

ÉTUDE DE L'INTERACTION PLATINE-HYDROGÈNE. II. DÉSORPTION À TEMPÉRATURE PROGRAMMÉE DE H₂ DE CATALYSEURS Pt/SUPPORT

H. CHARCOSSET, J. BARBIER*, G. BLANCHARD, R. FRÉTY, B. NEFF, V. PERRICHON, B. TARDY ET J. VARLOUD

Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S., 79, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69626 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 23 janvier 1978)

ABSTRACT

The Thermal Programmed Desorption (TPD) of hydrogen from a Pt powder and from Pt/ γ - or α -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃ with SO₄²⁻ ions, Pt/SiO₂, Pt/MgO and Pt/C catalysts was studied in the range 300–800 K. The samples either chemisorbed H₂ at 300 K or were heated at $T_C \leq 800$ K in H₂ and cooled to 300 K in H₂, before drawing the TPD curves. After H₂ chemisorption at 300 K, a simple TPD peak was observed ($T_M \sim 410$ K) with a net area proportional to the number of Pt atoms exposed. The TPD spectra as obtained after heating and cooling in H₂ were much more complex, giving evidence of contributions of the metallic impurities (Fe) present in the supports; of the sulfur (common poison of Pt); of the carbon (which gives a large uptake of H₂), and finally of the partial or total conversion of the low temperature desorbing H from Pt to a high temperature desorbing H form ($T_M \sim 750$ K). Possibilities of correlation between the TPD spectra, and the kinetics of sintering or catalytic activities, for the Pt supported catalysts, are discussed.

RESUME

La thermodésorption de H₂ de poudre de Pt et de catalyseurs Pt/ γ - ou α -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃ sulfatée, Pt/SiO₂, Pt/MgO et Pt/C a été étudiée entre 300 et 800 K, après mise en contact des catalyseurs avec H₂ à une température T_C comprise entre 300 et 800 K et refroidissement éventuel dans H₂ à ~ 300 K. Quand l'adsorption de H₂ a lieu à ~ 300 K, on observe un seul pic à ~ 410 K dont l'aire, corrigée de l'effet de support qui est très faible, est proportionnelle au nombre d'atomes Pt superficiels et dont la température du maximum varie peu d'un solide à l'autre. Les spectres obtenus après refroidissement sous H₂ sont beaucoup plus complexes et reflètent l'influence du fer (impureté courante des alumines); du soufre (poison de Pt); du

* Faculté des Sciences, Université de Poitiers, France.

carbone (qui fixe de grandes quantités de H_2), et enfin de la transformation en % variable de l'hydrogène désorbant de Pt à ~ 410 K en une forme d'hydrogène désorbant de Pt à ~ 750 K. Les possibilités de corrélations entre spectres DTP d'une part, cinétique de frittage et activités catalytiques d'autre part, des catalyseurs Pt/support, sont discutées.

INTRODUCTION

L'étude de l'interaction entre l'hydrogène et les catalyseurs Pt/support est importante tant pour la caractérisation physicochimique de ceux-ci (mesure du pourcentage de dispersion du platine, en particulier) que pour l'explication des propriétés catalytiques (la majeure partie des réactions conduites au contact de Pt se faisant en atmosphère de H_2).

La thermodésorption programmée (DTP)* est l'une des rares techniques permettant d'aborder cette étude, notamment dans le cas de catalyseurs de faible concentration en Pt (de l'ordre de 1% ou moins). Encore a-t-elle été assez peu appliquée aux systèmes en question (Pt déposé sur Al_2O_3 , SiO_2 , C, qui sont les supports les plus usuels). Komers et al.¹ puis Tsuchiya et al.² indiquent qu'un catalyseur Pt/ SiO_2 ayant chimisorbé H_2 entre 300 et 570 K, conduit à un spectre présentant un seul pic, assez bien résolu, dont le maximum est situé entre 370 et 570 K suivant la quantité adsorbée. Dans une étude des catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/ Al_2O_3 , Popova et al.³ présentent le spectre DTP (H_2) d'un catalyseur Pt/ Al_2O_3 . L'échantillon réduit par H_2 à 780 K a vraisemblablement été refroidi de cette température à l'ambiante en présence de H_2 . Le spectre s'étale dans le domaine de température 670-920 K, avec un premier maximum arrondi vers 720 K et un deuxième maximum plus aigu vers 850 K. Des catalyseurs Pt/ Al_2O_3 ont également été étudiés par DTP (H_2) sous courant de Ar + 0,1% H_2 par Aben et al.⁴. Les échantillons étaient refroidis de 770 à 220 K dans le mélange Ar-0,1% H_2 , avant le tracé des spectres. Ces derniers, mis à part un pic à 240-250 K, ne présentent pas d'autre pic bien défini dans le domaine 300-700 K où il se désorbe pourtant une quantité importante d'hydrogène. Aben et al.⁴ en déduisent que la surface métallique est très hétérogène du point de vue de son interaction avec H_2 . Récemment, nous avons publié une Note⁵ montrant l'influence sur la forme des spectres DTP des conditions d'adsorption de H_2 sur de la mousse de Pt et divers catalyseurs Pt/support (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO). Quand ces solides sont réduits et désorbés à 770 K puis soumis à la chimisorption de H_2 à 300 K, le spectre tracé après évacuation de H_2 à 300 K présente un seul pic à température modérée (de l'ordre de 400 K). Mais si ces mêmes solides sont refroidis sous H_2 de 770 à 300 K avant évacuation de H_2 à 300 K, les spectres sont fortement modifiés, de l'hydrogène thermodésorbant jusqu'à 770 K, température palier au cours de ces expériences. Tout récemment enfin, sont parues une Note⁶ sur la thermodésorption

* DTP = Désorption à Température Programmée.

de H_2 de Pt/ Al_2O_3 , et une Thèse⁷ sur les catalyseurs bimétalliques platine-iridium dans laquelle la thermodésorption de H_2 est largement mise à contribution. Kramer⁶ confirme tout à fait le type d'effet que nous avons mentionné dans ref. 5, ceci pour un catalyseur 1% Pt/ Al_2O_3 . Il a en outre utilisé de l'hydrogène partiellement dissocié au moyen d'une décharge électrique de haute fréquence. Il a montré que si le support d'alumine est soumis à la chimisorption de ce mélange (H_2 , H) à 300 K, le spectre DTP présente deux pics (390 et 730 K), alors que seul le pic 390 K est observé si l'adsorption est faite avec l'hydrogène normal (H_2) à la même température.

Rasser⁷ s'est surtout intéressé aux formes de l'hydrogène qui thermodésorbent au-dessous de la température ambiante. Il a notamment émis l'hypothèse de l'existence d'hydrogène adsorbé par Pt, non désorbable à haute température, mais migrant ensuite lentement à la surface de Pt à 78 K pour donner enfin lieu à un pic à 186 K. Les spectres rapportés par Rasser pour des catalyseurs ayant chimisorbé H_2 à 300 K présentent par ailleurs au-dessus de l'ambiante 1 pic à 450 K (cas de Pt/ SiO_2), 1 pic large à 300-500 K et 2 pics un peu plus prononcés à 600 et 720 K (cas de Pt/ Al_2O_3), 1 pic à 376 K et 1 pic faible à 445 K (cas de Pt/C).

Les spectres DTP (H_2) de catalyseurs Pt/support peuvent donc être assez complexes. Dans la présente étude, nous rendons compte des résultats résumés brièvement dans réf. 5 et étendus depuis à d'autres catalyseurs (Pt/ Al_2O_3 sulfatée, Pt/C).

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareils de thermodésorption programmée sous vide

Appareil couplé à un analyseur quadripolaire. Le schéma est représenté Fig. 1. L'hydrogène thermodésorbé de l'échantillon est recueilli dans le réservoir de vide primaire de la pompe à diffusion de mercure D(Hg). Ce réservoir (V) comporte une tête de jauge Pirani délivrant un signal p , et est relié à la pompe rotative (R) (de pression limite $\sim 10^{-3}$ Torr) par un capillaire de conductance C . L'enregistrement simultané de p et de T (température de l'échantillon) permet de tracer les courbes $p = f(T)$. La pression p est reliée à la vitesse de désorption ($-dn/dt$) par la relation

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{kT_A} \times \frac{dp}{dt} + \frac{C}{kT_A} (p - p_0)$$

où k est la constante de Boltzmann, T_A la température ambiante, V le volume du réservoir de vide primaire, p_0 la valeur de p au début de l'expérience. On a calculé sur ordinateur, pour un échantillon typique, que le décalage des courbes $-dn/dt = f(T)$ et $p = f(T)$ est très faible; la différence des températures des maximum est de quelques degrés seulement. Les courbes $p = f(T)$ donnent donc une représentation acceptable des courbes vraies de thermodésorption $-dn/dt = f(T)$.

Sur la Fig. 1, (N) désigne les pièges à azote liquide, (M_{Hg}) le manomètre à mercure, ($M.S.$) l'analyseur quadripolaire. Ce dernier ayant été ajouté en cours de travail a uniquement été utilisé pour la poudre de Pt et le catalyseur Pt/ SiO_2 .

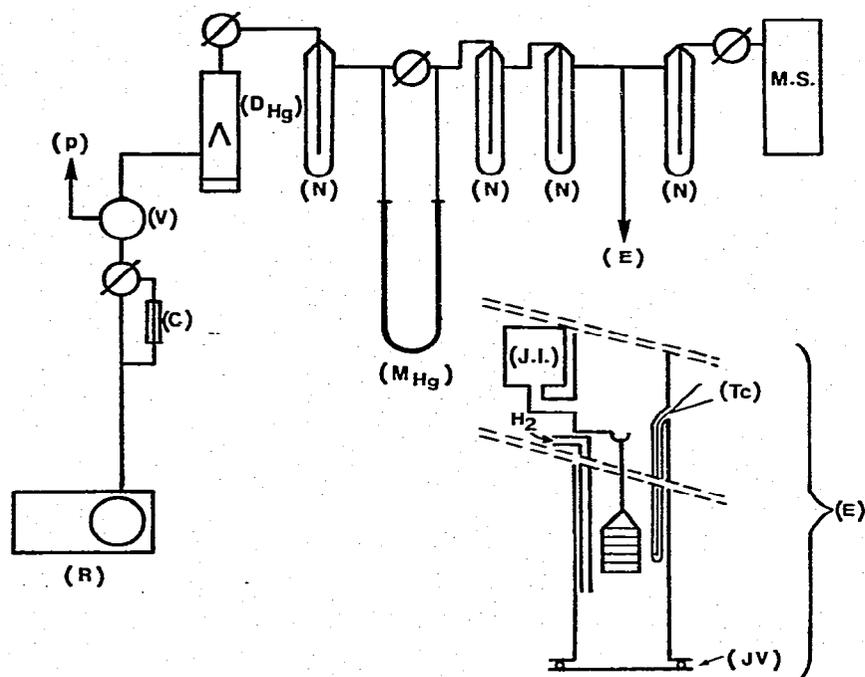


Fig. 1. Schéma de l'appareil de thermodésorption couplé au spectromètre de masse.

La partie (E) de la Fig. 1 représente le tube laboratoire en quartz. L'échantillon, de masse ~ 500 mg, réparti en couches minces dans une nacelle à plateaux, est introduit par le fond, constitué d'une bride métallique à joint en viton (JV). L'hydrogène purifié sur catalyseur Deoxo, puis par passage sur zéolithes refroidies à la température de l'azote liquide, arrive au niveau de l'échantillon, via un tube plongeant dans 2 bains successifs d'azote liquide. Une jauge à ionisation (JI) permet de contrôler la pression résiduelle au-dessus de l'échantillon, qui atteint la valeur limite de 2×10^{-7} Torr. (TC) est le thermocouple de mesure; on a vérifié que la température délivrée est égale à la température de l'échantillon à ± 1 K près. Les dispositifs de chauffage (four tubulaire) et de programmation de température ne sont pas représentés.

Appareil couplé à des mesures volumétriques. L'appareil précédent, de volume mort trop important, ne permettant pas de mesurer les volumes de H_2 adsorbés, on a opéré dans certains cas à l'aide d'un appareil volumétrique classique équipé d'un mesureur de pression M.K.S. Baratron (Têtes 0–1000 Torr et 0–1 Torr). L'enregistrement du signal est effectué sur la sensibilité la plus grande (10^{-3} Torr pleine échelle). Les courbes DTP sont très comparables à celles obtenues avec l'autre appareil. Les sommets des pics sont seulement un peu décalés vers les hautes températures, parce que la vitesse d'évacuation de H_2 est plus faible (diamètre de canalisation beaucoup plus petit).

Catalyseurs

Le Tableau 1 donne les caractéristiques essentielles des solides étudiés. Sont notamment indiqués dans la deuxième colonne, l'origine du catalyseur ou du support

TABLEAU 1

Désignation du solide	Origine	Température de réduction et désorption T_R (K)	S (BET) $m^2 g^{-1}$	% Dispersion de Pt
Poudre de Pt	Johnson-Matthey	770	0,04	0,015
0,35% Pt/ γ - Al_2O_3	RD 150 C Sinclair	770	290	46
0,6% Pt/ γ - Al_2O_3	RG 404 Procatalyse (0,01% Fe)	770	195	42
2% Pt/ γ - Al_2O_3	Al_2O_3 Oxyde C Degussa < 0,2% Fe_2O_3 -S ~ O H_2PtCl_6	770	100	50
2% Pt/ α - Al_2O_3	Al_2O_3 SCS 9 Péchiney < 0,2% Fe_2O_3 S ~ 110 p.p.m. H_2PtCl_6	770	9	4-20 selon la préparation
2 + Pt/S- γ - Al_2O_3	Al_2O_3 CBL 1 (1380 p.p.m. S) H_2PtCl_6		180	
		570	—	74
		670	—	54
		770	—	12
1,5% Pt/ SiO_2	SiO_2 Aérosil Degussa < 0,003% Fe_2O_3 S ~ O Chlorure de platine tétramminé	770	200	40
10% Pt/MgO	MgO ex Mg (OH) ₂ $H_2 PtCl_6$	770	33	19
5% Pt/C	Engelhard	970	> 500	3,5

quand le catalyseur a été préparé au laboratoire et les teneurs en fer et en soufre quand elles sont connues.

La poudre de Pt (produit Johnson-Matthey, spectroscopiquement pur) est d'aspect métallique très marqué, de % D (Pt) très faible; elle est représentative du Pt massif plutôt que de catalyseurs comme le noir de Pt. L'analyse superficielle par spectroscopie Auger a révélé la présence de carbone et de soufre en quantités appréciables.

Les solides 0,35% Pt/ γ - Al_2O_3 , 0,6% Pt/ γ - Al_2O_3 sont des catalyseurs industriels de reforming.

Les solides 2% Pt/ γ - Al_2O_3 et 2% Pt/ α - Al_2O_3 sont les éléments Pt 100 de deux séries de catalyseurs bimétalliques $Pt_x Re(100 - x)/Al_2O_3$ soumises à diverses investigations⁸. Pour avoir une idée de la contribution éventuelle des impuretés ferromagnétiques (Fe, Ni) aux spectres de thermodésorption de H_2 , nous avons soumis le catalyseur 2% Pt/ γ - Al_2O_3 , et le support γ - Al_2O_3 correspondant traité par HCl, à l'analyse thermomagnétique. Les mesures ont été faites après réduction par H_2 à ~ 800 K, sous un champ magnétique maximal de 6250 o.e., dans le domaine de température 77-800 K. Les deux solides considérés ont pratiquement la même teneur en impuretés ferromagnétiques; à savoir ~ 10 p.p.m. Ni; il n'a pas été détecté de fer métallique à l'état de particules de taille supérieure à ~ 50 Å. Il faut cependant

signaler la présence d'un paramagnétisme, très faible pour le catalyseur et encore plus faible pour le support (A 77 K, $\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ pure massique: $-0,34 \times 10^{-6}$ u.e.m. CGS, $\chi(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$: $-0,204 \times 10^{-6}$ u.e.m. CGS; $\chi(2\% \text{ Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$: $-0,013 \times 10^{-6}$ u.e.m. CGS). La nature des phases responsables de ce paramagnétisme (Fe ou (et) Ni à l'état supermagnétique, ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , centres paramagnétiques sur le support) peut difficilement être précisée.

Le support du catalyseur 2% Pt/S- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contient une quantité appréciable de soufre à l'état de sulfate. Lorsque la température de réduction par H_2 de ce solide imprégné de H_2PtCl_6 est portée de 570 à 770 K, les ions sulfate sont réduits en quantité croissante à l'état de soufre élémentaire⁹ qui se dépose au moins en partie sur les particules de Pt. Il en résulte que le % des atomes Pt accessibles aux gaz diminue de manière importante, comme nous l'avons montré par ailleurs¹⁰.

La silice utilisée comme support du catalyseur 1,5% Pt/ SiO_2 contient beaucoup moins de fer que les alumines et sa teneur en soufre est nulle ou minime.

Si la magnésie n'est pas un support couramment utilisé pour Pt, elle présente l'intérêt d'être transparente au rayonnement IR vers 1000 cm^{-1} , ce qui n'est pas le cas pour SiO_2 et Al_2O_3 . Cette propriété a permis à Candy et al.¹¹ de mettre en évidence pour un catalyseur 10% Pt/MgO refroidi sous H_2 de 800 à 300 K, une bande IR à 950 cm^{-1} , attribuée à une espèce PtH multicentree; cette bande n'est pas observée si l'adsorption de H_2 est faite à 300 K. Notre catalyseur Pt/MgO est identique à celui utilisé par Candy et al.¹¹.

Enfin, la très faible dispersion de Pt dans notre catalyseur 5% Pt/C provient de la température élevée de prétraitement (H_2 , Vide) qu'il a fallu adopter (970 K) pour pouvoir désorber correctement ce solide.

Conditions expérimentales lors des expériences de DTP

L'échantillon est prétraité in situ par H_2 et désorbé sous vide à la température T_R indiquée Tableau 1. Puis il est amené sous vide à une température T_C ($\sim 300 \text{ K} \leq T_C \leq T_R$) et mis en contact avec H_2 ($p = 100 \text{ Torr}$, $t = 1 \text{ h}$). Quand $T_C > 300 \text{ K}$, l'échantillon est ensuite refroidi sous H_2 à la température ambiante ($\sim 300 \text{ K}$) et l'hydrogène de la phase gazeuse ainsi que l'hydrogène faiblement lié au solide sont éliminés par pompage sous vide pendant 1 h. Le spectre de thermodésorption sous vide est alors tracé, de 300 K à T_R , à la vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} .

Une procédure légèrement différente consistant à adsorber H_2 à $\sim 300 \text{ K}$, puis à porter l'échantillon à la température T_C sous H_2 pendant 1 h, avant de la ramener à 300 K sous H_2 , conduit sensiblement aux mêmes résultats.

Résultats

Poudre de Pt. La Fig. 2(a) (haut) reproduit les courbes obtenues pour la poudre de Pt, après mise en contact avec H_2 à 300 K (courbe I), et 770 K (courbe II). Après adsorption à l'ambiante on observe essentiellement un pic (température du maximum $T_M = 420 \text{ K}$). Lorsque la température T_C de mise en contact avec H_2 passe de 300 à 470–770 K, on observe un étalement du spectre DTP vers les hautes températures et

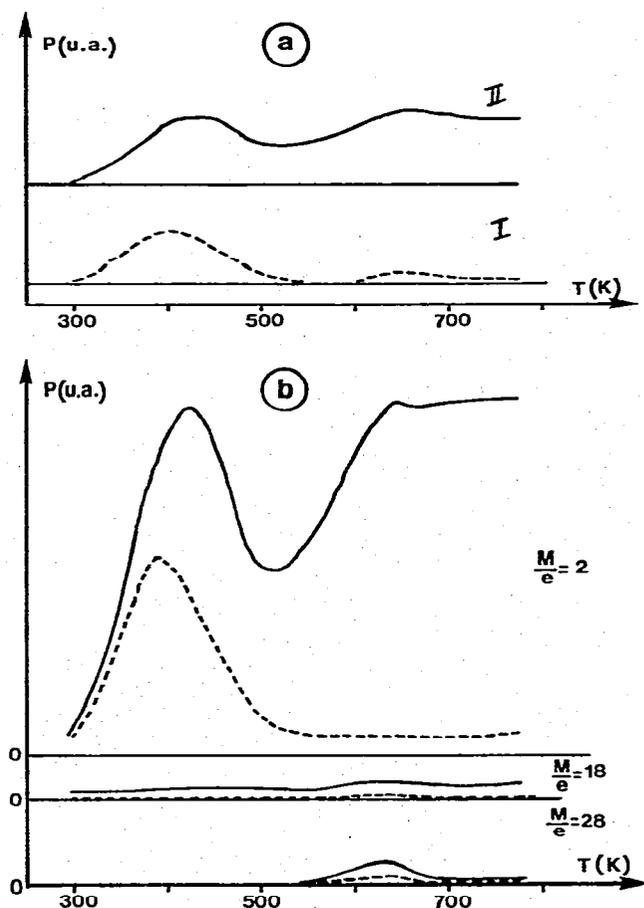


Fig. 2. Poudre de Pt. (a) Vitesse de désorption de H_2 après mise en contact du solide avec H_2 à 300 K (pointillés) ou 770 K (traits pleins). (b) Variation des signaux $M/e = 2$, $M/e = 18$, $M/e = 28$ pour ces deux températures de mise en contact avec H_2 .

une augmentation importante du volume total d'hydrogène thermodésorbé. L'analyse en cours de thermodésorption de la phase gazeuse au moyen du quadripole a révélé comme impuretés présentes en faible proportion dans H_2 : la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone. La Fig. 2(b) représente la variation en fonction de T des signaux $M/e = 2$, $M/e = 18$, $M/e = 28$. Les courbes ($M/e = 2$) = $f(T)$ sont d'allure comparable aux courbes de variation du signal délivré par la jauge Pirani (Fig. 2a) ce qui est normal. Les courbes $M/e = 28$ présentent un maximum à ~ 630 K; du CO avait également été observé lors de la désorption thermique éclair de H_2 d'un filament polycristallin de Pt étudié dans l'ultraviolet^{1,2}. Au maximum du pic CO, la proportion de CO dans H_2 atteint 7% environ pour $T_C = 770$ K. La forme de la courbe $M/e = 18$ (pour $T_C = 770$ K) tend à indiquer que la proportion de H_2O dans H_2 demeure à peu près constante (de l'ordre de 5%) tout au long de la thermodésorption.

Catalyseurs 0,35% Pt/ γ - Al_2O_3 et 0,6% Pt/ γ - Al_2O_3 . La Fig. 3 représente les résultats obtenus pour le catalyseur 0,6% Pt/ γ - Al_2O_3 . Les courbes en pointillés sont relatives au support γ - Al_2O_3 correspondant en masse égale à celle contenue dans

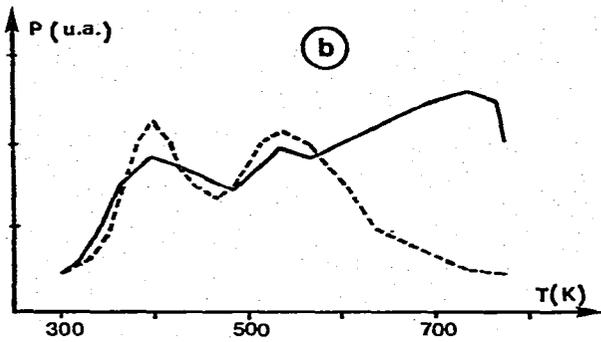
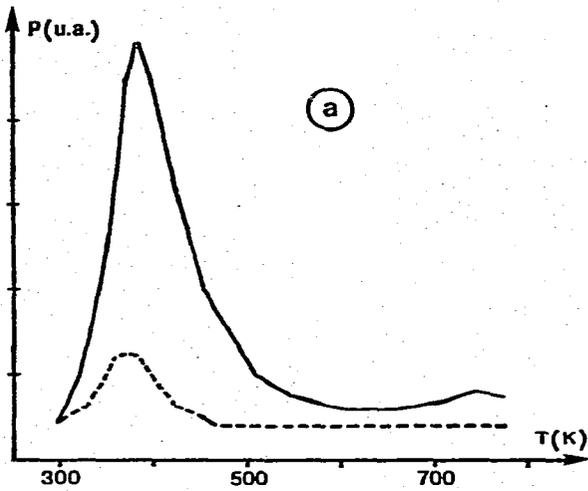


Fig. 3. Catalyseur 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ (courbes en trait plein) et support correspondant (courbes en pointillés). (a) Mise en contact avec H₂ à ~300 K. (b) Mise en contact avec H₂ à ~770 K.

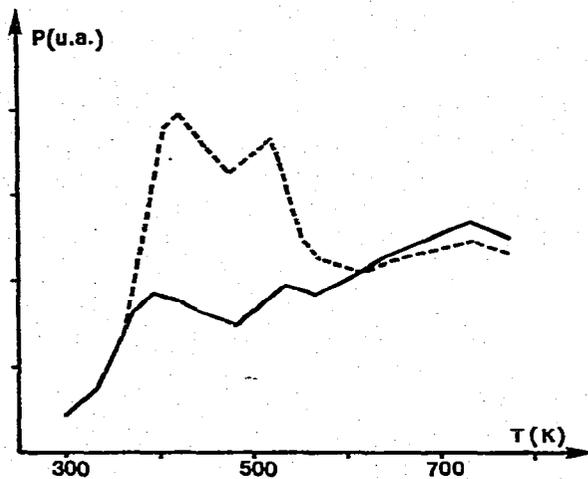


Fig. 4. Catalyseurs 0,35% Pt/ γ -Al₂O₃ (courbe en pointillés) et 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ (courbe en trait plein). Température de mise en contact avec H₂: 770 K (masses d'échantillon calculées pour avoir le même nombre d'atomes Pt exposés).

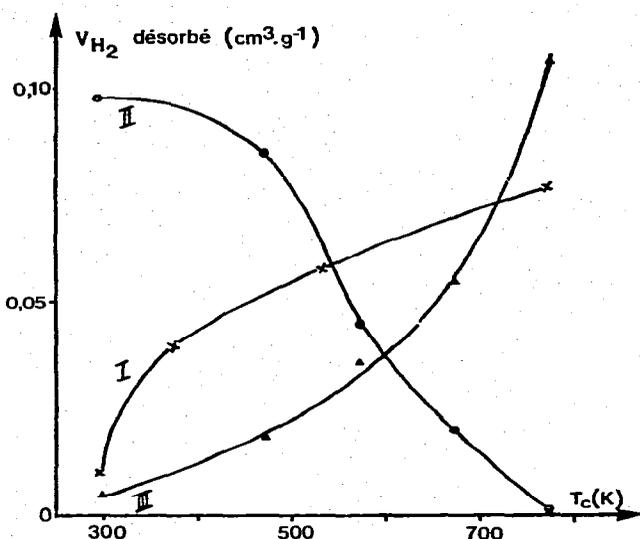


Fig. 5. Catalyseur 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃. Variation en fonction de la température de mise en contact avec H₂, T_C, de: V(H₂) ihermodésorbant du support (courbe I); V(H₂) thermodésorbant de Pt à basse température (courbe II); V(H₂) thermodésorbant de Pt à haute température (courbe III).

l'échantillon de 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃. Pour T_C ~ 300 K, le support donne lieu à un pic à 375 K, et le catalyseur à un pic beaucoup plus intense à 385 K suivi d'une traînée vers les hautes températures. Dans les deux cas, l'aire du pic augmente avec le temps de contact de l'échantillon avec H₂, et ceci sensiblement de la même manière. Pour T_C = 770 K, le support donne deux pics (T_M = 400 K et 540 K) que l'on retrouve avec sensiblement la même intensité pour le catalyseur, mais ce dernier donne lieu en plus à un pic à 735 K.

Une variation du temps de contact de l'hydrogène avec le catalyseur, à cette température, entre 5 min et 24 h, n'entraîne pas de variation de la forme du spectre DTP, ni de son aire.

La Fig. 4 permet de comparer les courbes obtenues pour T_C = 770 K avec les catalyseurs 0,35% Pt/ γ -Al₂O₃ (courbe en pointillés) et 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ (courbe en trait plein). Ici, les masses d'échantillon ne sont pas égales, mais calculées de façon à avoir le même nombre d'atomes de Pt accessibles aux gaz. On constate que les parties haute température des deux spectres sont presque superposées. Au contraire, les parties basse température, de même forme, donnent pour le rapport des hauteurs du pic 420 K une valeur d'environ 2,6, tout à fait comparable au rapport des aires totales effectives des deux échantillons (~ 2,8).

Les résultats des Figs. 3 et 4 suggèrent très nettement que pour les solides 0,35% Pt/ γ -Al₂O₃ et 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃: (1) le support du catalyseur se comporte en DTP(H₂) comme le support seul; (2) l'hydrogène désorbe de Pt essentiellement sous forme d'un pic à 385 K pour T_C ~ 300 K, à 735 pour T_C ~ 770 K.

Le catalyseur 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ et le support seul correspondant ont été soumis aux expériences de DTP(H₂) pour plusieurs températures T_C de mise en contact préalable avec H₂. Sur la Fig. 5, on a représenté la variation en fonction de T_C de la

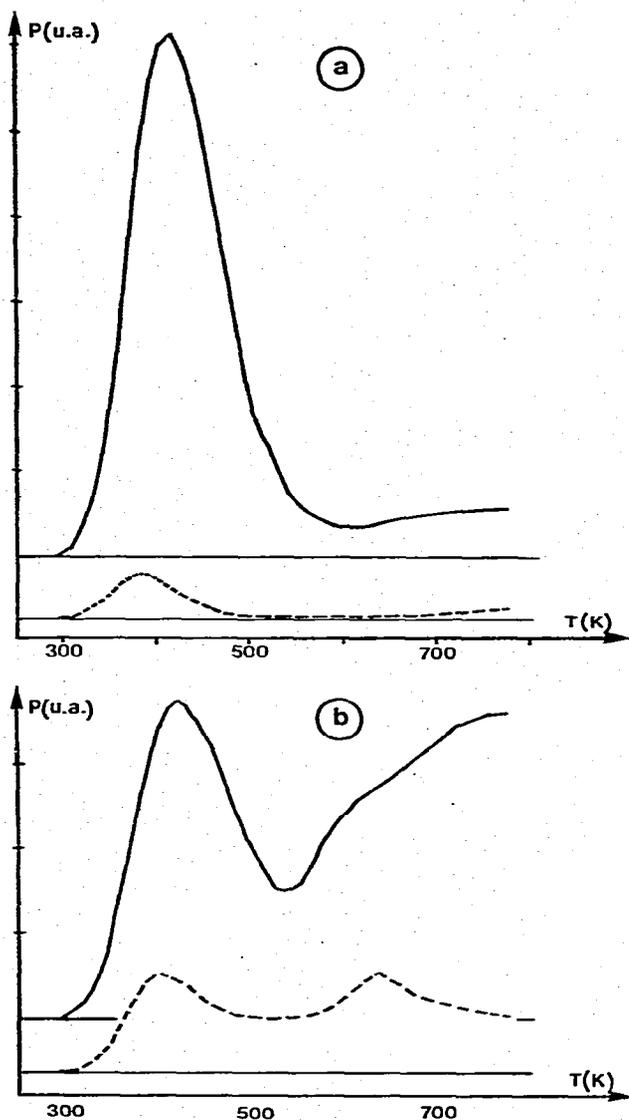


Fig. 6. Catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃ (courbes en trait plein) et support correspondant (courbes en pointillés). (a) Mise en contact avec H₂ à \sim 300 K. (b) Mise en contact avec H₂ à \sim 770 K.

quantité d'hydrogène thermodésorbée du support (courbe I), de la quantité d'hydrogène thermodésorbée de Pt à basse température (pic 385 K) (courbe II) et à haute température (pic 735 K) (courbe III). Ces deux dernières quantités ont été appréciées en retranchant au spectre fourni par le catalyseur le spectre donné par le support, pour chaque valeur de T_C . Du point de vue expérimental, précisons que les valeurs de $V(H_2)$ incluent l'hydrogène thermodésorbé en palier de température, à la température maximale atteinte en fin de DTP. On constate que: (1) la quantité d'hydrogène thermodésorbant du support augmente beaucoup quand T_C passe de l'ambiante à \sim 400 K puis assez lentement ensuite, (2) la quantité totale d'hydrogène thermodésorbant du platine ne dépend pas beaucoup de T_C et est seulement un peu plus grande (de l'ordre de 10%) quand T_C est de 770 K au lieu de 300 K, (3) l'hydrogène désorbe

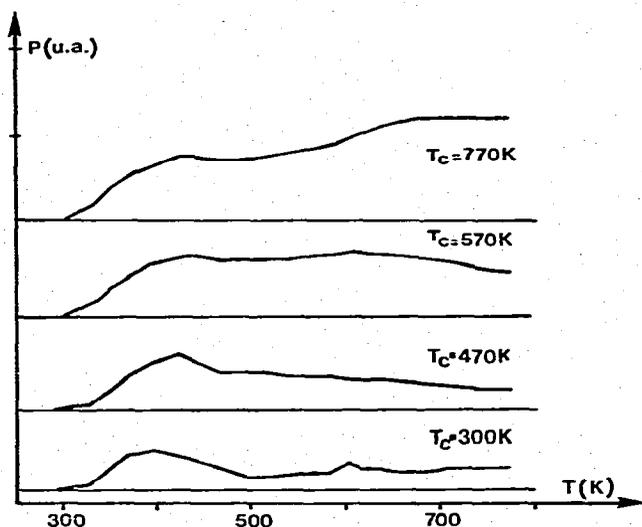


Fig. 7. Catalyseur 2% Pt/ α -Al₂O₃. Influence de la température de mise en contact avec H₂.

de Pt essentiellement à basse température (pic à 385 K) pour T_C compris entre 300 et 570 K. La proportion de H₂ désorbant à haute température (pic à 735 K) augmente ensuite progressivement avec T_C .

Catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃. Le catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃ et le support correspondant ont conduit aux courbes de la Fig. 6. Après adsorption de H₂ à l'ambiante, on a des allures de spectre tout à fait comparables à celles trouvées pour le catalyseur 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ (Fig. 3a). Après refroidissement sous H₂, la partie basse température du spectre (pic à \sim 420 K) donné par le catalyseur est (1) nettement plus faible qu'après adsorption à \sim 300 K, (2) mais nettement plus grande que la partie correspondante du spectre donné par le support seul refroidi sous H₂, ce qui n'était pas le cas pour le solide 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃. Après refroidissement dans H₂ de 770 à 300 K, l'hydrogène fixé sur le platine du catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃ thermodésorbe donc en partie à basse température (pic à \sim 420 K) et en partie à température plus élevée.

Par ailleurs, le tracé des spectres DTP pour des valeurs de T_C intermédiaires entre 300 et 770 K a conduit à des observations comparable à celles faites pour le catalyseur 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ et le support correspondant, à savoir que: la quantité de H₂ thermodésorbant de l'alumine seule croît de manière importante dès que T_C passe de 300 à 470 K, alors que les modifications de spectre les plus importantes subies par le catalyseur se manifestent pour $T_C > 470$ K.

Les spectres de thermodésorption d'un mélange mécanique (50%-50%) de catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃ et de l'alumine correspondante ont aussi été tracés; ils sont d'allure comparable à ceux décrits Fig. 6. D'après l'aire des pics DTP observés pour $T_C \sim 300$ K, le % dispersion de Pt du mélange est $\sim 1,3$ fois le %D(Pt) du catalyseur. D'après les spectres obtenus pour différentes valeurs de T_C , la quantité de H₂ thermodésorbant du support est la même par g de mélange que par g de catalyseur seul, quel que soit T_C .

TABLEAU 2

CHIMISORPTION DE H₂ PAR LE CATALYSEUR 2% Pt/ α -Al₂O₃ (Volumes en cm³ NTP/g catalyseur)

Température de mise en contact avec H ₂ (T _C , K)	V(H ₂) consommé à T _C p _{H₂} = 100 Torr t = 1 h	V(H ₂) consommé pendant le refroidissement sous H ₂ de T _C à 300 K	Σ V(H ₂) consommés	V(H ₂) désorbé à 300 K t = 1 h	V(H ₂) désorbé au-dessus de 300 K	Σ V(H ₂) désorbés
300	0,167		0,167	0,095	0,072	0,167
470	0,065	0,124	0,189	0,108	0,079	0,188
570	0,072	0,120	0,192	0,108	0,084	0,192
770	0,072	0,126	0,198	0,101	0,095	0,196

Catalyseur 2% Pt/ α -Al₂O₃. Le catalyseur 2% Pt/ α -Al₂O₃ (%D(Pt) ~ 4) a conduit aux spectres reproduits Fig. 7, pour les températures de mise en contact avec H₂ de 300, 470, 570 et 770 K. La partie basse température des spectres ne varie pas de manière importante avec T_C, mais l'augmentation de T_C se traduit par un étalement des spectres vers les hautes températures. Le support correspondant a donné lieu à des spectres très plats, présentant un maximum à peine perceptible à 450 K (T_C ~ 300 K) et en outre une traînée vers les hautes températures (T_C = 770 K).

Une autre préparation du catalyseur 2% Pt/ α -Al₂O₃ (%D(Pt) ~ 10) a fait l'objet de mesures de volumétrie pour déterminer les proportions d'hydrogène se fixant sur le catalyseur à la température T_C et durant le refroidissement de T_C à l'ambiante (Tableau 2). A noter qu'une monocouche d'hydrogène chimisorbé sur le platine, calculée pour 1 atome H par atome de Pt superficiel, équivaut à ~ 0,11 cm³ H₂/g de catalyseur. On remarque que,

(1) de l'hydrogène est consommé en quantité appréciable à toutes les températures, et également pendant le refroidissement;

(2) le volume d'hydrogène désorbé du catalyseur à l'ambiante ne dépend pas beaucoup de T_C, et correspond à une valeur assez proche de la monocouche. Il s'agit manifestement de l'hydrogène donnant lieu aux bandes infrarouge à 2120 et 2060 cm⁻¹, attribuées à des espèces PtH terminales¹¹;

(3) le volume de H₂ recueilli pendant la thermodésorption augmente avec la température de mise en contact préalable du catalyseur avec H₂, tout en restant inférieur à l'équivalent d'une monocouche.

Catalyseur 2% Pt/S- γ -Al₂O₃. Le catalyseur 2% Pt/S- γ -Al₂O₃ a été étudié parce que le soufre est un des poisons les plus courants des catalyseurs métalliques. Trois températures de réduction ont été considérées: 570 (Fig. 8a), 670 (Fig. 8b) et 770 K (Fig. 8c), auxquelles il devrait correspondre une proportion croissante d'ions SO₄²⁻ réduits en S°. Les spectres DTP(H₂) ont été tracés pour T_C ~ 300 K (traits pleins) et ~ 470 K (courbes en pointillés).

On a constaté que:

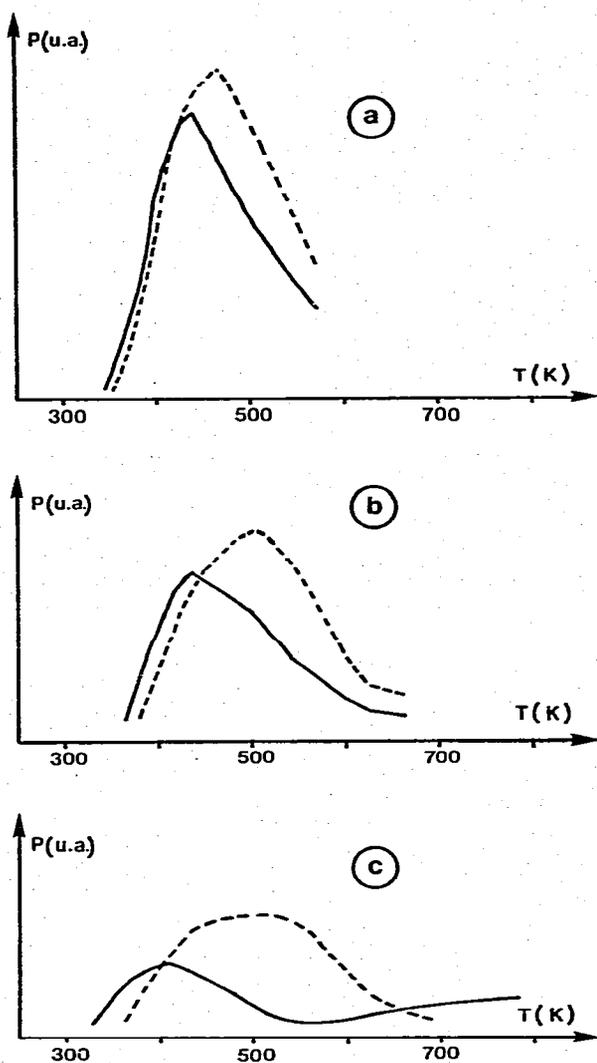


Fig. 8. Catalyseur 2% Pt/S- γ -Al₂O₃. Mise en contact avec H₂ à \sim 300 K (courbe en trait plein) ou \sim 470 K (courbe en pointillé) après réduction-désorption préalable à (a) 570 K, (b) 670 K, (c) 770 K.

(1) la hauteur du pic observé pour $T_C \sim 300$ K diminue beaucoup quand la température de réduction augmente de 570 à 770 K;

(2) le décalage du spectre vers les hautes températures, quand la température de mise en contact avec H₂ passe de 300 à 470 K est assez faible pour $T_R = 570$ K (et comparable au décalage que nous avons observé pour le catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃). Mais cette différence des spectres obtenus pour $T_C \sim 300$ K et $T_C \sim 470$ K, est nettement plus marquée quand la température de réduction passe à 670 K, et elle est très importante pour $T_R = 770$ K.

Catalyseur 1, 5% Pt/SiO₂. Ce catalyseur a conduit aux spectres de la Fig. 9, pour différentes valeurs de T_C . Notons que:

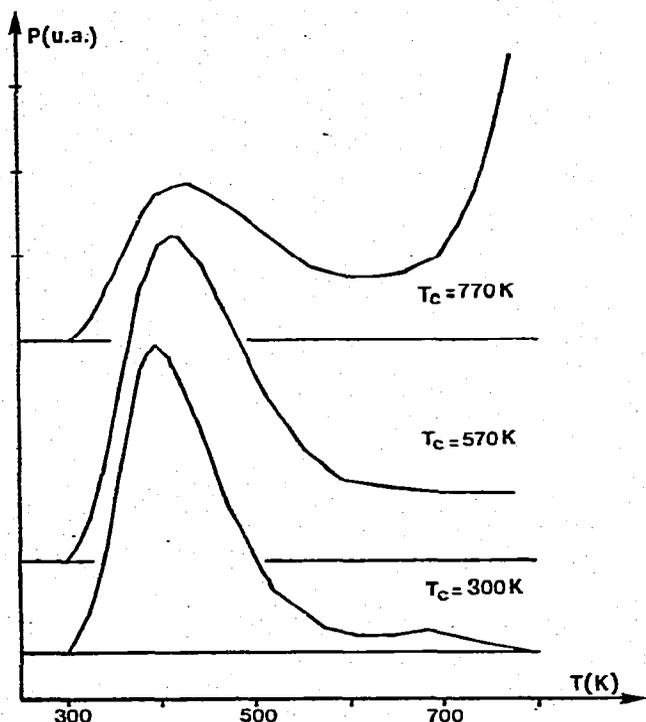


Fig. 9. Catalyseur 1,5% Pt/SiO₂. Influence de la température de mise en contact avec H₂.

(1) Pour ce catalyseur, les spectres correspondant à $T_C \sim 300$ K et 470 K sont pratiquement superposables.

(2) La diminution du pic basse température qui résulte de l'augmentation de T_C de ~ 300 à 770 K est compensée par la désorption de H₂ à haute température. Pour $T_C \sim 770$ K, la désorption se poursuit en effet au palier à 780 K à vitesse décroissante pendant 1 à 2 h. Si la pression de H₂ lors du traitement à ~ 770 K est de 10 Torr au lieu de 100 Torr (valeur standard), le temps de contact étant inchangé, la fraction d'hydrogène désorbant à basse température est de 8% environ plus grande.

(3) Le support de silice conduit à des spectres totalement plats, quelle que soit T_C de ~ 300 à 900 K. La silice est plus inerte que les alumines vis-à-vis de l'hydrogène, d'où la séparation plus nette des formes "basse" et "haute" température de l'hydrogène désorbant de Pt.

L'analyseur quadripolaire a permis de vérifier que dans les conditions de la Fig. 9, l'hydrogène est bien le constituant principal du gaz thermodésorbé. La proportion de CO dans H₂ n'est vraiment importante ($\sim 20\%$) que lors de la traînée observée aux hautes températures sur le spectre ($T_C \sim 300$ K). Cette traînée est d'ailleurs éliminée si l'on fait subir à l'échantillon un "nettoyage" par O₂ à ~ 570 K ($p \sim 50$ Torr), avant de le re-traiter sous H₂ et sous vide à ~ 770 K et de procéder à l'expérience de DTP. Il est donc clairement établi que les variations des spectres DTP observées ne peuvent pas être attribuées pour l'essentiel à une codésorption de l'hydrogène avec le CO ou une autre impureté.

L'effet de titrations O_2-H_2 à ~ 300 K sur les spectres de thermodésorption de H_2 du catalyseur 1,5% Pt/SiO₂ a été étudié:

(1) pour $T_C \sim 300$ K. Un cycle O_2 ($p = 60$ Torr, $t = 30$ min)– H_2 ($p = 100$ Torr, $t = 1$ h) conduit à un seul pic situé à basse température, comme Fig. 9 (courbe $T_C \sim 300$ K);

(2) pour $T_C \sim 770$ K. Un cycle O_2 ($p = 60$ Torr, $t = 20$ min)– H_2 ($p = 100$ Torr, $t = 1$ h) conduit par rapport au spectre ($T_C \sim 770$ K) de la Fig. 9, aux variantes suivantes: la partie basse température du spectre est nettement exaltée, la partie haute température varie en sens contraire sans toutefois être éliminée. Ceci indique qu'à ~ 300 K, la titration par O_2 de l'hydrogène thermodésorbant de Pt à haute température est relativement lente. En outre, par volumétrie, il a été trouvé que si le catalyseur 1,5% Pt/SiO₂ ayant chimisorbé H_2 à ~ 300 K ($p_{H_2} \sim 100$ Torr) est porté sous hydrogène 1 h à ~ 770 K puis ramené à température ambiante, le volume de H_2 consommé à la suite du chauffage à 770 K est de l'ordre de 5% seulement du volume d'hydrogène chimisorbé initialement à la température ambiante. Ce résultat corrobore fortement l'hypothèse d'une conversion, lors du traitement thermique sous H_2 , d'une fraction de l'hydrogène désorbant de Pt à basse température en hydrogène désorbant de Pt à haute température, sans qu'il y ait augmentation importante de la quantité totale de H_2 chimisorbée.

Catalyseurs 10% Pt/MgO et 5% Pt/C. Le même type d'expérience (chauffage sous H_2 , après adsorption de H_2 à l'ambiante, dans l'appareil de volumétrie) effectué sur les deux derniers catalyseurs du Tableau I (10% Pt/MgO et 5% Pt/C) a conduit à des résultats différents en ce sens qu'on a observé une consommation importante de H_2 , à la suite du chauffage. Le volume d'hydrogène consommé était pour le catalyseur 10% Pt/MgO, de l'ordre de $5,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ soit ~ 5 fois le volume d'hydrogène chimisorbé à l'ambiante, et pour le catalyseur 5% Pt/C de l'ordre de $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ soit 13 fois le volume d'hydrogène chimisorbé à l'ambiante.

Durant les expériences de DTP(H_2) sur 10% Pt/MgO, nous avons effectivement observé la désorption d'un volume de H_2 plus grand pour $T_C \sim 770$ K que pour $T_C \sim 300$ K, en accord avec les mesures de Candy et al.¹¹. Pour ce catalyseur, nous n'avons pas observé de séparation des spectres DTP en pics très distincts, le refroidissement sous H_2 entraînant essentiellement une traînée beaucoup plus importante du spectre aux hautes températures.

Au contraire, pour le catalyseur 5% Pt/C, si $T_C \sim 770$ K, les parties haute et basse température du spectre sont nettement séparées. Comme la partie basse température correspond approximativement au spectre enregistré pour $T_C \sim 300$ K, nous pensons que pour ce catalyseur le mode de mise en contact avec H_2 affecte peu la liaison platine–hydrogène. L'hydrogène thermodésorbant à haute température, quand $T_C \sim 770$ K, provient essentiellement du support.

DISCUSSION

Nous considérerons successivement: la possibilité de mesurer le % de dispersion

de Pt d'après l'aire des pics DTP tracés après chimisorption de H_2 à 300 K; le calcul de l'énergie d'activation de désorption de H_2 de Pt, toujours après adsorption de H_2 à l'ambiante; l'effet du soufre sur l'allure des courbes de thermodésorption, et principalement leur évolution quand la température de mise en contact avec H_2 passe de 300 à 470 K; la contribution éventuelle du fer, impureté métallique la plus courante des catalyseurs métal sur support, aux spectres DTP des alumines et des catalyseurs Pt/ Al_2O_3 ; le rôle d'impuretés diverses (ions chlorure, dépôts carbonés); la nature des formes basse et haute température de l'hydrogène thermodésorbant de Pt, et enfin les possibilités de corrélations entre les résultats de DTP et les propriétés des catalyseurs Pt/support.

Mesure de %D(Pt) d'après l'aire des spectres DTP

En considérant l'aire des spectres obtenus pour $T_C \sim 300$ K, corrigée de l'effet de support, nous avons effectivement observé une proportionnalité acceptable entre la valeur de cette aire et la valeur de %D(Pt) évaluée par des titrations H_2-O_2 effectuées en thermobalance comme indiqué en réf. 8b. Une comparaison plus précise a été faite pour les catalyseurs 0,35% Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ et 0,6% Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ en prenant en compte: l'étalonnage de l'aire des pics par introduction dans l'appareil de volumes connus de H_2 ; la tendance des échantillons à subir un certain frittage du Pt au cours des opérations successives de DTP. La valeur de %D(Pt) calculée d'après l'aire des spectres DTP est de 15% inférieure à la valeur déduite des titrations H_2-O_2 en thermobalance à 300 K, pour les deux catalyseurs. Nous attribuons cet écart par défaut, au moins en partie à un début de désorption de l'hydrogène correspondant à la stoechiométrie Pt-H lors du pompage de 1 h sous vide à l'ambiante précédant la thermodésorption. Cette hypothèse est étayée par les faits suivants: (1) lors du tracé des spectres DTP, la vitesse de désorption croît dès le début du chauffage; elle n'est donc pas absolument négligeable à ~ 300 K; (2) lorsqu'un filament polycristallin de Pt est mis en présence de H_2 ($p \sim 100$ Torr) à ~ 300 K et l'hydrogène évacué quelques minutes à l'ambiante dans un appareil à ultravide, le taux de recouvrement de Pt par H_2 n'est plus que $\sim 0,2^{12}$; il y a désorption assez rapide de l'hydrogène chimisorbé par Pt, dans ces conditions. La mesure précise du %D(Pt) de catalyseurs Pt/support à partir des spectres de DTP (H_2) tracés pour $T_C \sim 300$ K est donc possible, mais il convient de procéder de préférence: (1) à un "nettoyage" in situ de l'échantillon par O_2 vers 570 K. Le spectre ne présente plus alors qu'une trainée négligeable, aux hautes températures, et son intégration est de ce fait plus précise; (2) à un pompage d'assez faible durée ($\sim 1/4$ h) de H_2 à la température ambiante, pour réduire à une valeur très faible la proportion d'hydrogène correspondant à la stoechiométrie Pt_5H , qui désorbe avant la mise en chauffe de l'échantillon. Une façon d'opérer équivalente consisterait à abaisser la température minimale lors des expériences de DTP de ~ 300 à 195 K par exemple.

Energie d'activation de désorption de l'hydrogène désorbant de Pt à basse température

L'intérêt principal d'une mesure du % de dispersion de Pt, par thermodésorp-

tion programmée de H_2 , serait d'obtenir simultanément des informations sur l'énergie de liaison Pt-H et sa variation éventuelle en fonction de la taille de particules et (ou) de la nature du support. Dans nos expériences, l'écart entre les valeurs extrêmes de T_M (température du maximum du pic observé pour $T_C \sim 300$ K) n'excède pas 40 K (poudre de Pt: 425 K; 0,6% Pt/ γ - Al_2O_3 : 385 K; 2% Pt/ γ - Al_2O_3 : 415 K; 2% Pt/ γ - Al_2O_3 : 395 K; 1,5% Pt/ SiO_2 : 395 K; ces solides ayant été étudiés dans des conditions rigoureusement identiques). Vu les incertitudes diverses et les limitations diffusionnelles, variables d'un solide à l'autre, il n'est pas possible d'attribuer une signification physique particulière à ces variations relativement faibles de T_M . La température moyenne (~ 410 K) est très proche de celle trouvée pour le pic de désorption éclair du filament de Pt ayant chimisorbé H_2 dans les mêmes conditions¹². Ceci tend à indiquer que l'hydrogène irréversiblement adsorbé à l'ambiante, est lié à Pt avec une énergie comparable quel que soit le solide. A l'appui de ceci, notons que la chaleur de chimisorption de H_2 sur Pt à l'ambiante, à $\theta \sim 0,5$, est voisine de 17–18 kcal mole⁻¹ tant pour des catalyseurs Pt/ SiO_2 de dispersions très différentes^{13, 14} que pour Pt/ γ - Al_2O_3 ¹⁵ ou encore un film de Pt¹⁶. Par ailleurs l'analyse mathématique du spectre de thermodésorption de H_2 du catalyseur 0,6% Pt/ γ - Al_2O_3 (Fig. 3a) a été faite au moyen de calculs sur ordinateur, en écrivant l'équation de désorption

$$-\frac{dn}{dt} = A n^\alpha \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1)$$

avec pour transformée linéaire

$$\log\left(-\frac{dn}{dt}\right) - \alpha \log n = \log A - \frac{E_d}{2,3 RT}$$

α est l'ordre, A le facteur préexponentiel. E_d , l'énergie d'activation de désorption, peut être une fonction du taux de recouvrement θ du platine par l'hydrogène, de la forme

$$E_d = (E_d)_0 - k \theta$$

ou

$$E_d = (E_d)_1 - f \log \theta$$

La meilleure transformée linéaire du spectre a été obtenue pour $\alpha = 2$ $E_d = 19 - 4 \log \theta$. A l'appui d'une signification physique de cette analyse, notons que: la valeur de $\alpha = 2$ est normale compte tenu de ce que l'hydrogène est adsorbé sur Pt sous forme dissociée; la valeur de E_d pour $\theta = 0,5$ ($\sim 21,5$ kcal mole⁻¹) est compatible avec les valeurs des chaleurs d'adsorption de H_2 sur Pt indiquées ci-dessus. Par contre, le terme $4 \log \theta$ surévalue certainement la variation de l'énergie d'activation de désorption avec le taux de recouvrement, ce qui peut s'interpréter de la manière suivante. La traînée du spectre vers les hautes températures (faibles valeurs de θ) est associée (a) à une codésorption de H_2 avec des impuretés principalement CO, (b) au fait qu'une partie de H_2 désorbant de Pt à basse température, se réadsorbe sous des formes plus fortement liées. A cet égard, on peut par exemple noter que les spectres très larges

obtenus par Aben et al.⁴ sur catalyseurs Pt/Al₂O₃ ne reflètent pas l'hétérogénéité de la surface du platine vis-à-vis de l'adsorbat hydrogéné, mais plutôt les processus de désorption-réadsorption mettant en jeu le support. Un moyen simple pour s'assurer, dans le cas du platine, de l'absence d'apparition de nouveaux états d'adsorption au cours même de l'expérience de DTP, consiste à comparer les spectres obtenus sur catalyseurs Pt/support et sur Pt polycristallin dans l'ultravide, pour $T_C \sim 300$ K. Comme dans l'ultravide les effets de réadsorption sont fortement diminués et que d'autre part il n'y a pas d'indications que les particules de Pt des catalyseurs Pt/support diffèrent fondamentalement du Pt massif pour ce qui est de l'interaction avec H₂, on doit normalement observer le même nombre d'états de désorption dans les deux types d'expérience, ce qui est effectivement le cas.

Rôle du soufre sur l'évolution des spectres DTP

Pour deux solides, la poudre de Pt et le catalyseur 2% Pt/S- γ -Al₂O₃ réduit à ~ 770 K, une partie importante de la surface des particules de Pt est recouverte de soufre élémentaire. Ces deux solides ont précisément en commun (Figs. 2 et 8c) de conduire à un étalement considérable du spectre DTP vers les hautes températures, quand la température de mise en contact avec H₂ passe de ~ 300 à ~ 570 K (dans le cas du solide 2% Pt/S- γ -Al₂O₃ réduit à ~ 770 K, le décalage de la température du maximum du pic est ~ 100 K, et son aire est multipliée par un facteur ~ 3). Il est probable que la partie de la surface de Pt, déposé ou non sur support, qui est recouverte de soufre, ne chimisorbe pas irréversiblement H₂ à la température ambiante. Le fait de porter le solide à 470 K dans H₂ permet à l'hydrogène de pénétrer dans la couche superficielle de soufre et de se chimisorber sur Pt, d'où augmentation de la quantité de H₂ adsorbée puis thermodésorbée. Le retard à la désorption thermique de H₂ en présence de soufre sur le platine peut avoir deux causes: (1) un effet de diffusion, l'hydrogène ayant à migrer à travers la couche superficielle de soufre pour atteindre la phase gazeuse; (2) la formation de complexes superficiels hydrogène-soufre-métal, du type du complexe (H₂S, Ni) proposé par Ng et Martin¹⁷ pour l'adsorption de H₂S sur Ni. La thermodésorption ne permet pas de trancher entre des limitations diffusives et la formation de complexes superficiels. Notons aussi: (1) que des observations semblables aux nôtres ont été faites par Pannel et al.¹⁸ pour l'empoisonnement partiel d'une poudre de Ni par H₂S. Ces auteurs ont montré que cet empoisonnement provoque une diminution de la quantité de H₂ adsorbé, plus faible à 470 K qu'à 300 K; (2) Szymerska et Lipski¹⁹ considèrent la possibilité de formation de liaisons S-H, à la surface de Pd massif soumis à l'action de H₂ (ce qui entraîne une migration du soufre de la masse vers la surface). Ces auteurs indiquent que la liaison S-H serait beaucoup plus forte que la liaison Pd₃H (et à fortiori Pt₃H), et donc difficile à décomposer thermiquement. En fait tous nos catalyseurs Pt/Al₂O₃ donnent, mais en beaucoup moins prononcé que la poudre de Pt et le catalyseur 2% Pt/S- γ -Al₂O₃ réduit à ~ 770 K, l'effet d'augmentation de l'aire du pic DTP et de déplacement de la température de son maximum vers les hautes températures, quand T_C passe de ~ 300 à ~ 470 K. Pour le catalyseur 2% Pt/S- γ -Al₂O₃ réduit à 670 K, la présence de S à la

surface de Pt contribue certainement à rendre compte de cet effet¹⁹. Mais il n'en serait plus de même pour ce catalyseur, après réduction à 570 K, car le soufre élémentaire commence à apparaître à plus haute température. La présence de soufre à la surface de Pt du catalyseur 2% Pt/ α -Al₂O₃ est également improbable, car les 110 p.p.m. de soufre à l'état de SO₄²⁻ ne conduiraient pas au dépôt de soufre élémentaire sur le platine dans ce cas⁹. Quant au catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃ il contient vraisemblablement très peu de soufre. Pour ces derniers solides, ainsi que pour les catalyseurs 0,35% Pt/ γ -Al₂O₃ et 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ il faut plutôt considérer que l'augmentation de T_C de ~ 300 à ~ 470 K se traduit par une augmentation importante de la contribution du support au spectre DTP, en particulier dans le domaine de température 400–500 K. A l'appui de cette analyse, notons que le catalyseur 1,5% Pt/SiO₂, dont le support seul donne des spectres plats quelle que soit T_C , ne conduit pas à l'effet considéré.

Influence éventuelle des impuretés métalliques des alumines sur les spectres DTP

Ceci concerne essentiellement les supports alumine et les catalyseurs correspondants, car la silice utilisée ne contient pratiquement pas de fer et ses spectres DTP sont plats. Les oxydes de fer sont des impuretés courantes des alumines, et le rôle des traces de fer sur la chimisorption de H₂ par l'alumine n'a pas encore été élucidé totalement. Ainsi Arbuzova et al.²⁰ notent que la chimisorption de H₂ par Al₂O₃ à ~ 300 K est d'autant plus grande que la teneur en Fe est plus élevée. Ces auteurs trouvent aussi une augmentation de la quantité de H₂ adsorbé quand la température de traitement préalable sous vide passe de ~ 770 K à ~ 1070 K et 1170 K. Ils pensent que cet effet pourrait être dû à la décomposition thermique des oxydes de fer en fer métallique lors du chauffage de l'alumine sous vide. On doit aussi relever l'analogie des spectres de thermodésorption de H₂ de l'alumine d'une part, de catalyseurs au fer d'autre part. Pour de l'alumine γ ex-isopropylate d'Al, Amenomiya²¹ trouve au-dessus de la température ambiante un pic ($T_M \sim 370$ K) si $T_C \sim 300$ K, deux pics ($T_M \sim 370$ K et 470 K) si $T_C \sim 420$ K, deux pics ($T_M \sim 370$ et 590 K) si $T_C \sim 540$ K ou 720 K. Ces différentes formes d'hydrogène ont été confirmées par Moger et Kovacs²², qui ont précisé les conditions d'adsorption permettant d'isoler certaines d'entre elles. Pour un

TABLEAU 3

Solide	Température des maximums des pics TPD observés pour T_C (K)	
	330	770
γ -Al ₂ O ₃ (support de 0,6% Pt/ γ -Al ₂ O ₃)	370	400, 535
γ -Al ₂ O ₃ (support de 2% Pt/ γ -Al ₂ O ₃)	380	400, 635
10% Fe/ γ -Al ₂ O ₃	340	340, 470, 660

catalyseur au fer, Amenomiya et Pleizier²³ trouvent au-dessus de la température ambiante, un spectre traduisant une diminution progressive de la vitesse de désorption si $T_C \sim 300$ K, un spectre à deux maximum ($T_M \sim 390$ K et 470 K) si $T_C \sim 770$ K. D'après nos travaux, nous avons également relevé une analogie marquée entre les spectres DTP de nos alumines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (supports des catalyseurs 0,6% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et 2% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivement) et ceux d'un catalyseur 10% Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ étudié par ailleurs²⁴. Le support de ce catalyseur au fer est l'alumine γ Degussa utilisée ici. L'aire métallique du fer est suffisante pour que la contribution de l'alumine aux spectres DTP puisse être négligée. Le Tableau 3 donne les températures des maximum des pics DTP observés pour les alumines d'une part, le catalyseur 10% Fe/ Al_2O_3 d'autre part. En raison de sa conception l'appareil utilisé pour étudier le catalyseur Fe/ Al_2O_3 ²⁴ conduit pour une forme donnée de l'hydrogène adsorbé sur un même catalyseur, à une valeur de T_M un peu inférieure à celle trouvée avec l'appareil décrit Fig. 1. Compte tenu de ceci, il est net que pour $T_C \sim 300$ K, l'alumine d'une part, le fer d'autre part conduisent à un spectre présentant un seul pic sensiblement à la même température. L'analogie des spectres du fer et des alumines est certes moins bonne quand T_C est ~ 770 K, mais elle demeure très nette. La mise en contact des deux types de solide avec H_2 à température élevée entraîne une augmentation importante de la quantité totale de H_2 thermodésorbée. Le pic basse température est conservé et exalté et il apparaît des formes d'hydrogène désorbant à température plus élevée. Le fait que les températures des maximum des pics observés pour $T_C \sim 770$ K pour le fer et les alumines diffèrent dans une certaine mesure (Tableau 3) peut provenir, en particulier, d'un taux de réduction différent du fer à l'état métallique. La spectroscopie Mössbauer a montré que le catalyseur 10% Fe/ Al_2O_3 contient des ions Fe^{2+} en plus du Fe^0 ²⁴. D'après les travaux de Vannice et Garten²⁵ par la même technique, sur les catalyseurs Fe/ Al_2O_3 et Fe-Pt/ Al_2O_3 , les impuretés au fer des alumines ne sont certainement pas non plus réduites quantitativement à l'état métallique à 770 K. La contribution éventuelle des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+}) aux spectres DTP (H_2) de catalyseurs au fer métallique est pour le moment inconnue. D'après ce qui précède, le rôle du fer (probablement à l'état métallique) serait essentiel pour la chimisorption de H_2 par l'alumine. Cette hypothèse est encore corroborée par le fait qu'étudiant une alumine d'aire spécifique élevée ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mais de teneur en fer très faible ($< 0,01\%$ de (Fe plus Na)), nous avons trouvé des spectres DTP très plats, quelle que soit la température de mise en contact avec H_2 ²⁶. Mais d'un autre côté Amenomiya²¹ utilisait une alumine dont la teneur en fer était beaucoup trop faible pour rendre compte de la totalité de l'hydrogène adsorbé. Weller et Montagna²⁷ ont également étudié l'interaction de H_2 avec l'alumine, et trouvé des quantités de H_2 adsorbées vers 500 K beaucoup plus élevées que la quantité évaluée en supposant que chaque atome d'impureté métallique (Fe, Ni, Cr, Mn, Cu) chimisorbe l'hydrogène. Les auteurs de réfs. 21 et 27 attribuent donc la chimisorption de H_2 par Al_2O_3 à des défauts superficiels de l'alumine.

Les deux interprétations (chimisorption de H_2 par les impuretés constituées de métaux de transition, en premier lieu Fe, et chimisorption sur les défauts superficiels

de Al_2O_3) cessent d'être contradictoires si l'on considère que les défauts de l'alumine responsables de la chimisorption de H_2 se forment préférentiellement au voisinage immédiat des agrégats d'impuretés métalliques. Ceci s'applique tout particulièrement aux traitements thermiques préalables effectués dans l'hydrogène car (1) il est bien connu que les métaux dissociant l'hydrogène favorisent la réduction d'oxydes en contact avec eux (pour des revues sur ce sujet, voir réfs. 28 à 30); (2) les réductions d'oxyde (conduisant dans le cas particulier de l'alumine à une structure lacunaire en surface) sont le plus souvent des processus topochimiques, qui se produisent préférentiellement sur une très faible fraction de la surface accessible au gaz réducteur. Il n'est pas non plus surprenant que l'hydrogène désorbe des défauts de l'alumine à des températures assez voisines de celles observées pour l'hydrogène désorbant des impuretés métalliques. En effet si les défauts de l'alumine responsables de la chimisorption de H_2 sont localisés préférentiellement au voisinage des particules de fer par exemple, la désorption de H_2 de Fe va créer un gradient de concentration en hydrogène dans la zone interfaciale, d'où passage d'hydrogène de l'alumine au fer d'abord, puis à la phase gazeuse.

Un autre point important est de savoir si les propriétés de l'alumine des catalyseurs $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ diffèrent de celles de l'alumine seule, traitée dans les mêmes conditions. Les Figs. 3 et 4 suggèrent fortement qu'il thermodésorbe à peu près la même quantité de H_2 des alumines des catalyseurs 0,35% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et 0,6% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que des deux alumines support étudiées séparément. Ceci s'applique aussi au catalyseur 2% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ car pour $T_C \sim 770$ K, le volume de H_2 thermodésorbé corrigé de l'effet de support (étudié séparément) est seulement un peu plus grand que le volume de H_2 thermodésorbant de Pt quand $T_C \sim 300$ K.

Ces résultats tendent à indiquer que le platine affecte peu les propriétés superficielles de l'alumine et sont dans une certaine mesure corroborés par les résultats des mesures magnétiques. Rappelons en effet que l'écart des susceptibilités paramagnétiques du catalyseur 2% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et du support correspondant prétraité par H_2 à ~ 770 K est faible, et dû au moins pour une part à la contribution du platine. Mais on doit par ailleurs considérer que les spectres DTP (H_2) ne reflètent pas forcément une éventuelle réduction superficielle de l'alumine catalysée par le platine. L'existence de ce dernier processus est assez bien prouvée notamment par les travaux de Weller et Montagna^{27, 31} et ceux de Teichner et al.³² relatifs à l'activation de l'alumine en contact avec un catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lors d'un chauffage dans l'hydrogène. Plusieurs hypothèses sont envisageables: (1) le nombre de défauts superficiels créés à la surface de l'alumine sous l'effet du platine est faible et la contribution de l'hydrogène chimisorbé sur ces défauts aux spectres DTP difficilement détectable. Il peut très bien être envisagé que seule une faible fraction de la surface de l'alumine est activable par H_2 , même en présence de Pt. Si les impuretés métalliques sont en quantité suffisante dans le support pour permettre l'activation de ces zones, l'addition de platine ne peut dès lors avoir qu'un effet secondaire; (2) la présence de Pt à la surface de l'alumine conduit, lors du traitement thermique sous H_2 , à l'apparition d'un nombre élevé de défauts superficiels, mais ces défauts peuvent (a) ne pas chimisorber H_2 ; (b) le chimi-

sorber faiblement (il y aura désorption lors du pompage sous vide à ~ 300 K, précédant la DTP) ou très fortement (hydrogène désorbant au-dessus de 770 K, température palier dans nos expériences). S'il est difficile de trancher en faveur de telle ou telle hypothèse, il est néanmoins certain que, dans certains cas, un effet coopératif marqué entre métal et support alumine se manifeste sur les spectres DTP (H_2) tracés entre 300 et 800 K, et plus précisément dans la région haute température du spectre. Ceci a été observé pour l'iridium déposé sur alumine³³ et lors de la réduction par l'hydrogène en montée linéaire de température de catalyseurs Re/ Al_2O_3 ³⁴ et Ru/ Al_2O_3 ²⁶. Dans ces deux derniers cas, il a été observé une consommation de H_2 attribuée à la réduction de l'élément actif, puis, à température plus élevée, un dégagement importante de H_2 que Yao et Shelef³⁴ attribuent à de l'hydrogène chimisorbé sur l'alumine. Les facteurs responsables de la thermodésorption de l'alumine d'hydrogène, en quantité beaucoup plus importante pour le catalyseur Me/support que pour le support seul ne sont pas encore établis. On conçoit par exemple que pour une valeur comparable du % de dispersion de Me, les particules métalliques puissent être réparties statistiquement sur la surface du support ou bien rassemblées sur une zone de faible étendue; un effet coopératif entre métal et support sera détecté bien plus facilement dans le premier cas que dans le second. Nous avons par ailleurs déjà mentionné que seule une fraction de la surface de l'alumine pouvait être réductible par H_2 même en présence de métal; si les particules métalliques se situent préférentiellement à une distance moyenne élevée des zones superficielles activables de l'alumine, il n'y aura pas d'effet coopératif important entre support et métal déposé. L'analogie des propriétés superficielles de l'alumine des catalyseurs Pt/ Al_2O_3 et des aluminés seules tend aussi à indiquer que les traces de fer (et d'autres impuretés métalliques contribuant à l'interaction H_2 -alumine) ne forment pas d'alliage avec le platine à la température de réduction de ~ 770 K. Il est vraisemblable

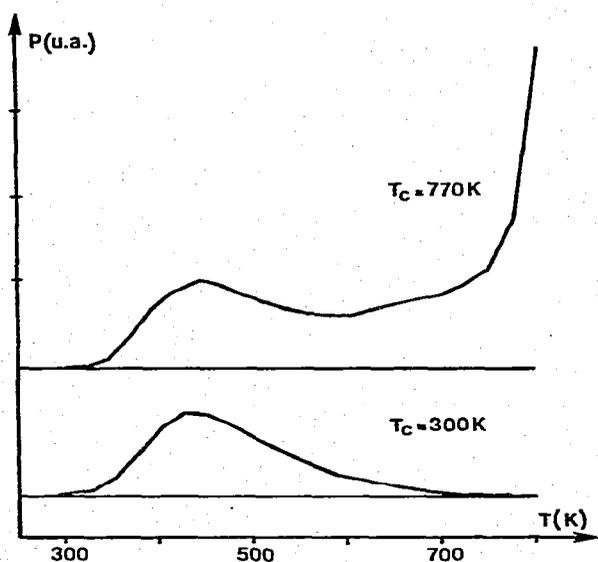


Fig. 10. Catalyseur 5% Pt/C. Influence de la température de mise en contact avec H_2 .

que la distance moyenne entre les particules de Pt et celles des très petites quantités d'impuretés métalliques est trop grande.

Rôle du carbone dans la variation des spectres DTP en fonction de la température T_C de mise en contact avec H_2

Les courbes de la Fig. 10 relatives au catalyseur 5% Pt/C s'interprètent aisément en tenant compte des données bibliographiques. A la température ambiante l'hydrogène se chimisorbe seulement sur Pt, en accord notamment avec les résultats de Burshtein et al.³⁵ et de Boudart et al.³⁶. A plus haute température l'hydrogène se chimisorbe à la fois sur Pt, et sur le support, en quantité telle que tout l'hydrogène adsorbé ne peut pas être sur le métal.

Il ne semble pas que le carbone détecté par spectroscopie Auger à la surface de la poudre de Pt joue un rôle appréciable dans l'évolution des spectres DTP (H_2) en fonction de T_C (Fig. 2); s'il en était ainsi, il y aurait des modifications de spectre quand T_C passe de ~ 470 à ~ 770 K. Sans doute l'aire accessible de ce carbone est-elle trop faible, ou bien n'y a-t-il pas entre particules de Pt et particules de C de ponts hydrocarbonés dont la présence serait nécessaire³⁶ au transfert d'hydrogène du platine au charbon.

L'influence éventuelle de dépôts carbonés sur le comportement en DTP des catalyseurs Pt/support autres que Pt/C est difficile à évaluer mais il est exclu qu'elle puisse rendre compte d'une part importante des effets observés. En effet: (1) nos spectres étaient très reproductibles dans le temps alors que la contamination in situ de l'échantillon est certainement évolutive; (2) le "nettoyage" du catalyseur 1,5% Pt/SiO₂ par O₂ à 570 K n'a pas entraîné de modification vraiment importante de l'allure des spectres.

Rôle éventuel des ions Cl^- sur la forme des spectres DTP

Nous ne pouvons pas nous prononcer formellement à cet égard puisque seuls ont été étudiés des catalyseurs préparés à partir de réactifs au platine contenant du chlore. Néanmoins, il ne semble pas que les ions Cl^- puissent avoir un effet direct important. En effet: Lantz et Gonzalez¹³ mentionnent que la teneur en Cl^- de catalyseurs Pt/SiO₂ n'affecte pas la courbe de variation en fonction de θ , de la chaleur d'adsorption de H_2 sur Pt; Weller et Montagna²⁷ indiquent que la quantité de H_2 consommée par l'alumine, lors de traitements thermiques n'est pas reliée à la présence d'ions chlorure; Mutin et al.³⁷ trouvent la même activité catalytique intrinsèque (activité par atome de Pt accessible) dans l'hydrogénation de C_6H_6 , que Pt déposé sur $\gamma-Al_2O_3$ soit issu du dinitrodiamminoplatine ou de l'acide chloroplatinique; dans ce dernier cas seulement, les catalyseurs Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ contiennent des ions Cl^- en quantité appréciable.

Les formes de l'hydrogène désorbant de Pt à basse et à haute température

Nos observations essentielles sont que:

Si l'adsorption de H_2 a lieu à la température ambiante, l'hydrogène retenu

TABLEAU 4

PROPORTION D'HYDROGÈNE DÉSORBANT DE Pt À BASSE TEMPÉRATURE, APRÈS REFROIDISSEMENT DES SOLIDES SOUS H₂

Solide	Filament de Pt d'après ref. 12	Poudre de Pt	0,35% Pt/ γ - Al ₂ O ₃	0,6% Pt/ γ - Al ₂ O ₃	2% Pt/ γ - Al ₂ O ₃	2% Pt/ α - Al ₂ O ₃ % D (Pt) \approx 4	1,5% Pt/SiO ₂	5% Pt/C
H 410, T _C = 770	1	1	0	0	0,5	1	0,5	1
H 410, T _C = 300 (ordre de grandeur)								

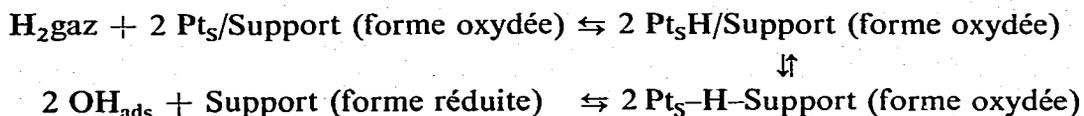
irréversiblement à cette température thermodésorbe en donnant un seul pic ($T_M \sim 410$ K), de position tout à fait comparable à celui obtenu sur platine polycristallin dans l'ultravide.

Si les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/SiO₂ sont chauffés sous hydrogène à une température $\geq \sim 470$ K puis refroidis dans H₂: la quantité totale de H₂ thermodésorbant de Pt varie peu, mais une proportion moindre de H₂ thermodésorbe de Pt à basse température ($T_M \sim 410$ K) et une certaine fraction de H₂ thermodésorbe de Pt à haute température (T_M de l'ordre de 750 K).

Cet effet n'a pas été observé sur filament polycristallin de Pt dans l'ultravide^{1,2} et il ne semble pas non plus se manifester sur support de carbone (cf. Fig. 10).

Le rapport des quantités de H₂ désorbant de Pt à ~ 410 K, respectivement pour $T_C \sim 770$ K et $T_C \sim 300$ K peut être apprécié d'après les hauteurs des pics DTP à ~ 410 K, corrigées de l'effet du support seul. Quelques valeurs sont rapportées dans le Tableau 4. Sont exclus de ce tableau les catalyseurs 2% Pt/S- γ -Al₂O₃ (aux températures de réduction de 570 et 670 K il ne pouvait pas être tracé de spectre correspondant à $T_C = 770$ K) et 10% Pt/MgO (la séparation des parties haute et basse température des spectres est très mauvaise dans ce cas).

Nous attribuons l'écart à l'unité du rapport considéré à une interaction platine-hydrogène-support oxyde présentant les caractéristiques suivantes: (1) cette interaction se manifeste essentiellement à l'interface entre particules de Pt et particules de support (Al₂O₃, SiO₂) et la partie libre de la surface de la phase métallique n'est pas ou est peu affectée. La fraction de la surface métallique en contact direct avec le support serait plus grande pour les catalyseurs 0,35% Pt/ γ -Al₂O₃ et 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ que pour le catalyseur 2% Pt/ γ -Al₂O₃, à cause; (a) des différences des % Pt; (b) du caractère poreux des alumines supports des deux premiers catalyseurs, alors que l'alumine Degussa support du catalyseur à 2% Pt n'est pas poreuse. (2) cette interaction platine-hydrogène-support oxyde est modifiée lors d'un pompage sous vide à ~ 770 K, par suite du déplacement vers la gauche d'une série d'équilibres que l'on peut écrire schématiquement



(la / représente l'interface entre particule de Pt et particule de support). A l'état schématisé "Pt_s/Support (forme oxydée)", formé lors de la désorption à 770 K et maintenu lors d'un refroidissement sous vide du catalyseur, il correspond sans doute une certaine interaction Pt-support, car l'étude par ESCA de catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃ a montré l'existence de transferts de charge de Pt vers l'alumine³⁸. Il est probable que l'espèce d'hydrogène adsorbé représentée (Pt_s-H-Support) est celle qui donne lieu à une bande infrarouge à 950 cm⁻¹¹¹ (uniquement observable dans le cas du support MgO, à cause des domaines de transparence de différents supports au rayonnement IR). Selon Candy et al.¹¹, l'espèce en question serait multipontée, c'est-à-dire liée simultanément à plusieurs atomes de Pt.

Il est également probable que cette forme particulière d'hydrogène constitue un état intermédiaire dans le transfert d'hydrogène de la phase gazeuse aux supports Al₂O₃, SiO₂ via la surface des particules de Pt car (a) il y a indiscutablement une relation entre la température à laquelle la forme (Pt-H) désorbant à ~ 750 K se forme en quantité importante (cf. par exemple Fig. 5) et la température minimale trouvée nécessaire par Teichner et al.³² pour qu'un catalyseur Pt/Al₂O₃ puisse activer de l'alumine δ Degussa en contact avec lui (~ 700 K); (b) Van Meerbeek et al.³⁹ ont montré récemment que le traitement thermique sous H₂ à ~ 1070 K d'une silice contenant des traces de Pt en surface conduit à la formation de groupements SiH par réduction de ponts siloxane; la présence de Pt (ou d'un autre métal) est indispensable, et le phénomène serait localisé au voisinage des particules métalliques.

Corrélations possibles entre les résultats de DTP (H₂) et les propriétés (frittage, activités) des catalyseurs Pt/support

Les données du Tableau 4, montrent que la fraction de la surface du platine susceptible de conduire, à ~ 770 K dans l'hydrogène, à une interaction (Pt-H-support oxydé) est essentiellement variable suivant non seulement la nature du support (SiO₂, Al₂O₃) mais également son aire spécifique, sa porosité etc. (cas des différentes alumines). De ce fait, des tentatives de corrélation entre forme des spectres DTP et activité catalytique ne peuvent être actuellement que très exploratoires. Plusieurs remarques peuvent cependant être formulées:

(1) Le tracé des spectres DTP pour différentes températures de mise en contact avec H₂, peut être pris comme test de contrôle de l'influence des impuretés métalliques d'un support donné sur ses propriétés superficielles. Il est clair qu'un support SiO₂ au Al₂O₃ refroidi sous H₂, conduit à un spectre d'autant plus plat qu'il contient moins d'impuretés métalliques en surface et que la surface exposée au gaz de ces impuretés est plus faible.

(2) La comparaison des spectres DTP (H_2) d'un catalyseur Pt/support, tracés pour $T_C \sim 300$ K et ~ 500 K respectivement, peut donner des indications sur l'empoisonnement éventuel d'une partie de la surface métallique par un composé soufré (soufre élémentaire en particulier).

(3) L'hypothèse d'une présence de dépôts carbonés participant à la chimisorption de H_2 sur la surface métallique peut également être étayée par les variations des spectres DTP en fonction de T_C . Nous avons montré que l'effet du soufre se manifeste nettement quand T_C passe de ~ 300 à ~ 500 K, alors qu'une température plus élevée paraît nécessaire pour engendrer une contribution importante de carbone présent à la surface du métal.

En se référant plus spécifiquement aux données bibliographiques, nous noterons par ailleurs que:

(1) Fuhrman et Parravano⁴⁰ étudiant l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de frittage de Pt déposé sur support $\gamma-Al_2O_3$, ont montré que ce processus est beaucoup plus rapide en atmosphère d'oxygène que sous azote ou hydrogène. Quelle que soit l'atmosphère, les espèces mobiles seraient les atomes de Pt ou des agrégats de quelques atomes, et non les particules de Pt. Nos expériences n'apportent pas d'information sur les phénomènes se produisant en atmosphère d'oxygène mais l'absence d'effet de H_2 par rapport à N_2 sur la cinétique de frittage est conforme à nos observations. Nous avons trouvé que le traitement thermique sous H_2 des catalyseurs Pt/ Al_2O_3 de la présente étude conduit à des modifications (réduction superficielle) affectant au plus une fraction très faible de l'aire totale de l'alumine. Il est normal, dans ces conditions, que la diffusion des atomes ou agrégats de Pt se produise à une vitesse comparable que la catalyseur soit sous N_2 ou sous H_2 .

(2) Dans un cas au moins, celui du catalyseur Pt/C, il existe une corrélation nette entre spectres DTP et activité catalytique dans la déshydrogénation des paraffines). Fujimoto et al.⁴¹, et Asaoka et al.⁴² citent en effet le spillover inverse de l'hydrogène comme un processus clé de la déshydrogénation de l'isopentane sur catalyseurs Co, Ni, Fe, Cu/C, à 670–870 K. Dans ce domaine de température, le charbon est très efficace pour extraire l'hydrogène de la paraffine, mais l'hydrogène désorbe difficilement du C, support, d'où la vitesse de réaction est faible. Le rôle de petites quantités de métal (dont la nature importe peu pourvu qu'il puisse adsorber H_2) est d'augmenter considérablement la vitesse de désorption de H_2 et par suite la vitesse de réaction. Le domaine de température 670–870 K pour la mise en contact avec H_2 du catalyseur 5% Pt/C est précisément celui pour lequel, nous avons trouvé une variation très importante des spectres DTP (H_2) (cf. Fig. 10).

(3) Pour mettre en évidence le rôle éventuel de la forme hydrogène-platine désorbant de Pt à haute température dans l'hydrogénation de C_6H_6 au voisinage de 320 K, nous avons comparé l'activité d'un même catalyseur après refroidissement de ~ 700 K à ~ 320 K d'une part sous courant d'hydrogène, d'autre part sous courant d'argon. Dans ce dernier cas, le courant d'Ar était remplacé par un courant de H_2 , à ~ 300 K, avant injection du benzène. Les catalyseurs étudiés ont été 2% Pt/ $\alpha-Al_2O_3$ et 2% Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ très pure (Al_2O_3 GFS 400 mentionnée ci-dessus). Le refroidissement

sous H_2 conduit à un certain % de forme (H-Pt) désorbant à ~ 750 K, le refroidissement sous Ar uniquement à la forme (H-Pt) désorbant à ~ 410 K. Pour les 2 catalyseurs il a été observé que après refroidissement sous H_2 : (a) l'activité initiale est plus grande (b) l'activité diminue davantage au cours du temps. Les activités mesurées après plusieurs heures tendent à se rejoindre, dans les deux modes de refroidissement. Il se pourrait que la liaison (H-Pt Support oxydé) formée à haute température soit progressivement "titrée" par le benzène au cours de la réaction, d'où son effet serait de durée assez faible.

En conclusion, la thermodésorption de H_2 de catalyseurs Pt/support permet d'obtenir des informations sur l'état de dispersion de Pt; l'influence des impuretés métalliques (Fe en particulier) sur les propriétés superficielles; la présence de soufre à la surface du métal; la présence de dépôts carbonés participant à la chimisorption de H_2 ; l'existence de plusieurs états d'adsorption de H_2 sur Pt (en proportion variable suivant le support, la température de mise en contact du solide avec H_2 , et vraisemblablement le % dispersion de Pt, ce dernier facteur n'ayant pratiquement pas été étudié ici). Les corrélations entre, d'une part les spectres DTP et d'autre part la cinétique de frittage du Pt déposé sur Al_2O_3 , ou l'activité catalytique du Pt déposé sur C en déshydrogénation des paraffines, sont nettes. La situation est plus complexe pour ce qui concerne l'activité catalytique des catalyseurs Pt déposés sur Al_2O_3 ou SiO_2 . Il paraît certain qu'en fonction de facteurs encore très mal connus (homogénéité de distribution des particules métalliques sur toute la surface du support, degré d'hétérogénéité de la surface du support, présence ou non de cocatalyseurs: groupes OH superficiels, résidus hydrocarbonés, adsorbats divers^{28, 29}) l'alumine d'un catalyseur Pt/ Al_2O_3 fixe ou non, lors d'un chauffage sous H_2 , de l'hydrogène en quantité supplémentaire importante par rapport à celle consommée par le support seul. Il semble qu'un moyen efficace d'étudier l'effet de cet hydrogène sur les propriétés des catalyseurs Pt/ Al_2O_3 (frittage, activités et sélectivités catalytiques) puisse consister en un couplage thermodésorption-mesure de dispersions-tests catalytiques sur un seul et même appareil. Des progrès sont en cours dans cette voie²⁶. Il est par ailleurs évident que la nature exacte des différentes formes d'hydrogène adsorbé mises en évidence par DTP ne peut être élucidée qu'au moyen de techniques physiques comme celles utilisées ou citées en réf. 11 ou encore la résonance magnétique nucléaire^{4,3}.

REMERCIEMENTS

Nous remercions MM. J. C. Bertolini et J. Billy pour l'analyse par spectroscopie Auger de la poudre de Pt, et nos collègues de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et de Poitiers pour d'intéressantes discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Komers, Y. Amenomiya et R. J. Cvetanovic, *J. Catal.*, 15 (1969) 293.
- 2 S. Tsuchiya, Y. Amenomiya et R. J. Cvetanovic, *J. Catal.*, 19 (1970) 245.

- 3 N. M. Popova, D. V. Sokol'Skii et G. A. Savelyeva, *Izv. Akad. Nauk Kaz. S.S.R., Ser. Khim.*, 21 (1971) 19.
- 4 P. C. Aben, H. Van der Eijk et J. M. Oelderick, *Actes du V Congrès Intern. sur la Catalyse*, Amsterdam, 1972, Publication 49.
- 5 H. Charcosset, R. Frety, G. Leclercq, B. Neff et B. Tardy, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 283 (1976) 331.
- 6 R. Kramer, *Naturwissenschaften*, 64 (1977) 269.
- 7 J. C. Rasser, *Platinum-iridium reforming catalysts*, Thèse, Delft, University Press, 1977.
- 8 (a) C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclercq et R. Maurel, *J. Catal.*, 39 (1975) 249; voir aussi (b) *J. Catal.*, 45 (1976) 163 et (c) *J. Catal.*, 45 (1976) 179.
- 9 R. Maurel, G. Leclercq et J. Barbier, *J. Catal.*, 37 (1975) 324.
- 10 G. Leclercq, J. Barbier, C. Betizeau, R. Maurel, H. Charcosset, R. Frety et L. Tournayan, *J. Catal.*, 47 (1977) 389.
- 11 J. P. Candy, P. Fouilloux et M. Primet, *Surf. Sci.*, 72 (1978) 167.
- 12 B. Tardy, H. Charcosset, M. Abon et G. Bergeret, *Thermochim. Acta*, 28 (1979) 71.
- 13 J. B. Lantz et R. D. Gonzalez, *J. Catal.*, 41 (1976) 293.
- 14 V. S. Boronin, V. S. Nikoulina et O. M. Poltorak, *Vestn. Mosk. Univ., Khim.*, 13 (1972) 270.
- 15 J. M. Basset, A. Théolier, M. Primet et M. Prettre, *Actes du 5ème Congrès Int. de Catalyse*, Amsterdam, 1972, Publication 65.
- 16 S. Cverny, M. Smutek et F. Buzek, *J. Catal.*, 38 (1975) 245.
- 17 C. F. Ng et G. A. Martin, *J. Catal.*, soumis à publication.
- 18 R. B. Pannell, Kyung Sup Chung et C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 46 (1977) 340.
- 19 I. Szymerska et M. Lipski, *J. Catal.*, 41 (1976) 197.
- 20 L. A. Arbuzova, K. J. Slovetzkaya, A. M. Rubinstein, L. L. Kounine et V. A. Danilkine, *Izv. Akad. Nauk S.S.R., Ser. Khim.*, 1 (1971) 169.
- 21 Y. Amenomiya, *J. Catal.*, 22 (1971) 109.
- 22 D. Moger et G. Kovacs, *Magy. Kem. Foly.*, 81 (1975) 123.
- 23 Y. Amenomiya et G. Pleizier, *J. Catal.*, 28 (1973) 442.
- 24 V. Perrichon, P. Bussière, N. Nahon et P. Turlier, à paraître.
- 25 M. A. Vannice et R. L. Garten, *J. Mol. Catal.*, 1 (1975/76) 201.
- 26 G. Blanchard et H. Charcosset, étude en cours.
- 27 S. W. Weller et A. A. Montagna, *J. Catal.*, 21 (1971) 303.
- 28 N. I. Il'chenko, *Usp. Khim.*, 41 (1972) 84.
- 29 P. A. Sermon et G. C. Bond, *Catal. Rev.*, 8 (1973) 211.
- 30 H. Charcosset et B. Delmon, *Ind. Chim. Belge*, 38 (1973) 481.
- 31 S. W. Weller et A. A. Montagna, *J. Catal.*, 20 (1971) 394.
- 32 S. J. Teichner, A. R. Mazabrard, G. Pajonk, G. E. E. Gardes et C. Van Hoang, *J. Colloid Interface Sci.*, 58 (1977) 88.
- 33 R. Frety, H. Charcosset, G. Leclercq et L. Tournayan, *VI Colloque Franco-Polonais Catalyse*, Compiègne, Septembre 1977.
- 34 H. C. Yao et M. Shelef, *J. Catal.*, 44 (1976) 392.
- 35 R. Burshtein, P. Levin et S. Petrov, *Phys. Z. Sowjetunion*, 4 (1933) 197.
- 36 M. Boudart, A. W. Aldag et M. A. Vannice, *J. Catal.*, 18 (1970) 46.
- 37 R. Mutin, J. M. Basset et M. Prettre, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 273 (1971) 1704.
- 38 R. Bouwman et P. Biloen, *J. Catal.*, 48 (1977) 209.
- 39 A. Van Meerbeek, A. Jelli et J. J. Fripiat, *J. Catal.*, 46 (1977) 320.
- 40 Z. A. Furchman et G. Parravano, *6ème Symposium International sur la Catalyse*, Londres, 1976, Public. B.8.
- 41 K. Fujimoto, S. Asaoka et T. Kunugi, *V Symposium Ibero American Catalyse*, Lisbonne, 1976.
- 42 S. Asaoka, K. Masamizu, K. Fujimoto et T. Kunugi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 388 (1976) 388.
- 43 J. L. Bonardet, J. P. Fraissard et L. C. De Menorval, *6ème Congrès International de Catalyse*, Londres, 1976, Public. B.6.