

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

U. E. R. DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Lucien LECLERCQ

(Licencié es Sciences)

**Hydrogénolyse des hydrocarbures saturés
aliphatiques sur platine-alumine**

Soutenu le 22 Octobre 1976 devant la Commission d'Examen

MM. R. MAUREL *Président*

J.R. BERNARD

M. BLANCHARD

A. COINTOT

A. FRENNET

R. MONTARNAL

} examinateurs

PATTE
DE LARAMBERGUE

Professeur de Paléontologie
Professeur de Zoologie

DIRECTEURS DES UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

MM. C. MATHURIN	Faculté des Sciences Exactes et Naturelles
J. FORT	Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées.
J.M. BLANCHARD	Institut des Sciences et Techniques
MM. CHARTIER Charles	Professeur de Physique
GAVAUDAN Pierre	Professeur de Botanique
TABOURY Félix	Professeur de Chimie
LEGRAND Jean-Jacques	Professeur de Biologie Animale
MATHIEU Gilbert	Professeur de Géologie et Minéralogie
GRAY Elie	Professeur de Physique
RIVault René	Professeur de Physique
ROSENBERG Albert	Professeur de Chimie Biologique
LAURENT Paul	Professeur de Mécanique
MANSON Numa	Professeur de Physique
VAUTHIER René	Professeur de Physique
GARGOUIL Yves-Michel	Professeur de Physiologie-Animale
CORDIER Henri	Professeur de Mécanique
MATHURIN Claude	Professeur de Mécanique
EZRA Jacques	Professeur de Mathématiques
DASTE Philippe	Professeur de Microbiologie
GUTH Christian	Professeur de Paléontologie
BOSCHER Jean	Professeur de Mécanique
GOETHALS Raymond	Professeur de Mécanique
MAUREL Raymond	Professeur de Chimie
LAGARDE Alexis	Professeur de Mécanique
BERNARD Michel	Professeur de Chimie
DE FOUQUET Jacques	Professeur de Physique - ENSMA
BATAILLER Gilles	Professeur de Physique-I.U.T.
BLANCHARD Jean-Michel	Professeur de Chimie - I.U.T.
FORT Jacques	Professeur de Mathématiques
CAISSO Jules	Professeur de Physique
BOUROT Joseph	Professeur de Mécanique

	DUPUIS Jacques	Professeur de Pédologie
	PEUBE Jean-Laurent	Professeur de Mécanique
	JACQUESSON Jean	Professeur de Physique
	SCHREVEL Joseph	Professeur de Zoologie
	RENAULT Guy	Professeur de Mathématiques
	DELEZE Jean-Bertrand	Professeur Associé de Physiologie Animale
	RACHMAN	Professeur Associé de Physique
	PICOT Jules	Professeur Associé - ENSMA
	THEOCARIS Périclès	Professeur Associé - Mécanique
Mle.	POUSSEL Hélène	Professeur Sans Chaire - Physiologie Animale .
	PIMIENTA Jean	Professeur de Sédimentologie
Mme	DOLBEAULT Simone	Professeur Sans Chaire - Mathématiques
	BERNAT Pierre	Professeur Sans Chaire - Mathématiques
	HARDY Antoine	Professeur Sans Chaire - Chimie
Mme	MIGINIAC Léone	Professeur Sans Chaire - Chimie
	PAYEN DE LA GARANDERIE H.	Professeur Sans Chaire - Physique
	GALAND Gérard	Professeur Sans Chaire - Neuro-Physiologie et Psychophysiologie
	GRILHE Jean	Professeur Sans Chaire - Physique
	GOMEL Maurice	Professeur Sans Chaire - Chimie
	CAUBET Jean-Pierre	Professeur Sans Chaire - Mathématiques
Mle.	CORCUFF Yvonne	Professeur Sans Chaire - Physique
	JACQUESY Jean-Claude	Professeur Sans Chaire - Chimie
	MARTINET Jean	Professeur Sans Chaire - Mécanique
	MIGINIAC Philippe	Professeur Sans Chaire - Chimie
	GASC Claude	Professeur Sans Chaire - Mécanique - I.U.T.
	MOINE Pierre	Professeur Sans Chaire - Physique
	LUBOCHINSKY Bernard	Maître de Conférences - Chimie - Biologie
	COINTOT André	Maître de Conférences - Chimie
	LE ROY Alain	Maître de Conférences - Physique
	SOUCHET René	Maître de Conférences - Mathématiques - ENSMA
	ALZIARY DE ROQUEFORT T.	Maître de Conférences - Mécanique
	COUTANCEAU Jean	Maître de Conférences - Génie Thermique II
	SERGERAERT Francis	Maître de Conférences - Mathématiques
	LAZARD Daniel	Maître de Conférences - Mathématiques
Mme	PAGE Annie	Maître de Conférences - Mathématiques
	LEYER Jean-Claude	Maître de Conférences - Thermodynamique
	BORZEIX Jacques	Maître de Conférences - Electrotechnique - Electricité - I.U.T.

	COLLIN Jean-Pierre	Maître de Conférences - Biologie Cellulaire et Génétique
Mme.	LEGRAND-HAMELIN E.	Maître de Conférences - Zoologie et Biologie Animale.
	DUMARGUE Paul	Maître de Conférences - Mécanique - I.U.T. Angoulême.
	RAIS Mustapha	Maître de Conférences - Mathématiques
	SOLOMON Liviu	Maître de Conférences - Mécanique - I.U.T.
	HENRI René	Maître de Conférences - Thermodynamique et Mécanique des Fluides - I.U.T.
	BERNARD Claude	Maître de Conférences - Physiologie Animale
	GABILLY Jean	Maître de Conférences - Sciences Nat.
	FROEHLI Claude	Maître de Conférences - Mécanique Appliquée et Metallurgie - I.U.T. - Angoulême
	GUISNET Michel	Maître de Conférences - Génie Chimique
	PELECCUDI Christian	Maître de Conférences Associé - Mécanique

MAITRES-ASSISTANTS DOCTEURS -

Mme	ARNAUDON Michèle	Botanique
MM	AUZANEAU Max	Chimie
	BARON Yves	Botanique
	BESSON Jacques	Botanique
	BRASSY Claude	Chimie
	BREGEON Bernard	Chimie
	BRISSON Paul	Zoologie
	BUGNET Pierre	Physique
Mme	COUTANCEAU Madeleine	Mécanique
	COUVERTIER Pierre	Mécanique
Mme	DAUNAY Jacqueline	Physique
Mme	DOFFIN Monique	Botanique
	DELAFOND Jacques	Physique
	DESOYER Jean-Claude	Physique
	DORE Marcel	Chimie
	DUPUY Pierre	Botanique
Mme	GUILLAUME Irène	Chimie
Mle.	GRIMAUDEAU Jane	Chimie
Mme	GUILLOT Jane	Physique
	GUILLOT Jean-Paul	Physique

Mme	LECLERCQ Ginette	Chimie
	LENFANT Jacques	Sciences Naturelles
	LEOTY Claude	Physiologie Animale
	MANGIN Claude	Physique
Mme	MATHE Eve-Line	Physique
	MAUZE Bernard	Chimie
Mlle	MARCHAND Claudette	Physiologie Cellulaire
	MELLIER André	Physique
	MOCQUARD Jean-Pierre	Biologie Animale
	POLY Jean-Baptiste	Mathématiques
	SOUIL François	Chimie
	TROTET Gérard	Biologie Végétale.

A Murielle et à Sandrine,

A mes parents,

en témoignage d'affection.

En Hommage

à

Monsieur R. MAUREL

Professeur à la Faculté des Sciences de POITIERS,

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

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Catalyse Organique de la Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées de l'Université de POITIERS.

Je tiens à remercier :

Monsieur A. FRENNET (Maître de Recherche, F.N.R.S. à l'Ecole Royale Militaire de BRUXELLES) pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et pour l'aide qu'il a pu me fournir par la communication personnelle de son dernier projet de publication.

Monsieur R. MONTARNAL (Maître de Recherche à l'Institut Français du Pétrole) pour les intéressants échanges de vues que nous avons eus à plusieurs reprises.

Je les remercie vivement d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce mémoire.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Professeurs M. BLANCHARD et A. COINTOT, et à Monsieur J.R. BERNARD (Ingénieur au Centre de Recherches Elf Aquitaine de SOLAIZE) d'avoir accepté de siéger à ce jury de Thèse.

J'y ajoute de chaleureux remerciements à ma femme G. LECLERCQ qui a su guider ce travail et m'a apporté une aide constante et déterminante.

Enfin, qu'il me soit donné ici l'occasion d'exprimer ma reconnaissance pour l'amicale collaboration de tous mes camarades de travail.

INTRODUCTION

En catalyse hétérogène, les réactions des paraffines-isomérisation, hydrogénolyse, cracking, cyclisation - interviennent, à des degrés divers dans de nombreux procédés industriels, notamment de l'industrie pétrolière, tels que le reforming catalytique, l'hydroisomérisation, l'hydrodésalkylation etc...

Parmi ces réactions, nous avons choisi d'étudier en détails l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés qui est la réaction de rupture des liaisons C-C provoquée par l'hydrogène au contact des catalyseurs métalliques. Mais elle se trouve souvent mêlée aux autres réactions comme l'isomérisation, ou la déhydrocyclisation. Ceci est une première difficulté qui explique que relativement peu de travaux se rapportent à l'hydrogénolyse seule mais se limitent surtout à des études comparatives de ces diverses réactions. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à rechercher les conditions expérimentales et le catalyseur permettant une étude systématique de l'hydrogénolyse en minimisant voire en supprimant les autres réactions.

Le mécanisme de l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés est très mal connu. Néanmoins, BOUDART (1,2) a montré que l'hydrogénolyse du néopentane est une réaction "sensible à la structure du catalyseur" : sa vitesse intrinsèque décroît lorsque l'aire du platine diminue. D'autres exemples (3 à 9) confirment que ce fait est général dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés.

La cinétique de l'hydrogénolyse a été étudiée par diverses équipes de chercheurs et plus spécialement par celle de SINFELT (10,11) qui s'est surtout intéressée à l'hydrogénolyse de l'éthane. Une particularité de cette réaction réside dans le rôle de l'hydrogène qui est à la fois agent chimique provoquant la rupture de la liaison C-C tout en se révélant un inhibiteur de réaction dans certaines conditions. L'ordre en

hydrogène est en général négatif (jusqu'à -2,5) sur les métaux du groupe VIII (10, 12, 13, 14, 15) pour l'hydrogénolyse de l'éthane sauf sur le fer et sur le rhénium supporté (16). Par contre, il est positif pour l'hydrogénolyse du butane et de l'isobutane sur film de platine (17). L'ordre par rapport à l'hydrocarbure est généralement positif, égal à 1 ou voisin de 1, pour l'éthane (10, 12, 13, 14), et compris entre 0 et 1 pour les hydrocarbures plus lourds (15, 17, 18). Pour interpréter l'ordre négatif en hydrogène, TAYLOR (19) puis SINFELT (10, 13) et ANDERSON (18) et collaborateurs ont admis que l'hydrocarbure s'adsorbe d'abord réversiblement sous une forme très déshydrogénée et subit ensuite la rupture de la liaison C-C dans une étape cinétiquement limitante. Ces hypothèses conduisent à admettre un important degré de déshydrogénation pour les intermédiaires réactionnels, variable selon les métaux. Ainsi pour ceux du groupe VIII, sauf le fer et le cobalt, l'éthane est totalement déshydrogéné (20).

L'activité et la sélectivité, en hydrogénolyse des homologues de l'éthane, dépendent de nombreux facteurs. Outre la nature du métal (17, 18, 21 à 25, 27), interviennent également la taille des cristallites de platine (18, 29, 30) et la pression partielle de l'hydrogène (31, 32, 33) sur la distribution des produits d'hydrogénolyse.

Une partie importante des travaux sur l'hydrogénolyse porte sur les cyclanes (34 à 40), mais ceux ci posent des problèmes particuliers dus à l'influence de la taille des cycles et des substituants. Aussi les résultats ne sont-ils pas directement transposables aux hydrocarbures aliphatiques auxquels nous avons limité nos recherches.

Les propositions d'intermédiaires de réaction pour l'hydrogénolyse seule sont assez rares et souvent elles sont faites surtout pour rendre compte de l'isomérisation squelettale simultanée. ANDERSON et AVERY (17) expliquent l'importante différence de réactivité entre l'éthane et les autres alcanes sur platine par le fait que l'éthane forme des intermédiaires 1,2 diadsorbés, alors que pour les autres ils seraient de préférence 1,3 adsorbés. Par contre, des chercheurs japonais (29) supposent que sur nickel, les intermédiaires sont des radicaux alkyles primaires, hydrogénolysés sélectivement en α tandis qu'avec le platine, on aurait un mécanisme par ion carbonium. Aussi une étude systématique de l'hydrogénolyse seule nous semble-t-elle nécessaire.

Dans une première partie, nous avons donc recherché les conditions expérimentales minimisant l'isomérisation, en faisant varier la nature des supports des catalyseurs - exclusivement à base de platine - les teneurs en métal et la température de réduction. Dans ce but, l'hydrogénolyse du n butane a été choisie comme réaction test car elle permet l'étude de la sélectivité par rapport à l'isomérisation en isobutane tout en comparant les vitesses de rupture des liaisons internes et terminales.

Après avoir choisi le catalyseur le moins isomérisant, nous avons réalisé, dans une seconde partie, une étude cinétique de l'hydrogénolyse d'hydrocarbures saturés aliphatiques légers (de l'éthane à l'isopentane) pour préciser le mécanisme de cette réaction. L'étude complémentaire de la troisième partie sur les hydrocarbures plus lourds montre l'influence de leur structure, notamment des carbones tertiaires et quaternaires, sur la facilité de rupture des diverses liaisons. Enfin, nous terminerons en discutant des intermédiaires réactionnels aptes à rendre compte des résultats expérimentaux des trois parties précédentes.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - APPAREILLAGE

Les réactions sont conduites dans un réacteur dynamique à flux continu contenant le catalyseur sur une plaque de verre fritté. La température, dans un four tubulaire, est réglée à 1°C près sur une plage isotherme d'au moins 20 cm.

Avant le réacteur, chaque gaz passe dans un circuit de purification, (fig. 1) comportant :

- Pour l'hydrogène, un déoxo, un tube de silicagel et un piège de tamis moléculaires 13X (UNION CARBIDE).

- Pour l'azote, un tube contenant du cuivre en bâtonnets et du cuivre activé sur silice porté à 400°C, suivi d'un tube de silicagel et d'un piège de tamis moléculaire 13X.

- Pour les hydrocarbures gazeux, un piège rempli de tamis moléculaires 4A.

Les débits gazeux sont réglés par des vannes aiguilles de précision (EDWARDS) ou par des régulateurs de débits (BROOKS) et mesurés par des débitmètres à film de savon avant purification.

2 - PRODUITS

L'éthane, le propane, l'isobutane, le n butane, de pureté 99,95 % (qualité N 35) sont fournis par AIR LIQUIDE ; le néopentane, de qualité équivalente , par MATHESON CY ou par PHILIPS PETROLEUM CY.

Tous les hydrocarbures liquides ont été fournis par FLUKA. Ceux de qualité "purissimum", supérieure à 99,5 %, sont percolés sur une colonne de silice pour réduire leur taux d'impuretés tandis que ceux de qualité "purum" sont distillés sur colonne NESTER-FAUST à bande tournante

puis percolés.

Le tétraméthyl-2,2,3,3 butane de pureté 99 % (ALDRICH) est un solide à température ambiante, ce qui nécessite un mode d'injection particulier. Il est d'abord purifié par sublimation dans un tube refroidi, inclus ensuite dans le circuit des gaz (fig 1). Après balayage à l'azote et à l'hydrogène, il est isolé durant la réduction du catalyseur, entre deux robinets à trois voies. Au cours de l'expérience, l'hydrocarbure est porté à une température constante de 51°C donnant une tension de vapeur correspondant à une pression partielle d'hydrocarbure de 0,1 atm., dans un flux d'hydrogène à pression constante de 0,9 atm.

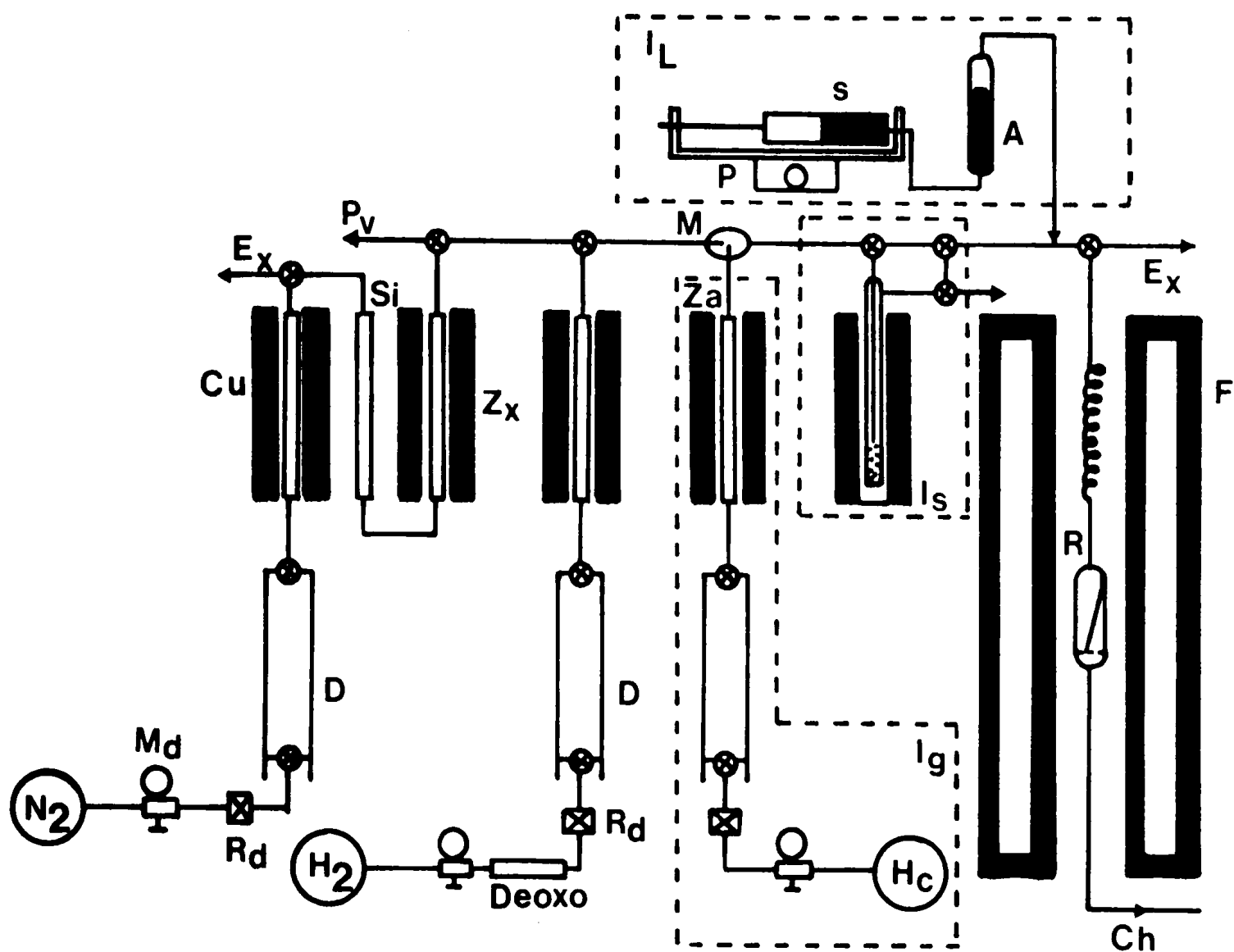
Les hydrocarbures liquides sont injectés un peu avant la spirale de préchauffage par l'intermédiaire d'une seringue remplie de mercure actionnée par un perfuseur BRAUN. Le produit est poussé dans une ampoule verticale munie d'un tuyau de téflon et d'une aiguille débouchant dans le courant d'hydrogène (fig 1).

3 - PREPARATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation de différents supports (dont nous verrons plus loin les caractéristiques) à l'aide d'une solution d'acide chloroplatinique (CAPLAIN ST ANDRE) contenant 42 % en poids de platine. On évapore lentement à sec, sur bain de sable, tout en agitant . Les catalyseurs sont ensuite séchés à l'étuve pendant une nuit à 100°C avant d'être stockés.

Chaque échantillon de catalyseur est réduit "in situ" avant chaque test catalytique, sous hydrogène, à des températures variables, de 300°C à 500°C, selon les objectifs de l'étude envisagée. Le mode de réduction est semblable à celui décrit antérieurement dans (4). Cette façon de faire, reproduite dans les moindres détails, assure une meilleure reproductibilité.

FIGURE 1 : SCHEMA DE L'APPAREILAGE



I_L Dispositif d'injection des hydrocarbures liquides

- avec - P = Perfuseur
- A = Ampoule à mercure
- S = Seringue

I_S Dispositif d'injection des hydrocarbures solides

I_g Dispositif d'injection des hydrocarbures gazeux

- avec - Za = tamis moléculaires 4 A
- Hc = bouteille d'hydrocarbure

Ch vers le chromatographe

Cu four à cuivre

D Débitmètre à film de savon

Ex sortie vers l'extérieur

F Four

M Mélangeur de gaz

Md Manomètre détenteur

Pv vers pompe à vide

R Réacteur

Rd Régulateur de débit

Si Silicagel

Zx Tamis moléculaires 13 X

4 - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES ET ETALONNAGES

4-1 Conditions d'analyses

Les conditions d'analyses sont différentes selon les hydrocarbures étudiés. Plus ceux-ci sont lourds, plus les analyses sont complexes et nécessitent des perfectionnements techniques pour réaliser des analyses quantitatives précises. C'est ainsi que les étalonnages et les conditions d'analyse ont été changés selon le type de chromatographe employé.

4-1-1 Analyses sur chromatographe PERKIN ELMER F 20

A la sortie du réacteur, les produits sont injectés automatiquement toutes les 5 minutes, grâce à une vanne LOENCO, dans le chromatographe équipé d'une colonne capillaire (IG₂, squalane, longueur 50 mètres, diamètre intérieur 0,25 mm) et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les conditions d'analyses chromatographiques sont les suivantes : débit d'azote de 1 cm³/min., rapport de by-pass de 1/360, température de la colonne : 0°C dans la glace fondante, température de l'injecteur et du détecteur : 30°C. Dans ces conditions, les hydrocarbures étudiés vont de l'éthane au néopentane.

4-1-2 Analyses sur chromatographe CARLO ERBA (Fractovap 2200)

Les produits sont analysés sur deux colonnes, remplies de sphérosil XOB 75 (RHÔNE PROGIL), de 2m de longueur, de 1/8 de pouce de diamètre, après injection par vanne rotative CARLO ERBA à six voies. Les produits les plus légers (méthane, éthane, propane) passent sur les deux colonnes en série dont l'une (colonne I) est à 65°C tandis que l'autre (colonne II) est maintenue dans un bain d'eau thermostaté à 35°C. L'isobutane et le n butane sont stockés par commutation de colonnes, par vanne rotative CARLO-ERBA, dans la colonne II, tandis que les autres produits continuent de passer sur la colonne I, vers le détecteur. Après une seconde commutation, l'isobutane et le n butane sont entraînés à leur tour vers le détecteur. L'élimination momentanée de la colonne II est compensée par une perte de charge réglable, créée à l'aide d'un pointeau à aiguille. Les conditions

d'analyses sont les suivantes : débit d'azote de $266 \text{ cm}^3/\text{min}$, température de l'injecteur et du détecteur de 150°C . On a analysé sur cet appareil les produits d'hydrogénolyse de l'isopentane, du diméthyl-2,2 et du diméthyl-2,3 butane.

4-1-3 Analyses sur chromatographe GIRAVIONS DORAND (GIRDEL 3000)

Les produits sont injectés automatiquement, grâce à une vanne d'injection 4 voies (INTERSMAT), dans le chromatographe équipé de deux colonnes rigoureusement identiques, montées en parallèle (de 4m de longueur, 1/8 de pouce de diamètre, remplies de sphérosil XOB 75 imprégné de 10 % en poids de squalane). Les colonnes sont chauffées selon un programme de température cyclique comprenant une température initiale de 60°C sans temporisation, une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, une température finale de 110°C maintenue jusqu'à la fin de l'analyse. Après refroidissement par ouverture automatique du four et injection d'air comprimé, le programme de température est relancé par un signal commandé par l'injection automatique. Ce chromatographe comporte également deux détecteurs à ionisation de flamme reliés à deux électromètres montés en différentiel.

Les surfaces des pics chromatographiques sont calculées par un intégrateur (INFOTRONICS modèle CRS 208) et traitées sur ordinateur HEWLETT-PACKARD 9810 A. Les conditions d'analyses chromatographiques sont les suivantes : débits d'azote de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, rapport de by-pass de 1/12, température du détecteur et de l'injecteur de 110°C .

Tous les produits d'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés plus lourds que les diméthylbutanes ont été analysés sur ce chromatographe et ils sont détectés dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition (Tableau I).

TABLEAU I : temps de rétention et températures d'ébullition des hydrocarbures saturés analysés

hydrocarbures	températures d'ébullition (°C)	temps de rétention (secondes)
méthane	- 161°5	50
éthane	- 88°3	66
propane	- 42°17	99
isobutane	- 10°2	148
n butane	- 0°5	179
néopentane	5°	196
isopentane	28 °	264
n pentane	36°2	299
cyclopentane	49°26	355
diméthyl-2,2 butane	49°7	366
diméthyl-2,3 butane	58°1	410
méthyl-2 pentane	60°	428
méthyl-3 pentane	64°	455
n hexane	69°	481
méthylcyclopentane	72°	557
diméthyl-2,2 pentane	79°2	568
diméthyl-2,4 pentane	80°5	582
triméthyl-2,2,3 butane	80°88	612
cyclohexane	81°4	630
diméthyl-3,3 pentane	86°06	682
diméthyl-2,3 pentane	89°78	701
méthyl-2 hexane	90°	715
méthyl-3 hexane	91°85	768
n heptane	98°43	802
triméthyl- 2,2,4 pentane	99°3	850
méthylcyclohexane	100°3	914
tétraméthyl-2,2,3,3 butane	106°8	994
diméthyl-2,2 hexane	107°	1014
triméthyl-2,3,4 pentane	113°5	1288
triméthyl-2,3,3 pentane	114°8	1366

4-2 Étalonnages

Les étalonnages ont été effectués en injectant les divers constituants en mélange binaire avec le méthane, à débits connus et constants, dans les mêmes conditions expérimentales que pour réaliser les réactions d'hydrogénolyse notamment à même pression partielle, soit à 0,1 atm. en hydrocarbure et 0,9 atm. en hydrogène. Le mélange gazeux passe dans un réacteur vide chauffé aux environs de 300°C avant d'être analysé. On a vérifié que l'injection d'azote (nécessaire ultérieurement pour la détermination des ordres de réaction) ne modifie pas les constantes d'étalonnage, la pression d'hydrocarbure restant à 0,1 atm.

Pour les hydrocarbures plus lourds on a vérifié, en injectant divers constituants, tels que le cyclopentane, le n heptane, les diméthylbutanes, en mélange binaire avec le méthane, que les surfaces des pics obtenus sont proportionnelles au nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

5 - MISE EN OEUVRE D'UNE EXPERIENCE D'HYDROGENOLYSE

Le réacteur est maintenu en fonctionnement à régime constant pendant un temps suffisant, environ une heure trente, pour que l'on puisse tracer avec une précision satisfaisante une droite de variation des taux de transformation en fonction du temps. On modifie alors l'un des paramètres cinétiques (température, pression partielle ou débit total) et on trace un nouveau segment de droite (opérations en "créneaux") (fig 2). Les pentes de ces diverses droites servent à calculer les activités des catalyseurs neufs, à temps de travail nul. On calcule le taux de transformation au temps zéro comme suit :

$$\tau_{0n} = \tau_{0n-1} \times \frac{\tau_{tn}}{\tau_{tn-1}}$$

avec τ_{0n} = taux de transformation, pour le $n^{\text{ième}}$ "créneau" de l'expérience, extrapolé à l'origine

τ_{tn} = taux de transformation, pour le $n^{\text{ième}}$ "créneau", au temps t sur la droite d'encrassement. Le temps t est choisi de telle sorte que le taux réel sur la courbe soit : $\frac{\tau_{tn} + \tau_{tn-1}}{2}$

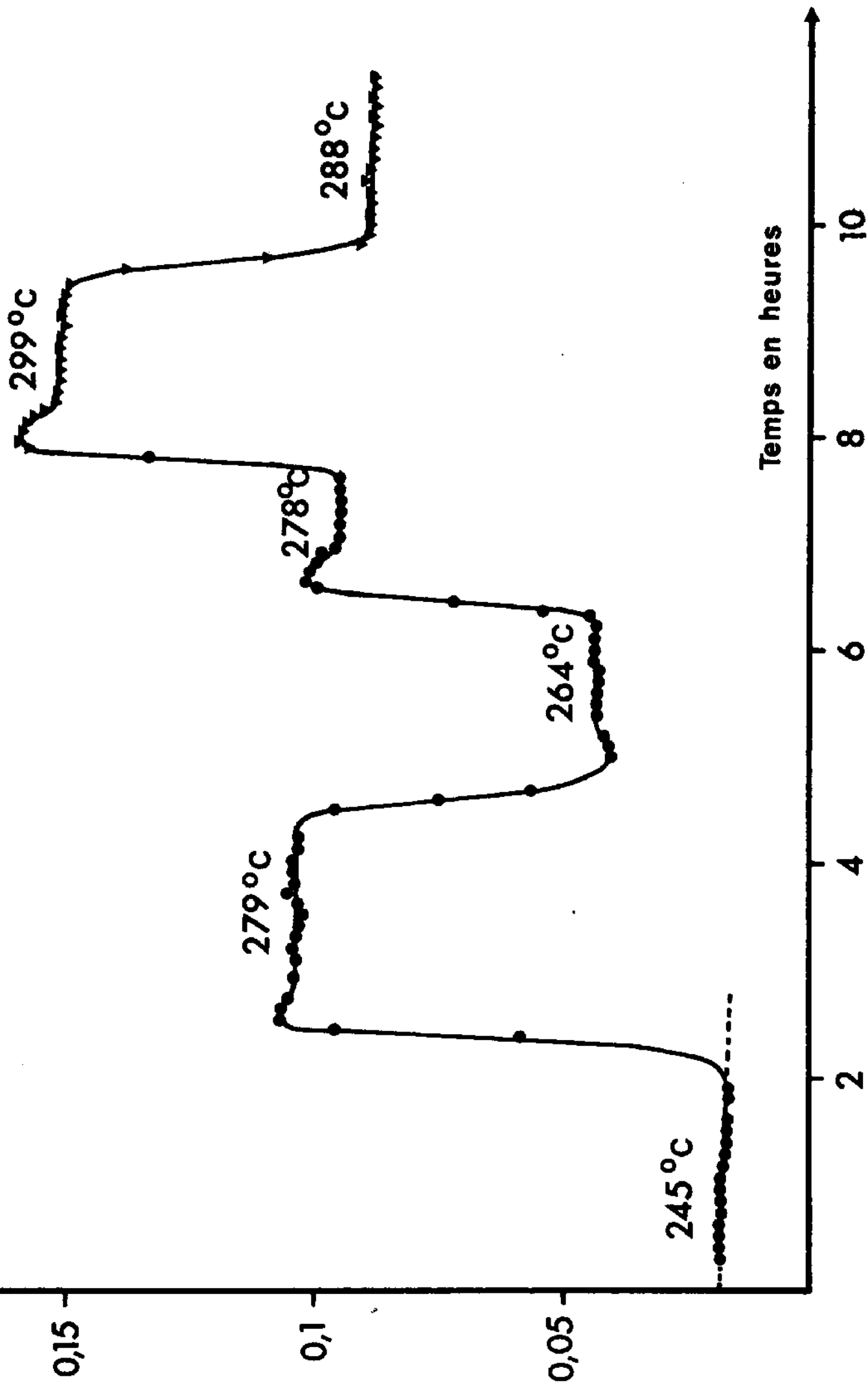


Figure 2 : Hydrogénolyse du n butane - $P_C = 0,1$ atm. $P_{H_2} = 0,9$ atm.

Exemple d'expériences en "créneaux"

● débit de butane : 0,03 mole/h.

▼ débit de butane : 0,05 mole/h.

De cette façon, l'expression de l'activité du catalyseur en hydrogénolyse sera :

$$v_0 = \frac{\tau_0 \times D_c}{m}$$

D_c étant le débit de l'hydrocarbure (en moles. h^{-1}) et m la masse de platine (en grammes) contenu dans l'échantillon de catalyseur testé.

6 - MESURE DES AIRES METALLIQUES DES CATALYSEURS

6-1 Mesures des aires métalliques par titrage gravimétrique

H_2-O_2 selon la méthode de BENSON et BOUDART (41)

6-1-1 Appareillage

On utilise une microbalance SETARAM MTB 10-8 de portée maximum de 10g et de sensibilité de l'ordre du microgramme. On a évité, le plus possible, l'utilisation de graisse, en remplaçant les rodages reliant les tubes laboratoire à la balance par des raccords verre-métal fixés à l'aide de brides de serrage. En outre, afin d'éviter la contamination du catalyseur par des traces de vapeurs d'huile, on a utilisé un système de piège mis au point par CHARCOSSET et Col. (77). Il est constitué par des anneaux en verre superposés, logeant au fond du tube laboratoire et entourant la nacelle contenant le catalyseur. Ce piège est rempli de tamis moléculaires en extrudés sur lesquels a été déposé du platine (1% en poids).

6-1-2 Mode opératoire

Le catalyseur préalablement réduit (comme au paragraphe 3), est porté, après dégazage, à sa température de réduction, sous hydrogène, pendant une heure. Puis il est de nouveau dégazé sous un vide de l'ordre de 10^{-6} torr pendant 10 heures. Il peut alors subir des cycles d'adsorption H_2-O_2 alternés, à température ambiante, sous une pression de 200 torr d'hydrogène et 500 torr d'oxygène (42).

On commence par l'hydrogène, et en conséquence, dans la nomenclature de CHARCOSSET (78), l'aire est mesurée d'après (OT) = prise de poids par titrage à l'oxygène de l'hydrogène chimisorbé. On détermine alors

les aires métalliques selon la relation :

$$S = \frac{\frac{(OT)}{24} \cdot 10^{-6} \times 6,02 \cdot 10^{23}}{m \times 1,12 \cdot 10^{19}} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ de Pt})$$

(OT) est exprimé en $\mu\text{g/g}$ de catalyseur

m = masse de métal contenu dans le catalyseur, en grammes

Le nombre d'atomes de platine exposés par m^2 est de $1,12 \cdot 10^{19}$ selon (44).

6-2 Mesures des aires métalliques par titrage à l'éthylène selon la méthode de SERMON et BOND

C'est une méthode de titrage par un alcène, de l'hydrogène chimisorbé sur le métal du catalyseur, mise au point par P.A. SERMON et G.C. BOND (45). Ces auteurs utilisèrent le pentène-1 que nous avons remplacé par l'éthylène. Le catalyseur est d'abord réduit in situ sous hydrogène dans un appareillage identique à celui de la figure 1 et selon le mode opératoire déjà décrit (paragraphe 3). On envoie ensuite, sur le catalyseur saturé en hydrogène, un mélange azote-éthylène dans lequel la pression partielle de l'éthylène est de l'ordre de 10^{-3} atmosphère. Une pression aussi faible est obtenue en diluant 10 fois par de l'azote pur un mélange azote-éthylène à 1,08 % en volume en éthylène. Ce mélange est fourni par la société AIR LIQUIDE et contient de l'éthylène de qualité N40 (de pureté 99,99 %) et de l'azote N 48 (de pureté 99,998 %). Un by-pass situé en amont du réacteur permet de régler à volonté le débit du mélange envoyé sur le catalyseur, entre 0,1 et $1 \text{ cm}^3/\text{seconde}$. L'hydrogène chimisorbé sur le platine transforme l'éthylène en éthane dont la quantité formée est mesurée par chromatographie. L'effluent gazeux est analysé automatiquement à la sortie du réacteur toutes les 100 secondes environ. Un étalonnage préalable, reliant la surface des pics du chromatogramme à la pression partielle des constituants gazeux permet de calculer le débit instantané de l'éthane et de l'éthylène sortant du réacteur. Le diagramme de la figure 3 donne un exemple de l'évolution du débit de chacun des produits en fonction du temps, au cours d'une expérience. Comme SERMON et BOND (45), on distingue 3 parties dans cette figure : dans la première, seul l'éthane est détecté dans l'effluent gazeux. Puis la proportion d'éthane diminue assez rapidement, dans la seconde partie. Enfin dans la troisième, on observe un débit stationnaire

Débits (10^{-3} cm³/s.)

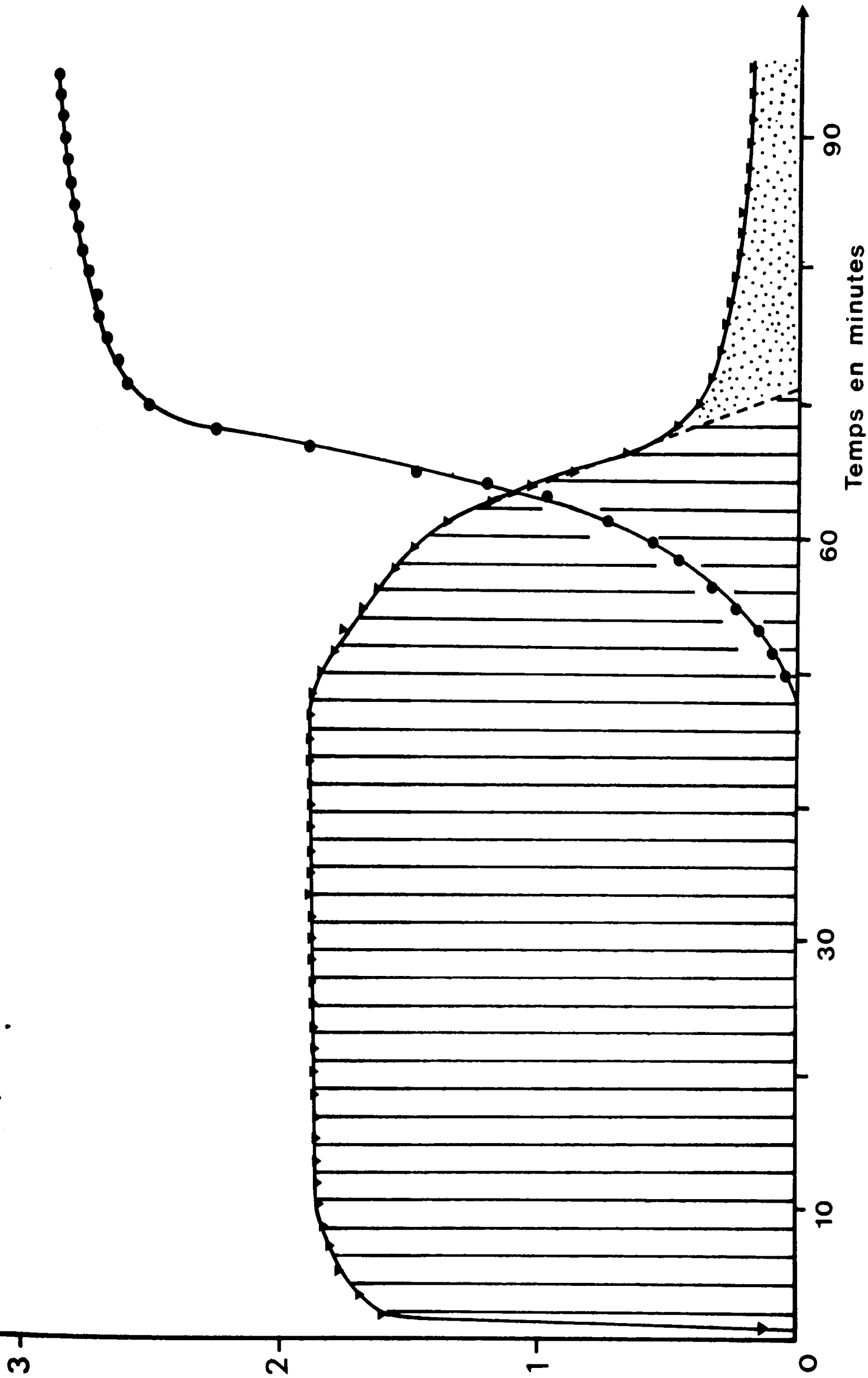


Figure 3 : Variation du débit d'éthane (\blacktriangledown) et d'éthylène (\bullet) au cours d'une expérience de titrage par l'éthylène de l'hydrogène chimisorbé sur platine.
catalyseur : 1g de Pt/Al₂O₃ Degussa à 2 % en Pt réduit à 500°C.

les aires métalliques selon la relation :

$$S = \frac{\frac{(OT)}{24} \cdot 10^{-6} \times 6,02 \cdot 10^{23}}{m \times 1,12 \cdot 10^{19}} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ de Pt})$$

(OT) est exprimé en $\mu\text{g/g}$ de catalyseur

m = masse de métal contenu dans le catalyseur, en grammes

Le nombre d'atomes de platine exposés par m^2 est de $1,12 \cdot 10^{19}$ selon (44).

6-2 Mesures des aires métalliques par titrage à l'éthylène selon la méthode de SERMON et BOND

C'est une méthode de titrage par un alcène, de l'hydrogène chimisorbé sur le métal du catalyseur, mise au point par P.A. SERMON et G.C. BOND (45). Ces auteurs utilisèrent le pentène-1 que nous avons remplacé par l'éthylène. Le catalyseur est d'abord réduit in situ sous hydrogène dans un appareillage identique à celui de la figure 1 et selon le mode opératoire déjà décrit (paragraphe 3). On envoie ensuite, sur le catalyseur saturé en hydrogène, un mélange azote-éthylène dans lequel la pression partielle de l'éthylène est de l'ordre de 10^{-3} atmosphère. Une pression aussi faible est obtenue en diluant 10 fois par de l'azote pur un mélange azote-éthylène à 1,08 % en volume en éthylène. Ce mélange est fourni par la société AIR LIQUIDE et contient de l'éthylène de qualité N40 (de pureté 99,99 %) et de l'azote N 48 (de pureté 99,998 %). Un by-pass situé en amont du réacteur permet de régler à volonté le débit du mélange envoyé sur le catalyseur, entre 0,1 et $1 \text{ cm}^3/\text{seconde}$. L'hydrogène chimisorbé sur le platine transforme l'éthylène en éthane dont la quantité formée est mesurée par chromatographie. L'effluent gazeux est analysé automatiquement à la sortie du réacteur toutes les 100 secondes environ. Un étalonnage préalable, reliant la surface des pics du chromatogramme à la pression partielle des constituants gazeux permet de calculer le débit instantané de l'éthane et de l'éthylène sortant du réacteur. Le diagramme de la figure 3 donne un exemple de l'évolution du débit de chacun des produits en fonction du temps, au cours d'une expérience. Comme SERMON et BOND (45), on distingue 3 parties dans cette figure : dans la première, seul l'éthane est détecté dans l'effluent gazeux. Puis la proportion d'éthane diminue assez rapidement, dans la seconde partie. Enfin dans la troisième, on observe un débit stationnaire

Debits (10 cm³/s.)

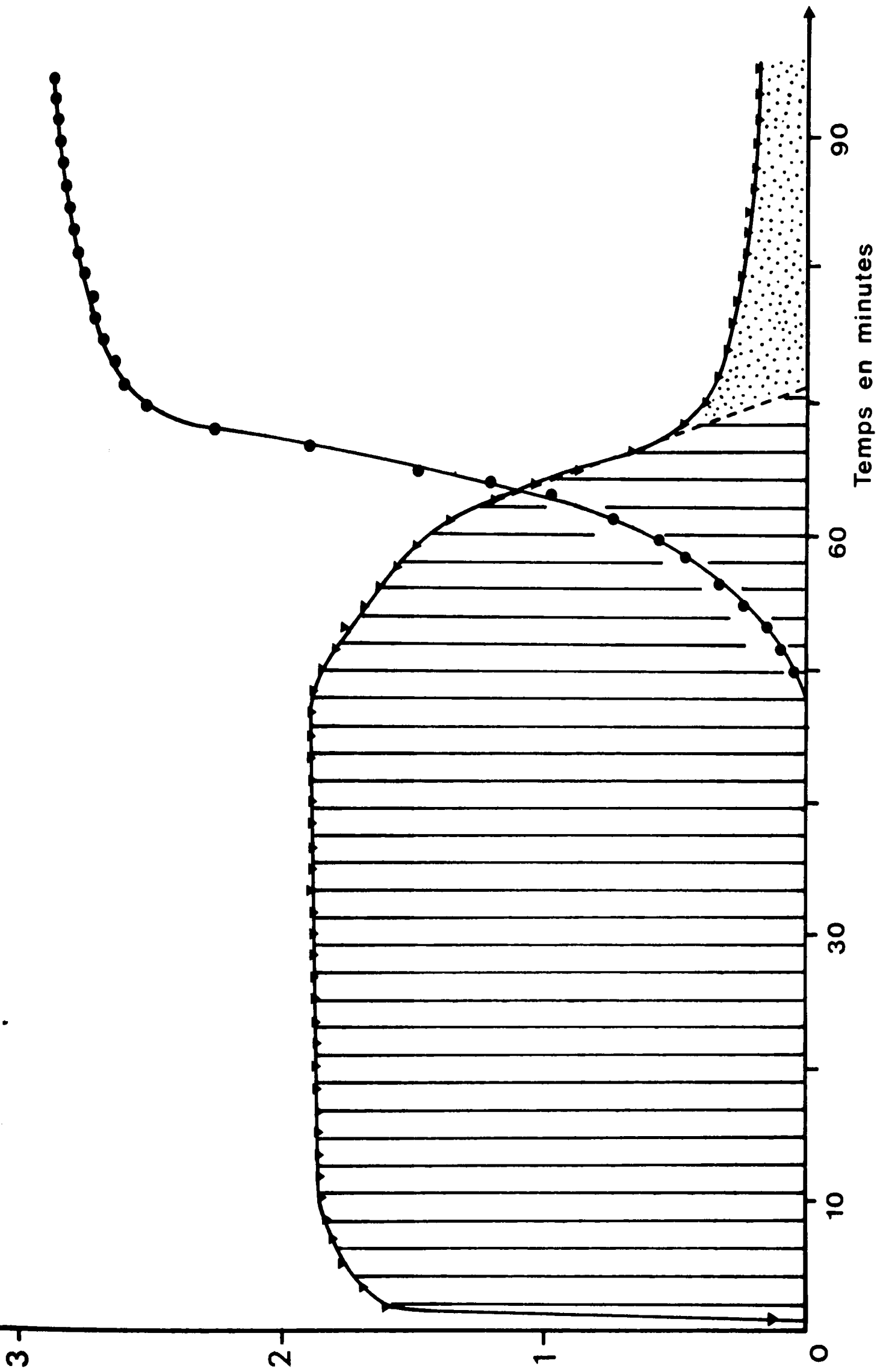


Figure 3 : Variation du débit d'éthane (▼) et d'éthylène (●) au cours d'une expérience de titrage par l'éthylène de l'hydrogène chimisorbé sur platine.

catalyseur : 1g de Pt/Al₂O₃ Degussa à 2 % en Pt réduit à 500°C.

d'éthylène tout en constatant la présence d'une quantité faible et décroissante d'éthane qui persiste pendant très longtemps. SERMON et BOND l'attribuent à l'hydrogène de "spill over" qui rediffuse du support vers le métal et hydrogène alors l'éthylène. On peut négliger ce phénomène sur les catalyseurs au platine déposé sur alumine, car il est particulièrement lent et ne doit donc pas perturber la mesure de l'aire du platine. La quantité d'éthane provenant de l'hydrogène chimisorbé sur le platine est déterminée à partir de l'aire hachurée sur la figure 3, l'aire en pointillés étant relative à l'hydrogène de "spill over". On note que le débit d'éthylène en fin d'expérience est toujours supérieur au débit stationnaire d'éthane dans la première partie de la courbe. Il semblerait donc que tout l'éthylène envoyé sur le catalyseur saturé en hydrogène, ne ressorte pas sous forme d'éthane mais qu'une fraction reste adsorbée sur les atomes de platine libérés par l'hydrogène (43). La somme du débit stationnaire d'éthylène et du débit résiduel d'éthane, déterminés d'après les chromatogrammes, correspond bien au débit d'éthylène envoyé à l'entrée.

En supposant que la formation d'une molécule d'éthane correspond à la consommation de deux atomes d'hydrogène, on calcule l'aire métallique du catalyseur par la relation suivante :

$$S = \frac{Q \times 2 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{24.400 \times m \times 1,12 \cdot 10^{19}} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ de Pt})$$

avec

Q = quantité d'éthane formé. en cm^3

m = masse du métal dans le catalyseur, en grammes

24400 cm^3 représente le volume molaire gazeux à 25°C sous pression normale

Le nombre d'atomes de platine exposés par m^2 est de $1,12 \cdot 10^{19}$ selon (44).

PREMIERE PARTIE

RECHERCHE D'UN CATALYSEUR Pt/AL₂O₃
PEU ISOMERISANT, EFFET DE SUPPORT .

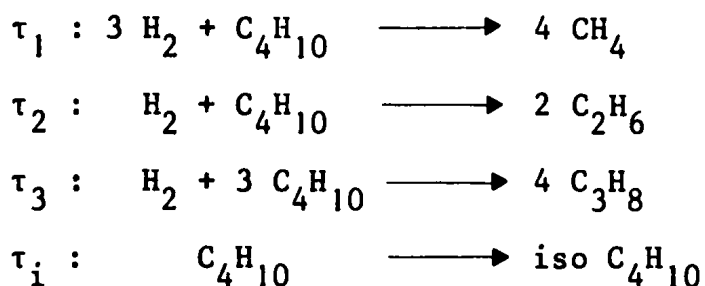
CHAPITRE I

MODE D'EXPRESSION DES RESULTATS DE L'HYDROGÉNOLYSE DU N BUTANE

On a utilisé la réaction d'hydrogénolyse du n butane comme réaction test pour caractériser l'activité et la sélectivité des différents catalyseurs au platine sur divers supports.

L'exploitation des résultats est assez complexe car la réaction fournit du méthane, de l'éthane et du propane par hydrogénolyse mais aussi de l'isobutane par isomérisation. En outre, l'éthane et le méthane peuvent provenir aussi d'une hydrogénolyse secondaire des produits formés initialement.

On désignera par $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_i$ les taux de transformation du butane en chacun de ces carbures selon les équations purement formelles telles que pour



On posera $\tau_H = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ (taux d'hydrogénolyse)

$\tau = \tau_H + \tau_i$ (taux de transformation global)

et on considérera le rapport $\alpha = \frac{\tau_3}{\tau_1}$ qui doit être égal à 3 si l'hydrogénolyse porte sur une seule liaison.

Expérimentalement, on trouve $\alpha < 3$ pour $\tau_H \neq 0$ quels que soient les catalyseurs. Mais la figure 4 montre que α tend vers 3 lorsque

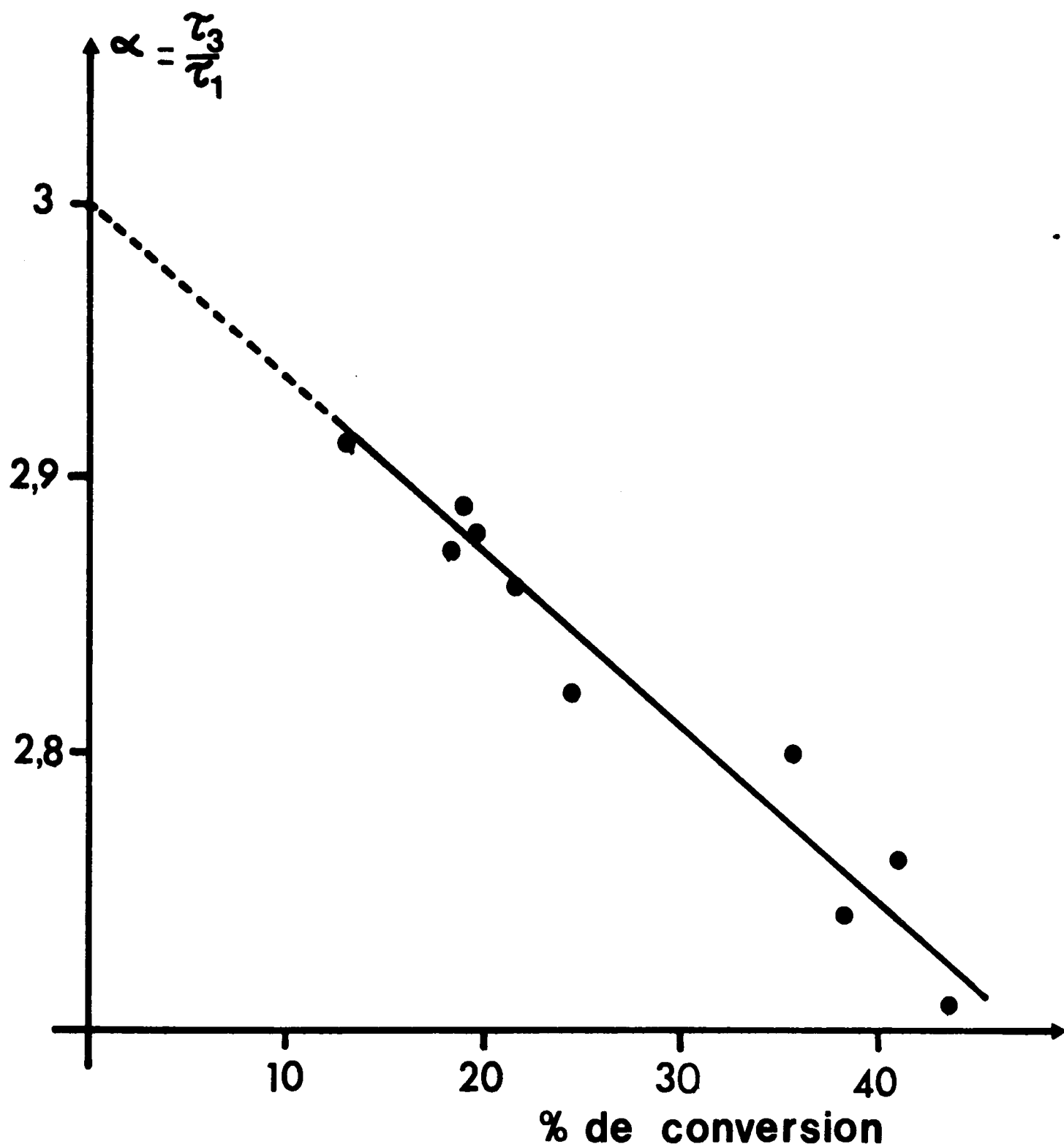
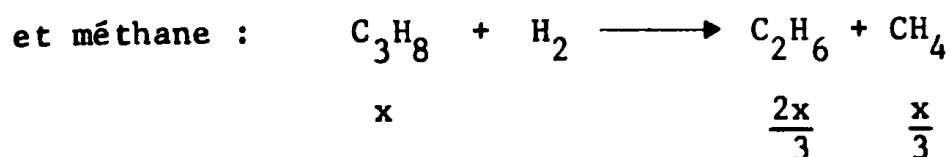


Figure 4 : Hydrogénolyse du butane

Variations de $\alpha = \tau_3/\tau_1$ en fonction du taux de transformation global. $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm.}$ $P_c = 0,1 \text{ atm.}$ $T = 312^\circ\text{C}$



On a

$$\tau_3^\circ = \tau_3 + x$$

$$\tau_2^\circ = \tau_2 - \frac{2x}{3}$$

$$\tau_1^\circ = \tau_1 - \frac{x}{3}$$

on sait que $\tau_3^\circ / \tau_1^\circ = 3$ (fig 4), on pourra donc calculer x et par conséquent les valeurs τ_1° , τ_2° , τ_3°

$$\tau_3^\circ = \frac{1}{2} \tau_3 + \frac{3}{2} \tau_1$$

$$\tau_2^\circ = \tau_2 - \tau_1 + \frac{1}{3} \tau_3$$

$$\tau_1^\circ = \frac{1}{2} \tau_1 + \frac{1}{6} \tau_3$$

Nous introduirons les sélectivités initiales (extrapolées à taux nul) S_1 et S_2 pour chaque rupture des deux liaisons du butane.

Elles sont données par les expressions

$$S_1 = \frac{\tau_3^\circ + \tau_1^\circ}{\tau_H} \qquad \text{et } S_2 = \frac{\tau_2^\circ}{\tau_H}$$

ou encore

$$S_1 = \frac{2 \tau_1 + \frac{2}{3} \tau_3}{\tau_H}$$

$$\text{ou } S_2 = \frac{\tau_2 - \tau_1 + \frac{1}{3} \tau_3}{\tau_H}$$

En désignant par D_c le débit du butane en moles/h et par m la masse de platine, on considère :

- la vitesse totale de l'hydrogénolyse $v_H = \frac{D_c \tau_H}{m}$
- la vitesse d'hydrogénolyse en bout de chaîne

$$v_1 = v_{H S_1} = \frac{2 D_c}{m} \left(\tau_1 + \frac{1}{3} \tau_3 \right)$$
- la vitesse d'hydrogénolyse de la liaison médiane

$$v_2 = v_{H S_2} = \frac{D_c}{m} \left(\tau_2 + \frac{1}{3} \tau_3 - \tau_1 \right)$$
- la vitesse d'isomérisation $v_i = \frac{D_c}{m} \tau_i$

Ces vitesses pourront être données en moles/h. m² de platine ou en moles par heure et par atome de platine superficiel (turnover). On comparera également les sélectivités de l'hydrogénolyse en bout de chaîne et en milieu de chaîne en calculant le rapport $\beta = v_1/v_2$ et la sélectivité en hydrogénolyse par rapport à l'isomérisation par $\gamma = v_H/v_i$.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTS SUPPORTS ET CATALYSEURS

II-1 Caractéristiques des supports

Nous avons utilisé, comme supports, différentes sortes d'alumines commercialisées par les Sociétés Rhône-Progil et Degussa et de l'acticarbonne A.G.L. fourni par la Société Carbonisation et Charbons actifs.

- L'alumine SCS 9 est bien cristallisée sous forme α , selon les diagrammes de rayon X (7). Elle se présente sous forme de billes de 5 mm de diamètre et doit être broyée, tamisée, lavée à l'eau distillée pour éliminer les fines particules, séchée par évaporation à sec et enfin de nouveau tamisée pour ne retenir que les particules 20-21 AFNOR (0,08 - 0,1 mm de diamètre). Elle n'est pas microporeuse. Son aire est de $23 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle contient peu de soufre (110 p.p.m.) sous forme de sulfate. Son acidité est très faible, selon les spécifications du fabricant. Elle est non poreuse, son diamètre moyen de pores étant de 3000 Å. avec un volume total de pores élevé ($0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$).

- L'alumine SCS 59 est cristallisée sous forme γ . Son aire est de $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle est peu poreuse (diamètre moyen de pores 400 Å) et son acidité mesurée par adsorption de NH_3 à 320°C est très faible (0,04 mole de NH_3 adsorbée par 100 Å^2). Sa teneur en soufre n'a pas été déterminée.

- L'alumine CBL 1 non traitée a une aire B.E.T. de $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Sa courbe de répartition de pores montre un léger maximum aux environs de 30 Å (8). Elle est peu cristallisée. Ayant été calcinée industriellement à la flamme d'un brûleur au fuel, elle contient beaucoup de soufre sous forme de sulfate (1380 p.p.m.). Aussi la réduction sous hydrogène du catalyseur

au platine s'accompagne d'un dégagement de H_2S à partir de $450^\circ C$ (8). Son acidité est moyenne (selon le fabricant). Son volume poreux est de 0,3 à $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$.

- L'alumine CBL 1 traitée à $1040^\circ C$ par calcination à l'air, voit son aire réduite à $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Sa teneur en soufre reste élevée (960 p.p.m.). Son acidité est faible. Elle est cristallisée sous forme ($\theta+\alpha$). Son volume poreux est plus faible : 0,25 à $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

- L'alumine Degussa "oxyde C", cristallisée sous forme γ , n'est pas microporeuse, elle se présente sous forme de microsphères de quelques microns de diamètre. Elle ne contient pas de soufre. Son impureté la plus importante est Cl^- ($< 0,5 \%$). Elle est la plus acide de toutes les alumines utilisées. Son aire BET est de $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

- L'acticarbone, commercialisé actuellement sous le nom de cécalite (CECA. SA. 1691) se présente sous forme de bâtonnets (de 3 mm de diamètre et 10 mm de long). Il a été broyé puis tamisé pour obtenir des particules de granulométrie 22-23 AFNOR (0,125 - 0,160 mm de diamètre). Une étude de sa texture (46) montre que ce charbon actif est microporeux, il présente des pores de diamètre inférieur à 20 Å, mais aussi des macropores groupés à peu près également, autour de deux tailles principales (de 500 Å à 5000 Å et de 5000 Å à 6000 Å). Le volume total des pores est de $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ comparable à ceux des alumines ce qui est aussi une originalité de ces charbons actifs. L'aire BET est de $610 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les propriétés des différentes alumines sont résumées dans le tableau II. De plus, une indication supplémentaire de l'acidité des alumines SCS 9, CBL 1 non traitée et Degussa, a été fournie par un chercheur de notre laboratoire (47). Ces alumines ont été testées par la mesure de l'activité initiale en isomérisation du diméthyl-3,3 butène-1 à $400^\circ C$ selon la référence (79), après un traitement à $500^\circ C$ sous hydrogène. L'activité initiale de l'alumine SCS 9 a été choisie arbitrairement égale à 1. L'alumine CBL 1 et l'alumine Degussa sont, alors respectivement, 9 fois et 146 fois plus isomérisantes que la SCS 9.

Tableau II

Propriétés physico-chimiques des différentes alumines utilisées comme supports

Support	Aire BET m ² /g	état cristallin	diamètre moyen de pores	teneur en soufre mg/kg	Acidité
Al ₂ O ₃ SCS 9	23	α	3000 Å	110	-très (a) faible - 1 (b)
Al ₂ O ₃ SCS 59	40	γ	400 Å	non mesurée	(a) - très faible
Al ₂ O ₃ CBL 1 non traitée	180	peu cristallisée	micropores: max 30 Å	1380	-moyenne - 9 (b)
Al ₂ O ₃ CBL 1 traitée à 1040°	50	α + θ	non poreuse	960	faible (a)
Al ₂ O ₃ Degussa "oxyde C"	180	γ	non poreuse	0	- forte - 146(b)

(a) cette classification de la force d'acidité des alumines a été fournie par la société Rhône-Progil qui l'a mesurée par adsorption d'ammoniac.

(b) vitesses relatives (par rapport à l'alumine SCS 9) en isomérisation du diméthyl-3,3 butène-1 à 400°C

II-2 Mesure des aires métalliques des catalyseurs

Ces mesures ont été effectuées selon deux méthodes différentes de titrage de l'hydrogène chimisorbé sur le platine : la méthode de BENSON et BOUDART (41) de titrage par l'oxygène et la méthode de SERMON et BOND (45) de titrage par un alcène, ici l'éthylène.

Lorsque le platine est déposé sur une alumine sulfatée telle que l'alumine CBL 1, il a été montré (8) qu'au cours de la réduction des catalyseurs à une température supérieure à 350°C, il se produit un empoisonnement partiel du platine par le soufre. Cet empoisonnement se traduit par une modification, à la fois de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs (8).

BETIZEAU (43), dans une étude comparée du titrage de l'hydrogène chimisorbé sur le platine par l'oxygène ou par l'éthylène a montré que si les deux méthodes donnent des résultats parfaitement concordants pour des catalyseurs non empoisonnés, on obtient, au contraire, une grande différence lorsque le platine est empoisonné par le soufre. En se basant sur le fait que, dans l'hydrogénation du benzène, réaction "insensible à la structure du catalyseur", le "turnover number" est constant pour tous les catalyseurs platine sur alumine, empoisonnés ou non, à condition que la dispersion du platine soit mesurée par titrage à l'éthylène, BETIZEAU montre que la méthode de titrage par les alcènes compte uniquement les atomes superficiels de platine non empoisonnés. Au contraire, le titrage à l'oxygène compte au moins une partie des atomes de platine occupés par le soufre. C'est pourquoi, nous avons déterminé les aires métalliques par titrage à l'éthylène lorsque les catalyseurs ont été réduits à une température supérieure à 300°C.

Les résultats des mesures d'aires métalliques sont reportés dans le tableau III.

TABLEAU III

Aires métalliques, mesurées par titrage à l'oxygène et à l'éthylène, des catalyseurs supportés sur Alumine et acticarbonne selon leur température de réduction et leur teneur en platine

Catalyseur	T° de réduction	titrage à l'oxygène		titrage à l'éthylène	
		aire m ² /g	Dispersion	aire m ² /g	Dispersion
2% Pt/Al ₂ O ₃ SCS9	300°C	81	29 %	--	--
	500°C	90	33 %	89 a)	32 %
2 % Pt/Al ₂ O ₃ Degussa	300°C	127	46 %	--	--
	500°C	140 a)	51 %	140 a)	51 %
2 % Pt/Al ₂ O ₃ SCS 59	300°C	122	44 %	--	--
	500°C	134 a)	49 %	73 a)	26 %
2 % Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	300°C	199 a)	72 %	203 a)	74 %
	350°C	178	62 %	153	56 %
	500°C	164 a)	59 %	30 a)	11 %
0,5 % Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	300°C	257	93 %	--	--
	500°C	53 a)	19 %	4,6	2 %
2 % Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1 traitée à 1040°	300°C	124	45 %	--	--
	500°C	69	25 %	12	4,5 %
2% Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1 traitée par (NH ₄) ₂ CO ₃	300°C	91	33 %	--	--

5 % Pt/charbon	300°C	203	74 %	--	--
10 % Pt/charbon	300°C	191	69 %	61	22 %
	500°C	162	59 %	42	15 %

a) Mesures tirées de la référence(43)

Lorsque les catalyseurs déposés sur alumine sulfatée sont réduits au dessus de 300°C, l'aire métallique selon SERMON et BOND est toujours plus faible que l'aire selon BENSON et BOUDART, ce qui indique un empoisonnement du platine (43). Dans le chapitre suivant, nous avons donc choisi de ramener les mesures d'activité en hydrogénolyse du butane à l'atome de platine libre, la dispersion du platine étant déterminée alors par titrage à l'éthylène.

Il faut signaler que l'imprécision des mesures d'aires métalliques est assez importante, en particulier, dans la mesure gravimétrique par l'oxygène. L'erreur relative moyenne est d'environ $\pm 10\%$. Aussi dans le cas des catalyseurs déposés sur des alumines non sulfatées, on pourra dire d'après le tableau III, que la dispersion ne change pas ou change peu lorsque la température de réduction passe de 300°C à 500°C. FUROYA et SHIRASAKI (48) pour le palladium et MILLS et coll. (49) pour le platine ont déjà trouvé des résultats analogues.

Pour les catalyseurs déposés sur Alumine sulfatée, nous pensons que la forte diminution d'aire métallique après réduction à 500°C par rapport à la réduction à 300°C est en majeure partie provoquée par l'empoisonnement du platine plutôt que par une recristallisation importante.

CHAPITRE III

ACTIVITÉ ET SÉLECTIVITÉ DES DIVERS CATALYSEURS AU PLATINE DANS LES RÉACTIONS DU BUTANE AVEC L'HYDROGÈNE. EFFET DU SUPPORT

III-1 Essais préliminaires

III-1-1 Essais "à blanc" sur le support seul

Les supports alumines et charbon sont tous inactifs entre 200 et 400°C aussi bien pour l'hydrogénolyse que pour l'isomérisation. A 450°C, on commence à voir apparaître un peu d'isobutane, dans une proportion, de l'ordre de 0,5 %.

III-1-2 Essais de reproductibilité

Ils ont été réalisés sur différents échantillons d'un même catalyseur en comparant l'activité globale de transformation du butane pour deux échantillons de catalyseurs de masse différente. On peut remarquer la bonne concordance des valeurs obtenues en faisant, de plus, varier le débit gazeux total (Tableau IV).

TABLEAU IV

Comparaison de l'activité globale de deux échantillons, contenant 40 mg^(a) et 20 mg^(b) de platine, d'un catalyseur à 2% Pt/Al₂O₃ CBL 1 réduit à 350°C (Réaction réalisée à 312° ± 0,5°C - P_{H₂} = 0,9 atm. P_c = 0,1 atm)

Débit total moles/heure	% de butane transformé	v moles.h ⁻¹ .g ⁻¹ Pt	masses de cataly- seur utilisées
(a) 0,4	4,2	4,2 . 10 ⁻²	40 mg de Pt
0,2	7,4	3,7 . 10 ⁻²	
0,1	15,3	3,8 . 10 ⁻²	
0,05	30	3,75 . 10 ⁻²	
0,4	3,5	3,5 . 10 ⁻²	
(b) 0,2	3,6	3,6 . 10 ⁻²	20 mg de Pt
0,05	15,8	3,95 . 10 ⁻²	
0,025	31,2	3,9 . 10 ⁻²	
0,2	3,8	3,8 . 10 ⁻²	

III-1-3 Vérification de l'absence de diffusion externe

On peut constater, d'après les valeurs du tableau IV, qu'en doublant la masse du catalyseur et le débit total, le taux de transformation global prend des valeurs qui peuvent être considérées comme égales, aux erreurs expérimentales près.

Exemples :

Pour un débit total de 0,4 mole/h avec 40 mg de Pt : $\tau = 3,5 \%$
 Pour un débit total de 0,2 mole/h avec 20 mg de Pt : $\tau = 3,6 \%$
 Pour un débit total de 0,1 mole/h avec 40 mg de Pt : $\tau = 15,3 \%$
 Pour un débit total de 0,05 mole/h avec 20 mg de Pt : $\tau = 15,8 \%$

Ces résultats montrent donc que la vitesse de réaction du butane n'est pas limitée par la diffusion externe.

III-1-4 Test d'un mécanisme du type bifonctionnel

Pour vérifier si les réactions d'hydrogénolyse et d'isomérisation peuvent être de type bifonctionnel faisant intervenir successivement

les sites métalliques et les sites acides (50, 51, 52), nous avons réalisé le test classique de mécanisme bifonctionnel (53, 54). Dans un réacteur, nous avons déposé, en couches superposées, 1g de catalyseur non réduit, à 2% contenant 20 mg de platine sur alumine CBL 1 et 1g de silice-alumine (Ketjen 14). Après réduction à 350°C, on mesure l'activité du catalyseur ainsi disposé en couches puis on agite le réacteur, après l'avoir isolé, pour homogénéiser le lit catalytique. On mesure à nouveau l'activité du catalyseur intimement mélangé. L'activité en hydrogénolyse et en isomérisation est la même avant et après homogénéisation du lit catalytique. L'influence du support ne semble donc pas pouvoir s'expliquer par un processus bifonctionnel. Par contre, le même test effectué pour la réaction de déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane (55) dans les mêmes conditions, fait passer le taux de transformation de 40 à 100 % et l'analyse des produits lourds, recueillis à la sortie du réacteur, montre, par simple comparaison des chromatogrammes, que la sélectivité varie très fortement.

III-2 Comparaison des activités et des sélectivités.

A partir des courbes d'encrassement en créneaux, obtenues en faisant varier la température (Partie expérimentale paragraphe 5) on détermine les taux de transformation $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_i$ définis précédemment (obtenus par extrapolation à temps de travail nul et après correction de l'hydrogénolyse ultérieure du propane). A partir de ces valeurs, on calcule les vitesses intrinsèques correspondantes v_1, v_2, v_3, v_i en molécules de butane transformé (respectivement en méthane, éthane, propane et isobutane) par heure et par atome de platine accessible, à des températures comprises entre 250°C et 350°C. On trace ensuite les courbes d'Arrhénius sur lesquelles on relève les vitesses d'hydrogénolyse (pour les différentes liaisons C-C) et d'isomérisation, à la même température de 300°C.

III-2-1 Activités

Les résultats des expériences d'hydrogénolyse du butane, sur les divers catalyseurs étudiés, sont reportés dans le tableau V, où sont indiquées les vitesses de rupture des liaisons en bout de chaîne et en milieu de chaîne ainsi que les vitesses d'hydrogénolyse globale et d'isomérisation (en molécules par heure et par atome de platine accessible) à 300°C.

TABLEAU IV

Comparaison de l'activité globale de deux échantillons, contenant 40 mg^(a) et 20 mg^(b) de platine, d'un catalyseur à 2% Pt/Al₂O₃ CBL 1 réduit à 350°C (Réaction réalisée à 312° ± 0,5°C - PH₂ = 0,9 atm. P_c = 0,1 atm)

Débit total moles/heure	% de butane transformé	v moles.h ⁻¹ .g ⁻¹ Pt	masses de catalyseur utilisées
(a) 0,4	4,2	4,2 . 10 ⁻²	40 mg de Pt
0,2	7,4	3,7 . 10 ⁻²	
0,1	15,3	3,8 . 10 ⁻²	
0,05	30	3,75 . 10 ⁻²	
0,4	3,5	3,5 . 10 ⁻²	
(b) 0,2	3,6	3,6 . 10 ⁻²	20 mg de Pt
0,05	15,8	3,95 . 10 ⁻²	
0,025	31,2	3,9 . 10 ⁻²	
0,2	3,8	3,8 . 10 ⁻²	

III-1-3 Vérification de l'absence de diffusion externe

On peut constater, d'après les valeurs du tableau IV, qu'en doublant la masse du catalyseur et le débit total, le taux de transformation global prend des valeurs qui peuvent être considérées comme égales, aux erreurs expérimentales près.

Exemples :

Pour un débit total de 0,4 mole/h avec 40 mg de Pt	: τ = 3,5 %
Pour un débit total de 0,2 mole/h avec 20 mg de Pt	: τ = 3,6 %
Pour un débit total de 0,1 mole/h avec 40 mg de Pt	: τ = 15,3 %
Pour un débit total de 0,05 mole/h avec 20 mg de Pt	: τ = 15,8 %

Ces résultats montrent donc que la vitesse de réaction du butane n'est pas limitée par la diffusion externe.

III-1-4 Test d'un mécanisme du type bifonctionnel

Pour vérifier si les réactions d'hydrogénéolyse et d'isomérisation peuvent être de type bifonctionnel faisant intervenir successivement

les sites métalliques et les sites acides (50, 51, 52), nous avons réalisé le test classique de mécanisme bifonctionnel (53, 54). Dans un réacteur, nous avons déposé, en couches superposées, 1g de catalyseur non réduit, à 2% contenant 20 mg de platine sur alumine CBL 1 et 1g de silice-alumine (Ketjen 14). Après réduction à 350°C, on mesure l'activité du catalyseur ainsi disposé en couches puis on agite le réacteur, après l'avoir isolé, pour homogénéiser le lit catalytique. On mesure à nouveau l'activité du catalyseur intimement mélangé. L'activité en hydrogénolyse et en isomérisation est la même avant et après homogénéisation du lit catalytique. L'influence du support ne semble donc pas pouvoir s'expliquer par un processus bifonctionnel. Par contre, le même test effectué pour la réaction de déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane (55) dans les mêmes conditions, fait passer le taux de transformation de 40 à 100 % et l'analyse des produits lourds, recueillis à la sortie du réacteur, montre, par simple comparaison des chromatogrammes, que la sélectivité varie très fortement.

III-2 Comparaison des activités et des sélectivités.

A partir des courbes d'encrassement en créneaux, obtenues en faisant varier la température (Partie expérimentale paragraphe 5) on détermine les taux de transformation $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_i$ définis précédemment (obtenus par extrapolation à temps de travail nul et après correction de l'hydrogénolyse ultérieure du propane). A partir de ces valeurs, on calcule les vitesses intrinsèques correspondantes v_1, v_2, v_3, v_i en molécules de butane transformé (respectivement en méthane, éthane, propane et isobutane) par heure et par atome de platine accessible, à des températures comprises entre 250°C et 350°C. On trace ensuite les courbes d'Arrhénius sur lesquelles on relève les vitesses d'hydrogénolyse (pour les différentes liaisons C-C) et d'isomérisation, à la même température de 300°C.

III-2-1 Activités

Les résultats des expériences d'hydrogénolyse du butane, sur les divers catalyseurs étudiés, sont reportés dans le tableau V, où sont indiquées les vitesses de rupture des liaisons en bout de chaîne et en milieu de chaîne ainsi que les vitesses d'hydrogénolyse globale et d'isomérisation (en molécules par heure et par atome de platine accessible) à 300°C.

TABLEAU V

Activités à 300°C, en molécules par heure et par atome de platine accessible, dans les diverses réactions du butane avec l'hydrogène

Catalyseurs	t°C de réduction	aire métallique m ² /g de Pt	v ₁ (C ₄ → C ₃ + C ₁)	v ₂ (C ₄ → 2 C ₂)	v _H	v _i (C ₄ → 2iC ₄)	v totale
2% Pt/Al ₂ O ₃ SCS 9	300°C	81*	7,05	5,6	12,65	6,7	19,35
	500°C	89	4,7	2,0	6,7	3,3	10
2% Pt/Al ₂ O ₃ Degussa	300°C	127	10,5	6,7	17,2	4,7	21,9
	500°C	140	10,0	4,4	14,4	2,5	16,9
2% Pt/Al ₂ O ₃ SCS 59	300°C	122*	19,9	13,45	33,35	4,65	38,0
	500°C	73*	6,8	1,5	8,3	0,75	9,05
2% Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	300°C	199*	41,4	41,4	82,8	2,05	84,85
	350°C	153*	20,8	13,6	34,4	0,9	35,3
	500°C	30	2,2	0,5	2,7	0,3	3,0
0,5 % Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	300°C	257	39,6	57	96,6	0,85	97,45
	500°C	4,6*	0,95	0,07	1,0	0,25	1,25
2% Pt/Al ₂ O ₃ CBL1 traitée à 1040°C	300°C	124*	19,0	14,3	33,3	3,75	37,05
	500°C	12	4,0	0,2	4,2	0,4	4,6
2% Pt/Al ₂ O ₃ CBL1 traité par (NH ₄) ₂ CO ₃	300°C	91	2,4	9,0	11,4	3,55	14,95

5 % Pt/C	300 °C	203	2,3	0,9	3,2	0,1	3,3
10 % Pt/C	300 °C	61*	13,2	1,85	15,05	0,45	15,5
	500 °C	42*	1,3	0,2	1,5	0,4	1,9

(*) aires métalliques mesurées par titrage à l'éthylène

Par la suite, nous comparerons uniquement les catalyseurs platine-alumine entre eux car les catalyseurs sur charbon semblent être des cas particuliers. En effet, le catalyseur à 2% en poids de platine déposé sur actif-carbone, s'est révélé presque totalement inactif, il a fallu atteindre des teneurs de 5% en platine pour avoir une activité mesurable autour de 300°C. Ceci indique qu'une certaine quantité de platine est inaccessible au butane, peut-être à cause de la microporosité du charbon, mais aussi peut-être à cause d'un empoisonnement du platine par le carbone comme l'ont déjà proposé BOUDART et Coll. (1).

III-2-1-1 Hydrogénolyse en bout de chaîne

a) Considérons d'abord les catalyseurs réduits à 300°C, qui ne sont pas empoisonnés. L'activité (en molécules par heure et par atome de platine) n'est pas la même quel que soit le support employé. La vitesse intrinsèque de rupture des liaisons terminales augmente lorsque l'aire métallique augmente (Tableau IV)

b) Pour les catalyseurs réduits à 500°C, on constate que la diminution d'activité, par rapport aux catalyseurs réduits à 300°C, est assez faible si le support n'est pas empoisonné (Ex : Pt/Al₂O₃ Degussa dans le Tableau V). Au contraire, si le support est sulfaté, l'activité diminue considérablement lorsque la réduction est faite à 500°C au lieu de 300°C.

En général, cette chute d'activité est d'autant plus importante que le support contient plus de sulfate et que la teneur en métal est faible, comme le montrent les exemples du tableau VI.

Tableau VI

Comparaison de l'activité de catalyseurs sulfatés, dans l'hydrogénolyse du butane en bout de chaîne.

Catalyseur	teneur en sulfate du support (mg/kg)	t° réduction (°C)	v ₁ molécules par h et par atome de Pt superficiel
2% Pt/Al ₂ O ₃ SCS 9	110	300	7,05
		500	4,7
2% Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	1380	300	41,4
		500	2,2
0,5% Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	1380	300	39,6
		500	0,95

Il semble donc que plus l'empoisonnement du platine est important plus l'activité intrinsèque en hydrogénolyse du butane en bout de chaîne est faible.

III-2-1-2 Hydrogénolyse en milieu de chaîne

L'évolution générale des activités, pour l'hydrogénolyse de la liaison C_{III} - C_{II}, est analogue à celle observée pour l'hydrogénolyse en propane et méthane (tableau V). Mais l'amplitude des variations est bien plus importante pour la rupture de la liaison centrale.

En effet :

a) Si les catalyseurs sont réduits à 300°C, le rapport des activités extrêmes que nous avons obtenues pour la production d'éthane est de 10 tandis qu'il n'est que de 6 pour la formation du propane et de méthane (si l'on excepte le Pt/Al₂O₃ CBL 1 traité par le carbonate d'ammonium).

b) Pour les catalyseurs réduits à 500°C, on remarque une plus grande sensibilité de la rupture de la liaison centrale à l'empoisonnement par le soufre. Ainsi, pour le catalyseur à 0,5 % de platine sur alumine CBL 1

la vitesse de rupture de la liaison médiane est divisée par environ 800, lorsque la température de réduction passe de 300°C à 500°C, tandis que la vitesse de rupture de la liaison terminale est seulement divisée par 42.

Dans le tableau VII, on a reporté la valeur du rapport $\beta = v_1/v_2$ des vitesses de rupture des liaisons terminales et centrale. Ce rapport augmente avec l'empoisonnement (qui peut être chiffré par la diminution d'aire métallique résultant d'une augmentation de la température de réduction de 300°C à 500°C), mais il diminue lorsque la dispersion du platine augmente.

TABLEAU VII

Sélectivités dans les réactions du butane avec l'hydrogène sur les différents catalyseurs au platine

Catalyseurs	t° de réduction °C	aire métallique m ² /g	$\beta = \frac{v_1}{v_2}$	$\gamma = \frac{v_H}{v_i}$
2 % Pt/Al ₂ O ₃ SCS 9	300	81	1,3	1,9
	500	89*	2,35	2
2 % Pt/Al ₂ O ₃ Degussa	300	127	1,6	3,7
	500	140	2,3	5,8
2 % Pt/Al ₂ O ₃ SCS 59	300	122	1,5	7,2
	500	73*	4,5	11
2 % Pt/Al ₂ O ₃ CEL 1	300	199	1	41
	350	153 *	1,5	38
	500	30 *	4,6	9,5
0,5 % Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	300	257	0,69	115
	500	4,6 *	12,5	4,4
2 % Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1 traitée à 1040°C	300	124 *	1,3	8,9
	500	12 *	20	10,5
2 % Pt/SCS 59 traitée par NaOH	300	non mesurée	0,76	1,5

: 2 % Pt/Al ₂ O ₃ CBL 1	: 300	: 91	: 0,27	: 3,2
: traitée par (NH ₄) ₂ CO ₃	:	:	:	:
-----	-----	-----	-----	-----
: 5 % Pt/C	: 300	: 203	: 2,6	: 27
-----	-----	-----	-----	-----
: 10 % Pt/C	: 300	: 61 *	: 7,1	: 33,5
:	: 500	: 42 *	: 6,5	: 3,8
:	:	:	:	:

(*) aires métalliques mesurées par titrage à l'éthylène

III-2-1-3 Isomérisation

a) Catalyseurs réduits à 300°C

L'évolution de l'activité (en molécules par heure et par atome de platine en surface) pour l'isomérisation en fonction de la dispersion est inverse de celle de l'activité en hydrogénolyse. En effet, des catalyseurs étudiés ici, le plus actif en isomérisation est celui à 2% en platine sur alumine SCS 9 dont l'aire métallique est la plus faible. L'activité isomérisante diminue de façon continue lorsque l'aire métallique augmente. La sensibilité de l'isomérisation aux variations d'aire est assez faible. Elle est du même ordre de grandeur que celle de l'hydrogénolyse. Le rapport de l'activité du catalyseur le plus isomérisant à celle du catalyseur le moins isomérisant après réduction à 300°C est de 8 environ.

b) Catalyseurs réduits à 500°C

Pour les catalyseurs non sulfatés, la réduction à 500°C entraîne une faible diminution de l'activité isomérisante. Pour les catalyseurs sulfatés, cette diminution est plus importante, mais elle est cependant bien plus faible que celle de l'activité en hydrogénolyse comme on peut le voir d'après les valeurs du rapport $\gamma = v_H/v_i$ (tableau VII).

Il est cependant difficile d'en tirer une conclusion puisque les effets dus à l'empoisonnement, à une variation de l'aire métallique et à un éventuel changement d'acidité du support provoqué par un départ d'ions Cl⁻ lors de la réduction à 500°C peuvent être contradictoires.

c) Catalyseurs traités par un agent basique

Notre intention étant de trouver le catalyseur le moins isomérisant possible par rapport à l'hydrogénolyse (pour lequel γ soit le plus grand possible), nous avons tenté de diminuer l'activité en isomérisation de nos catalyseurs par un traitement avec un agent basique. Nous avons alors imprégné, après réduction à 300°C, le platine à 2% sur alumine SCS 59 par une solution de soude et le platine à 2% sur alumine CBL 1 par une solution de carbonate d'ammonium.

Dans les deux cas, nous avons eu la surprise d'observer une augmentation relative de l'isomérisation (tableaux V et VII). Parallèlement, les deux vitesses d'hydrogénolyse sont diminuées, mais l'hydrogénolyse en milieu de chaîne est moins touchée que l'hydrogénolyse en bout de chaîne. Comme le résultat obtenu est tout à fait à l'opposé de celui attendu, nous n'avons pas poursuivi notre étude dans cette voie.

III-3 Discussion

Un important effet de support a été mis en évidence par les variations d'activités, de grande amplitude, auxquelles il donne lieu, surtout dans l'hydrogénolyse en milieu de chaîne (variations de l'ordre de 10^3).

III-3-1

Le rôle du support, dans les catalyseurs au platine étudiés, peut-il s'interpréter par un mécanisme bifonctionnel pour l'hydrogénolyse et l'isomérisation du butane ?

a) Le test d'un mécanisme du type bifonctionnel s'est révélé négatif (dans les essais préliminaires § III-1-4) pour le catalyseur à 2% en platine sur alumine CBL 1 réduit à 350°C.

b) L'addition de composés basiques ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaOH) aux catalyseurs précédents, augmente l'isomérisation du butane par rapport à l'hydrogénolyse. Ceci semble prouver que l'isomérisation ne se fait pas sur les sites acides mais sur le métal (par exemple, selon un mécanisme de "bond-shift").

c) La sélectivité des catalyseurs sur acticarbonne en hydrogénéolyse par rapport à l'isomérisation ($\gamma = v_H/v_i = 27$ à 33 tableau VIII) est du même ordre de grandeur que celle des catalyseurs sur alumine CBL 1 (réduit à 300 et 350°C) ($\gamma = 41$ à 38). Or on ne peut pas invoquer une éventuelle acidité du support pour le platine sur charbon. De même KAZANSKII, LIBERMAN et Coll. (64, 65) obtinrent des réactions d'aromatization, d'hydrogénéolyse et de déshydrocyclisation avec du platine déposé sur du charbon de bois, dénué de toute propriété acide.

Pour toutes ces raisons, l'influence du support ne semble donc pas pouvoir s'expliquer par un mécanisme bifonctionnel pour l'hydrogénéolyse et l'isomérisation du butane sur les catalyseurs étudiés.

III-3-2 L'acidité du support peut-elle, néanmoins, rendre compte des effets observés ?

Des auteurs (57) ont essayé d'expliquer l'effet de support constaté dans l'hydrogénéolyse du méthylcyclopentane sur platine-alumine sans utiliser l'hypothèse d'un mécanisme bifonctionnel. D'après (57,58) le caractère électrophile (acidité aprotionique) de l'alumine augmente lors de sa déshydratation pendant un traitement à haute température sous hydrogène. En conséquence, le caractère électrophile des atomes de platine, se trouvant sous l'influence du support, s'accroîtra en même temps que le caractère électrophile de l'alumine et ceci d'autant plus que la teneur en platine est plus faible.

D'autres auteurs (59,60) ont montré qu'en chlorant l'alumine γ les sites actifs étaient modifiés et devenaient plus acides. Ce changement d'acidité pourrait également induire des modifications des propriétés du platine déposé sur le support.

Notre étude, sans doute trop restreinte, ne permet pas d'écarter de telles hypothèses. C'est ainsi que le chlore résiduel provenant de l'imprégnation de l'alumine par l'acide chloroplatinique pourrait contribuer à augmenter l'acidité des alumines et, par conséquent, le caractère électrophile des atomes de platine pouvant ainsi les rendre plus actifs pour la réaction d'isomérisation du butane.

travaux de SINFELT (11, 13) sur la cinétique de l'hydrogénolyse de l'éthane sur divers métaux du groupe VIII où il suppose que l'hydrocarbure s'adsorbe en se déshydrogénant avant de s'hydrogéner. Le degré de déshydrogénation important auquel il est conduit dans la plupart des cas pourrait justifier une adsorption préférentielle, sinon exclusive, sur des atomes de faible degré de coordination.

Pour en revenir, plus particulièrement, au cas du butane, la plus grande sensibilité de la rupture de la liaison C-C centrale aux variations de la dispersion du métal et de son degré d'empoisonnement montre que les deux réactions d'hydrogénolyse dans le butane ne doivent pas se produire sur les mêmes sites, l'intermédiaire conduisant à la coupure de la liaison centrale pouvant se former sur les atomes de platine les plus "insaturés" c'est à dire ayant le plus faible nombre de coordination. Une telle préférence pour les atomes les moins coordonnés pourrait s'expliquer par la formation d'un plus grand nombre de liaisons entre le métal et l'hydrocarbure à l'état adsorbé, c'est à dire par un degré de déshydrogénation plus grand de l'intermédiaire conduisant à l'hydrogénolyse en milieu de chaîne que celui de l'intermédiaire conduisant à l'hydrogénolyse en bout de chaîne.

D'autre part, on pourrait aussi expliquer les plus grandes variations de la vitesse d'hydrogénolyse de la liaison C_{secondaire} - C_{secondaire} (C_{II} - C_{II}) à la suite de l'empoisonnement par le soufre, par une différence dans la taille des sites catalytiques (c'est à dire dans le nombre d'atomes de platine qui les composent). Si l'hydrogénolyse en bout de chaîne fait appel à un nombre d'atomes de métal plus faible, on comprend aisément que celle-ci soit moins touchée par l'empoisonnement.

Toutefois, dans ces hypothèses, pour expliquer la variation de l'activité intrinsèque, il faut admettre que l'hydrogénolyse se fait sur plus d'un atome de platine si l'on suppose que les atomes de soufre s'adsorbent indifféremment sur tous les atomes de platine. Signalons d'ailleurs qu'ANDERSON (66) montre que ses résultats s'expliquent bien si l'hydrogénolyse se produit sur deux ou trois atomes de platine.

Conclusion

Cette première étude nous a donc montré que les deux modes de rupture des liaisons C-C dans le butane réagissent différemment aux changements de paramètres tels que la dispersion et l'empoisonnement du métal.

Elle nous a permis, en outre, et c'était là le but essentiellement poursuivi, de sélectionner des catalyseurs qui conduisent de façon tout à fait prépondérante à l'hydrogénolyse plutôt qu'à l'isomérisation du butane. Ceci pourra nous permettre de poursuivre notre étude sur le mécanisme et la sélectivité de l'hydrogénolyse de divers hydrocarbures saturés sans être gênés par une trop forte isomérisation.

Le catalyseur le moins isomérisant est celui à 0,5 % en platine sur alumine CBL 1, réduit à 300°C ($\gamma = v_H/v_i = 115$). Mais nous avons préféré choisir, pour la suite de notre étude, le platine à 2% sur alumine CBL 1, encore assez peu isomérisant ($\gamma = 41$ et 38 après réduction à 300 et 350°C) car il est moins sensible à une variation de la température de réduction. De plus, sa teneur moyenne en platine, rendra possible l'hydrogénolyse d'autres hydrocarbures (dont les vitesses peuvent être beaucoup plus élevées ou plus faibles que celle du butane) sur des masses de catalyseur raisonnables, en pratique comprises entre 0,25 g et 10g. Nous avons choisi d'autre part de le réduire à 350°C, température de réduction qui conduit à un catalyseur toujours peu isomérisant, de façon à disposer d'une gamme de température plus étendue pour la détermination des énergies d'activation.

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROGÉNOLYSE DE QUELQUES
HYDROCARBURES SATURÉS LEGERS SUR PLATINE-ALUMINE
(DE L'ÉTHANE À L'ISOPENTANE).

DEUXIEME PARTIE

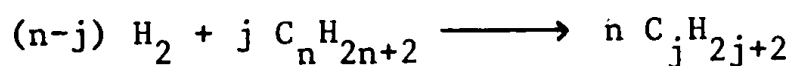
ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROGÉNOLYSE DE QUELQUES
HYDROCARBURES SATURÉS LEGERS SUR PLATINE-ALUMINE
(DE L'ÉTHANE À L'ISOPENTANE).

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DES ORDRES DE RÉACTION ET DES ÉNERGIES D'ACTIVATION

IV-1 Résultats expérimentaux

Dans cette deuxième partie, on décrira les résultats de l'hydrogénolyse des hydrocarbures suivants : éthane, propane, isobutane, butane, néopentane et isopentane. Le catalyseur utilisé est un platine à 2% déposé sur alumine CBL 1, réduit à 350°C. On a fait varier successivement le temps de contact, la température, la pression partielle d'hydrogène (en maintenant la pression d'hydrocarbure constante) et la pression partielle d'hydrocarbure (à pression d'hydrogène constante). Ces variations de pressions partielles ont été obtenues par dilution à l'azote. Pour chaque réaction d'hydrogénolyse, on a déterminé, à partir des courbes d'encrassement, les valeurs extrapolées à l'origine des activités du catalyseur pour chacun des modes de rupture des liaisons C-C. Le mode d'expression des résultats est le même que pour le butane (première partie chapitre I). On appellera $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_j$ le taux de transformation de l'hydrocarbure de départ en méthane, éthane,, $C_j H_{2j+2}$ selon les équations formelles :



IV-1-1 Sélectivités initiales

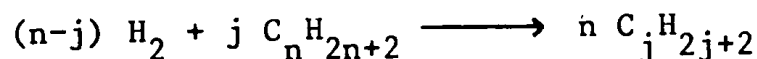
Avec le catalyseur utilisé ici, on n'a jamais observé d'hydrogénolyse multiple initiale, c'est à dire la rupture de plusieurs liaisons C-C au cours d'un seul séjour de la molécule sur le catalyseur. En effet, dans l'hydrogénolyse d'un hydrocarbure $C_n H_{2n+2}$, si on extrapole, à taux de

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DES ORDRES DE RÉACTION ET DES ÉNERGIES D'ACTIVATION

IV-1 Résultats expérimentaux

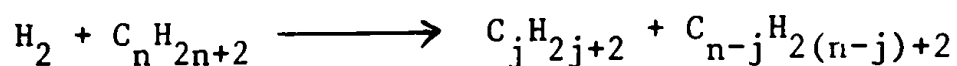
Dans cette deuxième partie, on décrira les résultats de l'hydrogénolyse des hydrocarbures suivants : éthane, propane, isobutane, butane, néopentane et isopentane. Le catalyseur utilisé est un platine à 2% déposé sur alumine CBL 1, réduit à 350°C. On a fait varier successivement le temps de contact, la température, la pression partielle d'hydrogène (en maintenant la pression d'hydrocarbure constante) et la pression partielle d'hydrocarbure (à pression d'hydrogène constante). Ces variations de pressions partielles ont été obtenues par dilution à l'azote. Pour chaque réaction d'hydrogénolyse, on a déterminé, à partir des courbes d'encrassement, les valeurs extrapolées à l'origine des activités du catalyseur pour chacun des modes de rupture des liaisons C-C. Le mode d'expression des résultats est le même que pour le butane (première partie chapitre I). On appellera $\tau_1, \tau_2 \dots \dots \tau_j$ le taux de transformation de l'hydrocarbure de départ en méthane, éthane, \dots , $C_j H_{2j+2}$ selon les équations formelles :



IV-1-1 Sélectivités initiales

Avec le catalyseur utilisé ici, on n'a jamais observé d'hydrogénolyse multiple initiale, c'est à dire la rupture de plusieurs liaisons C-C au cours d'un seul séjour de la molécule sur le catalyseur. En effet, dans l'hydrogénolyse d'un hydrocarbure $C_n H_{2n+2}$, si on extrapole, à taux de

transformation nul, le rapport τ_j/τ_{n-j} , on obtient une valeur égale à $j/n-j$, ce qui correspond bien à la réaction d'hydrogénolyse simple :

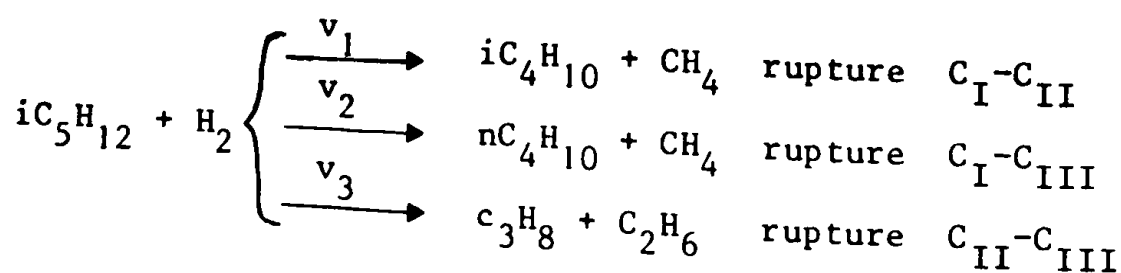


Dans la figure 5, on a porté la valeur du rapport $S_j = (n-j) \tau_j / j \tau_{n-j}$ en fonction du taux de transformation global et on voit que l'on extrapole cette grandeur à 1 pour toutes les ruptures possibles dans les hydrocarbures étudiés : pour le propane $S_j = \tau_2 / 2\tau_1$, pour le butane et l'isobutane $S_j = \tau_3 / 3\tau_1$, pour le néopentane $S_j = \tau_{i4} / 4\tau_1$ pour l'isopentane $S_j = (\tau_4 + \tau_{i4}) / 4\tau_1$ et $S'_j = 2\tau_3 / 3\tau_2$.

Il faut signaler que l'hydrogénolyse ultérieure des produits de réaction n'a pas la même importance pour tous les hydrocarbures. Ainsi l'isobutane produit initialement dans l'hydrogénolyse du néopentane se coupe très rapidement : pour une transformation totale de 10 % le rapport τ_{i4} / τ_1 n'est plus que 2,7 au lieu de 4 à taux de transformation global nul. Au contraire, pour une conversion de 20 %, le rapport τ_2 / τ_1 est encore égal à 2 dans l'hydrogénolyse du propane. Pour l'isopentane également la rupture secondaire des produits initiaux a peu d'importance : pour une conversion de 10 %, le rapport $(\tau_4 + \tau_{i4}) / \tau_1$ est d'environ 3,9. L'isobutane et le butane ont un comportement intermédiaire entre ceux de l'isopentane et du néopentane. On peut alors classer les alcanes par ordre croissant d'importance de l'hydrogénolyse secondaire des produits :

propane < isopentane < n butane < isobutane < néopentane

Nous avons vu précédemment que l'hydrogénolyse du n butane posait un problème de sélectivité pour les ruptures des liaisons $\text{C}_{\text{II}}-\text{C}_{\text{II}}$ et $\text{C}_{\text{I}}-\text{C}_{\text{II}}$. De même, pour l'isopentane, on peut avoir initialement les trois réactions parallèles suivantes :



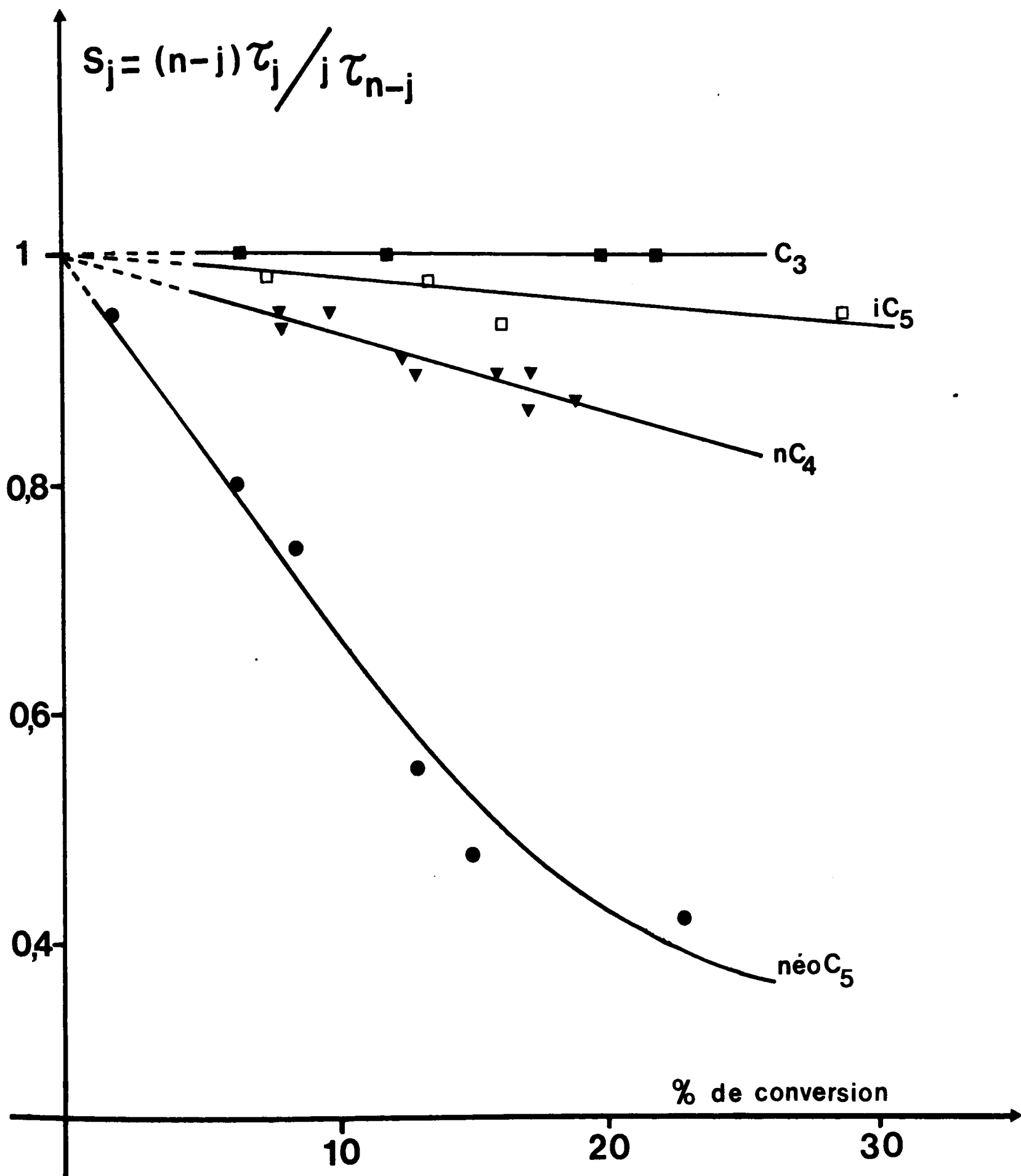


Figure 5 : Sélectivités dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés (propane, isobutane, isopentane et néopentane) : rapports $S = \tau_{n-1} / (n-1)\tau_1$ en fonction du % de conversion à $312 \pm 2^\circ\text{C}$

v_1, v_2, v_3 sont les vitesses des trois réactions, et on définit les rapports :

$$\alpha_1 = \frac{v_1}{v_2} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{v_1 + v_2}{v_3}$$

Le rapport α_1 représentant la sélectivité dans les ruptures en bout de chaîne est constamment proche de 1,2 si on fait varier la température entre 222°C et 315°C et la pression partielle de l'hydrocarbure entre 0,02 et 0,1 atm, (la pression d'hydrogène étant maintenue égale à 0,9 atm). Il change peu (entre 1,2 et 1,3) en faisant varier la pression d'hydrogène (la pression d'hydrocarbure restant égale à 0,1 atm) (Tableau VIII). Le rapport α_2 diminue lorsque la température augmente, mais varie peu avec les pressions partielles d'hydrogène et d'hydrocarbure ; il décroît légèrement avec la pression d'hydrocarbure (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Hydrogénolyse de l'isopentane : vitesses de rupture des liaisons C-C et sélectivités en fonction de la température et des pressions partielles d'hydrogène et d'isopentane

t°C	vitesse d'hydrogénolyse (moles h ⁻¹ g ⁻¹ de Pt)						sélectivités initiales	
	P _{H₂} atm	P _C atm	v ₁ iC ₅ → iC ₄ + C ₁	v ₂ iC ₅ → nC ₄ + C ₁	v ₃ iC ₅ → C ₃ + C ₂	α ₁ = $\frac{v_1}{v_2}$	α ₂ = $\frac{v_1 + v_2}{v_3}$	
315	0,9	0,1	0,18	0,145	0,05	1,24	6,5	
299	0,9	0,1	0,12	0,10	0,025	1,20	8,8	
266	0,9	0,1	0,032	0,027	0,004	1,19	14,75	
312°5	0,9	0,1	0,175	0,15	0,045	1,17	7,2	
222	0,9	0,1	0,0018	0,0015	0,0001	1,20	33,0	
314	0,9	0,1	0,18	0,145	0,06	1,24	5,4	
288°5	0,9	0,1	0,070	0,057	0,012	1,23	10,6	
312	0,9	0,1	0,17	0,14	0,04	1,21	7,7	
312	0,9	0,04	0,17	0,145	0,035	1,17	9,0	

312	:	:	:	:	:	:	:	:	:
312	:	0,9	:0,078	:	0,17	:	0,145	:	0,040
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,17
	:	:	:	:	:	:	:	:	7,9
312	:	0,9	:0,1	:	0,17	:	0,14	:	0,040
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,21
	:	:	:	:	:	:	:	:	7,7
312	:	0,9	:0,033	:	0,165	:	0,14	:	0,042
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,18
	:	:	:	:	:	:	:	:	7,3
312	:	0,9	:0,05	:	0,17	:	0,14	:	0,038
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,21
	:	:	:	:	:	:	:	:	8,1
312	:	0,9	:0,066	:	0,175	:	0,15	:	0,041
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,17
	:	:	:	:	:	:	:	:	7,9
312	:	0,9	:0,1	:	0,165	:	0,14	:	0,042
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,18
	:	:	:	:	:	:	:	:	7,3
312	:	0,59	:0,1	:	0,10	:	0,080	:	0,029
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,25
	:	:	:	:	:	:	:	:	6,2
312	:	0,28	:0,1	:	0,049	:	0,040	:	0,016
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,22
	:	:	:	:	:	:	:	:	5,6
312	:	0,435	:0,1	:	0,078	:	0,065	:	0,023
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,20
	:	:	:	:	:	:	:	:	6,2
312	:	0,5	:0,1	:	0,095	:	0,075	:	0,026
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,27
	:	:	:	:	:	:	:	:	6,5
312	:	0,9	:0,1	:	0,17	:	0,14	:	0,046
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,21
	:	:	:	:	:	:	:	:	6,7
312	:	0,55	:0,1	:	0,105	:	0,083	:	0,035
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,26
	:	:	:	:	:	:	:	:	5,4
312	:	0,75	:0,1	:	0,13	:	0,11	:	0,046
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,18
	:	:	:	:	:	:	:	:	5,2
312	:	0,9	:0,1	:	0,17	:	0,14	:	0,042
	:	:	:	:	:	:	:	:	1,21
	:	:	:	:	:	:	:	:	7,4

IV-2 Détermination des paramètres cinétiques

Nous avons fait varier la température et les pressions partielles d'hydrogène et d'hydrocarbure pour déterminer les énergies d'activation et les ordres des diverses réactions selon l'expression formelle :

$$v = Ae^{-E/RT} P_C^n P_{H_2}^m \quad (e_1)$$

dans tous les cas, l'ordre en hydrocarbure est positif et compris entre 0 et 1 (fig 6 et 7)

Les figures 8, 9 et 10 montrent les variations du logarithme népérien des vitesses en fonction de la pression partielle d'hydrogène. On constate que l'on obtient une droite de pente, tantôt négative (pour l'éthane fig 8) tantôt positive (pour le butane et l'isopentane fig 9). Mais on observe aussi des courbes à maximum dans le cas du propane, de l'isobutane et du néopentane (fig 10). On voit donc que, dans ce dernier cas, la vitesse de l'hydrogénolyse des hydrocarbures ne peut pas être représentée par l'expression simple (e₁). Nos résultats sont résumés dans le tableau IX.

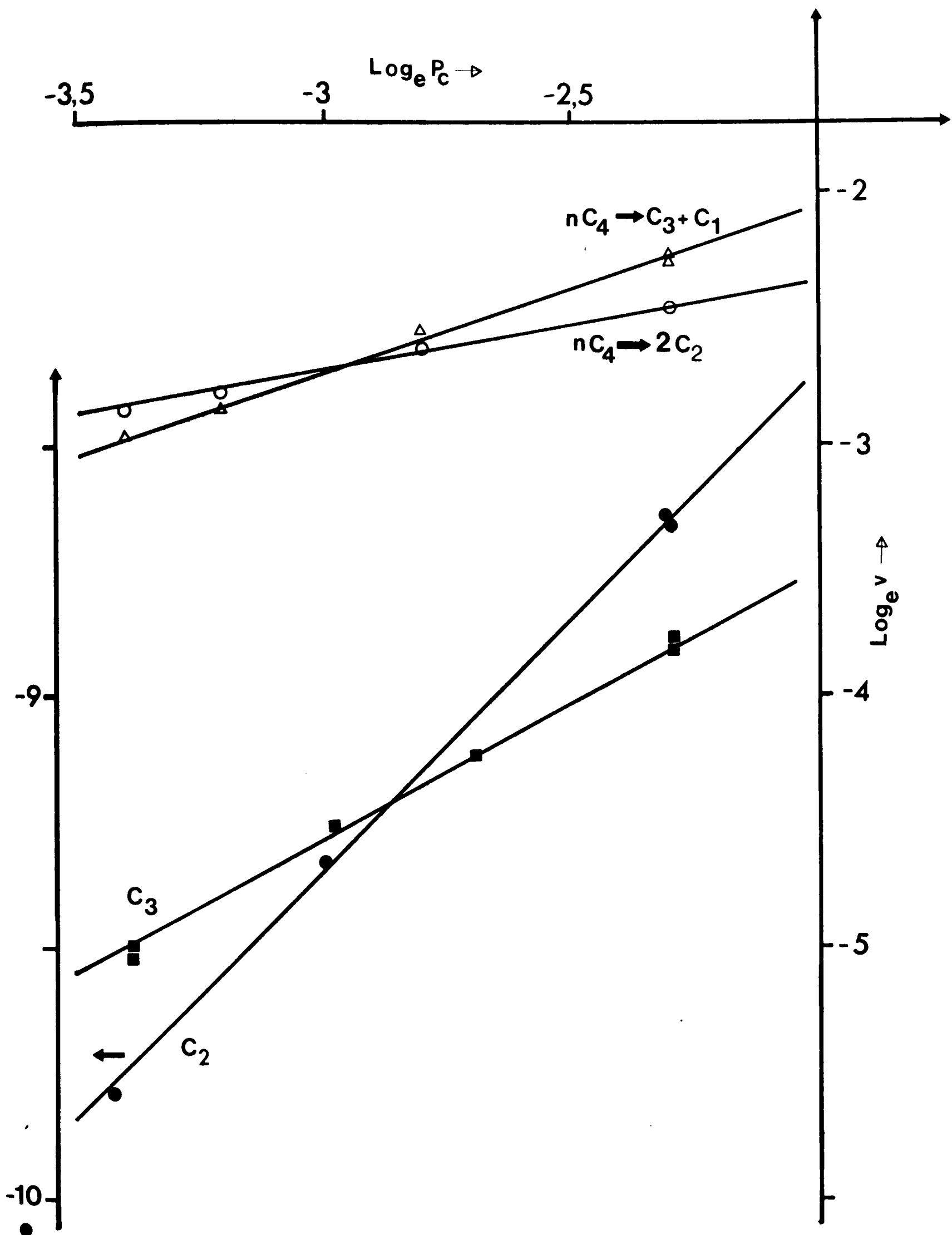


Figure 6 : Courbes de variations de $\text{Log}_e v_i = f(\text{Log}_e P_c)$ pour la détermination de l'ordre par rapport à l'hydrocarbure (éthane, propane, n butane)

$$P_{H_2} = 0,9 \text{ atm} \quad T = 313^\circ\text{C}$$

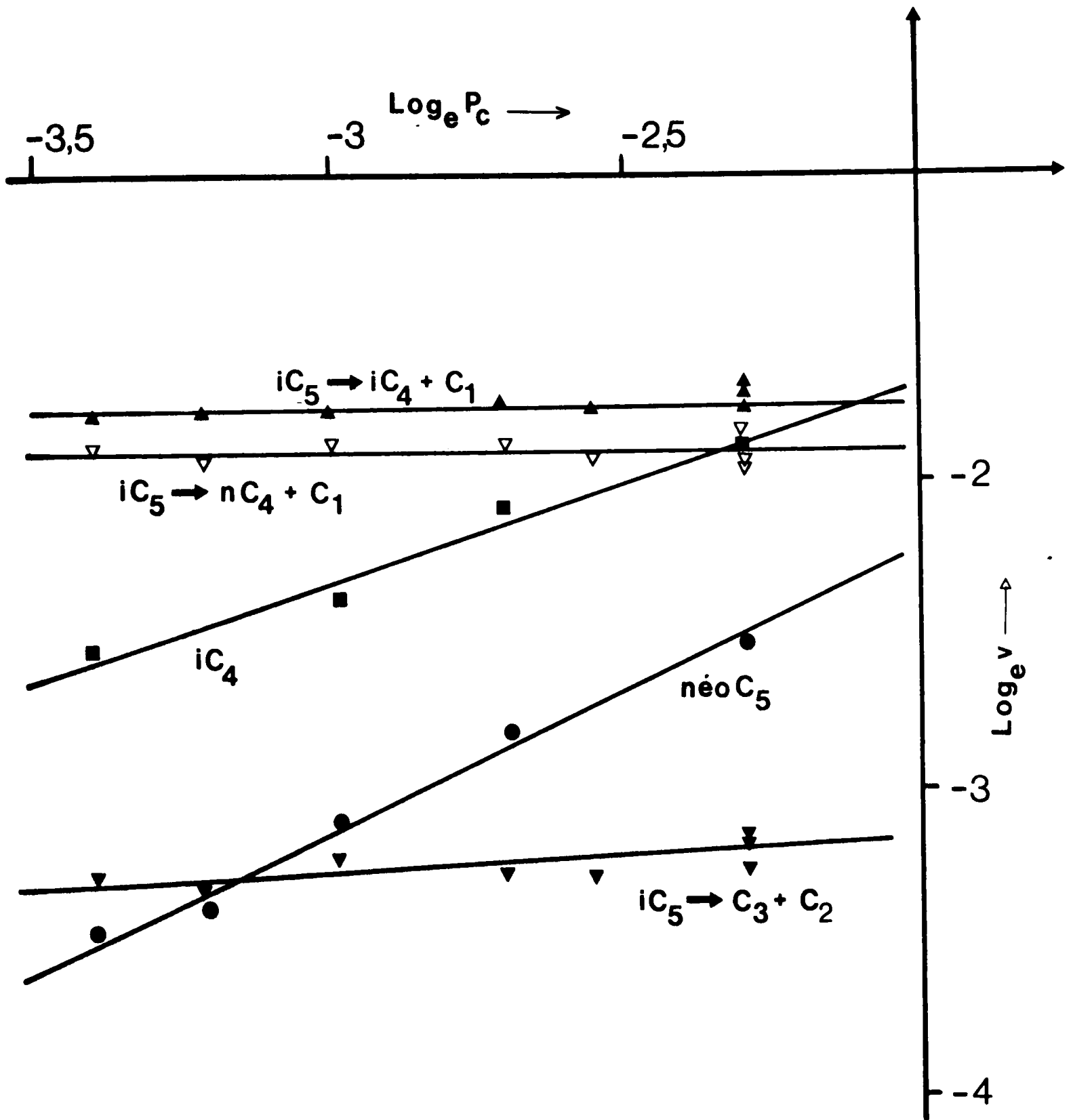


Figure 7 : Courbes de variations de $\text{Log}_e v_i = f(\text{Log}_e P_c)$ pour la détermination de l'ordre par rapport à l'hydrocarbure (isopentane, isobutane, néopentane) $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ $T = 313^\circ\text{C}$

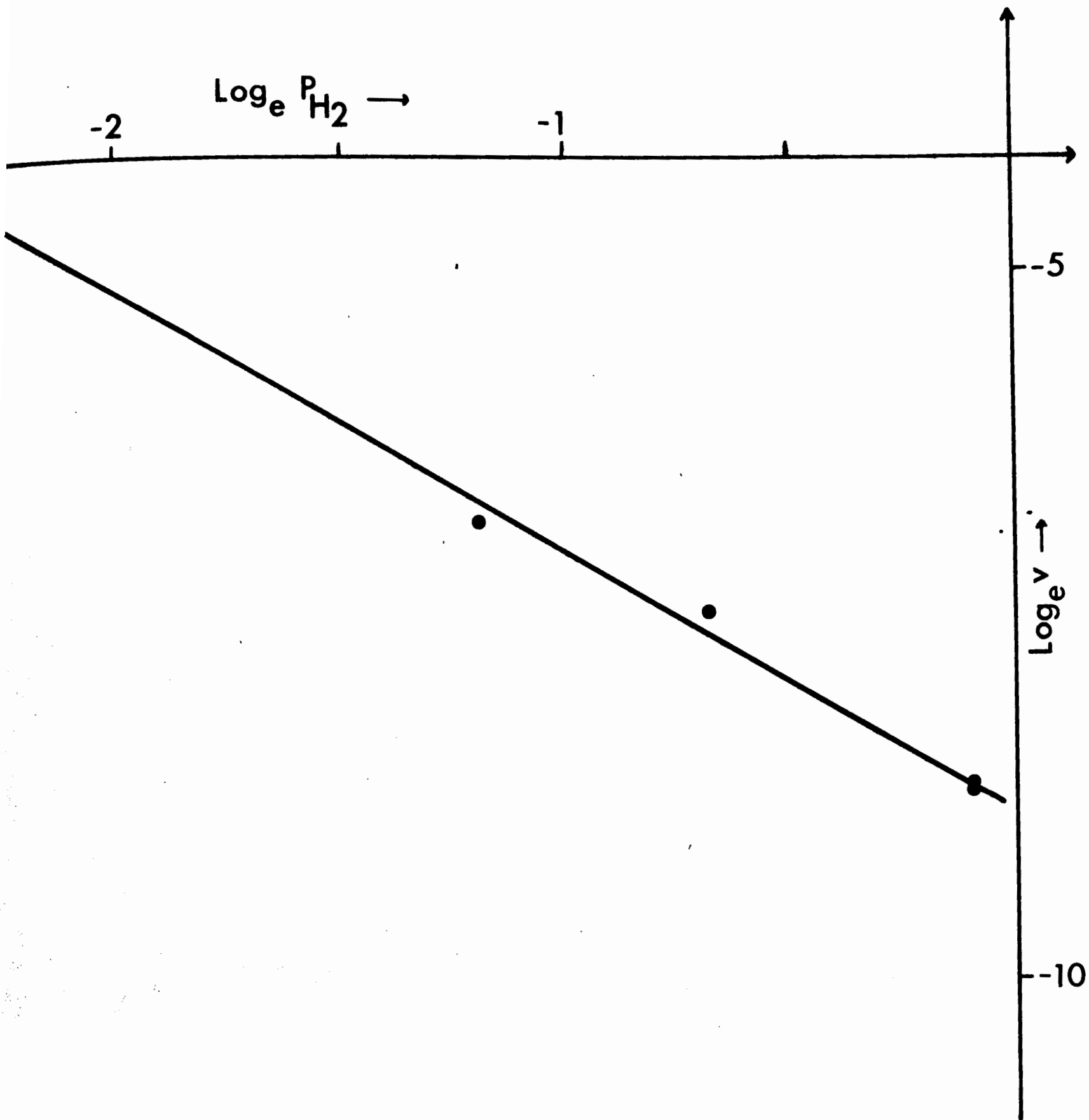


Figure 8 : Courbes de variations de $\text{Log}_e v_i = f(\text{Log}_e P_{H_2})$ pour la détermination de l'ordre par rapport à l'hydrogène.

hydrogénolyse de l'éthane - $P_c = 0,1 \text{ atm}$ $T = 313^\circ\text{C}$

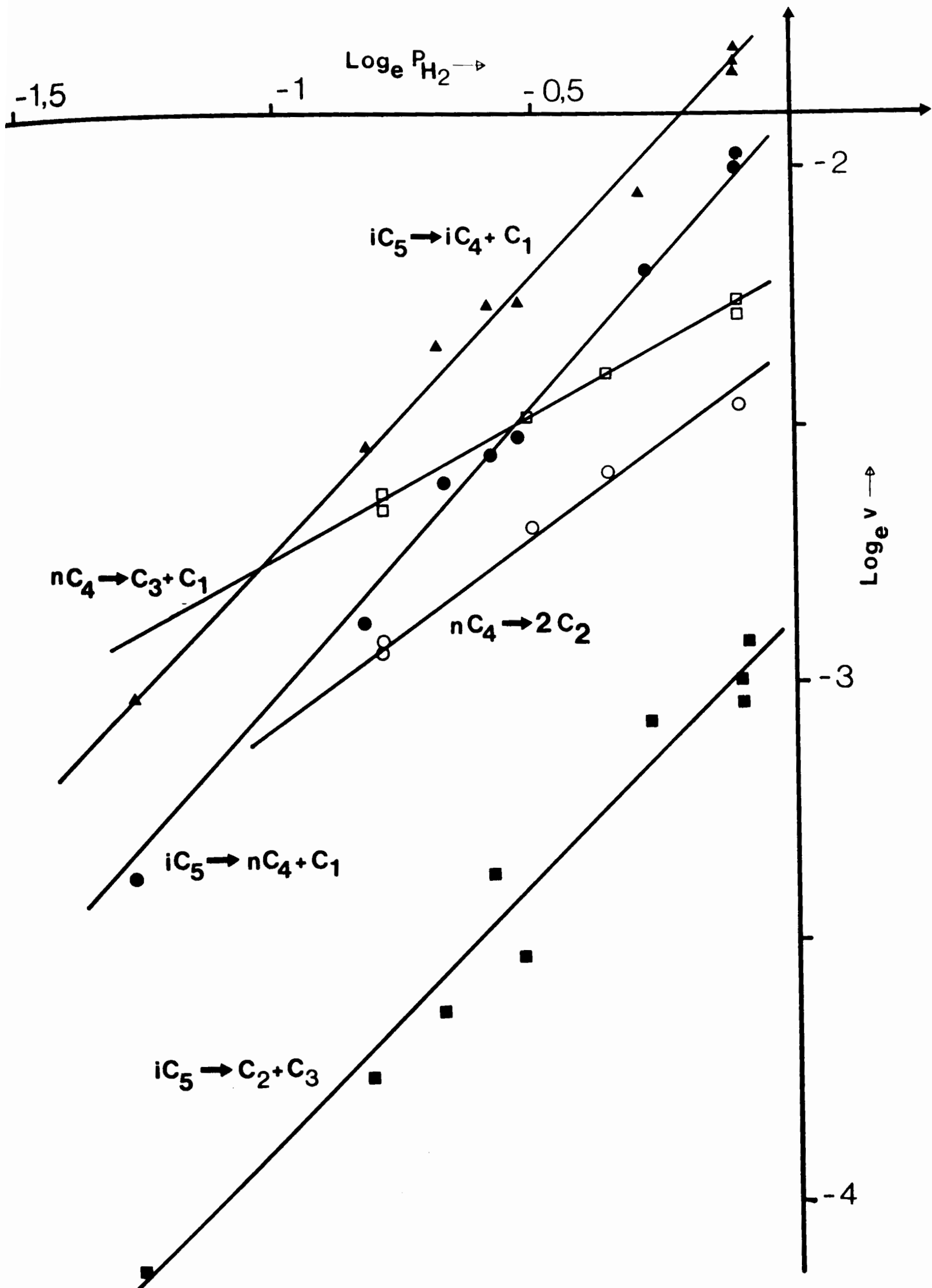


Figure 9 : Courbes de variations de $\text{Log}_e v_i = f(\text{Log}_e P_{H_2})$ pour la détermination de l'ordre par rapport à l'hydrogène hydrogénolyse du n butane et de l'isopentane $T = 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, 710, 720, 730, 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 810, 820, 830, 840, 850, 860, 870, 880, 890, 900, 910, 920, 930, 940, 950, 960, 970, 980, 990, 1000$ °C.

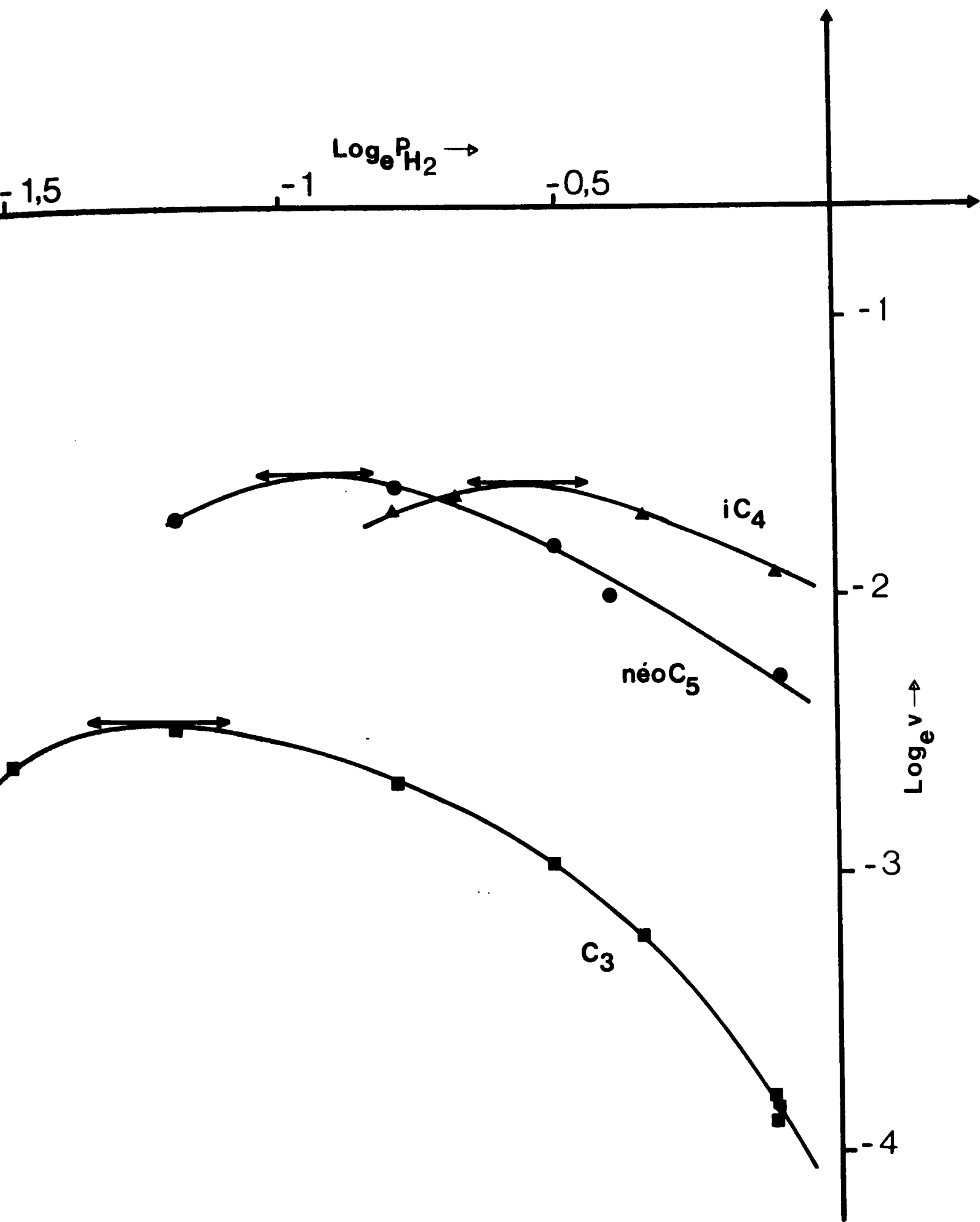


Figure 10 : Courbes de variations de $\text{Log}_e v_i = f(\text{Log}_e P_{H_2})$ pour la détermination de l'ordre par rapport à l'hydrogène
hydrogénolyse du propane, de l'isobutane et du néopentane

$P_c = 0,1 \text{ atm. } T = 313^\circ\text{C}$

TABLEAU IX

Energies d'activation et ordres partiels de l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés de C₂ à C₅

Hydrocarbure	v 300°C moles/h/g Pt (a)	E kcal/mole (a)	ordre n en hydrocarbure (b)	ordre m en hydrogène (c)
Ethane	5,25 · 10 ⁻⁵	55	1	- 1,8
Propane	0,85 · 10 ⁻²	45	0,9	positif pour PH ₂ < 0,3 atm négatif pour PH ₂ > 0,3 atm
Butane nC ₄ → C ₁ +C ₃	5,9 · 10 ⁻²	30	0,65	0,55
nC ₄ → 2C ₂	3,9 · 10 ⁻²	38	0,35	0,65
Isobutane	8,1 · 10 ⁻²	37	0,65	positif pour PH ₂ < 0,6 atm négatif pour PH ₂ > 0,6 atm
Néopentane	7,8 · 10 ⁻²	40	0,8 - 0,9	m > 0 pour PH ₂ < 0,45 atm n < 0 pour PH ₂ > 0,45 atm
Isopentane iC ₅ → C ₁ +iC ₄	11,3 · 10 ⁻²	23	0	1
iC ₅ → C ₁ +iC ₄	9,25 · 10 ⁻²	23	0	1
iC ₅ → C ₂ +C ₃	2,8 · 10 ⁻²	33	≈ 0 (positif)	≈ 1

(a) P_{H₂} = 0,9 atm P_C = 0,1 atm

(b) P_{H₂} constante = 0,9 atm T = 313°C P_C compris entre 0,03 et 0,1 atm

(c) P_C constante = 0,1 atm T = 313°C, P_{H₂} compris entre 0,46 et 0,9 atm

Pour comparer entre elles les réactivités des différents hydrocarbures, nous avons déterminé, sur les droites d'Arrhénius, la vitesse de l'hydrogénolyse pour une température arbitrairement choisie égale à 300°C, les pressions d'hydrocarbure et d'hydrogène étant respectivement de 0,1 et 0,9 atm. On constate que la vitesse d'hydrogénolyse de tous les hydrocarbures, le néopentane compris, est sensiblement du même ordre de grandeur (quelques 10^{-2} moles/h/g de Pt) sauf pour l'éthane qui s'hydrogénéolyse beaucoup moins vite que tous les autres et présente l'énergie d'activation la plus élevée. On peut donc penser que le mécanisme de l'hydrogénolyse de l'éthane est différent de celui de l'hydrogénolyse des autres hydrocarbures.

ANDERSON et AVERY (17) supposent que l'éthane formera un intermédiaire 1,2 diadsorbé tandis que tous les autres carbures donneront de préférence un intermédiaire 1,3 diadsorbé. Cette hypothèse expliquerait ainsi que le néopentane, bien qu'ayant un carbone quaternaire qui ne peut pas s'adsorber, s'hydrogénéolyse à la même vitesse que le butane ou l'isobutane pour lesquels tous les atomes de carbone peuvent s'adsorber.

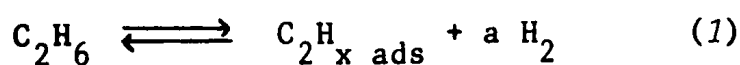
Si on examine nos résultats plus en détails, on constate que dans une série homologue (tableau IX) l'hydrocarbure s'hydrogénéolyse d'autant plus vite que le nombre d'atomes de carbone est plus grand. On a ainsi éthane < propane < butane et isobutane < isopentane. De plus, à nombre d'atomes de carbone égal, l'hydrocarbure s'hydrogénéolyse moins vite s'il est plus branché : isobutane < butane et néopentane < isopentane.

CHAPITRE V

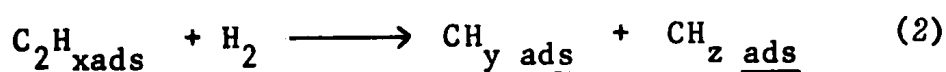
APPLICATION DES HYPOTHÈSES DE CIMINO, BOUDART ET TAYLOR A LA CINÉTIQUE DE L'HYDROGÉNOLYSE DES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES LÉGERS.

Pour rendre compte de la valeur fortement négative obtenue pour l'ordre par rapport à l'hydrogène dans l'hydrogénolyse de l'éthane, CIMINO, BOUDART et TAYLOR (19) ont proposé le schéma cinétique suivant :

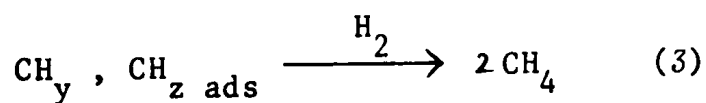
Dans une première étape, l'hydrocarbure s'adsorbe dissociativement en donnant un intermédiaire plus ou moins déshydrogéné.



Cet équilibre, supposé rapide est suivi de l'étape lente qui serait la rupture de la liaison C-C de l'intermédiaire C_2H_x sous l'influence d'une molécule d'hydrogène .



La désorption des produits est considérée comme rapide .



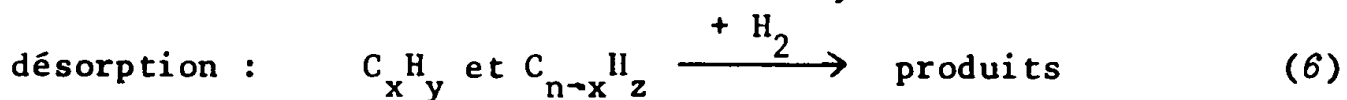
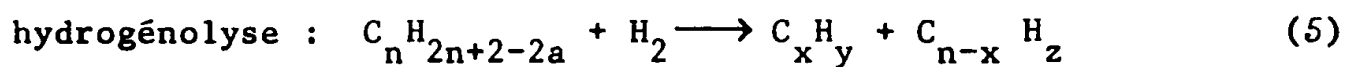
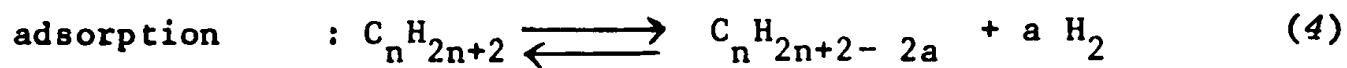
SINFELT a repris ce schéma cinétique (10, 13) et lui a également apporté quelques variantes (11) que nous examinerons dans le chapitre suivant. Il est intéressant de vérifier si ce mécanisme, proposé pour expliquer un ordre négatif en hydrogène, peut rendre compte des courbes à maximum que nous avons parfois observées en faisant varier la pression d'hydrogène. C'est pourquoi nous avons appliqué ce schéma cinétique aux résultats obtenus précédemment. Nous distinguerons les cas simples - éthane, propane, isobutane et néopentane - où un seul type de liaison

intervient, pour lesquels on pourra postuler un seul intermédiaire par hydrocarbure et le cas plus complexe du butane et de l'isopentane où il faudra discuter du nombre et de la nature des intermédiaires carbonés et des sites catalytiques intervenant dans cette réaction.

V-1 Cas de l'éthane, du propane de l'isobutane et du néopentane

V-1-1 Hypothèses

Pour un hydrocarbure quelconque, de formule générale $C_n H_{2n+2}$, les équations de réaction seront les suivantes :



Nous supposerons que l'équilibre d'adsorption (4) est rapide devant l'étape d'hydrogénolyse (5) qui est considéré comme l'étape cinétiquement limitante. Il faut bien remarquer que l'équilibre d'adsorption-désorption (4) est en réalité la somme de plusieurs étapes équilibrées de déshydrogénation faisant intervenir successivement les intermédiaires $C_n H_{2n+1}$, $C_n H_{2n}$, ..., $C_n H_{2n+3-2a}$, $C_n H_{2n+2-2a}$. Nous supposerons que l'espèce carbonée prépondérante à la surface du catalyseur est la plus déshydrogénée $C_n H_{2n+2-2a}$ et que son adsorption se produit sur un seul site catalytique. On suppose également que l'adsorption de l'hydrogène est négligeable par rapport à celle de l'hydrocarbure.

V-1-2 Expression de vitesse

L'équilibre (4) conduit à l'égalité :

$$\lambda P_c (1 - \Sigma \theta) = \theta_{2a} P_{H_2}^a \quad (7)$$

où

P_c = pression partielle de l'hydrocarbure

P_{H_2} = pression partielle de l'hydrogène

θ_{2a} = fraction de surface active couverte par l'intermédiaire $C_n H_{2n+2-2a}$

λ = constante de l'équilibre global d'adsorption-désorption (4)

D'après les hypothèses détaillées au paragraphe précédent

$$\Sigma\theta \approx \theta_{2a}$$

$$\text{d'où } \lambda P_c (1 - \theta_{2a}) = \theta_{2a} P_{H_2}^a \quad (8)$$

$$\text{et } \theta_{2a} = \frac{\lambda P_c}{P_{H_2}^a + \lambda P_c} \quad (9)$$

La vitesse d'hydrogénolyse sera celle de l'étape (5)

$$v = k \theta_{2a} P_{H_2}$$

$$\text{soit } v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^a + \lambda P_c} \quad (10)$$

V-1-3 Vérification de l'équation cinétique

L'expression (10) peut encore se mettre sous deux formes :

$$1/v = \frac{P_{H_2}^{a-1}}{k \lambda} \frac{1}{P_c} + \frac{1}{k P_{H_2}} \quad (11)$$

$$\text{et } \frac{P_c P_{H_2}}{v} = \frac{P_{H_2}^a}{k \lambda} + \frac{P_c}{k} \quad (12)$$

Si l'expression (10) rend bien compte de l'hydrogénolyse de tous les hydrocarbures, on doit trouver une droite en portant $1/v$ en fonction de $1/P_c$. C'est ce que l'on peut constater sur la figure 11 où les points expérimentaux sont correctement alignés.

De même, en portant $P_c P_{H_2} / v$ en fonction de $P_{H_2}^a$ on doit pouvoir trouver une valeur de a pour laquelle on obtienne une droite. On a donc essayé les diverses valeurs entières et demi-entières de a et vérifié qu'une de ces valeurs aligne bien les points expérimentaux. A titre d'exemple, on peut voir sur la figure 12, les courbes obtenues dans le cas du néopentane pour diverses valeurs de a . Pour $a = 3$, les points s'alignent correctement. Pour tous les hydrocarbures étudiés ici - éthane,

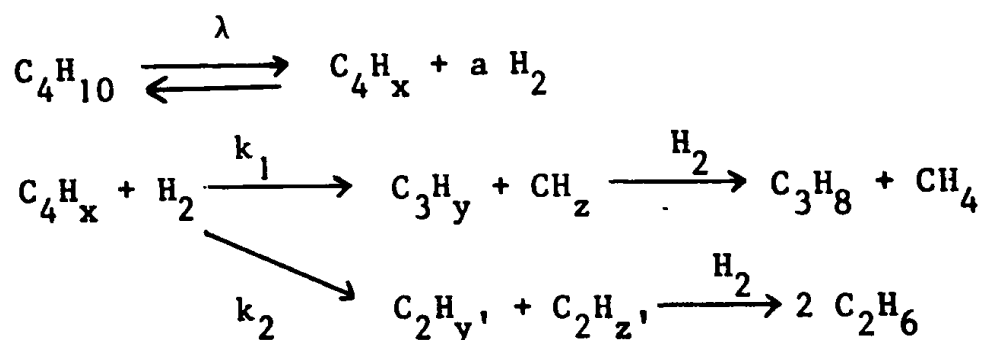
propane, isobutane et néopentane - la valeur de a qui donne une droite pour la courbe représentant les variations de $P_c P_{H_2}/v$ en fonction de $P_{H_2}^a$ est la même: $a = 3$. On notera que la valeur de a n'est pas déterminée sans ambiguïté par ce moyen, généralement les points obtenus pour $a = 2,5$ ou $a = 3,5$ sont également assez bien alignés. On pourra prendre $a = 3 \pm 0,5$.

V-2 Cas du butane et de l'isopentane

Le problème se complique lorsque l'hydrocarbure peut conduire à plusieurs types de rupture. Dans ce cas, en effet, se forme-t-il un intermédiaire différent pour chaque type de liaison à couper et dans l'affirmative ces divers intermédiaires se forment-ils sur les mêmes sites catalytiques ?

V-2-1 Butane

V-2-1-1 Supposons qu'il se forme un seul intermédiaire conduisant indifféremment à une rupture en propane et méthane, ou en éthane.



on aurait alors

$$v_1 = \frac{k_1 \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^a + \lambda P_c}$$

pour la rupture en bout de chaîne

$$\text{et } v_2 = \frac{k_2 \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^a + \lambda P_c}$$

pour la rupture en milieu de chaîne

Les ordres apparents en hydrogène et en hydrocarbure seraient les mêmes pour les deux types de rupture et les sélectivités $S_1 = v_1/v_H = k_1/k_1+k_2$ et $S_2 = v_2/v_H = k_2/k_1+k_2$ varieraient uniquement avec la température, ce qui est démenti par le tableau X.

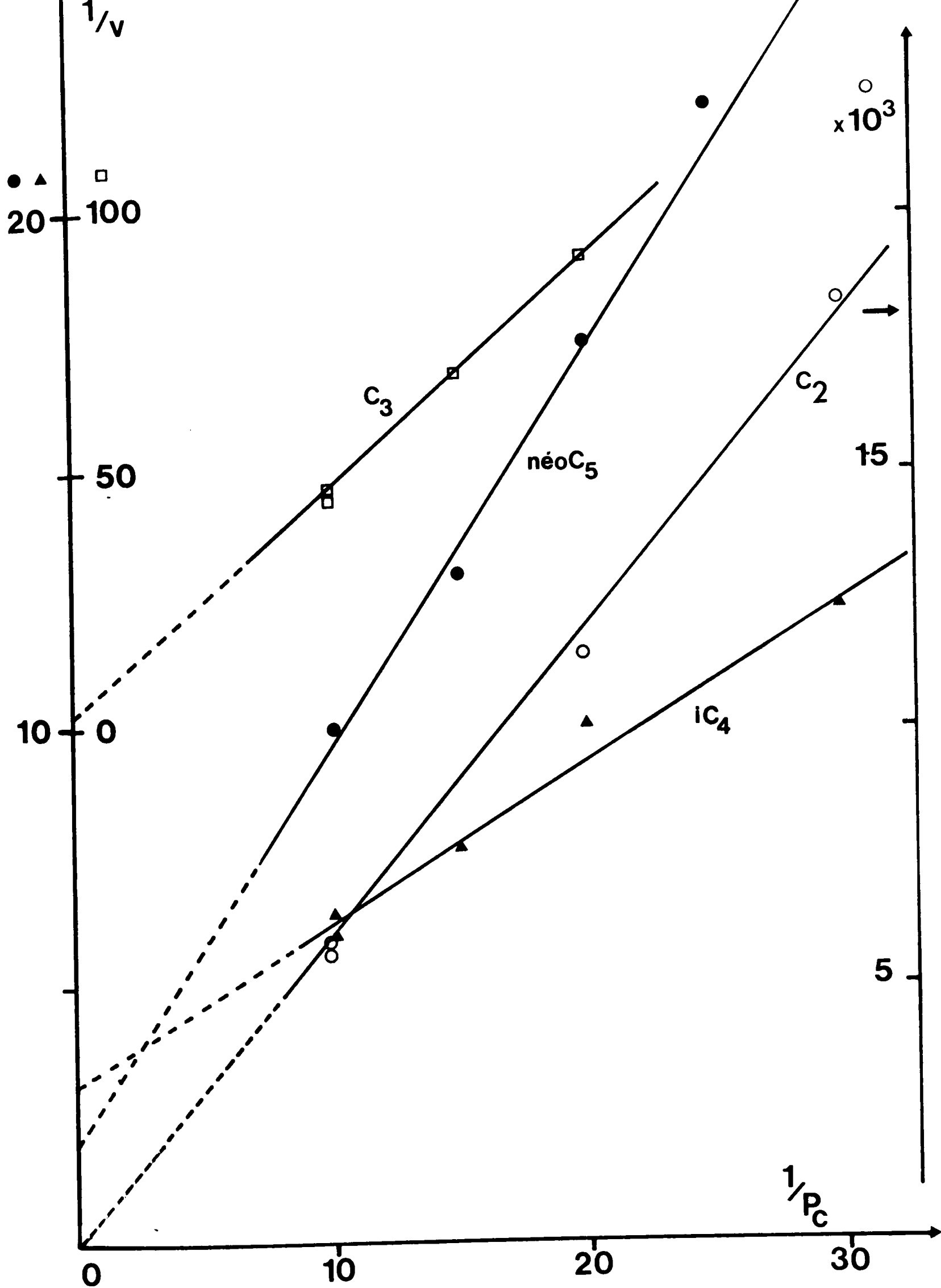


Figure 11 : Variations de $1/v_i$ en fonction de l'inverse de la pression partielle de l'hydrocarbure (à $P_H = 0,9$ atm. et $T = 315^\circ \pm 1^\circ C$) pour l'hydrogénolyse de l'éthane (○) propane (□) isobutane (▲) et neopentane (●)

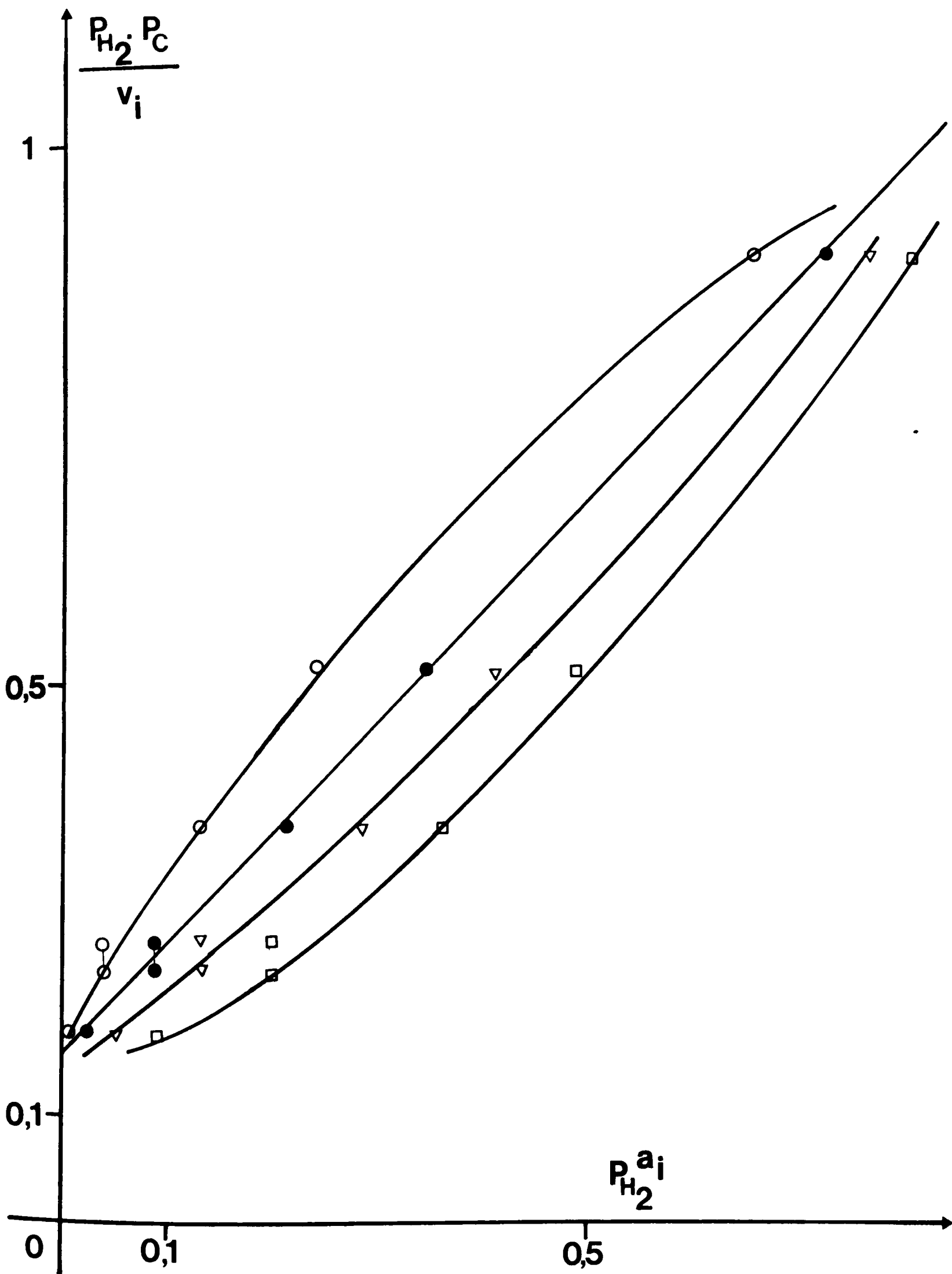
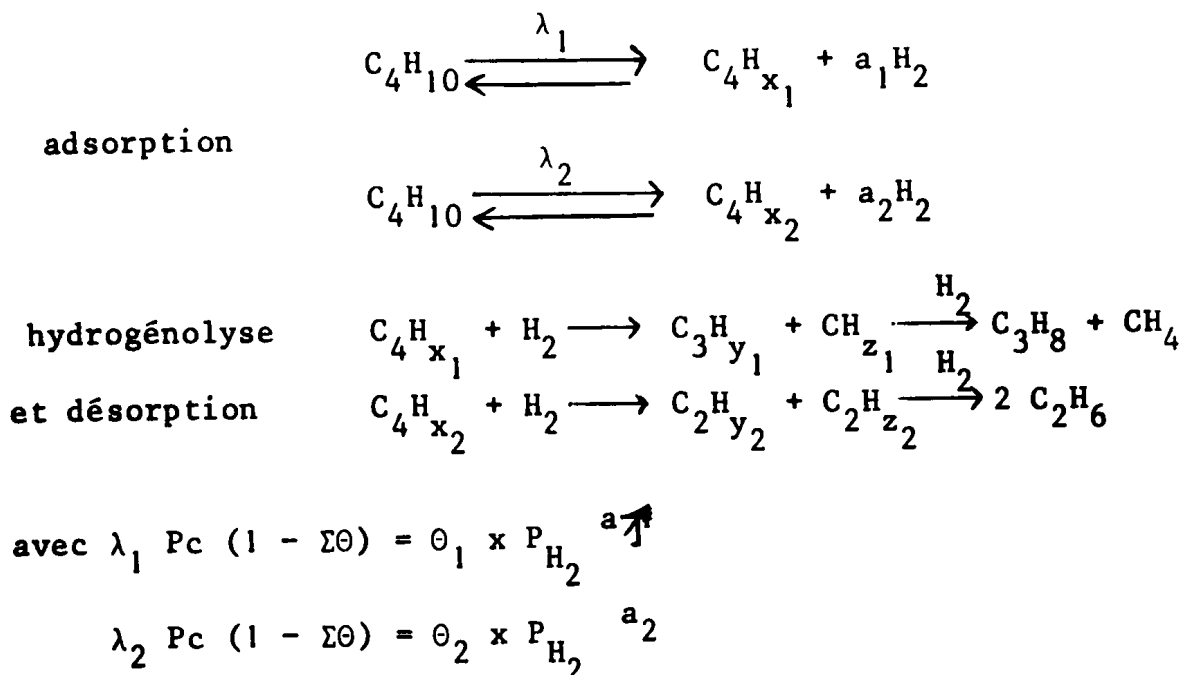


Figure 12 : Courbes $\frac{P_C P_{H_2}}{v_i} = f(P_{H_2}^{a_i})$ pour diverses valeurs de a_i dans l'hydrogenolyse du nœpentane. $P_C = 0,1$ atm. $T = 400^\circ C$.

\square $a_i = 2$ ∇ $a_i = 2,5$ \bullet $a_i = 3$ \circ $a_i = 4$

V-2-1-2 Si l'on imagine que les deux types de rupture se font par l'intermédiaire de 2 espèces de degrés de déshydrogénation différents, a_1 et a_2 , mais adsorbées sur les mêmes sites catalytiques, on aura les deux schémas suivants :



On suppose que les seules espèces en quantité notable sur la surface sont C_4H_{x_1} et C_4H_{x_2} : $\Sigma\theta = \theta_1 + \theta_2$

$$\text{d'où } v_1 = \frac{k_1 \lambda_1 \text{ Pc } P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^{a_1} \left(1 + \frac{\lambda_1 \text{ Pc}}{P_{\text{H}_2}^{a_1}} + \frac{\lambda_2 \text{ Pc}}{P_{\text{H}_2}^{a_2}} \right)}$$

$$\text{et } v_2 = \frac{k_2 \lambda_2 \text{ Pc } P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^{a_2} \left(1 + \frac{\lambda_1 \text{ Pc}}{P_{\text{H}_2}^{a_1}} + \frac{\lambda_2 \text{ Pc}}{P_{\text{H}_2}^{a_2}} \right)}$$

Les ordres en hydrogène seraient bien différents mais les ordres en hydrocarbure devraient être égaux et les sélectivités S_1 et S_2 ne devraient varier qu'avec la température et la pression d'hydrogène ce qui est également contredit par le Tableau X.

V-2-1-3 Avec le schéma cinétique de CIMINO, BOUDART et TAYLOR (19), nous sommes donc conduits à admettre que les deux réactions parallèles d'hydrogénolyse du butane se produisent sur des sites catalytiques différents,

il n'y aura donc pas compétition de formation des deux intermédiaires

On a alors :

$$v_1 = \frac{k_1 \lambda_1 P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{a_1} + \lambda_1 P_c}$$

et

$$v_2 = \frac{k_2 \lambda_2 P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{a_2} + \lambda_2 P_c}$$

Ces deux expressions de vitesse rendent compte des variations de sélectivité avec la température et les pressions partielles d'hydrogène et d'hydrocarbure. Elles sont bien compatibles avec nos résultats expérimentaux comme le montre la figure 13 où l'on a porté $1/v_1$ et $1/v_2$ en fonction de $1/P_c$ et obtenu des droites avec une bonne précision. De même, nous avons, pour les deux modes de rupture, trouvé une valeur de a pour laquelle les points $P_c P_{H_2}/v_1$ (ou $P_c P_{H_2}/v_2$) s'alignent bien en fonction de $P_{H_2}^{a_1}$ (ou $P_{H_2}^{a_2}$) (fig 14). Remarquons que les valeurs a_1 et a_2 sont différentes : $a_1 = 1,5$ et $a_2 = 3$, l'intermédiaire conduisant à l'hydrogénolyse en bout de chaîne serait moins déshydrogéné que celui qui conduit à l'hydrogénolyse en milieu de chaîne.

V-2-2 Isopentane

Pour l'isopentane, il est difficile d'exploiter les résultats d'une manière analogue à celle du butane, à cause des variations faibles ou nulles de la vitesse en fonction de la pression d'hydrocarbure (ordre en hydrocarbure pratiquement égal à 0) et de l'ordre en hydrogène qui est égal à 1. On ne peut donc pas reprendre la discussion précédente pour savoir si comme dans le cas du butane, les divers types de rupture se font par des intermédiaires différents adsorbés sur des sites différents. Cependant les hypothèses de CIMINO, BOUDART et TAYLOR ne sont pas contredites par les données de l'hydrogénolyse de l'isopentane. On est simplement conduit à admettre que l'isopentane est très fortement adsorbé sur le platine. Dans ce cas $\lambda P_c \gg 1$ et l'expression de vitesse (10) devient

$$v = k P_{H_2} \quad (13) \quad \text{puisque } \lambda P_c \gg P_{H_2}^a$$

TABLEAU X : Hydrogénolyse du butane

Vitesses d'hydrogénolyse et d'isomérisation et sélectivités initiales en fonction des pressions partielles d'hydrogène et de butane et de la température.

t °C	P H ₂ atm	Pc atm	Vitesse d'hydrogénolyse		Vitesse d'isomérisation v _i (moles/h.g Pt)	Sélectivités initiales	
			v ₁ en bout de chaîne	v ₂ liaison médiane		S ₁ en bout de chaîne	S ₂ liaison médiane
245	0,9	0,1	0,0036	0,00106	0,00008	0,773	0,227
279	0,9	0,1	0,0218	0,0111	0,00072	0,663	0,337
264	0,9	0,1	0,0096	0,0034	0,00024	0,738	0,262
278	0,9	0,1	0,0210	0,0100	0,00068	0,677	0,323
299	0,9	0,1	0,0575	0,0356	0,00208	0,618	0,382
288	0,9	0,1	0,0334	0,0182	0,00010	0,647	0,353
312	0,9	0,1	0,102	0,085	0,0046	0,545	0,455
321,5	0,9	0,1	0,143	0,121	0,0089	0,542	0,458
330,5	0,9	0,1	0,201	0,180	0,0126	0,528	0,472
312,5	0,9	0,1	0,106	0,085	0,0046	0,555	0,445
316,5	0,9	0,1	0,126	0,102	0,0065	0,553	0,447

TABLEAU X (suite)

312	0,9	0,1	0,101	0,084	0,0052	0,546	0,454
312	0,9	0,06	0,079	0,073	0,0037	0,520	0,480
312	0,9	0,033	0,051	0,057	0,0027	0,472	0,528
312	0,9	0,04	0,0573	0,0605	0,0029	0,486	0,514
312	0,9	0,1	0,104	0,085	0,0053	0,550	0,450
312	0,7	0,1	0,091	0,075	0,0041	0,548	0,452
312	0,45	0,1	0,072	0,054	0,0040	0,571	0,429
312	0,45	0,1	0,0693	0,053	0,0040	0,567	0,433
312	0,6	0,1	0,084	0,068	0,0042	0,553	0,447
312	0,9	0,1	0,101	0,085	0,0052	0,545	0,455

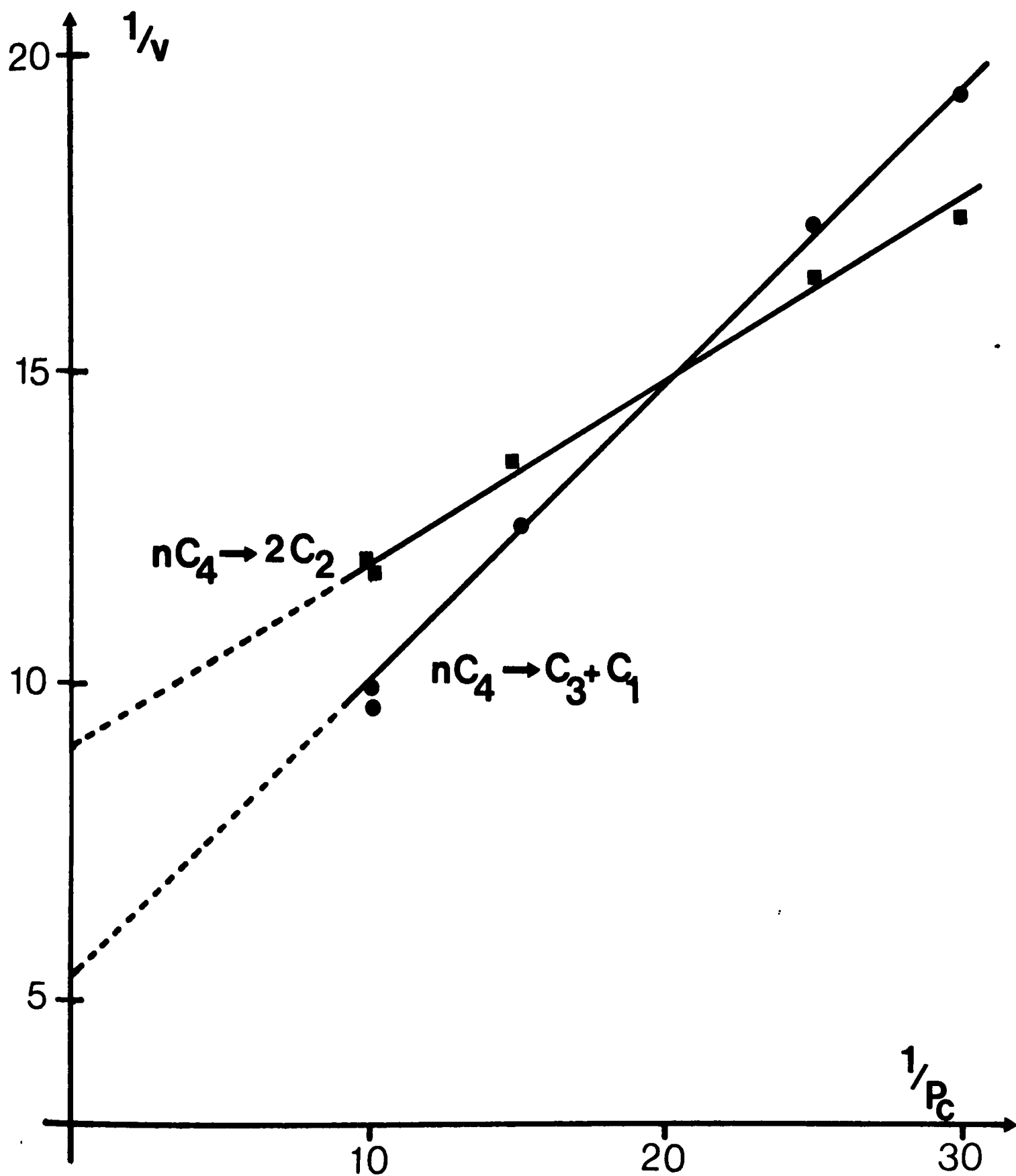


Figure 13 = Variations de $1/v_1$ (●) et $1/v_2$ (■) en fonction de l'inverse de la pression partielle de l'hydrocarbure à $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$ et $T = 312^\circ\text{C}$ pour l'hydrogénolyse du n butane

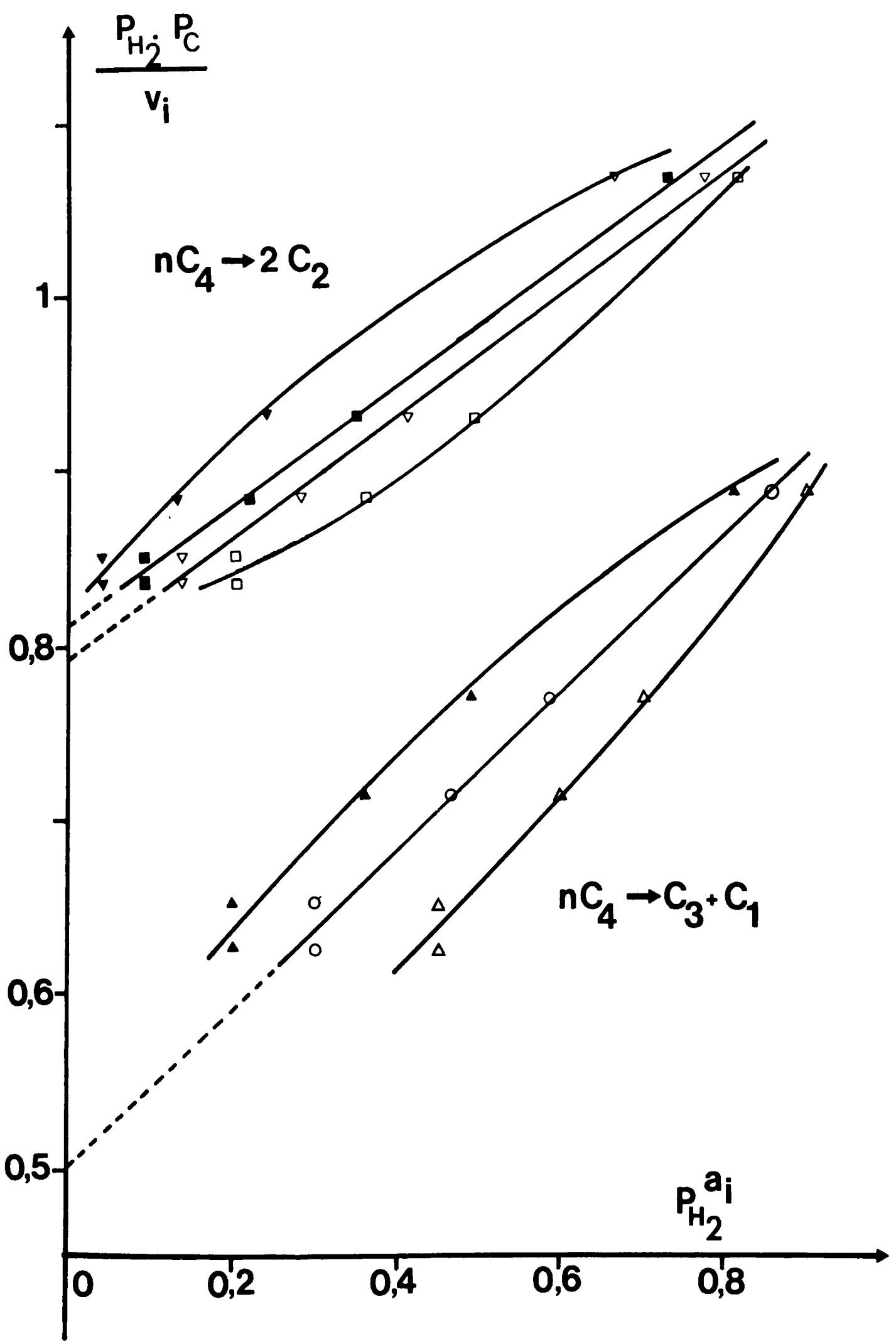


Figure 14 : Courbes $\frac{P_C P_{H_2}^a}{v_i} = f(P_{H_2}^{a_i})$ pour diverses valeurs de a_i dans l'hydrogenolyse du n butane

$a_i = 1$: hydrogenolyse en bout de chaîne $\Delta a = 1$ $\circ a = 1$ $\blacktriangle a = 2$

$a_i = 2$: hydrogenolyse de la fin de chaîne $\square a = 2$ $\nabla a = 2$ $\blacksquare a = 3$ $\blacktriangledown a = 4$

$a_i = 0, 1$: autre ---

On rend donc bien compte de l'ordre 0 en hydrocarbure et 1 en hydrogène. Le, ou les, degrés de déshydrogénation de l'isopentane avant hydrogénolyse ne peuvent naturellement pas être déterminés.

V-3 Détermination des valeurs a, k, λ

On a déjà vu comment déterminer la valeur du degré de déshydrogénation 2a de l'intermédiaire adsorbé à partir des variations de la grandeur PcP_{H_2}/v en fonction de $P_{H_2}^a$. On peut également déterminer les paramètres k et λ, respectivement, constante de vitesse de l'étape d'hydrogénolyse (5) et constante de l'équilibre d'adsorption (4) à partir des droites $1/v = f(1/Pc)$ et $Pc P_{H_2}/v = f(P_{H_2}^a)$

Les pentes et ordonnées à l'origine de ces droites, donnent respectivement :

- à partir de l'expression (12)

ordonnée à l'origine $\beta_1 = Pc/k = 0,1/k$ et pente $\alpha_1 = 1/k\lambda$

d'où $\lambda = 10 \beta_1 / \alpha_1$

- à partir de l'expression (11)

ordonnée à l'origine $\beta_2 = 1/kP_{H_2}$ et pente $\alpha_2 = P_{H_2}^{a-1}/k\lambda$

d'où $\lambda = \beta_2 P_{H_2}^a / \alpha_2$

Connaissant la valeur de a, on peut donc calculer λ. Les valeurs de a et λ sont donc déterminées expérimentalement de deux façons.

A titre d'exemple, pour l'hydrogénolyse en bout de chaîne du butane on a trouvé

$$\begin{array}{l} \frac{Pc}{k_1} = 0,497 \quad k_1 = 0,201 \\ \text{expression (12)} \\ \frac{1}{k_1 \lambda_1} = 0,465 \quad \lambda_1 = 10,7 \end{array}$$

$$\frac{1}{k_1 P_{H_2}} = 5,35$$

$$k_1 = 0,208$$

expression (11)

$$\frac{P_{H_2}^{a_1}}{k_1 \lambda_1} = 0,475$$

$$\text{avec } a_1 = 1,5$$

$$\lambda_1 = 9,7$$

Les pressions sont exprimées en atmosphère et les vitesses en moles.h⁻¹.g⁻¹ de Pt.

Les deux valeurs de k_1 et λ_1 sont en bon accord entre elles compte tenu de l'imprécision sur les mesures. Nous avons reporté dans le tableau XI les valeurs $2a$, k et λ obtenues par les deux méthodes pour les divers hydrocarbures étudiés, ainsi que celles obtenues par une méthode de calcul par régression non linéaire inspirée de BERANEK (69).

Les trois séries de valeurs sont concordantes dans les limites de la précision des mesures.

TABLEAU XI

Valeurs des paramètres $2a$, k et λ dans l'hydrogénolyse des carbures saturés

Hydrocarbure	$2a$ (± 1)		k 313°C			λ 313°C		
	d'après 12	d'après calcul: 12	(moles.atm. ⁻¹ h ⁻¹ g ⁻¹ Pt): 12	(a) 11	(a) 11	(atm ^(a-1)) d'après 12	(a) 11	d'après calcul: 12
éthane	6	6	> 0,1	(a)	0,16	< 1,45.10 ⁻²	(a)	1,4.10 ⁻²
propane	7	7	0,35	0,37	0,36	0,50	0,505	0,51
butane								
$nC_4 \rightarrow C_1 + C_3$	3	3	0,201	0,208	0,206	10,7	9,7	10
$nC_4 \rightarrow 2C_2$	6	6	0,124	0,127	0,127	22	21,8	21,3
isobutane	6	6	0,515	0,51	0,50	3,45	3,8	3,7

néopentane	6	6	0,63	0,63	0,65	1,65	1,7	1,5

isopentane								
$iC_5 \rightarrow C_1 + iC_4$	(b)		0,19	(b)			(b)	
$iC_5 \rightarrow C_1 + nC_4$	(b)		0,155	(b)			(b)	

(a) Dans le cas de l'éthane, il est impossible d'évaluer avec une précision suffisante l'ordonnée à l'origine de la courbe $1/v = f(1/Pc)$ celle-ci passant pratiquement par l'origine. Seule la pente de cette droite nous permet d'évaluer $k\lambda = 1,45 \cdot 10^{-3}$.

(b) L'ordre nul en hydrocarbure et pratiquement égal à 1 en hydrogène ne nous permet pas de déterminer ni $2a$, ni λ .

On peut constater que, dans le cadre des hypothèses cinétiques retenues, l'intermédiaire réactionnel est toujours très fortement dés-hydrogéné. Il a, dans la plupart des cas, perdu de 6 à 7 atomes d'hydrogène.

Il est intéressant de remarquer que les constantes k de vitesse de rupture des liaisons C-C sont toutes du même ordre de grandeur.

La différence de réactivité des hydrocarbures étudiés jusqu'ici serait donc due essentiellement aux variations de la constante d'équilibre d'adsorption dont la valeur change considérablement avec l'hydrocarbure : elle va de $1,4 \cdot 10^{-2}$ pour l'éthane à 22 pour le butane et elle est probablement encore bien plus grande pour l'isopentane, les ordres zéro en hydrocarbure et un en hydrogène impliquant en effet que dans ce cas λPc soit très supérieur à $P_{H_2}^a$.

Ces différences d'adsorption permettent d'ailleurs d'expliquer l'importance plus ou moins grande de l'hydrogénolyse ultérieure des produits de la réaction primaire. Par exemple, dans l'hydrogénolyse du propane, il se forme de l'éthane qui, étant donnée sa faible adsorption n'occupe qu'une très petite fraction de surface et de ce fait s'hydrogénolyse très peu. Au contraire, dans l'hydrogénolyse du néopentane dont l'adsorption est plus

faible que celle de l'isobutane, il est normal que l'hydrogénolyse ultérieure de l'isobutane prenne de l'importance. On rend ainsi compte des positions relatives des courbes de la figure 5.

V-4 Conclusion

On a vu que l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés est une réaction compliquée par le fait que les carbures produits lors d'une première rupture de liaison C-C s'hydrogénéolysent à leur tour. Néanmoins, on a trouvé qu'initialement, sur platine, il y a hydrogénolyse simple, c'est à dire qu'au cours d'un séjour du carbure sur le catalyseur une seule liaison C-C est coupée, quel que soit l'hydrocarbure considéré.

L'étude cinétique de l'hydrogénolyse de divers hydrocarbures aliphatiques a montré qu'une expression de vitesse telle que

$$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^a + \lambda P_c}$$

rend parfaitement compte des résultats obtenus avec tous les carbures étudiés. Cette expression résulte des hypothèses suivantes :

- l'hydrocarbure s'adsorbe en se déshydrogénant,
- l'équilibre d'adsorption-désorption est rapide devant l'étape d'hydrogénolyse,
- l'adsorption se fait sur un seul site catalytique,
- l'adsorption de l'hydrogène est négligeable devant celle de l'hydrocarbure.

Dans le cadre de ces hypothèses on a déterminé le degré de déshydrogénation de l'intermédiaire adsorbé 2a, la constante d'équilibre d'adsorption λ et la constante de vitesse d'hydrogénolyse k .

La structure de l'hydrocarbure a peu d'effet sur la constante de vitesse de l'étape de rupture de la liaison C-C mais au contraire, influe beaucoup sur l'équilibre d'adsorption.

Dans tous les cas, sauf pour la rupture du butane en bout de chaîne, l'hydrocarbure adsorbé aurait perdu de 6 à 7 atomes d'hydrogène. Un

tel degré de déshydrogénation est surprenant. D'autre part, il est curieux d'arriver à la conclusion que l'intermédiaire réactionnel perd toujours à peu près le même nombre d'atomes d'hydrogène, pour le néopentane comme pour le n butane et pour l'éthane. Ces intermédiaires ne peuvent pas avoir la même structure et on serait donc conduit à penser qu'il peut exister plusieurs mécanismes pour l'hydrogénolyse. A moins que le schéma de CIMINO, BOUDART et TAYLOR et ses hypothèses cinétiques, malgré son accord quantitatif avec les résultats expérimentaux, ne traduise pas la réalité. Il peut sembler en effet assez discutable de supposer que l'hydrogène ne couvre qu'une faible partie de la surface du catalyseur alors que des chercheurs tels que GRUBER (70) et SPENADEL et BOUDART (44) ont utilisé la chimisorption de l'hydrogène à 330°C et à 230°C pour mesurer la surface du platine de leurs catalyseurs en supposant que le degré de couverture du métal par l'hydrogène est égal à 1. C'est pourquoi nous avons entrepris dans le chapitre suivant d'examiner un certain nombre d'autres jeux d'hypothèses pour vérifier si nos résultats expérimentaux ne pourraient être en accord avec d'autres hypothèses et conduire à des conclusions plus raisonnables.

CHAPITRE VI

MODIFICATION DES HYPOTHÈSES CINÉTIQUES DE BASE

En admettant toujours que le schéma cinétique fondamental proposé par CIMINO, BOUDART et TAYLOR est correct, les modifications peuvent porter sur le choix de l'étape cinétiquement limitante, le mécanisme de l'étape de rupture de la liaison C-C qui peut se faire avec ou sans hydrogène, avec l'hydrogène moléculaire ou l'hydrogène adsorbé, sur la nature de l'espèce carbonée prépondérante à la surface, le nombre d'atomes de platine nécessaires à l'adsorption de l'hydrocarbure, le degré de recouvrement de la surface métallique par l'hydrogène etc... Un tel nombre de paramètres permet un très grand nombre de combinaisons, aussi n'avons nous pas la prétention de faire une étude exhaustive par l'examen systématique de tous les jeux d'hypothèses possibles. Dans ce chapitre, nous avons examiné, d'abord les modifications apportées par SINFELT (11) au schéma d'origine. SINFELT suppose toujours implicitement que l'hydrogène est faiblement adsorbé et que l'espèce la plus abondante à la surface du catalyseur est celle qui conduira à l'hydrogénolyse ($C_n H_{2n+2-2a}$), mais il admet que la vitesse de désorption peut ne pas être très rapide devant celle de l'étape d'hydrogénolyse et que celle-ci pourrait se produire sans intervention de l'hydrogène. Nous avons ensuite envisagé les cas où l'espèce carbonée prépondérante serait l'espèce monodéshydrogénée, l'adsorption se faisant sur un ou plusieurs atomes de platine et enfin, le cas où l'adsorption de l'hydrogène n'est pas négligeable devant l'adsorption de l'hydrocarbure.

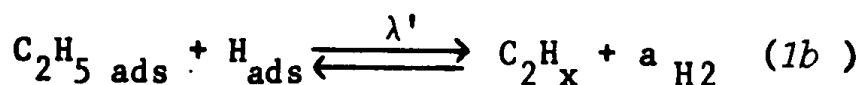
VI-1 L'espèce la plus déshydrogénée est prépondérante à la surface du catalyseur. L'adsorption de l'hydrogène est négligeable

VI-1-1 Modifications proposées par SINFELT à partir du schéma cinétique de CIMINO, BOUDART et TAYLOR

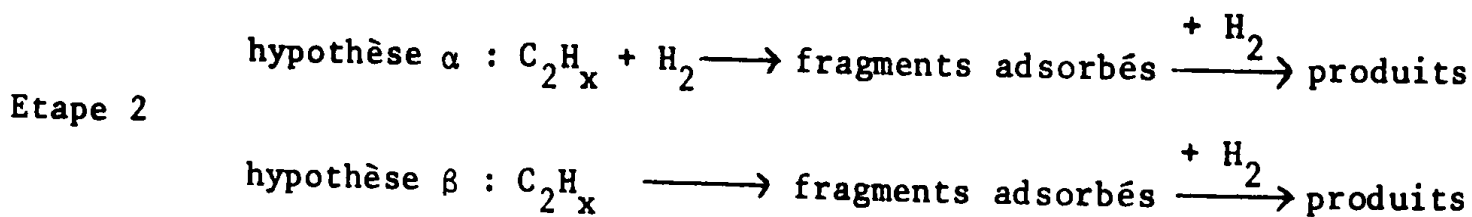
Comme nous l'avons déjà signalé, SINFELT a abondamment utilisé les hypothèses de CIMINO, BOUDART et TAYLOR, pour exploiter ses résultats

d'étude cinétique de l'hydrogénolyse de l'éthane sur divers métaux de transition, particulièrement du groupe VIII (10, 12, 13). Il a également proposé quelques variantes à ce schéma cinétique (11), toutefois il a supposé constamment que l'adsorption de l'hydrogène est négligeable devant celle de l'hydrocarbure.

Il distingue en particulier la première étape d'adsorption de l'hydrocarbure :



l'étape lente de rupture de la liaison C-C pouvait se produire sous l'influence d'une molécule d'hydrogène (hypothèse α) ou spontanément (hypothèse β)



Dans ce schéma, où la formule des espèces adsorbées n'est pas développée, SINFELT a supposé

Hypothèse 1 : ou bien que la seule étape lente est la rupture de la liaison C-C selon les hypothèses α ou β . L'équilibre est alors réalisé à tout instant entre l'hydrocarbure gazeux, l'hydrogène et l'intermédiaire réactionnel déshydrogéné. Il admet que le recouvrement de la surface est faible pour toutes les espèces adsorbées que l'on pourrait écrire pour détailler l'équation (1b) sauf éventuellement le recouvrement par l'intermédiaire le plus déshydrogéné :

$$\Sigma \theta \approx \theta_{2a}$$

Hypothèse 2 : ou bien que la première étape de désorption de l'équilibre (1a) peut aussi être lente, les équilibres (1b) qui lui font suite étant rapides. Il s'établit alors un état de régime stationnaire

entre la première étape d'adsorption-désorption et la rupture de la liaison C-C

VI-1-1-1 Hypothèses 1

Le cas 1 α correspond exactement aux hypothèses émises au chapitre précédent.

L'hypothèse 1 β conduit à une expression différente :

$$v = \frac{k\lambda P_c}{P_{H_2}^a + \lambda P_c} \quad (14)$$

VI-1-1-2 Hypothèses 2

L'état de régime stationnaire se traduit par l'équation

$$k_a P_c (1 - \theta_{2a}) - k_d \theta_1 \theta_H - v_H = 0$$

avec

k_a = constante de vitesse de la première adsorption

k_d = constante de vitesse de désorption de l'espèce mono-déshydrogénée

v_H = vitesse de l'étape 2 α ou 2 β d'hydrogénolyse

θ_1 = degré de recouvrement de la surface en espèce mono-déshydrogénée

θ_H = degré de recouvrement de la surface en hydrogène.

L'équilibre (1b) est considéré comme rapide

$$\lambda' \theta_1 \theta_H = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

λ' étant la constante de l'équilibre (1b)

$$\text{d'où } k_a P_c (1 - \theta_{2a}) - \frac{k_d}{\lambda'} \theta_{2a} P_{H_2}^a - v_H = 0$$

hypothèse 2 α : $v_H = k \theta_{2a} P_{H_2}$

$$k_a P_c (1 - \theta_{2a}) - \frac{k_d}{\lambda'} \theta_{2a} P_{H_2}^a - k \theta_{2a} P_{H_2} = 0$$

$$\theta_{2a} = \frac{k_a P_c}{k_a P_c + k P_{H_2} + \frac{k_d}{\lambda'} P_{H_2}^a}$$

$$\text{soit } \theta_{2a} = \frac{\lambda P_c}{\lambda P_c + b P_{H_2} + \frac{k_d}{\lambda'} P_{H_2}^2}$$

$$\text{puisque } \lambda = \lambda' \frac{k_a}{k_d} \text{ et en posant } b = \frac{k \lambda'}{k_d} = \frac{k \lambda}{k_a}$$

D'où l'expression de vitesse :

$$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^a}{\lambda P_c + b P_{H_2} + P_{H_2}^a} \quad (15)$$

hypothèse 2β: $v_H = k \theta_{2a}$

Il vient immédiatement

$$v = \frac{k \lambda P_c}{\lambda P_c + b + P_{H_2}^a} \quad (16)$$

La dernière suggestion de SINFELT (11) (hypothèse β) n'est pas compatible avec nos résultats : on voit clairement que les hypothèses conduisant aux expressions (14) et (16) ne peuvent pas rendre compte d'un ordre positif en hydrogène.

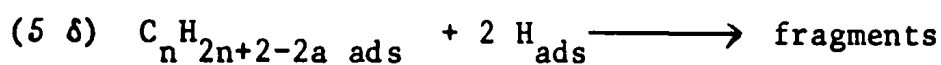
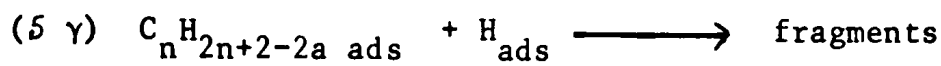
La rupture de la liaison C-C doit donc nécessairement se produire sous l'influence de l'hydrogène. De même nous éliminerons l'hypothèse 2 selon laquelle la désorption du réactif serait lente : dans ce cas, on pourrait attendre logiquement que la désorption des produits soit lente et leur laisse le temps de subir une hydrogénolyse plus poussée alors que nous n'observons qu'une hydrogénolyse simple. On peut ajouter à cela que, sur platine, la vitesse d'échange est beaucoup plus grande que celle de l'hydrogénolyse, comme le montre FRENNET (74) qui compare l'échange (72) et l'hydrogénolyse de l'éthane sur des catalyseurs au platine supporté (20) et sur films (26, 17, 73). Ceci implique nécessairement que la désorption de l'espèce carbonée monodéshydrogénée soit plus rapide que l'étape de rupture de la liaison C-C et infirme les hypothèses qui ont conduit aux expressions (15) et (16). Enfin, nous écarterons pour les mêmes raisons, une autre suggestion faite par SINFELT (16) pour l'hydrogénolyse de l'éthane sur rhénium : si l'ordre en hydrogène est positif c'est que l'étape limitante est la désorption

des produits de rupture. Cette hypothèse, peut-être valable dans le cas de l'éthane, impliquerait pour les autres hydrocarbures une hydrogénolyse initiale multiple que nous n'observons pas (fig 5).

VI-1-2 Hydrogénolyse sous l'influence de l'hydrogène chimisorbé

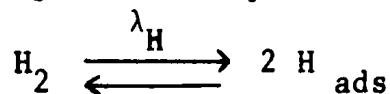
On peut se demander pourquoi, dans l'étape d'hydrogénolyse, on fait intervenir une molécule d'hydrogène non adsorbée et non pas un ou plusieurs atomes d'hydrogène adsorbés. C'est d'ailleurs ce qu'ont proposé MONTARNAL et collaborateurs pour l'hydrogénolyse du n hexane sur iridium(9)

L'étape (5) deviendrait alors :



L'étape (5δ) fait intervenir un choc ternaire ce qui semble peu probable. Nous ne considérerons donc plus ce cas par la suite.

Ajoutons l'équilibre d'adsorption-désorption de l'hydrogène



En supposant toujours que l'espèce $C_n H_{2n+2-2a}$ est seule présente en quantité non négligeable et n'occupe qu'un site catalytique, on est conduit aux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \theta_{2a} &= \frac{\lambda P_c}{\lambda P_c + P_{H_2}^a} \\ \theta_H &= \frac{P_{H_2}^a \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{\lambda P_c + P_{H_2}^a} \\ v &= k \theta_{2a} \theta_H \\ v &= \frac{k \lambda \sqrt{\lambda_H} P_c P_{H_2}^{(2a+1)/2}}{(\lambda P_c + P_{H_2}^a)^2} \quad (17) \end{aligned}$$

Cette expression ne peut en aucun cas rendre compte simultanément d'un ordre nul en hydrocarbure et d'un ordre 1 en hydrogène. Si l'on suppose que λP_c est très grand devant $P_{H_2}^a$, on aboutira après simplification de

l'expression (17) à l'expression suivante :

$$v = \frac{k \sqrt{\lambda_H} P_{H_2}^{(2a+1)/2}}{\lambda P_c} \quad (18)$$

où l'hydrocarbure a un rôle inhibiteur

De même la fonction $1/v$ n'est pas linéaire en $1/P_c$

$$\frac{1}{v} = \frac{\lambda P_c}{k \sqrt{\lambda_H} P_{H_2}^{(2a+1)/2}} + \frac{2}{k \sqrt{\lambda_H} P_{H_2}} + \frac{P_{H_2}^{(2a+1)/2}}{k \lambda \sqrt{\lambda_H}} \times \frac{1}{P_c}$$

et le premier terme prendra une importance croissante lorsque $1/P_c$ deviendra petit. Il faudrait, pour que $1/v$ soit toujours une fonction linéaire de $1/P_c$, comme on l'observe pour tous les hydrocarbures étudiés, que λP_c soit très faible quels que soient la pression de l'alcane et l'hydrocarbure envisagé, ce qui impliquerait que l'ordre en hydrogène soit négatif dans tous les cas.

Il semblerait donc, que l'étape ($\delta\gamma$) n'ait pas lieu sur le catalyseur au platine étudié ici.

Cette hypothèse est au contraire très plausible pour l'hydrogénolyse du n hexane sur iridium, car elle explique, comme l'a montré MONTARNAL (9) la présence d'un maximum sur la courbe $v = f(P_c)$, maximum qui n'a, jusqu'à présent, jamais été observé sur platine.

VI-2 Influence de la nature de l'espèce carbonée prépondérante et de l'adsorption de l'hydrogène

Comme on l'a déjà signalé, il est peut être un peu hasardeux de négliger la fraction de surface du platine recouverte par l'hydrogène.

Dans la réaction d'échange isotopique entre le deutérium et les hydrocarbures saturés, la pression d'hydrogène joue également un rôle inhibiteur (76,83). Or, dans ce cas, on ne peut pas l'interpréter, comme pour l'hydrogénolyse, par une déshydrogénation poussée du radical hydrocarboné. FRENNET (75) a eu l'idée d'invoquer un effet de compétition entre l'hydrogène et l'hydrocarbure, lors de la chimisorption sur le catalyseur, pour expliquer l'ordre négatif en hydrogène. Dans le modèle d'adsorption qu'il propose le fait essentiel est la définition du site catalytique qui est composé d'un nombre z de sites potentiels d'adsorption d'hydrogène, premiers voisins entre eux. Si un seul de ces sites n'est pas libre, la chimisorption du radical hydrocarboné ne

ne se fera pas à cet endroit.

On pourrait aussi modifier nos hypothèses en ce qui concerne les intermédiaires hydrocarbonés adsorbés, c'est ainsi que dans une étude cinétique de l'isomérisation du pentane, GAULT et GARIN (56,71) ont supposé que l'espèce carbonée la plus abondante à la surface du catalyseur est un radical alkyle.

Il nous a donc semblé intéressant de réexaminer nos résultats expérimentaux en confrontant d'autres séries d'hypothèses appliquées aux équations de réactions classiques.

VI-2-1 Etablissement des expressions de vitesse

Nous avons établi différentes expressions de vitesse en supposant à chaque fois que l'adsorption se fait sur 1 site ou sur m atomes de platine, que l'espèce carbonée superficielle la plus abondante est tantôt le radical alkyle monodéshydrogéné, tantôt l'espèce la plus déshydrogénée et qu'enfin, l'adsorption de l'hydrogène est, soit négligeable, soit forte.

Dans tous les cas examinés, on considère que l'équilibre d'adsorption (4) est rapide et établi à tout instant, c'est à dire que la vitesse de l'étape (5) d'hydrogénolyse est faible devant la désorption, ce qui est légitime étant donné que, comme nous l'avons déjà souligné précédemment, pour aucun des hydrocarbures de la séquence étudiée, il ne se produit d'hydrogénolyse multiple initiale. On rappelle également que l'hydrogène intervient dans l'étape d'hydrogénolyse comme le nécessite l'ordre positif en hydrogène rencontré pour le butane et l'isopentane. Contrairement à FRENNET qui préfère utiliser un mécanisme d'adsorption-désorption du type RIDEAL; nous avons effectué les calculs de vitesse à partir de la théorie de Langmuir.

L'établissement des expressions de vitesse est détaillé en annexe.

Les résultats sont résumés dans le tableau XII

TABLEAU XII

Expressions des vitesses d'hydrogénolyse
obtenues avec divers jeux d'hypothèses

Hypothèses			Expressions de vitesse
adsorption de l'hydrocarbure sur	espèce carbonée prépondérante	adsorption de l'hydrogène	
1 site de m atomes de platine	monodéshydrogénée	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{3/2 - a}}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c} \quad (19)$
m atomes de platine	monodéshydrogénée $\theta_1 \ll 1$	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{3/2 - a}}{P_{H_2}^{1/2} + m \lambda_1 P_c} \quad (20)$
1 site de m atomes de platine	la plus déshydrogénée	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^2 + \lambda P_c} \quad (10)$
m atomes de platine	la plus déshydrogénée $\theta_{2a} \ll 1$	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^2 + m \lambda P_c} \quad (21)$
m atomes de platine	monodéshydrogénée $\theta_1 \ll 1$	forte $\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} \gg 1$	$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}^{2 - a - m/2}}{P_{H_2} + m \lambda'_1 P_c} \quad (22)$
1 site de m atomes de platine	monodéshydrogénée	forte "	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{3/2 - a}}{\lambda_H^{m/2} P_{H_2}^{(m+1)/2} + \lambda_1 P_c} \quad (23)$
m atomes de platine	la plus déshydrogénée $\theta_{2a} \ll 1$	forte "	$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{2 + m/2} + m \lambda'' P_c} \quad (24)$
1 site de m atomes de platine	la plus déshydrogénée	forte "	$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{2 + m/2} + \lambda'' P_c} \quad (25)$

$\lambda_1 =$ constante du 1er équilibre d'adsorption $C_n H_{2n+2} \rightleftharpoons C_n H_{2n+1} + 1/2 H_2$
 $\lambda'' = \lambda^{m/2} \quad \lambda' = \lambda^{1/2}$

Il faut remarquer (voir annexe) que pour établir les formules (22) à (25) on a supposé que $1 + \sqrt{\lambda_{H_2} P_{H_2}}$ pouvait être assimilé à $\sqrt{\lambda_{H_2} P_{H_2}}$ c'est à dire que $\sqrt{\lambda_{H_2} P_{H_2}} \gg 1$. S'il n'en est pas ainsi on peut écrire que $1 + \sqrt{\lambda_{H_2} P_{H_2}} = (\lambda_{H_2} P_{H_2})^{\beta/2}$ où β est inférieur à 1 et constant dans la gamme de pressions d'hydrogène étudiée. Il faut alors remplacer, dans les formules (22) à (25), $m/2$ par $\beta m/2$ ce qui ne change pas fondamentalement les résultats ni la discussion qui suit.

VI-2-2 Discussion

Il s'agit maintenant de savoir si les expressions de vitesse auxquelles nous ont conduits ces divers jeux d'hypothèses sont compatibles avec nos résultats expérimentaux : en particulier avec le maximum de vitesse observé pour une certaine pression d'hydrogène.

Parmi toutes les expressions du tableau XII nous éliminerons (19), (20), (22) et (23) pour les raisons que nous allons préciser :

1 - Si on dérive (19) par rapport à P_{H_2} , on peut constater que la vitesse sera maximum pour

$$P_{H_2}^{1/2} \text{ max} = \frac{a - 1,5}{1 - a} \cdot \lambda_1 P_c$$

Or $P_{H_2} \text{ max}$ ne pourra être positif que si $1 < a < 1,5$ ce qui, en fait, signifie qu'il ne sera jamais positif pour une valeur demi-entière ou entière de a et, dans ce cas, cette expression (19) ne pourra pas rendre compte des maximums observés sur les courbes $\text{Log}_e v = f(\text{Log}_e P_{H_2})$ pour le propane, l'isobutane et le néopentane. On ferait le même raisonnement pour écarter l'expression (20)

2 - L'expression (23) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{P_c P_{H_2}}{v} = \frac{\lambda_{H_2}^{m/2} P_{H_2}^{m/2 + a}}{k \lambda} + \frac{\lambda_1 P_c P_{H_2}^{a - 1/2}}{k \lambda}$$

On voit que les courbes $P_c P_{H_2}/v = f(P_{H_2})^a$ devraient passer par l'origine ce qui ne se produit pas comme on a pu le constater (fig 12 et 14). Néanmoins, pour une valeur de $a = 0,5$, c'est à dire si l'intermédiaire est monodéshydrogéné, on peut trouver une valeur de x telle que le tracé de $P_c P_{H_2}/v = f(P_{H_2}^x)$ donne une droite qui ne passe pas par l'origine.

Dans ce cas, l'expression (23) devient :

$$v = \frac{k \lambda_1 P_c P_{H_2}}{\lambda_H^{m/2} P_{H_2}^{(m+1)/2} + \lambda_1 P_c}$$

On est alors ramené à l'expression (25) dans le cas particulier où $2a = 1$.
Un raisonnement analogue permet d'écartier l'expression (22).

On voit donc que l'on a éliminé toutes les expressions où l'on supposait que l'espèce prépondérante était l'intermédiaire monodéshydrogéné.

On constate alors que les expressions restantes (21), (24) et (25) ont toutes la même forme générale :

$$v = \frac{XY P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^b + Y P_c} \quad (\Delta_1)$$

Comme nous l'avons déjà fait précédemment dans le cas de l'expression (10) on peut déterminer b , X et Y en transformant l'expression (Δ_1) en deux autres expressions :

$$\frac{1}{v} = \frac{P_{H_2}^{b-1}}{XY} \times \frac{1}{P_c} + \frac{1}{X} \quad (\delta 1)$$

$$\frac{P_c P_{H_2}}{v} = \frac{P_{H_2}^b}{XY} + \frac{P_c}{X} \quad (\delta 2)$$

En traçant les droites $1/v = f(1/P_c)$ et en cherchant la valeur de b pour laquelle on aligne les points des courbes $P_c P_{H_2}/v$ en fonction de $P_{H_2}^b$ on peut calculer b , X et Y . Selon les expressions de vitesse choisies b , X et Y ont différentes valeurs qui sont rassemblées dans le tableau (XIII).

TABLEAU XIII

Expressions de b, X et Y selon les hypothèses cinétiques choisies

Expressions de vitesse	b	X	Y
10	a	k	λ
21	a	k/m	$m\lambda$
24	$a + m/2$	k/m	$m\lambda/\lambda_H^{m/2}$
25	$a + m/2$	k	$\lambda/\lambda_H^{m/2}$

Les valeurs des grandeurs b, X, Y deviennent alors d'après le tableau XI

TABLEAU XIV

Valeurs expérimentales de b, X, Y

Réaction	b ($\pm 0,5$)	X	Y
$C_2H_6 + H_2 \longrightarrow 2 CH_4$	3	$0,13 \pm 0,03$	0,014
$C_3H_8 + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + CH_4$	3,5	$0,35 \pm 0,01$	0,5
$nC_4H_{10} + H_2 \begin{cases} \longrightarrow C_3H_8 + CH_4 \\ \longrightarrow 2 C_2H_6 \end{cases}$	1,5	$0,204 \pm 0,004$	$10,2 \pm 0,6$
	3	$0,125 \pm 0,002$	$21,7 \pm 0,4$
$iso C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_8 + CH_4$	3	$0,51 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,2$
$néo C_5H_{12} \longrightarrow iC_4H_{10} + CH_4$	3	$0,64 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,1$
$iC_5H_{12} \begin{cases} \longrightarrow CH_4 + iC_4H_{10} \\ \longrightarrow CH_4 + nC_4H_{10} \end{cases}$	non déterminé	0,19	non déterminé
		0,155	

Les valeurs de b et Y n'ont pu être déterminées pour l'isopentane puisque les ordres en hydrocarbure et en hydrogène sont respectivement 0 et 1 montrant que Y a une valeur très grande vis à vis de $P_{H_2}^b$, bien plus importante que pour les autres hydrocarbures.

Avec les hypothèses qui conduisent à l'expression (21) où l'on a supposé, comme pour établir l'expression (10) au chapitre V, que l'hydrogène est faiblement adsorbé, on aboutit au même degré de déshydrogénation trop important pour tous les hydrocarbures. C'est pourquoi les hypothèses qui ont conduit aux expressions (24) et (25) nous semblent plus raisonnables. Elles permettent d'admettre un degré de déshydrogénation moins important, puisque c'est cette fois $2a + m$ qui est égal à 6.

On ne peut malheureusement pas calculer avec certitude le degré de déshydrogénation de l'intermédiaire réactionnel, celui-ci pouvant prendre toutes les valeurs entières comprises entre 1 et 5. On peut en effet supposer que le nombre de liaisons de l'hydrocarbure avec le métal est inférieur au nombre m d'atomes de platine composant le site d'adsorption, en faisant intervenir, comme l'a déjà proposé FRENNET (76), l'encombrement stérique dû à l'hydrocarbure. Par exemple la valeur $2a + m$, plus faible pour l'intermédiaire du butane conduisant à la rupture de la liaison centrale peut s'expliquer, soit par un degré de déshydrogénation plus faible soit par un encombrement moins important. L'une ou l'autre alternative étant en accord avec la moins grande sensibilité aux poisons de la formation de propane et de méthane (première partie).

On peut remarquer que les hypothèses qui ont conduit à (24) et (25) sont assez analogues (ces expressions sont d'ailleurs assez similaires) cependant le dernier jeu d'hypothèses qui introduit la contrainte supplémentaire d'avoir les m atomes de platine dans une disposition géométrique particulière, nous semble préférable. Nous adopterons donc plutôt l'expression de vitesse (25). Cependant la suite de notre raisonnement sera également applicable au cas de l'expression (24).

Si l'on excepte la rupture du butane en bout de chaîne, la valeur constante de $b = 2a + m = 6 \pm 1$ semble nous permettre d'admettre que pour tous les hydrocarbures, la taille du site d'adsorption est la même, c'est à dire que m est constant quel que soit l'hydrocarbure. Les grandeurs

X et Y sont donc proportionnelles respectivement à k et à λ et l'on peut reprendre les observations faites au chapitre précédent dans le cas de l'expression de vitesse (10) : les valeurs des constantes k de vitesse de l'étape d'hydrogénolyse changent peu d'un hydrocarbure à l'autre, au contraire les constantes d'équilibre d'adsorption λ différent, ce sont elles qui sont essentiellement à l'origine des variations de réactivité avec la structure de l'hydrocarbure.

Une telle conclusion permet d'écarter la théorie de MATSUMOTO, SAITO et YONEDA (29) qui affirment que, sur platine, l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés se fait par l'intermédiaire d'un carbocation qui subit une rupture de la liaison C-C en β de l'atome de carbone chargé positivement. Ce mécanisme, à priori, pourrait effectivement rendre compte de la grande différence de réactivité entre l'éthane et les autres hydrocarbures si la rupture en α du carbone positif pouvait intervenir, mais beaucoup plus lentement que la rupture de la liaison C-C en β . Cependant, dans ce cas, ce serait la constante k de vitesse de l'étape d'hydrogénolyse qui devrait être très faible et non pas la constante λ d'équilibre d'adsorption. Or notre étude cinétique vient de démontrer que c'est cette dernière grandeur qui est influencée par la structure de l'hydrocarbure.

CONCLUSION

DE LA DEUXIEME PARTIE

Nous avons montré qu'une expression de vitesse de la forme

$$v = \frac{k \lambda'' P_C P_{H_2}}{P_{H_2}^{a+m/2} + \lambda'' P_C}$$

où k , λ'' et m sont des constantes, rend parfaitement compte des résultats obtenus au cours de l'étude cinétique de l'hydrogénolyse de l'éthane, du propane, du butane, de l'isobutane, du néopentane et de l'isopentane.

Les hypothèses qui ont conduit à cette expression sont les suivantes :

1 - la rupture des liaisons C-C a lieu sous l'influence de l'hydrogène et est l'étape cinétiquement limitante, tandis que les équilibres d'adsorption font intervenir une déshydrogénation rapide. Les étapes ultérieures de désorption sont rapides.

2 - l'hydrocarbure s'adsorbe sur un site catalytique composé de m atomes de platine voisins entre eux.

3 - l'espèce prépondérante à la surface du catalyseur est l'espèce la plus déshydrogénée ayant perdu $2a$ atomes d'hydrogène.

4 - on suppose, comme FRENNET (75, 76), que l'hydrogène s'adsorbe fortement sur le métal.

Dans tous les cas étudiés ici, la structure de l'hydrocarbure a peu d'effet sur la constante de vitesse de rupture de la liaison C-C mais au contraire influe beaucoup sur la constante d'équilibre d'adsorption.

Les intermédiaires réactionnels auxquels on aboutit avec les hypothèses cinétiques énoncées ci-dessus peuvent ne pas être trop fortement déshydrogénés. Et s'il n'est pas possible de préciser le nombre d'atomes d'hydrogène perdus par l'hydrocarbure avant hydrogénolyse, on peut restreindre les suppositions en remarquant que l'expression de vitesse trouvée implique une relation linéaire entre le degré de déshydrogénation et le nombre

d'atomes de platine constituant le site catalytique: $2a + m = 6$. Ainsi l'intermédiaire réactionnel peut avoir perdu 5 atomes d'hydrogène au maximum et vraisemblablement moins.

TROISIEME PARTIE

SÉLECTIVITÉ DANS L'HYDROGÉNOLYSE D'HYDROCARBURES

SATURÉS DE C₄ À C₈ DIVERSEMENT SUBSTITUÉS

CHAPITRE VII

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'HYDROGÉNOlySE DES HYDROCARBURES SATURÉS ALIPHATIQUES DE C₄ À C₈

VII-1 Conditions opératoires

Toutes les expériences ont été réalisées sur des échantillons différents du même stock de catalyseur (2 % Pt-Alumine CBL 1 réduit à 350°C). La température de réaction et les pressions partielles d'hydrocarbure et d'hydrogène sont fixées respectivement à 300°C, 0,1 atm et 0,9 atm. Pour obtenir la répartition initiale des produits, nous avons changé le temps de contact pour faire varier le taux de transformation global et extrapolé, à T.T.G. nul, les courbes des vitesses d'apparition des produits en phase gaz en fonction du taux de transformation global. A titre d'exemple, nous avons représenté les courbes relatives au méthyl-2 pentane (fig.15). Un tel mode opératoire a été appliqué pour les hydrocarbures suivants: le méthyl-3 pentane, le diméthyl-2,3 butane, le diméthyl-2,4 pentane, le diméthyl-2,2 pentane, le triméthyl-2,2,4 pentane (isooctane), le triméthyl-2,2,3 butane. Tandis que pour les autres hydrocarbures, les masses de catalyseur et les débits ont été ajustés de façon à avoir un taux de transformation global, toujours voisin de 5%. Dans ces conditions, nous considérerons que nous mesurons les vitesses initiales de réaction (à T.T.G. = 0) c'est à dire que les réactions secondaires de transformation des produits primaires sont négligeables.

Dans certains cas, la vitesse d'isomérisation de l'hydrocarbure de départ n'est pas négligeable devant celle de son hydrogénolyse. Cependant, même dans ce cas, le pourcentage des produits d'isomérisation en phase gaz étant toujours inférieur à 3%, nous considérerons que les produits d'hydrogénolyse proviennent essentiellement de l'hydrocarbure de départ qui est présent en quantité beaucoup plus importante que tous les autres hydrocarbures.

VII-2 Sélectivité hydrogénéolyse/ isomérisation, déshydrocyclisation

Comme on l'a vu, le catalyseur à 2% en platine déposé sur alumine CBL 1 et réduit à 350°C a été choisi pour sa faible activité isomérisante vis à vis du butane. Cette activité isomérisante reste faible devant celle de l'hydrogénéolyse pour tous les hydrocarbures dont la chaîne carbonée principale comporte au plus 4 atomes de carbone, comme on peut le constater dans le tableau XV. Dans ce tableau, on a reporté, pour les hydrocarbures étudiés, les vitesses globales d'hydrogénéolyse (v_H), d'isomérisation (v_i) et de déshydrocyclisation (v_c) ainsi que les sélectivités $\gamma = v_H/v_i$ et $\delta = v_H/v_i + v_c$.

Les hydrocarbures ont été classés selon la longueur de leur chaîne principale : à 3, 4, 5 et 7 atomes de carbone.

Pour tous les propane ou butane substitués (de l'isobutane au tétraméthyl-2,2,3,3 butane), le rapport $\gamma = v_H/v_i$ est supérieur à 10. (1ère partie du tableau XV). On ne voit évidemment pas apparaître de produits de cyclisation.

Au contraire, lorsque la chaîne carbonée principale contient au moins 5 atomes de carbone, l'isomérisation prend soudain une plus grande importance (2ème partie du tableau XV) tandis qu'on voit apparaître des produits cycliques; γ et δ sont alors bien inférieurs à 10 et souvent de l'ordre de 1 à 2. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux de GAULT et Collaborateurs (61, 62) qui montrent que sur les catalyseurs de grande dispersion, l'isomérisation des hexanes se fait plutôt par mécanisme cyclique que par mécanisme de bond shift. Sur notre catalyseur où le platine est bien dispersé (D = 60 à 70 %) le mécanisme par "bond shift", le seul processus d'isomérisation possible pour les propane et butane substitués, n'est pas favorisé, c'est ce qui explique la faible vitesse de l'isomérisation de ces hydrocarbures. Au contraire, pour les chaînes plus longues, le mécanisme cyclique qui ferait intervenir des espèces 1,5 diadsorbées (39, 80) peut se produire facilement. Ceci rend compte de l'importance accrue de l'isomérisation.

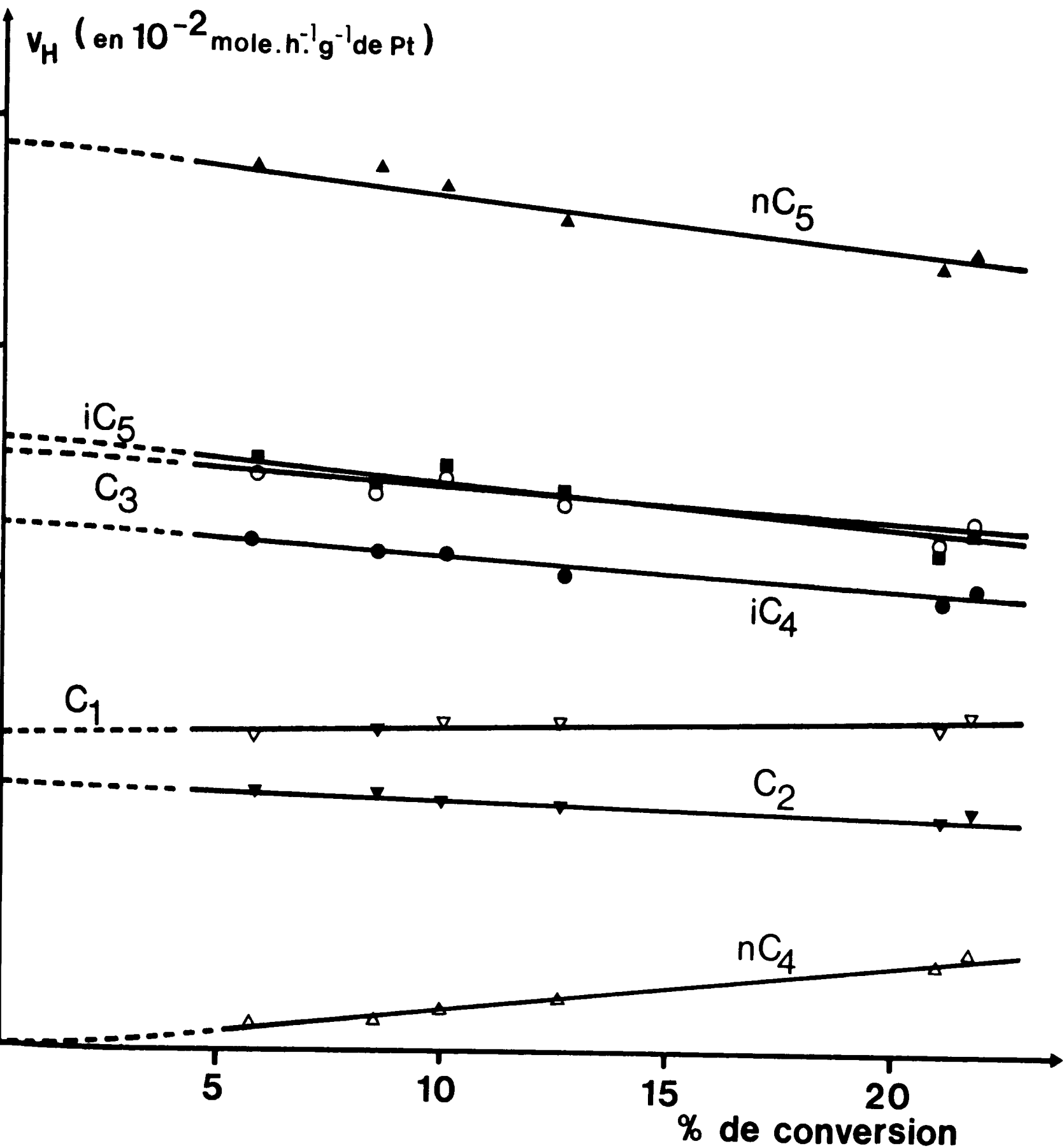


Figure 15 - Courbes de variations des vitesses d'apparition des produits d'hydrogénolyse du méthyl-2 pentane en fonction du taux de transformation global.

($t^\circ = 300^\circ\text{C}$ $P_c = 0,1 \text{ atm}$ $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm}$)

TABLEAU XV

Sélectivité hydrogénolyse/isomérisation-déshydrocyclisation dans les réactions catalytiques d'hydrocarbures avec l'hydrogène

Hydrocarbure de départ	vitesse globale d'hydrogénolyse à 300°C: v_H (10^{-2} moles/h/g Pt)	vitesse globale d'isomérisation à 300°C: v_i (10^{-2} moles/h/g Pt)	vitesse de déshydrocyclisation à 300°C: v_c (10^{-2} moles/h/g Pt)	$\gamma = \frac{v_H}{v_i}$	$\delta = \frac{v_H}{v_i + v_c}$
$\begin{array}{c} \text{C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	8,1	0,5	--	16	--
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	7,8	0,45	--	17	--
C-C-C-C	9,8	0,25	--	39	--
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	23,35	0,35	--	67	--
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	33	0,5	--	66	--
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	22	0,3	--	73	--
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	10,6	0,7	--	15	--

TABLEAU XV (suite)

$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	21,8	0,2	--	109	--
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	27,4	9,6	4,1	2,85	2
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	38,3	35,4	9,8	1,08	0,85
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	23,1	26,6	6	0,87	0,7
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	17,3	29,4	9,6	0,59	0,45
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	45,4	27,1	--	1,67	--
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	16,3	non mesurée	non mesurée	--	--
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	5,5	"	"	--	--
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	6,05	0,55	5,4	10,9	1

VII-3 Sélectivité dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés aliphatiques de C₄ à C₈

Nous avons vérifié qu'il y a toujours hydrogénolyse simple, c'est à dire rupture d'une seule liaison C-C au cours d'un séjour de la molécule sur les catalyseurs en extrapolant, à taux de transformation global nul, les rapports des vitesses de formation des hydrocarbures provenant de la rupture d'une même liaison comme on l'a expliqué précédemment (chapitre I et chapitre IV). Par exemple pour un hydrocarbure en C₆ on extrapole les rapports C₅/C₁ et C₄/C₂ respectivement à 5 et 2.

VII-3-1 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XVI où l'on a porté la vitesse de rupture à 300°C de chaque liaison pour tous les hydrocarbures étudiés.

Nous avons également défini "un facteur de réactivité" ω pour chaque liaison, égal au rapport de la vitesse expérimentale de la rupture de la liaison considérée à la vitesse à laquelle cette liaison se couperait si toutes les liaisons de la molécule considérée se coupaient à la même vitesse quelle que soit la nature des atomes de carbone impliqués dans la liaison (on appellera cette vitesse, la "vitesse de rupture statistique") ω est donc le rapport de la vitesse réelle de rupture d'une liaison et de la vitesse de rupture statistique.

Par exemple, pour l'isopentane, la vitesse globale d'hydrogénolyse est $23,35 \cdot 10^{-2}$ mole/h/g Pt. Si la rupture de toutes les liaisons se faisait statistiquement on aurait :

liaison coupée	nb de liaisons	vitesse de rupture statistique
C _I - C _{III}	2	$11,7 \cdot 10^{-2}$ mole/h/g de Pt
C _{III} - C _{II}	1	$5,85 \cdot 10^{-2}$ mole/h/g de Pt
C _{II} - C _I	1	$5,85 \cdot 10^{-2}$ mole/h/g de Pt

On peut ainsi calculer des "facteurs de réactivité" pour chaque liaison égaux à $\omega = 9,25 / 11,7 = 0,79$ pour la liaison C_I - C_{III},

$2,8/5,85 = 0,48$ pour la liaison $C_{III} - C_{II}$ et $11,3/5,85 = 1,93$ pour la liaison $C_{II} - C_I$.

On s'affranchit ainsi partiellement de certains facteurs propres à l'hydrocarbure de départ, tels que sa taille, son encombrement qui peut gêner son adsorption, de même que toute modification accidentelle de l'activité du catalyseur. On pourra alors comparer entre elles les réactivités de liaisons du même type dans différents hydrocarbures.

Les valeurs des facteurs de réactivité ω de chaque liaison sont reportées dans la dernière colonne du tableau XVI

TABLEAU XVI

Vitesses d'hydrogénolyse et facteurs de réactivité ω des différentes liaisons C-C des hydrocarbures saturés aliphatiques étudiés.

Hydrocarbures hydrogénolysés	liaisons coupées	Produits de réaction	v_j à 300°C (en 10^{-2} moles.h ⁻¹ .g ⁻¹ de Pt)	$v_H = \Sigma v_j$ à 300°C	facteurs de réactivité ω
$\begin{array}{c} 1 \ 2 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	1	$C_3 + C_1$	5,9	9,8	0,9
	2	$2 C_2$	3,9		1,2
$\begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1	$nC_4 + C_1$	9,25	23,35	0,8
	2	$C_3 + C_2$	2,8		0,5
	3	$iC_4 + C_1$	11,3		1,9
$\begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \ 4 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1	$nC_5 + C_1$	9,3	27,45	0,85
	2	$2 C_3$	5,1		0,9
	3	$iC_4 + C_2$	6,75		1,2
	4	$iC_5 + C_1$	6,3		1,15

TABLEAU XVI (suite)

$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \quad 3 \end{array}$	1	$iC_5 + C_1$	27,2	38,3	1,8
	2	$nC_4 + C_2$	6,35		0,4
	3	$nC_5 + C_1$	4,75		0,6
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	1	$iC_5 + C_1$	30	33	1,15
	2	$2 C_3$	3		0,45
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	1	$Me_2C_5 + C_1$	10,5	23,1	0,7
	2	$iC_4 + C_3$	12,6		1,65
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad 5 \end{array}$	1	$Me_3C_5 + C_1$	5,5	17,3	0,95
	2	$nC_4 + C_3$	2,25		0,8
	3	$iC_5 + C_2$	2,5		0,85
	4	$diMe-2,3$ $C_4 + C_1$	5,05		1,75
	5	$Me_2C_5 + C_1$	2		0,7
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad 3 \end{array}$	1	$diMe-2,3$ $C_5 + C_1$	3,5	5,5	1,1
	2	$iC_5 + C_3$	0,75		0,5
	3	$di Me-2,4$ $C_5 + C_1$	1,25		1,6
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	1	$nC_6 + C_1$	2,3	6,05	1,1
	2	$nC_5 + C_2$	1,15		0,6
	3	$nC_4 + C_3$	2,6		1,3
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1	$iC_5 + C_1$	10,8	22,05	0,8
	2	$iC_4 + C_2$	9,65		2,2
	3	$néoC_5 + C_1$	1,6		0,35

TABLEAU XVI (suite)

$ \begin{array}{cccc} & C & & \\ & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ C & - C & - C & - C \\ & & & \\ & C & & \end{array} $	1	:Me ₂ C ₅ +C ₁	5,7	45,4	0,25
	2	:iC ₄ + C ₃	28		3,7
	3	:néoC ₅ +C ₁	0,7		0,09
	4	:diMe-2,2 :C ₄ + C ₁	11		1,45
$ \begin{array}{cccc} & C & & \\ & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ C & - C & - C & - C \\ & & & \\ & C & & C \end{array} $	1	:diMe-2,4 :C ₅ + C ₁	2,4	16,25	0,35
	2	: 2 iC ₄	8,8		3,8
	3	:neoC ₅ +C ₃	0,2		0,09
	4	:diMe-2,2 :C ₅ + C ₁	4,85		1,05
$ \begin{array}{ccc} & C & \\ & & \\ 1 & 2 & 3 \\ C & - C & - C \\ & & \\ & C & C \end{array} $	1	:diMe-2,3 :C ₄ + C ₁	3,75	10,6	0,7
	2	: iC ₄ + C ₃	4,75		2,7
	3	:diMe-2,2 :C ₄ + C ₁	2,1		0,6
$ \begin{array}{ccc} & C & C \\ & & \\ 1 & 2 & 1 \\ C & - C & - C \\ & & \\ & C & C \end{array} $	1	:triMe-2,2,3 :C ₄ +C ₁	8,45	21,8	0,45
	2	: 2 iC ₄	13,35		4,3

VII-3-2 DiscussionVII-3-2-1 Généralités

Le tableau XVI nous montre de grandes différences de réactivité pour des liaisons de degrés de substitution différents. Le facteur ω prend des valeurs très diverses comprises entre 0,09 et 4,3 selon la liaison à couper et l'hydrocarbure considérés. Mais il est difficile de classer directement les liaisons par ordre de réactivité, l'environnement semblant avoir une grande influence. C'est ainsi que, par exemple, suivant l'hydrocarbure considéré, la liaison C_I-C_{III} sera plus réactive que la liaison $C_{II}-C_{III}$ (dans isopentane, méthyl-3 pentane, diméthyl-2,3 pentane, triméthyl-2,2,4 pentane) ou moins réactive (méthyl-2 pentane, diméthyl-2,4 pentane). De même, la liaison C_I-C_{II} pourra être, tantôt plus réactive que la liaison $C_{II}-C_{II}$ (diméthyl-2,2 pentane) tantôt moins (butane).

De toute évidence, il intervient un autre facteur que le degré de substitution de la liaison dans les facilités relatives de rupture. Ainsi, il semblerait, de prime abord, que les liaisons en β d'un carbone tertiaire ont une réactivité supérieure à la moyenne tandis qu'on observe un net effet contraire pour les liaisons en β d'un carbone quaternaire. C'est pourquoi nous allons affiner cette étude par l'examen systématique de l'influence des atomes de carbone en α et en β des divers types de liaisons.

VII-3-2-2 Influence du degré de substitution des atomes de carbone en α ou en β de la liaison coupée

a) Liaison C_I-C_{II} TABLEAU XVII-1

Vitesses d'hydrogénolyse et facteurs de réactivité de la liaison C_I-C_{II} selon l'influence du degré de substitution en α ou en β de la liaison coupée.

:carbone:	carbone:	Enchaînement	Hydrocarbure	vitesse*	facteurs
: en α	: en β	: des atomes de carbone:		: d'hydrogé-	: de
:	:	:	:	: nolyse de	: réactivité:
:	:	:	:	: la liaison:	: ω
:	:	:	:	: considérée:	:
: C_I	:	: $C_I-C_{II}-C_I$: Propane	: 0,42	: :

* en 10^{-2} moles.h⁻¹.g⁻¹ de Pt.

TABLEAU XVI (suite)

$ \begin{array}{cccc} & C & & \\ & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ C & -C & -C & -C \\ & & & \\ & C & & \end{array} $	1	: Me ₂ C ₅ +C ₁ :	5,7	45,4	0,25
	2	: iC ₄ + C ₃ :	28		3,7
	3	: néoC ₅ +C ₁ :	0,7		0,09
	4	: diMe-2,2 : : C ₄ + C ₁ :	11		1,45
$ \begin{array}{cccc} & C & & \\ & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ C & -C & -C & -C \\ & & & \\ & C & & C \end{array} $	1	: diMe-2,4 : : C ₅ + C ₁ :	2,4	16,25	0,35
	2	: 2 iC ₄ :	8,8		3,8
	3	: neoC ₅ +C ₃ :	0,2		0,09
	4	: diMe-2,2 : : C ₅ + C ₁ :	4,85		1,05
$ \begin{array}{ccc} & C & \\ & & \\ 1 & 2 & 3 \\ C & -C & -C \\ & & \\ & C & C \end{array} $	1	: diMe-2,3 : : C ₄ + C ₁ :	3,75	10,6	0,7
	2	: iC ₄ + C ₃ :	4,75		2,7
	3	: diMe-2,2 : : C ₄ + C ₁ :	2,1		0,6
$ \begin{array}{ccc} & C & C \\ & & \\ 1 & 2 & 1 \\ C & -C & -C \\ & & \\ & C & C \end{array} $	1	: triMe-223 : : C ₄ +C ₁ :	8,45	21,8	0,45
	2	: 2 iC ₄ :	13,35		4,3

VII-3-2 DiscussionVII-3-2-1 Généralités

Le tableau XVI nous montre de grandes différences de réactivité pour des liaisons de degrés de substitution différents. Le facteur ω prend des valeurs très diverses comprises entre 0,09 et 4,3 selon la liaison à couper et l'hydrocarbure considérés. Mais il est difficile de classer directement les liaisons par ordre de réactivité, l'environnement semblant avoir une grande influence. C'est ainsi que, par exemple, suivant l'hydrocarbure considéré, la liaison C_I-C_{III} sera plus réactive que la liaison $C_{II}-C_{III}$ (dans isopentane, méthyl-3 pentane, diméthyl-2,3 pentane, triméthyl-2,2,4 pentane) ou moins réactive (méthyl-2 pentane, diméthyl-2,4 pentane). De même, la liaison C_I-C_{II} pourra être, tantôt plus réactive que la liaison $C_{II}-C_{II}$ (diméthyl-2,2 pentane) tantôt moins (butane).

De toute évidence, il intervient un autre facteur que le degré de substitution de la liaison dans les facilités relatives de rupture. Ainsi, il semblerait, de prime abord, que les liaisons en β d'un carbone tertiaire ont une réactivité supérieure à la moyenne tandis qu'on observe un net effet contraire pour les liaisons en β d'un carbone quaternaire. C'est pourquoi nous allons affiner cette étude par l'examen systématique de l'influence des atomes de carbone en α et en β des divers types de liaisons.

VII-3-2-2 Influence du degré de substitution des atomes de carbone en α ou en β de la liaison coupée

a) Liaison C_I-C_{II}

TABLEAU XVII-1

Vitesses d'hydrogénolyse et facteurs de réactivité de la liaison C_I-C_{II} selon l'influence du degré de substitution en α ou en β de la liaison coupée.

: carbone :	carbone :	Enchaînement	:	Hydrocarbure	:	vitesse*	:	facteurs :
: en α	: en β	: des atomes de carbone :	:	:	:	: d'hydrogé-	:	de :
:	:	:	:	:	:	: nolyse de	:	réactivité :
:	:	:	:	:	:	: la liaison :	:	ω :
:	:	:	:	:	:	: considérée :	:	:
: C_I	:	: $C_I-C_{II}-C_I$:	Propane	:	0,42	:	:

* en 10^{-2} moles.h⁻¹.g⁻¹ de Pt.

C_{II}	C_I	$C_I-C_{II}-C_{II}-C_I$	butane	2,45	0,9
	C_{II}	$C_I-C_{II}-C_{II}-C_{II}$	n heptane	1,15	1,1
	C_{III}	$C_I-C_{II}-C_{II}-C_{III}$	méthyl-2 pentane	6,3	1,15
	C_{IV}	$C_I-C_{II}-C_{II}-C_{IV}$	diméthyl-2,2 pentane	11	1,45
C_{III}	C_I	$C_I-C_{II}-C_{III}-C_I$	isopentane	11,3	1,9
	C_{II}	$C_I-C_{II}-C_{III}-C_{II}$	méthyl-3 pentane	13,6	1,8
	C_{III}	$C_I-C_{II}-C_{III}-C_{III}$	diméthyl-2,3 pentane	5,05	1,75
C_{IV}	C_I	$C_I-C_{II}-C_{IV}-C_I$	diméthyl-2,2 butane	1,6	0,35

b) Liaison C_I-C_{III}

TABLEAU XVII-2

Vitesses d'hydrogénolyse et facteurs de réactivité de la liaison C_I-C_{III} .

carbone : en α	carbone : en β	Enchaînement des atomes de carbone :	Hydrocarbure	vitesse* d'hydrogénolyse de la liaison considérée :	facteurs de réactivité ω
C_I		$C_I-C_{III}-C_I$	isobutane	2,7	
C_{II}	C_I	$C_I-C_{III}-C_{II}-C_I$	isopentane	4,6	0,8
	C_{II}	$C_I-C_{III}-C_{II}-C_{II}$	méthyl-2 pentane	4,65	0,85
	C_{III}	$C_I-C_{III}-C_{II}-C_{III}$	diméthyl-2,4 pentane	2,6	0,7
	C_{IV}	$C_I-C_{III}-C_{II}-C_{IV}$	triméthyl-2,2,4 pentane	2,4	1,05

* en 10^{-2} moles.h⁻¹.g⁻¹ de Pt.

C_{III}	C_I	$C_I-C_{III}-C_{III}-C_I$	diméthyl-2,3 butane	7,5	1,15
	C_{II}	$C_I-C_{III}-C_{III}-C_{II}$	diméthyl-2,3 pentane	2,75	0,95
	C_{III}	$C_I-C_{III}-C_{III}-C_{III}$	triméthyl-2,3,4 pentane	0,9	1,1
C_{IV}	C_I	$C_I-C_{III}-C_{IV}-C_I$	triméthyl-2,2,3 butane	1,05	0,6

c) Liaison C_I-C_{IV}

TABLEAU XVII-3

Vitesses d'hydrogénolyse et facteurs de réactivité de la liaison C_I-C_{IV} .

carbone en α	carbone en β	Enchaînement des atomes de carbone	Hydrocarbure	vitesse * d'hydrogé- nolyse de la liaison considérée	facteurs de réactivité ω
C_I		$C_I-C_{IV}-C_I$	néopentane	1,95	
C_{II}	C_I	$C_I-C_{IV}-C_{II}-C_I$	diméthyl-2,2 butane	3,6	0,8
	C_{II}	$C_I-C_{IV}-C_{II}-C_{II}$	diméthyl-2,2 pentane	1,9	0,25
	C_{III}	$C_I-C_{IV}-C_{II}-C_{III}$	triméthyl-2,2,4 pentane	0,8	0,35
C_{III}	C_I	$C_I-C_{IV}-C_{III}-C_I$	triméthyl-2,2,3 butane	1,25	0,7
C_{IV}	C_I	$C_I-C_{IV}-C_{IV}-C_I$	tétraméthyl- 2,2,3,3 butane	1,4	0,45

d) Autres liaisons que celles comportant un atome de carbone primaire

Une étude aussi complète de l'influence de la nature des atomes de carbone en α et en β de la liaison à couper n'ayant pas été faite nous avons réuni toutes les autres liaisons dans un même tableau.

* en 10^{-2} moles.h⁻¹.g⁻¹ de Pt.

TABLEAU XVII-4 (suite)

$C_{III}-C_{III}$	C_I		$(C_I)-C_{III}-C_{III}-C_I$	diméthyl-2,3 butane	3	0,45
	C_{II}	C_I	$(C_I)-C_{III}-C_{III}-C_{II}-C_I$	diméthyl-2,3 pentane	2,25	0,8
	C_{III}	C_I	$(C_I)-C_{III}-C_{III}-C_{III}-C_I$	triméthyl- 2,3,4 pentane	0,38	0,5
$C_{IV}-C_{II}$	C_I		$(C_I)-C_{IV}-C_{II}-C_I$	diméthyl-2,2 butane	9,65	2,2
	C_{II}	C_I	$(C_I)-C_{IV}-C_{II}-C_{II}-C_I$	diméthyl-2,2 pentane	28	3,7
	C_{III}	C_I	$(C_I)-C_{IV}-C_{II}-C_{III}-C_I$	triméthyl- 2,2,4 pentane	8,8	3,8
$C_{IV}-C_{III}$	C_I		$(C_I)-C_{IV}-C_{III}-C_I$	triméthyl- 2,2,3 butane	4,75	2,7
$C_{IV}-C_{IV}$	C_I		$(C_I)-C_{IV}-C_{IV}-C_I$	tétraméthyl- 2,2,3,3 butane	13,35	4,3

Les tableaux XVII-1,2,3 et 4 conduisent aux conclusions suivantes :

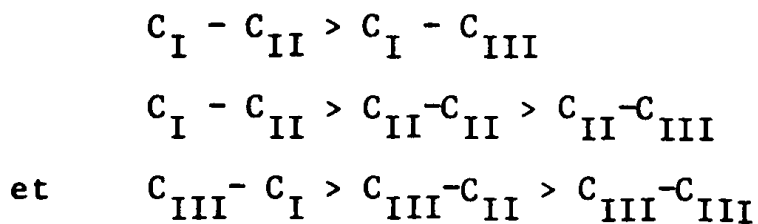
i) Pour les liaisons ne comportant pas d'atome de carbone quaternaire ,

- on constate une influence importante du degré de substitution de l'atome de carbone en α sur la réactivité des liaisons. Si cet atome n'est pas quaternaire, la réactivité d'une liaison d'un type donné augmente généralement avec le degré de substitution du carbone en α , la plus forte réactivité étant obtenue avec un carbone tertiaire.

Mais, lorsqu'en α de la liaison à couper se trouve un atome de carbone quaternaire, la réactivité de la liaison est considérablement diminuée. Par exemple, une liaison C_I-C_{II} aura un facteur de réactivité de 1,7 à 1,9 s'il y a un atome de carbone tertiaire en α mais seulement de 0,36 si c'est un carbone quaternaire. L'effet est encore plus spectaculaire pour les liaisons $C_{II}-C_{II}$ et $C_{III}-C_{II}$ (tableau XVII-4).

- au contraire, l'atome de carbone en β de la liaison considérée semble avoir relativement peu d'influence.

- à environnement égal, (mêmes carbones en α et en β) il semblerait que la liaison soit d'autant plus réactive qu'elle est moins substituée. Ainsi, selon la réactivité , on a les classements suivants :



ii) Pour les liaisons faisant intervenir au moins un atome de carbone quaternaire, on aboutit à des conclusions tout à fait opposées aux précédentes. En effet,

- la nature de l'atome de carbone en α de la liaison coupée semble avoir relativement peu d'influence sur la réactivité d'une liaison d'un type donné,

- au contraire, l'atome de carbone en β semble jouer un rôle plus important (tableau XVII-3)

- plus la liaison est substituée, plus elle est réactive :



En conclusion, cette étude sur les effets de structure met en évidence une particularité des liaisons comportant un atome de carbone quaternaire. On a également observé une influence des atomes de carbone en α ou en β de la liaison coupée sur la réactivité de celle-ci, montrant ainsi que les atomes de carbone de la liaison hydrogénolysée ne sont pas les seuls mis en jeu dans le mécanisme de l'hydrogénolyse. Ces résultats, joints à ceux de l'étude cinétique de la deuxième partie de ce travail, vont nous permettre de discuter sur le mécanisme de cette réaction et de proposer certains intermédiaires réactionnels pouvant rendre compte des effets de structure observés.

CHAPITRE VIII

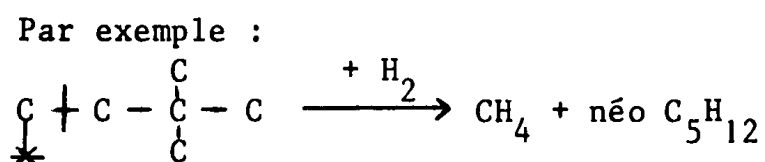
INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS - DISCUSSION GÉNÉRALE

L'étude cinétique, ayant montré que la variation de réactivité des divers hydrocarbures est essentiellement due à un changement dans les constantes d'équilibre d'adsorption, nous essaierons de rendre compte des sélectivités observées surtout par la recherche d'intermédiaires dont la formation présente la plus grande facilité.

VIII-1 Intermédiaires proposés par divers auteurs pour l'hydrogénolyse

Ces intermédiaires sont variés et vont du radical alkyle à des espèces plus complexes et beaucoup plus déshydrogénées.

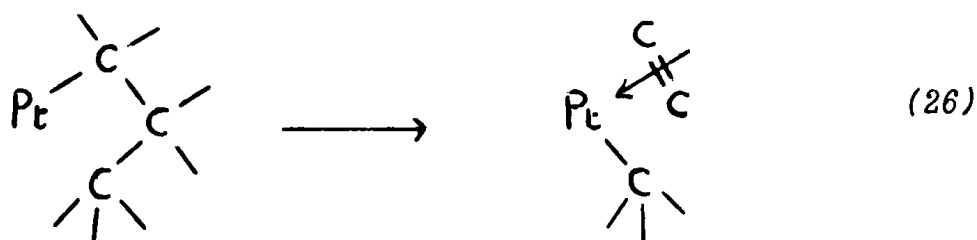
VIII-1-1 Un radical alkyle est invoqué par MATSUMOTO et collaborateurs (29a) pour rendre compte des produits de l'hydrogénolyse des divers hexanes isomères par le nickel sur silice. Le radical subirait une rupture de la liaison en α de l'atome de carbone adsorbé.



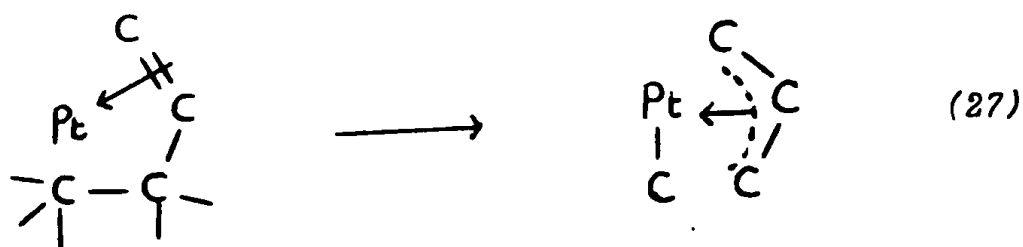
VIII-1-2 Les mêmes auteurs proposent un mécanisme différent pour l'hydrogénolyse de ces hexanes par le platine sur silice, compte tenu qu'il donne un taux d'isomérisation important alors que le nickel n'en présente pas. Ils imaginent alors une rupture en β d'un carbocation :



VIII-1-3 Par analogie avec certains mécanismes proposés pour la déshydrocyclisation (25) on peut faire intervenir des schémas tels que



et

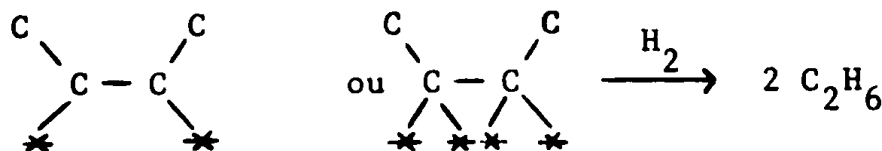


avec des espèces Π oléfiniques ou Π allyliques

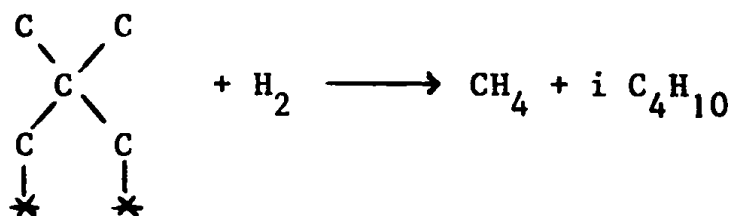
Cependant, le dernier schéma (27) ne peut convenir pour l'hydrogénolyse de l'éthane ni celle du néopentane et du tétraméthyl-butane qui ne peuvent se déshydrogéner en oléfine.

L'intermédiaire (26) est monoadsorbé et est formellement très apparenté à l'intermédiaire du paragraphe VII-1-2.

VIII-1-4 On fait également intervenir des intermédiaires 1,2 ou 1,1, 2,2 adsorbés sur deux atomes de carbone adjacents. De tels intermédiaires sont postulés par ANDERSON (25) sur nickel et par GAULT (38) sur platine pour l'hydrogénolyse spécifique des liaisons carbone secondaire - carbone secondaire dans des hydrocarbures cycliques substitués.



VIII-1-5 Pour expliquer que sur platine, le néopentane qui ne peut s'adsorber en 1,2 s'hydrogénolyse à une vitesse comparable à celles des autres hydrocarbures, ANDERSON (25) suppose que sur le platine, ce sont des intermédiaires 1,3 qui se forment de préférence.



VIII-2 Discussion

VIII-2-1.

Le passage par un radical alkyle qui subirait une rupture en α , valable peut être pour le nickel, ne nous semble pas pouvoir expliquer la grande différence de réactivité entre l'éthane d'une part et tous les autres hydrocarbures d'autre part. De plus, dans ces conditions, la liaison médiane du tétraméthyl-1,1,3,3 butane ne devrait pas subir de rupture or le tableau XVI nous montre que c'est cette liaison qui est coupée de préférence.

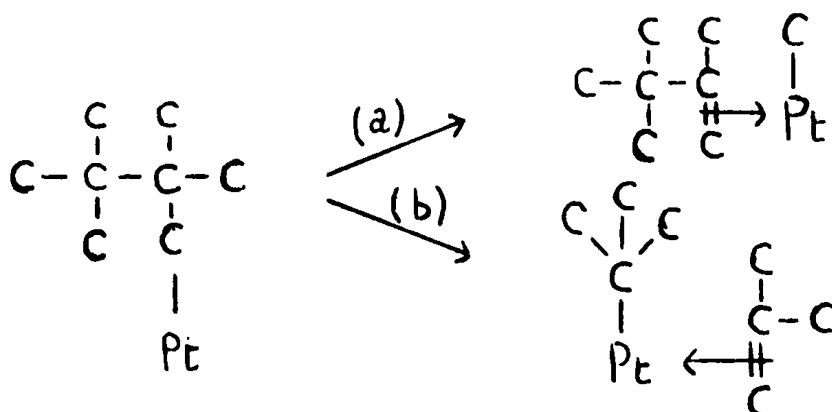
VIII-2-2. Comme on l'a déjà vu dans la deuxième partie de ce travail, on peut éliminer l'hypothèse d'un carbocation avec rupture préférentielle de la liaison en β sur la base de nos résultats cinétiques qui ont montré que la beaucoup plus faible réactivité de l'éthane était due à une valeur très faible de la constante de l'équilibre d'adsorption et non de la constante de vitesse de l'étape de rupture de la liaison C-C. Une telle explication serait d'ailleurs incompatible avec le fait que la liaison C_I-C_{II} dans le diméthyl-2,2 butane se coupe, avec une vitesse plus faible que les autres liaisons certes, mais non négligeable et en tout cas bien supérieure à la vitesse d'hydrogénolyse de l'éthane.

VIII-2-3. Le schéma (26) pourrait éventuellement rendre compte des sélectivités observées dans l'hydrogénolyse de certains hydrocarbures. Dans ce cas, il faudrait admettre :

i) qu'un atome de carbone s'adsorbe d'autant plus facilement qu'il est plus substitué. Cette supposition semble assez logique puisqu'il a été montré (85) qu'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone tertiaire s'échange plus facilement que s'il est porté par un atome de carbone secondaire et encore plus que sur un atome de carbone primaire. Ceci pourrait être provoqué par une adsorption préférentielle des atomes de carbone plus substitués.

ii) que les liaisons en β se couperont d'autant plus facilement que la réaction conduira à une oléfine et un radical adsorbés plus substitués. Il est en effet, bien connu qu'une oléfine est d'autant plus stable qu'elle est substituée. De même pour un radical.

Par exemple, on explique ainsi par i) la meilleure réactivité des liaisons en β d'atomes de carbone tertiaire. De même on peut rendre compte par ii) de la sélectivité dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl butane :



Le chemin réactionnel (b) qui conduit à un radical tertiaire adsorbé doit être favorisé par rapport au chemin (a) qui ne conduit qu'à un radical méthyle. Cependant le mécanisme (26) sera écarté, puisqu'il fait intervenir une rupture en β de l'atome de carbone adsorbé sur le platine. On est ainsi ramené au cas discuté précédemment. De plus, la rupture de la liaison C-C se produit sans intervention d'hydrogène, ce qui est incompatible avec un ordre positif en hydrogène comme on l'a montré dans le chapitre VI, à moins de supposer que l'étape lente est l'hydrogénation de l'oléfine adsorbée, ce qui est tout à fait invraisemblable.

VIII-2-4 Il ne reste alors que les mécanismes faisant appel à des intermédiaires diadsorbés 1,2 ou 1,3.

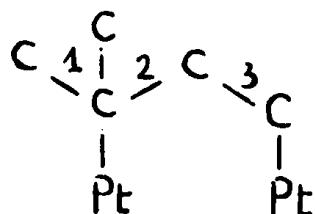
a) En accord avec ANDERSON, on trouve que l'espèce 1,2, seule possible pour l'éthane, doit être très défavorisée sur platine, puisque la constante d'équilibre d'adsorption est très faible pour celui-ci. Au contraire, les espèces 1,3 doivent se former plus facilement puisqu'à partir du propane les constantes d'équilibre d'adsorption λ sont du même ordre de grandeur (tableau XI). Cependant on peut remarquer que si les atomes de carbone 1 et 3 sont tous deux primaires, la constante λ est plus faible que si l'un des deux atomes de carbone est secondaire ou tertiaire : pour le propane, l'isobutane et le néopentane : λ (ou λ'') = 0,5 - 3,7 et 1,6 respectivement alors que l'on trouve 10 et 21 pour le butane et plus encore pour l'isopentane.

On peut donc logiquement admettre que la première étape d'adsorption se fera de préférence sur l'atome de carbone le plus substitué (excepté un atome de carbone quaternaire naturellement). On explique ainsi le rôle de l'atome de carbone en α de la liaison à couper.

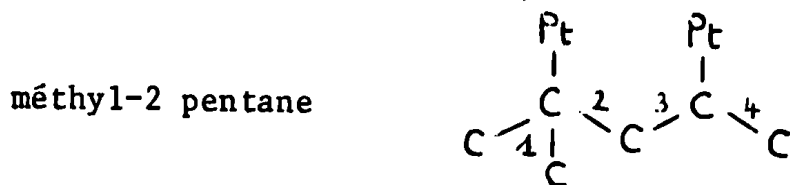
b) Lorsque l'intermédiaire 1,3 est formé, on peut se demander laquelle des liaisons C-C adjacentes à un atome de carbone adsorbé se coupera de préférence.

Prenons l'exemple de l'isopentane, puis du méthyl-2 pentane, où après l'adsorption préférentielle du carbone tertiaire, il n'y a plus qu'une seule possibilité de former le complexe 1,3 :

Isopentane :



Nous admettrons que seules les liaisons 2 et 3 peuvent se couper. L'expérience montre que la liaison 3 moins substituée se coupe plus vite que la liaison 2 (tableau XVI)



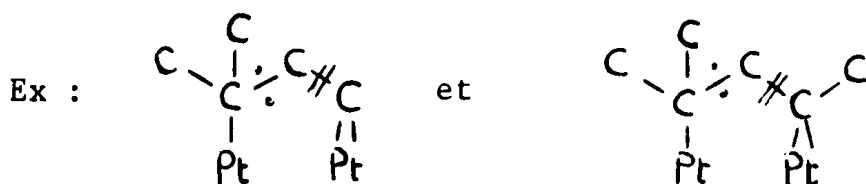
Ici aussi la liaison $C_{II}-C_{II}$ se coupe mieux que la liaison $C_{III}-C_{II}$.

Pourquoi la rupture de la liaison en β d'un atome de carbone tertiaire est-elle favorisée par rapport à la liaison en α ?

A ceci on peut proposer deux interprétations :

i) plus la liaison est encombrée, plus elle réagira difficilement avec l'hydrogène par suite de l'encombrement stérique

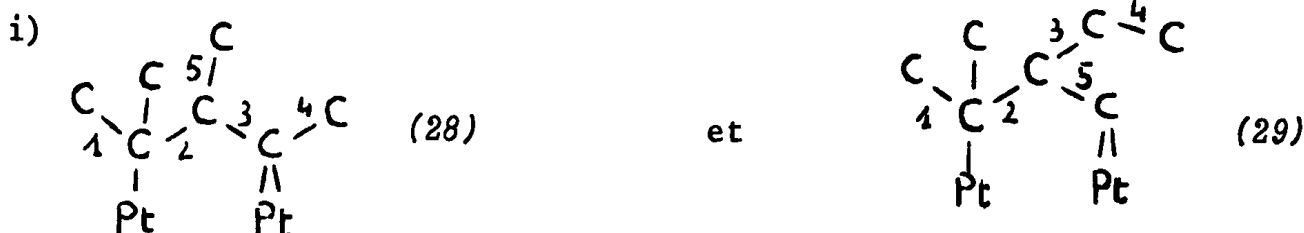
ii) ou encore, le carbone 3 qui s'adsorbe en second lieu peut perdre 2 atomes d'hydrogène et il se pourrait que ce soit la liaison en α de cet atome de carbone doublement lié au métal qui se rompe de préférence.



c) Le premier atome étant adsorbé, il peut y avoir plusieurs atomes de carbone en position 3. Dans ce cas sur quels types d'atomes portera préférentiellement la seconde phase de l'adsorption ?

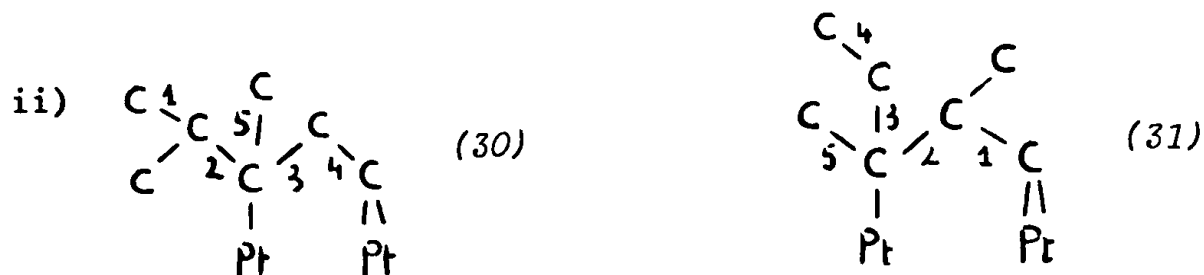
Prenons quelques exemples :

Pour le diméthyl-2,3 pentane deux séries d'intermédiaires 1,3 seront favorisées.



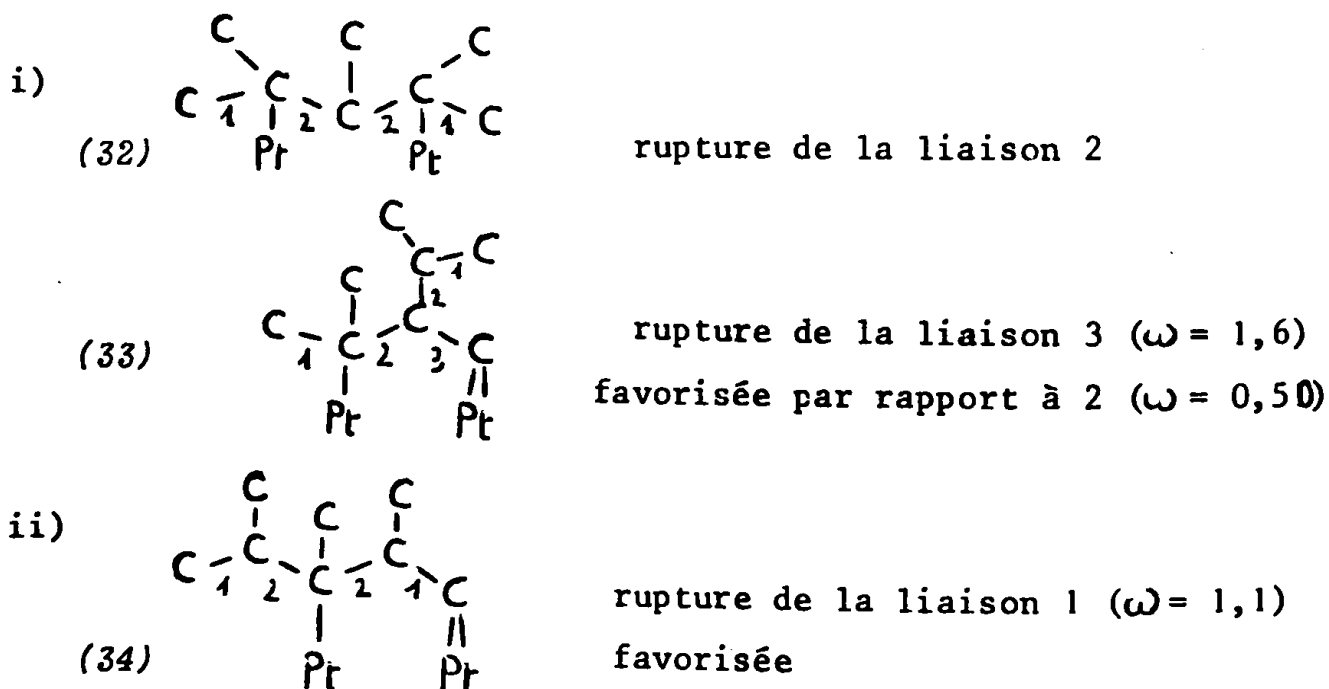
Comme prévu, la liaison 2 ($\omega = 0,8$) se coupe moins que les liaisons 3 + 5 ($\omega = 0,85 + 0,7$)

D'après les valeurs respectives des facteurs de réactivité ω des liaisons 5 et 3, on voit que l'intermédiaire (28) où le second carbone adsorbé est secondaire, n'est que très légèrement favorisé par rapport à (29) où le second carbone adsorbé est primaire.



La liaison 4 étant celle qui se rompt le plus facilement dans l'hydrocarbure de départ ($\omega = 1,75$) il faut admettre que le carbone 5 du diméthyl-2,3 pentane s'adsorbe de préférence au carbone 1, légèrement plus encombré stériquement.

Le triméthyl-2,3,4 pentane nous conduit également à des renseignements intéressants. Ici encore deux séries d'intermédiaires doivent être prépondérants :



On voit ici que la liaison 2 qui peut se couper dans 3 intermédiaires possibles est néanmoins celle qui réagit le moins.

L'intermédiaire (32) qui est adsorbé sur 2 atomes de carbone tertiaires doit donc se former en faible quantité (ou être très peu réactif). Au contraire, la liaison 3 qui ne peut se couper que dans un intermédiaire (33) est la plus réactive. On peut en conclure que lorsque, pour la seconde étape d'adsorption, on a le choix entre un atome de carbone tertiaire et un primaire, c'est le primaire qui se liera de préférence au platine. On peut d'ailleurs constater d'après la bonne réactivité de la liaison 1 que la proportion d'espèce (34) où on a un carbone tertiaire et un primaire liés au platine est également assez importante.

On vient donc de voir, que pour la première étape d'adsorption, l'atome de carbone s'adsorbera d'autant mieux qu'il est plus substitué (à condition qu'il lui reste un atome d'hydrogène pour s'adsorber). Au contraire pour la seconde étape, un atome de carbone primaire, se liera mieux au platine qu'un carbone tertiaire. La différence de réactivité, vis-à-vis de la seconde adsorption, d'un carbone secondaire et d'un carbone primaire est faible, mais semble légèrement en faveur du carbone secondaire.

Il nous semble que cette grande différence entre un C_{III} d'une part et un C_{II} et un C_I d'autre part est en faveur de la deuxième hypothèse avancée au précédent paragraphe b). En effet, un carbone secondaire et un carbone primaire peuvent se lier doublement au platine, un carbone tertiaire non. On retrouve donc les intermédiaires 1, 1, 3 proposés par ANDERSON (25) mais contrairement à celui-ci, nous pensons que la liaison adjacente à l'atome de carbone doublement lié au métal se coupe de préférence à l'autre liaison.

Toutes les considérations qui précèdent sont relatives uniquement aux hydrocarbures ne contenant pas d'atome de carbone quaternaire, pour lesquels comme on l'a vu l'influence de l'environnement des liaisons à couper est très différente.

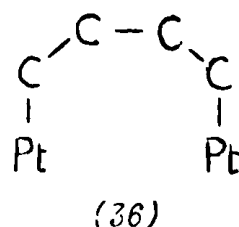
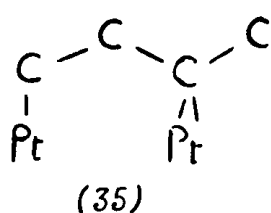
VIII-2-5

Les intermédiaires examinés précédemment ne peuvent, en aucun cas, rendre compte de la rupture de la liaison C-C médiane du tétraméthyl-2,2, 3,3 butane, ni de la liaison C_I-C_{II} du diméthyl -2,2 butane.

On a vu que l'on pouvait admettre la possibilité de formation d'intermédiaires 1,2 et 1,3 pour l'hydrogénolyse. D'autre part, on admet que le mécanisme cyclique d'isomérisation des hydrocarbures saturés se fait par l'intermédiaire d'espèces adsorbées 1,5 (80). On peut donc se demander pourquoi on ne pourrait pas supposer l'existence d'espèces adsorbées 1,4. De telles espèces ne pourraient conduire que difficilement à une cyclisation puisqu'il se formerait alors des cyclobutanes où la tension serait trop importante mais pourraient subir une rupture, soit des liaisons C-C en α , soit des liaisons en β par rapport aux atomes de carbone adsorbés.

Dans le cas du tétraméthyl butane, la rupture des liaisons en α des carbones adsorbés produisant du méthane plus du triméthyl-1,1,3 butane, la rupture de la liaison en β donnerait de l'isobutane.

On pourrait aussi expliquer que les paramètres ($2a + m$) soient différents pour les ruptures des deux types de liaison du butane (rappelons que $2a + m$ est plus faible pour la rupture en bout de chaîne chapitre VI) Deux intermédiaires peuvent se former, l'un 1,3 et l'autre 1,4 adsorbé :



L'intermédiaire 1,3, plus encombrant, doit nécessiter un site d'adsorption plus grand que l'intermédiaire 1,4 (donc la valeur de m doit être plus grande pour l'espèce (35) que pour (36)). L'encombrement pour l'intermédiaire 1,4 peut se limiter aux plus proches voisins des atomes de platine liés à l'hydrocarbure, tandis que pour l'intermédiaire 1,3 cet encombrement peut concerner également des atomes de platine plus éloignés. Pour rendre compte des résultats de la cinétique, l'intermédiaire (36) doit se rompre de préférence en α des carbones adsorbés tandis que l'espèce (35) conduirait plutôt à l'éthane, si l'atome doublement lié au métal était un carbone secondaire, ce qui est en accord avec les effets observés précédemment (paragraphe VIII-2-4).

L'encombrement stérique doit jouer un rôle important dans les facilités relatives de formation des intermédiaires 1,3 et 1,4. Nous sommes enclins à penser que, généralement, à encombrement stérique équivalent, les espèces 1,4 auront tendance à se former moins facilement que les espèces 1,3. Cependant, pour les hydrocarbures comportant un atome de carbone quaternaire, l'encombrement stérique peut rendre plus difficile l'adsorption en 1,3 de l'hydrocarbure et permettre ainsi que l'adsorption 1,4 devienne prépondérante. Il se peut aussi que l'intermédiaire 1,4, à l'image des cyclopropanes (84), soit stabilisé par la présence d'un gem-diméthyl.

Pour un intermédiaire 1,4 donné, on peut couper les liaisons en α ou en β des carbones adsorbés. Mais quelles seront les liaisons les plus réactives ?

Là encore, l'encombrement stérique peut jouer un rôle. Si l'encombrement des liaisons en α et en β n'est pas très différent, les liaisons en α seront sans doute coupées plus rapidement (cas du butane).

Cette tendance peut être totalement inversée pour certains hydrocarbures.

En effet, on a vu précédemment que la sélectivité en faveur de la rupture des $C_{IV}-C_n$ augmente avec le degré de substitution du second atome de carbone (tableaux XVI et XVII-3 et 4). Ceci peut résulter d'une déstabilisation des liaisons $C_{IV}-C_n$ à cause d'un encombrement stérique très important, et la réactivité relative des liaisons en β ($C_{IV}-C_n$ avec $n \geq 1$) par rapport aux liaisons $C_{IV}-C_I$ en α des atomes de carbone adsorbés peut augmenter ainsi avec la valeur de n . Une telle "accélération stérique" est invoquée pour la solvolysé d'halogénures d'alcoyles hautement ramifiés (82).

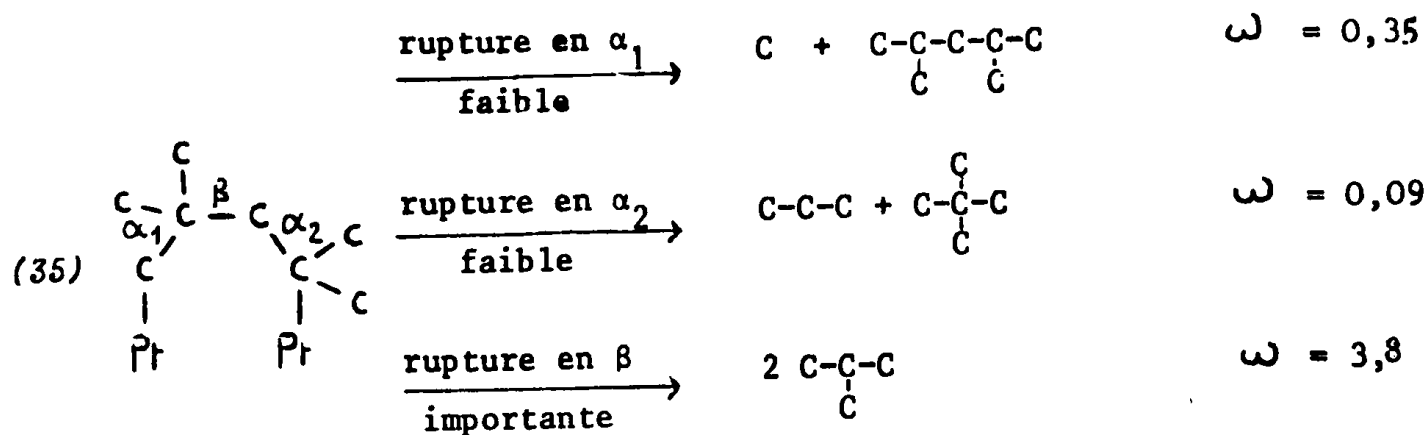
Il est d'ailleurs bien connu (86, 29b) que l'énergie des liaisons C-C diminue avec le degré de substitution des atomes concernés.

A l'aide des considérations ci-dessus, on peut rendre compte qualitativement des sélectivités observées dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures étudiés.

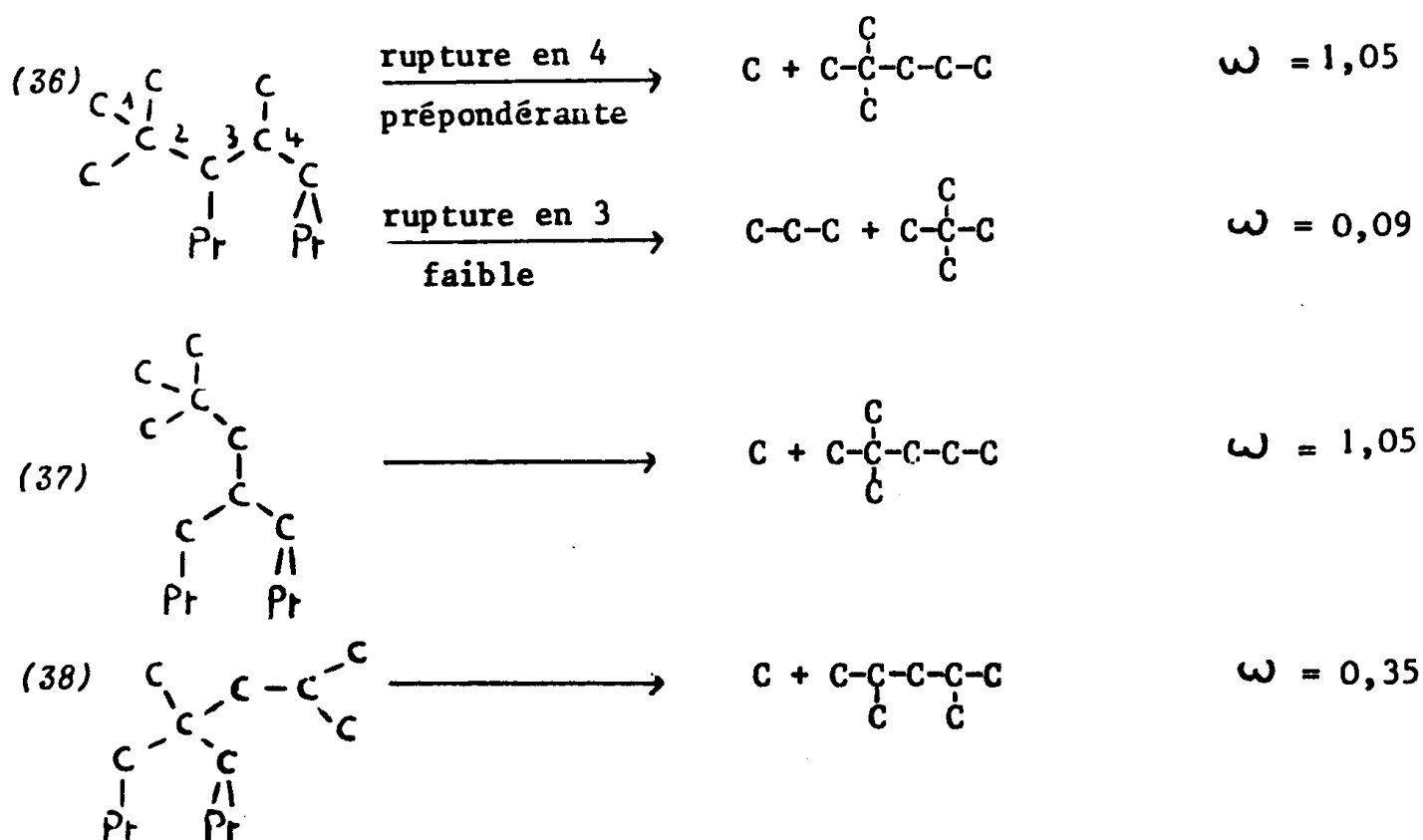
Prenons l'exemple du triméthyl - 2, 2, 4 pentane.

Intermédiaire 1,4 prépondérant :

Facteurs de réactivité



Intermédiaire 1,3 :



L'espèce (36) où les atomes de carbone adsorbés sont en α du carbone quaternaire est probablement peu abondante du fait de l'encombrement stérique. L'espèce (38) étant un peu plus encombrée que l'espèce (37) doit se former moins facilement. Ceci est en assez bon accord avec les sélectivités observées.

Il faut aussi remarquer que les espèces 1,2 adsorbées, peu favorisées si les 2 atomes concernés sont des carbones primaires, comme dans l'éthane, peuvent peut-être se former un peu plus facilement si les atomes sont plus substitués.

En conclusion, on vient de voir que, pour l'adsorption des hydrocarbures saturés, on peut postuler l'existence d'espèces adsorbées sur 2 atomes de carbone en 1,2 - 1,3 - 1,4 ou 1,5. L'espèce 1,5 doit conduire de préférence à la cyclisation, tandis que les espèces 1,2 - 1,3 et 1,4 subissent plutôt une rupture de liaison C - C.

Les espèces 1,2 sont très défavorisées sur platine tandis que sur nickel, elles semblent plus abondantes (25). Une telle différence entre ces deux métaux peut être provoquée par une distance intermétallique trop grande dans le platine (rayon atomique du nickel : 1,24 Å - du platine : 1,38 Å) pour pouvoir former cet intermédiaire 1,2. L'abondance relative des espèces 1,3 et 1,4 est inversée suivant que l'hydrocarbure comporte ou non un atome de carbone quaternaire.

Notre étude cinétique, sur ce catalyseur, a mis en évidence le rôle complexe de l'hydrogène dans cette réaction. Certains auteurs avaient obtenu un ordre en hydrogène négatif, d'autres un ordre positif. Nous avons pu réconcilier ces résultats en montrant que la vitesse passe par un maximum en fonction de la pression d'hydrogène. L'ordre en hydrogène peut donc être positif ou négatif selon la gamme de pressions utilisées. Reprenant les hypothèses de CIMINO, BOUDART et TAYLOR (19), nous sommes parvenus à une expression de vitesse qui cadre parfaitement avec la cinétique de l'hydrogénolyse de tous les hydrocarbures saturés étudiés ici.

Cependant, cette équation implique un intermédiaire réactionnel très fortement déshydrogéné, l'hydrocarbure pouvant même, dans certains cas, avoir perdu tous ses atomes d'hydrogène. Nous avons alors modifié les hypothèses de départ en supposant que l'hydrogène s'adsorbe fortement sur le platine et que l'hydrocarbure adsorbé occupe plusieurs atomes de métal. Ceci conduit à un degré de déshydrogénation plus raisonnable pour l'intermédiaire réactionnel.

Dans le cadre de ces hypothèses, nous avons montré que l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur sa réactivité est surtout due à la variation de la constante d'équilibre d'adsorption alors que la constante de vitesse de l'étape d'hydrogénolyse change peu. La structure de l'hydrocarbure détermine donc essentiellement son mode d'adsorption et influe relativement peu sur la facilité de rupture des liaisons C-C de l'intermédiaire adsorbé.

Etudiant ensuite la sélectivité de coupure des différentes liaisons, nous avons mis en évidence la grande facilité de rupture des liaisons C-C en β d'un atome de carbone tertiaire, tandis que, pour les liaisons en α , cette rupture est plus difficile. L'effet inverse est observé avec un carbone quaternaire.

Les résultats ci-dessus nous ayant permis d'écartier un certain nombre des mécanismes proposés antérieurement, nous avons été conduits à penser que l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés est une réaction complexe qui peut se produire par l'intermédiaire de diverses espèces adsorbées : des espèces 1,2 ou 1,3 diadsorbées auxquelles il a souvent été fait appel mais aussi des espèces 1,4 et 1,5 diadsorbées. Les intermédiaires 1,4 diadsorbés (qui peuvent parfois devenir prépondérants, en particulier si la molécule de départ comporte un atome de carbone quaternaire) se couperaient, sous l'influence de l'hydrogène, en α ou en β des atomes de carbone adsorbés.

Pour conclure, nous considérons donc qu'un hydrocarbure peut, sur platine, s'adsorber sous des formes 1,2 (très défavorisées) 1,3-1,4- 1,5 diadsorbées avec dissociation de 2 à 5 liaisons C - H. Chacune de ces espèces peut subir l'hydrogénolyse. Mais on notera que les espèces 1,3 peuvent conduire à l'isomérisation par le mécanisme dit "bond shift" et que les espèces 1,5 conduisent à la déshydrocyclisation et à l'isomérisation par le mécanisme "cyclique" selon GAULT (80).

On comprend ainsi que l'hydrogénolyse soit relativement peu sensible à la structure des hydrocarbures puisqu'on pourra toujours former l'un ou l'autre des intermédiaires ci-dessus. En outre, on conçoit qu'il soit très difficile de la dissocier de l'isomérisation puisqu'on retrouve dans ces deux réactions des intermédiaires réactionnels analogues.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. BOUDART, A.W. ALDAG, L.D. PTAK et J.E. BENSON,
J. Catal. (1968) 11, 35
- 2 - M. BOUDART, Advances in catalysis (1969), 20, 153
- 3 - J.L. CARTER, J.A. CUSUMANO et J.H. SINFELT,
J. Phys. Chem. (1966) 70, (7), 2257
- 4 - R. MAUREL, G. LECLERCQ et L. LECLERCQ
Bull. Soc. Chim. (1972) 2, 491
- 5 - J.R. ANDERSON et Y. SHIMOYAMA, int. Congress on catalysis,
MIAMI, (1972) preprint 48
- 6 - R. MAUREL, G. LECLERCQ et J. TROCHET
C.R. Acad. Sci. (1973), C. 276, 2353
- 7 - J. TROCHET, Thèse de 3e cycle, Université de POITIERS (1972)
- 8 - R. MAUREL, G. LECLERCQ et J. BARBIER
J. Catal. (1975) 37, 324
- 9 - J.P. BOITIAUX, G. MARTINO et R. MONTARNAL
C.R Acad. Sci. (1975), C. 280, 1451.
Ibid. (1975), C. 281, 483.
- 10 - J.H. SINFELT et W.F. TAYLOR
Trans. Faraday Soc. (1968), 64, 11, 3086
- 11 - J.H. SINFELT, J. Catal. (1972) 27, 468
- 12 - J.H. SINFELT, J. Phys. Chem. (1964) 68 (1), 344
- 13 - J.H. SINFELT et D.J.C. YATES, J. Catal. (1967) 8, 82
- 14 - L. GUCZI, B.S. GUDKOV et P. TETENYI
J. Catal. (1972) 24, 187

- 15 - K.C. KEMPLING et R.B. ANDERSON
Ind. Eng. Chem. Process. des. develop. (1970) 9 (1), 116
- 16 - J.H. SINFELT et D.J.C. YATES, J. Catal. (1968) 10, 362
Ibid. J. Catal. (1969) 14, 182
- 17 - J.R. ANDERSON et N.R. AVERY, J. Catal. (1966), 5 , 446
- 18 - K.C. KEMPLING et R.B. ANDERSON
Ind. Eng. Chem. Process. des. develop. (1972) 11 (1), 146
- 19 - A. CIMINO, M. BOUDART et H.S. TAYLOR
J. Phys. Chem. (1954) 58, 796
- 20 - J.H. SINFELT, Catal. Reviews (1969) 3 , 175
- 21 - L.M. BOULEAU, Thèse de 3e cycle, Université de POITIERS (1976)
- 22 - E. KIKUCHI et Y. MORITA, J. Catal. (1969) 15, 217
- 23 - K. KOCHLOEFL et V. BAZANT
Col. Czech. Chem. Comm. (1970) 35, 938
- 24 - J.L. CARTER, J.A. CUSUMANO et J.H. SINFELT
J. Catal. (1971) 20, 223
- 25 - J.R. ANDERSON, Advances in Catalysis, Acad. Press. NEW-YORK
and LONDON (1973) 23, 1
- 26 - J.R. ANDERSON et B.G. BAKER, Proc. Roy. Soc. (1963) A 271, 402
- 27 - R. MONTARNAL et G. MARTINO
Séminaire franco-soviétique sur la catalyse, KIEV (1974)
- 28 - Y. SHIMOYAMA, Thèse Flinders University, ADELAÏDE (Australie) (1971)
- 29 - H. MATSUMOTO, Y. SAÏTO et Y. YONEDA,
a) J. Catal. (1970) 19, 401
ibid b) J. Catal. (1971) 22, 182
- 30 - C.G. MYERS et G.W. MUNNS, Ind. Eng. Chem. (1958) 50, 1727
- 31 - I.I. LEVITSKII, Kh. M. MINACHEV et V.I. BOGOMOLOV
Chem. Abst. 67, 21, 99697 a
- 32 - V.V. VORONIN, I.I. LEVITSKII, Kh. M. MINACHEV
Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Serv. khim. (1969) 4 , 832

- 33 - E. KIKUCHI, M. TSURUMI et Y. MORITA
J. Catal. (1971) 22, 226
- 34 - B.A. KAZANSKII, Usp. Khim. (1948) 17, 641
Ibid. Probl. Kinet. Katal. (1949) 6, 223
- 35 - G.C. BOND et J. NEWHAM
J. Trans. Faraday Soc. (1960) 56, 1501
- 36 - F.G. GAULT, C.R. Acad. Sci. (1957) C.245, 1620
- 37 - F.G. GAULT, Ann. Chim. PARIS (1960) 5, (13), 645
- 38 - G. MAIRE, G. PLOUIDY, J.C. PRUDHOMME et F.G. GAULT
J. Catal. (1965) 4, 556
- 39 - Y. BARRON, G. MAIRE, J.M. MULLER et F.G. GAULT
J. Catal. (1966) 5, 428
- 40 - J.C. PRUDHOMME et F.G. GAULT
Bull. Soc. Chim. (1966), 827
- 41 - J.E. BENSON, M. BOUDART, J. Catal. (1965) 4, 705
- 42 - Y. BARBAUX, B. ROGER, J.P. BEAUFILS et J.E. GERMAIN
J. Chim. phys. (1961) 65, 128
- 43 - C. BETIZEAU, Thèse de docteur-ingénieur, Université de POITIERS
(1975)
- 44 - L. SPENADEL et M. BOUDART, J. Phys. Chem. (1960) 64, 204
- 45 - G.C. BOND, P.A. SERMON, Reaction kinetic and catalysis letters
(1974) 1, 3
- 46 - J.C. LANG, Thèse de 3e cycle, Université de GRENOBLE (1975)
- 47 - N. AL HAYEK, Thèse de 3e cycle, Université de POITIERS (1976)
- 48 - I. FUROYA et T. SHIRASAKI
Bull. Jap. Petrol. Ind. (1971) 13 (1), 78
- 49 - G.A. MILLS, S. WELLER et E.B. CORNELIUS, Proceedings of the
second Int. Congress on Catal. (1961), 2221

- 50 - G.A. MILLS, H. HEINEMANN, T.H. MILLIKEN et A.G. OBLAD
Ind. Eng. Chem. (1953) 45, 134
- 51 - F.G. CIAPETTA, R.M. DOBRES et R.W. BAKER
"Catalysis" Ed. Emmet P.H. (1958) 6, 495
- 52 - V. HAENSEL et H.S. BLOCH, *Platin, Metals Review* (1964) 8, 2
- 53 - S.G. HINDIN, S.W. WELLER, G.A. MILLS
J. Phys. Chem. (1958) 62, 245
- 54 - P.B. WEISZ, E.W. SWEGLER, *Sciences* (1957), 126, 31
- 55 - R. MAUREL, J.E. GERMAIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1960), 930
- 56 - F. GARIN, Thèse de 3e cycle, Université de STRASBOURG (1973)
- 57 - I.I. LEVITSKII, Kh. M. MINACHEV et V.V. VORONIN
Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser.v.Khim. (1970) 9, 2007
- 58 - E.V. BALLOU, R.T. BARTH, F.A. FLINN
J. Phys. Chim. (1961) 65, 1639
- 59 - J.B. PERI, *J. Phys. Chem.* (1966) 70, 1483
- 60 - J. BASSET, C. NACCACHE, M.V. MATHIEU et M. PRETTRE
J. Chim. Phys. (1969) 66, 1522
- 61 - C. COROLLEUR, S. COROLLEUR et F.G. GAULT
J. Catal. (1972) 24, 385
- 62 - C. COROLLEUR, D. TOMANOVA et F.G. GAULT
J. Catal. (1972) 24, 401
- 63 - J.R. ANDERSON, R.J. MAC DONALD et Y. SHIMOYAMA,
J. Catal. (1972) 24, 361
- 64 - B.A. KAZANSKII, A.L. LIBERMAN, V.T. ALEKSANYAN et Kh.E. STERIN
77, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (1954) 95, 77, 281.
- 65 - A.L. LIBERMAN, K.K. SCHNABEL, T.V. VASINA et B.A. KAZANSKII
Kinet. Katal. (1961) 2, 446
ibid. Dokl. Akad. Nauk SSSR (1957) 117, 430
- 66 - J.R. ANDERSON, R.J. MAC DONALD et Y. SHIMOYAMA
J. Catal. (1971) 20, 147

- 67 - R.W. JOYNER, B. LANG et G.A. SOMORJAI^{..}
J. Catal. (1972) 27, 405
- 68 - J. BARBIER, Thèse Université de POITIERS (1975)
- 69 - V. HANCIL, P. MITSCHKA et L. BERANEK
J. Catal. (1969) 13, 435
- 70 - H.L. GRUBER, J. Phys. Chem. (1962) 66, 48
- 71 - F. GARIN et F.G. GAULT, J. Amer. Chem. Soc. (1975) 97, 4466
- 72 - J.R. ANDERSON et C. KEMBALL
Proc. Roy. Soc. Ser. (1954), A.223, 361
- 73 - C. KEMBALL, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, (1972) 68, 2150
- 74 - A. FRENNET, L. DEGOLS, G. LIENARD et A. CRUCQ
J. Catal. (1974) 35, 18
- 75 - A. FRENNET, Surface Science (1969) 18, 80
- 76 - A. FRENNET, J. Catal. à paraître
- 77 - C. BOLIVAR, Thèse Université de LYON (1974)
- 78 - C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETY, M. PRIMET, L. TOURNAYAN,
C. BETIZEAU, G. LECLERCQ et R. MAUREL, J. Catal. à paraître
- 79 - KOZO TANABE, "Solid Acid and Basic"
Academic press NEW-YORK (1970) 134
- 80 - J.M. MULLER et F.G. GAULT, J. Catal. (1972) 24, 361
- 81 - Y. BARRON, G. MAIRE, J.M. MULLER et F.G. GAULT
J. Catal. (1963) 2, 152
- 82 - J.D. ROBERTS et M.C. CASERIO
"Basic Principles of organic chemistry" (1964), 300
- 83 - J.R. ANDERSON et B.G. BAKER, "Chemisorption and reactions on
metallic films" edited by J.R. ANDERSON, Academic press
LONDON and NEW-YORK (1971) 2 (7), 98

84 - J.M. ANDRÉ, M.C. ANDRÉ et G. LEROY

Bull. Soc. Chim. de Belgique (1971) 80, 265

85 - C. KEMBALL, Advances in catalysis, Academic Press NEW-YORK

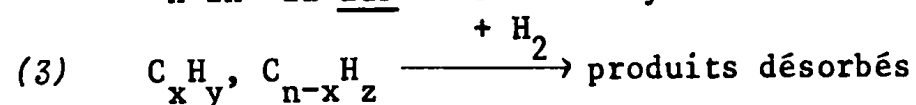
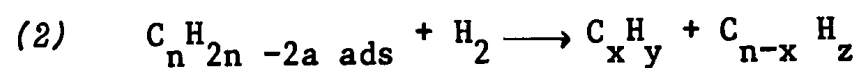
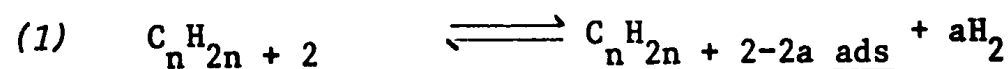
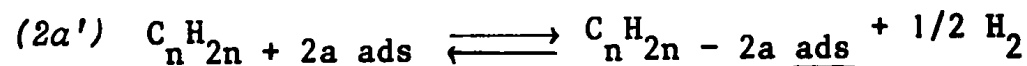
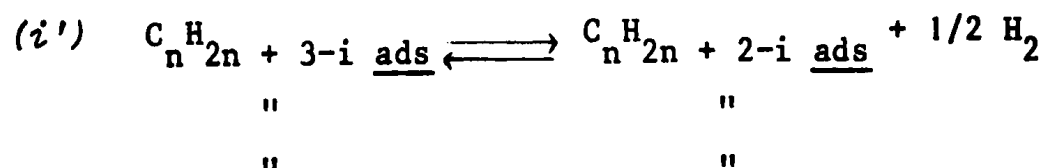
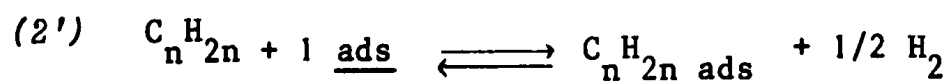
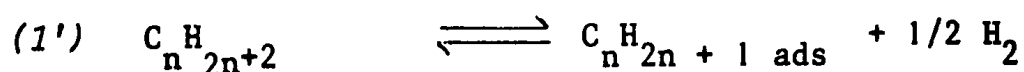
and LONDON (1959), 223

86 - K. HIROTA et K. FUEKI, Nippon Kagaku Zasshi (1960) 81, 209

ANNEXE

ETABLISSEMENT DES EXPRESSIONS DE VITESSE DU PARAGRAPHE III-2-1

On rappelle le tableau récapitulatif (XII) des expressions de vitesse d'hydrogénolyse selon les diverses hypothèses envisagées et le schéma cinétique détaillé suivant :

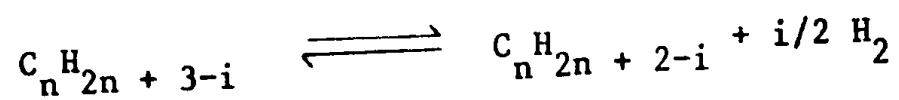


Dans les différents calculs de vitesse, on a utilisé les symboles suivants :

θ_i = fraction de sites, pour l'adsorption de l'hydrocarbure, occupés par l'espèce carbonée ayant perdu i atomes d'hydrogène.

λ = constante d'équilibre global d'adsorption.

λ_i = constante d'équilibre pour la ième étape d'adsorption-déshydrogénation du type :



λ_H = constante d'équilibre d'adsorption de l'hydrogène.

k = constante de vitesse de l'hydrogénolyse.

P_c = pression partielle de l'hydrocarbure.

P_{H_2} = pression partielle de l'hydrogène.

$2a$ = nombre d'atomes d'hydrogène perdus dans l'intermédiaire réactionnel le plus déshydrogéné.

$$\lambda'' = \lambda / \lambda_H^{m/2} \quad \text{et} \quad \lambda'_i = \lambda_i / \lambda_H^{i/2}$$

TABLEAU XII

Expressions des vitesses d'hydrogénolyse
obtenues avec divers jeux d'hypothèses

Hypothèses			Expressions de vitesse
adsorption de l'hydrocarbure sur	espèce carbonée prépondérante	adsorption de l'hydrogène	
1 site de m atomes de platine	monodéshydrogénée	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{3/2 - a}}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c}$ (19)
m atomes de platine	monodéshydrogénée $\theta_1 \ll 1$	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{3/2 - a}}{P_{H_2}^{1/2} + m \lambda_1 P_c}$ (20)
1 site de m atomes de platine	la plus déshydrogénée	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^a + \lambda P_c}$ (10)
m atomes de platine	la plus déshydrogénée $\theta_{2a} \ll 1$	négligeable	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^a + m \lambda P_c}$ (21)
m atomes de platine	monodéshydrogénée $\theta_1 \ll 1$	forte $\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} \gg 1$	$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}^{2 - a - m/2}}{P_{H_2} + m \lambda'_1 P_c}$ (22)
1 site de m atomes de platine	monodéshydrogénée	forte "	$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{3/2 - a}}{\lambda_H^{m/2} P_{H_2}^{(m+1)/2} + \lambda_1 P_c}$ (23)
m atomes de platine	la plus déshydrogénée $\theta_{2a} \ll 1$	forte "	$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{a+m/2} + m \lambda'' P_c}$ (24)
1 site de m atomes de platine	la plus déshydrogénée	forte "	$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{a+m/2} + \lambda'' P_c}$ (25)

$\lambda_1 =$ constante du 1er équilibre d'adsorption $C_n H_{2n+2} \rightleftharpoons C_n H_{2n+1} + 1/2 H_2$
 $\lambda'' = \lambda / \lambda_H^{m/2}$ et $\lambda'_1 = \lambda_1 / \sqrt{\lambda_H}$

A-1 Etablissement de l'expression (19)

L'équilibre global d'adsorption (1) conduit à :

$$\lambda P_c (1 - \Sigma\theta) = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

$$\text{Ici } \Sigma\theta = \theta_1$$

d'après l'équilibre (1') : $\lambda_1 P_c (1 - \theta_1) = \theta_1 P_{H_2}^{1/2}$

$$\theta_1 = \frac{\lambda_1 P_c}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c}$$

$$\theta_{2a} = \frac{\lambda P_c P_{H_2}^{(1-2a)/2}}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c}$$

D'où

$$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{(3/2-a)}}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c} \quad (19)$$

A-2 Expression (20)

L'équation (1) conduit à : $\lambda P_c (1 - \Sigma\theta)^m = \theta_{2a} P_{H_2}^a$

avec $\Sigma\theta = \theta_1$

$$\lambda_1 P_c (1 - \theta_1) = \theta_1 P_{H_2}^{1/2}$$

$$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{(m+2-2a)/2}}{(P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c)^m}$$

Si $\lambda_1 P_c \ll P_{H_2}^{1/2}$ c'est-à-dire si $\theta_1 \ll 1$

$$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{(m+2-2a)/2}}{P_{H_2}^{m/2} + m \lambda_1 P_c P_{H_2}^{(m-1)/2}}$$

Soit

$$v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{3/2-a}}{P_{H_2}^{1/2} + m \lambda_1 P_c} \quad (20)$$

A-3 Expression (21)

$$\lambda P_c (1 - \Sigma\theta)^m = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

$$\Sigma\theta = \theta_{2a}$$

$$\lambda P_c (1 - \theta_{2a})^m = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

Si $\theta_{2a} \ll 1$, on peut limiter le développement du $(1 - \theta_{2a})^m$ aux deux premiers termes.

$$\lambda P_c (1 - m\theta_{2a}) = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

d'où
$$\theta_{2a} = \frac{\lambda P_c}{P_{H_2}^a + m\lambda P_c}$$

soit
$$v = \frac{k\lambda P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^a + m\lambda P_c} \quad (21)$$

A-4 Expression (22)

$$\lambda P_c (1 - \Sigma\theta)^m = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

Cette fois $\Sigma\theta = \theta_1 + \theta_H$

Il faut faire intervenir l'équilibre (4)

$$\lambda_H P_{H_2} (1 - \theta_1 - \theta_H)^2 = \theta_H^2$$

$$\lambda P_c (1 - \theta_1 - \theta_H)^m = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

L'équation (1') entraîne : $\lambda_1 P_c (1 - \theta_1 - \theta_H) = \theta_1 P_{H_2}^{1/2}$

en supposant que θ_1 s'adsorbe sur un seul atome de métal.

$$\theta_H = \frac{\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} (1 - \theta_1)}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}$$

Donc
$$1 - \theta_1 - \theta_H = \frac{1 - \theta_1}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}$$

$$\frac{\lambda_1 P_c (1 - \theta_1)}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}} = \theta_1 P_{H_2}^{1/2}$$

Conduit à :

$$\theta_1 = \frac{\lambda_1 P_c / (1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c / (1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})}$$

$$\text{soit } 1 - \theta_1 - \theta_H = \frac{P_{H_2}^{1/2} / (1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c / (1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})}$$

Si l'adsorption d'hydrogène est forte : $\lambda_H P_{H_2} \gg 1$

$$\text{et } 1 - \theta_1 - \theta_H = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{P_{H_2} \sqrt{\lambda_H} + \lambda_1 P_c}$$

$$\text{finalement : } v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}^{(m+2-2a)/2}}{(P_{H_2} + \lambda'_1 P_c)^m}$$

$$\text{en posant } \lambda'' = \lambda / \lambda_H^{m/2} \text{ et } \lambda'_1 = \lambda_1 / \lambda_H^{1/2}$$

Si $\lambda'_1 P_c \ll P_{H_2}$, donc si θ_1 faible.

$$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}^{(m+2-2a)/2}}{P_{H_2}^m + m \lambda'_1 P_c P_{H_2}^{m-1}}$$

$$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}^{2-a-m/2}}{P_{H_2} + m \lambda'_1 P_c} \quad (22)$$

Remarque : Si, au lieu de supposer que l'espèce monodéshydrogénée n'occupe qu'un atome de platine, on suppose que celle-ci occupe m atomes de platine (avec $\theta_{2a} \ll 1$) on aboutit à une équation analogue à (23)

A-5 Expression (23)

On appellera n_c le nombre de sites d'adsorption pour l'hydrocarbure (chaque site est composé de m atomes de platine), θ_1 et θ_{2a} les fractions de sites n_c occupés respectivement par les espèces adsorbées

$C_n H_{2n+1}$ et $C_n H_{2n+2-2a}$, θ'_H la fraction de sites n_c occupés par au moins un atome d'hydrogène et x'_H le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés sur les sites n_c .

On est conduit aux équations suivantes :

$$\lambda P_c (1 - \theta_1 - \theta'_H) = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

$$\lambda_1 P_c (1 - \theta_1 - \theta'_H) = \theta_1 P_{H_2}^{1/2}$$

$$\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} (m n_c - n_c \theta_1 - X'_H) = X'_H$$

$$\text{d'où } X'_H = \frac{\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} (m n_c - n_c \theta_1)}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}$$

Il y a $m n_c - n_c \theta_1$ atomes de platine, dans les sites n_c , non occupés par des espèces carbonées, donc la probabilité de trouver un atome d'hydrogène adsorbé sur un atome de platine des sites n_c sera :

$$P = \frac{X'_H}{m n_c - n_c \theta_1} = \frac{\sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}$$

La probabilité de trouver un site n_c libre sera :

$$(1 - P)^m (1 - \theta_1) = 1 - \theta_1 - \theta'_H$$

$$1 - \theta_1 - \theta'_H = \frac{1 - \theta_1}{(1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})^m}$$

$$\text{d'où } \theta_1 = \frac{\lambda_1 P_c / (1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})^m}{P_{H_2}^{1/2} + \lambda_1 P_c / (1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})^m}$$

Si on suppose que $\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} \gg 1$

$$\text{on arrivera à : } v = \frac{k \lambda P_c P_{H_2}^{(3/2 - a)}}{\lambda_H^{m/2} P_{H_2}^{(m+1)/2} + \lambda_1 P_c} \quad (23)$$

A-6 Expression (24)

$$\lambda P_c (1 - \theta_{2a} - \theta_H)^m = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

$$\lambda_H P_{H_2} (1 - \theta_{2a} - \theta_H)^2 = \theta_H^2$$

$$\theta_H = \frac{\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} (1 - \theta_{2a})}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}$$

On tire alors, en supposant $\theta_{2a} \ll 1$ et $\lambda_H P_{H_2} \gg 1$

$$\theta_{2a} = \frac{\lambda'' P_c}{P_{H_2}^{a+m/2} + m \lambda'' P_c}$$

et

$$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{a+m/2} + m \lambda'' P_c} \quad (24)$$

A-7 Expression (25)

Avec les mêmes notations qu'en A-5

$$\lambda P_c (1 - \theta_{2a} - \theta'_H) = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

$$\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} (m n_c - m n_c \theta_{2a} - x'_H) = x'_H$$

$$x'_H = \frac{m n_c \sqrt{\lambda_H P_{H_2}} (1 - \theta_{2a})}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}$$

$$P = \frac{x'_H}{m n_c (1 - \theta_{2a})} = \frac{\sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}$$

$$1 - \theta_{2a} - \theta'_H = (1 - P)^m (1 - \theta_{2a})$$

$$1 - \theta_{2a} - \theta'_H = \frac{1 - \theta_{2a}}{(1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})^m}$$

donc
$$\frac{\lambda P_c (1 - \theta_{2a})}{(1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})^m} = \theta_{2a} P_{H_2}^a$$

si $\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} \gg 1$
$$\theta_{2a} = \frac{\lambda'' P_c}{P_{H_2}^{a+m/2} + \lambda'' P_c}$$

et

$$v = \frac{k \lambda'' P_c P_{H_2}}{P_{H_2}^{a+m/2} + \lambda'' P_c} \quad (25)$$

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	
PARTIE EXPERIMENTALE	
1°) Appareillage	5
2°) Produits	5
3°) Préparation des catalyseurs	6
4°) Analyses chromatographiques et étalonnages	7
5°) Mise en oeuvre d'une expérience d'hydrogénolyse	10
6°) Mesure des aires métalliques des catalyseurs	11
6-1) par titrage gravimétrique $H_2 - O_2$	11
6-2) par titrage à l'éthylène	12
PREMIERE PARTIE	
RECHERCHE D'UN CATALYSEUR Pt/Al_2O_3 PEU ISOMERISANT - EFFET DE SUPPORT	15
<u>CHAPITRE I</u> Mode d'expression des résultats de l'hydrogénolyse du n butane	16
<u>CHAPITRE II</u> Caractérisation des différents supports et catalyseurs	20
II - 1) Caractéristiques des supports	20
II- 2) Mesure des aires métalliques des catalyseurs	22
<u>CHAPITRE III</u> Activité et sélectivité des divers catalyseurs au platine dans les réactions du n butane avec l'hydrogène. Effet du support.	26
III-1) Essais préliminaires	26
III-2) Comparaison des activités et des sélec- tivités	28
III-3) Discussion	34
Conclusion de la première partie.	39

DEUXIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENOLYSE DE QUELQUES HYDRO- CARBURES SATURES LEGERS SUR PLATINE-ALUMINE (de l'éthane à l'isopentane)		41
<u>CHAPITRE IV</u>	Détermination des ordres de réaction et des énergies d'activation	41
IV-1)	Résultats expérimentaux	41
IV-2)	Détermination des paramètres cinétiques	44
<u>CHAPITRE V</u>	Application des hypothèses de CIMINO, BOUDART et TAYLOR à la cinétique de l'hydrogénolyse des hydrocarbures alipha- tiques légers	47
V - 1)	Cas de l'éthane, du propane, de l'isobu- tane et du néopentane	48
V - 2)	Cas du butane et de l'isopentane	50
V - 3)	Détermination des valeurs a , k , λ	53
<u>CHAPITRE VI</u>	Modification des hypothèses cinétiques de base	59
VI-1)	L'espèce la plus déshydrogénée est prépondérante à la surface du cataly- seur. L'adsorption de l'hydrogène est négligeable	59
VI-2)	Influence de la nature de l'espèce carbonée prépondérante et de l'adsorp- tion de l'hydrogène	64
Conclusion de la deuxième partie.		73

TROISIEME PARTIE

SELECTIVITE DANS L'HYDROGENOLYSE D'HYDROCARBURES SATURES - de C_4 à C_8 - DIVERSEMENT SUBSTITUES		74
<u>CHAPITRE VII</u>	Résultats expérimentaux de l'hydrogé- nolyse des hydrocarbures saturés alipha- tiques de C_4 à C_8	75

	Pages
VII-1) Conditions opératoires	75
VII-2) Sélectivité hydrogénolyse/isomérisation, déshydrocyclisation	76
VII-3) Sélectivité dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés aliphatiques de C ₄ à C ₈	79
<u>CHAPITRE VIII</u> - Interprétation des résultats	
Discussion générale.	91
VIII-1) Intermédiaires proposés par divers auteurs pour l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés.	91
VIII-2) Discussion.	
CONCLUSION GENERALE	103
BIBLIOGRAPHIE	feuilles jaunes
ANNEXE	Etablissement des équations cinétiques. feuilles bleues.

Vu et Approuvé

POITIERS, le

Le Directeur de l'U.E.R.

"Sciences Fondamentales et Appliquées".

J. BORZEIX.

Vu et permis d'imprimer

POITIERS, le

Le Président de l'Université de POITIERS.

J. FORT.