

50 376
1977
27

50376
1977
27

N° d'ordre : 196

THÈSE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

ANWAR KARIM JOESOEF

Ingénieur ITB (Bandung-Indonésie)

Ingénieur E.N.S.P.M. (Paris)

Sujet de la thèse :

**ETUDE DE L'HYDRODESALKYLATION DU TOLUENE
CATALYSEE PAR L'IRIDIUM SUPPORTE**



Soutenue le 20 janvier 1977 devant la Commission d'Examen

MM. LUCQUIN

LEROY

PETIT

MONTARNAL

COSYNS

Président

Examineurs

DOMENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN,
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE,
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. L'HOMME,
LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU,
ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACHHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRÉDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpuscula
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DEPREZ Gilbert	Physique théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZC Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DHEPARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale

M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DEBETHUX JEAN Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MMALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologique Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RECHARD RECHARD Alain	Biologie
M. ROGAESKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TRÉLANTON TRÉLANTON Jean René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART François	Chimie
M. WERNIER Georges	Informatique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A ma femme,

A mes parents,

A mes soeurs et mon frère.

Ce n'est qu'un début.

Ce travail a été effectué à l'Institut Français du Pétrole dans les laboratoires de la Division Recherches Chimiques de Base.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur LUCQUIN qui a bien voulu présider ce jury ainsi qu'à Messieurs les Professeurs LEROY et PETIT et à Messieurs MONTARNAL et COSYNS qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur LEROY pour avoir accepté la responsabilité de cette thèse, ainsi que pour sa collaboration et les conseils avisés qu'il m'a prodigués.

Je tiens à remercier Messieurs J.C. BALACEANU, Directeur Général, G. de GAUDEMARIS, Directeur de la Division Recherches Chimiques de Base, J.F. LE PAGE, Directeur du Service Catalyseurs, qui m'ont fourni les conditions favorables à la préparation de cette thèse.

J'exprime mes remerciements également à Monsieur LOEBIS, ancien Directeur de l'Institut Indonésien du Pétrole et à Monsieur le Professeur WAHJUDI, Directeur actuel de l'Institut Indonésien du Pétrole, pour la bourse d'étude qu'ils m'ont accordé.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes remerciements et à adresser mes remerciements à Messieurs COSYNS, MONTARNAL pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche, les conseils nombreux qu'ils m'ont donnés et pour la part active qu'ils ont pris à l'élaboration de cette thèse.

Je remercie Monsieur LE PAGE pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche et pour les conseils qu'il m'a donnés.

Je tiens à remercier les personnes du Service Analyses de l'I.F.P. et plus particulièrement Madame CHENEBAUX et Monsieur BUZON pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Je remercie également Madame VETTER et Monsieur DAUMAS de RHONE-POULENC qui m'ont aimablement permis d'obtenir des clichés de microscopie électronique.

J'adresse mes remerciements aux personnes du Service Impression et plus particulièrement à Mademoiselle CHARON.

Je remercie enfin tous les ingénieurs, techniciens et secrétaires du Service Catalyseurs ainsi que mes camarades de thèse dont la sympathie m'a aidé à mener à bien ce travail.

Dans le cadre des grands produits de base pour la pétrochimie, les hydrocarbures aromatiques occupent une place importante. En faible quantité dans les coupes pétrolières de distillation directe, la production d'aromatiques s'avère donc indispensable. Dans le principal procédé, la réformation catalytique, les hydrocarbures aromatiques sont obtenus par déshydrocyclisation des paraffines et par déshydrogénation des naphthènes. Le vapocraquage des coupes pétrolières gazeuses ou liquides destiné à la production d'éthylène fournit des coupes très riches en hydrocarbures aromatiques. En effet les charges utilisées dans ce procédé sont souvent des "naphtas" et l'on obtient à côté des nombreux hydrocarbures insaturés gazeux et liquides tels que dioléfines et oléfines, une quantité importante d'essence très riche en aromatiques.

Les sources des divers hydrocarbures aromatiques sont donc nombreuses, cependant elles conduisent à des mélanges dont les proportions ne correspondent généralement pas à la demande du marché. C'est ainsi que le toluène est souvent excédentaire alors que le benzène et le para-xylène par exemple se trouvent en quantités insuffisantes. Il est donc nécessaire d'effectuer une conversion entre les aromatiques pour les valoriser ; le toluène est ainsi transformé en benzène par hydrodésalkylation. Il existe de nombreux procédés industriels d'hydrodésalkylation qui sont presque tous caractérisés par de bons rendements ($r \gg 97\%$) mais par contre par des conditions opératoires très sévères. Les procédés thermiques travaillent vers 700°C à des pressions de 50 bars et des vitesses spatiales comprises entre $0,5$ & $1,5\text{h}^{-1}$. Les procédés catalytiques principalement à base de catalyseur au chrome sont à peine plus avantageux car, pour des conditions analogues de pression et de vitesse spatiale, ils opèrent à une température de l'ordre de 630°C .

Des essais préliminaires effectués dans nos laboratoires avaient montré que l'utilisation de catalyseur à base de métaux nobles permettait d'abaisser la température (vers 550°C) et la pression (≤ 20 bars) et de travailler à des vitesses spatiales deux à six fois plus élevées que celles des procédés classiques.

La bibliographie montre que la plupart des travaux effectués dans le domaine cinétique concernent la réaction thermique. Il existe peu d'études détaillées de la cinétique en présence de métaux seuls ou déposés sur support inerte et nous espérons donc contribuer à la meilleure connaissance de ce domaine. Par ailleurs, sur le plan fondamental, il est intéressant de comparer la cinétique de l'hydrodésalkylation des alkylaromatiques avec celle de l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés (paraffines ou naphthènes) (1) (2) (3).

Le catalyseur choisi est l'iridium déposé sur une alumine α . Nous avons opté pour l'iridium car ce métal avait été largement utilisé dans nos laboratoires lors de l'étude cinétique de l'hydrogénolyse des paraffines. Le choix du support n'est pas indifférent car suivant sa nature et sa surface, les catalyseurs obtenus diffèrent par leur stabilité et leur sélectivité vis-à-vis de réactions parasites de craquage et de formation de coke. L'alumine α est bien connue dans nos laboratoires et malgré une surface relativement faible, la dispersion de l'iridium est tout à fait ~~correcte~~ ^{bonne}.

L'étude cinétique s'est déroulée en régime dynamique dans deux types d'appareillages, l'un permettant de travailler à pression atmosphérique, l'autre sous pression. Dans le domaine de température 500-600°C, les produits de la réaction sont essentiellement le benzène et le méthane.

La première partie du travail concerne l'étude cinétique de la transformation à pression égale ou supérieure à l'atmosphère. Nous nous sommes attachés à déterminer une équation de vitesse de l'hydrodésalkylation du toluène en benzène applicable dans un large domaine de pression

des réactifs.

Dans certaines conditions opératoires l'hydrodésalkylation du toluène et la dégradation du noyau aromatique par hydrogénolyse se produisent simultanément. Nous avons pu ainsi déterminer les facteurs qui influencent cette dernière réaction et en déduire une cinétique approximative.

Nous avons ensuite étudié la variation des activités spécifiques (ramenées au mètre carré de surface métallique) d'hydrodésalkylation et d'hydrogénolyse en fonction de la taille des cristallites.

Nous avons enfin tenté d'aborder l'étude de la stabilité des petits cristallites métalliques dans certaines conditions de réaction.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Les résultats et les conclusions de nos recherches sont rassemblés dans les chapitres suivants :

	<u>page</u>
I. <u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	9
I.1. <u>Examen général de la réaction d'hydrodésalkylation (HDA)</u>	11
I.2. <u>Donnés cinétiques disponibles</u>	12
II. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	15
II.1. <u>Catalyseurs et matières premières</u>	17
II.1.1. <u>Catalyseurs</u>	17
1. Préparations.....	17
2. Propriétés texturales.....	18
3. Dispersion métallique et taille moyenne du cristallite.....	20
II.1.2. <u>Matières premières</u>	23
II.2. <u>Essais cinétiques et catalytiques</u>	23
II.2.1. <u>Appareillage</u>	23
II.2.2. <u>Méthodes d'analyse</u>	24
II.2.3. <u>Bilans</u>	24
II.2.4. <u>Expression des conversions et des activités</u>	25
III. <u>ETUDE CINETIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE</u>	27
III.1. <u>Essais préliminaires</u>	29
III.1.1. <u>Absence de réaction thermique et inertie du support</u>	29
III.1.2. <u>Mise en régime, stabilité du catalyseur et reproductibilité des mesures</u>	30
III.1.3. <u>Absence de limitations diffusionnelles</u>	30
III.2. <u>Etude cinétique</u>	31
III.2.1. <u>Influence de la température</u>	32
III.2.2. <u>Influence des pressions partielles des réactifs</u>	32

III.2.3. Déduction de l'équation cinétique.....	33
III.2.4. Influence des produits de la réaction.....	37
III.2.5. Etude en cinétique courante et concordance des résultats avec ceux de cinétique initiale.....	40
IV. <u>ETUDE CINÉTIQUE SOUS PRESSION</u>	45
IV.1. <u>Recherche d'un domaine de réaction d'hydrodésalkylation pure</u>	47
IV.2. <u>Etude cinétique de l'hydrodésalkylation pure</u>	48
IV.2.1. Influence des pressions partielles des réactifs.....	48
IV.2.2. Déduction de l'équation cinétique.....	49
IV.2.3. Comparaison entre résultats à pression atmosphérique et résultats sous pression.....	52
IV.3. <u>Etude cinétique dans le cas général (HDA et hydrogénolyse)</u>	54
IV.3.1. Influence des pressions partielles des réactifs.....	55
IV.3.2. Interprétation.....	56
V. <u>ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DU CRISTALLITE SUR L'HYDRODESALKYLATION ET L'HYDROGENOLYSE</u>	63
V.1. <u>Obtention des catalyseurs à tailles de cristallite différentes</u>	65
V.2. <u>Influence de la taille du cristallite sur la vitesse d'hydrodésalkylation</u>	69
V.3. <u>Influence de la taille du cristallite sur la sélectivité</u>	70
V.3.1. Sélectivité pour les cristallites de diamètre supérieur à 38 Å.	71
V.3.2. Sélectivité pour les cristallites de diamètre inférieur à 38 Å.	72
V.4. <u>Modification de la dispersion métallique</u>	75
VI. <u>DISCUSSION DES RESULTATS</u>	81

VII. RESUME ET CONCLUSIONS..... 91

BIBLIOGRAPHIE.

ANNEXE I : Mesures des propriétés texturales des catalyseurs.

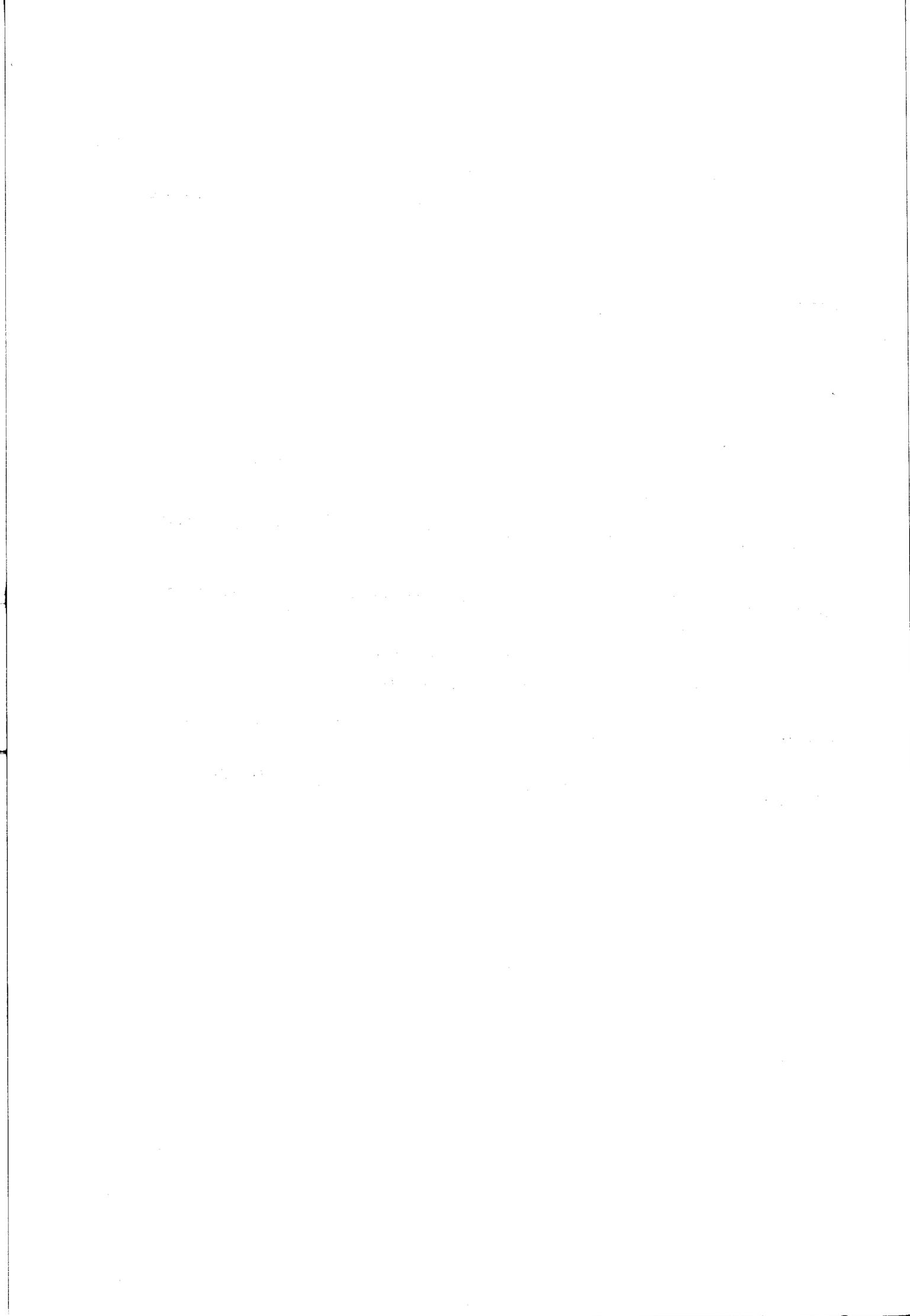
ANNEXE II : Mesures de la taille moyenne des cristallites.
Méthodes physico-chimiques et méthodes physiques.

ANNEXE III : Tests catalytiques. Appareillages et expression des résultats.

ANNEXE IV : Exploitation des données de vitesse en fonction des pressions
partielles des réactifs.
Méthode des transformées linéaires.
Détermination des ordres apparents.

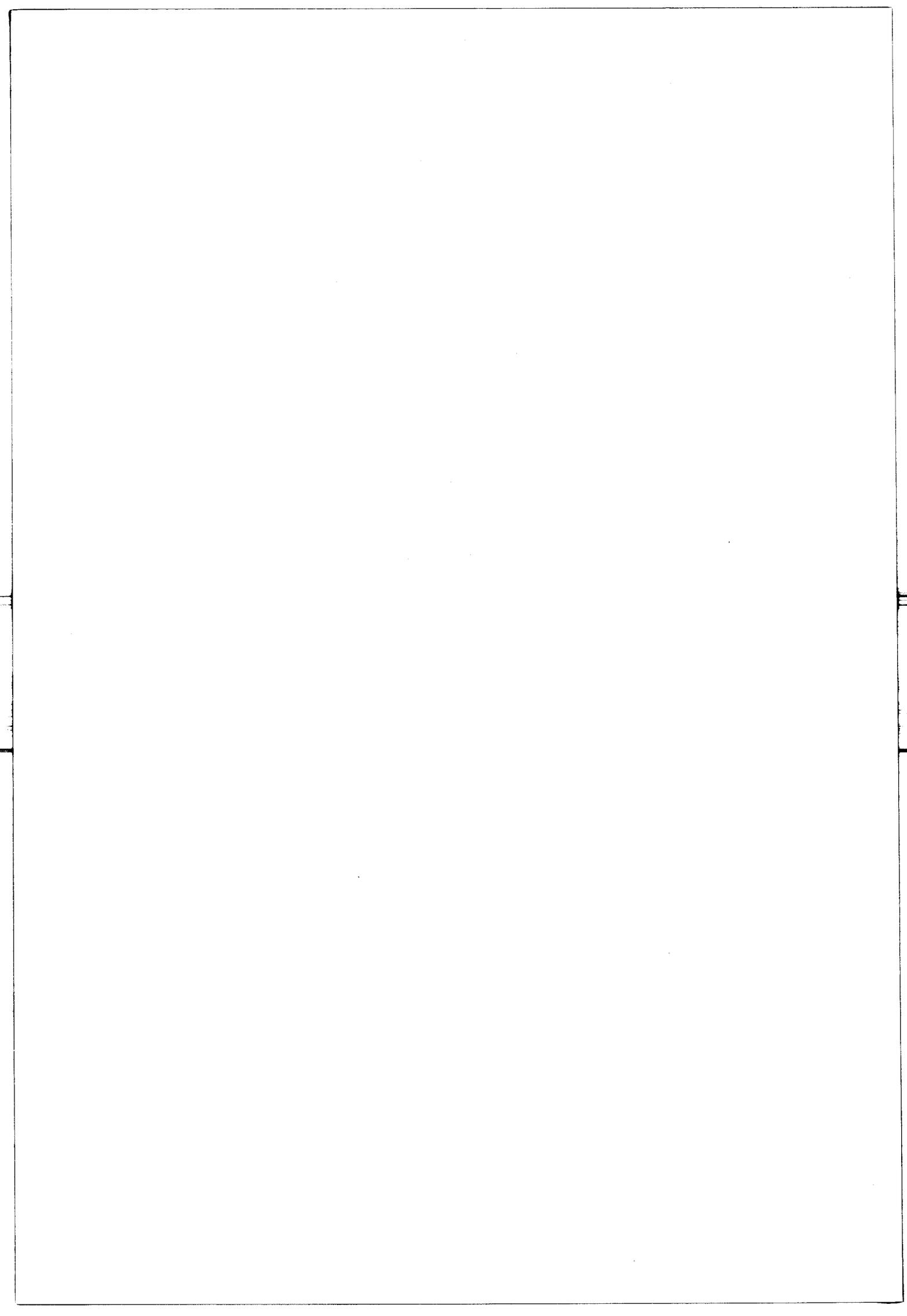
ANNEXE V : Dédution de l'équation de vitesse d'hydrogénolyse du toluène.

ANNEXE VI : Résultats expérimentaux numériques de l'étude cinétique.



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

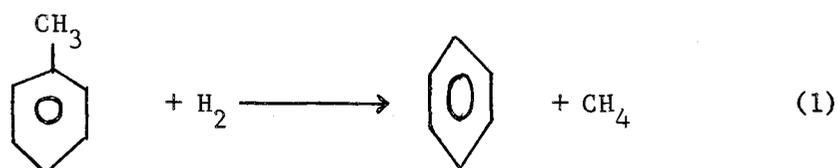


I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

I.1. Examen général de la réaction d'hydrodésalkylation.

L'hydrodésalkylation du toluène en benzène est une réaction exothermique (ΔH à $527^{\circ}\text{C} = - 12,9 \text{ Kcal/mole}$) qui nécessite soit une activation thermique à des températures supérieures à 600°C , soit une activation catalytique à des températures inférieures.

La réaction peut être schématisée de la manière suivante :



Néanmoins des réactions parasites de dégradation du noyau en méthane ou en carbone peuvent se produire. A haute température, des hydrocarbures polycycliques tels que le biphényl par exemple, peuvent se former.

Les données thermodynamiques de la réaction (1) sont résumées dans le tableau I et la figure 1.

TABLEAU I

DONNEES THERMODYNAMIQUES

T°K	CONSTANTE D'EQUILIBRE	CHALEUR DE REACTION EN Kcal/mole.
700	1473	- 12,5
800	522	- 12,9
900	228	- 13,3
1000	116	- 13,6

En dessous de 550°C la conversion dépasse 95 % pour des rapports molaires égaux ou supérieurs à 1, elle atteint 100 % lorsque ce même rapport est égal ou supérieur à 8 (figure 1).

I.2. Données cinétiques disponibles.

Activation thermique.

Dans le domaine thermique envisagé, la cinétique a été particulièrement étudiée par SILSBY et SAWYER (4). Les auteurs observent un ordre apparent égal à un par rapport au toluène et égal à 0,5 par rapport à l'hydrogène.

Sur le plan du mécanisme, ils considèrent que l'étape initiale est la formation d'un radical hydrogène puis d'un radical phényl selon le mécanisme suivant :

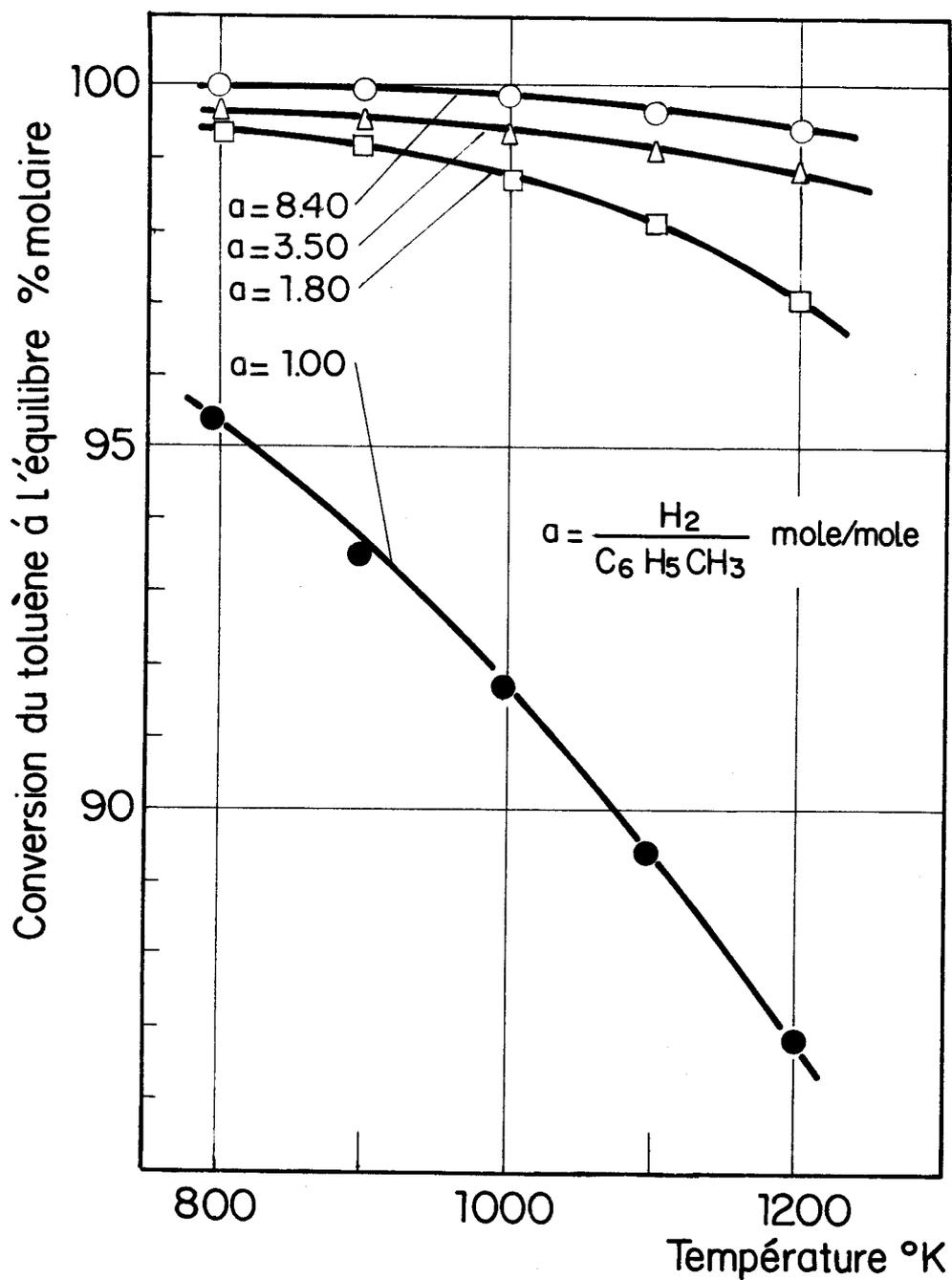
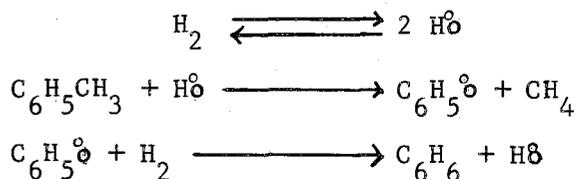


Fig. 1 DONNEES THERMODYNAMIQUES, COURBES D'EQUILIBRE DE LA REACTION D'HYDRODESALKYLATION DU TOLUENE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE





L'énergie d'activation est de 50 Kcal/mole.

Activation catalytique.

Les études cinétiques en présence de catalyseur sont très peu nombreuses. DYDYKINA G.V., RABINOVIC G.L., MASLYANS K.J. et DEMENT'EVA M.N. (5) se sont attachés à comparer les activités de catalyseurs à base de métaux nobles déposés sur alumine. Ils classent l'activité des métaux nobles de la manière suivante :



L. BERANEK et KRAUS N. (6) ont étudié l'hydrodésalkylation des alkyl benzènes à 350°C sous pression atmosphérique sur un catalyseur composé de nickel et d'alumine. Avec l'isopropylbenzène, l'étape déterminante de la vitesse est la réaction de l'aromatique en phase adsorbée avec l'hydrogène. Par contre il est impossible de se prononcer sur l'adsorption de l'hydrogène ni de vérifier si ce processus entre en compétition avec l'aromatique sur le site catalytique.

J. PAPE, D. CALLO et G. SCHAY (7) ont examiné l'hydrodésalkylation du toluène sur catalyseur du type zéolithe naturelle (Clinoptilolite) échangée avec les cations tels que K^+ , Mg^+ et La^{+3} . L'équation cinétique obtenue entre 600°C et 640°C sous une pression de 80 bars est la suivante :

$$V = k \frac{P_H b_T P_T}{1 + b_T P_T + b_B P_B}$$

où H, T et B représentent respectivement l'hydrogène, le toluène et le benzène.

Cette relation montre la non compétition entre l'hydrogène et le toluène sur le catalyseur tandis que toluène et benzène entrent en compétition sur le site catalytique.

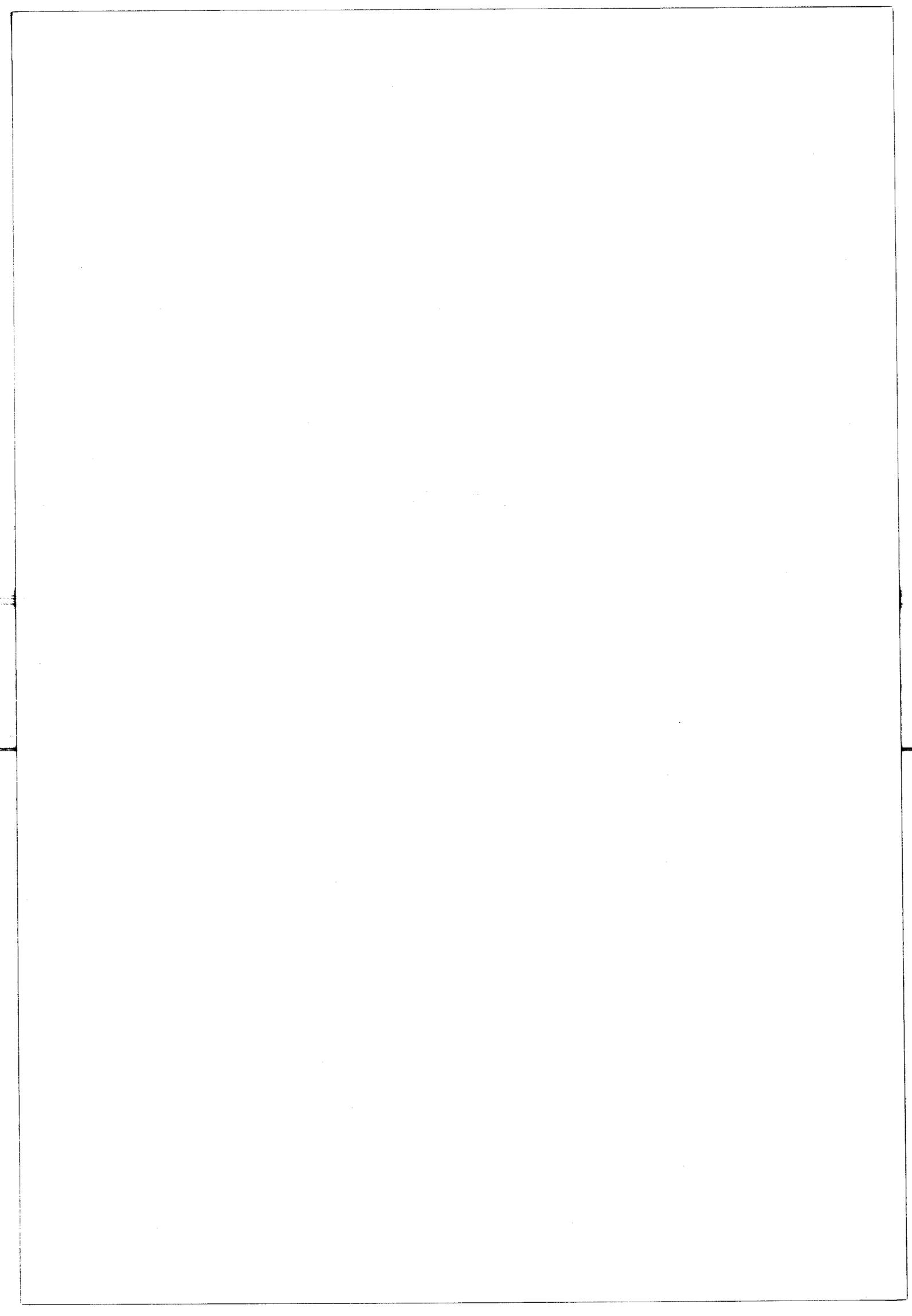
B. NOTARI, P. DURANTI VALENTINI, M. DE MALDE (8) ont étudié la cinétique de l'hydrodésalkylation du toluène sur catalyseur $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à une température de 600°C et déterminé un ordre global apparent égal à l'unité.

L'examen des études cinétiques en hydrodésalkylation sur métaux supportés, ne permet pas d'obtenir des données valables dans le domaine de température choisie ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) et ~~une~~ présence de catalyseur à base d'iridium déposé sur alumine inerte.

A notre connaissance l'influence de la structure métallique sur la réaction d'hydrodésalkylation des alkyl-aromatiques n'a pas été examinée.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE



II. PARTIE EXPERIMENTALE.

II.1. Catalyseurs et matières premières.

II.1.1. Catalyseurs.

1 - Préparation : Les catalyseurs sont préparés par la technique d'imprégnation à sec des supports d'alumine à l'aide de solutions aqueuses d'acide chloroiridique ($H_2 Ir Cl_6 \cdot 10 H_2O$). Les échantillons sont séchés à 120°C dans une étuve pendant 24 heures, ensuite calcinés sous courant d'air sec et enfin réduits "in situ" sous un courant d'hydrogène sec et exempt de toutes traces d'oxygène. Les concentrations des solutions sont calculées de façon à obtenir des teneurs en iridium d'environ 0,5 % poids.

Le support d'alumine de la société RHONE-POULENC, se présente sous forme de billes de 3,6 à 4,4 mm de diamètre, sa surface spécifique est égale à $8 m^2/g$ et son volume poreux total égal à $0,45 cm^3/g$.

Les catalyseurs destinés à l'étude de l'influence de la taille du cristallite (Chapitre V) sont calcinés sous air à différentes températures afin d'obtenir des cristallites métalliques de dimensions différentes.

Les diverses préparations avec les paramètres expérimentaux sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

SERIE	IMPREGNATION	CATALYSEUR	CALCINATION			REDUCTION		
			T°C	Temps en h.	Atmosphère	T°C	Temps en h.	Atmosphère.
NAO1	Imprégnation à sec 0,5 % Ir $\langle H_2 Ir Cl_6 \rangle$ séché 120°C/24h	NAO1SC	-	-	-	600	4	H ₂
		NAO1C22	220	4	air	600	4	H ₂
		NAO1C37	370	4	air	600	4	H ₂
		NAO1C42	420	4	air	600	4	H ₂
NAO3	Imprégnation à sec 0,5 % Ir $\langle H_2 Ir Cl_6 \rangle$ séché 120°C/24h	NAO3SC	-	-	-	600	4	H ₂
		NAO3C40	400	4	air	600	4	H ₂
		NAO3C50	500	4	air	600	4	H ₂
		NO3C62	620	4	air	600	4	H ₂
NAO5	Imprégnation à sec 0,8 % Ir $\langle H_2 Ir Cl_6 \rangle$ séché 120°C/24h	NAO5C22	220	4	air	600	4	H ₂
		NAO5C41	415	4	air	600	4	H ₂
		NAO5C60	600	4	air	600	4	H ₂

2 - Propriétés texturales : La distinction entre les propriétés texturales du support et celles du catalyseur ne s'avère pas nécessaire car le pourcentage de métal déposé est très faible (0,5 % en poids).



Les mesures sont effectuées sur les catalyseurs selon les techniques physiques classiques :

- surface spécifique par la méthode B.E.T.
- répartition poreuse au porosimètre à mercure.
- densité structurale au pycnomètre à hélium de la firme BECKMAN.

Les caractéristiques texturales des catalyseurs sont présentées dans le tableau III.

Les méthodes de mesures sont décrites en annexe I.

TABLEAU III

PROPRIETES TEXTURALES DES CATALYSEURS

CATALYSEURS	SURFACE (m^2/g) (*)	VOLUME POREUX TOTAL (cm^3/g)	DENSITE DE	
			GRAIN (g/cm^3)	STRUCTURALE (g/cm^3)
NA01	7,8	0,45	1,43	4,01
NA03	8	0,46	1,39	3,87
NA05	7,6	0,43	1,44	3,83

(*) déterminé au sorptomètre.

3 - Dispersion métallique et taille moyenne du cristallite :

Mesures physico-chimiques : le métal réduit déposé à la surface d'un catalyseur est susceptible de chimisorber des molécules de gaz, par exemple : H₂, CO... (9, 10). A partir de la quantité de gaz chimisorbé et à condition de connaître la stoechiométrie des réactions d'adsorption, il est possible de calculer la dispersion métallique et de déterminer la surface et le diamètre moyen des cristallites.

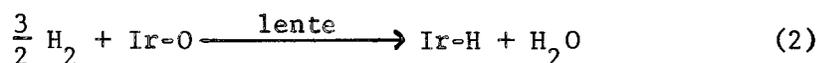
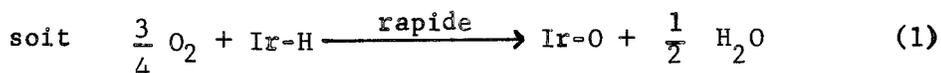
Dans le cas de l'iridium, nous avons choisi la chimisorption de l'hydrogène et utilisé deux méthodes :

(1) Chimisorption d'hydrogène en système dynamique avec ou sans titrage par l'oxygène. La désorption s'effectue sous un courant de gaz inerte. La quantité d'hydrogène chimisorbé est déterminée au moyen d'un catharomètre après étalonnage interne.

(2) Chimisorption d'hydrogène en système statique. La désorption est réalisée sous vide. L'hydrogène chimisorbé correspond alors à la différence entre la quantité totale de gaz adsorbé et la quantité physisorbée.

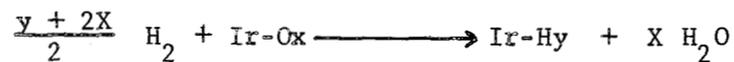
La méthode dynamique (1) a donné des résultats peu reproductibles. La désorption vers 500°C sous gaz inerte entraîne sans doute des altérations du métal (par frittage ou par la présence de traces d'impuretés).

La même méthode, mais avec titrage hydrogène-oxygène, a également été expérimentée. A température ambiante la chimisorption d'oxygène par l'iridium, préalablement réduit par l'hydrogène, est très rapide, par contre la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène chimisorbé est lente :



La méthode est donc inutilisable à cause de l'incertitude sur la quantité d'hydrogène chimisorbée selon la réaction (2).

A température plus élevée, la réaction (2) devient rapide et la quantité d'oxygène chimisorbé augmente. La difficulté est alors de déterminer la stoechiométrie des réactions (1) et (2) ; (13) qui doivent s'écrire :



avec X et y dépendent de la température. (Voir annexe II, figure 44).

La méthode statique s'est donc imposée. L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 45 (Annexe II).

Les catalyseurs sont préalablement traités sous un courant d'hydrogène pur à 500°C pendant 2 heures puis mis toujours à 500°C, sous vide de $2 \cdot 10^{-2}$ torr.

Après 2 heures on considère que la désorption de l'hydrogène est complète.

La quantité d'hydrogène absorbé est mesurée dans deux séquences mais toujours sous une pression de 300-400 torr et à la température de 28°C.

A la fin de la première étape on obtient la quantité totale d'hydrogène absorbé de manière irréversible et réversible. On réalise une désorption sous vide à la température de 28°C puis une nouvelle adsorption. La quantité d'hydrogène fixé irréversiblement, donc chimisorbé, correspond à la différence entre les valeurs obtenues dans les deux séquences.

La technique expérimentale et le mode de calcul sont décrits en annexe II.

Mesures physiques : les techniques de fluorescence et de diffraction des rayons X sont respectivement utilisées pour déterminer la teneur en métal et la taille moyenne des cristallites.

Par la méthode de diffraction X seuls les cristallites de diamètres supérieurs à 50 Å environ sont détectables. La dimension moyenne calculée à partir de la largeur de la raie de diffraction est en fait le diamètre moyen des particules supérieures à 50 Å.

Une meilleure concordance entre les résultats obtenus par chimisorption et radiocristallographie doit donc apparaître en fonction de la taille des cristallites. Nous observons expérimentalement ce phénomène.

Nous remarquons sur la figure 2 que la surface du pic de diffraction augmente en fonction de la température de calcination des catalyseurs.

En fait le phénomène de frittage, tel qu'on peut l'observer par la diffraction X, ne se traduit pas nécessairement par une augmentation de la taille du cristallite mesurée. La figure 3 indique que la dimension moyenne des particules de diamètres supérieurs à 50 Å demeure pratiquement constante mais par contre, montre que la surface du pic diffracté augmente. Ceci ne peut s'expliquer que par un accroissement du nombre de gros cristallites.

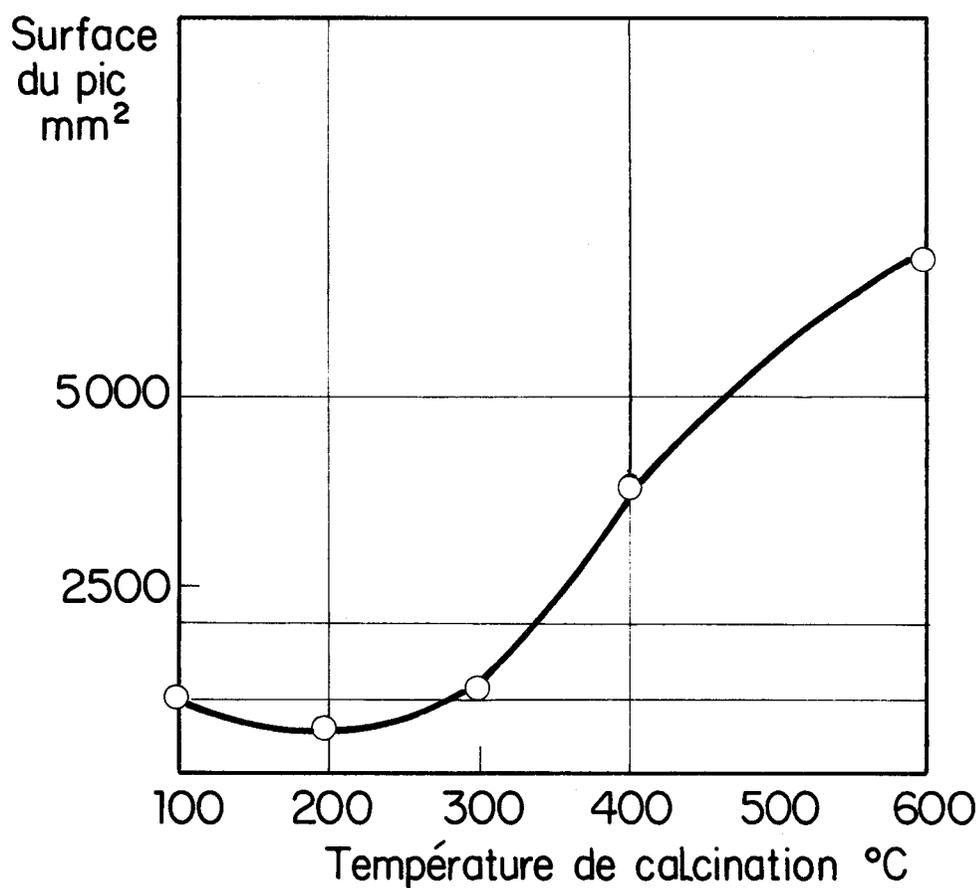


Fig. 2 PROPORTION D'IRIDIUM DETECTABLE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION DES CATALYSEURS

2nd
1111

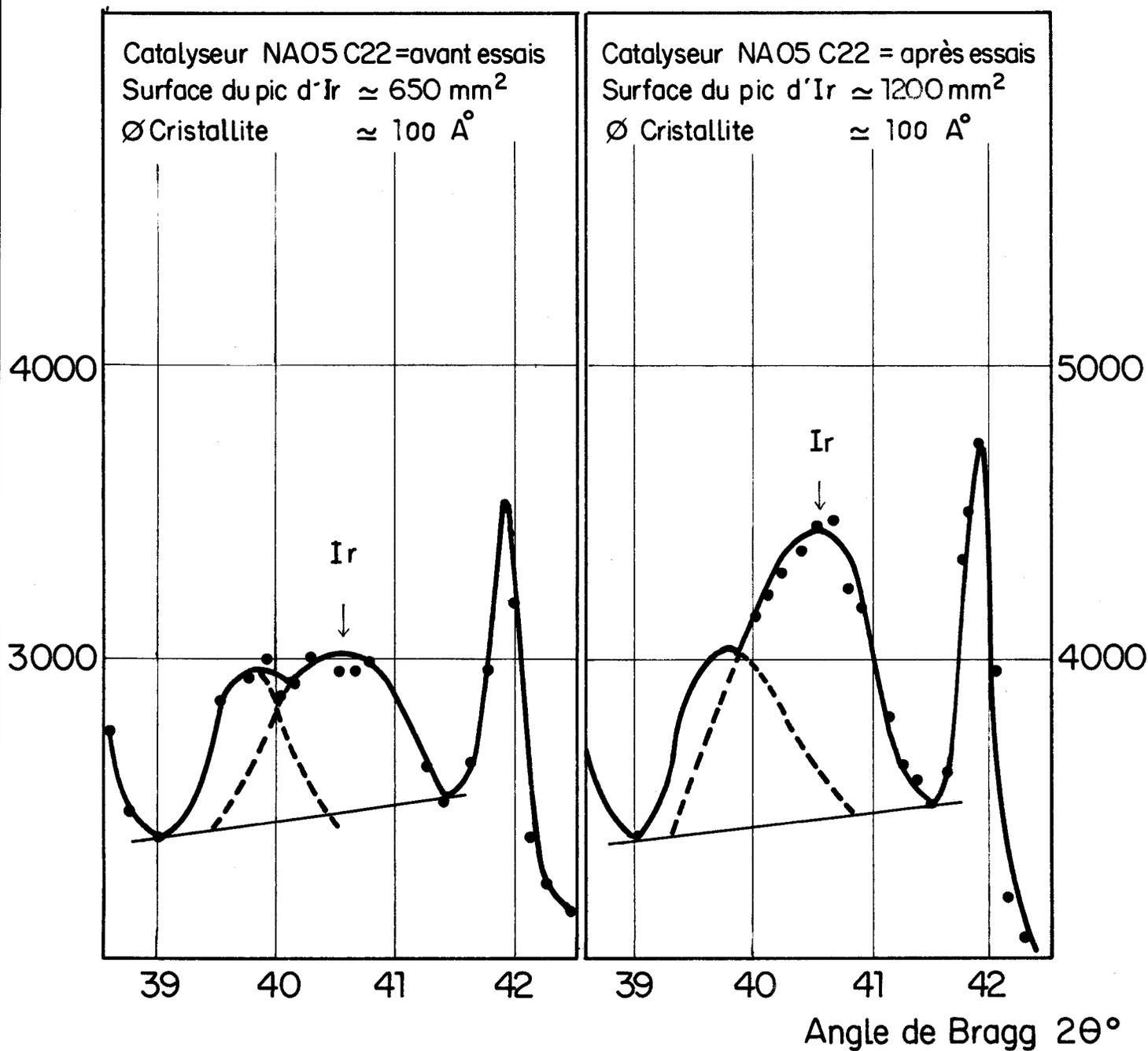


Fig.3 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X SUR CATALYSEURS IRIDIUM SUPPORTE SUR ALUMINE α

II.1.2. Matières premières.

Les matières premières, TOLUENE, BENZENE et CYCLOHEXANE sont des produits MERCK, purifiés par ébullition à reflux sur dispersion de sodium dans la paraffine, et distillés sous atmosphère d'argon. La teneur en soufre de tous ces hydrocarbures est inférieure à 0,2 ppm.

L'hydrogène, l'hélium, l'argon et le méthane sont désoxygénés, en passant l'hydrogène pur ou ses mélanges avec l'hélium, l'argon et le méthane sur ampoule déoxo et séchés sur tamis moléculaire avant introduction dans le réacteur.

II.2. Essais cinétiques et catalytiques.

II.2.1. Appareillage.

Les essais cinétiques et catalytiques ont été effectués dans deux types d'appareillage décrits en annexe III. Les essais sous pression ont été réalisés dans une unité dite "cata-test". Les études à pression atmosphérique ont été effectués dans un montage classique en verre.

Les catalyseurs sont réduits "in situ".

Nous donnons ci-dessous la signification des abréviations couramment employées dans la suite de l'exposé :

- T : température (en degré °C).
- P : pression (en bars). La valeur minimale pour obtenir un fonctionnement satisfaisant en unité sous pression est de 5 bars. Les pressions partielles des réactifs sont modifiées par l'emploi de mélanges hydrogène-hélium ou argon ou méthane de compositions variables.

- MPH : débit molaire horaire de charge liquide par gramme de catalyseur (en mole/h.g) égal au rapport :

$$\frac{\text{nombre de moles d'hydrocarbure chargé par heure}}{\text{poïds de catalyseur}}$$

- n : rapport molaire des débits d'hydrogène et d'hydrocarbure égal à $\frac{H_2}{H_C}$.

II.2.2. Méthodes d'analyse.

Analyses des effluents : les effluents sont analysés par chromatographie en phase gazeuse : colonne squalane et détection par ionisation de flamme pour les gaz ; colonne ukon et détection par catharomètre pour les liquides. Deux exemples d'analyses sont présentés dans les figures 4 et 5.

Analyses des dépôts sur le catalyseur. : à la fin du test, l'analyse des dépôts (carbone, soufre) sur les catalyseurs est effectuée par combustion et détection des gaz.

Les résultats indiquent que la teneur en soufre est pratiquement nulle, celle en carbone est toujours inférieure à 0,1 % en poids.

II.2.3. Bilans.

Les bilans sont calculés par comparaison entre les quantités des réactifs et d'effluents (liquide et gaz). Les bilans de chaque essai sont vérifiés avant l'interprétation des résultats obtenus.

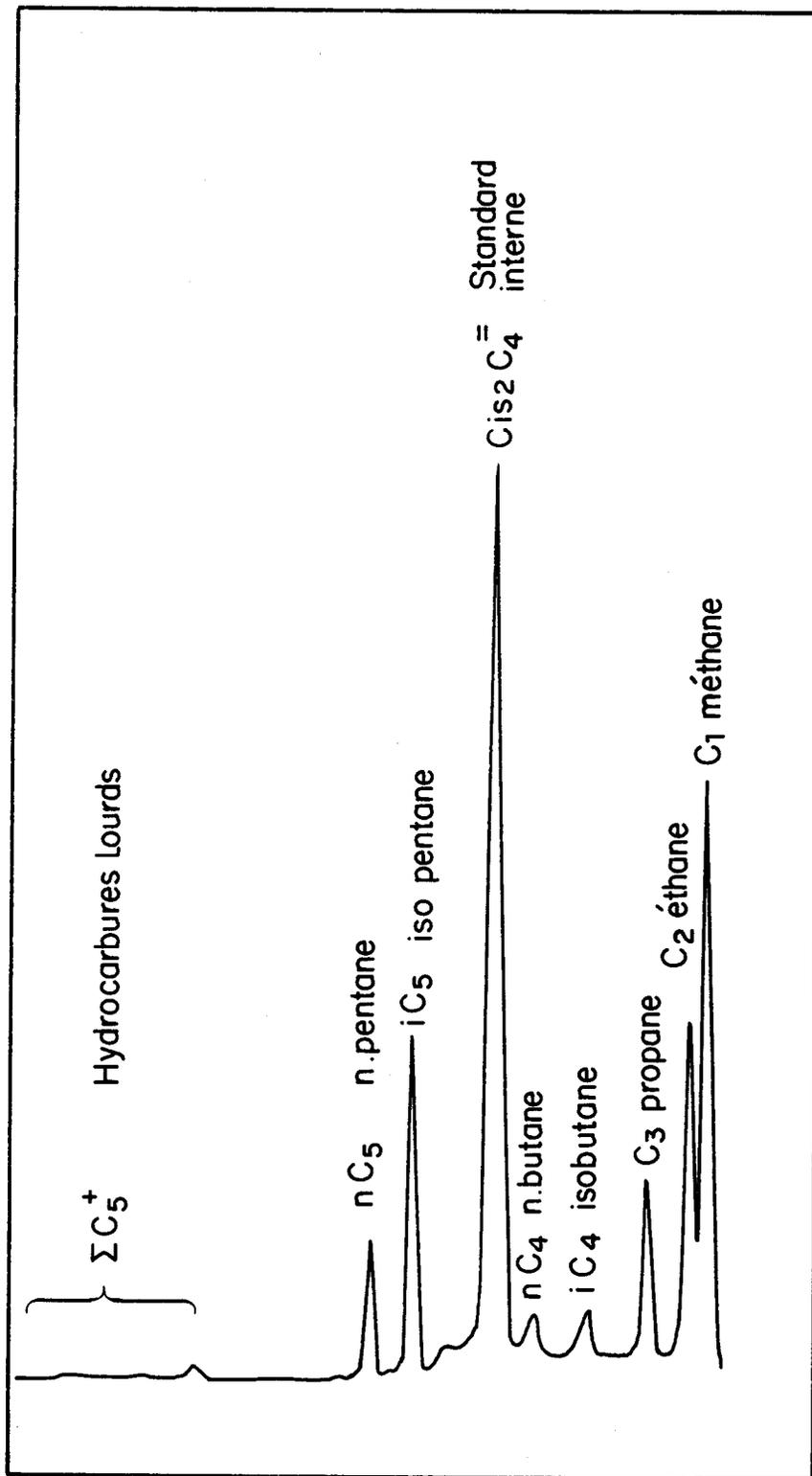


Fig.4 ANALYSE DE GAZ SUR COLONNE SQUALANE



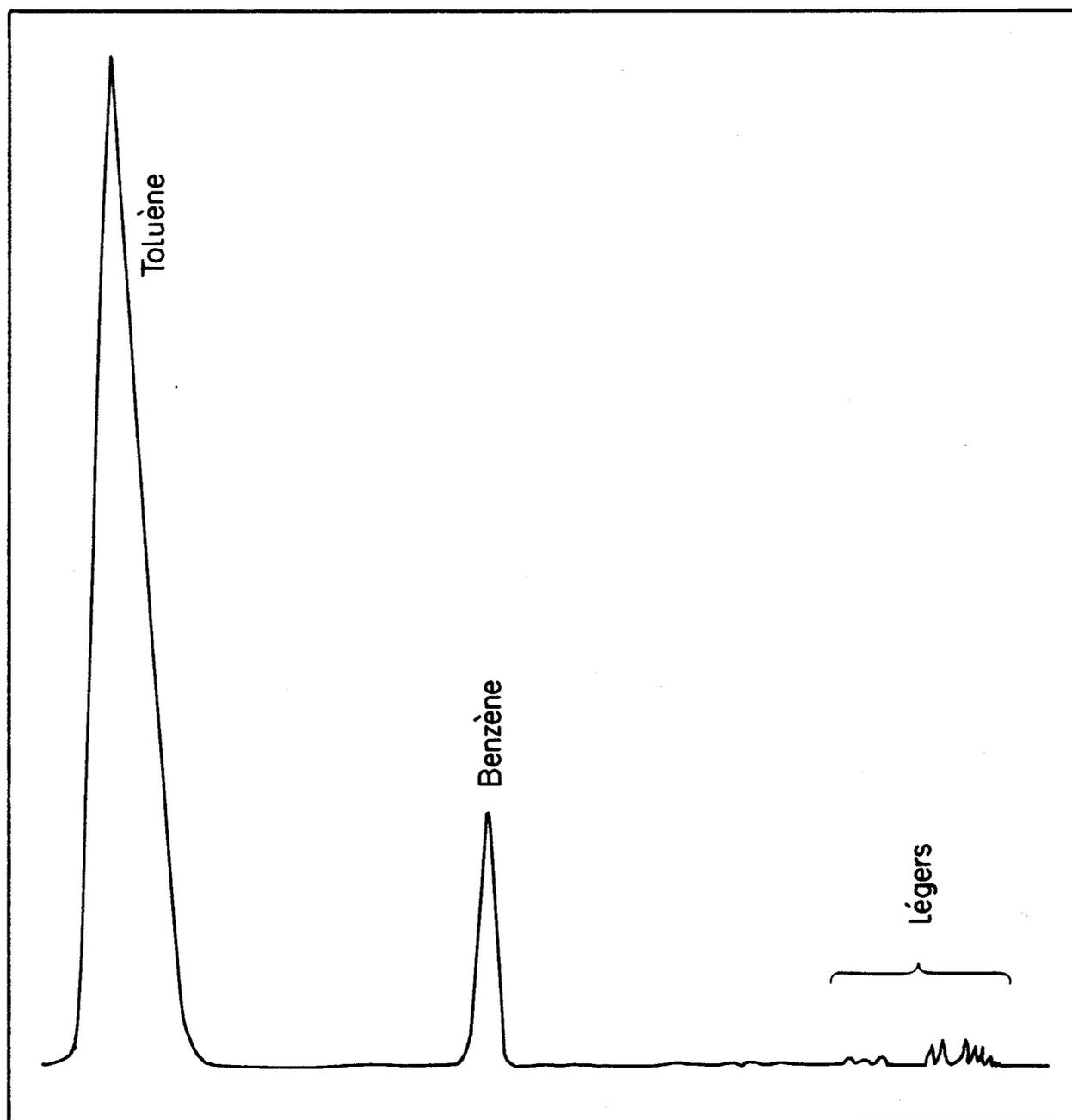


Fig. 5 ANALYSE DE LIQUIDE SUR COLONNE UKON



Réactifs : la charge liquide totale est mesurée à la burette lors de son introduction dans le réacteur. Le débit gazeux à l'entrée est déterminé, par un système à catharomètre (SETARAM). Pe, le poids des réactifs est donc la somme des poids des charges liquide et gazeuse.

Effluents : lors d'un test nous enregistrons les poids d'effluents liquides et les volumes gazeux écoulés. L'analyse du gaz effectuée avec le cis-butène 2, comme étalon interne permet de connaître le poids des gaz, et d'accéder à Ps le poids d'effluents liquide et gazeux. Un exemple de bilan est donné dans l'annexe III.

Le bilan sera considéré comme bouclé si la marge d'erreur n'excède pas 5 %.

Les causes principales d'erreur sont :

- l'imprécision des analyses chromatographiques.
- les fuites éventuelles de la pompe d'injection.

II.2.4. Expressions des conversions et des activités.

Les notations utilisées sont les suivantes :

$$X : \text{conversion} = \frac{N_e - N_s}{N_s} \times 100 \%$$

θ : temps de contact s'exprime en heure, égal à $\frac{1}{\text{MPH}} \times \alpha$, où α est un facteur qui est l'inverse du poids moléculaire de la charge liquide.

v : vitesse = MPH x X (en mole/h.g catalyseur).

v_s : activité spécifique = $\frac{v}{S_m}$ (en mole/h.m² métallique).

S_m : surface active du catalyseur (en m²/g catalyseur) (surface métallique).

$$R_B : \text{rendement en benzène} = \frac{N_B}{N_{Te} - N_{Ts}} \times 100 \%$$

Abréviations :

N = nombre de moles

e = entrée

s = sortie

T = toluène

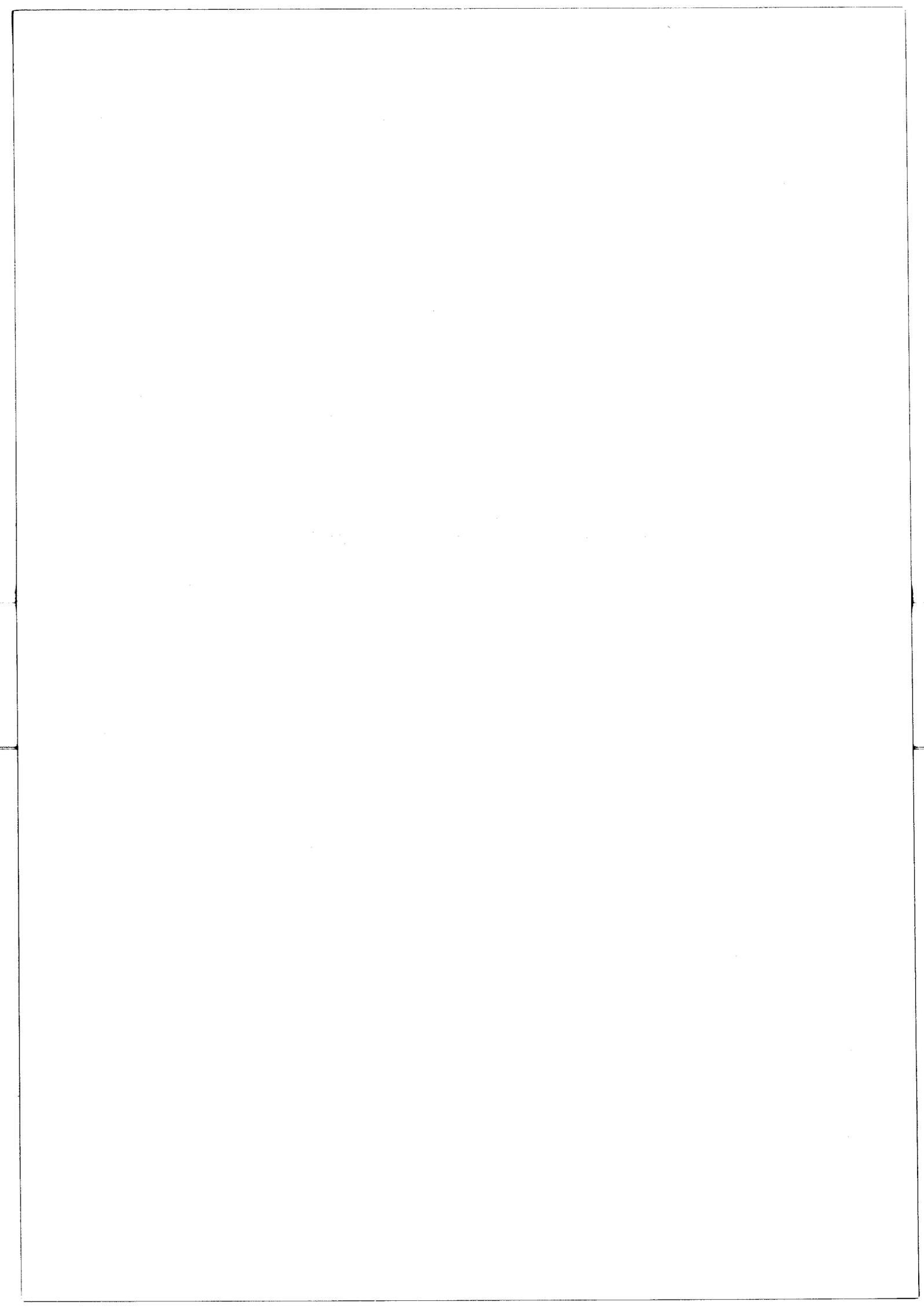
B = benzène

H = hydrogène.

Pour mieux visualiser la sélectivité de la transformation, on utilise le diagramme concentration.- Concentration dans lequel on porte le rendement en benzène (R_B) en fonction de la conversion (X).

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE



III. ETUDE CINETIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

III.1. Essais préliminaires.

Un certain nombre d'essais préliminaires ont été effectués afin de vérifier les points suivants :

- absence de réaction thermique et inertie du support.
- mise en régime, stabilité du catalyseur et reproductibilité des mesures.
- absence de limitations diffusionnelles.

III.1.1. Absence de réaction thermique et inertie du support.

Réaction thermique : les essais préliminaires ont été effectués dans les conditions opératoires signalées ci-dessous en introduisant la charge liquide et l'hydrogène dans le réacteur rempli de grains de quartz.

Pour des températures égales ou inférieures à 600°C, la réaction thermique est négligeable.

Conditions opératoires :

- T : 500-600°C
- P : 1 bar
- n : 18

Inertie du support : dans les conditions opératoires du test précédent, la charge liquide et l'hydrogène sont introduits dans le réacteur rempli du support calciné et réduit.

Dans le domaine étudié, le support d'alumine α n'a aucune action catalytique.

III.1.2. Mise en régime, stabilité du catalyseur et reproductibilité des mesures.

Les expériences montrent que pour obtenir un catalyseur, à la fois reproductible et stable, il est nécessaire de le réduire préalablement à une température supérieure à celle de l'essai. Nous avons opté pour une température de 600°C et un temps de 4 heures. Avec ce prétraitement, la mise en régime du catalyseur est assez rapide ; deux exemples en sont donnés dans les figures 6 et 7.

III.1.3. Absence de limitations diffusionnelles.

Les deux types classiques de limitation diffusionnelles peuvent intervenir :

Diffusion intergranulaire : les limitations diffusionnelles intergranulaires sont dues à l'existence d'une couche limite importante à la périphérie du grain. Au sein de ce domaine s'établit un gradient de concentration entre la composition de la phase fluide extra-granulaire et celle de la phase fluide située au voisinage immédiat de la surface externe du grain. L'épaisseur de cette couche est fonction des conditions d'écoulement hydrodynamique des réactifs au sein du lit catalytique.

La diffusion peut être mise en évidence par la détermination des activités catalytiques dans différentes conditions d'écoulement hydrodynamique, les autres paramètres maintenus constants.

La figure 8 montre que l'activité du catalyseur reste constante lorsque la vitesse linéaire est multipliée par un facteur 4. Nous pouvons affirmer que la mesure de l'activité catalytique n'est pas perturbée par la diffusion intergranulaire.

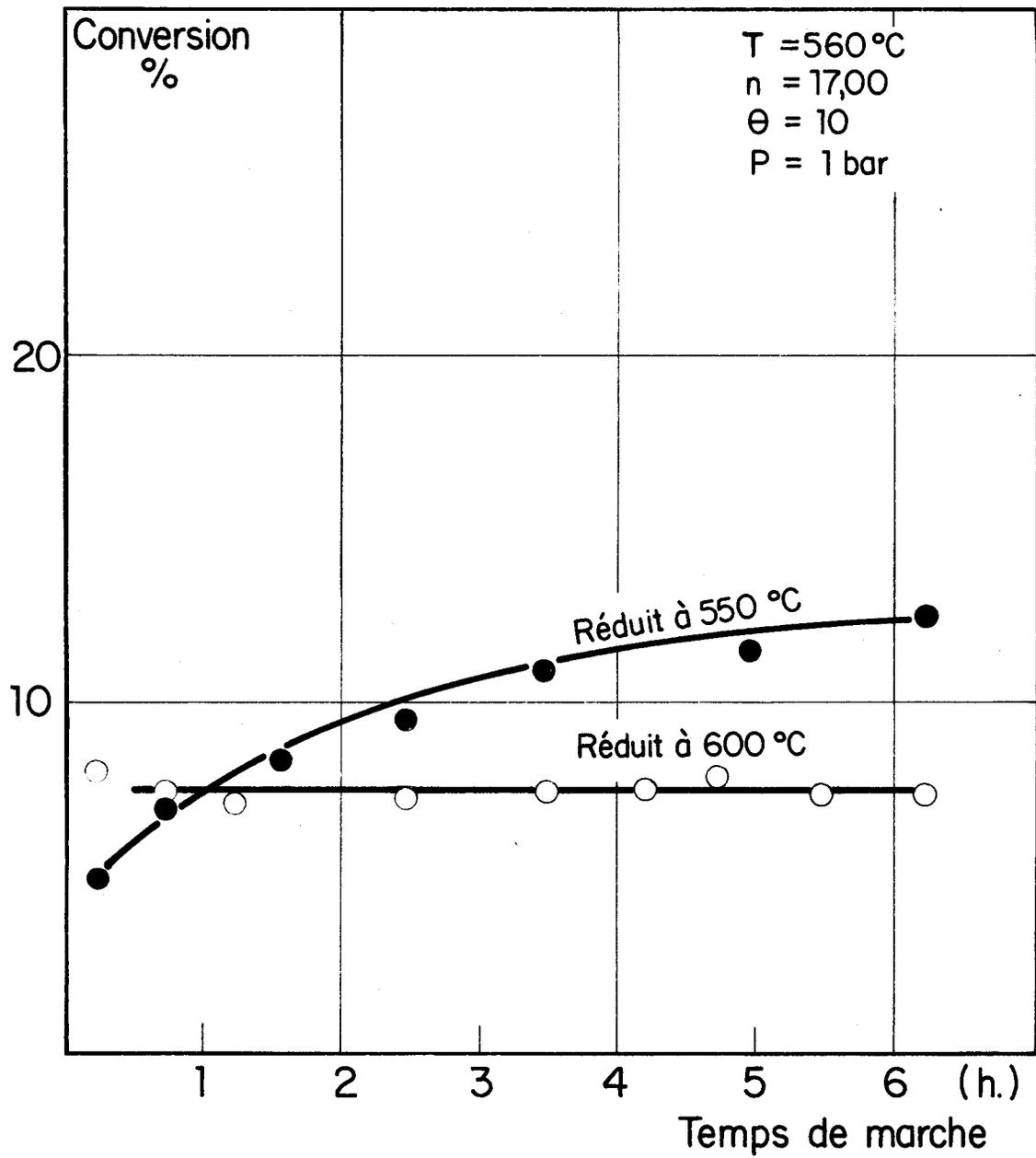


Fig.6 STABILITE DU CATALYSEUR POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE REDUCTION



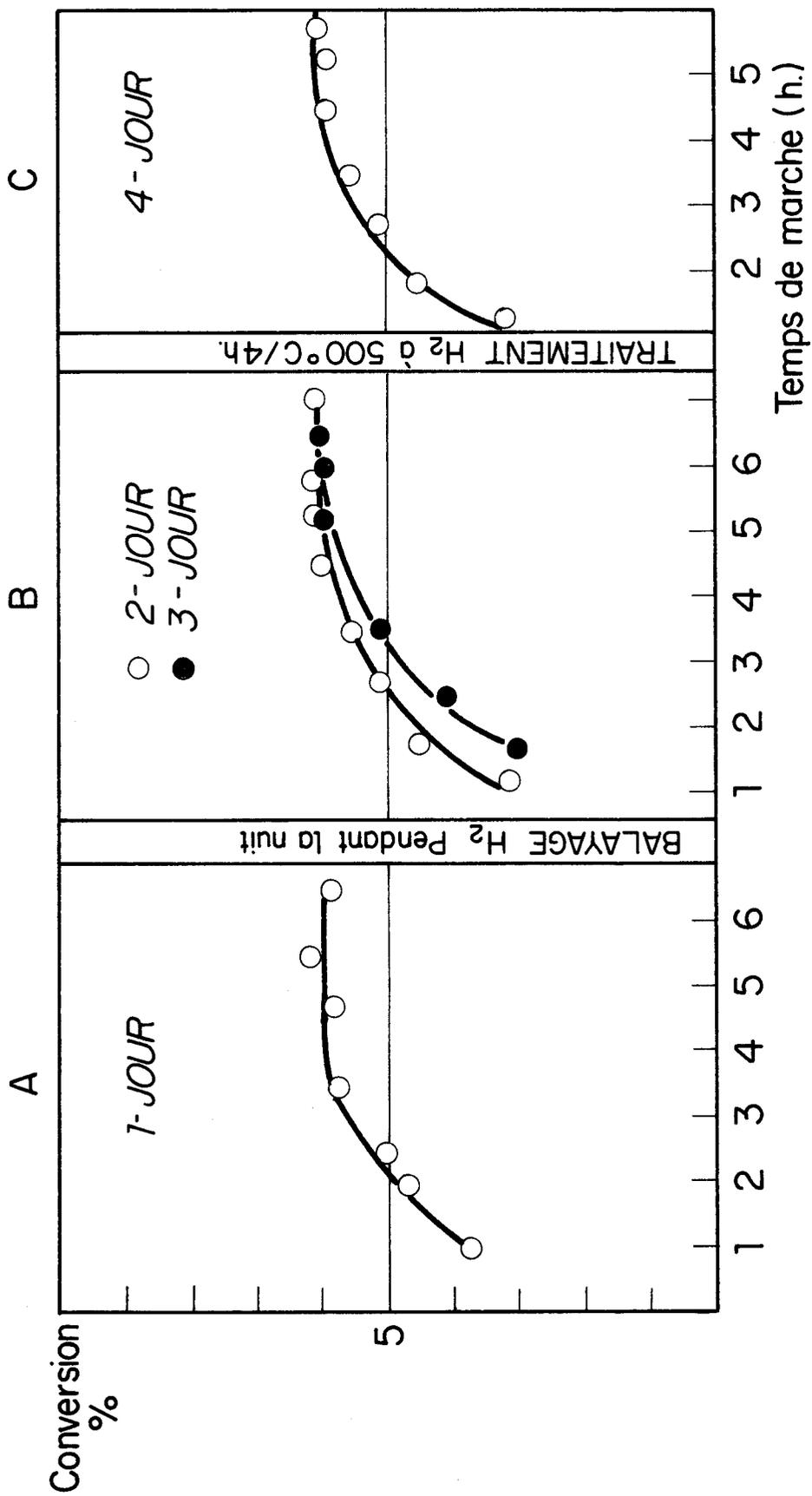


Fig. 7 REPRODUCTIBILITE ET STABILITE DU CATALYSEUR

T = 550°C, $\theta = 10h.$, $n = 18,00$, P = 1Bar

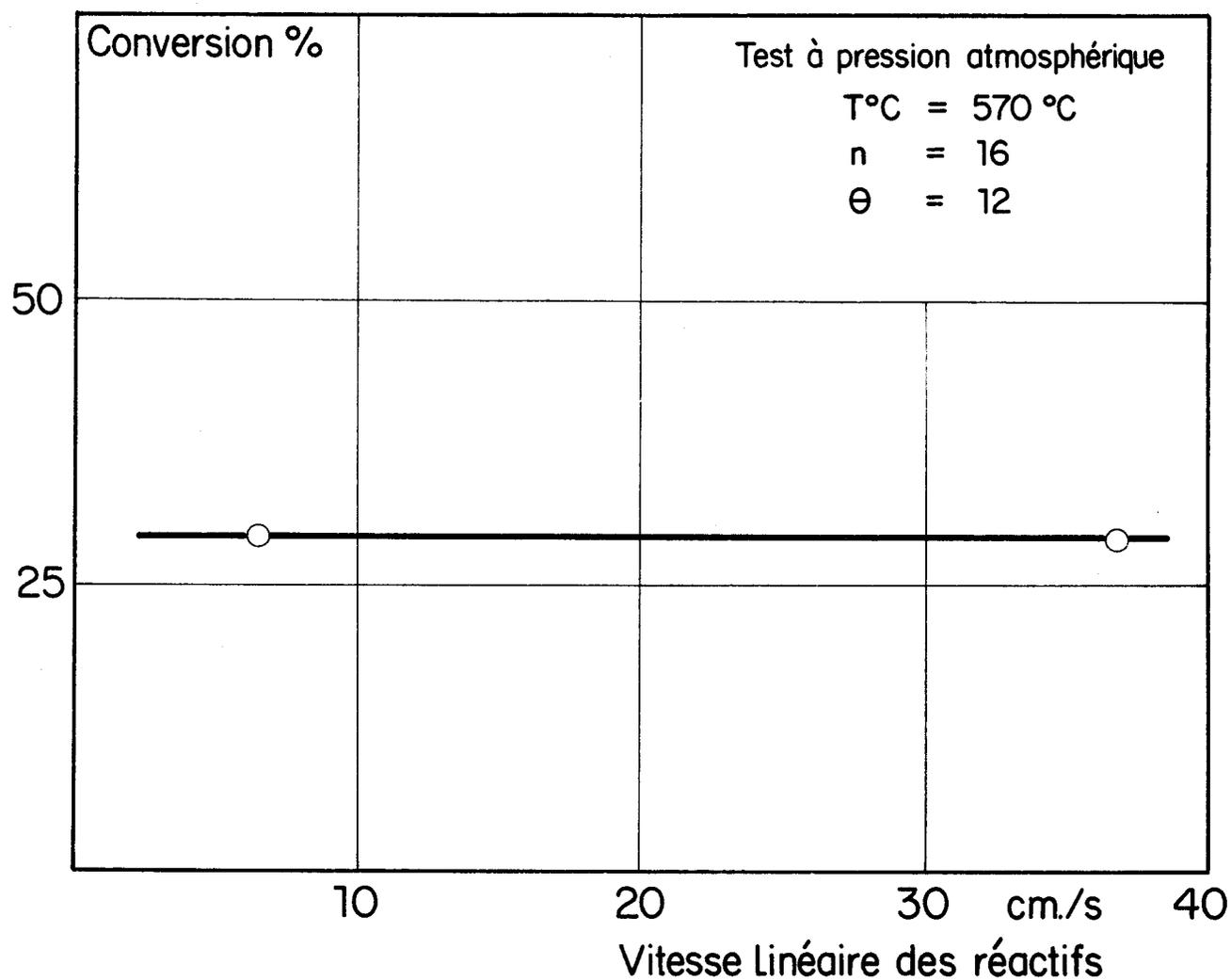


Fig. 8 INFLUENCE DE LA VITESSE LINEAIRE DES REACTIFS SUR LA CONVERSION, ABSENCE DE LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES INTERGRANULAIRE



Diffusion intra-granulaire : la limitation diffusionnelle intra-granulaire est due au fait que par rapport à la vitesse de la réaction chimique, la vitesse de diffusion des réactifs et des produits à l'intérieur des pores du grain n'est pas suffisante.

Les vitesses de diffusion sont influencées par la morphologie et la texture des catalyseurs. Si la vitesse mesurée est plus faible que la vitesse chimique réelle :

$$v_m = \eta v_c$$

v_m représente la vitesse mesurée et v_c la vitesse chimique) le facteur d'efficacité η est compris entre 0 et 1.

Dans le cas où la diffusion intragranulaire est fortement limitative, on observe que la vitesse mesurée est inversement proportionnelle au diamètre du grain. Au contraire si la vitesse mesurée reste pratiquement constante en fonction de la dimension des grains, la diffusion apporte peu de perturbation. La figure 9 montre qu'en faisant varier le diamètre des grains d'un facteur 10, les valeurs des vitesses se placent sur la même droite d'Arrhenius. La mesure d'activité catalytique n'est pas non plus perturbée par la diffusion intragranulaire donc seul le phénomène chimique intervient.

III.2. Etude cinétique.

Dans chaque test, plusieurs mesures sont réalisées de façon à s'assurer que l'activité reste suffisamment stable pendant la durée de l'expérience (environ 5 heures). Par ailleurs des points "en retour" sont systématiquement effectués après chaque série d'essais.

L'étude de l'influence des paramètres, température, pression partielle des réactifs et des produits a été effectuée en cinétique

initiale, dans le domaine où la conversion varie linéairement avec θ (conversion inférieure à 10 %).

Une expérimentation complémentaire a ensuite été effectuée en cinétique courante.

III.2.1. Influence de la température.

L'effet de la température est étudié dans le domaine de 500°C-570°C pour des conversions inférieures à 10 %. Les résultats obtenus portés sur la figure 9 permettent le calcul de l'énergie d'activation apparente : 36 ± 1 kcal/mole.

III.2.2. Influence des pressions partielles des réactifs.

L'influence des pressions partielles des réactifs sur la vitesse initiale d'hydrodésalkylation est examinée à différentes températures.

Pour étudier l'influence de la pression partielle du toluène, nous avons utilisé la méthode de dégénérescence d'ordre.

Le débit de toluène varie mais le débit total (hydrogène + toluène) est constant. Les rapports H_2/H_C sont très grands ($M \gg 10$) donc la pression partielle d'hydrogène peut être considérée comme quasi constante.

Des mélanges d'hydrogène - hélium de composition variable permettent de voir l'influence de la pression partielle d'hydrogène.

Les figures 10 et 11 montrent que la vitesse d'hydrodésalkylation croît suivant une loi non linéaire avec la pression partielle de toluène ou d'hydrogène.

Détermination des ordres apparents : nous appelons ordres apparents par rapport aux réactifs, les exposants α et β des pressions partielles d'hydrogène et de toluène qui permettent d'écrire

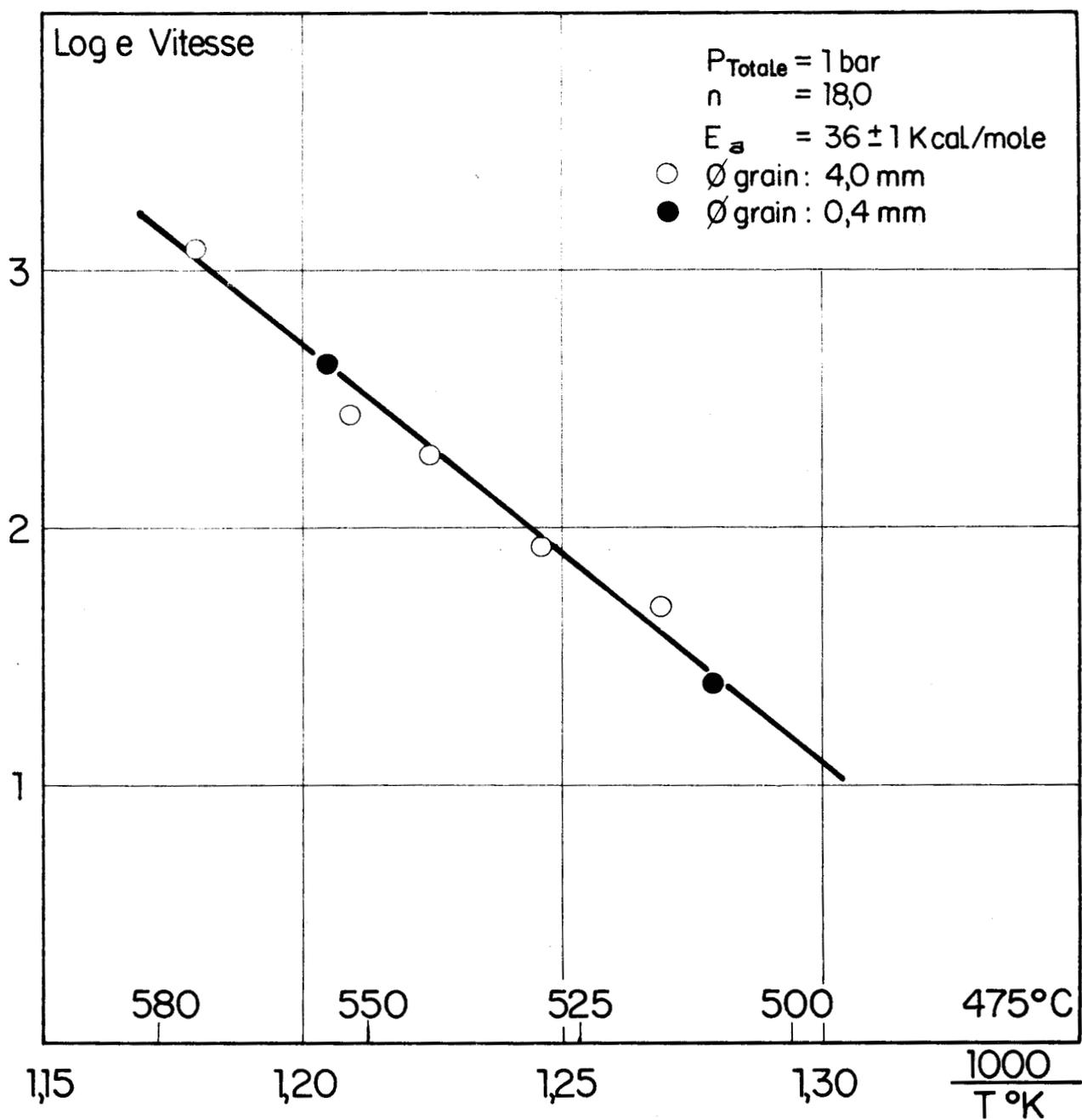


Fig.9 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION DU TOLUENE, DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION



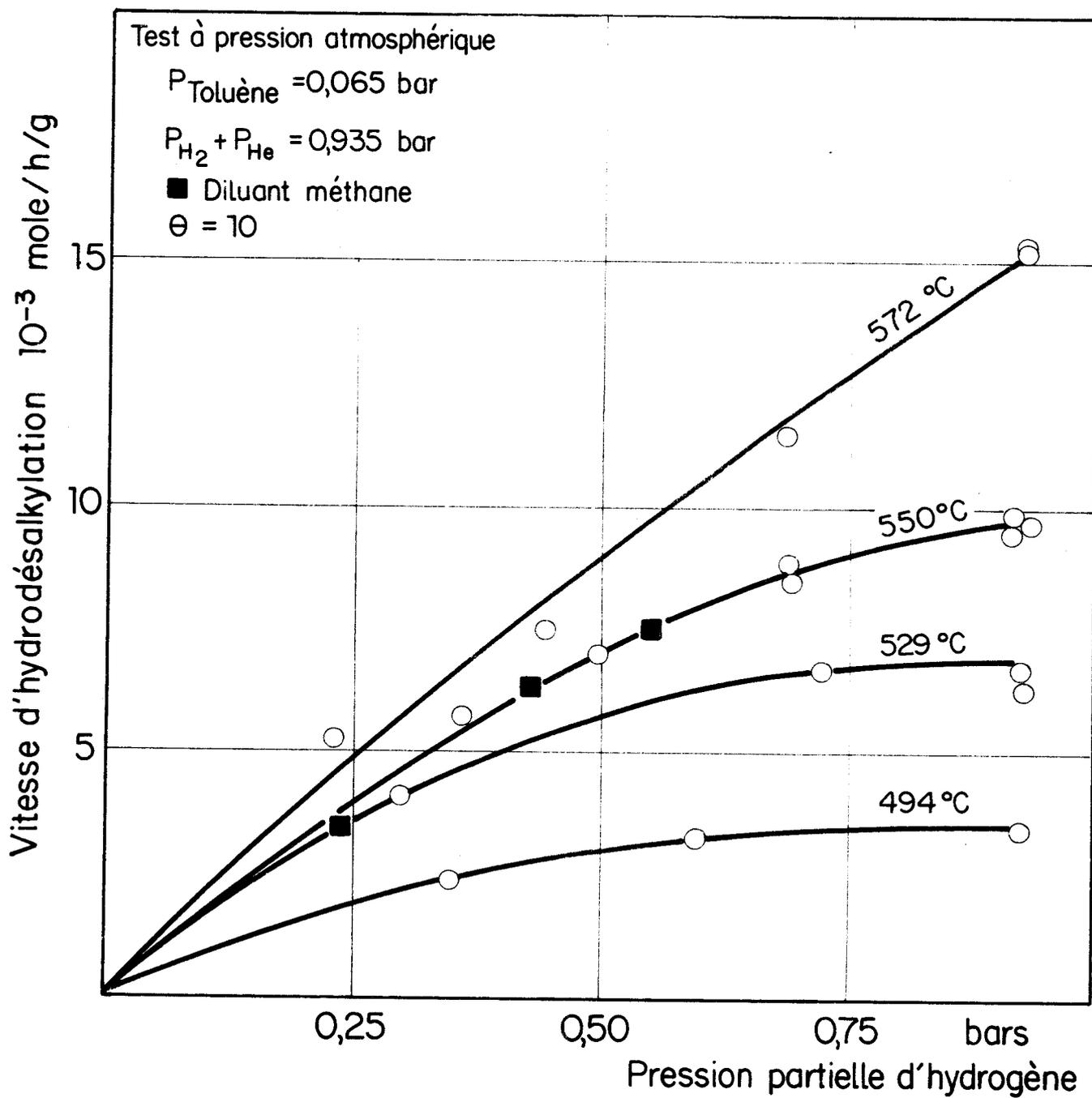


Fig.10 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION DU TOLUENE



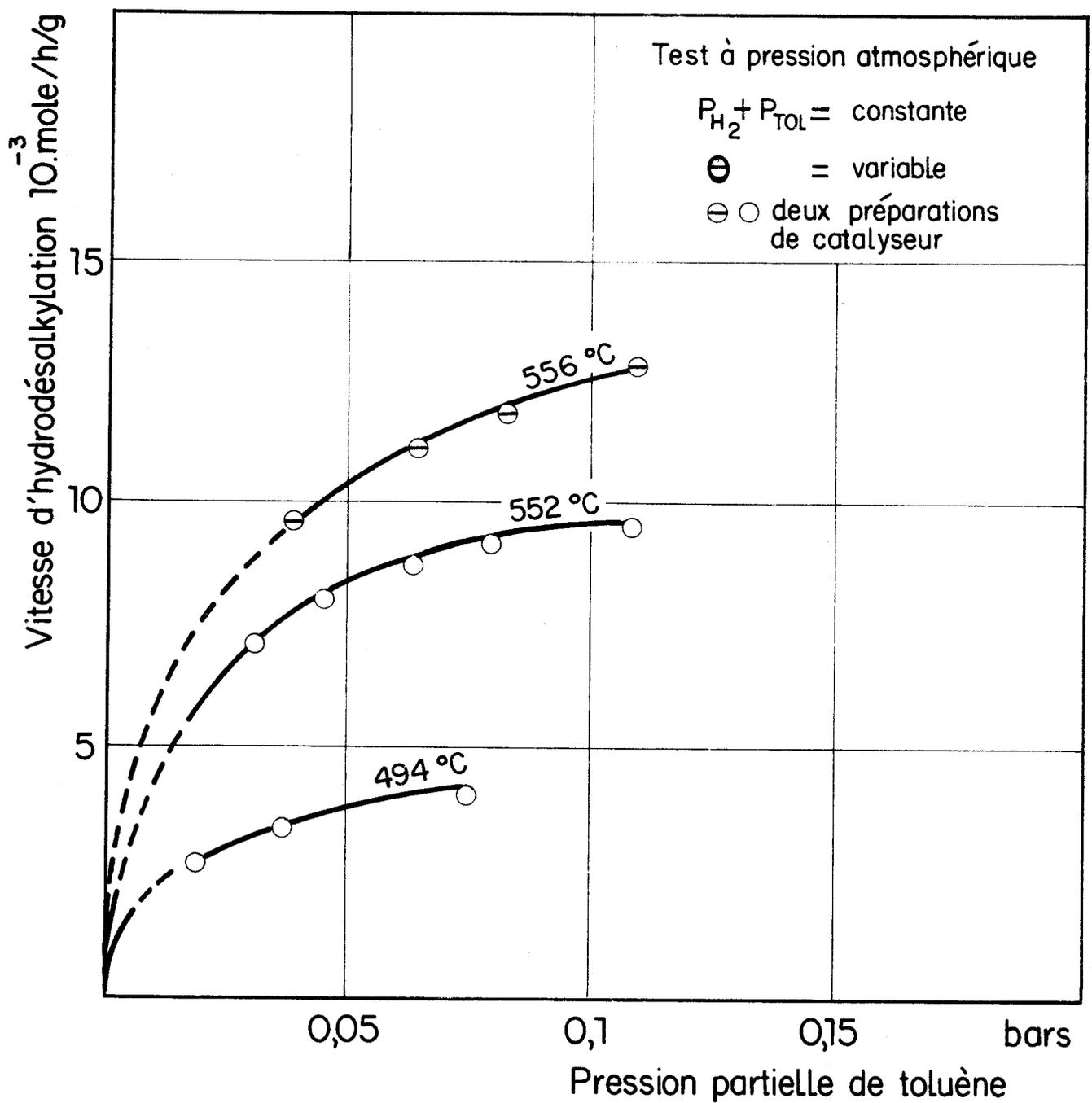


Fig. 11 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE TOLUENE SUR SA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION

dans le domaine de conversion inférieure à 10 %, la vitesse d'hydrodésalkylation :

$$v = k (P_{H_2})^\alpha (P_{TOL})^\beta$$

Les ordres apparents α et β sont déterminés graphiquement par la méthode de Van't Hoff à partir des résultats portés sur les figures 10 et 11.

α est compris entre 0,30 et 0,70 selon la température

β est compris entre 0,20 et 0,30 selon la température

(les figures correspondantes sont représentées en annexe IV, figure 57).

Les ordres α et β sont donc compris entre 0 et 1. De plus, α varie nettement avec la température. Ces constatations nous amènent à envisager une expression de vitesse du type LANGMUIR pour laquelle l'ordre apparent évolue entre 0 et 1, (voir le tableau IV).

III.2.3. Déduction de l'équation cinétique.

L'exploitation quantitative des résultats est effectuée sur la base d'une équation du type LANGMUIR "non compétitif" :

$$v = k \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T} \times \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \quad (1)$$

A pression de toluène P_T constante, l'équation (1) peut s'écrire :

$$v = k \phi_T \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \quad (1a)$$

avec ϕ_T une constante dépendant de P_T .

TABLEAU IV

ORDRE APPARENT A DIFFERENTES TEMPERATURES.

TEMPS	ORDRE APPARENT PAR RAPPORT A	
	L'HYDROGENE	AU TOLUENE
494°C	0,30	0,20
529°C	0,50	
550°C	0,60	0,25
556°C		0,26
572°C	0,67	

:



La transformée linéaire de (1a) se formule :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k\phi_T} + \frac{1}{k\phi_T b_H} \frac{1}{P_H}$$

A pression d'hydrogène P_H constante, l'équation (1) devient :

$$v = k\phi_H \frac{\frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T}}{P_T} \quad (1b)$$

avec ϕ_H une constante dépendant de P_H .

La transformée linéaire de (1b) se formule :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k\phi_H} + \frac{1}{k\phi_H b_T} \frac{1}{P_T}$$

Les transformées linéaires de 1b représentée sur la figure 12, montre la bonne concordance entre les résultats obtenus et l'équation cinétique proposée.

A partir des ordonnées à l'origine et des pentes des droites obtenues nous avons calculé la constante de vitesse et le coefficient d'adsorption des réactifs pour les diverses températures d'essai. Les résultats de ces calculs sont résumés dans le tableau V.

Nous avons également porté dans la figure 13 les logarithmes des coefficients d'adsorption en fonction de l'inverse de la température absolue. Les droites obtenues permettent de calculer les chaleurs d'adsorption des réactifs : la chaleur d'adsorption du toluène ($-\Delta H_{aT}$) est trouvée égale à 25 kcal/mole et celle de l'hydrogène ($-\Delta H_{aH}$) égale à 20 kcal/mole.

TABLEAU V

TEMPERATURE		VALEURS DEDUITES A PARTIR DE LA VARIATION DE LA PRESSION PARTIELLE DE			
°C	°K	TOLUENE		HYDROGENE	
		b_T (bar ⁻¹)	$k_{T°C}$	b_H (bar ⁻¹)	$k_{T°C}$
494	767	40	9,17	2,2	8,39
529	802			1,20	26,28
550	823			0,70	55,10
552	825	16W	47,04		
556	829	10	80,20		
572	845			0,50	120
512*	785	25		1,40	16,5

* interpolé, à comparer aux résultats sous pression.



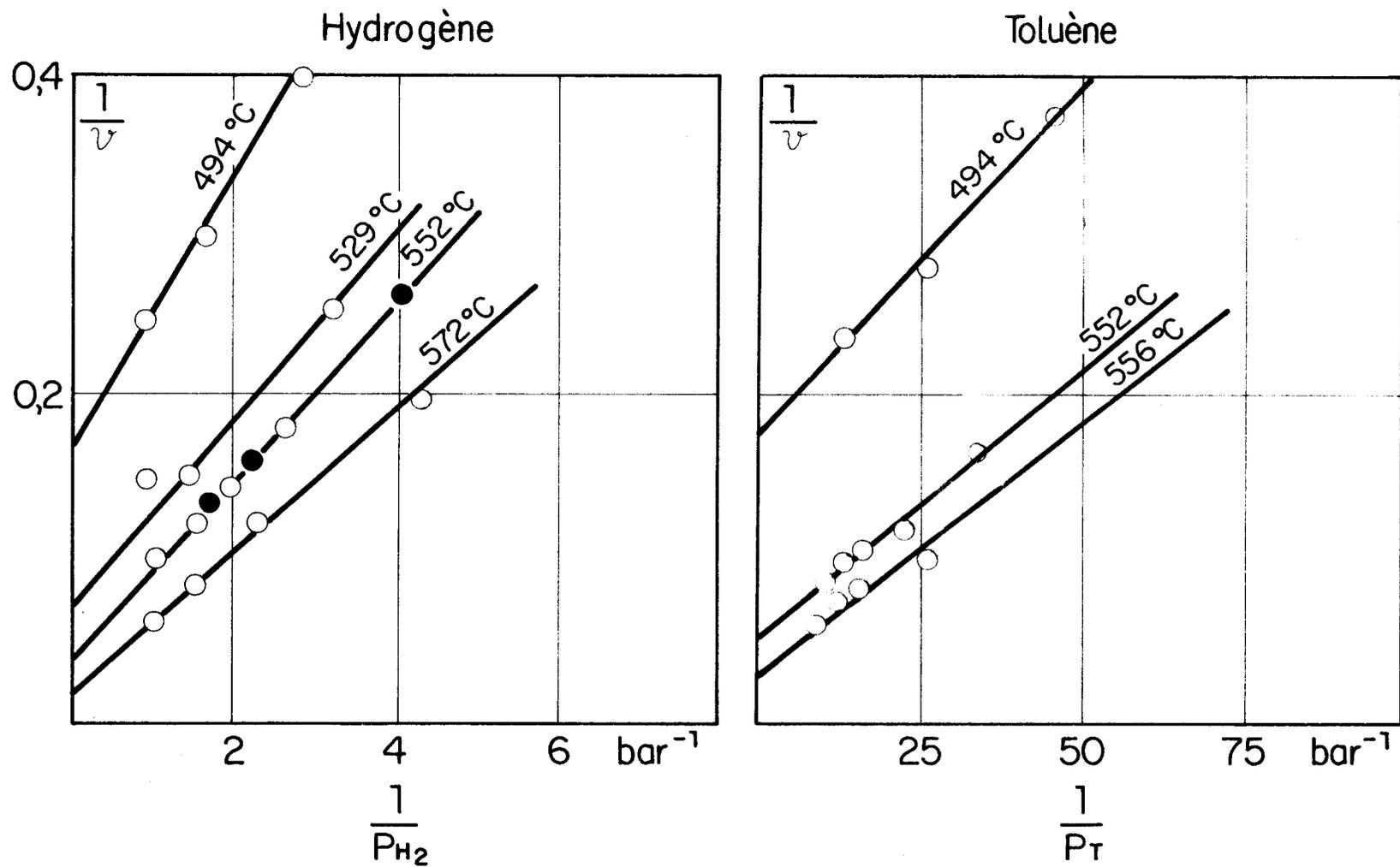


Fig.12 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DES REACTIFS SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION, TEST A PRESSION ATMOSPHERIQUE

TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DES Fig. 10 et 11



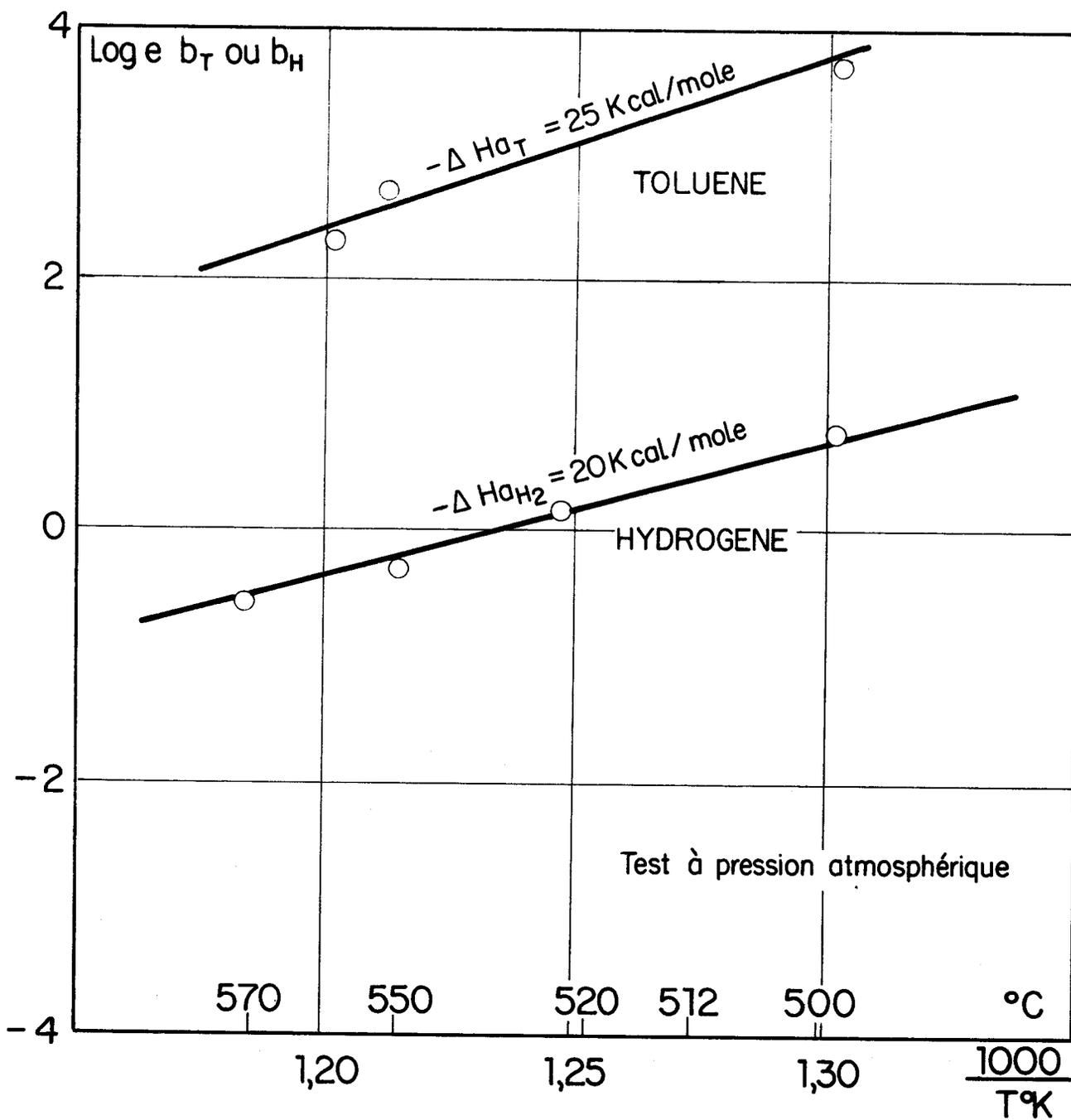


Fig. 13 VARIATION DES COEFFICIENTS D'ADSORPTION DU TOLUENE ET DE L'HYDROGENE AVEC LA TEMPERATURE

Compte-tenu de la valeur relativement grande obtenue pour b_T , nous avons négligé en première approximation le terme 1 du dénominateur, ce qui nous permet d'écrire :

$$v = k \varphi_H \frac{b_T P_T}{b_T P_T + b_B P_B} \quad (2a)$$

$$\text{soit } \frac{1}{v} = \frac{1}{k \varphi_H} + \frac{1}{k \varphi_H} \frac{b_B}{b_T} \frac{P_B}{P_T}$$

Les essais ont été faits en utilisant des mélanges toluène - benzène de composition variable. Les valeurs des vitesses obtenues par cette méthode sont présentées dans la figure 15.

Les transformées linéaires calculées à partir des résultats des figures 14 et 15 sont présentées dans la figure 16.

Les pentes des droites obtenues nous donnent les valeurs du rapport des coefficients d'adsorption du benzène et du toluène b_B/b_T qui sont rapportées dans le tableau VI.

Nous constatons dans ce tableau que l'effet inhibiteur du benzène augmente avec la température. Le toluène est plus adsorbé que le benzène ($b_B/b_T < 1$) aux températures inférieures à 550°C.

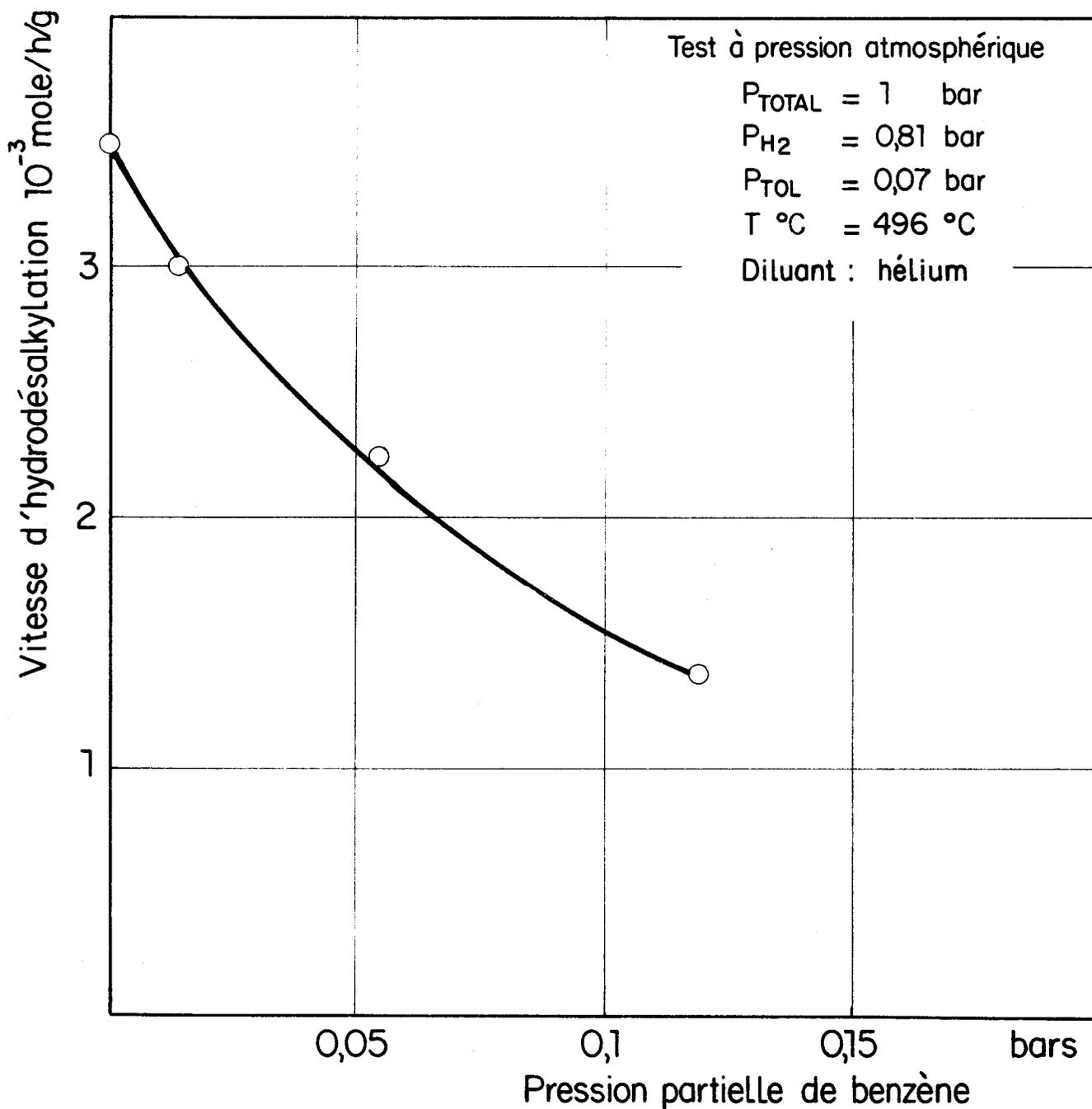


Fig.14 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE BENZENE SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION DU TOLUENE

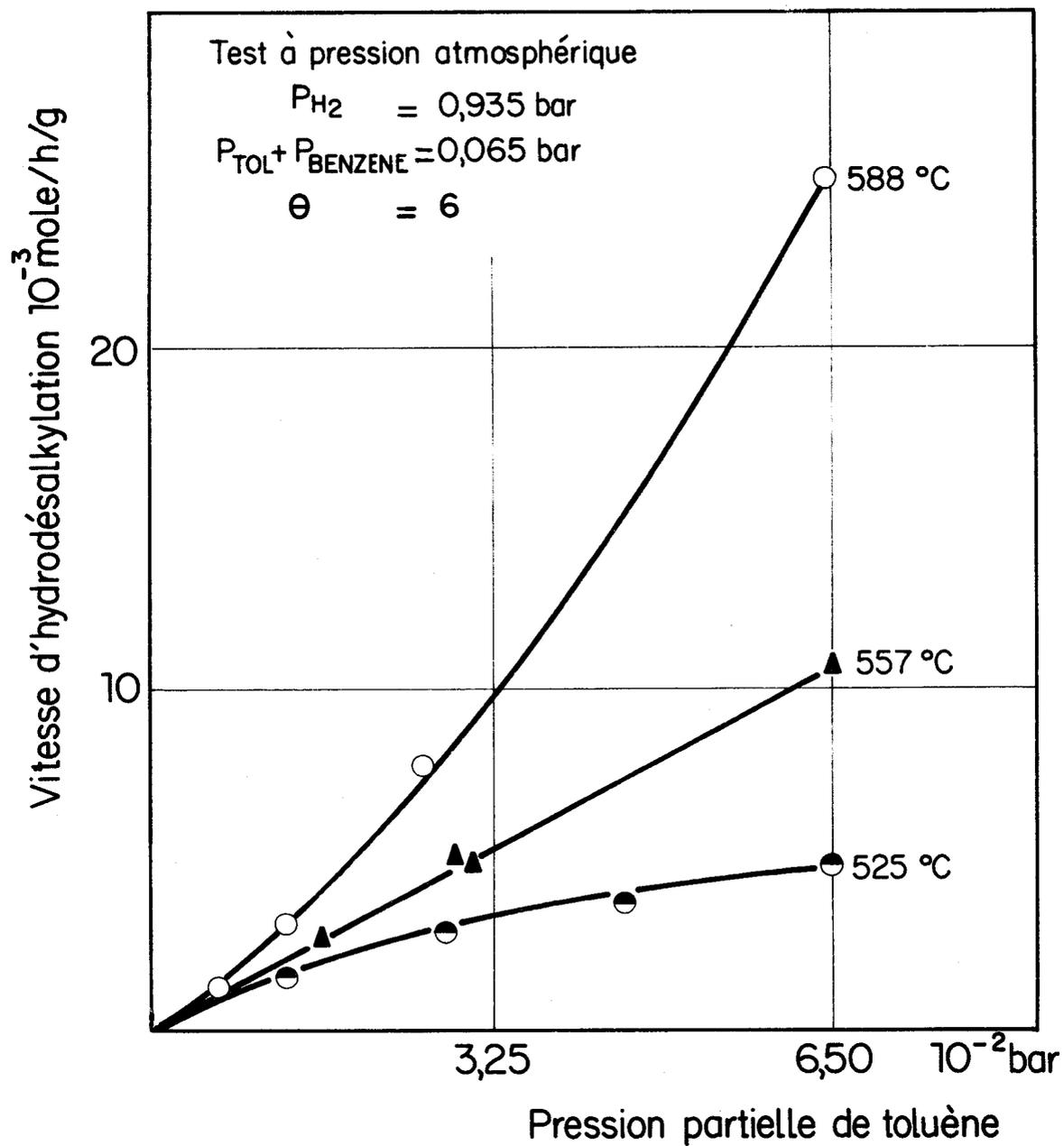


Fig. 15 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE TOLUENE SUR SA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION EN UTILISANT LE BENZENE COMME DILUANT

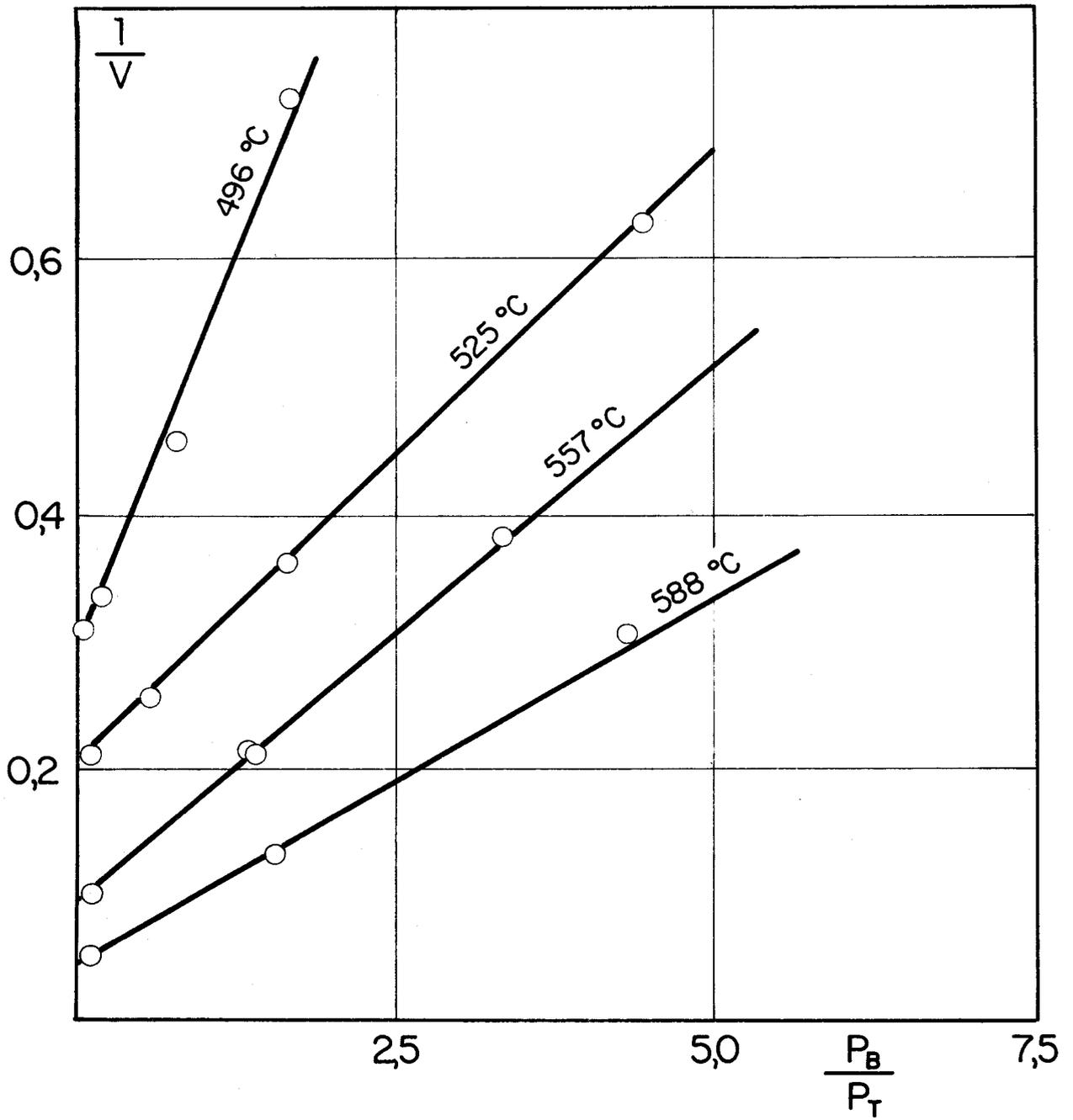


Fig.16 TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DES Fig.14 et 15
 DETERMINATION DU RAPPORT $\frac{b_B}{b_T}$ EN CINETIQUE INITIALE



TABLEAU VI

RAPPORT $\frac{b_B}{b_T}$ A DIFFERENTES TEMPERATURES

RESULTATS CINETIQUE INITIALE (CONVERSION INFÉRIEURE A 10 %)

TEMPERATURE	$\frac{b_B}{b_T}$
496°C	0,55
525°C	0,60
557°C	1,00
588°C	1,50



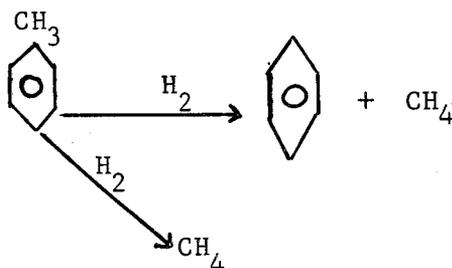
III.2.5. Etude en cinétique "courante" (conversion supérieure à 10 %) et concordance des résultats avec ceux de cinétique "initiale" (conversion inférieure à 10 %).

Les essais en cinétique "courante" sont effectués avec des taux de conversion allant jusqu'à 80 %, en faisant varier le débit molaire horaire de charge par gramme de catalyseur.

Les taux de conversion en fonction du temps de contact, sont représentés pour diverses températures sur la figure 17.

L'influence de la température sur le rendement en benzène apparaît sur les courbes de la figure 18. La sélectivité, égale à 1 sur la diagonale du graphique, diminue en fonction de la température.

On peut expliquer ce phénomène par la dégradation directe du toluène en méthane suivant le schéma réactionnel :



La faible importance aux températures inférieures à 550°C, même à 570°C si la conversion reste plus basse que 60 %, nous permet de la négliger en première approximation.

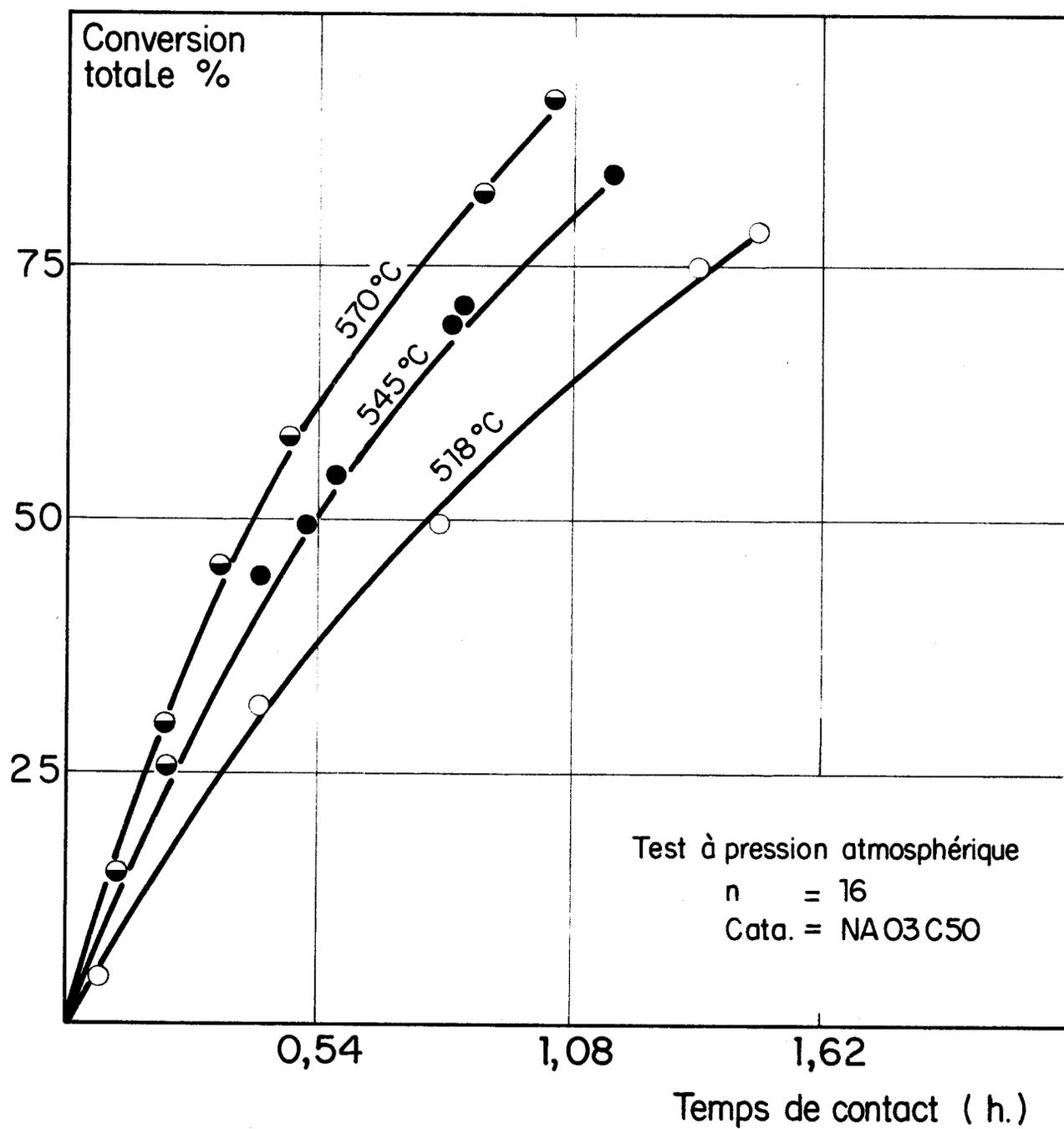


Fig.17 INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LA CONVERSION TOTALE



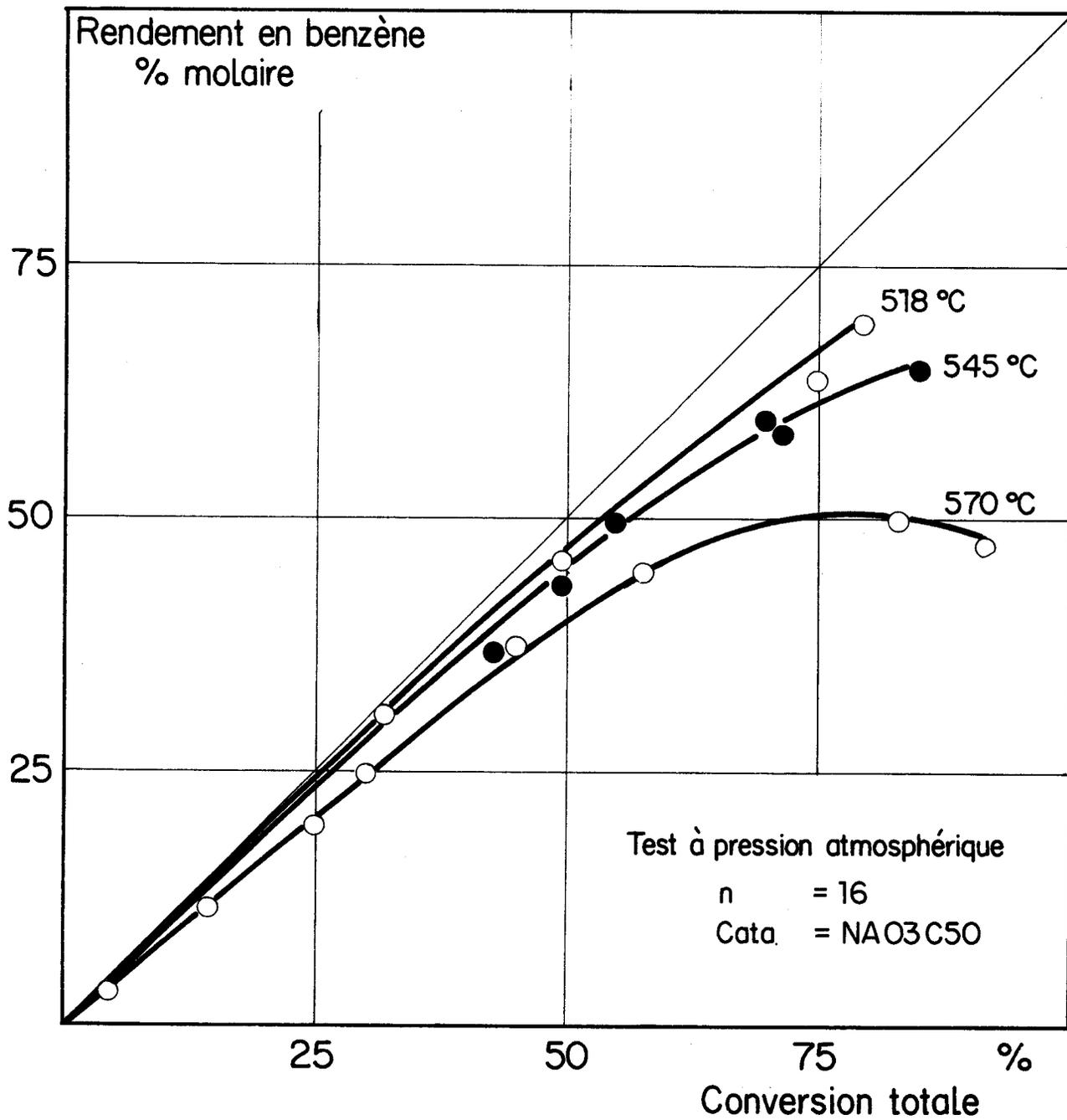


Fig. 18 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE RENDEMENT EN BENZENE



Pour vérifier la concordance des résultats de cinétique courante avec ceux de cinétique initiale, nous avons intégré l'équation :

$$v = k \phi_H \frac{b_T P_T}{b_T P_T + b_B P_B} \quad (2a)$$

soit :

$$\frac{k \theta}{X} = \alpha + \beta \frac{1}{X} \log_e \frac{a}{a-x} \quad (3)$$

Avec : a = nombre de mole de charge

X = conversion

$$\alpha = 1 - \frac{b_B}{b_T}$$

$$\beta = a \frac{b_B}{b_T}$$

Sur la figure 19, nous avons porté $\frac{\theta}{X}$ en fonction de $\frac{1}{X} \log_e \frac{a}{a-x}$. Les droites obtenues permettent de déterminer les valeurs de k ainsi que $\frac{b_B}{b_T}$ en fonction des diverses températures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

Les logarithmes des rapports $\frac{b_B}{b_T}$ obtenus d'une part à partir des résultats de cinétique initiale et d'autre part à partir des résultats de cinétique courante sont portés sur la figure 20, en fonction de l'inverse de la température absolue.

TABLEAU VII

RAPPORT $\frac{b_B}{b_T}$ ET CONSTANCE DE VITESSE A DIFFERENTES TEMPERATURES

RESULTATS CINETIQUE COURANTE (CONVERSION SUPERIEURE A 10 %).

TEMPERATURE °C	$\frac{b_B}{b_T}$	$k \cdot 10^{-3} \text{ mole/lmg cata.}$
518	0,45	16
545	0,70	46
570	0,96	imprécis



Nous constatons que l'ensemble des valeurs obtenues en cinétique courante et initiale se placent sur une même droite, ce qui indique une bonne concordance entre nos divers résultats.

La pente de cette droite nous permet de calculer la différence des chaleurs d'adsorption du toluène et du benzène à partir de l'équation suivante :

$$\log_e \frac{b_B}{b_T} = \log_e \frac{b_B^0}{b_T^0} + \frac{\Delta H_{aB} - \Delta H_{aT}}{R} \frac{1}{T^{\circ}K}$$

avec ΔH_{aT} et ΔH_{aB} respectivement chaleurs d'adsorption du toluène et du benzène.

Nous trouvons pour $\Delta H_{aT} - \Delta H_{aB}$ une valeur de 15 kcal/mole.

A partir de cette différence nous calculons pour $(-\Delta H_{aB})$ une valeur de 10 kcal/mole.

Nous avons porté sur la figure 21, les logarithmes népériens des constantes de vitesses obtenues d'une part à partir des résultats de cinétique courante et d'autre part à partir des résultats de cinétique initiale ; nous constatons également une bonne concordance d'ensemble. L'énergie d'activation est égale à 39 kcal/mole, valeur légèrement supérieure à celle obtenue au chapitre III.2.1. à partir des mesures de vitesse (36 kcal/mole).

[Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page]

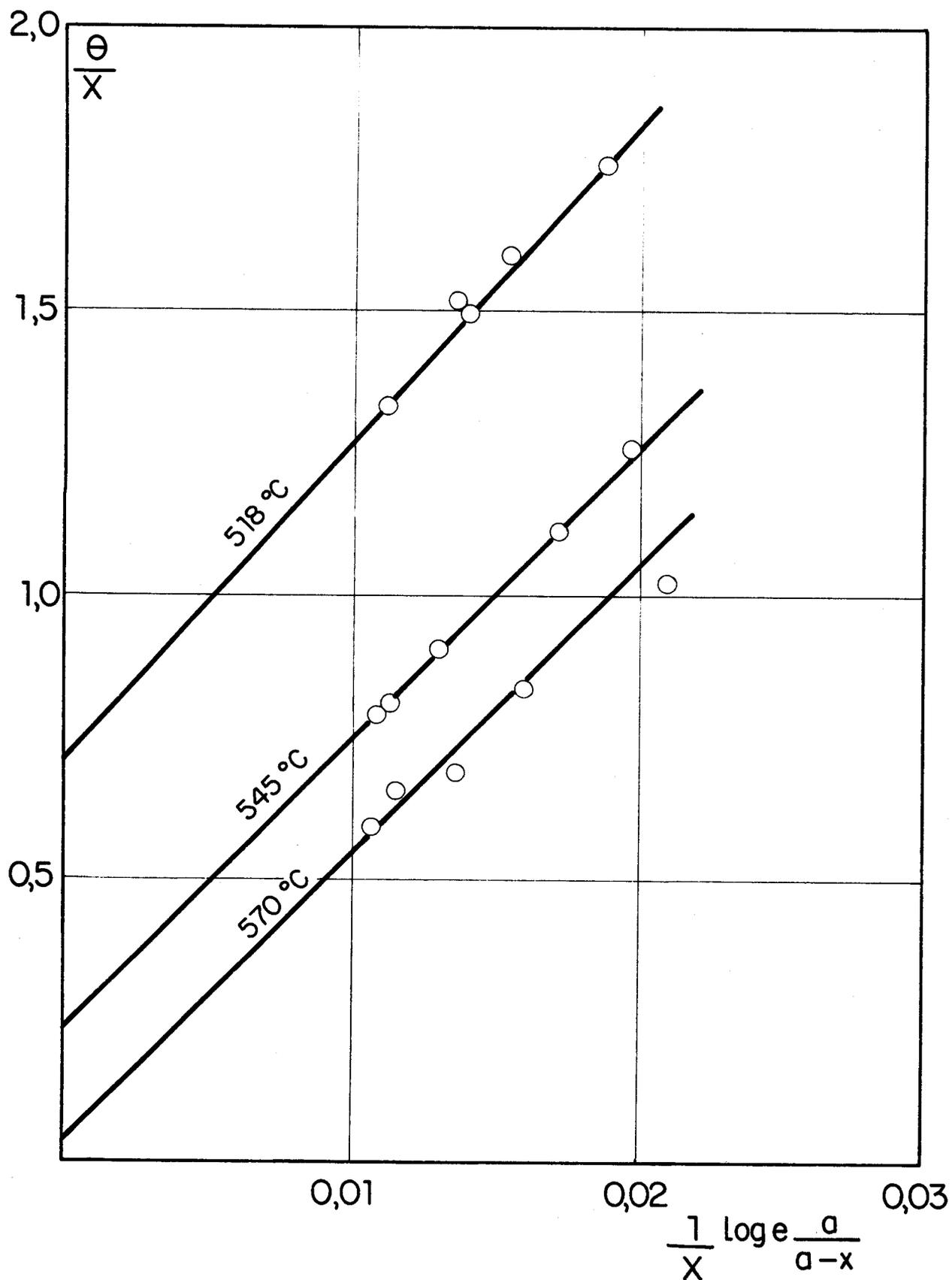


Fig.19 TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DE LA Fig. 17
 DETERMINATION DU RAPPORT b_B/b_T ET DE LA CONSTANCE
 DE VITESSE EN CINETIQUE COURANTE

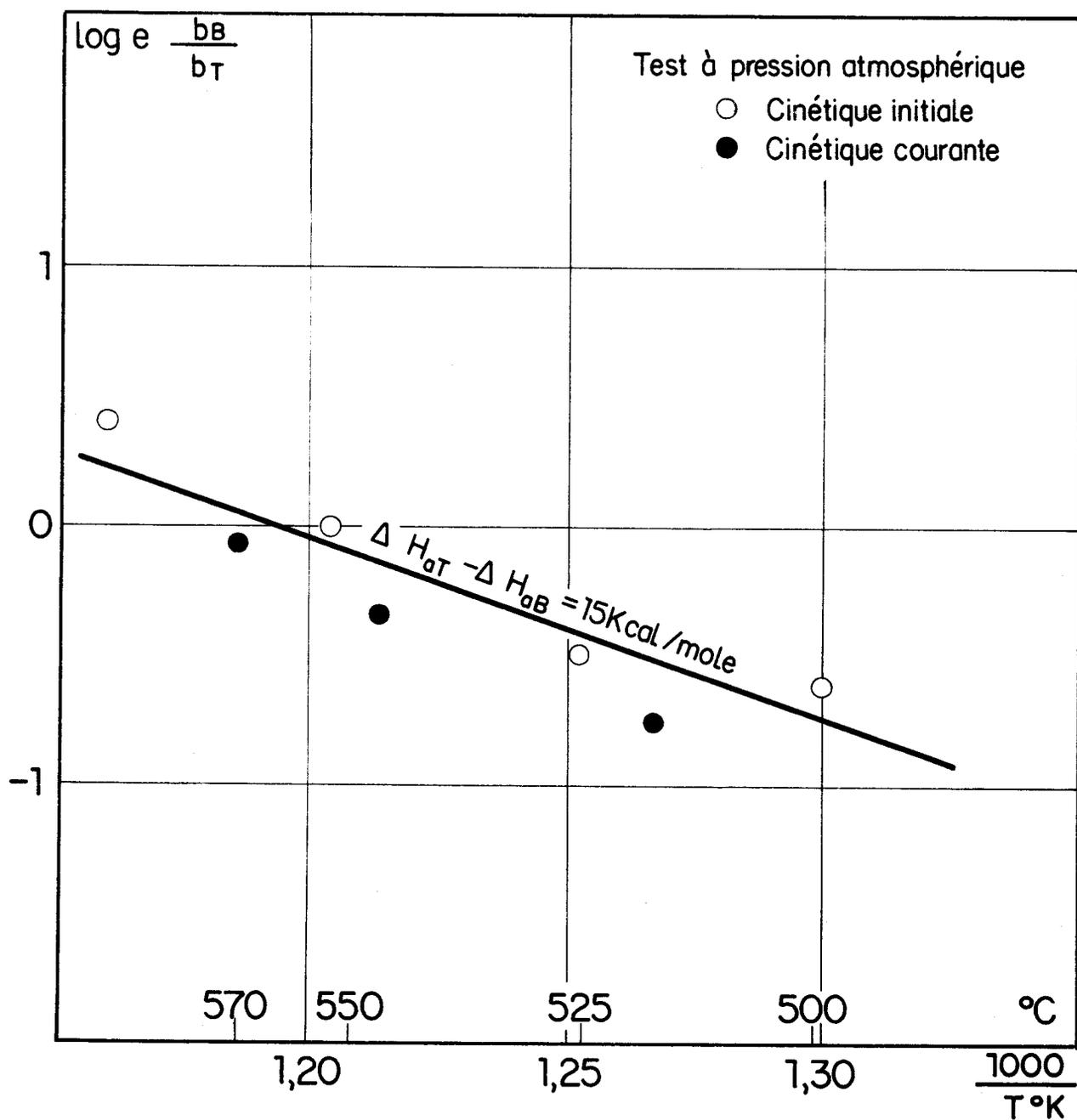


Fig.20 VARIATION DU RAPPORT $\frac{b_B}{b_T}$ AVEC LA TEMPERATURE, RESULTATS DE CINÉTIQUE INITIALE ET DE CINÉTIQUE COURANTE



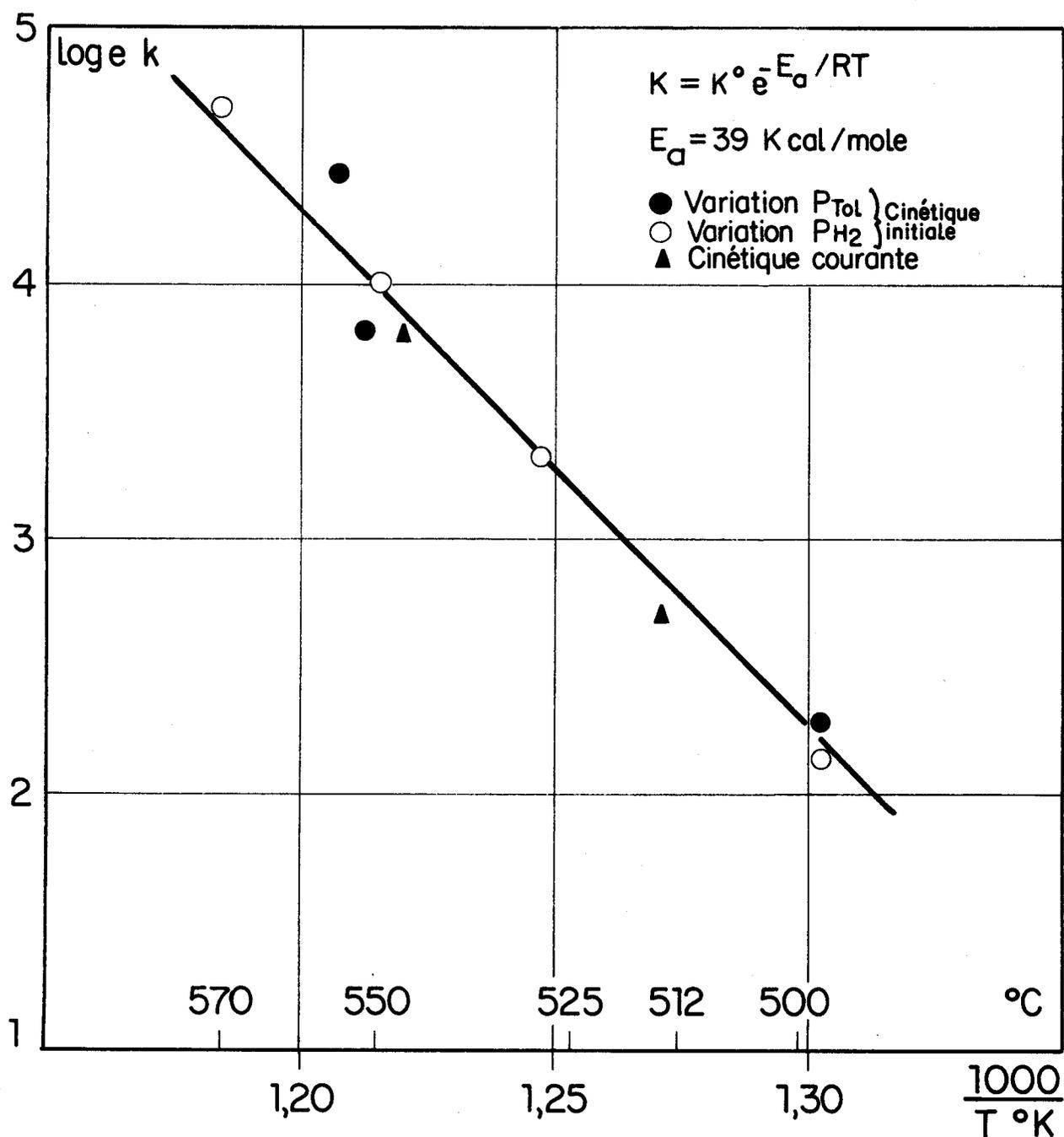


Fig. 21 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONSTANTE DE VITESSE D'HYDRODESALKYLATION, DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION



CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE SOUS PRESSION

IV. ETUDE CINÉTIQUE SOUS PRESSION.

Il nous est apparu nécessaire d'élargir notre étude de l'hydrodésalkylation en travaillant à des pressions supérieures à l'atmosphère.

En effet la transformation est effectuée industriellement sous pression élevée et de plus, il est important du point de vue fondamental, de vérifier la validité de l'équation cinétique proposée, dans le plus large domaine possible de pression partielle des réactifs.

Compte-tenu du très grand nombre d'expériences nécessaires, lorsqu'on travaille en système dynamique, nous nous sommes volontairement limités à une seule température dans l'étude de l'influence des pressions partielles du toluène et de l'hydrogène.

Nous avons cependant fait varier, dans une première partie explorative, les conditions de température et de pression totale de manière à mieux préciser le domaine où se produit l'hydrodésalkylation pure et celui où l'on observe simultanément l'hydrodésalkylation du toluène en benzène et l'hydrogénolyse du noyau aromatique.

IV.1. Recherche d'un domaine de réaction d'hydrodésalkylation "pure".

Nous avons tout d'abord recherché les conditions opératoires dans lesquelles seule la réaction d'hydrodésalkylation intervient. Nous avons donc étudié, à diverses températures, et pressions totales, l'influence du temps de contact sur la conversion totale et le rendement en benzène.

Les courbes qui représentent cette influence sur la conversion totale (figure 22), peuvent être assimilées à des

droites pour les valeurs de θ inférieures à 0,05 heure. La pente de ces droites peut être assimilée à la vitesse initiale de la réaction dans les conditions de température et de pression précisées sur les courbes.

Sur la figure 23, nous avons porté le rendement en benzène en fonction de la conversion totale. Le rendement en benzène diminue avec la température et l'inverse de la pression totale. La réaction d'hydrogénolyse du noyau aromatique serait donc favorisée par rapport à l'hydrodésalkylation lorsqu'on augmente la pression et lorsqu'on diminue la température. Cette dégradation sera interprétée ultérieurement (chapitre IV.3.).

IV.2. Etude cinétique de la réaction d'hydrodésalkylation "pure".

Dans l'étude cinétique sous pression ou sous pression atmosphérique, nous utilisons les catalyseurs dont les cristallites ont un diamètre moyen compris entre 50 et 100 Å. Nous avons vérifié que ce type de catalyseur est stable dans le temps.

Les mesures d'activité sont réalisées dans des conditions opératoires telles que la réaction d'hydrogénolyse soit négligeable.

IV.2.1. Influence des pressions partielles des réactifs.

La figure 24 représente la variation de la vitesse d'hydrodésalkylation en fonction de la pression partielle d'hydrogène pour diverses pressions partielles initiales de toluène. La variation de la pression partielle d'hydrogène est obtenue par la méthode utilisée lors des tests à pression atmosphérique.

La figure 25 montre la variation de la vitesse d'hydrodésalkylation en fonction de la pression partielle de toluène pour diverses pressions partielles d'hydrogène. Les valeurs de vitesse sont déduites à partir des courbes de la figure 24.

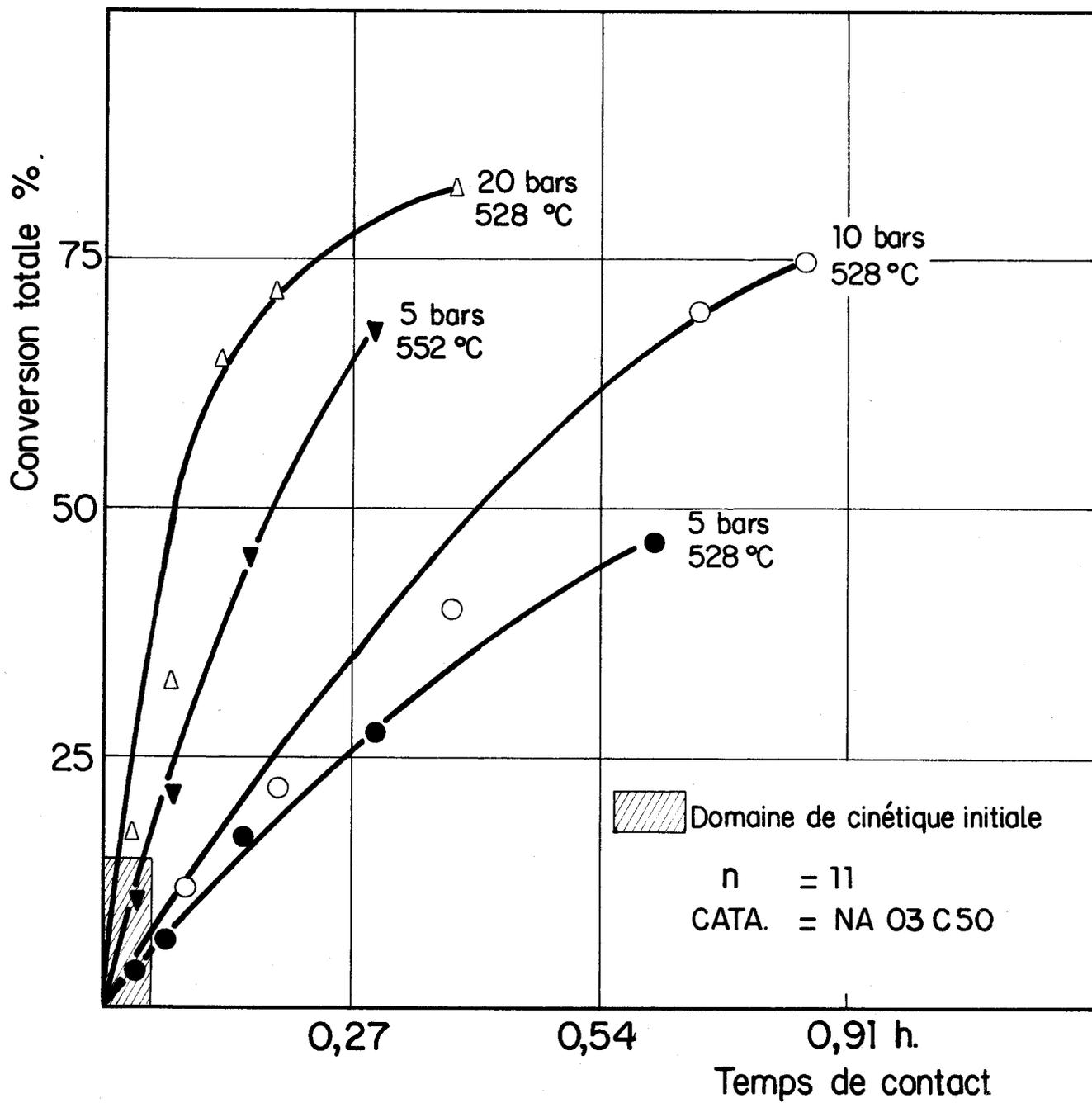


Fig. 22 INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LA CONVERSION TOTALE



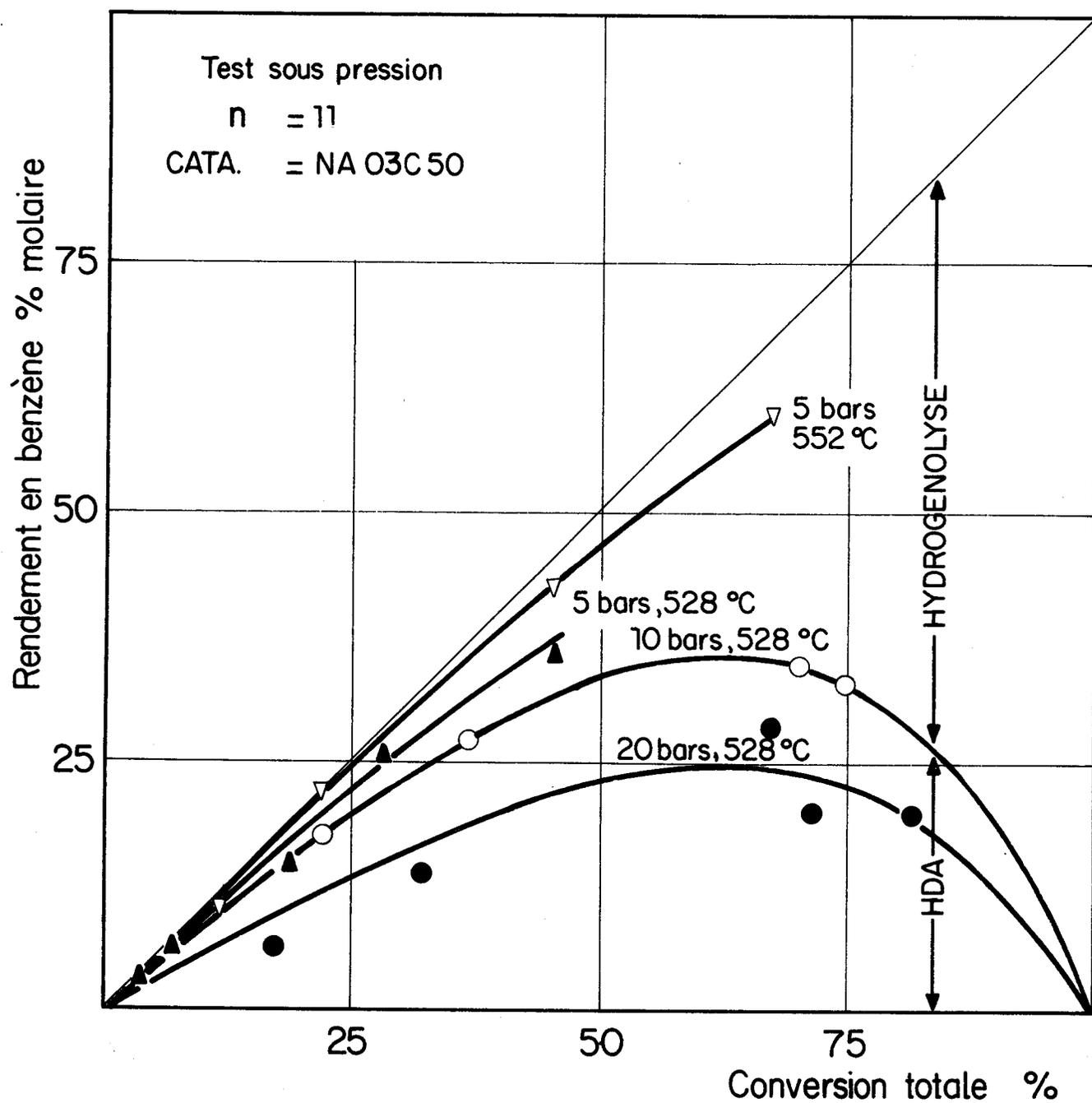


Fig.23 INFLUENCE DES TEMPERATURES ET DES PRESSIONS TOTALES SUR LE RENDEMENT EN BENZENE



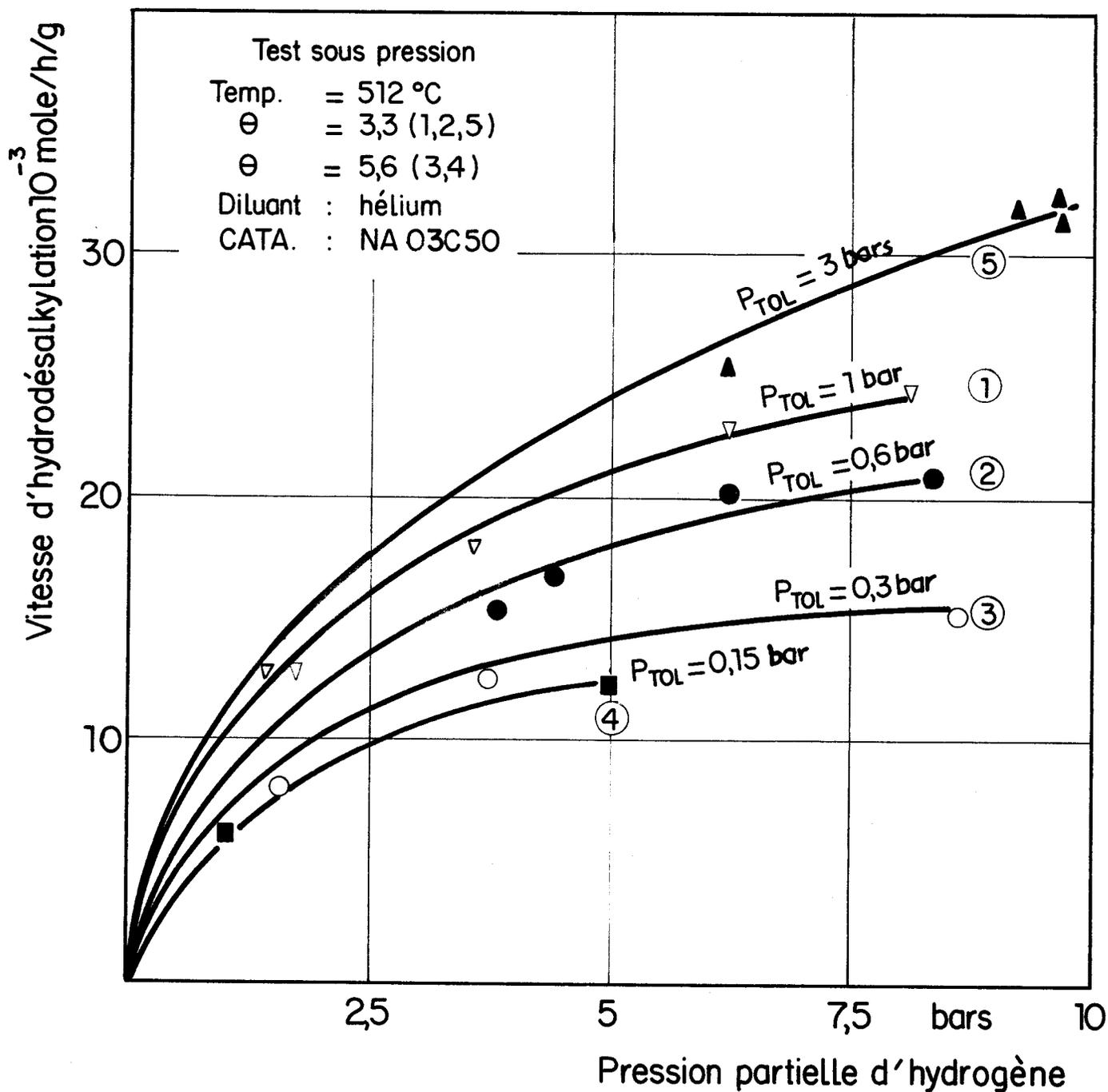


Fig. 24 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION POUR DIFFERENTES PRESSIONS PARTIELLES DE TOLUENE

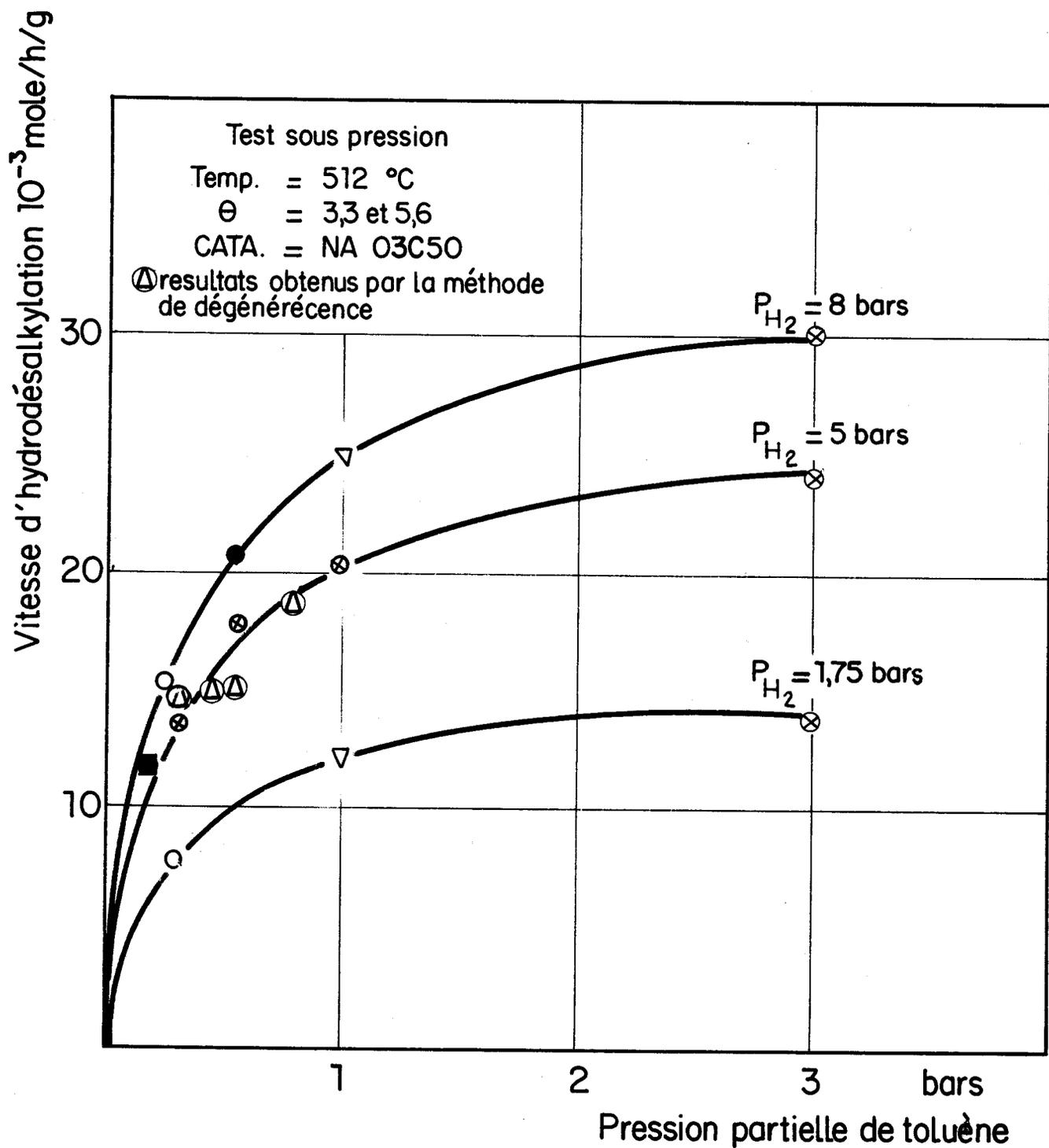


Fig. 25 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE TOLUENE SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION POUR DIFFERENTES PRESSIONS PARTIELLES D'HYDROGENE



Nous présentons également dans cette figure les résultats d'expériences effectuées en utilisant la méthode de dégénérescence d'ordre.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- T = 512°C
- P_{H₂} = 5±12 (bar)
- P_{TOL} = 0,15-3,0 (bar)
- θ = 3-5 (h).

La vitesse croît suivant une loi non linéaire, avec la pression partielle des réactifs. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu à pression atmosphérique.

IV.2.2. Détermination de l'équation cinétique.

Ordre
Ordre apparent : l'ordre apparent par rapport aux réactifs est déterminé suivant le mode détaillé au chapitre III.2.2. Les valeurs obtenues sont les suivantes :



Hydrogène : compris entre 0,40-0,50
Toluène : compris entre 0,25-0,30

(Les figures correspondantes sont représentées en annexe IV, figures 58 et 59).

Equation cinétique : nous avons exprimé la vitesse selon :

- une loi du type LANGMUIR non compétitif (identique à celle de l'étude sous pression atmosphérique) :

$$v = k \cdot \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T} \cdot \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \quad (1)$$

- une loi impliquant une adsorption compétitive des réactifs :

$$v = k \frac{b_T P_T \cdot b_H P_H}{(1 + b_T P_T + b_H P_H)^2} \quad (2)$$

Suivant l'équation (2), la vitesse doit passer par un maximum en fonction des pressions partielles des réactifs. Dans le domaine de pression étudié ce phénomène n'est pas observé. Pour choisir entre les deux mécanismes, il est donc nécessaire de confronter les valeurs des constantes de vitesse et des coefficients d'adsorption obtenues à partir des deux formules.

Les résultats expérimentaux sont exploités par la méthode des transformées linéaires suivant les deux équations (la méthode est décrite en annexe IV). Les valeurs de k , b_T et b_H sont rassemblées dans le tableau VIII.

La cohérence des résultats est bien meilleure dans l'hypothèse d'un mécanisme d'adsorption non compétitive donc l'équation de vitesse (1) sera seule retenue.

En cinétique courante, et en tenant compte de l'influence du benzène, l'équation générale de vitesse pour la réaction d'hydrodésalkylation peut s'écrire :

$$v = k \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \cdot \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T + b_B P_B}$$

TABLEAU VIII

EQUATION CINETIQUE	ORDRE APPARENT.		VALEURS DEDUITES A PARTIR DE LA VARIATION DE LA PRESSION PARTIELLE DES REACTIFS.					
	H ₂	TOL	b _H TOLUENE			HYDROGENE		
			b _H	b _T	k	b _H	b _T	k
$v = k \frac{b_T P_T \cdot b_H P_H}{1 + b_T P_T + b_H P_H}$			0,85	5,70	40	0,50	4,20	38
$v = k \frac{b_T P_T \cdot b_H P_H}{(1 + b_T P_T + b_H P_H)^2}$	0,40	0,25	0,02	0,70	500	0,20	0,75	210

Température : 512°C



IV.2.3. Comparaison entre résultats à pression atmosphérique et résultats sous pression.

Bien que les expériences sous pression aient été effectuées dans un appareillage différent et dans des conditions différentes de celles utilisées dans nos essais à pression atmosphérique, nous avons tenté de raccorder nos divers résultats soit par interpolation pour la température, soit par extrapolation pour les pressions partielles des réactifs.

La figure 26 présente l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur la vitesse d'hydrodésalkylation. Nous constatons que les valeurs obtenues dans les deux domaines s'inscrivent assez correctement sur la même courbe.

La figure 27 présente la variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de toluène. Nous observons dans ce cas un écart entre les deux domaines d'expérimentation qui peut s'expliquer au moins en partie par l'erreur inévitablement apportée par l'extrapolation.

Nous avons rassemblé dans le tableau IX l'ensemble des valeurs de b_H , b_T , b_H/b_T et k calculé, pour la température de 512°C, à partir des résultats des essais à pression atmosphérique et de ceux obtenus dans l'appareillage sous pression.

Nous observons que les valeurs de b_H et k sont du même ordre de grandeur, ce qui peut être considéré comme un accord satisfaisant compte-tenu de la très grande différence des domaines de pression étudiés. Par contre les valeurs de b_T sont nettement différentes. Ceci peut être attribué au moins en partie à l'incertitude sur la détermination de la valeur de b_T dans les essais à pression atmosphérique pour lesquels les pressions partielles de toluène étaient très

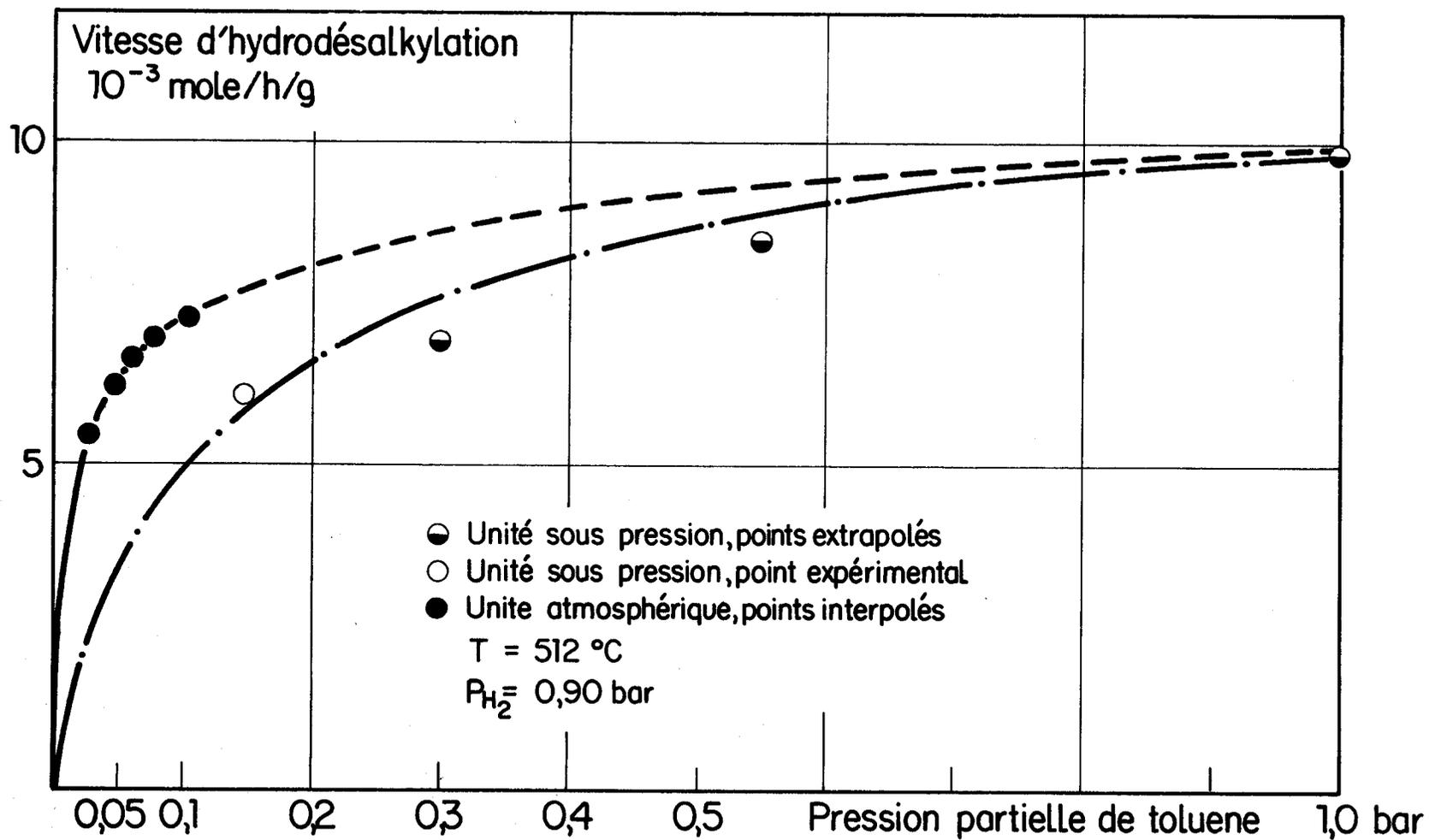


Fig. 27 COMPARAISON ENTRE RESULTATS A PRESSION ATMOSPHERIQUE ET RESULTATS SOUS PRESSION, INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE TOLUENE SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION

TABLEAU IX

TEMPERATURE 512°C		ESSAIS A PRESSION ATMOSPHERIQUE	ESSAIS SOUS PRESSION			
Domaine des pres- sions partielles en bar.	P_T	0,02 - 0,10	0,15 - 3,0			
	P_H	0,25 - 0,90	1 - 9			
VALEURS DEDUITES A PARTIR DE LA VARIATION DES PRESSIONS PARTIELLES DES REACTIFS.						
VALEURS		TOLUENE	HYDROGENE	MOYENNE	TOL	HYDRO
b_T en bar ⁻¹		25	-	5	5,7	4,2
b_H en bar ⁻¹		-	1,4	0,7	0,85	0,5
$k \cdot 10^{-3}$ mole/h.g cata		16,5		39	40	38
b_T/b_H		18		7		



faibles. Une autre explication pourrait être un état légèrement différent de la surface active du catalyseur dans les deux domaines de conditions. Cependant cette dernière hypothèse est impossible à vérifier avec les moyens d'investigation dont nous disposons.

En conclusion, notre étude montre que la détermination précise des valeurs absolues des paramètres cinétiques nécessite une expérimentation dans le plus large domaine possible de conditions opératoires.

Nous constatons également qu'une expérimentation limitée aux pressions égales ou inférieures à l'atmosphère ne permet pas de déduire sans ambiguïté la cinétique de la transformation. Nous venons de voir au dernier paragraphe que seul l'hypothèse d'un mécanisme d'adsorption non compétitive des réactifs permettait de rendre compte de l'ensemble de nos résultats.

IV.3. Etude cinétique dans le cas général (hydrodésalkylation et hydrogénolyse).

L'étude cinétique de l'hydrodésalkylation à pression atmosphérique et sous pression nous a permis de mettre l'ensemble des résultats obtenus, sous la forme d'une équation cinétique du type LANGMUIR non compétitif et de déterminer les valeurs numériques de la constante de vitesse k , et des coefficients d'adsorption b_T et b_H .

Cependant, il est très important tant sur le plan fondamental qu'appliqué, de déterminer les facteurs qui influencent la sélectivité de l'hydrodésalkylation. Il est donc nécessaire de connaître les paramètres influençant l'hydrogénolyse du noyau aromatique.

Nous avons donc réalisé des expériences dans un domaine de températures et de pressions où l'hydrogénolyse devient importante. Le produit de l'hydrogénolyse est essentiellement le méthane.

IV.3.1. Influence des pressions partielles des réactifs.

L'hydrogénolyse du toluène : la figure 28 représente la conversion d'hydrogénolyse et le rendement en benzène (R_B) en fonction de la pression partielle d'hydrogène pour différentes pressions partielles de toluène.

La conversion d'hydrogénolyse est obtenue par la différence entre la conversion totale et le rendement en benzène.

On remarque sur cette figure que la conversion d'hydrogénolyse augmente avec la pression partielle d'hydrogène selon un ordre très élevé ; par contre l'augmentation du rendement en benzène est beaucoup moins rapide et passe par un maximum. La figure 29 montre que l'hydrogénolyse du noyau diminue lorsque la pression partielle de toluène croît.

Exploitation formelle : la figure 30 montre que l'ordre apparent trouvé par rapport à l'hydrogène est environ 3,8. Un ordre aussi élevé peut s'expliquer par l'intervention d'un facteur thermodynamique. En effet la pression partielle de naphtène est, à l'équilibre thermodynamique et pour une pression partielle d'aromatique donnée, proportionnelle au cube de la pression partielle d'hydrogène :

$$P_N = K P_A P_H^3$$
 avec K la constante d'équilibre d'hydrogénation et P_A la pression partielle de l'aromatique.

Sur la même figure , nous observons un ordre négatif variable par rapport au toluène qui sera interprété quantitativement au paragraphe IV.3.2.

Nous avons également tenté de mieux préciser le schéma réactionnel de la dégradation du noyau aromatique en étudiant :

- L'hydrogénolyse du benzène et du cyclohexane : le benzène est choisi pour étudier directement l'hydrogénolyse du noyau sans interférence avec l'hydrodésalkylation et le cyclohexane pour examiner l'hydrogénolyse de l'intermédiaire naphténiqne présumé.

Les résultats obtenus présentés dans la figure 31 montrent que le cyclohexane s'hydrogénolyse beaucoup plus vite que le benzène aux faibles pressions partielles d'hydrocarbures. Par contre, l'hydrogénolyse des deux hydrocarbures devient comparable aux pressions élevées.

IV.3.2. Interprétation des résultats.

L'ordre apparent très élevé (3,8) par rapport à l'hydrogène peut s'interpréter comme la résultante complexe d'un phénomène cinétique et d'un équilibre thermodynamique. Nous pouvons considérer que la valeur observée indique une hydrogénolyse du noyau aromatique par l'intermédiaire du naphène.

La figure 32 montre que l'équilibre thermodynamique d'hydrogénation - déshydrogénation n'est pas instantanément atteint, en particulier aux faibles pressions partielles d'hydrocarbures. Aux pressions élevées, les conversions du cyclohexane et du benzène en méthane tendent à se rejoindre, dans ce cas, on peut donc considérer que l'équilibre entre benzène et cyclohexane est atteint, quasi instantanément. Il est important de noter qu'à l'équilibre dans le domaine étudié, la pression partielle de naphène est de l'ordre de 10^{-6} fois celle de l'aromatique. (voir tableau X).

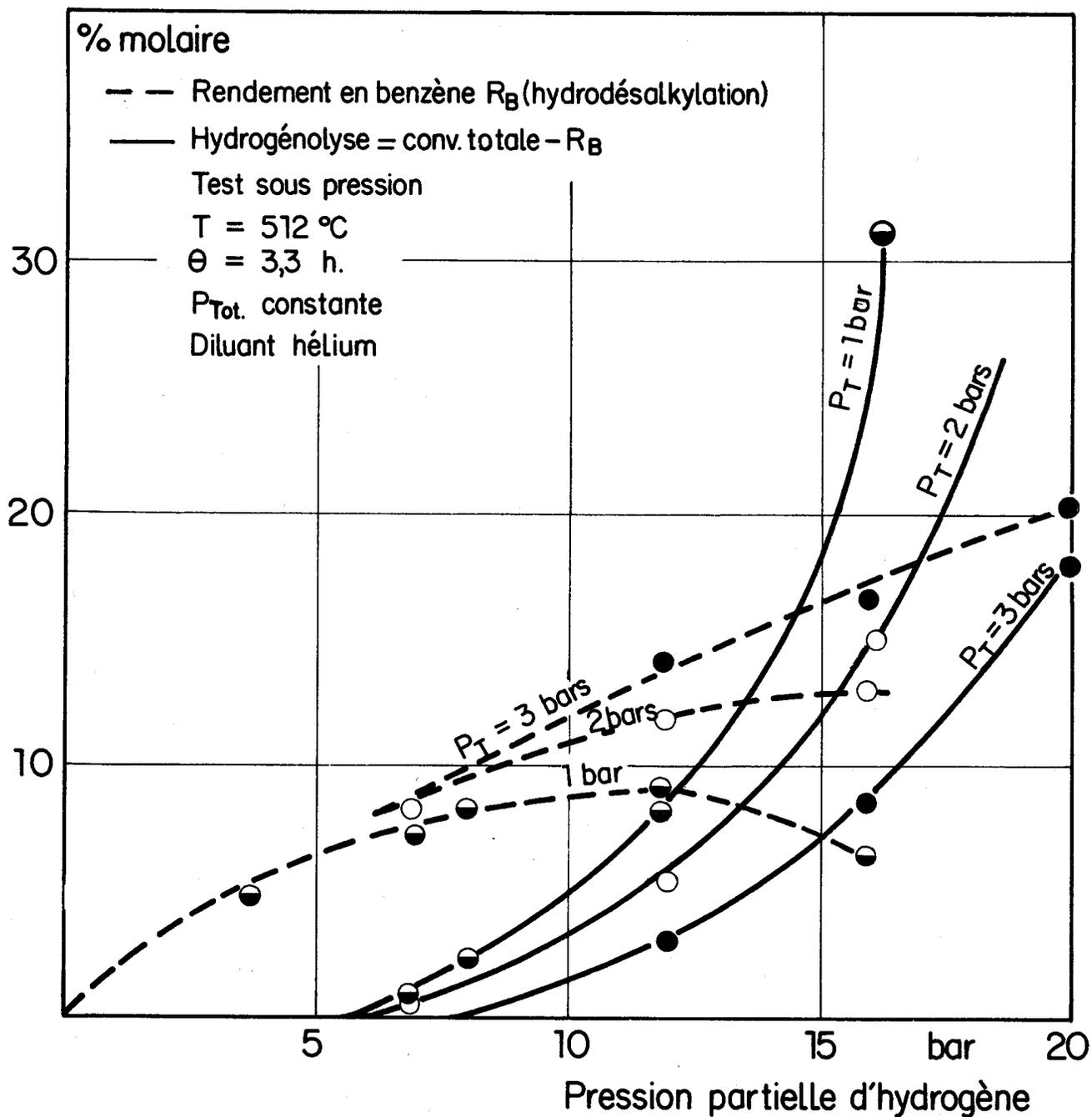


Fig. 28 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE SUR L'HYDRODESALKYLATION ET L'HYDROGENOLYSE

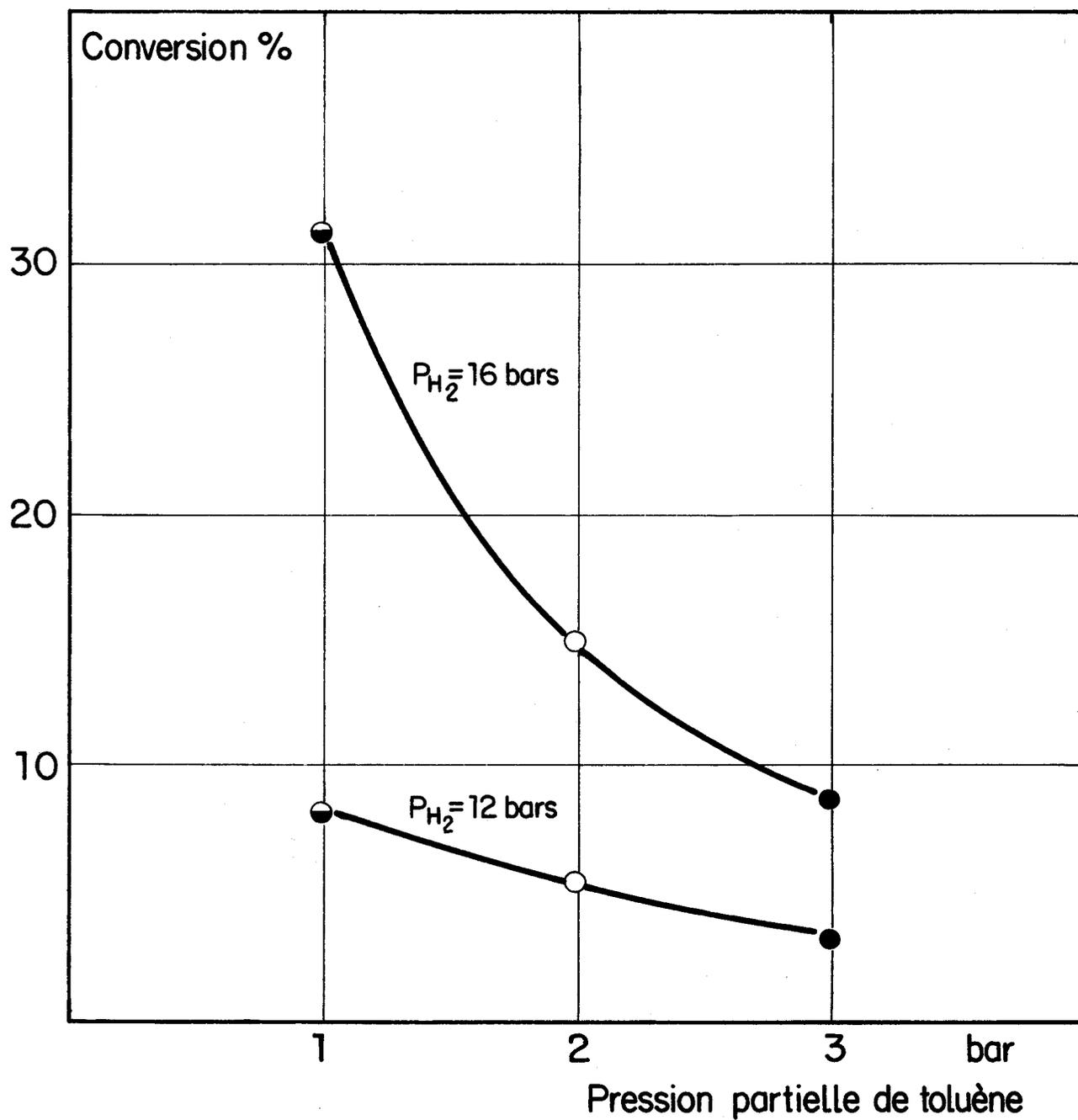


Fig. 29 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE TOLUENE SUR L'HYDROGENOLYSE



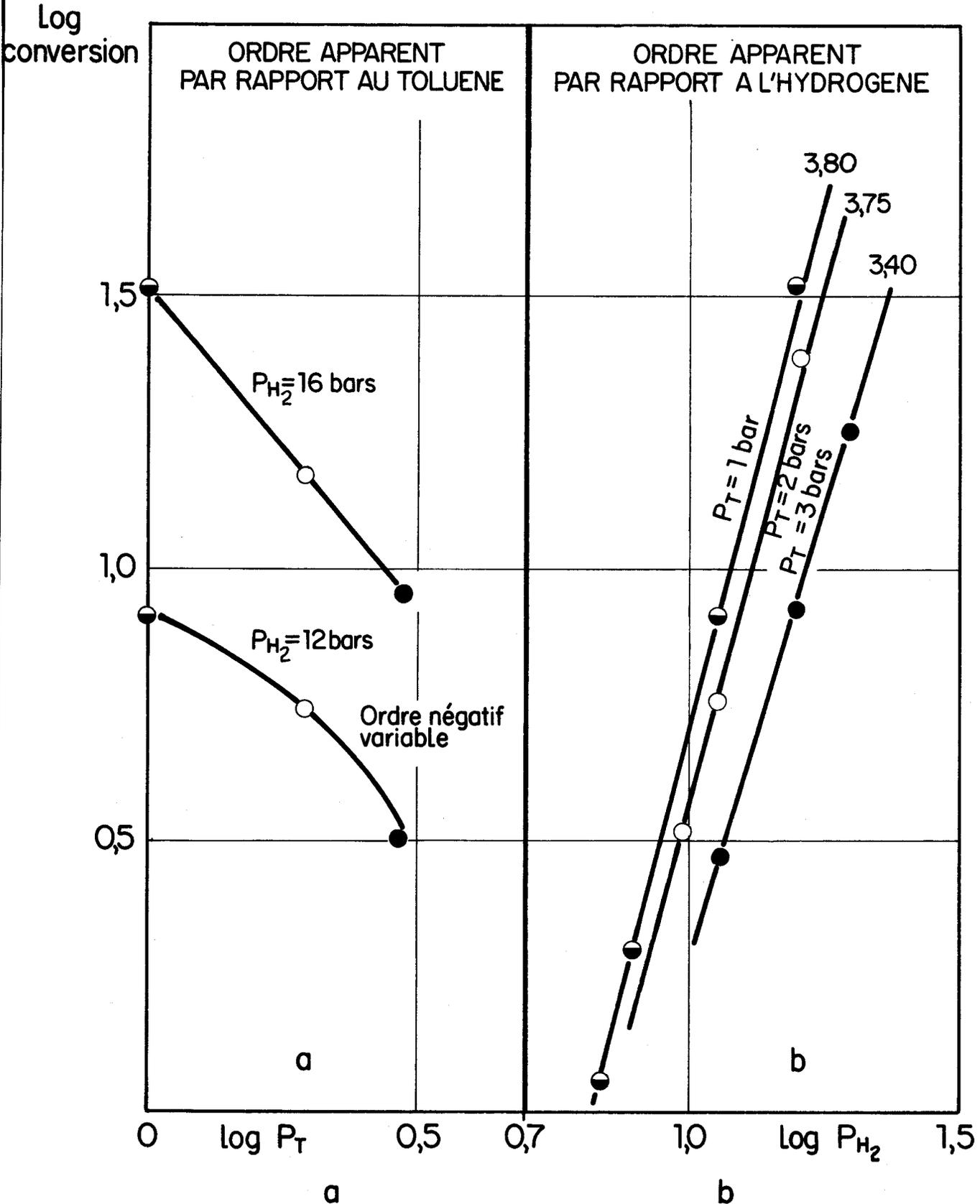


Fig.30 DETERMINATION DE L'ORDRE APPARENT DANS L'HYDROGENOLYSE DU TOLUENE



On a observé également (figures 29 et 31) que la vitesse d'hydrogénolyse diminue avec la pression partielle d'hydrocarbure, ce qui traduit un ordre négatif. Comme l'hydrogénolyse s'effectue par l'intermédiaire du naphène et que la pression partielle de celui-ci est directement proportionnelle à celle du toluène, on peut tout d'abord penser à un ordre négatif par rapport au naphène. Ceci a été observé dans certaines conditions par J.P. BOITIAUX (3). En fait cette explication est peu vraisemblable car la concentration en naphène est infiniment plus faible que celle de l'aromatique. Il faut donc plutôt invoquer un effet inhibiteur de l'aromatique lui-même, phénomène d'ailleurs observé par J.P. BOITIAUX (3) dans l'hydrogénolyse du n.hexane sur iridium.

Nous avons tenté de rendre compte semi-quantitativement des résultats en supposant une adsorption compétitive entre l'hydrogène et le naphène. L'équation la plus simple que l'on peut écrire dans ce cas est la suivante :

$$v = k \frac{b_N P_N + b_H P_H}{(1 + b_N P_N + b_T P_T + b_H P_H)^2} \quad (1)$$

où N, T et H représentent respectivement le naphène, le toluène et l'hydrogène.

Si l'équilibre thermodynamique entre aromatique et naphène est instantanément atteint :

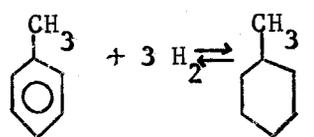
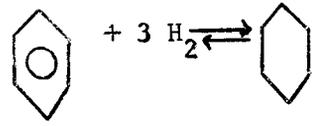
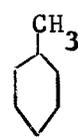
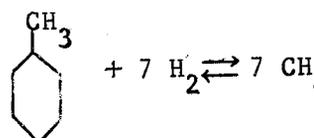
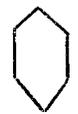
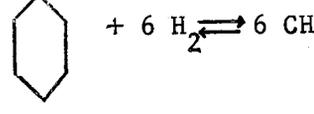
$$P_N = K P_T P_H^3$$

en remplaçant dans (1) et en considérant que dans nos conditions le terme $b_N P_N$ au dénominateur est négligeable, l'équation de vitesse devient :

$$v = \frac{k K b_N b_H P_T P_H^4}{(1 + b_T P_T + b_H P_H)^2} \quad (2)$$

TABLEAU X

DONNEES THERMODYNAMIQUES

Hydrocarbure		Données		Réactions	Constante d'équilibre.	Constante d'équilibre à 512°C
		$(\Delta h_f^\circ)_{298}$	$(\Delta g_f^\circ)_{298}$			
Toluène [T]		11950	29228		$K = \frac{[MCH]}{[H_2]^3 [T]}$	$2,34 \cdot 10^{-6}$
Benzène [B]		19820	30989		$K = \frac{[CH]}{[H_2]^3 [B]}$	$5,44 \cdot 10^{-6}$
Méthylcyclohexane [MCH]		-36990	6520		$K = \frac{[CH_4]^7}{[H_2]^7 [MCH]}$	$1,16 \cdot 10^{+27}$
Cyclohexane (CH)		-29430	7590		$K = \frac{ CH_4 ^6}{[H_2]^6 [CH]}$	$6,72 \cdot 10^{+23}$
Méthane	CH ₄	-17889	-12140			

$(\Delta h_f^\circ)_{298}$ = enthalpie standard de formation à 298°K (cal/mole).

$(\Delta g_f^\circ)_{298}$ = énergie libre standard de formation à 298°K (cal/mole).



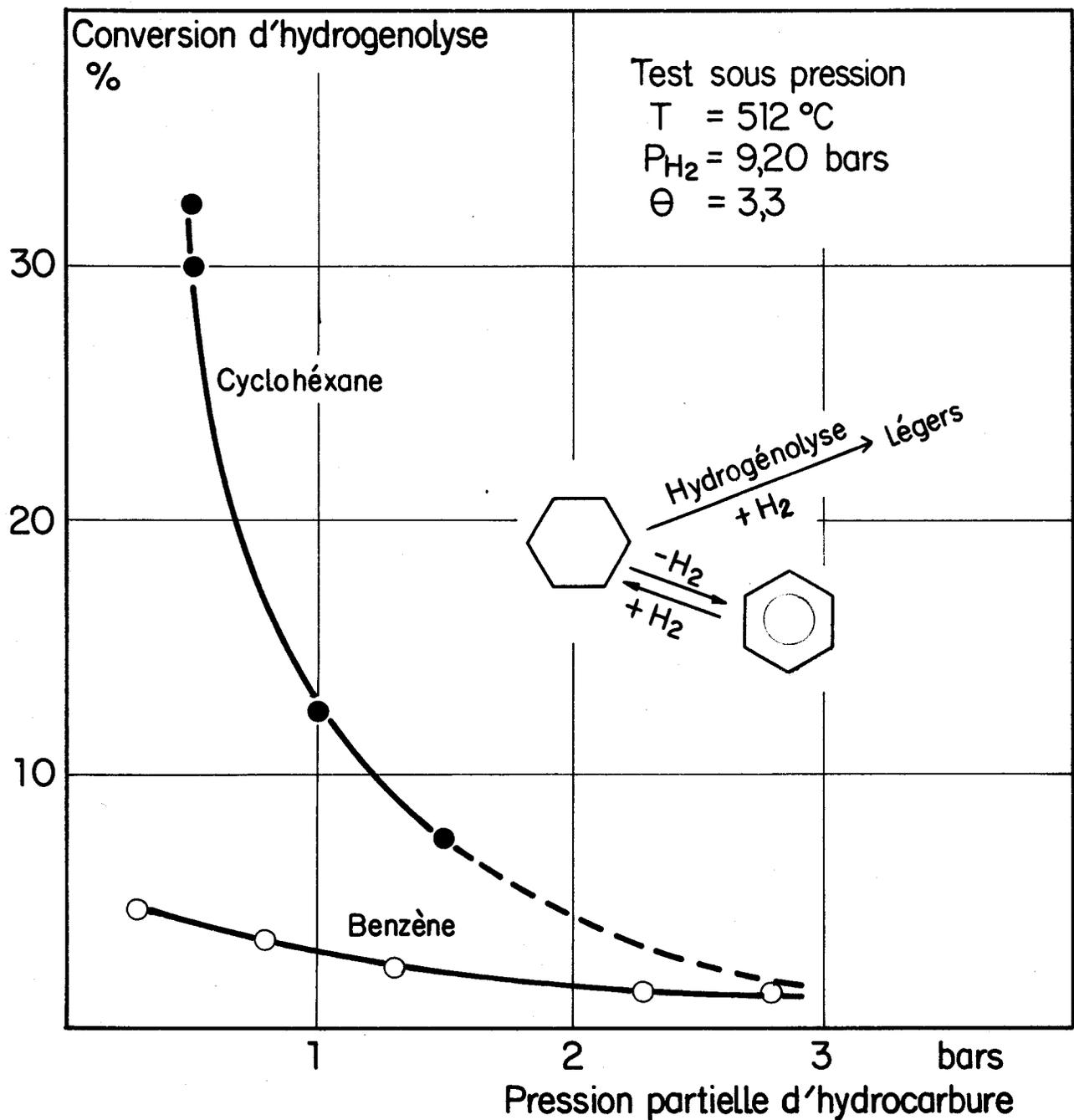


Fig. 31 HYDROGENOLYSE DU BENZENE ET DU CYCLOHEXANE, INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROCARBURE SUR LA CONVERSION D'HYDROGENOLYSE



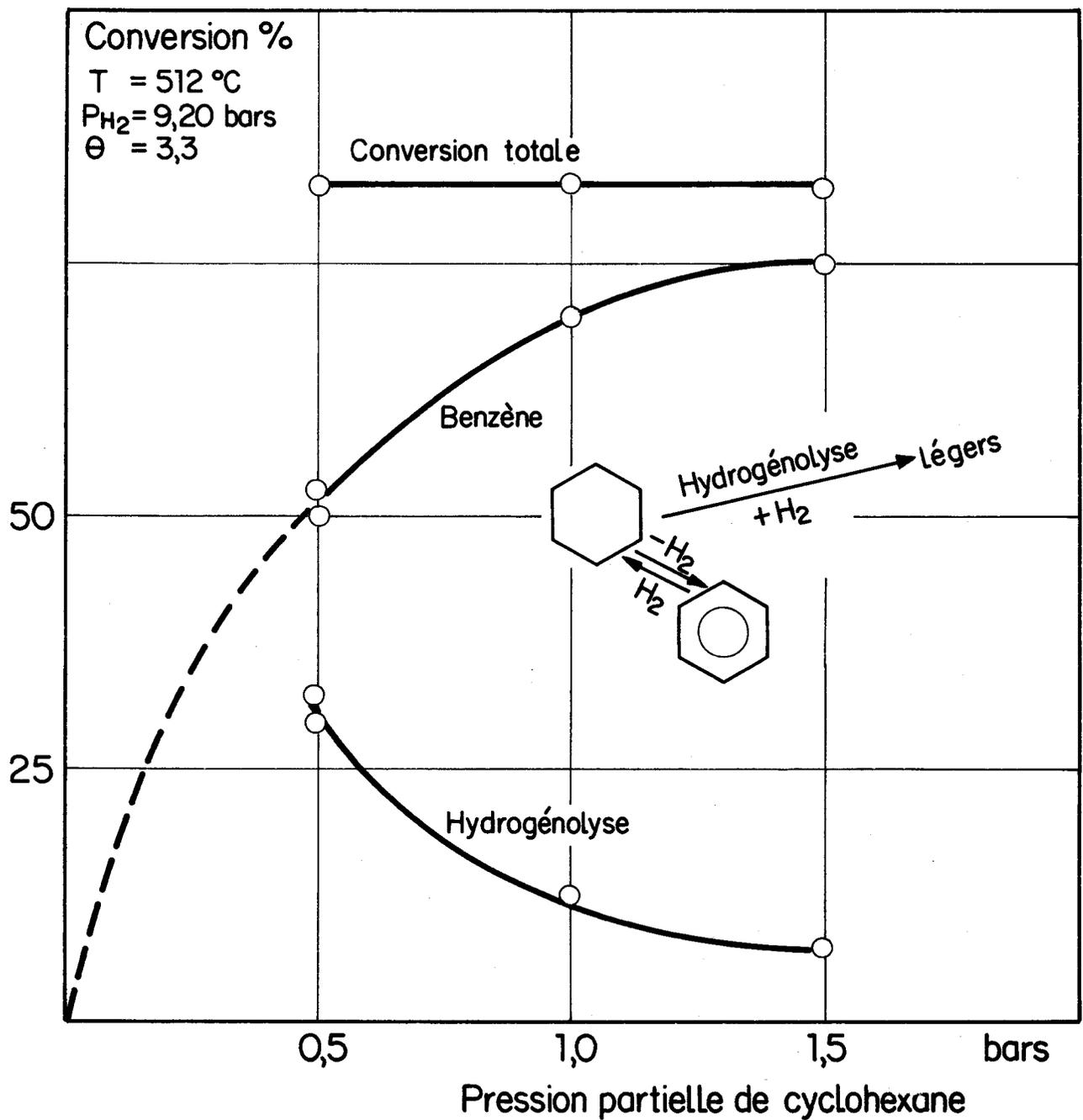


Fig. 32 HYDROGENOLYSE DU CYCLOHEXANE, INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE CYCLOHEXANE SUR L'HYDROGENOLYSE ET LA FORMATION DU BENZENE

Malgré la petite quantité de points expérimentaux, nous avons essayé de vérifier la validité de cette équation (2) dans le domaine étudié en utilisant la méthode des transformées linéaires suivant :

$$\frac{P_T^{1/2} P_H^2}{\sqrt{1/2}} = \frac{1 + b_T P_T}{(k K b_N b_H)^{1/2}} + \frac{b_H}{(k K b_N b_H)^{1/2}} P_H$$

En partant $\frac{P_T^{1/2} P_H^2}{\sqrt{1/2}}$ en fonction de P_H (sur la figure 33)

nous avons obtenu des droites, dont les ordonnées à l'origine sont fonction de P_T suivant :

$$y_i = \frac{1 + b_T P_{Ti}}{(k K b_N b_H)^{1/2}}$$

et les pentes sont : $P_i = \frac{b_H}{(k K b_N b_H)^{1/2}}$

On observe sur cette figure, que la linéarité est convenablement réalisée. Ceci constitue une confirmation de la validité formelle de l'expression choisie. Le point "aberrant" (par un astérisque) trouvé aux conditions $P_K \approx 1$ bar et $p_H = 16$ bars peut s'expliquer car dans ces conditions la conversion totale est très élevée (40 %). En conséquence la mesure donne une vitesse moyenne pour une pression partielle de toluène nettement inférieure à la pression initiale. En raison de l'ordre négatif par rapport au toluène, la vitesse initiale d'hydrogénolyse doit donc avoir une valeur plus faible que cette vitesse moyenne et le point correspondant doit avoir une ordonnée plus élevée.

La figure 34 représente $\frac{y_i}{P_i}$ en fonction de P_T suivant

l'équation :

$$\frac{y_i}{P_i} = \frac{j}{b_H} + \frac{b_T}{b_H} P_{T_i}$$

, droite dont la pente correspond au rapport $\frac{b_T}{b_H}$ et l'ordonnée à l'origine

à l'inverse de b_H .

Les valeurs trouvées sont :

- b_H comprise entre 0,35-0,70 bar⁻¹
- b_T comprise entre 4-9 bars⁻¹

Elles montrent un accord satisfaisant avec les valeurs déduites de l'étude de l'hydrodésalkylation pure.

Nous avons également essayé de déduire une équation cinétique à partir des hypothèses généralement admises pour l'hydrogénolyse des paraffines (2) (3) (22).

- a) chimisorption dissociative avec abstraction d'hydrogène.
- b) compétition entre le naphtène et l'hydrogène. Nous avons admis de plus que l'équilibre d'hydrogénation en naphtène est instantanément atteint et que d'autre part, le toluène s'adsorbe sur les mêmes sites que ceux de l'hydrogénolyse.

Nous obtenons l'équation finale suivante, dont la déduction est donnée en annexe V :

$$r = k \frac{b_N b_H K P_H^4 P_T}{\left[(b_H P_H)^{1/2} (1 + b_T P_T) + b_H P_H + K b_N P_T P_H^3 \right]^2} \quad (3)$$

Nous pouvons négliger le terme $b_N K P_T P_H^3$ du dénominateur puisque K est de l'ordre de 10^{-6} . Nous obtenons ainsi une équation de vitesse très analogue à l'équation (2) excepté la présence supplémentaire du facteur $(b_H P_H)^{1/2}$. Cependant dans nos conditions ce terme est peu éloigné de l'unité.

En fait, nos résultats expérimentaux ne sont pas assez nombreux pour pouvoir décider sans ambiguïté entre un mécanisme compétitif du type LANGMUIR-HINSHELWOOD et un mécanisme impliquant la chimisorption dissociative du naphtène.

L Les équations (2) et (3) permettent également de rendre compte du fait que le cyclohexane s'hydrogénolyse beaucoup plus vite que le benzène aux faibles pressions partielles d'hydrocarbure. En effet, à partir du benzène, la concentration en cyclohexane formé est proportionnelle à K et est donc très faible.

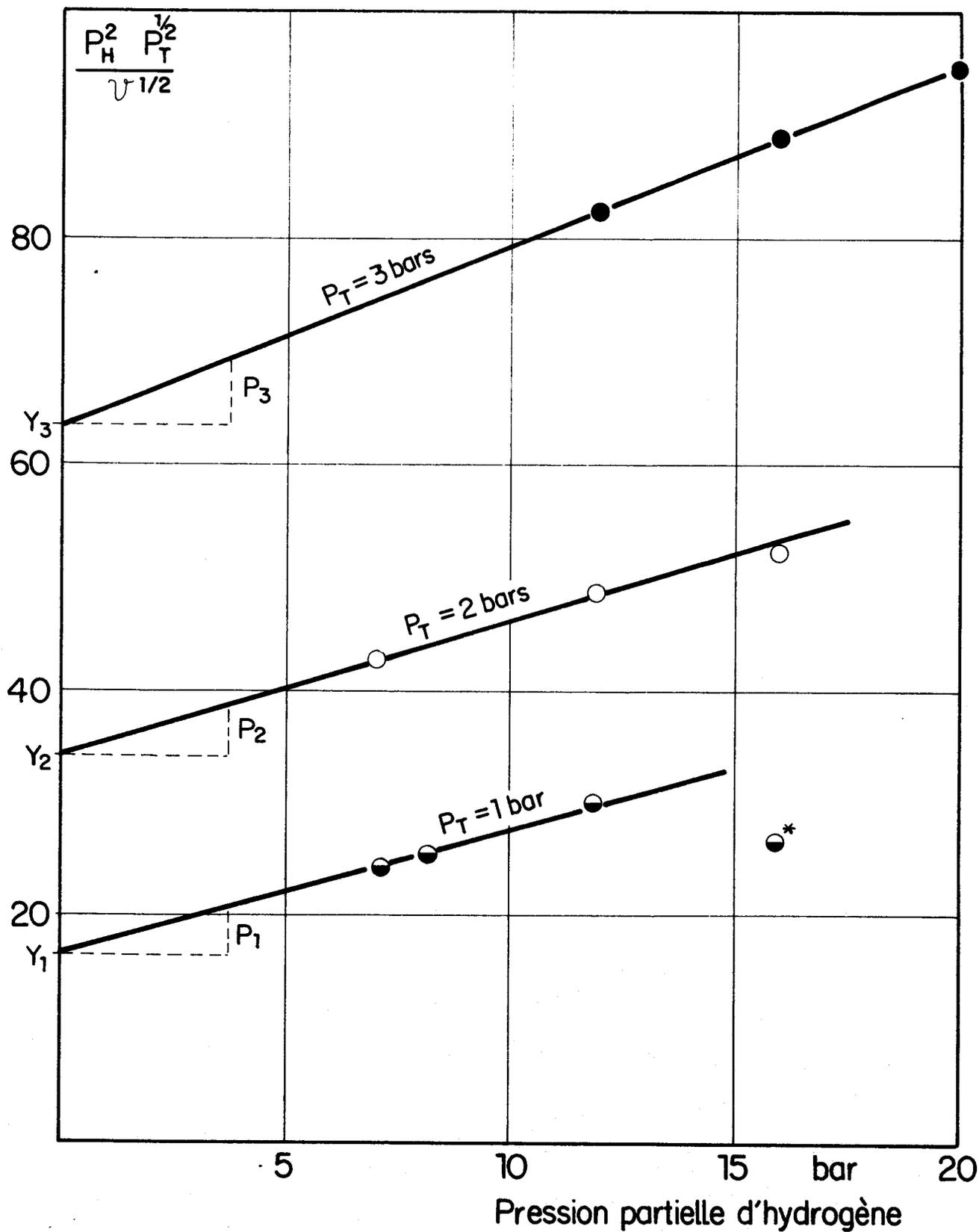


Fig.33 TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DE L'HYDROGENOLYSE DE LA Fig. 28

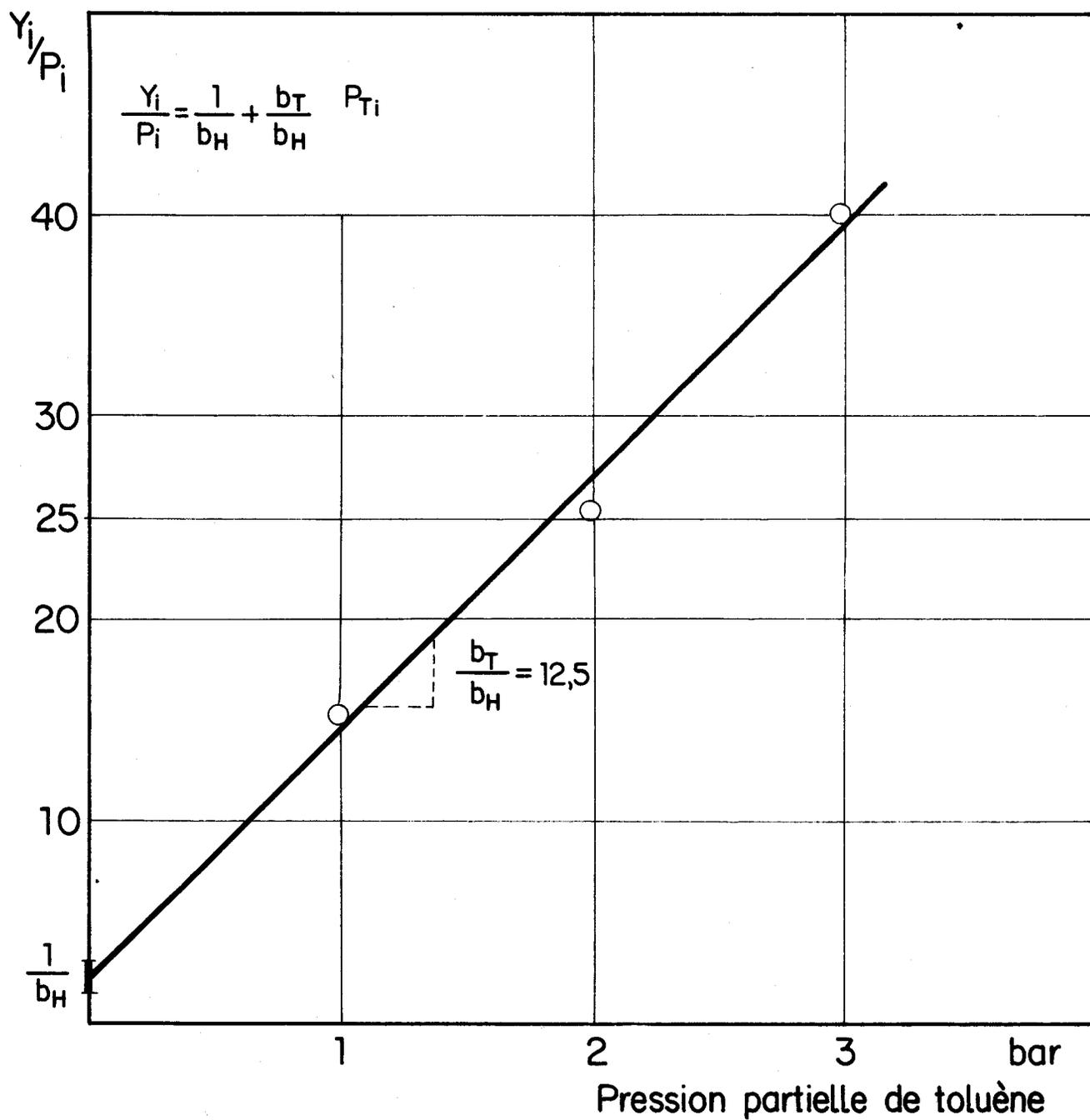
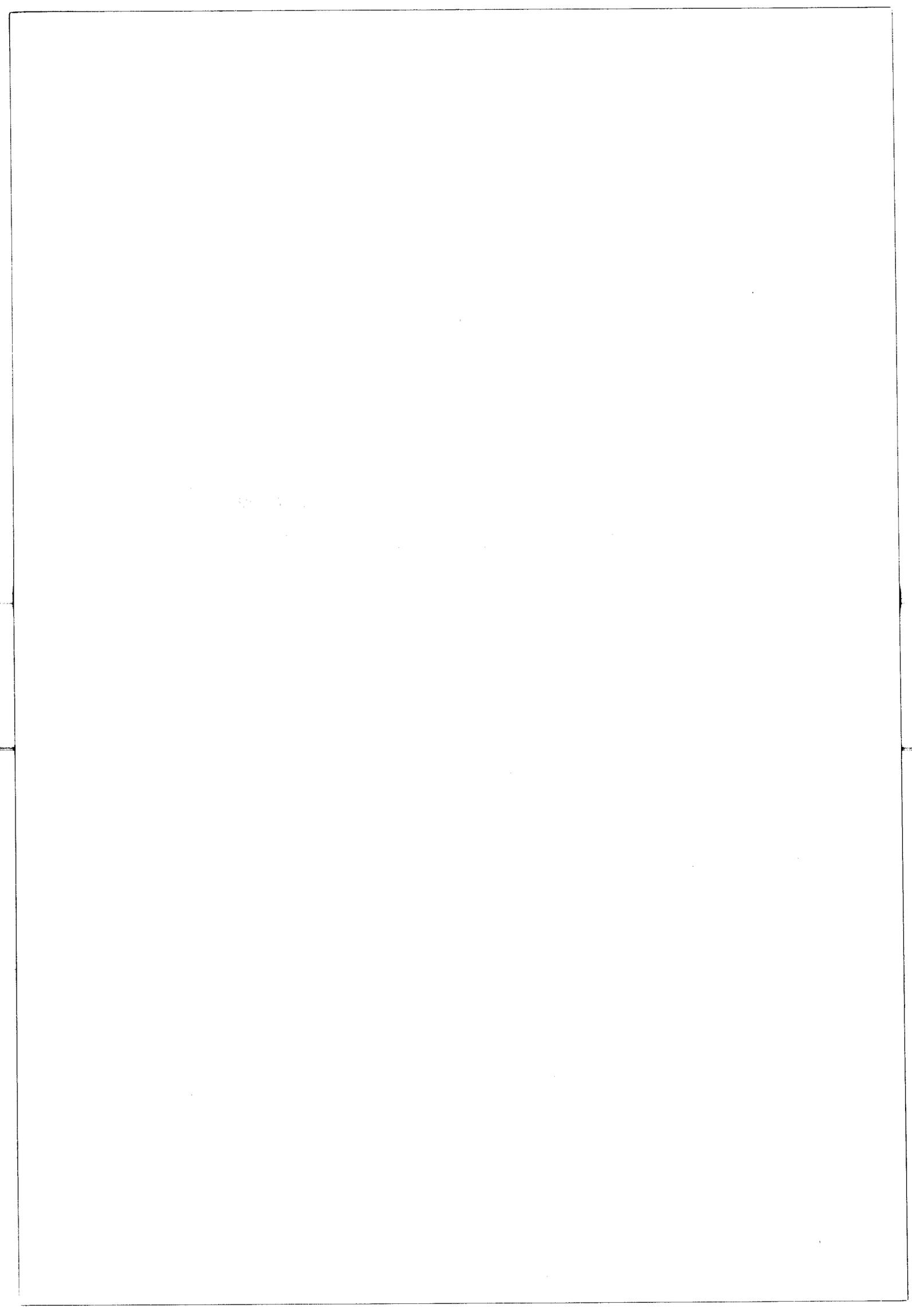


Fig.34 DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ADSORPTION b_T et b_H
(valeurs déduites de la fig. 33)

CHAPITRE V

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DES CRISTALLITES

SUR L'HYDRODESALKYLATION ET L'HYDROGENOLYSE.



V. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DES CRISTALLITES SUR L'HYDRODESALKYLATION ET L'HYDROGENOLYSE.

Dans ce chapitre nous étudierons l'influence de la taille des cristallites sur la vitesse d'hydrodésalkylation et d'hydrogénolyse et nous tenterons de vérifier la sensibilité de ces réactions à la structure métallique ("exigeance").

Les tests d'activité catalytique dans le domaine de l'hydrodésalkylation seule sont effectués sous pression égale et supérieure à l'atmosphérique, ceux dans lesquels se produisent simultanément hydrodésalkylation et hydrogénolyse sont faits uniquement sous pression.

Nous nous sommes particulièrement attachés à étudier la sélectivité de l'hydrodésalkylation par rapport à l'hydrogénolyse en fonction de la dimension des cristallites d'iridium.

V.1. Obtention des catalyseurs à tailles de cristallite différentes.

Les conditions de préparation, les propriétés texturales des catalyseurs destinés à cette étude ont été présentés dans le chapitre II, tableaux II et III. Les résultats des mesures de surface métallique et de dimensions des cristallites sont résumées dans le tableau XI.

Influence de la température de calcination.

L'influence de la température de calcination sur le diamètre moyen des cristallites et sur la vitesse d'hydrodésalkylation à pression atmosphérique est représentée sur les figures 35(a)(b). Sur la figure 35a est représenté d'une part le diamètre des cristallites mesuré par chimisorption d'hydrogène

et d'autre part par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus par cette dernière méthode correspondent uniquement aux cristallites de diamètre supérieur à 50 \AA , donc la comparaison des valeurs absolues n'est pas possible. Néanmoins on observe une évolution similaire en fonction de la température de calcination, notamment le diamètre minimum se situe toujours à une température de calcination de l'ordre de 300 à 350°C . La figure 35b montre que dans ce domaine de température la vitesse d'hydrodésalkylation est maximum.

Aux températures de calcination supérieures à 300°C , le diamètre moyen des cristallites augmente avec la température.

Ce phénomène de frittage peut s'expliquer par la formation en atmosphère oxydante, d'une espèce oxydée de l'iridium qui favorise la migration et la réorganisation du métal (14). Comme tous les catalyseurs sont réduits à 600°C pendant 4 heures, il faut en conclure qu'en présence d'hydrogène le métal est au contraire particulièrement résistant au frittage. (15).

La partie descendante de la courbe de la figure relative aux températures inférieures à 300°C , est par contre plus difficile à expliquer. On peut penser que dans ces conditions, la décomposition du sel d'iridium est plus lente, ce qui laisse le temps aux composés intermédiaires salins de se réorganiser en cristallites plus gros. Le phénomène de regroupement peut être de plus favorisé par la présence d'une quantité plus importante d'eau pendant un temps plus long (16)(17).

Il est intéressant de noter que ce type d'évolution de la dimension des cristallites en fonction de la température de traitement sous air a déjà été observé sur le platine (18).

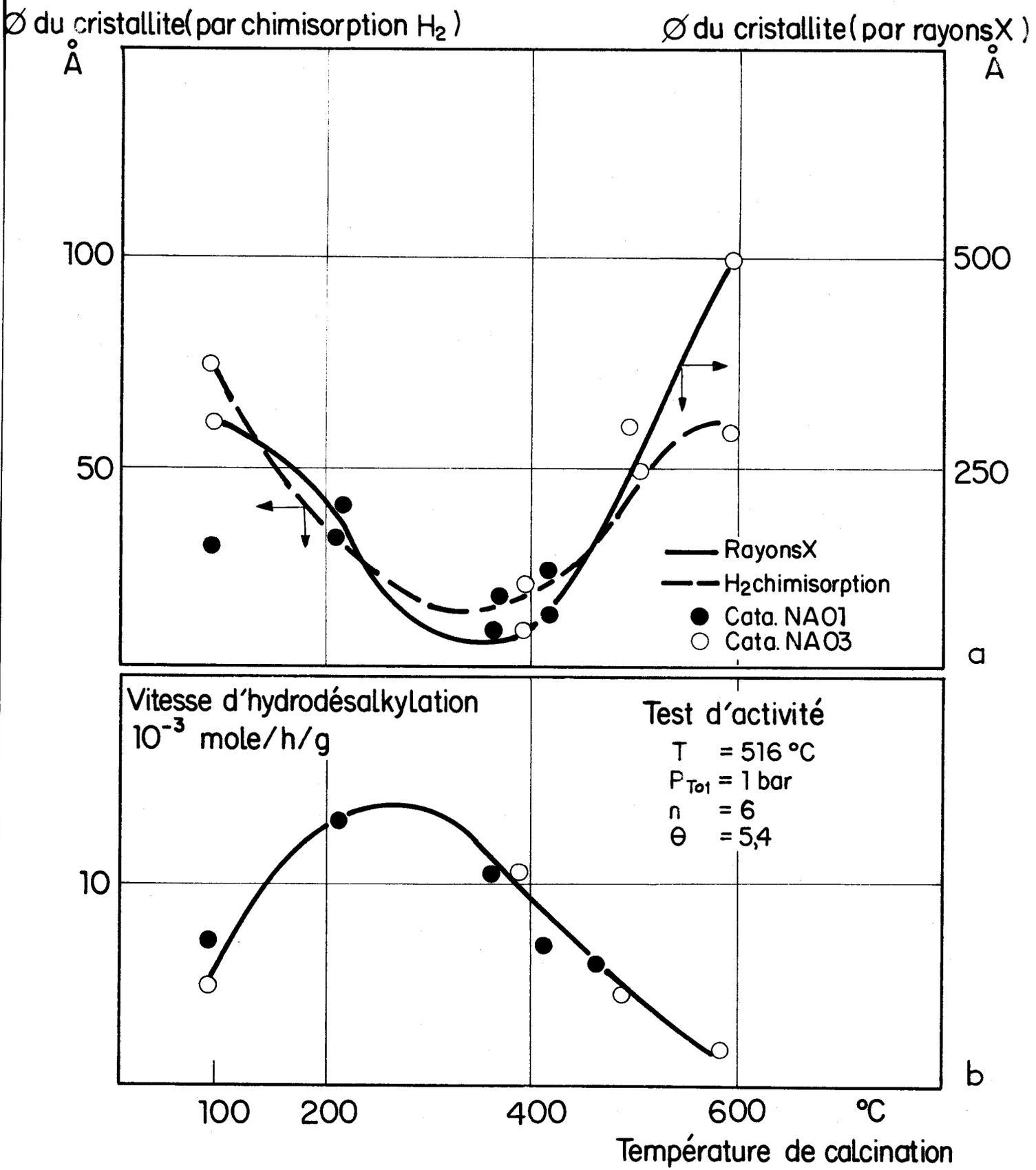


Fig.35 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA DISPERSION METALLIQUE ET L'ACTIVITE

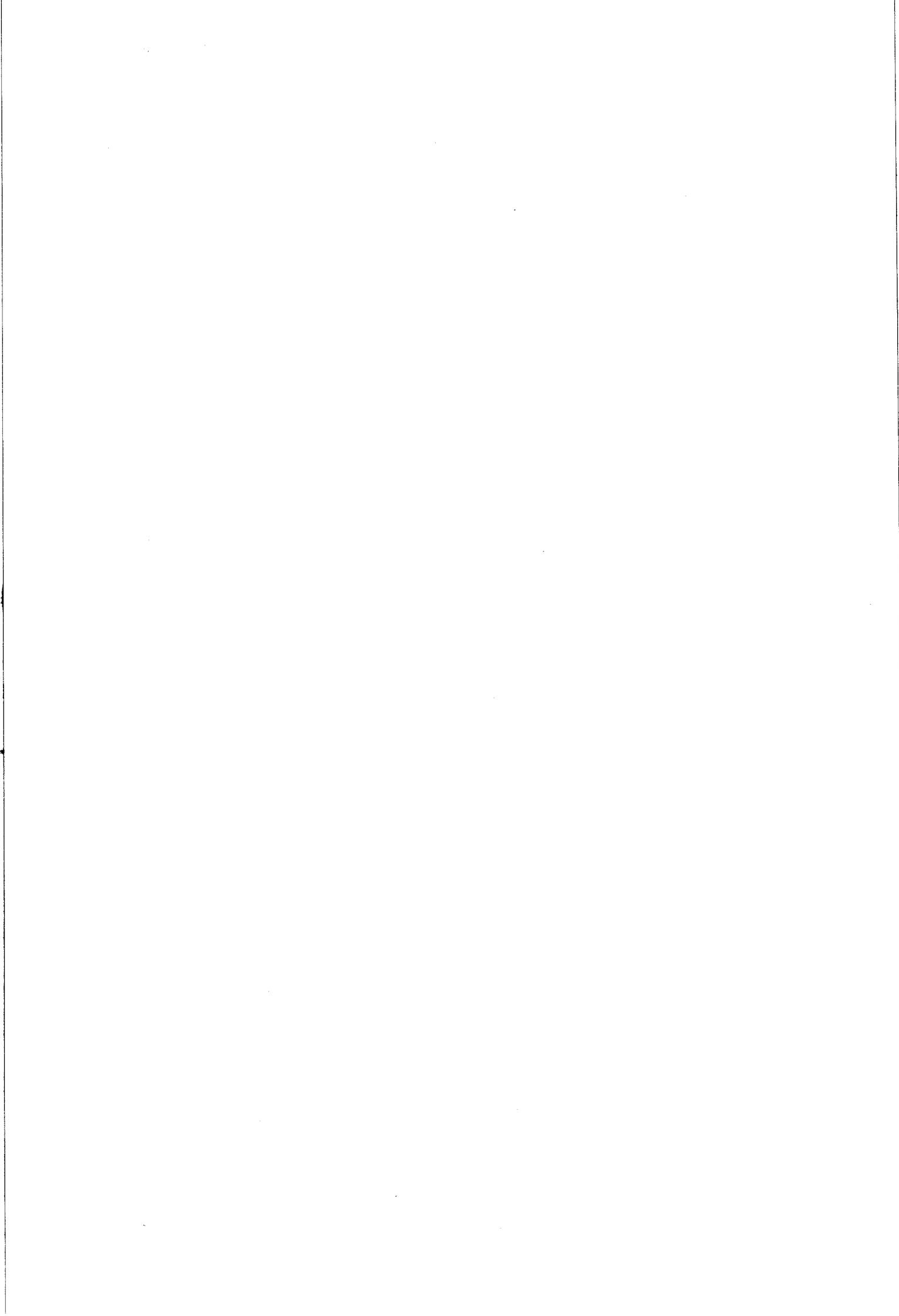


TABLEAU XI

PROPRIETES DISPERSION METALLIQUE

Catalyseur	% Ir (en poids)	T°C calcination	H ₂ chimisorbé (en statique)				Surface métallique m ² /g		Taille de cristallite Å				Test activité catalytique.	
			cm ³ /gcata		cm ³ /gmétal		Avant essais		Après essais		Chimisorption			Dif. rayon X
			Avant essais	Après essais	Avant essais	Après essais	Avant essais	Après essais	Avant essais	Après essais				
NA01SC	0,37	-	0,098		26,48		0,44		25		300	300	Pression atmosphérique	
NA01C22	0,39	220	0,120		30,76		0,54		21		300	200	- " -	
NA01C37	0,39	370	0,168		45,40		0,76		15		50	50	- " -	
NA01C42	0,38	420	0,198	0,138	54,48	36,32	0,90	0,62	12	18	50	50	- " -	
NA03SC	0,46	-	0,043		9,35		0,19		70		50-100		- " -	
NA03C40	0,43	400	0,210	0,160	48,83		0,95	0,72	13	18	50		- " -	
NA03C50	0,32	500	0,072	0,060	20,31	16,25	0,30	0,27	40	50	300		- " -	
NA03C62	0,43	620	0,060	0,061	13,95	13,90	0,23	0,23	50	55	500		- " -	
NA05C22	0,71	220	0,25	0,045	35,21	6,34	1,13	0,20	18	100	100	100	Sous pression	
NA05C41	0,74	415	0,13	0,10	17,57	13,52	0,52	0,40	38	47	200		- " -	
NA05C60	0,72	600	0,02	0,019	2,78	2,70	0,09	0,08	250	250	500		- " -	





V.2. Influence de la taille du cristallite sur la vitesse d'hydrodésalkylation seule.

L'étude de l'influence de la taille du cristallite sur la vitesse d'hydrodésalkylation a été réalisée dans les deux types d'appareillage à pression atmosphérique et sous pression.

Les résultats obtenus à pression atmosphérique sont présentés dans la figure 36. Les valeurs des diamètres de cristallites sont obtenus à partir des résultats de chimisorption d'hydrogène.

La vitesse d'hydrodésalkylation par gramme de catalyseur décroît de manière hyperbolique en fonction du diamètre des cristallites (figure 36). Sur la figure 37a on remarque que la vitesse d'hydrodésalkylation par unité de surface métallique (activité spécifique) reste constante pour une variation du diamètre des cristallites compris entre 15 et 70 Å. Donc dans ce domaine, la réaction d'hydrodésalkylation n'est pas sensible à la structure du métal (réaction "facile").

L'activité spécifique mesurée au cours des tests sous pression (pression totale = 5 bars), reste également constante pour des diamètres de cristallites variant entre 47 et 250 Å (figure 37b) ; ceci confirme le caractère "facile" de l'hydrodésalkylation.

Cohérence entre résultats à pression atmosphérique et sous pression :

A partir de l'activité spécifique obtenue à pression atmosphérique soit $v_{S a} = 14 \cdot 10^{-3} \text{ mole/h/m}^2$ et des données cinétiques du chapitre IV.2., nous avons calculé l'activité spécifique théorique sous pression totale de 5 bars et aux pressions partielles indiquées sur la figure 37b. La valeur obtenue matérialisée en pointillés est

de $\overline{V}_{Ss} = 37 \cdot 10^{-3}$ mole/h/m², l'activité spécifique expérimentale est égale à $34 \cdot 10^{-3}$ mole/h/m². L'accord entre les résultats provenant de deux appareillages différents est donc excellent.

V.3. Influence de la taille du cristallite sur la sélectivité.

Rappelons tout d'abord que la sélectivité est définie comme le rapport entre les vitesses d'hydrodésalkylation et d'hydrogénolyse dans des conditions opératoires données.

Dans le domaine étudié, les produits de l'hydrogénolyse, sont essentiellement le méthane (plus de 90 %) et l'éthane (de 3 à 6 %).

Une difficulté est apparue dans les essais sous pression sur catalyseurs constitués de petits cristallites d'iridium. L'activité des échantillons initialement très bonne, diminue très rapidement, pour atteindre au bout de trois heures environ, un palier d'activité inférieur à celui attendu pour des cristallites de cette dimension.

On a matérialisé sur la figure 38 la mise en régime de divers catalyseurs dans des conditions où l'hydrodésalkylation se produit pratiquement seule. Cette mise en régime est très rapide pour les catalyseurs de diamètres initiaux égaux ou supérieurs à 38^oÅ, la désactivation initiale étant peu importante. Par contre, le catalyseur comportant des cristallites de diamètre 18^oÅ se désactive très rapidement et l'hydrogénolyse est relativement importante dans les premières heures. L'examen des spécimens après les essais montre que, pour le catalyseur de diamètre 18 Å, la désactivation doit être liée principalement à un frittage

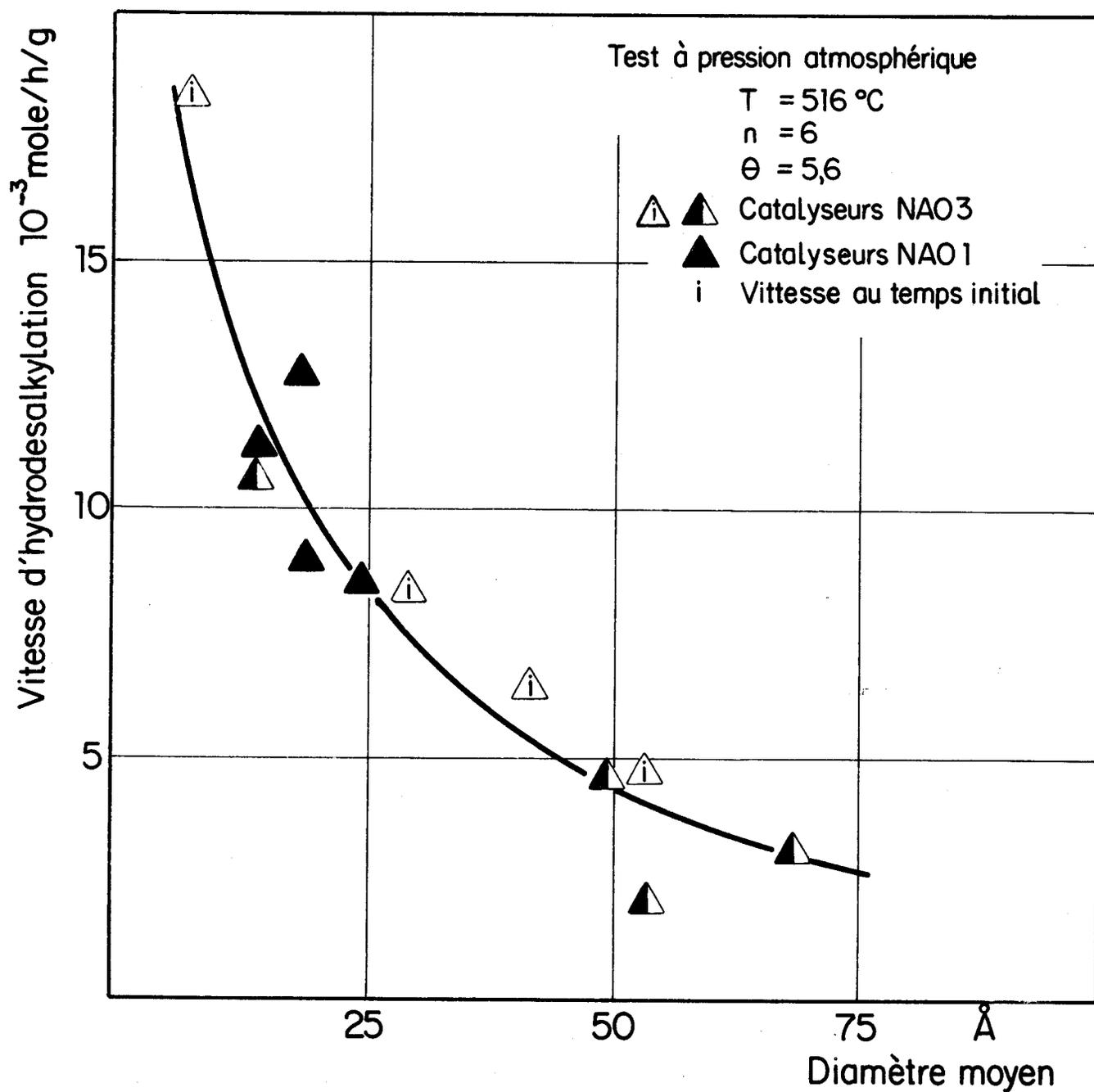


Fig.36 INFLUENCE DU DIAMETRE DE CRISTALLITE SUR LA VITESSE D'HYDRODESALKYLATION

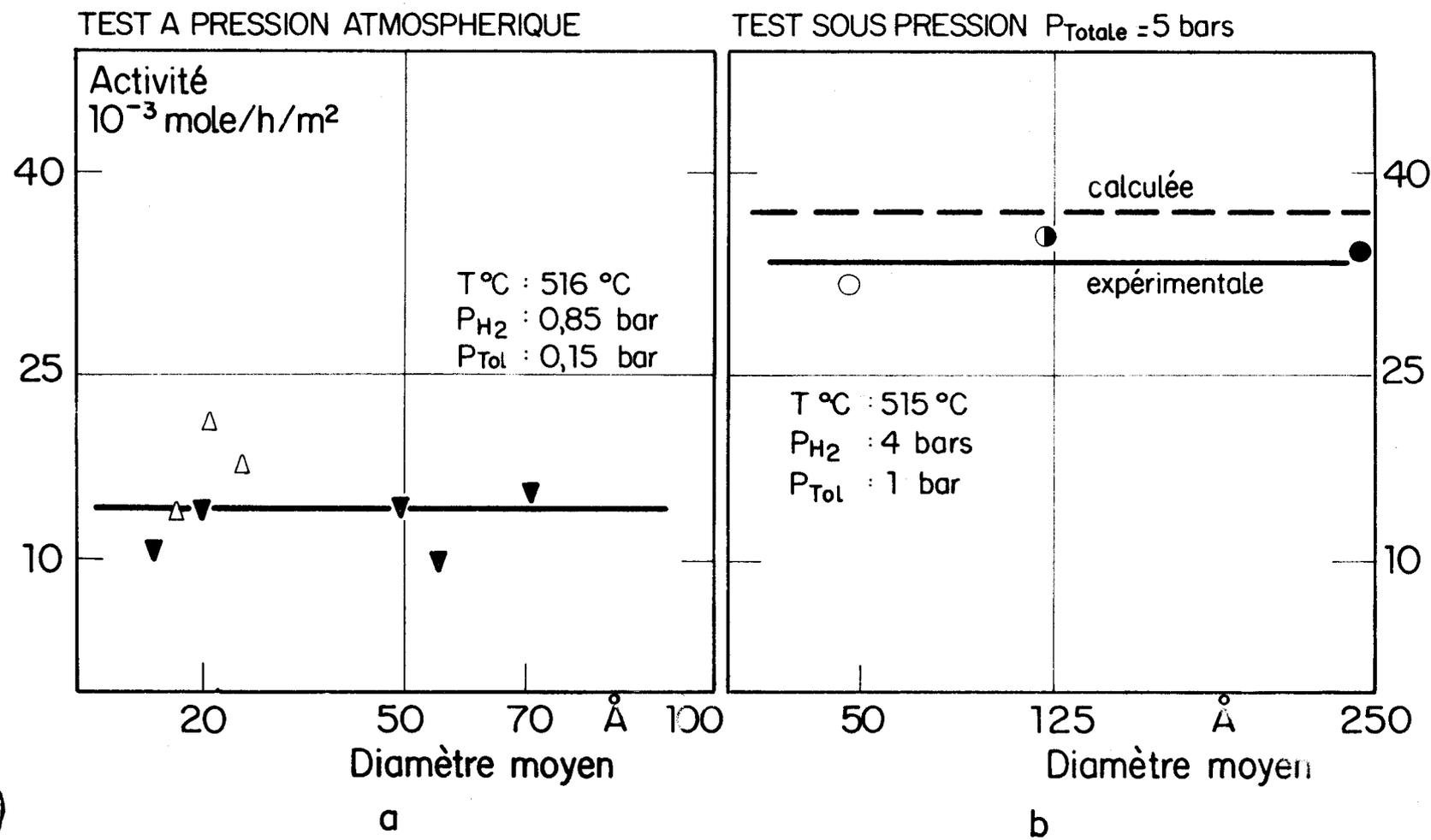


Fig. 37 INFLUENCE DU DIAMETRE DES CRISTALLITES SUR L'ACTIVITE SPECIFIQUE D'HYDRODESALKYLATION

important de l'iridium. Cette augmentation de la taille des cristallites a pu être démontrée non seulement à partir des mesures de chimisorption d'hydrogène mais également à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique (voir chapitre V.4.).

Par contre les catalyseurs de diamètres de cristallite égaux ou supérieures à 38 Å ne subissent au cours du test qu'un frittage négligeable.

Nous sommes donc amené à distinguer deux domaines l'un concernant les cristallites de diamètres supérieures à 38 Å et l'autre concernant les cristallites de diamètres inférieurs.

V.3.1. Sélectivité pour les cristallites de diamètre supérieur à 38 Å.

La figure 39, représente la conversion obtenue avec deux catalyseurs de tailles des cristallites très différentes, 47 et 250 Å, en fonction du temps de contact.

Pour des conversions égales ou inférieures à 40 %, les courbes matérialisant la conversion totale et le rendement en benzène se réduisent à des droites. Ceci permet d'accéder directement aux vitesses initiales d'hydrogénolyse et d'hydrodésalkylation ; nous constatons que les rapports de ces vitesses et par conséquent les sélectivités sont quasiment égales pour les deux catalyseurs étudiés.

L'ensemble des résultats est présenté dans un diagramme concentration - concentration (figure 40) où nous avons porté le rendement en benzène en fonction de la conversion totale du toluène pour des catalyseurs dont les cristallites ont des tailles différentes et supérieures à 38 Å. La différence entre la bissectrice et les courbes représente l'hydrogénolyse du noyau atomatique, soit du toluène pour les faibles conversions, soit du

benzène pour les conversions importantes.

Comme nous avons travaillé à température constante, les constantes de vitesse des différentes réactions du système parallélo-consécutif ne dépendent plus que du catalyseur étudié. Pour un catalyseur donné et une condition opératoire fixée, nous devons donc obtenir une courbe bien définie caractéristique d'une sélectivité déterminée.

Nous constatons que les résultats se placent sur des courbes différentes en fonction des pressions d'hydrogène imposées. Par contre ceux relatifs à des catalyseurs dont les cristallites sont de dimensions très différentes (47 à 250 Å) se trouvent tous sur une même courbe pour une pression d'hydrogène donnée. On peut donc considérer que la sélectivité est constante pour tous les cristallites de diamètre supérieur à 38 Å.

V.3.2. Sélectivité pour les cristallites de diamètre inférieur à 38 Å.

On a vu au début de ce chapitre que le catalyseur comportant des petites cristallites (18 Å) subissait initialement une désactivation rapide et on constatait une hydrogénéolyse importante dans la première heure de fonctionnement. Le tableau XII qui correspond à la figure 38 rassemble les résultats détaillés de conversion en hydrodésalkylation et en hydrogénéolyse en fonction du temps de marche sur trois différentes tailles initiales de cristallites.

L'ensemble de ces mesures, nous permet de déterminer les vitesses d'hydrodésalkylation et d'hydrogénéolyse pour des cristallites de dimensions diverses ; certaines valeurs correspondent à des catalyseurs stabilisés et d'autres à des catalyseurs examinés aux temps initial.

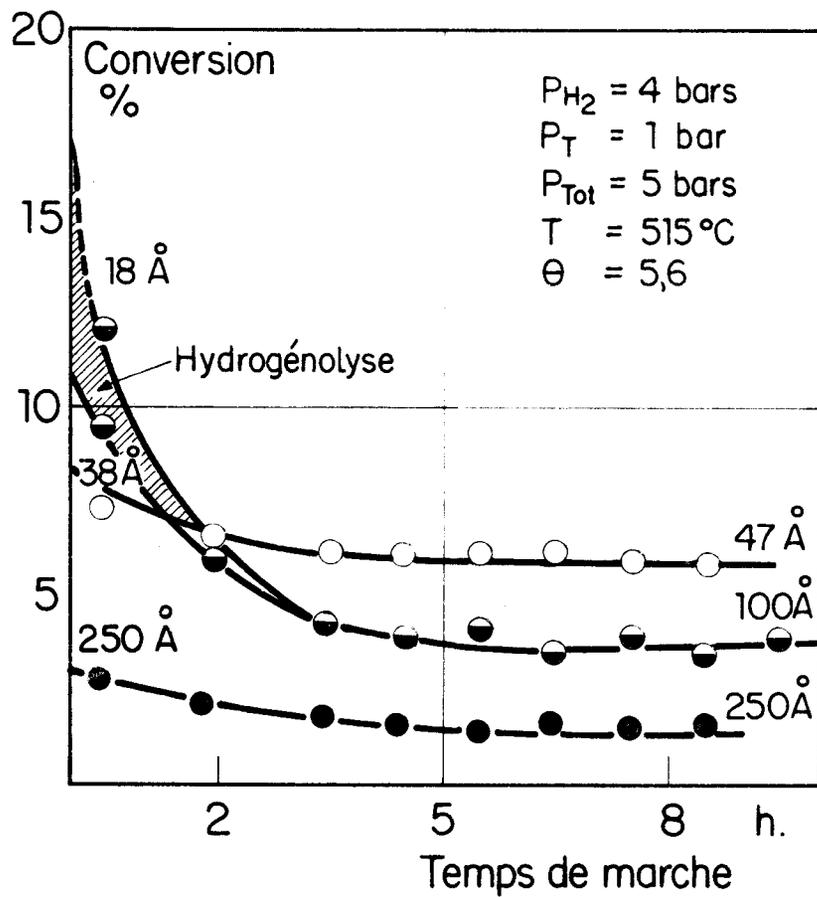


Fig.38 MISE EN REGIME DES CATALYSEURS EN FONCTION DES DIFFERENTES TAILLES DES CRISTALLITES

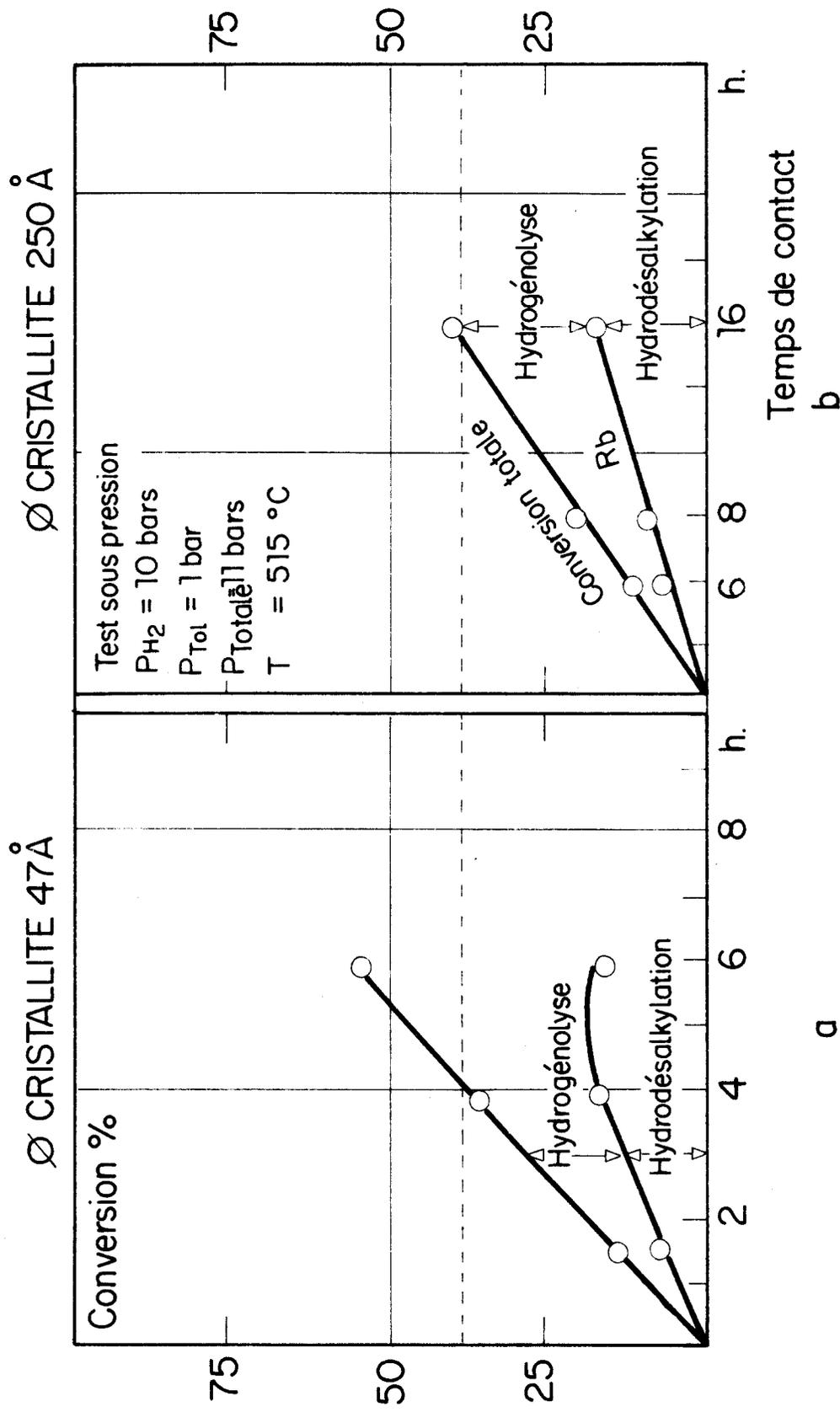


Fig. 39 SELECTIVITE DES CATALYSEURS POUR DES CRISTALLITES DE TAILLES TRES DIFFERENTES



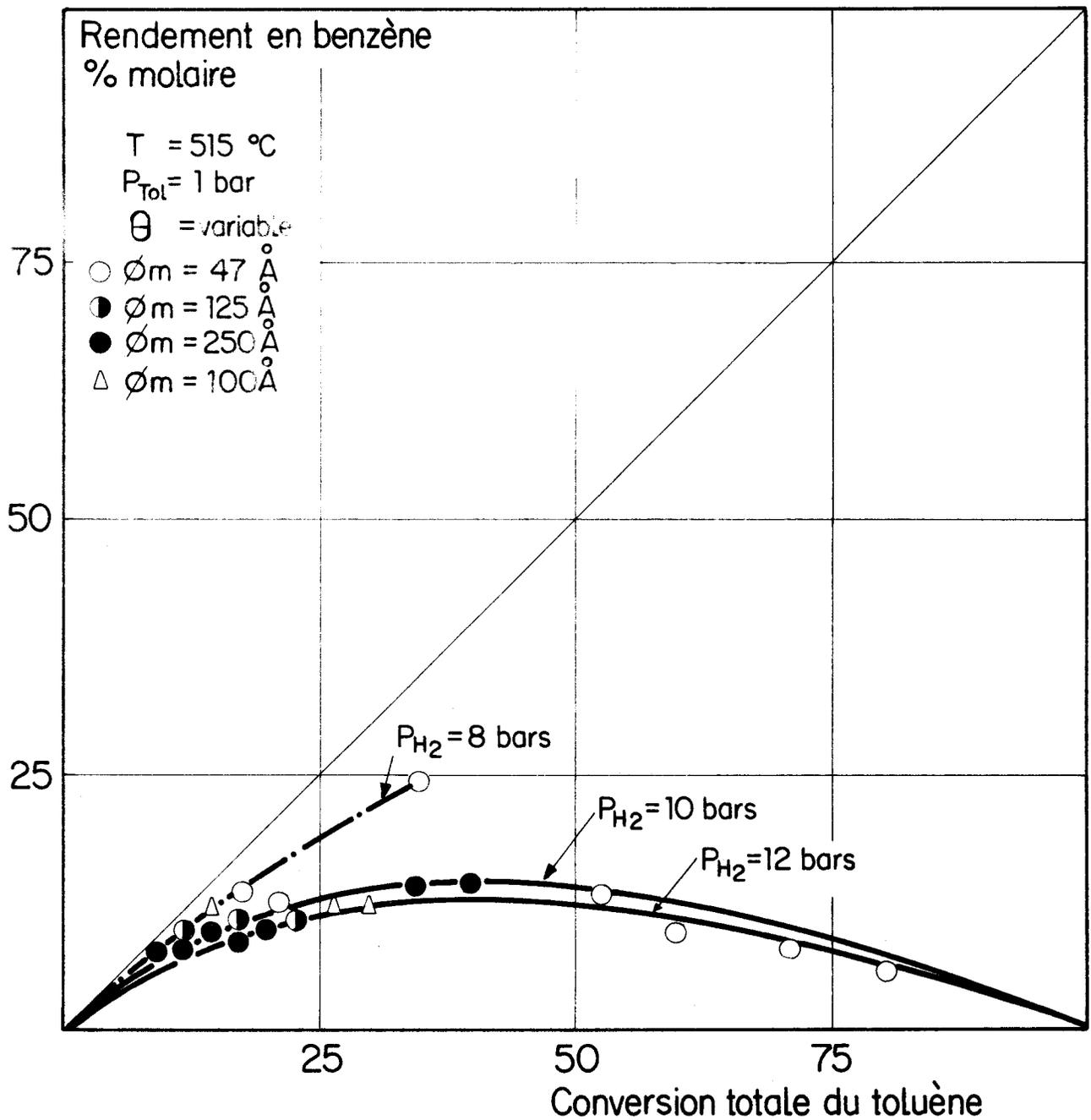


Fig.40 COURBES DE SELECTIVITE, SELECTIVITE DES CATALYSEURS POUR DES CRISTALLITES DE TAILLES DIFFERENTES ET SUPERIEURS A 38 Å

Ces résultats sont matérialisés sur la figure 41, où nous observons que l'activité spécifique d'hydrogénolyse diminue lorsque le diamètre du cristallite augmente tandis que celle d'hydrodésalkylation reste constante. Dans nos conditions opératoires l'hydrogénolyse du noyau aromatique par l'intermédiaire des naphthènes apparaît comme une réaction "exigeante" ; par contre, l'hydrodésalkylation est insensible à la structure métallique. .

Pour essayer de mieux interpréter la sensibilité à la structure métallique de l'hydrogénolyse, nous avons considéré que, soit les atomes de sommet, soit l'ensemble des atomes de sommet et d'arête sont seuls actifs et nous avons calculé d'une part le pourcentage d'atomes de sommet (N_S) et d'autre part le pourcentage d'atomes de sommet et d'arête ($N_S + N_A$) par rapport au nombre total d'atomes superficiels (sommets, arêtes et faces) pour diverses tailles de cristallites supposés cubiques à faces centrées.

Nous avons tracé pour ces deux hypothèses les courbes théoriques d'activité relative à celle des cristallites de diamètre moyen 18 Å (courbes en pointillés sur la figure 41).

Bien que peu nombreux et probablement insuffisamment précis, nos résultats devraient mieux s'interpréter en admettant que seuls les atomes de sommet sont actifs.

En conclusion, nous observons que les catalyseurs, comportant des cristallites de diamètre inférieur à 38 Å, se montrent instables et non sélectifs.

TABLEAU XII

Catalyseurs Ir/Al ₂ O ₃	Propriétés physico-chimiques		Conversion en fonction du temps de marche										
	% Ir pds	Diamètre du cristallite par chimisorption d'H ₂ .		Conversion %	Durée de l'essai en heures								
		Avant essai	Après essai		1	2	3	4	5	6	7	8	9
NA05C22	0,71	18 Å	100 Å	Total	13	6,2	5,3	5,5	5,2	4,3	4,0	4,0	3,8
				HDA	10	5,0	5,0	4,3	4,0	4,1	3,8	3,8	3,6
				Hyse	3	0,6	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
NA05C41	0,74	38 Å	47 Å	Total	7,6	6,8	6,4	6,8	6,4	6,4	6,5		
				HDA	7,4	6,7	6,3	6,7	6,3	6,4	6,4		
				Hyse	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1		
NA05C60	0,72	250 Å	250 Å	Total	3	2,0	1,9	1,9	1,8	1,9	1,9		
				HDA	2,9	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,9		
				Hyse	<0,1	<0,1	-	-	-	-	-		



V.4. Modification de la dispersion métallique.

L'importance et la rapidité de la désactivation des catalyseurs comportant des petits cristallites d'iridium nous a conduit à analyser les causes de ce phénomène.

La figure 42 représente les résultats de trois expériences effectuées dans diverses conditions sur des catalyseurs comportant des cristallites de diamètres moyens inférieurs ou égaux à 18 Å.

L'essai à pression atmosphérique (a), effectué sur un catalyseur renfermant des cristallites de diamètre initial 13 Å, mesuré par chimisorption d'hydrogène, montre une chute de l'activité initiale et l'absence de la réaction d'hydrogénolyse.

Après le test, la taille moyenne des cristallites, déterminée par la même méthode, est de 18 Å. La désactivation est trop importante pour être seulement reliée à ce léger frittage, on devrait en effet obtenir dans ce cas un palier de conversion de 7,7 %. La désactivation exédentaire est alors attribuable à un dépôt de carbone superficiel sur le métal, les techniques d'analyse à notre disposition ne sont pas assez sensibles pour confirmer cette hypothèse (teneur en carbone \leq 0,05 % en poids).

Les résultats présentés en (b) correspondent à un essai effectué sous 5 bars avec une pression de toluène égale à 1 bar sur un catalyseur comportant des cristallites de diamètre moyen initial de 18 Å. L'activité chute assez rapidement et l'hydrogénolyse initialement importante, décroît en fonction

du temps de marche. Après le test, la taille des cristallites, mesurée par chimisorption, est de 100 \AA . La désactivation théorique est pratiquement égale à celle observée.

Pour confirmer le phénomène de frittage, les catalyseurs "neufs" et "usagés" sont examinés par diffraction des rayons X et microscopie électronique par transmission.

La raie de diffraction des rayons X, relative au catalyseur "usagé", correspond à un diamètre moyen des cristallites quasiment égal au diamètre initial (100 \AA), par contre la surface du pic est double de celle obtenue pour le catalyseur "neuf" et semble révéler une augmentation de la proportion de gros cristallites (les diagrammes correspondant ont été présentés sur la figure 3).

Nous avons essayé de vérifier ces résultats en utilisant la microscopie électronique. Bien que le contraste entre l'alumine et l'iridium soit assez faible et que le nombre de photos réalisées sur chaque échantillon ne soit pas suffisamment important, l'examen des clichés semblent confirmer qualitativement les observations de la diffraction des rayons X.

En effet, le nombre de gros cristallites, indiqués sur les photographies par une flèche noire, est plus grand sur le catalyseur "usagé" et leur diamètre est de l'ordre de 80 \AA . (page 79).

La partie (c) de la figure 42 correspond à un essai réalisé dans des conditions analogues à celles de (b), sauf pour la pression partielle du toluène qui est dans ce cas de 0,5 bar au lieu de 1 bar.

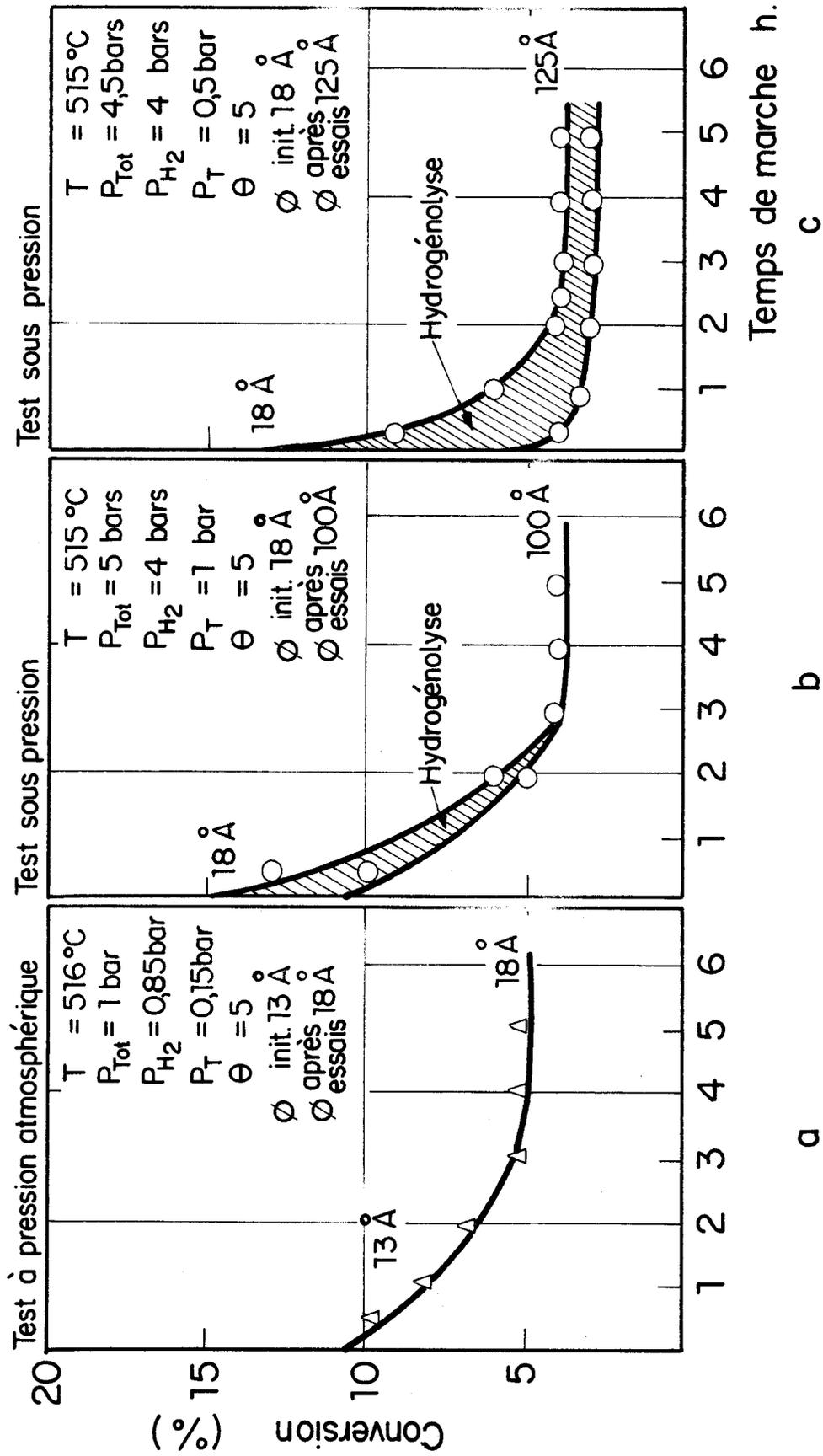
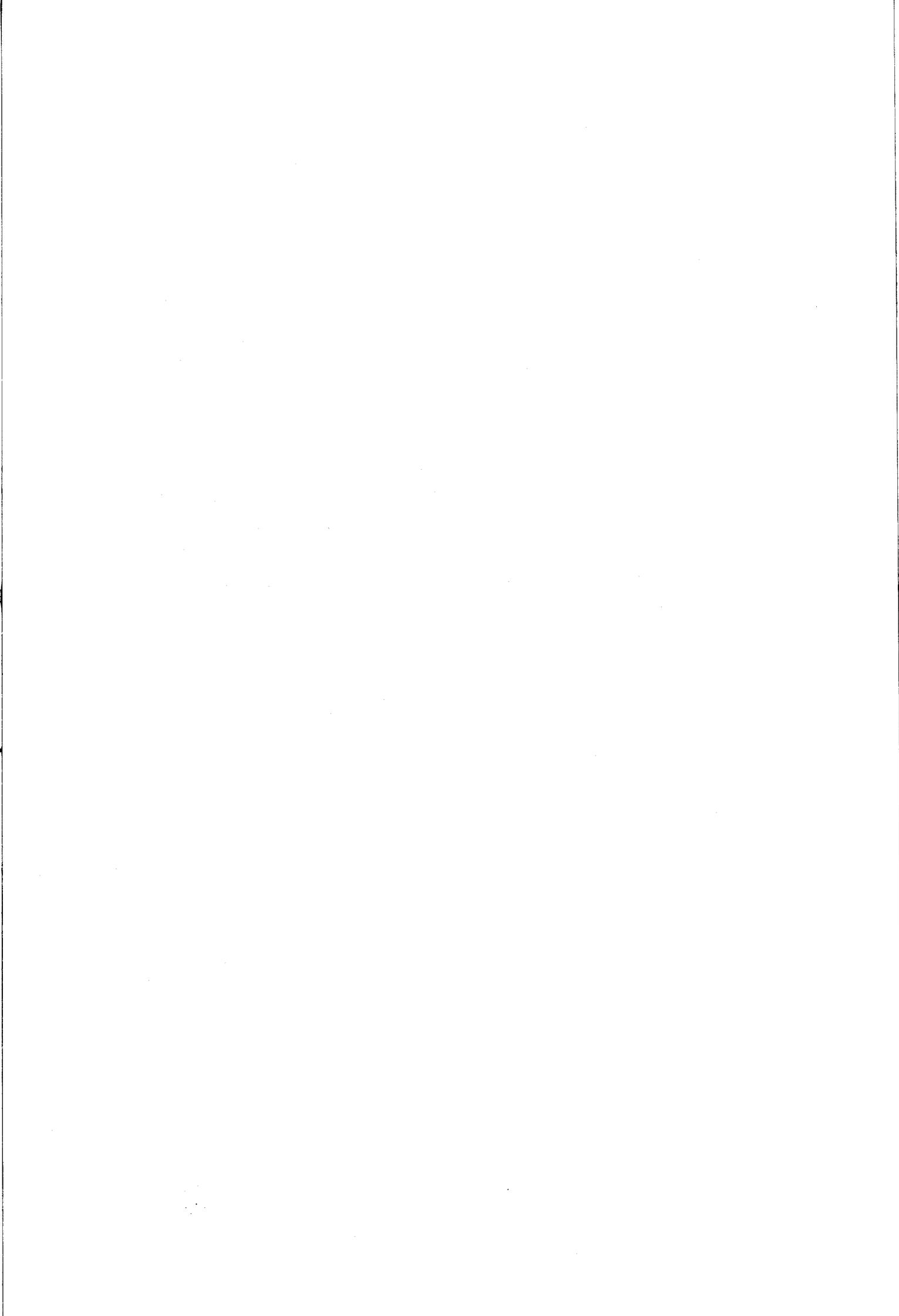


Fig. 42 COMPARAISON DE LA MISE EN REGIME DES CATALYSEURS SOUS DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES



En accord avec les résultats du chapitre IV.3., nous observons une hydrogénolyse plus importante. Le catalyseur "usagé" comporte des cristallites de diamètre moyen de 125 Å, mesuré par chimisorption d'hydrogène. La diffraction X fournit un diamètre un peu plus petit : 90 Å mais la surface du pic de diffraction est multipliée par 3,4 par rapport à celle obtenue pour le catalyseur "neuf".

En conclusion, l'examen de la figure 42, et du tableau rassemblent les diamètres de cristallites mesurés après essais (tableau XII), montre bien que la forte désactivation initiale, observée sous pression, est due à un frittage important du métal. Le phénomène apparaît comme relié à l'hydrogénolyse du noyau aromatique.





SUPPORT

Catalyseur NA05C22



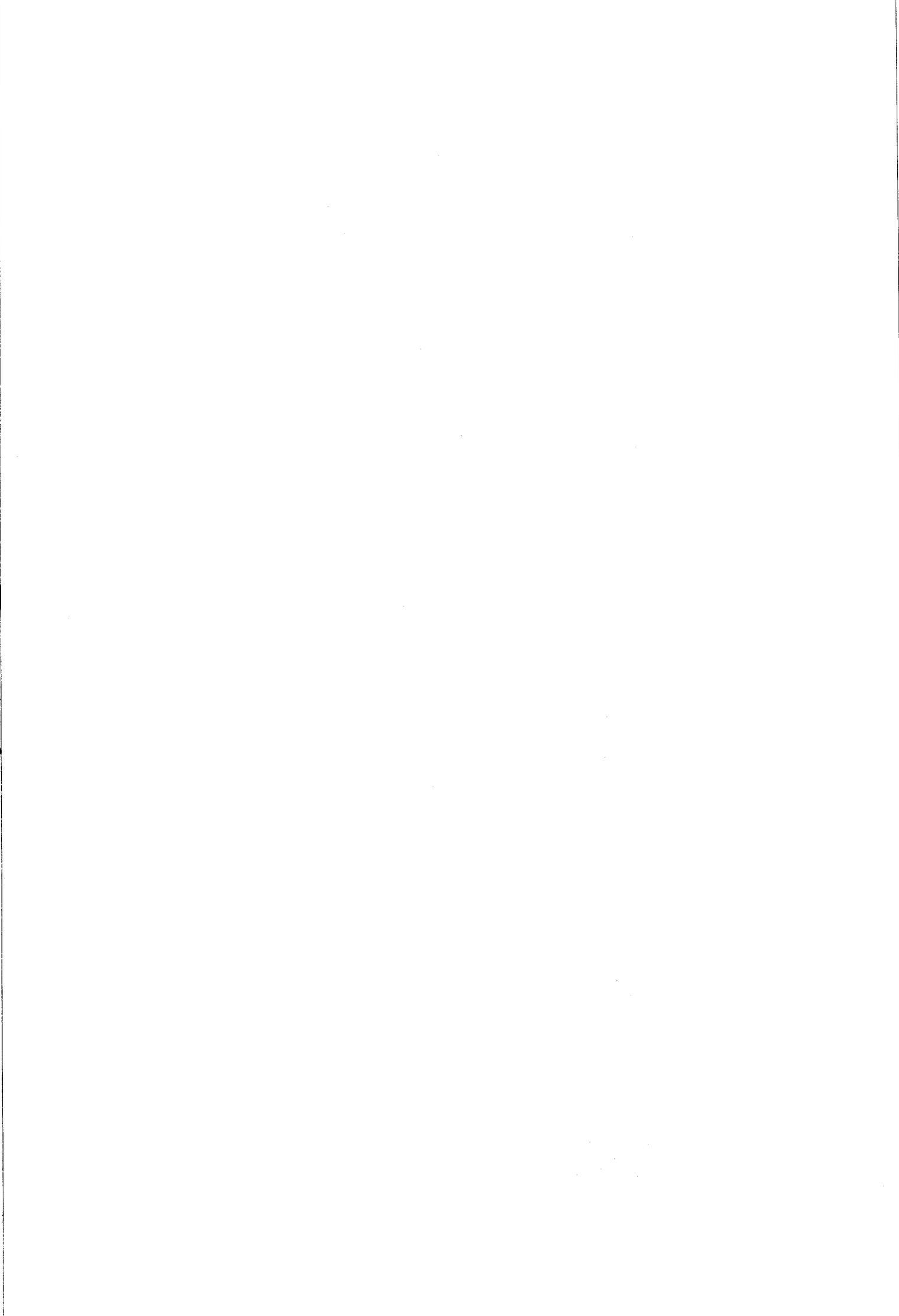
AVANT ESSAI

250Å



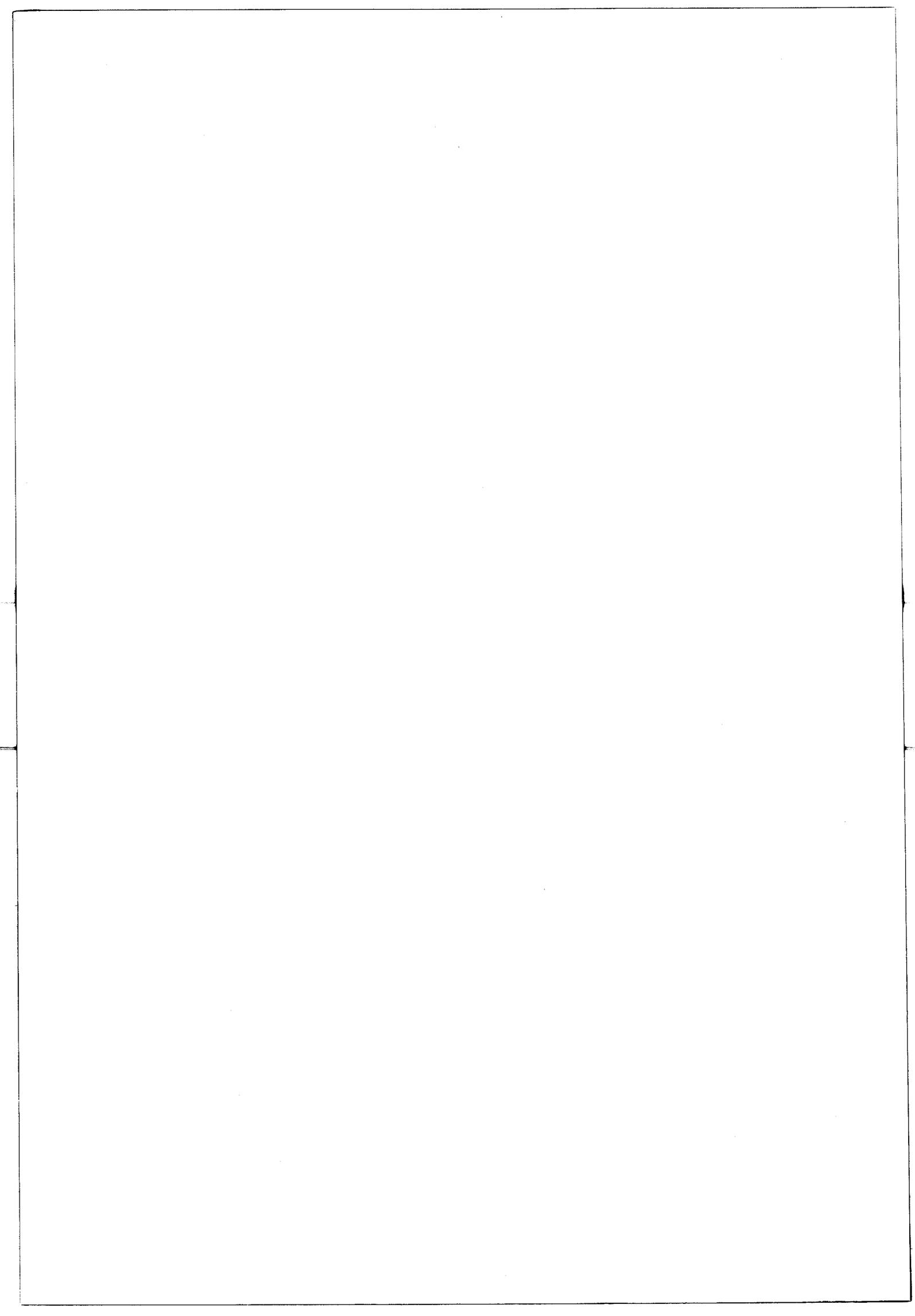
APRES ESSAI

Grossissement 400 000



CHAPITRE VI

DISCUSSION DES RESULTATS



VI. DISCUSSION DES RESULTATS.

L'étude cinétique de l'hydrodésalkylation du toluène en benzène, dans des conditions opératoires telles que cette réaction soit unique, nous a conduit à proposer une équation de vitesse qui rend compte de manière très satisfaisante de l'ensemble des résultats obtenus :

$$v = k \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T + b_B P_B} \cdot \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \quad (1)$$

A partir de cette formule nous avons calculé les valeurs approximatives des coefficients d'adsorption du toluène et de l'hydrogène :

$$b_T \simeq 5 \text{ bars}^{-1} \text{ à } 512^\circ\text{C} \text{ et } b_H \simeq 0,5 \text{ bar}^{-1} \text{ à la même température.}$$

L'étude de la cinétique à diverses températures nous a permis de déterminer la variation des coefficients d'adsorption avec ce paramètre et d'en déduire la valeur des chaleurs d'adsorption du toluène et de l'hydrogène :

$$(-\Delta H_{aT}) \simeq 25 \text{ Kcal/mole et } (-\Delta H_{aH_2}) \simeq 20 \text{ Kcal/mole.}$$

Cette dernière valeur est à rapprocher de celles observées par divers auteurs sur différents métaux :

Joel B. LANTZ et Richard D. GONZALEZ (19) ont trouvé, par mesure calorimétrique directe de la chimisorption de l'hydrogène à 27°C sur catalyseur platine supporté par la silice, une chaleur d'adsorption $(-\Delta H_{aH_2})$ comprise entre 10 et 20 Kcal/mole selon le taux de recouvrement.

LOUDAR J. (10) a rapporté quelques valeurs moyennes de $(-\Delta H_a)$ obtenues par chimisorption sur divers métaux de transition :

Fe 32	Co	Ni 30
Ru	Rh 28	Pd 26
Os	Ir 20 **	Pt 16 *

* valeur moyenne selon J.B. LANTZ et R.D. GONZALES

** valeur déterminée dans le présent travail

La valeur présentement déterminée sur l'iridium s'insère bien dans le tableau et on observe une variation continue de la chaleur de chimisorption en fonction de la position du métal dans le tableau de MENDELEJEV.

Nous avons pu également, à partir de l'étude de l'effet inhibiteur du benzène, mesurer la variation du rapport des coefficients d'adsorption du toluène et du benzène $\left(\frac{b_B}{b_T}\right)$ en fonction de la température et déterminer ainsi la différence des chaleurs d'adsorption de ces deux hydrocarbures aromatiques :

$$(-\Delta H_{aT}) - (-\Delta H_{aB}) \simeq 15 \text{ Kcal/mole}$$

On en déduit la chaleur d'adsorption du benzène : $(-\Delta H_{aB}) = 10$ Kcal/mole, valeur comparable à celle observée par Y.F. YU, J.J. CHESSICK et A.C. ZETTLEMOYER (37), sur nickel : 7 à 12 Kcal/mole mesurée par calorimétrie directe.

La chimisorption plus importante du toluène par rapport à celle du benzène pourrait s'expliquer en faisant appel aux concepts généraux d'acidité et de basicité. Dans cette interprétation, l'atome du métal de transition dont les couches électroniques externes sont incomplètement remplies, est "électro-accepteur" donc acide tandis que la molécule d'hydrocarbure aromatique riche en électrons apparaît basique.

La plus grande chaleur d'adsorption du toluène peut s'interpréter alors par un plus grand nombre d'électrons de cette molécule dû au caractère donneur du radical méthyl. Néanmoins, elle pourrait également s'expliquer par un mode de chimisorption différent apporté par ce radical.

Il semble intéressant de poursuivre cette étude avec d'autres hydrocarbures aromatiques de manière à déterminer les chaleurs d'adsorption des homologues supérieurs et de comparer l'échelle des valeurs à celle de basicité proposée par G. BRIEGLER (20).

Il est intéressant de remarquer que nos résultats ne s'interprètent correctement qu'en faisant appel à un mécanisme de LANGMUIR-HINSHAW non compétitif entre les réactifs analogue à celui que l'on invoque par exemple pour les hydrogénations d'hydrocarbures insaturés.

Bien que l'hydrodésalkylation implique une rupture de la liaison carbone-carbone, nous ne retrouvons pas la complexité de la cinétique que l'on observe pour l'hydrogénolyse des paraffines (2) (9) (38). Les auteurs de la dernière publication (38) ont en effet constaté que la vitesse de réaction passait par un maximum d'une part en fonction de la pression partielle de paraffines et d'autre part en fonction

de la pression partielle d'hydrogène, l'ordre apparent par rapport à ce dernier réactif pouvant être fortement négatif. La première observation indique une compétition d'adsorption entre la paraffine et l'hydrogène, la deuxième est expliquée par une chimisorption dissociative de la paraffine impliquant une abstraction d'hydrogène. La rupture de la liaison carbone-carbone se faisant à partir d'un complexe adsorbé plus ou moins déshydrogéné, on comprend donc que l'hydrogène puisse intervenir de manière négative.

Dans le cas de l'hydrodésalkylation du toluène, l'insaturation de la molécule est telle qu'elle facilite son adsorption directe, ce qui conduit à une cinétique plus simple, la chimisorption de cette molécule n'étant pas gênée par celle de l'hydrogène. La fait que l'hydrogène puisse s'activer sans entrer en compétition avec l'aromatique pourrait s'expliquer par la présence de sites restant disponibles pour cette molécule même aux forts taux de recouvrement par le toluène.

La présence de ces sites pourrait résulter soit de la géométrie particulière d'adsorption du toluène laissant des "trous" accessibles à l'hydrogène, soit de la texture particulière du cristallite ménageant une certaine catégorie d'atomes accessibles seulement à ce réactif.

o

o .o

Dans les conditions opératoires telle que l'hydrodésalkylation du toluène en benzène, se produit simultanément avec l'hydrogénolyse du noyau aromatique, l'équation de vites-

se (2) relative à l'hydrogénolyse, rend compte de manière satisfaisante de l'ensemble des résultats obtenus :

$$v = k \frac{K b_N b_H P_T P_H^4}{(1 + b_T P_T + b_H P_H)^2} \quad (2)$$

Cette formule met en évidence de manière quantitative l'ordre élevé observé par rapport à l'hydrogène et l'ordre négatif constaté par rapport au toluène. Elle implique d'une part une hydrogénolyse du noyau par l'intermédiaire du naphène et d'autre part une compétition d'adsorption entre naphène, toluène et hydrogène. En fait le terme relatif au recouvrement de la surface par le naphène, qui devrait apparaître au dénominateur de l'équation de vitesse, est négligé vu la faible pression partielle de cet hydrocarbure dans les conditions opératoires. L'exploitation quantitative de cette expression nous a permis de calculer à nouveau les coefficients d'adsorption du toluène et de l'hydrogène. Les valeurs obtenues sont peu précises mais en accord avec celles déduites de l'étude de l'hydrodésalkylation seule.

o

o o

L'étude de l'influence de la taille des cristallites d'iridium montre que l'activité spécifique d'hydrodésalkylation rapportée au mètre carré de surface métallique, reste constante. Par contre l'activité spécifique d'hydrogénolyse diminue de façon importante quand le diamètre des cristallites passe de 18 à 38 Å.

L'hydrodésalkylation se révèle donc insensible à la structure métallique (réaction non exigeante) tandis que l'hydrogénolyse se montre sensible à cette structure (réaction exigeante). Cette dernière constatation est à rapprocher des nombreuses observations analogues rapportées dans la littérature (22) (2) (3) pour l'hydrogénolyse des paraffines. Il est cependant apparu dans notre cas une difficulté due à l'instabilité des petits cristallites lorsque se produit l'hydrogénolyse. Le frittage du métal peut s'expliquer par une très forte chimisorption du naphène entraînant un déplacement des atomes métalliques et une réorganisation du réseau cristallin.

Néanmoins, ce phénomène de regroupement peut également être attribuable à l'échauffement important de la surface du catalyseur par la très forte exothermicité de la réaction d'hydrogénolyse totale du toluène en méthane (140 Kcal/mole).

Il reste maintenant à expliquer la contradiction apparente entre les mécanismes non compétitifs pour l'hydrodésalkylation et compétitifs pour l'hydrogénolyse. De plus il faut rappeler que les coefficients d'adsorption du toluène d'une part et de l'hydrogène d'autre part sont semblables pour ces deux réactions ce qui implique une similitude d'adsorption de ces molécules dans les deux transformations.

On remarque cependant que les réactions à mécanisme non compétitif sont généralement non exigeantes : c'est le cas notamment de la plupart des hydrogénations d'hydrocarbures insaturés sur catalyseurs métalliques (23) (24) (25).

Les réactions exigeantes connues semblent toutes impliquer des mécanismes compétitifs plus ou moins complexes ; c'est le cas notamment pour les hydrogénolyses d'hy-

drocarbures saturés et la déshydrocyclisation des paraffines (26) (27), (45).

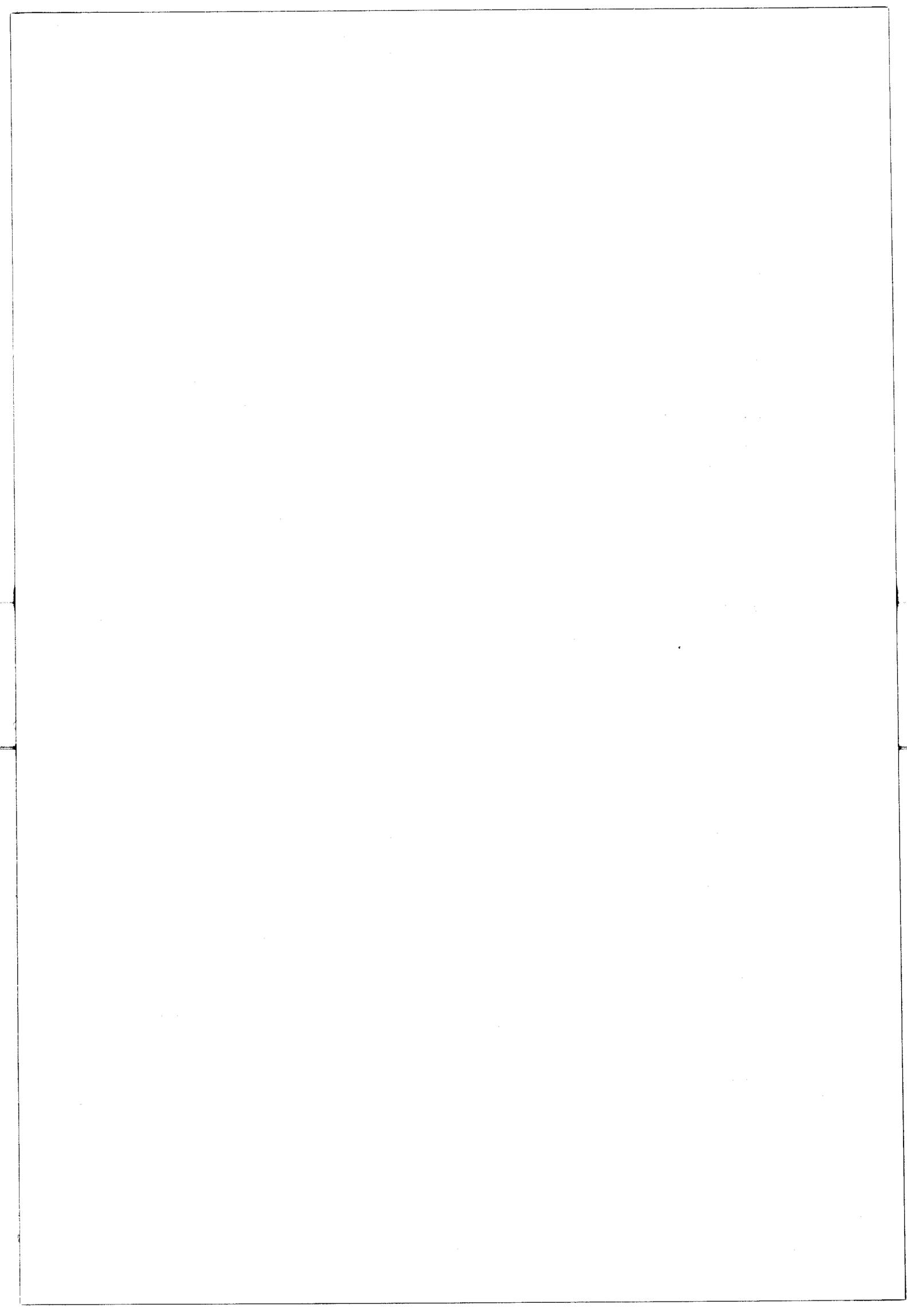
Les très nombreuses études effectuées sur les réactions sensibles à la structure du métal (2) (42) (43), permettent d'attribuer ce phénomène à la présence d'atomes disposés de manière particulière à la surface des cristallites. Ce sont notamment les atomes de faible degré de coordination situés aux sommets ou aux arêtes du réseau. Les réactions sensibles à la structure s'effectueraient essentiellement sur ce type de sites, les autres atomes seraient beaucoup moins actifs. Les réactions insensibles à la structure se dérouleraient par contre indifféremment sur les atomes disposés aux sommets, aux arêtes ou sur les faces.

Nous avons pu montrer au chapitre V.3. que l'hydrogénolyse du noyau aromatique semblait se produire essentiellement sur les atomes de sommet.

Il semble donc raisonnable d'admettre que cette réaction se fait plus principalement sur des sites privilégiés, le naphène intermédiaire s'adsorbant préférentiellement sur ceux-ci.

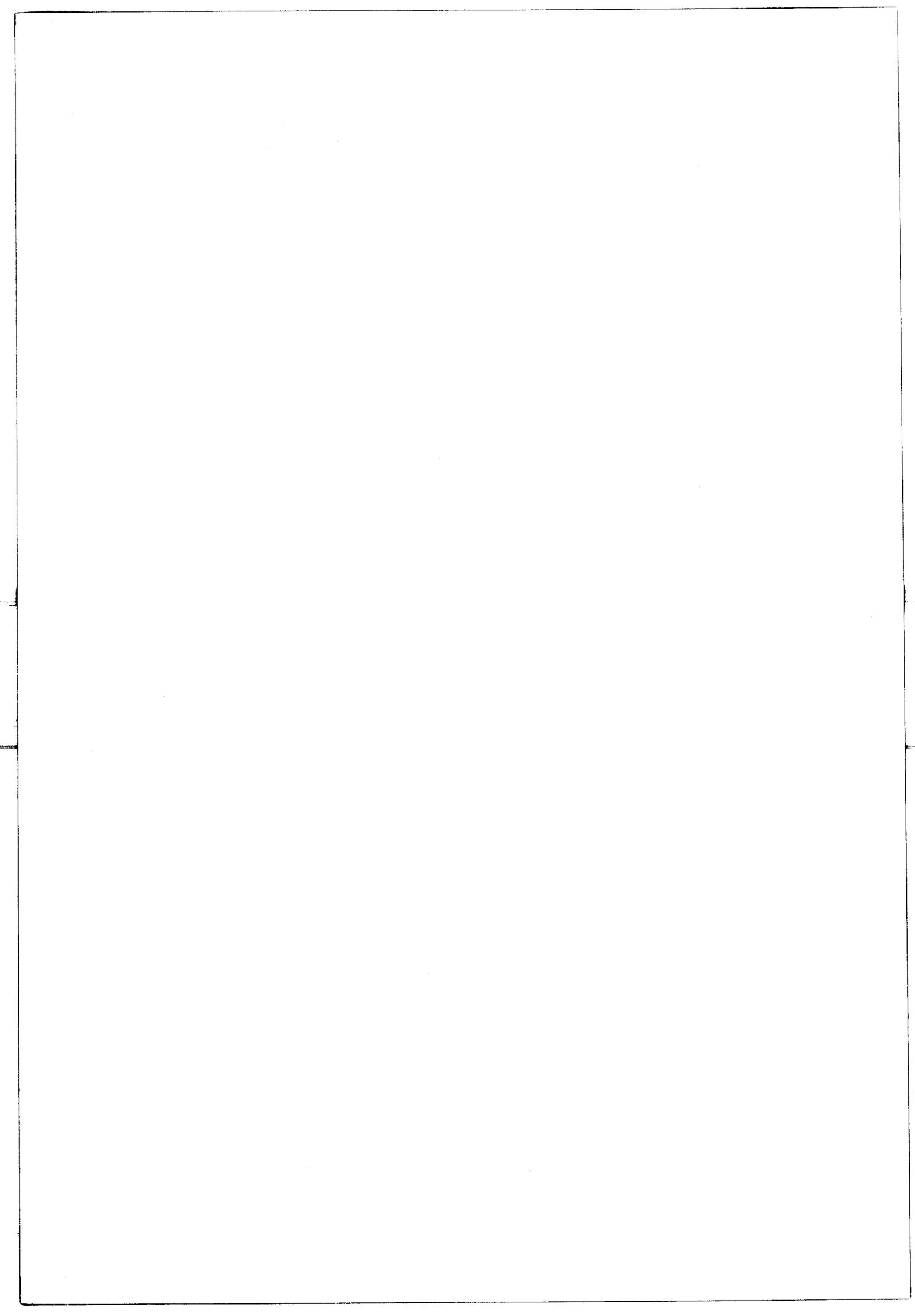
La compétition entre le naphène, le toluène, et l'hydrogène ne peut alors se manifester de manière importante que sur ce type de site.

Par contre l'hydrodésalkylation du toluène en benzène, se produit avec une vitesse semblable sur tous les sites de surface et n'impliquant pas d'intermédiaire naphénique, elle ne fait pas apparaître de compétition entre les réactifs.



CHAPITRE VII

RESUME ET CONCLUSIONS



VII. RESUME ET CONCLUSIONS.

Cette étude concerne l'hydrodésalkylation du toluène en benzène en présence d'un catalyseur constitué d'iridium (teneur 0,4 - 0,7 % en poids) déposé sur une alumine α de surface spécifique voisine de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'étude cinétique, réalisée en régime dynamique dans un large domaine de pression des réactifs, a été effectuée dans la gamme de température 500-600°C où le toluène et le benzène ne sont quasiment pas hydrogénés. Les produits de la réaction sont essentiellement le benzène et le méthane.

Les résultats de l'étude cinétique, dans les conditions où l'hydrodésalkylation se produit seule, conduisent à une équation de vitesse relativement simple du type LANGMUIR dans laquelle l'hydrogène et les hydrocarbures aromatiques s'adsorbent de manière non compétitive :

$$r = k \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \cdot \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T + b_B P_B} \quad (1)$$

où H, T et B ~~représentent~~ respectivement l'hydrogène, le toluène et le benzène.

L'exploitation quantitative de cette expression nous a permis de calculer les valeurs des coefficients d'adsorption du toluène et de l'hydrogène ainsi que leurs chaleurs d'adsorption. Celle obtenue pour l'hydrogène est en bon accord avec les données de la littérature.

De plus nous avons pu déterminer le rapport des coefficients d'adsorption du toluène et du benzène en fonction de la température, ce qui a permis de calculer la chaleur d'adsorption du benzène ($-\Delta H_{aB}$) = 10 Kcal/mole, valeur nettement inférieure à celle du toluène ($-\Delta H_{aT}$) = 25 Kcal/mole. Cet écart peut s'expliquer en faisant appel aux concepts généraux d'acidité et de basicité ; l'hydrocarbure aromatique étant considéré comme une base et l'iridium comme un acide. Dans cette conception le toluène, grâce à son radical méthyl donneur, est plus basique que le benzène. Toutefois on ne peut exclure un mode de chimisorption différent du toluène dû à ce même radical.

Nous avons également travaillé dans le domaine où l'hydrodésalkylation du toluène en benzène et la dégradation du noyau aromatique appelé hydrogénolyse, vont de pair. Nous avons ainsi montré qu'aux pressions supérieures à 5 bars, l'hydrogénolyse se produit par l'intermédiaire du naphhtène. L'équation de vitesse (2) relative à l'hydrogénolyse, rend compte de manière satisfaisante de l'ensemble des résultats obtenus :

$$v = \frac{k K b_N b_H P_T P_H^4}{(1 + b_T P_T + b_H P_H)^2} \quad (2)$$

Cette expression implique une compétition d'adsorption entre naphhtène, toluène et hydrogène. Son exploitation quantitative nous a permis de calculer à nouveau les coefficients d'adsorption du toluène et de l'hydrogène. Les valeurs obtenues sont peu précises mais en accord avec celles déduites de l'étude de l'hydrodésalkylation seule.

En dernier lieu, nous avons étudié l'influence de la taille des cristallites d'iridium sur l'activité spécifique d'hydrodésalkylation rapportée au mètre carré de surface métallique. Contrairement à l'hydrogénolyse des paraffines, cette réaction est insensible à la structure métallique (réaction non exigeante). Par contre l'hydrogénolyse du noyau aromatique semble sensible à la structure métallique (réaction exigeante) dans nos conditions expérimentales.

Une difficulté due à l'instabilité des petits cristallites est cependant apparue lorsque l'hydrodésalkylation et l'hydrogénolyse se produisent simultanément. Le frittage observé semble lié à l'importance de cette dernière réaction.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. KIKUCHI, M. TSURUMI, Y. MORITA : J. Catalysis, 22, 226, (1971).
2. J.P. BRUNELLE, A. SUGIER and J.F. LE PAGE : J. Catalysis, 43, 273, (1976).
3. J.P. BOITIAUX, Thèse Paris (à paraître).
4. R.I. SILSBY and E.N. SAWYER : J. App. Chem. 6, August (1956).
5. G.V. DYDYKINA, G.L. ROBINOVIC, K.J. MALYANS, M.N. DEMENT'EVA : Kinetica Kataliz N°3, 10, 607, (1969).
6. L. BERANEK et M. KRAUS : Coll. Czechoslov Chem. Commun 31, (1966).
7. J. PAPE, D. CALLO et G. SCHAY : J. Catalysis, 23, 168, (1971).
8. B. NOTARI, P.D. VALENTINI, M. DE MALDE : The 3th ICC, Amsterdam July (1964).
9. J.H. SINFELT and D.J.C. YATES : J. Catalysis 8, 82, (1967).
10. J. OUDAR : Chimisorption des gaz sur les métaux. Ecole d'été Gassin 17-29 Sept. (1973).
11. J.P. CONTOUR and G. PANNETIER : J. Catalysis 24, 434, (1972).

12. J. ESCARD, C. LECLERE and J.P. CONTOUR : J. Catalysis 29, 31, (1973).
13. C.S. BROOK : J. of Colloid and Interface Science 34, N*3, 419, Nov. (1970).
14. Z.A. FURHMAN and G. PARRAVANO : The 6th ICC, B8, London (1976).
15. J.A.S. BETT, K. KINOSHITA and P. STONEHART : J. Catalysis 41, 124, (1976).
16. A.E. NEWKIRK and D.W. Mc KEE : J. Catalysis 11, 370 (1968).
17. P.C. FLYNN and S.E. WANKE : J. Catalysis 37, 432, (1975).
18. J.P. BOURNONVILLE : Thèse Paris (en cours).
19. J.B. LANTZ and R.D. GONZALEZ : J. Catalysis 41, 293, (1976).
20. G. BRIEGLEB : Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe; Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961).
21. A. CIMINO, M. BOUDARD and H.S. TAYLOR : J. Phys. Chem. 58, 796, (1954).
22. J.H. SINFELT, J.L. CARTER and D.Y.C. YATES : J. Catalysis 24; 283, (1972).
23. J.M. BASSET, G. DALMAI-IMELIK, M. PRIMET and R. MUTIN : J. Catalysis 37, 22, (1975).
24. O.M. POLTORAK and V.S. BORONIN : Zh. Fiz. Khim 39, 1476, (1965).

25. P.C. ABEN, J.C. PLATTEUW and B. STOUTHAMER : Proc. 4th ICC, Moscow, 1968 Preprint N*31.
26. J.C. ROHRER, H. HURWITZ and J.H. SINFELT : J. Chem. Phys., 65, 1458, (1961).
27. F.M. DAUTZENBERG and J.C. PLATHEUW : J. Catalysis 59, 41, (1970).
28. ~~J. ANDERSON~~ ANDERSON : Structure of Metallic Catalysts. Academic Press (1975).
29. T.F. DOUMANI : I.E.C., Vol. 50, 11, 1677 Nov. (1958).
30. H. MATSUI, A. AMANO, M. TOKUHISA : Bull. of Japan Petr. Inst. 1, 67, (1959).
31. S. MASAMUNE, A. AMANO, M. TOKUHISA : The Tech Report of Tokohu Univ. Vol. XXV, 27, (1960).
32. A. TSUCHIYA, A. HASIMOTO, M. TOMINAGA and S. MASAMUNE : Bull. Of Japan Petr. Inst. 1, 73, (1959).
33. C.C. ZIMMERMAN and R. YORK : I.E.C. Proc. Design and Dev. Vol. 3, 3, July (1964).
34. H.L. GRUBER : Analyt. Chem. 34, 1828, (1962).
35. H.L. GRUBER : J. Phys. Chem. 66, 48, (1962).
36. J.W.E. COENEN, R.Z.C. VAN MEERTEN and H.Th. RIJNTEN : The 6th I.C.C. London 1976, Paper 45.
37. Y.F. YU, J.J. CHESSICK and A.C. ZETTLEMOYER : J. Phys. Chem 63, 1626, (1959).

38. J.P. BOITIAUX, G. MARTINO et R. MONTARNAL : C.R. Acad. Sc. Paris, t.280 (23 juin 1975) C-1451.
39. J.E. BENSON, H.W. KOHN and M. BOUDART : J. Catalysis 5, 307 (1966).
40. S.E. WANKE and P.C. FLYNN : Catal-Rev.-Sci.-Eng. 12(1), 93, (1975).
41. M.A. BOUDART : Proc. of the 5th ICC, Miami Beach, Fla (1972).
42. J.C. WU and P. HARRIOTT : J. Catalysis 39, 395, (1975).
43. M.A. BOUDART, J.E. ALDAG, N.A. BENSON, DOUGHARTY & HARKINS : J. Catalysis 6, 92, (1966).
44. P. STONEHART and P.N. ROSS : Catal.-Rev.-Sci.-Eng. 12(1), 1, (1975).
45. J.R. ANDERSON and Y. SHIMOYAMA : Proc. of the 5th ICC, Miami Beach, Fla (1972).

ANNEXE I

MESURES DES PROPRIETES TEXTURALES DES CATALYSEURS

1) Surface spécifique.

La mesure de la surface spécifique est réalisée à l'aide d'un sorptomètre CARLO ELBA.

La méthode de mesure est basée sur l'adsorption physique en régime dynamique de l'azote contenu dans des mélanges azote-hélium passés sur l'échantillon solide, préalablement traité, refroidi dans l'azote liquide. L'échantillon adsorbe l'azote comme si l'hélium n'était pas présent;

Quand l'azote liquide est retiré, l'azote adsorbé est alors désorbé et ressort avec le gaz porteur où l'on mesure sa concentration par une cellule à conductivité thermique.

La mesure de surface s'effectue comme dans la méthode classique B.E.T. dans le domaine de l'isotherme correspondant à la couche monomoléculaire où l'adsorption varie linéairement avec la pression et est proportionnelle à la surface.

2) Répartition poreuse.

Le principe de la méthode consiste à faire pénétrer sous forte pression un liquide non mouillant, le mercure, à l'intérieur de la porosité du solide.

Le rayon r des pores est une fonction de la pression P de mercure appliquée sur le solide.

La relation entre r et P est donnée par la loi de WASHBURN :

$$P = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad \text{avec } \sigma = \text{tension superficielle du mercure.}$$

θ = angle de contact entre le mercure et la paroi du pore.

r = rayon du pore.

La densité du grain, d_g du solide est déterminée en plongeant les grains du catalyseur dans un liquide non mouillant comme le mercure.

3) Densité structurale.

La densité structurale, d_s est mesurée à l'aide d'un pycnomètre BECKMAN à hélium.

Le volume poreux total V_{Pt} est donné par la relation :

$$V_{Pt} = \frac{1}{d_g} - \frac{1}{d_s} \quad (\text{cm}^3/\text{g}).$$

ANNEXE II

MESURE DE LA TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES.

A. METHODE PHYSICO-CHIMIQUES.

Les catalyseurs, dont nous avons mesuré la surface métallique ont été préparés selon les procédures résumées au tableau II.

Les appareils décrits aux figures 43 et 45 servent à effectuer des mesures en système dynamique et statique d'adsorption de l'hydrogène.

1. Chimisorption en système dynamique.

Etape de réduction.

La régulation de température du four permet d'obtenir la valeur désirée de la température de réduction. Le catalyseur contenu dans le réacteur à l'intérieur du four, est balayé par un courant d'hydrogène sec qui passe par la vanne V2.

Les conditions de réduction sont les suivantes :

T_R : 500°C

Débit d'hydrogène : 3 l/h

Durée : 2 heures

Quantité de catalyseur : 2-3 grammes.

Etape de désorption : toujours à 500°C, le catalyseur est soumis à un courant d'argon pendant 2 heures, qui permet la désorp-

tion totale d'hydrogène. Le catalyseur est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante.

Etape de chimisorption d'hydrogène : le courant d'argon est toujours maintenu constant (1,8 l/h) ; une première injection d'H₂ est effectuée par l'intermédiaire d'une vanne à sas V1 de volume étaloné 1 cm³. Le mélange argon-hydrogène traverse le réacteur et est analysé à la sortie par un catharomètre relié à un enregistreur et un intégrateur.

Plusieurs injections sont successivement réalisées (3 fois) et les pics de détection sont enregistrés ; quand la surface du pic devient constante (grâce à l'intégrateur) et prend la valeur correspondant à la quantité injectée d'hydrogène, l'adsorption est terminée.

Dans la méthode avec titrage hydrogène-oxygène, on fait des injections successives d'oxygène et d'hydrogène jusqu'à obtention d'une valeur constante des quantités détectées à la sortie.

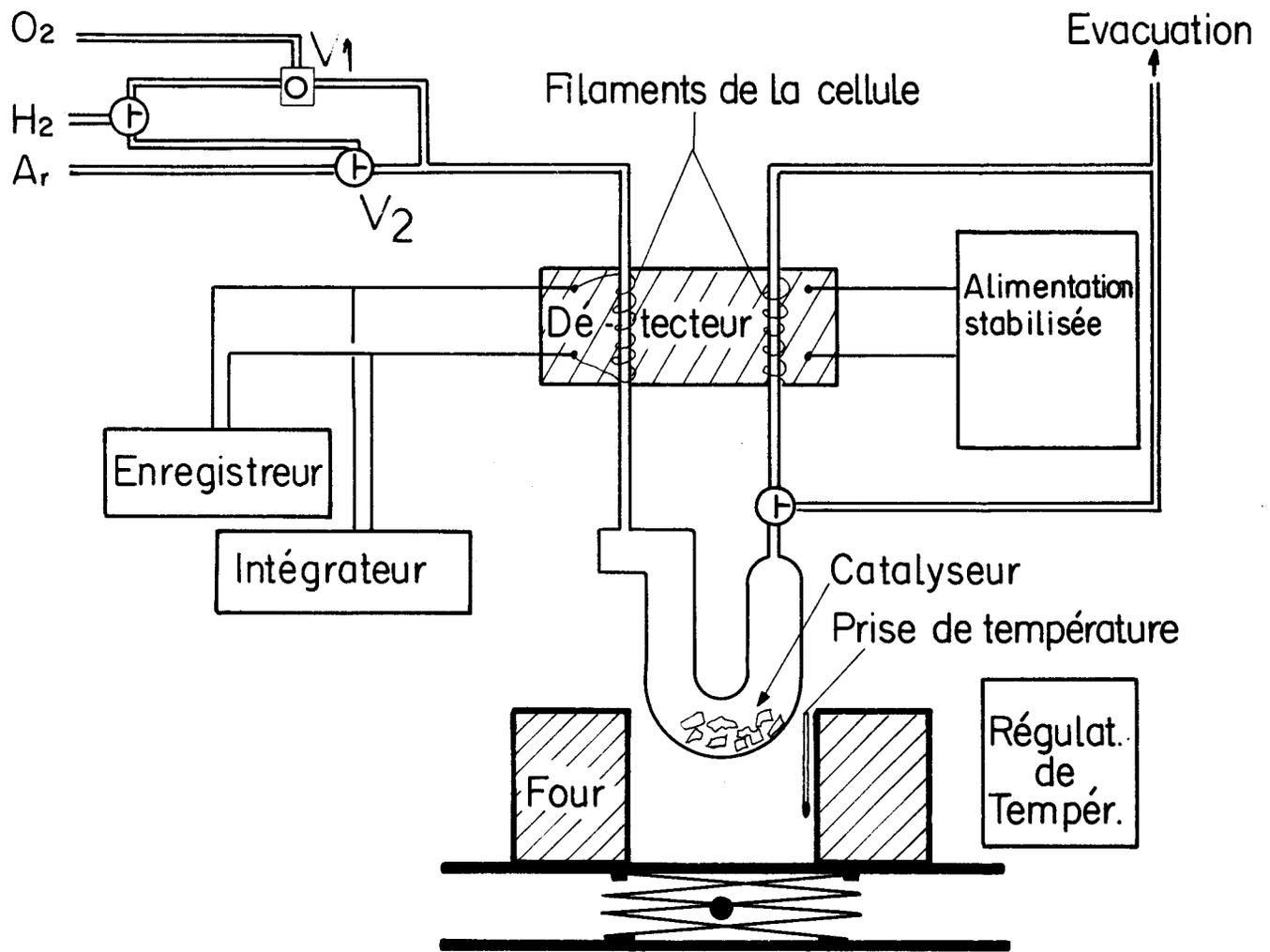
La différence entre les quantités totales de gaz injectées et les quantités détectées à la sortie représente le volume de gaz adsorbé, mesuré dans les conditions opératoires ; ce volume peut être exprimé dans les conditions normales soit V_a en cm³/g cata.

La formule utilisée est la suivante :

$$V_a = \frac{3 S_3 - \sum_{i=1}^3 S_i}{S_3 \cdot m}$$

S_i = surface du pic au i^{ème} injection à la sortie.

m = masse du catalyseur (g).



□ Vanne à sas

Fig. 43 MESURES D'ADSORPTION DE GAZ (H_2 , O_2) EN SYSTEME DYNAMIQUE



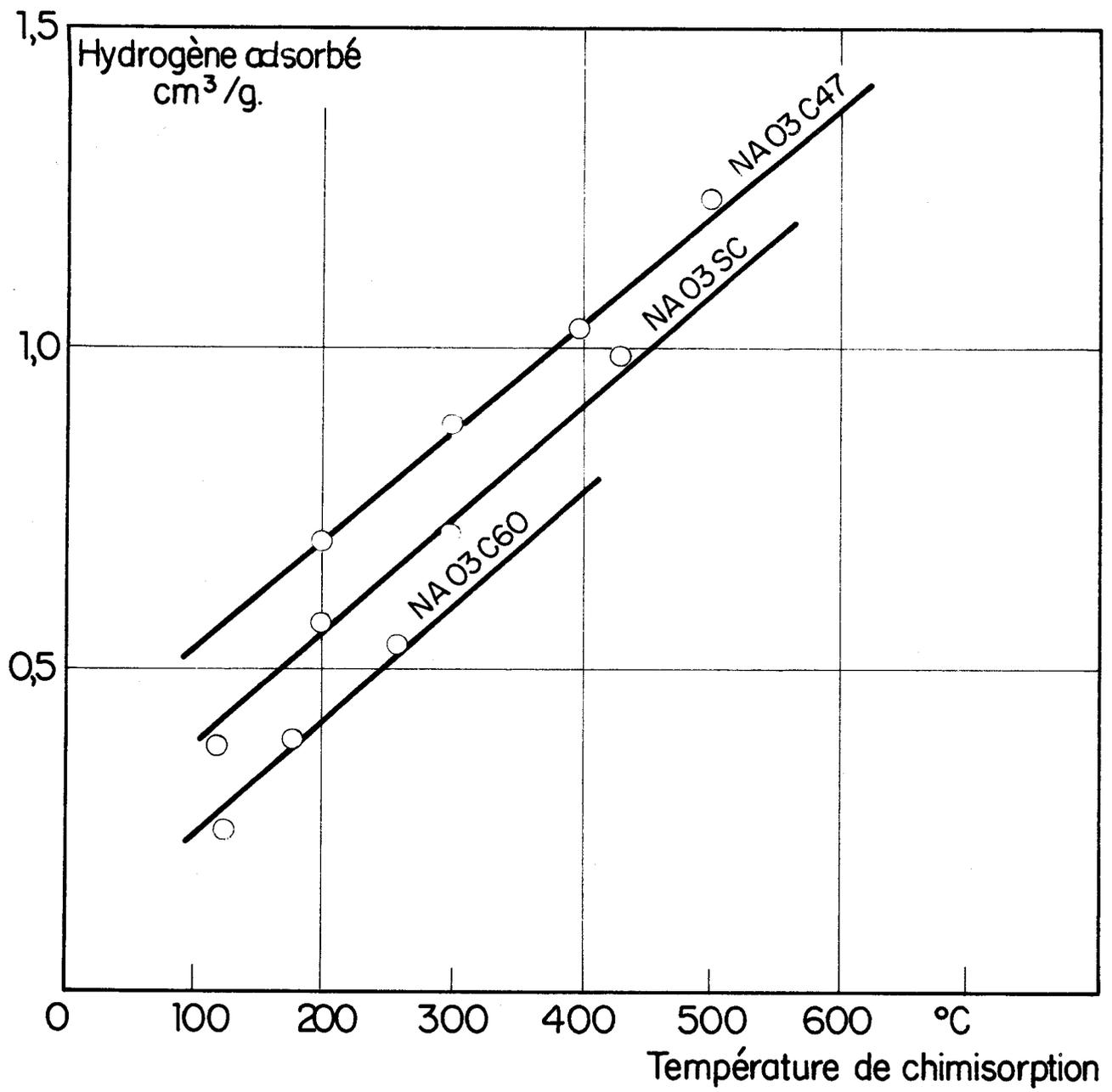


Fig.44 CHIMISORPTION D'H₂ AVEC TITRAGE D'OXYGENE



2. Chimisorption en système statique.

Etape de réduction : les conditions et le mode de réduction sont les mêmes que celles du système dynamique.

Etape de désorption : après réduction, le catalyseur est soumis à la désorption sous un vide de 2.10^{-2} torr pendant 2 heures à la même température que celle de la réduction (500°C) qui permet de soutirer totalement l'hydrogène adsorbé.

Première étape d'adsorption : l'adsorption de l'hydrogène est effectuée dans le système fermé à faible pression (300-400 torr) et à la température ambiante. Le volume total d'hydrogène adsorbé est calculé par la différence de volume avant et après l'adsorption en mesurant grâce à un cathétomètre, les différences de hauteur dans un tube calibré.

La pression dans le système est maintenue constante en modifiant le niveau du réservoir de mercure.

La formule utilisée est la suivante :

$$V_t = \frac{(\Delta V - \frac{m}{d_s}) P \times T}{760 \times 273 \times m}$$

avec V_t = volume total d'hydrogène adsorbé (en $\text{cm}^3/\text{g cata}$).

ΔV = la différence de volume avant et après l'adsorption (en cm^3).

m = masse de catalyseur (en gramme).

d_s = densité structurale

P = pression de système (en torr).

T = température (en °K), où la mesure est effectuée.

Etape de redésorption : cette étape est nécessaire pour déterminer la quantité de l'hydrogène chimisorbé. Dans la première étape d'adsorption, le volume de l'hydrogène adsorbé correspond à deux types d'adsorption :

- adsorption physique (réversible),
- adsorption chimique (irréversible) (chimisorption).

On fait donc subir au catalyseur une étape de désorption qui permet de soutirer l'hydrogène adsorbé réversiblement et de maintenir l'hydrogène chimisorbé.

Les conditions de redésorption sont les suivantes :

T = température ambiante

P = 2×10^{-2} torr

durée : 2 heures.

Deuxième étape d'adsorption : cette étape est réalisée de la même façon que la première étape d'adsorption. Le volume adsorbé représente la quantité de l'hydrogène adsorbée réversiblement (V_r en cm^3/g).

La différence entre V_t et V_r représente la quantité de l'hydrogène chimisorbé (V_a) qui est utilisée pour calculer la dispersion métallique et la taille moyenne des cristallites.

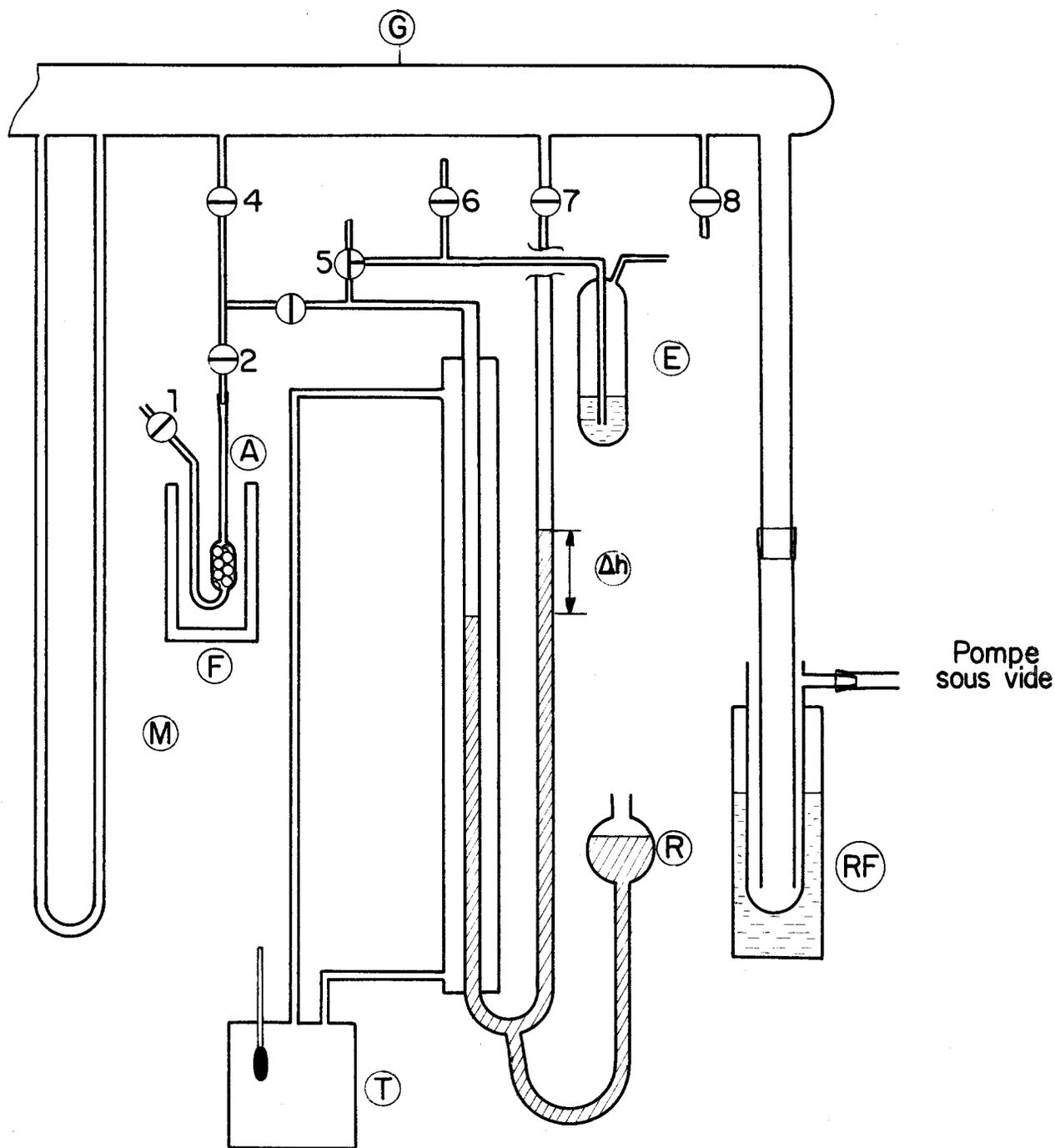


Fig.45 MESURE D'ADSORPTION DE GAZ EN SYSTEME STATIQUE

- | | | | |
|---|-----------------------------|---|---------------------------|
| Ⓐ | Ampoule d'échantillon | Ⓒ | Sonde de vide |
| Ⓕ | Four (mobile) | Ⓔ | Ampoule à évacuation |
| Ⓓ | Thermostat | Ⓕ | Pression du système isolé |
| Ⓖ | Réservoir de mercure | | |
| Ⓜ | Manomètre | | |
| Ⓡ | Réfrigérant à azote liquide | | |

BUS
LIEGE

3. Mode de calcul.

soient : D_m : la dispersion métallique

d_{na} : le diamètre moyen du cristallite

$N_{S(m)}$: nombre d'atomes de métal en surface

$N_{T(m)}$: nombre total d'atomes de métal

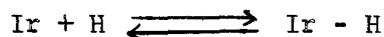
$a_{(m)}$: surface moyenne effective par atome métallique

$V_{(m)}$: volume de 1^{er} atome métallique.

La dispersion métallique et le diamètre moyen du cristallite sont calculés par les relations suivantes :

$$D_m = \frac{N_{S(m)}}{N_{T(m)}} \quad \text{et} \quad d_{na} = 6 \frac{V_{(m)}}{a_{(m)}} / D_m.$$

Le nombre d'atomes du métal ($N_{S(m)}$) est calculé en connaissant la stoechiométrie d'adsorption et la quantité de gaz adsorbé (V_a) soit la réaction :



donc un atome métallique capture un atome d'hydrogène? Dans ce cas le nombre d'atome de métal en surface est donc égal au nombre d'atome d'hydrogène adsorbé :

$$N_{S(m)} = 2 \cdot \frac{N \cdot V_a}{22400}, \quad N : \text{nombre d'Avogadro.}$$

Le nombre total d'atome de métal $N_{T(m)}$, est calculé par la relation

suivante : si Q est la quantité en gramme de métal déposée par gramme de catalyseur :

$$N_{T(m)} = \frac{Q \cdot N}{P_A}$$

N , nombre d'Avogadro.
 P_A , poids atomique du métal.

Les valeurs des V_m et a_m sont reprises de la littérature (28), soit pour l'iridium :

$$a_m = 0,77 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$V_m = \frac{P_M}{\rho N}$$

avec : P_M : poids atomique

ρ : densité

N : nombre d'Avogadro.

B. METHODE PHYSIQUE.

- Diffraction des rayons X.

Dans le spectre des rayons X des catalyseurs, la raie correspond au métal à une largeur à mi-hauteur qui dépend de la taille des cristallites. Plus cette raie est large plus ces cristallites sont petits.

Cette méthode ne détecte en fait que les cristallites de diamètre supérieur à 50 Å.

L'équation utilisé dans la mesure du diamètre moyen est :

$$d = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}$$

avec : d : diamètre moyen des cristallites

k : constante qui dépend de la forme du cristallite.

λ : longueur d'onde

θ : angle de Bragg (pour l'Ir : $2\theta \simeq 41^\circ$)

A : $(B^2 - b^2)^{\frac{1}{2}}$

B : largeur totale à mi-hauteur de la raie

b : largeur d'une raie d'un échantillon extrêmement bien cristallisé ($d > 10.000 \text{ \AA}$) (d'où l'imperfection de l'appareil).

L'appareil comporte :

- générateur : PHILIPS PW 1320/00

- goniomètre : PW 1050

- anticathode de cuivre : tension 30 kV

intensité 30 mA

Cet appareil est relié avec un micro ordinateur IMP16.

ANNEXE III

TEST CATALYTIQUE.

Appareillage.

Les unités de catatest fonctionnent en régime dynamique ; le lit catalytique étant fixe (figures 46 et 47).

- Unité sous pression :

. injection : la charge liquide contenue dans la burette graduée est introduite par une pompe en tête du réacteur où elle est mélangée avec l'hydrogène, lui-même préalablement desséché.

. réacteur : le catalyseur est placé dans le centre du réacteur, mélangé avec du carborandum.

La température désirée est obtenue à l'aide de trois régulateurs de température reliés aux coquilles chauffantes et est mesuré grâce à trois thermocouples qui plongent dans le lit catalytique, grâce à un puits thermométrique.

. régulation des pressions et des débits : la pression totale lue au manomètre est maintenue grâce à deux détendeurs à l'entrée et à la sortie, ce dernier permettant également de régler le débit.

L'effluent est refroidi dans un condenseur puis est séparé sous pression (séparateur haute pression), le liquide issu de ce séparateur est admis grâce à une vanne automatique, dans un séparateur à pression atmosphérique. L'effluent gazeux issu des deux séparateurs passe dans un système réfrigérant et puis dans un couple d'ampoule d'échantillonnage et à la fin dans un compteur à eau qui mesure les volumes écoulés.

Unité en verre.

L'unité est montée sur le même principe ; cette fois le préchauffage est assuré avant le réacteur. Le débit de gaz à l'entrée est mesuré par un rotamètre.

Bilans.

Le tableau XIII, représente un exemple de bilan.

- Mesure du poids du gaz : 1 cm³ d'étalon, le cis butène 2, sont introduits dans l'ampoule de 100 cm³ de gaz à pression et température ambiantes.

Connaissant le débit total de gaz et sa composition, on peut donc calculer le poids de chacun des constituants gazeux.

TABLEAU XIII

BILAN MATIERE

- Conditions opératoires :
- T = 552°C
 - P_{TOTALE} = 1 bar
 - θ = 12 h
 - n = 14,4

Durée en heures	Entrée en grammes	Hydro carburé	Sortie Gaz.		Liquide	
			En gramme	en 10 ⁻³ mole	en gramme	en 10 ⁻³ mole
	Toluène					
		C ₁	0,23	14,47		
		C ₂				
		C ₃	0,03	1,10		
		$\sum C_4$				
		$\sum C_5^+$	0,19	2,70		
		B			3,56	45,64
		T			53,06	576,74
2	59,87	Total	0,45		56,62	
		C ₁	0,27	16,62		
		C ₂				
		C ₃	0,02	0,68		
		C₄				
		$\sum C_5^+$		0,17	0,39	5,41
		B			3,87	49,62
		T			56,45	613,58
4	59,74	Total	0,29		60,72	

Bilan total : 4 heures : (consommation de l'hydrogène négligeable)

$$P_e = 59,87 + 59,74 = 119,61 \text{ g}$$

$$P_s = (56,62 + 0,45) + (60,72 + 0,29) = 118,08 \text{ g}$$

$$\text{Marge d'erreur } \pm 1 \%$$

Benzène

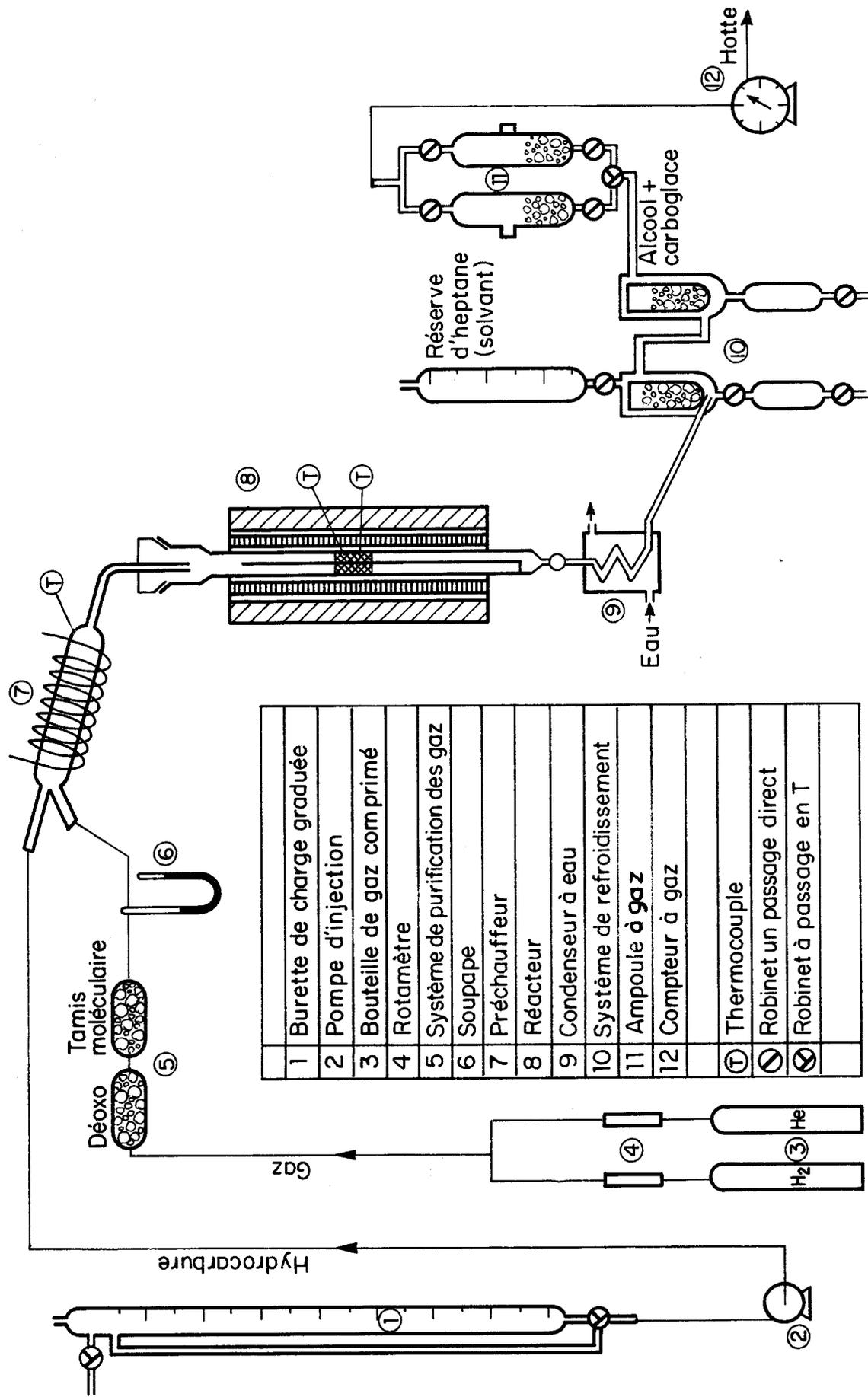
T = Toluène

$\sum C_4$ = total des constituants de C₄

$\sum C_5^+$ = total des constituants lourds $\geq C_5$



Fig.46 SCHEMA DE L'UNITE DE CATATEST SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE



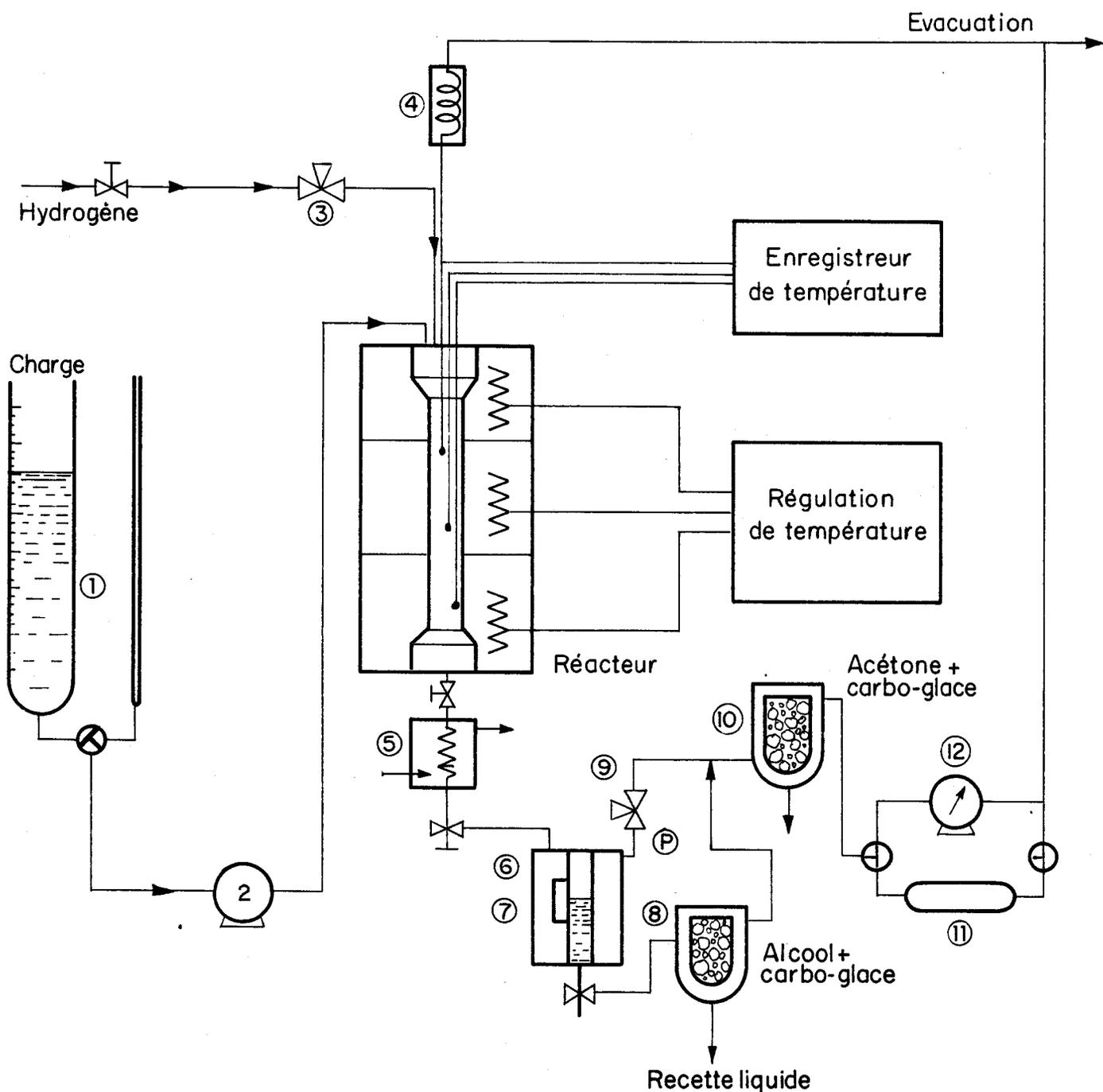


Fig.47 SCHEMA DE L'UNITE DE CATALYSES SOUS PRESSION

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| 1. Burette de charge | 8. Séparateur basse pression |
| 2. Pompe | 9. Contrôle de débit |
| 3. Régulateur de pression | 10. Piège à liquide |
| 4. Soupape de sécurité | 11. Échantillonnage |
| 5. Condenseur à eau | 12. Compteur à gaz |
| 6. Séparateur haute pression | Manomètre |
| 7. Electrovanne | Vanne |

BUS
LILLE

ANNEXE IV

A. METHODE DE LA TRANSFORMEE LINEAIRE ET APPLICATION NUMERIQUE.

1. Equation cinétique du type LANGMUIR non compétitif.

$$v = k \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T} \cdot \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \quad (1)$$

suivant le cas où P_T ou P_H constants, l'équation (1) devient :

$$v = k \phi_H \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T} \quad (2)$$

$$v = k \phi_T \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \quad (3)$$

sous la forme inversé les équations (2) et (3) seront :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k \phi_H} + \frac{1}{k \phi_H b_T} \frac{1}{P_T} \quad (4)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k \phi_T} + \frac{1}{k \phi_T b_H} \frac{1}{P_H} \quad (5)$$

En portant $\frac{1}{v}$ en fonction de $\frac{1}{P_T}$ ou $\frac{1}{P_H}$; les ordonnées

à l'origine représentent les valeurs de :

$\frac{1}{k \phi_H}$ ou $\frac{1}{k \phi_T}$ et les pentes des droites les valeurs de :

$$\frac{1}{k \phi_H b_T} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{k \phi_T b_H}$$

Les valeurs de b_H et $k \phi_T$ sont déterminées à partir de la série d'essais $\mathcal{W} = f^H(P_H)$. Les valeurs de b_T et $k \phi_H$ sont déterminées à partir de la série d'essais $\mathcal{V} = f^T(P_T)$.

A partir des différentes valeurs des ordonnées à l'origine $k \phi_T$ et $k \phi_H$ qui obéissent aux relations suivantes :

$$k \phi_T = k \frac{b_T P_T}{1 + b_T P_T} \quad (6)$$

$$k \phi_H = k \frac{b_H P_H}{1 + b_H P_H} \quad (7)$$

On obtient les transformées linéaires correspondantes :

$$\frac{1}{k \phi_T} \frac{1}{P_T} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k b_T} \frac{1}{P_T} \quad (8)$$

$$\frac{1}{k \phi_H} \frac{1}{P_H} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k b_H} \frac{1}{P_H} \quad (9)$$

qui permettent de calculer k et d'obtenir à nouveau les valeurs de b_H et b_T que l'on peut comparer à celles obtenues à partir des équations (4) et (5).

La comparaison d'ensemble des valeurs obtenues permet de vérifier la validité de l'équation cinétique proposée.

2. Equation cinétique du type LANGMUIR compétitif.

$$v = k \frac{b_T P_T b_H P_H}{(1 + b_T P_T + b_H P_H)^2} \quad (1)$$

Les transformées linéaire de cette équation est la suivante :

$$\left(\frac{P_T P_H}{v} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1 + b_T P_T + b_H P_H}{(k b_T b_H)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

En portant $\left(\frac{P_T P_H}{v} \right)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de P_T ou P_H , la

pente et l'ordonnée à l'origine représentent :

A pression de toluène: P_T constante :

l'ordonnée à l'origine : $\frac{1 + b_H P_H}{(k b_T b_H)^{\frac{1}{2}}}$

la pente : $\frac{b_T}{(k b_T b_H)^{\frac{1}{2}}}$

A pression d'hydrogène P_H constante :

$$\text{l'ordonnée à l'origine : } \frac{1 + b_T P_T}{(k b_T b_H)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{la pente : } \frac{b_H}{(k b_T b_H)^{\frac{1}{2}}}$$

A partir du rapport entre l'ordonnée à l'origine et la pente de chaque droite, on obtient une série d'équations linéaires correspondant chacune à une valeur de P_T ou P_H . La résolution graphique est effectuée en traçant les droites correspondantes : l'intersection de ce faisceau donne la valeur de b_H et b_T .

L'ensemble des transformées linéaires des résultats obtenus dans l'étude cinétique sous pression est présentée respectivement :

- 1) essais de la variation de P_{H_2} , figures 48, 49, 50, 53 et 54.
- 2) essais de la variation de P_{TOL} , figures 51, 52, 55 et 56.

B. METHODE POUR DETERMINER L'ORDRE APPARENT (Méthode de Van T! HOFF).

Soit l'équation de vitesse :

$$v = k P_H^\alpha P_{TOL}^\beta$$

$$\log v = \log k + \alpha \log P_H + \beta \log P_{TOL}$$

suivant le cas où P_T ou P_H constants, α et β sont déterminés comme les pentes des droites obtenues en traçant $\log v$ en fonction de $\log P_H$ ou $\log P_T$.

Les figures 57, 58 et 59 représentent l'application de cette méthode sur les résultats obtenus à la pression égale ou supérieure à 1'atmosphère.

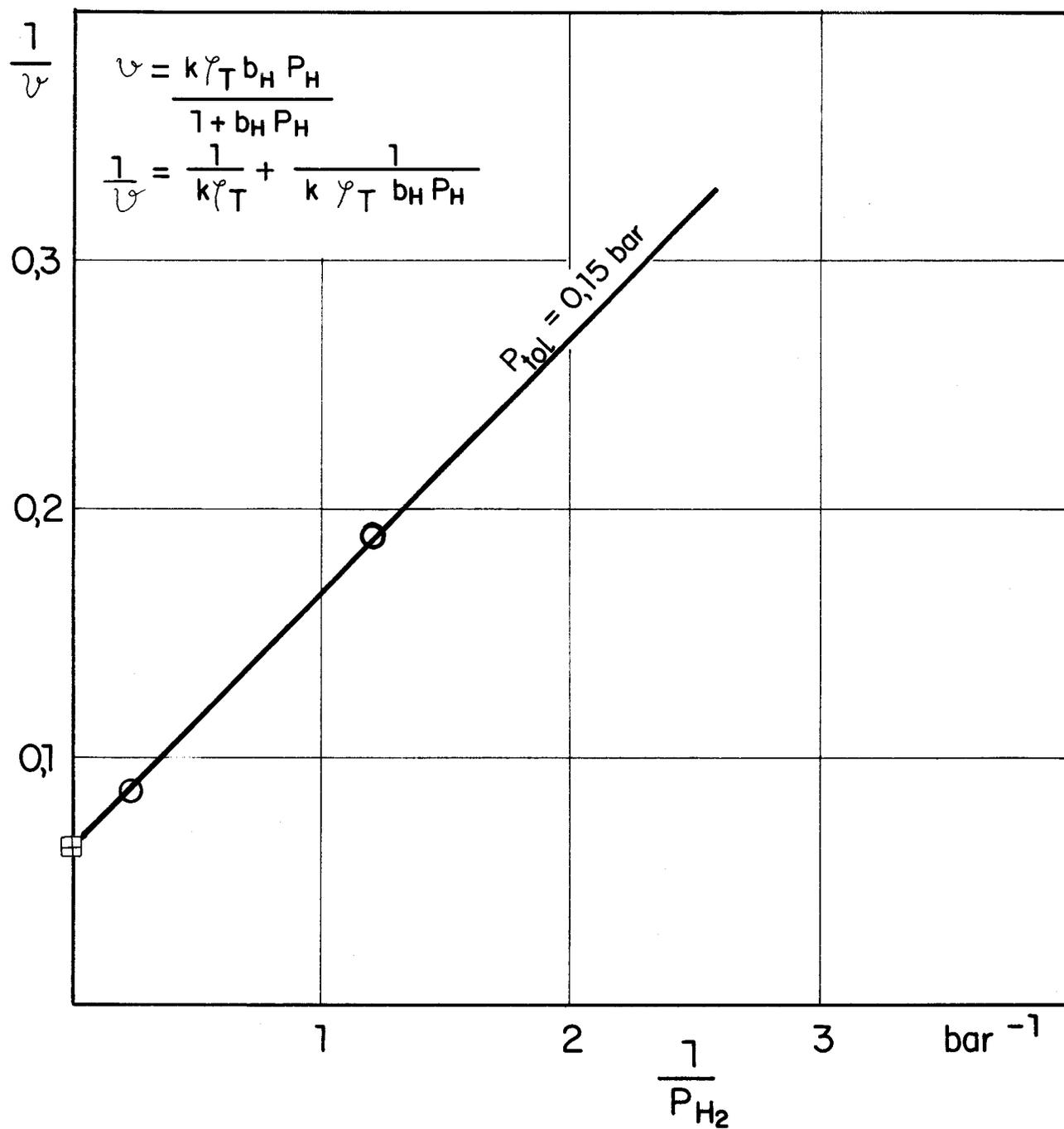


Fig.48 TRANSFORMEE LINEAIRE DE COURBE DE LA Fig.24

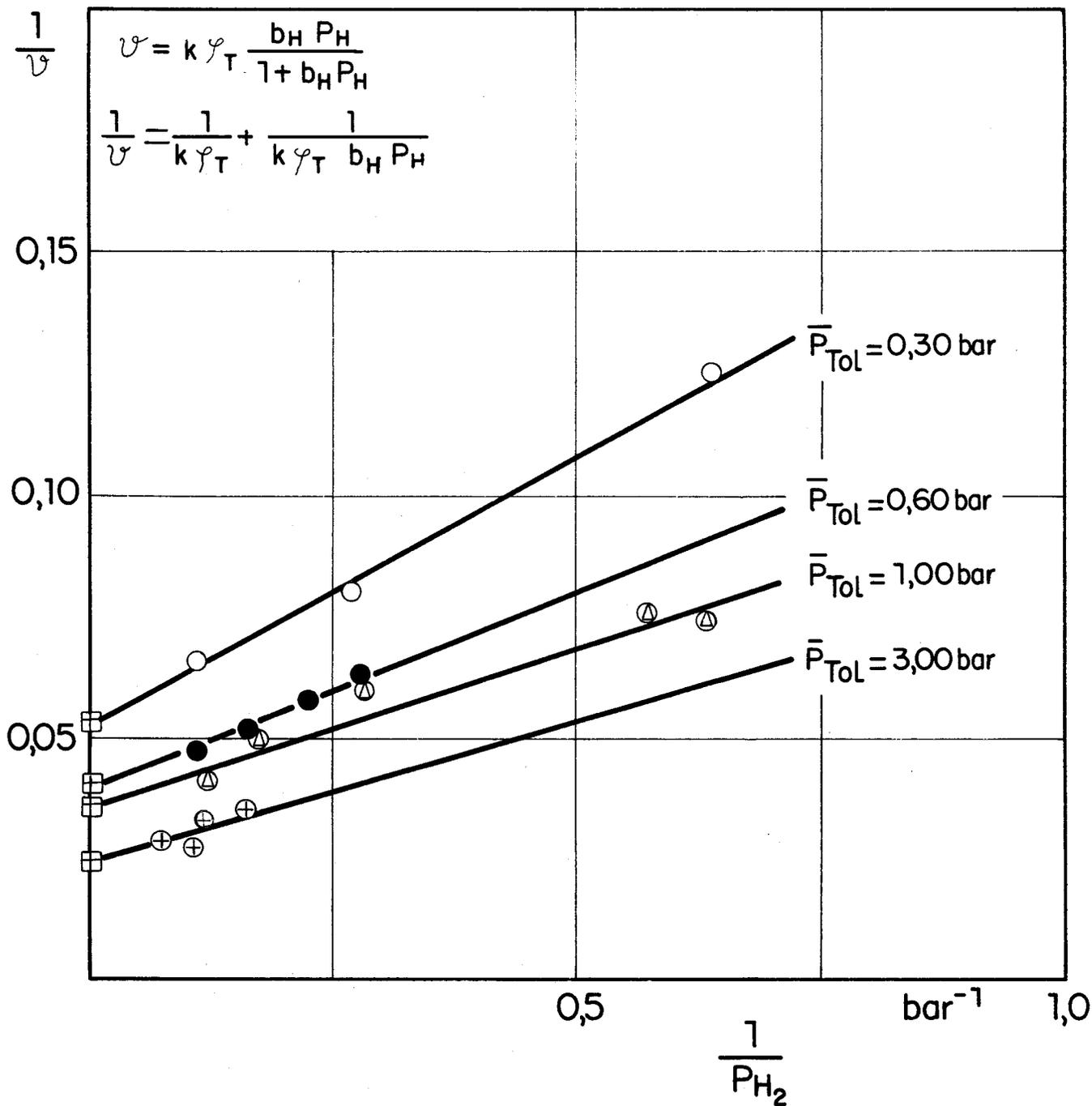


Fig.49 TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DE LA Fig.24

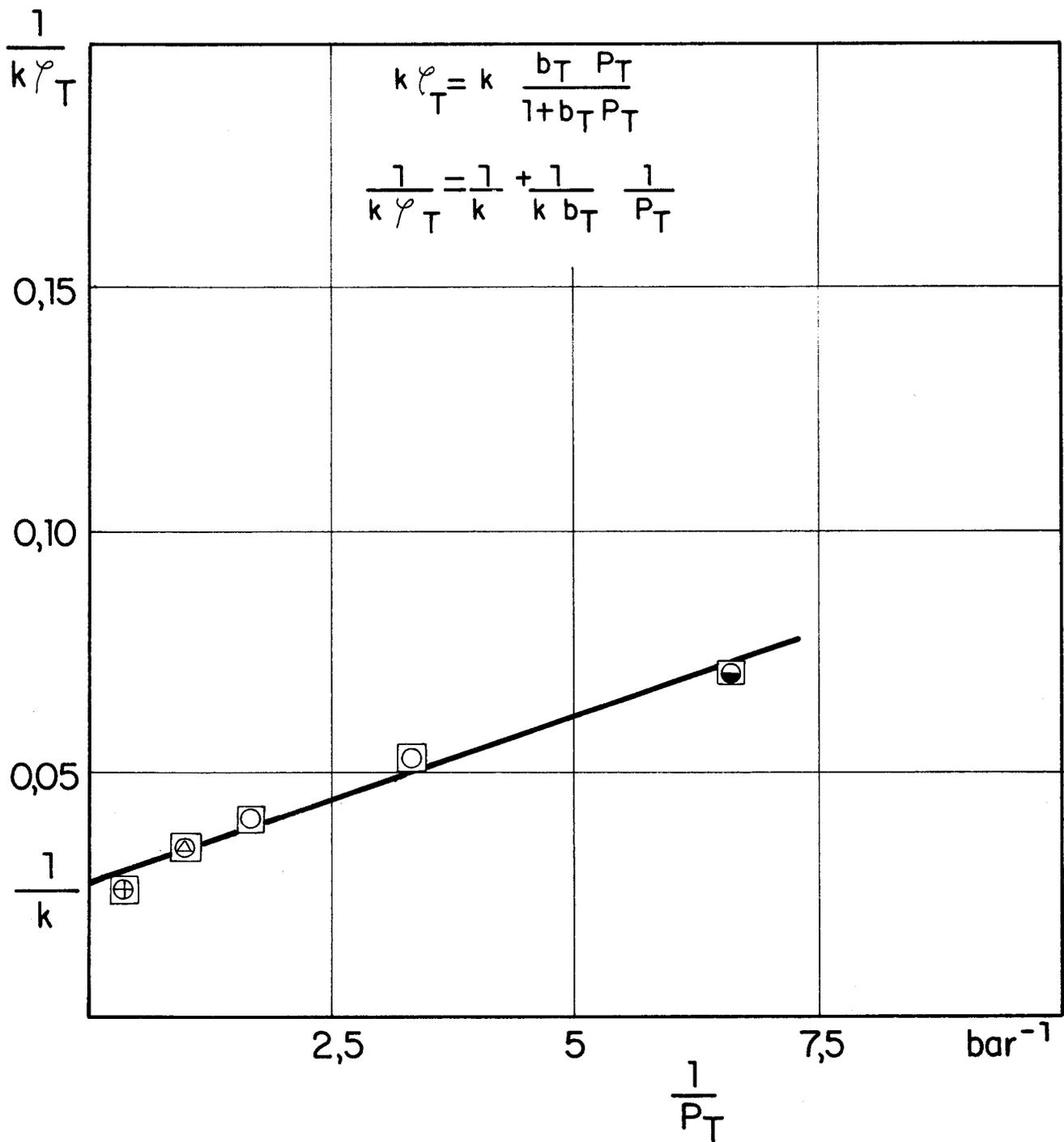


Fig.50 TRANSFORMEE LINEAIRE DES RESULTATS DES Fig.48 et 49

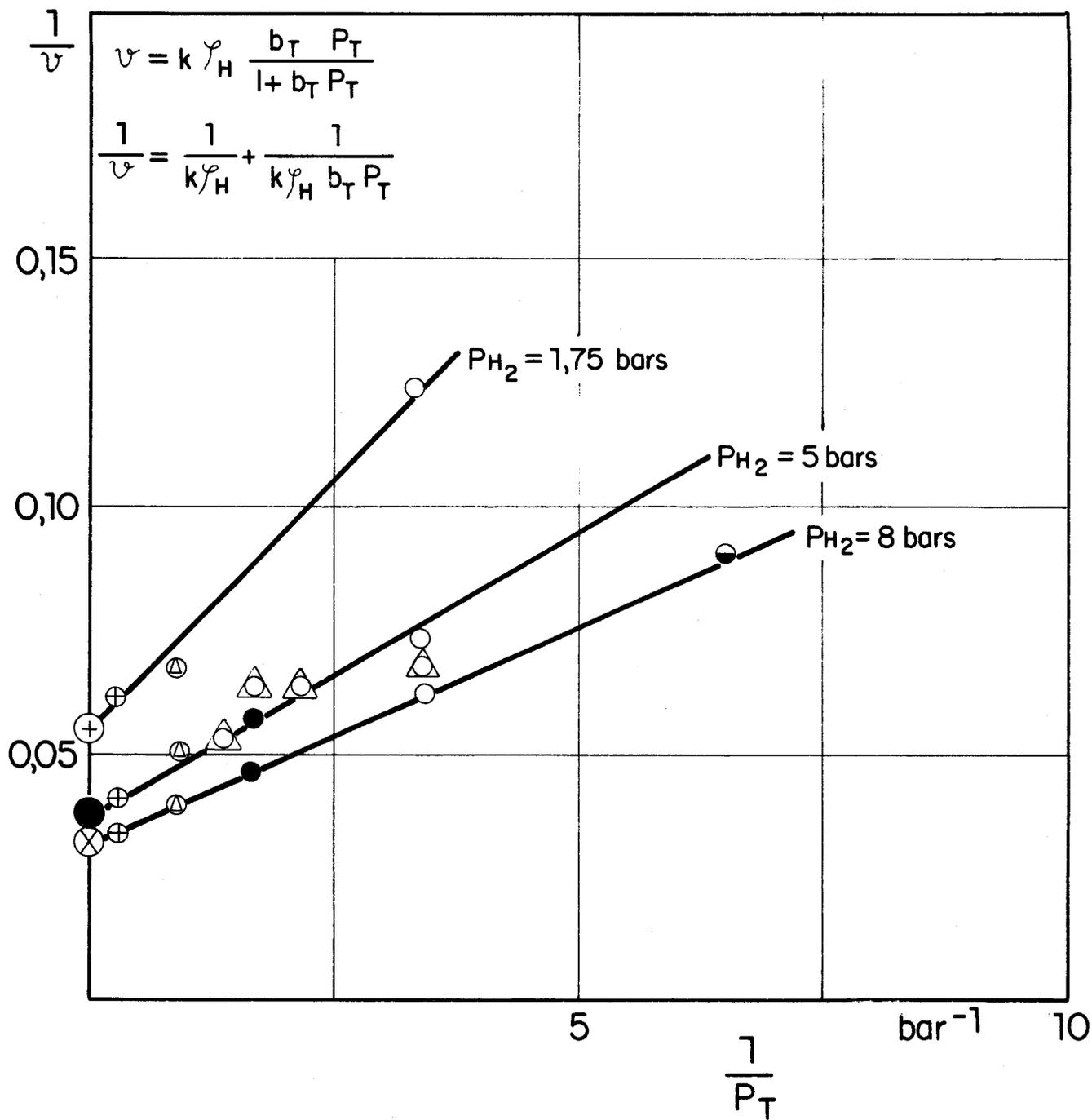


Fig. 51 TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DE LA Fig. 25

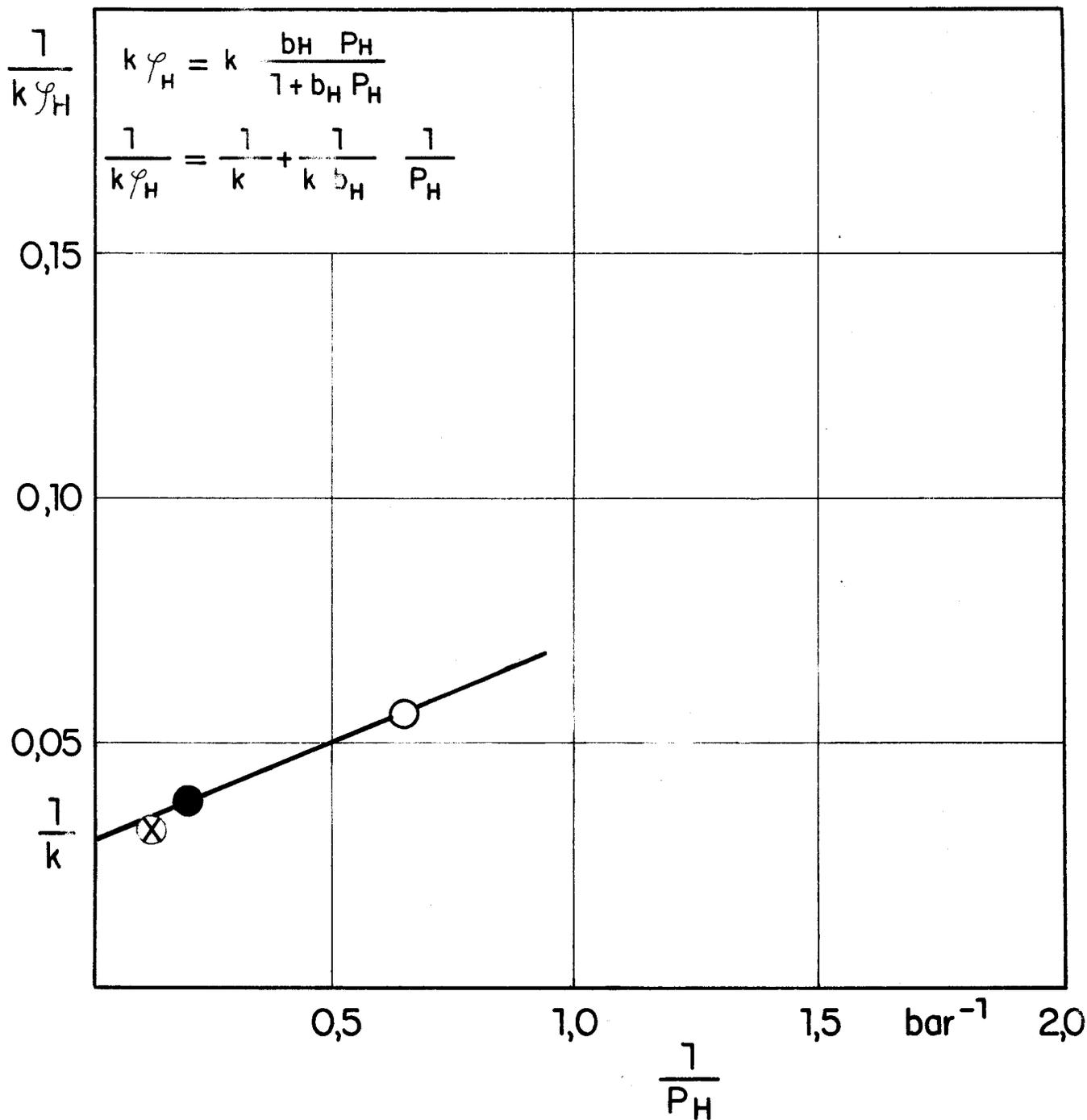


Fig. 52 TRANSFORMEE LINEAIRE DES RESULTATS DE LA Fig. 51



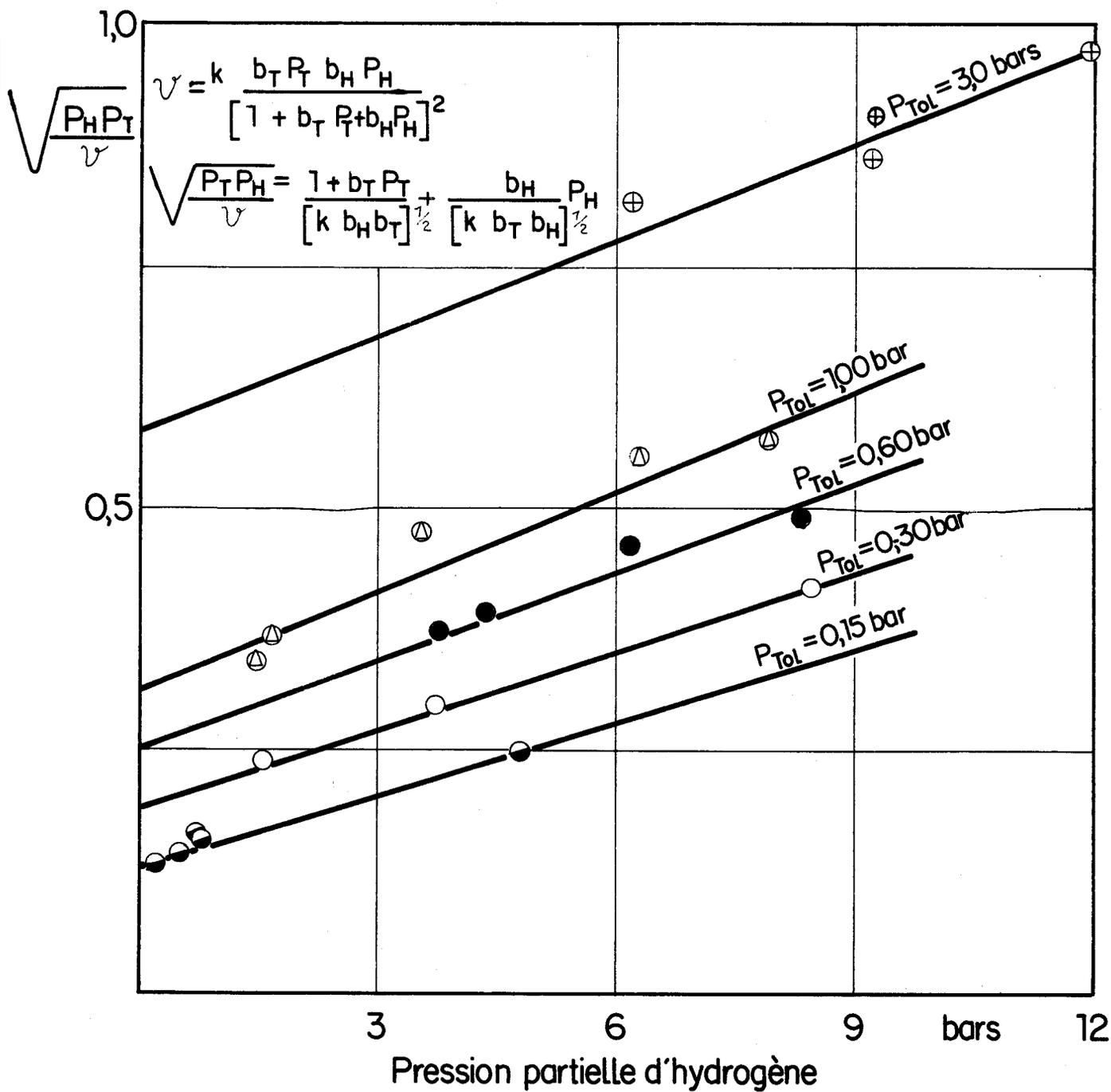


Fig. 53 TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DE LA Fig. 23

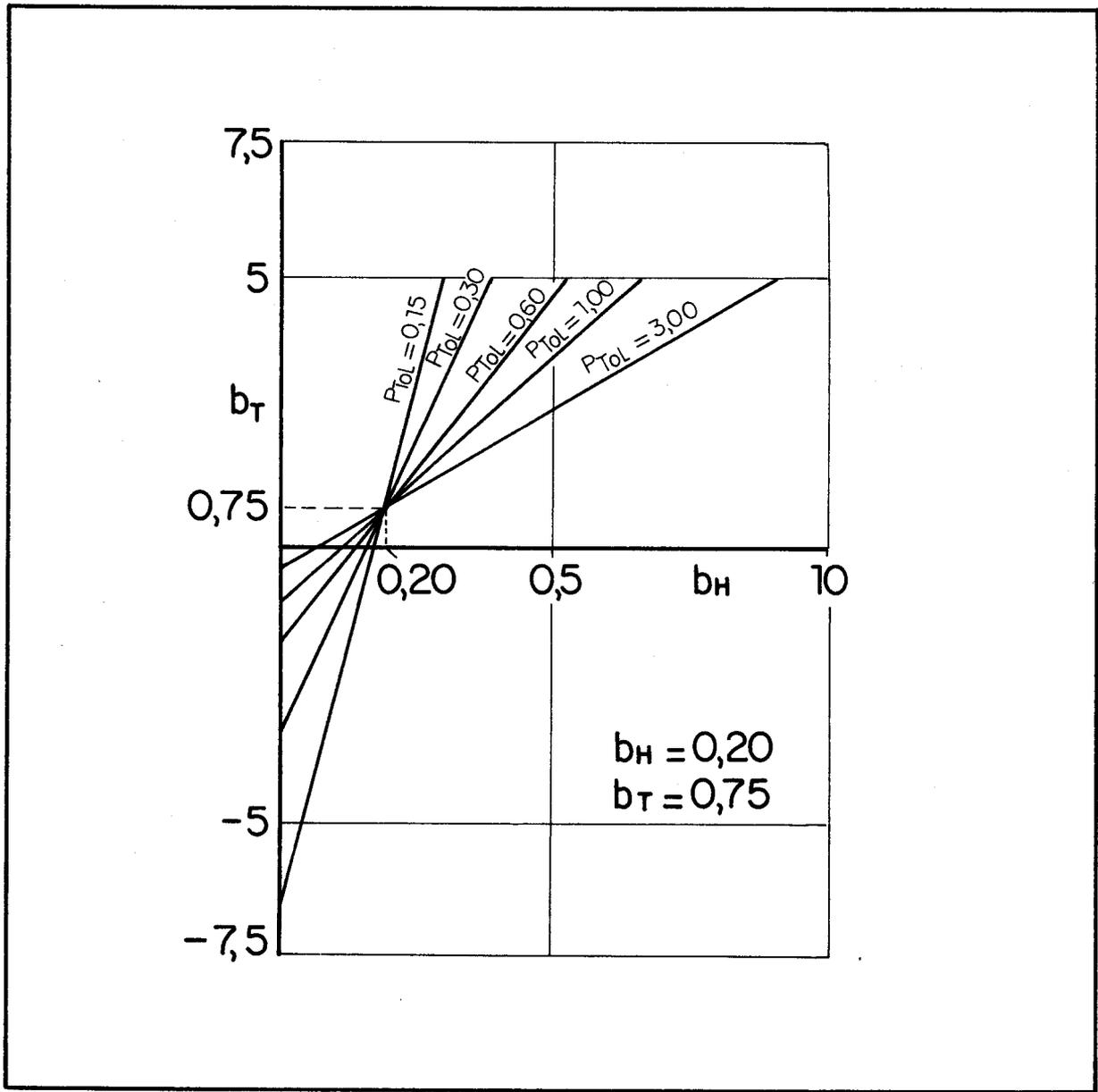


Fig.54 EXPLOITATION DES RESULTATS DE LA Fig.53
 DETERMINATION b_H, b_T et k

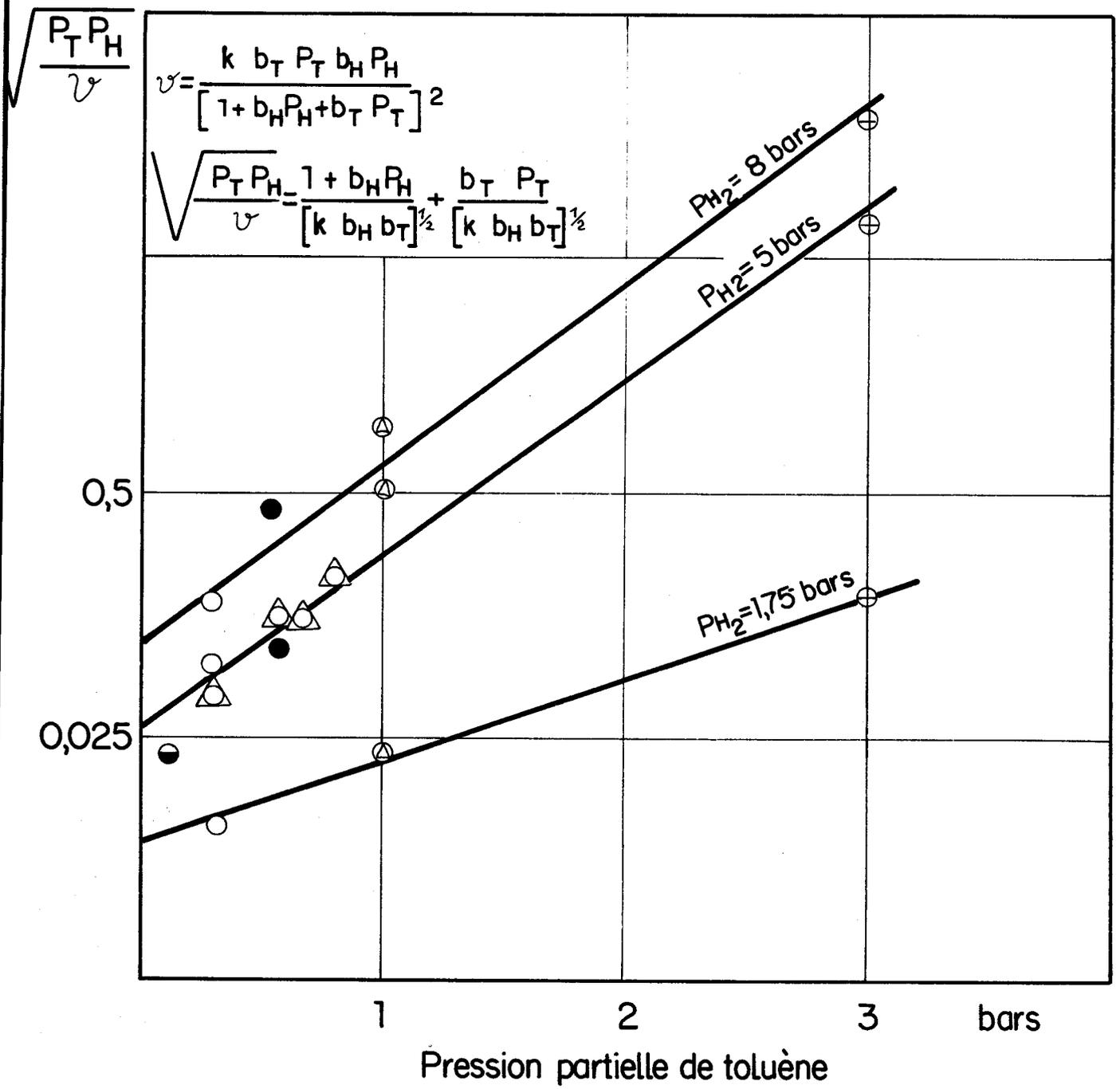


Fig.55 TRANSFORMEES LINEAIRES DES COURBES DE LA Fig.25



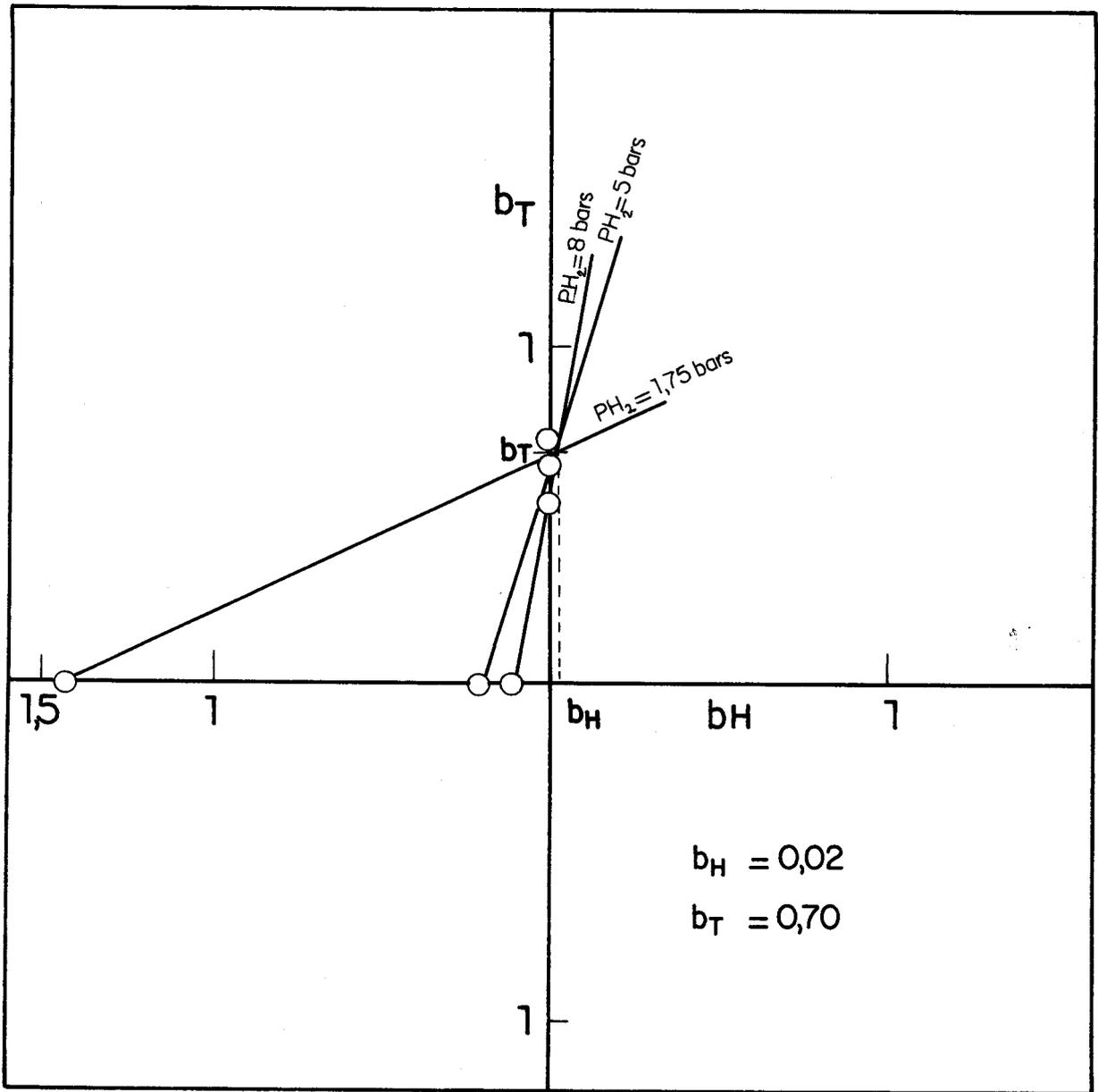


Fig. 56 EXPLOITATION DES RESULTATS DE LA Fig. 55
 DETERMINATION b_H, b_T et k

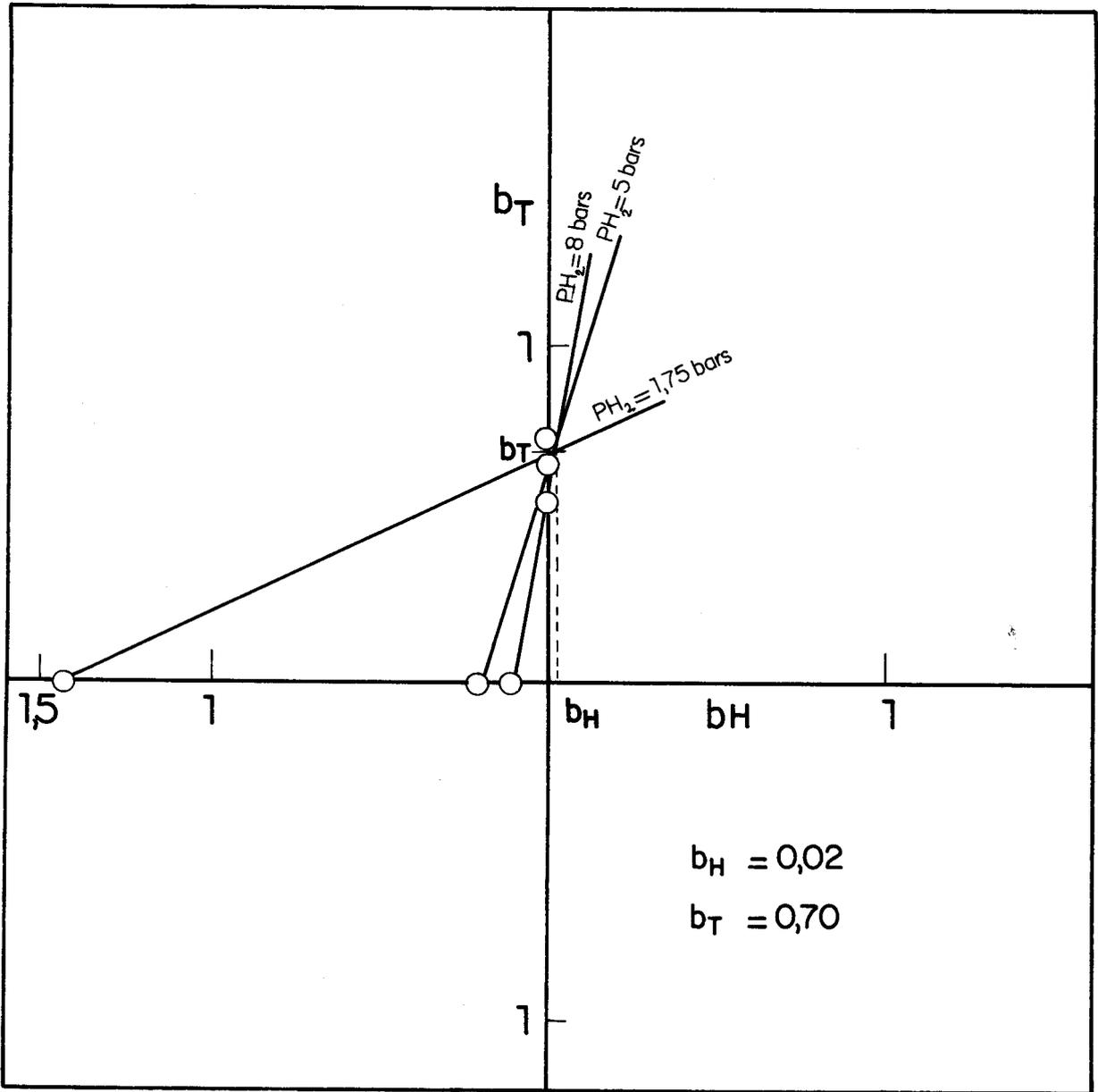


Fig. 56 EXPLOITATION DES RESULTATS DE LA Fig. 55
 DETERMINATION b_H, b_T et k

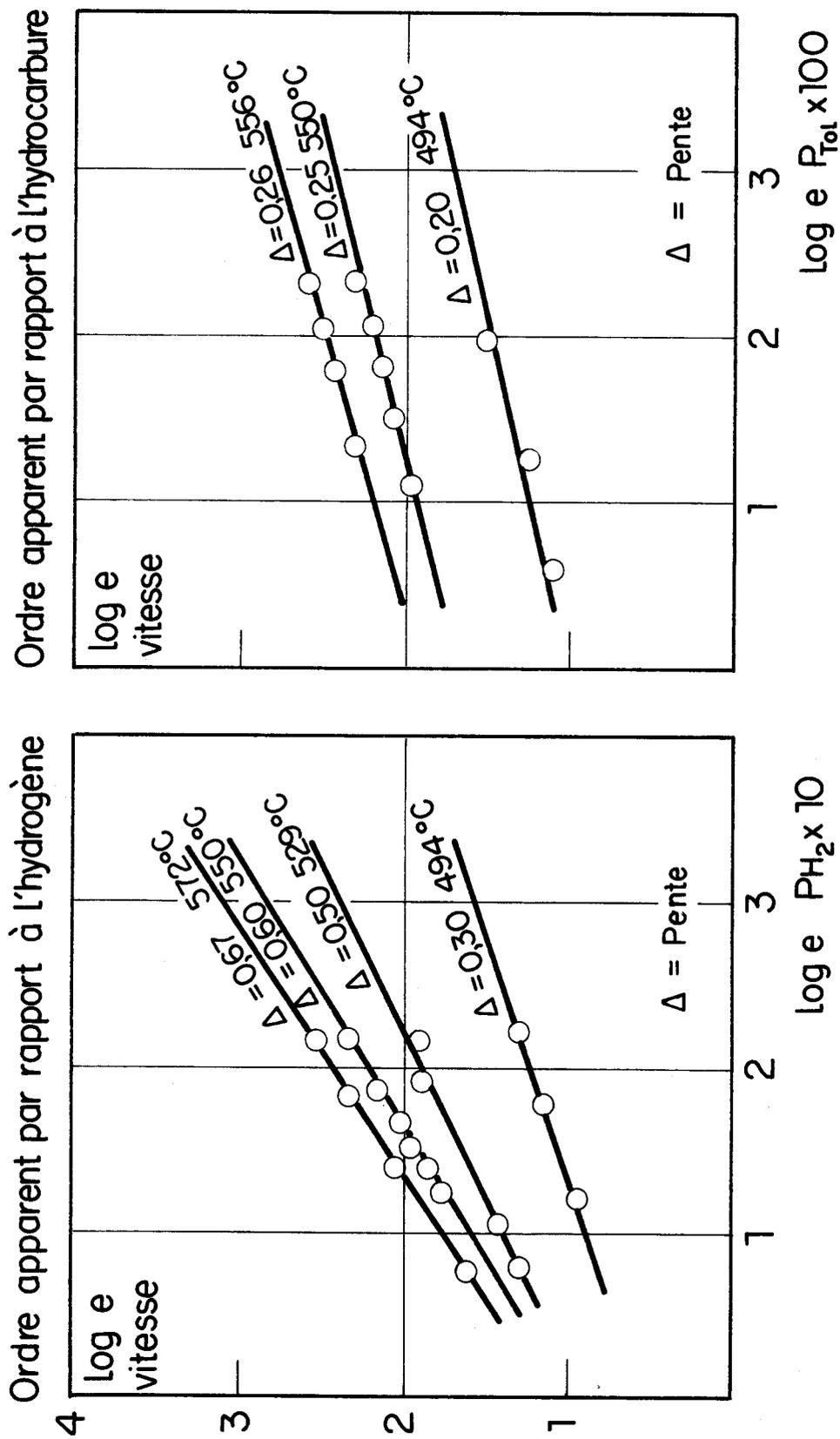


Fig. 57 UNITE ATMOSPHERIQUE



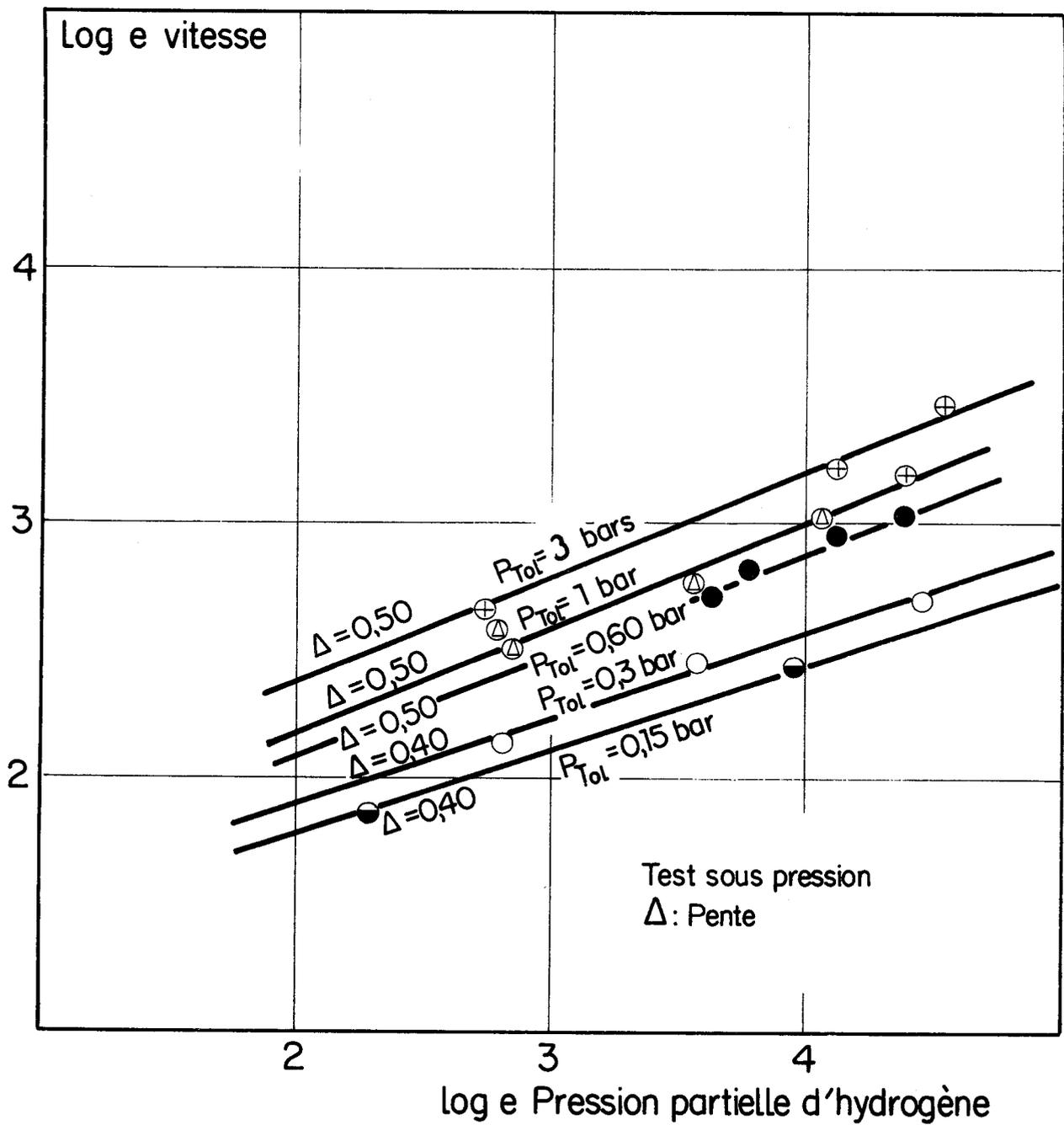


Fig.58 ORDRE APPARENT PAR RAPPORT A L'HYDROGENE

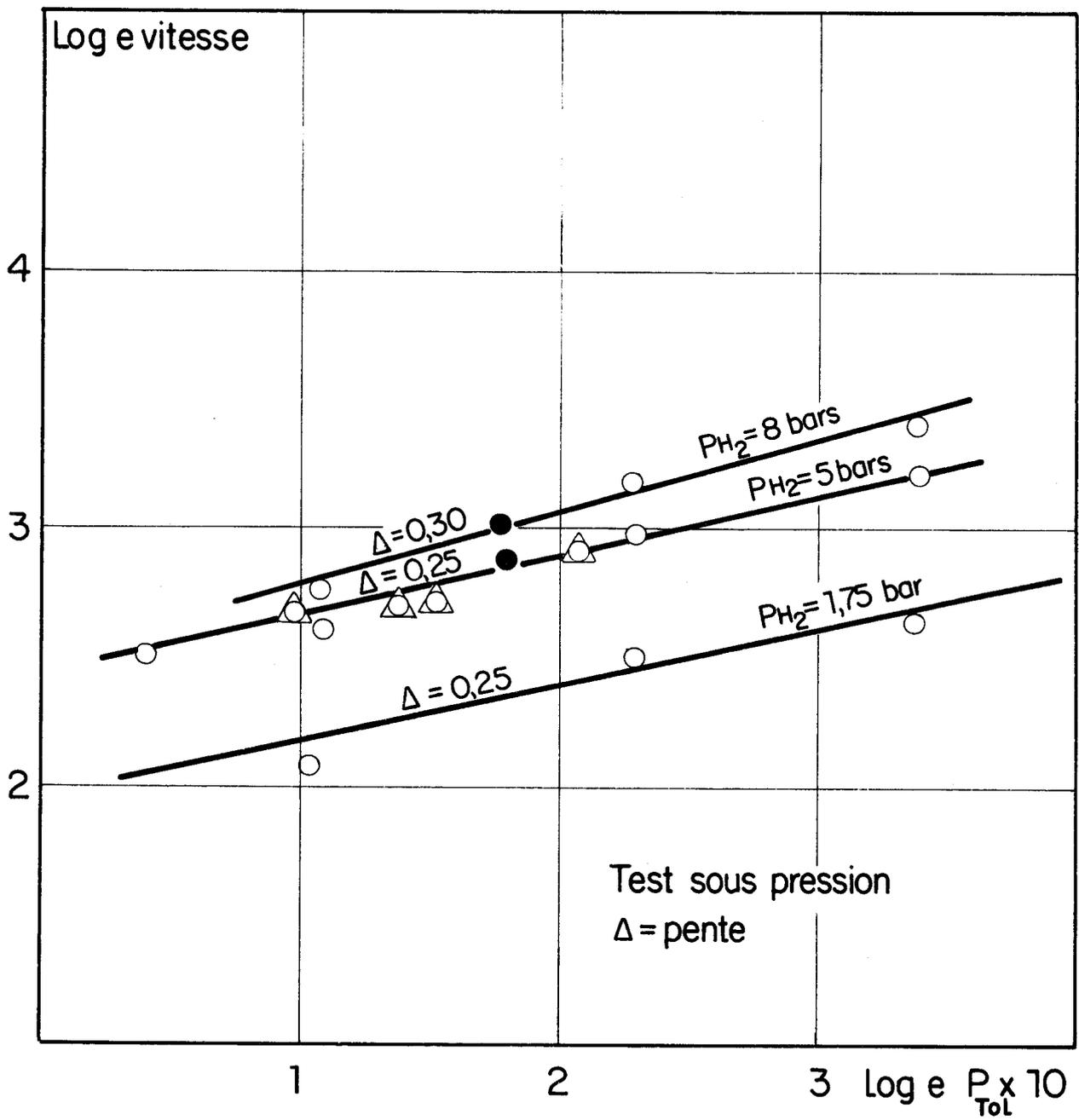


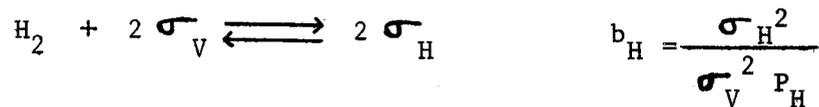
Fig. 59 ORDRE APPARENT PAR RAPPORT A L'HYDROCARBURE



ANNEXE V₃

Déduction de l'équation de vitesse d'hydrogénolyse du toluène par l'intermédiaire du naphène.

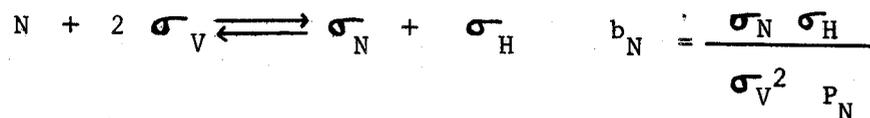
1. Chimisorption dissociative de l'hydrogène :



2. Chimisorption sans dissociation du toluène :



3. Chimisorption dissociative du naphène :



$$4. \quad \sigma_V + \sigma_H + \sigma_T + \sigma_N = 1$$



$$5. \frac{\sigma_V}{1} = \frac{\sigma_H}{(b_H P_H)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sigma_T}{b_T P_T} = \frac{\sigma_N}{\frac{b_N P_N}{(b_H P_H)^{\frac{1}{2}}}} = \frac{1}{1 + (b_H P_H)^{\frac{1}{2}} + b_T P_T + \frac{b_N P_N}{(b_H P_H)^{\frac{1}{2}}}}$$

soit $v = k \sigma_H \sigma_N$

$$k \frac{= : k \quad b_N P_N \quad b_H P_H}{\left[(b_H P_H)^{\frac{1}{2}} (1 + b_T P_T) + b_H P_H + b_N P_N \right]^2}$$

$$k \frac{K b_N b_H P_T P_H^4}{\left[(b_H P_H)^{\frac{1}{2}} (1 + b_T P_T) + b_H P_H \quad \begin{array}{c} \text{K } b_N P_T P_H^3 \\ \text{K} \approx 10^{-6} \end{array} \right]^2}$$

$$k \frac{K b_N b_H P_T P_H^4}{\left[(b_H P_H)^{\frac{1}{2}} (1 + b_T P_T) + b_H P_H \right]^2}$$

ANNEXE XI

RESULTATS EXPERIMENTAUX NUMERIQUES DE L'ETUDE CINETIQUE

TABLEAU XIV

RESULTATS NUMERIQUES CORRESPONDANT A LA FIGURE 9.

(Influence de la température)

$P_{TOT} = 1 \text{ bar}$

$n = 18$

$MPH = 0,1250$

Température °C	Conversion %	Vitesse 10^{-3} mole/h/g
514	4,25	5,35
527	5,85	7,30
550	7,41	9,30
556	9,00	11,20
578	16,70	20,80
507	3,26	4,08
558	10,80	13,50



TABLEAU XV

RESULTATS NUMERIQUES CORRESPONDANT A LA FIGURE 10

(Influence de la pression partielle d'hydrogène).

$P_{TOT} = 1 \text{ bar}$

$P_T = 0,065 \text{ bar}$

$P_{H_2} + P_{He} = 0,935 \text{ bar}$

T°C	MPH = 0,0957			T°C	MPH = 0,0478		
494	P_{H_2} (bar)	Conv. %	Vitesse 10 ⁻³ mole/h/g.	572	P_{H_2} (bar)	Conv. %	Vitesse 10 ⁻³ mole/h/g.
	0,935	3,60	3,45		0,935	37,48	15,52
	0,650	3,05	2,91		0,686	21,25	11,32
	0,380	2,03	1,94		0,432	26,18	7,47
	0,935	3,55	3,40		0,256	10,77	5,16
529	MPH = 0,2087			550	MPH = 0,0783		
	0,935	3,15	6,63		0,935	12,40	9,82
	0,730	3,20	6,87		0,680	10,60	8,49
	0,280	2,10	4,31		0,500	9,10	6,98
	0,935	3,30	6,84		0,350	7,20	5,80
					0,728	11,10	9,07
					0,444	7,90	6,07
					0,254	4,25	3,54
					0,567	9,80	7,50
					0,935	11,80	9,62



TABLEAU XVI

RESULTATS NUMERIQUES CORRESPONDANT A LA FIGURE 11.

(Influence de la pression partielle de toluène)

$$P_{TOT} = 1 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} + P_T = 1 \text{ bar}$$

T °C	P _T (bar)	MPH	Conversion %	Vitesse 10 ⁻³ mole/h/g
494	0,022	0,0261	11	2,71
	0,038	0,0478	7	3,35
	0,065	0,0812	3,55	2,88
	0,074	0,0924	3,4	3,14
552	0,110	0,1522	5,88	8,95
	0,078	0,1079	8,25	8,90
	0,065	0,0899	9,52	8,56
	0,045	0,0623	12,9	8,08
	0,032	0,0443	16	7,12
556	0,110	0,1522	8,02	12,20
	0,084	0,1162	10,08	11,75
	0,065	0,0889	12,21	11,00
	0,040	0,0553	17,73	9,80



TABLEAU XVII

RESULTATS NUMERIQUES CORRESPONDANT AUX FIGURES 14 et 15
 (Influence de la pression partielle de benzène).

$P_{TOT} = 1 \text{ bar}$ $P_{H_2} = 0,935 \text{ bar}$ $P_T + P_B = 0,065 \text{ bar}$			
T°C	MPH = 0,1359		
588	P_T (bar)	Conv. %	Vitesse 10^{-3} mole/h/g.
	0,0650	17,10	24,6
	0,0265	14,00	7,95
	0,0121	8,15	2,85
	0,0062	6,20	1,25
557	MPH = 0,0815		
	0,0650	13,75	10,84
	0,0294	14,60	5,25
	0,0158	15,65	3,05
	0,0294	14,70	5,25
525	MPH = 0,0402		
	0,0650	12,50	5,00
	0,045	13,10	3,52
	0,029	16,00	2,85
	0,013	17,80	1,38

$P_{TOT} = 1 \text{ bar}$ $P_T = 0,070 \text{ bar}$ $P_H = 0,800 \text{ bar}$ $T = 496^\circ\text{C}$ $P_{He} + P_N = 0,130 \text{ bar}$	
P_B (bar)	Vitesse 10^{-3} mole/h/g
0	3,38
0,0150	3,00
0,0538	2,20
0,1188	1,35



TABLEAU XVIII

RESULTATS NUMERIQUES CORRESPONDANT AUX FIGURES 17 ET 22.

(Influence du temps de contact sur la conversion totale)

518°C	TEST AERPRESSION ATMOSPHERIQUE							TEST SOUS PRESSION						
								P _{TOT} = 5 bars, 528°C						
θ	6,25	38,75	73,12	125	137,5			θ	3,10	6,40	14	28	28	56
X	4,68	31,25	50	75	78,8			X	3,75	6,8	17	27,5	46,9	
545°C								P _{TOT} = 10 bars, 528°C						
θ	37,5	46,80	53,75	76,25	78,75	108		θ	8,75	17,50	35	60	70	
X	44,6	50	54,4	68,7	71,3	84,4		X	12	21,9	40	70	75	
570°C								P _{TOT} = 5 bars, 552°C						
θ	9,40	18,75	19,10	30	43,75	81,25	97,5	θ	3,40	16,80	13,68	27,20		
X	15	25,6	30,3	45,6	57,8	82,5	91,5	X	11	21,25	45,3	67,5		
								P _{TOT} = 20 bars, 528°C						
								θ	2,5	5,0	12	18	36	
								X	17,5	32,2	64,4	72	82	



TABLEAU XIX

RESULTATS NUMERIQUES CORRESPONDANT ALLA FIGURE 24
(Influence de la pression partielle d'hydrogène).

$$P_{TOT} = 15 \text{ bars}$$

$$P_T = 3 \text{ bars}$$

$$P_{H_2} + P_{He} = 12 \text{ bars}$$

P_{H_2}	12	9,40	9,20	6,30
ν	37	32,8	32	26,35

$$P_{TOT} = 9 \text{ bars}$$

$$P_T = 1 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} + P_{He} = 8 \text{ bars}$$

P_{H_2}	8	6,30	3,59	1,71	1,56
ν	24,30	20,40	17,70	13,50	13,40

$$P_{TOT} = 9 \text{ bars}$$

$$P_T = 0,60 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} + P_{He} = 8,40 \text{ bars}$$

P_{H_2}	8,4	6,18	4,4	3,38
ν	21,05	19,92	16,5	15,8

$$P_{TOT} = 9 \text{ bars}$$

$$P_T = 0,3 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} + P_{He} = 8,70 \text{ bars}$$

P_{H_2}	8,7	3,75	1,60
ν	15,4	12,50	8,00

$$P_{TOT} = 5 \text{ bars}$$

$$P_T = 0,15 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} + P_{He} = 4,85 \text{ bars}$$

P_{H_2}	4,85	0,85
ν	11,65	5,10



TABLEAU XX

RESULTATS NUMERIQUES CORRESPONDANT A LA FIGURE 28.

(Hydrodésalkylation et hydrogénolyse)

$P_{TOT} = 17$ bars

$P_T = 1$ bar

$P_{H_2} + P_{He} = 16$ bars

P_{H_2}	16	11,95	8,05	6,85	4,15
Conv. % HDA	6,5	9,3	8,12	7,34	4,87
Hyse %	32,5	8,25	1,90	1,09	-

$P_{TOT} = 18$ bars

$P_T = 2$ bars

$P_{H_2} + P_{He} = 16$ bars

P_{H_2}	16	11,95	6,85
Conv. % HDA	13	11,87	8,4
Hyse %	14,95	5,32	0,74

$P_{TOT} = 23$ bars

$P_T = 3$ bars

$P_{H_2} + P_{He} = 20$ bars

P_{H_2}	20	16,20	12,16
Conv. % HDA	20,20	16,7	14,1
Hyse %	16,13	8,20	2,93

