

N° d'ordre : 1187

50376  
1984  
131

50376  
1984  
131

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE**

**Mention Spectrochimie**

par

**KARROUA Mohamed**

**Maître ès Sciences**



## **HYDROGENOLYSE DES HYDROCARBURES SATURES SUR CATALYSEURS AU Ni, Co ET Ru INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES HYDROCARBURES ET DE LA PRESSION**

1984

Soutenu le 9 juillet devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	M.	R.	MAUREL	Président
	Mme	G.	LECLERCO	Rapporteur
	M.	H.	CHARCOSSET	Examinateur
	M.	B.	JUGUIN	Examinateur
	M.	F.	PETIT	Examinateur
	M.	S.	PIETRZYK	Examinateur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN,

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POYY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

# TABLE DES MATIERES

-◇=◇=◇=◇=◇-

	<u>Page</u>
INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : PARTIE EXPERIMENTALE.....	3
I - PREPARATION DES CATALYSEURS.....	5
I.1. Support.....	5
I.2. Imprégnation.....	5
I.3. Traitement thermique.....	6
I.4. Teneurs en métal.....	6
I.5. Réduction.....	6
II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	7
II.1. Chimisorption.....	7
II.1.1. Appareillage.....	7
II.1.2. Isotherme.....	7
II.1.3. Degré de réduction du métal.....	9
II.2. Activité en hydrogénation du benzène.....	11
II.2.1. Dispositif expérimental.....	11
II.2.2. Conditions expérimentales.....	13
II.2.3. Analyse des produits.....	13
II.2.4. Protocoles opératoires.....	13
III - HYDROGENOLYSE A PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	16
III.1. Dispositif expérimental.....	16
III.2. Pureté des réactifs liquides.....	16
III.3. Conditions expérimentales.....	18
III.4. Analyses chromatographiques.....	18

.../...

III.5. Exploitation des résultats expérimentaux...	19
III.6. Modes opératoires.....	20
III.6.1. Activité.....	20
III.6.2. Sélectivité.....	20
<b>CHAPITRE II : REALISATION D'UN MONTAGE SOUS PRESSION.....</b>	<b>25</b>
<b>I - ENCEINTES REACTIONNELLES ET DE RECUPERATION DES PRODUITS DE LA REACTION.....</b>	<b>29</b>
I.1. Le réacteur à lit fixe.....	29
I.2. Le mélangeur.....	31
I.3. Le condenseur-récupérateur.....	31
<b>II - LES CIRCUITS D'ALIMENTATION EN GAZ.....</b>	<b>31</b>
II.1. Circuit d'hydrogène.....	34
II.2. Circuit d'azote (C).....	34
II.3. Circuit d'azote (S) de balayage.....	34
II.4. Pompe à injection sous pression.....	35
<b>III - SYSTEMES DE REGULATION.....</b>	<b>36</b>
III.1. Régulation de température.....	36
III.2. Régulation des débits.....	36
III.2.1. Principe de fonctionnement du capteur.....	36
III.2.2. Fonctionnement du régulateur.....	38
III.3. Régulation de pression.....	38
<b>IV - ANALYSE DES PRODUITS.....</b>	<b>40</b>
IV.1. Système de prélèvement des produits de la réaction.....	40
IV.2. Analyses chromatographiques.....	40
<b>V - SYSTEME DE SECURITE.....</b>	<b>42</b>
V.1. Température trop élevée.....	42
V.2. Pression trop élevée ou trop basse.....	44
V.2.1. Pression trop élevée.....	44
V.2.2. Pression trop basse.....	46

.../...



.../...

VI - ETALONNAGES.....	46
VI.1. Pompe à injection.....	46
VI.2. Débitmètres BROOKS.....	46

**CHAPITRE III : INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES HYDROCARBURES SATURES SUR L'ACTIVITE ET LA SELECTIVITE EN HYDROGENOLYSE DES CATALYSEURS AU NICKEL, COBALT ET RUTHENIUM DEPOSES SUR SILICE.....** 49

I - CATALYSEUR A 20% EN NICKEL SUR SILICE.....	52
I.1. Activités.....	54
I.2. Sélectivités.....	54
I.2.1. Hydrogénolyse multiple et hydrogénolyse des liaisons médianes.....	54
I.2.2. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des liaisons terminales des différents hydrocarbures.....	58
I.2.3. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments hydrocarbonés.....	60
II - CATALYSEUR A 20% EN POIDS DE COBALT SUR SILICE...	68
II.1. Activités.....	68
II.2. Sélectivités.....	70
II.2.1. Hydrogénolyse multiple et hydrogénolyse des liaisons médianes.....	70
II.2.2. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des liaisons terminales.....	71
II.2.3. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments hydrocarbonés.....	72
III - CATALYSEUR A 1% EN POIDS DE RUTHENIUM SUR SILICE..	77
III.1. Activités.....	77
III.2. Sélectivités.....	79
III.2.1. Hydrogénolyse multiple et hydrogénolyse des liaisons médianes.....	79
III.2.2. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des liaisons terminales.....	80
III.2.3. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments hydrocarbonés.....	80

.../...

IV - CONCLUSION.....	84
<b>CHAPITRE IV : ETUDE DE L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE SOUS PRESSION - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'ACTIVITE ET LA SELECTIVITE DES CATALYSEURS AU Ni, Co ET Ru.....</b>	<b>89</b>
I - CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	92
I.1. Modes opératoires.....	92
I.2. Conditions d'analyse des produits.....	94
II - INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE.....	94
II.1. Catalyseurs au nickel.....	94
II.2. Catalyseur au cobalt.....	100
II.3. Catalyseur au ruthénium.....	101
III - INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES D'HYDROCARBURE ET D'HYDROGENE.....	105
III.1. Catalyseur au cobalt.....	105
III.1.1. Influence de la pression d'hydrogène.....	105
III.1.2. Influence de la pression d'hydro- carbure.....	108
III.2. Catalyseur au nickel.....	108
IV - DISCUSSION.....	110
IV.1. Catalyseur au nickel.....	115
IV.2. Catalyseur au cobalt.....	118
CONCLUSION GENERALE.....	135
BIBLIOGRAPHIE.....	141
ANNEXES.....	147

A mes Parents.

Cette étude sur l'hydrogénolyse des naphthalènes a été réalisée dans le cadre du Groupe d'Etude sur la Conversion du Charbon par l'Hydrogène (G.E.C.H.) et du GRECO-CHARBON C.N.R.S..

Nous remercions vivement ces organismes pour l'aide apportée à la réalisation de ces études.

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S n° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I.

Je remercie très sincèrement son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, de m'avoir accepté dans son laboratoire.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Madame le Professeur G. LECLERCQ qui a dirigé et orienté ce travail avec une attention toute particulière ; je lui rends hommage et la remercie chaleureusement.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur R. MAUREL, Professeur à l'Université de POITIERS et Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de VILLEURBANNE. Je lui suis extrêmement reconnaissant d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur H. CHARCOSSET, Maître de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse,

à Monsieur B. JUGUIN, Ingénieur de Recherches à l'Institut Français du Pétrole,

à Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I,

qui m'ont fait l'honneur de participer à ce Jury.

Je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance à Monsieur S. PIETRZYK, Assistant Associé à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, pour l'attention soutenue avec laquelle il a suivi cette étude et la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Je tiens à remercier Monsieur L. LECLERCQ, Maître Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, pour sa collaboration et l'aide qu'il m'a apportées.

Je remercie également mon camarade de laboratoire, Monsieur M. PEYROVI, pour la collaboration amicale que nous avons eue lors de cette étude sur l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés.

Les réalisations mécaniques et électroniques ont été effectuées par Messieurs M. CLEMENT, D. CLAEYS, J. C. MARCHAL et P. VANDERHEYDEN. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je tiens également à remercier Mesdames N. STRATMAINS, L. SAINLEGER et A. POLLET, pour leur aide précieuse apportée dans la préparation matérielle de ce mémoire.

INTRODUCTION

-◇=◇=◇=◇=◇-

## I N T R O D U C T I O N

- = o o o 0 o o o = -

Cette étude a été entreprise dans le cadre d'un Groupement d'Etude sur la Conversion du Charbon par l'Hydrogène (G.E.C.H.) qui regroupe le C.E.R.C.H.A.R., Gaz de France, l'I.F.P. et certains laboratoires du C.N.R.S. (Greco-Charbon).

L'objectif initial du G.E.C.H. était de transformer le charbon, dont la manipulation et le transport sont mal commodes, en substitut au gaz naturel (G.N.S.), c'est-à-dire en méthane essentiellement (avec éventuellement de faibles proportions d'éthane, propane et d'hydrogène). Cette transformation aurait lieu en trois étapes : liquéfaction directe du charbon en liquides lourds qui doivent être "hydrotraités" pour les purifier et les craquer en hydrocarbures liquides plus légers, dont la composition est assez analogue à celle des naphthas provenant du pétrole. Ces naphthas contiennent des paraffines linéaires et ramifiées, des naphthènes et environ 10% d'hydrocarbures aromatiques. Ces hydrocarbures de rapport H/C voisin de 2,5 doivent être transformés en méthane. Une possibilité de réaliser cette réaction est par hydrogénolyse.

Notre laboratoire ayant une bonne expérience de l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés sur divers métaux (1-6), nous avons donc étudié la possibilité d'hydrogéner totalement les hydrocarbures en méthane. De plus, cette réaction, qui a déjà fait l'objet de nombreuses recherches (1,2,7-21), est souvent utilisée comme réaction test pour caractériser les catalyseurs métalliques (19,20,22). En effet, sur certains métaux c'est une réaction sensible à la structure des catalyseurs (19,23-25,30,31) au sens de BOUDART (7), qui se produit sans doute sur des sites catalytiques particuliers (32,25). On pourra donc, à l'aide de mesures d'activités catalytiques, caractériser ces sites particuliers et les compter. L'établissement du mécanisme détaillé de cette réaction présente donc un intérêt particulier.



Les métaux actifs en hydrogénolyse de liaisons C-C sont essentiellement ceux du groupe VIII (2,7-14,19,26 27) et parmi ceux-ci on trouve ceux qui ne coupent qu'une seule liaison C-C (hydrogénolyse simple) et ceux qui conduisent à l'hydrogénolyse multiple, c'est-à-dire sur lesquels la molécule adsorbée subit plusieurs coupures de liaison (1,12,13,20,21).

Seuls les métaux de la seconde catégorie sont intéressants pour notre objectif et parmi ceux-ci nous avons choisi le nickel, le cobalt et le ruthénium qui sont parmi ceux qui produisent le plus de produits légers (13,15-17,33,34).

Une première thèse, consacrée à ce sujet (35,38), a étudié l'influence de la nature du métal, du support, de l'empoisonnement par le soufre et des prétraitements sur la vitesse et la sélectivité de l'hydrogénolyse de l'hexane à pression atmosphérique. L'hexane avait été choisi dans cette première étape comme hydrocarbure modèle, à cause de la grande abondance des paraffines linéaires dans les naphthas. Cependant, ceux-ci contenant également une assez forte proportion d'hydrocarbures ramifiés, nous avons d'abord étudié l'influence de la structure des hydrocarbures saturés sur leur hydrogénolyse sur nickel, cobalt et ruthénium, à la pression atmosphérique.

Ensuite, des contraintes de distribution du gaz dans les canalisations, rendant souhaitable la réalisation de la réaction sous pression élevée (de l'ordre de quelques dizaines d'atmosphères), nous avons abordé l'étude de l'influence de la pression sur l'activité et la sélectivité de catalyseurs au nickel et au cobalt, essentiellement après avoir réalisé la construction d'un réacteur sous pression dont la description détaillée est reportés dans le Chapitre II de ce travail.

--ooo0ooo--

CHAPITRE I

-◇=◇=◇=◇=◇-

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES CATALYSEURS -

I.1. - Support -

Le support est une silice aérosil 200 Degussa.

Il nous a été fourni sous forme de poudre extrêmement fine (la taille des grains est de l'ordre de  $200 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ), de densité apparente très faible ; nous l'avons d'abord aggloméré par lavage à l'eau distillée, puis séché au bain de sable et à l'étuve à  $110^{\circ}\text{C}$ . L'aire spécifique de ce support est de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ; ses principales impuretés sont :

$\text{TiO}_2$	$\approx$	0,03%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\approx$	0,05%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\approx$	0,003%

I.2. - Imprégnation -

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation du support  $\text{SiO}_2$  suspendu dans l'eau bidistillée par des solutions aqueuses des sels des métaux correspondants: nitrate de nickel, nitrate de cobalt, trichlorure de ruthénium hydraté. L'ensemble, soumis à agitation continue, est séché lentement au bain de sable jusqu'à obtention d'une poudre qui subit un dernier séchage dans une étuve (Paragraphe I.3.).

### I.3. - Traitement thermique -

Les catalyseurs à base de nickel et de ruthénium sont séchés dans l'étuve à 110°C pendant une nuit.

Les deux catalyseurs à base de cobalt utilisés ici : Co/SiO<sub>2</sub> à 10% et Co/SiO<sub>2</sub> à 20%, sont séchés respectivement à :

- \* 200°C pendant 17 heures
- \* 112°C pendant 17 heures et à 182°C pendant 3 heures.

Ils ont une couleur noire caractéristique des oxydes de cobalt (35)

### I.4. - Teneurs en métal -

Les catalyseurs préparés précédemment sont envoyés au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. où ils sont analysés par spectrométrie d'émission de plasma ; les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Catalyseurs non réduits	Teneurs en métal %
1% Ni/SiO <sub>2</sub>	0,88
10% Ni/SiO <sub>2</sub>	7,20
20% Ni/SiO <sub>2</sub>	13,00
10% Co/SiO <sub>2</sub>	12,60
20% Co/SiO <sub>2</sub>	18,20
1% Ru/SiO <sub>2</sub>	1,2

### I.5. - Réduction -

Les catalyseurs sont réduits :

- \* "in situ"
- \* à pression atmosphérique
- \* à débit d'H<sub>2</sub> = 10 l/h

selon le mode opératoire suivant :

- à température ambiante :
  - \* purge du réacteur par l'azote (10 mn)
  - \* balayage par l'hydrogène (10 mn)

- Chauffage du réacteur sous courant d'hydrogène :

- \* montée en température jusqu'à 100°C pendant 25 mn
- \* montée progressive en température jusqu'à 500°C par paliers de 50°C (3,3°C/mn)
- \* isotherme à 500°C pendant 7 heures.

Le catalyseur réduit est refroidi sous hydrogène jusqu'à la température de réaction choisie.

## II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS -

Les catalyseurs ont été caractérisés par :

- \* leur capacité de chimisorption d'hydrogène
- \* leur degré de réduction
- \* leur activité en hydrogénation de benzène.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

### II.1. - Chimisorption -

#### II.1.1. Appareillage :

Les mesures d'adsorption de l'hydrogène sont réalisées dans un montage volumétrique (Figure 1), à température ambiante et avec une gamme de pression allant de 80 à 300 torr.

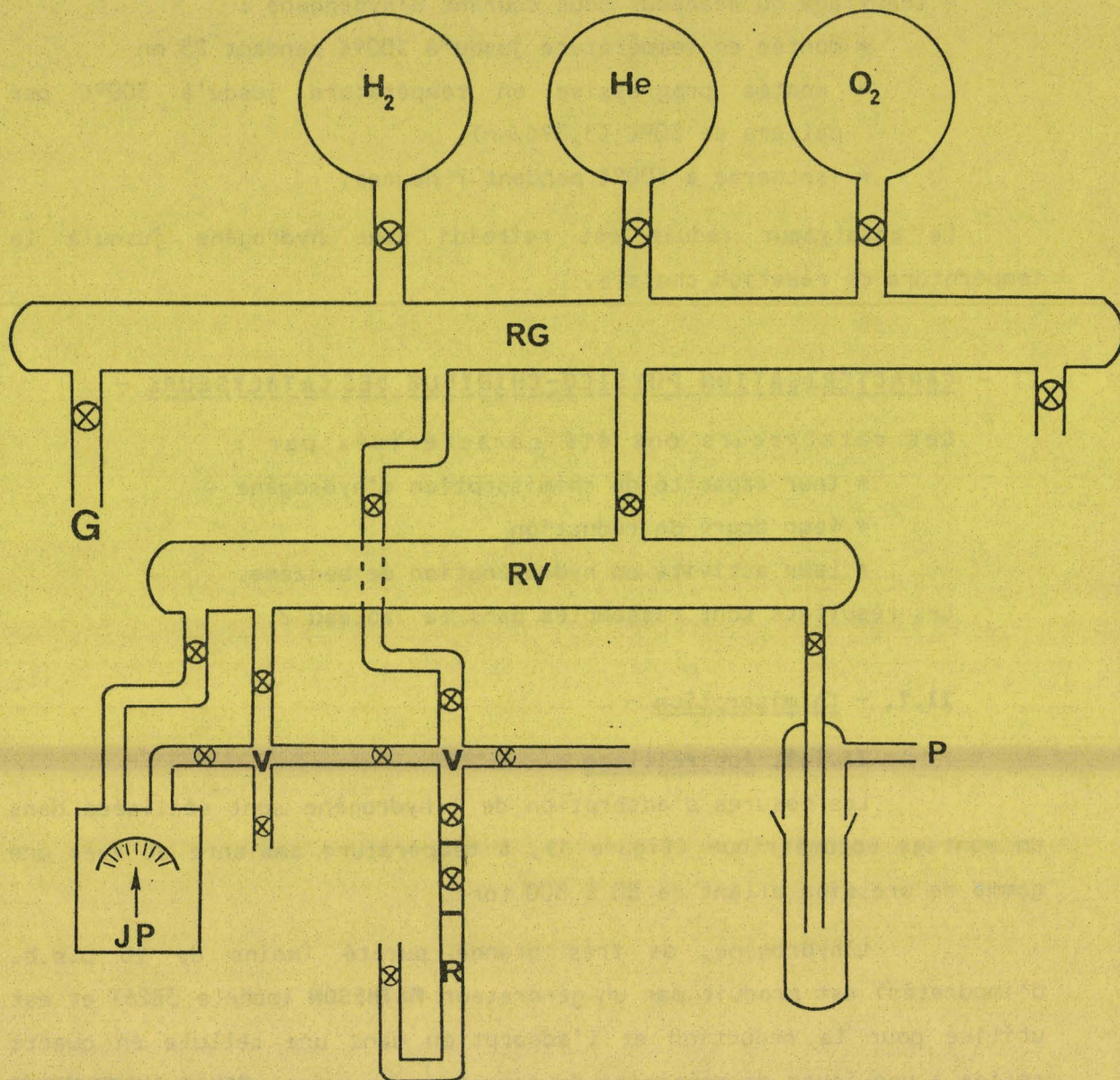
L'hydrogène, de très grande pureté (moins de 10 p.p.b. d'impuretés) est produit par un générateur **MATHESON** (modèle 3826) et est utilisé pour la réduction et l'adsorption dans une cellule en quartz reliée à une jauge de précision de mesure de pression, **TEXAS INSTRUMENTS**. L'oxygène de qualité N<sub>45</sub> (99,995% O<sub>2</sub>) est fourni par la Société "AIR LIQUIDE".

#### II.1.2. Isotherme :

Après l'évacuation du catalyseur réduit (à 500°C pendant 15 heures pour le nickel et le ruthénium, à 400°C pendant 4-5 heures pour le cobalt), on procède à la détermination de l'isotherme d'adsorption de l'hydrogène (Figure 2), dont le premier point est déterminé comme suit :

- \* remplissage du volume de référence  $V_0$  par l'hydrogène à la pression  $P_0$
- \* mise en contact de l'hydrogène contenue dans  $V_0$  avec le catalyseur
- \* mesure de la pression de l'hydrogène  $P_1$  dans le volume  $V_1$  (volume de référence + volume de réacteur).

**FIGURE 1** : SCHEMA DU MONTAGE VOLUMETRIQUE D'ADSORPTION



LEGENDE

G : Arrivée des gaz

H<sub>e</sub> : Hélium

H<sub>2</sub> : Hydrogène

JP : Jauge de Pression

O<sub>2</sub> : Oxygène

P : Pompe

R : Réacteur

RG : Rampe à Gaz

RV : Rampe à Vide

V : Volume de référence

Connaissant  $P_0 V_0$ ,  $P_1 V_1$ , on calcule  $n_{H_2}$  le nombre de moles d'hydrogène chimisorbé par gramme de catalyseur à la pression  $P_1$  :

$$n_{H_2} = \frac{1}{m \cdot R} \left( \frac{P_0 V_0}{T_0} - \frac{P_1 V_1}{T_1} \right) \quad (I)$$

où  $m$  désigne la masse du catalyseur.

Par convention, l'ordonnée à l'origine de la partie pseudo-linéaire de l'isotherme est considérée représenter la quantité d'hydrogène adsorbée dans une monocouche sur le platine. L'adsorption sur le support est considérée comme négligeable (36). On admet que la saturation est atteinte lorsque la surface est couverte d'une couche monoatomique, chaque atome d'hydrogène (H) s'adsorbant sur un atome de métal en surface ( $M_S$ ) :



Le rapport  $H/M_S$  est considéré égal à 1 (50,40).

Ainsi, on accède facilement à la dispersion  $D$  du métal :

$$D = \frac{M_S}{M_{total}}$$

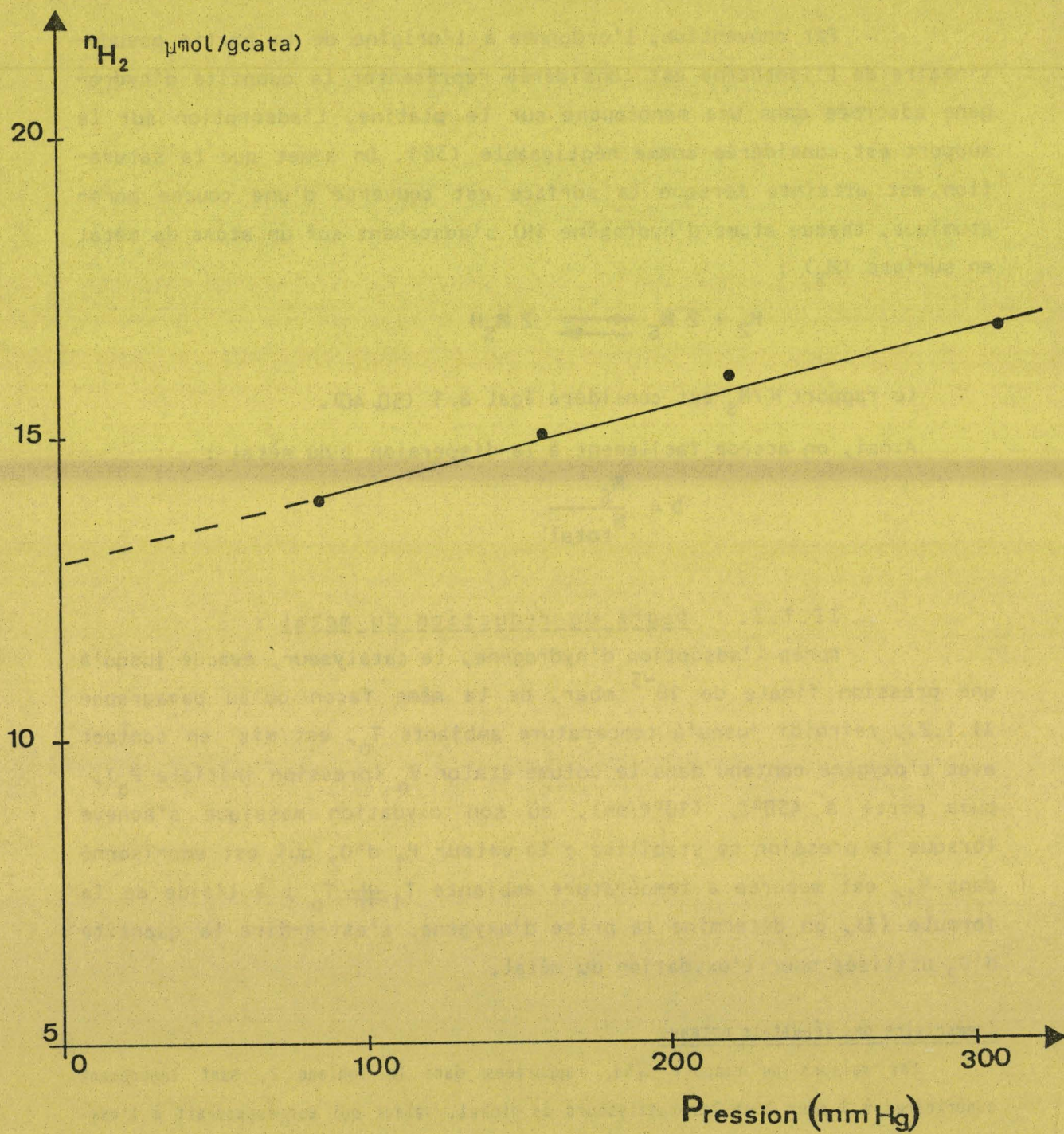
### II.1.3. Degré de réduction du métal :

Après l'adsorption d'hydrogène, le catalyseur, évacué jusqu'à une pression finale de  $10^{-5}$  mbar, de la même façon qu'au paragraphe II.1.2., refroidi jusqu'à température ambiante  $T_0$ , est mis en contact avec l'oxygène contenu dans le volume étalon  $V_0$  (pression initiale  $P_0$ ), puis porté à  $450^\circ C$ , ( $10^\circ C/mn$ ), où son oxydation massique s'achève lorsque la pression se stabilise ; la valeur  $P_1$  d' $O_2$  qui est emprisonné dans  $V_1$ , est mesurée à température ambiante  $T_1 \neq T_0$  ; à l'aide de la formule (I), on détermine la prise d'oxygène, c'est-à-dire la quantité d' $O_2$  utilisée pour l'oxydation du métal.

#### Commentaire des résultats obtenus

Les valeurs du rapport  $O/Ni$ , rapportées dans le Tableau 2, sont légèrement supérieures à 1 pour tous les catalyseurs au nickel, valeur qui correspondrait à l'oxydation du Ni métal en  $NiO$  ; ceci concorde bien avec les résultats de BARTHOLOMEW (42) qui a trouvé un rapport  $O/Ni$  de 1,05-1,12 pour l'oxydation des catalyseurs  $Ni/Al_2O_3$  à  $400-430^\circ C$ .

**FIGURE 2 :** ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'HYDROGENE SUR Ru/SiO<sub>2</sub> 1% A TEMPERATURE AMBIANTE.





La valeur  $O/Co = 1,44$ , obtenue pour le catalyseur à 10% en cobalt, correspond sans doute à la formation de  $Co_3O_4$  plutôt que  $CoO$  (valeur théorique : 1,33) ; la propriété de  $Co_3O_4$  de chimisorber  $1'O_2$  jusqu'au rapport  $O/Co$  voisin de 1,50, est attribuée à son état non stoechiométrique : (49).

En conclusion, les valeurs de ces rapports  $O/M$  montrent que la réduction de nos catalyseurs est quasiment complète.

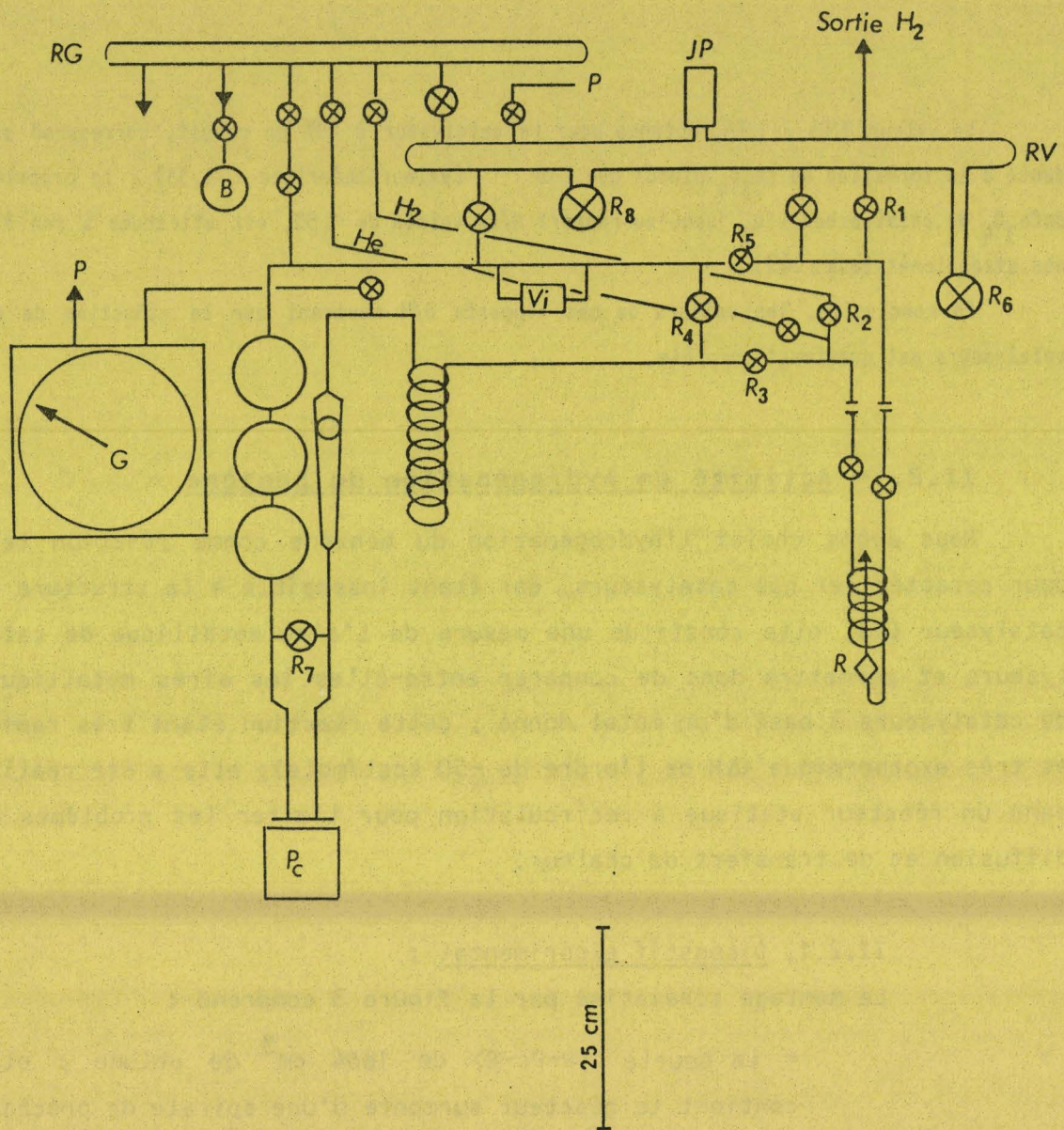
## II.2. - Activité en hydrogénation du benzène -

Nous avons choisi l'hydrogénation du benzène comme réaction test pour caractériser nos catalyseurs, car étant insensible à la structure du catalyseur (7), elle constitue une mesure de l'aire métallique de catalyseurs et permettra donc de comparer entre-elles les aires métalliques de catalyseurs à base d'un métal donné ; cette réaction étant très rapide et très exothermique ( $\Delta H$  de l'ordre de  $-50$  kcal/mole), elle a été réalisée dans un réacteur statique à recirculation pour limiter les problèmes de diffusion et de transfert de chaleur.

### II.2.1. Dispositif expérimental :

Le montage schématisé par la Figure 3 comprend :

- \* La boucle (R-Pc-R) de  $1864 \text{ cm}^3$  de volume ; elle contient le réacteur surmonté d'une spirale de préchauffage et une pompe à soufflet **METAL BELLOWS** permettant la circulation du mélange réactionnel benzène-hydrogène dans la boucle à une vitesse pouvant aller jusqu'à  $1,2$  l/mn.
- \* Un système de pompage permettant l'évacuation de la boucle ; il est constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile **SANTOVAC 5**. Deux pièges à azote liquide protègent la boucle réactionnelle d'une éventuelle pollution par des vapeurs d'huile.
- \* Une jauge **MKS BARATRON (G)** mesurant la pression du gaz dans la boucle réactionnelle.
- \* Un thermostat à eau maintenant la température du réacteur à  $0,2^\circ\text{C}$  près.
- \* Un purificateur **ENGELHARD** à membrane au palladium fournissant de l'hydrogène exempt de toute impureté.



**FIGURE 3 : SCHEMA DU REACTEUR STATIQUE A RECIRCULATION**

**LEGENDE**

**B** : Réservoir de benzène  
**G** : Jauge de Pression  
**JP** : Jauge des pressions faibles  
**P<sub>c</sub>** : Pompe à circulation  
**R** : Réacteur  
**RG** : Rampe à gaz

**RV** : Rampe à vide  
**R<sub>1</sub>** : Robinet (débitmètre)  
**R<sub>2</sub>** : Robinet (arrivée d'H<sub>2</sub> dans R)  
**R<sub>3</sub>-R<sub>8</sub>** : Robinets d'arrêt  
 (R<sub>8</sub> vers pompe secondaire,  
 R<sub>6</sub> vers la pompe primaire)  
**V<sub>i</sub>** : Vanne d'injection

\* Le benzène (B), commercialisé par PROLABO (qualité NORMAPUR), est purifié par distillation, conservé en présence d'un catalyseur au Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1% pour éliminer les traces de soufre. Il est ensuite soumis, dans son ballon de stockage (B), à 4 ou 5 cycles de solidification (dans l'azote liquide)-dégazage afin d'éliminer l'air dissout.

#### II.2.2. - Conditions expérimentales :

L'hydrogénation du benzène a été étudiée à 50°C pour tous les catalyseurs, sur des masses de catalyseurs faibles (20 à 200 mg) ; les pressions partielles initiales de benzène et d'hydrogène sont fixées respectivement à 40 torr et 760 torr.

#### II.2.3. - Analyse des produits :

Le cyclohexane et le benzène sont analysés par un chromatographe PERKIN-ELMER F20 à ionisation de flamme, muni d'une colonne capillaire de SQUALANE, de 50m de longueur et 0,25 mm de diamètre intérieur. L'injection des échantillons dans le chromatographe se fait automatiquement toutes les 6 mn par une vanne VIGA INTERSMAT commandée par un système pneumatique. L'analyse chromatographique s'effectue dans les conditions suivantes :

- \* débit de gaz vecteur (hélium) dans la colonne: 1 cm<sup>3</sup>/mn
- \* rapport de by-pass: 1/400
- \* débit additionnel d'hélium : 19 cm<sup>3</sup>/mn
- \* température du four : 50°C
- \* température du détecteur : 140°C

#### II.2.4. - Protocoles opératoires :

A la fin de la réduction, le réacteur est ramené à température ambiante, isolé par la fermeture des robinets R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, alors que le robinet R<sub>3</sub> est gardé ouvert puis fermé aussitôt après la mesure de la pression d'hydrogène dans le réacteur (P<sub>H<sub>2</sub></sub>)<sub>r</sub> ; cela est suivi de l'évacuation du compartiment (R<sub>5</sub>-R<sub>3</sub>-P<sub>c</sub>) jusqu'à une pression réduite de 10<sup>-4</sup> mbar, compartiment dans lequel est introduite tout d'abord une pression de benzène de 41,72 torr, puis la pression d'hydrogène (P<sub>H<sub>2</sub></sub>)<sub>c</sub> permettant d'obtenir finalement le mélange voulu dans la boucle de recirculation après ouverture des robinets R<sub>5</sub> et R<sub>3</sub>, mettant en circuit le réacteur.

$(P_{H_2})_c$  est calculée par la formule :

$$(P_{H_2})_r \frac{V_r}{V_c} + (P_{H_2})_c = 760 \left(1 + \frac{V_r}{V_c}\right)$$

$$V_r \text{ (volume du réacteur)} = 76,5 \text{ cm}^3$$

$$V_c \text{ (volume du compartiment)} = 1787,5 \text{ cm}^3$$

Le mélange réactionnel, préparé dans le compartiment  $(R_5-R_3-P_c)$ , est mis en circulation par la pompe  $P_c$  ; lorsque la température du catalyseur se stabilise à  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ , on ouvre  $R_2$  et  $R_3$ , ce qui marque le début de la réaction.

A partir de la courbe  $\%C_6H_{12}\text{formé} = f(t)$  (Figure 4), on calcule la pente de la partie linéaire ( $0 < \text{T.T.G.} < 40\%$ ) correspondant à l'activité initiale du catalyseur.

La valeur de la pente  $p$  ainsi déterminée permet de calculer la vitesse spécifique de la réaction :

$$v = \frac{n_o \cdot p}{m} \text{ moles} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ du catalyseur non réduit}$$

où  $n_o$  = nombre de moles du benzène dans le mélange initial

$m$  = masse de l'échantillon en g

$p$  = pente en  $\text{h}^{-1}$

Nous avons calculé également le "nombre de rotation" (turnover frequency)  $N$  ou le nombre de molécules de benzène transformées par site d'adsorption de l'hydrogène :

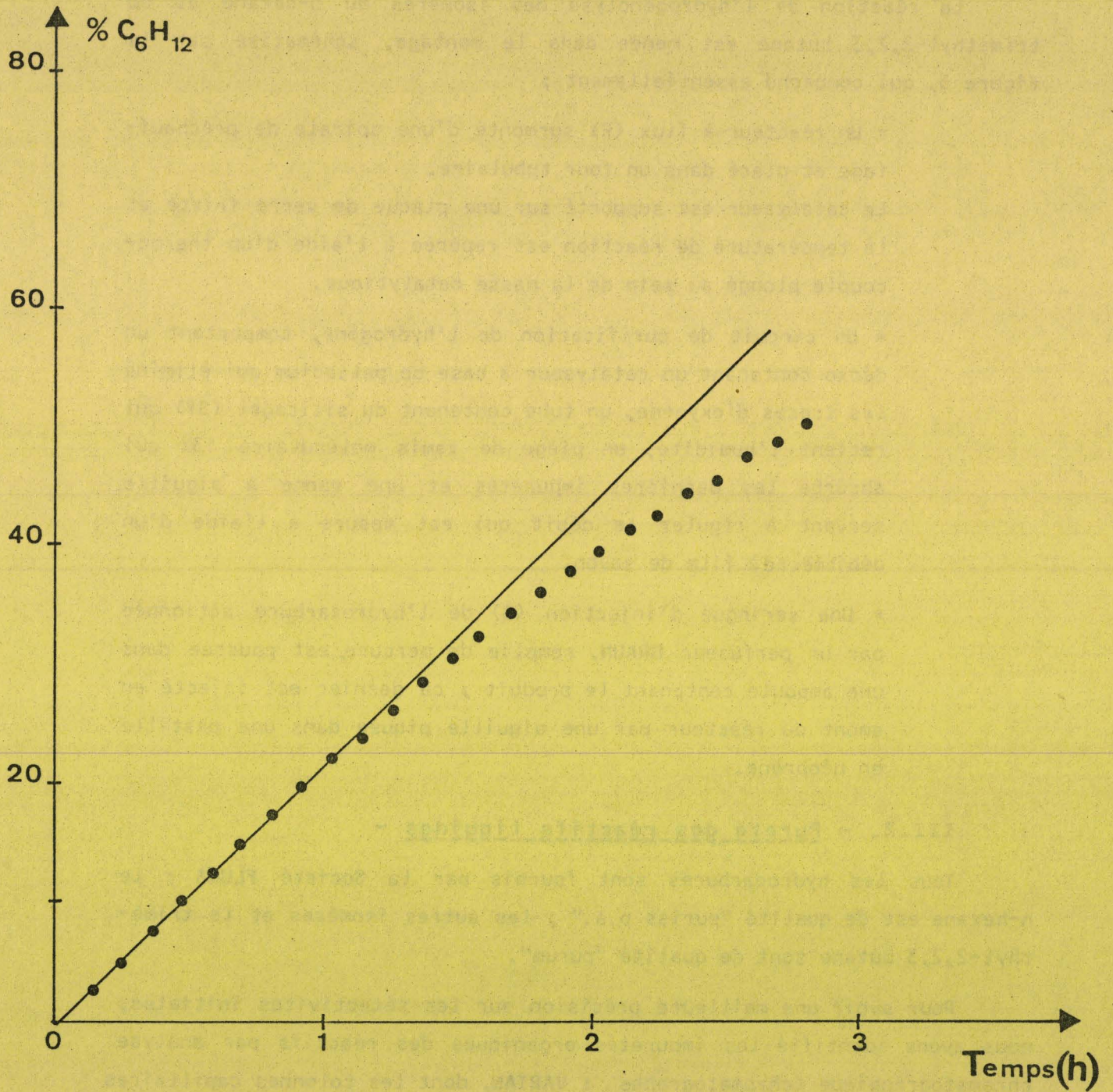
$$N = \frac{v}{2 \cdot n_{H_2}} \text{ h}^{-1}$$

où  $n_{H_2}$  = nombre de moles d' $H_2$  chimisorbé par gramme de catalyseur.

Tableau 2 : Caractéristiques des catalyseurs réduits  
Température de réduction =  $500^\circ\text{C}$

Catalyseurs	$n_{H_2}$	$\mu\text{mole/g}$ de catalyseur non réduit	O/M	$N \text{ (h}^{-1}\text{)}$
1% Ni/SiO <sub>2</sub>		26,3	1,09	29
10% Ni/SiO <sub>2</sub>		87,1	1,15	25
20% Ni/SiO <sub>2</sub>		146,0	1,05	21
10% Co/SiO <sub>2</sub>		33,5	1,44	190
20% Co/SiO <sub>2</sub>		141,9	-	213
1% Ru/SiO <sub>2</sub>		13,0	-	-

**FIGURE 4** : % DE CYCLOHEXANE FORME PAR L'HYDROGENATION DU BENZENE  
EN FONCTION DU TEMPS DE TRAVAIL



\*  $P_{H_2} = 0,95 \text{ atm.}$

\*  $P_{C_6H_6} = 0,05 \text{ atm.}$

\*  $T = 50^\circ\text{C}$

\* 0,02g de  $Co/SiO_2$  à 20%

### III - HYDROGENOLYSE A PRESSION ATMOSPHERIQUE -

#### III.1. - Dispositif expérimental -

La réaction de l'hydrogénolyse des isomères du n-hexane et du triméthyl-2,2,3 butane est menée dans le montage, schématisé par la Figure 5, qui comprend essentiellement :

\* Un réacteur à flux (R) surmonté d'une spirale de préchauffage et placé dans un four tubulaire.

Le catalyseur est supporté sur une plaque de verre fritté et la température de réaction est repérée à l'aide d'un thermocouple plongé au sein de la masse catalytique.

\* Un circuit de purification de l'hydrogène, comportant un déoxo contenant un catalyseur à base de palladium qui élimine les traces d'oxygène, un tube contenant du silicagel (Si) qui retient l'humidité, un piège de tamis moléculaire 13X qui absorbe les dernières impuretés et une vanne à aiguille servant à réguler le débit qui est mesuré à l'aide d'un débitmètre à film de savon.

\* Une seringue d'injection (S) de l'hydrocarbure actionnée par un perfuseur BRAUN, remplie de mercure, est poussée dans une ampoule contenant le produit ; ce dernier est injecté en amont du réacteur par une aiguille piquée dans une pastille en néoprène.

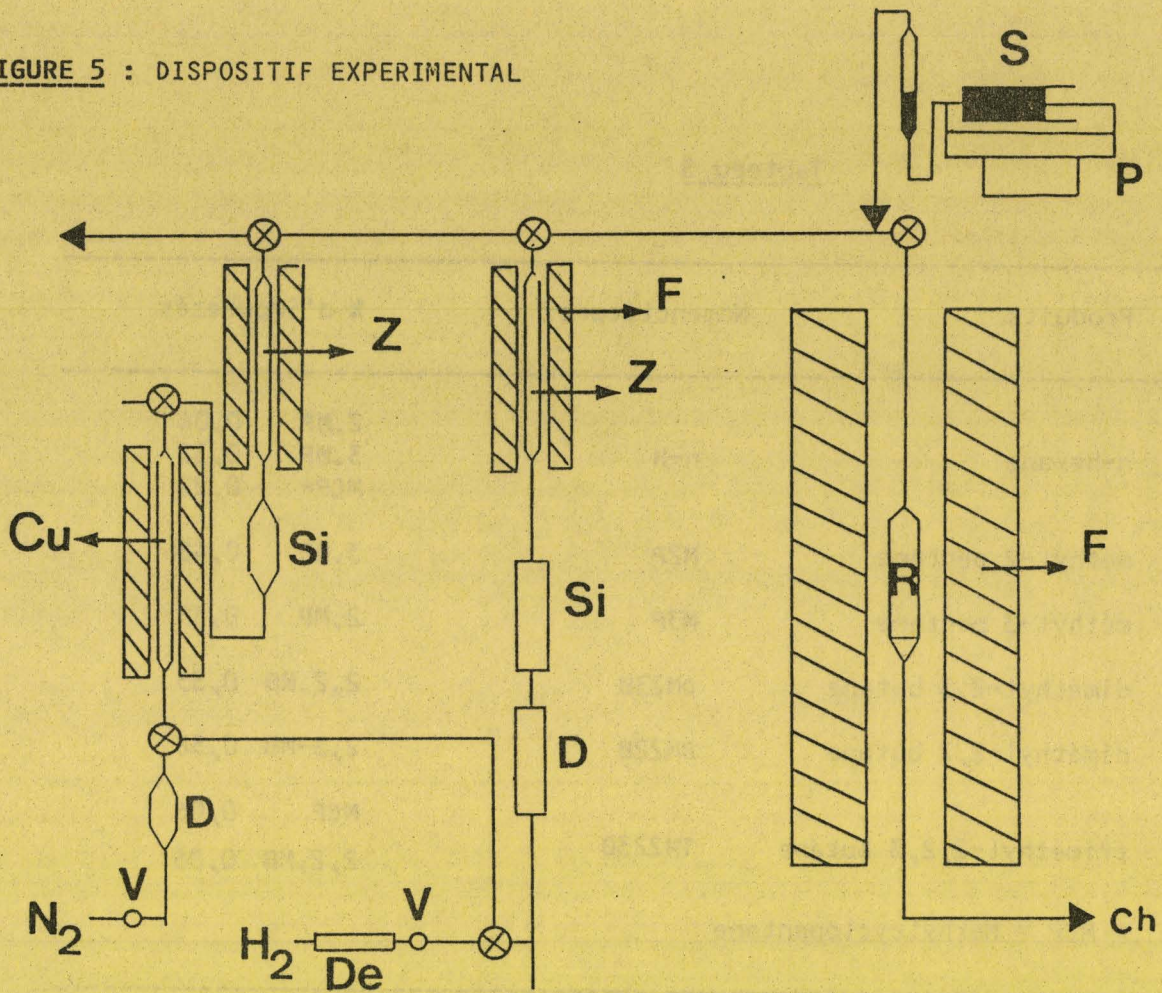
#### III.2. - Pureté des réactifs liquides -

Tous les hydrocarbures sont fournis par la Société FLUKA ; le n-hexane est de qualité "puriss p.a." ; les autres isomères et le triméthyl-2,2,3 butane sont de qualité "purum".

Pour avoir une meilleure précision sur les sélectivités initiales, nous avons identifié les impuretés organiques des réactifs par analyse chromatographique (chromatographe : VARIAN, dont les colonnes capillaires sont remplies de SQUALANE ayant une longueur de 100m et un diamètre de 0,2 mm).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

FIGURE 5 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL



LEGENDE

Cu : Cuivre déposé sur silice  
 D : Débitmètre à film de savon  
 De : Déoxo  
 F : Four  
 P : Perfuseur

R : Réacteur  
 S : Seringue  
 S<sub>i</sub> : Silicagel  
 V : Vanne  
 Z : Zéolithe 13X

Tableau 3

Produits	Nomenclature	% d'impuretés	
n-hexane	n-H	2.MP	0,04
		3.MP	0,33
		MCP*	0,22
méthyl-2 pentane	M2P	3.MP	0,48
méthyl-3 pentane	M3P	2.MP	0,35
diméthyl-2,3 butane	DM23B	2,2.MB	0,35
diméthyl-2,2 butane	DM22B	2,3-MB	0,58
triméthyl-2,2,3 butane	TM223B	MCP	0,06
		2,2.MB	0,06

\* MCP = Méthylcyclopentane

### III.3. - Conditions expérimentales -

- \* Pression partielle d' $H_2$  = 0,9 atm.
- \* Pression partielle de l'hydrocarbure = 0,1 atm.
- \* Températures de réaction = 180°C pour le ruthénium  
200°C pour le cobalt  
220°C pour le nickel
- \* Masses de catalyseur = de 0,2 à 1g
- \* Débit d'hydrocarbure = de 0,5 à 3,75 ml/h

### III.4. - Analyses chromatographiques -

Les produits sont injectés automatiquement par une vanne (INTERSMAT VIGA) dans le chromatographe INTERSMAT IGC 131 à ionisation de flamme, équipé de colonnes identiques de 3m de longueur et de 3,2 mm de diamètre, remplies de :

- a) PORAPAK R, pour les produits d'hydrogénolyse de l'hexane
- b) SQUALANE, pour les autres hydrocarbures.



Dans le cas :

a) le programme de température cyclique est :

$$\begin{aligned} T_1 &= 140^\circ\text{C} & \text{avec} & & t_1 &= 2 \text{ mn } 50 \text{ s} \\ T_2 &= 160^\circ\text{C} & \text{avec} & & t_2 &= 3 \text{ mn} \\ T_3 &= 200^\circ\text{C} & \text{avec} & & t_3 &= 12 \text{ mn} \\ G_1 &= G_2 \text{ (gradient de température)} & & & &= 40^\circ\text{C/mn} \end{aligned}$$

b) le programme utilisé est :

$$\begin{aligned} T_1 &= 70^\circ\text{C} & \text{avec} & & t_1 &= 2 \text{ mn} \\ T_2 &= 90^\circ\text{C} & \text{avec} & & t_2 &= 5 \text{ mn} \\ T_3 &= 150^\circ\text{C} & \text{avec} & & t_3 &= 6 \text{ mn} \\ G_1 &= G_2 = 40^\circ\text{C/mn} \end{aligned}$$

Les conditions d'analyses chromatographiques sont :

- \* débit d'azote (gaz vecteur) =  $25 \text{ cm}^3/\text{mn}$
- \* température du détecteur et de l'injection =  $200^\circ\text{C}$

### III.5. - Exploitation des résultats expérimentaux -

Les surfaces des pics chromatographiques sont calculées par un intégrateur ICR1 (SHIMADZU). Elles sont proportionnelles au nombre d'atomes de carbone de chaque molécule. Par exemple, dans le cas du méthyl-2 pentane, les produits de la réaction sont : méthane, éthane, propane, isobutane, butane, isopentane et pentane.

Soient  $A_i$  leurs surfaces (avec  $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  et  $7$ ) :

$$A_i = k_i \times n_i \quad (n_i = \text{nombre de molécules à } i \text{ atomes de carbone})$$

Le taux de transformation global ou T.T.G. du méthyl-2 pentane est égal à :

$$\text{T.T.G.} = \frac{\sum_{i=1}^5 A_i}{\sum_{i=1}^6 A_i}$$

La fraction molaire d'un produit  $S_j$ , ayant  $j$  atomes de carbone dans le mélange, est donnée par :

$$S_j = \frac{\frac{A_j}{j}}{\sum_{i=1}^5 \frac{A_i}{n_i}}$$

III.6. - Modes opératoires -

III.6.1. Activité :

a) Débit constant : L'hydrocarbure est injecté à raison de 2 cm<sup>3</sup>/h, en amont du réacteur, dans le courant d'hydrogène.

L'activité du catalyseur est déterminée à l'aide de la courbe d'encrassement : taux de transformation globale en fonction du temps de travail (Figure 6) ; celle-ci devient une droite au bout d'une heure environ.

Soit  $\tau_0$  son ordonnée à l'origine.

L'activité initiale du catalyseur au temps de travail zéro est :

$$v = \frac{\tau_0 V_i}{m} \text{ moles.h}^{-1}.\text{g}^{-1} \text{ du métal}$$

où  $\tau_0$  = taux de transformation global extrapolé à temps zéro  
 $v_i$  = vitesse d'injection de l'hydrocarbure en moles.h<sup>-1</sup>  
 $m$  = masse du métal en g.

b) Débit variable : Pour déterminer les sélectivités initiales à taux de conversion nul, nous avons fait varier le débit d'hydrocarbure au cours d'une même expérience. On obtient ainsi une courbe en "créneaux" (Figure 7).

Le taux de transformation à temps de travail nul correspondant à chaque débit est calculé de la manière suivante :

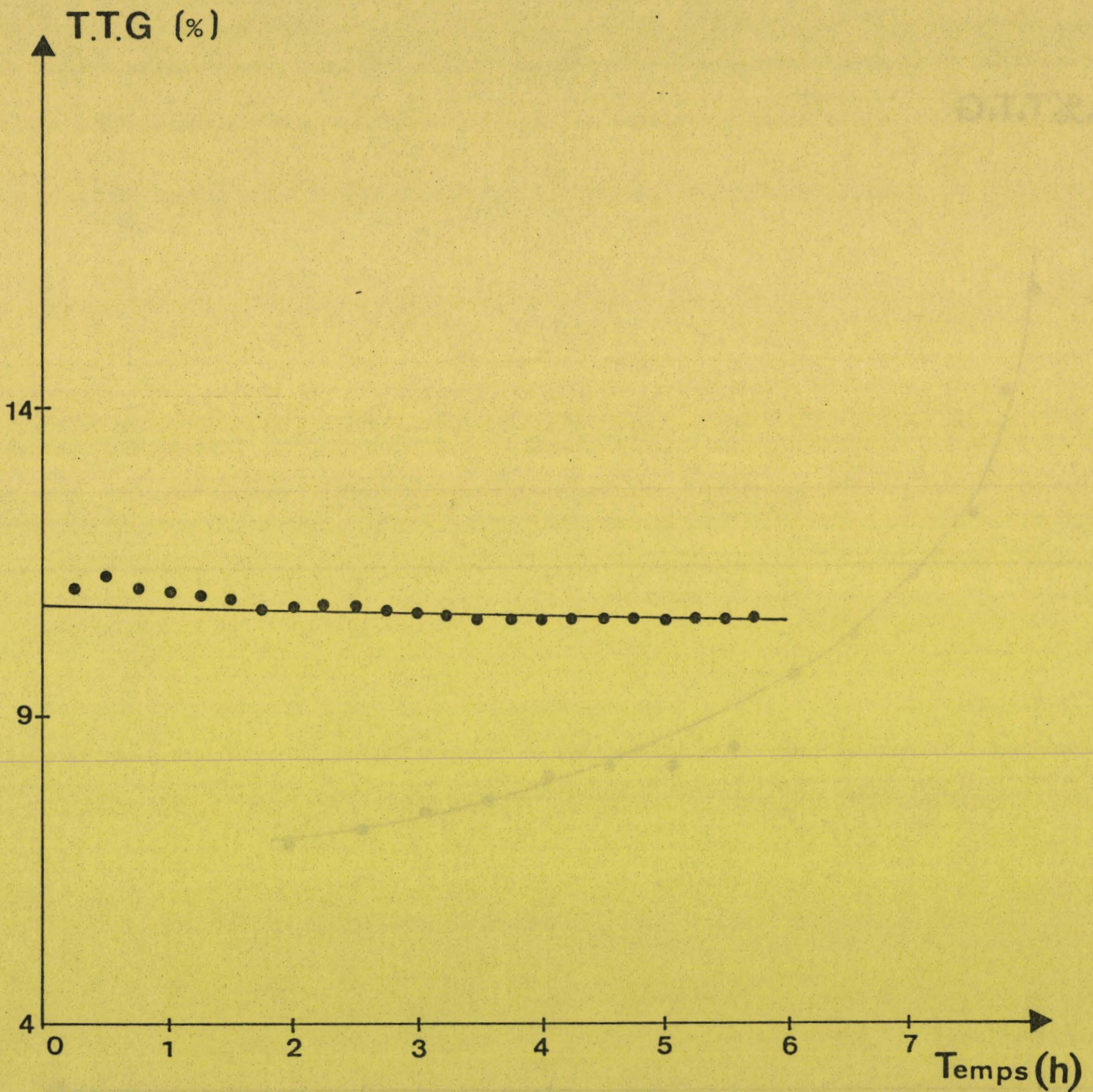
$$\tau_{n_0}^0 = \tau_{n-1}^0 \frac{\tau_{tn}}{\tau_{t_{n-1}}}$$

$\tau_1^0$  = ordonnée à l'origine de la première droite d'encrassement.

III.6.2. Sélectivité :

La répartition initiale des produits de la réaction à taux de transformation nul est obtenue en extrapolant à zéro les courbes : % molaires des produits en fonction du taux de transformation global. A titre d'exemple, on a présenté les courbes relatives au méthyl-2 pentane (Figure 8).

**FIGURE 6** : VARIATION DU TAUX DE TRANSFORMATION  
EN FONCTION DU TEMPS DE TRAVAIL



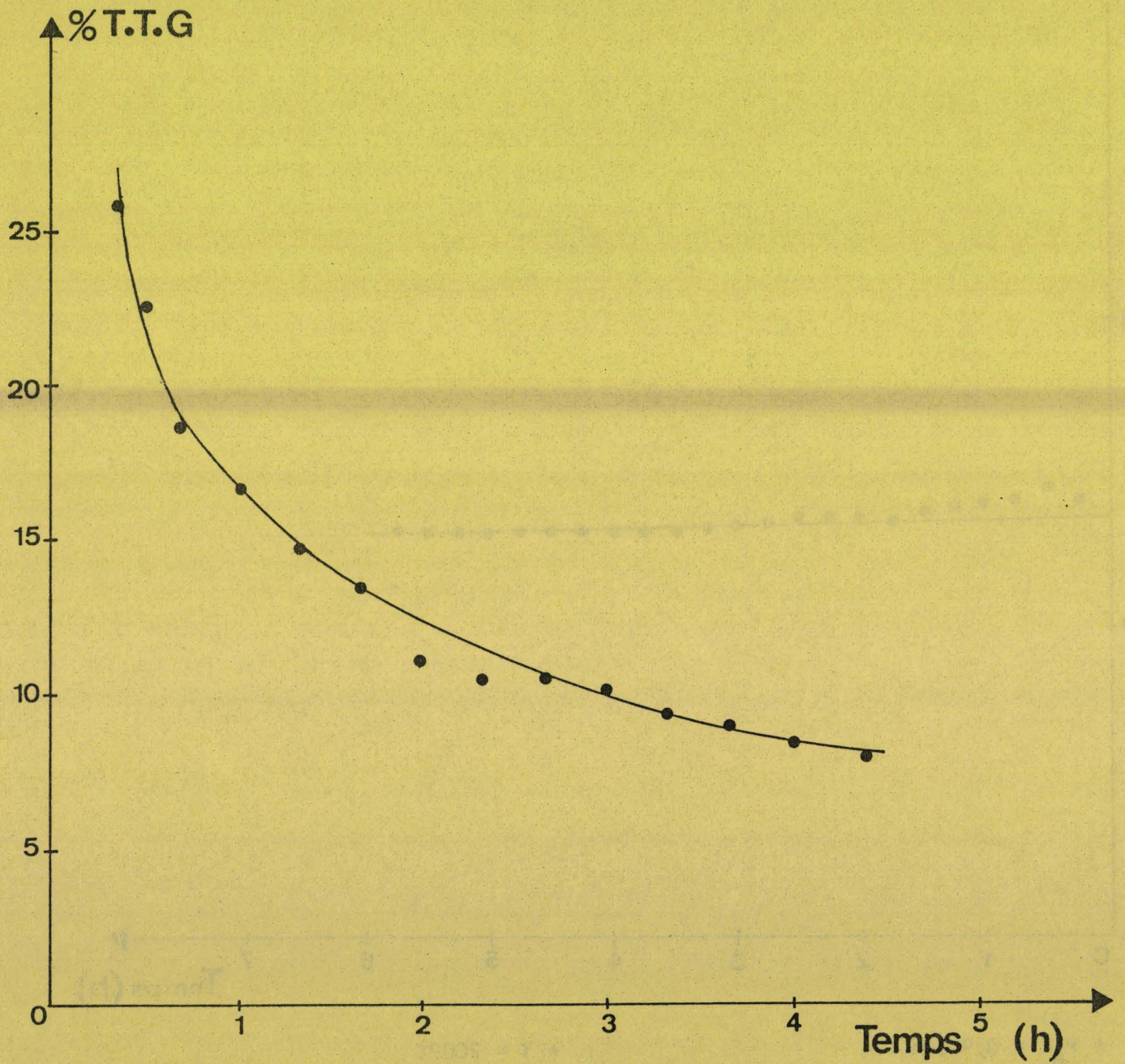
\*  $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm.}$

\*  $T = 200^\circ\text{C}$

\*  $P_{M23B} = 0,1 \text{ atm.}$

\*  $0,2\text{g de Co/SiO}_2 \text{ à } 10\%$

FIGURE 6 BIS : VARIATION DU TAUX DE TRANSFORMATION  
EN FONCTION DU TEMPS DE TRAVAIL



\*  $P_{H_2} = 0,9 \text{ atm.}$

\*  $P_{M23B} = 0,1 \text{ atm.}$

\*  $T = 180^\circ\text{C}$

\* 0,2g de Ru/SiO<sub>2</sub> à 1%

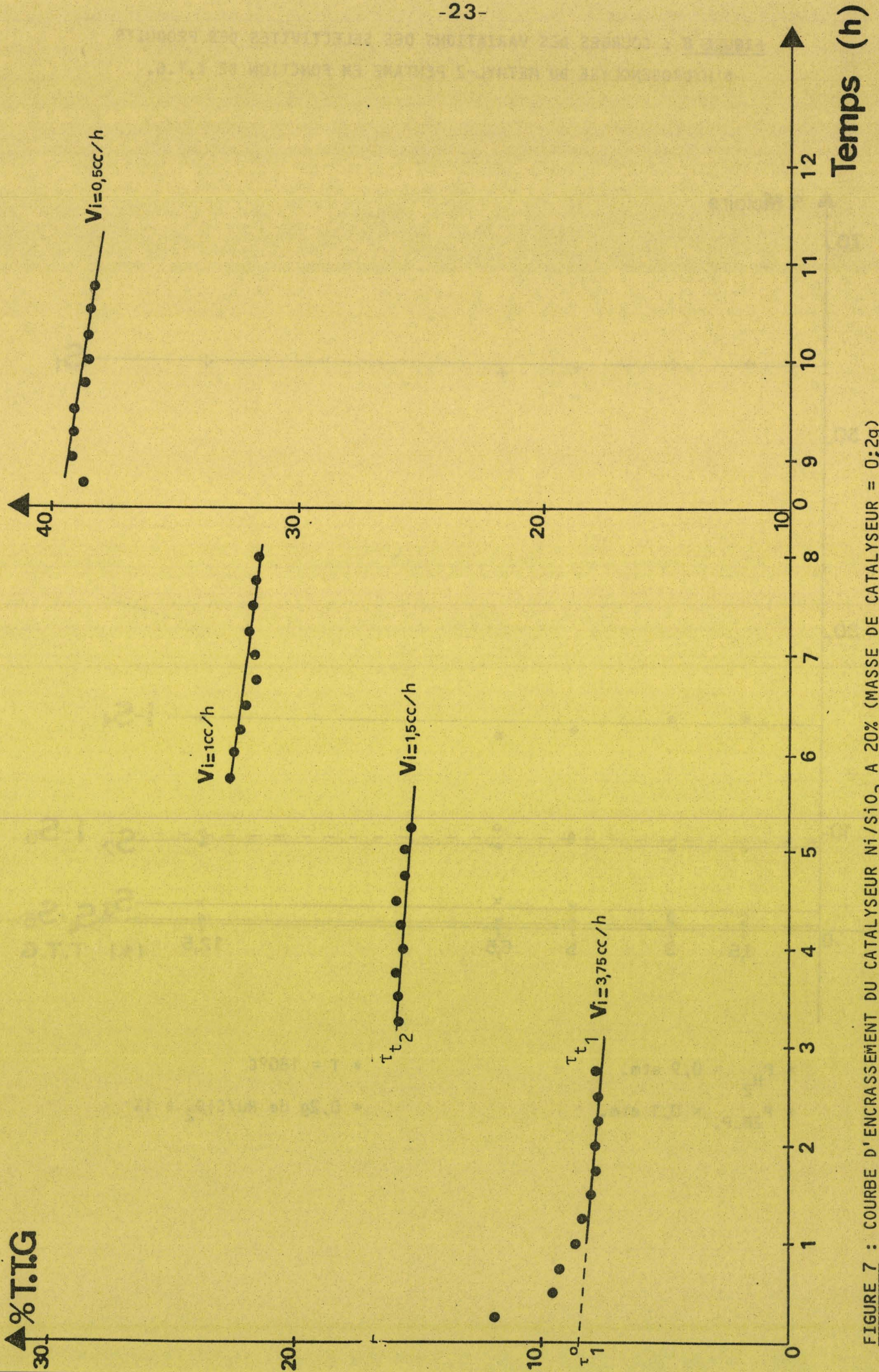


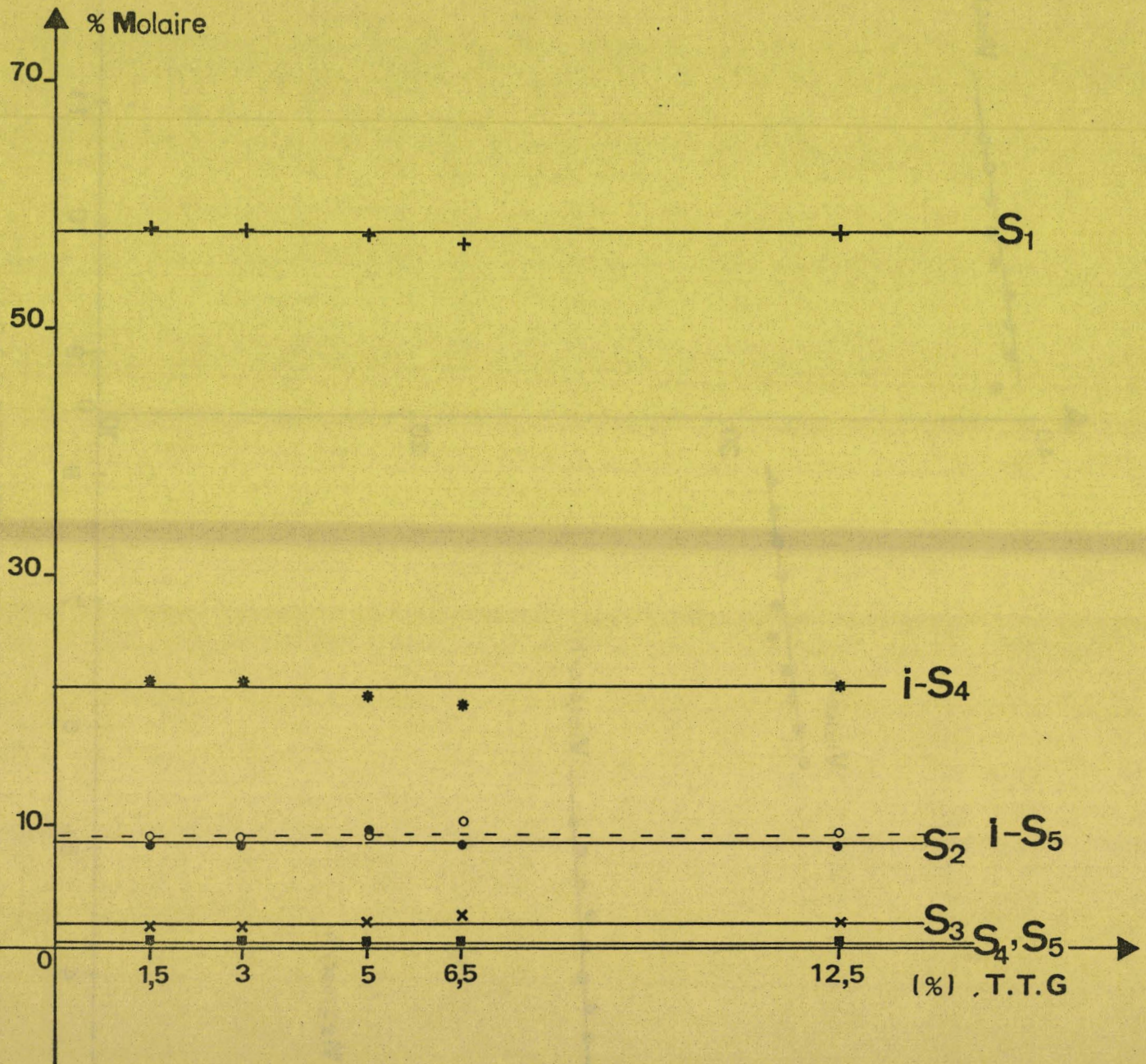
FIGURE 7 : COURBE D'ENCRAISSEMENT DU CATALYSEUR Ni/SiO<sub>2</sub> A 20% (MASSE DE CATALYSEUR = 0,2g)

\* P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.

\* P<sub>2,3M.B.</sub> = 0,1 atm.

\* T = 180°C

FIGURE 8 : COURBES DES VARIATIONS DES SELECTIVITES DES PRODUITS  
D'HYDROGENOLYSE DU METHYL-2 PENTANE EN FONCTION DE T.T.G.



\* P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.

\* P<sub>2M.P.</sub> = 0,1 atm.

\* T = 180°C

\* 0,2g de Ru/SiO<sub>2</sub> à 1%

CHAPITRE II

-◇=◇=◇=◇=◇-

REALISATION D'UN MONTAGE SOUS PRESSION





## CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

### REALISATION D'UN MONTAGE SOUS PRESSION

#### Vue d'ensemble et description

Le montage, construit pour étudier l'influence de la pression sur la réaction de l'hydrogénolyse, est présenté par la Figure 9. Il devra travailler à des pressions allant jusqu'à 50 atm., à des températures de l'ordre de 250 à 300°C.

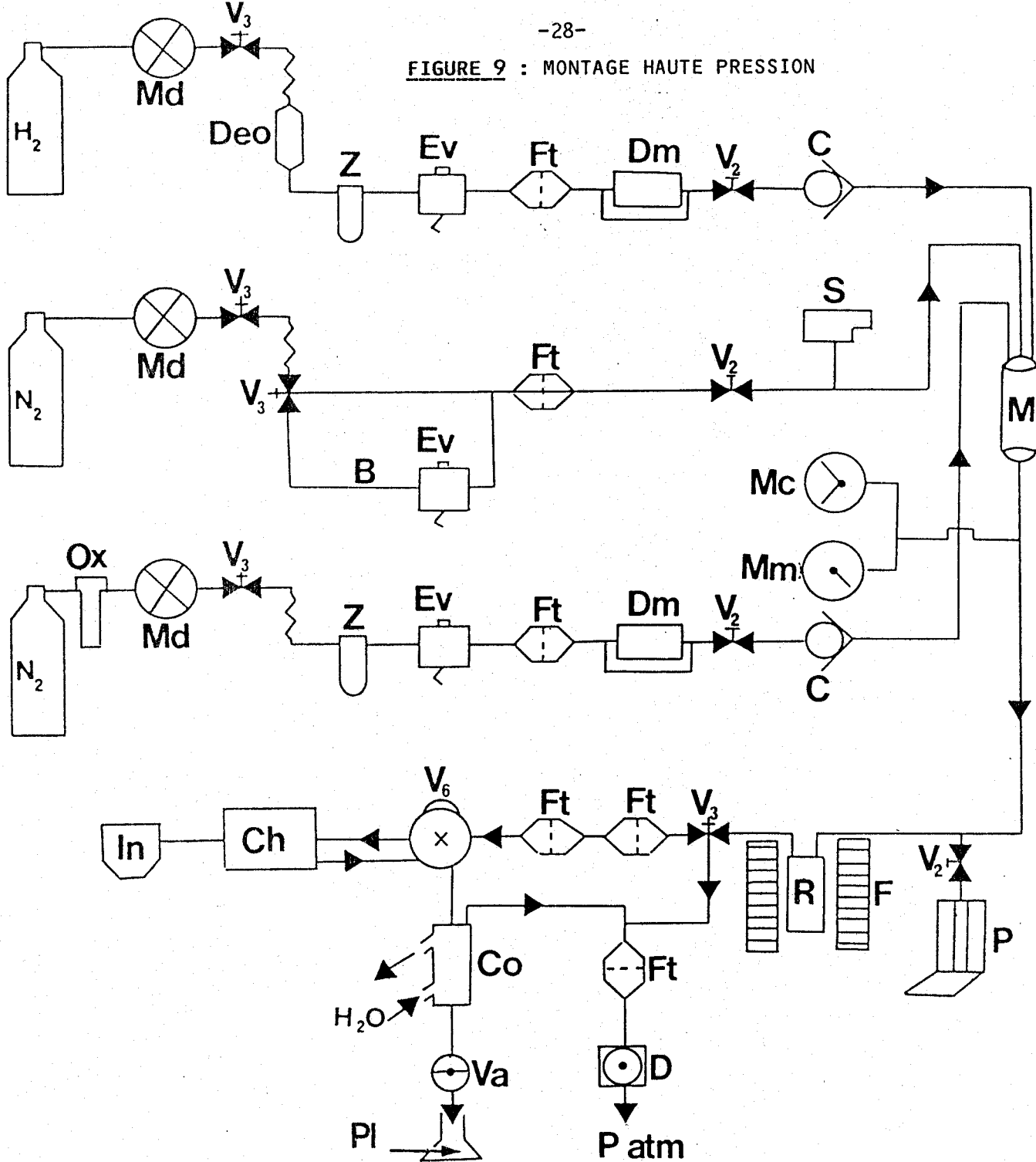
Le matériel, ainsi que les appareils de mesure ont été choisis en fonction de ces contraintes. La majorité des éléments de ce montage nous a été fournie par des établissements industriels spécialisés, à l'exception de ces trois pièces :

- \* réacteur
- \* mélangeur
- \* condenseur

qui ont été usinées dans l'atelier du laboratoire par Messieurs M. CLEMENT et D. CLAEYS.

La matière première de tous les éléments et des appareils de mesure de la partie réactionnelle du montage est l'acier inoxydable 316 en raison de ses propriétés physico-chimiques (inoxydable, inactif vis-à-vis de l'hydrogène et des produits de réaction).

FIGURE 9 : MONTAGE HAUTE PRESSION



LEGENDE

- |                          |                          |  |
|--------------------------|--------------------------|--|
| B : By pass              | Ft : Filtre              | R : Réacteur                           |
| C : Clapet anti-retour   | In : Intégrateur         | S : Soupape de sécurité                |
| Ch : Chromatographe      | M : Mélangeur            | Va : Vanne de prélèvement des liquides |
| Co : Condenseur          | Mc : Manomètre à contact | V2 : Vanne à 2 voies                   |
| D : Déverseur            | Md : Manomètre détendeur | V3 : Vanne à 3 voies                   |
| Déo : Déoxo              | Mm : Manomètre de mesure | V6 : Vanne d'échantillonnage           |
| Dm : Débitmètre massique | Ox : Oxisorb             | Z : Piège à zéolithe                   |
| Ev : Electrovanne        | P : Pompe à injection    |  |
| F : Four                 | PL : Produit liquide     |  |

La description porte sur six parties :

- Partie I : le réacteur, le mélangeur, le condenseur.
- Partie II : les circuits de gaz.
- Partie III : la régulation de température, de pression et des débits.
- Partie IV : l'analyse des produits de réaction.
- Partie V : la sécurité.
- Partie VI : l'étalonnage des appareils de mesure.

## I - ENCEINTES REACTIONNELLES ET DE RECUPERATION DES PRODUITS DE LA REACTION -

### I.1. - Le réacteur à lit fixe (Figure 10) -

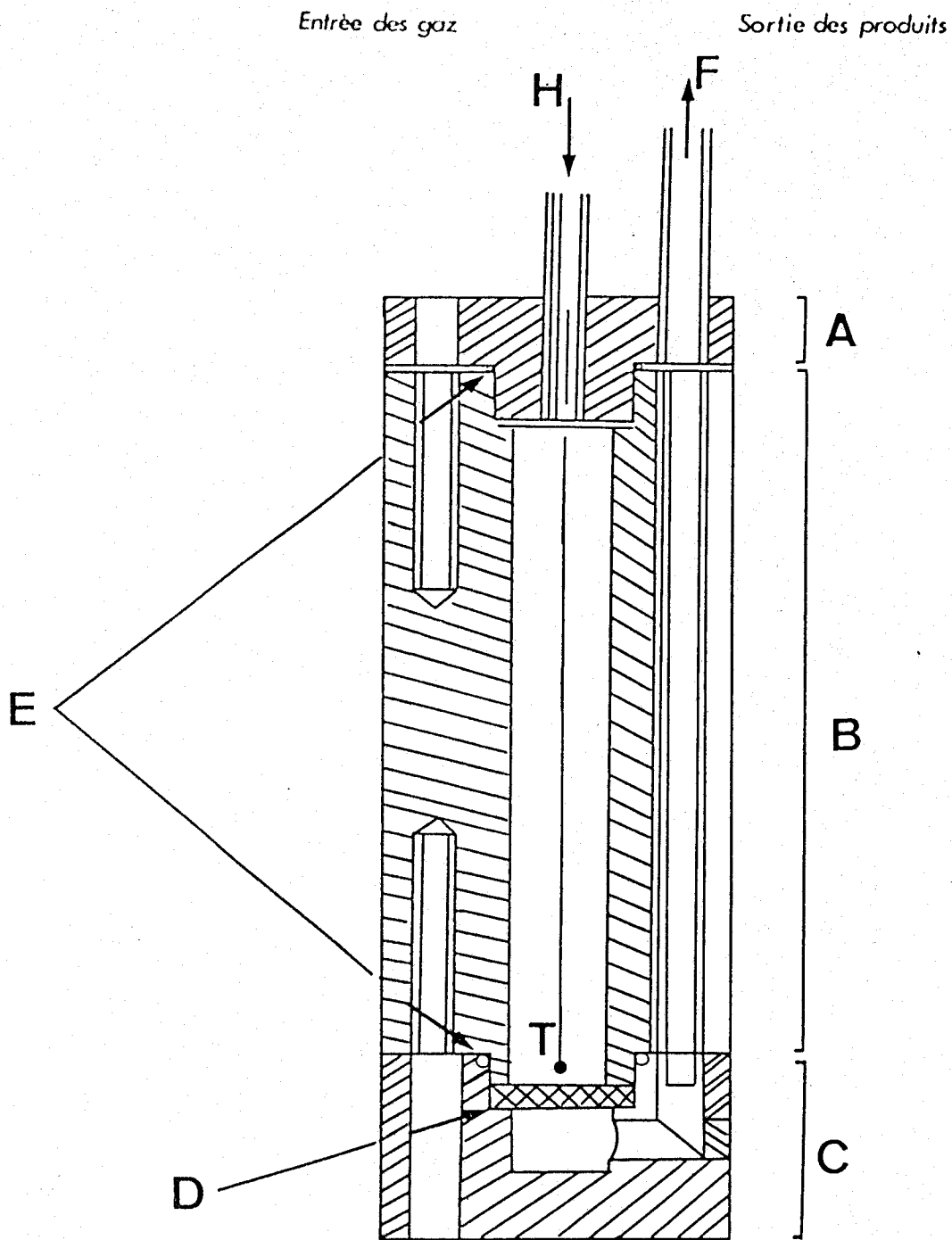
Ce réacteur devant être chauffé dans un four **HERMANN-MORITZ** à cheminée cylindrique de 52 mm de diamètre intérieur, il a fallu concevoir un schéma compact de façon à ce que le diamètre extérieur maximum soit de l'ordre de 49 mm. Il a été conçu et réalisé par M. CLEMENT. Il est de type à flux dynamique, isotherme, de forme cylindrique, de longueur totale 140 mm et il peut fonctionner à une pression de 50 atm. pour une température de 500°C. Il est formé de trois parties A, B, C (Figure 10) assemblées mécaniquement par 12 vis B.T.R. inox.

- \* Partie A : c'est la partie haute du réacteur par laquelle pénètre le mélange réactionnel ; elle est reliée à la partie B par 6 vis B.T.R..
- \* Partie B : constitue la partie centrale du réacteur ; elle contient une cavité cylindrique d'un volume relativement important (15 cm<sup>3</sup>) pour permettre le préchauffement et l'homogénéisation des réactifs gazeux.
- \* Partie C : vient s'ajuster à B par 6 vis B.T.R. ; elle renferme le disque fritté (D) (PORAL IC21) supportant le lit catalytique.

L'étanchéité est assurée par écrasement de joints d'or (E) de diamètre 0,5 mm ; les canalisations d'entrée (H) et de sortie (F) ont été soudées sur les brides A et C à l'ARGON. Le réacteur est placé verticalement dans un four électrique (1100 W), de façon à ce que le lit

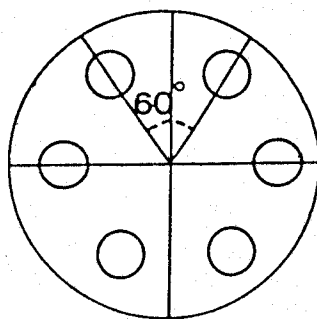
Echelle 1/1

**FIGURE 10 : REACTEUR HAUTE PRESSION**



**LEGENDE**

- D : Disque fritté
- E : Joints d'or
- T : Thermocouples  
(sécrutié + lecture)



Vis B.T.R.

Vue de face

catalytique se trouve dans la zone plate du profil de température.

Deux thermocouples (T) sont placés à 2 mm du disque fritté ; ils repèrent la température du catalyseur : l'un est relié au lecteur numérique de température (thermocouple de lecture), l'autre au régulateur de température (thermocouple de sécurité).

### I.2. - Le mélangeur - (Voir schéma 11).

Il permet, par sa grande capacité ( $25 \text{ cm}^3$ ) et par sa forme géométrique cylindrique, l'homogénéité des mélanges réactionnels avant qu'ils n'entrent en contact avec le catalyseur.

Il comporte trois entrées de gaz ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2(\text{C})$ ,  $\text{N}_2(\text{S})$ ) et une sortie qui débouche sur le réacteur, le manomètre de mesure de pression et le manomètre de sécurité.

C'est au mélangeur que sont raccordés :

- \* la soupape de sécurité **SAPAG**
- \* trois clapet anti-retour fixés aux trois entrées précédemment citées ; ils établissent le passage des gaz uniquement dans le sens mélangeur → déverseur en empêchant une rétrodiffusion des gaz lorsque la pression aval devient supérieure à la pression amont.

### I.3. - Le condenseur-récupérateur - (Dessin 12)

Les produits de l'hydrogénolyse de l'hexane (particulièrement les plus lourds) sont refroidis par courant d'eau et condensés dans le récupérateur ( $7 \text{ cm}^3$ ) à la fin de chaque expérience (12h) pour éviter que du liquide ne passe dans le déverseur.

## II - LES CIRCUITS D'ALIMENTATION EN GAZ (Figure 9) -

Ils sont au nombre de trois, attribués aux trois gaz :

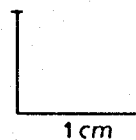
- \* hydrogène
- \* azote diluant (C)
- \* azote (pour purger) (S)

L'alimentation en hydrocarbure se fait à l'aide d'une pompe à injection ROUCAIRE modèle 314.

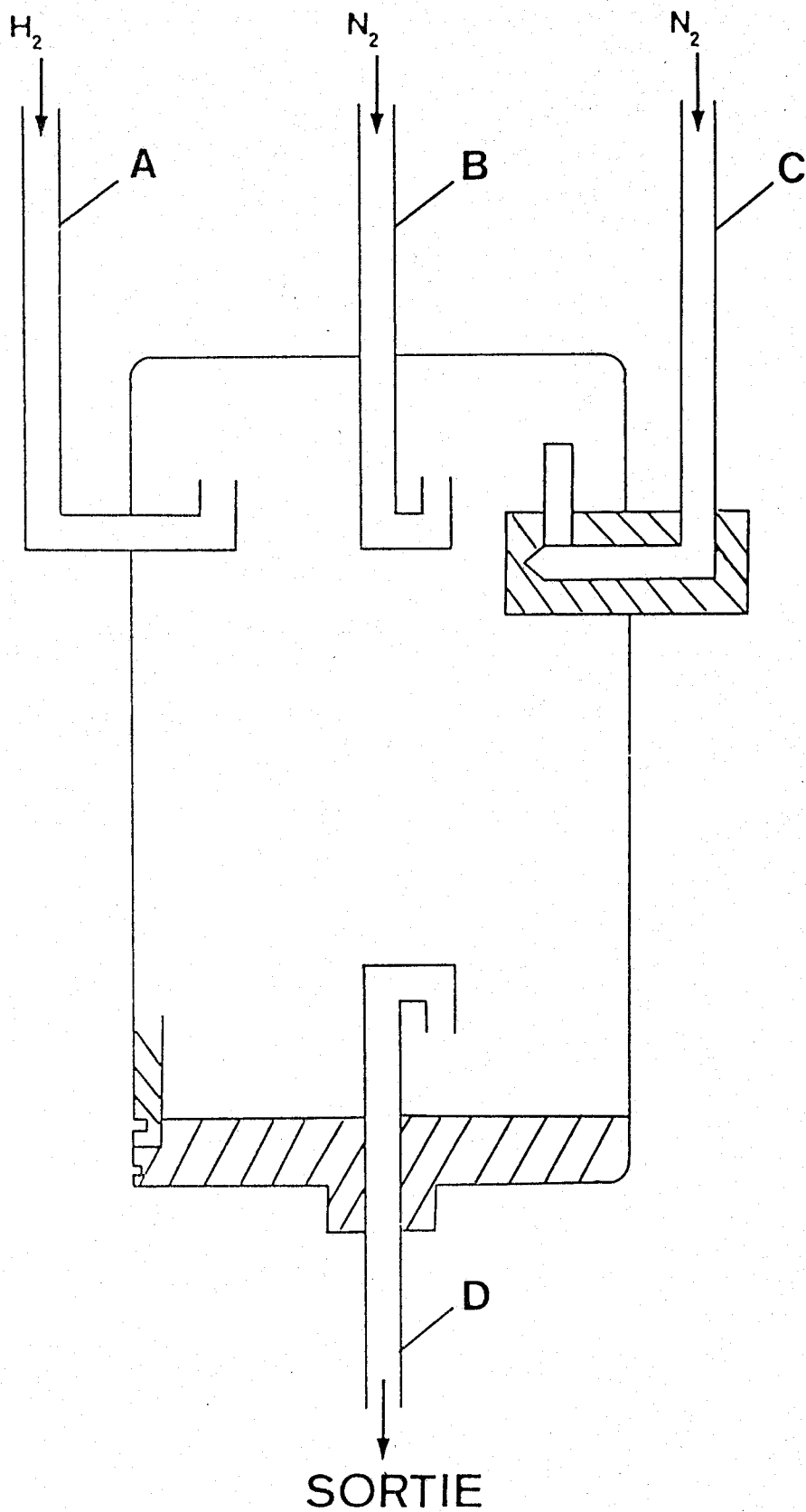
FIGURE 11 : MELANGEUR.

Echelle

1cm



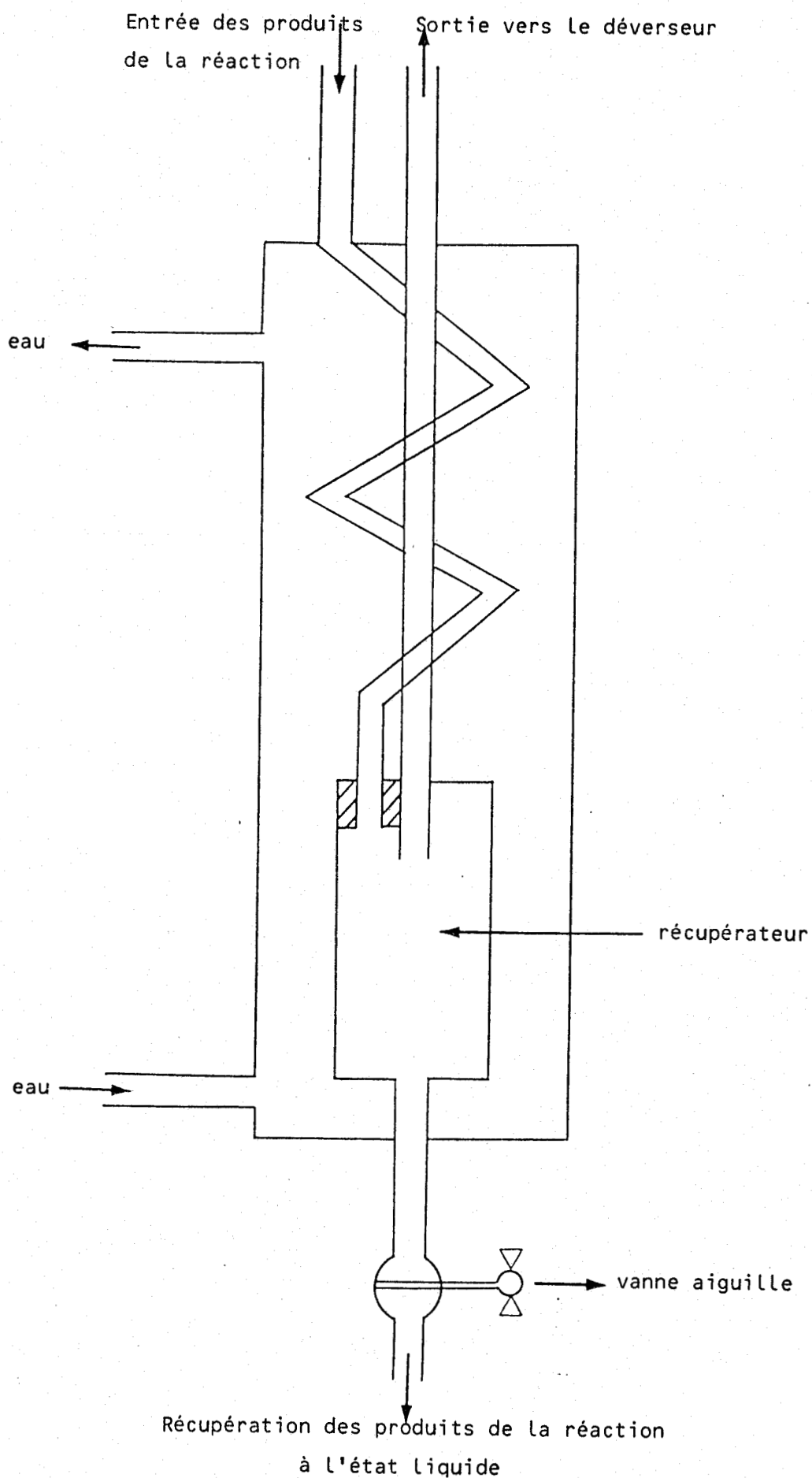
# ENTREES



A = B = C = D = Diamètre extérieur = 6,35 mm

Echelle 1cm 1cm

FIGURE 12 : CONDENSEUR



### II.1. - Circuit d'hydrogène -

L'hydrogène U est détendu grâce à un manomètre détendeur, puis purifié respectivement par :

- \* Un DEOXO à catalyseur de Pd réduisant l'oxygène en eau.
- \* Un piège à ZEOLITHE 13X (Matheson modèle 450) pour sécher le gaz et retenir toute impureté éventuelle telle que des traces d'hydrocarbures.
- \* Un filtre NUPRO de pores de  $2\mu$ , arrêtant les microparticules solides qui pourraient détériorer le débitmètre BROOKS situé en aval.

A ce stade, l'hydrogène doit être pur. Pour avoir la possibilité d'isoler cette partie du circuit au cours d'une intervention quelconque (changement de la bouteille d'hydrogène, par exemple), on a installé deux vannes WHITEY à deux voies, une avant le mélangeur et une autre après le manomètre détendeur.

L'électro-vanne SKINNER représente l'élément de sécurité de ce circuit. Elle permettra l'arrêt automatique du flux d'hydrogène en cas de surpression, en cas de surchauffage du catalyseur.

### II.2. - Circuit d'azote (C) -

L'azote, servant de gaz diluant lors de l'étude cinétique, doit être sérieusement purifié ; on trouve dans ce circuit les mêmes éléments que ceux du circuit de l'hydrogène, excepté le DEOXO auquel on a substitué un piège contenant :

- \* de l'OXISORB (fourni par la Société MESSER GRIESHEIM GMBH) constitué par du trioxyde de chrome déposé sur gel de silice ; il retient l'oxygène par chimisorption (capacité d'absorption d'oxygène = 80%).

L'OXISORB est régénérable à plus de 80% par réduction par l'hydrogène.

- \* Un piège à tamis moléculaire 13X retient l'humidité.

### II.3. - Circuit d'azote (S) de balayage -

Aucun élément de purification n'est prévu puisque l'azote (S) est simplement destiné à :



\* purger le circuit réactionnel avant la réduction du catalyseur et à la fin d'une expérience avant remise à l'air.

\* évacuer le mélange réactionnel afin de minimiser les risques d'explosion pouvant résulter de l'apparition de fuites importantes qui entraîneraient le contact  $H_2 + O_2$  avec le catalyseur.

Dans ce circuit, un by-pass permet à l'expérimentateur d'intervenir manuellement au moyen d'une vanne WHITEY à trois voies pour purger le réacteur par l'azote.

Remarque générale : Les cartouches d'OXISORB, de ZEOLITHE 13X et les filtres sont interchangeables.

#### II.4. - Pompe à injection sous pression -

L'injection sous pression de l'hydrocarbure dans le réacteur est réalisée par une pompe ROUCAIRE modèle 314, capable de fonctionner sous une gamme de pressions importantes (1 à 200 atm.) ; elle fournit un débit constant et réglable de 0,008 à 200 ml/h.

##### II.4.1. Mécanisme d'injection :

L'hydrocarbure, stocké dans un cylindre de 375 ml, est poussé par un piston vers la sortie de la pompe qui communique avec le réacteur.

L'ensemble (cylindre + piston) est en acier inoxydable ; la partie du piston, en contact avec le liquide, est entourée de joints de téflon graphité pour empêcher toute corrosion.

##### II.4.2. Régulation de la vitesse d'injection :

La pompe est équipée d'un moteur et d'un générateur dont le voltage règle la vitesse du moteur, vitesse qui correspond à un débit d'injection. Un circuit intégral permet de modifier la tension du générateur jusqu'à obtention de la vitesse désirée. Le débit d'injection est réparti sur différentes gammes (0,8, 25, 50.... 200 ml/h) et pour chaque gamme, un vernier permet de régler la vitesse de 0 à 100% du maximum.

Un levier à deux positions permet le passage du fonctionnement moteur au fonctionnement manuel.

### III - SYSTEMES DE REGULATION -

#### III.1. - Régulation de température -

La température du four, dans lequel est plongé le réacteur, est maintenue constante grâce à un régulateur STATICOR (de la Société CORECI) à une seule consigne à action P.I.D.. Il compare la température lue dans le four par un thermocouple Chromel-Alumel à la température affichée.

#### III.2. - Régulation des débits -

Les débits des deux composants gazeux ( $H_2$ ,  $N_2$ ) sont mesurés et régulés automatiquement par deux débitmètres massiques de type BROOKS qui permettent l'obtention d'un débit de gaz constant, indépendamment de la pression et de la température.

Ils sont composés de deux éléments de base :

- \* Le capteur
- \* Le régulateur.

##### III.2.1. Principe de fonctionnement du capteur (Figure 13) :

Le gaz, dont on veut mesurer et régler le débit, passe dans un tube capillaire sur lequel est bobinée une résistance chauffante (R) placée entre deux résistances thermiques identiques  $R_1$  et  $R_2$  incorporées dans un pont de WHEATSTONE.

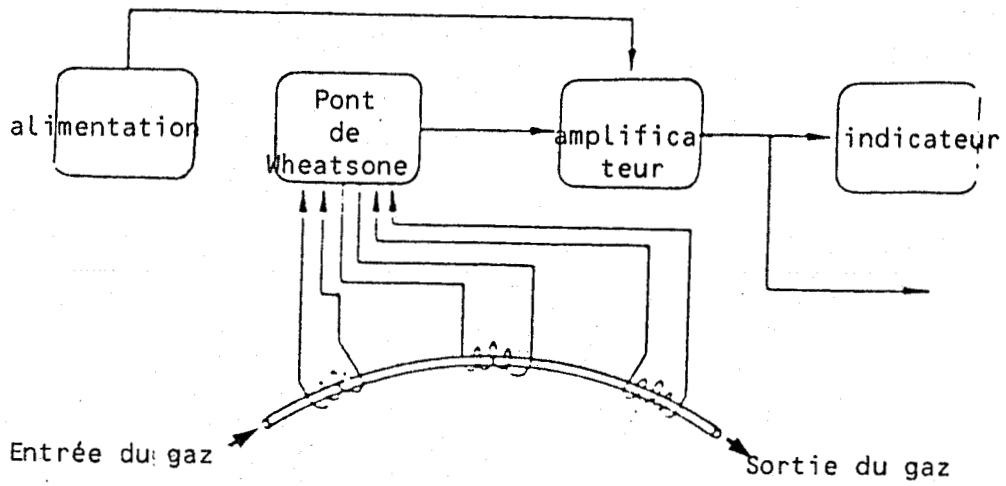
A débit nul, les deux résistances  $R_1$  et  $R_2$  sont à la même température.

$$R_1 = R_2$$

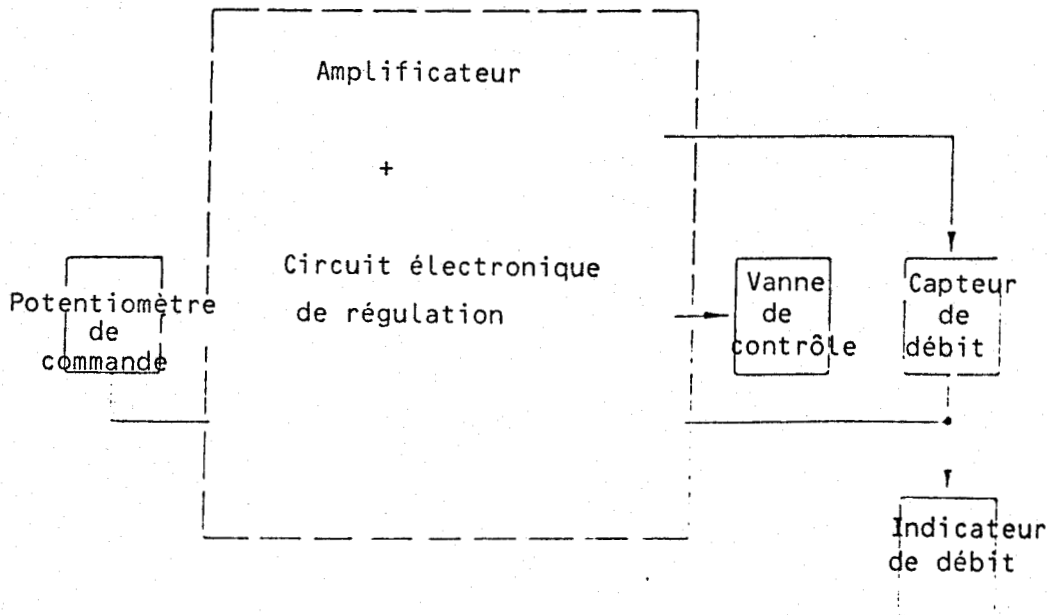
A débit non nul, le gaz chauffé par la résistance R arrive sur la résistance  $R_2$  à une température supérieure à celle de  $R_2$ . Il cède donc des calories à celle-ci. Les températures de  $R_1$  et  $R_2$  sont donc différentes ; il en résulte une différence de potentiel proportionnelle à la quantité de gaz qui a porté  $R_2$  à une température supérieure à celle de  $R_1$  ; cette tension est amplifiée et mesurée.

Les deux capteurs sont étalonnés à l'usine en fonction de la capacité calorifique de l'hydrogène et de l'azote.

**FIGURE 13** : PRINCIPE DU CAPTEUR DE DEBIT



**FIGURE 14** : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU REGULATEUR



### III.2.2. Fonctionnement du régulateur :

La chaîne de régulation comprend trois entités (Figure 14) :

- \* le capteur
- \* l'électro-vanne de contrôle
- \* le potentiomètre de commande inséré dans un circuit électrique.

A la suite d'une comparaison entre le signal du capteur et celui affiché à la consigne, un amplificateur règle l'ouverture de l'électro-vanne jusqu'à ce que le débit obtenu corresponde au débit demandé.

### III.3. - Régulation de pression (Figure 15) -

Un régulateur-déverseur de type GROVE permet de fixer la pression désirée dans le montage.

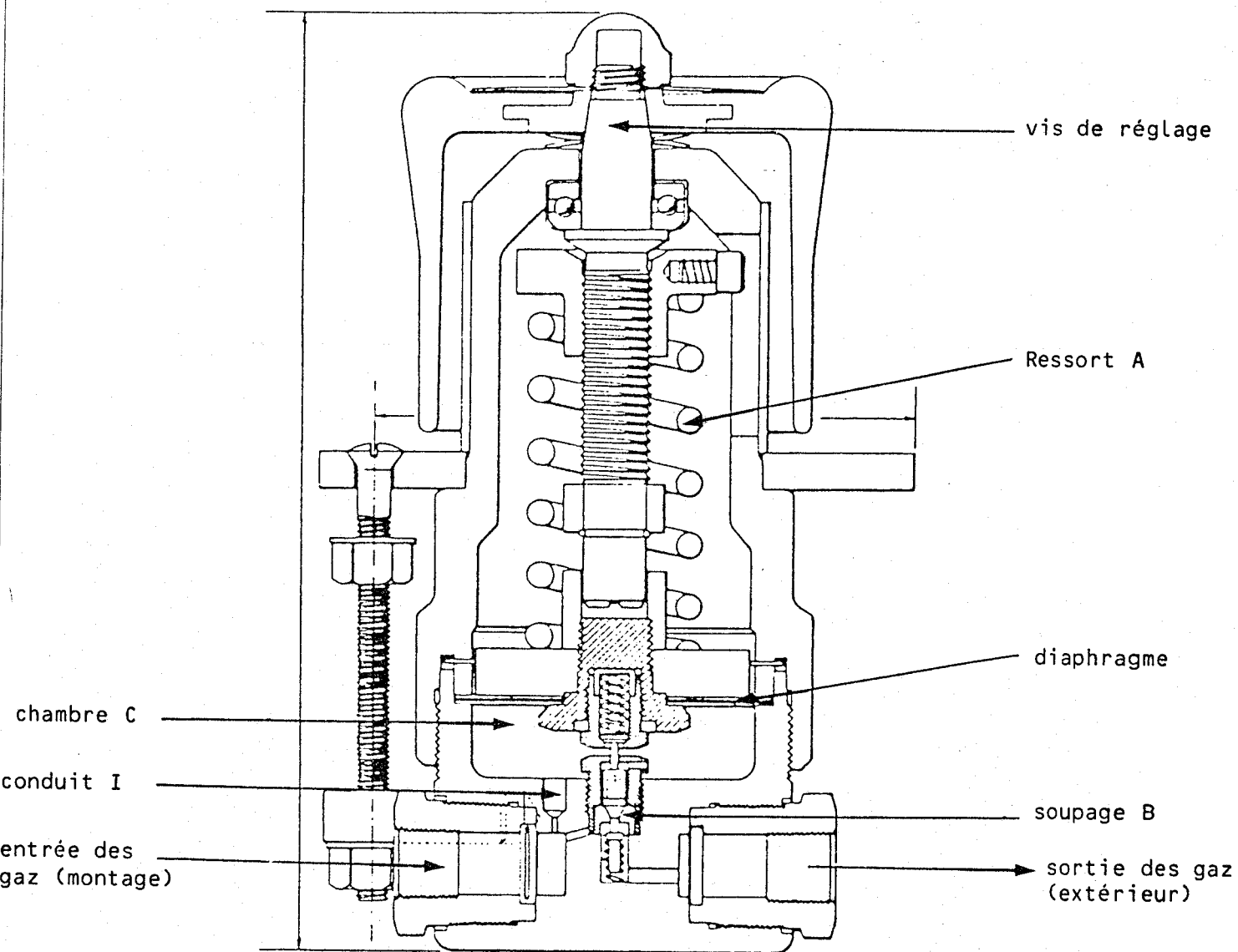
Le déverseur comprend trois éléments principaux :

- \* le ressort A
- \* la soupape B
- \* un diaphragme flexible qui partage en deux parties étanches la chambre C.

Sur la face supérieure du diaphragme s'exerce la pression réglée grâce à la vis de réglage D, tandis que sur la face inférieure régulant la même pression que dans l'ensemble du montage, la partie inférieure de la chambre C est en communication avec le réacteur par l'intermédiaire du conduit I. La position du diaphragme fixée par la différence de pression sur ses deux faces, supérieure et inférieure règle la position de la soupape B, c'est-à-dire l'ouverture ou la fermeture de la communication avec l'extérieur.

Lorsque la pression fixée par le ressort est supérieure à la pression dans la partie inférieure de la chambre C, la soupape appuie fortement sur son siège et ferme la communication entre le circuit et l'extérieur. La soupape B reste en position de fermeture jusqu'à ce que la pression dans le réacteur devienne supérieure à celle exercée par le ressort. La soupape B s'ouvre alors progressivement permettant l'évacuation des gaz.

D'autre part, un mécanisme de sécurité est activé en cas de surpression.



**FIGURE 15** : REGULATEUR DE PRESSION GROVE (DEVERSEUR)

#### IV - ANALYSE DES PRODUITS -

##### IV.1. - Système de prélèvement des produits de la réaction (Figure 16) -

Une vanne VALCO haute pression (105 atm.) haute température (300°C), commandée par le microprocesseur du chromatographe, prélève, à intervalles de temps réguliers, un volume constant de 10 µl (représentant le volume de la boucle) des produits de la réaction à la sortie du réacteur.

Elle a deux positions :

1° - Position normale : les produits de la réaction passent dans la boucle d'injection, le condenseur, puis le déverseur.

2° - Position d'injection (correspond à une rotation de 90° par rapport à la position 1) : le gaz vecteur N<sub>2</sub> du chromatographe entraîne le contenu de la boucle vers le chromatographe pour analyse.

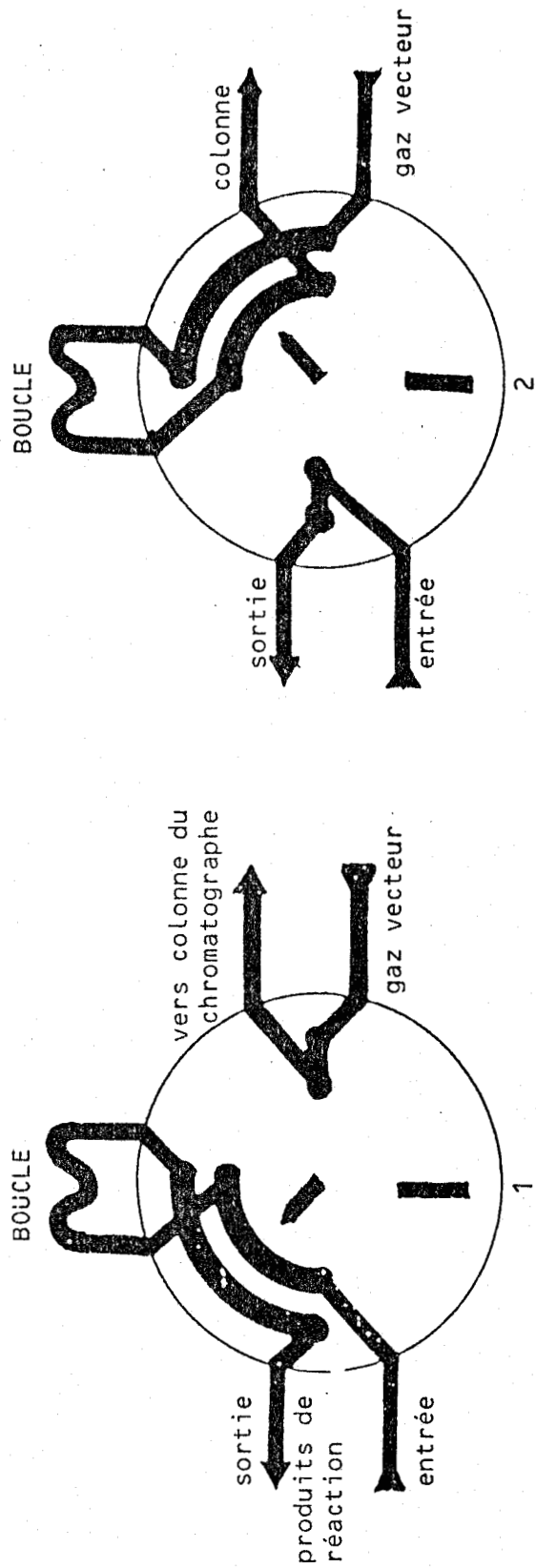
##### IV.2. - Analyses chromatographiques -

Un chromatographe I.G.C. 131 en phase gazeuse ou C.P.G. sépare et détecte les produits de la réaction à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme ou F.I.P..

Il est équipé en outre de deux colonnes identiques (longueur = 3m, diamètre 3 mm) remplies de PORAPAK (R).

L'analyse des produits (par chimisorption) se fait dans celle qui est liée au F.I.D. polarisé négativement ; l'autre colonne (de référence) débouche sur le F.I.D. polarisé positivement pour compenser entre les deux courants électriques issus de ces deux détecteurs ; la compensation se réalise (ligne de base constante et proche de zéro lorsque le chromatographe travaille en programmation cyclique de température) en agissant sur les débits de gaz vecteur N<sub>2</sub>, sur les distances électrode-flamme dans chaque F.I.D..

**FIGURE 16** : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ECHANTILLONNAGE (VANNE VALCO)



## V - SYSTEME DE SECURITE (FIGURE 17) -

Un tel réacteur haute pression, travaillant à température assez élevée et utilisant l'hydrogène, exige un système de sécurité efficace, capable de réagir rapidement afin d'éviter les risques :

- \* d'inflammation
- \* d'explosion
- \* de contamination du catalyseur.

Trois défauts de fonctionnement ont été envisagés :

- \* une température trop élevée
- \* une pression trop élevée
- \* une pression trop basse.

Sur le schéma de la Figure 17, les chiffres 1, 2, 3 et 4 représentent respectivement les phases 1, 2 et 3 et le neutre de l'alimentation électrique.

Toutes les électro-vannes employées (SKINNER : série CAM, CPH) sont normalement fermées (c'est-à-dire que, lorsque leur bobine n'est pas excitée, l'électro-vanne est fermée).

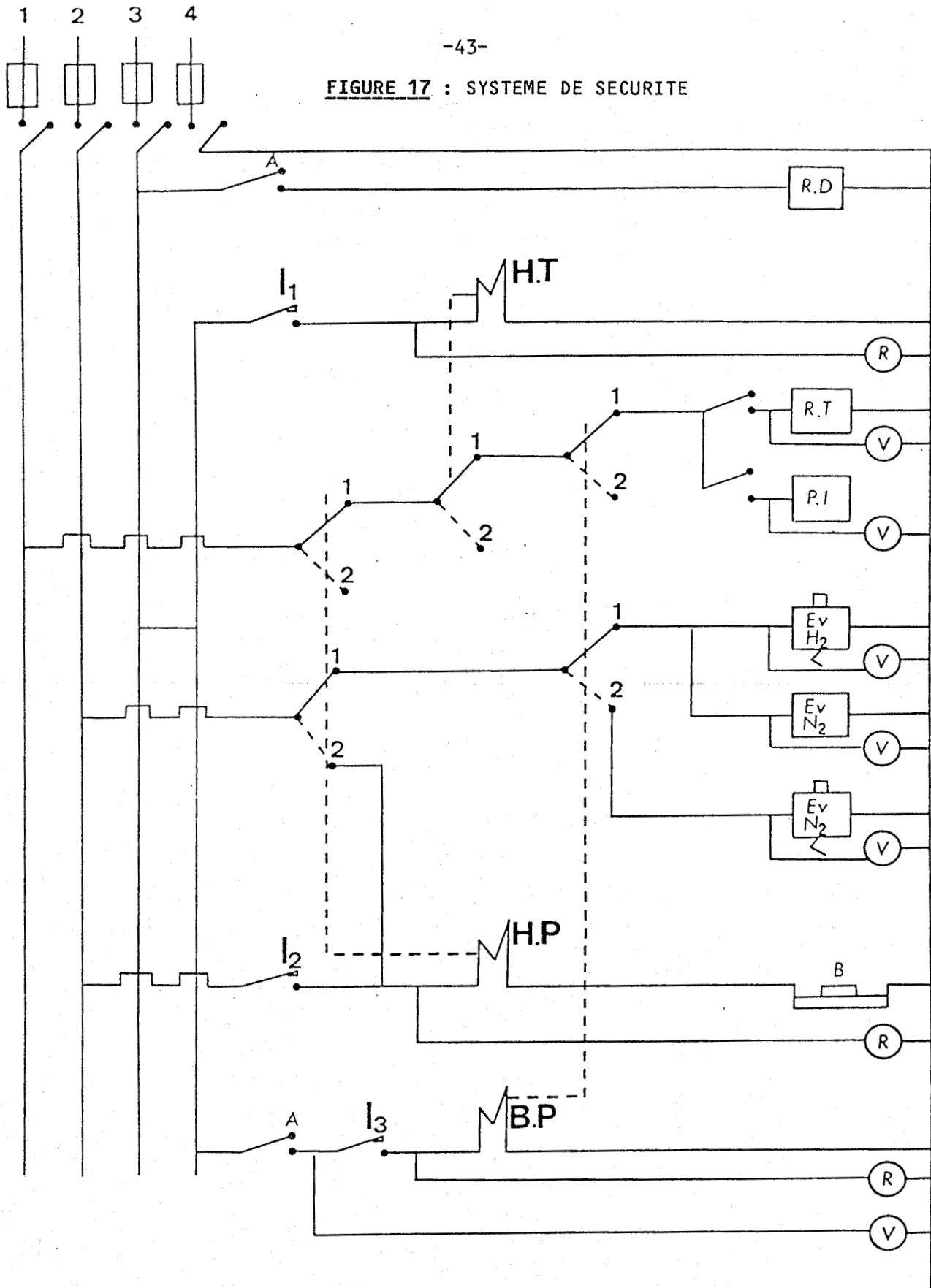
Les symboles HT, HP et BP représentent respectivement les relais haute température, haute pression et basse pression, relais électromagnétiques qui sont constitués d'une bobine électromagnétique provoquant le basculement d'un contact. Lorsque la bobine n'est pas alimentée, le contact est en position (1) ; si elle est alimentée, le contact bascule en position (2).

### V.1. - Température trop élevée -

La température limite est fixée par l'expérimentateur et affichée sur un régulateur PYRECTRON (CORECI) relié à un thermocouple de sécurité placé à l'intérieur du réacteur et en contact avec le catalyseur. Lorsque la température dans le réacteur dépasse la température limite, la fermeture du contact du PYRECTRON ( $I_1$ ) se produit ; le relais HT (normalement ouvert) se trouve donc dans sa position excitée et coupe à la fois l'alimentation du régulateur de température STATICOR et celle de la pompe d'injection.



**FIGURE 17 : SYSTEME DE SECURITE**



**LEGENDE**

- |  |   |
|--|---|
| <b>A</b> : Interrupteurs manuels       | <b>P.I.</b> : Pompe d'injection                       |
| <b>B</b> : Bouton presseoir            | <b>R</b> : Lampe rouge (défaut)                       |
| <b>H.T.</b> : Relais haute température | <b>R.D.</b> : Régulateur de débit                     |
| <b>H.P.</b> : Relais haute pression    | <b>R.T.</b> : Régulateur de température               |
| <b>Ev</b> : Electrovanne               | <b>V</b> : Lampe témoin verte (fonctionnement normal) |
| <b>B.P.</b> : Relais basse pression    |   |

Le chauffage du réacteur et l'injection de l'hydrocarbure sont donc interrompus, mais le catalyseur demeure sous courant d'hydrogène.

Le contact ( $I_1$ ) se rétablit et le relais HT retrouve sa position normale (1) lorsque la température redevient égale ou inférieure à la consigne.

## V.2. - Pression trop élevée ou trop basse -

Le manomètre de sécurité permet de fixer deux pressions extrêmes par la position de deux contacts :

- \* contact ( $I_2$ ) pour la pression maximum
- \* contact ( $I_3$ ) pour la pression minimum.

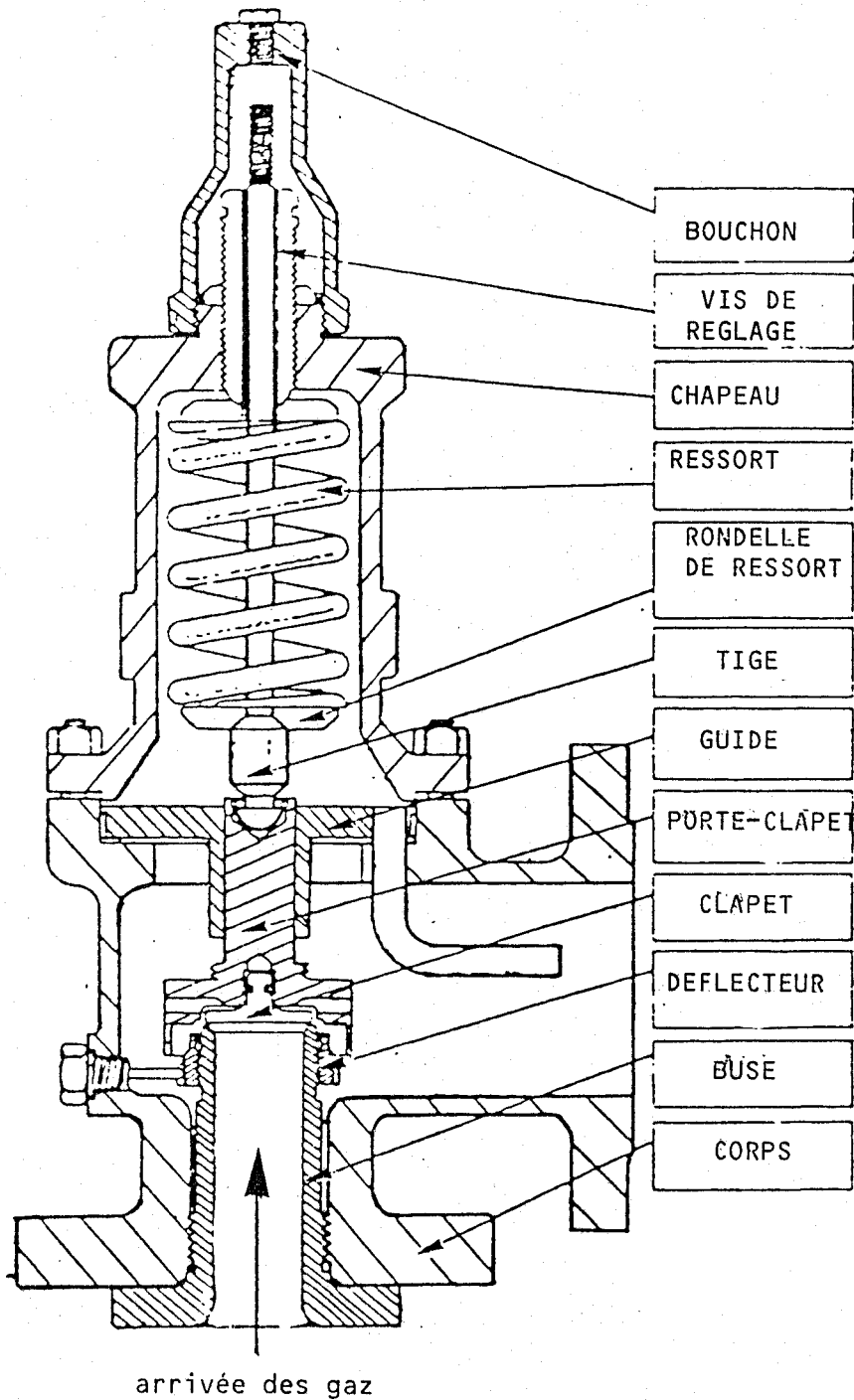
### V.2.1. Pression trop élevée:

Une surpression dans le montage déclenche la fermeture du contact ( $I_2$ ) ; le relais HP, basculant dans la position excitée (2), entraîne la coupure du chauffage du réacteur et de l'injection de l'hydrocarbure, ainsi que celle de l'alimentation des électro-vannes de l'hydrogène et de l'azote (C).

Lorsque la pression redevient inférieure à la pression maximale affichée, le contact ( $I_2$ ) est à nouveau ouvert et l'arrêt de l'excitation du relais H.P. provoquerait la remise en marche de l'appareillage, même si la cause de la surpression (exemple : bouchage du réacteur) n'était pas supprimée. Pour éviter cette remise en marche sans l'intervention de l'opérateur, nous avons relié l'extrémité (2) du contact du relais H.P. à une borne de la bobine de ce relais. Par conséquent, celle-ci est encore alimentée, même lorsque le contact ( $I_2$ ) est coupé. L'arrêt de l'alimentation de la bobine et la remise en marche de l'appareil n'auront donc lieu que lorsque le manipulateur appuiera sur le bouton presseur (B) (provoquant l'ouverture de la liaison avec le neutre).

Dans le cas où le système de sécurité H.P. ne réagit pas en cas de surpression, une soupape de sécurité mécanique SAPAG (Figure 18), tarée à 70 atm., permet de limiter la pression à l'intérieur du montage. Cette soupape fonctionne de la manière suivante :

En service normal ( $P_{\text{gaz}} < 70 \text{ atm.}$ ), la soupape est fermée et la pression des gaz agissant sur le clapet (Figure 18) est incapable de vaincre la force antagoniste du ressort, mais, lorsque la pression des



**FIGURE 18** : SOUPAPE DE SECURITE SAPAG

gaz augmente dans le montage, la pression spécifique du clapet sur son siège augmente également, ce qui entraîne l'ouverture d'un orifice "secondaire" de section réduite permettant à la pression des gaz de créer une force susceptible de vaincre l'action du ressort ; le clapet se trouve écarté de son siège et provoque l'ouverture de la soupape.

#### V.2.2. Pression trop basse :

Une chute de pression dans le montage peut être provoquée par une fuite ou une erreur de manipulation.

Lorsque la pression est inférieure à la pression minimum fixée, le contact ( $I_3$ ) est fermé. Ceci provoque l'excitation du relais B.P. et le basculement des contacts de ce relais en position (2), donc l'arrêt du chauffage (RT) du four, de l'injection de l'hydrocarbure (PI) et de l'alimentation de l'électro-vanne du circuit d'hydrogène (EV  $H_2$ ) (arrêt du débit d'hydrogène). En même temps, l'électro-vanne (EV  $N_2$ ) du circuit d'azote de balayage ( $N_2(S)$ ) devient alimentée, provoquant le balayage des canalisations et du réacteur qui seront purgés de l'hydrogène et d'hydrocarbures pour éviter une éventuelle inflammation ou explosion.

## VI - ETALONNAGES -

### VI.1. - Pompe à injection ROUCAIRE modèle 314 -

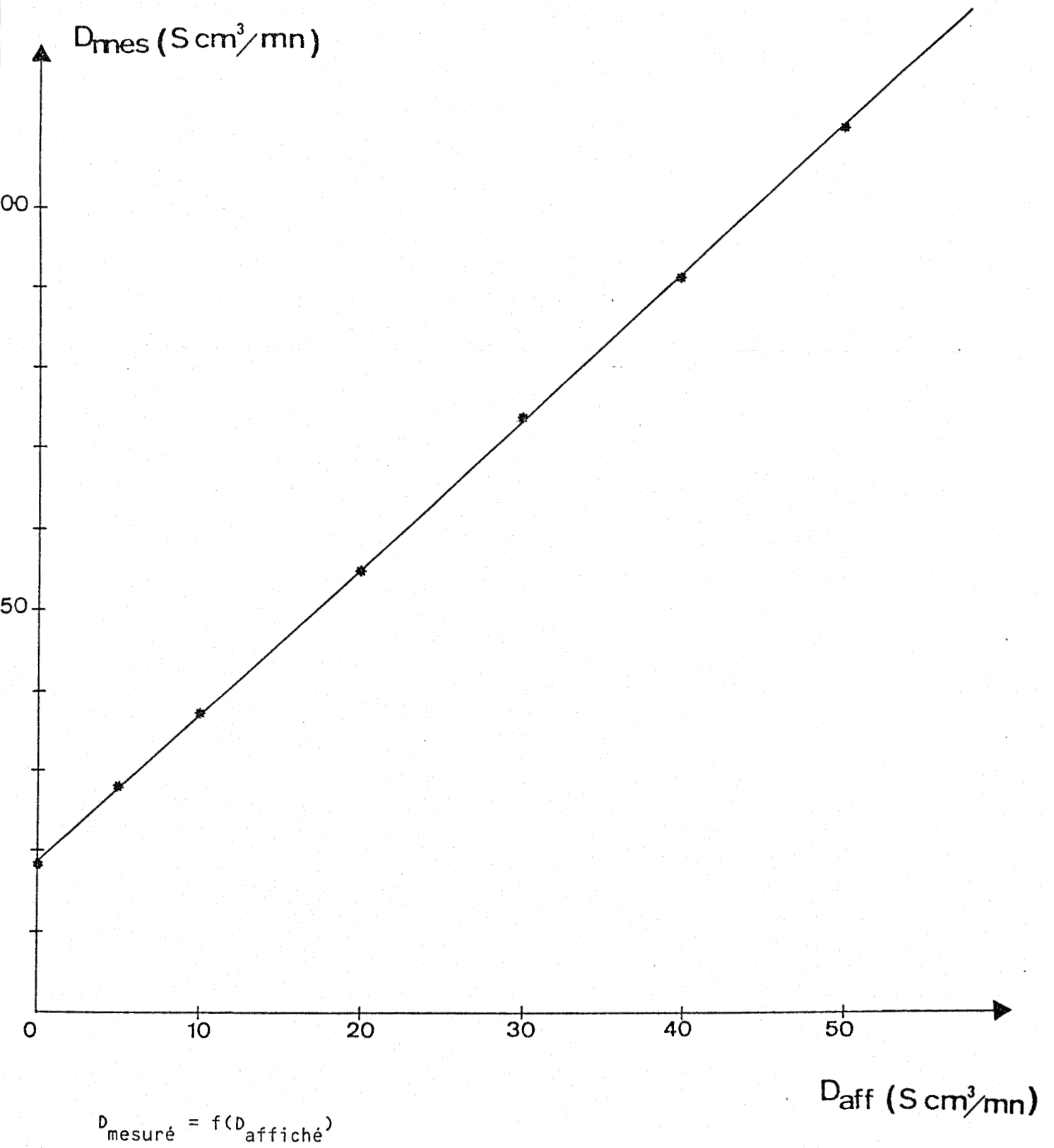
Cette pompe est déjà étalonnée ; nous avons effectué quelques vérifications à pression atmosphérique. La précision d'injection de l'hydrocarbure est de l'ordre de 1,5% ; cette précision s'affirme probablement plus grande sous pression. Les débits sont exprimés en ml/h.

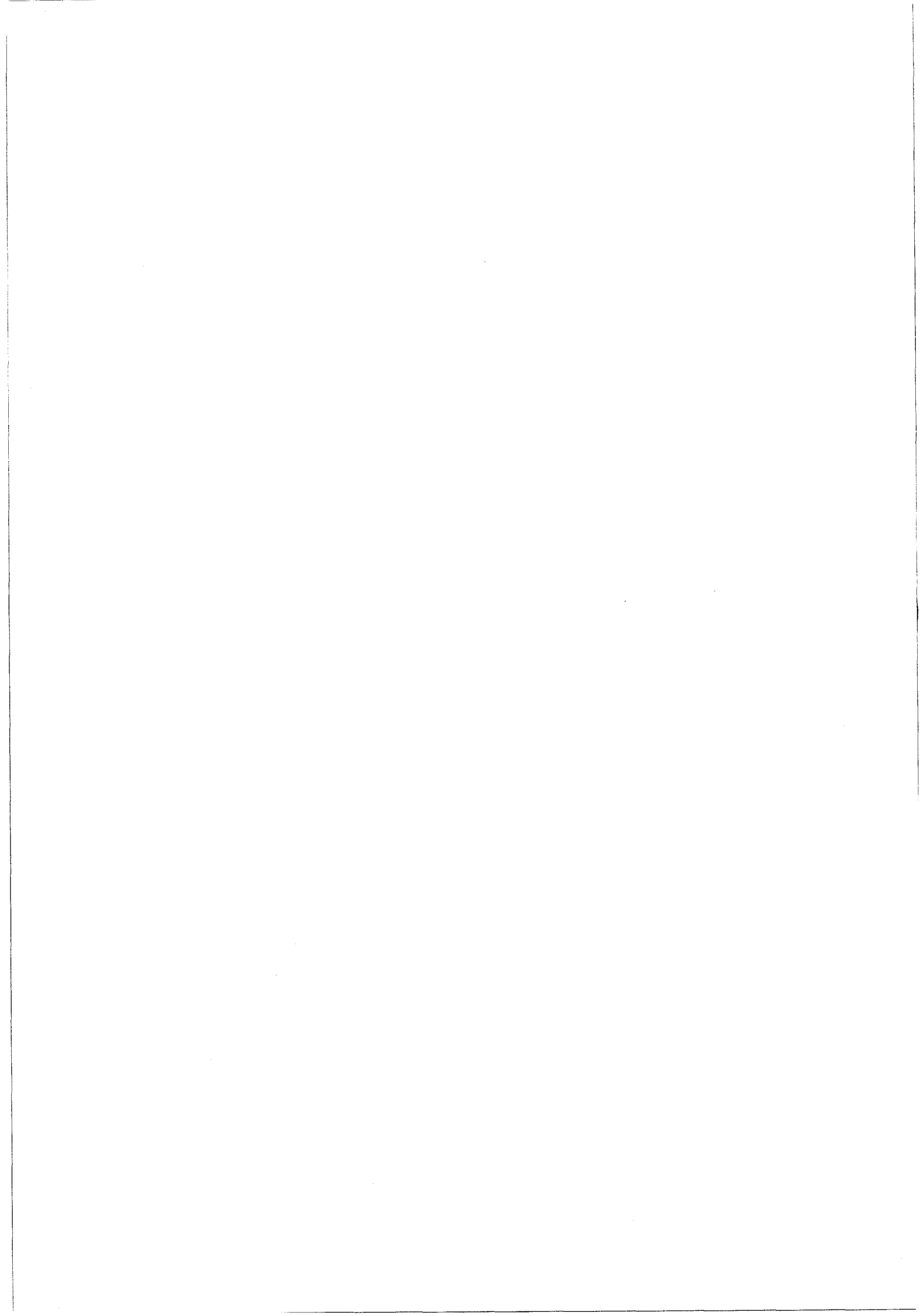
### VI.2. - Débitmètres BROOKS -

Les deux débitmètres à  $H_2$  et à  $N_2$  ont été étalonnés en usine ; nous les avons réétalonnés (voir courbe 19) à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon fixé à la sortie du réacteur (le décalage entre le débit mesuré et affiché est de l'ordre de  $18 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ).

Les débits sont exprimés en  $S \text{ cm}^3/\text{mn}$ . S désigne les conditions standards ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 760 \text{ mmHg}$ ).

FIGURE 19 : COURBE D'ETALONNAGE DES DEBITS DE L'HYDROGENE ET DE L'AZOTE





CHAPITRE III

-◇=◇=◇=◇=◇-

INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES HYDROCARBURES SATURES  
SUR L'ACTIVITE ET LA SELECTIVITE EN HYDROGENOLYSE  
DES CATALYSEURS AU NICKEL, COBALT ET RUTHENIUM  
DEPOSES SUR SILICE





### CHAPITRE III

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

## INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES HYDROCARBURES SATURES SUR L'ACTIVITE ET LA SELECTIVITE EN HYDROGENOLYSE DES CATALYSEURS AU NICKEL, COBALT ET RUTHENIUM DEPOSES SUR SILICE

L'hydrogénolyse de l'hexane a été étudiée en détail par PEYROVI (35) ; cependant, les naphthas contenant une proportion non négligeable d'iso-paraffines, il est nécessaire d'étudier l'influence du squelette carboné de l'hydrocarbure sur les performances des catalyseurs en hydrogénolyse.

Nous avons donc sélectionné quelques hydrocarbures modèles en  $C_6$  ou en  $C_7$  contenant tous les types de liaisons entre deux atomes de carbone diversement substitués :

$C_I-C_{II}$ ,  $C_I-C_{III}$ ,  $C_I-C_{IV}$ ,  $C_{II}-C_{II}$ ,  $C_{II}-C_{III}$ ,  $C_{II}-C_{IV}$ ,  $C_{III}-C_{III}$   
et  $C_{III}-C_{IV}$  où  $C_I$ ,  $C_{II}$ ,  $C_{III}$  et  $C_{IV}$  représentent respectivement un atome de carbone primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire.

Les hydrocarbures étudiés dans ce chapitre sont :

- \* méthyl-2 pentane : M2P
- \* méthyl-3 pentane : M3P
- \* diméthyl-2,3 butane : DM23B
- \* diméthyl-2,2 butane : DM22B
- \* triméthyl-2,2,3 butane: TM223B

Nous avons déterminé l'activité ainsi que la sélectivité des catalyseurs à 20% en poids en nickel et en cobalt et à 1% en poids de ruthénium sur silice dans l'hydrogénolyse de ces divers hydrocarbures.

Ces trois catalyseurs ayant des activités très différentes, il n'a malheureusement pas été possible de les tester à la même température. Nous avons cependant essayé de travailler à des températures aussi proches que possible, de façon à pouvoir comparer les performances des trois solides. Le catalyseur à 20% en nickel a été testé à 220°C ; ceux à 20% en cobalt et 1% en ruthénium à 200 et 180°C respectivement. La sélectivité d'un catalyseur donné dans l'hydrogénolyse d'un hydrocarbure étant caractérisée par la répartition initiale détaillée des produits de réaction, ne sera déterminée de façon précise que par extrapolation à taux de conversion nul des courbes représentant la variation des fractions molaires en fonction du taux de conversion global (T.T.G.) de l'hydrocarbure de départ ; c'est ce qui a été réalisé pour l'hydrogénolyse du méthyl-2 pentane (M2P), on a fait varier le taux de conversion du M2P en changeant la vitesse d'injection de l'hydrocarbure tout en maintenant le rapport Hydrogène/Hydrocarbure égal à 9.

La Figure 8 représente la variation des fractions molaires des produits ; on peut voir que, lorsque le T.T.G. est inférieur à 12,5% ou 13%, les valeurs des fractions molaires sont peu différentes des valeurs extrapolées à conversion nulle. On pourra donc considérer que, si le taux de conversion est inférieur à 12,5%, on détermine la répartition initiale des produits. Dans ce qui suit, nous avons donc calculé les sélectivités initiales, tantôt par extrapolation à taux de conversion nul, tantôt directement si le T.T.G. est inférieur à 12,5%.

Toutes les expériences ont été réalisées avec des catalyseurs réduits à 500°C (masses variant de 0,2 à 1g), les pressions d'hydrogène et d'hydrocarbure étant respectivement égales à 0,9 et 0,1 atm.

#### I - CATALYSEUR A 20% EN NICKEL SUR SILICE -

La dispersion de ce catalyseur a été déterminée par chimisorption d'hydrogène à température ambiante ; elle est égale à 13%. Les résultats de l'hydrogénolyse des divers hydrocarbures, cités ci-dessus, sont reportés dans le Tableau 4 où sont données les vitesses spécifiques de réaction à 220°C en mol/h/g de catalyseur, le nombre moyen d'atomes de carbone dans les produits ( $\bar{n}$ ), les pourcentages molaires des différents

TABLEAU 4 : Activités et sélectivités du catalyseur 20% Ni/SiO<sub>2</sub> dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés

T = 220°C

P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.

P<sub>C</sub> = 0,1 atm.

Hydrocarbures	v 220°C mole/h/gcata.	T.T.G. (%)	n	Pourcentages molaires des produits							
				s <sub>1</sub>	s <sub>2</sub>	s <sub>3</sub>	iS <sub>4</sub>	nS <sub>4</sub>	néoS <sub>5</sub>	iS <sub>5</sub>	nS <sub>5</sub>
Hexane	1,7.10 <sup>-2</sup>	33,0	2,44	55,3	4,4	7,0	-	10,4	-	-	22,8
M2P	1,3.10 <sup>-2</sup>	9,6	2,60	54,7	1,95	3,7	3,1	4,1	-	13,4	19,0
M3P	1,53.10 <sup>-2</sup>	11,0	2,56	55,70	1,70	2,5	0,9	6,9	-	21,0	11,25
DM23B	1,45.10 <sup>-2</sup>	10,0	2,50	56,30	1,0	2,85	5,6	3,8	-	29,9	0,6
DM22B	0,84.10 <sup>-2</sup>	8,0	2,86	50,3	0,8	0,6	2,7	2,1	39,0	4,5	
TM223B	0,30.10 <sup>-2</sup>	3,9	3,22	53,1	0,3	1,6	8,2	0,07	2,8	1,55	0,3

2,2-s<sub>4</sub> = 28,4

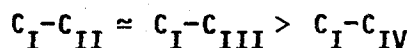
2,3-s<sub>4</sub> = 2,80

produits ( $S_i$ ) et le taux de conversion auquel les sélectivités ont été mesurées.

### I.1. - Activités -

Les vitesses de réaction de l'hexane, des méthyl-2 et 3 pentanes et du diméthyl-2,3 butane sont du même ordre de grandeur et peuvent être considérées comme assez analogues, compte-tenu des incertitudes expérimentales. Donc, la présence d'un atome de carbone tertiaire dans les molécules modifie peu la réactivité des hydrocarbures sur nickel. Par contre, la présence d'un atome de carbone quaternaire diminue la vitesse de l'hydrogénolyse (diméthyl-2,2 butane et triméthylbutane) ; cependant, lorsque la molécule possède encore une liaison  $C_I-C_{II}$ , sa réactivité est assez peu diminuée par rapport aux hydrocarbures ne contenant aucun atome de carbone quaternaire. Ces résultats sont en bon accord qualitatifs avec ceux d'autres chercheurs tels que MATSUMOTO, SAITO et YONEDA (12,13).

Il semble donc, a priori, en considérant en première approximation que le nickel conduit presque uniquement à une hydrogénolyse des liaisons terminales, comme cela a déjà été montré (8-10,12,13,26-28) que l'ordre des réactivités des divers types de liaisons C-C soit le suivant :



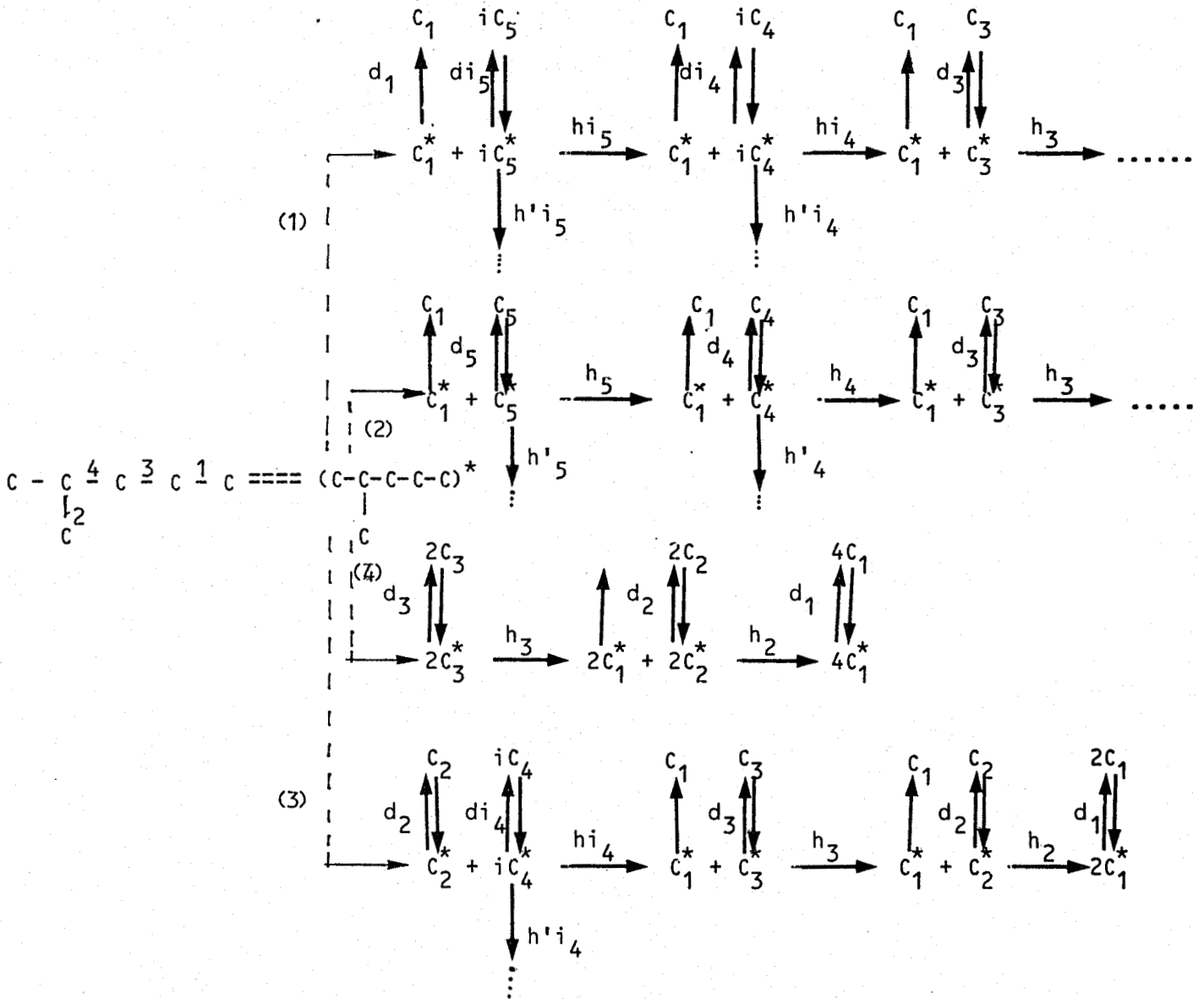
### I.2. - Sélectivités -

#### I.2.1. Hydrogénolyse multiple et hydrogénolyse des liaisons médianes :

Il est bien connu que sur nickel se produit une hydrogénolyse multiple (9,11,13,26,29,37), c'est-à-dire que plusieurs liaisons C-C sont rompues avant que la molécule ne quitte le catalyseur ; ceci peut s'expliquer par le schéma cinétique représenté sur la Figure 20 dans le cas du méthyl-2 pentane où  $h_j$  et  $d_j$  symbolisent les vitesses d'hydrogénolyse et de désorption des hydrocarbures adsorbés contenant  $j$  atomes de carbone.

Les voies 1 et 2 représentent les deux possibilités d'hydrogénolyse des liaisons terminales, qui est largement prépondérante sur nickel (8-10,12,13,26-28) ; les voies 3 et 4 conduisent à l'hydrogénolyse des liaisons médianes, non favorisée sur nickel, mais cependant non négligeable (29,38).

FIGURE 20 : Schéma général de l'hydrogénolyse du méthyl-2 pentane



L'hydrogénolyse multiple s'explique si les vitesses de désorption  $d_j$  ne sont pas très grandes devant celles de rupture ( $h_j$ ) des liaisons C-C. En effet, dans ce cas, le fragment adsorbé peut avoir le temps de subir une nouvelle scission de liaison C-C avant de se désorber ; dans le cas contraire, ( $d_j \gg h_j$ ), aurait lieu seulement une hydrogénolyse simple.

L'importance de l'hydrogénolyse multiple pour un hydrocarbure à 6 atomes de carbone peut s'estimer à partir de la valeur du rapport  $S_1/S_5$  à taux de conversion nul ou faible,  $S_1$  et  $S_5$  représentant respectivement les pourcentages molaires de méthane et des pentanes dans les produits.

Pour comparer l'importance de l'hydrogénolyse multiple pour les différents hydrocarbures étudiés ici, nous avons reporté, dans le Tableau 5, les valeurs des rapports  $S_1/S_5$  ( $S_1/S_6$  dans le cas du triméthyl-2,2,3 butane).

D'autre part, l'importance de l'hydrogénolyse des liaisons médianes peut à son tour être estimée. En effet, si seule l'hydrogénolyse des liaisons terminales (voies 1 et 2 de la Figure 20) a lieu, les fractions molaires  $S_1, S_2, S_3, S_4$  et  $S_5$  respectivement du méthane, éthane, propane, butanes et pentanes doivent obéir à la relation :

$$S_1 = S_5 + 2S_4 + 3S_3 + 4S_2 + x \quad (1)$$

pour les hydrocarbures à 6 atomes de carbone et à :

$$S_1 = S_6 + 2S_5 + 3S_4 + 4S_3 + 5S_2 + x \quad (1')$$

pour les hydrocarbures à 7 atomes de carbone.

$x$  représente la quantité du méthane qui provient de l'hydrogénolyse de l'éthane adsorbé  $C_2^*$ .

On appellera  $y$  la somme  $S_5 + 2S_4 + 3S_3 + 4S_2$  ou  $S_6 + 2S_5 + 3S_4 + 4S_3 + 5S_2$ . Si les relations (1) et (1') sont valables, la quantité  $y - S_1$  devra être négative ou nulle. Si elle est positive, en plus de l'hydrogénolyse des liaisons terminales, prendra place également celle des liaisons médianes.

Nous avons calculé également la grandeur  $y - S_1$  pour tout hydrocarbure ; ces valeurs sont reportées dans la 3ème colonne du Tableau 5. En outre, nous avons montré (38) que, moyennant certaines approximations (Annexe 1), on pouvait évaluer l'importance de l'hydrogénolyse des liaisons médianes (symbolisée par HM) par rapport à l'hydrogénolyse totale en calculant le rapport  $\%(HM/(HT+HM))$  (HT représente la vitesse de l'hydrogénolyse des liaisons terminales). Ce calcul permet également d'évaluer le pourcentage d'hydrogénolyse multiple représenté par  $100 \Delta S_5 / S_5^0$  ou  $100 \Delta S_6 / S_6^0$  pour les hydrocarbures à 6 et 7 atomes de carbone respectivement.

Les valeurs de ces rapports sont représentées dans le Tableau 5.

Ces grandeurs ont été déterminées pour les taux de conversion indiqués dans le Tableau 4.

Malgré l'imprécision des résultats, il semble évident que la structure de l'hydrocarbure influence l'importance de l'hydrogénolyse multiple : la présence d'un atome de carbone quaternaire réduit l'hydrogénolyse multiple. Ceci corrobore les premières constatations mentionnées plus haut sur la moindre réactivité des liaisons C<sub>I</sub>-C<sub>IV</sub>. Le Tableau 5 semble également indiquer que l'hexane subit davantage d'hydrogénolyse multiple que les autres hydrocarbures ; il faut cependant être prudent sur ce point car le taux de conversion de l'hexane était de ≈30% et l'hydrogénolyse secondaire des produits de réactions pourrait ne pas être négligeable dans ce cas. En ce qui concerne l'hydrogénolyse des liaisons médianes, celle-ci n'est pas négligeable pour l'hexane puisqu'elle est de l'ordre de 10% ; elle semble décroître lorsque l'encombrement stérique dans la molécule augmente. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de cette discussion.

TABLEAU 5 : Influence de la structure de l'hydrocarbure sur l'importance de l'hydrogénolyse multiple et de l'hydrogénolyse des liaisons médianes sur nickel/silice.

T = 220°C                      P<sub>H<sub>2</sub></sub> / P<sub>C</sub> = 9                      P<sub>Total</sub> = 1 atm.

---

Hydrocarbure	S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>	y -S <sub>1</sub>	% HM/(HM+HT)	% Hydrogénolyse multiple
Hexane	2,42	26,9	11,4	34,4
M2P	1,69	11,0	4,2	24,1
M3P	1,73	6,4	2,7	23,1
DM23B	1,88	4,9	2,0	28,0
DM22B	1,19	4,93	2,1	8,5
TM223B	1,73 <sup>a</sup>	20,0	2,9	15,4

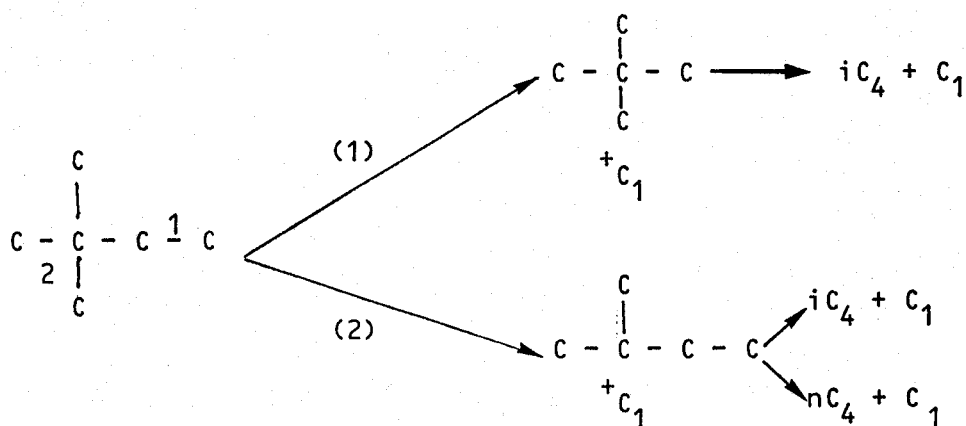
---

(a) : S<sub>1</sub>/S<sub>6</sub>

I.2.2. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des liaisons terminales des différents hydrocarbures :

Nous avons fait une tentative de classement, plus précis dans la réactivité des diverses liaisons, en examinant la répartition des produits résultant de la rupture d'une seule liaison C-C dans l'hydrocarbure de départ. On considèrera, en première approximation, que seule intervient l'hydrogénolyse des liaisons terminales.

a) Diméthyl-2,2 butane :



Il faudrait, en toute rigueur, tenir compte de l'hydrogénolyse des fragments d'hydrogénolyse primaire pour calculer le rapport  $v_1/v_2$  des vitesses d'hydrogénolyse, selon les voies 1 et 2 ; cependant, l'isobutane pouvant provenir à la fois du néopentane et de l'isopentane, nous ne pouvons que définir des limites inférieures ou supérieures aux vitesses  $v_1$  et  $v_2$ . On négligera l'hydrogénolyse des C<sub>4</sub> en C<sub>3</sub> et C<sub>2</sub> :

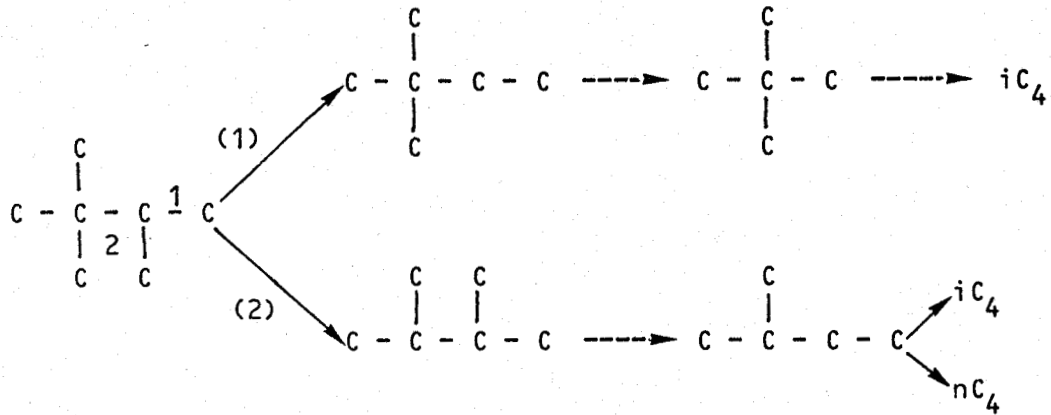
$$v_1 > k \text{ néoS}_5 = k \times 39,0$$

$$v_2 < k(iS_5 + iS_4 + nS_4) = k \times 10,7$$

Les coefficients de proportionnalité  $k$  étant les mêmes, on peut calculer que  $v_1/v_2 > 3,6$  ; on voit donc qu'une liaison C<sub>I</sub>-C<sub>II</sub> est nettement plus réactive qu'une liaison C<sub>I</sub>-C<sub>IV</sub>.



b) Triméthyl-2,2,3 butane :



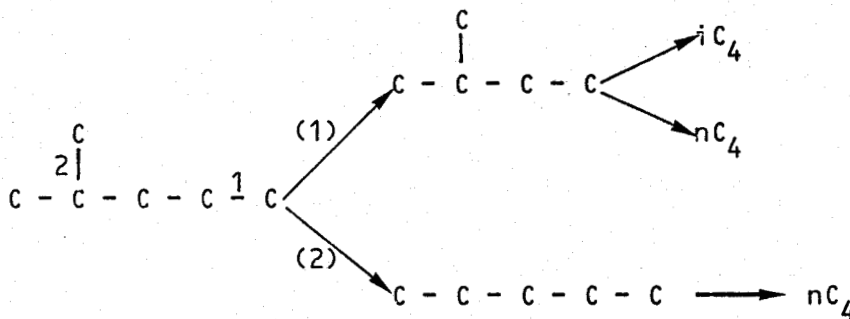
Avec le même raisonnement que précédemment :

$$v_1 > k(2,2S_4 + \text{néoS}_5) = k \times 31,2$$

$$v_2 < k(2,3S_4 + iS_5 + iS_4 + nS_4) = k \times 12,62$$

Donc  $v_1/v_2 > 2,47$ . Une liaison  $C_I-C_{III}$  est également plus réactive qu'une liaison  $C_I-C_{IV}$ .

c) Méthyl-2 pentane :

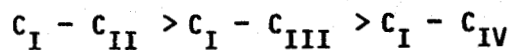


$$v_1 > k(iS_5 + iS_4) = k \times 16,5$$

$$v_2 < k(nS_5 + nS_4) = k \times 23,1$$

Par conséquent :  $v_1/v_2 > 0,71$ .

Dans ce cas, une molécule d'hydrocarbure contient 2 liaisons  $C_I-C_{III}$  pour une liaison  $C_I-C_{II}$  et, comme  $v_1/v_2$  est supérieure à 0,5, une liaison  $C_I-C_{II}$  se coupera un peu plus rapidement qu'une liaison  $C_I-C_{III}$  ; on pourra classer les liaisons comportant un atome de carbone primaire selon leur réactivité décroissante sur nickel.



Comme on l'a montré, l'hydrogénolyse des liaisons médianes est nettement plus lente sur nickel que celle des liaisons terminales ; on pourra sans doute généraliser ce classement :

$$C_I - C_{II} > C_I - C_{III} > C_I - C_{IV} \gg C_{II} - C_{II} > C_{II} - C_{III} > C_{III} - C_{III} > \\ C_{II} - C_{IV} > C_{III} - C_{IV} > C_{IV} - C_{IV}$$

I.2.3. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments hydrocarbonés :

Il est frappant de remarquer, dans le tableau 4, la faible proportion d'isobutane formé dans l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane par rapport à celle du méthyl-2 pentane, malgré la plus forte proportion d'isopentane. En effet, à partir du méthyl-2 pentane, on forme 13,4% d'isopentane et 3,1% d'isobutane, tandis qu'à partir du méthyl-3 pentane, les proportions dans les produits sont respectivement 21% et 0,9% pour l'isopentane et l'isobutane.

C'est pour essayer d'examiner ce phénomène plus en détail que nous avons calculé les rapports rassemblés dans le Tableau 6 en caractérisant la sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments adsorbés.

TABLEAU 6 : Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments adsorbés sur Ni/SiO<sub>2</sub>

	T = 220°C	P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.	P <sub>C</sub> = 0,1 atm.		
Hydrocarbure	S <sub>5</sub> /S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> /S <sub>3</sub>	S <sub>3</sub> /S <sub>2</sub>	S <sub>6</sub> /S <sub>5</sub>	iS <sub>5</sub> /iS <sub>4</sub>
Hexane	2,19	1,48	1,59	-	-
M2P	4,50	1,95	1,90	-	4,32
M3P	4,13	3,12	1,47	-	23,30
DM23B	3,24	3,30	2,85	-	5,30
DM22B	9,06	8,0	0,75	-	-
T M223B	5,62	5,17	5,33	6,7	-

Les rapports  $S_i/S_{i-1}$  sont reliés à l'importance de l'hydrogénolyse multiple ; mais leurs variations, selon les hydrocarbures considérés, montrent que cette hydrogénolyse multiple est reliée à la structure de l'espèce adsorbée ; on peut remarquer, d'après les rapports  $S_5/S_4$ , que le pentane provenant de l'hydrogénolyse de l'hexane se coupe assez fortement en butane, tandis qu'au contraire, à partir du diméthyl-2,2 butane, le néopentane se coupe peu, ce qui est en parfait accord avec la faible réactivité des liaisons  $C_I-C_{IV}$ . Pour les autres hydrocarbures, le rapport  $S_5/S_4$  varie peu. Il est difficile d'analyser en détail les variations de ces rapports, mais il semble que l'on peut en conclure que la structure d'un hydrocarbure donné à l'état adsorbé pourra être différente suivant l'hydrocarbure dont il est originaire. Les rapports  $iS_5/iS_4$  illustrent particulièrement clairement ceci. En effet, les valeurs de ce rapport sont très différentes dans l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane d'une part (23,3) et des méthyl-2 pentane (4,30) et diméthyl-2,3 butane (5,30) d'autre part. Il semble évident que l'intermédiaire  $iC_5$  adsorbé est très différent lorsque celui-ci provient du méthyl-3 pentane ou du méthyl-2 pentane ou du diméthyl-2,3 butane. Ceci est en désaccord avec les suppositions de MACHIELS et ANDERSON (15, 16, 17) dans les discussions de leurs résultats sur les sélectivités en hydrogénolyse de divers hydrocarbures sur Ru, Ni, Co et Fe.

Un tel doute sur la validité de ces suppositions avait déjà été émis par PERKINS et PHILLIPS (18) lorsqu'ils ont constaté que le rapport  $iS_4/S_{4total}$  était différent dans l'hydrogénolyse du méthyl-2 butane et du diméthyl-2,3 butane. Ces auteurs expliquent leurs résultats par l'existence de deux processus : le premier, dénommé "voie de rupture" (détachement route) se produirait par l'intermédiaire d'adsorptions et désorptions rapides ; le second est appelé "voie de coupure en surface" (surface cleavage route) ; le produit de coupure primaire y reste solidement lié au catalyseur et subit une nouvelle rupture de liaison C-C. Cependant, il nous semble que nos résultats pourraient être interprétés par un seul mécanisme.

D'abord, le fait que la distribution des butanes ne soit pas la même à partir de toutes les espèces  $i-C_5$  adsorbées, montre que ces espèces ne sont pas très mobiles et ne s'interchangent pas très rapidement. De même, un équilibre rapide entre espèces adsorbées et espèces physisorbées est à exclure. Nous avons tenté, à partir de ces sélecti-

vités, de proposer une structure pour les intermédiaires réactionnels dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés sur nickel.

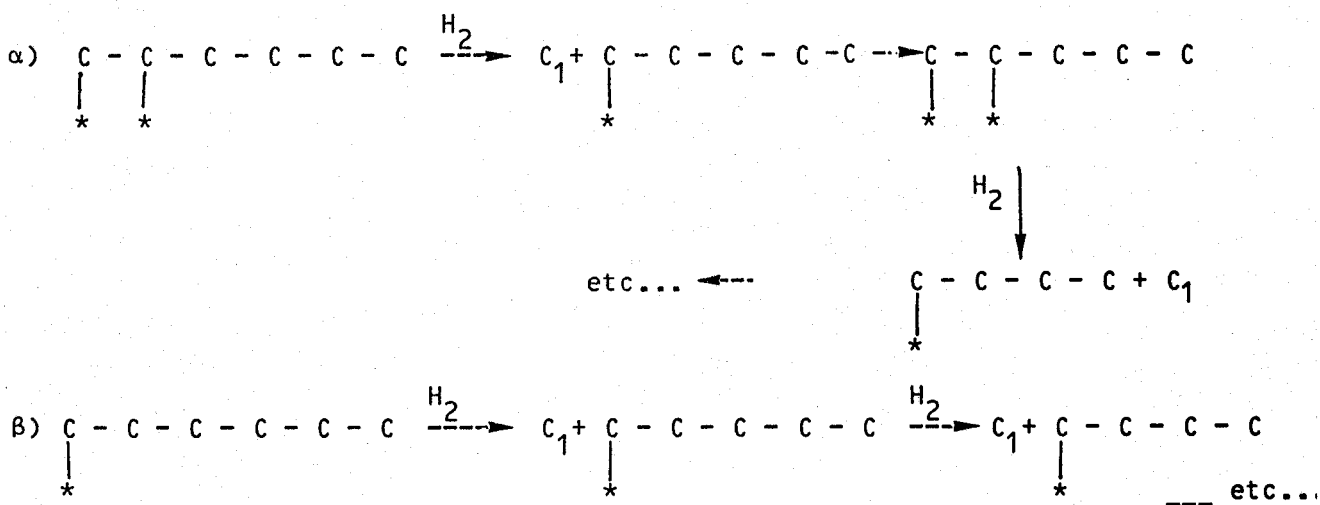
D'abord le fait que l'hydrogénolyse ait lieu essentiellement en bout de chaîne indique que les atomes de carbones primaires interviennent en priorité dans l'hydrogénolyse sur nickel. En effet, de nombreux auteurs ont proposé soit des intermédiaires alkyl (12, 13, 27), soit des intermédiaires 1,2 diadsorbés (9, 18, 37) pour les espèces réactives en hydrogénolyse sur nickel ; une étude cinétique menée dans notre laboratoire (5) a d'ailleurs montré que les constantes d'équilibre d'adsorption  $\lambda$  du butane et du propane sont peu différentes, ce qui serait en bon accord avec l'intervention d'espèces alkyl adsorbées sur l'atome de carbone primaire. Malheureusement, il n'a pas été possible de déterminer  $\lambda$  pour l'éthane et l'isobutane ; il faut souligner que, puisque l'hydrogénolyse multiple se produit, les espèces carbonées, après avoir subi une première scission, doivent être adsorbées de manière à pouvoir subir une nouvelle rupture de liaisons C-C avant désorption.

Pour tenir compte de ce fait, on peut proposer deux alternatives :

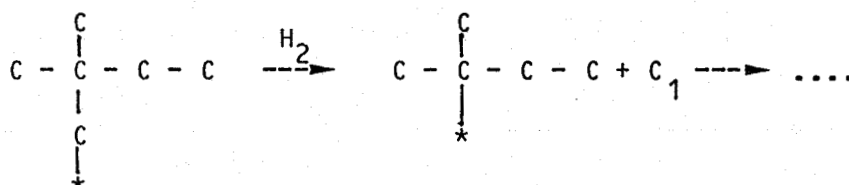
α) ou bien l'hydrocarbure de départ est adsorbé sur plusieurs atomes de carbone (au moins deux dont l'un serait obligatoirement primaire) ; on aurait un intermédiaire 1, J diadsorbé.

β) ou bien l'intermédiaire est α-alkyl mais, lors de l'étape d'hydrogénolyse, de façon concertée, un atome de carbone se lierait à la surface en même temps que la liaison C-C se couperait.

A titre d'exemple pour l'hexane, dans l'hypothèse où les atomes de carbone 1 et 2 interviendraient, on aurait :

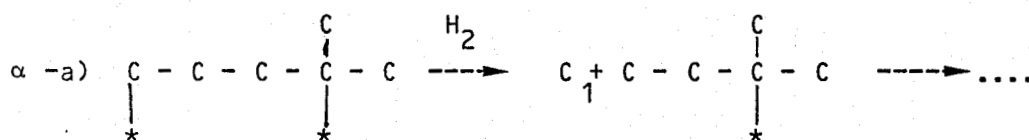


Les deux cas sont assez analogues et ne devraient pas présenter de différences en ce qui concerne les sélectivités dans les produits de réaction ; cependant, signalons qu'il semble que les liaisons  $C_I-C_{IV}$  se coupent à des vitesses non négligeables bien que plus faibles que celles des liaisons  $C_I-C_{II}$  et  $C_I-C_{III}$  (voir Tableau 4, DM22B et TM223B). Certes, on pourrait envisager que, dans ces deux cas, l'isopentane et DM23B proviennent de l'isomérisation respectivement du néopentane et DM22B. Pourtant, les catalyseurs au nickel étudiés ici se sont révélés être très peu isomérisant ; cette dernière interprétation paraît donc peu vraisemblable. Dans ce cas, l'hydrogénolyse d'une liaison  $C_I-C_{IV}$ , faisant intervenir un intermédiaire 1,2 diadsorbé est impossible ; par contre, la réaction, selon la voie  $\beta$ , est parfaitement réalisable.

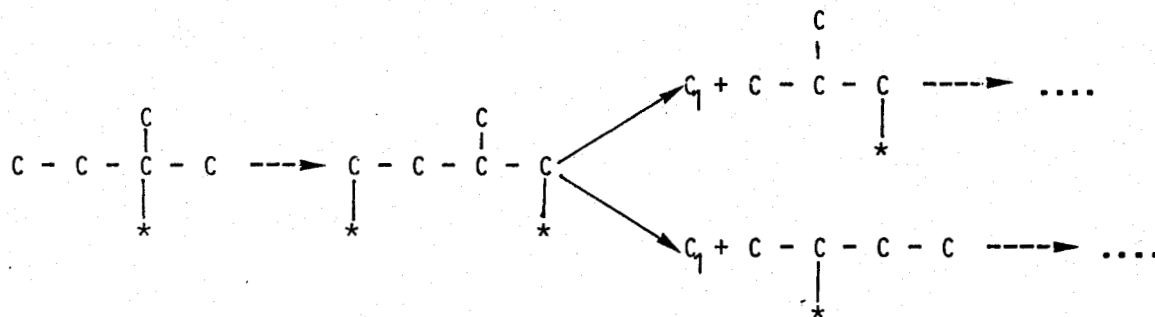


Nous allons examiner maintenant, successivement, si l'intervention des atomes 1,4, 1,3 et 1,2 peut expliquer toutes nos observations. La discussion sera menée dans le cas de la voie  $\alpha$  ; elle serait peu modifiée dans l'alternative  $\beta$ .

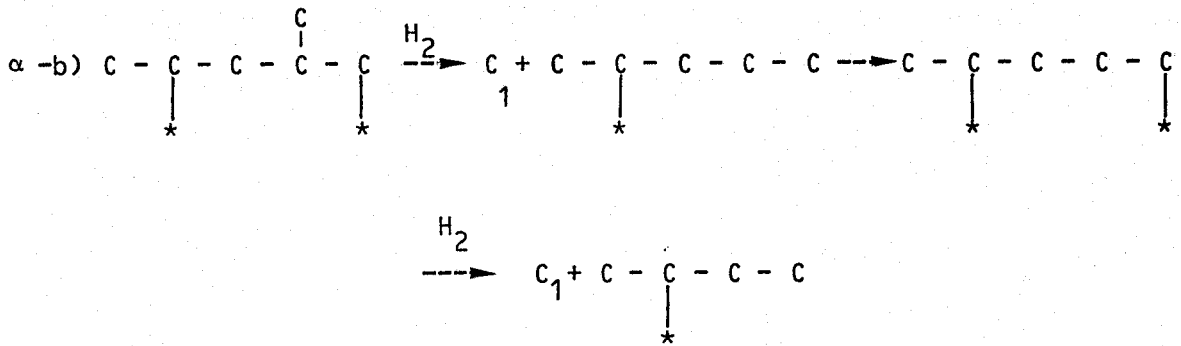
a) Intermédiaires 1,4 diadsorbés : Prenons le cas du M2P, deux intermédiaires 1,4 peuvent être formés :



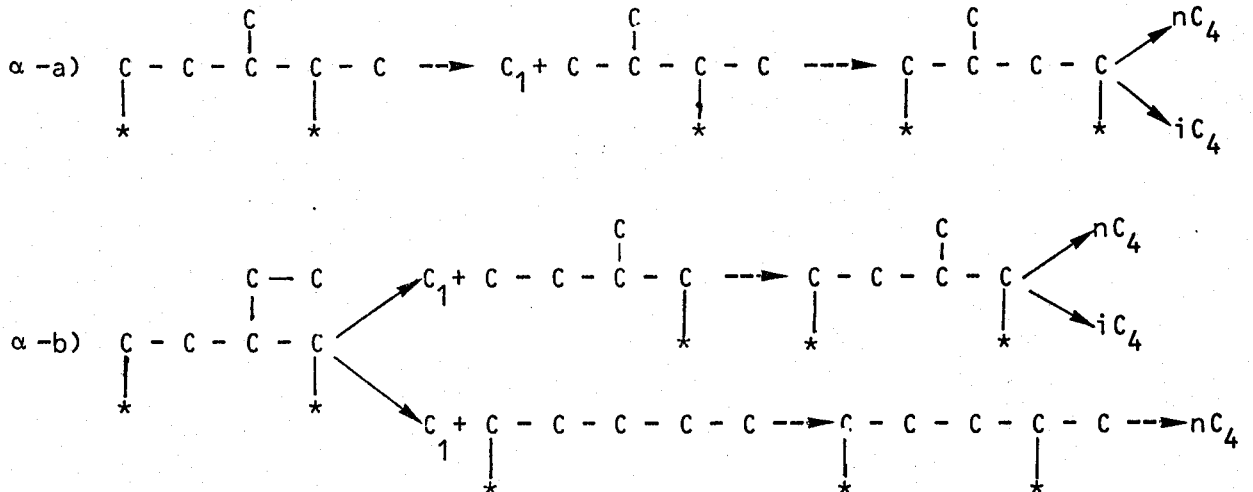
Il faut envisager ici une mobilité de l'intermédiaire pour reformer un intermédiaire 1,4 diadsorbé :



Si l'isobutane s'hydrogolyse, ce sera par un intermédiaire différent.



Cas du méthyl-3 pentane :



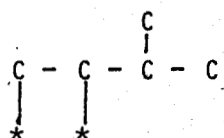
En comparant ces deux cas, on n'explique pas pourquoi l'on obtient une proportion aussi faible d'isobutane à partir du méthyl-3 pentane.

De plus, à partir de l'isopentane, il n'existe qu'une seule possibilité de former un intermédiaire 1,4 diadsorbé, donc aucune possibilité d'expliquer la différence des valeurs des rapports  $iS_5/iS_4$  à partir des méthyl-2 et méthyl-3 pentanes.

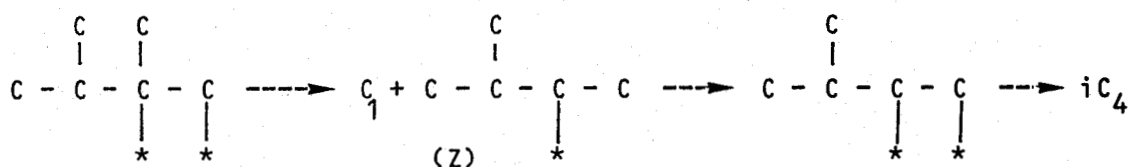
b) Intermédiaires 1,3 diadsorbé : Ces intermédiaires peuvent d'emblée s'éliminer si on considère le DM22B. Dans cet hydrocarbure, c'est la liaison  $C_I - C_{II}$  qui se coupe préférentiellement. Or, il est impossible de concevoir un intermédiaire 1,3 qui comprenne l'atome de carbone numéro 4, puisque le second atome de carbone concerné serait un atome de carbone



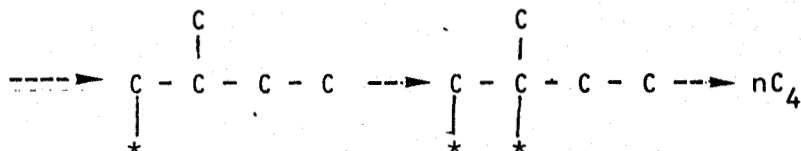
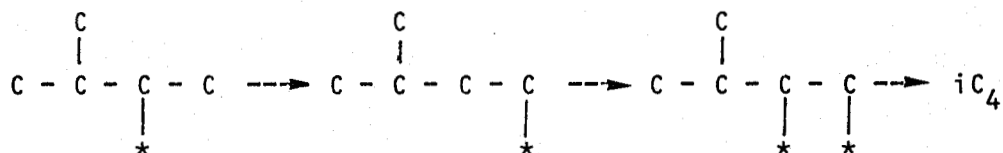
qui conduira à la formation de l'intermédiaire suivant :



Cas du diméthyl-2,3 butane :



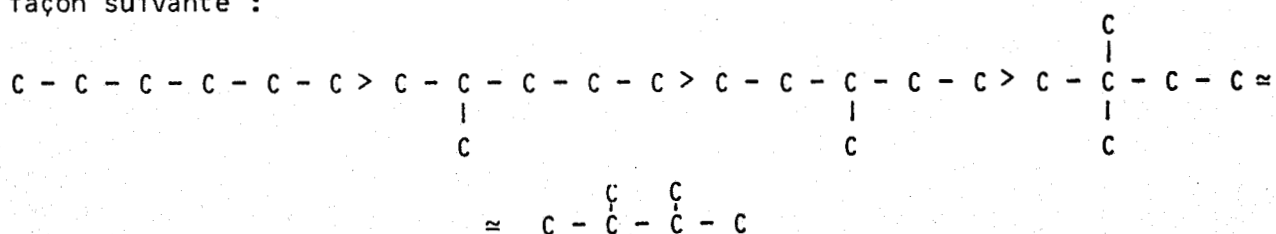
Ici, le second intermédiaire est lié au catalyseur par un atome de carbone secondaire, comme il est probable, étant donnée la sélectivité du catalyseur, qu'un alkyl primaire est plus stable ; il est possible que l'intermédiaire (Z) subisse une isomérisation :



On explique ainsi la formation de butane et d'isobutane. Le raisonnement, dans l'hypothèse  $\beta$ ) exposé page 62, serait tout à fait analogue.

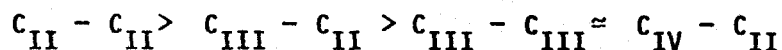
Il nous semble donc que la grande sélectivité du nickel, pour l'hydrogénolyse des liaisons terminales, pourrait s'expliquer par la grande préférence de ce métal à former des intermédiaires 1,2 diadsorbés.

Reprenons maintenant les résultats du Tableau 5 concernant l'hydrogénolyse des liaisons médianes. On peut classer les hydrocarbures selon l'ordre d'importance de l'hydrogénolyse des liaisons médianes de la façon suivante :





Evidemment, on peut admettre que, ici également, un intermédiaire 1,2 (selon les voies  $\alpha$  ou  $\beta$  de la page 62) intervient si un atome de carbone secondaire ou tertiaire se lie moins facilement au nickel (qu'un atome de carbone primaire); on comprend que l'hydrogénolyse des liaisons médianes soit défavorisée par rapport à celle des liaisons terminales. On peut aussi expliquer l'influence de la structure de l'hydrocarbure : la formation des intermédiaires 1,2 est, sans doute, très sensible à l'encombrement stérique donc, selon la facilité de rupture, nous avons l'ordre suivant :



Le méthyl-2 pentane, qui comporte une liaison  $C_{II}-C_{II}$  et une liaison  $C_{III}-C_{II}$ , conduit donc plus facilement à l'hydrogénolyse des liaisons médianes que le méthyl-3 pentane qui comporte deux liaisons  $C_{III}-C_{II}$ .

Enfin, le nombre de liaisons C-C non terminales dans une molécule (3 pour l'hexane, 2 pour les méthyl-2 et 3 pentane, une seule pour les diméthyl-2,2 et 2-2,3 butane) peut également expliquer en partie l'ordre observé dans la sélectivité en hydrogénolyse des liaisons en milieu de chaîne. On pourrait cependant apporter une autre interprétation raisonnant par comparaison avec le platine qui conduit à une hydrogénolyse non sélective des hydrocarbures saturés et pour lequel on a montré (1,2)

que, selon toute vraisemblance, des intermédiaires -1,3 se forment le plus facilement. Supposons donc que, pour hydrogéner une liaison médiane, on forme un intermédiaire -1,3 diadsorbé ; si l'on compte les différents intermédiaires 1,3 que l'on peut former dans une molécule de chaque hydrocarbure, on obtient les résultats reportés dans le Tableau 7.

TABLEAU 7 : Intermédiaires 1,3 diadsorbés possibles dans l'hydrogénolyse de divers hydrocarbures saturés. (liaisons médianes)

Hydrocarbure	Intermédiaires 1,3				
	$C_I - C_{II}$	$C_I - C_{III}$	$C_I - C_{IV}$	$C_{II} - C_{II}$	$C_{II} - C_{III}$
Hexane	2	-	-	2	-
M2P	3	-	-	-	1
M3P	-	2	-	1	-
DM22B	3	-	-	-	-
DM23B	-	2	-	-	-

Si l'encombrement stérique joue un rôle, soit dans la formation des espèces 1,3, soit dans leur réactivité, on explique également très bien l'influence de la structure sur la proportion d'hydrogénolyse des liaisons médianes qui sera une fonction de l'encombrement stérique dans les intermédiaires 1,3 possibles et également du nombre de ces intermédiaires. Par exemple, il est normal que, dans ces conditions, l'hexane, qui peut conduire à la formation de deux intermédiaires 1,3 comportant un carbone primaire et un carbone secondaire et deux intermédiaires comportant deux atomes de carbone secondaires, subisse davantage l'hydrogénolyse des liaisons médianes que le méthyl-3 pentane qui ne peut former que deux intermédiaires  $C_I, C_{III}$  et un seul  $C_{IV}, C_{II}$ .

## II - CATALYSEUR A 20% EN POIDS DE COBALT SUR SILICE -

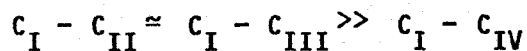
La dispersion du cobalt, en supposant qu'un atome d'hydrogène se chimisorbe sur un atome de métal en surface à température ambiante, est 9,2%.

On a reporté, dans les Tableaux 8, 9 et 10, les mêmes grandeurs que dans les Tableaux 4, 5 et 6 pour le nickel.

### II.1. - Activités -

Le Tableau 8 montre que, comme on l'avait déjà constaté avec le nickel, les vitesses d'hydrogénolyse de l'hexane, des méthyl-2 et -3 pentanes et du diméthyl-2,3 butanesont sensiblement égales ; la présence d'un atome de carbone tertiaire ne modifie donc pas la réactivité des hydrocarbures pour l'hydrogénolyse sur cobalt. Les liaisons  $C_I-C_{II}$  et  $C_I-C_{III}$  se coupent donc sensiblement avec la même facilité sur ce métal. Au contraire, ici, la présence d'un atome de carbone quaternaire diminue assez fortement la vitesse de l'hydrogénolyse, bien plus qu'avec le nickel. Pour l'application pratique qui nous occupe dans le cadre du G.E.C.H., c'est-à-dire l'hydrogénolyse totale des naphtas, ceci n'est pas gênant puisque les hydrocarbures des naphtas-ex charbon ne contiennent pas d'atomes de carbone quaternaires.

Ici aussi on peut classer les liaisons suivant leur réactivité :



BLEAU 8 : Activités et sélectivités du catalyseur 20% Co/SiO<sub>2</sub> dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés

T = 200°C

P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.

P<sub>C</sub> = 0,1 atm.

hydrocarbures	v 200°C mole/h/gcata.	T.T.G. (%)	n	Pourcentages molaires des produits									
				S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	iS <sub>4</sub>	nS <sub>4</sub>	néoS <sub>5</sub>	iS <sub>5</sub>	nS <sub>5</sub>		
hexane	1,6.10 <sup>-2</sup>	10,44	1,52	77,7	7,9	4,8	-	4,0	-	-	-	5,6	
M2P	1,53.10 <sup>-2</sup>	9,98	1,77	72,4	5,9	4,25	4,65	2,0	-	-	2,25	8,5	
M3P	1,91.10 <sup>-2</sup>	15,0	1,98	67,7	5,3	2,8	1,75	7,05	-	-	8,75	6,7	
DM23B	1,6.10 <sup>-2</sup>	11,0	2,0	66,5	3,2	3,2	8,25	3,0	-	-	15,4	0,4	
DM22B	0,31.10 <sup>-2</sup>	2,02	2,66	55,1	2,05	1,6	2,55	1,35	36,3	1,05	-	-	
TM223B	0,23.10 <sup>-2</sup>	1,50	2,56	62,8	0,60	0,80	3,40	0,10	18,95	0,40	-	-	

2,2-S<sub>4</sub> = 11,80      2,3-S<sub>4</sub> = 1,0

## II.2. - Sélectivités -

### II.2.1. Hydrogénolyse multiple et hydrogénolyse des liaisons médianes :

Les valeurs du rapport  $S_1/S_5$  du Tableau 9 montrent par comparaison au Tableau 5 que, pour tous les hydrocarbures étudiés ici, l'hydrogénolyse multiple est plus importante sur cobalt à 200°C que sur nickel à 220°C (exception faite du diméthyl-2,2 butane). Avec le cobalt, le rapport des vitesses d'hydrogénolyse et de désorption des fragments adsorbés ( $h_j/d_j$ ) est donc nettement plus grand que sur nickel à pression atmosphérique.

Ici encore, l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur l'importance de l'hydrogénolyse multiple est nette (tableau 9). Cette dernière semble, à première vue, reliée à l'encombrement stérique.

Sur cobalt, l'importance de l'hydrogénolyse multiple est telle que l'éthane adsorbé ( $C_2^*$  sur la Figure 20) s'hydrogénolyse de façon importante, si bien que la valeur de  $\gamma-S_1$  devient négative. Il est donc difficile de dire, pour l'hexane, les méthyl-2 et 3 pentanes et le diméthyl-2,3 butane, si l'hydrogénolyse des liaisons médianes se produit ou non. Cependant, lorsque l'hydrogénolyse multiple devient plus faible pour le diméthyl-2,2 butane et le triméthyl-2,2,3 butane,  $\gamma-S_1$  est positif. Il semble donc se produire un peu d'hydrogénolyse des liaisons médianes sur cobalt. Il faut pourtant garder présente à l'esprit la possibilité d'homologation (accroissement de chaîne) dans les fragments adsorbés déjà signalées par C. O'DNOHE et J.K.A. CLARKE (46) ainsi que par I.R. ANDERSON et B.G. BAKER (45) En tout état de cause, l'hydrogénolyse des liaisons terminales est largement prépondérante.

TABLEAU 9 : Influence de la structure de l'hydrocarbure sur l'hydrogénolyse multiple et l'hydrogénolyse des liaisons médianes sur CO/SiO<sub>2</sub>

	T = 200°C		P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.		P <sub>C</sub> = 0,1 atm.	
Hydrocarbure	Hexane	M2P	M3P	DM23B	DM22B	TM223B
$S_1/S_5$	13,9	6,7	4,4	4,2	1,7	3,2 <sup>(a)</sup>
$\gamma-S_1$	-18,1	-12,0	-5,2	-5,7	3,0	5,7

(a)  $S_1/S_6$

**TABLEAU 10** : Sélectivités dans l'hydrogénolyse des fragments adsorbés sur  $\text{CO/SiO}_2$

$T = 200^\circ\text{C}$

$P_{\text{H}_2} = 0,9 \text{ atm.}$

$P_c = 0,1 \text{ atm.}$

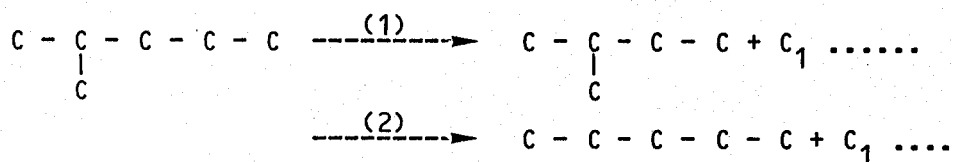
Hydrocarbure	$S_5/S_4$	$S_4/S_3$	$S_3/S_2$	$S_6/S_5$	$iS_5/iS_4$
Hexane	1,40	0,83	0,61	-	-
M2P	1,62	1,56	0,72	-	0,48
M3P	1,75	3,14	0,53	-	5,0
DM23B	1,40	3,50	1,0	-	1,87
DM22B	9,60	2,44	0,78	-	-
TM223B	5,53	4,40	1,33	0,66	-

**II.2.2. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des liaisons terminales :**

De même qu'avec le nickel, nous avons, en première approximation, négligé l'hydrogénolyse des liaisons médianes.

Sur cobalt, on a essayé de classer la réactivité des liaisons  $\text{C}_I-\text{C}_{II}$  et  $\text{C}_I-\text{C}_{III}$ .

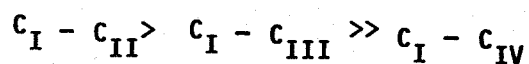
Prenons le méthyl-2 pentane : il s'hydrogénolyse principalement de deux façons :



Or :  $v_1 > k(iS_5 + iS_4) = k \times 6,9$

et  $v_2 < k(nS_5 + nS_4) = k \times 10,5$

Puisqu'il y a deux liaisons  $\text{C}_I-\text{C}_{III}$  pour une liaison  $\text{C}_I-\text{C}_{II}$  et que le rapport  $v_1/v_2$  est supérieur à 0,5, il semble que, comme sur nickel, la liaison  $\text{C}_I-\text{C}_{II}$  soit plus réactive que la liaison  $\text{C}_I-\text{C}_{III}$  :



II.2.3. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments hydrocarbonés :

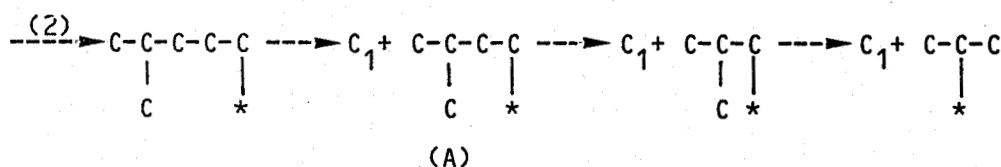
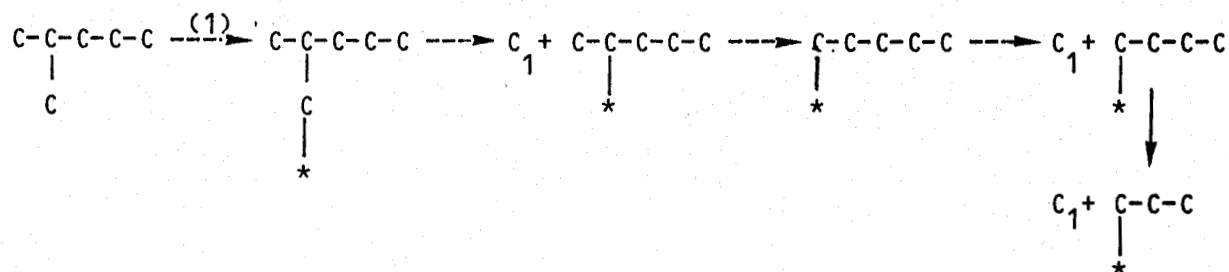
Ici encore, les rapports  $iS_5/iS_4$  très différents à partir du méthyl-2 pentane, du méthyl-3 pentane et du diméthyl-2,3 butane, montrent que les intermédiaires  $iC_5$  adsorbés sont différents suivant la structure de l'hydrocarbure parent. Le même raisonnement que celui mené pour le nickel conduit aux mêmes conclusions : l'intervention d'un intermédiaire-1,2 diadsorbé (voies  $\alpha$  ou  $\beta$ , mais de préférence  $\beta$ ) explique parfaitement bien les variations de sélectivité avec la structure. Qualitativement donc, le cobalt et le nickel semblent avoir des propriétés analogues. Nous allons maintenant essayer de comparer ces deux métaux un peu plus en détail.

a) Méthyl-2 pentane : Comparons pour les deux métaux l'importance de l'hydrogénolyse des deux pentanes adsorbés par les rapports  $nS_5/nS_4$  et  $iS_5/iS_4$ .

	$N_i$	Co
$nS_5/nS_4$	4,63	4,25
$iS_5/iS_4$	4,32	0,48

Les rapports  $nS_5/nS_4$  et  $iS_5/iS_4$  assez analogues sur nickel sont très différents sur cobalt. Pourtant les rapports  $v_1/v_2$  semblent assez peu différents pour les deux métaux ( $> 0,71$  sur nickel et  $> 0,65$  sur cobalt) indiquant que les proportions initiales de  $nC_5$  et  $iC_5$  formés à l'état adsorbé sont sans doute différentes. Il semble donc que, sur cobalt, l'isopentane adsorbé, venant de la fragmentation du méthyl-2 pentane se coupe nettement plus facilement que le pentane adsorbé.

Examinons les intermédiaires formés au cours de la réaction :



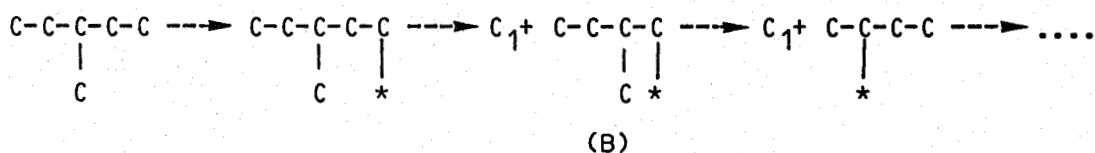
On remarque que la voie (1) conduit à un radical  $n\text{C}_5$  adsorbé sur un atome de carbone secondaire qui doit s'isomériser pour donner un alkyl primaire avant de s'hydrogénéolyser, tandis que la voie (2) conduit directement à un radical isobutyl primaire. Il se peut donc que les alkyls secondaires soient peu stables et se désorbent très vite en subissant peu d'isomérisation en alkyl primaire.

b) Méthyl-3 pentane : Il semble que l'isopentane à l'état adsorbé, provenant du méthyl-3 pentane subisse moins d'hydrogénéolyse que celui provenant du méthyl-2, puisque, respectivement pour ces hydrocarbures, on trouve :

$$\frac{iS_5}{iS_4 + nS_4} = 0,99 \quad \text{et} \quad \frac{iS_5}{iS_4} = 0,48$$

L'isopentane adsorbé ex M2P se coupe donc au moins deux fois plus vite que l'isopentane adsorbé ex M3P.

Voyons si les espèces intermédiaires peuvent rendre compte de ces observations :



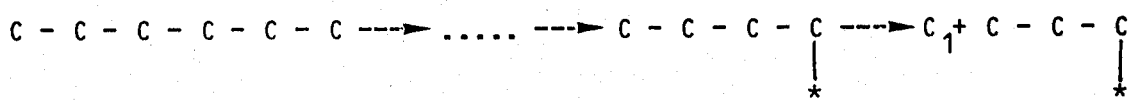
Dans le cas du méthyl-2 pentane, l'isopentane adsorbé est un méthyl-3 butyl (A); dans celui du méthyl-3 pentane, c'est un méthyl-2 butyl (B). Dans l'espèce (B), la liaison à couper est  $C_I-C_{III}$ ; dans l'espèce (A), c'est une liaison  $C_I-C_{II}$  qui se coupera. Il se peut que l'encombrement stérique joue un rôle suffisamment important pour justifier une différence de réactivité de l'ordre de 2. Il faut, d'autre part, remarquer que (B) conduit à un alkyl secondaire, ceci pouvant conduire à un complexe activé moins favorisé.

c) Evolution des rapports  $S_4/S_3$  :

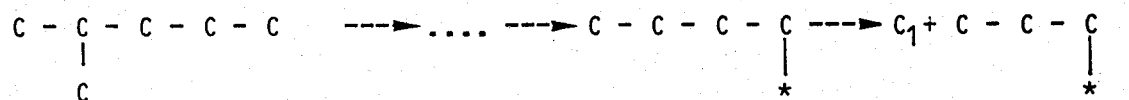
L'évolution du rapport  $S_4/S_3$  dans la série hexane, M2P, M3P et DM23B semble également assez instructive. Le classement des hydrocarbures selon  $S_4/S_3$  croissant est le suivant :



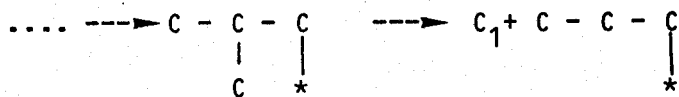
Examinons les structures des différents intermédiaires :



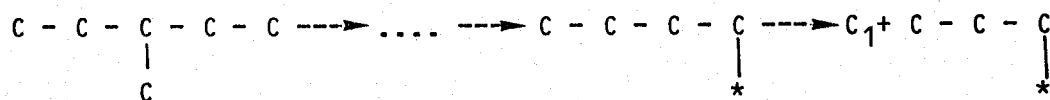
alkyl primaire



alkyl primaire

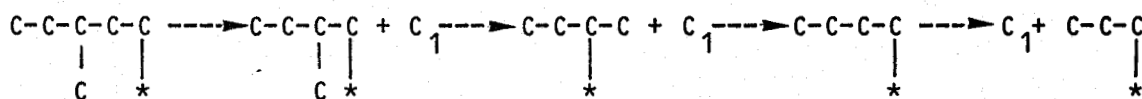


isoalkyl primaire

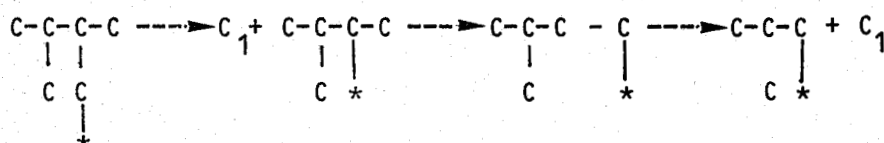


alkyl primaire





alkyl secondaire



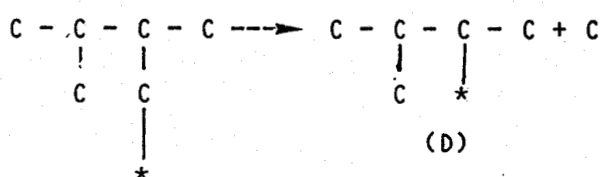
isoalkyl primaire

Il semble donc que la réactivité des alkyles, vis-à-vis de la réaction d'hydrogénolyse, soit dans l'ordre :

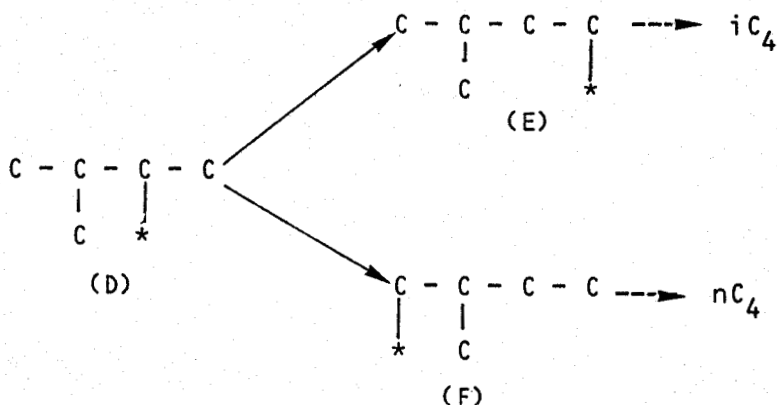
**alkyl primaire > isoalkyl primaire > alkyl secondaire**

L'évolution du rapport  $S_4/S_3$  sur nickel semble indiquer le même classement sur nickel.

d) Evolution des rapports  $iS_5/iS_4$  : On peut aussi expliquer la différence du rapport  $iS_5/iS_4$  entre le méthyl-2 pentane et le diméthyl-2,3 butane.



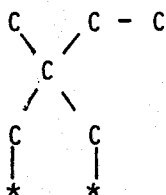
Cet intermédiaire (D) doit s'isomériser pour donner un alkyl primaire avant de s'hydrogénolyser. Il a la possibilité de s'isomériser en 2 alkyls primaires.



Le passage de D en E sera sans doute favorisé puisque l'isomérisation se ferait entre deux atomes de carbones voisins, tandis que le passage de D en F pourrait nécessiter deux étapes, l'une d'elles comportant le passage par un alkyl tertiaire. En effet, on constate que, dans ce cas, l'isopentane adsorbé donne surtout de l'isobutane ; mais le rapport  $iS_5/iS_4$  est plus grand pour le diméthyl-2,3 butane que pour le méthyl-2 pentane sur cobalt, alors que sur nickel les deux valeurs sont assez proches. Il est donc possible qu'un alkyl tertiaire soit moins stable sur cobalt que sur nickel.

e) Diméthyl-2,2 butane : Les rapports  $S_1/S_5$  (Tableau 9) montrent clairement que le diméthyl-2,2 butane conduit sur cobalt nettement moins à l'hydrogénolyse multiple que les autres hydrocarbures ne contenant pas d'atome de carbone quaternaire, tandis que sur nickel (Tableau 5) ; cette différence est beaucoup moins forte. Ceci illustre encore la grande difficulté de coupure des liaisons comportant un atome de carbone quaternaire sur les catalyseurs au cobalt.

Comme pour le nickel, les intermédiaires 1,2 adsorbés semblent donc assez bien expliquer les sélectivités dans l'hydrogénolyse des divers hydrocarbures sur cobalt ; cependant la raison pour laquelle le diméthyl 2,2 butane est moins réactif que les autres ne nous semble pas claire dans cette hypothèse ; l'encombrement stérique ne paraît pas être l'explication à ces phénomènes. En effet, il serait difficile d'expliquer pourquoi un atome de carbone quaternaire, situé en  $\alpha$  de la liaison à couper (ou en  $\beta$  de l'atome de carbone lié au catalyseur dans l'intermédiaire alkyle) aurait un effet stérique plus important qu'un atome de carbone tertiaire inclus dans la liaison à couper et surtout pourquoi cet encombrement serait plus important sur cobalt que sur nickel. Une interprétation assez vraisemblable à ces faits pourrait invoquer une compétition entre les intermédiaires 1,2 et 1,3 sur cobalt. Avec l'hexane, les méthyl-2 et 3 pentanes et le diméthyl-2,3 butane, les intermédiaires 1,2 et 1,3 peuvent tous deux se former, tandis qu'avec le diméthyl-2,2 butane, seul l'intermédiaire 1,2 est possible pour l'hydrogénolyse de la liaison  $C_I-C_{II}$  et les intermédiaires 1,3 pourraient être plus réactifs que les espèces 1,2 diadsorbées. Cependant, à partir du diméthyl-2,2 butane, l'intermédiaire 1,3 suivant peut se former :



et il conduirait à une rupture de liaison  $C_I-C_{IV}$  ; or, le Tableau 8 montre que cette liaison se coupe très peu.

Enfin, il se pourrait également que les intermédiaires adsorbés précurseurs d'hydrogénolyse des liaisons  $C_I-C_{IV}$  soient assez stables mais peu réactifs. Ils occuperaient ainsi une fraction appréciable de la surface, la rendant inopérante ou presque pour la rupture des liaisons  $C_I-C_{IV}$ . Ainsi, par exemple, un intermédiaire alkyle primaire en  $\alpha$  d'un atome de carbone quaternaire est sans doute aussi stable que les autres alkyles primaires, mais il sera moins réactif. La plus faible réactivité de ces espèces adsorbées pourrait s'expliquer par une structure de complexe activé assez proche d'un intermédiaire-1,2 diadsorbé puisqu'un atome de carbone quaternaire aura très peu tendance à se lier à la surface du catalyseur.

### III - CATALYSEUR A 1% EN POIDS DE RUTHENIUM SUR SILICE -

Ce catalyseur conduit en chimisorption d'hydrogène à un rapport H/Ru de 22%.

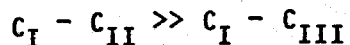
Les Tableaux 11, 12 et 13 rassemblent tous les résultats caractéristiques de l'hydrogénolyse des hydrocarbures testés dans cette étude.

#### III.1. - Activités -

Pour tous les hydrocarbures, l'activité du ruthénium n'est pas stable et décroît très vite avec le temps (Figure 6b's).

Le diméthyl-2,2,3 butane était trop peu réactif sur Ru pour que l'on puisse déterminer les sélectivités avec une précision suffisante, compte tenu des impuretés contenues dans le réactif.

Le Tableau 11 montre que les vitesses initiales globales de réaction sont très proches pour le méthyl-2 pentane, le méthyl-3 pentane et le diméthyl-2,2 butane. Par contre, la vitesse d'hydrogénolyse du diméthyl-2,3 butane est d'environ un ordre de grandeur plus faible que celle des autres hydrocarbures. Si l'on considère que le diméthyl-2,3 butane est le seul hydrocarbure qui n'ait pas de liaison  $C_I-C_{II}$ , on voit que l'hydrogénolyse sur ruthénium est particulièrement sensible à l'encombrement stérique. La faible réactivité des liaisons comportant un atome de carbone tertiaire a déjà été signalée par ailleurs (33,34). On peut donc classer les liaisons  $C_I-C_{II}$  et  $C_I-C_{III}$  selon leur réactivité de la façon suivante :



**TABLEAU 11** : Activités et sélectivités du catalyseur 1% Ru/SiO<sub>2</sub> dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés

T = 180°C

P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.

P<sub>C</sub> = 0,1 atm.

Hydrocarbures	v 180°C (mole/h/gcata.)	T.T.G. (%)	n	Pourcentages molaires des produits							
				S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	iS <sub>4</sub>	nS <sub>4</sub>	néoS <sub>5</sub>	iS <sub>5</sub>	nS <sub>5</sub>
Hexane	*1,91.10 <sup>-2</sup>	12,79	1,70	**48,50	23,70	12,0	-	8,15	-	-	7,60
M2P	1,91.10 <sup>-2</sup>	12,46	2,14	56,90	10,60	2,90	20,05	0,50	-	8,65	0,45
M3P	2,14.10 <sup>-2</sup>	13,97	2,66	49,10	8,30	2,0	5,10	3,55	-	30,80	1,10
DM23B	1,53.10 <sup>-3</sup>	9,98	2,60	52,90	3,60	3,20	9,0	-	-	30,80	0,50
DM22B	1,99.10 <sup>-2</sup>	12,98	2,89	50,20	2,85	1,20	1,20	-	43,90	0,50	-
TM223B	faible	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Valeur calculée à partir d'une mesure effectuée à 157°C en prenant E ≈ 12 Kcal/mole.

\*\* Sélectivités déterminées à 157°C.

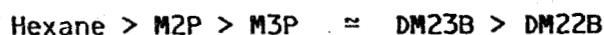
Cette faible réactivité des liaisons à un atome de carbone tertiaire est très préjudiciable à l'emploi du ruthénium pour la transformation des naphthas en méthane, ceux-ci comportant une proportion importante d'isoparaffines.

### III.2. - Sélectivités -

Malheureusement, nous ne disposons jusqu'à présent que de mesures de sélectivité à 157°C dans l'hydrogénolyse de l'hexane, tandis que toutes les autres mesures ont été réalisées à 180 ± 1°C.

#### III.2.1. Hydrogénolyse multiple et hydrogénolyse des liaisons médianes :

Si l'on considère que le rapport  $S_1/S_5 = 6,38$  du Tableau 12 pour l'hydrogénolyse de l'hexane a été obtenu à 160°C au lieu de 180°C, on classe les hydrocarbures par ordre d'hydrogénolyse multiple décroissante selon



En comparant les trois métaux étudiés dans ce travail, il semble que le ruthénium conduise en général à une hydrogénolyse multiple plus poussée que le cobalt (valeurs pour Ru à 180°C et pour Co à 200°C) pour l'hexane et le méthyl-2 pentane. Cependant, la structure de l'hydrocarbure semble avoir une bien plus grande influence sur la proportion d'hydrogénolyse multiple pour le ruthénium que pour le cobalt (due probablement au peu de réactivité des atomes de carbone tertiaires). Le nickel, lui, coupe les fragments carbonés moins que le cobalt. Le classement suivant peut être proposé pour l'importance de l'hydrogénolyse multiple :



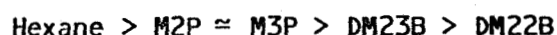
TABLEAU 12 : Influence de la structure de l'hydrocarbure sur l'hydrogénolyse multiple et l'hydrogénolyse des liaisons médianes sur Ru/SiO<sub>2</sub>

	T = 180°C	$P_{H_2} = 0,9 \text{ atm.}$		$P_C = 0,1 \text{ atm.}$	
Hydrocarbure	Hexane <sup>a)</sup>	M2P	M3P	DM23B	DM22B
$S_1/S_5$	6,38	6,25	1,54	1,69	1,13
Y-S <sub>1</sub>	106,20	44,40	39,30	20,40	11,60

a) T = 157°C

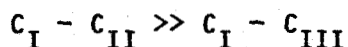
En ce qui concerne l'hydrogénolyse des liaisons médianes et, malgré l'importance de l'hydrogénolyse multiple, il est incontestable qu'elle est importante, bien plus que sur nickel ou cobalt et qu'elle est assez fortement influencée par la structure de l'hydrocarbure, comme le montrent les valeurs de  $\gamma-S_1$  reportées dans le Tableau 12.

L'importance de l'hydrogénolyse des liaisons médianes décroît de la façon suivante :



### III.2.2. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des liaisons terminales :

Les sélectivités détaillées du Tableau 11 indiquent clairement que, à partir des méthyl-2 et méthyl-3 pentanes, il se forme beaucoup moins de pentane que d'isopentane. On retrouve ici la difficulté à couper une liaison  $C_I-C_{III}$  par rapport à une liaison  $C_I-C_{II}$  déjà suggérée par des considérations de réactivité des hydrocarbures :



Les sélectivités dans l'hydrogénolyse du méthyl-2,2 butane indiquent clairement qu'une liaison  $C_I-C_{IV}$  se coupe très difficilement. En fait, le faible pourcentage d'isopentane formé pourrait même provenir soit de l'hydrogénolyse d'impuretés (voir Partie Expérimentale), soit d'une légère isomérisation du néopentane. Donc, en ce qui concerne la réactivité :



il est difficile de classer  $C_I-C_{III}$  et  $C_I-C_{IV}$ .

### III.2.3. Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments hydrocarbonés :

L'évolution des rapports  $iS_5/iS_4$  pour le méthyl-2 et méthyl-3 pentane et le diméthyl-2,3 butane (Tableau 13) est qualitativement analogue à celles observées avec les catalyseurs au nickel et au cobalt. Par conséquent, sur ruthénium également, la structure de l'isopentane adsorbé est variable suivant l'hydrocarbure dont il provient. On a vu que la formation d'un intermédiaire 1,2 diadsorbé pouvait bien rendre compte des sélectivités observées dans l'hydrogénolyse des isopentanes adsorbés formés dans la réaction des différents hydrocarbures. Pour rendre compte

de la plus grande sélectivité (liaisons  $C_I-C_{III}$  beaucoup moins réactives que les liaisons  $C_I-C_{II}$ ) observée sur ruthénium, on peut penser que la structure du complexe activé est très proche d'un intermédiaire<sup>1,2</sup> diadsorbé. L'influence de la nature du second atome de carbone serait donc plus grande que dans le cas du nickel par exemple, un atome de carbone tertiaire s'adsorbant difficilement sur ruthénium au moins dans un intermédiaire-1,2.

**TABLEAU 13** : Sélectivité dans l'hydrogénolyse des fragments adsorbés sur Ru/SiO<sub>2</sub>

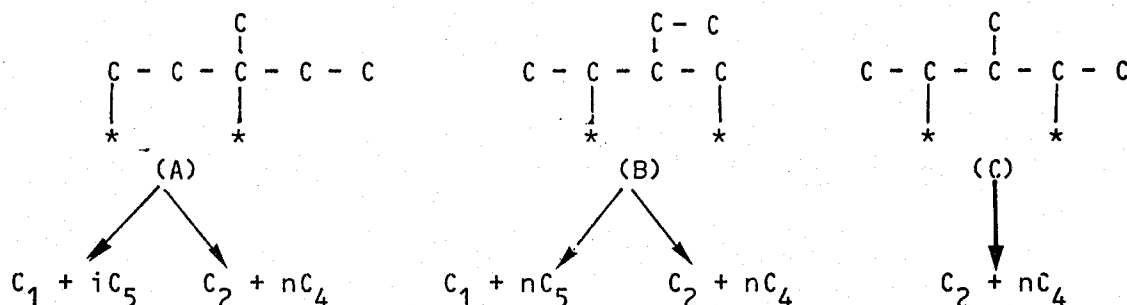
Hydrocarbure	T = 180°C		P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,9 atm.		P <sub>C</sub> = 0,1 atm.	
	S <sub>5</sub> /S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> /S <sub>3</sub>	S <sub>3</sub> /S <sub>2</sub>	iS <sub>5</sub> /iS <sub>4</sub>	nS <sub>4</sub> /iS <sub>4</sub>	
Hexane <sup>a)</sup>	0,93	0,68	0,51	-	-	
M2P	0,44	7,09	0,27	0,43	0,025	
M3P	3,70	4,32	0,24	6,04	0,70	
DM23B	3,48	2,80	0,89	3,42		
DM22B	37,0	1,0	0,42	-		

a) T = 157°C

Il faut remarquer, ici, que le rapport  $iS_5/iS_4$  dans l'hydrogénolyse du méthyl-2 pentane n'est pas totalement caractéristique de la coupure de l'isopentane adsorbé, puisque l'hydrogénolyse d'une liaison médiane  $C_{II}-C_{II}$  conduit à la formation d'isobutane, ce qui explique la forte proportion de ce composé dans les produits. Il est difficile de préciser la part due à l'hydrogénolyse de liaison médiane et celle due à l'hydrogénolyse de l'isopentane adsorbé dans la formation d'isobutane.

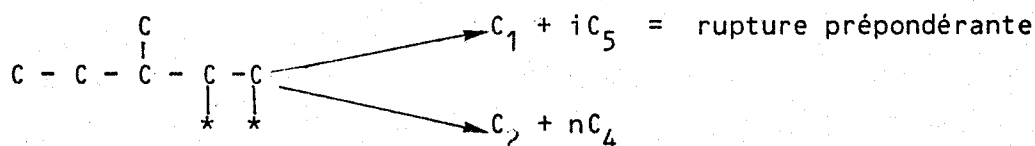
En ce qui concerne l'hydrogénolyse des liaisons médianes, il semblerait que celle-ci ne soit pas aussi sensible à la présence d'un atome de carbone tertiaire (ou même quaternaire) que celle des liaisons terminales. En effet, pour le méthyl-3 pentane et les diméthyl-2,3 butane

et diméthyl-2,2 butane où les liaisons médianes comportent toutes au moins un atome de carbone tertiaire ou quaternaire, la grandeur  $Y-S_1$  (caractéristique de l'importance de l'hydrogénolyse des liaisons médianes) est positive, indiquant que l'hydrogénolyse des liaisons internes de la molécule n'est pas négligeable. Il paraît cependant difficile d'admettre qu'un intermédiaire 1,2 diadsorbé faisant intervenir un atome de carbone secondaire, tertiaire ou quaternaire (ou deux atomes de carbone tertiaires), soit moins défavorisé qu'un autre concernant un carbone primaire et un tertiaire. Il est donc nécessaire d'imaginer un autre processus réactionnel. A eux seuls, des intermédiaires 1,3 ou 1,4 diadsorbés ne semblent pas pouvoir rendre compte de la sélectivité de rupture des différentes liaisons. Par exemple, dans le méthyl-3 pentane, il peut se former les intermédiaires 1,3 suivants :



A priori, il semble difficile de prévoir pourquoi l'intermédiaire (B) serait défavorisé par rapport à (A) où il conduira, outre à la formation d'éthane et de butane, à celle de méthane et de pentane. Or, l'expérience montre qu'il se produit beaucoup moins de pentane que d'isopentane dans l'hydrogénolyse du méthyl-3 pentane. Nous ne voyons jusqu'alors aucun mécanisme simple capable de rendre compte de l'hydrogénolyse des liaisons médianes sur ruthénium, sauf peut-être la formation d'un intermédiaire 1,2 diadsorbé sur un carbone primaire et un carbone secondaire (ou tertiaire) et une certaine probabilité de rupture également en  $\alpha$  du carbone 2 adsorbé.

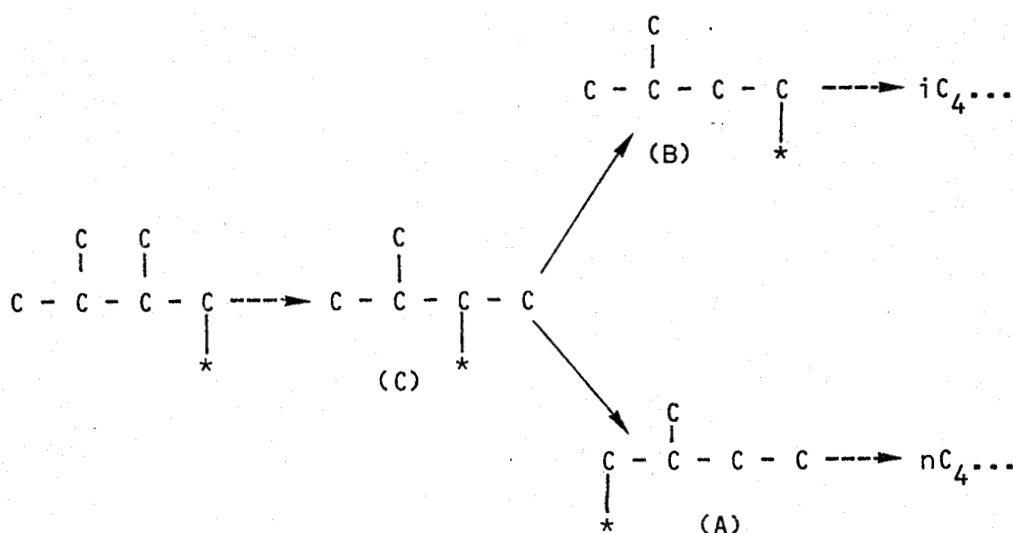
Par exemple, pour le méthyl-3 pentane :



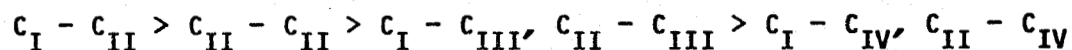




c) Diméthyl-2,3 butane :



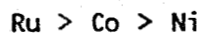
L'isopentane adsorbé conduit presque uniquement à l'isobutane ; donc, si le schéma présenté ci-dessus est correct, l'intermédiaire (B) se forme plus facilement que (A) (qui nécessite le passage par un carbone tertiaire adsorbé, celui-ci étant peu stable) ou est beaucoup plus réactif que celui-ci (liaison  $C_I - C_{II}$  à couper plutôt que  $C_I - C_{III}$ ). Toutes ces considérations conduisent à proposer un classement de la réactivité des diverses liaisons C-C sur ruthénium :



**IV - CONCLUSION -**

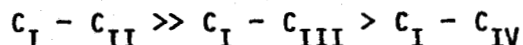
**- Comparaison des catalyseurs au nickel, cobalt et ruthénium -**

On vient donc de voir que, d'une façon générale, l'activité des trois métaux vis-à-vis de l'hydrogénolyse est différente et ces métaux se rangent de la façon suivante :



Naturellement, l'activité de chacun de ces métaux est influencée par la structure de l'hydrocarbure, mais de façon différente : le nickel est relativement peu influencé par la structure de l'hydrocarbure ; seul un atome de carbone quaternaire diminue un peu l'activité du métal. Sur

cobalt, cet effet est un peu plus important que sur nickel. Pour ces deux métaux, la répartition des produits montre qu'une liaison  $C_I-C_{II}$  est légèrement plus réactive qu'une liaison  $C_I-C_{III}$  et beaucoup plus qu'une liaison  $C_I-C_{IV}$  ; par contre, le ruthénium se distingue nettement des deux autres métaux par le fait qu'un atome de carbone tertiaire n'est pratiquement pas réactif sur ce métal :



Le ruthénium ne semble donc pas être un bon catalyseur pour l'hydrogénolyse totale des naphthas en méthane puisque ceux-ci contiennent une assez forte proportion d'isoparaffines. La sélectivité en hydrogénolyse de ces trois métaux est également différente et différemment influencée par la structure de l'hydrocarbure.

D'abord, l'importance de l'hydrogénolyse multiple et de la rupture des liaisons médianes est variable et ces métaux se classent ainsi :

**hydrogénolyse multiple : Ru > Co > Ni**

**hydrogénolyse des liaisons médianes : Ru > Ni, Co**

La structure de l'hydrocarbure influence de façon notable l'hydrogénolyse multiple. D'une façon générale, sur les trois métaux, l'hexane subit davantage d'hydrogénolyse multiple que les autres hydrocarbures. Sur nickel et cobalt, l'hydrogénolyse multiple est un peu défavorisée par la présence d'un atome de carbone tertiaire et davantage par celle d'un atome de carbone quaternaire. Pour le ruthénium, l'influence d'un atome de carbone tertiaire est beaucoup plus importante que sur les deux autres métaux.

L'hydrogénolyse des liaisons médianes est modifiée de la même façon que l'hydrogénolyse multiple.

Les observations précédentes et l'examen détaillé des produits de réaction convergent vers la même conclusion :

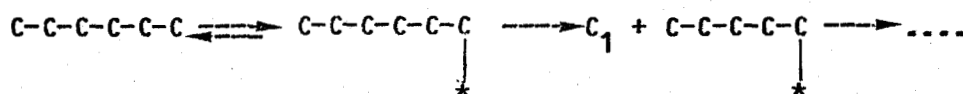
Le nickel et le cobalt sont relativement peu influencés par la présence d'un atome de carbone tertiaire ; un atome de carbone quaternaire modifie davantage l'hydrogénolyse sur cobalt que sur nickel.

Enfin le ruthénium se distingue par son inertie particulière vis-à-vis des atomes de carbone tertiaires.

Les trois métaux étudiés sont donc sensibles à l'encombrement stérique dans les molécules d'hydrocarbures à hydrogéner dans l'ordre :



L'examen détaillé des sélectivités nous a conduits à proposer un mécanisme pour l'hydrogénolyse des liaisons terminales : l'hydrocarbure s'adsorberait d'abord sur les atomes de carbone primaires sous forme alkyle primaire, puis cet intermédiaire subirait une rupture de la liaison C-C au cours de laquelle l'atome de carbone en  $\alpha$  viendrait s'adsorber, par exemple :



On pourrait expliquer l'influence grandissante de la structure de l'hydrocarbure du nickel au ruthénium.

- \* soit par une moins grande stabilité des alkyles secondaires et tertiaires sur cobalt et surtout sur ruthénium,
- \* soit par une structure du complexe activé formé lors de l'étape de rupture de plus en plus proche d'un intermédiaire 1,2 diadsorbé du nickel, au cobalt et au ruthénium, et qui serait donc de plus en plus sensible à la nature du second atome de carbone,
- \* soit à cause de l'encombrement stérique, soit d'une autre propriété telle que la charge portée par l'atome de carbone (47).

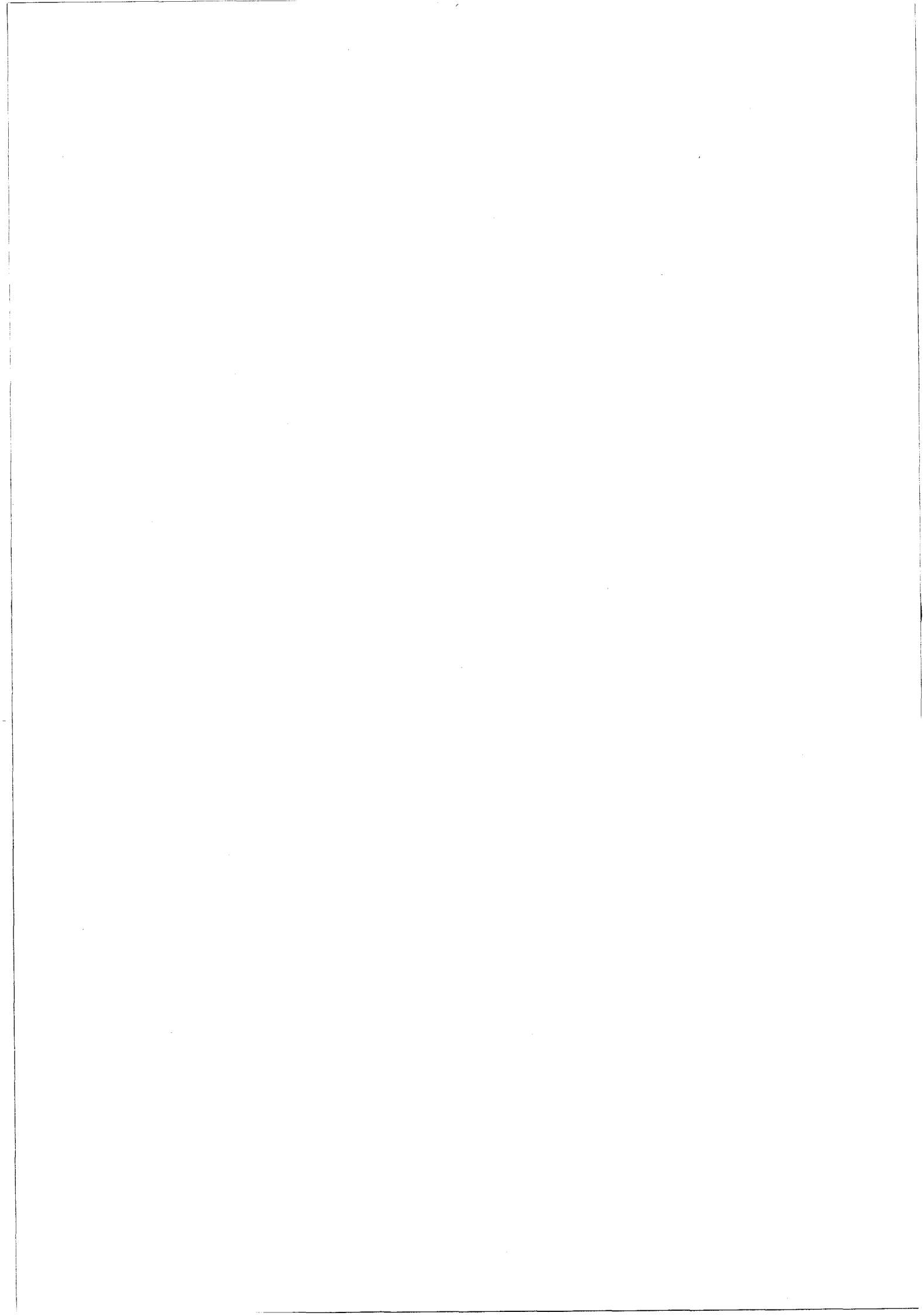
Une alternative à ce mécanisme, très proche du précédent, serait l'adsorption de l'hydrocarbure directement selon un intermédiaire 1,2 diadsorbé. Cependant, cette proposition ne peut rendre compte de la rupture de liaison  $\text{C}_I-\text{C}_{IV}$  ; il faudrait, dans ce cas, admettre la formation d'un autre intermédiaire adsorbé, par exemple un intermédiaire 1,3-diadsorbé.

En tout état de cause, l'influence de la structure de l'hydrocarbure est sans doute provoquée par une plus grande difficulté des atomes de carbone tertiaires à s'adsorber sur cobalt et surtout sur ruthénium.

En ce qui concernent l'hydrogénolyse des liaisons médianes, il ne nous est pas possible de proposer un mécanisme de façon claire pour cette réaction.

En effet, aucun intermédiaire 1,2, 1,3 ou 1,4 ne peut rendre compte de tous les faits observés. Ces trois types d'intermédiaires interviennent-ils peut-être chacun comme sur platine (1,2) ou encore une rupture en  $\alpha$  d'un intermédiaire 1,2 diadsorbé se produit-elle ?

--ooo0ooo--



CHAPITRE IV

-◇=◇=◇=◇=◇-

ETUDE DE L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE,  
SOUS PRESSION

INFLUENCE DE LA PRESSION  
SUR L'ACTIVITE ET LA SELECTIVITE  
DES CATALYSEURS AU Ni, Co ET Ru





CHAPITRE IV

- = o o o 0 o o o = -

ETUDE DE L'HYDROGENOLYSE DE L'HEXANE SOUS PRESSION  
INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'ACTIVITE ET LA SELECTIVITE  
DES CATALYSEURS AU Ni, Co ET Ru

L'étude de l'hydrogénolyse de l'hexane sur catalyseurs au nickel, cobalt ou ruthénium déposés sur silice a été réalisée de façon détaillée à pression atmosphérique. Cependant, si le projet de fabrication de substitut au gaz naturel, à partir des naphtas, se réalise, il comportera une hydrogénolyse sous une pression de l'ordre d'une cinquantaine d'atm. . Il est donc nécessaire de rechercher quelle est l'influence de la pression sur l'activité et la sélectivité en hydrogénolyse des hydrocarbures saturés. Nous avons effectué cette étude en deux temps :

- 1° - En faisant varier la pression totale tout en maintenant le rapport  $P_{H_2}/P_C$  constant (et égal à 9 le plus souvent).
- 2° - En faisant varier successivement la pression d'hydrogène et la pression d'hydrocarbure, avec ou sans dilution par l'azote de façon à établir les équations cinétiques de réaction.

Les catalyseurs qui ont été étudiés sont 1% Ni/SiO<sub>2</sub>, 10% Ni/SiO<sub>2</sub>, 10% Co/SiO<sub>2</sub> (séchés à 200°C) et 1% Ru/SiO<sub>2</sub>.

## I - CONDITIONS EXPERIMENTALES -

La réaction a été étudiée sur le montage haute pression schématisé sur la Figure 9.

Les expériences ont été accomplies :

- \* sous une pression totale inférieure ou égale à 50 atm.
- \* à une température variant de 200 à 300°C selon la nature du métal et le taux de transformation global voulu
- \* sur 1g de catalyseur.
- \* Les pressions d'hydrogène et d'hydrocarbure ont varié respectivement de 1 à 45 atm. et de 0,5 à 5 atm.

### I.1. - Modes opératoires -

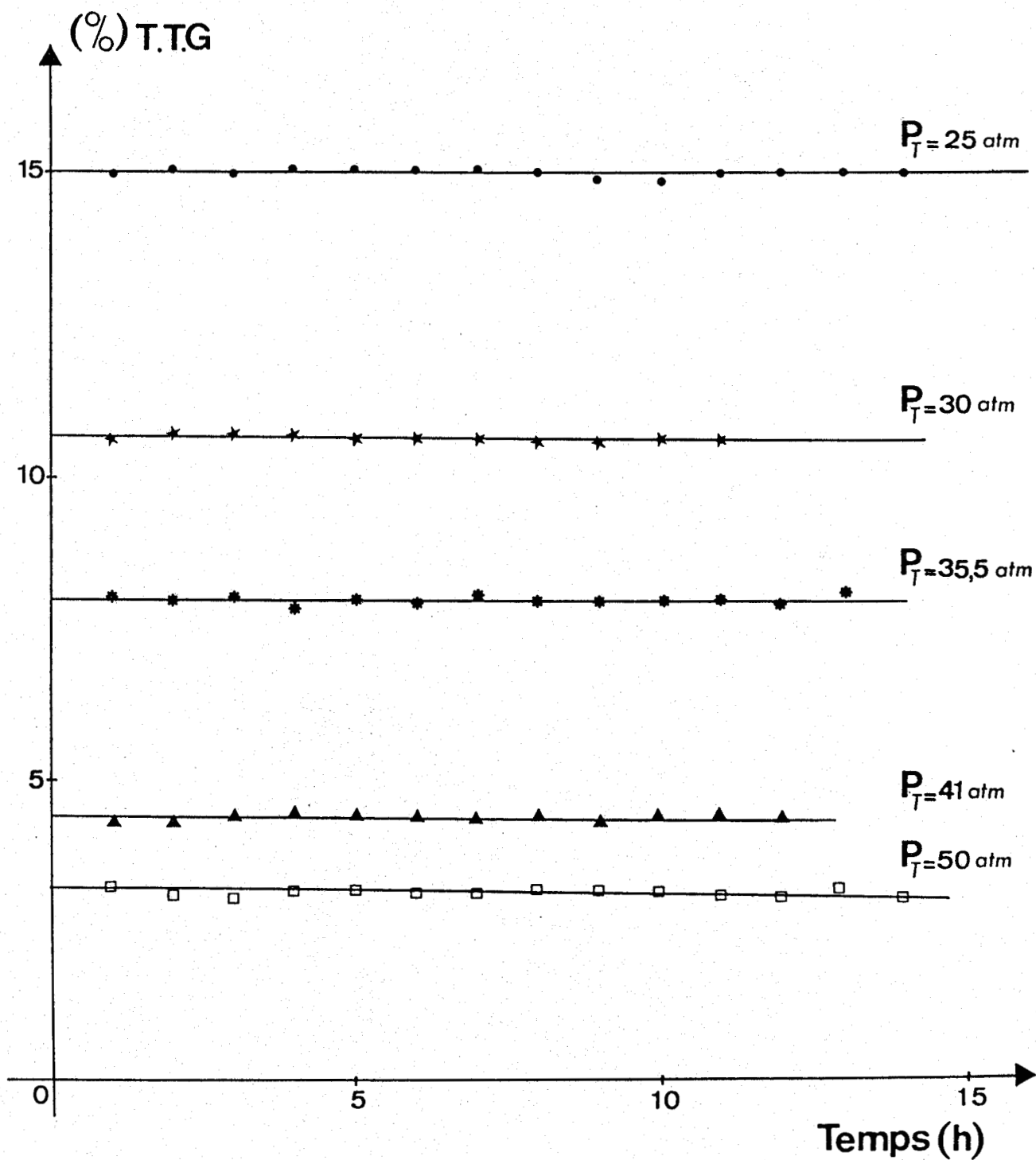
A la fin de la réduction, le catalyseur est refroidi jusqu'à la température choisie qui est stabilisée par le **PYRECTRON**; puis, grâce au déverseur, on fixe la pression totale dans le montage ; lorsque la pression partielle de l'hydrogène correspondant à la pression totale fixée est atteinte, on ajoute l'hexane que le courant de l'hydrogène entraîne vers le catalyseur en quelques minutes (3-6mn).

Le débit d'hexane est le plus souvent maintenu constant et égal à 15,3 mmole/h, alors que ceux de l'hydrogène et de l'azote sont calculés en fonction des fractions molaires d'hydrogène et d'hexane désirées par la relation :

$$D_{N_2 \text{ ou } H_2} = D_C \frac{X_{N_2 \text{ ou } H_2}}{X_C}$$

Pour déterminer l'activité du catalyseur, on trace la courbe d'encrassement : taux de transformation global en fonction du temps de travail, qui est une droite presque horizontale (Figure 21) dont l'ordonnée à l'origine sert à calculer la vitesse (paragraphe III.6.1.) ; on remarque que l'activité reste stable pendant toute la durée de l'expérience, ceci est dû principalement au fait qu'une pression élevée d'hydrogène dans le réacteur empêche la formation de COKE (51) et des espèces totalement déshydrogénées sur les sites actifs du catalyseur ; donc, lors d'un changement d'un paramètre donné (pression partielle de l'hydrogène,

**FIGURE 21** : VARIATION DU TAUX DE TRANSFORMATION  
EN FONCTION DU TEMPS DE TRAVAIL



\*  $\text{Co/SiO}_2$  à 10%

\*  $T = 272^\circ\text{C}$

\*  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{C}} = 9$

température ..... ), on mesure directement la vitesse sans passer par la méthode en créneaux (Paragraphe III.6.1.). D'autre part, pour suivre l'évolution de l'activité du catalyseur, on a choisi le point standard ( $P_T = 40 \text{ atm}$ ,  $T = 253^\circ\text{C}$ ) auquel on mesure à nouveau l'activité à la fin de chaque expérience.

REMARQUE : Pour éviter la condensation du propane, butane, pentane (produits de la réaction) et surtout de l'hexane dans le circuit situé entre le point de rencontre hydrogène-hexane et le chromatographe, on porte toute cette partie du circuit, y compris la vanne VALCO, à une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$ .

### I.2. - Conditions d'analyse des produits :

Elles sont identiques à celles du paragraphe III.4, page 18. La durée d'une analyse, c'est-à-dire le temps séparant deux injections successives, est de 30 minutes.

## II - INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE -

D'une façon générale, la pression totale a varié entre 1 et 50 atm.

### II.1. - Catalyseurs au nickel -

Deux catalyseurs au nickel ont été testés ici : 1% en poids de nickel sur silice ( $D = 34\%$ ) et 10% en poids de nickel sur silice ( $D = 14\%$ ).

Nous avons résumé les résultats dans les Tableaux 14 et 15 où nous avons reporté, pour chaque pression, la vitesse de réaction en moles/h/g de nickel, ainsi que les fractions molaires de chaque composé dans les produits de réaction. Nous avons également calculé le rapport  $S_1/S_5$ , la valeur de  $\gamma-S_1$  définie au chapitre précédent et qui donne une idée de l'importance de l'hydrogénolyse des liaisons médianes. Enfin, les valeurs des pourcentages d'hydrogénolyse de liaisons médianes ( $\%HM/(HM + HT)$ ) et d'hydrogénolyse multiple estimées selon la méthode détaillée au chapitre précédent.

**TABLEAU 14 :** Activité et sélectivité du catalyseur 1%Ni/SiO<sub>2</sub> en fonction de la pression totale dans l'hydrogénolyse de l'hexane.

$$P_{H_2} / P_C = 7$$

$$T = 219-220^\circ C$$

P <sub>T</sub> (atm.)	v mol/h/gNi	T.T.G.	Fractions molaires					S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>	y-S <sub>1</sub>	%HM HM+HT	% Hydrogé- nolyse multiple
			S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>				
1	0,21	12,30	54,80	1,80	3,90	6,80	32,40	1,69	10,10	3,90	22,0
3	0,04	2,33	51,20	0,50	1,0	1,70	45,50	1,12	2,70	0,90	4,80
5	0,023	1,34	51,10	0,40	0,65	1,0	46,70	1,09	1,15	0,40	3,0
8	0,012	0,70	51,0	0,40	0,47	0,60	47,50	1,07	0,70	0,22	2,60
10	0,008	0,47	51,40	0,53	0,56	0,56	46,90	1,09	0,40	0,14	3,10
<b>T = 253°C</b>											
1	0,50	29,40	58,50	2,70	5,60	9,20	23,90	2,45	11,40	4,80	36,40
5	0,157	9,20	52,50	1,20	2,20	4,40	39,80	1,32	7,50	2,70	11,70
10	0,066	3,90	52,40	0,70	1,20	2,10	43,70	1,20	1,90	0,70	3,40
15	0,032	1,90	51,10	0,60	0,80	1,30	46,20	1,11	2,50	0,80	2,70
20	0,022	1,30	51,20	0,60	0,80	1,20	46,10	1,11	2,10	0,70	3,90
<b>T = 282°C</b>											
5	0,756	44,30	56,0	2,10	4,30	9,50	28,0	2,0	12,30	4,90	29,60
10	0,456	26,70	53,20	1,30	2,40	6,40	36,60	1,45	8,60	3,10	9,40
15	0,346	20,30	52,0	1,0	1,70	4,90	40,60	1,28	7,50	2,70	5,30
20	0,266	15,60	53,30	0,80	1,30	3,40	41,20	1,29	1,80	0,60	9,20

TABLEAU 15 : Activité et sélectivité du catalyseur 10%Ni/SiO<sub>2</sub> en fonction de la pression totale dans l'hydrogénéolyse de l'hexane.

$P_{H_2} / P_C = 9$  T = 255°C

P <sub>T</sub> (atm.)	V mol/h/gNi	T.T.G.	Fractions molaires					S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>	γ-S <sub>1</sub>	$\frac{\%HM}{HM+HT}$	%Hydrogénéolyse multiple
			S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>				
10	0,074	34,70	55,10	1,60	3,05	8,70	30,80	1,80	8,65	3,40	25,40
15	0,045	21,0	53,40	1,15	1,75	6,0	37,45	1,42	5,90	2,20	15,60
21	0,029	13,60	52,70	0,70	1,10	4,0	41,25	1,28	2,65	0,95	10,60
30,5	0,016	7,65	52,10	0,55	0,75	2,40	44,0	1,13	1,15	0,40	7,0
41,50	0,096	4,50	51,90	0,40	0,55	1,50	45,4	1,14	-0,25	0	5,10
50	0,0070	3,30	51,80	0,40	0,50	1,15	46,05	1,12	-0,35	0	4,30
(-0,1)											
T = 240°C											
10	22,9x10 <sup>-3</sup>	10,80	52,40	0,90	1,40	3,90	41,10	1,27	4,30	1,54	10,40
20	9,60 -	4,50	51,65	0,55	0,70	1,70	45,20	1,14	1,25	0,43	5,30
30	4,90 -	2,30	51,40	0,35	0,50	1,03	46,55	1,10	0,11	0,04	0,23
40	2,55 --	1,20	51,10	0,25	0,38	0,66	47,50	1,07	-0,14	0	-
50	1,70 -	0,80	50,50	0,20	0,37	0,50	48,20	1,05	0,60	0,20	1,80
T = 225°C											
3	26,30x10 <sup>-3</sup>	12,40	53,0	2,05	3,05	6,20	34,80	1,52	11,50	4,34	17,70
5	14,90 -	7,0	51,60	1,25	1,75	3,80	41,30	1,25	7,50	2,67	9,40
9	7,80 -	3,67	51,10	0,68	0,90	2,0	45,10	1,13	3,40	1,18	5,10
13	5,30 -	2,48	51,0	0,45	0,62	1,27	46,40	1,10	1,0	0,34	4,10
17	3,40 -	1,60	51,0	0,30	0,45	0,87	47,20	1,08	0,45	0,15	3,0
21	2,76 -	1,30	50,70	0,29	0,40	0,74	47,60	1,06	0,74	0,25	2,40

Pour le catalyseur 1%Ni/SiO<sub>2</sub>, les rapports P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>C</sub> sont maintenus égaux à 7 et à 9 pour le 10%Ni/SiO<sub>2</sub>.

Les Tableaux 14 et 15 montrent clairement l'effet inhibiteur de la pression totale à toute température. Pour chiffrer cet effet inhibiteur, nous avons exprimé la vitesse de réaction par l'expression formelle :

$$v = k P_C^m \times P_{H_2}^n$$

où P<sub>C</sub> = pression partielle de l'hydrocarbure

P<sub>H<sub>2</sub></sub> = pression partielle de l'hydrogène.

Puisque, pour le 10%Ni/SiO<sub>2</sub> :

$$P_{H_2}/P_C = 9 \quad P_C = 0,1 \times P_T \quad \text{et} \quad P_{H_2} = 0,9 \times P_T$$

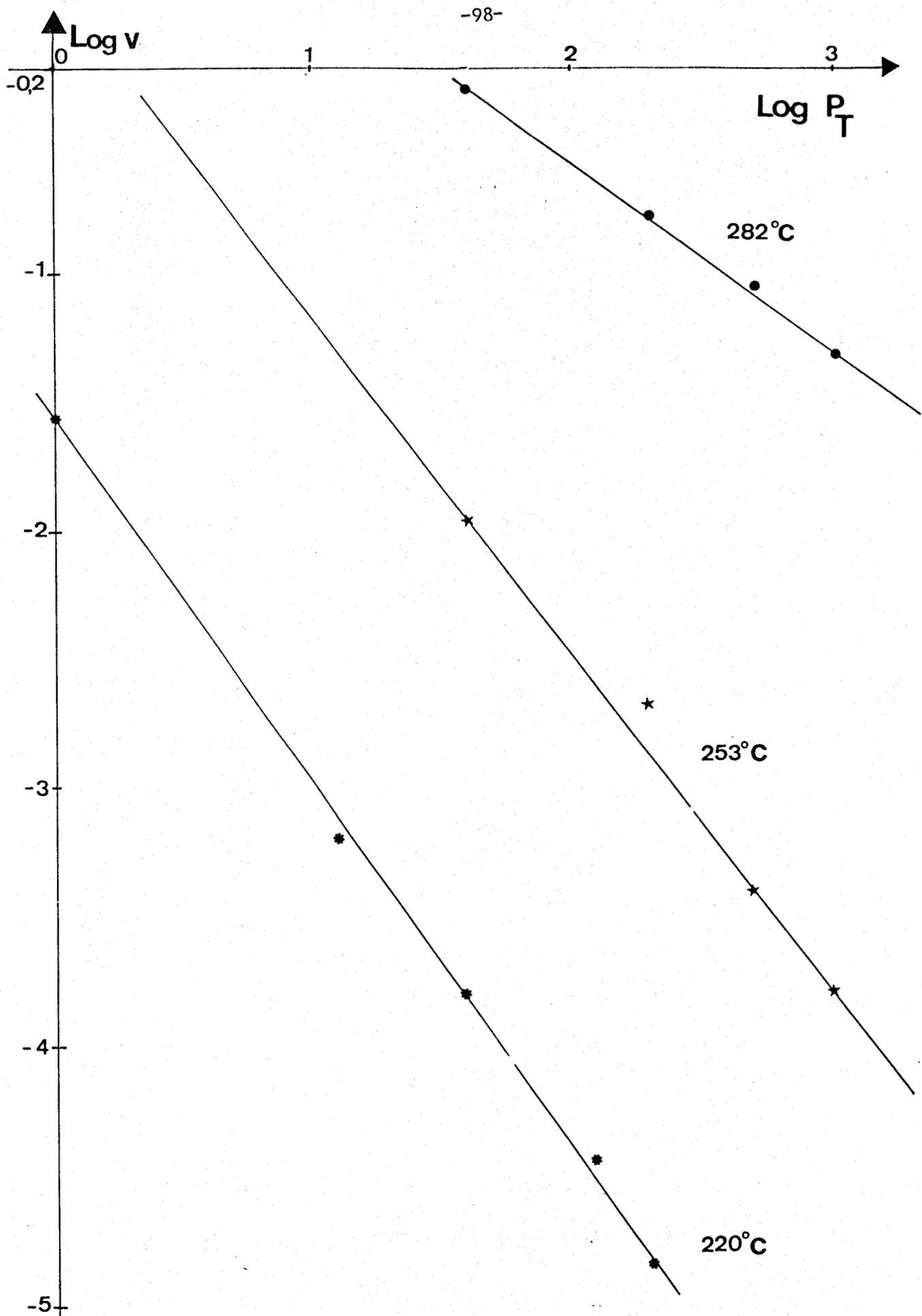
$$v = k \times 0,1^m \times 0,9^n \times P_T^{(m+n)}$$

$$v = k' \times P_T^{(m+n)}$$

Pour évaluer la somme des ordres par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène, nous avons porté Log v en fonction de Log P<sub>T</sub> dans les Figures 22 et 23. Les résultats sont les suivants :

Catalyseur	T°C	m + n	k' (mol/h/gNi x atm. <sup>-(m+n)</sup> )
1% Ni/SiO <sub>2</sub>	220	- 1,43	0,23
	253	- 1,35	1,20
	282	- 1,04	4,09
10% Ni/SiO <sub>2</sub>	255	- 1,45	2,38
	240	- 1,62	1,10
	225	- 1,16	0,10

Il semblerait, d'une façon générale, que l'effet inhibiteur de la pression totale diminue lorsque la température augmente ; la sélectivité des catalyseurs au nickel est également fortement affectée par une augmentation de la pression totale : l'hydrogénolyse multiple, ainsi que l'hydrogénolyse des liaisons médianes diminue assez fortement avec la

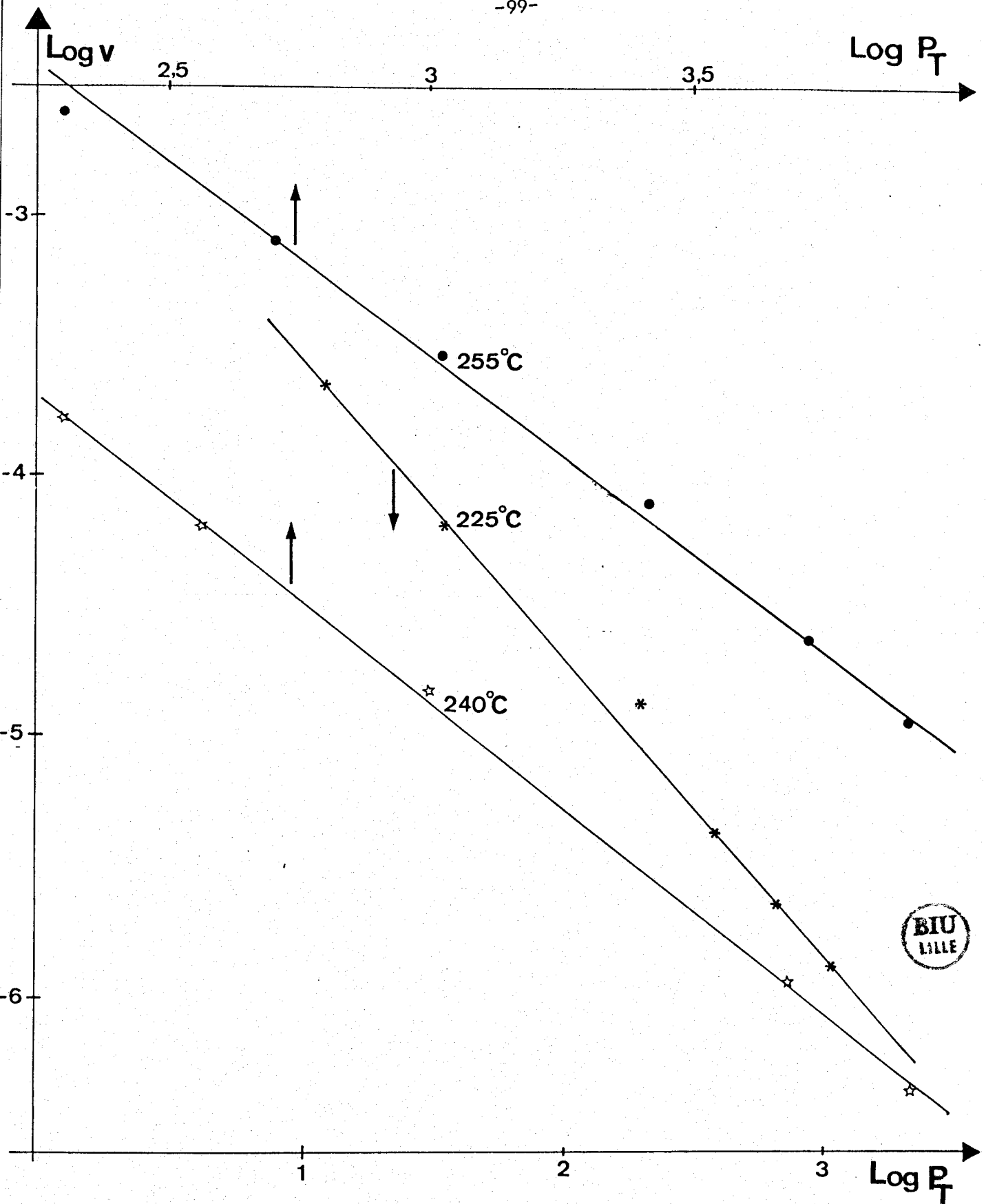


**FIGURE 22** : COURBES DE VARIATIONS DE  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_T)$   
 POUR LA DETERMINATION DE L'ORDRE GLOBAL

\* Ni/StO<sub>2</sub> à 1%

\*  $P_{H_2}/P_C = 7$





**FIGURE 23 :** COURBES DE VARIATIONS DE  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_T)$   
POUR LA DETERMINATION DE L'ORDRE GLOBAL

\* Ni/SiO<sub>2</sub> à 10%

\*  $P_{H_2}/P_C = 9$

pression à 240°C sous 50 atmosphères, on n'observe pratiquement que l'hydrogénolyse simple.

Une augmentation de pression totale aura donc un effet préjudiciable à la fois sur l'activité globale des catalyseurs au nickel, mais aussi sur la sélectivité de formation du méthane. Cet effet est sans doute provoqué par la variation de la pression d'hydrogène.

### II.2. - Catalyseur au cobalt -

Les résultats relatifs au catalyseur à 10% en poids de cobalt sur silice (D = 3,1%) sont résumés dans le Tableau 16.

**TABLEAU 16** : Activité et sélectivité du catalyseur 10%Co/SiO<sub>2</sub> en fonction de la pression totale dans l'hydrogénolyse de l'hexane.

$$P_{H_2}/P_C = 9$$

$$T = 253^\circ C$$

P <sub>T</sub> (atm.)	v mol/h/gCo	T.T.G.	Fractions molaires					S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>	y-S <sub>1</sub>
			S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>		
16	0,0288	23,70	72,55	4,45	5,60	5,90	11,25	6,45	-14,90
20,50	0,0160	13,15	69,90	2,80	5,50	6,75	15,10	4,60	-13,60
30,50	0,0055	4,55	64,80	2,0	4,60	7,90	20,75	3,10	- 6,45
40,50	0,0027	2,20	57,05	0,85	3,40	7,25	31,50	1,80	2,55
43	0,0023	1,90	53,35	0,70	3,0	6,85	36,10	1,50	8,25
50	0,0021	1,76	46,90	0,45	2,30	5,80	44,75	1,05	18,15
-----									
T = 272°C									
25	0,0183	15,10	71,70	4,70	5,80	6,20	11,45	6,26	-11,65
30	0,0129	10,60	69,40	3,90	5,75	6,90	14,05	4,94	- 8,70
35,50	0,0089	7,30	67,0	3,05	5,40	7,45	17,10	3,92	- 6,60
41	0,0052	4,30	65,40	2,55	5,10	7,75	19,20	3,40	- 5,20
50	0,0039	3,20	63,15	1,65	4,34	7,90	23,0	2,75	- 4,70

Qualitativement, une augmentation de la pression totale a sur cobalt, un effet analogue à celui sur le nickel ; elle provoque une forte diminution de la vitesse et de la proportion de méthane (donc d'hydrogénolyse multiple). La diminution de l'hydrogénolyse multiple rend nettement apparent que, sur cobalt également, se produit l'hydrogénolyse des liaisons médianes (y-S<sub>1</sub> positif). Cependant, il est difficile ici de préciser l'influence de la pression totale sur l'hydrogéné-

lyse des liaisons médianes puisque la valeur de  $\gamma-S_1$  est aussi influencée par l'hydrogénolyse multiple.

Les courbes  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_T)$  de la Figure 24 permettent de calculer l'ordre global de la réaction :

T°C	m + n
253°C	- 2,57 ± 0,15
272°C	- 2,35 ± 0,15

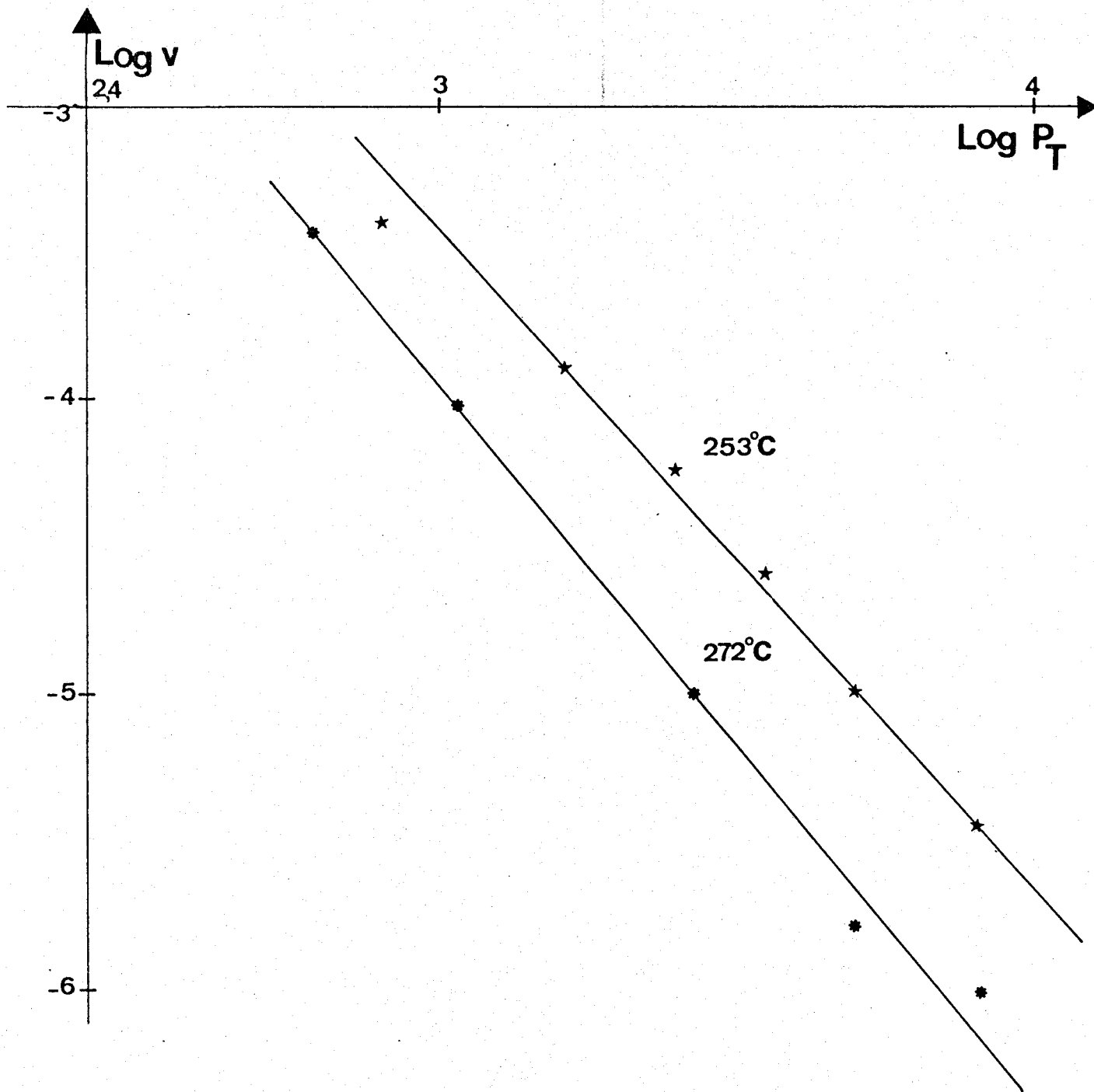
L'effet inhibiteur de la pression est donc plus important sur cobalt que sur nickel. La Figure 25, où l'on a tracé les courbes  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_T)$  pour les deux catalyseurs à 10% de nickel et de cobalt permettent de bien comparer les deux métaux. Jusqu'à une pression totale de 10 atm. environ, avec le rapport  $P_{H_2}/P_C$  égal à 9, le cobalt est plus actif que le nickel ; pour une pression supérieure, il y a inversion dans le classement des deux métaux. Remarquons que ceci est vrai si l'on calcule les vitesses globales en moles/h/g de métal. Cependant, les dispersions des catalyseurs étant très différentes (le catalyseur au cobalt a été calciné 17 heures à 200°C avant la réduction, ce qui a réduit sa dispersion de 12,1% pour le catalyseur séché à 100°C à 3,2%), si l'on veut comparer les propriétés intrinsèques des deux métaux, il faudra comparer leur activité (N) par site de chimisorption de l'hydrogène. Si l'on porte  $\text{Log } N$  en fonction de  $\text{Log } P_T$  (Figure 26), on voit que le cobalt sera intrinsèquement plus actif que le nickel jusqu'à des pressions totales de l'ordre de 50 atm. avec  $P_{H_2}/P_C = 9$ , donc des pressions d'hydrogène de l'ordre de 44 atm.

Même sous pression, il semble donc que le cobalt soit plus actif que le nickel et il produit également une plus grande proportion de méthane.

### II.3. - Catalyseur au ruthénium -

Seul un début d'étude sur le catalyseur au ruthénium a pu être réalisé. Les quelques résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 17.

Le ruthénium étant beaucoup plus actif que le nickel et le cobalt, il n'a malheureusement pas été possible de travailler à 253°C, température choisie pour comparer Ni et Co, même avec une très faible quantité de catalyseur (0,0503g). Il est donc difficile de comparer Ru aux deux



**FIGURE 24** : COURBES DE VARIATIONS DE  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_T)$  POUR LA DETERMINATION DE L'ORDRE GLOBAL

\*  $\text{Co/SiO}_2$  à 10%

\*  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{C}} = 9$

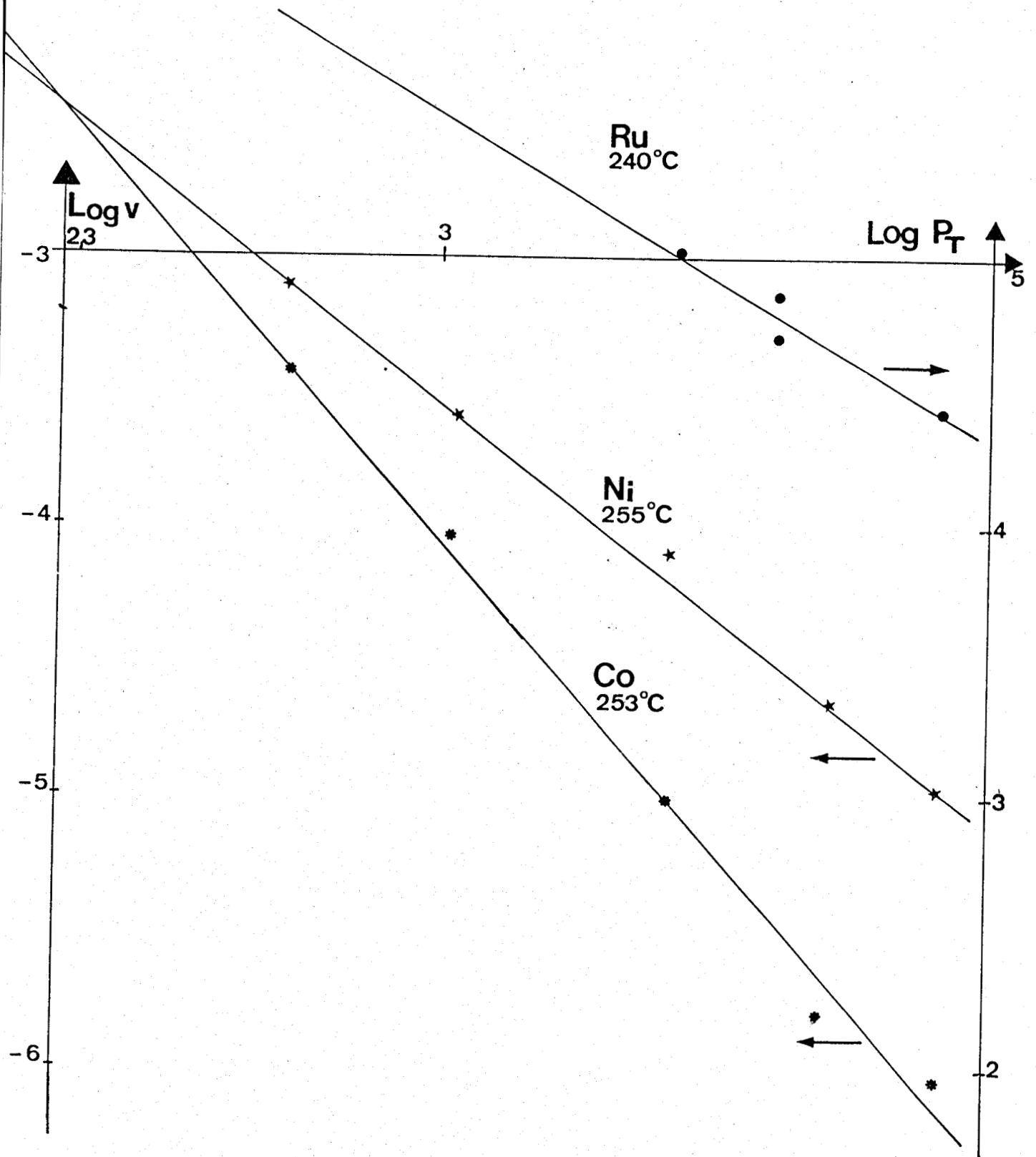


FIGURE 25 : COURBES DE VARIATIONS  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_T)$

\*  $P_{H_2} / P_C = 9$

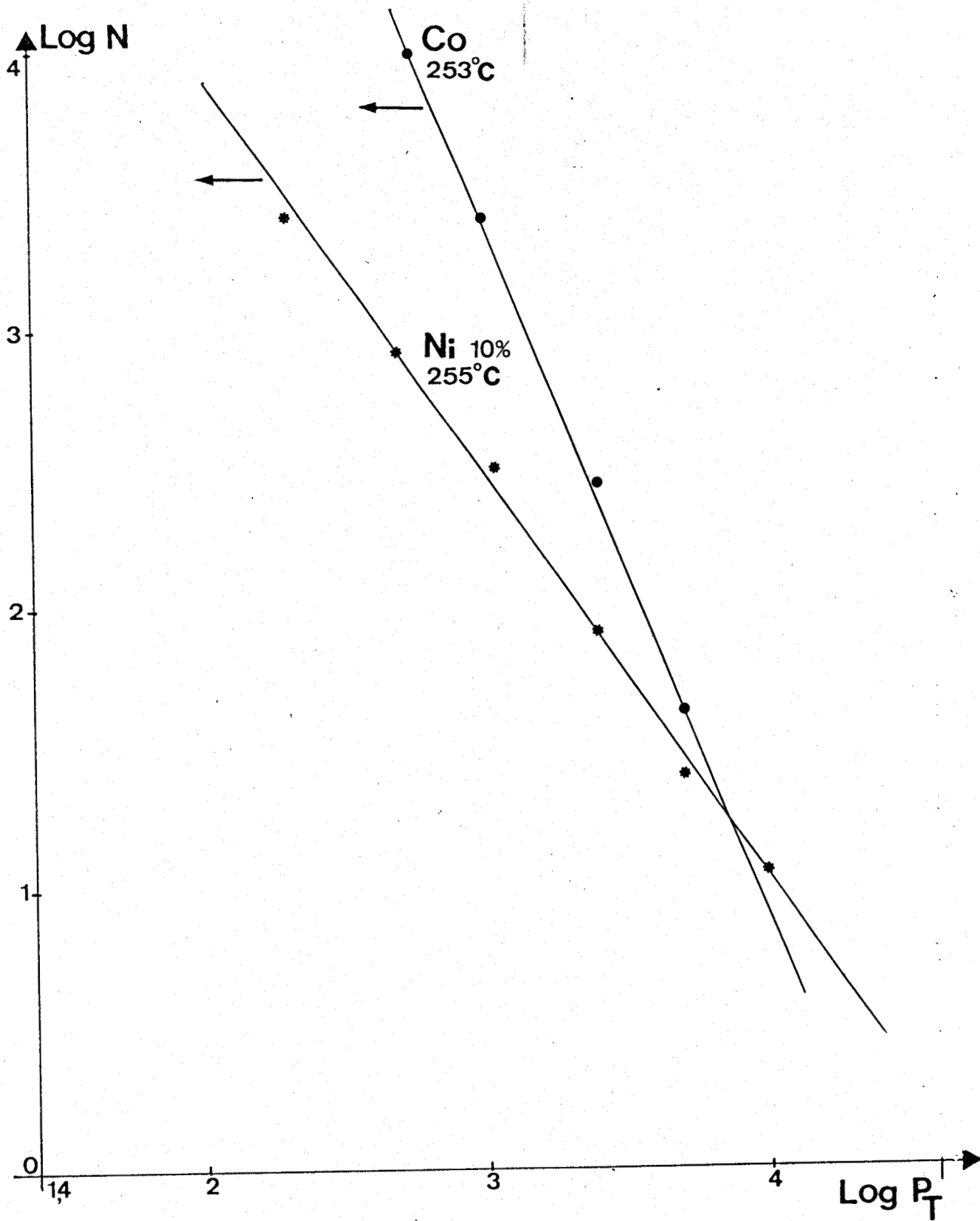


FIGURE 26 : COURBES DE VARIATIONS Log v = f(Log N)

\*  $P_{H_2} / P_C = 9$

autres métaux. On constate néanmoins l'effet néfaste de la pression à la fois sur l'activité globale du catalyseur et sur l'hydrogénolyse multiple, donc sur le rendement en méthane. L'ordre global  $m+n$  de la réaction est de l'ordre de 2,03.

**TABLEAU 17** : Activité et sélectivité du catalyseur 1%Ru/SiO<sub>2</sub> en fonction de la pression totale dans l'hydrogénolyse de l'hexane à  $P_{H_2}/P_C = 9$   
 $D_{Ru} = 21,7\%$

T = 210°C

P <sub>T</sub> (atm.)	v mol/h/gRu	T.T.G.	Fractions molaires					S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>	y-S <sub>1</sub>
			S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>		
29,5	0,70	2,30	31,30	13,30	13,50	13,70	28,15	1,11	118,0
50,0	0,33	1,10	23,20	18,40	20,40	19,10	22,30	1,04	172,0

T = 240°C

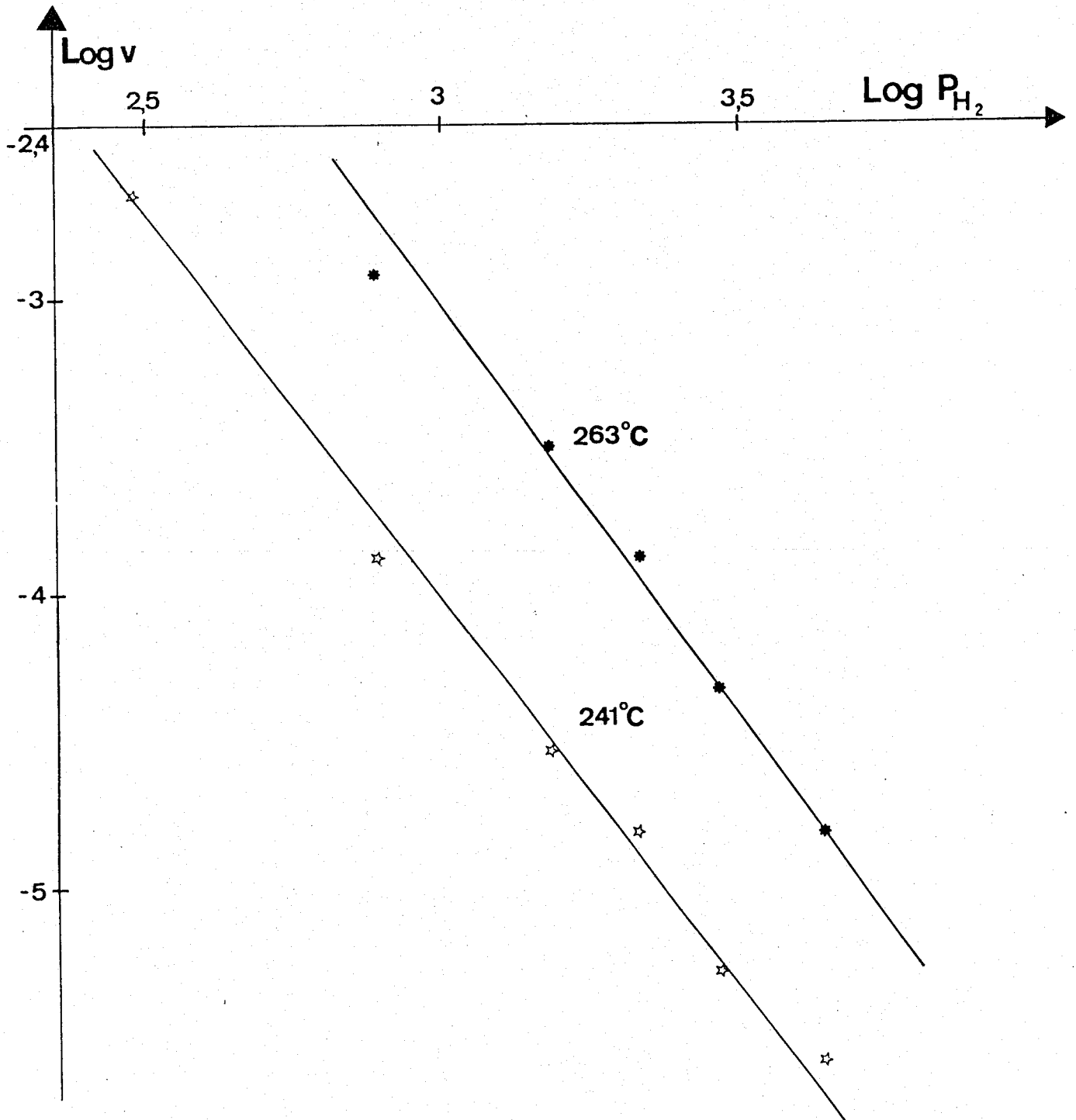
31,0	2,41	7,91	44,30	14,50	13,40	12,10	15,80	2,80	93,90
37,0	1,31	4,32	45,35	12,90	12,85	12,0	17,0	2,67	85,80
43,0	0,85	2,80	46,10	11,90	12,05	10,60	19,40	2,38	78,20

### III - INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES D'HYDROCARBURE ET D'HYDROGENE -

#### III.1. - Catalyseur au cobalt -

##### III.1.1. Influence de la pression d'hydrogène :

On a fait varier le débit d'hydrogène en maintenant le débit d'hydrocarbure constant et égal à 2 cm<sup>3</sup> de liquide par heure. Il est évident que l'effet inhibiteur de l'hydrogène est important ; ceci est illustré sur la Figure 27 où on a tracé les variations de Log v en fonction de Log P<sub>H<sub>2</sub></sub> à 241 et 263°C. Les ordres en hydrogène reportés dans le tableau 19 sont fortement négatifs et semblent varier légèrement en fonction de la température. Cependant, étant donnée l'incertitude sur les mesures, cette observation doit être considérée avec beaucoup de précautions. Notons que



**FIGURE 27** : COURBES DE VARIATIONS  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_{\text{H}_2})$  POUR LA DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT A L'HYDROGENE

\* Co/SiO<sub>2</sub> à 10%

\* P<sub>C</sub> = 2 atm.



**TABLEAU 18** : Influence des pressions partielles d'hydrocarbure et d'hydrogène sur l'hydrogénolyse de l'hexane sur 10%Co/SiO<sub>2</sub>.

T = 241°C

P <sub>H<sub>2</sub></sub> (atm.)	P <sub>C</sub> (atm.)	V mol/h/gCo	T.T.G.	Fractions molaires					S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>	y-S <sub>1</sub>
				S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>		
16,0	2,0	2,38x10 <sup>-2</sup>	19,60	73,10	3,70	5,80	6,10	11,25	6,50	-17,40
18,0	2,0	7,22 -	5,95	66,30	1,90	5,10	7,50	19,15	3,50	- 9,20
24,0	2,0	0,35 -	2,90	62,40	1,40	4,25	7,80	24,20	2,60	- 4,20
28,0	2,0	0,27 -	2,20	61,40	1,75	3,90	7,75	25,20	2,45	- 2,0
3,0	2,0	0,17 -	1,40	60,60	1,05	3,20	7,34	27,80	2,20	- 4,30
38,0	2,0	0,12 -	1,0	58,60	0,90	2,80	6,95	30,55	1,90	- 2,10

T = 263°C

18,0	2,0	4,87x10 <sup>-2</sup>	40,10	75,90	5,30	6,30	5,55	6,95	10,90	-17,70
24,0	2,0	2,73 -	22,45	70,70	3,60	6,10	7,40	12,80	5,50	-10,40
28,0	2,0	1,83 -	15,10	67,35	2,70	5,45	8,0	16,60	4,05	- 7,60
32,0	2,0	1,16 -	9,60	64,40	2,0	4,70	8,10	20,65	3,10	- 5,45
38,0	2,0	0,73 -	6,0	62,15	1,35	3,90	7,88	24,75	2,50	- 4,60

T = 253°C

36,0	1,0	5,17x10 <sup>-4</sup>	3,41	62,35	1,60	4,15	8,30	23,80	2,62	- 3,10
36,0	2,0	11,86 -	3,88	61,15	1,45	4,0	8,20	25,20	2,43	- 1,75
36,0	3,0	17,10 -	3,50	60,60	1,48	4,0	7,90	26,05	2,30	- 0,80
36,0	5,0	28,50 -	2,40	56,25	1,70	3,45	9,90	28,74	1,96	9,40

La littérature reporte de nombreux exemples d'hydrogénolyse d'hydrocarbures saturés dont l'ordre en hydrogène est négatif.(33,39,41)

**TABLEAU 19** : Ordres partiels en hydrogénolyse de l'hexane sur 10%Co/SiO<sub>2</sub>

T	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (atm.)	P <sub>C</sub> (atm.)	m (c)	n (d)
241°C	12 à 38	2		- 2,56 (g) - 2,60 (m)
263°C	16 à 38	2		- 2,86 (g) - 2,91 (m)
253°C	36	1 à 5	1 (g) 1 (m)	

(g) : déterminé graphiquement ; (m) : calculé par la méthode des moindres carrés ; (c) : m = ordre par rapport à l'hydrocarbure ; (d) : n = ordre par rapport à l'hydrogène.

La sélectivité est également influencée par les pressions partielles d'hydrogène et d'hydrocarbure. L'hydrogénolyse multiple est fortement diminuée par une augmentation de la pression d'hydrogène. En ce qui concerne les variations de l'hydrogénolyse des liaisons médianes, il est difficile de tirer des conclusions claires étant données les variations de l'hydrogénolyse multiple qui, comme on l'a déjà signalé, influe sur la valeur de  $y-S_1$

### III.1.2. Influence de la pression d'hydrocarbure :

L'ordre en hexane à 253°C est voisin de 1 (Figure 28) pour une pression d'hydrogène de 36 atm. On peut remarquer que la somme des ordres partiels  $m+n$  n'est pas égale à l'ordre global ainsi qu'il a été déterminé au paragraphe précédent. Par exemple, à 253°C, on a trouvé un ordre global égal à  $-2,57 \pm 0,15$  et l'ordre en hydrocarbure  $m$  égal à environ 1. Malheureusement, l'ordre  $n$  en hydrogène n'a pas été déterminé à 253°C, mais on peut l'estimer égal à  $-2,75$  d'après les valeurs calculées à 241 et 263°C, ce qui conduit à  $m+n = -1,75$ . Il est possible que cette différence provienne de l'incertitude sur les résultats, mais il est plus probable qu'elle illustre le fait que la formule  $v = k \cdot P_C^m \cdot P_{H_2}^n$  n'est qu'une approximation et que les valeurs de  $m$  et  $n$  varient avec les valeurs des pressions partielles.

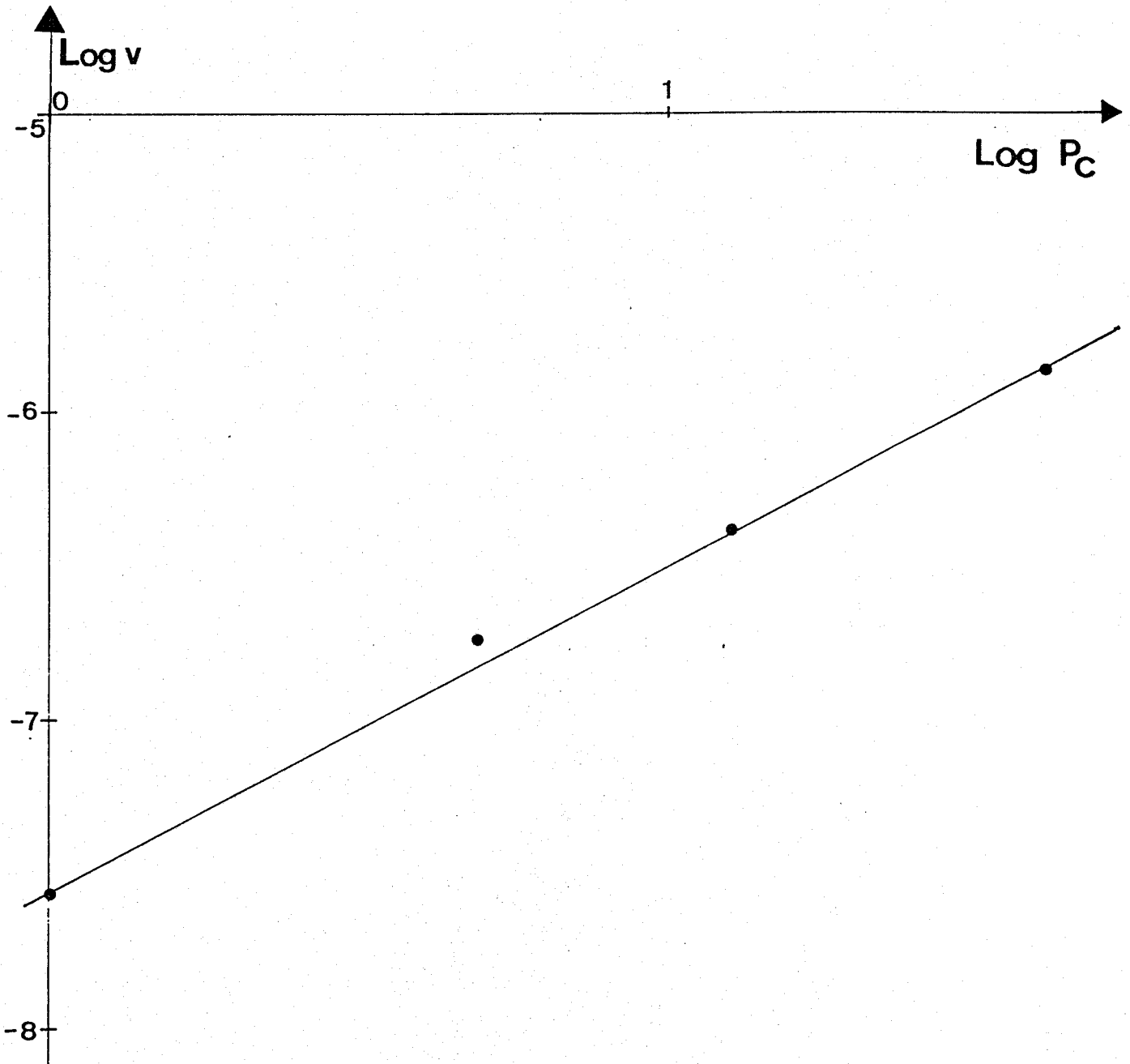
L'hydrogénolyse multiple est peu influencée par les variations de pression partielle d'hydrocarbure ; il semblerait pourtant qu'elle diminue légèrement quand la pression d'hydrocarbure augmente

### III.2. - Catalyseur au nickel -

Ici, seul l'ordre partiel par rapport à l'hexane a été déterminé.

TABEAU 20 : Influence de la pression d'hydrocarbure sur l'hydrogénolyse de l'hexane sur 10%Ni/SiO<sub>2</sub>. T = 253°C P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 36 atm.

P <sub>H<sub>2</sub></sub> (atm.)	P <sub>C</sub> (atm.)	v mol/h/gNi	T.T.G.	fractions molaires					S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>	y-S <sub>1</sub>
				S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>		
36,0	1,0	2,23x10 <sup>-3</sup>	4,20	52,90	-	3,30	12,0	31,75	1,67	-
36,0	2,0	4,46	4,20	52,0	1,05	0,90	3,20	42,80	1,20	4,10
36,0	3,0	7,01	4,40	53,40	1,10	0,90	2,65	41,75	1,30	0,70
36,0	4,0	10,85	5,10	51,40	1,05	0,10	2,80	43,35	1,20	2,0
36,0	5,0	13,3	5,0	54,50	1,55	1,03	2,60	40,20	1,35	0,20



**FIGURE 28** : COURBES DE VARIATION DE  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_c)$  POUR LA DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT A L'HEXANE

\* Co/SiO<sub>2</sub> à 10%

\* P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 36 atm.

\* T = 253°C

En portant  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_c)$  (Figure 29) on détermine un ordre en hydrocarbure de 1,1. La méthode des moindres carrés permet de calculer un ordre  $m$  égal à 1,13 à 253°C avec une pression d'hydrogène de 36 atm. L'ordre global déterminé au paragraphe précédent permet d'estimer l'ordre en hydrogène : à 255°C

$$m + n = - 1,35$$

$$m = 1,1$$

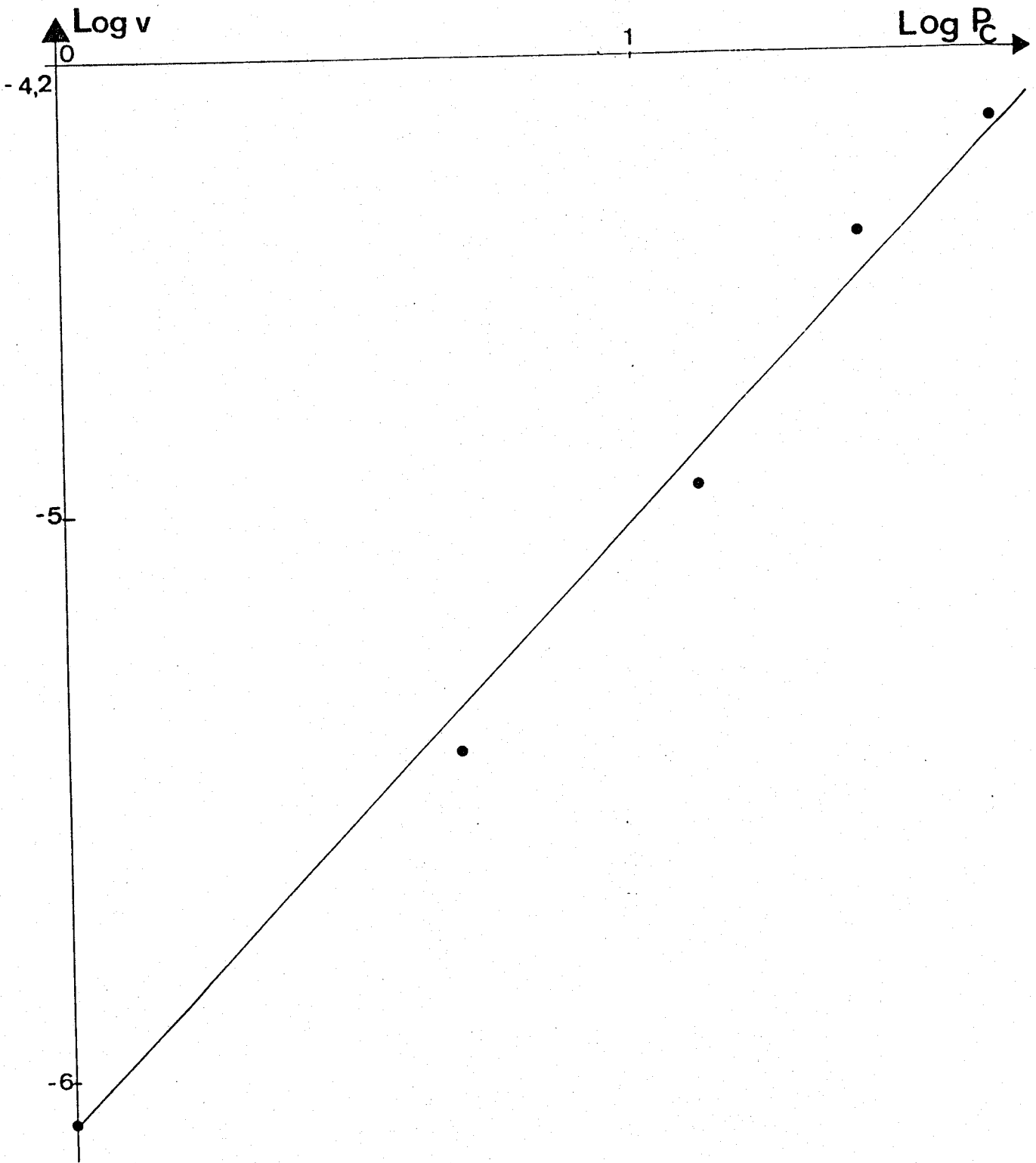
d'où  $n \approx - 2,4$

Il semble donc, sur nickel comme sur cobalt, que l'effet inhibiteur de la pression totale (à  $P_{H_2}/P_c$  constant) soit essentiellement dû à l'augmentation de la pression d'hydrogène. Une augmentation de la pression d'hydrogène a également un effet néfaste sur la sélectivité en méthane. Il semblerait de même qu'une augmentation de la pression d'hydrocarbure ait un effet qualitativement identique bien que beaucoup moins important. Pratiquement, si l'objectif est d'obtenir le meilleur rendement possible en méthane à partir des naphthas, il est donc souhaitable de travailler à faible pression. Cependant, s'il est absolument nécessaire de réaliser la transformation sous pression, il vaudra mieux diluer avec un gaz inerte (le méthane par exemple comme suggéré par l'Institut Français du Pétrole) de façon à minimiser la pression d'hydrogène, donc son effet inhibiteur.

Dans toutes les conditions d'utilisation, (sauf sous pression d'hydrogène très élevée), le catalyseur le plus performant nous semble être un  $\text{Co/SiO}_2$ .

#### IV - DISCUSSION -

L'effet inhibiteur de l'hydrogène était prévisible sur la base du modèle cinétique proposé par CIMINO-BOUDART et TAYLOR (14) repris par SINFELT et al. (39,41) et par MAUREL, LECLERCQ et al. pour le platine (2) et le nickel (5).



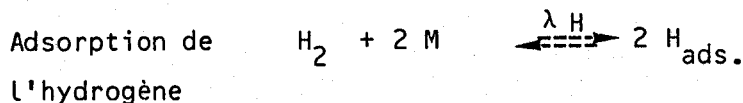
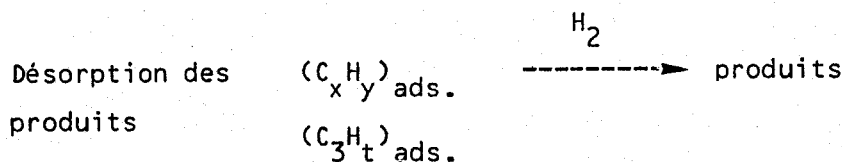
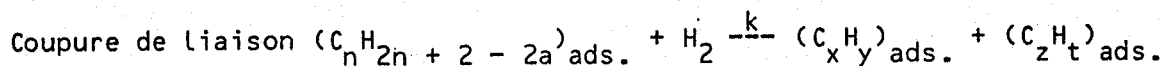
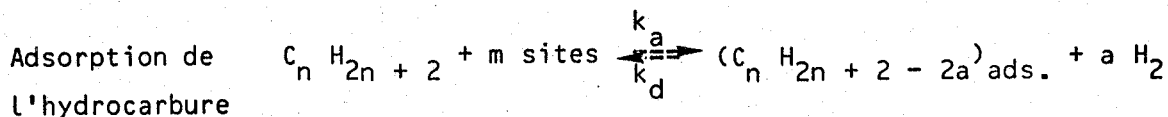
**FIGURE 29** : COURBES DE VARIATION DE  $\text{Log } v = f(\text{Log } P_c)$  POUR LA DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT A L'HEXANE

\* Ni/SiO<sub>2</sub> à 10%

\* P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 36 atm.

\* T = 253°C

Ce schéma cinétique est le suivant :



M = 1 atome de métal

Le site d'adsorption de l'hydrocarbure comporte m atomes de métal voisins comme proposé par BOUDART (43) et FRENET (44). L'hydrogène est supposé entrer en compétition pour l'adsorption avec l'hydrocarbure.

Les symboles suivants seront employés :

$k_a$  = constante de vitesse d'adsorption de l'hydrocarbure

$k_d$  = constante de vitesse de désorption de l'hydrocarbure

$k$  = constante de vitesse de l'étape de rupture de liaison C-C

$\lambda$  = constante d'équilibre d'adsorption de l'hydrocarbure

$\lambda_H$  = constante d'équilibre d'adsorption de l'hydrogène.

On admet que l'espèce carbonée la plus abondante à la surface du catalyseur est  $C_n H_{2n+2-2a}$  qui conduit à hydrogénolyse et que, même si un seul atome d'hydrogène est adsorbé sur un site potentiel d'adsorption de l'hydrocarbure, celui-ci n'est plus disponible pour l'adsorption d'hydrocarbure.

Avec ces hypothèses et en appliquant le principe de l'état stationnaire, on aboutit à l'équation de vitesse suivante (5) :

$$(1) \quad v = \frac{k \lambda' P_C P_{H_2}}{\lambda' P_C + P_{H_2}^{a+mx} + \frac{k}{kd} P_{H_2}^{1+mx}}$$

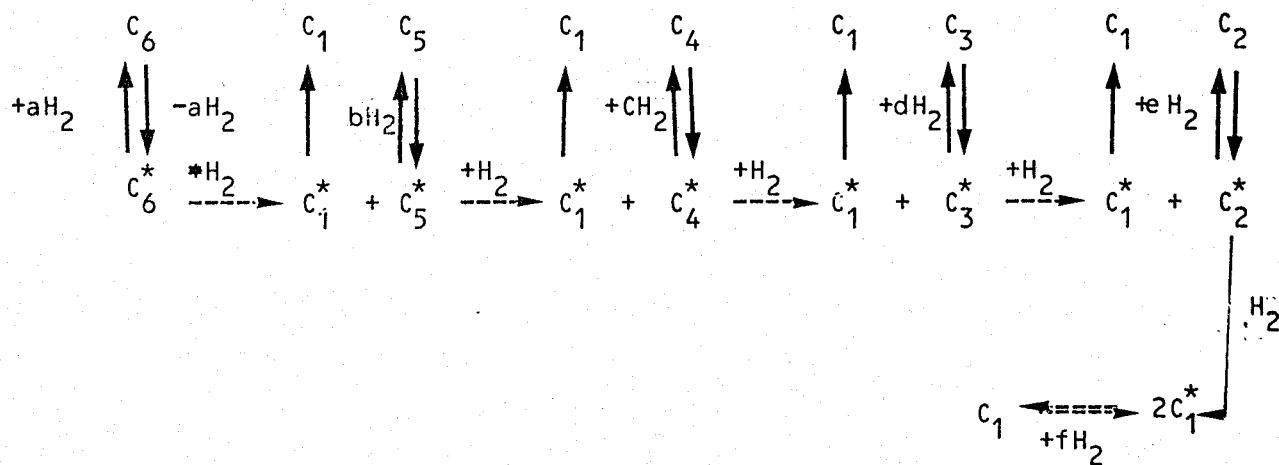
où  $\lambda' = \lambda / \lambda_H^{mx}$  et  $\lambda = ka/kd$

x provient de l'approximation du terme  $1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}$  à  $(\lambda_H P_{H_2})^x$  dans une gamme de pression restreinte. Cette équation de vitesse permet de rendre compte :

- \* de l'effet inhibiteur de l'hydrogène : les termes  $a+mx$  et  $1+mx$  étant supérieurs à 1
- \* de la variation des ordres formels partiels selon les gammes de pressions étudiées (ceux-ci dépendront de l'importance relative de  $\lambda' P_C$  et  $P_{H_2}^{a+mx} + \frac{k}{kd} P_{H_2}^{1+mx}$  .

L'interprétation de l'effet des pressions sur l'hydrogénolyse multiple (ou plutôt sur le rapport  $S_1/S_5$ ) est également facile.

Reprenons le schéma proposé pour la réaction d'hydrogénolyse :



Nous avons simplifié le modèle en tenant compte uniquement de l'hydrogénolyse des liaisons en bout de chaîne.

Chaque espèce adsorbée peut évoluer selon deux voies :

- soit par hydrogénolyse par réaction avec 1 molécule d'hydrogène (ou avec 1 atome d'hydrogène)
- soit en se désorbant après avoir capté a, b, c....molécules d'hydrogène.

En admettant l'état stationnaire pour chaque espèce  $C_i^*$  adsorbée et en appelant  $\theta_i$  le taux de recouvrement de la surface par l'espèce  $C_i^*$ , on écrira :

$$\frac{d\theta_i}{dt} = v_{i+1} - v_i - v_{id} = 0$$

$v_i, v_{i+1}$  = vitesses d'hydrogénolyse des espèces  $C_{i+1}^*$  et  $C_i^*$

$v_{id}$  = vitesse de désorption de l'espèce  $C_i^*$ .

Pour  $C_5^*$  :

$$\frac{d\theta_5}{dt} = v_6 - v_5 - v_{5d} = 0$$

$v_6$  représente la vitesse de disparition de l'hexane et  $v_{5d}$  la vitesse d'apparition du pentane en phase gaz.

D'où :

$$\frac{v_6}{v_{5d}} = \frac{S_6}{S_5}$$

où  $S_5$  = pourcentage molaire du pentane dans les produits

$S_6$  = nombre de moles d'hexane qui ont conduit à 100 moles de produits

$$S_6 = \sum_1^5 \frac{i}{6} S_i$$

D'où :

$$\frac{v_5}{v_{5d}} = \frac{S_6 - S_5}{S_5}$$

On pourra évaluer le rapport des vitesses d'hydrogénolyse et de désorption de chaque espèce adsorbée.

Pour  $C_4^*$  :

$$\frac{d\theta_4}{dt} = v_5 - v_4 - v_{4d} = 0$$

comme

$$v_5 = v_{5d} \left( \frac{S_6 - S_5}{S_5} \right)$$

et

$$\frac{v_{5d}}{v_{4d}} = \frac{S_5}{S_4} \quad v_5 = v_{4d} \left( \frac{S_6 - S_5}{S_4} \right)$$

$$\frac{v_4}{v_{4d}} = \frac{S_6 - S_5 - S_4}{S_4}$$



De même, on montrerait que :

$$\frac{v_3}{v_{3d}} = \frac{S_6 - S_5 - S_4 - S_3}{S_3}$$

et

$$\frac{v_2}{v_{2d}} = \frac{S_6 - S_5 - S_4 - S_3 - S_2}{S_2}$$

soit, en généralisant :

$$\frac{v_i}{v_{id}} = \frac{S_6 - \sum_{j=1}^i S_j}{S_i}$$

En traçant les courbes  $\frac{v_i}{v_{id}} = f(P_{H_2})$  ou  $\text{Log } \frac{v_i}{v_{id}} = f(\text{Log } P_{H_2})$ , on schématisera les variations de ces rapports en fonction de la pression d'hydrogène. Ces courbes, pour les catalyseurs Ni et Co à 10% sur silice à diverses températures sont représentées sur les Figures 30 à 33.

#### IV.1. - Catalyseur au nickel -

Les fragments  $C_5^*$  semblent se distinguer des autres fragments  $C_4^*$ ,  $C_3^*$  et  $C_2^*$ . En effet,  $v_5/v_{5d}$  décroît très fortement lorsque  $P_{H_2}$  augmente, en accord avec les variations de  $S_1/S_5$  en fonction de  $P_{H_2}$ . La courbe  $\text{Log } v_5/v_{5d} = f(\text{Log } P_{H_2})$  est une droite décroissante pour toutes les températures étudiées. Au contraire, les variations de  $\text{Log } v_4/v_{4d} = f(\text{Log } P_{H_2})$  sont complexes : la pente est d'abord négative, puis devient positive et  $v_3/v_{3d}$  augmente avec  $P_{H_2}$ .

Il faut remarquer que les valeurs de  $\frac{S_6 - \sum_{j=1}^i S_j}{S_i}$  sont de plus en plus faibles lorsque  $i$  diminue, la précision relative est donc très faible et les variations du rapport peuvent devenir beaucoup plus petites que l'incertitude expérimentale ; c'est pourquoi il est impossible d'évaluer  $v_2/v_{2d}$ , les valeurs de  $v_3/v_{3d}$  sont déjà très aléatoires.

De plus, on a montré que l'hydrogénolyse des liaisons médianes est faible devant celle des liaisons terminales ; donc les valeurs de  $v_5/v_{5d}$  peuvent être considérées comme non perturbées. Il peut ne plus en être de même pour les butane, propane et éthane adsorbés. En effet, les valeurs de  $S_6 - \sum_{j=1}^i S_j$  peuvent être très fortement perturbées par l'hydrogénolyse des liaisons médianes qui modifie les valeurs de  $S_4$ ,  $S_3$  et  $S_2$ . Les variations de  $v_i/v_{id}$  avec  $i \leq 4$  ne sont donc sans doute pas fiables.



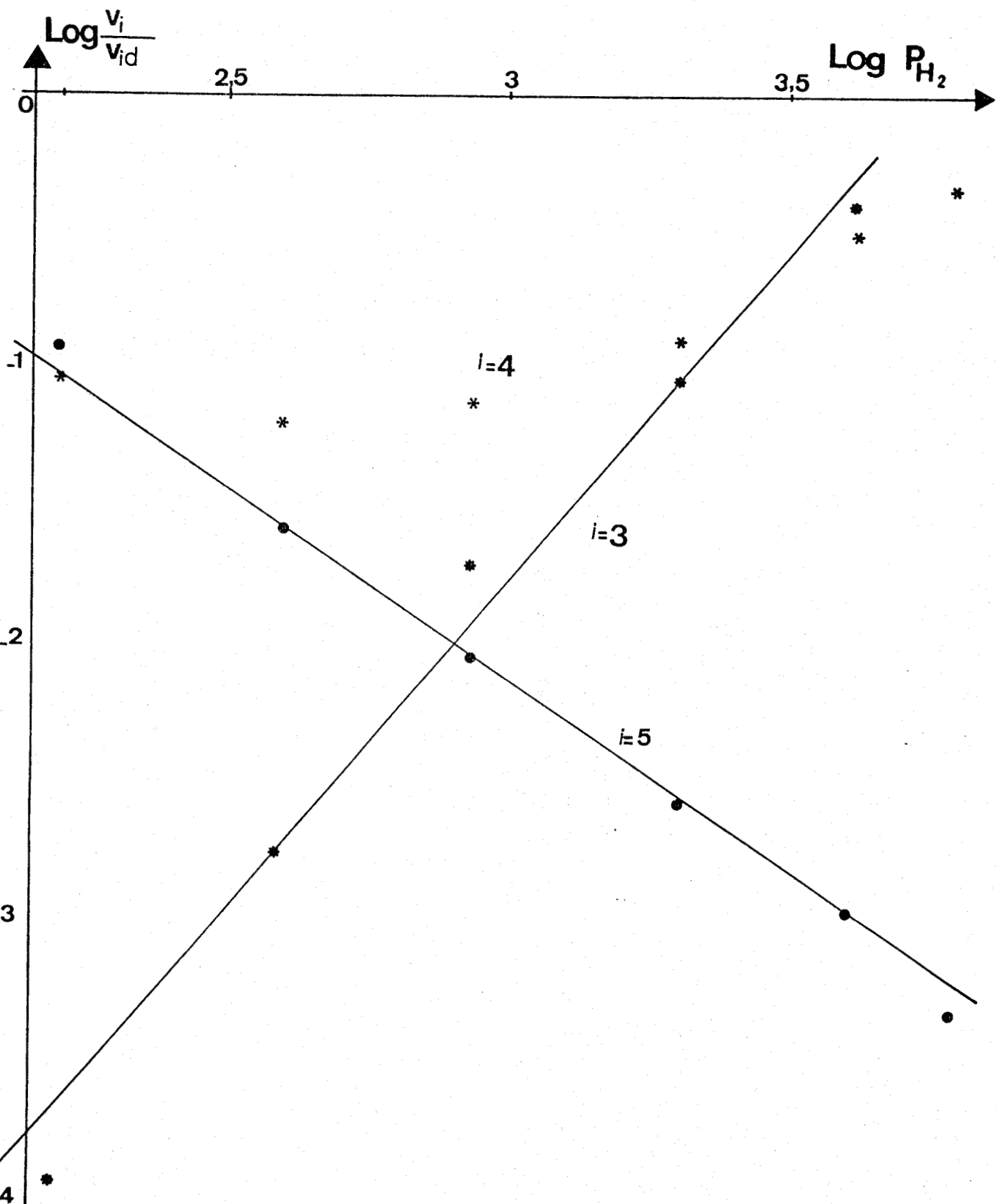


FIGURE 31 : COURBES DE VARIATIONS DE  $\text{Log} \frac{v_i}{v_{id}} = f(\text{Log} P_{H_2})$  POUR LA DETERMINATION DES "DEGRE DE DESHYDROGENATION DES FRAGMENTS ADSORBES".

\* Ni/SiO<sub>2</sub> à 10%

\* T = 255°C

\* P<sub>c</sub> = 2 atm.

**IV.2. - Catalyseur au cobalt -**

Pour ce catalyseur, toutes les grandeurs  $v_i/v_{id}$  décroissent avec la pression d'hydrogène. Ce qui est en bon accord avec la diminution de l'hydrogénolyse multiple.

On peut maintenant essayer de proposer une équation pour les vitesses d'hydrogénolyse  $v_i$  et de désorption  $v_{id}$  des espèces  $C_i^*$  adsorbées.

Par exemple pour l'espèce  $C_5^*$ , d'après le schéma cinétique de la page 113:

$$v_5 = k_5 \theta_5 P_{H_2}$$

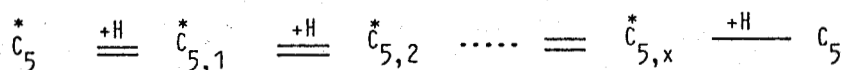
$$v_{5d} = k_{5d} \theta_5 P_{H_2}^b$$

$k_5$  = constante de vitesse d'hydrogénolyse de l'espèce  $C_5^*$   
 $k_{5d}$  = constante de vitesse de désorption de l'espèce  $C_5^*$ .

Ici, on admet que l'hydrogénolyse fait intervenir une molécule  $H_2$ ; si elle se faisait par réaction avec un atome d'hydrogène, le terme de  $v_h$  serait  $P_{H_2}^{1/2}$  (si l'équilibre d'adsorption de l'hydrogène est atteint et si le taux de recouvrement du catalyseur par l'hydrogène est faible).

REMARQUE : Le fait d'écrire  $v_d = k_{5d} \theta_5 \times P_{H_2}^b$  n'implique pas nécessairement que la désorption ait lieu en une seule étape faisant intervenir b molécules d'hydrogène. Il suffit qu'une étape soit cinétiquement limitante et que toutes les autres soient rapides et à l'équilibre. Dans ce cas, b représenterait le nombre de molécules d'hydrogène fixées par l'intermédiaire jusqu'à l'étape cinétiquement limitante, celle-ci comprise.

Par exemple, avec  $C_5$ , on peut imaginer la séquence suivante :



seule la dernière étape serait lente, donc :

$$v_{5d} = k_{5d} \theta_{5,x} \cdot \theta_H = k_{5d}' \theta_{5,x} P_{H_2}^{0,5}$$

$$\theta_{5,x} = \frac{\lambda_1^{x-1}}{\prod_{i=0}^{x-1} \lambda_i} \theta_5 \cdot P_{H_2}^{\frac{x}{2}}$$

d'où 
$$v_{5d} = k_{5d}'' \theta_5 P_{H_2}^{\frac{x+1}{2}}$$

Si  $b > 1$ , la vitesse de désorption augmente plus vite que celle d'hydrogénolyse, lorsque la pression d'hydrogène augmente. Par conséquent, l'hydrogénolyse multiple diminue (le rapport  $S_1/S_5$  diminue et se rapproche de 1).

$$\frac{v_5}{v_{5d}} = \frac{k_5}{k_{5d}} P_{H_2}^{1-b}$$

Donc :  $\text{Log } \frac{v_5}{v_{5d}} = \text{Log } \frac{S_6 - S_5}{S_5} = \text{Log } k_5/k_{5d} + (1 - b) \text{Log } P_{H_2}$

En portant  $\text{Log } \frac{S_6 - S_5}{S_5} = f(\text{Log } P_{H_2})$ , la pente de la droite permet de calculer  $b$  et l'ordonnée à l'origine  $k_5/k_{5d}$ .

De même,  $\text{Log } \frac{v_i}{v_{id}} = \text{Log } \frac{S_6 - \sum S_i}{S_i} = \text{Log } \frac{k_i}{k_{id}} + (1 - x) \text{Log } P_{H_2}$ .

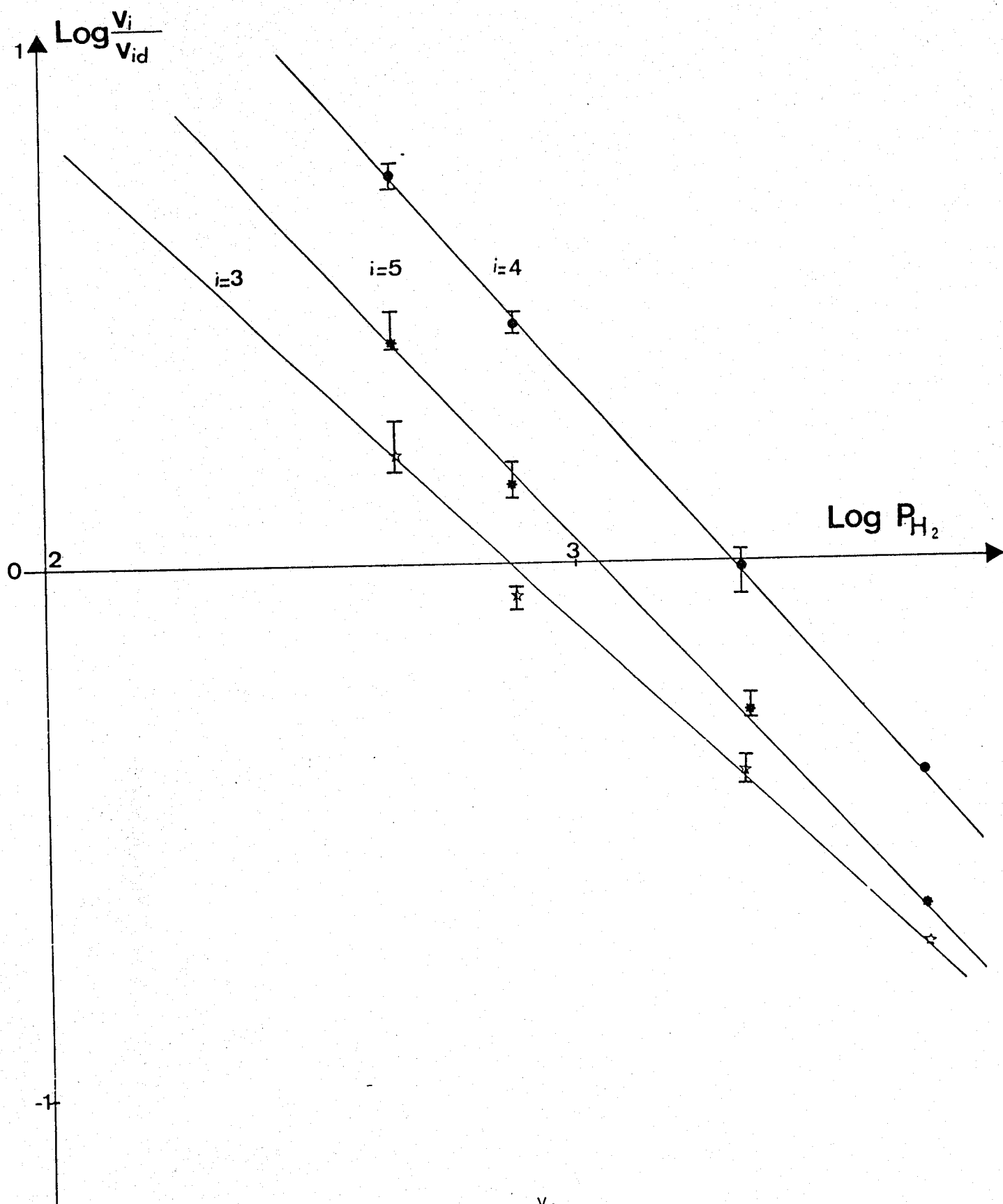
Le schéma de la page 19,  $x = c, d, e$  pour  $C_4, C_3$  et  $C_2$ .

Nous avons ainsi évalué les valeurs des rapports  $k_i/k_{id}$  et de  $b, c$  et  $d$ . Rappelons que  $2b, 2c$  et  $2d$  ne représentent les degrés de déshydrogénation des intermédiaires  $C_5^*, C_4^*$  et  $C_3^*$  que si la dernière étape de réhydrogénation de ces espèces est l'étape lente.

L'ensemble des résultats sur Ni et Co, 10% sur silice sont reportés dans le Tableau 21.

**TABLEAU 21** : Calcul des rapports des constantes de vitesse d'hydrogénolyse et de désorption et du degré de déshydrogénation des espèces adsorbées formées dans l'hydrogénolyse de l'hexane sur 10%Ni/SiO<sub>2</sub> et 10%Co/SiO<sub>2</sub>

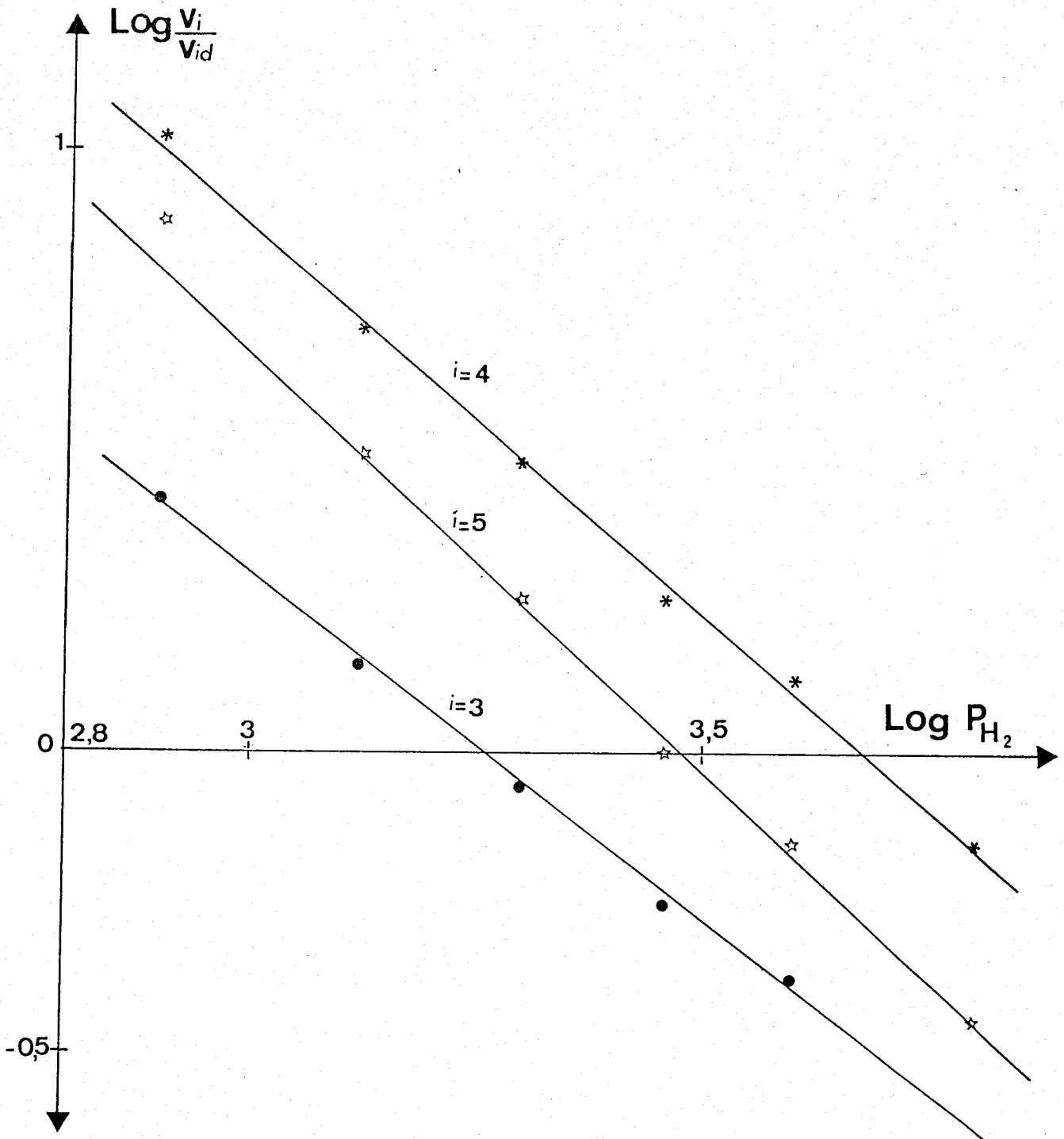
Catalyseurs	Ni/SiO <sub>2</sub> à 10%				Co/SiO <sub>2</sub> à 10%			
	225	240	242	255	242	253	263	272
T°C	225	240	242	255	242	253	263	272
Gamme de P <sub>H<sub>2</sub></sub> en atm.	3-21	10-50	11-51	10-50	12-38	16-50	18-38	20-50
2b	4,50	4,20	4,50	4,70	4,42	4,64	4,21	4,70
2c	-	-	-	-	4,42	4,48	4,10	4,60
2d	-	-	-	-	3,92	4,10	4,00	4,50
2e	-	-	-	-	-	-	-	-
k <sub>5</sub> /k <sub>5d</sub>	0,80	1,89	2,00	7,20	18,91	29,40	66,68	110,00
k <sub>4</sub> /k <sub>4d</sub>	-	-	-	-	27,11	45,10	99,84	134,00
k <sub>3</sub> /k <sub>3d</sub>	-	-	-	-	14,29	16,40	23,10	27,00



**FIGURE 32 :** COURBES DE VARIATIONS DE  $\text{Log } \frac{v_i}{v_{id}} = f(\text{Log } P_{H_2})$  POUR LA DETERMINATION DES "DEGRES DE DESHYDROGENATION DES FRAGMENTS ADSORBES"

\*  $\text{Co/SiO}_2$  à 10%

\*  $T = 253^\circ\text{C}$



**FIGURE 33** : COURBES DE VARIATIONS DE  $\text{Log} \frac{V_i}{V_{id}} = f(\text{Log} P_{H_2})$  POUR LA DETERMINATION DES "DEGRES DE DESHYDROGENATION DES FRAGMENTS ADSORBES"

\* Co/SiO<sub>2</sub> à 10%

\* T = 272°C

Pour le nickel, il n'a été possible de déterminer que  $k_5/k_{5d}$  ainsi que 2b puisque seules les variations de  $\text{Log } v_5/v_{5d}$  en fonction de  $\text{Log } P_{H_2}$  sont linéaires et suffisamment précises. Pour les espèces  $C_4^*$  et  $C_3^*$ , il semblerait que les rapports  $k_i/k_{id}$  soient bien plus faibles que  $k_5/k_{5d}$  et que les "degrés de déshydrogénation" soient également moins importants que pour le pentane (pour  $C_3$  la pente proche de 1 laisserait même penser que  $2d = 0$ , mais cette valeur est très imprécise). Cependant, les courbes  $\text{Log } v_i/v_{id} = f(\text{Log } P_{H_2})$  ne sont pas toujours des droites et parfois les droites ont une pente supérieure à 1, ce qui est incompatible avec le modèle proposé. Ceci ne nous semble pas obligatoirement constituer un argument contre ce modèle; on a déjà signalé la grande incertitude sur les déterminations des rapports  $v_i/v_{id}$  pour  $i \leq 4$ .

Pour le cobalt, les "degrés de déshydrogénation" 2b, 2c et 2d, de  $C_5^*$ ,  $C_4^*$  et  $C_3^*$ , sont proches les uns des autres et compris entre environ 4 et 4.5, entre 242 et 272°C. Pour  $C_2^*$ , on a déterminé des valeurs de 2e voisines de 2, mais cette valeur doit être assez imprécise. Les rapports  $k_i/k_{id}$  des constantes de vitesse d'hydrogénolyse et de désorption pour  $C_5^*$ ,  $C_4^*$  et  $C_3^*$  sont tous du même ordre de grandeur et, en tout état de cause, bien plus élevés que le rapport  $k_5/k_{5d}$  sur nickel; ceci met naturellement, une nouvelle fois, en évidence la plus grande importance de l'hydrogénolyse multiple sur cobalt que sur nickel.

La similitude des paramètres ainsi déterminés sur cobalt montre que les intermédiaires  $C_i^*$  formés dans l'hydrogénolyse de l'hexane sont sans doute de même nature pour toutes les espèces, au moins jusqu'au propane. Il est difficile de conclure pour  $C_2^*$  à cause de l'imprécision. Pour le nickel au moins, l'intermédiaire  $C_5^*$  semble identique à ceux formés sur cobalt,

en ce qui concerne son degré de déshydrogénation; cependant, la probabilité de désorption de cette espèce est plus grande que sur cobalt. Les intermédiaires hydrocarbonés sont donc, sans doute, plus fortement adsorbés sur cobalt que sur nickel (ou (et) peut-être tout simplement plus réactifs).

Quant à la valeur des coefficients 2b, 2c, 2d, il serait hasardeux d'en conclure que les intermédiaires adsorbés ont perdu 4 ou 5 atomes d'hydrogène. Naturellement, si cette valeur est exacte, au moins 2 atomes de carbone ont perdu des atomes d'hydrogène -il faudrait donc faire intervenir les intermédiaires -1,2 diadsorbés au Chapitre III.



Mais cette valeur, compte-tenu de l'incertitude sur les mesures, mais également sur les hypothèses de départ, n'est pas très différente de 3, qui serait compatible sur un intermédiaire  $\alpha$ -alkyle. En toute hypothèse, il semble néanmoins que les espèces adsorbées sont assez fortement déshydrogénées.

On a donc vu que le schéma cinétique proposé permet de bien rendre compte de l'évolution de l'activité et de l'hydrogénolyse multiple en fonction de la pression d'hydrogène. Dans un travail antérieur, l'utilisation de l'équation de vitesse (1), dérivée de ce schéma, nous avait déjà permis de calculer séparément les valeurs des paramètres  $k$ ,  $\lambda'$  et  $a+mx$  dans l'hydrogénolyse de quelques hydrocarbures saturés légers sur platine (1, 2) et un nickel (5) à pression atmosphérique. Cependant, dans ces deux cas, nous avons vérifié que le terme  $\frac{k}{k_d} P_{H_2}^{1+mx}$  pouvait être négligé devant les deux autres termes du dénominateur.

Nous allons examiner si l'équation de vitesse (1) est encore valable dans le cas de l'hydrogénolyse de l'hexane sur nickel et cobalt sous forte pression d'hydrogène.

Nous avons d'abord testé l'équation simplifiée (2), valable lorsque l'hydrogénolyse multiple n'est pas trop importante (ou plutôt lorsque  $\frac{k}{k_d} P_{H_2}^{1+mx}$  est faible devant  $P_{H_2}^{a+mx}$ ).

$$(2) \quad v = \frac{k \lambda' P_C P_{H_2}}{\lambda' P_C + P_{H_2}^{a+mx}}$$

Si cette équation est correcte, les transformations  $1/v = f(1/P_C)$  et

$$\frac{P_C P_{H_2}}{v} = f(P_{H_2}^{a+mx}) \text{ devraient être linéaires.}$$

Il faut auparavant vérifier si  $k/k_d P_{H_2}^{1+mx}$  peut être négligé devant  $P_{H_2}^{a+mx}$  ou si  $P_{H_2}^{a-1}$  est grand devant  $k/k_d$ .

a) Nickel :

Pour le nickel, nous avons pu évaluer le rapport  $k_5/k_{5d}$  (aux environs de 0,8 à 225°C et 7 à 253°C) pour le pentane adsorbé : on va admettre que le rapport  $k_6/k_{6d}$  est du même ordre de grandeur pour l'hexane adsorbé. De même, le "degré de déshydrogénation" de l'hexane adsorbé sera pris égal à celui du  $C_5^*$  :  $b \approx 2,3$ , donc  $a = 2,3$ .

$P_{H_2}$	1	3	5	10	15	20	30	40	50	70	100
$P_{H_2}^{a-1}$	1	4	8	20	34	49	83	121	162	250	398

Pour le nickel, il semble donc que le terme en  $k/k_d P_{H_2}^{1+mx}$  pourra être négligé devant  $P_{H_2}^{a+mx}$  pour des valeurs de pression d'hydrogène assez importantes, les limites de  $P_{H_2}$ , pour lesquelles l'équation simplifiée (2) cesse d'être valable, augmente avec la température à 225°C ; il faudra  $P_{H_2} > 5$  atm. à 253°C, il faudra  $P_{H_2} > 15$  ou 20 atm.

Pour vérifier la validité de l'équation de vitesse, nous avons tracé la courbe  $1/v = f(1/P_C)$ . La Figure 34 nous montre que l'on obtient sensiblement une droite dont nous avons calculé la pente  $a$  et l'ordonnée à l'origine  $b$  par la méthode des moindres carrés.

$$a = 468 \qquad b = -17,50$$

avec un coefficient de corrélation de 0,999.

Naturellement, l'ordonnée à l'origine négative montre que les mesures ne sont pas très précises et que cette valeur est faible devant les valeurs de  $1/v$ . Il faut remarquer que, une droite  $1/v = f(1/P_C)$ , est compatible avec les deux formules (1) et (2).

Avec la formule (1) :

$$a = \frac{P_{H_2}^{a+mx-1} + \frac{k}{k_d} P_{H_2}^{mx}}{k\lambda}$$

Avec la formule (2) :

$$a = P_{H_2}^{a+mx-1} / k\lambda$$

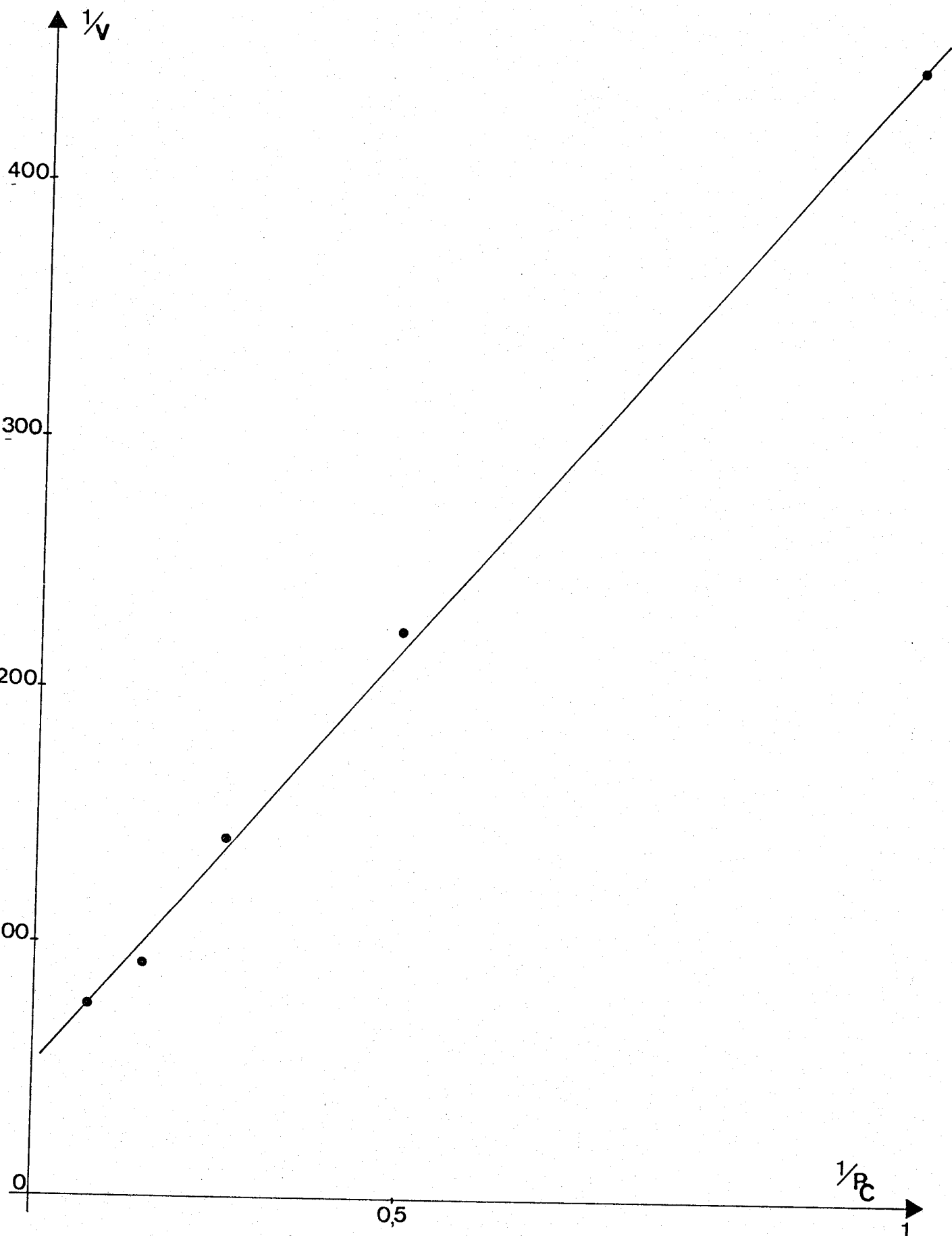


FIGURE 34 : VARIATION  $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_c}\right)$

\* Ni/SiO<sub>2</sub> à 10% \* T = 253°C \* P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 36 atm.

Pour essayer de déterminer le coefficient  $a+mx$ , nous avons utilisé l'équation simplifiée (2) pour des valeurs de  $P_{H_2} > 10$  atm., pour la série d'expériences à 255°C du Tableau 15 où le rapport  $P_{H_2}/P_C$  a été maintenu constamment égal à 9. L'expression de vitesse devient alors :

$$v = \frac{0,09 k \lambda' P_T^2}{0,1 \lambda' P_T + 0,9^{a+mx} P_T^{a+mx}}$$

soit : 
$$P_T/v = \frac{1}{0,9k} + \frac{0,9^{a+mx}}{0,09 k \lambda'} P_T^{a-1+mx}$$

En portant  $P_T/v = f(P_T^y)$ , on trouve une valeur de  $y$  (égale à  $a-1+mx$ ) qui aligne assez correctement les points expérimentaux. En fait, les valeurs de  $P_T$  étant assez grandes, nous avons tracé la courbe en coordonnées réduites (Figures 35 et 36) :

$$\frac{P_T}{v} \cdot \frac{v_{\max}}{P_{T\max}} = f\left(\frac{P_T}{P_{T\max}}\right)^y$$

où  $P_{T\max} = 50$  atm.

La pente de cette droite permet d'évaluer  $k\lambda'$  puisqu'elle est égale à

$$\frac{0,9^{a+mx} \times P_{T\max}^{a-2+mx} v_{\max}}{0,09 k \lambda'}$$

Pour 10% Ni/SiO<sub>2</sub> à 255°C avec  $P_T$  variant entre 10 et 50 atm., les points s'alignent pour une valeur de  $a+mx$  comprise entre 3,5 et 4.

La valeur de  $a+mx$  permet de calculer  $k\lambda'$  :

- à partir de 
$$\frac{P_T}{v} \times \frac{v_{\max}}{P_{\max}} = f\left(\frac{P_T}{P_{\max}}\right)^y$$

si  $a + mx = 3,7$   $k\lambda' = 41$  à 255°C

si  $a + mx = 3,6$   $k\lambda' = 28$

- à partir de  $1/v = f(1/P_C)$  à  $P_H = 36$  atm.

si  $a + mx = 3,7$   $k\lambda' = 34$  à 253°C

si  $a + mx = 3,6$   $k\lambda' = 23,8$

Les deux valeurs de  $k\lambda'$  sont en bon accord entre elles.

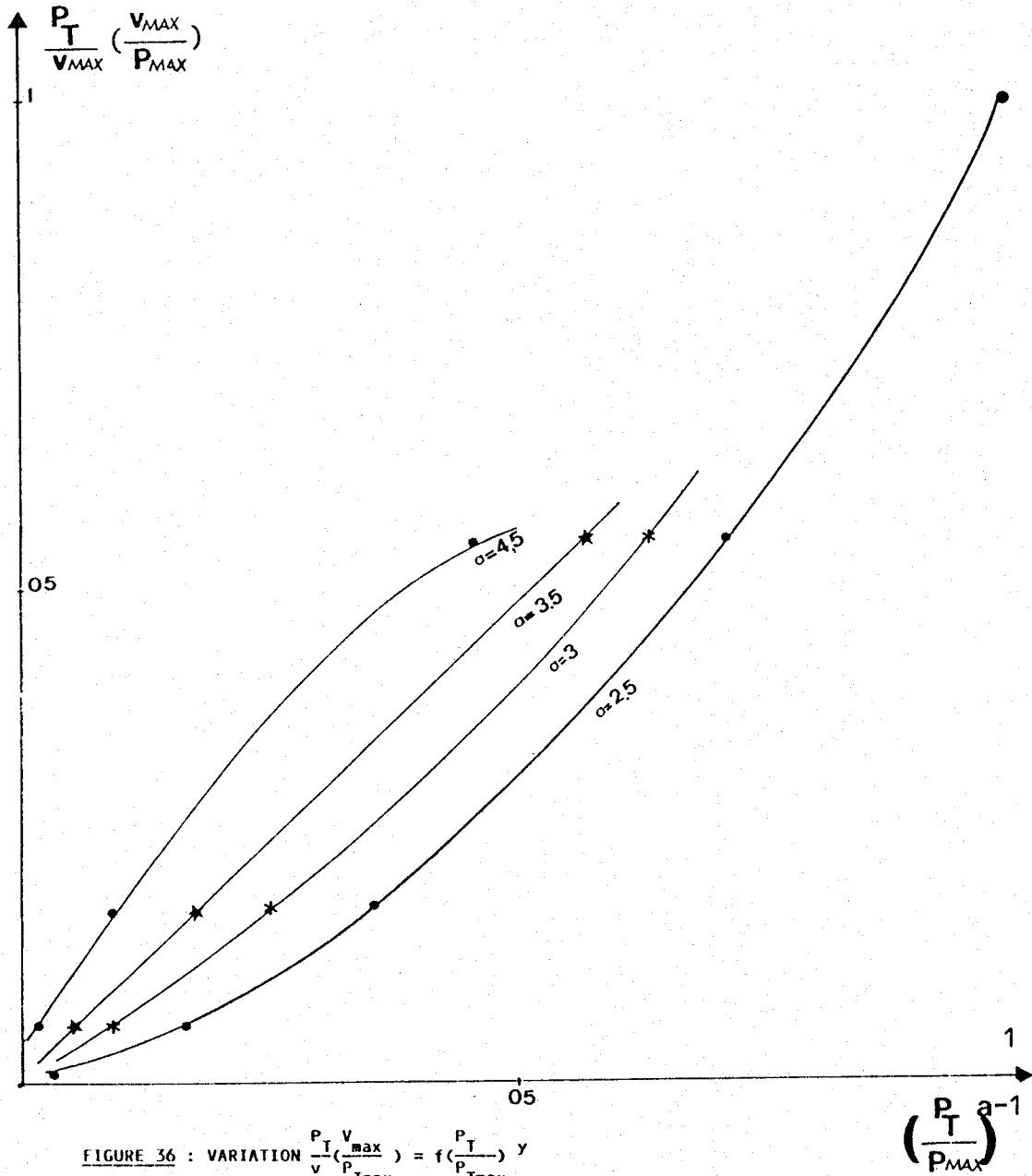


FIGURE 36 : VARIATION  $\frac{P_T}{v} \left( \frac{v_{max}}{P_{Tmax}} \right) = f \left( \left( \frac{P_T}{P_{Tmax}} \right)^a \right)$

\* Ni/SiO<sub>2</sub> à 1X

\*  $\frac{P_{H_2}}{P_C} = 7$

\* T = 225°C

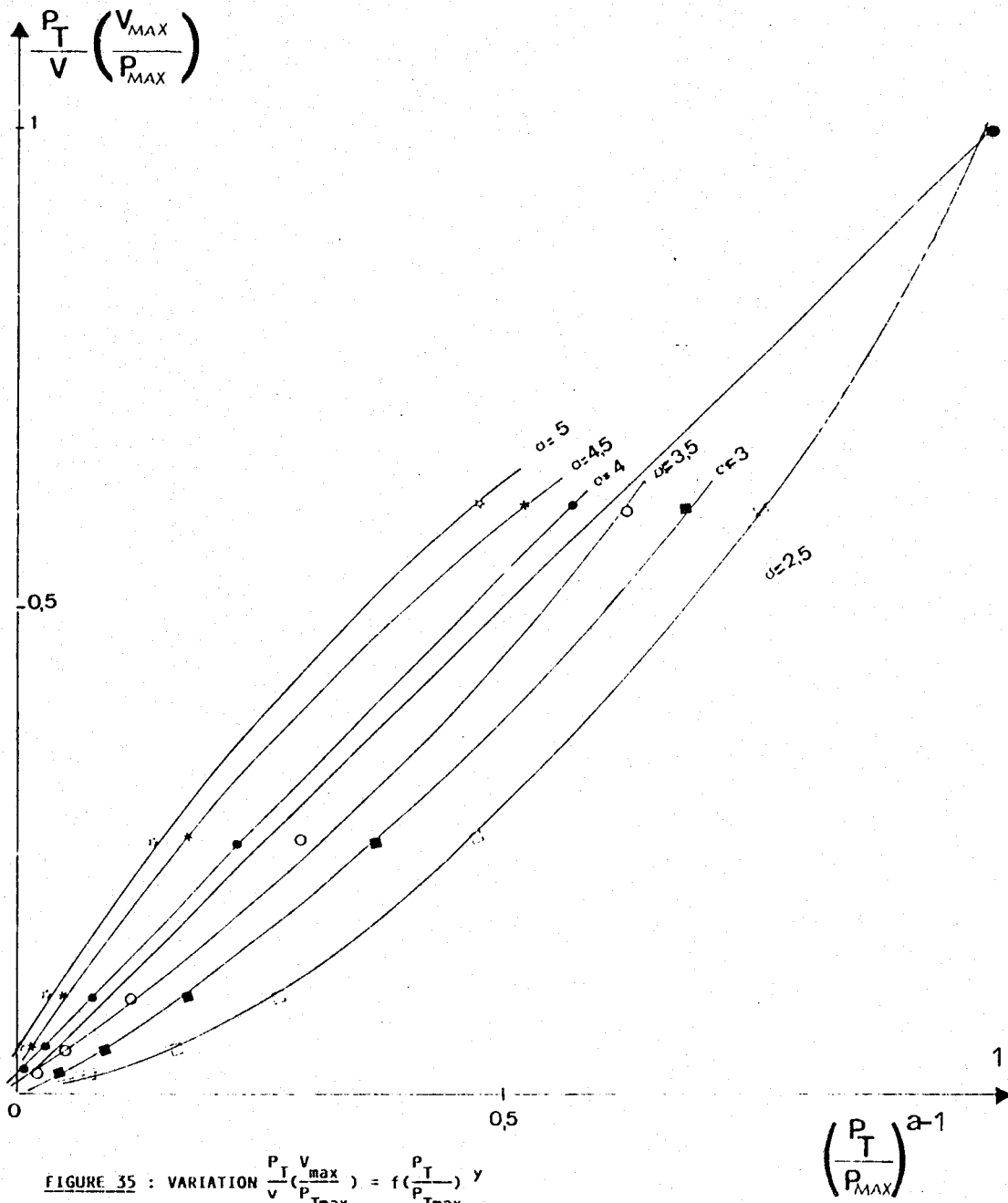


FIGURE 35 : VARIATION  $\frac{P_T}{V} \left( \frac{V_{max}}{P_{Tmax}} \right) = f \left( \frac{P_T}{P_{Tmax}} \right) y$

\* Ni/SiO<sub>2</sub> à 10%

\*  $\frac{P_{H_2}}{P_C} = 9$

\* T = 253°C

Malheureusement, dans les deux cas, les coordonnées à l'origine, trop faibles, ne permettent pas d'évaluer séparément graphiquement  $k$  et  $\lambda'$ . C'est pourquoi nous avons essayé de déterminer  $k$  et  $\lambda'$  par une méthode de calcul d'optimisation en minimisant la somme  $\sum (v_i \text{ cal.} - v_i \text{ exp.})^2$  selon la méthode de D.W. MARQUARDT(48) reportée en Annexe II, en tenant compte des résultats des expériences à 225, 240, 242, 253 et 255°C.

on pose :  $k = k_0 e^{-E_k/RT}$

et  $\lambda' = \lambda'_0 e^{-E_{\lambda'}/RT}$

sachant que  $E_{\lambda'} = \Delta H_C - mx \Delta H_H$  avec  $\Delta H_C$  et  $\Delta H_H$  = enthalpies d'adsorption de l'hydrocarbure et de l'hydrogène.

On a utilisé l'équation de vitesse simplifiée (2). Les résultats sont les suivants :

à 253°C  $k = 2,67 \times 10^{-2} \text{ moles.atm.}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ .g}_{\text{Ni}}^{-1}$

$\lambda' = 1047$  ( $k\lambda' = 28$ )

$E_k = 29 \text{ kcal/mole}$

$E_{\lambda'} = 14,3 \text{ kcal.}$

$a + mx = 3,63$

L'accord est remarquable et inattendu avec les résultats de la méthode graphique.

Dans une tentative, pour préciser encore les résultats, nous avons essayé de calculer les coefficients de l'équation de vitesse générale (1). Ici, il n'a pas été possible de tenir compte des variations des paramètres avec la température à cause du nombre insuffisant d'expériences pour les 8 paramètres de l'équation. Nous avons donc tenu compte uniquement des expériences à 253°C et 255°C.

Malheureusement, les paramètres  $k, \lambda'$  et  $k/k_d$  n'ont pu être déterminés par cette méthode, le nombre d'expériences et la précision des mesures n'étant pas suffisants. Par contre, on a trouvé que les paramètres  $a$  et  $mx$  ont des valeurs qui ne varient pas, dans une "vallée" correspondant à une série de minimum, tandis que  $k, \lambda'$  et  $k/k_d$  changent dans une gamme assez large.

on trouve :  $a = 2,6$  et  $mx = 2,0$ .

Le degré de déshydrogénation de l'hexane adsorbé sur nickel serait donc de l'ordre de 5 (valeur assez proche de celle obtenue à cette température pour le pentane adsorbé).

Rappelons la signification de  $mx$  :

$$(1 + \sqrt{\lambda \frac{P}{H H_2}})^m \approx \lambda \frac{P^{mx}}{H H_2^{mx}}$$

$m$  étant le nombre d'atomes qui compose le site d'adsorption de l'hydrocarbure.  $x$  est compris entre  $+\infty$  et  $0,5$  pour  $\lambda \frac{P}{H H_2}$  variant entre  $1$  et  $\infty$  (et  $0$  et  $-\infty$  pour  $\lambda \frac{P}{H H_2}$  compris entre  $0$  et  $1$ ). Donc  $x > 0,5$ , si  $\lambda \frac{P}{H H_2} > 1$ , ce qui permet de calculer une valeur limite pour  $m$  :

$$m \leq 4$$

Si le taux de recouvrement de la surface en hydrogène est proche de 1 à ces valeurs élevées des pressions d'hydrogène, alors  $m = 4$ .

Remarquons encore le bon accord entre la valeur de  $a+mx$  évaluée à partir de l'équation de vitesse simplifiée ( $a+mx \approx 3,6$ ) et les valeurs de  $a+mx = 4,6$  et  $1+mx = 3$  des termes en  $P_{H_2}$  du dénominateur de l'équation générale.

b) Cobalt :

Si l'on compare les valeurs de  $P_{H_2}^{a-1}$  calculées dans le cas où  $a = 2,6$ , aux valeurs  $k_i/k_{id}$  obtenues pour les espèces adsorbées sur cobalt, on voit que le terme en  $k/k_d P_{H_2}^{1+mx}$  ne sera jamais négligeable devant  $P_{H_2}^{a+mx}$ , sauf éventuellement pour des pressions d'hydrogène supérieures à 50 ou 100 bars si  $a = 2,3$ . Il ne semble donc pas raisonnable d'utiliser l'équation de vitesse simplifiée dans le cas du nickel.

L'équation (1) peut toujours être contrôlée en traçant la courbe  $1/v = f(1/P_c)$ . La Figure 37 montre que l'on obtient une droite avec une approximation raisonnable. Sa pente est environ égale à 1900.

Donc :

$$\frac{P_{H_2}^{a+mx-1} + \frac{k}{k_d} P_{H_2}^{mx}}{k \lambda'} = 1900$$



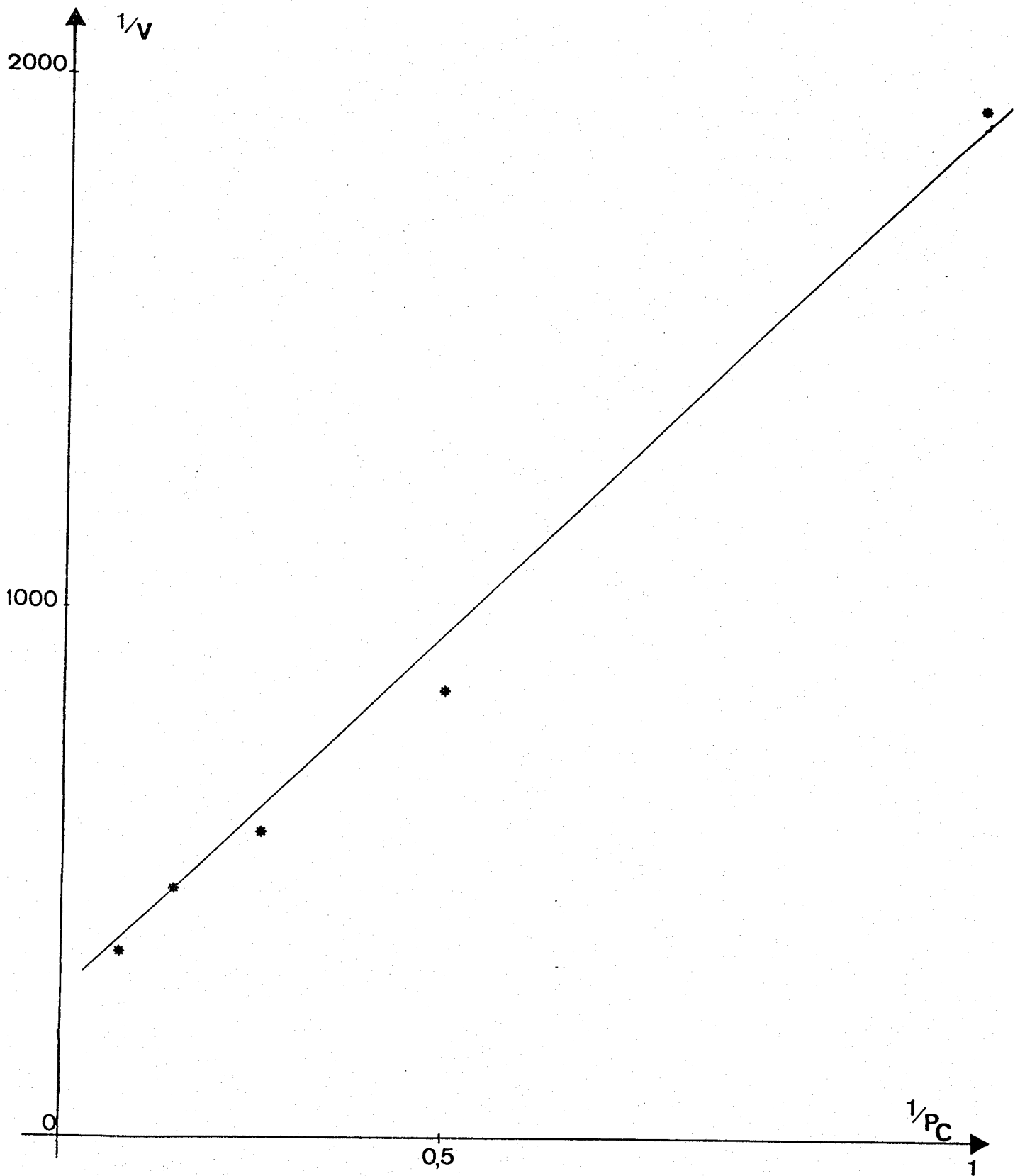


FIGURE 37 : VARIATION  $\frac{1}{v} = f(\frac{1}{P_C})$

\*  $CoSi/O_2$  à 10%

\*  $P_{H_2} = 36$  atm.

\*  $T = 253^\circ C$

Il faudrait une évaluation de a et mx pour pouvoir calculer  $k\lambda'$  pour le cobalt.

D'autre part, comme pour le nickel, nous avons tracé les courbes (Figure 38)  $\text{Log} \left( \frac{P_T}{v} \cdot \frac{v_{\max}}{P_{T\max}} \right) = f \left( \frac{P_T}{P_{\max}} \right)^y$  en faisant varier la valeur de y. On voit, sur la Figure 38 que le point correspondant à la pression maximum ne peut jamais s'aligner avec les autres points. Pour certaines valeurs de y, les courbes présentent même un point d'inflexion. Nous avons donc vérifié si l'équation (1) était compatible avec la présence de ce point d'inflexion :

$$v = \frac{0,09 k \lambda' P_T^2}{0,1 \lambda' P_T + 0,9^{a+mx} P_T^{a+mx} + \frac{k}{k_d} \cdot 0,9^{1+mx} P_T^{1+mx}}$$

posons :

$$0,9 k = c_1$$

$$0,9^{a+mx} / 0,1 \lambda' = c_2$$

$$k \cdot 0,9^{1+mx} / k_d \cdot 0,1 \lambda' = c_3$$

$$f = \frac{c_1 P_T}{v} = 1 + c_2 P_T^{a+mx-1} + c_3 P_T^{mx}$$

$$z = P_T^y$$

Donc :

$$f = 1 + c_2 z^{\frac{a+mx-1}{y}} + c_3 z^{\frac{mx}{y}}$$

La dérivée seconde de f par rapport à z sera :

$$\frac{d^2 f}{dz^2} = c_2 \frac{(a+mx)(a+mx-y)}{y^2} z^{\frac{a+mx-2y-1}{y}} + c_3 \frac{mx(mx-y)}{y^2} z^{\frac{mx-2y}{y}}$$

Le second terme est susceptible d'être négatif puisque y peut être supérieur à mx ;  $\frac{d^2 f}{dz^2}$  peut donc s'annuler. La présence d'un point d'inflexion sur ces courbes est donc bien compatible avec la forme de l'équation de vitesse.

Aucune valeur de y ne permet d'obtenir une droite.

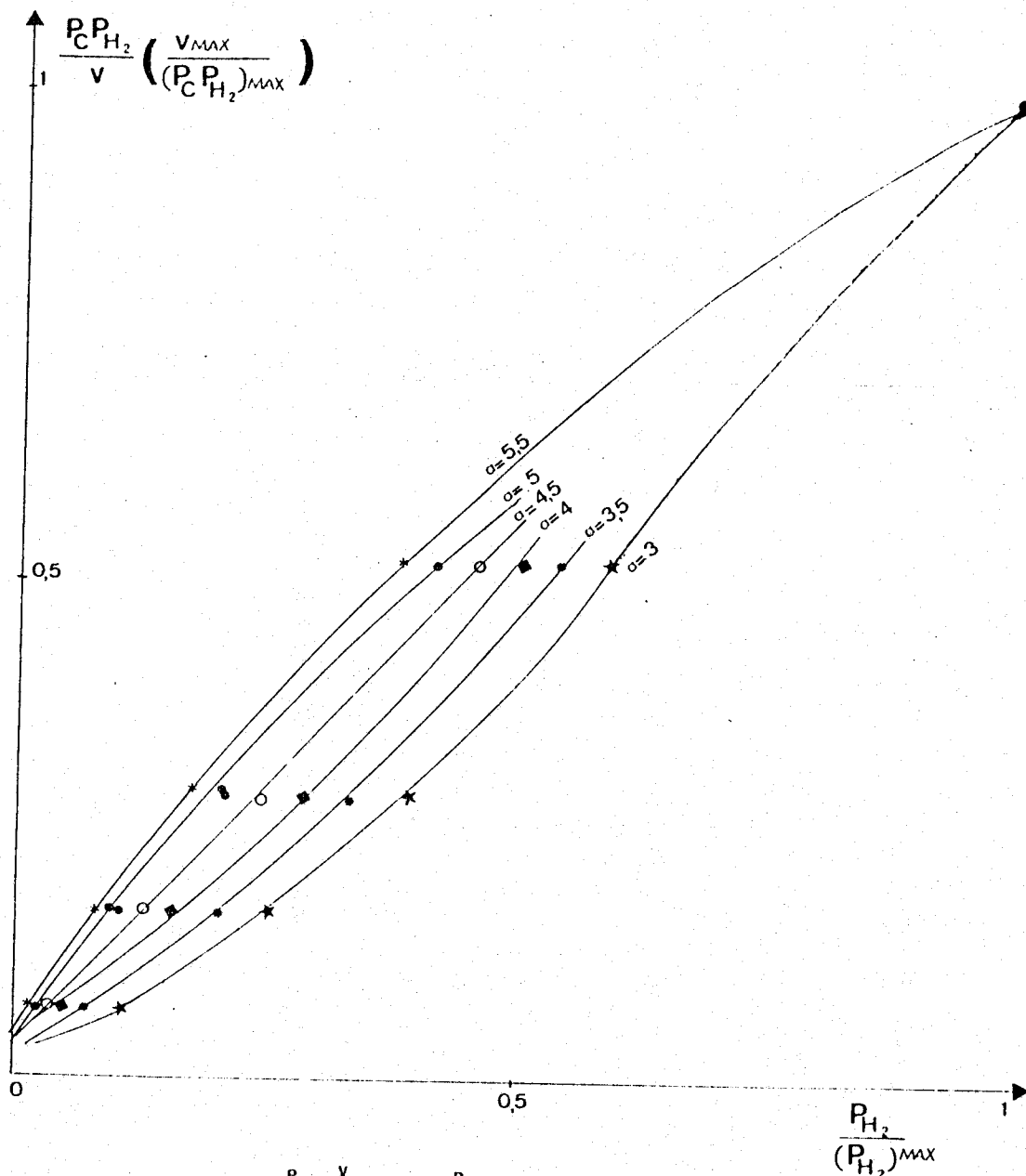


FIGURE 38 : VARIATION  $\frac{P_C}{v} \left( \frac{v_{max}}{P_{H_2}^{max}} \right) = f \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{max}} \right)^{\alpha}$

\* Co/SiO<sub>2</sub> à 10%

\* P<sub>H<sub>2</sub></sub> / P<sub>C</sub> = 9

\* T = 253°C

Avec le cobalt, il est donc nécessaire d'utiliser l'équation complète (1) ; malheureusement, à l'heure actuelle, le nombre de points expérimentaux est trop faible pour pouvoir minimiser suffisamment la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées. il n'est donc pas possible de déterminer séparément les paramètres  $k$ ,  $\lambda'$ ,  $k/k_d$ ,  $a$  et  $m_x$  pour le cobalt.

On a cependant montré que les équations de vitesse dérivées du schéma cinétique de CIMINO, BOUDART et TAYLOR sont parfaitement compatibles avec tous nos résultats expérimentaux de l'étude cinétique.

On a pu évaluer les "degrés de déshydrogénation" des espèces  $C_6^*$  et  $C_5^*$  adsorbées dans le cas du nickel et  $C_5^*$ ,  $C_4^*$  et  $C_3^*$  dans le cas du cobalt. Ces résultats indiquent que les intermédiaires de réaction sont assez fortement déshydrogénés, donc sans doute fortement adsorbés, ce qui explique bien l'hydrogénolyse multiple observée sur nickel et sur cobalt. Malheureusement, les paramètres  $k$  et  $\lambda'$  n'ont pu être déterminés sur les deux métaux. Il ne nous est donc pas possible de savoir si la différence d'activité et de sélectivité entre le cobalt et le nickel est provoquée par une plus forte réactivité ( $k$  élevé) ou par une plus grande stabilité ( $\lambda$  élevé) des espèces adsorbées.

--0000000--

CONCLUSION GENERALE

-◇=◇=◇=◇=◇-

CONCLUSION GENERALE

0-0-0-0-0

## CONCLUSION GÉNÉRALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Ce travail a mis en évidence l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur la vitesse de l'hydrogénolyse et la répartition des produits sur nickel, cobalt et ruthénium à pression atmosphérique. Chaque métal réagit différemment en présence de ces hydrocarbures.

Sur nickel, la réactivité globale des hydrocarbures n'est que très peu influencée par la présence d'un atome de carbone tertiaire, tandis qu'un atome de carbone quaternaire diminue légèrement la vitesse d'hydrogénolyse. Les liaisons entre atomes de carbone primaire et secondaire, et primaire et tertiaire :  $C_I-C_{II}$  et  $C_I-C_{III}$ , se coupent avec des vitesses du même ordre de grandeur alors que les liaisons entre atomes de carbone primaire et quaternaire,  $C_I-C_{IV}$ , sont nettement moins réactives en hydrogénolyse. Le nickel coupe essentiellement les liaisons C-C terminales, mais les liaisons médianes s'hydrogénéolysent cependant de façon non négligeable. L'hydrogénolyse des liaisons médianes dépend de la structure de l'hydrocarbure et son importance relative décroît pour les hydrocarbures étudiés dans l'ordre suivant :

hexane > méthyl-2 pentane > méthyl-3 pentane > diméthyl-2,2 butane  $\approx$   
diméthyl-2,3 butane

Sur cobalt, comme sur nickel, la présence d'un atome de carbone tertiaire ne modifie pratiquement pas la réactivité de l'hydrocarbure. Par contre, le diméthyl-2,2 butane s'hydrogénéolyse beaucoup moins vite que les autres hydrocarbures, un atome de carbone quaternaire diminue donc nettement la vitesse d'hydrogénolyse des hydrocarbures. L'hydrogénolyse multiple est toujours bien plus importante sur cobalt que sur nickel, mais elle semble légèrement diminuée lorsque la molécule comporte un atome de carbone tertiaire ou quaternaire.

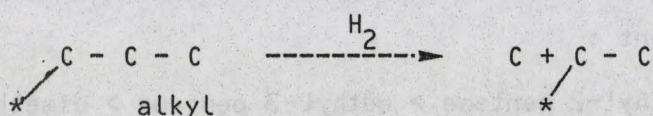
Le ruthénium présente une sélectivité et une activité toutes différentes de celles du nickel et du cobalt : d'abord l'hydrogénolyse des liaisons médianes peut se faire à des vitesses approchant parfois celles des liaisons terminales. Sur ce métal, les liaisons comportant un atome de carbone tertiaire ou quaternaire se coupent beaucoup moins vite que les liaisons  $C_I-C_{II}$ .

Par ordre de sensibilité au degré de substitution des hydrocarbures, les trois métaux se classent donc selon : Ni < Co < Ru.

Cependant, le cobalt n'est sensible qu'à la présence d'un atome de carbone quaternaire. Par conséquent, si l'on veut réaliser l'hydrogénolyse totale des naphthas, ceux-ci ne comportant pas d'atome de carbone quaternaire, le cobalt plus actif et produisant une plus grande proportion de méthane, est donc sans doute le métal le meilleur. Au contraire, le ruthénium, peu stable (38) et qui ne coupe que lentement les liaisons  $C_I-C_{III}$ , est sans doute à rejeter.

L'examen de la répartition des produits a montré nettement que sur les trois métaux étudiés ici, les fragments isopentane adsorbés formés dans l'hydrogénolyse du méthyl-2 pentane et du méthyl-3 pentane sont liés différemment à la surface. On a pu montrer de façon assez nette que les intermédiaires réactionnels dans l'hydrogénolyse des liaisons terminales sont sans doute des espèces qui font intervenir les atomes de carbone 1 et 2 :

- soit sous forme d'espèces 1,2 diadsorbées
- soit au cours de l'étape d'hydrogénolyse multiple sous forme



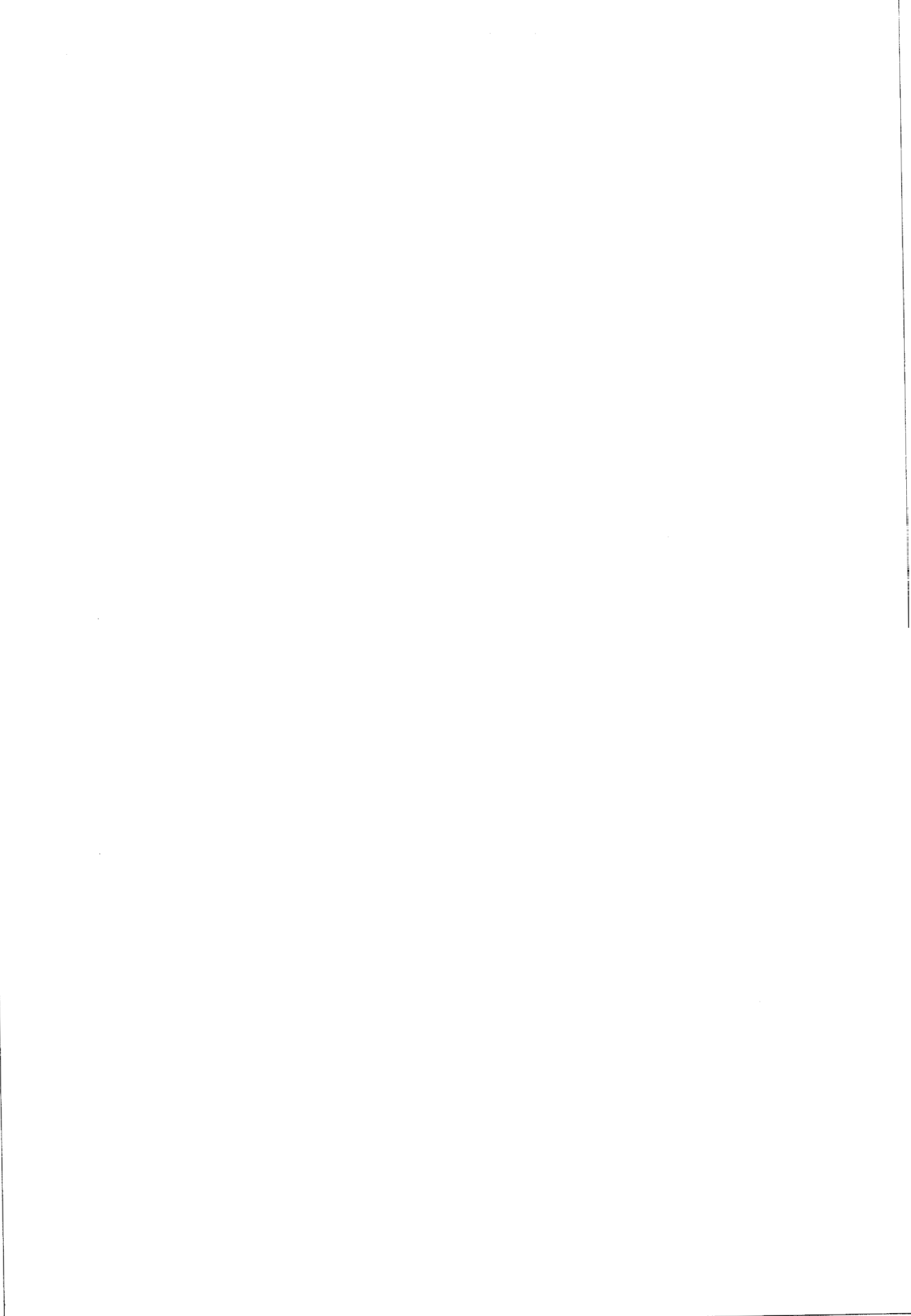
Enfin, en faisant varier la pression de réaction dans un réacteur sous pression, construit au laboratoire, on a pu montrer l'effet néfaste de la pression d'hydrogène, à la fois sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs au nickel et au cobalt. Cet effet est plus important pour le cobalt que pour le nickel. Cependant, jusqu'à des pressions d'hydrogène assez élevées (dont la valeur dépendra de la pression d'hydrocarbure), l'activité par site de chimisorption d'hydrogène du cobalt reste plus élevée que celle du nickel.



Si l'on cherche donc à optimiser la production de méthane à partir des naphthas, il serait préférable de choisir un catalyseur au cobalt (calciné après imprégnation à température au moins égale à 200°C) et de réaliser la réaction à la pression d'hydrogène la plus faible possible. Si, pour des raisons techniques ou économiques, il est nécessaire de faire fonctionner le catalyseur sous des pressions moyennement élevées (de l'ordre de 50 atm.), il vaudra mieux alors diluer le mélange réactionnel par un gaz inerte (le méthane de préférence pour éviter des problèmes de séparation des produits).

On a montré enfin que les résultats de l'étude cinétique, à la fois sur nickel et sur cobalt, sont en bon accord avec le schéma cinétique, désormais classique pour l'hydrogénolyse des hydrocarbures, proposé à l'origine par CIMINO, BOUDART et TAYLOR (14) pour l'hydrogénolyse de l'éthane. Dans les cas étudiés ici, la vitesse de l'étape de rupture de la liaison C-C ne peut pas être considérée comme négligeable devant celle de la désorption des produits adsorbés.

-=ooo0ooo=-



BIBLIOGRAPHIE

-◇=◇=◇=◇=◇-



BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) R. MAUREL et G. LECLERCQ  
Bull. Soc. Chim. France, 1234 (1971).
- (2) G. LECLERCQ, L. LECLERCQ et R. MAUREL  
Bull. Soc. Chim. Belg., 88 (7-8), 599 (1979).
- (3) G. LECLERCQ, L. LECLERCQ et R. MAUREL  
J. Catal., 50, 87 (1977).
- (4) G. LECLERCQ, L. LECLERCQ et R. MAUREL  
J. Catal., 44, 68 (1976).
- (5) G. LECLERCQ, L. LECLERCQ, L.M. BOULEAU, S. PIETRZYK et R. MAUREL  
J. Catal. sous presse.
- (6) L.M. BOULEAU  
Thèse de 3ème Cycle, Poitiers (1976).
- (7) M. BOUDART  
Advances in Catalysis, 20, 153 (1969).
- (8) V. HAENSEL et V.N. IPATIEFF  
Ind. Eng. Chem., 39 (7), 853 (1947).
- (9) J.H. SINFELT  
Catal. Reviews, 3, 175 (1969).
- (10) K. KOCHLOEFL et V. BAZANT  
J. Catal., 10, 140 (1968).
- (11) J.R. ANDERSON  
Advances in Catalysis, 23, 1 (1973).
- (12) H. MATSUMOTO, Y. SAITO et Y. YONEDA  
J. Catal., 19, 101 (1970).

- (13) H. MATSUMOTO, Y. SAITO et Y. YONEDA  
J. Catal., 22, 182 (1971).
- (14) A. CIMINO, M. BOUDART et H.S. TAYLOR  
J. Phys. Chem., 58, 786 (1954).
- (15) C.J. MACHIELS et R.B. ANDERSON  
J. Catal., 58, 253 (1979).
- (16) C.J. MACHIELS et R.B. ANDERSON  
J. Catal., 58, 260 (1979).
- (17) C.J. MACHIELS et R.B. ANDERSON  
J. Catal., 58, 268 (1979).
- (18) N.D. PERKINS et C.S.G. PHILLIPS  
J. Catal., 66, 248 (1980).
- (19) J.P. BOITIAUX, G. MARTINO et R. MONTARNAL  
C.R. Acad. Sc. Paris, 281, 483 (1975).
- (20) L. GUCZI, K. MATUSEK, A. SARKANY et P. TETENYI  
Bull. Soc. Chim. Belg., 88 (7-8), (1979).
- (21) J.L. CARTER, J.A. CUSUMANO et J.H. SINFELT  
J. Catal., 20, 223 (1971).
- (22) W.M.H. SACHTLER et R. VAN SANTEN  
Adv. Catal., 26, 69 (1977).
- (23) S. FUENTES et F. FIGUERAS  
J. Catal., 61, 443 (1980).
- (24) J.H. SINFELT, J.L. CARTER et D.J.C. YATES  
J. Catal., 24, 283 (1972).
- (25) J.K.A. CLARKE  
Chem. Rev., 75, 291 (1975).
- (26) E. KIKUCHI, M. TSURUMI et Y. MORITA  
J. Catal., 22, 226 (1971).
- (27) E. KIKICHI et Y. MORITA  
J. Catal., 15, 217 (1969).
- (28) J. MASSARDIER et G. DALMAI-IMELIK  
J. Chim. Phys., 73, 890 (1976).

- (29) H. SIMMER, P. TETENYI et Z. PAAL  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **78**, 3573 (1982).
- (30) D.J.C. YATES et J.H. SINFELT  
J. Catal., **8**, 348 (1967).
- (31) R. MONTARNAL et G. MARTINO  
Revue de l'Institut Français du Pétrole, **32**, 367 (1977).
- (32) G.A. SAMORJAI  
"Principales of Surface Chemistry", Ch. 2, Prentice Hall, Englewood Cliffs (W.J.).
- (33) K.C. KEMPLING et R.B. ANDERSON  
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **9** (1), 116 (1970).
- (34) K.C. KEMPLING et R.B. ANDERSON  
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **11** (1), 146 (1972).
- (35) M. PEYROVI  
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1983).
- (36) J.E. BENSON et M. BOUDART  
J. Catal., **4**, 704 (1965).
- (37) J.H. SINFELT  
Advances in Catalysis, **23**, 21 (1973).
- (38) G. LECLERCQ, S. PIETRZYK, M. PEYROVI et M. KARROUA  
Entropie, **113-114**, 88 (1983).
- (39) J.H. SINFELT et W.F. TAYLOR  
Trans. Faraday Soc., **64** (11), 3086 (1968).
- (40) C.H. BARTHOLOMEW, R.B. PANNELL, J.L. BUTLER et D.G. MUSTARD  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **20**, 296 (1981).
- (41) J.H. SINFELT et D.J.C. YATES  
J. Catal., **8**, 82 (1967).
- (42) C. BARTHOLOMEW et R. FARRAUTO  
J. Catal., **45**, 41 (1976).
- (43) M. BOUDART  
Aiche J., **18** (3), 474 (1972).
- (44) A. FRENNET, G. LIENARD, A. CRUCQ et DEGOLS  
J. Catal., **53**, 150 (1978).

- (45) I.R. ANDERSON et B.G. BAKER  
Proc. Roy. Soc., A271, 402 (1963).
- (46) C.O.' DONOHE et J.K.A. CLARKE  
J.C.S. Faraday I, 76, 345 (1980).
- (47) I.I. LRVITSKII, A.M. GYUL'NALIEV et E.A. UDAL'TZOVA  
J. Catal., 58, 144 (1979).
- (48) D.W. MARQUARDT  
J. Soc. Indust. App. Math., 11, 431 (1963).
- (49) M. LEBLANC et E. MOEBIUS  
Z. Phys. Chem., A142, 251 (1929).
- (50) J.G. GOODWIN  
J. Catal., 68, 227 (1981).
- (51) O. KULELI et K. BASAR  
Trans. I Chem. E, 57, 70 (1979).
- (52) U. MOFFMANN, H. HOFFMANN  
Einfuehsung in die Optimiemng, Verlag Chemie, Weinheim 81.
- (53) J.R. KITZELL  
Adv. Chem. Eng. 8, 97 (1970).

--ooo0ooo--



ANNEXES

-◇=◇=◇=◇=◇-

ANNEXES

0-0-0-0-0-0-

ANNEXE 1

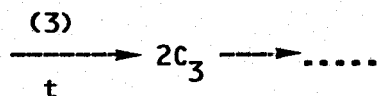
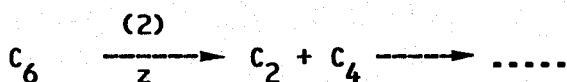
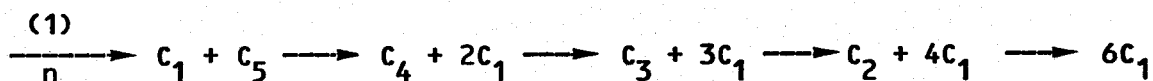
-◇=◇=◇=◇=◇-

Détermination du pourcentage d'hydrogénolyse des liaisons médianes :  
 % HM et du pourcentage d'hydrogénolyse multiple : %  $\Delta S_5 / S_5^0$ .

Cas de l'hexane :

1° - % de l'hydrogénolyse des liaisons médianes :

Nous avons utilisé le schéma réactionnel suivant :



n, z et t symbolisent les nombres de moles d'hexane qui se sont réagies respectivement selon les voies (1) (2) et (3).

Approximations :

- 1 - L'hydrogénolyse des espèces  $C_3^*$  et  $C_4^*$  issues des voies (2) et (3) serait négligée.
- 2 - L'éthane est supposé stable à la surface étant donné qu'il s'hydrogénolyse plus difficilement sur nickel que les autres hydrocarbures (6). De plus, l'hydrogénolyse multiple est moins importante sur nickel à basse température.

Soient  $S_2^i$ ,  $S_3^i$ ,  $S_4^i$  Les fractions molaires d'éthane, de propane et de butane, provenant de l'hydrogénolyse de l'hexane par la deméthylation successive en  $\alpha$  (voie (1)) qui régit par l'équation :

$$S_5 + 2S_4^i + 3S_3^i + 4S_2^i = S_1$$

$S_2^i$ ,  $S_3^i$  et  $S_4^i$  peuvent être exprimées autrement :

$$S_2^i = S_2 - z$$

$$S_3^i = S_3 - 2t$$

$$S_4^i = S_4 - z$$

Donc :  $S_5 + 2S_4 + 3S_3 + 4S_2 - 6(z + t) = S_1$

D'où :  $y - S_1 = 6(z + t)$  avec  $y = S_5 + 2S_4 + 3S_3 + 4S_2$

$$\% \text{ HM} = 100 \frac{z + t}{n + z + t}$$

On peut évaluer l'importance de l'hydrogénolyse des liaisons médianes à partir de la valeur  $y - S_1$  :

$$n + z + t = \sum_{i=1}^5 \frac{iS_i}{6}$$

$$\% \text{ HM} = \frac{y - S_1}{\sum_{i=1}^5 iS_i} \cdot 100$$

2° - % de l'hydrogénolyse multiple :

Il est exprimé ainsi :

$$\% \text{ hydrogénolyse multiple} = 100 \frac{\Delta S_5}{S_5}$$

ennommant  $S_5^0$  le nombre de moles de pentane qui serait formé sans hydrogénolyse multiple et  $\Delta S_5$  le nombre de moles de pentane qui ont été coupées avant désorption (en donnant successivement butane, propane, éthane et méthane que l'on néglige), on considère seulement l'hydrogénolyse en bout de chaîne.

$$\Delta S_5 = (S_4 - z) + (S_3 - 2t) + (S_2 - z) = S_4 + S_3 + S_2 - 2(z+t)$$

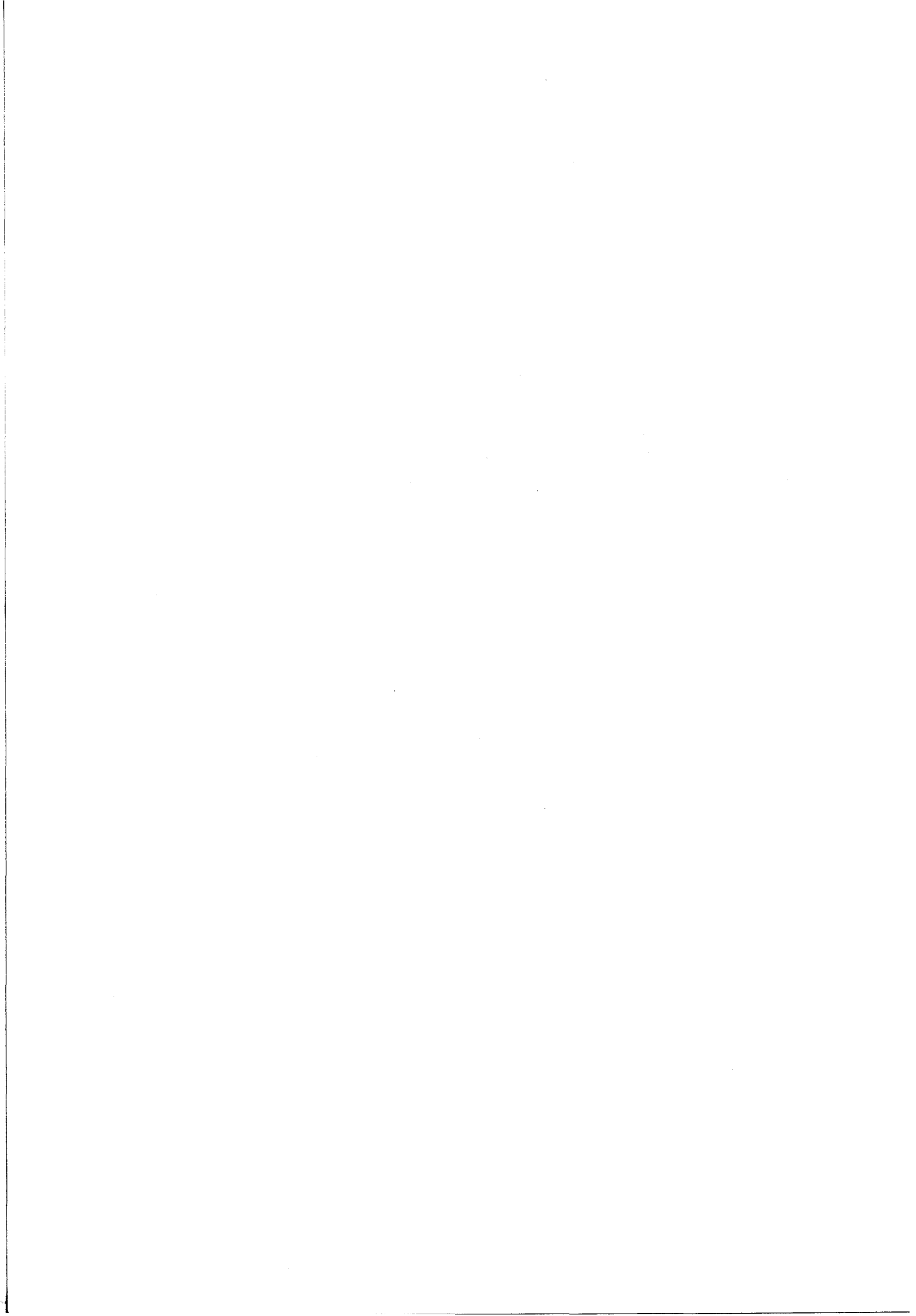
et  $S_5^0 = S_5 + \Delta S_5$

D'où :

$$\frac{\Delta S_5^0}{S_5^0} = \frac{\sum_{i=2}^4 S_i + \frac{S_1 - y}{3}}{\sum_{i=2}^4 S_i + \frac{S_1 - y}{3}}$$

Ce calcul est valable seulement dans le cas où l'hydrogénolyse multiple est faible, c'est-à-dire lorsque  $y - S_1 > 0$ .

--ooo0ooo--



## ANNEXE 2

-\*-\*-\*-\*-\*

Evaluation des constantes du modèle cinétique par optimisation.

Après quelques essais avec d'autres méthodes, nous avons retenu celle de MARQUARDT. (48). L'idée générale de cette méthode consiste à construire pour chaque point obtenu P ( $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ ), en commençant par le point de départ, choisi arbitrairement, un vecteur ( $\delta\beta_1, \delta\beta_2, \dots, \delta\beta_k$ ) qui nous approche du minimum de la fonction :

$$F(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k) = \sum_{i=1}^n (v_i^{\text{exp.}} - v_i^{\text{calc.}})^2$$

où  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$  sont les paramètres du modèle,  $v_i^{\text{exp.}}$  est la  $i$ ème valeur expérimentale de la vitesse de réaction et  $v_i^{\text{calc.}}$  la valeur correspondante calculée pour les mêmes valeurs des variables indépendantes (température, pressions partielles, ...) avec les valeurs actuelles des paramètres  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ . Les composantes de ce vecteur sont calculées selon une stratégie qui représente un compromis entre deux méthodes bien connues (52), l'une qui déplace le point dans la direction opposée au gradient de F, l'autre qui tente de trouver la position du minimum de F en linéarisant F au voisinage du point P. En général, la première stratégie est décisive au début des recherches, cédant progressivement sa place à la deuxième au fur et à mesure des progrès faits dans l'approche du minimum. Deux types de calculs ont été effectués ; si tous les points expérimentaux correspondent à la même température, les constantes de vitesse ( $k, k_d$ ) et d'équilibre ( $\lambda'$ ) sont évaluées pour cette température, ainsi que les exposants ( $a, m_x$ ). Pour pouvoir traiter ensemble les résultats obtenus à des températures différentes, les constantes  $k$  et  $\lambda'$  ont été remplacées par les expressions suivantes :

$$k = k_0 \exp(-E_k/RT)$$

$$\lambda' = \lambda'_0 \exp(-E_{\lambda'}/RT)$$

Dans ce cas, pour accélérer la convergence, nous avons appliqué une reparamétrisation proposée par KITTREL (53) :

$$k = k' \exp\left[-\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

$$\lambda = \lambda' \exp\left[-\frac{E_\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

où  $T_0$  est la température de référence (en principe la température moyenne pour tous les points traités) et  $k'$ ,  $\lambda'$  sont les valeurs de  $k$  et de  $\lambda$  à la température  $T_0$ .

Les calculs ont été effectués sur un calculateur HEWLETT-PACKARD HP-85 (16k de MEV) avec un programme BASIC réalisant l'algorithme esquissé ci-dessus, contenant des sous-programmes spécifiques pour chaque modèle pour calculer la vitesse de réaction  $V_i^{\text{calc.}}$  et les dérivées partielles  $dV_i^{\text{calc.}}/d\beta_j$ .

--ooo0ooo--





## RESUME

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un Groupe d'Etude sur la Conversion du Charbon par L'Hydrogène (G.E.C.H.) et a pour but d'étudier les conditions de transformation des naphtas (provenant de la liquéfaction du charbon) en méthane par hydrogénolyse. Il fait suite à une thèse qui a été consacrée à L'hydrogénolyse de L'hexane sur nickel, cobalt et ruthénium à pression atmosphérique.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la structure des hydrocarbures sur l'activité et la sélectivité de catalyseurs au Ni, Co ou Ru dans leur hydrogénolyse. Il a été montré que pour tous les hydrocarbures Ni et Co coupent essentiellement les liaisons terminales, cependant une hydrogénolyse des liaisons médianes intervient avec une moindre importance. Au contraire, le Ru coupe toutes les liaisons ne comportant que des atomes de carbone primaires ou secondaires ( $C_I-C_{II}$  en  $C_{II}-C_{II}$ ) à des vitesses analogues, il est par contre très inactif vis-à-vis des atomes de carbone tertiaires quaternaires. Pour tous les métaux, les liaisons  $C_I-C_{IV}$  se coupent très peu. Une structure des intermédiaires réactionnels adsorbés a pu être proposée en se basant sur la répartition initiale détaillée des produits de réaction.

L'influence de la pression sur l'hydrogénolyse sur les 3 métaux a ensuite été déterminée. Après avoir intégralement construit un réacteur haute pression (pression maximum 50 à 70 atm.), nous avons montré qu'une augmentation de la pression d'hydrogène diminue fortement la vitesse globale de réaction et également la sélectivité de formation de méthane. Le cobalt est plus fortement influencé par la pression d'hydrogène que le nickel, cependant il reste plus actif jusqu'à des pressions d'hydrogène de l'ordre de 50 atm.. Ces résultats ont été interprétés sur la base d'un schéma cinétique pour la réaction d'hydrogénolyse.

Il résulte de ces travaux qu'il sera préférable, pour la conversion des naphtas en méthane, d'employer un catalyseur au cobalt et de travailler sous faible pression d'hydrogène en diluant le mélange réactionnel dans du méthane provenant d'un recyclage des produits de réaction.

MOTS CLEF : \* Hydrogénolyse                      \* Cobalt, nickel, ruthénium  
                  \* Hydrocarbures saturés            \* Production de méthane