acidité que le calcium**. Pour rappel, Siri *et al.* [143] ont observé que l'inhibition des espèces alcalines ou alcalino-terreuses est d'autant plus importante que leur rayon ionique est important. Cette affirmation se vérifie ici aussi avec le rayon atomique plus élevé pour K que pour Ca ( $R_{\text{atomique}}$  : 114 pm pour Ca et 151 pm pour K ;  $R_{\text{ionique}}$  : 100 pm pour Ca et 137 pm pour K) [186].

Enfin, il est aussi observé qu'une augmentation de la teneur en espèces dopantes a un effet de diminution de conversion du 33DMB1. Bien que cette observation soit logique, cela montre bien que les dopants ont un impact direct sur les sites acides des catalyseurs.

### 1.2.2 Activité

Tableau 27. Activité en isomérisation du 33DMB1 des solides dopés.

Catalyseurs	Dopant	
	Atome nm <sup>-2</sup> (±10%)	Activité μmol min <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> (±10%)
K0.04_CIB	0,041	0,363
K0.04_CIH	0,041	0,3561
K0.08_CIB	0,081	0,325
K0.08_CIH	0,081	0,391
K0.16_CIB	0,160	0,016
K0.16_CIH	0,160	0,022
Ca0.04_CIB	0,039	0,482
Ca0.04_CIH	0,030	0,508
Ca0.08_CIH	0,078	0,438
Ca0.16_CIB	0,155	0,223
Ca0.16_CIH	0,155	0,340

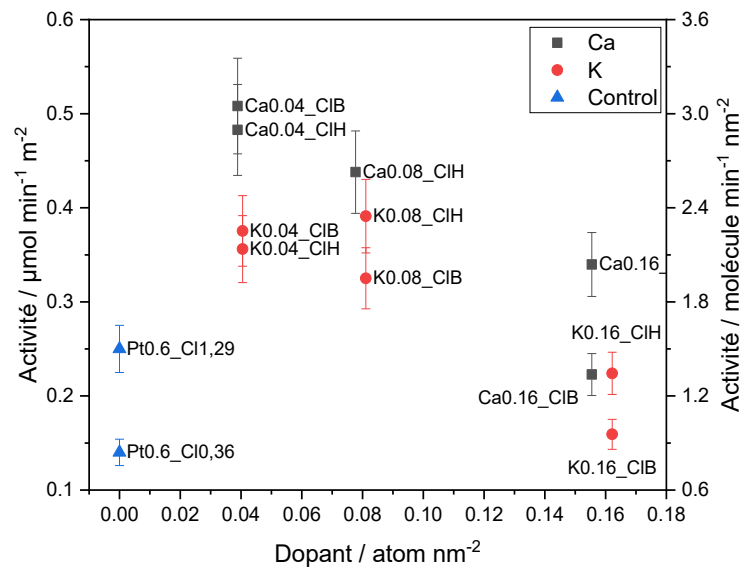


Figure 80. Impact de l'ajout de dopant, Ca noir et K rouge, sur l'activité des catalyseurs supportés sur P\_egg. Deux catalyseurs de contrôle, en bleu, provenant de la banque de catalyseurs sur P\_egg sont ajoutés à la visualisation pour obtenir un référentiel d'activité de catalyseurs non dopés.

La Figure 80 montre que des résultats d'activités catalytiques (Tableau 27) surprenants sont obtenus lors de l'ajout de calcium et de potassium à la surface des catalyseurs. L'impact des valeurs faibles en dopant (de l'ordre de 0,04 à 0,08 atome nm<sup>-2</sup>) est contre-intuitif. En effet, l'activité des catalyseurs est augmentée lorsqu'ils sont dopés comparés aux solides non dopés alors que K et Ca sont connus pour supprimer l'acidité du catalyseur [141–144]. C'est d'ailleurs un phénomène aussi repéré dans le chapitre 4 lors de la caractérisation d'acidité : les solides dopés présentent un plus grand nombre de SAB que les catalyseurs non dopés. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses sont formulées :

- La première hypothèse concerne la désactivation des catalyseurs. En effet, il peut être envisagé qu'en diminuant l'acidité du catalyseur, les espèces dopantes puissent diminuer aussi la production de coke, ce qui est par ailleurs observé dans la littérature sur des catalyseurs de déshydrogénation [193,194]. Une réduction du coke au global créerait alors une hausse apparente de l'activité du catalyseur en réduisant de façon significative la désactivation. Ceci est impossible à vérifier en unité EHD où les données initiales ne sont pas extrapolables, et où les masses utilisées sont trop faibles pour ensuite être utilisées comme échantillon en caractérisation CHNS (donnant le montant en coke de l'échantillon). Une étude approfondie sur la désactivation des catalyseurs devrait alors être menée pour éclaircir ce point.
- La deuxième hypothèse se rapporte à l'acidité du solide. Il peut être envisagé qu'un phénomène chimique se déroule à la surface du catalyseur augmentant ainsi son acidité. Ce point sera discuté dans la section 2 lorsque les résultats de la caractérisation IR-2,6DTBPy seront comparés aux résultats obtenus ici.

Néanmoins, il est tout de même observé un effet de chargement de dopant. Si les performances non dopées ne sont pas prises en compte, **une diminution de l'activité des catalyseurs est observée lorsque la teneur en dopant augmente. Le potassium étant plus inhibiteur que le calcium.** Ce phénomène déjà présent dans le chapitre 4 est expliqué par le rayon atomique plus important de K comparé à Ca.

### 1.2.3 Sélectivité

Là encore, la sélectivité, Figure 81, ne donne que peu d'information supplémentaire permettant la discrimination des catalyseurs entre eux. Les dopants (surtout à haut taux) ont alors un effet purement supprimeur d'activité et non de modification de comportement catalytique.



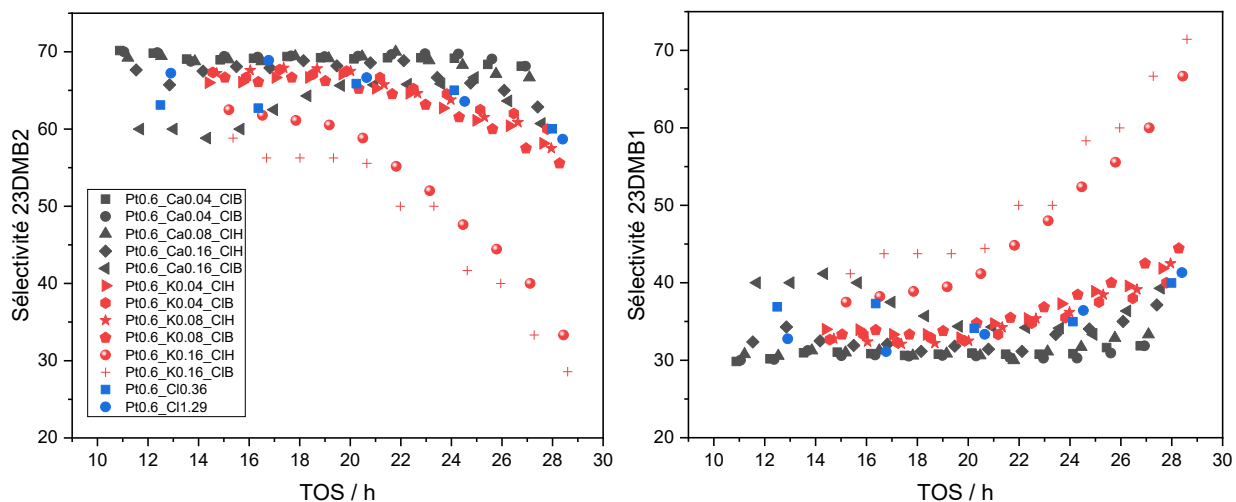


Figure 81. Sélectivité en 23DMB2 (gauche) et 23DMB1 (droite) des catalyseurs dopés en fonction du TOS. En noire K, en rouge Ca et en bleu les solides non dopés.

Les sélectivités maximales en 23DMB2, Figure 82, pour les catalyseurs dopés apparaissent globalement supérieures à celles des catalyseurs sans dopant représentés par la ligne en pointillé. Même si ces différences restent dans l'incertitude expérimentale, ce gain de sélectivité est expliqué par la conversion plus forte des catalyseurs engendrée par l'augmentation de la masse du lit catalytique.

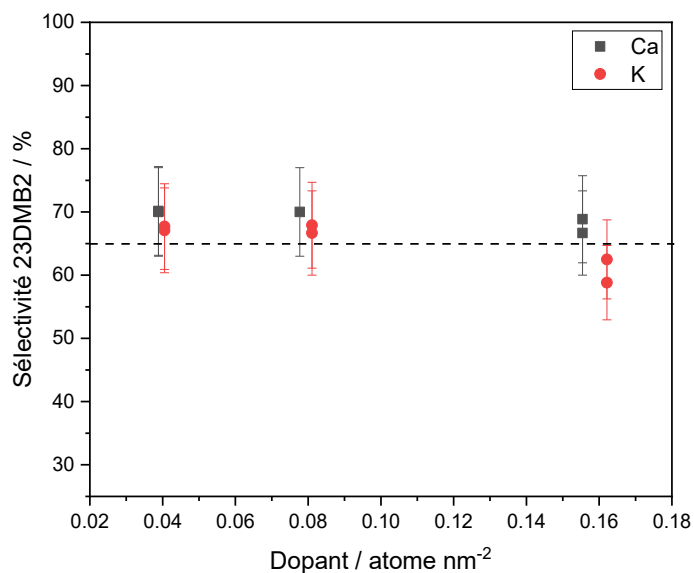


Figure 82. Sélectivité max en 23DMB2 des catalyseurs dopés en fonction de leur taux en dopant. La ligne en pointillée indique la moyenne des sélectivités en 23DMB2 pour catalyseurs non dopés.

#### 1.2.4 Conclusion

Les performances catalytiques permettent de comparer les deux espèces inhibitrices entre elles. Le potassium s'avère plus inhibiteur que le calcium grâce à son rayon atomique plus grand. Un effet du chargement des dopants est aussi observé sur l'activité qui diminue le plus lorsque les teneurs sont les plus élevées. Néanmoins, les activités catalytiques des solides apparaissent améliorées comparées à celles des solides non dopés. Pour expliquer ceci, deux hypothèses sont émises. Premièrement, il est envisagé que la réduction d'acidité diminue la formation de coke, augmentant alors les performances des catalyseurs. Deuxièmement, il est possible que l'ajout de ces espèces ait modifié l'environnement chimique de l'alumine, augmentant ainsi son nombre de sites actifs. La comparaison avec la caractérisation d'acidité menée dans la section suivante va permettre de comprendre quels phénomènes sont impliqués dans ce cas.

## 2. Comparaison des performances catalytiques avec la caractérisation d'acidité

Cette partie a pour objectif de comparer les résultats de caractérisation par 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine présentée dans la Chapitre 4 avec les résultats de performances catalytiques obtenus dans les paragraphes précédents.

### 2.1 Acidité et activité catalytiques en fonction des modifications de formulation des catalyseurs

Cette sous-section abordera les catalyseurs possédant des formulations différentes telles que phases actives (Cl, Pt et Sn) et supports différents (P\_egg et T\_flat). Les catalyseurs dopés seront abordés dans la sous-section suivante (2.2).

#### 2.1.1 Solides supportés sur P\_egg

Les résultats des activités catalytiques et du nombre de SAB (Chapitre 4) des catalyseurs sur P\_egg sont renseignés dans le Tableau 28.

Tableau 28. Activité et nombre de SAB des catalyseurs supportés sur P\_egg

Catalyseur	Support	Activité	SAB
		$\mu\text{mol min}^{-1} \text{m}^{-2} (\pm 10\%)$	Site $\text{nm}^{-2} (\pm 10\%)$
Pt0.3_Cl0.52	P_egg	0,19	0,066
Pt0.3_Sn0.3_Cl1.2	P_egg	0,22	0,077
Pt0.6_Cl0.36	P_egg	0,14	0,061
Pt0.6_Cl0.59	P_egg	0,16	0,081
Pt0.6_Cl1.29	P_egg	0,25	0,099
Pt0.6_Cl1.34	P_egg	0,17	0,087
Pt0.6_Sn0.3_Cl0.36	P_egg	0,11	0,062
Sn0.3_Cl0	P_egg	0,077	0,041
Pt0.6_Cl0.36	P_egg	0,20	0,080

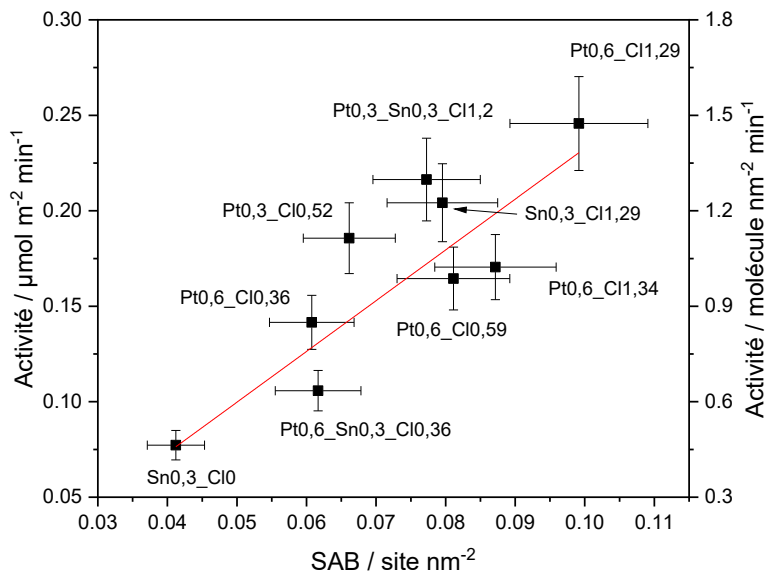


Figure 83. Évolution de l'activité des catalyseurs supportés sur P\_egg en fonction du nombre de SAB mesuré avec la 2,6DTBPy.

Lorsque l'activité en isomérisation du 33DMB1 est comparée à la quantification du nombre de SAB des catalyseurs, Figure 83, une corrélation peut être établie. Cette corrélation n'avait pas pu être réalisée dans la littérature jusqu'à présent et cela indique bien que **le nombre de SAB a bien un impact direct sur l'activité acide des catalyseurs**. De plus, sachant que le taux en chlore est aussi corrélé au nombre de SAB, il est conclu que **le chlore a un impact direct sur l'activité catalytique des solides en augmentant le nombre de sites de Brønsted**. Cette corrélation nous permet aussi de constater que **la 2,6DTBPy est assez sensible et sélective pour étudier la variation de SAB qui a un impact direct sur l'activité catalytique**. Cela confirme aussi que le mécanisme réactionnel de l'isomérisation du 33DMB1 est purement dirigé par l'acidité de Brønsted des catalyseurs.

### 2.1.2 Solides supportés sur T\_flat

Dans le Tableau 29 sont présentés les résultats d'activité et de SAB sur catalyseurs supportés sur T\_flat.

Tableau 29. Activité et nombre de SAB des catalyseurs supportés sur T\_flat.

Catalyseur	Support	Activité	SAB
		$\mu\text{mol min}^{-1} \text{m}^{-2} (\pm 10\%)$	Site $\text{nm}^{-2} (\pm 10\%)$
T_Flat	T_Flat	0,20	0,076
Pt0,6_Cl0,1	T_Flat	0,29	0,072
Pt1_Cl1,4	T_Flat	0,52	0,13
Pt0,6_Cl0,86	T_Flat	0,33	0,15

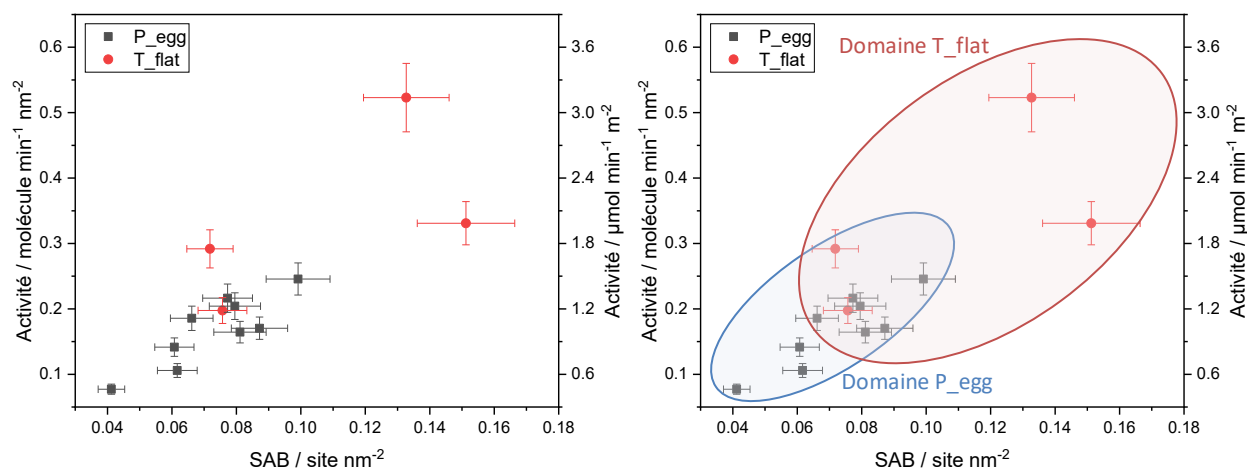


Figure 84. Évolution de l'activité des catalyseurs en fonction du nombre de SAB, carrés noirs P\_egg et ronds rouges T\_flat. La même figure est représentée à droite avec une visualisation des domaines d'acidité des deux types de supports.

La Figure 84 regroupe les données de la Figure 83, traçant l'évolution de l'activité catalytique des catalyseurs P\_egg en fonction de leur nombre de SAB, avec l'ajout des données des catalyseurs sur T\_flat. La corrélation entre activité catalytique et caractérisation d'acidité pour les solides T\_flat semble moins bonne que pour les P\_egg. Néanmoins, elle semble s'inscrire dans un domaine d'acidité plus élevé au global que la P\_egg, les fluctuations étant alors principalement dues aux résultats du test catalytique. Cette visualisation permet en effet d'affirmer que **la T\_flat est plus acide en réaction grâce à un nombre de sites acides de Brønsted plus important que la P\_egg**. Elle révèle de même que le choix du support est plus que déterminant *in fine* dans l'obtention de catalyseurs aux performances contrôlées (ici l'acidité).

Cette corrélation globale vient aussi lever certaines hypothèses émises dans le chapitre 4 au sujet de la molécule sonde, notamment la question de représentativité des sites acides réels par la molécule sonde.

Bien qu'il soit envisagé que la molécule sonde vienne s'adsorber spécifiquement sur certains sites de par son affinité protonique et son encombrement stérique important, les résultats d'isomérisation du 33DMB1 nous indiquent que ces limitations ne causent pas de perte d'information, mais au contraire permettent à la 2,6DTBPy de pouvoir prédire avec précision les performances d'acidité de Brønsted des catalyseurs. Les sites sondés semblent alors être quasiment identiques aux sites d'isomérisation du 33DMB1.

### 2.1.2.1 Quantification du gain d'activité

Le gain d'acidité entre T\_flat et P\_egg est quantifié dans le Tableau 30, où les activités des catalyseurs à valeur de  $D_{Cl}$  proche sont comparées en un ratio calculé entre les supports. Les écarts d'activités entre les solides sélectionnés sont plus fluctuants que ceux calculés lors de la caractérisation d'acidité (chapitre 4). Le gain d'activité pour la T\_flat est de l'ordre de 80 % en moyenne alors que le gain de SAB était de 50 % en moyenne. La comparaison directe de ces deux ratios n'est pas réalisable, car cela reviendrait à s'affranchir des limitations des deux techniques employées. Néanmoins, il est conclu que les deux ratios sont dans des ordres de grandeur proches. Il est donc fort probable que **l'augmentation d'activité de la T\_flat comparée à la P\_egg soit due à une augmentation proportionnelle de son nombre de SAB.**

Tableau 30. Quantification de l'écart d'acidité entre catalyseurs supportés sur P\_egg et sur T\_flat.

$D_{Cl}^a$	Activité P_egg $\mu\text{mol min}^{-1} \text{m}^{-2}$	Activité T_flat $\mu\text{mol min}^{-1} \text{nm}^{-2}$	Ratio Activité T_Flat/P_egg	Ratio SAB <sup>b</sup> T_Flat/P_egg
0	0,077	0,20	2,6	1,8
0,6	0,16	0,25	1,6	1,2
1	0,25	0,33	1,3	1,5
1,4	0,26	0,45	1,7	/

<sup>a</sup>Les solides comparés sont T\_flat, Pt0,3\_Cl0,52, Pt0,6\_Cl0,86 et Pt0,6\_Cl1,4 pour le support T\_flat et P\_egg, Pt0.6\_Cl0.59, Pt0.6\_Cl1.29 et Pt\_0.6\_Cl1.48 pour le support P\_egg. <sup>b</sup>Valeurs du chapitre 4.

## 2.2 Différence de caractérisation entre solides dopés et non dopés

Les performances acides des solides dopés sont compilées dans le Tableau 31 et discutées dans la suite de cette sous-section.

Tableau 31. Quantification des SAB et activité en isomérisation du 33DMB1 des catalyseurs dopés.

Catalyseurs	Dopant	SAB ( $\pm 10\%$ )		Activité
	Atome $\text{nm}^{-2}$ ( $\pm 10\%$ )	Site $\text{nm}^{-2}$		$\mu\text{mol min}^{-1} \text{m}^{-2}$ ( $\pm 10\%$ )
K0.04_CIB	0,041	0,096		0,363
K0.04_CIH	0,041	0,099		0,3561
K0.08_CIB	0,081	0,102		0,325
K0.08_CIH	0,081	0,072		0,391
K0.16_CIB	0,160	0,070		0,016
K0.16_CIH	0,160	0,100		0,022
Ca0.04_CIB	0,039	0,071		0,482
Ca0.04_CIH	0,030	0,158		0,508
Ca0.08_CIH	0,078	0,115		0,438
Ca0.16_CIB	0,155	0,081		0,223
Ca0.16_CIH	0,155	0,102		0,340

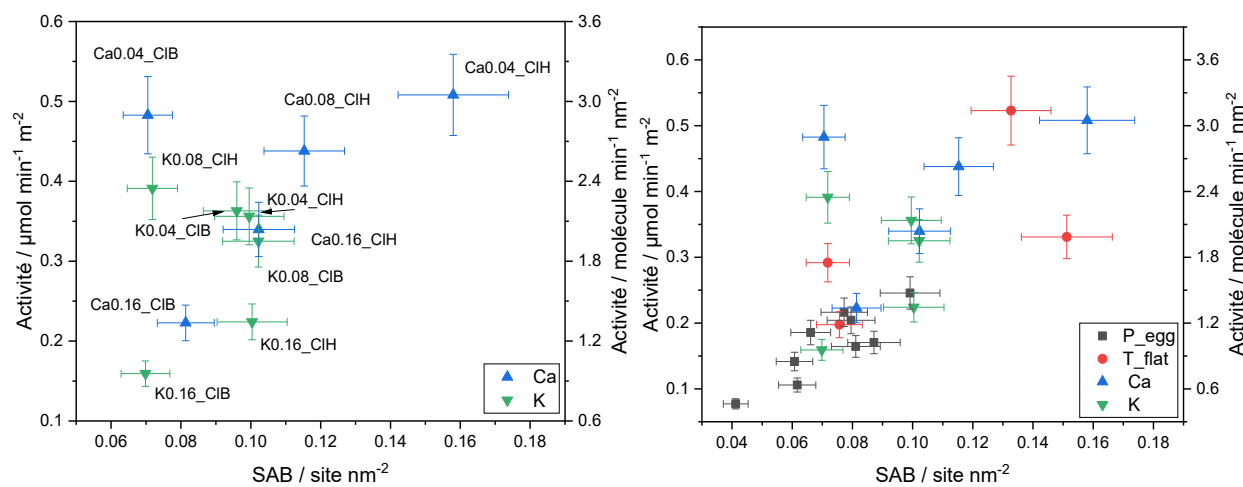


Figure 85. Évolution de l'activité en isomérisation du 33DMB1 des catalyseurs dopés en fonction de leur nombre de SAB. À gauche les solides dopés isolés, à droite l'entièreté des catalyseurs sondés.

Le graphique de gauche de la Figure 85 indique que **les solides dopés suivent la même logique de corrélation entre nombre de SAB et activité catalytique**. Néanmoins, deux solides apparaissent hors tendance. Il ne s'agit pas d'erreurs relatives à l'expérimentation car confirmé par des tests de répétition.

La première conclusion établie est qu'effectivement **les solides dopés possèdent plus de SAB expliquant ainsi leur activité plus élevée que les solides non dopés**. Or, on sait dans ce cas que le nombre de SAB ne peut pas être directement relié à la teneur en chlore, car des teneurs similaires aux catalyseurs non dopés sont obtenus lors de la préparation. De plus, les deux solides qui ne s'inscrivent pas dans la corrélation indiquent clairement qu'un phénomène plus complexe et non monotone se déroule à la surface des catalyseurs. Les hypothèses émises dans le chapitre 4 sont alors toujours plausibles. Une création de composés d'hydroaluminocarbonates pourrait alors modifier l'environnement chimique à la surface des catalyseurs (ou les propriétés de surface de l'alumine) et potentiellement créer de nouveaux SAB.

**En outre, plus la quantité de dopant est élevée et plus l'inhibition est importante avec une diminution à la fois de l'activité et du nombre de SAB**. Il n'est alors ici pas question d'une diminution de la désactivation (évoquée précédemment) car la tendance des catalyseurs dopés s'inscrit très bien dans celle des autres catalyseurs non dopés (graphique de droite de la Figure 85). Une modification du comportement catalytique telle qu'une activation réduite ou une désactivation accélérée aurait un impact direct sur cette tendance, ce qui n'est pas observé.

Les tests avec les dopants renforcent le fait que la combinaison des deux méthodes de caractérisation permet d'étudier et de préciser l'acidité des solides. Dans l'exemple des solides dopés, la combinaison des deux méthodes a permis de révéler la cause d'un comportement catalytique non compris jusqu'alors. Malheureusement, les teneurs en dopant n'ont pas été suffisantes pour complètement inhiber l'acidité des catalyseurs. Cette étude sera à poursuivre en contrôlant précisément la teneur en chlore et en dopants pour observer les phénomènes se produisant à un très faible nombre de SAB afin de déterminer si les deux techniques sont adaptées dans ces domaines de SAB.

## 2.3 Conclusion

En somme, la comparaison de l'activité catalytique avec les résultats de caractérisation avec la 2,6DTBPy a montré qu'une corrélation pouvait être établie entre le nombre de sites acides sondés et l'activité d'isomérisation du 33DMB1. Cette corrélation montre alors que le nombre de SAB (gouverné



principalement par le type de support et ensuite le taux chlore) est le facteur impactant le plus l'isomérisation du 33DMB1. Ceci permet aussi de montrer que le support T\_flat apporte une hausse d'acidité significative comparée au support P\_egg, qui se traduit par des performances catalytiques supérieures.

### 3. Conclusion

---

Ce chapitre a permis tout d'abord de mettre en lumière les avantages, mais aussi les inconvénients, d'une unité à experimentation à haut débit pour ce qui est de l'emploi de réactions molécules modèles. L'isomérisation du 3, 3-diméthylbut-1-ène présente une activation en début de tests catalytiques qui reste encore incomprise à ce stade. Néanmoins, une fois ces obstacles minimisés et contrôlés, cette réaction a permis de tester un grand nombre de solides différents. Ceci a pu permettre de mettre en lumière l'impact prédominant du chlore sur l'activité catalytique. Une corrélation entre performance catalytique et caractérisation d'acidité via 2,6DTBPy a aussi été présentée, ce qu'il n'avait pas été possible de réaliser préalablement sur ce type de solides. Ceci confirme bien l'intrication entre acidité du catalyseur, quantité de site de Brønsted et taux en chlore des catalyseurs.

L'étude entre deux différents supports a aussi été fructueuse. Il a été constaté que le support T\_flat est plus actif que le P\_egg, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre mentionnant la 2,6DTBPy. De plus, il a été démontré que l'augmentation d'activité catalytique était causée par une augmentation du nombre de SAB du support. Néanmoins, la justification pour ce nombre de sites acides plus important reste inconnue. Une hypothèse d'agencement de plaquettes différentes entre les deux supports et de surface légèrement différente est émise pour expliquer cette différence d'acidité.

Enfin, l'ajout de dopant est étudié, mais réserve encore des zones d'ombre. À forte dose, le K et Ca diminuent l'acidité du catalyseur. Ceci est en accord avec la littérature. Cependant, à faible teneur, l'activité du catalyseur est augmentée par rapport à un catalyseur témoin sans dopant. Ceci est probablement causé par le type de précurseur utilisé. Il serait alors important de planifier une campagne de tests avec ces dopants en faisant varier leur précurseur ainsi que leur gamme de chargement pour essayer d'obtenir une inhibition plus forte de l'acidité.

# Chapitre 6 : Reformage du n-Heptane

L'acidité des catalyseurs a été soigneusement examinée au travers des chapitres 4 et 5. Néanmoins, pour obtenir une représentation globale des performances d'un catalyseur de type Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl, il est nécessaire de l'étudier en conditions de catalyse bifonctionnelle. C'est l'objectif de ce chapitre où la réaction molécule modèle du reformage du n-heptane va être utilisée. En effet, cette réaction à caractère bifonctionnel est un classique de la littérature sur le sujet. Au travers des différents produits de réaction obtenus, les mécanismes réactionnels métalliques, acides et le caractère bifonctionnel du catalyseur peuvent être étudiés. Ces travaux se basent en majorité sur ceux de O. Said-Aizpuru qui a réalisé sa thèse principalement autour du test du reformage de n-heptane. L'objectif est alors de compléter les résultats obtenus par cet auteur notamment avec l'ajout de dopants tels que le calcium et le potassium.

Ce chapitre s'articule autour de deux grandes sections. Dans un premier temps, le test en lui-même sera présenté ainsi qu'un rappel des conclusions majeures de l'étude du reformage du n-heptane mené par O. Said-Aizpuru. Ensuite, des résultats inédits des catalyseurs dopés seront décrits et commentés. Un parallèle entre l'activité en isomérisation et l'activité en reformage va être établi au cours de cette étude.

<b>CHAPITRE 6 : REFORMAGE DU N-HEPTANE .....</b>	<b>177</b>
<b>1. IMPACT DES CHANGEMENTS DE FORMULATION SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES.....</b>	<b>179</b>
1.1 RECHERCHE DE DESCRIPTEURS D'ACTIVITÉ.....	179
1.2 IMPACT DE LA FORMULATION SUR LES PERFORMANCES.....	179
1.3 COMPARAISON AVEC LA RÉACTION MOLÉCULE MODÈLE D'ACIDITÉ .....	182
1.3.1 <i>Conversion du n-heptane</i> .....	182
1.3.2 <i>Sélectivité des produits</i> .....	184
1.4 CAS PARTICULIER DE L'ÉTAIN .....	185
1.5 AJOUT DE PRODUITS DOPANTS.....	186
1.5.1 <i>Conversion du n-heptane</i> .....	186
1.5.2 <i>Sélectivité</i> .....	187
1.5.3 <i>Modification des phases actives</i> .....	189
<b>2. CONCLUSION .....</b>	<b>191</b>
<b>ANNEXE 11 : RÉSULTATS MARQUANTS DE L'ÉTUDE PRÉCÉDENTE .....</b>	<b>231</b>

# 1. Impact des changements de formulation sur les performances catalytiques

---

Cette section va aborder l'impact des changements de formulation apportés par les différentes variations de formulation du catalyseur. Certaines observations sont une réaffirmation des travaux d'OSA présenté en annexe 1-6, ce qui sera mentionné lorsque cela sera le cas. D'autres résultats en revanche, sont issus des travaux effectués par l'auteur de la thèse.

## 1.1 Recherche de descripteurs d'activité

Tout comme pour l'isomérisation du 33DMB1, il est nécessaire de sélectionner un bon descripteur de phase active pour interpréter les résultats de reformage. Le ratio Pt/Cl est connu pour être un bon descripteur de performance catalytique. En effet, il est souvent utilisé, grâce à sa facilité d'emploi, dans la littérature au sujet d'autres réactions bifonctionnelles [182,195]. En outre, il s'avère, d'après les études réalisées et mentionnées dans les chapitres précédents (chapitres 4 et 5), que la teneur en chlore est corrélée avec le nombre de SAB des échantillons caractérisés par la 2,6DTBPy. Il est alors convenable d'utiliser un ratio qui inclue le nombre de sites métalliques et le nombre de chlore comme indicateur de la répartition des phases actives sur le catalyseur. Néanmoins, les sites de Lewis (SAL) sont omis dans ce descripteur mais nous considérons à priori que ceux-ci n'ont pas ou peu d'impact sur l'activité. En effet, le nombre de SAL n'est pas significativement différent sur la majorité des formulations des catalyseurs, l'exception à cette règle étant lorsque de l'étain est ajouté à la formulation du catalyseur (cf. chapitre 4). Les sous-sections suivantes vont aborder le choix de ce descripteur au travers d'un rappel des résultats obtenus par O. Said-Aizpuru et par l'observation de certains changements de formulation sur les performances catalytiques des solides.

## 1.2 Impact de la formulation sur les performances

Les conclusions concernant l'utilisation du ratio cité dans le sous chapitre précédent peuvent être observées dans la Figure 86. En effet, le ratio prédit convenablement les tendances obtenues pour la conversion du n-heptane à iso conversion (graphique de gauche), mais explique très mal la sélectivité en toluène (graphique de droite). Il est conclu alors que le ratio Pt/Cl sera utilisé dans les cas les plus pertinents, il sera sinon remplacé par les teneurs respectives en éléments ( $D_{Pt}$ ,  $D_{Cl}$  et  $D_{dopant}$ ) dans les autres cas.

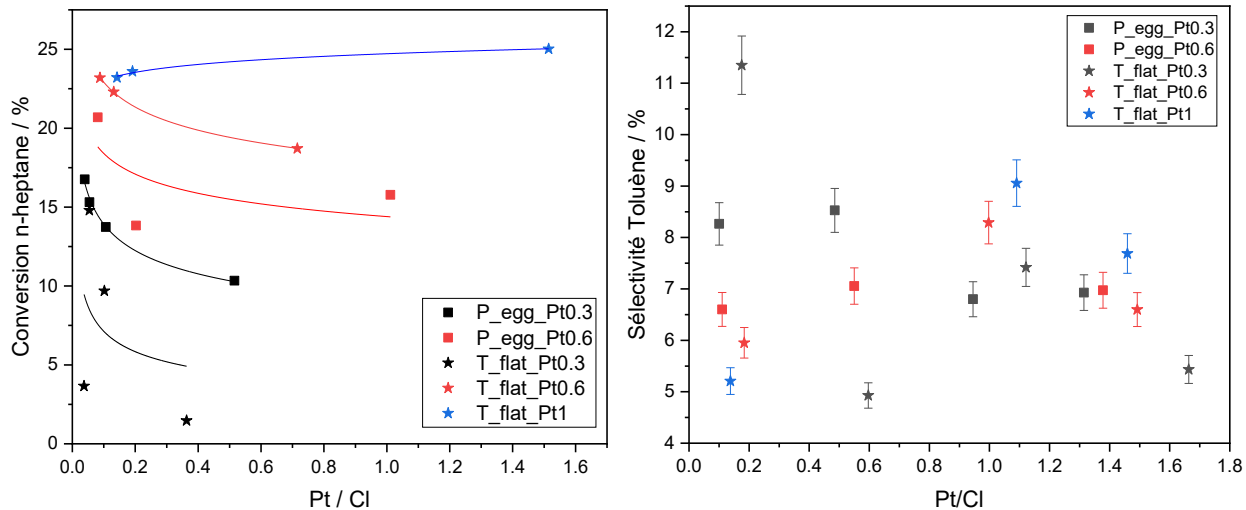


Figure 86. Évolution de la conversion des catalyseurs en fonction du ratio Pt/Cl à gauche et de la densité en platine à droite à iso conditions : 410 °C,  $H_2/HC = 5$  et  $PPH = 10 h^{-1}$ .

En outre, ces résultats provenant de la thèse précédente ainsi que de celle-ci renseignent sur quelques informations importantes. Premièrement, il est évident que le taux en platine possède un effet considérable sur la conversion en n-heptane des catalyseurs. Les solides avec les plus hauts taux de chargement sont au taux de conversion les plus haut. Cela s'explique par la prééminence de la phase métallique dans les réactions du reformage. Il s'avère alors que cela soit le facteur le plus déterminant d'activité. Le type de support n'est, au contraire, pas déterminant pour la conversion. À noter tout de même que la conversion englobe la totalité des réactions bien que, comme observé et discuté dans le chapitre 4 et 5, la T\_flat soit plus acide que son homologue P\_egg, il est tout à fait possible que cela ne se voit pas lors du reformage, surtout si l'on prend en compte l'impact du platine.

Les résultats obtenus sur les quelques catalyseurs contenant du platine confirment les résultats repérés dans la sous-section précédente. Les figures sont disponibles en fin de cette sous-section Figure 87. Une plus forte activité hydrogénolytante est en effet observée lorsque le taux en Pt augmente avec un doublement de la sélectivité entre 0,3% et 0,6% de Pt. Cette tendance s'observe aussi pour les sélectivités des composé C3 + C4. A l'opposé, et comme présenté précédemment, la sélectivité en iP7 diminue lorsque le ratio Pt/Cl augmente, représentant ainsi l'équilibre entre hydroisomérisation et hydrogénolyse. De plus, le ratio iP7/nP7 retranscrit bien la proportion d'hydrogénolyse parmi les solides C3 + C4.

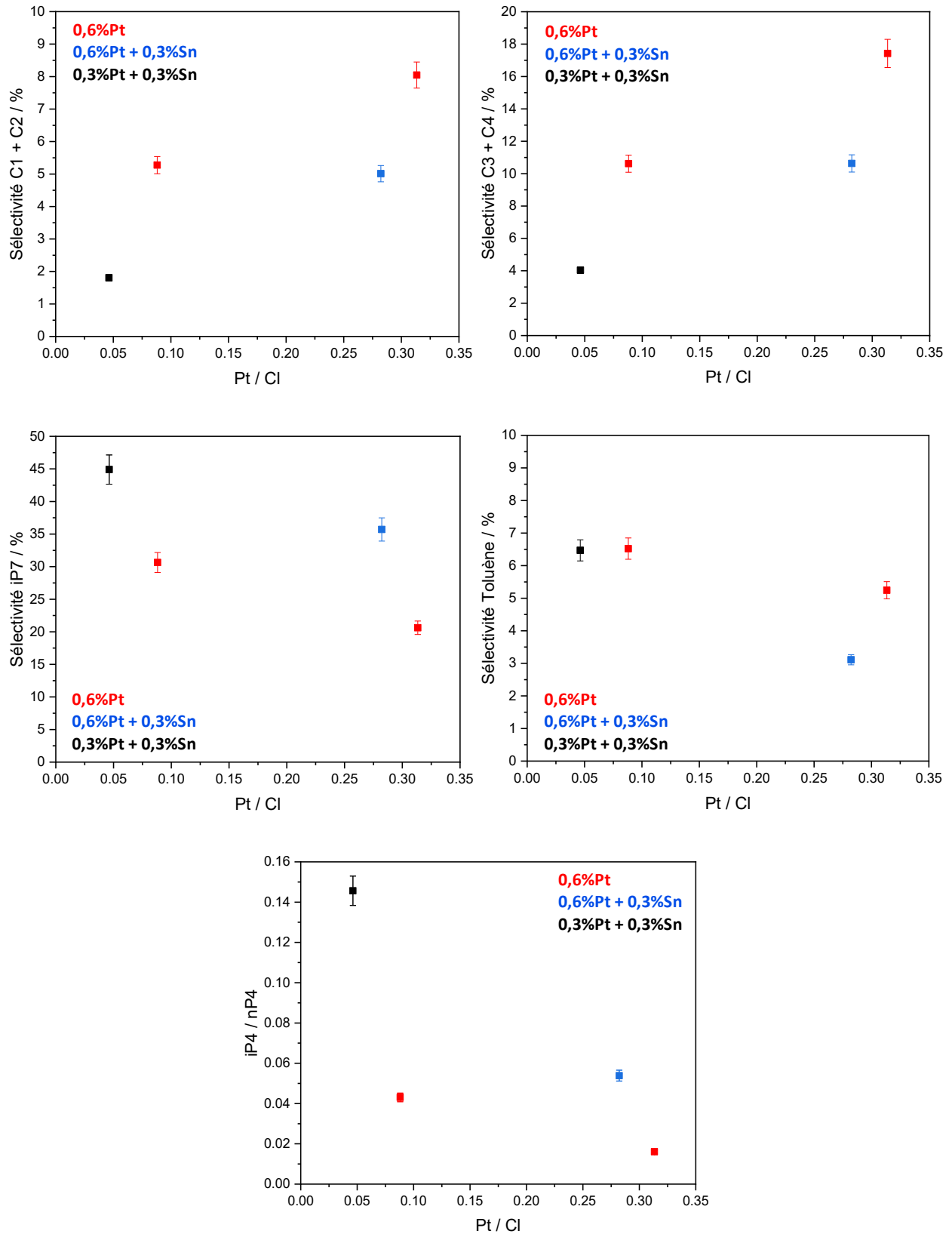


Figure 87. Évolution des sélectivités des familles de produits du reformage du n-heptane extrait à 30% de conversion.

### 1.3 Comparaison avec la réaction molécule modèle d'acidité

Pour rappel, la réaction molécule modèle d'isomérisation du 3,3 dimethylut-1-ène (33DMB1) est une réaction établie dans le chapitre 5 afin de sonder, en condition de test, l'acidité de Brønsted des catalyseurs. Une corrélation linéaire entre  $D_{Cl}$  et une activité en isomérisation du 33DMB1 a été établie. De plus, une plus forte acidité pour le support T\_flat comparé au support P\_egg a été relevée.

#### 1.3.1 Conversion du n-heptane

Après ce rappel des principaux résultats obtenus par O. Said-Aizpuru, l'objectif a alors été d'essayer de comparer les résultats obtenus en reformage de n-heptane avec les performances catalytiques des catalyseurs en isomérisation du 33DMB1. La Figure 88 compare la conversion en n-heptane obtenue à iso-condition des catalyseurs en fonction de leurs activités en isomérisation du 33DMB1 (Tableau 32).

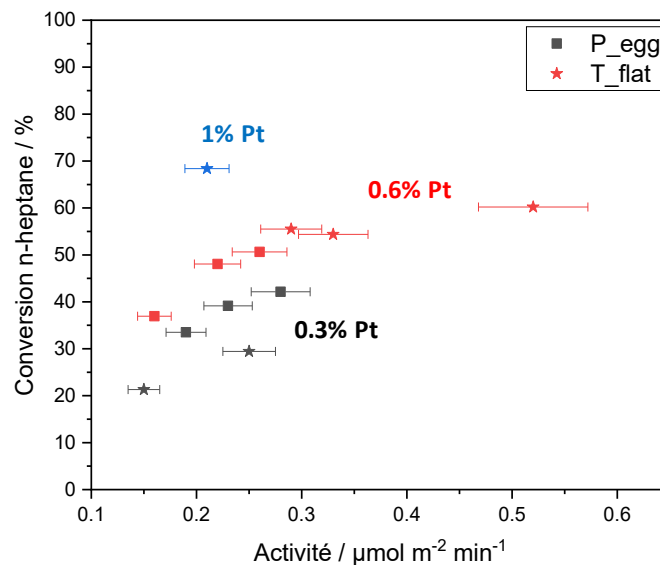


Figure 88. Conversion du n-heptane des catalyseurs supportés sur P\_egg (carré) et T\_flat (étoile) en fonction de leur activité en isomérisation du 33DMB1 à iso condition, 410 °C  $H_2/HC = 5$ , PPH = 10  $h^{-1}$ .

Une tendance peut être observée entre activité en isomérisation du 33DMB1 et conversion de l'heptane. En effet, les solides aux caractères les plus acides présentent aussi la plus haute conversion en heptane. Néanmoins, le taux de platine, comme mentionné dans la section précédente, possède toujours une forte importance sur la conversion du n-heptane. Malgré tout, si l'on sépare les solides en fonction de leur teneur en platine (code couleur bleu, rouge et noir sur la figure), **une corrélation est établie entre activité acide et conversion du n-heptane**. Ici, une clef de compréhension supplémentaire est apportée

aux travaux précédents de reformage. Le ratio Pt/Cl n'est alors pas un descripteur optimal pour étudier l'activité du solide au global, car la partie métallique est prépondérante. Une utilisation de descripteurs de phases décolérés entre eux, telles que l'isomérisation du 33DMB1 ou encore le taux en platine, est préconisée car plus spécifique et plus représentative des mécanismes observés.

Tableau 32. Activité en isomérisation du 33DMB1 et conversion en n-C7 des catalyseurs.

Catalyseur	Support	Activité	Conversion n-C7
		$\mu\text{mol min}^{-1} \text{m}^{-2} (\pm 10\%)$	%
Pt_0.6_Cl0.11	P_egg	0,22	48
Pt_0.6_Cl1.48	P_egg	0,26	50
Pt0.3_Cl0.52	P_egg	0,19	33
Pt0.3_Cl1.01	P_egg	0,23	39
Pt0.3_Cl1.5	P_egg	0,28	42
Pt0.6_Cl0.59	P_egg	0,16	36
Pt0.3_Cl0.13	T_flat	0,15	38
Pt0.3_Cl0.52	T_flat	0,25	61
Pt0.6_Cl0.1	T_flat	0,29	13
Pt0.6_Cl0.86	T_flat	0,33	22
Pt0.6_Cl1.4	T_flat	0,52	19
Pt1_Cl0.12	T_flat	0,21	10



### 1.3.2 Sélectivité des produits

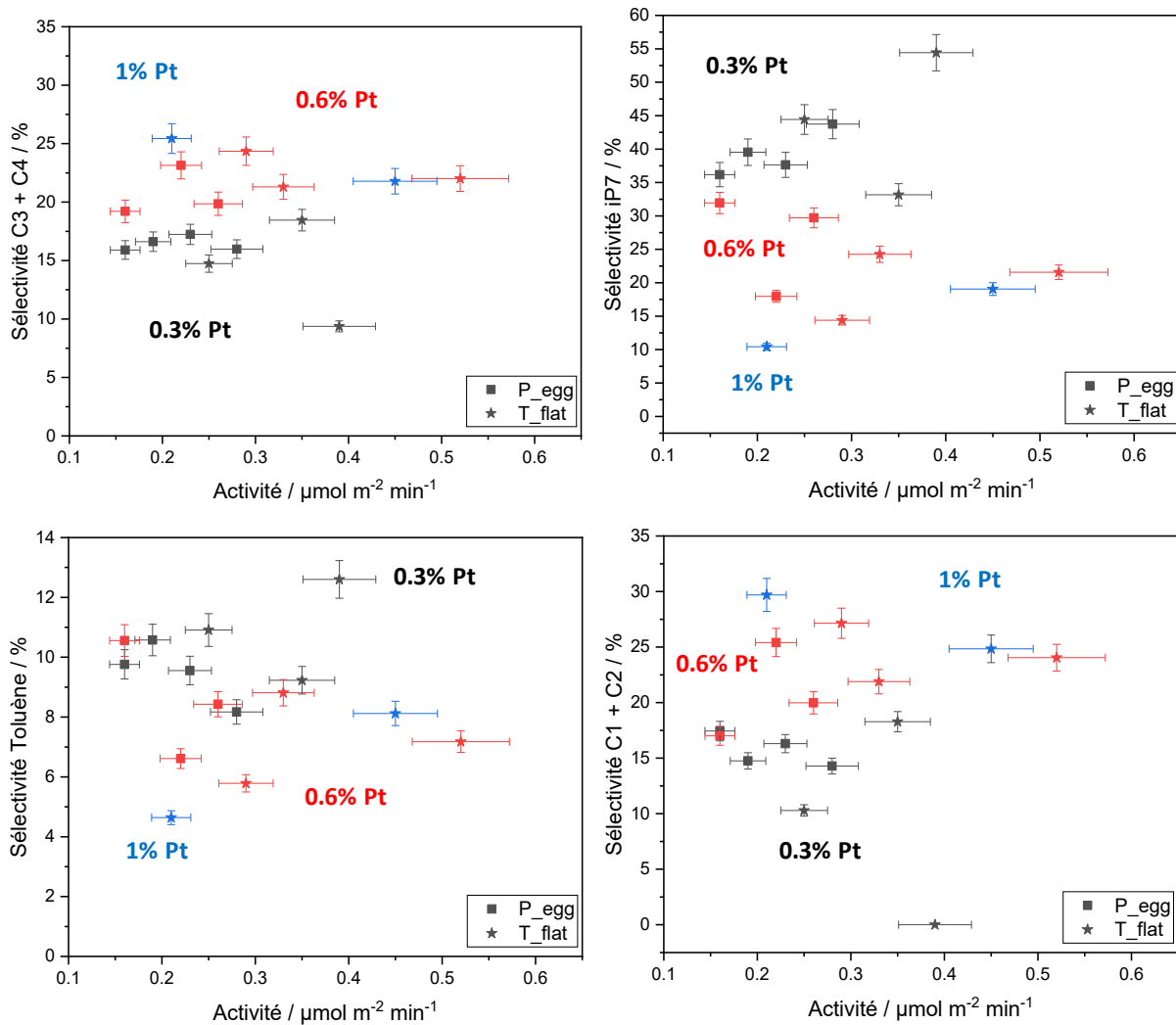


Figure 89. Sélectivité des produits principaux du reformage du n-heptane en fonction de l'activité en isomérisation du 33DMB1.

Malgré la bonne prédiction de la conversion du n-heptane par l'activité en isomérisation du 33DMB1, il est observé que cette corrélation n'est plus envisagée lorsque les sélectivités (ici à 60 % de conversion) sont comparées, Figure 89. Aucune tendance ne peut être dégagée de cette étude. Ceci indique alors que la phase acide, bien que cruciale dans la réaction de reformage, apporte plus un rôle de stabilisant ou d'intermédiaire réactionnel plutôt qu'un rôle catalytique aussi fort que celui des particules de platine.

De façon contre intuitive, il est aussi montré ici que l'acidité des catalyseurs n'a, *in fine*, que peu d'importance sur les réactions où un mécanisme acide est sollicité, notamment pour la formation d'iP7 ou l'hydrocraquage.

#### 1.4 Cas particulier de l'étain

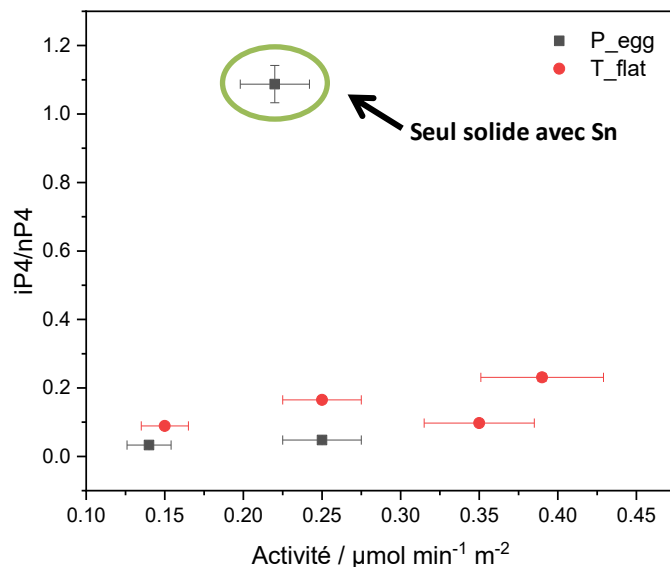


Figure 90. Évolution du ration iP4/nP4 en fonction de l'activité en isomérisation du 33DMB1.

Le ratio IP4/nP4 n'est que peu influencé par l'activité acide des catalyseurs, mais la présence d'étain est bien remarquée sur la Figure 90. Cette observation est aussi établie par O. Said-Aizpuru dans sa thèse où il stipule que : *L'ajout d'étain est remarquable avec une diminution des sélectivités des produits de craquage des catalyseurs avec étain. De plus, la part de l'hydrogénolyse par rapport à l'hydrocraquage (notamment observé par le rapport iP4/nP4) est grandement réduite.*

Il est observé tout de même une proportion plus importante d'IP4 (donc de produit d'hydrocraquage) pour les catalyseurs les plus actifs en isomérisation du 33DMB1, mais cette hausse est négligeable face à l'effet de l'étain.

## 1.5 Ajout de produits dopants

L'ajout de dopants (Ca, K) a été effectué dans l'objectif de modifier la phase acide du catalyseur via un facteur externe aux changements de formulation classique. Les conclusions concernant l'impact qu'ont ces éléments sur l'acidité du catalyseur sont floues. Néanmoins, une inhibition progressive de l'acidité est remarquée lorsque le taux en dopant augmente. L'objectif de cette section est alors d'observer si le calcium et le potassium ont un impact important sur les catalyseurs lorsqu'ils sont utilisés dans le cadre d'une réaction catalytique bifonctionnelle.

### 1.5.1 Conversion du n-heptane

La Figure 91 montre, à iso condition, les conversions des solides dopés en reformage du n-heptane. Deux conversions de solides supportés sur P\_egg (présentés dans la section précédente) sont aussi ajoutées à la figure dans un objectif de compréhension. Il est observé que le dopant a un effet inhibiteur dès qu'il est introduit sur le catalyseur et ce même en faible quantité (à 0,04 atome nm<sup>-2</sup>). Un effondrement important de la conversion s'opère au fur et à mesure que les teneurs en dopant augmentent pour arriver à une faible conversion d'environ 10% pour des solides avec 0,16 Ca nm<sup>-2</sup>. Pour rappel, les taux donnés en dopant représentent des densités de dopage de chaque espèce (détaillées dans le chapitre 3), 0,16 Ca nm<sup>-2</sup> représente environ un chargement de 0,2 %m.

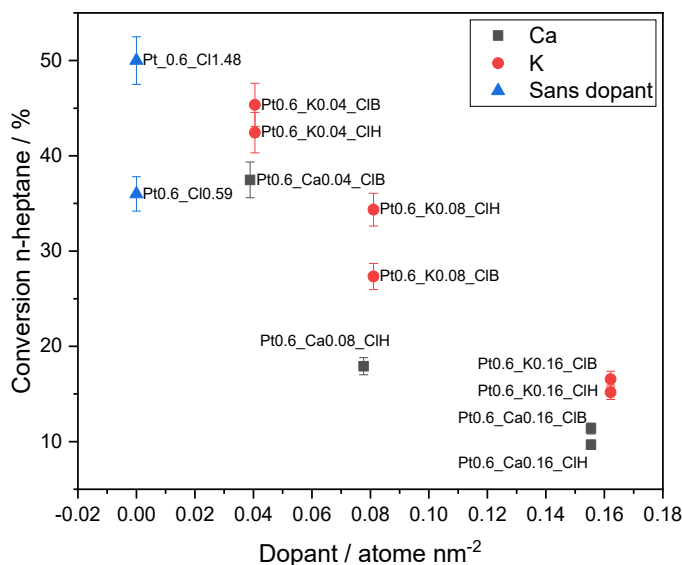


Figure 91. Évolution de la conversion des solides dopés à iso condition. T = 420 °C, PPH = 10 h<sup>-1</sup>.

Un autre phénomène intéressant est observé ici. Contrairement à la réaction modèle monofonctionnelle d'acidité, c'est le calcium qui a l'effet le plus inhibiteur dans ce cas. Pour rappel, lors de la réaction acide, il avait été observé que le potassium possédait un aspect plus inhibiteur d'acidité justifié par un rayon atomique plus important que le Ca.

Ces deux observations sont surprenantes car, comme évoqué précédemment, l'acidité du catalyseur impacte faiblement la conversion du n-heptane. Le taux en platine va plutôt déterminer les performances catalytiques d'un solide, or le taux en platine est similaire entre tous les catalyseurs (catalyseurs de référence compris). **Une des explications serait que les dopants K et Ca ont un impact direct sur la phase métallique de ces catalyseurs.**

### 1.5.2 Sélectivité

Dans la Figure 92 sont regroupées les sélectivités pour les produits principaux du reformage du n-heptane pour les catalyseurs dopés au Ca et au K. La différence entre catalyseurs dopés et non dopés réside dans la distribution des produits. Il est alors observé un écart conséquent entre les sélectivités des catalyseurs dopés (surtout pour les taux de dopant les plus importants) et les sélectivités des catalyseurs standards. Globalement, les sélectivités C1 + C2 sont plus faible sur catalyseurs dopés alors que le phénomène inverse ce produit pour les composés C3 + C4. Néanmoins, une augmentation de ces deux familles de composé est observée, suivant l'augmentation du taux de dopant des catalyseurs. À contrario, la sélectivité en iP7 est quant à elle inversement corrélée à la teneur en dopant, bien que des variations très importantes aient lieu à iso teneur en dopant. Dans ce cas précis, il est observé que les catalyseurs censés contenir le plus de chlore possèdent la plus grande sélectivité en isomère. Comme en réalité leur teneur en chlore est proche, les variations de sélectivité doivent alors provenir d'un autre phénomène. En outre, le ratio iP4/nP4 indique que le craquage résultant en composés C3/C4 est majoritairement issu d'une activité hydrogénolysante et que cette prépondérance s'accroît lorsque qu'il y a plus de dopant sur les catalyseurs. Toutes ces observations vont bien dans le sens d'une baisse de l'activité acides des solides.

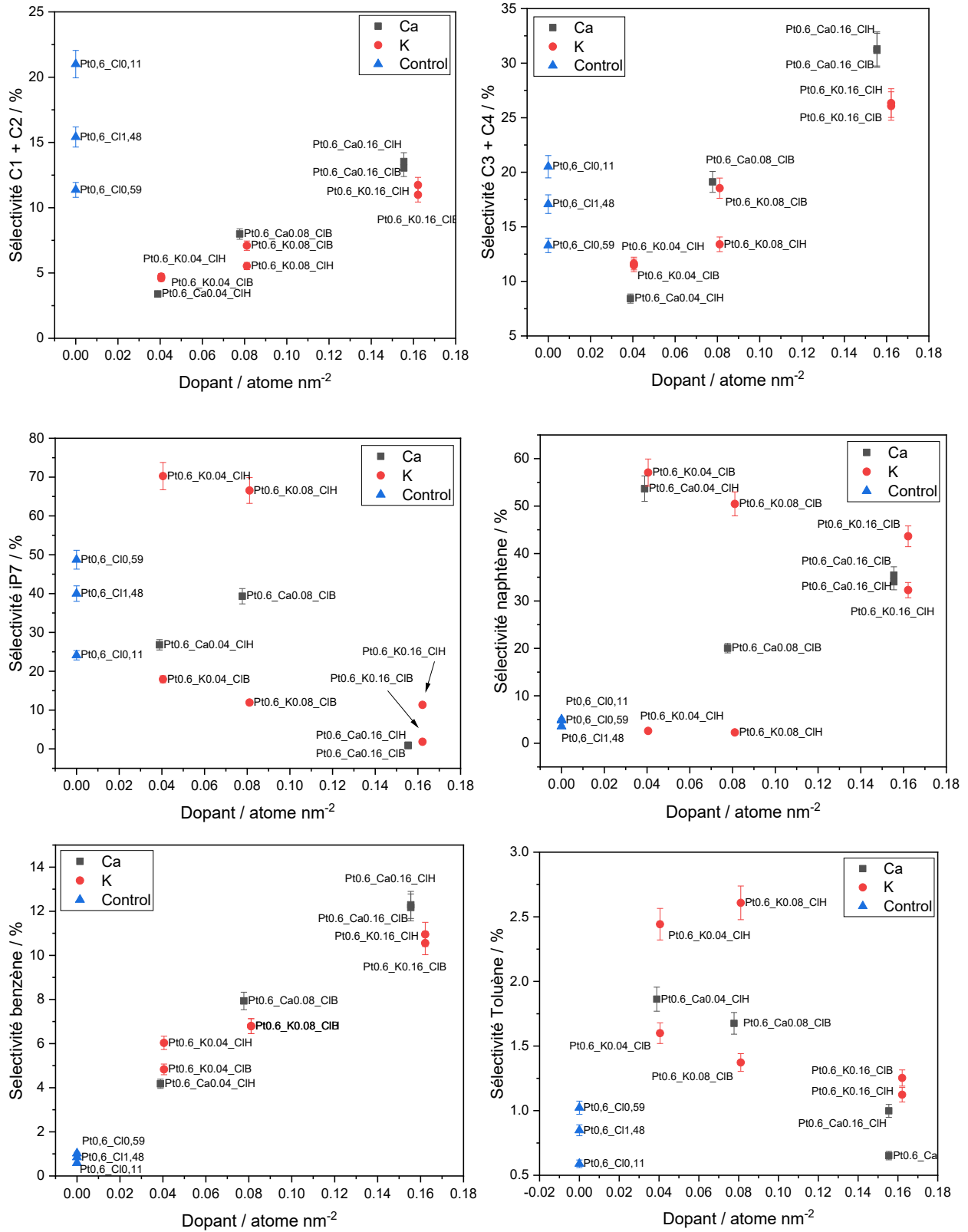


Figure 92. Sélectivité des produits des catalyseurs dopés au potassium à 20% de conversion.

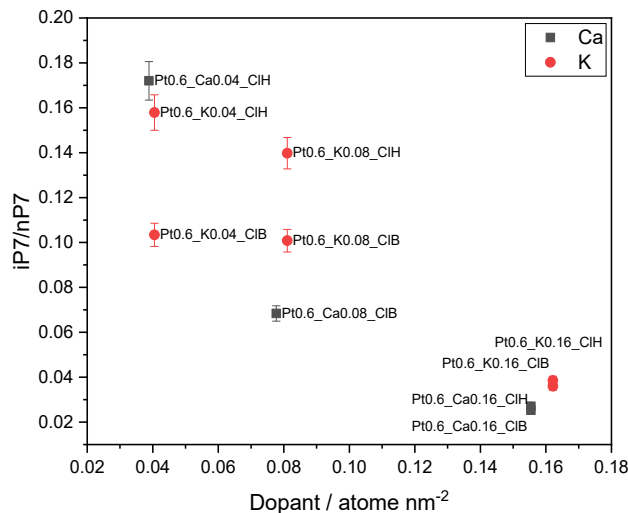


Figure 93. Ratio iP4/nP4 pour les catalyseurs dopés.

Néanmoins, deux dernières observations indiquent bel et bien que les catalyseurs dopés possèdent un comportement catalytique différents des effets attendus (réduction de l'acidité par les dopants). En effet, une grande proportion de naphène est présente dans les sélectivités des catalyseurs dopés alors qu'il ne compose qu'une partie infime des sélectivités des catalyseurs non dopés (environ 2%), ce qui implique une inhibition de la phase métallique. À noter que la composition des naphènes est constituée à parts égales de cyclohexane et de méthylcyclohexane (MCH). De plus, une quantité non négligeable de benzène est formée alors que quasiment pas de toluène est produit (<1%). Pour les catalyseurs non dopés, la sélectivité en aromatique ne dépasse pas les 7% et quasiment aucune trace de benzène n'est observée.

Alors, toutes ces observations indiquent que l'introduction de calcium et de potassium implique une modification importante des deux phases actives du catalyseurs.

### 1.5.3 Modification des phases actives

Il est clair, au vu des observations entre les sélectivités des catalyseurs dopées et non dopés, que le calcium et le potassium ont un effet important sur les phases actives des solides. Pour essayer de rationaliser leurs impacts, il faut s'intéresser à chaque voie catalytique.

L'activité de craquage va être examinée en premier. Il peut être constaté que le taux en dopant a son importance. En effet, à faible quantité de dopant (0.04 atome nm<sup>-2</sup>), l'activité craquante globale du

catalyseur dopé est inférieure à celle des solides de contrôle. Une inhibition de l'activité hydrogénolysante est alors observée. Ceci est par ailleurs corroboré par un ratio  $iP4/nP4$  plus important au faible taux de dopant, Figure 93. L'activité hydrogénolysante reprend ensuite son niveau normal, voire est plus importante aux plus hautes quantités de dopant. Il y aurait alors un effet différent des dopants en fonctions de leur taux.

En second, on peut s'intéresser à l'activité hydroisomérisante. Aux deux teneurs les plus faibles de dopant, une proportion attendue, voire supérieure aux attentes d' $iP7$ , est observée. Ceci pourrait aller de pair avec l'interprétation précédente sur la diminution l'activité hydrogénolysante de la phase métallique. Un équilibre serait obtenu entre hydrogénolyse et hydroisomérisation. Les plus hauts taux de dopants déplacent alors cet équilibre vers la formation de produits d'isomérisation.

Enfin, les sélectivités les plus surprenantes sont abordées. La production importante de naphène pose alors des questions. Les dopants étant inhibiteurs potentiels d'acidité du catalyseur, une diminution de la proportion des mécanismes acides est attendue, notamment les phénomènes de cyclisation. Il s'avère alors que les phénomènes acides ne sont pas impactés. Au contraire, la grande proportion de naphènes indique plutôt une hausse d'acidité (ce que l'on retrouve aussi lors de la caractérisation d'acidité chapitre 4 et du test d'isomérisation du 33DMB1 chapitre 5). Néanmoins, la grande part de ces composés cycliques non aromatiques indique bien aussi que la phase métallique est impactée par le dopant, car une très faible fraction de ces composés est déshydrogénée par la suite. L'étape de déshydrogénation avait par ailleurs été reconnue comme non limitante (annexe 1-6). Cela est en contradiction avec certains travaux qui indiquent que le potassium, grâce à son effet électronique sur le platine, va faciliter les réactions de déshydrogénation [196]. Cette conclusion est tout de même débattue dans la littérature [141,197] et pourrait dépendre du type de molécules considéré et du mécanisme réactionnel impliqué.

Jiang et al. [198] observent bien un phénomène de stabilisation du MCH et la promotion de sa transformation en benzène lorsque du potassium est en relation avec du platine. Cela expliquerait alors pourquoi dans nos tests une majorité de benzène est observée parmi les composés aromatiques. Ceci explique aussi l'augmentation du nombre de C1 provenant de la transformation du MCH en benzène. Il peut être envisagé que le calcium possède alors un effet proche de celui du potassium, car leur tendance est globalement identique.

Pour conclure, l'impact des dopants est important car les sélectivités des catalyseurs sont grandement modifiées lorsqu'ils sont ajoutés à la formulation du catalyseur. Leur effet n'est pas tout à fait compris.

Des pistes trouvées dans la littérature expliquent la formation de benzène par exemple, mais échouent à expliquer pourquoi les capacités déshydrogénantes des catalyseurs s'en trouvent aussi amoindries. Néanmoins, cette étude ouvre des perspectives de recherche futur sur l'impact des espèces alcalines ou alcalino terreuses sur les catalyseurs de reformage. En outre, il est compréhensible que la littérature ne se soit pas penchée en détail sur ces phénomènes. En effet, il faut garder à l'esprit que la conversion des catalyseurs dopés est beaucoup plus faible que celle des solides standards, l'intérêt fonctionnel de ce genre d'ajout est alors faible. Malgré tout, une investigation plus profonde, avec la mise en place d'une réaction de molécule modèle de la phase métallique, pourrait percer les questions qui persistent encore sur l'effet de K et Ca.

## 2. Conclusion

---

In fine, plusieurs conclusions ont pu être tirées de cette étude. Tout d'abord, l'importance de l'acidité des catalyseurs sur une réaction de reformage a été mise en lumière. Une tendance concordante est avérée entre nombre de SAB et conversion en n-heptane des catalyseurs. Néanmoins, les sélectivités ne sont quant à elles pas du tout corrélées à l'acidité des solides. Cela peut s'expliquer par la prédominance de la phase métallique lors des réactions de reformage. Il est aussi possible que l'activité acide soit nécessaire pour créer des intermédiaires et pour stabiliser un certain type de composés, mais pas pour diriger la sélectivité des réactions.

Le test du reformage du n-heptane a aussi pu montrer l'impact important des dopants sur l'activité du catalyseur. Un effet électronique du Ca et K sur les particules de platine est possiblement la cause d'une grande prédominance du benzène dans les sélectivités des tests. Un effet de blocage des sites peut aussi exister en parallèle de l'effet électronique de ces espèces. L'impact sur la phase acide est quant à elle moins visible sur les performances catalytiques. Il est tout de même possible qu'une diminution d'acidité soit potentiellement la cause d'une chute de la conversion pour les produits dopés. L'ajout d'espèces dopantes s'avère alors être un moyen intéressant de pouvoir faire fluctuer les sélectivités des catalyseurs.





# Chapitre 7 : Discussions générales

Ce dernier chapitre a pour objectif de discuter des points d'ombre ou des questionnements qui ont été soulevés au fur et à mesure de ce manuscrit. La question de l'utilisation d'une unité EHD ou des considérations géométrique des support sélectionnés seront discutés.

<b>CHAPITRE 7 : DISCUSSIONS GÉNÉRALES .....</b>	<b>193</b>
<b>1. LES AVANTAGES ET LIMITES DE L'EHD .....</b>	<b>195</b>
<b>2. CONSIDÉRATION GÉOMÉTRIQUE DES SUPPORTS.....</b>	<b>197</b>
<b>3. AVANTAGES DE L'UTILISATION DE DEUX MÉTHODES D'ANALYSE D'ACIDITÉ DIFFÉRENTES .....</b>	<b>200</b>
<b>4. IMPORTANCE INDIVIDUELLE DES PHASES ACTIVES ET DESCRIPTEUR GLOBAL D'ACTIVITÉ.....</b>	<b>202</b>

# 1. Les avantages et limites de l'EHD

Les avantages d'un système parallélisé de test catalytique sont nombreux. Ce type de système permet de tester rapidement et précisément un grand nombre de catalyseurs (8 en parallèles). En faisant un grand nombre de tests, cela permet une approche plus expérimentale lors de la conception du projet de recherche. Cela permet également de réduire l'impact des résultats hors tendance. Pour montrer l'effet de réduction de l'erreur d'interprétation, la Figure 94 a été créée en choisissant certains catalyseurs en fonction de leur activité afin de montrer les résultats potentiels d'une étude réalisée sur une unité mono réacteur. À noter que les résultats montrés sont ceux obtenus dans le chapitre 5 sans aucune modification. Dans cet exemple, le nombre de solides pour chaque support (entre 6 et 7) et les gammes de chlore sélectionnées pourraient totalement être envisagées dans une étude rigoureuse en mono réacteur. Pourtant, la corrélation entre activités et  $D_{Cl}$  n'auraient pas pu être obtenues dans ces conditions. Ceci indique ainsi la grande utilité d'un appareillage EHD, en effet lorsqu'une grande quantité de catalyseurs sont testés pour une étude, les biais d'interprétation expérimentale s'en trouvent réduits.

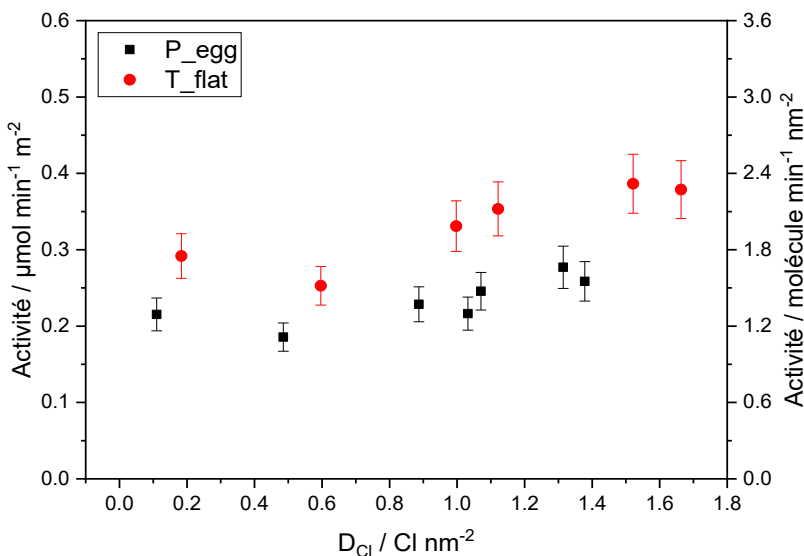


Figure 94. Évolution de l'activité en isomérisation du 33DMB1 en fonction de la densité en chlore des échantillons.

En outre, le grand nombre de tests en parallèle permet d'effectuer des études de limitation diffusionnelle, de cinétique ou de balayage de performances en faisant varier les conditions opératoires (PPH, température ou débit) tout en réduisant les variations d'erreur expérimentale. En effet, les variations des paramètres (température, pression et débit) entre les huit réacteurs sont inférieures à

2,5%. C'est d'ailleurs une modification des conditions opératoires qui permet d'obtenir des structures de rendement pour le reformage du n-heptane du chapitre 6.

En revanche, certains de ces avantages sont exploités au mieux uniquement lorsque la réaction considérée est adaptée à l'unité EHD utilisée.

Dans le cas de l'isomérisation du 33DMB1, la désactivation rapide du catalyseur pose un problème sur une unité EHD qui ne possède qu'une GC pour analyser les huit réacteurs. En effet, chaque fois qu'une ligne est analysée, les autres ne le sont *de facto* pas et des informations sont ainsi perdues. Dans ce cas, une analyse GC peut prendre de 5 à 30 minutes en fonction de la qualité de séparation voulue. Alors, un réacteur est analysé toutes les 40 minutes à 4 heures, ce qui donne des tests bien plus longs que ceux trouvés dans la littérature.

De plus, et comme cité auparavant, l'avantage d'un appareil EHD est de pouvoir balayer en un test plusieurs gammes de températures ou plusieurs valeurs de PPH donnant ainsi l'équivalent des résultats d'un grand nombre de tests en monoréacteur en une seule fois. Cet avantage ne peut pas pleinement être exploité ici (notamment à cause de la désactivation rapide du catalyseur).

## 2. Considération géométrique des supports

---

Force est de constater que l'analyse IR de la 2,6DTBPy nous indique qu'en moyenne un plus grand nombre de SAB est sondé sur la T\_flat par rapport à la P\_egg. Cette observation a été confirmée par l'établissement d'une corrélation linéaire entre le nombre de sites sondés et les performances en isomérisation du 3DMB1 des catalyseurs. Ces résultats sont en contradiction avec notre postulat de départ qui consistait à faire l'hypothèse que la 2,6DTBPy sondait préférentiellement les sites OH acides des arêtes d'alumine. La T\_flat possédant un plus faible ratio arêtes/faces que la P\_egg, il était attendu que le nombre de SAB sondés sur la T\_flat soit plus faible que cette dernière.

Les considérations géométriques des supports P\_egg et T\_flat avaient conduit, dans des travaux antérieurs [199], à deux observations à partir desquelles des hypothèses pouvaient être établies :

- **Un ratio arêtes/faces plus important pour P\_egg que pour T\_flat**

Ainsi il était attendu que ce ratio arêtes/faces plus faible pour la T\_flat conduise mathématiquement à une diminution du nombre de sites acides pouvant potentiellement être sondés par la 2,6DTBPy (Figure 95). Cette diminution de la possibilité des sites à être sondé n'est pas observée dans les travaux présentés dans le cadre de cette thèse.

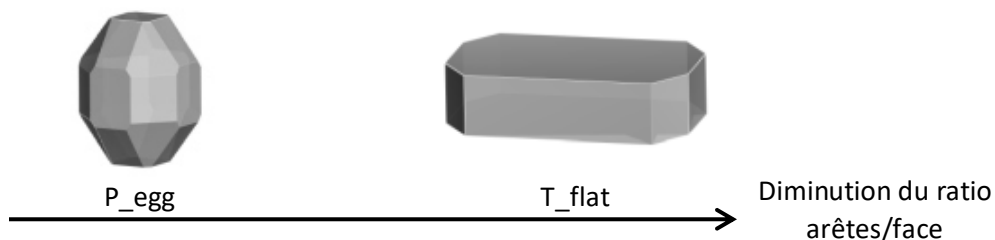


Figure 95. Schéma simplifié des plaquettes d'alumine.

- **Une saturation des arêtes de la T\_flat qui pousse le chlore à s'adsorber sur les faces**

Il a été montré que le chlore est préférentiellement localisé sur les arêtes de l'alumine [93]. Une fois que celles-ci sont saturées en chlore, celui-ci commence à se localiser sur les faces des plaquettes d'alumine. La saturation des arêtes devrait conduire à une réduction forte des SAB sondés par la 2,6DTBPy car son encombrement stérique ne devrait pas rendre possible son adsorption sur les sites acides localisés sur les faces des plaquettes d'alumine. Là encore, ce

phénomène n'est pas observé. Aucun plateau de nombre de SAB n'est atteint pour les catalyseurs sur T\_flat avec un taux en chlore supérieur à  $0,8 \text{ Cl nm}^{-2}$  (seuil limite de saturation des arêtes de T\_flat). Cette saturation ne semble pas impacter l'adsorption de la molécule sonde, car l'évolution du nombre de SAB en fonction de la densité en chlore évolue selon une pente similaire pour les deux supports.

Ces hypothèses sont avancées sur la base d'une hypothèse sous-jacente. Elles se basent sur le fait que la 2,6DTBPy sonde l'intégralité des sites OH disponibles sur les arêtes. Or, il est tout à fait envisageable que cela ne soit pas le cas et qu'une marge non négligeable de sites OH acides restent vacants. Il est également possible que la 2,6DTBPy ne sonde que les sites OH d'un type particulier d'arêtes de l'alumine. Ce phénomène pourrait expliquer pourquoi les limitations et contradictions évoquées précédemment ne semblent pas apparaître lors de la caractérisation.

Il est également important de noter qu'il est complexe de connaître l'état de surface de l'alumine au cours des caractérisations. Les calculs DFT indiquent, pour une pression partielle en eau de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  bar et une température de 700 à 800 K, un recouvrement de 3 à 9 OH  $\text{nm}^{-2}$  pour la face (110) et proche de 12 OH  $\text{nm}^{-2}$  pour la face (111) (la face (100) étant quant à elle complètement déhydroxylée) [199]. Ces valeurs (censées être rencontrées lors de l'activation des solides) sont de deux ordres de grandeur plus grands que le nombre de sites quantifiés par la caractérisation (de 0,04 à 0,15 site  $\text{nm}^{-2}$ ). Bien que tous les OH ne soient pas acides ni localisés sur les arêtes d'alumine et que certains soient remplacés par les atomes de chlore, l'écart entre nombre théorique et quantification des sites reste grand. Knözinger *et al.* [80] avancent que le nombre de OH « spectateurs » est de l'ordre de 90 à 99% de l'entièreté des OH. Cette estimation, basée sur l'activité catalytique des sites, rejoint les calculs avancés précédemment où un rapport de 100 a été trouvé entre le nombre de OH potentiellement présents sur la surface et le nombre de sites sondés.

Néanmoins, pour la P\_egg, l'augmentation de sites sondés passe de 0,04 à 0,10 OH  $\text{nm}^{-2}$  alors que l'augmentation en chlore est de 0 à 1,15 Cl  $\text{nm}^{-2}$ . Cela correspond alors à un gain de 0,06 sites sondés pour 1,15 Cl ajoutés, ce qui, même si l'on prend en compte différents facteurs correctifs potentiels, est loin de réduire l'écart entre les deux valeurs.

Trois hypothèses peuvent alors être émises :

- La molécule sonde subie des contraintes d'adsorption non déterminées, possiblement liées à son encombrement stérique ou à son affinité protonique.

- Le chlore a un effet complexe qui dépasse le cadre de l'équivalence 1 Cl ajouté qui équivaut à 1 OH dopé. Les questions d'homogénéité de l'effet du chlore sont alors soulevées, avec des interrogations sur l'environnement chimique du Cl (proximité Cl-OH, impact du platine ou de l'étain sur le chlore).
- Le ratio arêtes/faces n'est pas un bon descripteur pour déterminer le nombre de sites acides des supports considérés.

À noter que ces observations peuvent aussi être effectuées de façon similaire sur T\_flat.

Néanmoins, cela n'explique pas pourquoi le T\_flat est plus acide que la P\_egg. Ce qui est observé est un gain de 50% en densité de chlore de la T\_flat comparé à la P\_egg avec ou sans présence de chlore. Tous les résultats de l'étude ont été normalisés en fonction de la surface spécifique des catalyseurs. Alors, il est bon de rappeler que les propriétés texturales des deux supports sont différentes. La P\_egg possède une surface spécifique de l'ordre de  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  contre  $150$  à  $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour la T\_flat. De même, la P\_egg possède un diamètre mésoporeux de  $10 \text{ nm}$  pour un diamètre de  $15 \text{ nm}$  pour la T\_flat. Il est alors possible qu'une différence d'acidité soit causée par des différences texturales.

Néanmoins, la raison précise du gain d'acidité de la T\_flat ne pourra pas être expliquée ici. Les modèles et les hypothèses utilisés jusqu'à présent ont été soit réfutés, soit contredits. Il est tout de même possible d'émettre certaines hypothèses qui pourrait expliquer les décalages d'observations attendus.

Ainsi, il peut être envisagé que l'agencement des plaquettes entre elles ait un impact important. En effet, lors de la formation du support, des agrégats de plaquettes se forment. Ces agrégats s'agglomèrent ensuite en de plus grosses particules (appelées agglomérats) [200]. La topologie (forme et dimension) des plaquettes a alors une grande importance sur la tortuosité du support [201] et donc sur la diffusion des molécules dans la porosité. Si l'on considère que la T\_flat et la P\_egg possèdent des géométries de plaquettes différentes, il est alors possible que l'agencement des agrégats et des agglomérats s'opère de façon différente, impactant de fait l'acidité du support.

De plus, il peut être envisagé que le modèle généralement admis soit trop simplifié, avec une contribution des arêtes différentes de ce qui peut être attendu ou une proportion de défauts plus importante.



### 3. Avantages de l'utilisation de deux méthodes d'analyse d'acidité différentes

---

Le cas des catalyseurs dopés est un bon exemple pour justifier l'utilisation de deux méthodes d'analyse d'acidité différentes de façon croisée. Ceci permet de diminuer la perte d'information provoquée par les limitations de chaque technique.

Si l'on se réfère à une rationalisation simple des sites actifs des catalyseurs sous terme d'ensembles (cf. Figure 96), la totalité des OH présents sur les catalyseurs peut être considérée comme un ensemble contenant la totalité des sites acides de Brønsted (soumis aux variations du nombre de OH induits par les conditions opératoires, température et pression partielle en eau). C'est à partir de ce point que les limitations de chaque méthode d'analyse d'acidité rentrent en jeu. À l'intérieur de ce sous ensemble est contenu un ensemble des OH actifs en isomérisation du 33DMB1, ainsi qu'un ensemble des OH sondés par la molécule de 2,6DTBPy. Bien qu'il soit très probable que ces deux ensembles soient en intersection, il n'est pas évident qu'ils soient proportionnellement liés. Par exemple, l'ensemble des OH actifs en catalyse va varier selon la réaction employée et selon les conditions expérimentales appliquées. De même, la taille de l'ensemble des OH sondés par la 2,6DTBPy est conditionnée aux propres restrictions de la molécule sonde qui peuvent être, dans le cas de la 2,6DTBPy spécifiquement, des phénomènes d'inhibition stérique ou d'affinité protonique.

Dans la Figure 96 est donné pour exemple un cas de figure où deux solides différents sont testés. Le solide de gauche possède moins d'OH acides que celui de droite. Dans cet exemple, les sites d'isomérisation augmentent de manière proportionnelle avec l'augmentation du nombre de sites acides alors que la caractérisation avec molécule sonde n'est pas impactée de façon proportionnelle. Cet exemple fictif pourrait éventuellement être rencontré sur d'autres types de supports. Dans notre cas, les deux ensembles semblent varier proportionnellement.

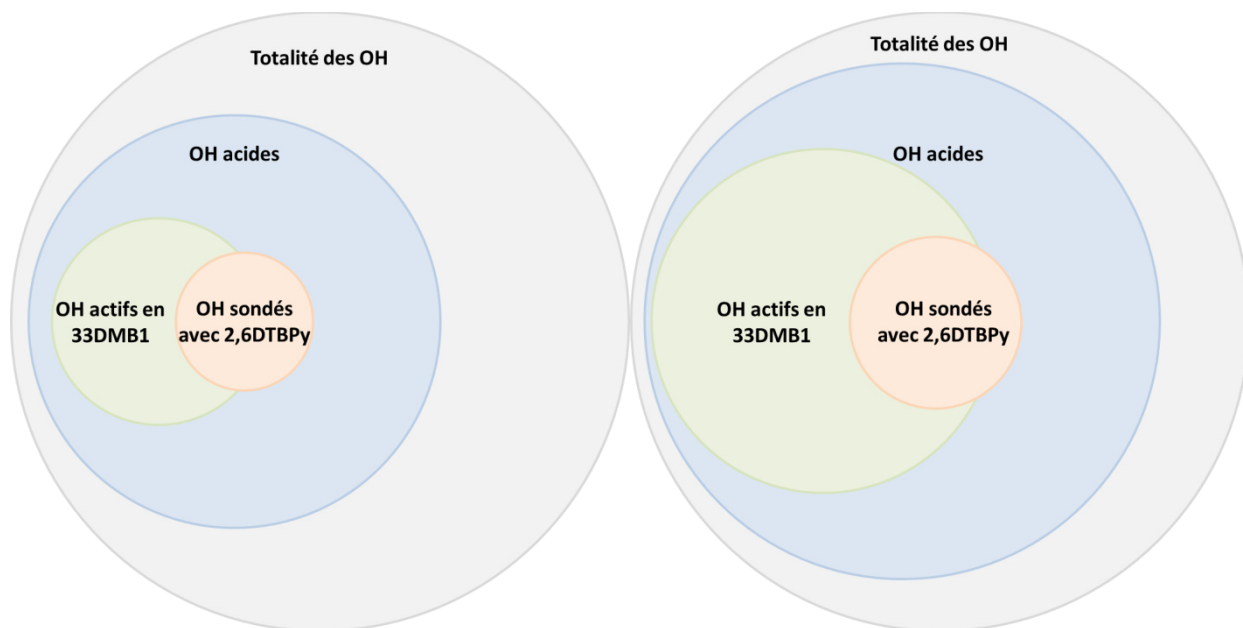


Figure 96. Schéma des ensembles de OH présents sur l'alumine et ceux pouvant être sondés par les deux différentes techniques utilisées dans la thèse. Une évolution asynchrone de la réponse des deux techniques est présentée pour exemple ici.

Il est alors préconisé pour caractériser des solides bifonctionnels à faible acidité d'utiliser au minimum deux techniques expérimentales différentes. Ceci réduit considérablement le risque d'un biais d'interprétation des résultats causé par les limitations intrinsèques de chaque technique. Il est d'ailleurs envisageable que les deux techniques indiquent des résultats antinomiques dans quel cas il serait avisé d'utiliser une troisième méthode afin de lever toutes contradictions possibles, telles que procéder à un changement de molécule sonde ou de réaction modèle.

## 4. Importance individuelle des phases actives et descripteur global d'activité

---

La campagne de test de l'isomérisation du 33DMB1 couplée à la caractérisation d'acidité avec la 2,6DTBPy a permis de dévoiler l'impact de différents facteurs de formulation sur l'acidité des catalyseurs. Pour rappel, voici les conclusions qui ont pu être établies :

- Le chlore est le facteur principal qui gouverne l'acidité de Brønsted des catalyseurs. Quand la teneur en chlore augmente, le nombre de SAB augmente aussi et par corrélation, l'activité en isomérisation du 33DMB1 également.
- Le type de support influence grandement l'acidité du solide. Le support T\_flat confère aux catalyseurs, à iso-teneur en chlore, un gain d'acidité d'environ 50% de plus comparé à la P\_egg.
- L'étain a un effet inhibiteur d'acidité de Brønsted des catalyseurs. Néanmoins, cet effet est négligeable comparé à celui du chlore.
- Le platine (soit la teneur brut, soit le ratio Pt/Cl) n'a pas d'impact sur l'acidité du catalyseur.

Il pourrait être attendu que tous les effets cités précédemment aient un impact majeur sur les performances des catalyseurs, y compris sur son comportement « réel » lors de réactions bifonctionnelles. Ceci n'est pas le cas au regard des résultats obtenus lors du reformage du n-heptane réalisé avec les mêmes catalyseurs (cf chapitre 6). Par exemple, aucune différence n'est observée entre supports (hormis une activité hydrogénolysante plus importante pour T\_flat, mais qui est une réaction monofonctionnelle métallique). De plus, le taux de chlore a un impact limité sur les sélectivités de produits d'isomérisation. L'explication de cette contradiction entre acidité et performance bifonctionnelle provient du type de solide considéré. En effet, les solides de reformage catalytique possèdent une acidité faible, et cette acidité faible n'est pas la phase active prédominante lors du reformage, contrairement aux solides d'autres réactions telles que l'hydroisomérisation (possédant également un catalyseur bifonctionnel) [177,182]. C'est au contraire la phase métallique qui a toute sont importante dans ce cas. On peut imaginer alors **que la phase acide a un effet très peu observable lorsque des réactions bifonctionnelles sont mises en jeu. Elle n'en reste pas moins nécessaire, mais possède un rôle d'intermédiaire réactionnel ou de site stabilisant.**

Il s'avère alors qu'aucun descripteur ne réussit à décrire fidèlement l'activité du catalyseur. %Cl, %Pt, Pt/Cl ou le nombre de SAB sont uniquement appropriés lorsqu'ils sont pris dans des conditions bien spécifiques. Par exemple, %Cl ou le nombre de SAB sont de bons descripteurs d'acidité du catalyseur lors de la réaction molécule modèle d'acidité alors que %Pt sera utilisé lorsque la phase métallique sera étudiée. Néanmoins, aucune combinaison linéaire simple des descripteurs cités précédemment ne suffit pour décrire l'activité du catalyseur lors du reformage du n-heptane. Cela indique alors que la combinaison des deux phases actives est plus que la somme de leur activité et qu'un descripteur adapté devra inclure les potentielles interactions qui se déroulent entre les phases actives.

# Conclusions générales

L'objectif de cette étude consiste à étudier la phase acide de Brønsted des catalyseurs Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'évolution du nombre de SAB en fonction des variations de formulation du catalyseur et de potentiellement obtenir un descripteur catalytique d'acidité de ce type de solide. La stratégie de cette thèse repose sur l'emploi d'une molécule sonde jamais testé sur alumine, la 2,6DTBPy, combinée aux tests catalytiques d'une réaction molécule modèle d'acidité, l'isomérisation du 33DMB1. Enfin, les résultats de ces deux techniques sont comparés à la réaction bifonctionnelle du reformage du n-heptane.

À la fin de cette étude, la phase acide de Brønsted a pu être quantifiée et l'impact de la formulation des catalyseurs sur le nombre de SAB identifié. Néanmoins, trois verrous majeurs ont été identifiés.

- **Sélectivité des molécules sondes**

L'enjeu, lors du choix d'une molécule sonde basique est de s'assurer que sa sélectivité soit représentative des sites réellement engagés par le catalyseur lors de la réaction catalytique considérée. Il a pu être observé dans les chapitres précédents que certaines des molécules sondes classique de la littérature (Pyridine et NH<sub>3</sub>) n'ont pas une sélectivité suffisante pour les catalyseurs Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl. La molécule sonde de 2,6DTBPy a alors été sélectionnée comme alternative. Dans un premier temps, la quantification des SAB grâce à la 2,6DTBPy a pu être corrélée au changement de formulation de la banque de catalyseurs testés (notamment %Cl et type de support). Dans un second temps, la quantification obtenue a pu être corrélée aux performances catalytiques d'une réaction molécule modèle d'acidité (l'isomérisation du 33DMB1). Cette corrélation entre caractérisation et test catalytique confirme que la 2,6DTBPy est sélective pour le type de catalyseurs utilisés. Néanmoins, une décorrélation des résultats de la caractérisation et de l'isomérisation ont été observées lors d'introduction de dopants (Ca et K dans cette étude). Cette décorrélation montre la nécessité d'employer, en tout temps, deux méthodes différentes pour étudier une phase active d'un catalyseur. En effet, une modification

de formulation (ajout de K et Ca) peut créer un changement de comportement asymétrique entre la réaction molécule modèle et la caractérisation.

- **Nombre de sites acides des catalyseurs**

Les deux tests d'acidité (IR 2,6DTBPY et isomérisation du 33DMB1) ont permis de discriminer une banque de catalyseurs aux formulations différentes. L'impact du choix du support sur le nombre de sites acide s'est révélé plus que crucial. Le support T\_flat possède en effet 50 % de plus de sites acides que son homologue P\_egg. Néanmoins, cette observation a remis en cause les modèles de surface de l'alumine établis dans des travaux de thèse précédents qui prédisaient un nombre de sites plus important pour les supports portant plus d'arêtes (tels que la P\_egg). Les travaux de ce manuscrit ont montré que ce genre de modèle (combiné avec l'utilisation d'un descripteur arête/face) est trop simplifié et que la possible hétérogénéité des arêtes ainsi que la contribution des sites de « défauts » jouent un rôle majeur dans le nombre de sites acides des supports.

En outre, l'impact du chlore s'est avéré être plus modéré qu'imaginé. En effet, s'il a bien été établi que la 2,6DTBPY soit sélective pour les SAB actifs en reformage, il a également été montré que l'augmentation du nombre de sites acides n'est pas directement proportionnelle à la teneur en chlore ajoutée. Une corrélation linéaire a tout de même été confirmée entre teneur en chlore et nombre de sites acides, mais l'équivalence 1 Cl pour 1 OH n'est absolument pas observé. Cela indique alors qu'en plus d'un modèle de surface complexe, de possibles questions de proximité de sites Cl-OH viennent s'ajouter au facteur du nombre d'acidité.

- **Descripteur d'activité des catalyseurs**

La recherche de descripteurs fidèles de l'activité du catalyseur bifonctionnel est un défi constant. Séparées, les différentes phases actives sont plus simples à décrire. Par exemple, le taux de chargement en platine est généralement un bon descripteur d'activité métallique du catalyseur. L'étude d'acidité réalisée dans ce manuscrit a permis de révéler deux descripteurs d'acidité similaires de l'acidité de Brønsted des catalyseurs (l'activité en isomérisation du 33DMB1 et le nombre de SAB mesurés par IR-2,6DTBPY). Néanmoins, des difficultés ont été rencontrées lorsque ces descripteurs ont été employés dans le cadre de la réaction bifonctionnelle du reformage du n-heptane. La conversion du n-heptane

semble se corrélérer avec le nombre de sites acides des catalyseurs, mais toute corrélation est rendue impossible lorsque les sélectivités des produits sont considérées. La corrélation avec la conversion peut indiquer que les sites acides jouent majoritairement le rôle de sites catalyseurs d'espèces intermédiaires. Néanmoins, cela implique aussi qu'aucun descripteur utilisé jusqu'à présent (Pt/Cl, %Pt, %Cl, nombre de SAB) ne soit adapté à la réaction bifonctionnelle. Il est alors envisagé que l'activité des deux sites actifs combinés ne soit pas décrite uniquement par une combinaison linéaire de leur activité mono fonctionnelle (via leur descripteur attribué), mais par un descripteur plus complexe. Il serait alors nécessaire de prendre en compte les activités intrinsèques des phases actives ainsi que leur interaction commune, positive (réaction bifonctionnelle) comme négative (craquage des intermédiaires réactionnel par la phase active par exemple).

# Résumé général

Les catalyseurs bifonctionnels, tels que les systèmes Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl, combinent deux phases actives différentes sur un même catalyseur. L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'acidité d'un type de sites actifs, les sites de Brønsted du catalyseur. Pour réussir ce défi, la combinaison d'une caractérisation innovante et d'une réaction molécule modèle a été réalisée.

L'étude de la littérature nous a permis de constater qu'un déficit de caractérisation et de compréhension existait en ce qui concerne la phase acide de ce type de catalyseurs. En effet, la localisation des points d'ancrage du Pt et du Cl a été identifiée et se trouverait sur les sites d'arêtes des plaquettes d'alumine. En revanche, la phase acide de Brønsted, promue par l'ajout de chlore à la surface du catalyseur, reste mal caractérisée. Ceci est principalement dû à un manque de sélectivité de la plupart des molécules sondes basiques employées usuellement dans la littérature. Néanmoins, pour essayer de contourner ces limitations, certains auteurs étudient les performances catalytiques de ces solides en effectuant des réactions molécules modèles telles que le reformage du n-heptane. L'enjeu dans ce cas est de trouver un descripteur d'activité fidèle regroupant les deux phases actives permettant de décrire les catalyseurs. Souvent, le ratio Pt/Cl est utilisé comme descripteur d'activité, mais ne s'avère pas optimal pour décrire la sélectivité de tous les produits de réaction. Cependant, lors des études réactionnelles, des informations sur les variations de chargement de phase active et de support ont pu être obtenues. Par exemple, un équilibre entre hydrogénolyse et hydroisomérisation très sensible au chargement de la phase métallique a été observé. Malgré cela, peu d'informations ont pu être obtenues concernant la phase acide de ces catalyseurs et plus précisément concernant l'acidité de Brønsted.

Dans l'optique d'approfondir l'état des connaissances sur cette phase acide, une banque de catalyseurs aux formulations différents a été préparée. Les variations de formulation incluent des modifications des taux de Cl, Pt et Sn, mais aussi l'emploi de différents supports (P\_egg ou T\_flat). L'ajout d'espèces dopantes alcalines et alcalinoterreuses (K et Ca) inhibitrices d'acidité a aussi été effectué.

Cette banque de solides a d'abord fait l'objet d'études de multiples caractérisations d'acidité. Le constat a été établi que les caractérisations classiques (TPD NH<sub>3</sub>, IR-Pyridine) ne sont pas adaptées pour sonder de manière efficace l'acidité rencontrée sur ce type de solides. Ainsi, une molécule innovante a été considérée dans cette étude : la 2,6-di-tert-butylpyridine (2,6DTBPY). Grâce à cette molécule, une corrélation a pu être effectuée entre %Cl et nombre de sites acides de Brønsted (SAB) du catalyseur, les



autres facteurs de formulation Sn et Pt n'ayant que peu d'effet sur l'acidité. Il s'avèrerait que cette molécule sonde soit spécifique aux SAB et notamment ceux localisés sur les sites d'arêtes des plaquettes d'alumine.

Cette sonde a aussi révélé la grande importance du support dans l'acidité du catalyseur. Dans ce manuscrit, deux types d'alumine gamma sont utilisés, la P\_egg (SB3 Sasol) et la T\_flat (TH100 Sasol). Ces deux types d'alumine possèdent des morphologies de plaquettes légèrement différentes. La P\_egg possède des plaquettes plus petites et avec une surface moins régulière que la T\_flat (un ratio arête/face plus important). Il a été observé que la T\_flat, à iso-teneur en chlore, possédait plus de SAB que la P\_egg. Ce résultat est à priori en désaccord avec les informations de la littérature. En effet, le Cl s'adsorbant préférentiellement sur les arêtes, il pourrait alors être déduit que les supports avec le plus d'arêtes (c'est-à-dire la P\_egg) possèderaient un nombre de SAB plus élevé. En réalité, ce modèle s'avère sans doute trop simplifié pour bien représenter la réalité. Il est probable dans ce cas que la T\_flat possède un nombre de défauts de surface plus important que la P\_egg pouvant s'apparenter à des sites d'arête et possédant des propriétés acides.

En outre, l'ajout des dopants s'est avéré être un défi pour la caractérisation d'acidité. L'ajout de faibles quantités de dopants inhibiteurs d'acidité ( $0,04$  dopant  $\text{nm}^{-2}$ ) induit une augmentation de l'acidité des catalyseurs comparée à leurs homologues non dopés. La création de nouvelles espèces par le précurseur est probablement la cause de cette perturbation. En effet, il est possible que certaines espèces d'hydroaluminocarbonates se forment sur les SAL de l'alumine, changeant alors l'environnement chimique à proximité. Il est probable aussi que cette création de nouvelle composée engendre une modification de morphologie de l'alumine. Ces deux effets combinés augmenteraient alors le nombre de SAB de l'alumine. Toutefois, ceci indique que ce type de catalyseurs est très sensible aux variations de formulation, et que même  $0,1$  Cl  $\text{nm}^{-2}$  de dopant peut modifier l'état de surface du support.

Ensuite, lorsque la teneur en dopant augmente, une évolution plus logique de diminution du nombre de sites actifs est observée. En effet, il est attendu que les cations viennent s'échanger avec les  $\text{H}^+$  inhibant alors l'acidité des catalyseurs. De plus, le potassium, grâce à son rayon atomique plus important, est un meilleur inhibiteur d'acidité que le calcium, mais globalement, les dopants introduisent une décorrélation entre nombre de SAB et %Cl des supports.

Afin d'examiner les résultats obtenus avec la caractérisation et pour s'assurer que la molécule sonde de 2,6DTBPy soit représentative de l'acidité des catalyseurs, une réaction molécule modèle a été utilisée en

parallèle. L'isomérisation du 3,3-dimethylbut-1-ene (33DMB1) a été sélectionnée pour son mécanisme réactionnel d'isomérisation faisant intervenir uniquement les SAB du catalyseur.

Dans un premier temps, des corrélations linéaires ont pu être observées entre activité catalytique et teneur en chlore des solides. Une deuxième corrélation linéaire a également pu être obtenue en comparant activité catalytique et nombre de SAB quantifiés avec la 2,6DTBPy. Ce type de corrélation, entre activité catalytique de réaction molécule modèle et quantification par la caractérisation, n'avait jamais été mise en évidence dans la littérature auparavant. De même, les différences d'acidité entre supports ont pu être confirmées avec le 33DMB1 qui montre une activité acide plus importante de la T\_flat. En plus de livrer des informations d'activité en milieu réactionnel, ces résultats confirment aussi la bonne sélectivité de la 2,6DTBPy pour les SAB des catalyseurs.

Dans un second temps, un phénomène intéressant se déroule lorsque les solides dopés sont testés avec le 33DMB1. Dans ce cas, la corrélation entre activité et SAB ne peut pas être établie aussi facilement. En effet, des catalyseurs hors tendance nous indiquent qu'il y a une rupture du comportement habituel des catalyseurs. Ces deux solides possèdent une activité catalytique plus importante que leur nombre de SAB quantifiés laisse imaginer. Ceci est un indice supplémentaire permettant de dire que la surface de l'alumine s'est modifiée lors de la formation d'espèces annexes après le contact du précurseur des espèces dopantes. Il est possible que la 2,6DTBPy, de par son énorme encombrement stérique, ne puisse pas aller sonder les nouveaux sites de Brønsted de ces deux solides. Les sites acides mesurés par les deux techniques ne sont alors pas totalement équivalents et une préférence pour la réaction molécule modèle est établie, car plus proche des conditions réalistes d'utilisation des catalyseurs.

En dernier lieu, et pour avoir un aperçu global de l'activité bifonctionnelle des catalyseurs, la banque de solides a été testée en reformage du n-heptane. L'interprétation des résultats s'est appuyée sur les observations faites par Olivier Said Aizpuru lors de sa thèse. Il a été constaté à nouveau que la réaction de reformage est soumise à un équilibre entre hydrogénolyse et isomérisation de l'heptane. Dans cet équilibre, le taux en platine est plus que déterminant. Une corrélation linéaire entre sélectivité en hydrogénolyse et teneur de platine a été établie. L'emploi du ratio Pt/Cl comme descripteur d'activité globale est questionné, mais est tout de même employé dans certains cas. L'étain, lorsqu'il est présent, réduit la composante hydrogénolysante des catalyseurs en les rendant ainsi plus sélectifs vers les réactions d'hydroisomérisation.

Une comparaison des comportements catalytiques des deux réactions modèles (isomérisation 33DMB1 et reformage n-heptane) a été menée. Il s'avère que l'activité en isomérisation, c'est-à-dire l'acidité des catalyseurs, est corrélée positivement avec la conversion en n-heptane. Cette phase active est donc essentielle pour le reformage. Néanmoins, aucune corrélation ne peut être établie entre les sélectivités des produits de réactions et l'acidité des solides. Ceci indiquerait alors que, bien que nécessaire, la phase acide aurait plutôt un rôle de création d'intermédiaires réactionnels. C'est aussi pourquoi le ratio Pt/Cl est toujours utilisé, car il semble apparaître comme un bon compromis. Malgré cela, une quantification des SAB des catalyseurs reste néanmoins cruciale pour obtenir une vue détaillée de l'acidité des solides.

Enfin, les dopants ont, une fois de plus, un effet intrigant sur les performances catalytiques des catalyseurs lors de la réaction de reformage. Ici, la phase métallique se trouve affectée par les dopants avec une perte conséquente de la sélectivité en déhydrogénation et en hydrogénolyse. Une composante importante de naphène se retrouve dans les sélectivités globales de la réaction alors qu'ils sont, en temps normal, facilement convertis en espèces aromatiques sur catalyseur non dopé. Il est alors envisagé qu'un effet électronique du K et Ca couplé à un potentiel effet d'écrantage interviennent en diminuant les performances de la phase métallique.

# Perspectives

Cette étude a permis d'avoir un regard plus juste sur l'acidité des catalyseurs Pt(Sn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl. Le type et la morphologie du support suivi par le taux en chlore sont les deux facteurs principaux affectant l'acidité. Néanmoins, ces travaux conduisent à de nouveaux questionnements et nécessitent la mise en œuvre de perspectives afin de confirmer ou infirmer les hypothèses émises lors de l'interprétation des résultats.

En premier lieu, la 2,6DTBPy a montré une bonne sensibilité pour l'acidité faible de l'alumine mais la sélectivité d'adsorption de la molécule reste encore floue. Il paraît important que des travaux de modélisation soient mis en œuvre. Ces recherches ont d'ailleurs débuté dans le cadre d'un stage post-doctoral réalisé à l'IFPEN par Jordan Meyet. Ces résultats donneront des informations cruciales sur les contraintes d'adsorption potentielles de la 2,6DTBPy sur l'alumine. Les questions de la sélectivité des arêtes d'alumine et de l'adsorption sur les sites de Lewis pourront être testées. Cette étude de modélisation pourra être enrichie d'un travail expérimental utilisant plusieurs types de supports d'alumine aux morphologies de plaquette plus prononcées.

En deuxième lieu, une étude plus étendue de l'impact des dopants est nécessaire pour approfondir les résultats obtenus. Un élargissement de la gamme de dopants, du type de précurseurs ainsi qu'un suivi plus précis de la surface permettrait d'explorer au mieux les possibles interactions dopants-alumine ainsi qu'une inhibition d'acidité plus importante.

En dernier lieu, des tests dépassant le cadre de la thèse sont aussi envisagés. Par exemple, la méthodologie pourrait être appliquée à d'autres systèmes catalytiques tels que les catalyseurs de déshydrogénation où l'acidité doit être inhibée au maximum, ou encore à des catalyseurs d'isomérisation. L'utilisation de la 2,6DTBPy pourrait aussi être tentée sur des supports qui sortent du cadre de l'alumine gamma.

## Annexe 1 : Désactivation du catalyseur

Le catalyseur perd son activité catalytique progressivement pendant son utilisation. Ce phénomène est causé en partie par le frittage de la phase métallique. Le frittage est l'agglomération de nanoparticules de métal en plus grosses particules sous l'effet de la température (mais sans fusion). L'augmentation de la taille de particule engendre une diminution de la dispersion métallique et donc une diminution du nombre d'atomes de métal disponibles en surface [202]. Le frittage du catalyseur de reformage est dû à la température du procédé et à son atmosphère riche en hydrocarbure et en hydrogène [203]. Son effet est le plus marqué après régénération du catalyseur. En effet, une fois tous les poisons éliminés de la surface, si la phase métallique n'a pas été suffisamment redispersée, l'activité catalytique initiale du solide aura diminuée significativement comparée à celle d'un catalyseur frais.

Le deuxième facteur de désactivation est la stabilité hydrothermale de l'alumine. Ce support constitué de cristallites d'oxyde d'aluminium métastables réagit en fonction de la température du milieu réactionnel [42]. Une température trop élevée ou une teneur en eau importante dans le milieu peut provoquer la transition totale ou partielle du support vers des phases moins poreuses de l'alumine. Cette perte de porosité engendre une diminution de la surface spécifique du support et la potentielle perte de phase active métallique finissant enfouie dans le support.

### Empoisonnement du catalyseur

Le catalyseur, en plus de sa désactivation naturelle (frittage, perte de porosité), va subir un empoisonnement par les différents composés présents dans la charge ou par les produits de réaction qu'ils catalysent.

## **Empoisonnement par les hétéroatomes (N, S, O) et l'eau**

Plusieurs espèces provenant de la charge pétrolière peuvent empoisonner les catalyseurs. Les composés soufrés, tels que les thiophènes et les mercaptans, vont, à cause des conditions opérationnelles, se décomposer à la surface du catalyseur en  $H_2S$ . Cette espèce a une forte affinité avec la phase métallique et va donc créer des liaisons fortes entre métal et soufre. Ceci aura deux impacts sur les performances catalytiques. Tout d'abord, le  $H_2S$ , en s'adsorbant sur une particule métallique, va bloquer la surface et donc empêcher le bon fonctionnement des sites actifs inhibant alors les réactions [204]. De plus, le soufre va changer les propriétés électroniques du métal. Chaque métal ne possède pas la même sensibilité au soufre. L'adsorption sur des NPs de platine se fait de façon irréversible créant alors une couche de sulfure de platine sur la surface du catalyseur. Pour les autres métaux utilisés en reformage, le soufre s'adsorbe de manière réversible [1]. Il a été observé que les plus petits clusters métalliques et les atomes isolés sont moins affectés par le soufre, car en interaction forte avec le support et donc moins sensibles à la création de nouvelles liaisons soufrées. L'impact du soufre est observé, *in fine*, sur les performances catalytiques des réactions des déshydrogénations.

L'azote est lui aussi retrouvé dans la charge pétrolière sous forme de macrocycles similaires aux composés soufrés. Ces derniers se décomposent en ammoniac qui vient neutraliser immédiatement l'acidité du catalyseur. Cette adsorption est réversible, mais il reste préférable d'éliminer ce genre de poison en amont du reformage pendant le procédé d'hydrotraitement.

Les composés oxygénés se retrouvent de plus en plus dans la charge avec l'augmentation de l'utilisation de ressources biosourcées. Ces composés vont oxyder la phase métallique la rendant ainsi inactive.

L'eau présente en quantité variable dans la charge pétrolière est aussi un poison pour le catalyseur. Elle va éluer le chlore de la surface du catalyseur en échangeant un groupement hydroxyle avec un chlore relarguant alors de l'acide chlorhydrique dans le flux (amenant aussi une corrosion des équipements en contact avec la charge).

## **Empoisonnement par dépôt de coke**

Au cours du procédé, de nombreux mécanismes peuvent amener à la création de composés souvent polyaromatiques carbonés appelés coke [10,205]. Ces espèces vont graduellement couvrir la surface du

catalyseur par dépôt : ce phénomène est appelé le cokage du catalyseur. Dans le cas de réacteur à lit fixe, le cokage sera le plus important vers les sections de catalyseurs proches de l'entrée du réacteur.

Le cokage s'effectue premièrement sur les sites métalliques pour ensuite venir recouvrir les sites acides du catalyseur. La perte d'activité en déshydrogénation n'est pas totale à la suite de ce processus, impliquant que tout le métal n'est pas recouvert et qu'un taux maximal de coke est souvent atteint. Une fois de plus, les plus petits clusters sont moins sensibles aux dépôts de coke, car leur adsorption est moins favorable que sur de plus larges particules. Une acidité trop élevée du catalyseur augmente la formation de coke en favorisant les mécanismes de polymérisation. Le cokage est majoritairement réversible en brûlant l'excès de carbone grâce à des conditions d'oxydation contrôlées effectuées lors de la régénération des catalyseurs [206–208].

## Régénération du catalyseur

La régénération d'un catalyseur de reformage est contrôlée et les étapes nécessaires sont décrites ci-dessous :

- Purge avec un gaz inerte ( $N_2$ , Ar) pour balayer toute trace d'hydrocarbure et d'hydrogène restant dans l'environnement du catalyseur ou physisorber à sa surface pour des raisons de sécurité.
- Combustion du coke sous conditions contrôlées. La combustion se déroule sous air à température contrôlée. L'objectif est d'éviter la création de points chauds dus à la combustion exothermique du coke afin de préserver les propriétés texturales de l'alumine. Cette opération résulte en un catalyseur sous forme oxyde. La production d'eau pendant le processus provoque aussi le frittage des particules métalliques et l'élution du chlore [209].
- Oxychloration du catalyseur permet de redisperser la phase métallique et de réajuster le taux de chlore à la surface de l'alumine. Un mélange d'acide chlorhydrique est ajouté avec une teneur en eau permettant d'avoir le ratio adéquat en chlore permettant de remonter aux valeurs voulues, cette réaction se déroule aux alentours de 500 °C. L'ajout de chlore permet la formation de composés  $Pt_xO_yCl_z$  fortement labiles qui vont permettre la redispersion du platine après réduction [210]. Comme mentionné précédemment, un catalyseur trop acide promeut le

craquage. La quantité d'eau est alors quantifiée permettant ainsi d'avoir un équilibre à la surface de l'alumine et alors d'obtenir un taux de chlore visé précisément.

- Balayage d'azote pour cette fois-ci purger le système de l'oxygène, de l'eau et de l'agent chlorant restant.

Réduction sous flux d'hydrogène qui finalise la régénération du catalyseur. Une étape de sulfuration peut être effectuée si le catalyseur contient du rhénium. À ce stade, le catalyseur est régénéré et prêt à être réutilisé dans le procédé.



## Annexe 2 : Activation sous charge

### Cause de l'activation

Pour essayer de résoudre ce problème, il est d'abord nécessaire d'analyser quelles pourraient être les causes de ce dernier. Ici, plusieurs facteurs ont été évoqués comme étant de possibles éléments perturbateurs :

- Instabilité de la charge dans les lignes en amont du réacteur / réaction thermique en phase gaz du 33DMB1

Une instabilité de la charge peut être mise en cause dans le cas de l'unité EHD qui possède un volume mort plus important que la plupart des systèmes catalytiques en mono réacteur. En parallèle, une réaction thermique en phase gaz du catalyseur pourrait être aussi observée, ce qui fausserait les résultats de test.

- Impact du prétraitement

Le prétraitement pourrait avoir un impact sur les catalyseurs. La température ou le type de gaz employé pourrait provoquer une modification réversible de la surface qui serait alors altérée lors de l'introduction de la charge.

- Déshydratation de l'alumine

En lien avec le prétraitement précédemment évoqué, il pourrait être probable que l'alumine soit déshydratée lors de ce traitement. L'EHD étant un appareil de pointe, la présence d'eau y est très faible et son introduction progressive se réalise avec les gaz (qui sont dans l'ensemble à quelques ppm d'eau) et via la charge (un capteur d'humidité est présent et indique un poids en eau de l'ordre de 2 – 3 ppm.) Cette réintroduction d'eau progressive pourrait alors réhydrater l'alumine tout doucement et donc réintroduire des sites acides qui augmenterait le nombre de sites actifs. Cette hypothèse est en lien avec les modèles DFT de l'alumine réalisés par A.T. Fialho Batista [4] et mentionnés également par Irvine et al [3].

- Intermédiaire réactionnel actif

Un phénomène d'intermédiaire réactionnel pourrait avoir lieu lorsque les premières molécules de réactif entrent en contact avec le catalyseur, créant ainsi une augmentation de l'activité catalytique. De plus, un

composé réactif pourrait possiblement se déposer sur la surface (coke réactif) de manière irréversible, ce qui remplirait le rôle d'intermédiaire réactionnel.

Un bon nombre d'hypothèses ont donc été émises pour expliquer cette activation. Les tests nécessaires à l'élucidation de ce phénomène sont alors mis en jeu. Toutes les figures sont regroupées à la fin de la section.

## **Volume mort / réaction thermique**

La question du volume mort a en réalité déjà été testée indirectement en étudiant si une limite diffusionnelle était présente dans les conditions de test. Dans l'optique où le volume mort aurait un impact sur la décomposition des composés, augmenter le débit et donc diminuer le temps de renouvellement des lignes devrait amener logiquement à une réduction du phénomène d'activation, ce qui n'a pas été observé (Figure 97 A).

En revanche, la réaction thermique n'a elle pas été testée. Deux actions sont réalisées pour essayer de contrer cela. Tout d'abord, la taille du réacteur a été raccourcie le plus possible pour minimiser le trajet du gaz jusqu'au catalyseur tout en restant dans la zone isotherme du four. De plus, des billes de quartz ont aussi été rajoutées jusqu'en haut du réacteur, limitant potentiellement les réactions en phase gaz. Ces deux méthodes se sont trouvées être inefficaces, également en ce qui concerne la réduction de la magnitude d'activation des catalyseurs, (Figure 97 B). Cette hypothèse est donc écartée.

## **Impact du prétraitement**

L'impact du prétraitement a été aussi investigué. Des tests avec et sans prétraitement ont été réalisés, de même que des tests à différentes températures et avec des gaz différents.

Les résultats catalytiques sont logiquement différents entre eux, mais l'activation reste toujours une composante importante de chaque test, (Figure 97 C).

## Déshydratation de la charge

Pour essayer de réhydrater les catalyseurs suivant le prétraitement, il est nécessaire de le faire par le biais de la charge. Pour ce faire, il faut rajouter un composé miscible dans les hydrocarbures qui se décompose en H<sub>2</sub>O en tête de réacteur. Le choix de l'isopropanol a été fait, car déjà utilisé sur d'autres unités EHD à l'IFPEN. La littérature nous indique d'ailleurs que les gammes de température et de P utilisées sont optimales pour obtenir une sélectivité en H<sub>2</sub>O proche de 30 % [5] et une réhydratation de l'ordre de 3 OH nm<sup>-2</sup> [6]. La réhydratation se fait à température du test, mais aussi à température plus basse, empêchant ainsi le 33DMB1 de réagir sur le catalyseur tout en permettant la décomposition de l'isopropanol. Néanmoins, l'ajout de l'isopropanol n'est pas efficace pour réduire l'activation, Figure 97 D).

## Intermédiaire réactif

L'intermédiaire réactionnel, s'il existe, n'est pas mesuré par la GC. De plus, comme le système EHD ne permet pas une injection contrôlée en pulse de composés liquides, l'impact de ce facteur n'est pas étudié. Néanmoins, si cette hypothèse était correcte, l'activation se verrait aussi en unité mono réacteur, ce qui n'est pas le cas.

Cependant, une adsorption irréversible d'un composé actif peut être étudiée en utilisant des catalyseurs déjà désactivés. Là aussi, l'activation perdure malgré tout sur catalyseur usé, Figure 97 E).

## Conclusion sur l'activation

Les raisons de l'activation restent malheureusement inconnues. Toutes les tentatives pour la comprendre (Figure 9) et l'atténuer ont été mises en échec systématiquement. Il se pourrait que les facteurs évoqués précédemment jouent tout de même un rôle dans ce phénomène, couplés avec la nature du catalyseur ou tout simplement la temporalité du test qui n'est pas couramment explorée dans la littérature. Le facteur de pression de réaction Figure 97 F) semble être la variation la plus importante sur l'activation. Néanmoins, les limitations de l'unité EHD ne permettent pas de réduire la pression de réaction à moins de 3 bars. L'activation doit donc être considérée comme une partie inhérente du test. Elle va être alors considérée comme valide. Néanmoins, des données telles que l'activation initiale ne pourront pas être utilisées pour classer les performances des différents solides. Il faut alors trouver un moyen cohérent de faire outre ces limitations. C'est l'objectif du prochain sous chapitre.

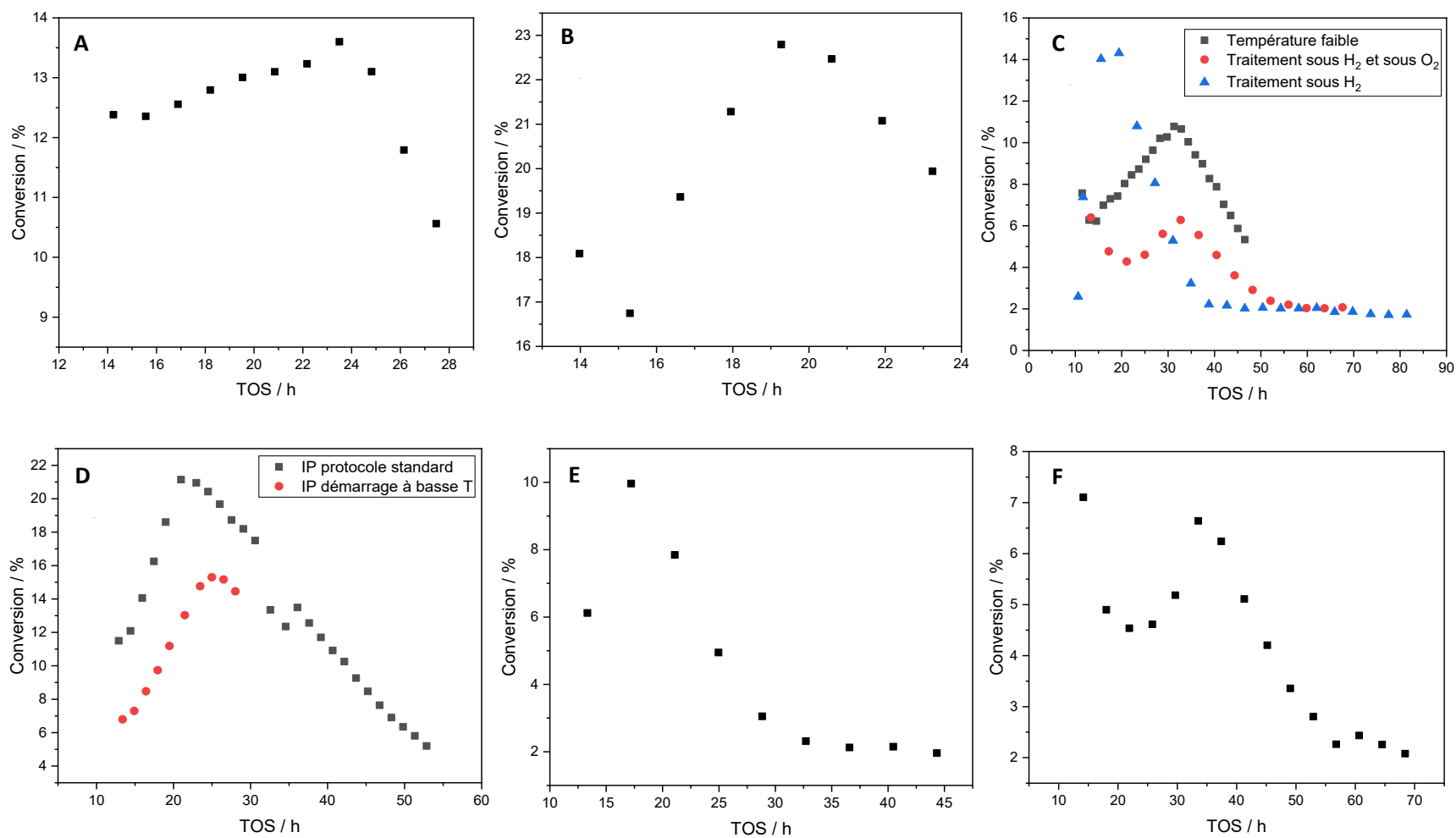
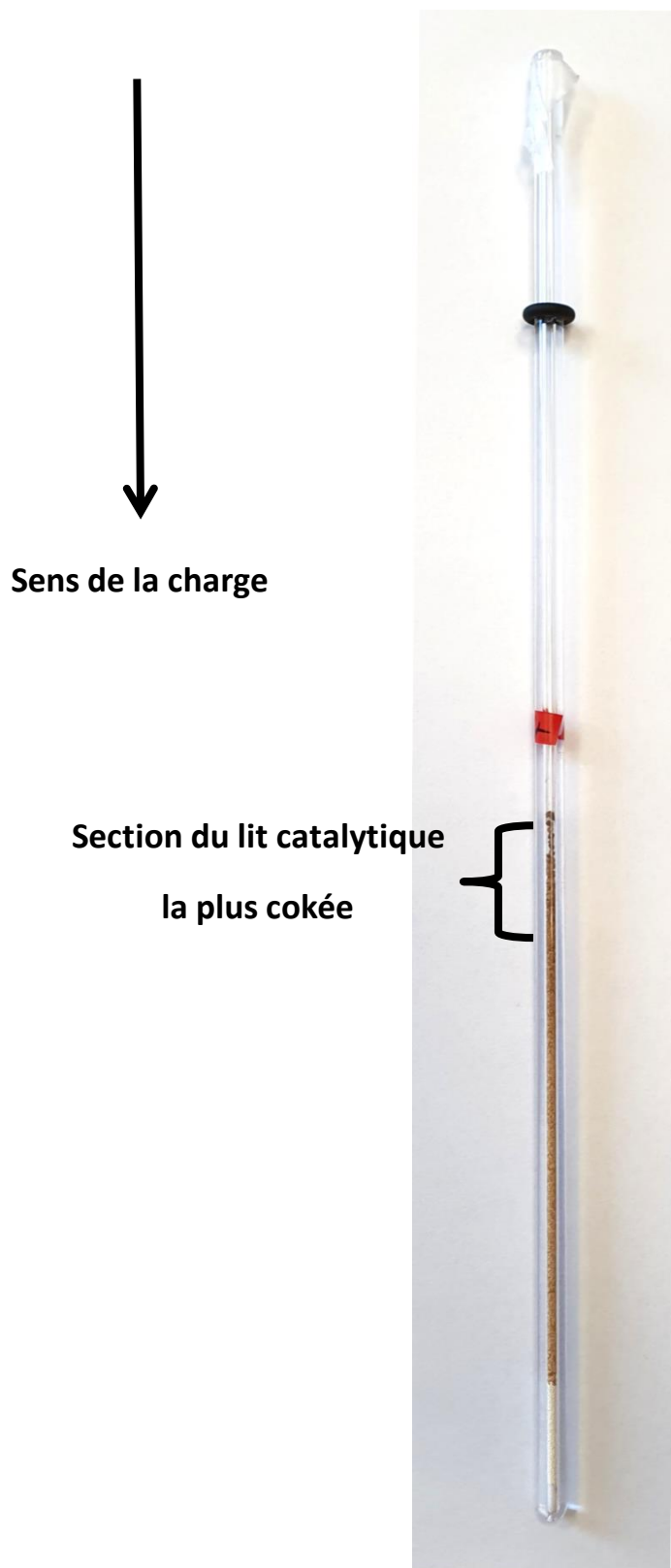


Figure 97. Impact de différentes modifications sur la conversion des catalyseurs. A) diminution volume mort B) ajout de billes en remplissage de réacteur C) Changement de condition de prétraitement, bleu sous H<sub>2</sub> à 500 °C, rouge sous H<sub>2</sub> puis sous O<sub>2</sub> à 500 °C et noir sous H<sub>2</sub> à 300 °C D) avec ajout d'isopropanol dans la charge, noir protocole de démarrage de test standard, rouge démarrage du test à 150 °C E) Catalyseur désactivé au cours d'un test précédent F) Diminution de la pression de réaction à 3 barg.

### Annexe 3 : Photographie d'un réacteur après test



## Annexe 4 : Activités initiales des catalyseurs sur l'unité mono réacteur

Les valeurs d'activités pour l'isomérisation du 33DMB1 sont normalement obtenues sur unité EHD. Dans chapitre 5, ces valeurs sont comparées avec des données d'activités initiales mesurées en unité mono réacteur afin d'assurer la fiabilité de cette technique. Pour obtenir une activité initiale en unité mono réacteur, la conversion en 33DMB1 a été analysée à plusieurs temps de contact, représentée dans la Figure 98. L'activité est alors proportionnelle à la partie linéaire de l'évolution de la conversion en fonction du temps de contact. Dans le cas du catalyseur P\_egg\_Sn0.3\_Cl1.29, l'activité initiale observée est de  $3,38 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ .

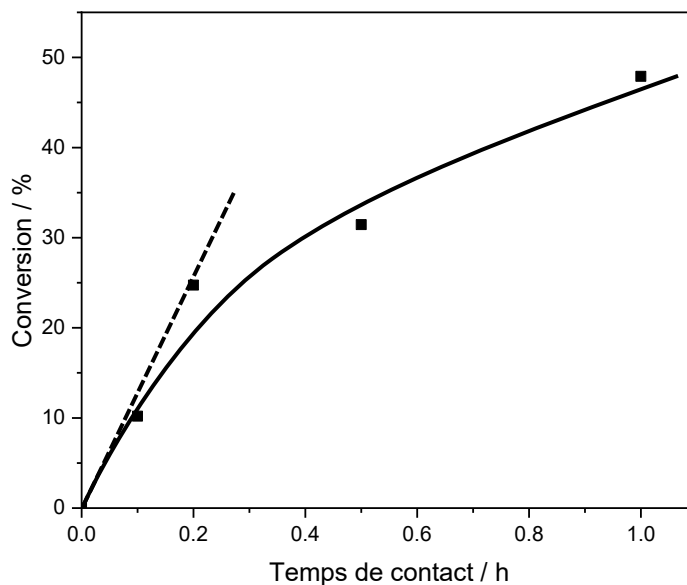


Figure 98. Évolution de la conversion du catalyseurs P\_egg\_Pt0.6\_Cl1.29 en fonction du temps de contact.

## Annexe 5 : Résultats des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

- **Analyse par fluorescence X**

Les analyses par fluorescence X servent de caractérisations de contrôle afin de s'assurer que les cibles établies (%Pt, %Sn, %Cl et %Dopant) soient bien atteintes à la fin de la préparation des solides. La majorité des catalyseurs ont été caractérisés et les résultats se situent dans le Tableau 18. Néanmoins, certains solides n'ont pas eu l'occasion d'être testés. C'est notamment le cas des catalyseurs dopés au calcium et au potassium. La raison de ce manque d'analyse est purement technique. En effet, dans le cadre de la campagne de préparation de catalyseurs, des outils haut débit ont été utilisés pour l'ajout des espèces dopantes et du chlore. Les quantités étant limitées (moins de 1,5 g), car usuellement utilisées pour des études de screening, la masse a été en priorité dirigée vers les analyses d'acidité telles que l'isomérisation du 33DMB1 ou l'IR-2,6DTBPy. Ce défaut est en partie pallié par une réplique de l'étape d'imprégnation du K à plus grande échelle en laboratoire. Les valeurs des répliques, données dans le Tableau 33, sont alors indicatives de la teneur en dopant ajouté sur les catalyseurs. Les répliques ont été effectuées uniquement avec les catalyseurs dopés au potassium. Cependant, la technique d'imprégnation du calcium étant proche de celle du K, il est alors considéré que les cibles établies en Ca ont aussi été atteintes lors de la préparation des solides.

Tableau 33. Analyses FX de la réplique de préparation des catalyseurs dopés au K.

Catalyseur	K Cible	K Cible	K Réel
	Atome nm <sup>-2</sup>	%m	%m
Pt0.3_K0.04	0,04	0,05	0,08
Pt0.3_K0.078	0,078	0,10	0,12
Pt0.3_K0.16	0,16	0,20	0,19

En revanche, les valeurs en chlore ne peuvent pas être répliquées en laboratoire. Elles sont alors remplacées par une mention (H et B respectivement pour Haute et Basse) indiquant le domaine ciblé de %Cl lorsque l'analyse n'a pas pu être réalisée. H représente théoriquement un chargement à plus d'1 % en chlore et B un chargement à moins de 0,8 %. Ces valeurs en chlore sont celles rencontrées sur les

quatre catalyseurs ayant pu être analysés en FX. Néanmoins, les mentions seront conservées car le taux en Cl de la majorité des solides n'a pas pu être sondé.

- **Répartition des phases actives**

Les mesures en microsonde de Castaing permettent de s'assurer de la bonne répartition de la phase active au sein de la bille de catalyseur. Certains catalyseurs y ont été soumis à titre de contrôle. L'ensemble des profils de répartition se situe en 2-3

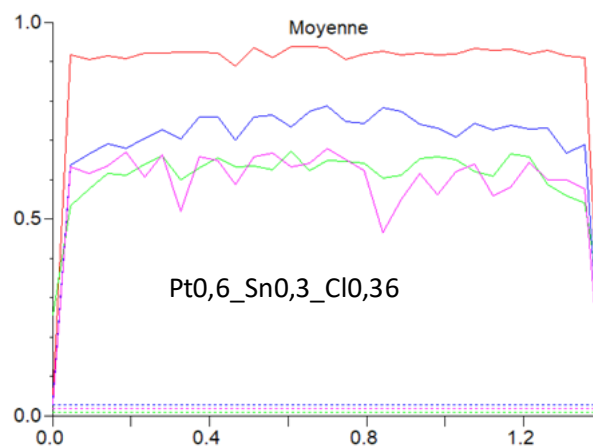


Figure 99. Répartition des différentes phases actives pour le catalyseur Pt0.6\_Cl1.34 obtenue par caractérisation à la microsonde de Castaing. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en rouge, Sn en violet Pt en bleu et Cl en vert.

Il peut être constaté à travers la Figure 99 et l'annexe 2-3 qu'une bonne répartition ( $0,99 < R < 1,05$ ) des différentes phases actives peut être attribuée à l'ensemble des catalyseurs testés et donc, en extrapolant, de l'ensemble des catalyseurs.

- **Dispersion de la phase métallique**

La dispersion de la phase métallique permet de connaître le nombre d'atomes de platine disponibles après l'étape de réduction du catalyseur. En effet, à l'état oxydé après imprégnation, A.T. Fialho Batista [54,93] a montré que la plupart des atomes de platine se trouvait sous forme d'atomes isolés. À l'état réduit, ce n'est plus le cas car le platine fritte légèrement, formant alors des nanoparticules (NPs) à

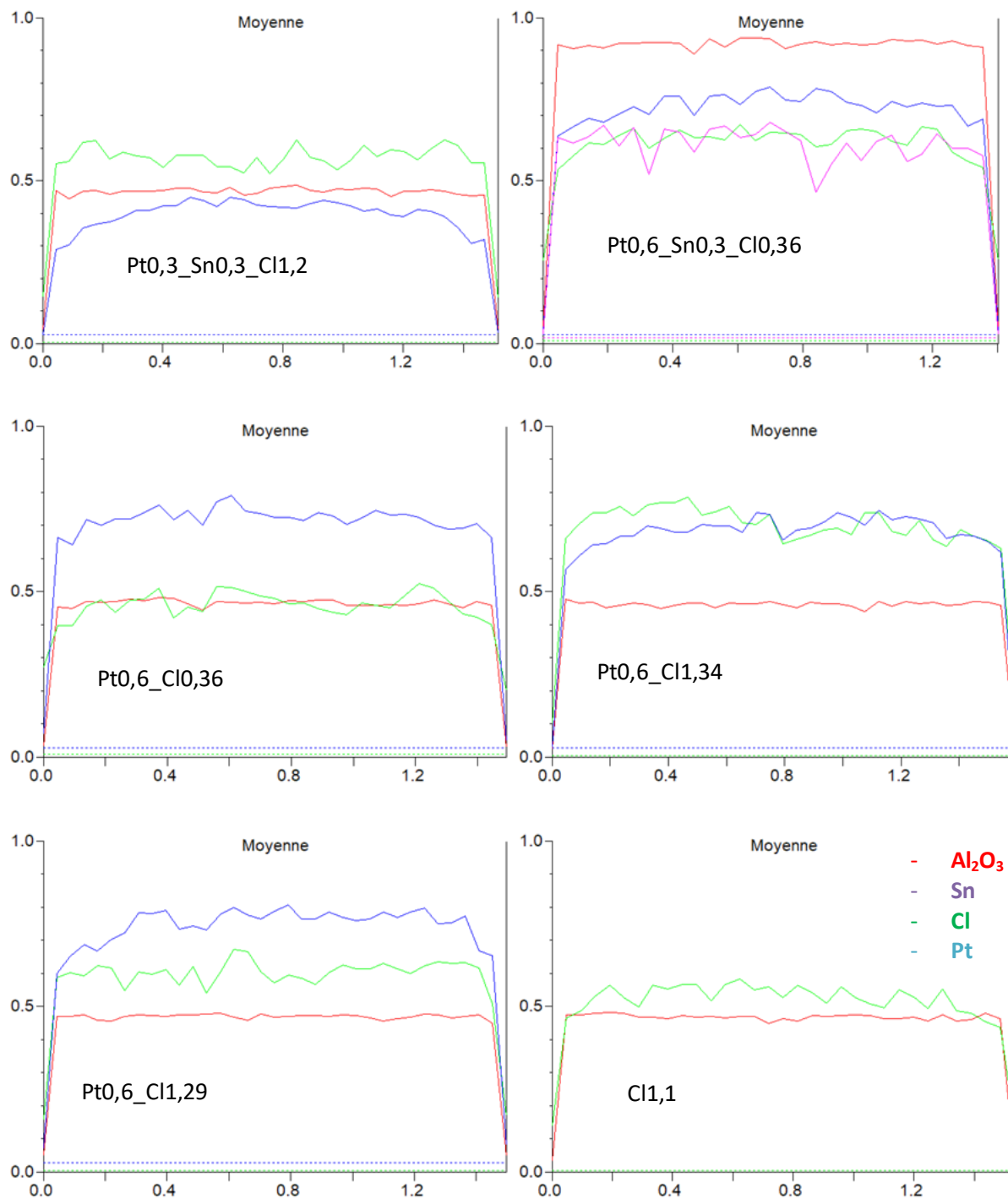


plusieurs atomes de platine. La mesure de la dispersion est alors effectuée pour s'assurer que le platine ne s'est pas fritté en particules trop grosses pouvant engendrer une perte considérable de sites actifs.

Dans le cas de la banque de catalyseurs, deux types de catalyseurs semblent se distinguer par leurs valeurs de dispersion différentes (Tableau 18). Dans la première famille se situent les catalyseurs avec étain qui possèdent une dispersion élevée de plus de 90 %. Dans la deuxième famille sont présents les catalyseurs sans Sn qui ont une dispersion plus faible comprise entre 80 et 90 %. Cette différence pourrait s'expliquer par l'effet de dilution [93] de l'étain lorsqu'il se mélange au sein des nanoparticules de platine augmentant alors leur dispersion. En outre, un faible surdosage engendré par la réduction de certaines espèces Sn est aussi mis en cause dans la hausse de dispersion des échantillons avec Sn. De plus, il est important de noter que le chargement en platine n'impacte pas les valeurs de dispersion des catalyseurs. A.T. Fialho Batista avait déjà observé que l'augmentation du taux en platine provoquait une densification des nanoparticules métalliques, mais pas d'une formation de NP plus grosse.

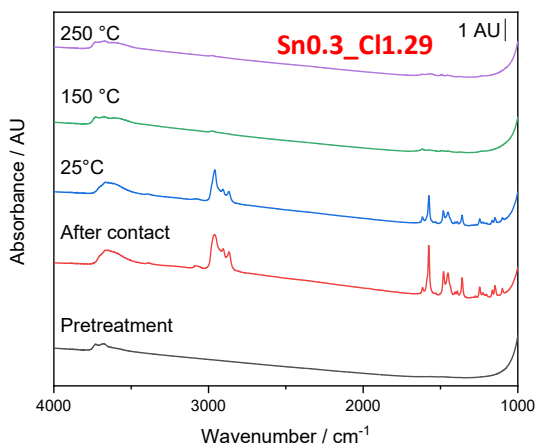
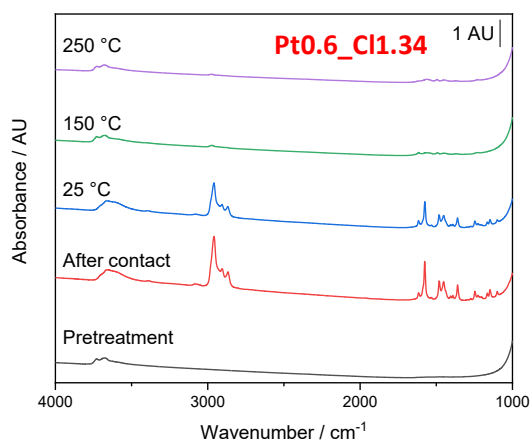
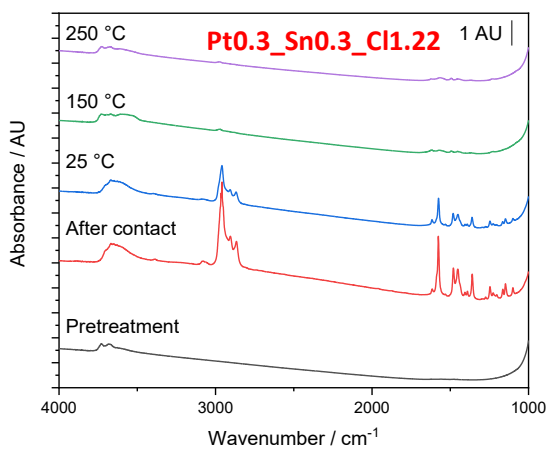
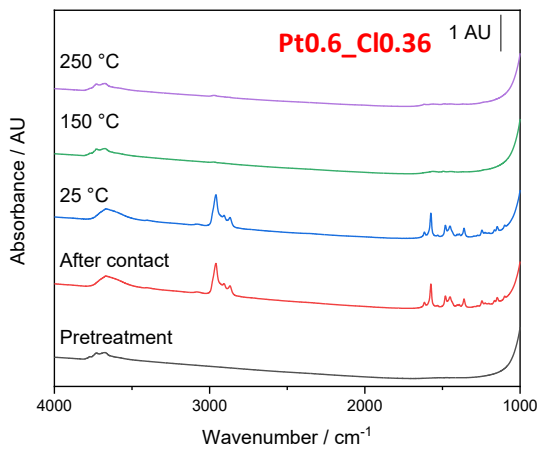
En somme, les valeurs de dispersion seront utilisées pour corriger le nombre de sites actifs métalliques des catalyseurs lors de l'exploitation des résultats dans les chapitres suivants.

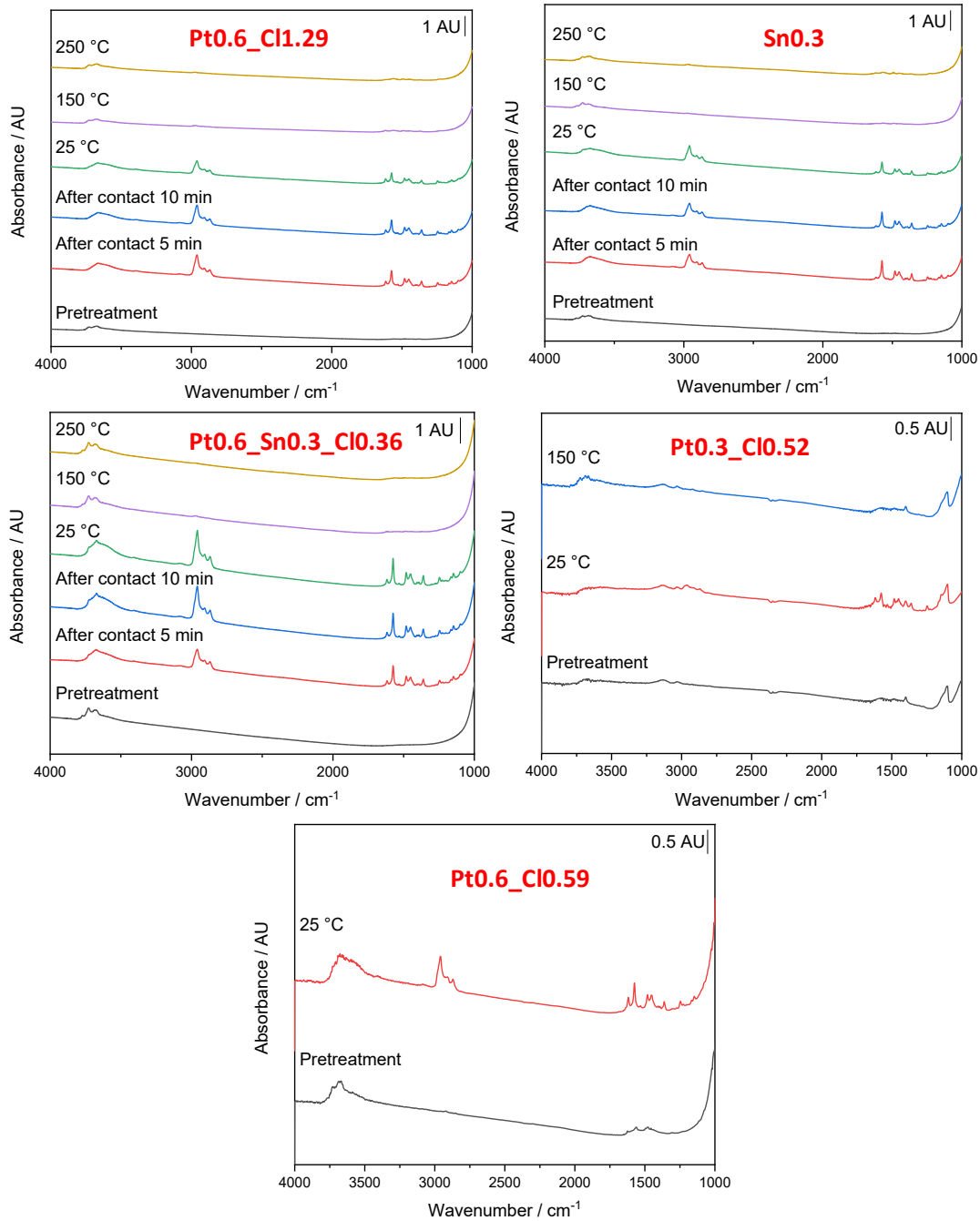
## Annexe 6 : Profils de répartition par microsonde de Castaing



Répartition des différentes phases actives pour chaque catalyseur obtenu par caractérisation à la microsonde de Castaing.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en rouge, Sn en violet Pt en bleu et Cl en vert.

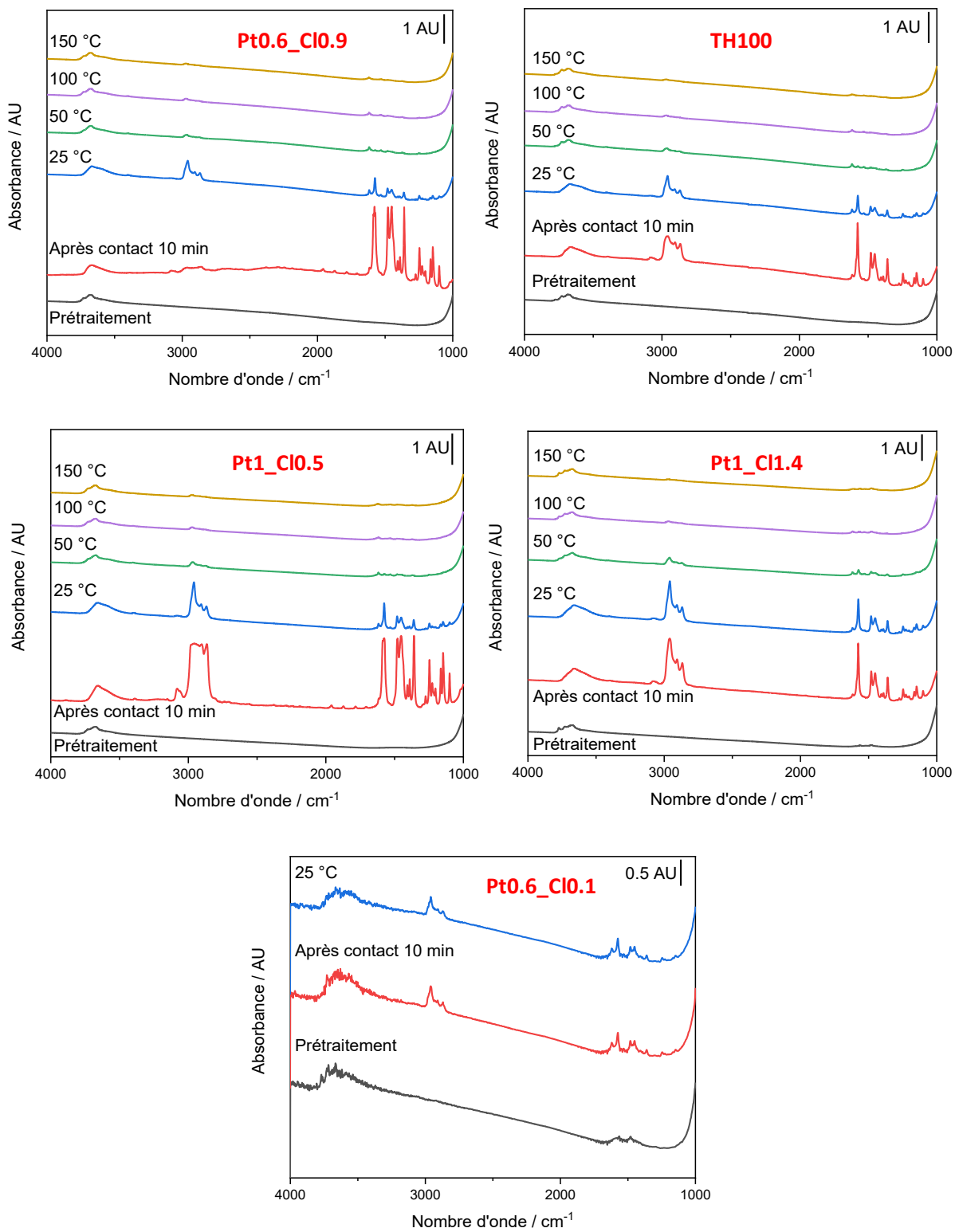
## Annexe 7 : Spectres IR 2,6DTBPy sur catalyseurs P\_egg





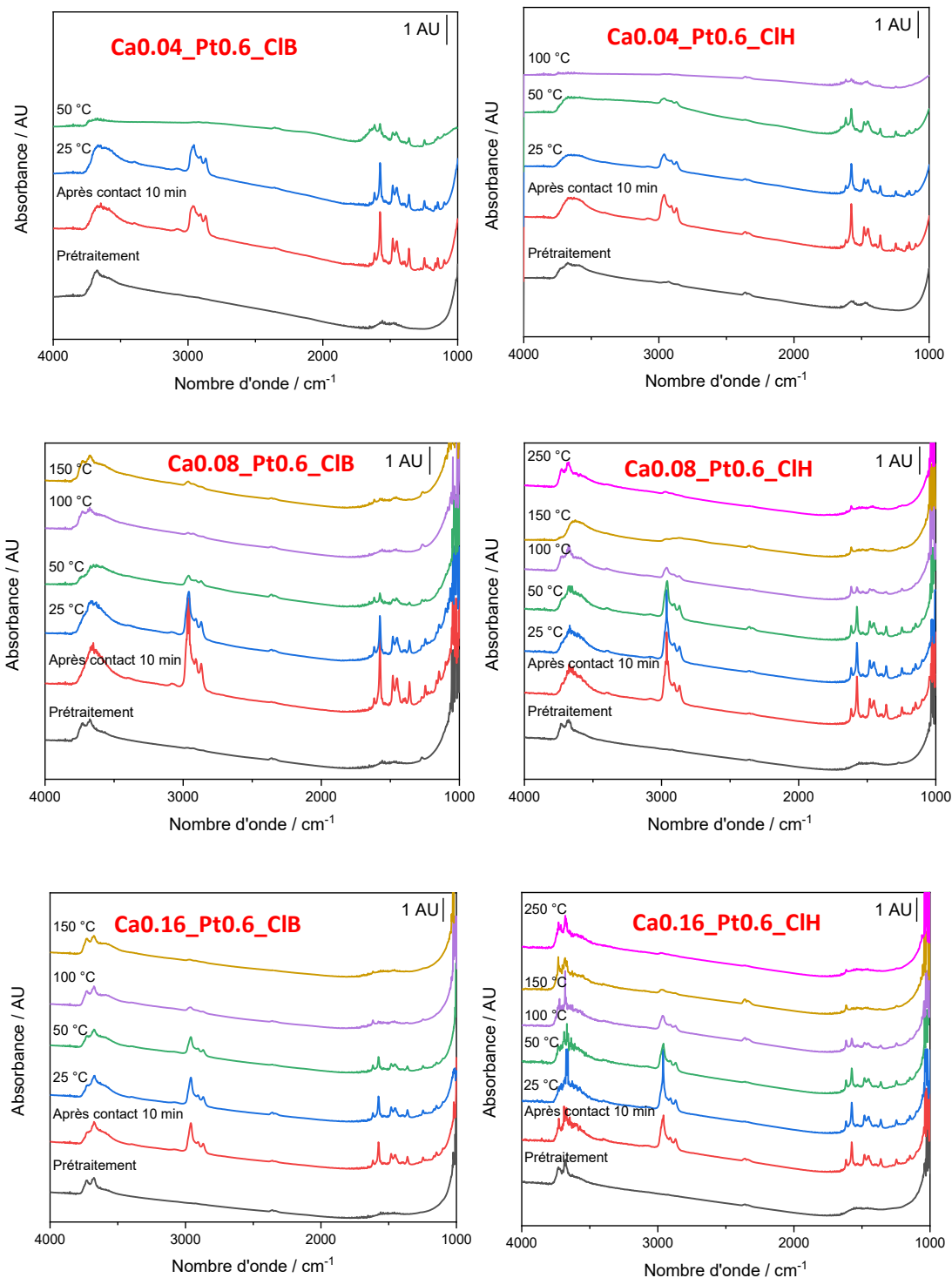
Spectres infrarouge de l'adsorption de la 2,6DTBPy sur catalyseurs P\_egg.

## Annexe 8 : Spectres IR 2,6DTBPY sur catalyseurs T\_Flat



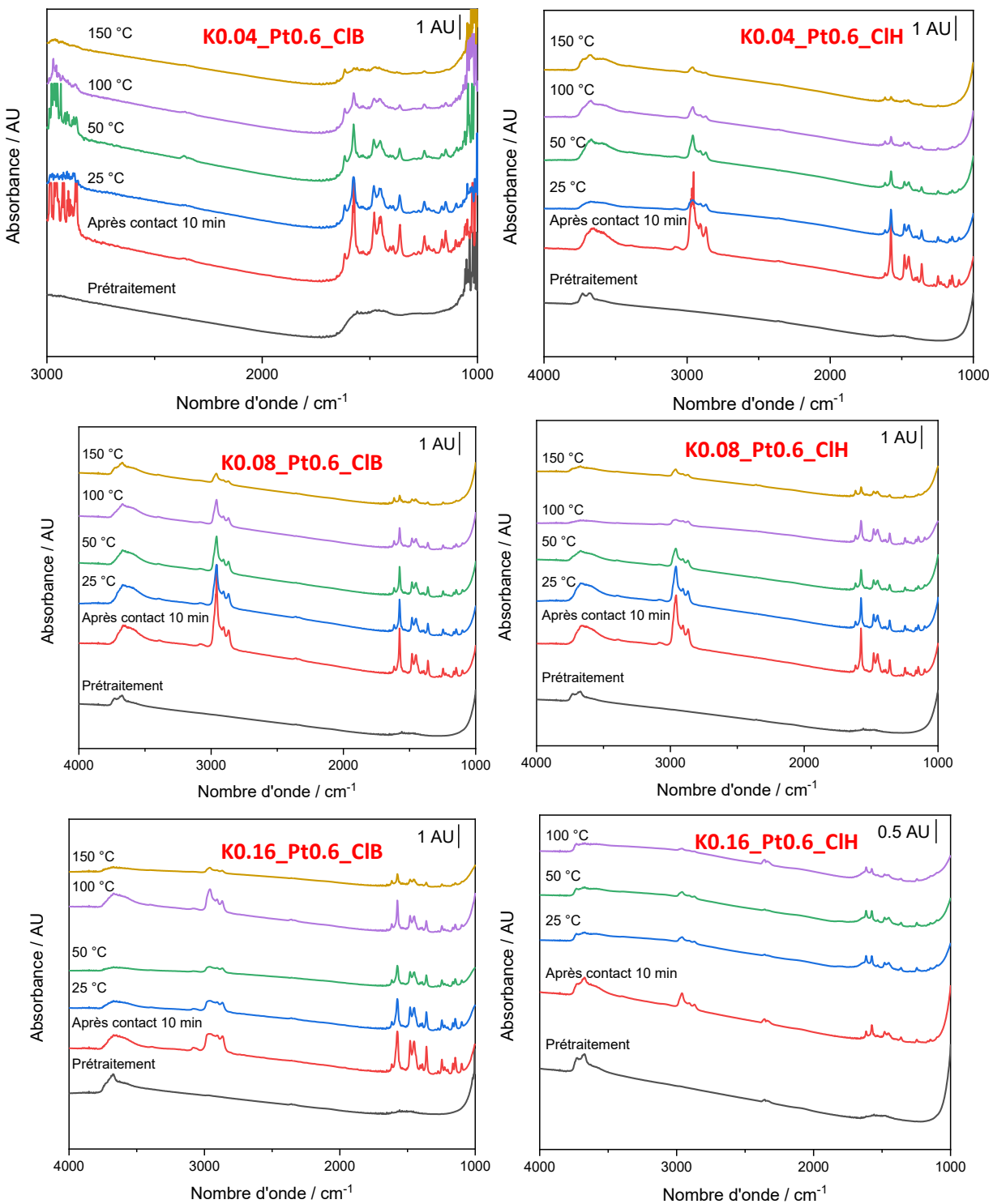
Spectres infrarouge de l'adsorption de la 2,6DTBPY sur catalyseurs T\_flat.

# Annexe 9 : Spectres IR 2,6DTBPy sur catalyseurs dopés avec Ca



Spectres infrarouge de l'adsorption de la 2,6DTBPy sur catalyseurs dopés au Ca.

# Annexe 10 : Spectres IR 2,6DTBPY sur catalyseurs dopés avec K



Spectres infrarouge de l'adsorption de la 2,6DTBPY sur catalyseurs dopés au K.

## Annexe 11 : Résultats marquants de l'étude précédente

Chaque point énuméré ci-dessous représente un résultat majeur de la thèse de Said-Aizpuru concernant les performances catalytiques de la banque de solides en fonction de leur différente formulation. Ces résultats sont par ailleurs retrouvés dans une publication que ce même auteur a publiée. [95].

- Une compétition importante apparait entre réaction d'hydroisomérisation et réaction d'hydrogénolyse. Cette compétition est par ailleurs impactée par les différences de formulation des catalyseurs.
- La sélectivité des composés aromatiques varie entre chaque catalyseur, mais n'est pas reliée à un changement spécifique de formulation (Figure 86). Un triplement de la charge métallique n'a pas d'impact sur cette sélectivité, ce qui indique que l'activité déshydrogénante des catalyseurs n'est pas considérée comme limitante.
- La conversion du n-heptane est particulièrement adaptée pour sonder les variations de la phase métallique. La distribution des produits est particulièrement sensible à l'activité hydrogénolysante dû à la difficulté à cycliser ou isomériser les produits de craquage. Une corrélation linéaire est d'ailleurs établie entre chargement en platine et sélectivité des produits C1+C2 (Figure 100, graphe de gauche).
- Une augmentation du ratio Pt/Cl se traduit par une augmentation des sélectivités des produits de craquage et une diminution de la sélectivité en iP7. Un maxima pour la sélectivité en iP7 aux alentours de 0.5%<sub>m</sub> de chlore (aux alentours d'un ratio Pt/Cl équivalent à 0,1) est tout de même identifié (Figure 100, graphe de droite).
- Aucune différence notable n'est observée entre supports à part une activité hydrogénolysante plus importante de T\_flat comparée à P\_egg.



- Dans la globalité, les variations de sélectivité sont comparables d'un support à l'autre, et à des taux de conversion différents, 20%, 40% et 60% de conversion.

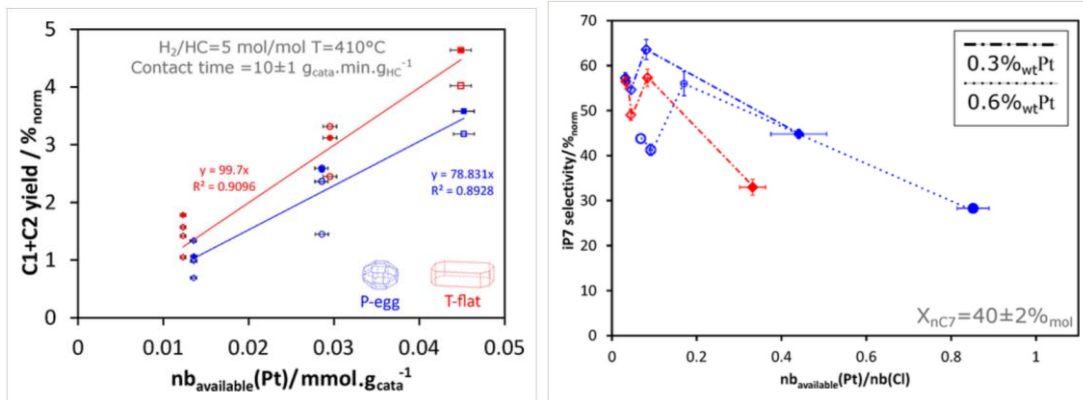


Figure 100. À gauche, rendement des produits C1 + C2 en fonction de la quantité de platine disponible à la surface des catalyseurs. À droite, évolution de la sélectivité en iP7 en fonction du ratio Pt/Cl des catalyseurs.

Certains des résultats cités précédemment n'ont pas pu être expliqués lors des travaux de thèse. Par exemple, la justification expliquant que le support T\_flat soit plus hydrogénolysant comparé à la P\_egg reste inconnu et n'est pas retrouvé dans les différences de formulation des catalyseurs. De plus, le faible impact des mécanismes acide n'a pas pu être mis à l'épreuve correctement. Cela est dû à la prédominance de réactivité de la phase métallique et de par la faible acidité générale des catalyseurs. L'objectif dans la prochaine sous-section va alors être de comparer les performances catalytiques acides des solides avec leurs performances en reformage du n-heptane.

## 5. Bibliographie

---

- [1] G.J. Antos, A.M. Aitani, Catalytic naphtha reforming, 2nd ed., Marcel Dekker, **2004**, 0824750586.
- [2] J.M. Thomas, Handbook Of Heterogeneous Catalysis. 2., completely revised and enlarged Edition. Vol. 1-8. Edited by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, **2009**, 3390–3391.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200901598>.
- [3] G. Fournier, J. F. Joly, Reformage catalytique, Technique de l'ingénieur, **2001**.  
<https://doi.org/10.51257/a-v2-j5915>.
- [4] J. C. Guibet, Caractéristiques des produits pétroliers, Technique de l'ingénieur, **1997**.  
<https://doi.org/10.51257/a-v1-k325>.
- [5] M. Koç, Y. Sekmen, T. Topgül, H.S. Yücesu, The effects of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition engine, Renewable Energy **34**, **2009**, 2101–2106.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.01.018>.
- [6] F.G. Ciapetta, D.N. Wallace, Catalytic Naphtha Reforming, Catalysis Reviews **5**, **1972**, 67–158.  
<https://doi.org/10.1080/01614947208076866>.
- [7] G. Valavarasu, B. Sairam, Light Naphtha Isomerization Process: A Review, Petroleum Science and Technology **31**, **2013**, 580–595.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2010.504931>.
- [8] Y. Ono, A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes, Catalysis Today **81**, **2003**, 3–16.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00097-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00097-X).
- [9] B.H. Davis, Alkane dehydrocyclization mechanism, Catalysis Today **53**, **1999**, 443–516.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00136-4).
- [10] J. Barbier, Deactivation of reforming catalysts by coking: A review, Applied Catalysis **23**, **1986**, 225–243.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81294-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81294-4).

- [11] M. Guisnet, P. Magnoux, Organic chemistry of coke formation, *Applied Catalysis A: General* 212, **2001**, 83–96.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00845-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00845-0).
- [12] M.R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi, Progress in catalytic naphtha reforming process: A review, *Applied Energy* 109, **2013**, 79–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.080>.
- [13] A.S. Belyi, The development of process and catalysts for reforming of gasoline fractions: State of the art and prospects, *21st century Chemistry to life* 2143, **2019**.  
<https://doi.org/10.1063/1.5122901>.
- [14] J.A. Anabtawi, D.S. Redwan, A.M. Al-Jarallah, A.M. Aitani, Advances in the chemistry of catalytic reforming of naphtha, *Fuel Science and Technology International* 9, **1991**, 1–23.  
<https://doi.org/10.1080/08843759108942250>.
- [15] J.H. Sinfelt, Bifunctional Catalysis, *Advances in Chemical Engineering*, 5, **1964**, 37–74.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(08\)60006-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(08)60006-X).
- [16] B.H. Davis, P.B. Venuto, Paraffin dehydrocyclization, *Journal of Catalysis* 15, **1969**, 363–372.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90305-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90305-4).
- [17] B. Davis, <sup>14</sup>C tracer study of the dehydrocyclization of n-heptane over Pt on nonacidic alumina, *Journal of Catalysis* 29, **1973**, 398–403.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90246-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90246-7).
- [18] J.M. Parera, The role of Re and S in the PtReS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Journal of Catalysis* 99, **1986**, 39–52.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90196-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90196-X).
- [19] A. Monzón, T.F. Garetto, A. Borgna, Sintering and redispersion of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: a kinetic model, *Applied Catalysis A: General* 248, **2003**, 279–289.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00300-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00300-4).
- [20] N. Macleod, J.R. Fryer, D. Stirling, G. Webb, Deactivation of bi- and multimetallic reforming catalysts: influence of alloy formation on catalyst activity, *Catalysis Today* 46, **1998**, 37–54.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00349-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00349-6).
- [21] S. Augustine, The effect of Re, S, and Cl on the deactivation of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming catalysts, *Journal of Catalysis* 115, **1989**, 217–232.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90020-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90020-1).

- [22] R. Burch, Platinum-tin reforming catalysts I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin, *Journal of Catalysis* 71, **1981**, 348–359.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90238-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90238-4).
- [23] R. Burch, Platinum-tin reforming catalysts II. Activity and selectivity in hydrocarbon reactions, *Journal of Catalysis* 71, **1981**, 360–372.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90239-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90239-6).
- [24] G.C. Bond, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, Springer US, **2005**, 978-0-387-26111-9.
- [25] S. Toppi, C. Thomas, C. Sayag, D. Brodzki, K. Fajerweg, F. Lepeltier, C. Travers, G. Djegamariadassou, On the radical cracking of n-propylbenzene to ethylbenzene or toluene over Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl catalysts under reforming conditions, *Journal of Catalysis* 230, **2005**, 255–268.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.026>.
- [26] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Parera, C.L. Pieck, Role of Sn in Pt–Re–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cl catalysts for naphtha reforming, *Catalysis Today* 107-108, **2005**, 643–650.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.042>.
- [27] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, C.L. Pieck, Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts, *Applied Catalysis A: General* 354, **2009**, 161–168.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.031>.
- [28] V.Y. Tregubenko, K.V. Veretelnikov, A.S. Belyi, Trimetallic Pt–Sn–Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Naphtha-Reforming Catalysts, *Kinet Catal* 60, **2019**, 612–617.  
<https://doi.org/10.1134/S0023158419040190>.
- [29] R. Fiedorow and I. G. Dalla Lana, Interaction between hydroxides of alkali metals and acid centers on the surface of alumina, *J. Phys. Chem.* 84, 21, **1980**, 2779–2782.  
<https://doi.org/10.1021/j100458a022>.
- [30] Z. Kianpoor, C. Falamaki, M.R. Parvizi, Exceptional catalytic performance of Au–Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in naphtha reforming at very low Au dosing levels, *Reac Kinet Mech Cat* 128, **2019**, 427–441.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-019-01640-7>.
- [31] R.W. Joyner, E.S. Shpiro, Alloying in platinum-based catalysts for gasoline reforming: A general structural proposal, *Catal Lett* 9, **1991**, 239–243.  
<https://doi.org/10.1007/BF00773182>.
- [32] F. Epron, C. Carnevillier, P. Marécot, Catalytic properties in n-heptane reforming of Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by surface redox reaction, *Applied Catalysis A: General* 295, **2005**,

157–169.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.006>.

- [33] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera, Trimetallic naphtha reforming catalysts, *Applied Catalysis A: General* 269, **2004**, 105–116.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.006>.
- [34] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, Effect of indium in trimetallic Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SnIn–Cl naphtha-reforming catalysts, *Journal of Catalysis* 272, **2010**, 275–286.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.007>.
- [35] V.Y. Tregubenko, N.V. Vinichenko, E.A. Paukshtis, I.E. Udras, A.S. Belyi, Investigation of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for n-heptane reforming, *AIP Publishing*, **2019**, 20015.  
<https://doi.org/10.1063/1.5122034>.
- [36] C. Lin, H. Pan, Z. Yang, X. Han, P. Tian, P. Li, Z. Xiao, J. Xu, Y.-F. Han, Effects of Cerium Doping on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for n-Heptane Reforming, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, Ahead of Print.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05953>.
- [37] G.L. Szabo, Modification of a Reforming Catalyst by Addition of Alkali Metal or Alkaline Earth, *Studies in Surface Science and Catalysis* 11, **1982**, 349–354.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)61407-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)61407-5).
- [38] T.R. Hughes, W.C. Buss, P.W. Tamm, R.L. Jacobson, Aromatization of Hydrocarbons over Platinum Alkaline Earth Zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis* 28, **1986**, 725–732.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60940-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60940-X).
- [39] M. Nguéfack, A.F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, Preparation of alumina through a sol–gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, **2003**, 4279–4289.  
<https://doi.org/10.1039/B306170A>.
- [40] A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, C.-M. Chu, E.-S. Chan, P. Ravindra, Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method, *J Porous Mater* 19, **2012**, 807–817.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-011-9535-0>.
- [41] B.A. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R.D. White, J.R. Regalbuto, A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts, *Advances in Catalysis*, 61, **2017**, 1–35.  
<https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>.

- [42] M. Trueba, S.P. Trasatti,  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, **2005**, 3393–3403.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>.
- [43] B. Shelimov, J.-F. Lambert, M. Che, B. Didillon, Initial Steps of the Alumina-Supported Platinum Catalyst Preparation: A Molecular Study by  $^{195}\text{Pt}$  NMR, UV–Visible, EXAFS, and Raman Spectroscopy, *Journal of Catalysis* 185, **1999**, 462–478.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2527>.
- [44] R. Maatman, How to Make a More Effective Platinum-Alumina Catalyst, *Ind. Eng. Chem.* 51, **1959**, 913–914.  
<https://doi.org/10.1021/ie50596a029>.
- [45] A.A. Castro, O.A. Scelza, E.R. Benvenuto, G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, J.M. Parera, Competitive Adsorption of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , and HCl on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the Preparation of Naphtha Reforming Catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 16, **1983**, 47–56.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60008-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60008-2).
- [46] W.A. Spieker, J.R. Regalbuto, A fundamental model of platinum impregnation onto alumina, *Chemical Engineering Science* 56, **2001**, 3491–3504.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00052-5).
- [47] A. Lekhal, B.J. Glasser, J.G. Khinast, Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts, *Chemical Engineering Science* 56, **2001**, 4473–4487.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00120-8).
- [48] A.T.F. Batista, W. Baaziz, A.-L. Taleb, J. Chaniot, M. Moreaud, C. Legens, A. Aguilar-Tapia, O. Proux, J.-L. Hazemann, F. Diehl, C. Chizallet, A.-S. Gay, O. Ersen, P. Raybaud, Atomic Scale Insight into the Formation, Size, and Location of Platinum Nanoparticles Supported on  $\gamma$ -Alumina, *ACS Catal.* 10, **2020**, 4193–4204.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00042>.
- [49] C. Dessal, A. Sangnier, C. Chizallet, C. Dujardin, F. Morfin, J.-L. Rousset, M. Aouine, M. Bugnet, P. Afanasiev, L. Piccolo, Atmosphere-dependent stability and mobility of catalytic Pt single atoms and clusters on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Nanoscale* 11, **2019**, 6897–6904.  
<https://doi.org/10.1039/C9NR01641D>.
- [50] J.H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle, Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) of supported platinum catalysts, *The Journal of Chemical Physics* 68, **1978**, 2009–2010.  
<https://doi.org/10.1063/1.435887>.

- [51] R.W. Joyner, Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of highly dispersed platinum catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **76**, **1980**, 357.  
<https://doi.org/10.1039/F19807600357>.
- [52] A. Sangnier, M. Matrat, A. Nicolle, C. Dujardin, C. Chizallet, Multiscale Approach to the Dissociative Adsorption of Oxygen on a Highly Dispersed Platinum Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C* **122**, **2018**, 26974–26986.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09204>.
- [53] C. Mager-Maury, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, Platinum Nanoclusters Stabilized on  $\gamma$ -Alumina by Chlorine Used As a Capping Surface Ligand: A Density Functional Theory Study, *ACS Catal.* **2**, **2012**, 1346–1357.  
<https://doi.org/10.1021/cs300178y>.
- [54] A.T.F. Batista, D. Wisser, T. Pigeon, D. Gajan, F. Diehl, M. Rivallan, L. Catita, A.-S. Gay, A. Lesage, C. Chizallet, P. Raybaud, Beyond  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallite surfaces: The hidden features of edges revealed by solid-state <sup>1</sup>H NMR and DFT calculations, *Journal of Catalysis* **378**, **2019**, 140–143.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.009>.
- [55] G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.A. Fritzler, A.A. Castro, PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Studies of the impregnation step, *Applied Catalysis* **19**, **1985**, 77–85.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82671-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82671-8).
- [56] S.R. de Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza, Platinum—tin/alumina catalyst: Modification of the metallic phase after successive oxidation—reduction cycles, *Applied Catalysis* **45**, **1988**, 61–69.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82393-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82393-3).
- [57] F. Dautzenberg, Conversion of n-hexane over monofunctional supported and unsupported PtSn catalysts, *Journal of Catalysis* **63**, **1980**, 119–128.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90065-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90065-2).
- [58] K. Balakrishnan, A chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Journal of Catalysis* **127**, **1991**, 287–306.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90227-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90227-U).
- [59] R. Bacaud, Mössbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts, *Journal of Catalysis* **69**, **1981**, 399–409.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90175-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90175-5).

- [60] C. Vértes, E. Tálas, I. Czakó-Nagy, J. Ryczkowski, S. Göbölös, A. Vértes, J. Margitfalvi, Mössbauer spectroscopy studies of Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by controlled surface reactions, *Applied Catalysis* 68, **1991**, 149–159.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84099-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84099-3).
- [61] Y. Li, Alloy formation in supported Pt-Sn catalysts: Mössbauer studies, *Journal of Catalysis* 128, **1991**, 1–12.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90061-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90061-8).
- [62] V. Kuznetsov, Mössbauer spectroscopic and chemical analysis of the composition of Sn-containing components of PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl) reforming catalyst, *Journal of Catalysis* 99, **1986**, 159–170.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90209-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90209-5).
- [63] J.-C. Jumas, M.T. Sougrati, J. Olivier-Fourcade, A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, Identification and quantification of Sn-based species in trimetallic Pt-Sn-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl naphtha-reforming catalysts, *Hyperfine Interact* 217, **2013**, 137–144.  
<https://doi.org/10.1007/s10751-012-0717-1>.
- [64] A.N. Jahel, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, P. Raybaud, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, P. Avenier, S. Lacombe, Effect of Indium Doping of  $\gamma$ -Alumina on the Stabilization of PtSn Alloyed Clusters Prepared by Surface Organostannic Chemistry, *J. Phys. Chem. C* 116, **2012**, 10073–10083.  
<https://doi.org/10.1021/jp301282r>.
- [65] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, Controlled preparation and characterization of plurimetallic Pt-Sn and Pt-Ir-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming catalysts, *Applied Catalysis A: General* 275, **2004**, 25–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.07.015>.
- [66] B. Coq, Conversion of methylcyclopentane on platinum-tin reforming catalysts, *Journal of Catalysis* 85, **1984**, 197–205.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90123-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90123-4).
- [67] F.B. Passos, M. Schmal, M.A. Vannice, Effect of In and Sn on the Adsorption Behavior and Hydrogenolysis Activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalysts, *Journal of Catalysis* 160, **1996**, 106–117.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0128>.
- [68] A. Gorczyca, P. Raybaud, V. Moizan, Y. Joly, C. Chizallet, Atomistic Models for Highly-Dispersed PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Ductility and Dilution Affect the Affinity for Hydrogen, *ChemCatChem* 11, **2019**, 3941–3951.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201900429>.



- [69] C.L. Pieck, M.R. Sad, J.M. Parera, Chlorination of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During Naphtha Reforming, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67, **1996**, 61–66.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199609\)67:1%3C61:AID-JCTB529%3E3.O.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199609)67:1%3C61:AID-JCTB529%3E3.O.CO;2-4).
- [70] F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley, **2002**, 9783527302468.
- [71] G. Busca, The surface of transitional aluminas: A critical review, *Catalysis Today* 226, **2014**, 2–13.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>.
- [72] F. Karouia, M. Boualleg, M. Digne, P. Alphonse, The impact of nanocrystallite size and shape on phase transformation: Application to the boehmite/alumina transformation, *Advanced Powder Technology* 27, **2016**, 1814–1820.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.06.014>.
- [73] K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, The bulk and surface structure of  $\gamma$ -alumina, *Chemical Engineering Communications* 181, **2000**, 107–135.  
<https://doi.org/10.1080/00986440008912818>.
- [74] B.C. Lippens, *Structure and texture of aluminas*, Thèse, **1961**.
- [75] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to  $\gamma$ -Alumina, *J. Phys. Chem. B* 105, **2001**, 5121–5130.  
<https://doi.org/10.1021/jp0038310>.
- [76] G. Paglia, A.L. Rohl, C.E. Buckley, J.D. Gale, Determination of the structure of  $\gamma$ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model, *Phys. Rev. B* 71, **2005**, 30.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224115>.
- [77] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catalysis Today* 27, **1996**, 497–532.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00163-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00163-8).
- [78] J.B. Peri, A Model for the Surface of  $\gamma$ -Alumina 1, *J. Phys. Chem.* 69, **1965**, 220–230.  
<https://doi.org/10.1021/j100885a033>.
- [79] A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides, *Journal of Molecular Structure* 19, **1973**, 579–589.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(73\)85136-1](https://doi.org/10.1016/0022-2860(73)85136-1).

- [80] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, *Catalysis Reviews* 17, **1978**, 31–70.  
<https://doi.org/10.1080/03602457808080878>.
- [81] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders, *Langmuir* 9, **1993**, 1492–1499.  
<https://doi.org/10.1021/la00030a012>.
- [82] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces: A DFT Study, *Journal of Catalysis* 211, **2002**, 1–5.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3741>.
- [83] M. Digne, Use of DFT to achieve a rational understanding of acid/basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces, *Journal of Catalysis* 226, **2004**, 54–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.020>.
- [84] R. Koerin, Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine  $\gamma$  mise en forme; application au reformage catalytique, Thèse, **2014**.
- [85] E.C. Decanio, J.C. Edwards, J.W. Bruno, Solid-State  $^1\text{H}$  MAS NMR Characterization of  $\gamma$ -Alumina and Modified  $\gamma$ -Aluminas, *Journal of Catalysis* 148, **1994**, 76–83.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1187>.
- [86] J. Hietala, A. Root, P. Knuutila, The Surface Acidity of Pure and Modified Aluminas in  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Metathesis Catalysts as Studied by  $^1\text{H}$  MAS NMR Spectroscopy and Its Importance in the Ethenolysis of 1,5-Cyclooctadiene, *Journal of Catalysis* 150, **1994**, 46–55.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1321>.
- [87] M. Delgado, F. Delbecq, C.C. Santini, F. Lefebvre, S. Norsic, P. Putaj, P. Sautet, J.-M. Basset, Evolution of Structure and of Grafting Properties of  $\gamma$ -Alumina with Pretreatment Temperature, *J. Phys. Chem. C* 116, **2012**, 834–843.  
<https://doi.org/10.1021/jp208709x>.
- [88] M. Taoufik, K.C. Szeto, N. Merle, I. Del Rosal, L. Maron, J. Trébosc, G. Tricot, R.M. Gauvin, L. Delevoye, Heteronuclear NMR spectroscopy as a surface-selective technique: a unique look at the hydroxyl groups of  $\gamma$ -alumina, *Chemistry* 20, **2014**, 4038–4046.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201304883>.
- [89] R. Wischert, P. Florian, C. Copéret, D. Massiot, P. Sautet, Visibility of Al Surface Sites of  $\gamma$ -Alumina: A Combined Computational and Experimental Point of View, *J. Phys. Chem. C* 118, **2014**, 15292–

15299.

<https://doi.org/10.1021/jp503277m>.

- [90] F.A. Perras, Z. Wang, P. Naik, I.I. Slowing, M. Pruski, Natural Abundance  $^{17}\text{O}$  DNP NMR Provides Precise O–H Distances and Insights into the Brønsted Acidity of Heterogeneous Catalysts, *Angew. Chem.* 129, **2017**, 9293–9297.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201704032>.
- [91] H. Pines, W.O. Haag, Alumina: Catalyst and Support. I. Alumina, its Intrinsic Acidity and Catalytic Activity, *J. Am. Chem. Soc.* 82, **1960**, 2471–2483.  
<https://doi.org/10.1021/ja01495a021>.
- [92] J. Zecevic, G. Vanbutsele, K.P. Jong, J.A. Martens, Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons, *Nature* 528, **2015**, 245–248.
- [93] A.T.F. Batista, Atomic scale insight into platinum based catalysts supported on chlorinated gamma-alumina, *Thèse*, **2019**.
- [94] L. Kovarik, A. Genc, C. Wang, A. Qiu, C.H.F. Peden, J. Szanyi, J.H. Kwak, Tomography and High-Resolution Electron Microscopy Study of Surfaces and Porosity in a Plate-like  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *J. Phys. Chem. C* 117, **2012**, 179–186.  
<https://doi.org/10.1021/jp306800h>.
- [95] O. Said-Aizpuru, A.T.F. Batista, C. Bouchy, V. Petrazzuoli, F. Allain, F. Diehl, D. Farrusseng, F. Morfin, J.-F. Joly, A. Dandeu, Non monotonous product distribution dependence on Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$  catalysts formulation in n-heptane reforming, *ChemCatChem* 12, **2020**, 1–10.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201902260>.
- [96] M. Tanaka, Infrared studies of the adsorption and the catalysis of hydrogen chloride on alumina and on silica, *Journal of Catalysis* 16, **1970**, 157–163.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90209-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90209-5).
- [97] H. Vigué, P. Quintard, T. Merle-Méjean, V. Lorenzelli, An FT–IR Study of the Chlorination of  $\gamma$ -Alumina Surfaces, *Journal of the European Ceramic Society* 18, **1998**, 305–309.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00142-8).
- [98] A. Kytökivi, M. Lindblad, A. Root, IR and  $^1\text{H}$  NMR studies on the adsorption of gaseous hydrogen chloride on  $\gamma$ -alumina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91*, **1995**, 941–948.  
<https://doi.org/10.1039/FT9959100941>.

- [99] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, D. Guillaume, H. Toulhoat, Atomic scale insights on chlorinated gamma-alumina surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 130, **2008**, 11030–11039.  
<https://doi.org/10.1021/ja8019593>.
- [100] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of heterogeneous catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- [101] N.S. Figoll, M.R. Sad, J.N. Beltraminl, E.L. Jablonski, J.M. Parera, Influence of the Chlorine Content on the Behavior of Catalysts for n-Heptane Reforming, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19, **1980**, 545–551.  
<https://doi.org/10.1021/i360076a013>.
- [102] H.A. Benesi, Acidity of Catalyst Surfaces. I. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators, *J. Am. Chem. Soc.* 78, **1956**, 5490–5494.  
<https://doi.org/10.1021/ja01602a008>.
- [103] H. Knözinger, 2,6-disubstituted pyridines as probe molecules for surface acid sites: An infrared spectroscopic study, *Journal of Catalysis* 48, **1977**, 436–439.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90122-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90122-1).
- [104] A. Auroux, Acidity and Basicity: Determination by Adsorption Microcalorimetry, *Molecular Sieves* 6, **2006**, 45–152.  
[https://doi.org/10.1007/3829\\_008](https://doi.org/10.1007/3829_008).
- [105] A. Auroux, A. Gervasini, Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces, *J. Phys. Chem.* 94, **1990**, 6371–6379.  
<https://doi.org/10.1021/j100379a041>.
- [106] F. Stone, Heats of adsorption of ammonia on acidic catalysts, *Journal of Catalysis* 8, **1967**, 173–182.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(67\)90300-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(67)90300-4).
- [107] A. Ayame, G. Sawada, H. Sato, G. Zhang, T. Ohta, T. Izumizawa, Characterization of chlorine-treated alumina surfaces, *Applied Catalysis* 48, **1989**, 25–35.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80263-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80263-8).
- [108] G. Busca, Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catalysis Today* 41, **1998**, 191–206.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00049-2).

- [109] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92*, **1996**, 1401.  
<https://doi.org/10.1039/FT9969201401>.
- [110] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today 27*, **1996**, 353–376.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00248-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00248-0).
- [111] E.G. Derouane, J.C. Védrine, R.R. Pinto, P.M. Borges, L. Costa, M. Lemos, F. Lemos, F.R. Ribeiro, The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity, *Catalysis Reviews 55*, **2013**, 454–515.  
<https://doi.org/10.1080/01614940.2013.822266>.
- [112] P. Berteau, M.-A. Kellens, B. Delmon, Acid–base properties of modified aluminas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87*, **1991**, 1425–1431.  
<https://doi.org/10.1039/FT9918701425>.
- [113] P. Samoila, F. Epron, P. Marécot, C. Especel, Influence of chlorine on the catalytic properties of supported rhodium, iridium and platinum in ring opening of naphthenes, *Applied Catalysis A: General 462-463*, **2013**, 207–219.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.009>.
- [114] A. Corma, The nature of acid sites on fluorinated gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Catalysis 92*, **1985**, 284–290.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90262-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90262-3).
- [115] E.P.L. Hunter, S.G. Lias, Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update, *Journal of Physical and Chemical Reference Data 27*, **1998**, 413–656.  
<https://doi.org/10.1063/1.556018>.
- [116] A.V. Lebedev, Pyridine and Methylpyridines: Calculations of the Structure, Proton Affinity, Gas-Phase Basicity, and Mobility of Protonated Molecules and Proton-Bound Dimers, *J Anal Chem 75*, **2020**, 1719–1730.  
<https://doi.org/10.1134/S1061934820130079>.
- [117] M. Niwa, N. Katada, New method for the temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity: a review, *Chem. Rec. 13*, **2013**, 432–455.  
<https://doi.org/10.1002/tcr.201300009>.

- [118] A. Corma, V. Fornés, L. Forni, F. Márquez, J. Martínez-Triguero, D. Moscotti, 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites, *Journal of Catalysis* 179, **1998**, 451–458.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2233>.
- [119] C. Morterra, G. Cerrato, G. Meligrana, Revisiting the Use of 2,6-Dimethylpyridine Adsorption as a Probe for the Acidic Properties of Metal Oxides, *Langmuir* 17, **2001**, 7053–7060.  
<https://doi.org/10.1021/la010707e>.
- [120] F. Thibault-Starzyk, I. Stan, S. Abelló, A. Bonilla, K. Thomas, C. Fernandez, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites – The accessibility index, *Journal of Catalysis* 264, **2009**, 11–14.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.006>.
- [121] P. Bräuer, P.L. Ng, O. Situmorang, I. Hitchcock, C. D'Agostino, Effect of Al content on number and location of hydroxyl acid species in zeolites: a DRIFTS quantitative protocol without the need for molar extinction coefficients, *RSC Adv.* 7, **2017**, 52604–52613.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA10699H>.
- [122] K. Góra-Marek, K. Tarach, M. Choi, 2,6-Di-tert-butylpyridine Sorption Approach to Quantify the External Acidity in Hierarchical Zeolites, *J. Phys. Chem. C* 118, **2014**, 12266–12274.  
<https://doi.org/10.1021/jp501928k>.
- [123] H. Miyata, Infrared studies of pyridine, 2,6-dimethylpyridine, and 2,6-di-tert-butylpyridine on stoichiometric and nonstoichiometric boron phosphate, *Journal of Catalysis* 62, **1980**, 357–366.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90464-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90464-9).
- [124] J. Dewing, Competitive adsorption of pyridine and sterically hindered pyridines on alumina, *Journal of Catalysis* 44, **1976**, 226–235.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90393-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90393-6).
- [125] L. Lakiss, A. Vicente, J.-P. Gilson, V. Valtchev, S. Mintova, A. Vimont, R. Bedard, S. Abdo, J. Bricker, Probing the Brønsted Acidity of the External Surface of Faujasite-Type Zeolites, *ChemPhysChem* 21, **2020**, 1873–1881.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.202000062>.
- [126] A.J. Therrien, A.J.R. Hensley, M.D. Marcinkowski, R. Zhang, F.R. Lucci, B. Coughlin, A.C. Schilling, J.-S. McEwen, E.C.H. Sykes, An atomic-scale view of single-site Pt catalysis for low-temperature CO oxidation, *Nat Catal* 1, **2018**, 192–198.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-018-0028-2>.

- [127] M.A. Makarova, K.M. Al-Ghefali, J. Dwyer, Brønsted acid strength in US-Y: FTIR study of CO adsorption, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90*, **1994**, 383–386.  
<https://doi.org/10.1039/FT9949000383>.
- [128] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, *Advances in Catalysis*, **47**, **2002**, 307–511.  
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47008-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47008-3).
- [129] J. Anderson, IR study of CO adsorption on Pt, Re and PtRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts before and after coking, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **140**, **1999**, 65–80.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00210-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00210-6).
- [130] W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, Enhanced surface acidity in mixed alumina–silicas: a low-temperature FTIR study, *Applied Catalysis A: General* **196**, **2000**, 247–260.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00474-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00474-3).
- [131] E.J. Hensen, D.G. Poduval, V. Degirmenci, D.J.M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M.S. Rigutto, J.R. van Veen, Acidity Characterization of Amorphous Silica–Alumina, *J. Phys. Chem. C* **116**, **2012**, 21416–21429.  
<https://doi.org/10.1021/jp309182f>.
- [132] D. Guillaume, S. Gautier, F. Alario, J.M. Deves, Relation between acid and catalytic properties of chlorinated gamma-alumina - A P-31 MAS NMR and FTIR investigation, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* **54**, **1999**, 537–545.
- [133] H. Sang, H.Y. Chu, J.H. Lunsford, An NMR study of acid sites on chlorided alumina catalysts using trimethylphosphine as a probe, *Catal Lett* **26**, **1994**, 235–246.  
<https://doi.org/10.1007/BF00810596>.
- [134] D. Guillaume, S. Gautier, I. Despujol, F. Alario, P. Beccat, *Catal Lett* **43**, **1997**, 213–218.  
<https://doi.org/10.1023/A:1018955025955>.
- [135] D. Guillaume, *Modification et Caractérisation des Sites Responsables du Craquage Acide sur des Supports à Base de d'Alumine*, Thèse, **1997**.
- [136] J. Lee, E.J. Jang, J.H. Kwak, Acid-base properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of morphology, crystalline phase, and additives, *Journal of Catalysis* **345**, **2017**, 135–148.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.025>.

- [137] J. Lee, E.J. Jang, J.H. Kwak, Effect of number and properties of specific sites on alumina surfaces for Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Applied Catalysis A: General* 569, **2019**, 8–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.004>.
- [138] S.R. Bajaj, P. Pal, J.K. Gupta, L.D. Sharma, G.M. Dhar, T.P. Rao, Relationship between acidity and catalytic activity of chlorided alumina supported Pt-Sn catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113, **1998**, 365–373.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80309-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80309-1).
- [139] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, J.M. Grau, J.C. Yori, C.L. Pieck, Catalytic activity of Pt-Re-Pb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> naphtha reforming catalysts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, **2011**, 1198–1204.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.2633>.
- [140] E.J. Jang, J. Lee, H.Y. Jeong, J.H. Kwak, Controlling the acid-base properties of alumina for stable PtSn-based propane dehydrogenation catalysts, *Applied Catalysis A: General* 572, **2019**, 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.024>.
- [141] A. van Assche, C. Especel, A. Le Valant, F. Epron, Effect of potassium and platinum contents on catalytic performance of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monometallic catalysts for propane dehydrogenation, *Molecular Catalysis* 517, **2022**, 112059.  
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112059>.
- [142] G. Avgouropoulos, E. Oikonomopoulos, D. Kanistras, T. Ioannides, Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 65, **2006**, 62–69.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.016>.
- [143] G.J. Siri, G.R. Bertolini, M.L. Casella, O.A. Ferretti, PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isobutane dehydrogenation catalysts: The effect of alkaline metals addition, *Materials Letters* 59, **2005**, 2319–2324.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.013>.
- [144] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, A. Guerrero-Ruíz, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, Characteristics of the metallic phase of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na-doped Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for light paraffins dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal* 118, **2006**, 161–166.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.004>.
- [145] M. Guisnet, L. Pinard, Characterization of acid-base catalysts through model reactions, *Catalysis Reviews* 60, **2018**, 337–436.  
<https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1446683>.



- [146] W.O. Haag, R.M. Dessau, R.M. Lago, Kinetics and Mechanism of Paraffin Cracking with Zeolite Catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis* 60, **1991**, 255–265.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61903-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61903-5).
- [147] H. Rastelli, B.M. Lok, J.A. Duisman, D.E. Earls, J.T. Mullhaupt, Characterization of zeolitic acidity I. The cracking of 2 mole % n-Butane over a fixed zeolite bed, *Can. J. Chem. Eng.* 60, **1982**, 44–49.  
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450600109>.
- [148] C. Stefanadis, B.C. Gates, W.O. Haag, Rates of isobutane cracking catalysed by HZSM-5: The carbonium ion route, *Journal of Molecular Catalysis* 67, **1991**, 363–367.  
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)80049-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)80049-9).
- [149] H. Krannila, Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-butane cracking catalyzed by HZSM-5, *Journal of Catalysis* 135, **1992**, 115–124.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90273-K](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90273-K).
- [150] J. Engelhardt, Contribution to the understanding of the reaction chemistry of isobutane and neopentane over acid catalysts, I, *Journal of Catalysis* 125, **1990**, 472–487.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90320-J](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90320-J).
- [151] A. Corma, B.W. Wojciechowski, The Catalytic Cracking of Cumene, *Catalysis Reviews* 24, **1982**, 1–65.  
<https://doi.org/10.1080/03602458208079649>.
- [152] S. Toppi, Étude mécanistique et cinétique de la réaction d'hydrodésalkylation d'alkylaromatiques dans les conditions du reformage catalytique, Thèse, **2002**.
- [153] J. Ward, The detection of acidity on silica-alumina catalysts by infrared spectroscopy/pyridine chemisorption: Relationships between catalyst acidity and activity, *Journal of Catalysis* 13, **1969**, 154–160.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90387-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90387-X).
- [154] T. Tsai, Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General* 181, **1999**, 355–398.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00396-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00396-2).
- [155] H. Knözinger, Dehydration of Alcohols on Aluminum Oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 7, **1968**, 791–805.  
<https://doi.org/10.1002/anie.196807911>.

- [156] H. Knözinger, The dehydration of alcohols on alumina XII. Kinetic isotope effects in the olefin formation from butanols, *Journal of Catalysis* 17, **1970**, 252–263.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90098-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90098-9).
- [157] H. Knözinger, R. Kohne, The dehydration of alcohols over aluminol. The reaction scheme, *Journal of Catalysis* 5, **1966**, 264–270.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(66\)80007-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(66)80007-6).
- [158] H. Knözinger, The dehydration of alcohols on alumina XIV. Reactivity and mechanism, *Journal of Catalysis* 24, **1972**, 57–68.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90007-3).
- [159] H. Knözinger, Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina, *Journal of Catalysis* 28, **1973**, 69–75.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90180-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90180-2).
- [160] H. Knözinger, A test for the development of protonic acidity in alumina at elevated temperatures, *Journal of Catalysis* 25, **1972**, 436–438.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90246-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90246-1).
- [161] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J.M. Popa, Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids, *Applied Catalysis* 78, **1991**, 213–225.  
[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)80107-8](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)80107-8).
- [162] A. Mohammadrezaee, A. Nemat Kharat, Combined light naphtha isomerization and naphthenic ring opening reaction on modified platinum on chlorinated alumina catalyst, *Reac Kinet Mech Cat* 126, **2019**, 513–528.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-018-1490-1>.
- [163] M. Guisnet, Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts, *Acc. Chem. Res.* 23, **1990**, 392–398.  
<https://doi.org/10.1021/ar00179a008>.
- [164] E. Irvine, The isomerization of 3,3-dimethylbut-1-ene, 3-methylcyclopent-1-ene, and methylenecyclopentane over gamma-alumina, *Journal of Catalysis* 61, **1980**, 326–335.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90379-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90379-6).
- [165] G. Morra, D. Farrusseng, E. Guillon, S. Morin, C. Bouchy, C. Mirodatos, Acidity Characterization of Catalyst Libraries by High-Throughput Testing, *Top Catal* 53, **2010**, 49–56.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-009-9434-7>.

- [166] G. Bourdillon, C. Gueguen, M. Guisnet, Characterization of acid catalysts by means of model reactions, *Applied Catalysis* 61, **1990**, 123–139.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82139-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82139-9).
- [167] W.O. Haag, H. Pines, Alumina: Catalyst and Support. III. 1a The Kinetics and Mechanisms of Olefin Isomerization 1b, *J. Am. Chem. Soc.* 82, **1960**, 2488–2494.  
<https://doi.org/10.1021/ja01495a023>.
- [168] C. John, The mechanisms of dimethylbutene isomerization over alumina, *Journal of Catalysis* 57, **1979**, 264–271.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90030-7).
- [169] C. Kemball, Reactions of 3,3-dimethylbut-1-ene with deuterium oxide or deuterium over oxide catalysts, *Journal of Catalysis* 27, **1972**, 416–423.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90178-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90178-9).
- [170] D. Martin, D. Duprez, Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 118, **1997**, 113–128.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00371-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00371-8).
- [171] H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal Lett* 59, **1999**, 195–200.  
<https://doi.org/10.1023/A:1019093126342>.
- [172] E. Yang, E.J. Jang, J.G. Lee, S. Yoon, J. Lee, N. Musselwhite, G.A. Somorjai, J.H. Kwak, K. An, Acidic effect of porous alumina as supports for Pt nanoparticle catalysts in n-hexane reforming, *Catal. Sci. Technol.* 8, **2018**, 3295–3303.  
<https://doi.org/10.1039/C8CY00776D>.
- [173] J.N. Beltramini, E.E. Martinelli, E.J. Churin, N.S. Figoli, J.M. Parera, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl in pure hydrocarbon reforming, *Applied Catalysis* 7, **1983**, 43–55.  
[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80237-1](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80237-1).
- [174] J. Beltramini, D.L. Trimm, Catalytic reforming of n-heptane on platinum, tin and platinum-tin supported on alumina, *Applied Catalysis* 31, **1987**, 113–118.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80670-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80670-3).
- [175] M. Guisnet, R. Maurel, Isomérisation catalytique des hydrocarbures éthyléniques, *J. Chim. Phys.* 69, **1972**, 1272–1275.  
<https://doi.org/10.1051/jcp/1972691272>.

- [176] A. Arcoya, X.L. Seoane, J.M. Grau, Dehydrocyclization of n-heptane over a PtBa/KI catalyst: reaction mechanism, *Applied Catalysis A: General* 284, **2005**, 85–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.024>.
- [177] O. Said-Aizpuru, Intégration de descripteurs catalytiques dans des modèles cinétiques. Application en aromatisation du n-heptane, Thèse, **2020**.
- [178] S. Carre, Développement de réactions modèles pour la caractérisation de l'acido-basicité de catalyseurs et d'adsorbants, Thèse, **2008**.
- [179] M. Guisnet, Etude cinétique de l'isomérisation de position des hydrocarbures éthyléniques sur catalyseurs solides, Thèse, Poitiers, **1970**.
- [180] V. Petrazzuoli, Impact of packing and porosity filler use in G/S and G/L/S packed bed millireactors experimental and numerical studies, Thèse, **2020**.
- [181] P.G. Menon, Z. Paál, Some Aspects of the Mechanisms of Catalytic Reforming Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, **1997**, 3282–3291.  
<https://doi.org/10.1021/ie960606p>.
- [182] F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes, *Journal of Catalysis* 162, **1996**, 179–189.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0275>.
- [183] O. Said-Aizpuru, F. Allain, F. Diehl, D. Farrusseng, J.-F. Joly, A. Dandeu, A naphtha reforming process development methodology based on the identification of catalytic reactivity descriptors, *New J. Chem.* 44, **2020**, 7243–7260.  
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05349B>.
- [184] J.W. Harris, M.J. Cordon, J.R. Di Iorio, J.C. Vega-Vila, F.H. Ribeiro, R. Gounder, Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucose isomerization, *Journal of Catalysis* 335, **2016**, 141–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.024>.
- [185] D. Guillaume, Modification et caractérisation des sites responsable du craquage acide sur des support à base, Thèse, **1997**.
- [186] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst A* 32, **1976**, 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [187] S. Boonprasop, B. Chalermssinsuwan, P. Piumsomboon, Effect of operating parameters of potassium carbonate supported on gamma alumina (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on CO<sub>2</sub> capture capacity

using depressurized regeneration, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 88, **2018**, 215–225.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.04.005>.

- [188] I. Lukić, J. Krstić, D. Jovanović, D. Skala, Alumina/silica supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil, *Bioresour. Technol.* 100, **2009**, 4690–4696.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.057>.
- [189] X. Montagne, C. Durand, G. Mabilon, Influence of the Operating Conditions on the Morphology and Acidity of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 20, **1985**, 33–43.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60154-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60154-3).
- [190] A. Iordan, M.I. Zaki, C. Kappenstein, Formation of carboxy species at CO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces. Impacts of surface hydroxylation, potassium alkalization and hydrogenation as assessed by in situ FTIR spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, **2004**, 2502.  
<https://doi.org/10.1039/B401367K>.
- [191] Y. Xu, X. Zhang, H. Li, Y. Qi, G. Lu, S. Li, A Highly Effective Pt and H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Modified Zirconium Oxide Metal–Acid Bifunctional Catalyst for Skeletal Isomerization: Preparation, Characterization and Catalytic Behavior Study, *Catal Lett* 125, **2008**, 340–347.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9570-x>.
- [192] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C. Girvin Harkins, On the specific activity of platinum catalysts, *Journal of Catalysis* 6, **1966**, 92–99.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(66\)90113-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(66)90113-8).
- [193] M. Santhosh Kumar, de Chen, J.C. Walmsley, A. Holmen, Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size, *Catalysis Communications* 9, **2008**, 747–750.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.08.015>.
- [194] J. Zhu, M.-L. Yang, Y. Yu, Y.-A. Zhu, Z.-J. Sui, X.-G. Zhou, A. Holmen, de Chen, Size-Dependent Reaction Mechanism and Kinetics for Propane Dehydrogenation over Pt Catalysts, *ACS Catal.* 5, **2015**, 6310–6319.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01423>.
- [195] T.F. Degnan, C.R. Kennedy, Impact of catalyst acid/metal balance in hydroisomerization of normal paraffins, *AIChE J* 39, **1993**, 607–614.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690390409>.

- [196] D. Rodríguez, J. Sánchez, G. Arteaga, Effect of tin and potassium addition on the nature of platinum supported on silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228, **2005**, 309–317.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.067>.
- [197] R.G. Windham, B.E. Koel, Coadsorption of ethylene and potassium on platinum(111). 2. Influence of potassium on the decomposition of ethylene, *J. Phys. Chem.* 94, **1990**, 1489–1496.  
<https://doi.org/10.1021/j100367a053>.
- [198] L.Q. Jiang, A. Avoyan, B.E. Koel, J.L. Falconer, Methylcyclohexane-to-benzene conversion over potassium-promoted platinum(111), *J. Am. Chem. Soc.* 115, **1993**, 12106–12110.  
<https://doi.org/10.1021/ja00078a056>.
- [199] A.T. Fialho, Location and Proximity of Acid and Metallic Sites in Catalytic Naphta Reforming Catalysts, Thèse, **2019**.
- [200] Handbook of porous solids, Wiley-VCH, **2008**, 978-3-527-61828-6.
- [201] H. Wang, F. Willot, M. Moreaud, M. Rivallan, L. Sorbier, D. Jeulin, Numerical Simulation of Hindered Diffusion in  $\gamma$ -Alumina Catalyst Supports, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 72, **2017**, 8.  
<https://doi.org/10.2516/ogst/2017002>.
- [202] S.E. Wanke, P.C. Flynn, The Sintering of Supported Metal Catalysts, *Catalysis Reviews* 12, **1975**, 93–135.  
<https://doi.org/10.1080/01614947508067523>.
- [203] J. Oudar, Deactivation and poisoning of catalyst. Volume 20 de Chemical Industries, **1985**.
- [204] K.M. Minachev, N.I. Shuikin, I.D. Rozhdestvenskaya, Poisoning of platinum catalysts with a low content of active metal on a carrier, under conditions of dehydrogenation catalysis, *Russ Chem Bull* 1, **1952**, 567–575.  
<https://doi.org/10.1007/BF01164919>.
- [205] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J.P. Bournonville, J.P. Franck, Coke formation on platinum-alumina catalyst of wide varying dispersion, *Applied Catalysis* 13, **1985**, 245–255.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81143-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81143-4).
- [206] C.L. Pieck, E.L. Jablonski, J.M. Parera, Recovering of the catalytic functions of naphtha reforming catalysts by partial coke burning, *Applied Catalysis* 70, **1991**, 19–28.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84151-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84151-2).
- [207] V.A. Mazzieri, C.L. Pieck, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Grau, Analysis of coke deposition and study of the variables of regeneration and rejuvenation of naphtha reforming trimetallic catalysts, *Catalysis*

Today 133-135, **2008**, 870–878.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.118>.

[208] J.J. Schorfheide, Catalytic reforming process, **1982**.

<http://www.freepatentsonline.com/4354925.html>.

[209] A. Bishara, K.M. Murad, A. Stanislaus, M. Ismail, S.S. Hussian, Chlorine leaching and replenishing studies on a bimetallic reforming catalyst, *Applied Catalysis* 7, **1983**, 337–349.

[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80033-5](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80033-5).

[210] H. Lieske, Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum, *Journal of Catalysis* 81, **1983**, 8–16.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90142-2).

# Table des figures

FIGURE 1. SCHÉMA DE PRINCIPE D'UNE RAFFINERIE. ....	18
FIGURE 2. ÉVOLUTION DU RON DES FAMILLES D'HYDROCARBURES EN FONCTION DE LEUR POINT D'ÉBULLITION [4]. ....	20
FIGURE 3. RÉACTIONS DE CRAQUAGE. ....	22
FIGURE 4. RÉACTION DE DISMUTATION. ....	23
FIGURE 5. SCHÉMA DE PRINCIPE DU PROCÉDÉ DE REFORMAGE SR [3]. ....	24
FIGURE 6. SCHÉMA DE PRINCIPE DU PROCÉDÉ DE REFORMAGE CCR. DESIGN UOP À GAUCHE, AXENS À DROITE [3]. ....	25
FIGURE 7. MÉCANISME HYPOTHÉTIQUE ET PARTIEL DE LA DÉSHYDROCYCLISATION DU <i>N</i> -HEPTANE [16,17]. ....	28
FIGURE 8. ÉTAT DE SURFACE DES HYDROXYLES TERMINAUX DE L'ALUMINE EN FONCTION DU PH. ....	32
FIGURE 9. IMAGES HR-HAADF-STEM DE CATALYSEURS OXYDES (A) ET (B) 0,3% <sub>M</sub> PT/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CL, (C) ET (D) 1% <sub>M</sub> PT/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CL. LES FLÈCHES BLANCHES REPRÉSENTENT QUELQUES SAS ET LES CERCLES DES CLUSTERS À PLUS DE CINQ ATOMES. ....	33
FIGURE 10. DIFFÉRENTS CLUSTERS DE PLATINE STABLE MODÉLISÉS PAR DFT SUR $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100). (A) PT <sub>1</sub> O <sub>4</sub> , (B) PT <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (C) PT <sub>13</sub> O <sub>22</sub> , (D) PT <sub>1</sub> H <sub>2</sub> , (E) PT <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , (F) PT <sub>13</sub> H <sub>32</sub> , (G) PT <sub>13</sub> , (H) PT <sub>1</sub> , (I) PT <sub>2</sub> . LE SIGNE DE L'ÉNERGIE LIBRE DE FRITTAGE INDIQUE SI LA FORMATION DES DIFFÉRENTS CLUSTERS EST THERMODYNAMIQUEMENT POSSIBLE. ....	34
FIGURE 11. SCHÉMA DE LA SURFACE D'UN CATALYSEUR DE REFORMAGE (X = PROMOTEUR MÉTALLIQUE). ....	36
FIGURE 12. SCHÉMA DE TRANSITION DES DIFFÉRENTES ALUMINES [71]. ....	39
FIGURE 13. FORME DES CRISTAUX D'ALUMINE, A : RHOMBIQUE, B : LAMELLAIRE, C : BULKY, D : CUBOCTAÈDRE, E : FIBREUX, F : RHOMBIQUE [71]. ....	40
FIGURE 14. SCHÉMA DES TYPES D'HYDROXYLES SELON PERI. ....	42
FIGURE 15. SCHÉMA DES DIFFÉRENTS TYPES D'HYDROXYLES SELON KNÖZINGER. ....	43
FIGURE 16. MODÉLISATION DE LA SURFACE DE L'ALUMINE PAR CALCUL DFT. LES ATOMES D'ALUMINIUM SONT EN GRIS, LES ATOMES D'OXYGÈNE EN NOIR ET LES ATOMES D'HYDROGÈNE EN BLANC. $\theta$ INDIQUE LE TAUX DE RECOUVREMENT DES GROUPEMENTS HYDROXYLES EN -OH NM <sup>-2</sup> [82]. ....	44
FIGURE 17. MÉCANISME DE CHLORATION DE L'ALUMINE PAR SUBSTITUTION. ....	51
FIGURE 18. MÉCANISME DE CHLORATION PAR DISSOCIATION DE HCL. ....	51
FIGURE 19. EXALTATION DE L'ACIDITÉ D'UN HYDROXYLE PAR EFFET INDUCTIF DU CHLORE VOISIN. ....	52
FIGURE 20. SPECTRE IR DES BANDES DE VIBRATION DES GROUPEMENTS HYDROXYLES SUR ALUMINE SIMPLE (BLEUE) ET ALUMINE CHLORÉE (NOIR, ROUGE ET VERT). LE TAUX DE CHLORE EST EXPRIMÉ EN CL NM <sup>-2</sup> . ....	52
FIGURE 21. MODÈLE DFT DE L'AJOUT DE CHLORE SUR LES DIFFÉRENTES FACES DE L'ALUMINE. (A) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100) POUR 2,15 CL NM <sup>-2</sup> ET 6,45 OH NM <sup>-2</sup> AVEC CL EN POSITION $\mu_1$ (A.1) ET EN POSITION $\mu_3$ (A.2), (B) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (110) POUR DIFFÉRENTS TAUX DE CHLORE ET D'HYDROXYLES: (B.1) 1,5 CL NM <sup>-2</sup> ET 4,5 OH NM <sup>-2</sup> , (B.2) 3,0 CL NM <sup>-2</sup> ET 8,9 OH NM <sup>-2</sup> , (B.3) 5,9 CL NM <sup>-2</sup> ET 5,9 OH NM <sup>-2</sup> , (C.1) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (111) POUR 1,2 CL NM <sup>-2</sup> ET 13,5 OH NM <sup>-2</sup> (LES DISTANCES AL-CL SONT NOTÉES EN Å) [99]. ....	53



FIGURE 22. IMPACT DE LA TEMPÉRATURE DE DÉSORPTION DU TMP SUIVIE PAR RMN MAS <sup>31</sup> P. À GAUCHE, ALUMINE NON CHLORÉE. À DROITE, ALUMINE CHLORÉE [123]. (A) 25 °C, (B) 100 °C, (C) 200 °C, (D) 350 °C.....	57
FIGURE 23. CORRÉLATION OBTENUE PAR GUILLAUME D. ENTRE ACTIVITÉ CATALYTIQUE ET DENSITÉ DE SITES ACIDES. ....	59
FIGURE 24. MÉCANISME RÉACTIONNEL D'ISOMÉRIISATION DU 3,3DMB1. (A) : MÉCANISME PRINCIPAL, (B,C,D) : MÉCANISME DE RÉARRANGEMENT [145]. ....	65
FIGURE 25. SCHÉMA DE PRINCIPE SIMPLIFIÉ DU REFORMAGE DU N-HEPTANE (N-C7) [101].....	67
FIGURE 26. RAPPEL DU MÉCANISME HYPOTHÉTIQUE DE LA DÉSHYDROCYCLISATION DU N-HEPTANE.....	69
FIGURE 27. SCHÉMA DU LIT FLUIDISÉ.....	78
FIGURE 28. CYCLE DE TRAITEMENT THERMIQUE. ....	79
FIGURE 29. PROTOCOLES STANDARDS DES DIFFÉRENTS TRAITEMENTS THERMIQUES.....	80
FIGURE 30. SCHÉMA D'UN RÉACTEUR EN QUARTZ VIDE (A), CHARGÉ POUR UNE OXYCHLORATION (B) ET POUR UN TRAITEMENT THERMIQUE (C).....	81
FIGURE 31. EXEMPLE DE RÉPARTITION DE PHASES ACTIVES PAR MICROSONDE DE CASTAING.....	83
FIGURE 32. PROTOCOLE DE LA CARACTÉRISATION DU TITRAGE DYNAMIQUE H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	85
FIGURE 33. EXEMPLE DE PROFIL DE DÉSORPTION OBTENU SUR CATALYSEUR Pt0.6_Sn0.3_Cl0.36.....	86
FIGURE 34. EXEMPLE DE DÉCONVOLUTION EFFECTUÉE SUR UN ÉCHANTILLON EN TPD NH <sub>3</sub> .....	87
FIGURE 35. SCHÉMA DE L'UNITÉ MONO RÉACTEUR DE TEST CATALYTIQUE. ....	89
FIGURE 36. EXEMPLE DE CHROMATOGRAPHE OBTENU SUR UNITÉ MONO RÉACTEUR.....	90
FIGURE 37. SCHÉMA DE LA SECTION RÉACTIONNELLE DE L'UNITÉ EHD ET DESCRIPTION DU CHARGEMENT D'UN RÉACTEUR. ....	93
FIGURE 38. EXEMPLE DE CHARGEMENT DE L'UNITÉ EHD, CARRÉ 50 MG, ROND 100 MG, TRIANGLE HAUT 150 MG ET TRIANGLE BAS 200 MG.....	95
FIGURE 39. CONVERSION DU 33DMB1 (GAUCHE) ET DÉBIT EN HYDROCARBURE (HC) (DROITE) EN FONCTION DU TEMPS SOUS CHARGE (TOS). Sn0.3_Cl0.22 EN NOIR ET Sn0.3Cl1.47 EN ROUGE. MASSES INDIQUÉES DANS LA LÉGENDE DE LA FIGURE. ....	95
FIGURE 40. CONVERSION DU 33DMB1 (GAUCHE) ET RAMPE DE TEMPÉRATURE (DROITE) EN FONCTION DU TOS. Sn0.3_Cl0.22 EN NOIR ET Sn0.3Cl1.47 EN ROUGE. CARRÉ 65 MG, ROND 75 MG, TRIANGLE HAUT 100 MG ET TRIANGLE BAS 112 MG.....	96
FIGURE 41. GAUCHE : CONVERSION EN 33DMB1, SÉLECTIVITÉ EN 23DMB1, 23DMB2 ET IMPURETÉS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION. DROITE : RENDEMENT EN 23DMB1, 23DMB2 ET INCONNUE EN FONCTION DE LA CONVERSION EN 33DMB1. ....	97
FIGURE 42. SÉLECTIVITÉ* EN 23DMB2 À GAUCHE ET EN 23DMB1 À DROITE EN FONCTION DU TOS. Sn0.3_Cl0.22 EN NOIR ET Sn0.3Cl1.47 EN ROUGE. MASSES INDIQUÉES DANS LA LÉGENDE DE LA FIGURE. *LES SÉLECTIVITÉS NE SONT PAS CORRIGÉES ICI, EXPLIQUANT POURQUOI LE CUMUL DES SÉLECTIVITÉS N'EST PAS PROCHE DE 100%.....	98
FIGURE 43. MÉCANISME RÉACTIONNEL PARTIEL DE L'ISOMÉRIISATION DU 33DMB1 EN 23DMB2 ET 23DMB1. ....	99
FIGURE 44. SÉLECTIVITÉ CORRIGÉE DES ISOMÈRES 23DMB1 ET 23DMB2 ET CONVERSION EN 33DMB1.....	100
FIGURE 45. CONVERSION DE Sn0.3Cl11 DANS LES HUIT RÉACTEURS DE L'EHD EN FONCTION DU TOS.....	101
FIGURE 46. EXEMPLE DE CONVERSION EN 33DMB1 ET SÉLECTIVITÉ EN 23DM2 ET 23DMB1 DU CATALYSEUR Pt0,6_Cl1,29 EN UNITÉ MONO RÉACTEUR.....	104

FIGURE 47. ACTIVITÉ DE SIX CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG EN UNITÉ MONO RÉACTEUR (DROITE), EN UNITÉ EHD (GAUCHE) EN FONCTION DE LEUR DENSITÉ EN CHLORE.....	105
FIGURE 48. SCHÉMA RÉACTIONNEL SIMPLIFIÉ DU REFORMAGE DU N-HEPTANE. ....	108
FIGURE 49. CHARGEMENT TYPE DES RÉACTEURS DE L'UNITÉ EHD POUR UN TEST CATALYTIQUE DE REFORMAGE DU N-HEPTANE. ....	109
FIGURE 50. ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION, DU RATIO H <sub>2</sub> /HC, DU DÉBIT EN HC ET DES VALEURS DE PPH EN FONCTION DU TOS DE LA RÉACTION.....	110
FIGURE 51. ÉVOLUTION DE LA CONVERSION DU N-HEPTANE EN FONCTION DU TOS POUR LES CATALYSEURS RÉFÉRENCÉS DANS LA FIGURE 49, ZONE GRISÉ PRÉ COKAGE, ZONE BLEU CONDITION RETOUR. ....	111
FIGURE 52. STRUCTURE DE RENDEMENTS POUR LE CATALYSEUR P_EGG_Pt0.3_Cn0.3_Cl1.2 EN FONCTION DE LA CONVERSION EN N-HEPTANE. ....	112
FIGURE 53. ÉVOLUTION DE RENDEMENT EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT ET DU RATIO H <sub>2</sub> /HC POUR LE CATALYSEUR P_EGG_Pt0.6_Cl1.29. ....	113
FIGURE 54. EXEMPLE DE CHROMATOGRAPHE OBTENU LORS DU REFORMAGE DU N HEPTANE, CHAQUE NOM DE MOLÉCULE GRISÉ OU VIOLETTE REPRÉSENTE UN COMPOSÉ POUVANT ÊTRE FORMÉ LORS DU TEST.....	115
FIGURE 55. DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X DE P_EGG EN ROUGE ET DE T_FLAT EN NOIRE. TRAIT BLEU REPRÉSENTANT LES PLANS DE DIFFRACTION DE RÉFÉRENCE DE LA $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ICDD : 00-010-0425. ....	119
FIGURE 56. RÉPARTITION DU VOLUME DE MERCURE ADSORBÉ EN FONCTION DU DIAMÈTRE MÉDIAN DES PORES. ....	123
FIGURE 57. PROFIL DE THERMO DÉSORPTION DE NH <sub>3</sub> . À GAUCHE, LES CATALYSEURS SANS SN ET À DROITE, LES CATALYSEURS AVEC SN..	129
FIGURE 58. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SITES ACIDES MESURÉS PAR TPD NH <sub>3</sub> EN FONCTION DE LA DENSITÉ EN CHLORE DES ÉCHANTILLONS. CARRÉ NOIR, ACIDITÉ FAIBLE ET ROND ROUGE, ACIDITÉ FORTE.....	130
FIGURE 59. ÉVOLUTION DU NOMBRE TOTAL DE SITES ACIDES MESURÉ PAR TPD NH <sub>3</sub> EN FONCTION DE D <sub>CL</sub> .....	131
FIGURE 60. NOMBRE DE SITES ACIDES FAIBLES (NOIR), FORTS (ROUGE) ET TOTAL (BLEU) MESURÉS PAR TPD NH <sub>3</sub> EN FONCTION DE LA DENSITÉ DE PT DES ÉCHANTILLONS. ....	132
FIGURE 61. SPECTRES IR DE L'ADSORPTION DE PYRIDINE SUR Sn0.3_Cl1.29 DANS LA ZONE DE 1400 À 1750 CM <sup>-1</sup> .....	133
FIGURE 62 : NOMBRE DE SITES ACIDES DE LEWIS EN FONCTION DE LA PRÉSENCE OU NON D'ÉTAIN SUR L'ÉCHANTILLON.....	134
FIGURE 63. SCHÉMA DES INHIBITIONS DE LA 2,6DTBPY. À GAUCHE, PRÉFÉRENCE DES ARÊTES, À DROITE, INHIBITION DE L'ADSORPTION SUR SITE DE LEWIS.....	136
FIGURE 64. SPECTRE IR DE L'ADSORPTION DE LA 2,6DTBPY SUR Sn0.3_Cl1.29. RÉGION DE 3300 À 3800 CM <sup>-1</sup> EN HAUT ET DE 1400 À 1750 CM <sup>-1</sup> EN BAS.....	137
FIGURE 65. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB EN FONCTION DE LA DENSITÉ EN CHLORE DES ÉCHANTILLONS. ....	141
FIGURE 66. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG EN FONCTION, DE LA DENSITÉ EN PLATINE À GAUCHE, DU RATIO Pt / Cl À DROITE.....	142
FIGURE 67. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB EN FONCTION DE LA DENSITÉ EN CHLORE, CARRÉS NOIRS P_EGG ET RONS ROUGES T_FLAT. ....	144

FIGURE 68. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR T_FLAT EN FONCTION, DE LA DENSITÉ EN PLATINE À GAUCHE, DU RATIO Pt / Cl À DROITE.....	145
FIGURE 69. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR T_FLAT ET P_EGG EN FONCTION DU RATIO Pt / Cl À DROITE. LES CATALYSEURS CONTENANT DE L'ÉTAIN ONT ÉTÉ RETIRÉS DE CETTE VISUALISATION. ....	146
FIGURE 70. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE SAB EN FONCTION DE LA DENSITÉ EN DOPANT, À GAUCHE Ca ET À DROITE K.....	148
FIGURE 71. CONVERSION DU 33DMB1 POUR SIX CATALYSEURS DE LA BANQUE DE SOLIDES P_EGG À GAUCHE ET T_FLAT À DROITE.....	155
FIGURE 72. ACTIVITÉ DES CATALYSEURS EN FONCTION DE LEUR D <sub>Cl</sub> ET DU SUPPORT UTILISÉ . ....	158
FIGURE 73. ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ DES CATALYSEURS SUR P_EGG EN FONCTION DE, Pt/Cl À GAUCHE ET DE LA DENSITÉ EN CHLORE À DROITE (LE POURCENTAGE MASSIQUE EN Sn EST INDIQUÉ SUR LE SCHÉMA DE DROITE). ....	159
FIGURE 74. ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ DES CATALYSEURS SUR T_FLAT EN FONCTION DU RATIO Pt/Cl. ....	160
FIGURE 75. SÉLECTIVITÉ EN 23DMB1 (GAUCHE) ET 23DMB2 (DROITE) POUR CERTAINS CATALYSEURS SUR P_EGG EN FONCTION DU TOS. ....	161
FIGURE 76. ÉVOLUTION DES SÉLECTIVITÉS EN 23DMB1 (ROUGE) ET 23DMB2 (NOIRE) DES CATALYSEURS SUR P_EGG EN FONCTION DE LA CONVERSION EN 33DMB1.....	162
FIGURE 77. ÉVOLUTION DE LA SÉLECTIVITÉ MAXIMALE EN 23DMB2 EN FONCTION, DE LA DENSITÉ EN CHLORE (GAUCHE), DE LA DENSITÉ EN PLATINE (DROITE).....	162
FIGURE 78. SÉLECTIVITÉ EN 23DMB2 (GAUCHE) ET 23DMB1 (DROITE) EN FONCTION DU TOS. NOIRE P_EGG ET ROUGE T_FLAT.....	163
FIGURE 79. CONVERSION EN 33DMB1 DES CATALYSEURS DOPÉS, AU CALCIUM (GAUCHE), AU POTASSIUM (DROITE) EN FONCTION DU TOS. ....	165
FIGURE 80. IMPACT DE L'AJOUT DE DOPANT, Ca NOIR ET K ROUGE, SUR L'ACTIVITÉ DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG. DEUX CATALYSEURS DE CONTRÔLE, EN BLEU, PROVENANT DE LA BANQUE DE CATALYSEURS SUR P_EGG SONT AJOUTÉS À LA VISUALISATION POUR OBTENIR UN RÉFÉRENTIEL D'ACTIVITÉ DE CATALYSEURS NON DOPÉS.....	166
FIGURE 81. SÉLECTIVITÉ EN 23DMB2 (GAUCHE) ET 23DMB1 (DROITE) DES CATALYSEURS DOPÉS EN FONCTION DU TOS. EN NOIRE K, EN ROUGE Ca ET EN BLEU LES SOLIDES NON DOPÉS.....	168
FIGURE 82. SÉLECTIVITÉ MAX EN 23DMB2 DES CATALYSEURS DOPÉS EN FONCTION DE LEUR TAUX EN DOPANT. LA LIGNE EN POINTILLÉE INDIQUE LA MOYENNE DES SÉLECTIVITÉS EN 23DMB2 POUR CATALYSEURS NON DOPÉS. ....	168
FIGURE 83. ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG EN FONCTION DU NOMBRE DE SAB MESURÉ AVEC LA 2,6DTBPY. ....	171
FIGURE 84. ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ DES CATALYSEURS EN FONCTION DU NOMBRE DE SAB, CARRÉS NOIRS P_EGG ET RONDS ROUGES T_FLAT. LA MÊME FIGURE EST REPRÉSENTÉE À DROITE AVEC UNE VISUALISATION DES DOMAINES D'ACIDITÉ DES DEUX TYPES DE SUPPORTS.....	172
FIGURE 85. ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1 DES CATALYSEURS DOPÉS EN FONCTION DE LEUR NOMBRE DE SAB. À GAUCHE LES SOLIDES DOPÉS ISOLÉS, À DROITE L'ENTIÈREté DES CATALYSEURS SONDES.....	174
FIGURE 86. ÉVOLUTION DE LA CONVERSION DES CATALYSEURS EN FONCTION DU RATIO Pt/Cl À GAUCHE ET DE LA DENSITÉ EN PLATINE À DROITE À ISO CONDITIONS : 410 °C, H <sub>2</sub> /HC = 5 ET PPH = 10 H <sup>-1</sup> .....	180

FIGURE 87. ÉVOLUTION DES SÉLECTIVITÉS DES FAMILLES DE PRODUITS DU REFORMAGE DU N-HEPTANE EXTRAIT À 30% DE CONVERSION.	181
FIGURE 88. CONVERSION DU N-HEPTANE DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG (CARRÉ) ET T_FLAT (ÉTOILE) EN FONCTION DE LEUR ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1 À ISO CONDITION, 410 °C H <sub>2</sub> /HC = 5, PPH = 10 h <sup>-1</sup> .	182
FIGURE 89. SÉLECTIVITÉ DES PRODUITS PRINCIPAUX DU REFORMAGE DU N-HEPTANE EN FONCTION DE L'ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1.	184
FIGURE 90. ÉVOLUTION DU RATION IP4/NP4 EN FONCTION DE L'ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1.	185
FIGURE 91. ÉVOLUTION DE LA CONVERSION DES SOLIDES DOPÉS À ISO CONDITION. T = 420 °C, PPH = 10 h <sup>-1</sup> .	186
FIGURE 92. SÉLECTIVITÉ DES PRODUITS DES CATALYSEURS DOPÉS AU POTASSIUM À 20% DE CONVERSION.	188
FIGURE 93. RATIO IP4/NP4 POUR LES CATALYSEURS DOPÉS.	189
FIGURE 94. ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1 EN FONCTION DE LA DENSITÉ EN CHLORE DES ÉCHANTILLONS.	195
FIGURE 95. SCHÉMA SIMPLIFIÉ DES PLAQUETTES D'ALUMINE.	197
FIGURE 96. SCHÉMA DES ENSEMBLES DE OH PRÉSENTS SUR L'ALUMINE ET CEUX POUVANT ÊTRE SONDES PAR LES DEUX DIFFÉRENTES TECHNIQUES UTILISÉES DANS LA THÈSE. UNE ÉVOLUTION ASYNCHRONE DE LA RÉPONSE DES DEUX TECHNIQUES EST PRÉSENTÉE POUR EXEMPLE ICI.	201
FIGURE 97. IMPACT DE DIFFÉRENTES MODIFICATIONS SUR LA CONVERSION DES CATALYSEURS. A) DIMINUTION VOLUME MORT B) AJOUT DE BILLES EN REMPLISSAGE DE RÉACTEUR C) CHANGEMENT DE CONDITION DE PRÉTRAITEMENT, BLEU SOUS H <sub>2</sub> À 500 °C, ROUGE SOUS H <sub>2</sub> PUIS SOUS O <sub>2</sub> À 500 °C ET NOIR SOUS H <sub>2</sub> À 300 °C D) AVEC AJOUT D'ISOPROPANOL DANS LA CHARGE, NOIR PROTOCOLE DE DÉMARRAGE DE TEST STANDARD, ROUGE DÉMARRAGE DU TEST À 150 °C E) CATALYSEUR DÉSACTIVÉ AU COURS D'UN TEST PRÉCÉDENT F) DIMINUTION DE LA PRESSION DE RÉACTION À 3BARG.	219
FIGURE 98. ÉVOLUTION DE LA CONVERSION DU CATALYSEUR P_EGG_PT0.6_CL1.29 EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT.	221
FIGURE 99. RÉPARTITION DES DIFFÉRENTES PHASES ACTIVES POUR LE CATALYSEUR PT0.6_CL1.34 OBTENUE PAR CARACTÉRISATION À LA MICROSONDE DE CASTAING. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> EN ROUGE, Sn EN VIOLET Pt EN BLEU ET Cl EN VERT.	223
FIGURE 100. À GAUCHE, RENDEMENT DES PRODUITS C1 + C2 EN FONCTION DE LA QUANTITÉ DE PLATINE DISPONIBLE À LA SURFACE DES CATALYSEURS. À DROITE, ÉVOLUTION DE LA SÉLECTIVITÉ EN IP7 EN FONCTION DU RATIO Pt/Cl DES CATALYSEURS.	232

# Table des tableaux

TABLEAU 1. LISTE D'HYDROCARBURES ET LEUR RON ASSOCIÉ [4].	19
TABLEAU 2. RÉACTIONS DÉSIRÉES LORS DU REFORMAGE CATALYTIQUE.	21
TABLEAU 3. TYPES DE PHASES ACTIVES SOLLICITÉES PAR FAMILLE DE RÉACTION [8,9,11,16].	27
TABLEAU 4. ATTRIBUTION DU SPECTRE IR PAR PERI [78].	41
TABLEAU 5. ATTRIBUTION DU SPECTRE IR PAR KNÖZINGER.	42
TABLEAU 6. CALCUL DFT DU SPECTRE IR DES HYDROXYLES DE SURFACE ET COMPARAISON EXPÉRIMENTALE PAR DIGNE <i>ET AL.</i> [82,83].	45
TABLEAU 7. ATTRIBUTION DU SPECTRE IR PAR KOERING.	45
TABLEAU 8. DÉPLACEMENT CHIMIQUE ( $\delta$ ) THÉORIQUE DE DIFFÉRENTS GROUPEMENTS HYDROXYLES PAR HIEALTA.	46
TABLEAU 9. RÉCAPITULATIF DE L'ÉTUDE DE TAOUIK.	47
TABLEAU 10. MOLÉCULES SONDÉS ENVISAGÉES POUR SONDER LES SITES ACIDES DE L'ALUMINE.	56
TABLEAU 11. MOLÉCULES MODÈLES TESTÉES PAS BOURDILLON <i>ET AL.</i>	64
TABLEAU 12. PROPRIÉTÉS TEXTURALES DES TROIS SUPPORTS EMPLOYÉS POUR LA PRÉPARATION DE LA BANQUE DE CATALYSEURS. <sup>A</sup> TECHNIQUE ABORDÉE PAR LA SUITE.	77
TABLEAU 13. RAPPORT 23DMB2/23DMB1 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION.	100
TABLEAU 14. COMPARAISON DES ACTIVITÉS OBTENUS SUR EHD ET SUR MONO RÉACTEUR.	105
TABLEAU 15. CLICHÉ DE TEM EN CHAMP CLAIR DE LA P_EGG ET LA T_FLAT SOUS FORME BOEHMITE ET ALUMINE.	120
TABLEAU 16. SURFACE SPÉCIFIQUE DES SUPPORTS D'ALUMINES ET DES CATALYSEURS SUPPORTÉS.	121
TABLEAU 17. POROSITÉ DES SUPPORTS D'ALUMINES.	122
TABLEAU 18. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS.	124
TABLEAU 19. QUANTIFICATION DES SITES ACIDES PAR TPD-NH <sub>3</sub> .	130
TABLEAU 20. QUANTIFICATION DU NOMBRE DE SAL PAR IR-PYRIDINE.	134
TABLEAU 21. BANDES DE VIBRATION OBSERVÉES LORS DE L'ADSORPTION DE 2,6DTBPYR.	138
TABLEAU 22. QUANTIFICATION DU NOMBRE DE SITES ACIDES DE BRØNSTED (SAB) AVEC LA 2,6DTBPYR.	140
TABLEAU 23. QUANTIFICATION DE L'IMPACT DU CHANGEMENT DE SUPPORT SUR LE NOMBRE DE SAB DES CATALYSEURS.	147
TABLEAU 24. QUANTIFICATION DES SAB DES CATALYSEURS DOPÉS AU POTASSIUM ET AU CALCIUM.	149
TABLEAU 25. ACTIVITÉ DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG.	157
TABLEAU 26. ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1 DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR T_FLAT.	158
TABLEAU 27. ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1 DES SOLIDES DOPÉS.	166
TABLEAU 28. ACTIVITÉ ET NOMBRE DE SAB DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG.	170
TABLEAU 29. ACTIVITÉ ET NOMBRE DE SAB DES CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR T_FLAT.	172
TABLEAU 30. QUANTIFICATION DE L'ÉCART D'ACIDITÉ ENTRE CATALYSEURS SUPPORTÉS SUR P_EGG ET SUR T_FLAT.	173
TABLEAU 31. QUANTIFICATION DES SAB ET ACTIVITÉ EN ISOMÉRISEMENT DU 33DMB1 DES CATALYSEURS DOPÉS.	174

TABLEAU 32. ACTIVITÉ EN ISOMÉRIISATION DU 33DMB1 ET CONVERSION EN N-C7 DES CATALYSEURS. ....	183
TABLEAU 33. ANALYSES FX DE LA RÉPLIQUE DE PRÉPARATION DES CATALYSEURS DOPÉS AU K. ....	222

