

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES D'ALUMINES STOECIOMETRIQUES ET NON STOECIOMETRIQUES. CATALYSE DE L'HYDROGENATION DE L'ETHYLENE ET DE LA DECOMPOSITION DE L'ACIDE FORMIQUE (1963)

Sommaire :

L'alumine, de forme cristalline delta, constituée de grains sphériques non poreux d'un diamètre de 150 Å, est comprimée à froid dans une matrice sous une pression de 4 t/cm². Lorsque les comprimés sont chauffés à 500 °C sous vide poussé, il se produit un départ d'oxygène du réseau superficiel d'alumine qui devient semi-conductrice de type n. Le même traitement, mais à 800 °C, entraîne le départ d'aluminium et une semi-conductivité de type p. Ces échantillons sont utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrogénation de l'éthylène et de décomposition de l'acide formique.

L'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène à 500 °C montre que, lorsque ce gaz ne se trouve pas en excès dans le mélange réactionnel, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène. Les constantes de vitesse à 500 °C sont du même ordre de grandeur, quel que soit le traitement antérieur subi par l'alumine. Ce résultat provient d'une compensation entre le facteur préexponentiel et l'énergie apparente d'activation. La nature des différents sites d'adsorption de l'hydrogène est précisée dans chaque cas. L'énergie apparente d'activation est minimum toutes les fois que l'hydrogène se trouve adsorbé de façon covalente ; elle est maximum pour une adsorption ionique.

Tous les échantillons font preuve d'une forte activité vis-à-vis de la réaction de décomposition. La déshydrogénation ne représente qu'environ 5 pour cent de la réaction totale et n'est pas influencée par la nature du traitement préalable de l'alumine. Mais encore dans ce cas, l'énergie d'activation de la déshydrogénation est abaissée lorsque l'hydrogène se trouve adsorbé de façon covalente, sans libération d'électrons.

88 pages

1963

CEA 2260 — HILAIRE Paul

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF STOECIOMETRIC AND NON- STOECIOMETRIC ALUMINAS. CATALYSIS OF THE HYDROGENATION OF ETHYLENE AND OF THE FORMIC ACID DECOMPOSITION (1962)

Summary :

The alumina, of the delta crystalline form and composed of non-porous spherical grains of 150 Å diameter, is cold pressed in a die at a pressure of 4 metric tons/sp.cm. On heating to 500 °C in a high vacuum, the surface lattice of the alumina loses oxygen and becomes an n-type semi-conductor. The same treatment at 800 °C causes a loss of aluminium and the appearance of p-type semi-conductivity. These samples are used as catalysts for reactions involving the hydrogenation of ethylene and the decomposition of formic acid.

The kinetic study of the ethylene hydrogenation reaction at 500 °C shows that when this gas is not in excess in the reaction mixture, the rate of reaction is proportional to the partial pressure of the hydrogen. The rate constants at 500 °C are of the same order of magnitude, irrespective of the previous treatment of the alumina. This result is due to a compensation effect between the pre-exponential factor and the apparent activation energy. The nature of the various hydrogen adsorption sites is described in each case. The apparent activation energy is a minimum each time that the hydrogen is adsorbed covalently ; it is a maximum for an ionic adsorption.

All the samples show a strong activity for the decomposition of formic acid and direct this reaction towards the dehydration. The dehydrogenation represents only 5 per cent of the total reaction and is not influenced by the nature of the prior treatment of the alumina. But even in this case, the activation energy for the dehydrogenation is lowered when the hydrogen is adsorbed covalently, without the liberation of electrons.

88 pages

1963

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
CATALYTIQUES D'ALUMINES
STOËCHIOMÉTRIQUES
ET NON STOËCHIOMÉTRIQUES
CATALYSE DE L'HYDROGÉNATION
DE L'ÉTHYLÈNE ET DE LA DÉCOMPOSITION
DE L'ACIDE FORMIQUE**

par

Paul HILAIRE

Rapport C.E.A. n° 2260

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Paul HILAIRE

Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des propriétés catalytiques
d'alumines stoechiométriques et non stoechiométriques

Catalyse de l'hydrogénation de l'éthylène
et de la décomposition de l'acide formique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

1963 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTE

Président

Ch. EYRAUD

S.-J. TEICHNER

} Examinateurs

**A Monsieur le Professeur PRETTE
Correspondant de l'Académie des Sciences
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse**

**En hommage respectueux et
reconnaisant.**

**A Monsieur le Professeur TEICHNER
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon**

**En témoignage de ma
gratitude.**

A mes parents

A ma femme

A ceux qui me sont chers

**En témoignage de mon
affection.**

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur Prettre notre respectueux attachement et notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur Teichner notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a manifesté tout au long de ce travail, nous guidant dans nos recherches et nous faisant bénéficier de sa précieuse expérience.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs Prettre, Ch. Eyraud et Teichner, qui nous ont fait l'honneur de présider et constituer notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous exprimons à Monsieur Salesse, Directeur du Département de Métallurgie, Monsieur Caillat, Chef du Service de Chimie des Solides et Monsieur Elston Chef de Section d'Etude des Réfractaires, nos plus vifs remerciements pour l'intérêt soutenu qu'ils ont apporté à nos recherches.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire, et en particulier F. Juillet et P. Amigues dont le concours nous a été précieux en maintes occasions, trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

Parmi les oxydes employés en catalyse hétérogène, l'alumine joue un rôle important, bien que rarement utilisée pure en tant que catalyseur. Elle sert plus souvent de support à une phase active, métallique ou oxyde. C'est le cas par exemple du catalyseur de reforming composé de platine et d'alumine. Associée à un autre oxyde, elle peut aussi être employée comme constituant actif comme dans les gels silice-alumine, catalyseurs de cracking [1]. Mais peu de données existent concernant les propriétés catalytiques de l'alumine seule, pour des réactions autres que celles de déshydratation. Cependant l'alumine pure, activée par traitement thermique sous vide poussé, présente une activité appréciable comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation et déshydrogénation en général, comme l'ont montré Holm et Blue [2], et dans l'hydrogénation de l'éthylène en particulier, quoique son activité ne soit pas comparable à celle du catalyseur mixte alumine-sesquioxyde de chrome. Mais jusqu'à présent toutes les études de cette réaction n'ont fait appel qu'aux propriétés catalytiques d'une alumine stoechiométrique, ayant un caractère peu marqué de semi-conducteur.

Or, parmi les applications techniques très variées des semi-conducteurs, leur emploi en tant que catalyseur de réactions chimiques est très répandu, notamment dans les réactions d'oxydation et d'hydrogénation. C'est le cas par exemple du pentoxyde de vanadium, de l'oxyde cuivreux ou de l'oxyde de zinc, semi-conducteurs typiques. Après avoir tenté d'établir une corrélation entre la géométrie de surface d'une masse de contact dont la structure cristalline était connue, et son activité catalytique vis à vis des réactifs d'une réaction donnée [3, 4], il apparut ultérieurement aux expérimentateurs faisant appel aux conceptions physiques de l'état solide, qu'un transfert électronique pouvait avoir lieu entre l'espèce adsorbée et le catalyseur, au cours de la chimisorption et de la réaction catalytique [5]. De nombreuses confirmations expérimentales ont été apportées à cette théorie lors de l'étude des oxydes semi-conducteurs et des catalyseurs métalliques. Wolkenstein [6] montre que les propriétés catalytiques des semi-conducteurs doivent être très étroitement liées aux phénomènes électroniques qui se déroulent à l'intérieur et à la surface de ceux-ci.

Après que Dowden [7] eut relié la structure électronique à l'activité de certains solides catalyseurs utilisés dans des réactions impliquant des gaz réducteurs ou oxydants - donc dans des réactions de transfert d'électrons - des théories électroniques de la catalyse ont été formulées par Hauffe et collaborateurs [8] en Allemagne, Aigrain et Dugas [9] en France et Boudart [10] aux Etats-Unis.

Par ailleurs, il est établi depuis longtemps que tous les défauts réticulaires apparaissent principalement à la surface des cristaux, car l'énergie réticulaire des ions superficiels est différente de celle des ions sous-jacents, notamment du fait d'une coordinence incomplète des premiers. L'importance de ces défauts dans le phénomène de migration d'ions en volume est également connue, et le problème de la densification de la matière divisée est essentiellement lié à ce phénomène. L'excès d'énergie superficielle, particulièrement important lorsque le rapport de la surface au volume est élevé, comme c'est le cas pour les solides finement divisés, explique leur activité physicochimique beaucoup plus grande [11, 12].

Utilisant ces données, Teichner et collaborateurs [13] rendirent d'abord non stoechiométrique une alumine amorphe par traitement thermique sous vide poussé. L'alumine hydratée amorphe, obtenue par hydrolyse ménagée du méthylate d'aluminium très pur, est chauffée dans le vide poussé (10^{-6} mm Hg) vers 500°C . Elle devient grise, puis tout à fait noire après quelques heures de ce traitement. Elle ne contient sensiblement plus d'eau et possède un net déficit en oxygène. Un dosage manganométrique, comme une évaluation à l'aide de la Balance McBain, conduisent à lui attribuer la formule $\text{Al}_2\text{O}_{2,98}$. Les mesures de conductivité électrique montrent qu'on a alors affaire à un semi-conducteur de type n.

Puis les mêmes auteurs montrèrent [14] que la compression d'une poudre d'alumine cristallisée, de forme δ , en sphères de 150 Å de diamètre [15] crée une contrainte des ions superficiels. Des ions oxygènes ainsi perturbés sont ensuite aisément éliminés par un traitement sous vide à 500°C. Ils doivent aussi être à l'origine de la formation de défauts réticulaires qui peuvent migrer à l'intérieur du solide à partir de la température de Tammann. Ce traitement thermique sous vide poussé, alors que le réseau superficiel est perturbé, est susceptible de modifier la structure électronique de l'alumine du fait qu'il entraîne un écart à la stoechiométrie concernant les ions oxygène. L'étude de la conductivité électrique montre alors que le solide de couleur noire, est lui aussi semi-conducteur de type n, à déficit d'oxygène.

Enfin Teichner et collaborateurs [16] montrèrent que la coloration blanche réapparaît lors du chauffage à 800°C sous vide d'un comprimé rendu au préalable non stoechiométrique à 500°C. L'aluminium métallique a été identifié après ce traitement, sous forme de miroir formé sur les parois de la balance McBain. L'excès d'aluminium de l'alumine primitivement non stoechiométrique à déficit d'oxygène semble donc distiller à son tour lorsque la température s'élève au-delà de 500°C, mais sans conduire à une alumine rigoureusement stoechiométrique, car le solide devient en effet semi-conducteur de type p. L'aluminium doit distiller en quantité supérieure à celle nécessaire pour rétablir la stoechiométrie, et les lacunes de ce métal entraînent la présence de trous positifs dans la bande de valence.

Quelques travaux récents [2, 17] ont montré que les aluminés sont capables de catalyser les réactions impliquant des transferts d'électrons, après avoir été traitées sous vide à haute température. Toutefois dans aucun travail n'a été signalée l'existence de non stoechiométrie des aluminés ainsi traités, pas plus qu'une coloration noire. Aussi semblait-il particulièrement intéressant, au moment où l'accent était mis par les théories électroniques de la catalyse, sur les relations existant entre les propriétés catalytiques des semi-conducteurs et les phénomènes électroniques apparus à leur surface, d'utiliser ces aluminés stoechiométriques et non stoechiométriques, semi-conducteurs n ou p, étudiés par Teichner et collaborateurs, comme catalyseurs dans des réactions impliquant des transferts électroniques. Les éventuelles différences de comportement de ces divers types d'alumine ne pourraient provenir que des modifications dans la structure électronique du catalyseur, entraînées par l'existence d'un écart à la stoechiométrie concernant soit les ions oxygène, soit les ions aluminium, puisque les échantillons présentent par ailleurs la même structure cristalline et la même texture.

Il a été montré [18] que l'oxyde de zinc non stoechiométrique, semi-conducteur de type n, est catalyseur des réactions d'hydrogénation alors que le zinc métallique ou l'oxyde stoechiométrique sont par contre totalement inactifs dans de telles réactions. Il paraissait donc intéressant, après les travaux de Hindin et Weller [17] d'étudier la catalyse d'hydrogénation par ces aluminés stoechiométrique et non stoechiométrique, et plus particulièrement l'hydrogénation de l'éthylène, pour examiner dans quelle mesure étaient ou non affectées les propriétés catalytiques des échantillons utilisés après qu'ils aient subi divers traitements modifiant leurs propriétés, tels que :

- Activation par mise sous vide ou sous atmosphère contrôlée, avec chauffage à température variable (500 - 800°C).
- Mise sous pression des particules du catalyseur.

L'hydrogénation de l'éthylène a été retenue parce qu'elle peut être suivie manométriquement. C'est une évolution simple impliquant peu de réactions secondaires, et les produits de la réaction se prêtent aisément à l'analyse par spectrométrie de masse. Enfin l'équilibre est suffisamment déplacé aux températures modérées dans le sens de la formation de l'éthane pour que l'effet de la réaction inverse puisse être généralement négligé.

D'autres réactions ont été souvent étudiées parallèlement à l'hydrogénation de l'éthylène pour compléter et préciser l'action du catalyseur. L'échange hydrogène-deutérium était choisi habituellement [17], ou une réaction de déshydrogénation et de déshydratation. Ainsi Schwab et collaborateurs [19] ont fait appel à la décomposition de l'acide formique et de l'éthanol, sur des semi-conducteurs n ou p "dopés", tels que le germanium ou le silicium, après les avoir utilisés comme catalyseurs de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène, et ont constaté que l'énergie apparente d'activation est toujours plus grande sur les échantillons ayant une conductivité de type n que sur ceux de type p.

Schwab, Block et Schultze [20] ont déposé sous vide des films de nickel, cobalt ou argent sur une alumine "dopée" par les oxydes de nickel, béryllium, germanium et titane (2 à 5 molécules %) et frittée à 1050°C. La conductivité de l'alumine, semi-conducteur de type n, diminue lors de l'introduction d'ions bivalents et croît avec celle d'ions quadrivalents, l'effet Hall changeant de signe. Ces

catalyseurs étaient utilisés pour la décomposition de l'acide formique entre 250° et 380°C. L'énergie d'activation de déshydrogénation décroît dans le cas d'addition d'ions bivalents au support d'alumine et augmente avec celle d'ions quadrivalents.

Il était donc intéressant de tenter d'établir éventuellement un parallèle entre les propriétés superficielles et le comportement des différents types d'alumine n ou p comme catalyseur de la réaction $H_2 + C_2H_4$ et d'une seconde réaction. La décomposition de l'acide formique a été retenue car elle permet de préciser à la fois l'activité du catalyseur et sa sélectivité vis à vis de deux réactions concurrentes et simultanées, la déshydratation et la déshydrogénation.

PREMIÈRE PARTIE

**ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DE L'ALUMINE
POUR LA RÉACTION D'HYDROGÈNATION DE L'ÉTHYLÈNE**

CHAPITRE I

RÉSUMÉ DES TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE L'ÉTHYLÈNE

Ce sont Sabatier et Senderens [21] qui les premiers mirent en lumière l'intérêt de l'emploi d'un catalyseur, le nickel réduit de l'oxyde, dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. Ces auteurs pensaient que la réaction faisait intervenir "une combinaison directe et spécifique du nickel et de l'éthylène". Par la suite, de nombreux travaux ont été effectués pour essayer d'élucider le mécanisme réactionnel, qui reste en fait assez mal connu. Ainsi Rideal [22] soulignait qu'il avait lui-même avancé successivement trois mécanismes possibles pour cette réaction, dont deux par conséquent erronés, et que le troisième devenait de ce fait sujet à caution.

A - LES CATALYSEURS UTILISÉS -

1/ Les catalyseurs au nickel.

La plupart des recherches se rapportant à l'hydrogénation catalytique de l'éthylène ont été effectuées avec le nickel comme catalyseur, se présentant sous des formes très diverses, depuis les travaux les plus anciens qui portaient sur le métal pulvérulent réduit de l'oxyde. De très nombreux auteurs se sont attachés à l'étude de cette réaction : Rideal [23], Schuster [24], qui déposait le nickel sur charbon, Zur Strassen [25] avec un filament de nickel, A. Farkas, L. Farkas et Rideal [26], Schwab et Zorn [27] qui ont étudié des catalyseurs "squelettes" préparés à partir de Ni-Si, Ni-Al, Ni-Si₂, Ni-Al₂. Rideal et Twigg [28] ont utilisé des filaments activés par oxydation et réduction, alors que des films extrêmement actifs formés par évaporation d'un filament sous vide furent employés par Beek, Smith et Wheeler [29], Beeck [30] et Eucken [31]. Laidler et Townshend [32] ont étudié cinétiquement l'hydrogénation de l'éthylène sur des films de nickel et de fer surtout en fonction de l'ordre d'introduction des réactifs qui se révéla très important. Il faut citer enfin Sherburne et Farnsworth [33], qui ont obtenu une feuille de nickel activée par traitement thermique, alors que Sabatier signalait que sous une telle forme ce métal ne possède qu'une très faible activité catalytique, et Pauls, Comings et Smith [34] qui déposaient de l'oxyde de nickel sur des sphères d'alumine puis le réduisaient.

Il ressort de l'ensemble de ces travaux que la vitesse initiale est proportionnelle au produit $p_n^1 \times p_e^0$, où p_n est la pression partielle de H₂ et p_e la pression partielle de C₂H₄, pour des températures allant jusqu'à 156°C [28] et à condition d'éviter un excès d'éthylène. Cet excès, et en particulier, le traitement préalable du catalyseur par ce gaz, peut diminuer très sensiblement la vitesse de la réaction. Comme l'a souligné Schwab [35], l'effet d'un excès d'éthylène est au moins partiellement irréversible, et conduit à la formation de polymères qui empoisonnent le catalyseur, alors que l'éthane ajouté au mélange réactionnel se comporte comme un gaz diluant inerte.

Ces résultats, qui se retrouvent dans la plupart des travaux mentionnés, et en particulier dans ceux de Rideal et Twigg [28] et ceux de Beeck [29, 30], conduisent à admettre que la surface du catalyseur doit être saturée d'éthylène et que la vitesse de la réaction ne dépend que de la pression d'hydrogène.

2/ Autres catalyseurs métalliques utilisés.

Pease [36] effectua ses recherches sur le cuivre obtenu par réduction de l'oxyde et trouva que $\frac{dp}{dt} = k p_n^1 p_e^n$, n variant de $-\frac{1}{2}$ à 0°C, à 1 vers 200°C. Rienäcker et Bommer [37] trouvèrent, au contact de cuivre en feuille, une énergie d'activation de 19,5 kcal entre 550 et 700°C. A. et L. Farkas [38] ont signalé eux aussi une loi du premier ordre sur une lame de platine platinée. Wynkoop et Wilhelm [39] ont employé comme catalyseur le mélange CuO-MgO réduit par

l'hydrogène à 200°C. Faisant varier la concentration en hydrogène du mélange de 33 à 95 %, ces auteurs ont trouvé que la vitesse est d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène et ne dépend pas de la pression d'éthylène.

Beaucoup d'autres chercheurs, en particulier Beeck [30], ont aussi largement contribué à la compréhension du mécanisme d'hydrogénation de l'éthylène catalysée par des métaux divers, et Eyring, Colburn et Zwolinski [40], avant d'appliquer la théorie du complexe activé à cette réaction, résument les connaissances acquises en précisant que :

- l'hydrogène et l'éthylène sont rapidement adsorbés par les surfaces métalliques, même à des températures voisines de celles de l'air liquide ;

- l'énergie d'activation est de 10,7 kcal sur Ni, Rh, Co, Fe, Pd, Pt, W et Ta ;

- la vitesse peut être exprimée par $\frac{dp}{dt} = k p_H^1 p_E^0$ aux basses températures et par

$\frac{dp}{dt} = k p_H^1 p_E^1$ aux températures élevées.

3/ Les catalyseurs oxydes.

Après que Vaughen et Lazier [41] eurent trouvé que l'oxyde de zinc ne présentait aucune activité pour l'hydrogénation de l'éthylène à 400°C (ceci étant dû au fait qu'ils employaient des gaz humides), alors que l'oxyde de chrome avait une grande activité pour l'hydrogénation de la liaison éthylénique [42], Woodman et Taylor [43] mirent en évidence l'activité catalytique de l'oxyde de zinc, mais n'étudièrent pas le mécanisme de la réaction. Ils soulignèrent qu'à 56°C la vitesse de la réaction est indépendante des pressions partielles d'hydrogène, d'éthylène et d'éthane, et que de faibles quantités de vapeur d'eau empoisonnent complètement la surface du catalyseur à 56°C et même à 400°C.

Ces travaux rejoignent ceux de Hindin et Weller [17] qui ont étudié l'activité de l'alumine en fonction de sa température d'activation et de son empoisonnement par l'eau. Ces auteurs ont montré que l'activité catalytique de l'alumine augmente avec la durée et la température d'un traitement préalable sous vide. Le catalyseur sec est très sensible à l'action de la vapeur d'eau, l'étendue de l'empoisonnement croissant avec la température à laquelle l'eau est ajoutée. Un recouvrement par la vapeur d'eau de 2 % seulement de la surface de la masse de contact suffit à supprimer son activité catalytique.

Woodman, Taylor et Turkevitch [44] utilisèrent divers oxydes de molybdène comme catalyseurs, tandis que Rozovskii et collaborateurs [45] ont employé des comprimés d'alumine servant de support au nickel métallique. La catalyse obéit à l'équation du premier ordre. Ces auteurs [45] montrent que, dans leurs conditions expérimentales, un fort retard dû à la diffusion s'observe pour tous leurs échantillons de catalyseur. La réaction a lieu dans la région de diffusion interne, et la valeur observée de l'énergie apparente d'activation est de 8,2 kcal/mole.

Les travaux de Weller et Voltz [46] ont porté sur l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la conductivité électrique, l'activité catalytique et la chimie de surface de l'oxyde chromique. Le traitement préalable dans l'oxygène augmente la conductivité et diminue l'activité catalytique pour l'échange hydrogène-deutérium et pour l'hydrogénation de l'éthylène à basse température, tandis qu'un traitement dans l'hydrogène diminue la conductivité et augmente l'activité.

Taylor et Wethington [47] ont surtout étudié l'effet de l'irradiation de l'oxyde de zinc par les rayons γ . Mais ces auteurs ne peuvent préciser si la baisse d'activité catalytique due au traitement par les radiations ionisantes est la conséquence d'une modification de la structure électronique du catalyseur, ou d'une polymérisation de l'éthylène adsorbé, entraînée par l'irradiation.

Aigueperse [48] a examiné l'activité catalytique de l'oxyde de zinc activé par chauffage prolongé sous vide à 250°C, dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène, en relation avec les propriétés électroniques du catalyseur. Cet auteur a montré que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène, à la condition toutefois que l'éthylène ne se trouve pas en excès dans le mélange réactionnel. Un mécanisme radicalaire en chaînes est proposé et l'empoisonnement par l'oxygène est étudié. L'auteur conclut que la présence d'une phase particulière, vraisemblablement l'oxyde de zinc non stoechiométrique semi-conducteur de type n, est nécessaire à la manifestation des propriétés catalytiques de cette masse de contact.

Cette étude fut approfondie par les travaux d'Arghiroopoulos [49], portant sur la mesure de la conductivité électrique du catalyseur pur ou "dopé" en présence de chaque réactif et de leur mélange stoechiométrique, ainsi qu'au cours de la catalyse. L'activité est attribuée à la présence

d'une phase non stoechiométrique superficielle contenant des atomes de zinc interstitiels en excès. Puisque seuls les complexes covalents formés sans transfert d'électrons sont, d'après cet auteur, les intermédiaires actifs dans la catalyse à 150°C, l'activité catalytique de l'oxyde de zinc vis à vis de la réaction $C_2H_4 + H_2$ ne peut dépendre de la structure électronique du catalyseur. Une telle dépendance ne saurait être mise en évidence que lorsque l'étape déterminante du processus catalytique implique un transfert électronique. Or, dans le cas de l'hydrogénation de l'éthylène à 150°C sur l'oxyde de zinc, l'étape lente de la réaction semble être la dissociation en atomes de l'hydrogène adsorbé. A partir de ces résultats, l'auteur envisage un mécanisme radicalaire analogue à celui postulé par Aigueperse, et précise les sites d'adsorption de l'hydrogène, de l'éthylène, des radicaux éthyles et des atomes d'hydrogène.

B - CARACTERES CINETIQUES DE L'HYDROGENATION DE L'ETHYLENE -

Eley [50], à la lumière des données de la littérature, montre que trois schémas peuvent être envisagés, en interprétant les résultats cinétiques à l'aide de la théorie de Langmuir.

1/ L'hydrogène et l'éthylène sont adsorbés réversiblement sur une même surface considérée comme uniforme.

Soient v la vitesse de la réaction d'hydrogénation, k la constante de vitesse, p_H la pression de l'hydrogène, b_H son coefficient d'adsorption à l'équilibre, et p_E et b_E les valeurs correspondantes pour l'éthylène, θ_H et θ_E les fractions de la surface recouvertes respectivement par l'hydrogène et l'éthylène. Ces fractions s'expriment par les équations :

$$\theta_H = \frac{b_H p_H}{1 + b_H p_H + b_E p_E} \quad \theta_E = \frac{b_E p_E}{1 + b_H p_H + b_E p_E}$$

La vitesse v est alors donnée par :

$$v = k \theta_H \theta_E = k \frac{b_H p_H \cdot b_E p_E}{(1 + b_H p_H + b_E p_E)^2} \quad (1a)$$

La surface est habituellement fortement recouverte par l'éthylène donc :

$$1 + b_H p_H \ll b_E p_E \quad \text{et} \quad v = k \frac{b_H p_H}{b_E p_E} = k' \frac{p_H}{p_E} \quad (1b)$$

Dans le cas de l'hydrogénation de l'éthylène sur le cuivre [36] apparaît un ordre négatif par rapport à l'éthylène, et par conséquent une concurrence d'adsorptions, en accord avec le schéma précédent. Les résultats de Farkas [38] pour le platine, montrant une adsorption d'éthylène du même ordre que celle de l'hydrogène (donc $b_E \sim b_H$) se rangent aussi dans cette classe.

2/ L'hydrogène et l'éthylène sont adsorbés réversiblement sur des sites distincts de la surface et l'interaction se produit à la frontière des phases adsorbées. Dans ce cas, les fractions θ_H et θ_E de la surface recouvertes respectivement par chacun des réactifs deviennent :

$$\theta_H = \frac{b_H p_H}{1 + b_H p_H} \quad \theta_E = \frac{b_E p_E}{1 + b_E p_E}$$

et la vitesse s'écrit :

$$v = k \frac{b_H p_H}{1 + b_H p_H} \cdot \frac{b_E p_E}{1 + b_E p_E} \quad (2a)$$

Si l'adsorption d'hydrogène est faible et celle d'éthylène forte :

$$b_H p_H \ll 1 \ll b_E p_E \quad \text{et} \quad v = k b_H p_H = k' p_H \quad (2b)$$

La plupart des résultats obtenus en utilisant le nickel comme catalyseur sont en accord avec l'équation (2b), de même que les travaux d'Aigueperse [48] portant sur l'oxyde de zinc.

3/ L'éthylène est adsorbé sur un type de sites qui n'adsorbent pas l'hydrogène tandis que

l'hydrogène et l'éthylène se concurrencent sur un second type de sites. Les fractions θ_f et θ_n de la surface recouvertes par l'éthylène et par l'hydrogène sont alors :

$$\theta_f = \frac{b_f p_f}{1 + b_f p_f} + \frac{b'_f p_f}{1 + b'_f p_f + b_n p_n}$$

$$\theta_n = \frac{b_n p_n}{1 + b_n p_n + b'_f p_f}$$

b'_f étant le coefficient d'adsorption de l'éthylène sur le second type de sites.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = k \frac{b_n p_n}{1 + b_n p_n + b'_f p_f} \left(\frac{b_f p_f}{1 + b_f p_f} + \frac{b'_f p_f}{1 + b'_f p_f + b_n p_n} \right) \quad (3)$$

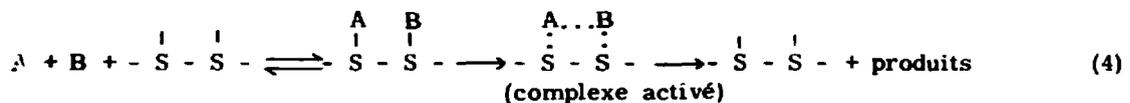
Si l'adsorption d'éthylène sur les sites n'adsorbant pas l'hydrogène est importante et si l'adsorption d'éthylène et d'hydrogène sur le second type de sites est faible, ce troisième cas se ramène au deuxième.

$$b_f p_f \gg 1 \gg b'_f p_f + b_n p_n \quad \text{et} \quad v = k b_n p_n \quad \text{identique à (2b)}$$

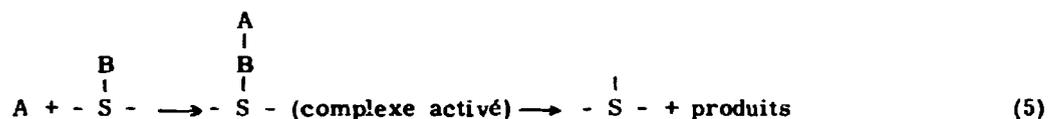
Les travaux de Schwab et Zorn [27] portant sur un catalyseur squelette au nickel et signalant un ordre complexe, peuvent être rangés dans cette classe.

C - MECANISMES PROPOSES -

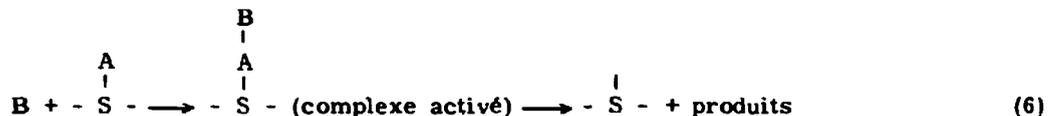
Actuellement, les différents auteurs sont généralement d'accord pour admettre que la réaction a lieu après adsorption chimique de l'éthylène. Cependant des divergences subsistent entre le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et celui de Rideal, le premier faisant intervenir l'hydrogène adsorbé, le second l'hydrogène provenant directement de la phase gazeuse. Laidler [51] représente ces deux processus possibles par les schémas suivants, où A et B symbolisent les espèces réagissantes, et S les sites actifs du catalyseur.



Ce schéma correspond à un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood alors que celui de Rideal peut être représenté par :



ou :

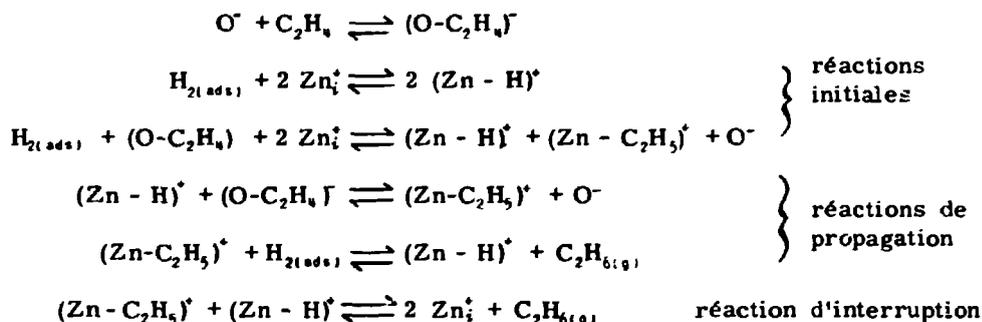


Si $A = C_2H_4$ et $B = H_2$, A est beaucoup plus fortement adsorbé que B sur les surfaces utilisées, et l'éthane produit est adsorbé très faiblement, donc il se désorbe sans difficulté. La réaction devrait satisfaire au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (4) car la vitesse décroît pour de fortes concentrations en éthylène, résultat en accord avec le mécanisme (4) mais non avec (5) ni (6). Certains arguments ont été invoqués par Beeck [30] en faveur de ce dernier. Mais les résultats de Eyring, Colburn et Zwolinski [40] rejoignent ceux de Laidler [51] pour qui le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood paraît le plus probable pour expliquer l'hydrogénation catalytique de l'éthylène. Ce mécanisme est favorisé par l'introduction préalable de l'éthylène ou par un excès de ce réactif. Par contre le mécanisme de Rideal (5) entre l'hydrogène adsorbé et l'éthylène gazeux serait

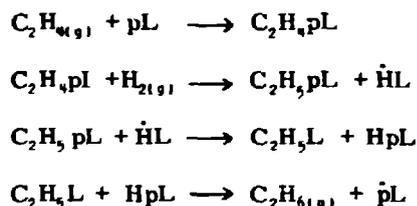
prépondérant lorsque l'hydrogène est admis en premier sur le catalyseur ou lorsqu'il se trouve en net excès dans le mélange réactionnel [32].

Pour Aigueperse [48] seul le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood permet d'interpréter tous ses résultats cinétiques, quelles que soient la composition et la pression du gaz initial. Cet auteur propose un mécanisme radicalaire en chaînes dérivé de celui avancé par Boudart [52] qui avait établi un parallèle entre la réaction catalytique et la réaction homogène, dont le mécanisme en chaînes est généralement admis depuis Semenov [53].

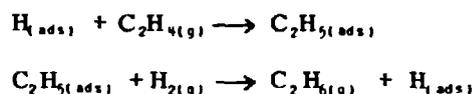
Arghiropoulos [49] a complété ce mécanisme en précisant la nature des sites d'adsorption dans le cas de l'hydrogénation de l'éthylène sur oxyde de zinc et propose les séquences réactionnelles ci-dessous, où Zn_i^* représente l'ion zinc interstitiel.



Wolkenstein [54] avance lui aussi un mécanisme radicalaire en chaînes de cette réaction, en faisant intervenir la théorie électronique de la catalyse. Si L est le symbole du réseau dans le cas de la chimisorption "faible" d'une particule chimisorbée C restant électriquement neutre (et que la liaison CL se réalise sans participation d'un électron ni d'un trou libre du réseau cristallin) et si, dans le cas d'une liaison "forte" ou liaison donneur, pL est le symbole du trou libre capté par la particule adsorbée et participant à la liaison CpL, le schéma peut être représenté par :



Un mécanisme un peu différent, mais également en chaînes et compatible avec le cadre de la théorie électronique, a été étudié par Thon et Taylor [55]. Ces auteurs supposent que ce sont les atomes d'hydrogène adsorbés qui sont les centres actifs et qui réagissent avec l'éthylène gazeux suivant un mécanisme de Rideal.



CHAPITRE II

APPAREILLAGE

En récipient clos isotherme, l'hydrogénation de l'éthylène se produit avec diminution de pression, et est donc justiciable d'une méthode manométrique. Les variations de la pression en fonction du temps dans une enceinte réactionnelle à volume constant fournissent les indications nécessaires à l'analyse cinétique. L'appareil volumétrique décrit ci-après a été réalisé pour permettre cette étude dans un domaine de températures compris entre 400° et 600°C. Cet appareil, présenté sur la figure 1, se compose des parties suivantes :

1/ Le groupe de pompage.

Cet ensemble comprend une pompe à palettes, une réserve de vide, une pompe à vapeurs de mercure et un piège à azote liquide. Il est muni de ces dispositifs habituels de sécurité. Les faibles pressions sont mesurées soit par une jauge de McLeod (10^{-2} à 10^{-5} mm Hg), soit par une jauge à ionisation du type Heraüs (10^{-4} à 10^{-6} mm Hg).

2/ Dispositif permettant l'élaboration des mélanges gazeux, leur stockage et leur introduction dans le circuit réactionnel.

Une partie de l'hydrogène utilisé est contenu dans des ampoules de pyrex à la pression atmosphérique. Ces ampoules sont soudées directement sur la rampe à gaz. Il peut provenir aussi, comme l'éthylène, de bouteilles de gaz comprimés. A cet effet un robinet à trois voies permet l'introduction des gaz, après la purge des canalisations de raccordement à la bouteille. Une soupape S à mercure contrôle le débit gazeux et limite à une atmosphère la pression de remplissage des ballons. Une burette à mercure B, dont le réservoir inférieur peut être en communication soit avec le vide, soit avec une poire à compression, sert à ajuster la pression des différents réactifs lors de la préparation des mélanges gazeux, ainsi qu'à les homogénéiser par brassage.

Le dispositif comporte encore un manomètre M_1 en communication avec la rampe de stockage, qui sert lors de la préparation des mélanges gazeux de composition déterminée, et un ensemble de ballons dans lesquels est constituée la réserve des réactifs. Le volume du ballon A calibré a été calculé de manière à créer par détente une pression voisine de 500 mm dans l'enceinte réactionnelle.

Avant introduction dans l'appareil, l'hydrogène et l'éthylène passent à travers un double piège refroidi à -78°C pour parfaire leur dessiccation, afin d'éviter tout empoisonnement du catalyseur par la vapeur d'eau [17].

3/ Circuit réactionnel.

Le catalyseur est déposé dans la cellule C, qui est un tube en U, muni d'un doigt intérieur servant de logement à la soudure chaude d'un thermocouple. Ce tube est en pyrex lors des chauffages à des températures n'excédant pas 500°C . Il est en quartz lors d'opérations à température plus élevée.

Comme le volume du circuit réactionnel est important, il est nécessaire, pour l'étude cinétique, d'éviter qu'un processus de diffusion ne constitue l'étape à vitesse déterminante. Aussi une pompe centrifuge rotative R en verre pyrex, déjà décrite par Ravoire [56] assure le renouvellement des gaz sur le catalyseur. Le mélange gazeux circule dans le sens des flèches. La totalité des gaz qui participent à la réaction doit être entraînée par la pompe, afin que la concentration de chaque individualité soit la même dans tout le volume du circuit réactionnel. Aussi les volumes où une fraction de ce mélange gazeux peut être soustraite à l'action de la pompe (volumes morts) ont été réduits au minimum.

Le manomètre à mercure M_2 sert, à la mesure des pressions dans l'enceinte, dont le volume

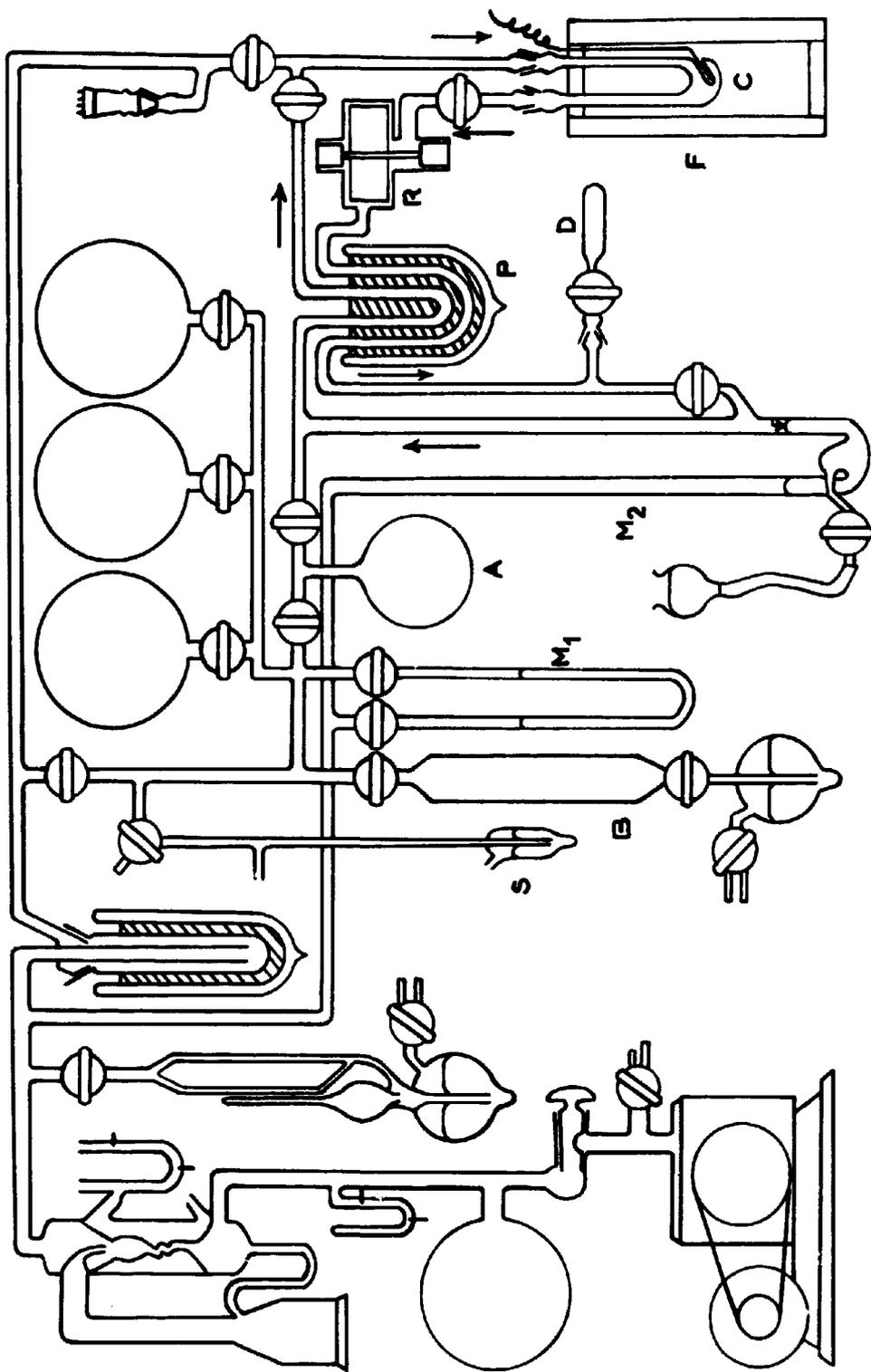


Figure 1

est maintenu constant. Le niveau de mercure soumis à la pression est amené au contact d'un index fixe au moyen d'un réservoir de mercure mobile.

Un double piège à condensation P porté à la température de -78°C a pour but d'éviter tout empoisonnement éventuel du catalyseur par les vapeurs de mercure du manomètre. Une ampoule D sert au prélèvement d'échantillons du mélange en fin de manipulation, en vue d'une analyse au spectromètre de masse.

Les robinets et rodages se trouvant au contact de l'éthylène sont lubrifiés par de la graisse silicone. La graisse Apiezon N employée sur les autres parties de l'appareil dissout en effet les vapeurs d'hydrocarbures.

4/ Régulation thermique et mesure des températures.

Un four électrique F entoure le tube réacteur C. Il est alimenté par un système "tout ou peu", pour améliorer la qualité de la régulation à une température donnée, au moyen d'un auto-transformateur, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un rhéostat. La force électromotrice est mesurée par un potentiomètre MECI type ESPH d'une sensibilité de $0,01\text{mV}$, par l'intermédiaire d'un couple thermoélectrique chromel-alumel dont la soudure chaude est au voisinage de l'échantillon de catalyseur, et la soudure froide maintenue à 0°C par un bain de glace fondante. La régulation est assurée par un régulateur "Sensilab" 131/III type p.

5/ Techniques annexes.

Afin d'obtenir des informations complémentaires au sujet du mécanisme de la réaction, les effets sur la conductibilité électrique de l'adsorption des réactifs à la surface des catalyseurs ont été mesurés. C'est un moyen des plus directs pour mettre en évidence une relation éventuelle entre la structure électronique du catalyseur et son activité dans une réaction donnée.

L'appareil utilisé pour ces mesures est identique à celui décrit par Arghiropoulos [49]. La conductivité électrique des échantillons pulvérulents a été mesurée en courant continu dans une cellule permettant d'appliquer à l'électrode supérieure une pression constante de 1 kg/cm^2 .

CHAPITRE III

ALUMINES CATALYTIQUES ET MODE OPÉRATOIRE

L'alumine utilisée dans le présent travail est une poudre blanc-bleuâtre, se présentant sous forme de grains sphériques non poreux, de forme cristalline δ et d'un diamètre de l'ordre de 150 Å [57]. La surface spécifique est voisine de 110 m²/g. Le dosage des impuretés par spectrographie d'émission n'accuse que des traces infimes (inférieures à quelques p. p. m.) de Ti, Si, Mg et Fe. Cette grande pureté autorise à attribuer les résultats expérimentaux à l'alumine seule et non à des impuretés telles que le fer, habituellement présentes sous forme d'oxydes en quantité de l'ordre de quelques millièmes.

Lorsqu'un échantillon de cette alumine est soumis à l'action du vide (10^{-6} mm Hg) à 500°C, aucun écart à la stoechiométrie n'est observé. Par contre, lorsque la poudre d'alumine est préalablement comprimée sous 4 T/cm² dans une matrice, sous forme de bâtonnets, un écart à la stoechiométrie dû au départ d'ions oxygène est observé ($Al_2O_{2,96}$) après le traitement à 500°C dans le vide poussé. L'étude de la conductivité électrique montre alors que le solide est semi-conducteur n. Si la température du traitement sous vide des comprimés d'alumine est encore plus élevée, de l'ordre de 800°C, l'aluminium distille à son tour, et le solide devient un semi-conducteur p.

1/ Standardisation et compression.

Un échantillon d'alumine stoechiométrique, en poudre fine, est préalablement "standardisé" par le passage, en lit fluidisé, d'un courant d'oxygène pendant une quinzaine d'heures, dans un four porté à 400°C, afin d'éliminer toute impureté organique éventuellement présente.

La poudre est ensuite comprimée dans une matrice à double effet, sous une pression finale de 4 T/cm², le temps nécessaire pour atteindre cette pression étant de 2'30", la durée du maintien de cette pression étant de 1'30". Ces temps peuvent varier dans de très larges limites sans que cela modifie les propriétés de l'alumine comprimée [58]. Les comprimés, de section rectangulaire, ont un poids moyen de 200 mg.

Lorsque l'on désire utiliser une alumine originale comme catalyseur, l'échantillon ne subit qu'une légère agglomération dans une matrice identique à celle utilisée par Courtois [59], opération destinée à diminuer le volume apparent de l'alumine et à éviter ainsi sa dispersion dans le circuit réactionnel sous l'effet de la pompe rotative centrifuge.

2/ Activation de l'alumine.

a) Activation sous vide.

L'échantillon comprimé est chauffé dans le réacteur pendant quinze heures à une température de 500°C sous une pression de l'ordre de 10^{-6} mm Hg. Le comprimé devient non stoechiométrique, semi-conducteur n, et est de couleur noire [14]. L'activation thermique sous vide poussé à 800°C conduit à des comprimés d'alumine semi-conducteur p conservant la couleur blanche.

Lorsque l'on désire utiliser une alumine non comprimée comme catalyseur, mais ayant subi le même traitement d'activation, l'échantillon est soumis aux mêmes chauffages sous vide. Mais n'ayant pas été comprimé il conserve sa couleur blanche et ne présente pas d'écart à la stoechiométrie.

b) Activation sous atmosphère contrôlée.

Des activations ont été effectuées sur des échantillons d'alumine comprimée ou en poudre par chauffage, pendant au moins quinze heures, à 500° et 800°C, sous une pression d'oxygène de 250 mm Hg, ou dans l'air à la pression atmosphérique. Dans ce dernier cas, l'alumine est d'abord chauffée sous air à la température désirée pendant un temps suffisant pour que toute l'eau adsorbée

puisse se désorber et se condenser à la sortie du four. L'eau est alors évacuée par mise sous vide de quelques minutes, puis de l'air desséché par passage sur une double colonne emplie de billes de verre et d'anhydride phosphorique est admis à la pression atmosphérique, et l'activation a lieu. Tout empoisonnement du catalyseur par la vapeur d'eau [17] est ainsi évité.

La surface spécifique reste sensiblement la même dans tous les cas, et la structure cristalline n'est pas modifiée quel que soit le mode d'activation.

3/ Réaction d'hydrogénation.

Toutes les expériences ont été réalisées avec le même poids de catalyseur, soit un gramme, ce qui correspond à une surface de 110 m², et sous des pressions initiales de réactifs allant de 205 à 510 mm Hg, avec un mélange généralement équimoléculaire des réactifs. Certaines expériences ont été effectuées avec des mélanges contenant 50 à 90 % d'hydrogène. La réaction a été étudiée à des températures de 400, 450, 500, 550 et 600°C.

Lorsque le catalyseur a été ramené à la température choisie pour une expérience (éventuellement après évacuation de l'atmosphère d'air ou d'oxygène) le mélange de réactifs est admis sur l'échantillon par détente du contenu du ballon calibré A. L'évolution de la réaction est alors suivie par mesure des variations de pression en fonction du temps.

En fin de réaction, il est vérifié que la diminution totale de pression est bien conforme à l'équation réactionnelle par l'opération suivante. Un piège à azote liquide condense l'éthane et l'éthylène, ne laissant dans la phase gazeuse que l'hydrogène n'ayant pas réagi. La pression d'hydrogène mesurée alors, doit être en accord avec la valeur calculée d'après le taux de réaction et la pression initiale d'hydrogène.

Mais une petite quantité d'huile jaunâtre est recueillie dans le piège refroidi par la carboglace. Quand celui-ci est ramené à la température ordinaire, l'huile se volatilise entièrement et ne laisse aucun résidu. Une analyse au spectrographe de masse de ce produit volatil recueilli dans l'ampoule D montre que des hydrocarbures autres que l'éthylène et l'éthane existent à l'état de traces. Ainsi a pu être décelée la présence d'hydrocarbures aliphatiques, tel que le butène et en quantité encore plus faible le butane, ou cycliques comme le benzène et le toluène.

Il semble ainsi que la réaction, en plus de l'hydrogénation de l'éthylène en éthane, implique aussi des processus parasites de très faible importance. Ceci rejoint les résultats de Hindin et Weller [17] qui signalent que, sur alumine, la formation d'éthane est accompagnée d'une réaction de cracking, l'amplitude de cet effet diminuant d'ailleurs quand la température de préchauffage du catalyseur augmente. Woodman et Taylor [43], travaillant à 56°C, trouvent que déjà à cette température le nombre de centres actifs décroît, à cause d'un dépôt provenant sans doute d'une décomposition ou d'une polymérisation très lente de l'éthylène sur la surface de l'oxyde de zinc servant de catalyseur.

En fin de réaction, l'alumine présente dans tous les cas une couleur grise plus ou moins foncée. Pendant la réaction il se dépose sur le catalyseur un résidu solide riche en carbone, résultant de la pyrolyse incomplète de polymères non volatils ou d'hydrocarbures aromatiques formés au cours de la réaction, en quantité qui croît avec la température réactionnelle, comme l'indique le tableau 1 pour un catalyseur activé à 500°C sous vide, comprimé ou en poudre.

Tableau 1
Quantité de carbone déposé en fin de réaction

Température réactionnelle	Alumine comprimée	Alumine en poudre
400°C	0,73 %	0,42 %
500°C	0,79	0,89
600°C	1,81	1,65

Hindin et Weller [17] trouvent que ce dépôt diminue lorsque la température du séchage préalable de l'alumine augmente.

Le problème de la régénération du catalyseur n'a pas été étudié. En effet, si les conditions expérimentales exposées ci-dessus sont respectées, la mise en œuvre pour chaque expérience de catalyseurs frais conduit à des résultats parfaitement reproductibles.

4/ Autohydrogénation de l'éthylène.

Lorsque l'éthylène seul est mis en présence d'alumine, une diminution de pression assez sensible se produit. L'analyse au spectrographe de masse du gaz recueilli dans l'ampoule D à partir du condensat obtenu dans le piège à carboglace P, lors d'une expérience faite à 500°C sous une pression de 250 mm Hg, sur un échantillon comprimé et activé à 500°C sous vide poussé, révèle l'existence d'une proportion assez forte de butène et de benzène. Le butane, comme le toluène, ne se trouvent qu'en très faibles quantités, et les hydrocarbures aliphatiques en C₃ et C₆, éthyléniques ou même saturés, n'ont été décelés qu'à l'état de traces. Le méthane n'a pu être mis en évidence puisque, n'ayant pas été piégé dans P, il a été éliminé par mise sous vide avec l'éthylène et l'éthane probablement formé. Enfin, la couleur grise du catalyseur, beaucoup plus foncée en fin de réaction qu'au départ, traduit la présence d'un dépôt de résidu solide riche en carbone.

D'après Hindin et Weller, une réaction de dismutation aurait lieu, et engendrerait simultanément des produits de poids moléculaires plus faibles et plus élevés que celui de l'éthylène, allant jusqu'aux hydrocarbures en C_n. Woodman et Taylor [43] signalent qu'une polymérisation de l'éthylène seul a lieu lentement sur l'oxyde de zinc à 218°C, conduisant probablement à (C₂H₄)_n, quoique sans formation appréciable de produits gazeux. A 445°C, elle est rapide et s'accompagne alors de craquage. Les liaisons C-C et C-H sont rompues, avec formation de méthane, d'hydrogène, et d'un dépôt de carbone. Pour Echigoya et Shiba [60] l'alumine, présentant une nature acide après avoir été mise sous vide à haute température, est active dès 260°C vis à vis de la polymérisation de l'éthylène.

Tous ces résultats rejoignent ceux de Pauls, Comings et Smith [34]. D'après ces auteurs, l'éthylène s'adsorbe puis se dissocie en un résidu acétylénique et en deux atomes d'hydrogène adsorbés qui doivent alors réagir avec l'éthylène, donnant ainsi lieu à une réaction d'autohydrogénation.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DES RÉACTIFS SUR L'ALUMINE PAR MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

A - ADSORPTION DE L'HYDROGENE -

Quelques travaux antérieurs cités ci-après ont montré que l'hydrogène s'adsorbe sur la surface de l'alumine. Si aucun auteur ne précise la nature des sites sur lesquels aurait lieu la chimisorption, tous s'accordent pour conclure qu'elle est lente et que seule y participe une très faible fraction de la surface totale de l'oxyde d'aluminium.

Ainsi H.S. Taylor [61] note que, sous une pression de 650 mm, à 445 et 525°C, la chimisorption est de l'ordre de 0,2 cm³/g et s'effectue sans formation d'eau. Schoon et Klette [62] n'avaient aucune donnée quantitative mais confirment l'allure en forme d'escalier de l'isotherme d'adsorption.

Russell et Stokes [63] soulignent que l'adsorption, très lente et difficilement reproductible, varie peu avec la pression d'hydrogène, étant proportionnelle à sa racine quatrième. Ces auteurs ne trouvent aucune corrélation entre l'adsorption de l'hydrogène et la valeur de la surface spécifique des diverses aluminés étudiées. L'adsorption apparente d'hydrogène croît par exposition de l'alumine à l'air ou dans l'oxygène avant les mesures, et par chauffage sous vide de 750 à 900°C. Le taux de recouvrement de la surface n'excède jamais 1 %.

Ceci rejoint les travaux de Topchieva et Moskovskaya [64] qui signalent un accroissement de l'adsorption d'hydrogène sur l'alumine dans l'intervalle de température 300 - 600°C, la quantité adsorbée étant faible et n'intéressant qu'une fraction de l'ordre de 0,1 % seulement de la surface. Cette adsorption résulterait de la formation de centres actifs instables.

1/ Alumine en poudre.

a) Activation à 500° à l'air.

La poudre, agglomérée comme il a été précisé antérieurement, est chauffée pendant 15 heures dans l'air à la pression atmosphérique. La résistance de l'échantillon est mesurée au cours du refroidissement sous air. La représentation du logarithme de la conductivité σ en ohm⁻¹ cm⁻¹, en fonction de l'inverse de la température absolue donne la droite A de la figure 2 ($E = 37,1$ kcal). Après chauffage à 550°C puis évacuation de l'air, 250 mm d'hydrogène sont introduits. Les mesures de σ donnent la droite B de la figure 2 ($E = 37,6$ kcal).

Il apparaît que la poudre activée dans l'air est peu conductrice ($\log \sigma = -11,2$ à 500°C). L'adsorption de l'hydrogène après élimination rapide de l'air doit être de faible importance [63, 64]. Elle doit avoir lieu sur des ions oxygène du réseau ou ions oxygène dûs au traitement préalable dans l'air. Après adsorption sous une forme vraisemblablement ionisée, cet oxygène ne doit pas être complètement désorbé du fait d'une mise sous vide rapide. Comme le montre l'augmentation de la conductivité, une faible adsorption d'hydrogène de type ionique doit se produire. Elle est représentée schématiquement par l'équilibre :



Il y a donc une parfaite analogie avec le processus d'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc stoechiométrique [49]. Les sites d'adsorption étant probablement des atomes d'oxygène ionisés O⁻, la fixation de l'hydrogène s'effectue suivant l'équation :



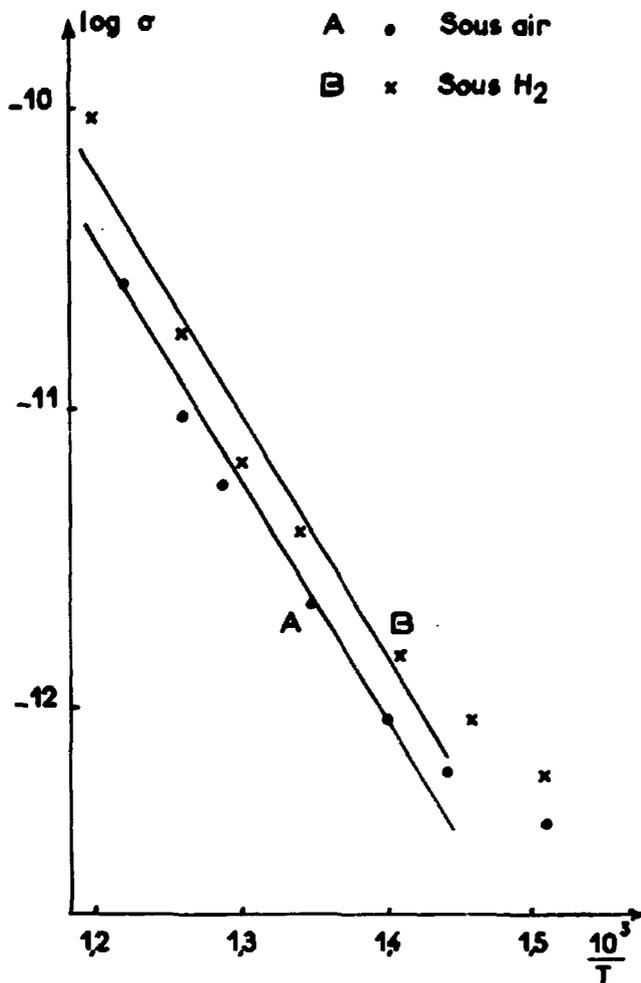


Figure 2

Alumine en poudre chauffée à 500°C

L'augmentation de conductivité de l'adsorbant traduit la formation d'une forte liaison ionique entre l'hydrogène et les sites d'adsorption, et doit être en relation directe avec la quantité d'hydrogène chimisorbée. Or celle-ci, en accord avec toutes les données de la littérature, étant extrêmement faible, la variation de la conductivité l'est aussi.

b) Activation à 500° sous vide poussé.

L'alumine est chauffée à 500°C pendant 15 heures sous vide poussé. Les mesures de conductivité lors du refroidissement permettent de tracer la droite A de la figure 3 ($E = 26$ Kcal). Après élévation de la température à 550°, 250 mm d'hydrogène sont introduits et les mesures de conductivité au cours du refroidissement sous hydrogène fournissent la droite B ($E = 26,3$ Kcal). Du fait de l'activation sous vide, la poudre est devenue plus conductrice qu'après traitement à l'air. Cette augmentation de la conductivité et la diminution de l'énergie d'activation sont probablement dues à ce qu'une faible quantité d'ions oxygène, indétectable à la balance McBain [14], est éliminée. La poudre se comporterait ainsi de manière analogue au comprimé, mais de façon bien moins prononcée, à l'exemple de ce qui se produit pour l'oxyde de titane [65].

Le chauffage sous vide doit provoquer, au moins à la surface des particules, la formation d'atomes d'aluminium interstitiels et leur ionisation partielle selon :



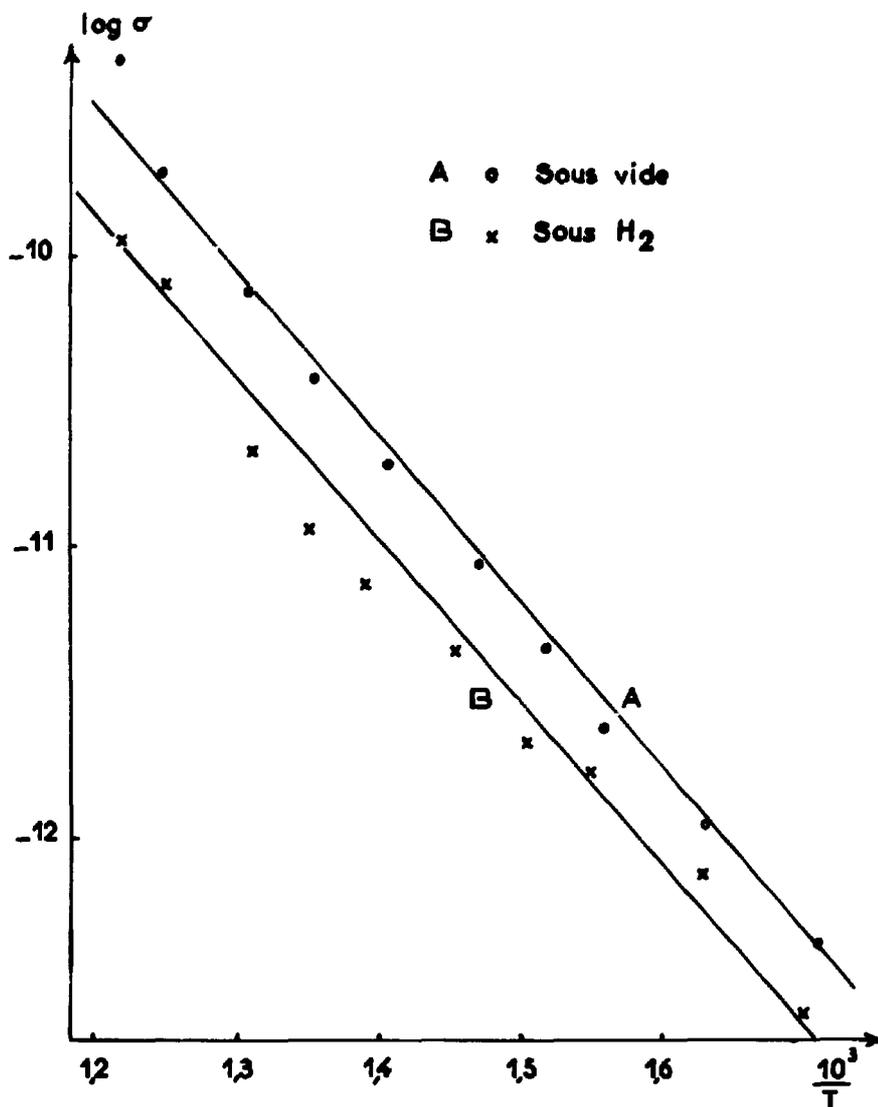
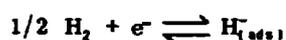


Figure 3

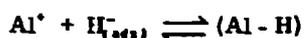
Alumine en poudre chauffée à 500°C

Lors de l'adsorption de l'hydrogène, la droite B de la figure 3 traduit une baisse de conductivité. Elle pourrait être due à une chimisorption de ce gaz sur l'aluminium interstitiel, comme c'est le cas pour l'oxyde de zinc contenant du zinc interstitiel [49]. Une liaison covalente avec l'hydrogène serait formée pour donner le complexe (Al - H) par mise en commun d'électrons et déplacerait l'équilibre d'ionisation (10) vers la gauche.

Le symbole (Al - H) n'est qu'un moyen commode d'exprimer le fait qu'en présence d'hydrogène la concentration en électrons de conductivité diminue. Ces électrons, lorsqu'ils proviennent de l'équilibre (10) peuvent être immobilisés, par exemple, selon :



Comme en même temps il existe des ions Al⁺, la réaction :



est probable. En effet, seuls les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont des cristaux ioniques, tous les autres hydrures étant principalement covalents. Aussi est-il logique d'écrire (Al - H) plutôt que Al⁺ H⁻.

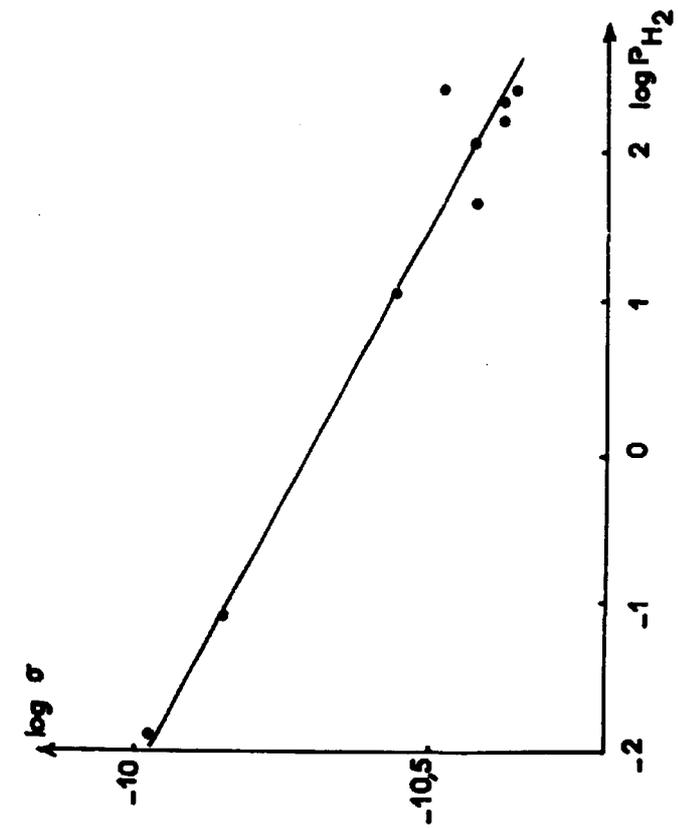


Figure 4

Conductivité, en fonction de la pression d' H_2 ,
d'une alumine en poudre activée à $500^\circ C$
sous vide

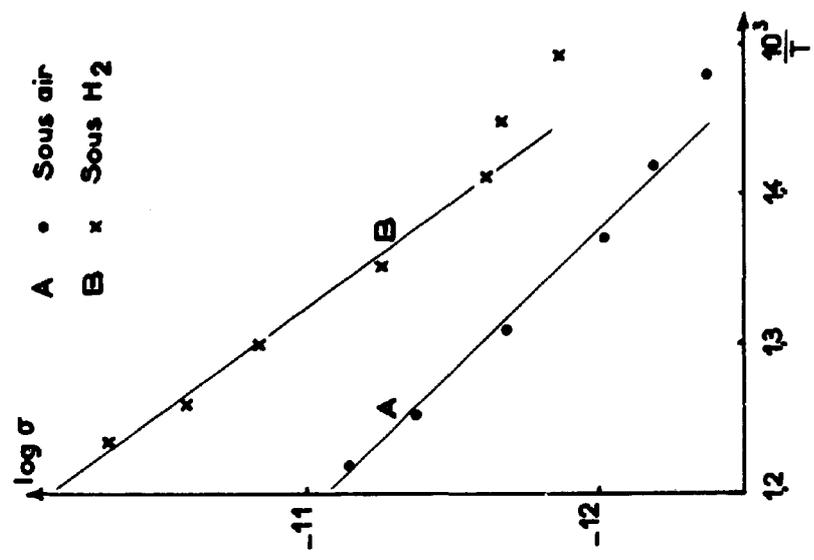


Figure 5

Alumine en poudre chauffée à $800^\circ C$

La diminution de la conductivité dans l'hydrogène est confirmée par l'étude de la conductivité en fonction de la pression de ce gaz. La droite de la figure 4 représente la variation du logarithme de σ en fonction de $\log p_{H_2}$, à 500°C, lors de l'établissement de pressions croissantes d'hydrogène sur une alumine préalablement évacuée. Il ressort clairement que la chimisorption de l'hydrogène entraîne une diminution continue de la conductivité de l'échantillon. La droite, de pente égale à 0,14, montre que la conductivité de l'oxyde varie avec la pression d'hydrogène, entre 10⁻² et 250 mm Hg, selon l'équation :

$$\sigma = k p_{H_2}^{-0,14}$$

c) Activation à 800° à l'air.

Le processus expérimental est le même que celui défini dans le paragraphe a). La droite A de la figure 5 représente le logarithme de σ en fonction de l'inverse de la température lorsque l'échantillon est sous air (E = 25 kcal). La droite B traduit une augmentation de la conductivité lorsque l'échantillon est dans l'hydrogène. Il apparaît ici que cette augmentation pour une température donnée est beaucoup plus importante que dans le cas d'un traitement de la poudre à 500°C. Ceci peut être interprété comme la conséquence d'une plus grande chimisorption de l'hydrogène sur des sites oxygène identiques à ceux précédemment définis, car la conductivité est accrue et les droites B des figures 2 et 5 ayant des pentes très voisines, les énergies d'activation de conduction sont du même ordre (35 kcal). Ainsi, après une activation sous air à 800°C, le catalyseur chimisorbe l'hydrogène suivant un mode vraisemblablement ionique.

d) Activation à 800° sous vide.

Le traitement sous vide à 800°C entraîne une augmentation de la conductivité de l'échantillon (droite A, figure 6, E = 26,5 kcal) par rapport à celle d'une alumine traitée sous air (droite A,

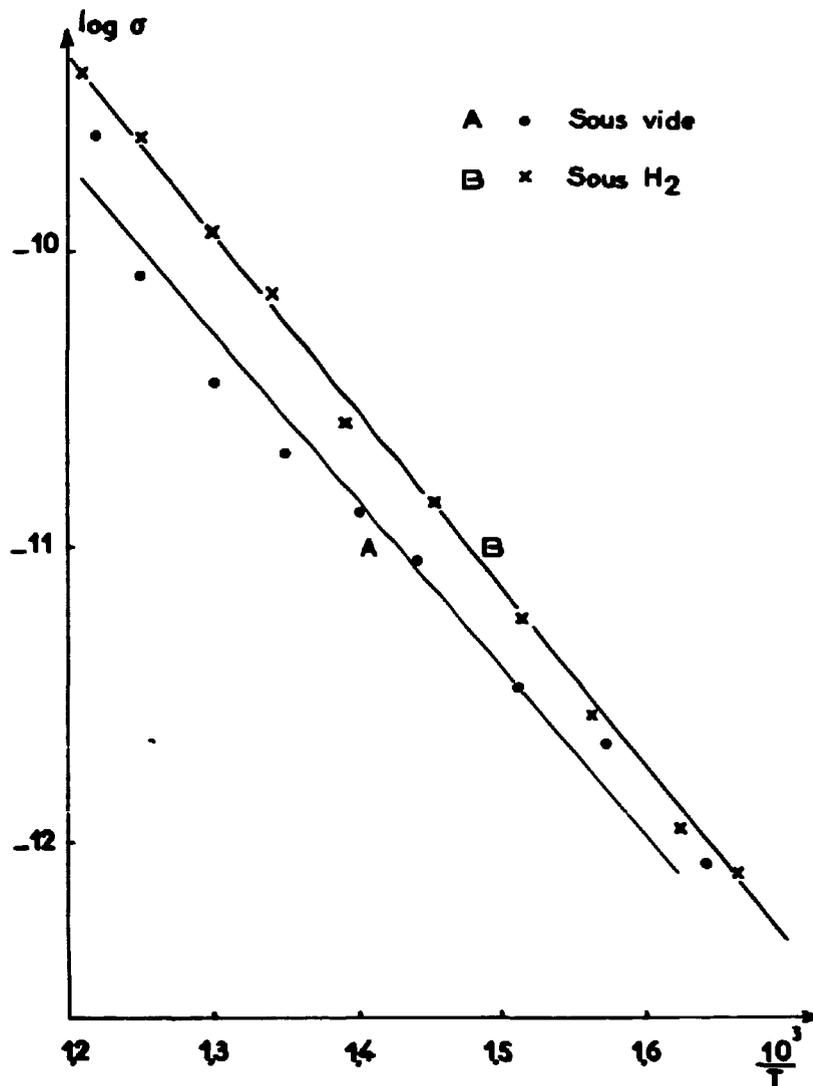


Figure 6 . Alumine en poudre chauffée à 800°C

figure 5) mais les énergies d'activation restent du même ordre de grandeur. L'adsorption d'hydrogène (droite B, figure 6, $E = 28,5$ kcal) ne fait pas baisser la conductivité pour une température donnée, contrairement à ce qui avait été enregistré pour l'alumine traitée sous vide à 500°C (figure 3). Il est donc probable que l'adsorption se fait sur les sites oxygène suivant les équilibres (7) et (8), c'est-à-dire par un processus essentiellement ionique. Ceci est confirmé par une mesure de l'effet Seebeck, qui montre que le catalyseur est alors de type p, donc avec excès d'oxygène à la surface.

2/ Alumine comprimée.

a) Activation à 500° sous air.

L'étude de la conductivité d'un échantillon comprimé et activé pendant 15 heures sous air à 500°C (figure 7, droite A, $E = 14$ kcal) puis, après évacuation rapide de l'air, sous atmosphère d'hydrogène à la pression de 250 mm Hg (figure 7, droite B, $E = 14,1$ kcal) montre que, pour une même valeur de l'énergie d'activation de conduction, il y a diminution de la conductivité dans le second cas. Ceci ne peut s'expliquer qu'en admettant une adsorption d'hydrogène sur les sites aluminium du réseau, sites résultant d'une réduction partielle par l'hydrogène à 500°C de l'alumine soumise à une contrainte.

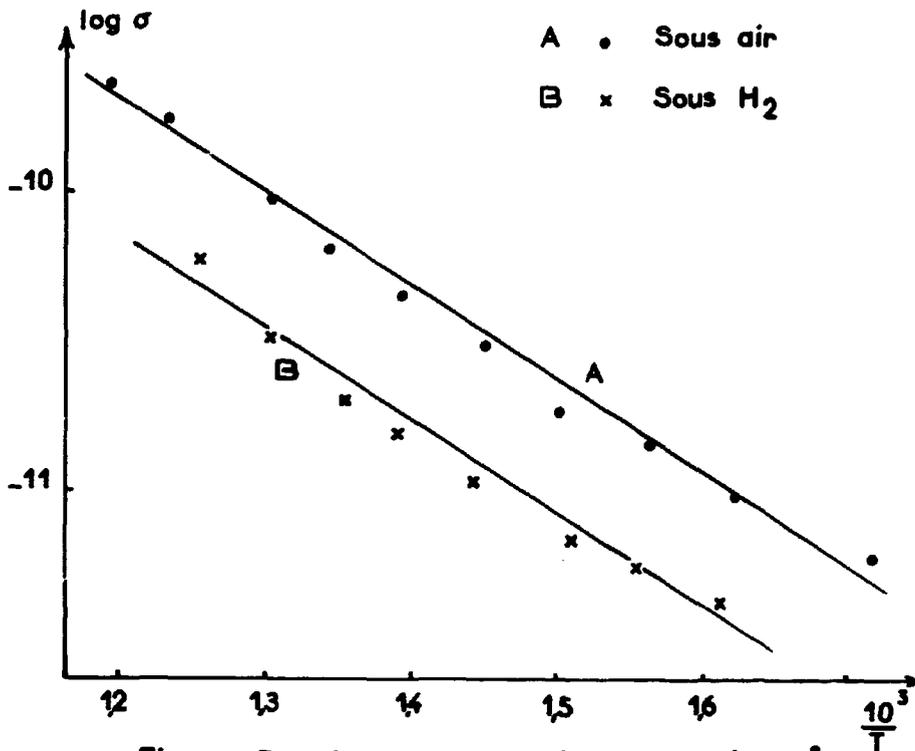


Figure 7. Alumine comprimée chauffée à 500°C

Il y aurait alors, du fait de la formation du complexe covalent (Al-H), déplacement vers la gauche de l'équilibre (10), ce qui entraîne une diminution de la concentration en électrons libres, donc une baisse de la conductivité.

b) Activation à 500° sous vide.

L'activation d'un comprimé par chauffage sous vide poussé à 500°C conduit à une alumine non stoechiométrique, semi-conducteur de type n [14]. Les droites de la figure 8 traduisent une très nette augmentation de la conductivité après admission d'hydrogène sous 250 mm de pression. Il est probable que l'alumine comprimée traitée sous vide possède des ions O^- "sous contrainte", qui sont réduits par l'hydrogène lors de l'adsorption de ce réactif. L'étude des variations de conductivité de l'échantillon à 500°C , en fonction de la pression d'hydrogène, donne la courbe de la figure 9.

Il semble d'après celle-ci que, sous faibles pressions d'hydrogène (10^2 à 10^{-1} mm H_2) où la conductivité décroît, l'adsorption soit de type covalent et donne le complexe (Al-H) avec l'aluminium excédentaire superficiel qui préexiste dans l'échantillon après activation. L'équilibre (10) est déplacé vers la gauche et il y a diminution de la conductivité. Aux pressions plus élevées, à partir de 40 mm d'hydrogène, l'adsorption doit s'effectuer sur les ions O^- , ce qui se traduit par une

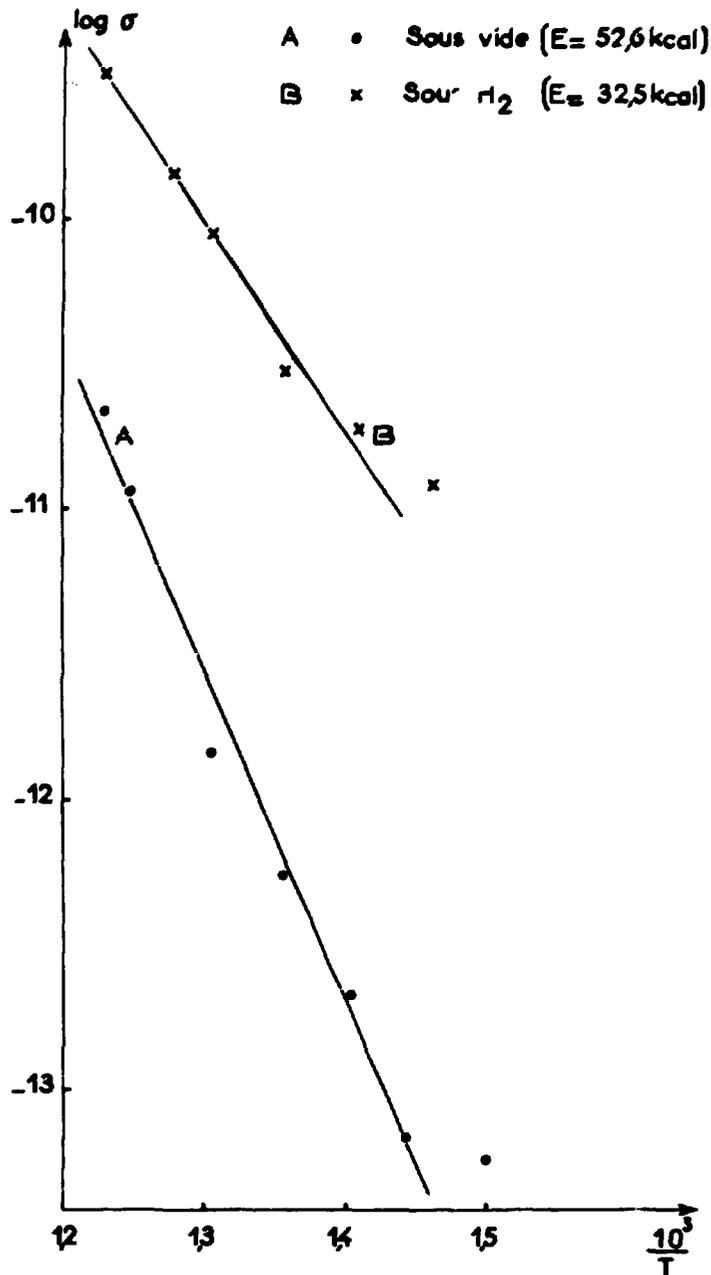


Figure 8

Alumine comprimée chauffée à 500°C

augmentation de la conductivité. Enfin, pour les pressions d'hydrogène intermédiaires (10^{-1} à 40 mm Hg) il y a compensation entre les réactions (8) et (10). La concentration en électrons ne varie donc pas, ce que traduit la partie horizontale de la courbe de la figure 9.

c) Activation à 800° sous air.

La conductivité de cette alumine portée à 500°C diminue d'abord pour de faibles pressions d'hydrogène, et n'augmente qu'à partir d'une pression de 100 mm environ. L'allure de la courbe est analogue à celle de la figure 9 concernant l'échantillon précédent. De même, dans la représentation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, la droite concernant les mesures faites en présence d'hydrogène est située au-dessous de celle relative à la conductivité dans l'air (figure 10) comme dans le cas de la figure 7. Il est possible de conclure qu'en présence d'hydrogène il y a d'abord une faible réduction de l'alumine avec formation d'alumi-

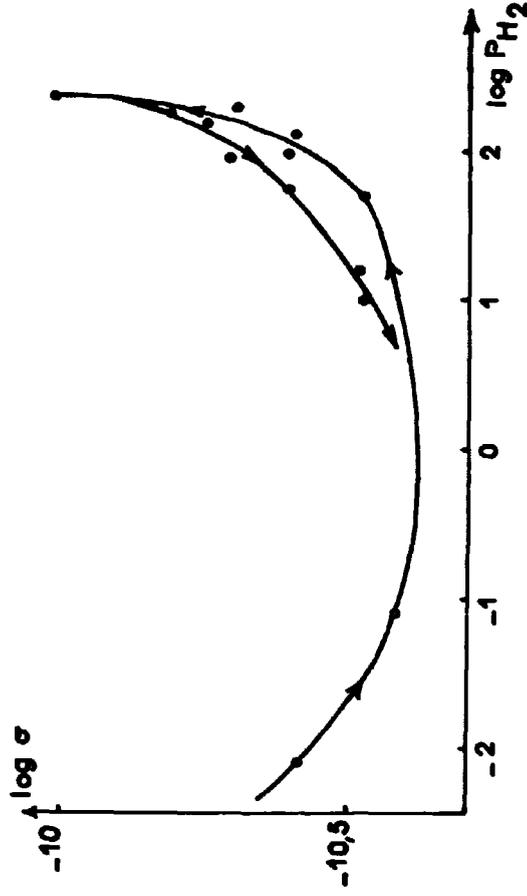


Figure 9

Conductivité, en fonction de la pression d' H_2 , d'une alumine comprimée activée à $500^\circ C$, sous vide

- A • Sous air ($E = 48 \text{ kcal}$)
- B x Sous H_2 ($E = 35 \text{ kcal}$)

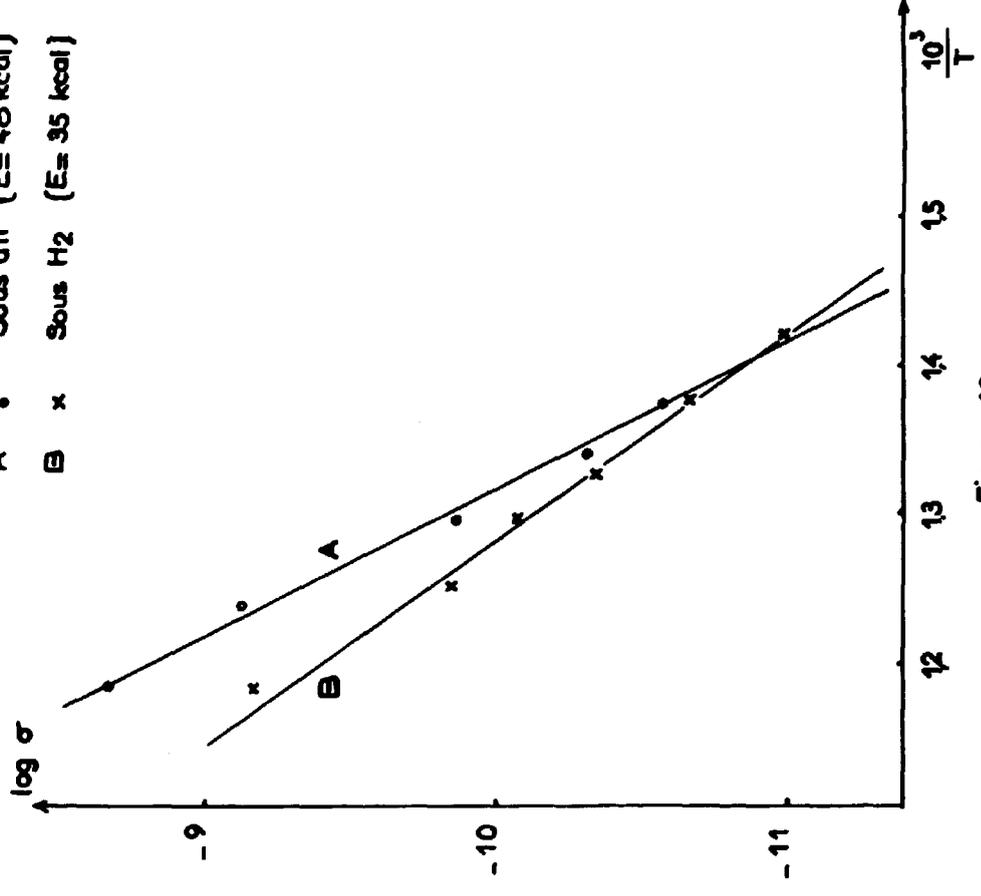


Figure 10

Alumine comprimée chauffée à $800^\circ C$

num interstitiel qui adsorbe l'hydrogène de façon covalente. Ce n'est que pour de plus fortes pressions de ce gaz que les sites oxygène adsorbent l'hydrogène sous forme ionique selon l'équilibre (8).

d) Activation à 800° sous vide.

Lorsqu'une alumine δ , préalablement comprimée sous 4 T/cm² est chauffée sous vide poussé à 800°C, le solide devient semi-conducteur p [16]. L'oxygène est alors en excès, mais la structure de cet oxyde est incompatible avec l'existence d'atomes d'oxygène en position interstitielle. Il faut donc admettre que certaines positions du cation Al³⁺ sont vacantes. Pour rétablir la neutralité électrique, par suite de ces vacances cationiques, et comme les ions Al³⁺ ne peuvent acquérir une valence supérieure, il doit exister dans le réseau un certain nombre d'ions O⁻. L'étude de la variation de la conductivité de cette alumine en fonction de la pression d'hydrogène à 500°C (figure 11) montre que σ reste pratiquement constante quelle que soit la pression en hydrogène jusque vers 200 mm. Ceci suggère une adsorption covalente sur les ions oxygène O⁻, qui doivent constituer un nouveau type de sites, suivant l'équilibre :



Ce processus ne modifie pas la concentration en électrons libres ce qui explique la constance de la conductivité. Il faut noter qu'à partir d'une pression de 250 mm, il peut se produire une adsorption de type ionique qui se traduit sur la figure 11 par une légère augmentation de σ .

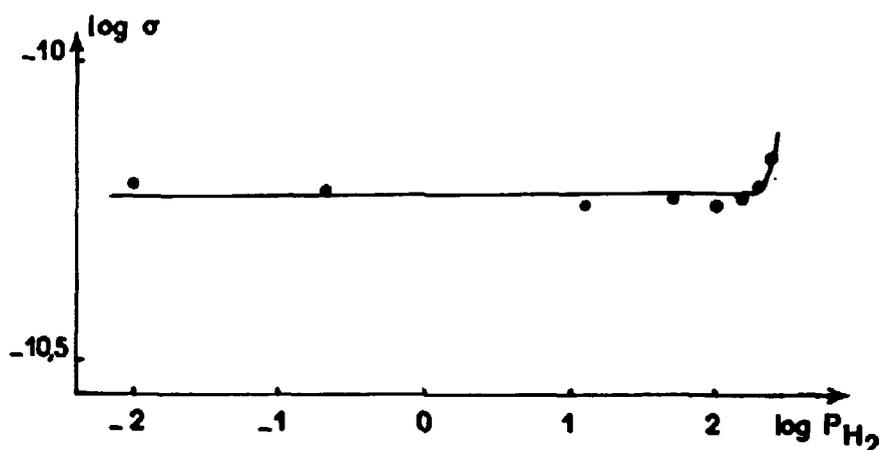


Figure 11

Conductivité, en fonction de la pression d'H₂, d'une alumine comprimée activée à 800°C, sous vide

En résumé, la chimisorption d'hydrogène peut avoir lieu sous forme ionique, les atomes d'oxygène doublement ionisés devant être alors les sites d'adsorption. La conductivité du solide croît en raison de l'augmentation de la concentration en électrons quasi libres provenant de la liaison ionique entre l'hydrogène et les sites.

D'autre part l'hydrogène peut s'adsorber par formation d'une liaison covalente. Les atomes d'aluminium interstitiels plus ou moins ionisés et des ions O⁻ constituent deux types de sites distincts. La formation de cette liaison nécessite également la dissociation de la molécule d'hydrogène mais sans libération d'électron :



Une telle formation peut avoir pour conséquence secondaire une décroissance de l'ionisation provoquant une diminution de la concentration en électrons libres. Tous ces résultats peuvent être parfaitement comparés et mis en parallèle avec ceux obtenus par Arghiroopoulos [49] et Eischens et Pliskin [66] pour l'oxyde de zinc.

Le tableau 2 résume les résultats concernant l'adsorption d'hydrogène par les différents échantillons d'alumine :

Tableau 2

Traitement thermique	Nature de l'adsorption d'hydrogène
Alumine en poudre	
500°C { Air Vide	OH ⁻ + e ⁻ (Al-H) en faible quantité
800°C { Air Vide	OH ⁻ + e ⁻ OH ⁻ + e ⁻
Alumine en comprimés	
500°C { Air Vide	(Al-H) (Al-H) et OH ⁻ + e ⁻
800°C { Air Vide	(Al-H) et OH ⁻ + e ⁻ OH ⁻ (sans e ⁻)

B - ADSORPTION DE L'ETHYLENE -

L'étude de l'adsorption de l'éthylène par mesure de la conductivité des divers échantillons de catalyseur n'a pas été possible aux températures auxquelles a lieu la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. En effet, la réaction de craquage qui se produit à la surface de la masse de contact entraîne un dépôt de carbone, et par suite c'est la conductivité de ce carbone déposé superficiellement qui est mesurée et non celle du catalyseur.

Parmi le très petit nombre de travaux effectués à ce sujet, il faut mentionner ceux de Lucchesi, Carter et Yates [67] à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Ces auteurs trouvent que l'adsorption de l'éthylène sur l'alumine peut se produire de deux manières différentes. Il peut y avoir formation lente de groupements éthyles S-CH₂-CH₃ (S représentant un site d'adsorption) ce qui implique une autohydrogénation puisque l'oxyde ne fournit pas d'hydrogène, ou adsorption associative sur deux sites, ce qui conduit au complexe S-CH₂-CH₂-S.

CHAPITRE V

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'HYDROGÉNATION DE L'ÉTHYLÈNE

A - DEPOUILLEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES -

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène étant suivie par enregistrement des variations de la pression totale P en fonction du temps t , c'est à partir des courbes $P = f(t)$ que se fait l'analyse cinétique du phénomène. A chaque valeur de la pression P et du temps t correspond une valeur de la vitesse $\frac{dP}{dt}$, égale à la valeur de la tangente en chaque point de ces courbes, et qui pourra être déterminée d'une manière approchée par la méthode suivante :

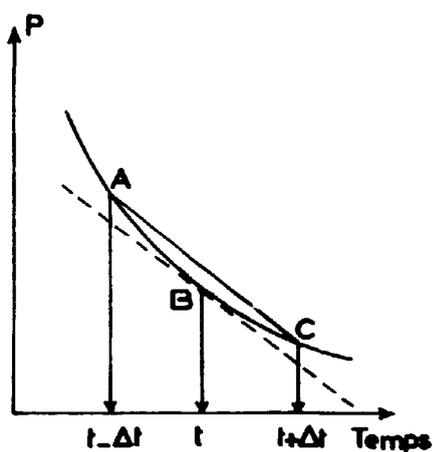


Figure 12a

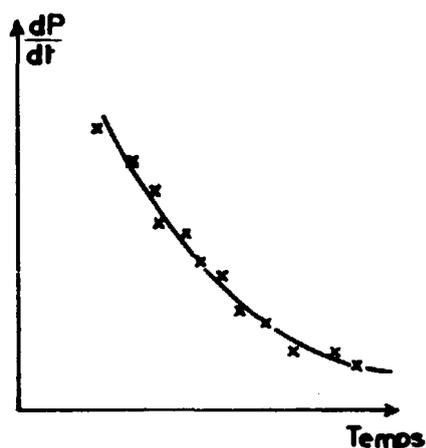


Figure 12 b

Envisageons trois points A, B, C sur une courbe $P = f(t)$, correspondant respectivement aux temps $t - \Delta t$, t , et $t + \Delta t$ (figure 12a). La variation de la tangente en B peut être assimilée à la pente de la sécante AC. Il est ainsi possible de calculer les valeurs approchées de la vitesse réactionnelle pour tous les points expérimentaux. Un diagramme représentant les variations de la vitesse en fonction du temps est tracé d'après les valeurs ainsi trouvées. On peut prendre alors pour valeurs de la vitesse réactionnelle les points de la courbe continue qui passe le plus près possible des points portés sur le diagramme (figure 12 b). Soit p la pression d'un réactif n'ayant pas encore réagi au temps t , et p_0 la pression initiale de ce même réactif à la température de l'expérience. Les résultats de toute étude cinétique peuvent être représentés par la relation :

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-n} = -kt + a$$

où n et a sont des constantes pour une réaction donnée. La forme différentielle de l'équation précédente s'écrit :

$$(1 - n) \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-n} d\left(\frac{P}{P_0}\right) = -k dt$$

$$-\frac{d\left(\frac{P}{P_0}\right)}{dt} = \frac{k}{1 - n} \left(\frac{P}{P_0}\right)^n$$

$$-\frac{d\left(\frac{P}{P_0}\right)}{dt} = k' \left(\frac{P}{P_0}\right)^n$$

$k' = \frac{k}{1 - n}$ est la constante de vitesse et n l'ordre de la réaction. En passant à la forme logarithmique cette équation devient :

$$\log \left[-\frac{d\left(\frac{P}{P_0}\right)}{dt} \right] = \log k' + n \log \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

En portant $\log \left[-\frac{d\left(\frac{P}{P_0}\right)}{dt} \right]$ en fonction de $\log \left(\frac{P}{P_0}\right)$ on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\log k'$, ce qui permet ainsi d'accéder à l'ordre et à la constante de vitesse de la réaction.

Au temps 0, début de la réaction, le rapport $\frac{P}{P_0}$ est égal à l'unité. Il pourrait donc sembler que la constante de vitesse ou vitesse initiale, définie précédemment, est identique en première approximation à la vitesse spécifique. Effectivement, il est possible de confondre ces deux quantités [68] lorsque les études cinétiques sont effectuées avec des échantillons de même poids ayant une surface spécifique déterminée et constante. C'est ce qui sera réalisé dans l'ensemble des travaux ci-dessous, chaque expérience mettant toujours en jeu 1 g du même solide de départ, ayant une surface de 110 m².

En désignant par E l'énergie d'activation de la réaction, k la vitesse spécifique, A le facteur préexponentiel, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue, l'équation d'Arrhénius s'écrit :

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

qui devient, sous sa forme logarithmique :

$$\text{Log } k = -\frac{E}{RT} + \text{Log } A \quad (13)$$

La courbe représentant $\log k$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente est égale à $-\frac{E}{4,5747}$ (R étant exprimé en calorie. degré⁻¹. mole⁻¹, et les logarithmes étant ramenés aux valeurs décimales) et permet ainsi de calculer l'énergie d'activation de la réaction. L'équation (13) rend aussi possible le calcul du facteur préexponentiel A .

B - INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES DES REACTIFS SUR LA VITESSE DE LA REACTION -

L'enregistrement de la diminution de la pression totale P du mélange gazeux en fonction du temps permet d'avoir accès à la cinétique de la réaction, puisqu'il est aisé d'en déduire les pressions partielles de chaque réactif à tout instant, lorsqu'on connaît la composition du mélange initial et la pression totale initiale P_0 .

L'influence des pressions partielles des réactifs a d'abord été étudiée, la pression initiale totale P_0 étant toujours de l'ordre de 500 mm Hg, la température étant de 500°C pour toutes les expériences. La composition des mélanges réactifs qui variait seule, est donnée dans les colonnes 2 et 3 du tableau 3, où $(p_N)_0$ et $(p_E)_0$ représentent respectivement les pressions partielles de l'hydrogène et de l'éthylène dans le mélange au temps 0.

Tableau 3

n° de l'expérience	$(p_n)_0$ mm Hg	$(p_e)_0$ mm Hg	vitesse initiale à 500°C mm Hg/minute	constante de vitesse $k \cdot 10^3$
1	49	455,5		
2	248,5	248,5	0,34	1,23
3	311,5	180	0,39	1,20
4	367,5	122	0,43	1,15
5	448	57	0,51	1,13

Le catalyseur étudié était une alumine comprimée et activée sous vide à 500°C, donc non stoechiométrique. Les courbes représentant la diminution ΔP de la pression totale P en fonction du temps, ont été tracées pour chacune de ces expériences et sont représentées sur la figure 13.

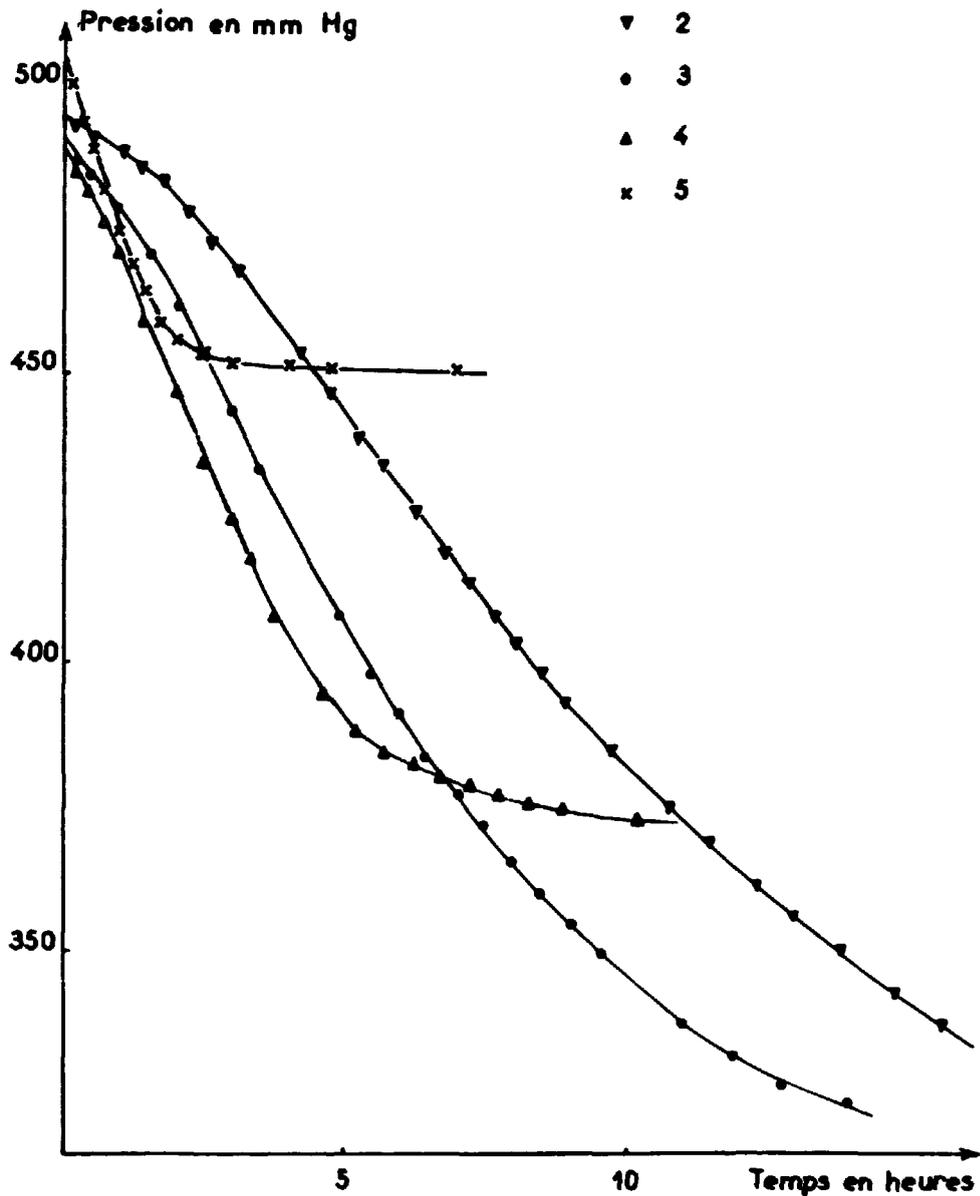


Figure 13

La courbe qui correspondrait à la manipulation n° 1 traduit une diminution de pression nettement supérieure à la limite théorique de 49 mm dans le cas d'une hydrogénation simple. Un tel comportement montre la prédominance d'autres réactions plus complexes quand l'éthylène est en net excès par rapport à l'hydrogène (ici 9,7 % d'hydrogène et 90,3 % d'éthylène) et ne relève pas de la présente étude. Il est vraisemblable que l'autohydrogénation de l'éthylène est prépondérante, et qu'il y a formation d'autres hydrocarbures, le tout entraînant une variation de pression différente de celle attendue.

Par contre, dans les autres expériences, la réaction d'hydrogénation est réalisée entièrement dans un temps bien défini et la diminution de pression ΔP maximum correspond sensiblement à la valeur théorique.

Pour compléter l'étude de l'influence des pressions partielles de l'hydrogène et de l'éthylène sur la cinétique de la réaction, une deuxième série d'expériences a été réalisée à 500°C avec le seul mélange stoechiométrique des réactifs. Mais la pression totale initiale P_0 variait de 500 mm à 205 mm Hg. Le catalyseur utilisé était l'alumine en poudre activée sous vide à 500°C. Les courbes de la figure 14 représentent la variation de la pression totale P en fonction du temps, pour chaque expérience.

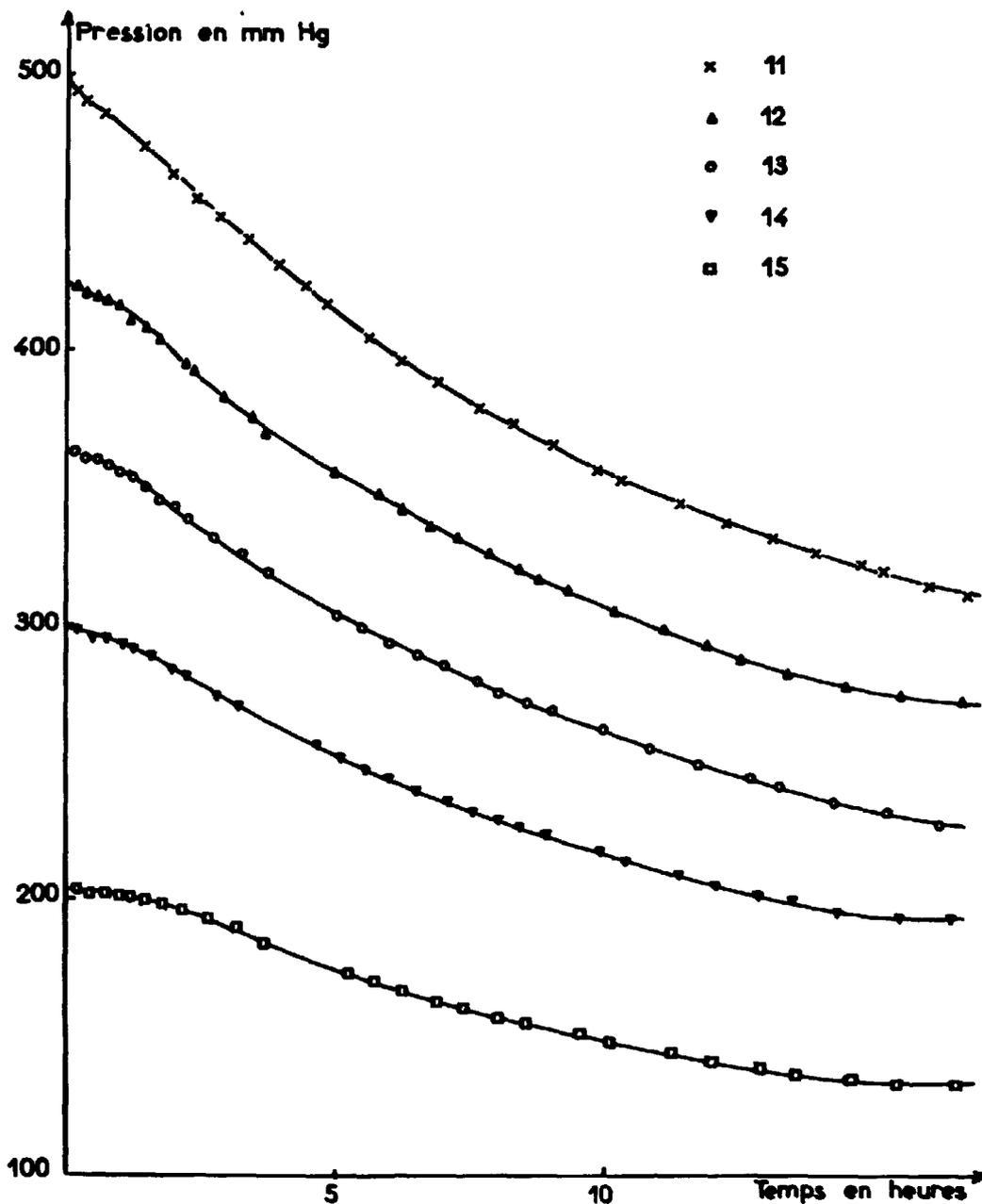


Figure 14

Tableau 4

n° de l'expérience	Pression initiale P_0 en mm Hg	vitesse initiale à 500°C en mm Hg/mínute	constante de vitesse $k \times 10^3$
11	500	0,40	1,60
12	426	0,32	1,44
13	364	0,28	1,49
14	299	0,24	1,47
15	205	0,17	1,50

Pour toute valeur de la pression P et du temps t correspond une valeur de la vitesse, déterminée de façon approchée par la méthode exposée précédemment. Les valeurs des logarithmes de la vitesse sont portées en fonction du temps (figures 15 et 16) sur chacune des figures, leurs variations sont assez correctement représentées par des droites pratiquement parallèles. Ce résultat permet déjà de supposer que l'ordre global de la réaction peut être égal à l'unité. Une extrapolation graphique de ces droites pour $t = 0$ conduit aux différentes valeurs des vitesses initiales (cf. tableau 3, 4ème colonne, et tableau 4, 3ème colonne). Les vitesses initiales expérimentales correspondent à des périodes d'induction pour plusieurs des expériences précédentes, et ne peuvent pas être prises en considération dans la détermination de l'ordre global.

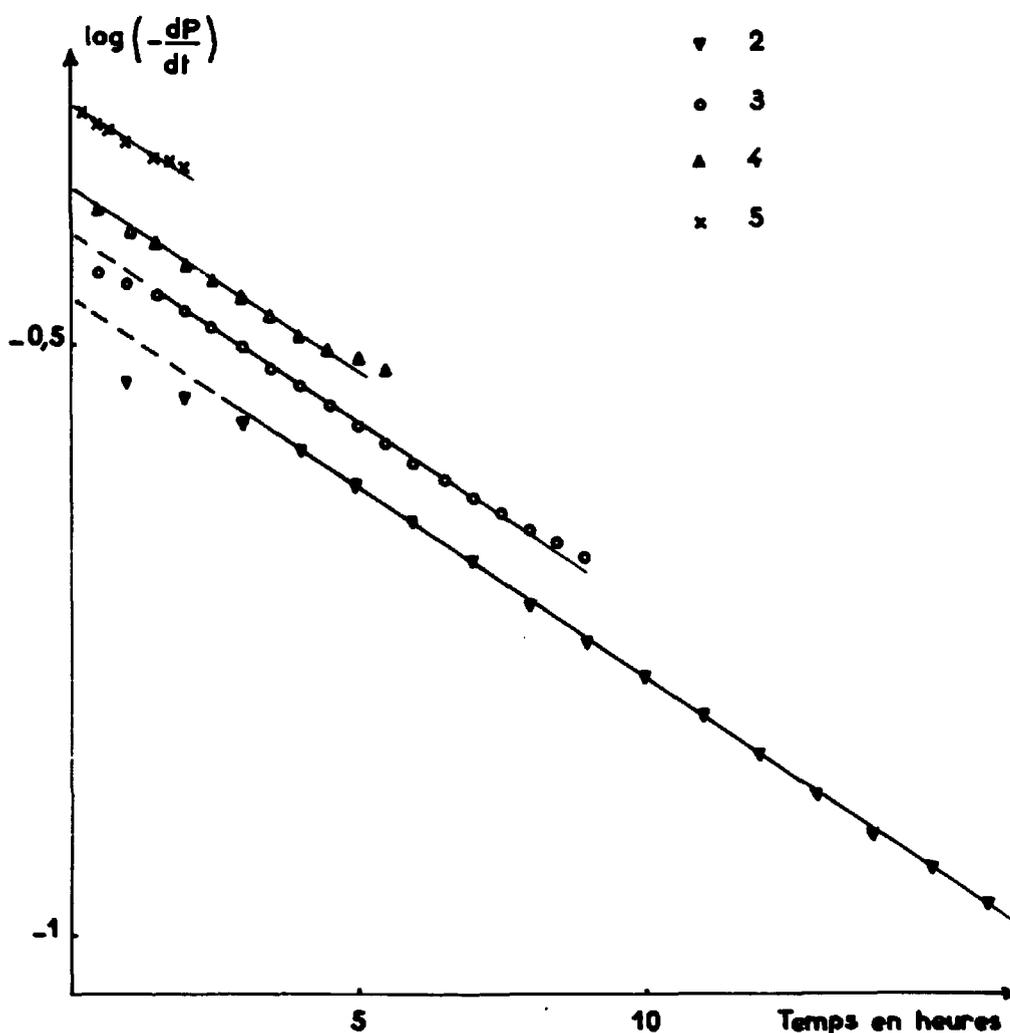


Figure 15

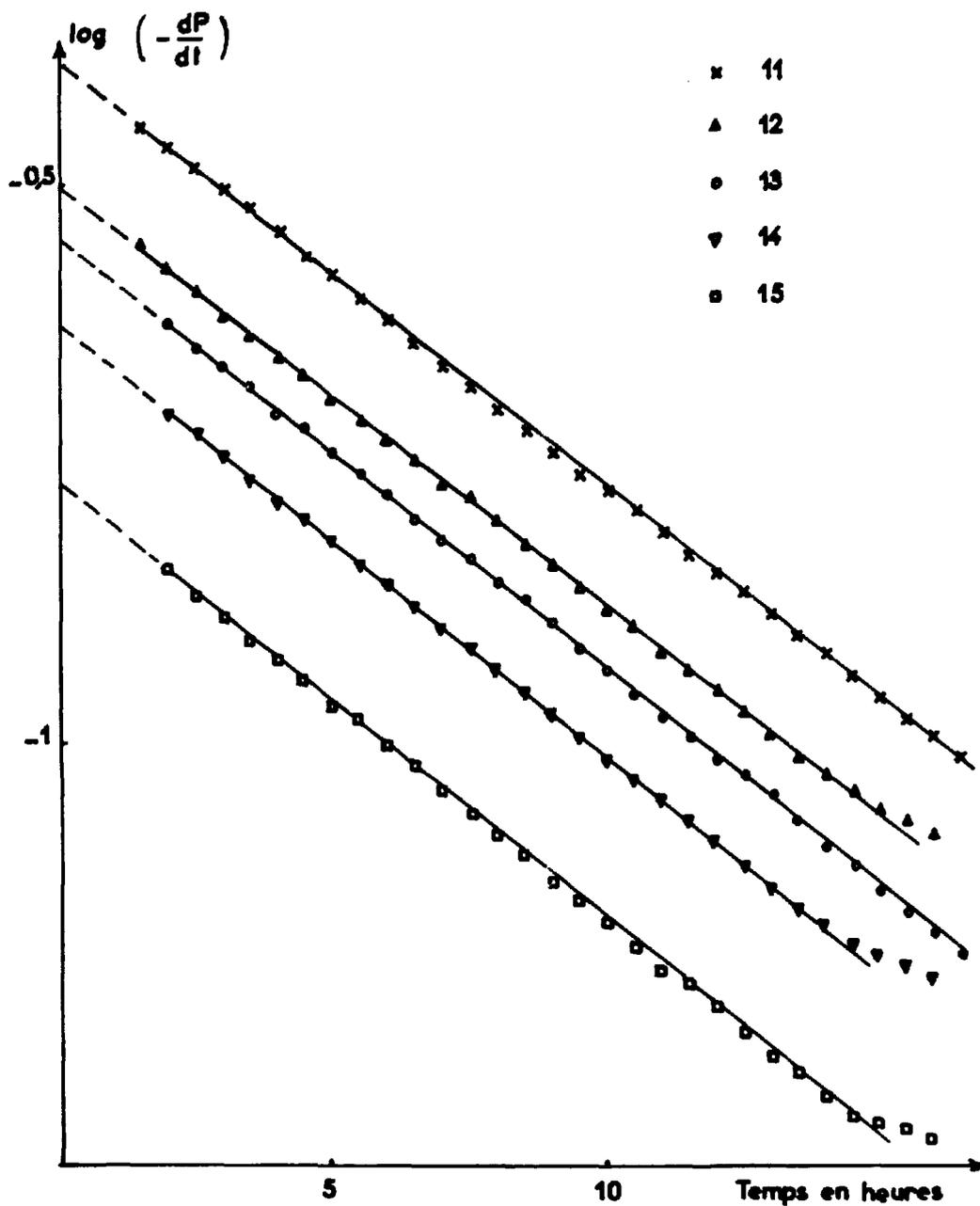


Figure 16

Il ressort des tableaux 3 et 4, que la vitesse initiale de la réaction est sensiblement proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange initial, à condition toutefois que l'éthylène ne se trouve pas en excès.

D'après une telle proportionnalité il semble donc que la réaction doit être du premier ordre par rapport à la pression d'hydrogène, et indépendante de la pression d'éthylène (lorsque celui-ci n'est pas en excès dans le mélange).

Cette hypothèse s'exprime par la relation :

$$-\frac{dP}{dt} = k p_H^1 p_E^0 \quad \text{or} \quad \frac{dP}{dt} = \frac{dp_H}{dt}$$

Par conséquent :

$$-\frac{dp_H}{dt} = k p_H \quad \text{d'où} \quad \frac{dp_H}{p_H} = -k dt$$

Cette équation s'écrit après intégration :

$$\text{Log } p_H = -k t + \text{Log } (p_H)_0$$

et en passant aux logarithmes décimaux cette équation devient :

$$\log \frac{p_H}{(p_H)_0} = -0,4343 k t = -k't$$

Donc toutes les courbes représentatives des variations de $\log \frac{p_H}{(p_H)_0}$ en fonction du temps doivent se confondre en une même droite pour chaque série d'expériences, quelle que soit la pression initiale. Cette droite commune devrait passer par l'origine des axes de coordonnées et sa pente représente, au facteur 0,4343 près, la constante de vitesse de la réaction à une température donnée. Ceci est assez bien vérifié expérimentalement, puisque les droites très rapprochées des figures 17 et 18 ont des pentes pratiquement identiques (cf. les colonnes 5 du tableau 3, et 4 du tableau 4), et confirme l'hypothèse cinétique avancée. Par conséquent, la constante de vitesse (elle-même confondue avec la vitesse spécifique puisque la surface du catalyseur reste constante) ne dépend sensiblement pas de la pression initiale d'hydrogène.

Il faut souligner cependant que lorsque la pression initiale d'hydrogène est faible, il apparaît une période d'induction pendant laquelle la loi cinétique du premier ordre n'est pas observée. Cette période d'induction est d'autant plus longue que la pression initiale est plus faible, comme il ressort des courbes de la figure 14. Il en est de même lorsque le rapport H_2/C_2H_4 , traduisant la composition du mélange initial décroît pour tendre vers l'unité (figure 13). Ainsi la droite n° 2 de la figure 17 est-elle nettement décalée par rapport aux autres.

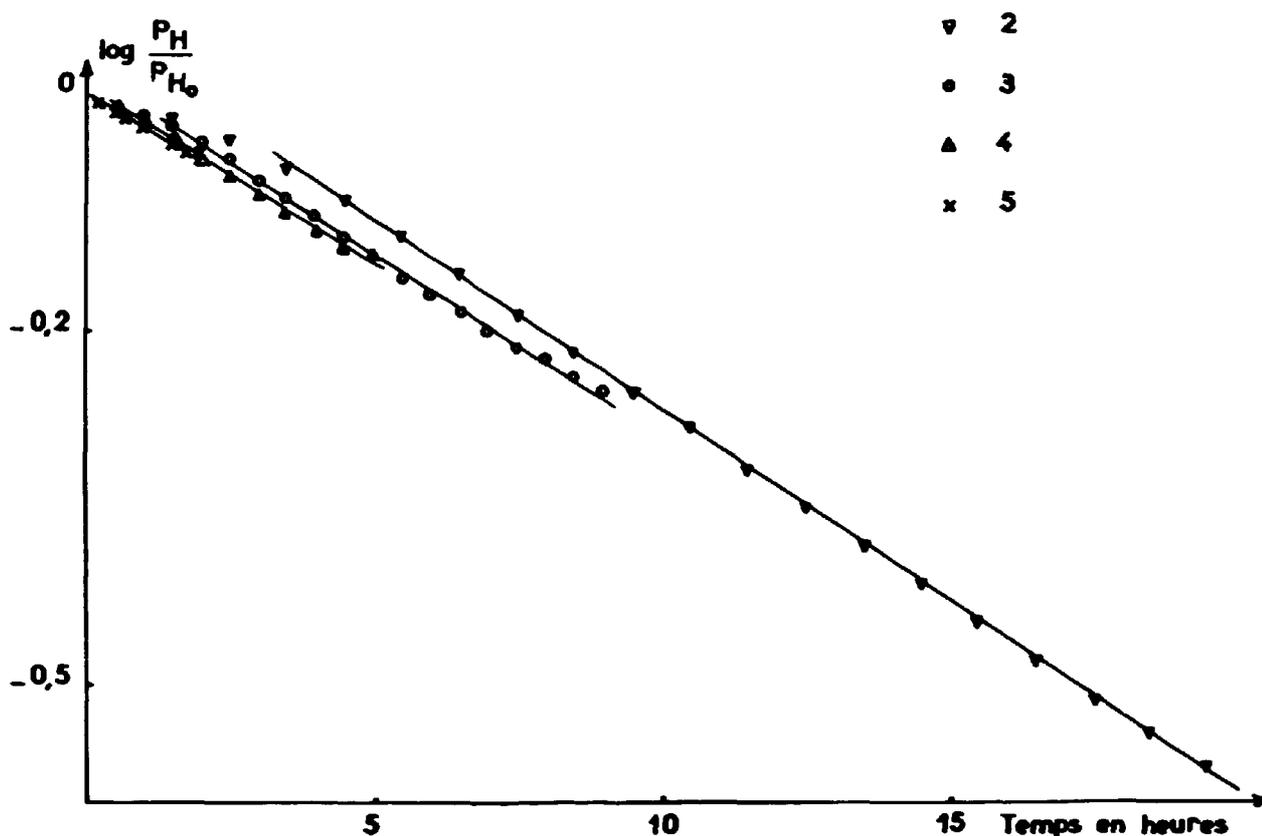


Figure 17

C - INFLUENCE DU MODE D'ACTIVATION DU CATALYSEUR -

Il doit être possible de préciser le mécanisme de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène et le comportement des catalyseurs oxydes semi-conducteurs, en étudiant leur activité en fonction de leur structure électronique, à condition cependant qu'un transfert électronique entre catalyseur et réactifs intervienne dans le processus. Pour cela, les échantillons d'alumine en poudre ou en comprimés ont été soumis avant emploi en catalyse à un traitement activant dans l'air ou sous vide, à une température de 500° ou de 800°C. Puis toutes les expériences d'hydrogénation de l'éthylène ont été réalisées à partir d'un mélange équimoléculaire, sous une pression voisine de 500 mm Hg.

1/ Activation à 500°C.

Tableau 5

n° de l'expérience	Etat de l'alumine	conditions d'activation	Température réactionnelle en °C.	constante de vitesse k
21	Comprimés	Vide	402	$5,55 \cdot 10^{-4}$
22			450	
24			503	
25			525	
26			550	
32	Comprimés	Air	450	$8,58 \cdot 10^{-4}$
34			500	$1,83 \cdot 10^{-3}$
36			546	$3,19 \cdot 10^{-3}$
42	Poudre	Vide	445	$6,26 \cdot 10^{-4}$
44			512	$1,60 \cdot 10^{-3}$
46			548	$2,46 \cdot 10^{-3}$
53	Poudre	Air	477	$4,28 \cdot 10^{-4}$
54			500	$7,82 \cdot 10^{-4}$
55 a			518	$9,80 \cdot 10^{-4}$
55			528	$1,08 \cdot 10^{-3}$
56 a			550	$1,75 \cdot 10^{-3}$
56			555	$1,87 \cdot 10^{-3}$
62	Comprimés fragmentés	Vide	452	$5,93 \cdot 10^{-4}$
64			499	$1,21 \cdot 10^{-3}$
66			548	$2,40 \cdot 10^{-3}$
72	Comprimés fragmentés	Air	455	$9,09 \cdot 10^{-4}$
74			508	$1,97 \cdot 10^{-3}$
76			546	$3,28 \cdot 10^{-3}$

a) Alumine comprimée.

Deux séries d'expériences ont fait appel à des aluminés comprimés, activées sous vide ou sous air, le processus d'activation étant celui qui a été décrit précédemment. L'influence de la température de la réaction sur la constante de vitesse a été étudiée dans un domaine de température compris entre 450 et 550°. Sur la figure 19 les courbes représentent les variations de la pression totale en fonction du temps pour chaque température réactionnelle, lorsque la réaction d'hydrogénation de l'éthylène est catalysée par une alumine activée sous vide à 500°C après compression

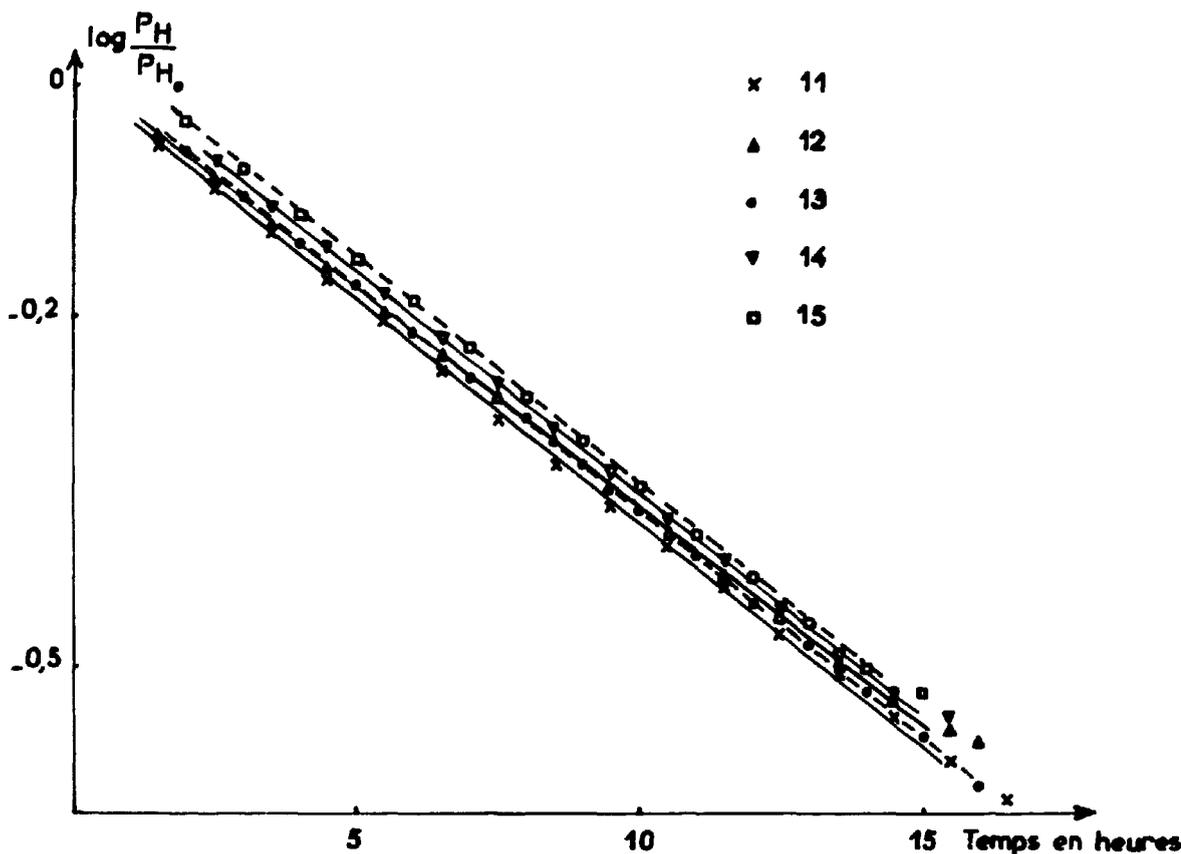


Figure 18

sous 4 T/cm². Les droites traduisant les variations de $\log \frac{P_H}{(P_H)_0}$ en fonction du temps pour chacune des expériences ont été tracées sur la figure 20 et permettent de calculer les valeurs des constantes de vitesse consignées dans le tableau 5.

Les constantes de vitesse des réactions effectuées sur une alumine comprimée activée sous air sont atteintes à partir de réseaux de droites analogues à celles de la figure 20. Les courbes cinétiques montrent la présence d'une période d'induction, semblable à celle du réseau de courbes de la figure 19.

b) Alumine en comprimés fragmentés.

Afin de vérifier que l'on avait bien accès à la cinétique vraie de la réaction d'hydrogénation, et qu'un éventuel transfert de masse n'était pas le phénomène prépondérant capable de masquer la réalité du processus d'hydrogénation, dans le cas des grains d'alumine ayant subi un tassement dû à la compression, des comprimés ont été cassés avant d'être utilisés comme catalyseur, par martelage avec une baguette de verre, et non avec une lame métallique afin d'éviter que les grains ainsi détachés ne soient pollués par des particules de métal qui pourraient intervenir ultérieurement et ne permettraient donc plus d'attribuer les résultats expérimentaux à l'alumine seule. D'autre part, tout broyage a été évité, afin de ne pas rompre la contrainte d'ions superficiels provoquée par la compression.

Puis ces grains ont été activés sous vide ou sous air à 500°C et la réaction d'hydrogénation a eu lieu ensuite. Les courbes sont tout à fait semblables à celles obtenues lorsque les comprimés sont utilisés entiers et montrent que le catalyseur est, dans tous les cas, parfaitement et entièrement accessible aux molécules des réactifs gazeux. Un transfert de masse éventuel n'est pas le phénomène susceptible de perturber la cinétique de la réaction. Les constantes de vitesse (tableau 5) pour les comprimés fragmentés sont sensiblement identiques, aux températures équivalentes, à celles relatives aux comprimés entiers.

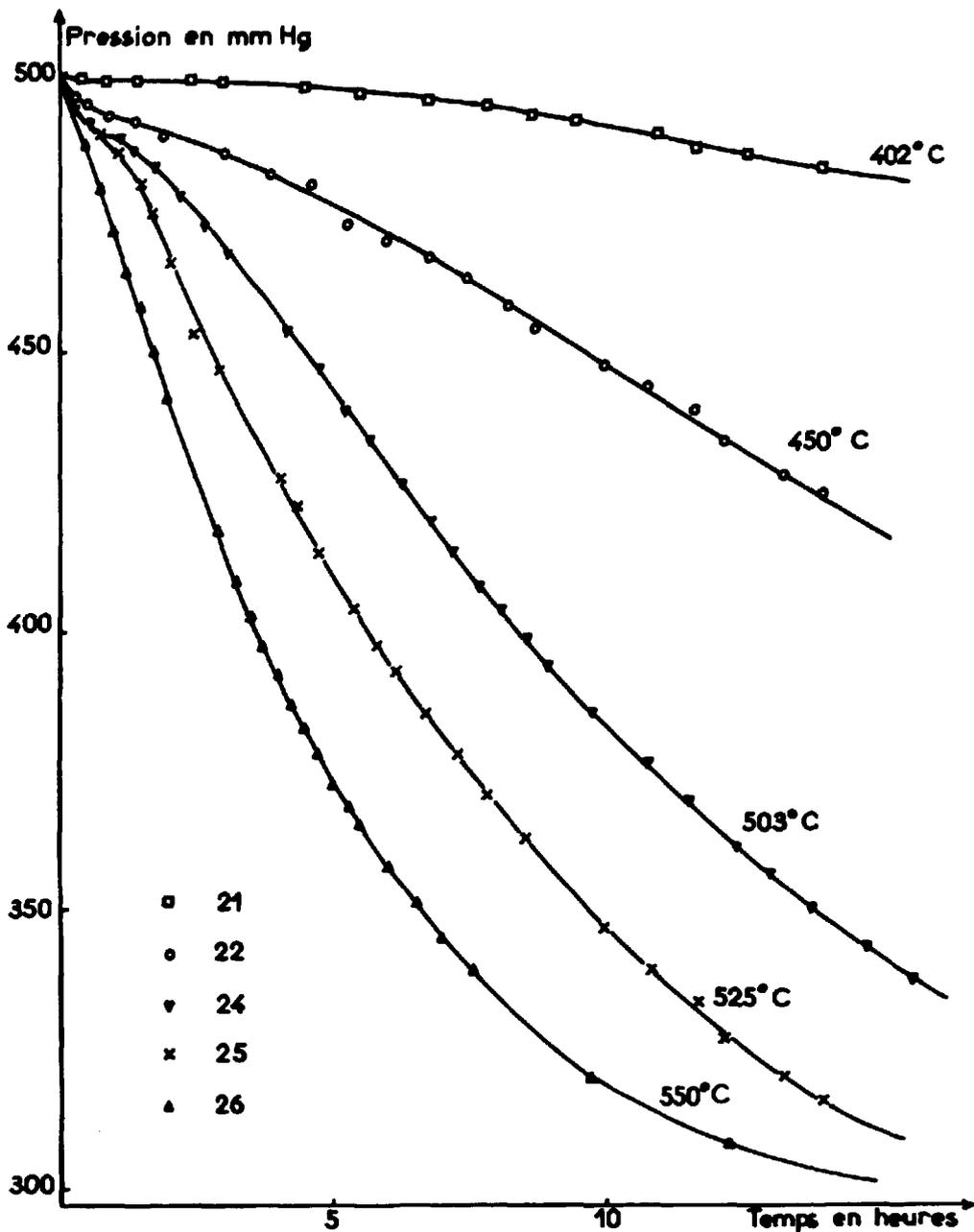


Figure 19

Alumine comprimée activée sous vide à 500°C

c) Alumine en poudre.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène a été conduite suivant un protocole identique lorsque le catalyseur utilisé était de l'alumine en poudre. L'ensemble des courbes de la figure 21 reproduit les diminutions de la pression totale dans l'enceinte réactionnelle au cours du temps, à des températures de 477, 500, 528 et 550°C, lorsque le catalyseur a été préalablement activé sous air à 500°C. Les valeurs des constantes de vitesse relatives à cette série d'expériences, données par le tableau 5, ont été calculées à partir des droites de la figure 22 traduisant les variations de $\log \frac{p_n}{(p_n)_0}$ en fonction du temps.

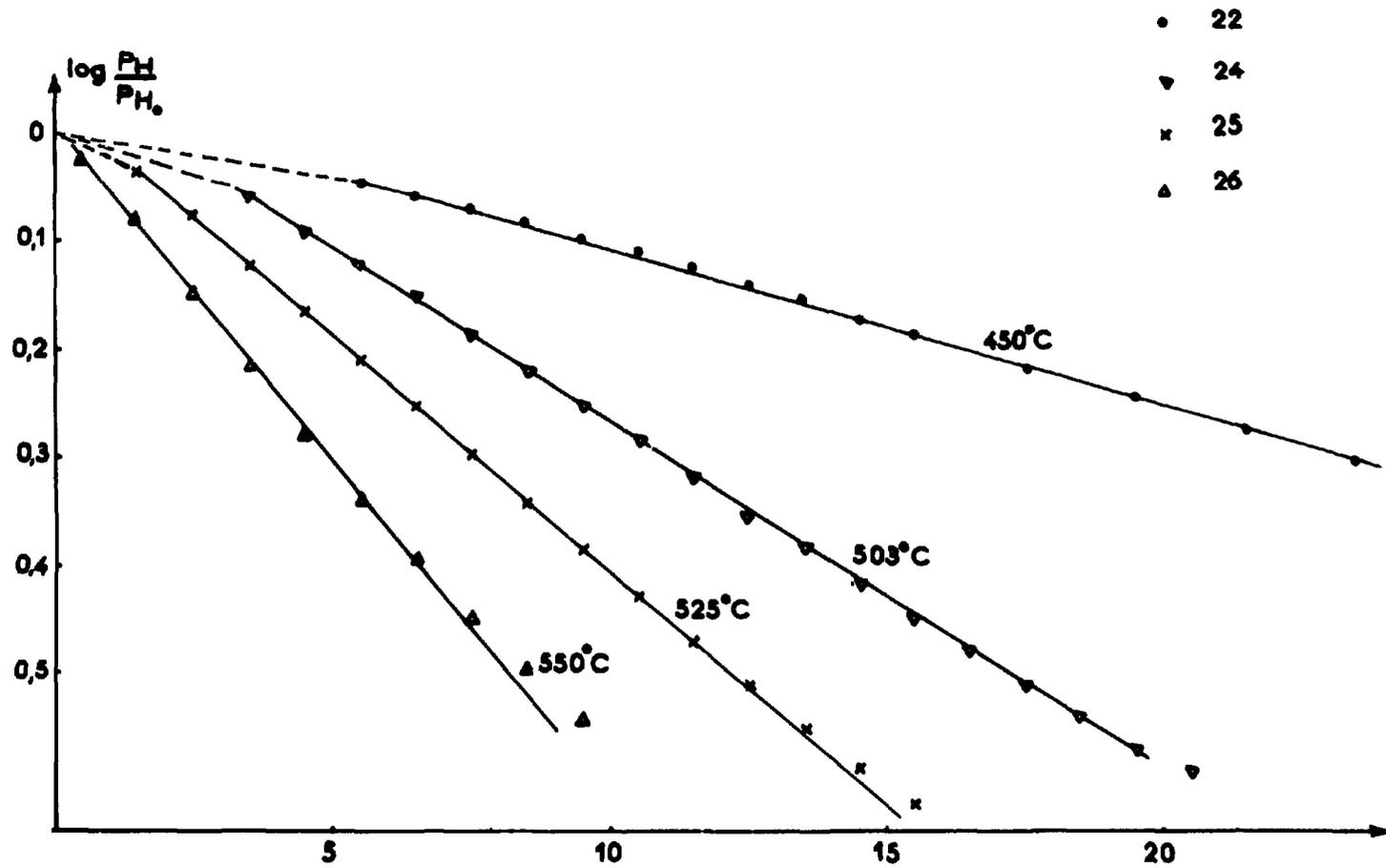


Figure 20

Alumine comprimée activée sous vide à 500°C

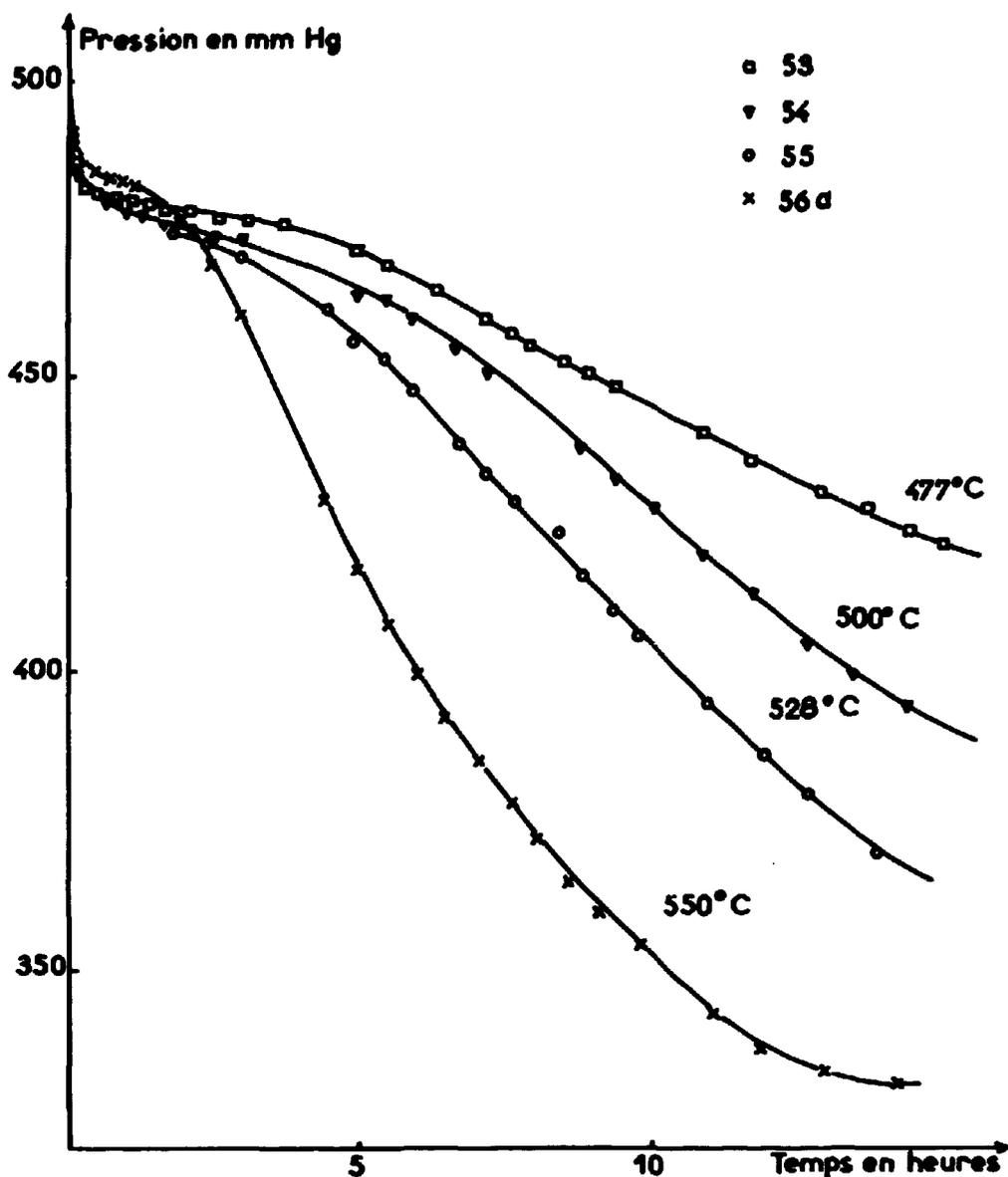


Figure 21

Alumine en poudre activée sous air à 500°C

Il apparaît que la réaction ne suit la loi cinétique du premier ordre qu'après une période initiale importante. Il est à noter que dans un premier stade la diminution de pression est extrêmement rapide et pratiquement constante quelle que soit la température réactionnelle, alors qu'ensuite le palier au cours duquel la pression ne varie presque pas, et qui traduit une période d'induction, est d'autant plus long que la température de la réaction est plus basse (figure 21).

Cette allure particulière des courbes cinétiques est spécifique de l'activation à l'air de l'alumine en poudre, car le long palier de cette période d'induction n'existe pas lorsque la poudre a été activée sous vide, ainsi qu'il ressort des courbes des figures 23 et 24.

d) Energie d'activation.

L'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation a été la grandeur physique retenue pour caractériser et comparer entre eux les divers échantillons d'alumine employés comme catalyseur (voir tableau 7). Les énergies apparentes d'activation ont été déterminées pour chaque catégorie de catalyseur en portant les valeurs de la constante de vitesse, indiquées dans le tableau 5, dans un diagramme d'Arrhénius représenté sur la figure 25.

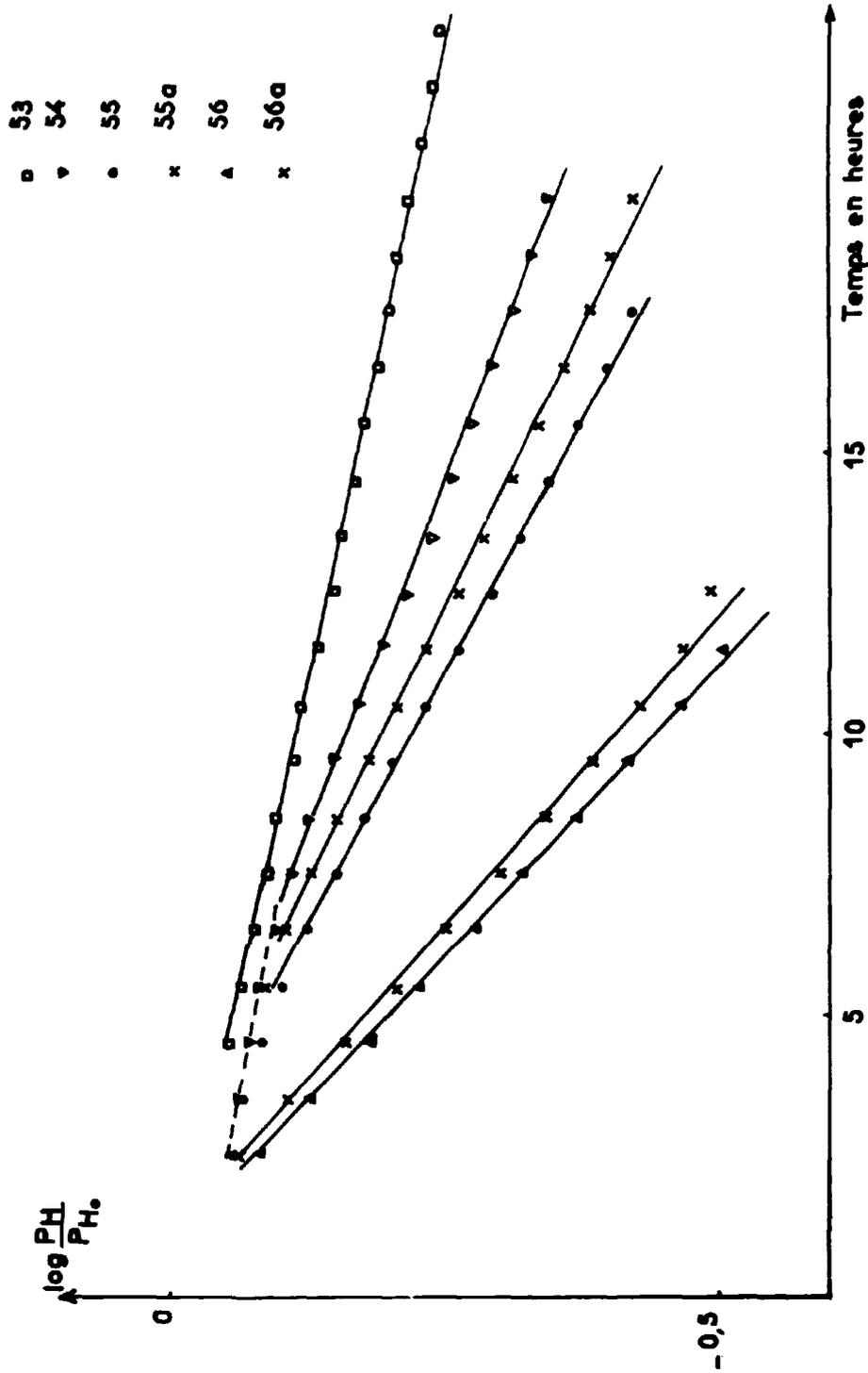


Figure 22

Alumine en poudre activée sous air à 500°C

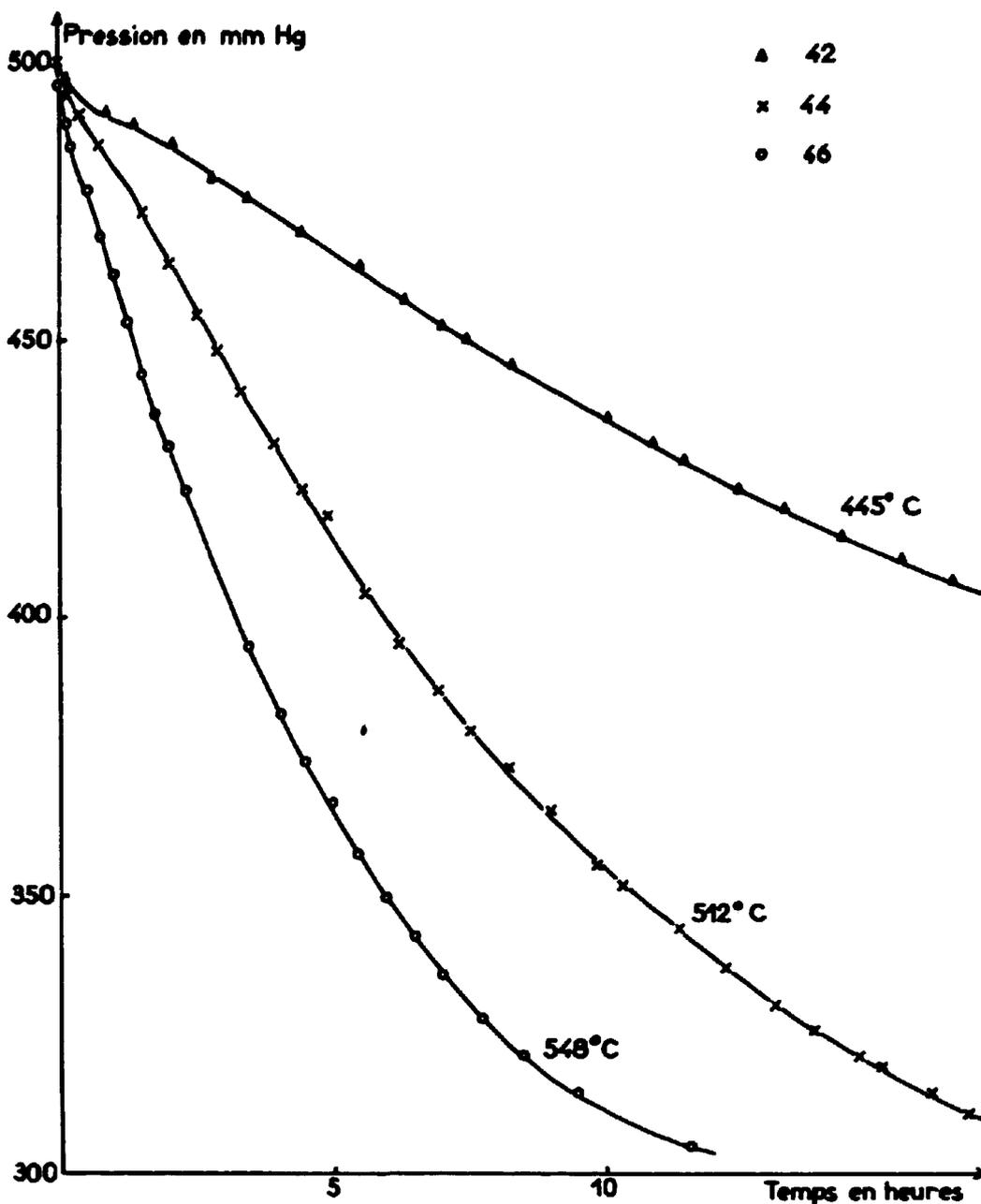


Figure 23

Alumine en poudre activée sous vide à 500° C

Pour un mélange initial stoechiométrique, quand on tient compte du fait que le rendement thermodynamique de la réaction est légèrement inférieur à l'unité et varie avec la température réactionnelle, la constante de vitesse est très faiblement affectée puisqu'intervient k_2 , vitesse de la réaction inverse. Lorsque, pour une série d'expériences, les valeurs des constantes de vitesse, corrigées en tenant compte de la réaction inverse, sont portées sur le diagramme d'Arrhénius, la droite obtenue est très rapprochée, et sensiblement parallèle à celle donnée par les valeurs de k du tableau 5. La différence entre les deux valeurs de l'énergie d'activation ainsi obtenues reste dans le domaine de l'erreur faite sur toutes les déterminations de E , soit $\pm 0,5$ kcal/mole.

2/ Activation à 800°C.

De même que pour l'activation à 500°C, l'alumine est employée soit sous forme de comprimés, soit en poudre, et dans chaque cas l'activation est effectuée sous vide poussé, ou sous air sec à la pression atmosphérique. Puis la réaction d'hydrogénation est réalisée suivant le protocole habituel.

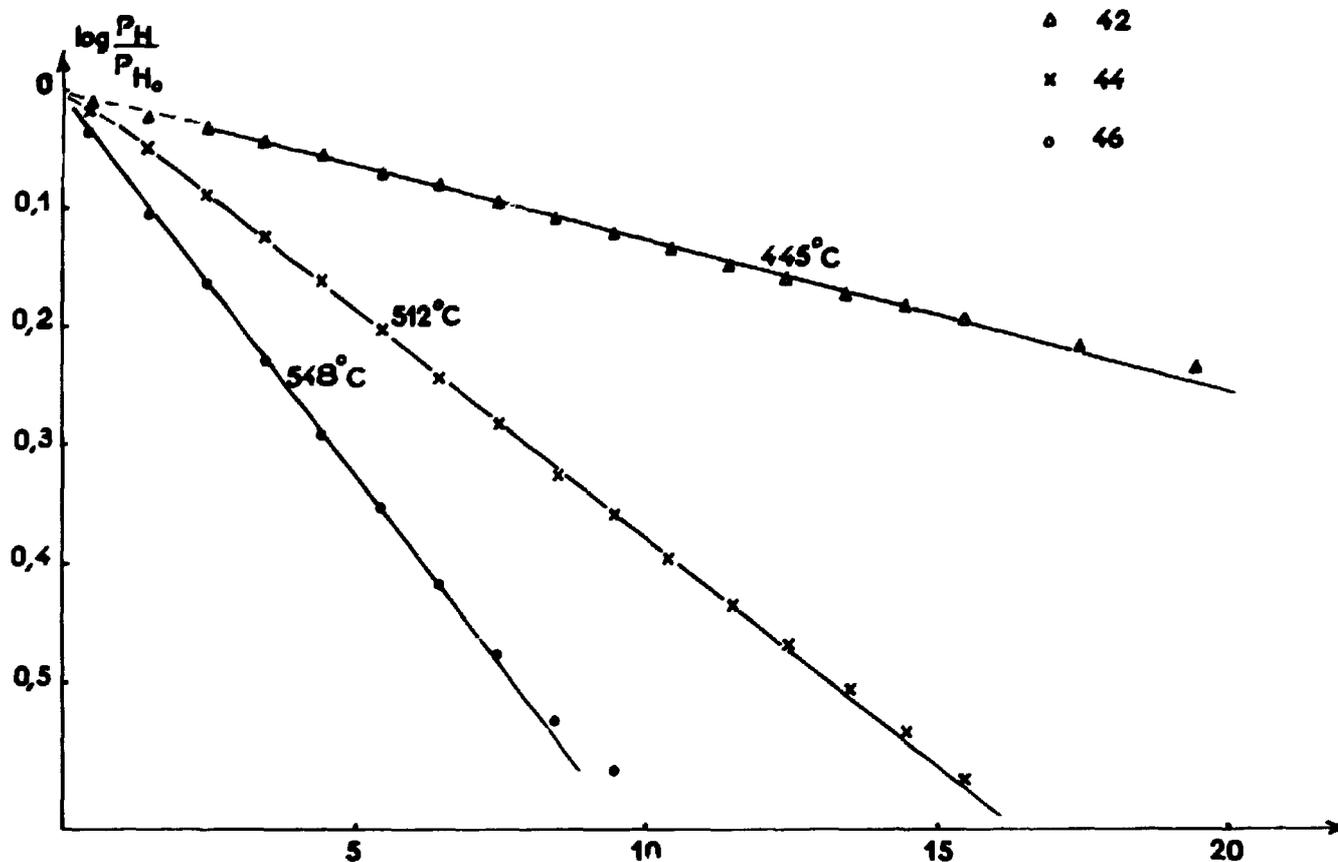


Figure 24. Alumine en poudre activée sous vide à 500°C

Tableau 6

n° de l'expérience	Etat de l'alumine	conditions d'activation	température réactionnelle en °C	constante de vitesse k
121	Comprimés	Vide	391	3,80.10 ⁻⁴ (B) 4,60.10 ⁻⁴ (A)
122			441	5,90.10 ⁻⁴ (B) 8,25.10 ⁻⁴ (A)
123			488	8,48.10 ⁻⁴ (B) 1,21.10 ⁻³ (A)
124			504	9,70.10 ⁻⁴ (B) 1,33.10 ⁻³ (A)
126			545	1,15.10 ⁻³ (B) 1,82.10 ⁻³ (A)
132	Comprimés	Air	452	7,27.10 ⁻⁴
134			500	1,47.10 ⁻³
136			546	2,59.10 ⁻³
142	Poudre	Vide	452	3,45.10 ⁻⁴
144			498	9,49.10 ⁻⁴
146			550	2,84.10 ⁻³
154	Poudre	Air	500	3,67.10 ⁻⁴
155			530	6,98.10 ⁻⁴
156			560	1,34.10 ⁻³

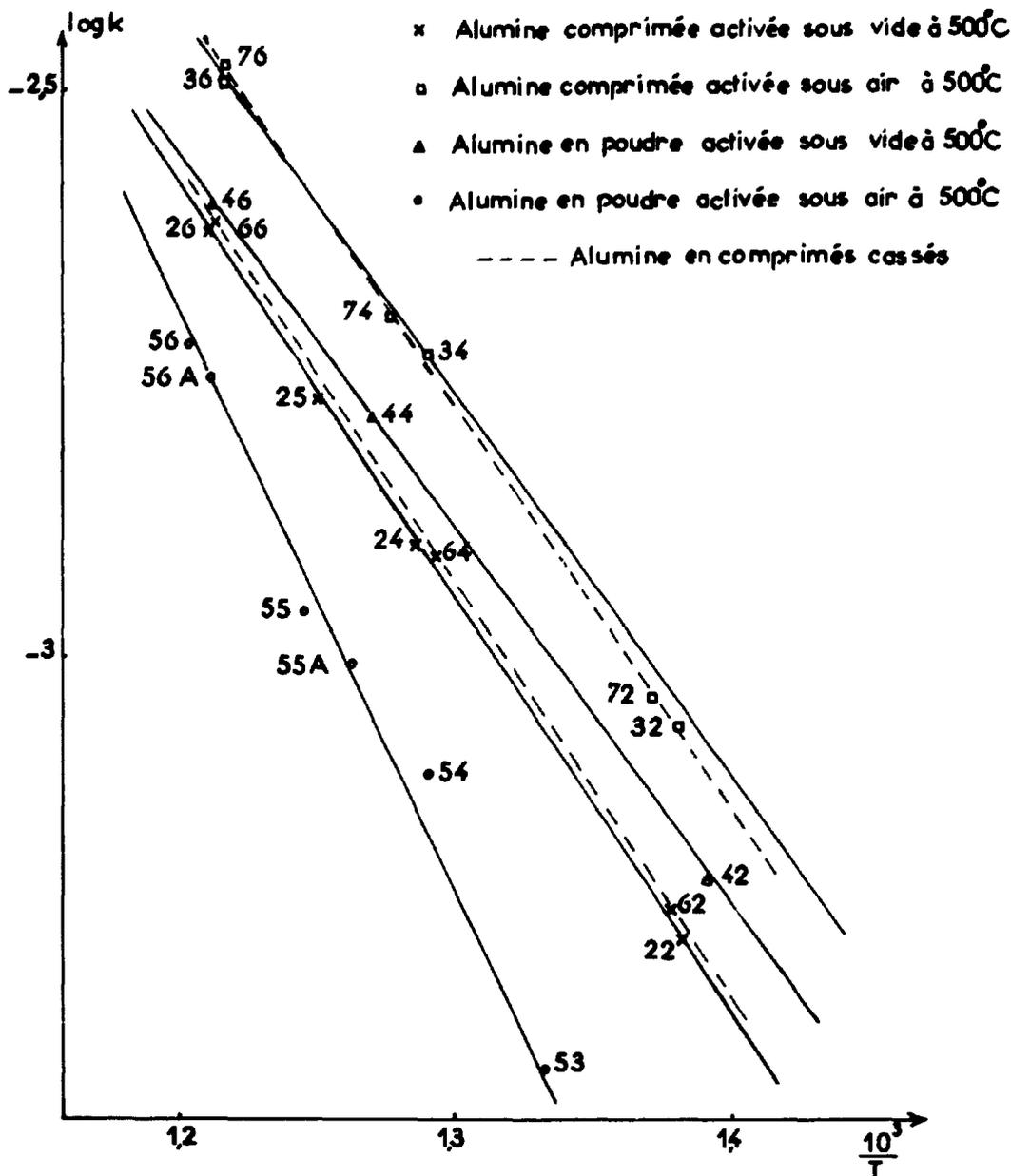


Figure 25

a) Alumine comprimée.

Le réseau de courbes de la figure 26 représente les diminutions de la pression totale lorsque la réaction a lieu aux températures suivantes : 391, 441, 488, 504 et 545°C. Le catalyseur utilisé est une alumine comprimée puis activée sous vide à 800°, donc non stoechiométrique avec déficit d'aluminium et semi-conducteur de type p. Il faut noter, et ceci est particulièrement visible sur les droites de la figure 27 représentant les variations de $\log \frac{p_n}{(p_n)_0}$ en fonction du temps pour cette série d'expériences, que la réaction se produit en deux étapes bien distinctes, sans période d'induction. Une première étape A, durant 5 à 6 heures, intéresse la réaction à un taux de 16 à 48 % suivant la température à laquelle elle est effectuée, suivie d'une seconde étape B au cours de laquelle la vitesse est beaucoup plus lente, ce qui se traduit par des pentes plus faibles pour les droites de la figure 27. Mais lorsque les deux séries de valeurs des constantes de vitesse, calculées à partir des deux pentes de la portion A ou B des droites représentant $\log \frac{p_n}{(p_n)_0} = f(t)$ pour chaque expérience (cf. colonne 5 du tableau n° 6) sont portées dans un diagramme d'Arrhénius (figure 28),

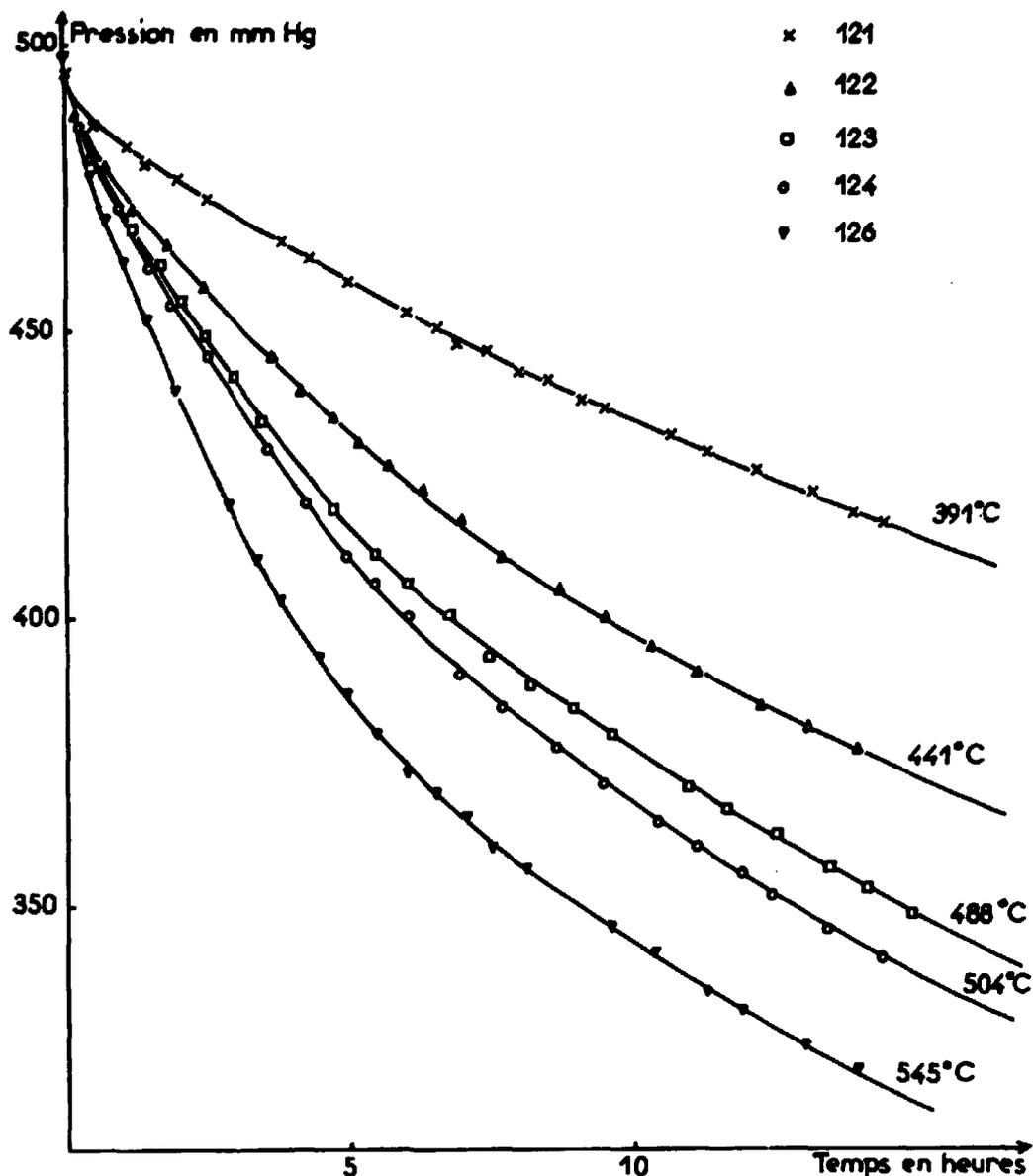


Figure 26

Alumine en comprimés activée sous vide
à 800°C

elles permettent de tracer les deux droites A et B qui sont sensiblement parallèles. Il est ainsi possible de déterminer deux valeurs pratiquement identiques pour l'énergie d'activation (8,8 et 8,5 kcal/mole respectivement) de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène sur cette alumine.

Dans le cas où l'alumine comprimée est activée sous air à 800°C, les courbes sont tout à fait analogues à celles obtenues pour un catalyseur traité dans les mêmes conditions à 500°C, et présentent aussi une faible période d'induction.

b) Alumine en poudre.

Lorsque la poudre d'alumine est activée à 800° à l'air, les courbes correspondantes présentent un long palier, succédant à une diminution de pression rapide et approximativement constante, quelle que soit la température réactionnelle, dont les profils sont très comparables à ceux des courbes correspondant à des réactions réalisées sur alumine activée à 500°C dans les mêmes conditions, au lieu de 800°C (figure 21). De plus, en considérant les valeurs beaucoup plus faibles des constantes de vitesse (tableau 6) il faut remarquer que de telles aluminés sont alors beaucoup moins

55

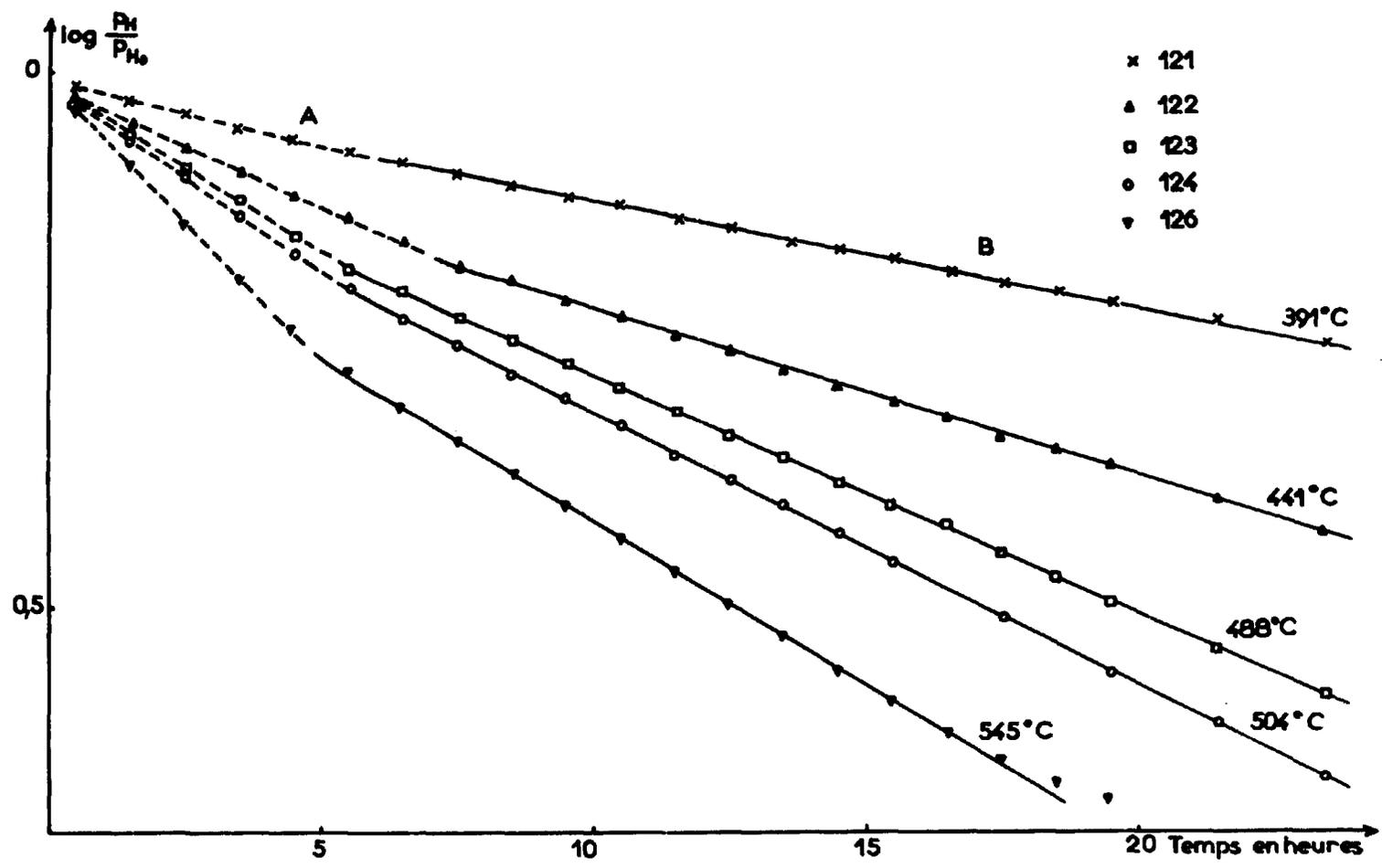


Figure 27

Alumine en comprimés, activée sous vide à 800°C

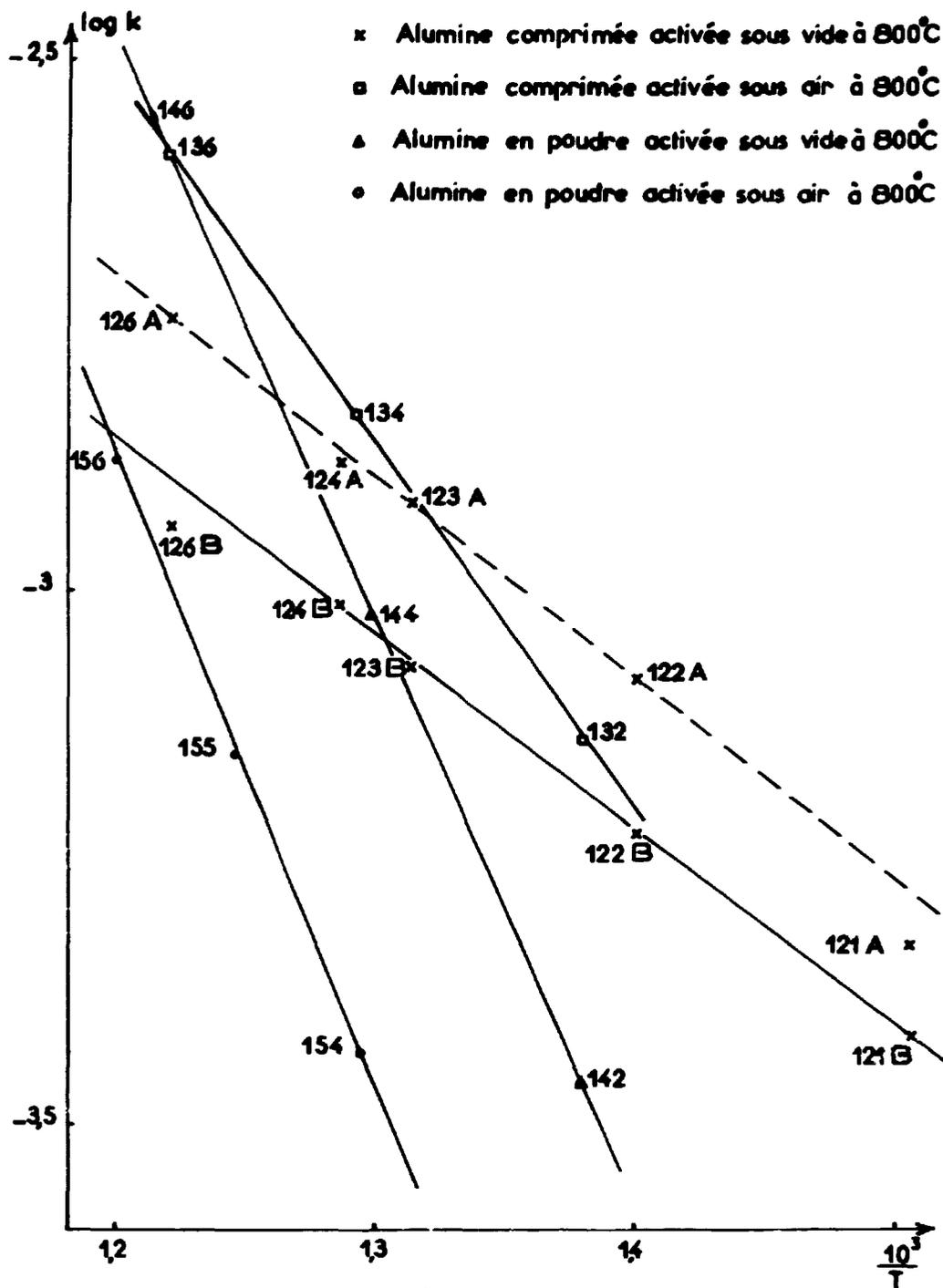


Figure 28

actives et que la réaction d'hydrogénation de l'éthylène ne se produit pratiquement pas, ou à des vitesses extrêmement faibles, en dessous de 500°C.

Par contre, lorsque l'activation de la poudre est faite sous vide à 800°C, le palier n'est plus observé sur les courbes enregistrées entre 450 et 550°C. Ceci rejoint ce qui avait été signalé pour une poudre activée sous vide à 500°C.

Les énergies d'activation correspondantes sont calculées à partir des pentes des droites représentées sur le diagramme de la figure 28 (voir tableau 7). Ce diagramme montre qu'un très important phénomène de compensation entre le facteur préexponentiel A et l'énergie d'activation E a lieu pour l'alumine en comprimés activée sous vide à 800°C.

D - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

L'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène catalysée par l'alumine a montré que la vitesse est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène, à la condition cependant que l'éthylène ne se trouve pas en excès dans le mélange initial, et qu'elle ne dépend pas de celle de l'éthylène. La relation $v = k p_H^1 p_C^0$ se retrouve dans la plupart des travaux qui ont été résumés antérieurement (chapitre 1 A) tant sur les catalyseurs métalliques que sur les catalyseurs oxydes.

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood permet d'interpréter tous les résultats cinétiques expérimentaux, en accord avec l'équation (2 b). Les deux réactifs agissent comme s'ils étaient adsorbés réversiblement sur deux types de sites différents de la surface. Mais il faut que l'adsorption de l'éthylène soit forte, et que ce réactif recouvre presque entièrement tous ses sites d'adsorption, alors que celle d'hydrogène doit être faible, l'interaction se produisant à la frontière des phases adsorbées.

Peu d'auteurs ont émis des hypothèses sur la nature des centres actifs des différents catalyseurs de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. Beeck [30] a attribué à un facteur géométrique les différences d'activité qu'il notait en étudiant une série de métaux de transition sous forme de films. En portant le paramètre du réseau cristallin en fonction du logarithme de la constante de vitesse à une température donnée, il obtenait une courbe présentant un maximum pour le rhodium, catalyseur cent fois plus actif que le nickel, lui-même cent fois plus actif que le tantale, les autres métaux étudiés étant le palladium, le platine, le fer, le chrome et le tungstène.

Cet auteur établissait aussi une corrélation entre les constantes de vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène et les chaleurs d'adsorption des réactifs sur les différents catalyseurs métalliques utilisés. Objectant que les chaleurs d'adsorption varient dans de grandes proportions avec le recouvrement de la surface, Boudart [69] tient compte de la théorie de la liaison métallique de Pauling pour donner une autre interprétation des résultats de Beeck, proposant une corrélation entre le taux du caractère d de la liaison métallique et l'activité catalytique. Une telle corrélation a été utilisée avec succès par Hall et Emmett [70] pour l'hydrogénation de l'éthylène sur une série de catalyseurs métalliques faits d'alliages cuivre-nickel.

Mais le raisonnement concernant les centres actifs des catalyseurs cités précédemment est très différent suivant que l'on adopte l'une ou l'autre de ces deux interprétations, puisque l'activité est reliée à un facteur géométrique dans le premier cas, alors qu'elle est attribuée à un facteur électronique dans le second. Il était cependant intéressant d'essayer de relier l'activité de l'alumine, oxyde semi-conducteur dans certains cas, de type n ou p, à sa structure électronique, dépendant directement des conditions d'activation, afin d'approcher ainsi le processus déterminant la vitesse de la réaction que l'alumine catalyse.

L'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène catalysée par alumine ayant été choisie comme critère de l'activité, ses différentes valeurs calculées d'après les pentes des droites des figures 25 et 28, sont données en Kcal/mole dans le tableau 7, en fonction des conditions d'activation du catalyseur.

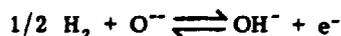
Tableau 7
Energies d'activation

Etat de l'alumine	Conditions d'activation	Températures d'activation	
		500°C	800°C
Comprimés	vide	17,2	8,5
	air	15,8	16,0
Poudre	vide	15,4	25,4
	air	24,3	27,8

Au chapitre 4, la nature des sites d'adsorption a été précisée dans le cas de l'hydrogène. Il ressort clairement, en comparant les indications des tableaux 2 et 7, que l'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène est égale à 25 Kcal/mole environ pour les aluminés où la chimisorption de l'hydrogène a lieu sur les ions oxygène O^{2-} suivant un processus ionique, et qui

après le traitement d'activation ne contiennent pas d'aluminium interstitiel. L'énergie d'activation est voisine de 16 Kcal/mole lorsque l'alumine présente un déficit d'oxygène ou de l'aluminium en excès. Elle est de ce fait semi-conductrice de type n et contient des atomes d'aluminium interstitiel sur lesquels l'hydrogène est adsorbé. Enfin une énergie de 8,5 Kcal/mole correspond à l'alumine ayant un déficit d'aluminium, semi-conductrice de type p, qui contient des ions O⁻, sur lesquels l'adsorption d'hydrogène se produit de manière covalente sans libération d'électron.

La liaison ionique formée par adsorption de l'hydrogène sur les sites oxygène O⁻ suivant la réaction équilibrée :



est certainement la plus forte. Il apparaît que dans ce cas, l'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation est la plus élevée. La liaison covalente (Al - H) est certainement plus faible, et cela entraîne une diminution de E. L'énergie d'activation décroît encore dans le cas où l'hydrogène forme une liaison covalente OH⁻, sans participation électronique avec les sites d'adsorption O⁻. Il faut souligner que dans ce dernier cas apparaît une nette compensation entre le facteur préexponentiel A et l'énergie d'activation E. Le tableau 8 présente les valeurs des facteurs préexponentiels, en minute⁻¹, obtenus à partir de l'équation 13.

Tableau 8
Facteurs préexponentiels

Etat de l'alumine	Conditions d'activation	Températures d'activation	
		500 °C	800 °C
Comprimés	Vide	86,87	0,407 (A) 0,226 (B)
	Air	52,55	48,64
Poudre	Vide	30,87	15,55.10 ³
	Air	5,09.10 ³	26,35.10 ³

Il apparaît donc que c'est l'adsorption de l'hydrogène ou sa dissociation en atomes qui conditionnent la vitesse de la réaction. Il semble probable que c'est la dissociation en atomes de l'hydrogène adsorbé qui détermine la vitesse globale de la réaction plutôt que l'adsorption d'hydrogène sous forme moléculaire, car aucune période d'induction ne devrait être observée. La période d'induction indique probablement la difficulté initiale pour l'hydrogène de s'adsorber sur ses sites, lorsque ceux-ci sont des ions O⁻.

Il y aurait donc adsorption faible de l'hydrogène (14) :



puis les molécules chimisorbées se dissocient en atomes suivant la réaction globale (15) qui doit être la plus lente et régir ainsi l'hydrogénation :



Elle peut s'effectuer suivant trois types distincts, en fonction de la nature des sites d'adsorption et est alors représentée par une des trois réactions suivantes :



Par contre la chimisorption d'éthylène serait forte, de façon que ses sites soient saturés :

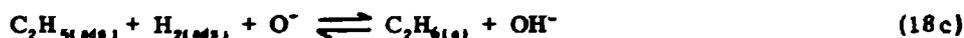
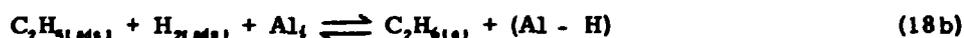
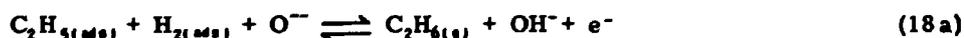


Elle conduirait à la formation d'un complexe intermédiaire dû à l'adsorption d'une molécule d'éthylène sur deux sites, par suite de l'ouverture partielle de la double liaison de la molécule d'éthylène, et qui serait représenté par la forme associative $S - CH_2 - CH_2 - S$, ou à la formation de groupements éthyles chimisorbés $S - C_2H_5$, [67], sans que la nature des sites S ait pu être précisée.

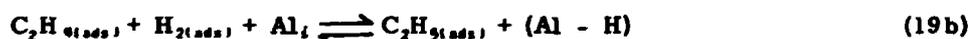
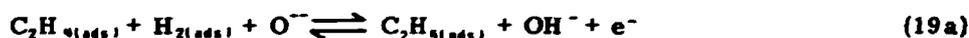
La réaction d'hydrogénation pourrait alors avoir lieu à la limite des phases adsorbées suivant l'ensemble des réactions :



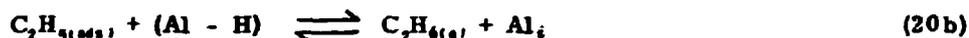
Cependant à l'état stationnaire les radicaux éthyles adsorbés peuvent ensuite faciliter l'adsorption d'hydrogène sous forme atomique selon le mécanisme radicalaire ci-dessous. Donc les étapes les plus lentes de la réaction peuvent être aussi celles-ci :



La dissociation des molécules d'hydrogène chimisorbées (15) peut aussi être facilitée par l'action des molécules d'éthylène adsorbées sous forme associative suivant les réactions :



Enfin l'éthane peut aussi être produit par les réactions :



Ainsi la formation d'éthane s'effectue probablement par l'intermédiaire d'un mécanisme radicalaire en chaînes analogue au schéma proposé par Aigueperse [48] et Arghiropoulos [49] pour l'oxyde de zinc. L'étape initiale est le fait des réactions (15 a, b, c) ou (19 a, b, c). Le maillon de la chaîne est constitué par (17 a, b, c) et (18 a, b, c). Enfin les réactions (20 a, b, c) sont responsables de l'interruption des chaînes, lorsqu'un atome d'hydrogène et un radical éthyle chimisorbés se recombinent en une molécule d'éthane. Les étapes de ce mécanisme expliquent l'ordre 1 de la réaction par rapport à la pression d'hydrogène, ainsi que les caractères cinétiques de l'hydrogénation.

Enfin des réactions secondaires de craquage et de polymérisation conduisent à la formation de résidu solide riche en carbone, de méthane, et d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé que celui de l'éthylène.

Il ressort de la comparaison des énergies d'activation que le complexe covalent formé sans transfert d'électron lors de la chimisorption de l'hydrogène est celui qui est le plus apte à abaisser l'énergie d'activation de la réaction dans la catalyse d'hydrogénation de l'éthylène.

DEUXIÈME PARTIE

**ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DE L'ALUMINE
DANS LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE FORMIQUE**

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LA RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE FORMIQUE

Le caractère sélectif de l'intervention d'une masse de contact vis à vis d'un système de réactifs susceptibles d'engendrer plusieurs systèmes finaux dans les mêmes conditions de pression et de température, est une des informations cinétiques les plus importantes en catalyse hétérogène. Pour certains catalyseurs il est aisément mis en évidence par l'étude de la décomposition d'une substance comme l'acide formique ou l'éthanol, capable aussi bien de se déshydrater que de se déshydrogéner.

L'acide formique peut se décomposer selon trois réactions :

- soit en hydrogène et anhydride carbonique :



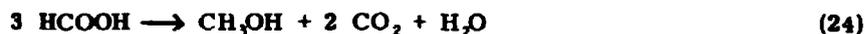
- soit en eau et oxyde de carbone :



- soit encore en gaz carbonique, eau et méthanal :



De plus, si les réactions (21) et (23) ont lieu simultanément, il est possible que l'hydrogène formé au cours de la réaction (21) réagisse sur le méthanal provenant de la réaction (23) et donne de l'alcool méthylique par réduction :



Il faut d'ailleurs souligner que la réaction (23) semble se produire à un taux négligeable dans les conditions habituelles de décomposition. Ainsi Frachon de Pradel [71] n'a signalé sa présence à l'état de traces qu'à des températures supérieures à 400°C.

De même, la décomposition de l'alcool éthylique a lieu suivant des processus tout à fait analogues, selon une réaction de déshydrogénation ou de déshydratation :



Il est bien connu que les métaux et certains oxydes, comme l'oxyde de zinc ou certains catalyseurs complexes formés de plusieurs oxydes, catalysent surtout les déshydrogénations (21) et (21') tandis que d'autres oxydes, tels que l'alumine, sont plutôt des catalyseurs de déshydratation et favorisent les réactions (22) et (22') [72]. Sabatier [73] montra qu'en phase homogène la réaction de décomposition de l'acide formique débute vers 340°C. Les gaz résultants sont constitués essentiellement par un mélange d'hydrogène et de gaz carbonique, et l'oxyde de carbone ne s'y trouve qu'à l'état de traces. Mais en présence de catalyseurs, la marche de la réaction peut être profondément modifiée. Sur la base de sa théorie purement chimique des composés intermédiaires, Sabatier considérait la sélectivité comme une propriété chimique intrinsèque du catalyseur et, d'après la mesure des quantités respectives de gaz recueillis, classait les masses de contact en trois catégories :

- les masses de contact exclusivement déshydrogénantes, telles que Ni, Cu, etc.,
- les catalyseurs à la fois déshydrogénants et déshydratants,
- les catalyseurs qui favorisent uniquement la déshydratation, parmi lesquels se trouvent les oxydes réfractaires tels que l'alumine et la silice.

Mais il fut bientôt reconnu qu'en plus de la nature chimique du catalyseur, son mode de préparation influençait sa sélectivité. Ainsi Adkins [4], en étudiant différents oxydes, concluait que les matériaux à pores larges favorisent la libération de l'hydrogène, et ceux à pores étroits sont favorables à la déshydratation. Cet auteur soulignait ainsi que le mode d'obtention des catalyseurs avait une importance primordiale sur la sélectivité [74]. Il a également montré l'importance de la texture du solide catalytique, hypothèse confirmée plus tard par Schwab [75], qui a étudié les décompositions de l'éthanol et de l'acide formique sur différents sels et oxydes. Cet auteur est arrivé à la conclusion que la déshydrogénation se produit sur les surfaces planes des particules de catalyseur, la déshydratation ayant lieu au niveau des pores qui existent entre ces particules.

Certains auteurs [76] ont indiqué que la réaction est du premier ordre. Toutefois Schwab [77] a montré qu'elle est d'ordre nul si on opère en présence d'un excès d'acide formique. L'analyse cinétique de ce problème implique la détermination des facteurs de fréquence et des énergies d'activation des deux réactions sur un même catalyseur et leur comparaison.

Hinshelwood et collaborateurs [78], après avoir mis en évidence l'influence du réacteur, qui peut intervenir dans la réaction par la nature des matériaux le constituant ou par l'importance du rapport surface/volume du récipient, montrèrent que dans le cas de la décomposition de l'acide formique sur du verre, la différence entre les énergies d'activation des réactions de déshydrogénation et déshydratation est beaucoup plus grande que celle à laquelle on pourrait s'attendre à partir du rapport de leurs deux vitesses. Il est donc probable que les deux réactions ont lieu indépendamment sur des parties différentes de la surface active.

Rideal et Hoover [79] avancèrent la notion de surfaces partielles séparées pour chaque réaction, en utilisant une thiorine partiellement sélective comme catalyseur de la décomposition de l'éthanol, et montrèrent que la déshydrogénation a la plus faible énergie d'activation et qu'elle est sélectivement empoisonnée par l'eau et le chloroforme.

De très nombreux travaux récents portent sur la décomposition de l'acide formique, cette réaction ayant été très fréquemment employée comme réaction test pour des catalyseurs que Sabatier groupait dans la seconde catégorie. Ce sont les plus intéressants puisque l'action de ces masses de contact pose le problème de la sélectivité catalytique, sur lequel les connaissances actuelles restent encore fragmentaires. Bien que cette réaction ait été utilisée pour l'étude de la structure électronique des catalyseurs et de son évolution son mécanisme est peu connu. Mais son importance comme réaction de référence a continué à susciter de nouvelles recherches.

Ainsi a été étudiée l'action des catalyseurs métalliques, et Schwab [80] a montré que la concentration en électrons quasi libres dans des alliages métalliques déterminait leur activité. Ce travail conduisit à accepter largement le concept du "facteur électronique" en catalyse, avec Dowden [81] Eley [82] et collaborateurs postulant un complexe activé intermédiaire tel que HCOOH^+ ou HCOO^+ . Les alliages or-palladium dont les lacunes électroniques de la bande d étaient considérées comme les vrais agents catalytiques, servirent de support à ce point de vue. Mais les travaux récents font apparaître d'importantes divergences.

Les mesures de la conductivité électrique des films métalliques, sur lesquels l'acide formique était adsorbé sous forme de vapeur, effectuées par Rienacker [83] ou Suhrmann [84], auteurs initialement en désaccord dans les résultats obtenus, tendaient à montrer la présence d'ions formiates sur des métaux tels que le cuivre, le nickel et le zinc. Ceci a été confirmé par les spectres d'adsorption infrarouges des complexes adsorbés. Quand l'argent était utilisé comme catalyseur les effets isotopiques mesurés sur les acides formiques deutérés montraient des vitesses de réaction dans l'ordre décroissant suivant $\text{HCOOH} > \text{HCOOD} > \text{DCOOH} > \text{DCOOD}$. Bien que ceci suggéra une adsorption non dissociative suivie par une étape de décomposition, libérant simultanément une molécule d'hydrogène, Otaki [85] montra qu'il ne pouvait pas y avoir de décomposition intramoléculaire.

Fahrenfort, Van Reyden et Sachtler [86] montrèrent que ce sont les vitesses de formation et de décomposition d'un formiate à la surface du catalyseur métallique qui rendent le mieux compte de la décomposition de l'acide formique catalysée par les métaux. Sur un métal noble tel que l'or, l'étape d'adsorption détermine la vitesse de décomposition. Au contraire, avec le nickel, l'étape d'adsorption est rapide et la vitesse est déterminée par la décomposition du formiate formé sur la surface. Les faits expérimentaux suggèrent que la surface la plus active est celle qui, dans les

conditions réactionnelles, est à peu près à demi couverte par le complexe d'adsorption le plus stable.

Tamaru [87] a employé l'argent, le nickel et le cuivre et effectué des mesures simultanées de la vitesse et du taux d'adsorption de l'acide au cours de la réaction. Si ses résultats concernant l'argent et le nickel sont en accord avec ceux des chercheurs hollandais, ses mesures de la vitesse de la réaction et de recouvrement dans le cas du cuivre ne sont concordantes que si la réaction se produit sur une faible fraction de la surface. Pour toutes les pressions utilisées la réaction est d'ordre zéro, même si les adsorptions mesurées sur la surface totale croissent lorsqu'augmente la pression. Ces observations tendent à faire admettre la notion de réaction limitée, par opposition avec une réaction sur la surface totale.

Eischens et Pliskin [88] ont étudié par la technique infrarouge la décomposition de l'acide formique catalysée par le nickel et le platine sur support de silice. Ils concluent que l'ion formiate adsorbé peut ne pas être la principale espèce chimisorbée, et que l'adsorption de l'ion formiate se produit sur le nickel oxydé plutôt que sur le métal. Le spectre des espèces adsorbées présente des variations avec le degré de recouvrement et avec la température du catalyseur. Ces auteurs insistent sur la présence en surface de ce qu'ils dénomment "acide formique chimisorbé de façon covalente" hybride de résonance adsorbé contenant 17 électrons par opposition à l'hybride de résonance de l'ion formiate contenant 18 électrons. Cette forme covalente est d'ailleurs la moins stable. Aussi ces auteurs tendent à rejeter les vues de Fahrenfort et collaborateurs [89] qui montraient, à partir de données spectrocinétiques, avec du nickel sur silice, que la réaction impliquait la formation intermédiaire d'un ion formiate, ce qui exige que la déshydrogénation de la molécule se fasse en deux étapes séparées. Avec le platine sur silice, la décomposition de faibles quantités d'acide à - 60°C a lieu pour un tiers par déshydratation et le reste par déshydrogénation.

Sachtler et de Boer [90] ont employé l'or comme catalyseur. Lors de la décomposition sur ce métal, la surface est partiellement recouverte, à l'état stationnaire, par des atomes d'hydrogène. Les conclusions proposées par ces auteurs, au terme d'expériences de décomposition avec échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium, sont en accord avec le mécanisme de Taylor et Thon [91] qui proposent comme processus réactionnel :



La chimisorption constituant l'étape (0) est la réaction productrice de centres actifs. C'est l'étape (1) qui contrôle la vitesse, un atome d'hydrogène adsorbé réagissant avec une molécule d'acide de la phase gazeuse. Enfin l'étape (2) est supposée extrêmement rapide. Ainsi les étapes (1) et (2) constituent un mécanisme en chaînes. La vitesse mesurée dépend du nombre de centres actifs, de la longueur de la chaîne et de la fréquence des collisions.

Hirota et collaborateurs [92] ont étudié par la technique infrarouge l'adsorption de l'acide formique sur du nickel en poudre fine. Ils trouvent que l'acide est adsorbé facilement sur le métal sous forme d'ions formiates, et probablement sous forme d'acide non dissocié sur la couche d'ions formiates. Ces auteurs ont aussi utilisé la silice et l'alumine comme catalyseur de décomposition. Sur silice, HCOOH est seulement adsorbé physiquement à la surface, sans dissociation en ions formiates et en atomes ou ions hydrogène. Le mouvement des groupements carboxyles de l'acide est empêché, probablement à cause de la formation d'une liaison hydrogène. Au contraire, l'acide formique adsorbé sur alumine en couche unimoléculaire se dissocie en ions formiates et en atomes ou ions hydrogène. Quand la couche unimoléculaire est complète, l'acide s'adsorbe sous forme non dissociée dans les couches supérieures. Les résultats obtenus avec un catalyseur de silice-alumine sont semblables à ceux observés avec l'alumine seule. Les mêmes auteurs proposent une suite d'étapes consécutives dans le mécanisme de décomposition, mais ne peuvent décider entre plusieurs alternatives. La déshydratation est l'étape primaire sur la silice tandis que sur alumine se produiraient à la fois un mécanisme unimoléculaire et un mécanisme faisant intervenir les ions formiates. Enfin de nombreux auteurs ont employé les catalyseurs métalliques, généralement le platine ou le nickel, sous forme de fils chauffés électriquement [93].

Dalnai, Frachon de Pradel et Imelik ont étudié la décomposition de l'acide formique sur les gels de silice et sur les verres [94] en vue de déterminer le mécanisme réactionnel. Avec tous les catalyseurs employés la réaction était d'ordre zéro et les énergies d'activation pour la déshydrogénation et la déshydratation étaient constantes. Seules variaient l'activité et la sélectivité sui-

vant la nature du gel, mais la sélectivité n'était pas reliée aux énergies d'activation et l'activité n'était pas proportionnelle aux surfaces mesurées par la méthode B.E.T. Les centres actifs des gels de silice et des verres, distincts et caractéristiques pour les différentes réactions de décomposition de l'acide formique, sont identifiés avec les sites topographiques des éléments structuraux de la silice. Les OH de la surface du catalyseur sont le siège de la réaction de déshydratation et les atomes d'oxygène de certaines liaisons Si-O-Si à la surface sont les centres de déshydrogénation. Si le nombre de groupements OH en surface exerce une grande influence sur l'activité et la sélectivité de la surface, les autres centres actifs ont des propriétés semblables, conduisant les auteurs à considérer la surface du solide comme une entité reliée directement à la structure du solide lui-même. Pour des gels ayant des pores de taille variable, les auteurs concluent que les pores eux-mêmes ne sont pas le siège de l'action sélective, comme ceci a été quelquefois proposé.

Fisher et Sebba [95] ont étudié l'activité d'une série de catalyseurs silice-alumine dans la décomposition de l'acide formique, choisissant l'énergie d'activation plutôt que la constante de vitesse de la réaction comme critère de l'activité. L'énergie d'activation de la réaction globale de décomposition est reliée à l'acidité du catalyseur mesurée par titration à la n-butylamine. La plus forte valeur de l'énergie d'activation (21,4 Kcal/mole) est obtenue dans le cas de l'alumine pure, l'acidité étant alors la plus faible, alors que pour les catalyseurs les plus acides, les énergies d'activation sont voisines de 8,5 Kcal/mole.

Enfin Komarov et collaborateurs [96] apportent une preuve supplémentaire quant à la formation intermédiaire de formiates lors de la décomposition de l'acide formique catalysée par l'alumine et l'oxyde de fer, en démontrant l'identité de composition de la phase gazeuse au cours de cette réaction et au cours de la décomposition des formiates de fer et d'aluminium. Par ailleurs, l'addition de "dopes" à l'alumine γ (une molécule % de Th O₂, Mg O, Cr₂O₃, ou Zr O₂) n'a pratiquement aucun effet sur sa sélectivité mais affecte son activité catalytique, qui croît généralement, dans la décomposition de l'acide formique. Il en est de même dans le cas de l'oxyde de fer.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

C'est la méthode dynamique qui a été retenue pour la présente étude, car l'activité et la sélectivité des divers types de catalyseurs utilisés peuvent être aisément comparées par mesure directe du débit des produits gazeux formés au cours de la réaction. Le principe de cette méthode consiste à faire passer les vapeurs d'acide formique en quantité suffisante et avec un débit constant sur le catalyseur chauffé à la température choisie pour l'expérience, puis de déterminer la nature et le débit des gaz produits par la réaction de décomposition.

Le dispositif utilisé est inspiré de l'appareil de Schwab [97] auquel certaines modifications ont été apportées. La réalisation de ses diverses parties a été faite en verre pyrex, les raccords étant en chlorure de polyvinyl, matériau résistant très bien à l'acide formique. Les rodages et robinets sont graissés avec de la graisse silicone, inerte vis à vis de HCOOH et sans action sur la réaction.

Le dispositif expérimental représenté schématiquement sur la figure 29 se compose essentiellement des parties suivantes :

1/ Ensemble donnant un débit constant d'acide formique.

Une burette graduée B sert de réserve d'acide formique, qui s'écoule dans une ampoule A 1 fixe munie d'un trop plein, de façon à ce que le niveau du liquide réactif soit toujours constant. L'ampoule A 2 recueille l'excédent d'acide.

A l'entrée de l'enceinte réactionnelle R se trouvent les deux tubes T 1 et T 2 communiquant par un raccord avec A 1. Le tube bouilleur T 1 est constitué dans sa moitié inférieure par un capillaire, qui s'élargit à la partie supérieure. Cette moitié supérieure est chauffée par une résistance électrique enroulée sur ruban d'amiante. Le niveau d'acide formique est maintenu constant au haut du capillaire. Le tube T 2 muni d'un repère sert à vérifier la constance de ce niveau. Le tube T 1, où se produit la vaporisation, doit assurer une ébullition aussi régulière que possible de l'acide, condition indispensable à une bonne reproductibilité des résultats et permettant d'atteindre une précision suffisante pour la détermination des caractères cinétiques. Aussi, pour éviter qu'une partie des vapeurs se condensent éventuellement à l'entrée du tube réactionnel ne retombe dans T 1 et rende ainsi l'ébullition irrégulière, ce tube est décentré par rapport à l'axe de R.

Le chauffage du tube bouilleur doit assurer la présence d'un excès des vapeurs d'acide formique dans l'enceinte réactionnelle à toute température expérimentale afin de saturer la surface du catalyseur. Par suite, l'ordre de la réaction est nul, ce qui permet le calcul direct de l'énergie d'activation à partir des mesures du débit des produits gazeux post réactionnels.

2/ Ensemble réactionnel.

Le catalyseur est déposé dans le réacteur R sur de la laine de quartz retenue par des saillies de l'enceinte formant pointes, à l'endroit où le gradient de température est minimum à l'intérieur du four F. La soudure chaude du thermocouple est logée dans une gaine placée au sein même de l'échantillon. Un double réfrigérant à eau R 1 et R 2 permet la condensation de l'acide formique non dissocié et de la vapeur d'eau formée, qui sont recueillis en C. Pour améliorer cette condensation, C peut être placé dans un vase Dewar contenant de la glace fondante. Le condensat peut être prélevé en vue de mesures de densités, ce qui permet de connaître les teneurs respectives en eau et acide formique, et ainsi la quantité d'acide non décomposé. Enfin, pour parachever la condensation, car dans le cas contraire les mesures de débit aussi bien que l'analyse des gaz seraient erronées, ces gaz passent dans le piège P 1 maintenu à 0°C.

3/ Ensemble analytique.

a) Mesures continues.

A la sortie de P1 restent en présence H_2 , CO et CO_2 . Leur débit est mesuré par le débitmètre à bulles D1. Un ensemble de quatre pièges P2 à P5 maintenu à $-78^\circ C$ retient le gaz carbonique. Le débitmètre D2 mesure donc uniquement la quantité d'hydrogène et d'oxyde de carbone formés. Les débits des différents gaz produits par la double réaction de déshydratation et déshydrogénation sont ainsi connus, et on a de cette façon accès à la cinétique du phénomène.

Cette méthode de mesures rapide et continue manque toutefois de précision dans le cas où les débits mesurés en D1 et D2 sont très voisins, c'est-à-dire lorsqu'une faible quantité de CO_2 est produite au cours de la décomposition, orientée par le catalyseur dans le sens de la déshydratation. Aussi un deuxième système a-t-il été élaboré.

b) Mesures discontinues.

La burette graduée G, remplie d'une solution saturée de chlorure de sodium, acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et colorée par le rouge de méthyle, sert à la mesure du débit total. Le barbotteur S, de type Herman-Moritz, permet le dosage du gaz carbonique contenu dans les gaz formés par absorption dans une solution de potasse, suivie d'une mesure des gaz résiduels dans la burette G. Le dosage de l'oxyde de carbone par absorption dans du chlorure cuivreux ammoniacal manque de précision et n'apporte pas de renseignement complémentaire. Aussi, après mesure du débit et dosage du gaz carbonique, les gaz restants sont expulsés à l'extérieur par le robinet r1 et non par r2, pour ne pas perturber les mesures ultérieures.

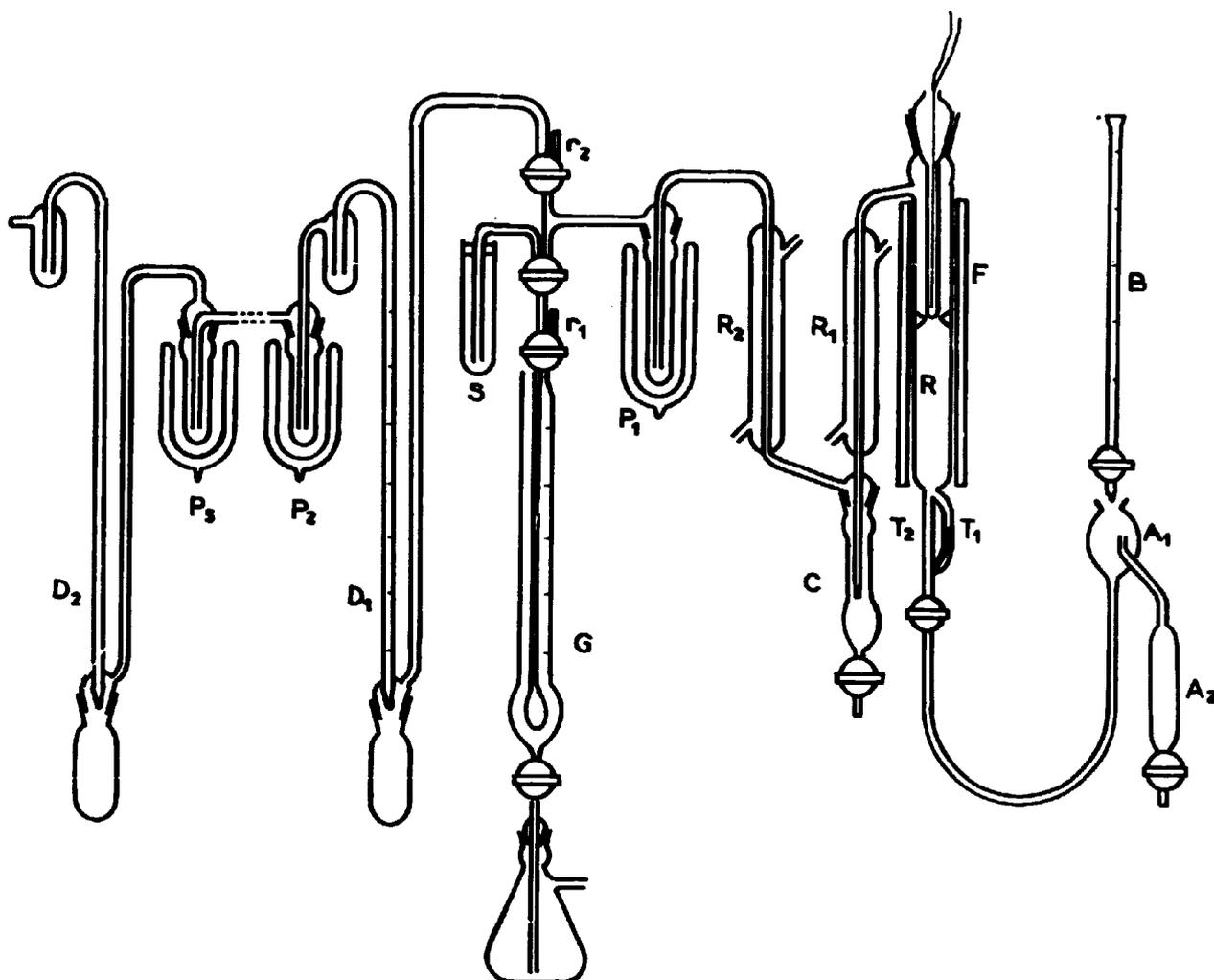


Figure 29

4/ Mode opératoire

La manipulation consiste à mesurer pour chaque température choisie :

- le débit total des gaz formés par la réaction de décomposition ;
- le pourcentage de gaz carbonique produit.

L'acide formique utilisé est de l'acide Merck 264. Le domaine de températures expérimentales retenu est de 305 à 405°C, les débits des produits de la réaction étant, en dehors de cet intervalle, trop forts ou trop faibles pour être mesurés.

Toutes les expériences ont été faites avec le même poids de catalyseur (1 g). Après introduction de l'échantillon dans le réacteur R, et lorsque l'acide formique pur est porté à sa température d'ébullition et le four réglé à la température expérimentale T_1 choisie, l'appareil fonctionne pendant trois heures au moins avant le commencement des mesures, pour que tout l'air contenu dans l'ensemble de l'appareil soit entièrement chassé et que le régime d'ébullition régulière soit bien établi. Pour chaque température une dizaine de mesures du débit total et de la concentration en gaz carbonique sont effectuées afin d'établir une valeur moyenne. Puis le catalyseur est porté à la température T_2 supérieure à T_1 , et un nouveau cycle de mesures est effectué, lorsque le régime régulier est à nouveau atteint, les températures des expériences successives étant toujours croissantes.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1/ Détermination de l'ordre de la réaction.

Dans les conditions expérimentales envisagées, la décomposition de l'acide formique a lieu suivant les deux processus :



La réaction est d'ordre 0 quand elle est indépendante de la pression des vapeurs d'acide formique.

L'enceinte en pyrex ajoute son effet catalytique à celui des masses de contact étudiées. Aussi une première série d'expériences a servi à déterminer le rôle joué par le réacteur et la laine de quartz qui retient le catalyseur dans l'enceinte réactionnelle, en fonction de la température et de la quantité d'acide vaporisé, afin de connaître ultérieurement la part exacte qui revient au catalyseur dans la réaction de décomposition.

Il a été démontré que la réaction est d'ordre 0 à toute température dès que le débit d'acide formique sous forme liquide atteint environ 10 cm³/heure. Dès lors, le débit des gaz produits par la réaction à une certaine température, est constant dans le temps et ne varie plus avec la pression des vapeurs d'acide, dont seule une plus ou moins grande partie est recueillie dans le condenseur C. Ceci traduit une adsorption importante de réactif, garantissant le recouvrement total de la surface active.

Chaque échantillon de catalyseur a été caractérisé par les énergies d'activation relatives à la formation d'oxyde de carbone et de gaz carbonique.

2/ Influence du mode d'activation du catalyseur.

a) Activation à 500°.

La double réaction de déshydratation et déshydrogénation a été réalisée sur des catalyseurs activés de la manière indiquée dans la première partie. Une première série d'expériences a fait appel à des comprimés d'alumine, chauffés sous air ou sous vide poussé. De l'alumine en poudre, activée dans des conditions semblables a été utilisée dans une deuxième série de manipulations. L'influence de la température réactionnelle sur les constantes de vitesse k et k' des réactions de déshydratation et déshydrogénation a été étudiée dans l'intervalle de température de 300 à 400°C avec les différents échantillons de catalyseur.

Les courbes de la figure 30 représentent les variations du logarithme de la constante de vitesse dans le cas de la déshydratation (c'est-à-dire le logarithme du débit de CO en cm³/min) en fonction de l'inverse de la température, et sur la figure 32 est porté $\log k'$ (c'est-à-dire le logarithme du débit de CO₂ en cm³/min) en fonction de $1/T$ pour la réaction de déshydrogénation.

Les pentes de ces droites donnent les valeurs des énergies d'activation des deux réactions. Les valeurs moyennes des débits ainsi que celles des proportions respectives en CO et CO₂ pour les températures extrêmes de l'intervalle étudié sont données pour chaque échantillon de catalyseur dans le tableau n° 9.

b) Activation à 800°.

Les résultats expérimentaux sont consignés de manière analogue dans la seconde partie du tableau n° 9 et les droites des figures 31 et 33 représentent respectivement les variations des logarithmes des débits en CO et CO₂ en fonction de l'inverse de la température pour chaque catégorie d'échantillons activés à 800°C.

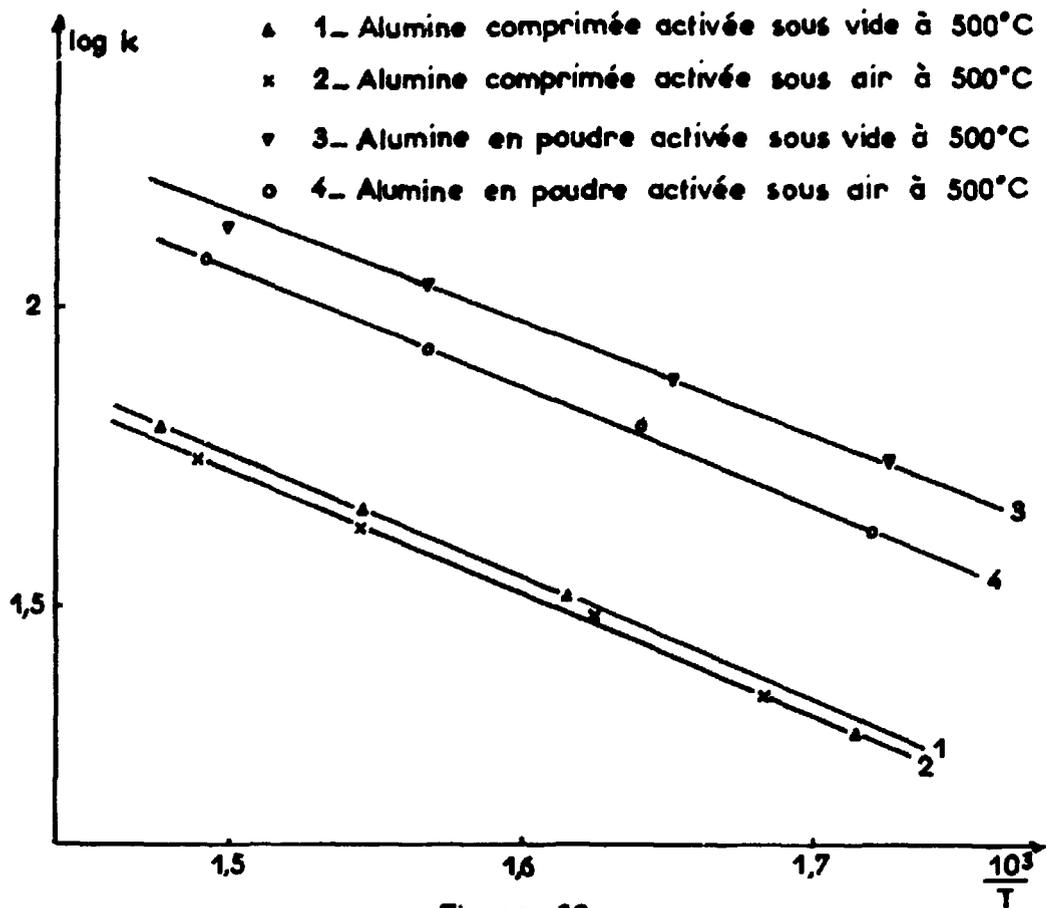


Figure 30
Réaction de déshydratation

Tableau 9

n° de l'expérience	Température d'activation	Etat de l'alumine	Conditions d'activation	Intervalle de température réactionnelle	Débit total cm ³ /min	% CO	% CO ₂
1	500°	Comprimé	Vide	310 - 404	20,2 - 64,9	95,4 - 96,8	2,3 - 1,6
2	500°	Comprimé	Air	321 - 398	23,0 - 58,8	97,4 - 95,2	1,3 - 2,4
3	500°	Poudre	Vide	306 - 393	56,4 - 142,8	97,7 - 96,8	1,15 - 1,6
4	500°	Poudre	Air	308 - 397	43,3 - 128,1	97,0 - 95,0	1,5 - 2,5
5	800°	Comprimé	Vide	320 - 407	26,5 - 75,5	91,0 - 92,8	4,5 - 3,6
6	800°	Comprimé	Air	308 - 404	18,9 - 60,7	97,4 - 94,4	1,3 - 2,8
7	800°	Poudre	Vide	308 - 394	82,6 - 221,5	95,4 - 93,6	2,3 - 3,2
8	800°	Poudre	Air	310 - 396	59,1 - 168,0	98,0 - 95,0	1,0 - 2,5

3/ Discussion des résultats.

a) Réaction de déshydratation.

Il ressort du tableau n° 9 et de l'ensemble des figures 30 à 33 que l'alumine a une activité presque exclusivement déshydratante puisque le pourcentage moyen de CO sur l'ensemble des expériences, est d'environ 95 %. Les 8 droites des figures 30 et 31 sont toutes pratiquement parallèles. Il s'ensuit que dans tous les cas, l'énergie d'activation de la réaction de déshydratation est la même et égale à 9,1 kcal ± 0,5. Il apparaît aussi, d'après les valeurs des constantes de vitesse

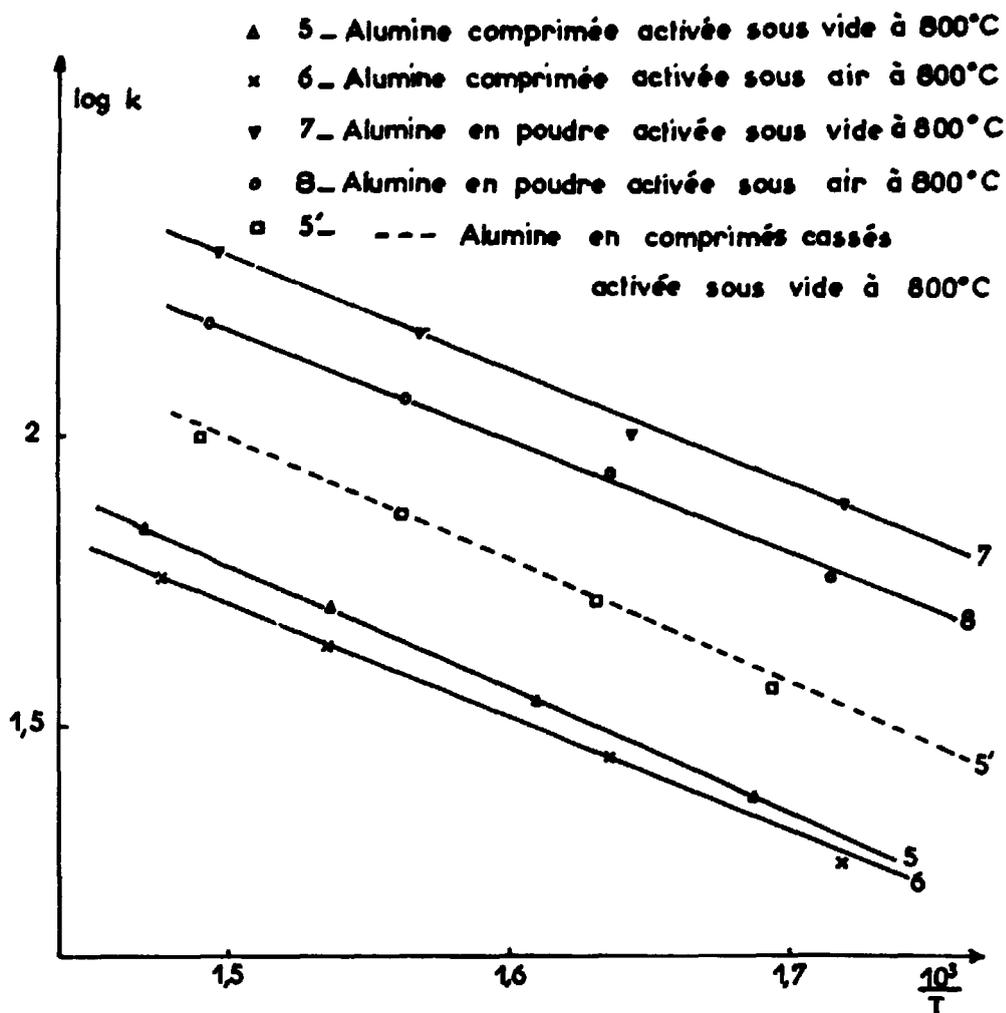


Figure 31
Réaction de déshydratation

pour une température donnée (figures 30 et 31), que l'alumine sous forme de poudre est toujours plus active que sous forme de comprimé. Ceci est dû à une accessibilité plus grande de la masse de contact vis à vis de l'acide formique dans le premier cas. Cette hypothèse est confirmée lorsque les comprimés sont utilisés sous forme fragmentée après activation à 800°C sous vide (voir 1ère partie). La droite 5' (figure 31) correspondant à cette expérience, toujours parallèle aux autres se situe à distance intermédiaire entre la droite 5 (comprimé intact activé dans les mêmes conditions) et la droite 7 (alumine en poudre).

Il faut souligner d'autre part que dans tous les cas (alumine en poudre ou comprimée, activation à 500 ou 800°) l'activité du catalyseur mesurée par la constante de vitesse est plus grande vis à vis de la réaction de déshydratation après une activation sous vide qu'après un traitement à l'air, ce fait étant plus marqué pour la poudre.

Enfin, alors que l'activité déshydratante est sensiblement identique après activation à 500° ou 800°C dans le cas du comprimé, (droites 1 et 2, figure 30 et 5 et 6 figure 31), il n'en est pas de même dans le cas de la poudre qui se montre plus active après chauffage à température plus élevée (droites 3 et 4 figure 30, et 7 et 8 figure 31). Donc la poudre, plus active vis à vis de la réaction de déshydratation car présentant une surface plus accessible au réactif, se montre aussi plus sensible que le comprimé aux conditions d'activation (température et nature de l'atmosphère).

b) Réaction de déshydrogénation.

Les différentes valeurs, en Kcal/mole, de l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation de l'acide formique, calculées à partir des pentes des droites des figures 32 et 33 sont consignées, en fonction des conditions d'activation de la masse de contact, dans le tableau 10.

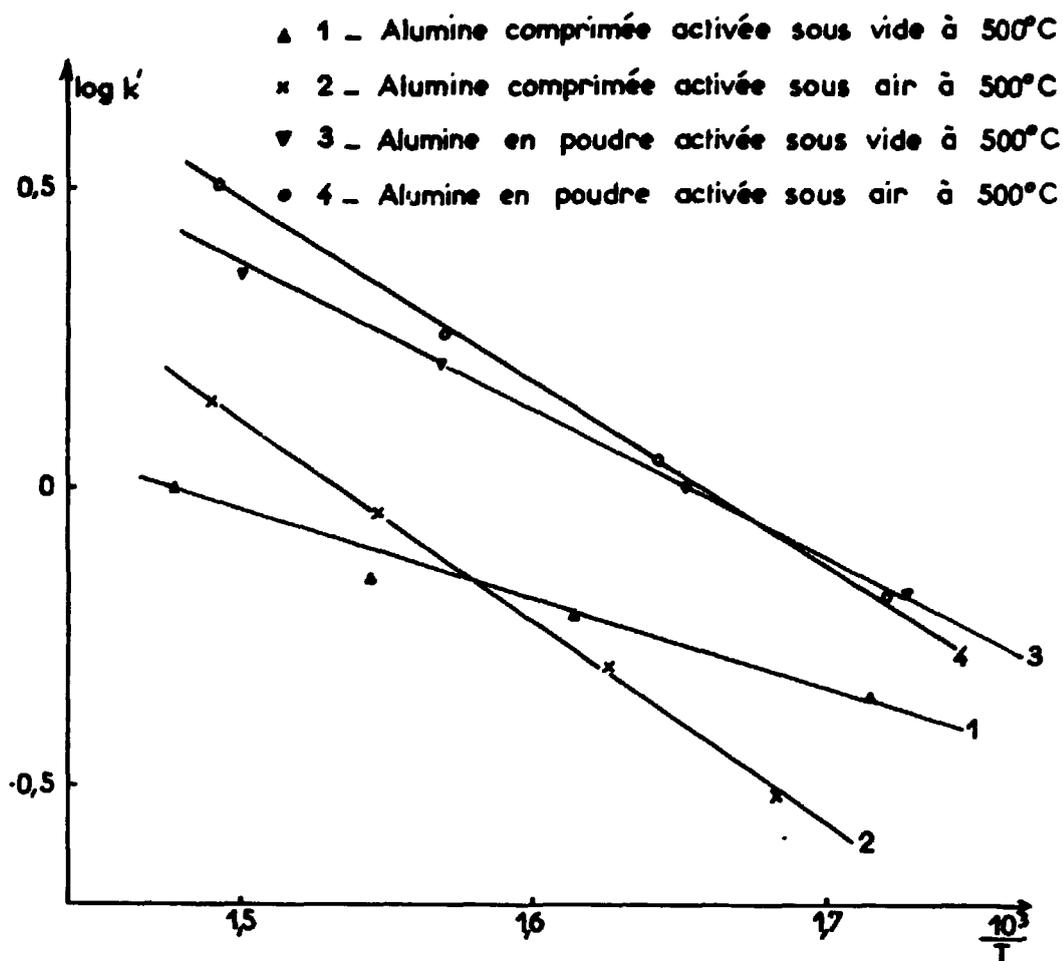


Figure 32

Réaction de déshydrogénation

Tableau 10
Energies d'activation

Etat de l'alumine	Conditions d'activation	Températures d'activation	
		500°C	800°C
Comprimés	Vide	7,0	8,1
	Air	15,5	15,8
Poudre	Vide	11,4	11,8
	Air	14,2	15,8

L'alumine, quel qu'ait été le mode de son activation, ne se montre que très faiblement déshydrogénante, et pour une température donnée, la poudre est toujours plus active que le comprimé, comme vis à vis de la réaction de déshydratation. Lorsque l'activation a lieu à l'air, les comprimés et la poudre présentent une activité qui ne dépend pas de la température du prétraitement activant (500 ou 800°C). Les quatre droites, sensiblement parallèles, se superposent 2 à 2 (droites 2 et 6 pour les comprimés, 4 et 8 pour la poudre).

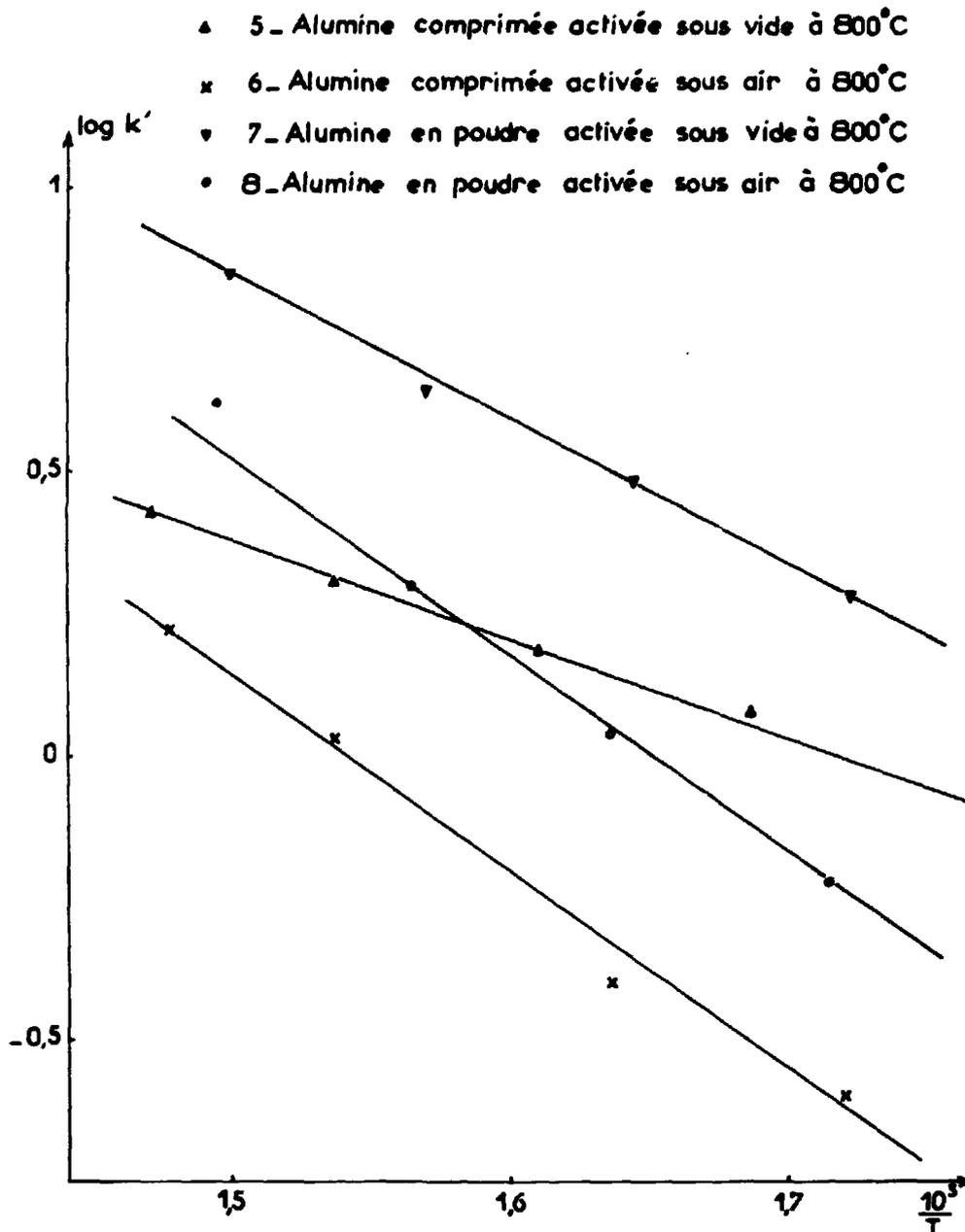


Figure 33

Réaction de déshydrogénation

Mais lorsque l'activation a lieu sous vide, après chauffage à 800° l'activité est sensiblement plus élevée pour les deux types d'échantillon qu'après chauffage à 500° (droites 1 et 5 pour les comprimés, 3 et 7 pour la poudre). D'autre part, pour le comprimé activé sous vide à toute température, l'énergie d'activation est nettement plus faible et elle devient alors inférieure à l'énergie d'activation de la déshydratation. Alors que dans tous les autres cas, l'augmentation de la température réactionnelle entraînait une diminution de la teneur en CO et faisait croître la teneur en CO₂, c'est l'inverse qui se produit alors (tableau 9 expériences 1 et 5). Ainsi le traitement sous vide permet-il un abaissement plus important de l'énergie apparente d'activation lorsqu'il s'agit de comprimés.

Comme, pour une température donnée, la constante de vitesse k dépend de l'accessibilité du solide (poudre ou comprimé), l'activité catalytique est traduite par les énergies d'activation, mais aussi par les facteurs préexponentiels, donnés dans le tableau 11.

Tableau 11

Facteurs préexponentiels

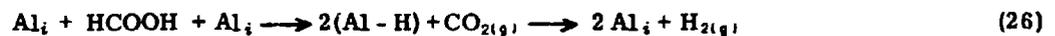
Etat de l'alumine	Conditions d'activation	Températures d'activation	
		500°C	800°C
Comprimés	Vide	$1,78 \cdot 10^2$	$1,10 \cdot 10^3$
	Air	$1,56 \cdot 10^3$	$2,26 \cdot 10^3$
Poudre	Vide	$1,29 \cdot 10^4$	$5,15 \cdot 10^4$
	Air	$1,37 \cdot 10^5$	$5,29 \cdot 10^5$

L'activation sous vide à 500° et 800°C est toujours bénéfique par rapport à l'activation à l'air pour abaisser l'énergie apparente d'activation, aussi bien pour la poudre que pour le comprimé. Mais il se produit corrélativement un net phénomène de compensation, car le facteur de fréquence diminue d'une puissance de dix dans le cas de la poudre, et de 2 à 3 puissances de 10 dans le cas du comprimé.

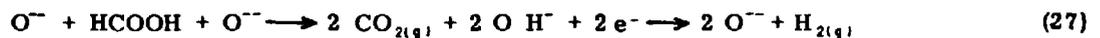
Les échantillons de catalyseur n'ont pas été soumis à l'action de l'hydrogène vers 500°C, donc le raisonnement concernant les modifications apportées par l'hydrogène et les types d'adsorption de l'hydrogène (1ère partie - Chapitre 4) ne s'applique pas ici. Mais on peut constater que l'alumine des comprimés chauffés sous vide à 500°C est non stoechiométrique du fait de son déficit d'oxygène et possède des atomes d'aluminium interstitiels, alors que celle des comprimés chauffés sous vide à 800°C est aussi non stoechiométrique mais avec déficit en aluminium et ions O⁻ en surface. Dans tous les autres cas (comprimés activés à l'air, poudre activée à l'air ou sous vide) l'écart à la stoechiométrie est certainement beaucoup plus faible [58]. Donc la présence des ions O⁻ et très probablement des atomes Al_i favorise la diminution de l'énergie d'activation, bien que se produise en même temps un phénomène très net de compensation. Cependant la constatation précédente milite en faveur d'un mécanisme réactionnel par covalence plutôt qu'avec transfert d'électron, les réactions :



ou :



devant être plus faciles que la réaction (27) :



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les buts principaux des travaux qui viennent d'être exposés étaient d'examiner le comportement d'échantillons d'alumine ayant subi divers traitements en vue de leur activation (compression sous 4 T/cm² ou non, chauffage à 500° ou 800° sous vide poussé ou sous air). Ces traitements peuvent provoquer un écart à la stoechiométrie qui entraîne l'apparition d'une conductivité de type n ou p. Les échantillons ont été utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrogénation de l'éthylène et de décomposition de l'acide formique. Il s'agissait d'établir si l'activité catalytique et la sélectivité des masses de contact employées sont ou non directement en relation avec les propriétés électroniques du catalyseur.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène ayant lieu avec diminution de pression, un appareil ayant un circuit réactionnel à volume constant a été réalisé. Les expériences ont été effectuées sous une pression voisine de 500 mm Hg, dans un intervalle de température de 400 à 550°C. Des mesures manométriques permettent de suivre l'évolution en fonction du temps. Pour la décomposition de l'acide formique, la mesure des débits des gaz produits par la réaction réalisée dans un domaine de température de 300 à 400°C et la détermination de leur nature, ont été effectuées, suivant une méthode dynamique, permettant ainsi de préciser l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

L'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène a montré que lorsque l'éthylène ne se trouve pas en excès dans le mélange réactionnel, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène. Tous les échantillons utilisés, subissant l'action de l'hydrogène à température élevée du fait de sa présence dans le mélange réactionnel, sont catalyseurs, qu'ils soient ou non stoechiométriques, ce qui n'est pas le cas pour l'oxyde de zinc [48]. Les constantes de vitesse de la réaction effectuée à 500°C sont du même ordre de grandeur, quel que soit le traitement antérieur subi par la masse de contact. Cela résulte d'une compensation entre le facteur préexponentiel A et l'énergie apparente d'activation E.

La nature des différents sites d'adsorption de l'hydrogène a été précisée dans chacun des cas et elle paraît être en relation directe avec l'énergie apparente d'activation de la réaction (tableaux 2 et 7). Un mécanisme radicalaire en chaînes analogue à celui proposé par Semenov [53] pour la réaction homogène a été avancé.

Tous les échantillons font preuve d'une forte activité vis à vis de la réaction de décomposition de l'acide formique et orientent celle-ci dans le sens de la déshydratation. La sélectivité n'est sensiblement pas influencée par la nature du traitement qu'a subi l'alumine avant son emploi comme catalyseur, puisque la teneur en oxyde de carbone dans les gaz produits est pratiquement constante et voisine de 95 %. Seule l'activité varie, la poudre se montrant toujours plus active que les comprimés parce que plus accessible au réactif. Les traitements thermiques à 800°C sous vide augmentent notablement l'activité. Il apparaît que les sites actifs dans la réaction de déshydratation ne sont pas modifiés par les divers traitements thermiques, et l'énergie d'activation reste la même pour tous les échantillons. Mais, pour une alumine non stoechiométrique à déficit d'oxygène ou d'aluminium, une diminution sensible de l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation est observée. Toutefois un important phénomène de compensation se produit simultanément du fait d'une diminution notable du facteur de fréquence.

Les phénomènes de compensation pour chacune des deux réactions d'hydrogénation de l'éthylène et de déshydrogénation de l'acide formique semblent d'ailleurs liés entre eux. Lorsque, pour chaque catalyseur employé, le logarithme du facteur préexponentiel est porté en fonction de l'énergie d'activation, le diagramme de la figure 34 donne une droite pour chacune des deux réactions étudiées. Les deux droites sont d'ailleurs pratiquement parallèles. Dans chaque cas il existe donc une relation linéaire de la forme :

77

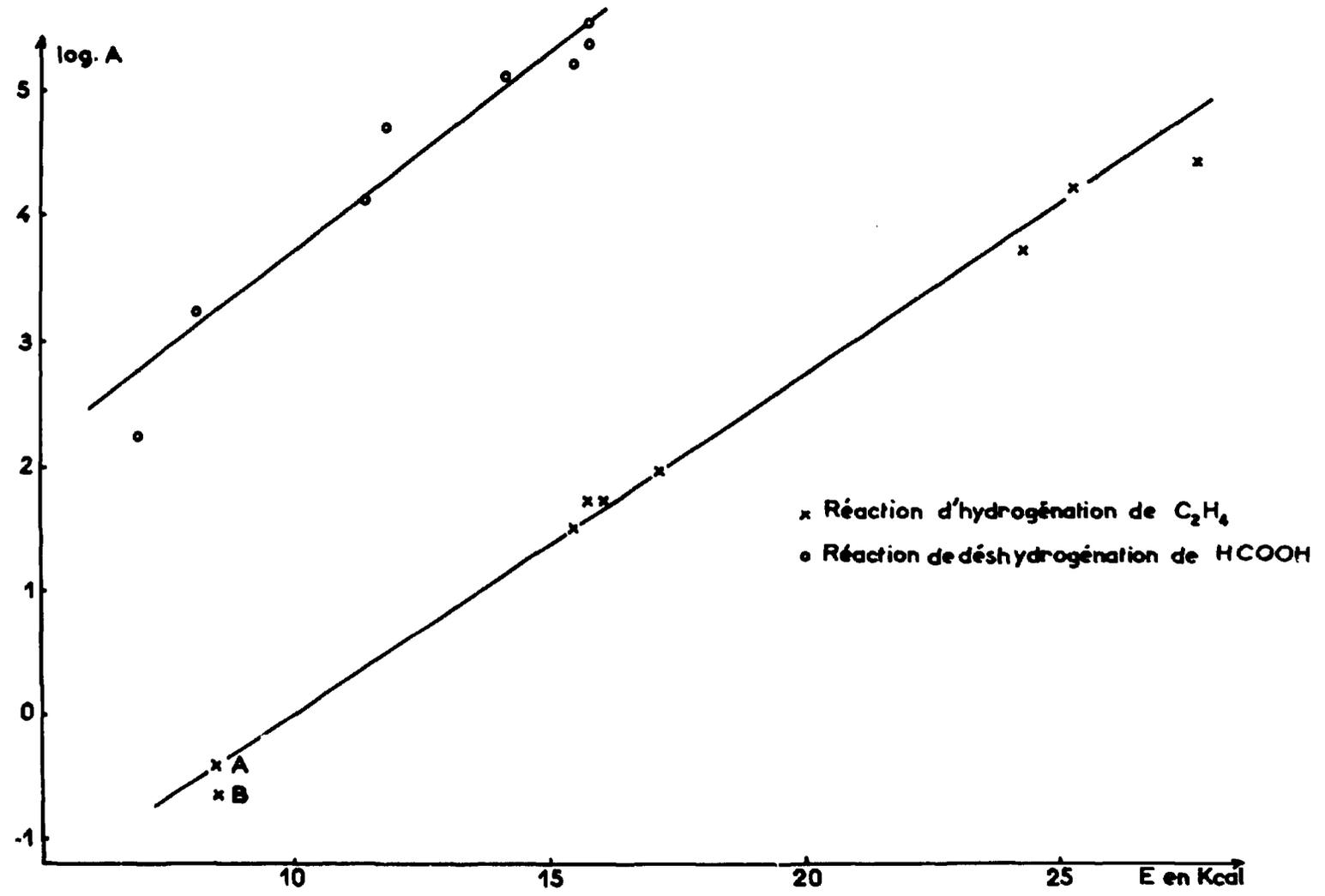


Figure 34

$$\log A = a E + b \quad (28)$$

Cette expression rejoint la relation appelée "règle théta" [98] qui s'écrit :

$$\log A = \frac{E}{R\theta} + \log A_0 \quad (29)$$

En identifiant les équations (28) et (29) il vient :

$$a = \frac{1}{R\theta} \quad b = \log A_0$$

θ est une constante de proportionnalité qui a la dimension d'une température.

Pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène $\theta \sim 450^\circ\text{C}$. $A_0 \sim 1 \cdot 10^{-3}$,

Pour la réaction de déshydrogénation de HCOOH $\theta \sim 450^\circ\text{C}$. $A_0 \sim 5$.

Ce type de compensation se rencontre lorsqu'un même catalyseur a subi des traitements préalables susceptibles de changer sa composition. Dans ce cas, des centres actifs superficiels de nature différente peuvent agir simultanément comme sites de la réaction catalytique. L'effet de compensation est dû au fait que les proportions de ces différents centres actifs, impliquant des énergies d'activation différentes, sont modifiées par les divers traitements du catalyseur [99].

Il ressort de ces faits que l'hypothèse selon laquelle l'activité de l'alumine serait due à la formation d'un semi-conducteur de type n, par perte d'atomes d'oxygène au cours d'un traitement préalable [100] n'est pas seule à retenir, puisqu'il est apparu au cours de ces travaux qu'une structure déficitaire en oxygène n'est pas nécessaire pour que l'alumine soit active en catalyse. Son comportement est plutôt à mettre en parallèle avec les effets des traitements thermiques, ayant pour conséquence de créer des tensions à la surface de l'alumine, donc d'accroître fortement l'énergie superficielle, ce qui est en accord avec les hypothèses émises par Hindin et Weller [17]. Mills et Hindin [101], Weyl [102], Cornelius et collaborateurs [103], avaient signalé auparavant que la surface des catalyseurs oxydes devait être le siège de tensions après déshydratation et que la catalyse de certaines réactions par cette surface était la conséquence d'une diminution de ces tensions. L'importance pour l'activité catalytique des défauts de structure dus au départ d'eau, est aussi soulignée par Egorov [104] dans le cas de l'alumine.

Les activations thermiques créent des sites, identifiés avec certains éléments structuraux du réseau, aptes à chimisorber et à activer les réactifs d'une manière réversible, mais sans qu'un déficit stoechiométrique de la masse de contact soit indispensable. Ces résultats sont importants du point de vue fondamental car ils indiquent soit que la réaction d'hydrogénation de l'éthylène n'est pas régie par un mécanisme électronique, soit que celui-ci ne représente pas l'étape la plus lente du processus réactionnel global. Ils n'apportent donc pas une confirmation de la théorie électronique de la catalyse et suggèrent même que d'autres types de corrélations devraient être établis [98] faisant intervenir les défauts de structure du catalyseur, puisque seuls les défauts liés à la chimisorption des réactifs doivent être en relation avec l'activité de la masse de contact.

Un fait reste cependant certain. C'est qu'aussi bien pour l'hydrogénation de l'éthylène que pour la déshydrogénation de l'acide formique, l'énergie d'activation est abaissée, dès qu'un traitement thermique convenable donne à l'hydrogène la possibilité de s'adsorber de façon covalente, sans libération d'électron.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. RYLAND, M. TAMELE et J.N. WILSON - "Catalysis" Reinhold Publ. Corp. New York 7, 20 (1960).
- [2] V.C.F. HOLM et R.W. BLUE. Ind. Eng. Chem. 43, 501 (1951).
Ind. Eng. Chem. 44, 100 (1952).
- [3] I. LANGMUIR - Trans. Far. Soc. 17, 617 (1921).
- [4] H. ADKINS - J. Am. Chem. Soc. 44, 2175 (1922).
- [5] J.E. NYROP - J. Phys. Chem. 39, 643 (1935).
- [6] T. WOLKENSTEIN - J. Chim. Phys. de l'U.R.S.S. 22, 311 (1948).
J. Chim. Phys. de l'U.R.S.S. 24, 1068 (1950).
J. Chim. Phys. de l'U.R.S.S. 25, 1244 (1951).
- [7] D.A. DOWDEN - J. Chem. Soc. p. 242 (1950).
- [8] K. HAUFFE et H.J. ENGEL - Z. Elektrochem 56, 366 (1952).
Z. Elektrochem 57, 762 (1953).
- [9] P. AIGRAIN et C. DUGAS - Z. Elektrochem 56, 363 (1952).
- [10] M. BOUDART - J. Am. Chem. Soc. 74, 1531 (1952).
- [11] R. FRICKE - Angew. Chem. 51, 863 (1938).
Naturwiss. 31, 469 (1943).
- [12] S. BRUNAUER - Proc. 2nd Intern. Congr. Surf. Activity 2, 17 (1957).
- [13] S.J. TEICHNER, F. JUILLET, B. ARGHIROPOULOS - Bull. Soc. Chim. France 1491 (1959).
- [14] B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, F. JUILLET et S.J. TEICHNER - C.R. 249, 2549 (1959).
- [15] R. CAILLAT, J. P. CUER, J. ELSTON, F. JUILLET, R. POINTUD, M. PRETTRE et S.J. TEICHNER - Bull. Soc. Chim. France 152 (1959).
- [16] B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, P.L. HILAIRE, F. JUILLET et S.J. TEICHNER - 4^{ème} Intern. Symp. Reactiv. Solids (1960).
- [17] S.G. HINDIN et S.W. WELLER - J. Phys. Chem. 60, 1501 (1956).
Adv. in Catalysis 9, 70 (1957).
- [18] G. PARRAVANO et M. BOUDART - Adv. in Catalysis 7, 47 (1955).
- [19] G.M. SCHWAB, G. GREGER, S. KRAWCZYNSKI et PENZKOFER - Z. Physik. Chem. 15, 363 (1958).
- [20] G.M. SCHWAB, J. BLOCK et D. SCHULTZE - Angew. Chem. 71, 101 (1959).
- [21] P. SABATIER et J.B. SENDERENS - C.R. 124, 1358 (1897).
- [22] E.K. RIDEAL - Adv. in Catalysis 9, 8 (1957).
- [23] E.K. RIDEAL - J. Chem. Soc. 121, 309 (1922).
- [24] C. SCHUSTER - Z. Physik. Chem. B 14, 249 (1931).
Trans. Far. Soc. 28, 406 (1932).
- [25] H. ZUR STRASSEN - Z. Physik Chem. A 169, 81 (1934).

- [26] A. FARKAS, L. FARKAS et E.K. RIDEAL - Proc. Roy. Soc. London A 146, 630 (1934).
- [27] G.M. SCHWAB et H. ZORN - Z. Physik Chem. A 171, 421 (1935).
Z. Physik Chem. B 32, 169 (1936).
- [28] E.K. RIDEAL et G.H. TWIGG - Proc. Roy. Soc. London A 171, 55 (1939).
- [29] O. BEECK, A.E. SMITH et A. WHEELER - Proc. Roy. Soc. London A 177, 62 (1940).
- [30] O. BEECK - Rev. Mod. Physics 17, 61 (1945).
Rev. Mod. Physics 20, 127 (1948).
Disc. Far. Soc. 8, 118 (1950).
- [31] A. EUCKEN - Disc. Far. Soc. 8, 128 (1950).
- [32] K.J. LAIDLER et R.E. TOWNSHEND - Trans. Far. Soc. 57, 1590 (1961).
- [33] R.K. SHERBURNE et A.E. FARNSWORTH - J. Chem. Phys. 19, 387 (1951).
- [34] A.C. PAULS, E.W. COMINGS et J.M. SMITH - A.I. ch. E. Journal 5, 4, 453 (1959).
- [35] G.M. SCHWAB - Disc. Far. Soc. 8, 89 (1950).
- [36] R.N. PEASE - J. Am. Chem. Soc. 45, 1196 et 2297 (1923).
R.N. PEASE et C.A. HARRIS - J. Am. Chem. Soc. 49, 2503 (1927).
- [37] G. RIENÄCKER et E.A. BOMMER - Z. Anorg. allgem. Chem. 236, 263 (1938).
- [38] A. FARKAS et L. FARKAS - J. Am. Chem. Soc. 60, 22 (1938).
- [39] R. WYNKOOP et R.H. WILHELM - Chem. Eng. Progr. 46, 300 (1950).
- [40] H. EYRING, C.B. COLBURN et B.J. ZWOLINSKI - Disc. Far. Soc. 8, 39 (1950).
- [41] VAUGHEN et LAZIER - J. Am. Chem. Soc. 53, 3719 (1931).
- [42] LAZIER et VAUGHEN - J. Am. Chem. Soc. 54, 3080 (1932).
- [43] J.F. WOODMAN, H.S. TAYLOR - J. Am. Chem. Soc. 62, 1393 (1940).
- [44] J.F. WOODMAN, H.S. TAYLOR et J. TURKEVITCH - J. Am. Chem. Soc. 62, 1397 (1940).
- [45] A. ROZOVSKII, V. SHCHEKIN et POKROVSKAYA - Kinetika i Kataliz 1, 3, 464 (1960).
- [46] S.W. WELLER et S.E. VOLTZ - Z. Physik. Chem. 5, 100 (1955).
- [47] E.H. TAYLOR et WETHINGTON - J. Am. Chem. Soc. 76, 971 (1954).
- [48] J. AIGUEPERSE et S.J. TEICHNER - Ann. Chimie 7, 13 (1962).
- [49] B.M. ARGHIROPOULOS - Thèse Lyon n° 136 (1962).
- [50] D.D. ELEY - "Catalysis" Reinhold Publ. Corp. New York 3, 49 (1955).
- [51] K.J. LAIDLER - Disc. Far. Soc. 8, 47 (1950).
J. Phys. and Colloid Chemistry 55, 1067 (1951).
- [52] M. BOUDART - Ind. Chim. Belge 23, 383 (1958).
- [53] N.N. SEMENOV - Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity.
Pergamon Press. London (1958) - Moscou (1954).
- [54] T. WOLKENSTEIN - Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs Masson
Paris (1961).
- [55] N. THON et H.A. TAYLOR - J. Am. Chem. Soc. 75, 2747 (1953).
- [56] J. RAVOIRE - Thèse Lyon n° 162 (1958).
- [57] J.P. CUER, J. ELSTON et S.J. TEICHNER - Bull. Soc. Chim. France 81 (1961).
- [58] F. JUILLET - Thèse Lyon n° 170 (1961).
- [59] M. COURTOIS et S.J. TEICHNER - J. Chim. Phys. 59, 272 (1962).
- [60] E. ECHIGOYA et T. SHIBA - Bull. Tokyo inst. Technol Ser B. 133 (1960).
- [61] H.S. TAYLOR - Z. Physik Chem. 475 (1931).
- [62] T. SCHOON et H. KLETTE - Naturwiss 29, 653 (1941).

- [63] A.S. RUSSELL et J.J. STOKES - J. Am. Chem. Soc. 69, 1316 (1947).
- [64] K.V. TOPCHIEVA et I.F. MOSKOVSKAYA - Vest. Moskov. Univ. S.S.S.R. Ser. Mat. Mekh. Khim 2, 22 (1960).
- [65] J. LONG - A paraître.
- [66] R.P. EISCHEMS, W.A. PLISKIN et M.J.D. LOW - Jour. of Catalysis 1, 2, 180 (1962).
- [67] P.J. LUCCHESI, J.L. CARTER et D.J.C. YATES - J. Phys. Chem. 8, 1451 (1962).
- [68] M. LETORT - Thèse Paris n° 2574 (1937).
- [69] M. BOUDART - J. Am. Chem. Soc. 72, 1040 (1950).
- [70] W.K. HALL et P.H. EMMETT - J. Phys. Chem. 63, 1102 (1959).
- [71] A. FRACHON de PRADEL - Thèse Paris (1957).
- [72] Z.G. SZABO, F. SOLYMOSI et I. BATTA - Magyar. Kem. Folyoirat 64, 223 (1958).
Z.G. SZABO et F. SOLYMOSI - Z. Anorg. u. allgem. Chem. 301, 225 (1959).
L.K. FREIDLIN et A.M. LEVIT - Izvest Akad SSSR Otdel Khim. Nauk 625 (1951).
- [73] P. SABATIER - Catalyse en Chimie Organique Paris (1920).
- [74] H. ADKINS et H. NISSEN - J. Am. Chem. Soc. 45, 809 (1923).
- [75] G.M. SCHWAB et E. SCHWAB-AGALLIDIS - J. Am. Chem. Soc. 71, 1806 (1949).
- [76] C.N. HINSHELWOOD et B. TOPLEY - J. Am. Chem. Soc. 123, 1017 (1923).
- [77] G.M. SCHWAB - "Catalysis" Reinhold Publ. Corp. New-York 1 (1954).
- [78] C.N. HINSHELWOOD, H. HARTLEY et B. TOPLEY - Proc. Roy. Soc. (London) A 100, 575 (1922).
- [79] E.K. RIDEAL et G.I. HOOVER - J. Am. Chem. Soc. 49, 104, 116 (1927).
- [80] G.M. SCHWAB - Disc. Far. Soc. 8, 166 (1950).
- [81] D.A. DOWDEN et P.W. REYNOLDS - Disc. Far. Soc. 8, 184 (1950).
- [82] D.D. ELEY et P. LUETIC - Trans. Far. Soc. 53, 1483 (1957).
- [83] G. RIENÄCKER et N.Z. HANSEN - Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 285, 283 (1956).
- [84] R. SUHRMANN et G. WEDLER - Z. Elektrochem. 60, 892 (1956).
- [85] T. OTAKI - J. Chem. Soc. Japan (Pure Chemistry Section) 80, 255 (1959).
- [86] J. FAHRENFORT, L.L. VAN REYEN et W.M.H. SACHTLER - "The Mechanism of Heterogeneous. Catalysis" Chap. 3, 23 - Elsevier Publ. Co. Princeton (1960).
W.M.H. SACHTLER et J. FAHRENFORT - Actes du 2ème Cong. int. Catalyse Paris 1, 831 (1960).
- [87] K. TAMARU - Trans. Far. Soc. 55, 824, 1191 (1959).
- [88] R.P. EISCHEMS et W.A. PLISKIN - Actes 2ème Cong. int. Catalyse Paris 1, 789 (1960).
- [89] J. FAHRENFORT, L.L. VAN REYEN et W.M.H. SACHTLER - Z. Elektrochem. 64, 216 (1960).
- [90] W.M.H. SACHTLER et N.H. DE BOER - J. Phys. Chem. 64, 1579 (1960).
- [91] H.A. TAYLOR - "Surface Kinetics". P.C. Reilly Lectures in Chemistry 12 (1956).
- [92] K. HIROTA, K. KUWATA, T. OTAKI et S. ASAI - Actes 2ème Cong. int. Catalyse Paris 1, 809, (1960).
K. SHINDO, Y. NAKAI, K. FUEKI, K. HIROTA et T. OTAKI - J. Chem. Soc. Japan 80, 1215 (1959).
K. HIROTA, K. FUEKI, K. SHINDO et Y. NAKAI - Bull. Soc. Chem. Japan 32, 1261 (1959).
- [93] L. RIEKERT - Z. Elektrochem. 63, 198 (1959).
Z. Elektrochem. 66, 207 (1962).
Y. HARANO - Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ. 3, 187 (1961).
M.J. DUELL et A.J.B. ROBERTSON - Trans. Far. Soc. 57, 1416 (1961).
- [94] G. DALMAI, A. FRACHON de PRADEL et B. IMELIK - Actes 2ème Cong. int. Catalyse Paris 1, 865 (1960).

- [95] J.B. FISHER et F. SEBBA - Actes 2ème Congrès Inter. Catalyse Paris 1, 711 (1960).
- [96] V.A. KOMAROV, E.A. CHERNIKOVA et G.V. KOMAROV - Zh. Fiz. Khim. 36, 540 (1962).
- [97] G.M. SCHWAB et N. THEOPHILIDES - J. Phys. Chem. 50, 427 (1946).
- [98] M. BOUDART - Chem. Eng. Progr. 57, n° 8, 33 (1961).
- [99] E. CREMER - Adv. in Catalysis 7, 75 (1955).
- [100] W. HARTMANN - Z. Physik 102, 709 (1936).
- [101] G.A. MILLS et S.G. HINDIN - J. Am. Chem. Soc. 72, 5549 (1950).
- [102] W.A. WEYL - Trans. N.Y. Acad. Sci II 12, 245 (1950).
- [103] E.B. CORNELIUS, T.M. MILLIKEN, G.A. MILLS et O.G. OBLAD - J. Physic. Chem. 59, 809 (1955).
- [104] M. EGOROV - Dokladyi. Akad. Nauk. SSSR. 140, n° 2, 401 (1961).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	11
PREMIERE PARTIE - Etude de l'activité catalytique de l'alumine pour la réaction d'hydrogénéation de l'éthylène	15
Chapitre 1 - Résumé des travaux antérieurs sur l'étude cinétique de l'hydrogénéation catalytique de l'éthylène	17
Chapitre 2 - Appareillage	22
Chapitre 3 - Alumines catalytiques et mode opératoire	25
Chapitre 4 - Etude de l'adsorption des réactifs sur l'alumine par mesure de la conductivité électrique	28
Chapitre 5 - Etude cinétique de la réaction d'hydrogénéation de l'éthylène	38
DEUXIEME PARTIE - Etude de l'activité catalytique de l'alumine dans la décomposition de l'acide formique	61
Chapitre 1 - Généralités sur la réaction de décomposition de l'acide formique	63
Chapitre 2 - Techniques expérimentales	67
Chapitre 3 - Résultats expérimentaux	70
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	79

FIN