

# **CHAPITRE I**

## **REACTIVITE DES HYDROCARBURES**

<b>I. Introduction :</b>	<b>59</b>
<b>II. Oxydation des alcanes :</b>	<b>60</b>
<b>II.A. Influence de la longueur de chaîne des n-alcanes :</b>	<b>60</b>
<b>II.B. Influence de la ramification :</b>	<b>63</b>
<b>III. Oxydation des alcènes :</b>	<b>69</b>
<b>III.A. Influence de la longueur de chaîne des 1-alcènes :</b>	<b>69</b>
<b>III.B. Influence du taux de ramification :</b>	<b>71</b>
<b>III.C. Cas particulier des alcènes doubles ou diènes :</b>	<b>73</b>
<b>IV. Oxydation des composés oxygénés aliphatiques :</b>	<b>74</b>
<b>V. Oxydation des composés aromatiques :</b>	<b>77</b>
<b>V.A. Oxydation des composés monoaromatiques :</b>	<b>77</b>
V.A.1. Rappels de réactivité :	77
V.A.2. Oxydation des cycloalkyl- et n-alkylbenzènes :	77
V.A.3 Oxydation des alkylbenzènes très encombrés :	79
V.A.4 Oxydation des polyméthylbenzènes :	80
V.A.5. Oxydation de dérivés oxygénés aromatiques :	81
<b>V.B. Oxydation des composés polycycliques et polyaromatiques :</b>	<b>83</b>
V.B.1. Oxydation des dérivés du naphtalène :	83
V.B.2. Oxydation d'autres composés polycycliques et /ou aromatiques :	85
V.B.3. Oxydation de dérivés oxygénés de composés polyaromatiques :	86
<b>VI. Oxydation en température programmée d'hydrocarbures très lourds :</b>	<b>89</b>
<b>VI.A. Introduction :</b>	<b>89</b>
<b>VI.B. Résultats :</b>	<b>90</b>
VI.B.1. Courbes de conversion des hydrocarbures :	90
VI.B.2. Synthèse et interprétation des résultats :	92
<b>VI.C. Conclusions :</b>	<b>101</b>
<b>VII. Conclusion :</b>	<b>102</b>



## I. Introduction :

L'objectif de chapitre est d'étudier l'oxydation de différentes classes d'hydrocarbures dont la structure chimique est représentative de celles que l'on peut rencontrer dans un gaz d'échappement Diesel réel. Le catalyseur choisi est à base de métal noble (Pt) de teneur pondérale voisine de celle rencontrée dans les pots catalytiques industriels.

La première partie des résultats présentés dans ce chapitre a été obtenue à l'aide d'un montage décrit dans la partie expérimentale en page 186. Rappelons simplement que la concentration de l'hydrocarbure est de 1500 ppmC, la pression partielle en oxygène est 20% et que le catalyseur est à base de platine supporté sur alumine  $\gamma$  avec une teneur de 1%. Le prétraitement du catalyseur avant test consiste en une réduction à 500°C pendant deux heures sous hydrogène pur puis remise à l'air à la température ambiante. Les courbes de conversion sont décrites en montée de température (sauf exception précisée et qui concerne en général des hydrocarbures lourds ayant une forte tendance à se condenser).

La montée de température démarre généralement vers 100°C et s'effectue par palier de 10 à 15 minutes à chaque changement de température. La décision d'augmenter la température est prise lorsque la conversion reste inchangée après deux injections de l'effluent qui sort du réacteur dans le chromatographe. **Chaque injection est séparée d'environ 8 à 10 minutes de l'injection suivante.** On décrit ainsi toute la courbe de conversion entre 0 et 100%.

La conversion est calculée comme étant le rapport entre la concentration de l'hydrocarbure étudié dans l'effluent à une température T et la concentration de l'hydrocarbure en sortie du vaporisateur qui est régulièrement contrôlée à l'aide du by-pass. Une conversion de 100% correspond donc à une absence de pic de l'hydrocarbure étudié sur le chromatogramme. Il est donc important de noter que la conversion de l'hydrocarbure est supposée totale en l'absence d'autres pics sur le chromatogramme mais, dans certains cas, des intermédiaires d'oxydation ont pu être observés par chromatographie et identifiés, après piégeage à froid, par spectrométrie de masse. Le détail des résultats figurera dans le chapitre II.

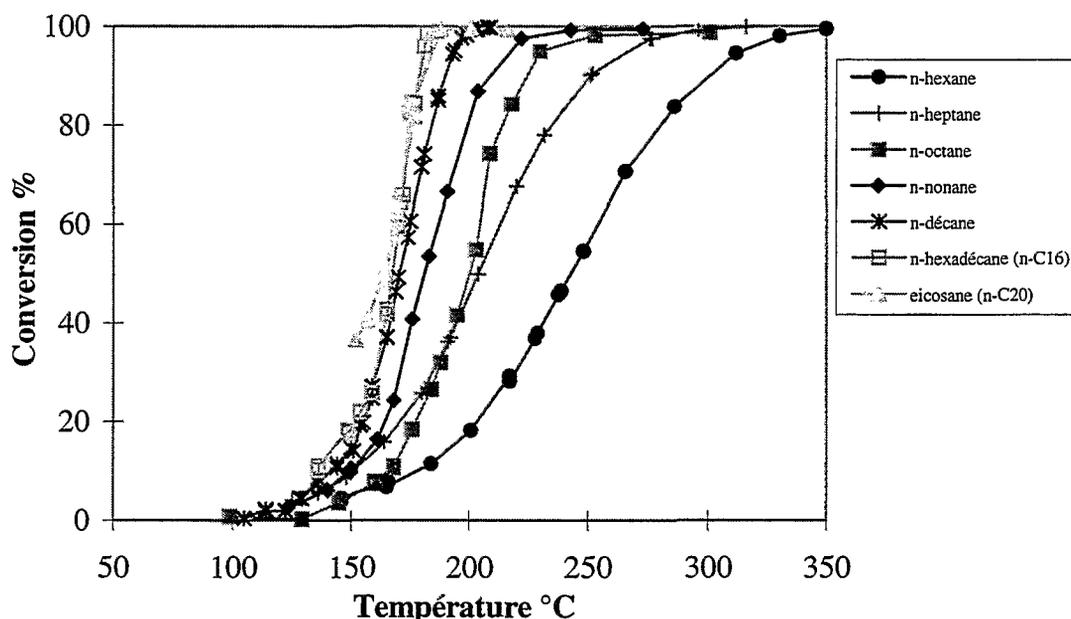
La deuxième partie des résultats présentés dans ce chapitre a été obtenue sur des hydrocarbures particulièrement lourds susceptibles de se trouver en partie dans la fraction organique soluble des particules Diesel. Un montage de test particulier a été utilisé (oxydation en température programmée), la faible volatilité de ces composés ayant posé des problèmes insurmontables avec le montage précédemment décrit.

## II. Oxydation des alcanes :

### II.A. Influence de la longueur de chaîne des n-alcanes :

Comme nous l'avons rappelé dans la partie bibliographique, l'influence du nombre d'atomes de carbone d'un n-alcane sur sa réactivité en conditions d'oxydation totale n'a guère été étudiée pour les composés possédant plus de cinq à six atomes de carbone.

La figure 1 représente nos résultats obtenus pour des n-alcanes possédant entre 6 et 20 atomes de carbone. Il apparaît clairement que la conversion des n-alcanes augmente avec la longueur de chaîne pour les alcanes possédant moins de 10 atomes de carbone. Au-delà, il semble que les n-alcanes présentent des propriétés d'oxydabilité quasi-identiques de sorte que l'on obtient des courbes de conversion du décane, du n-C<sub>16</sub> et du n-C<sub>20</sub> pratiquement superposables.

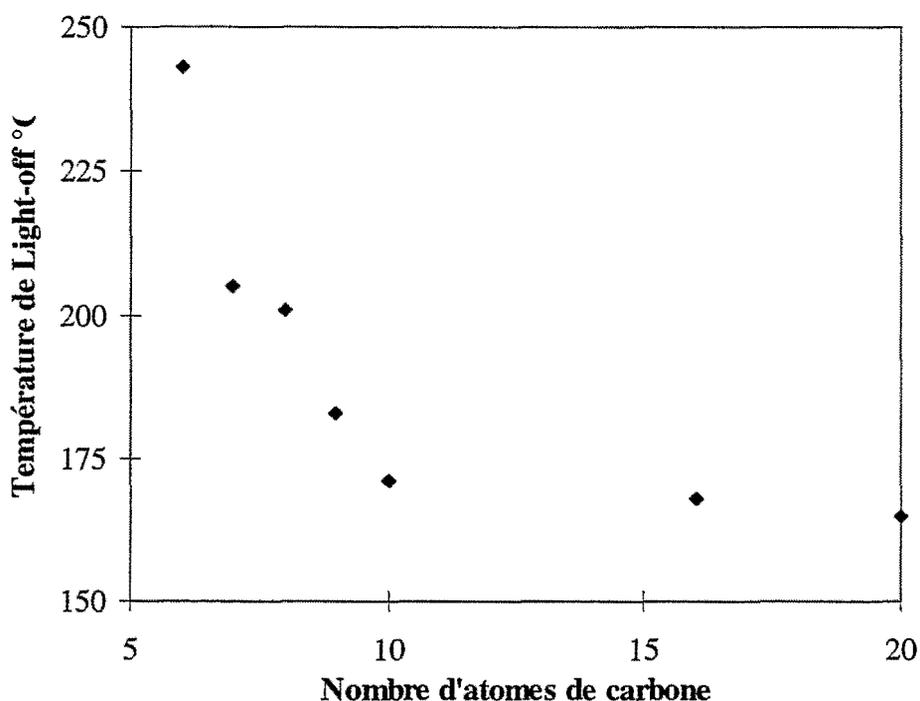


*Figure 1 : Courbes de conversion des alcanes linéaires (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Pour des raisons pratiques la courbe de conversion du n-C<sub>20</sub> a été obtenue en descente de température afin d'éviter au maximum la condensation capillaire dans la porosité du support. En effet, étant donné son haut poids moléculaire, cet hydrocarbure est peu volatile ce qui nécessite de le vaporiser à une température de l'ordre de 115°C pour obtenir la pression partielle souhaitée. Il n'a donc pas été possible de déterminer sa courbe de conversion en partant depuis les basses températures car des pores saturés en hydrocarbure limitent la diffusion de l'oxygène donc retardent l'oxydation de cet hydrocarbure. On a également vérifié avec un alcane plus léger tel que le décane, que la courbe de conversion obtenue en montée de température est identique à celle obtenue en

descente de température à cause de la durée des paliers isothermes qui permet de bien atteindre l'équilibre à chaque palier.

Si on considère que la température de light-off ( $T_{10}$ ), c.-à-d. la température nécessaire à la conversion de 50 % de l'hydrocarbure de départ <sup>(1)</sup>, est un paramètre simple permettant de donner une bonne indication de l'oxydabilité globale d'un hydrocarbure, la figure 2 montre alors que dans nos conditions d'oxydation, la  $T_{10}$  des n-alcanes diminue fortement de l'hexane au décane puis se stabilise à une valeur de l'ordre de 165°C.



*Figure 2 : Température de light-off des n-alcanes (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

La  $T_{10}$  est un paramètre qui dépend fortement des conditions expérimentales et en particulier du métal noble de la phase active (nature, teneur, dispersion) et de la vitesse spatiale horaire (VVH). Elle se révèle néanmoins d'un usage assez pratique pour peu qu'elle soit utilisée avec précaution (car on se situe à un taux de conversion assez élevé puisqu'égal à 50%).

<sup>(1)</sup> On utilise également parfois la terminologie  $T_{50}$  pour désigner la température de light-off. Dans la suite, nous donnerons notre préférence au terme anglo-saxon qui est devenu un terme générique dans le domaine de la catalyse de dépollution des gaz d'échappement.

La figure 3 représente une corrélation entre les valeurs de  $T_{10}$  que nous avons trouvées et le potentiel d'ionisation I de Franck-Condon ( $R + e^- \rightarrow R^{+\bullet} + 2e^-$ ) des n-alcanes [2]. Les valeurs de  $T_{10}$  des alcanes les plus légers, méthane, éthane et propane sont tirées d'une étude sur des hydrocarbures légers effectuée dans des conditions expérimentales voisines des nôtres [1]. Dans la figure 3, elles sont marquées du symbole (\*).

On constate que l'oxydabilité des n-alcanes se corrèle plutôt bien avec le potentiel d'ionisation. Rappelons que l'adsorption des alcanes est dissociative et nécessite donc la rupture d'une liaison C-H.

Il est généralement admis (cf. partie bibliographique) que c'est la rupture de cette liaison qui est la première étape et l'étape limitante de l'oxydation des alcanes [3]. Cette rupture mène à la formation intermédiaire d'un alcène qui réagit par la suite avec l'oxygène.

Lors de l'adsorption dissociative de l'oxygène, des électrons sont transférés du métal vers l'oxygène pour former les espèces hautement réactives  $O^-$  et  $O_2^-$ . Une partie de ces électrons pourraient provenir de l'adsorption de l'hydrocarbure. Le potentiel d'ionisation étant une mesure de l'aptitude que possède un hydrocarbure à céder un électron, il semble que l'on puisse établir un parallèle entre oxydabilité et potentiel d'ionisation [1].

Nos résultats obtenus sur les n-alcanes semblent à priori vérifier cette interprétation mais on peut également envisager que les alcanes courts s'adsorbent plus difficilement que les alcanes longs et que l'augmentation de longueur de chaîne permette de favoriser l'étape d'adsorption déshydrogénante du mécanisme d'oxydation.

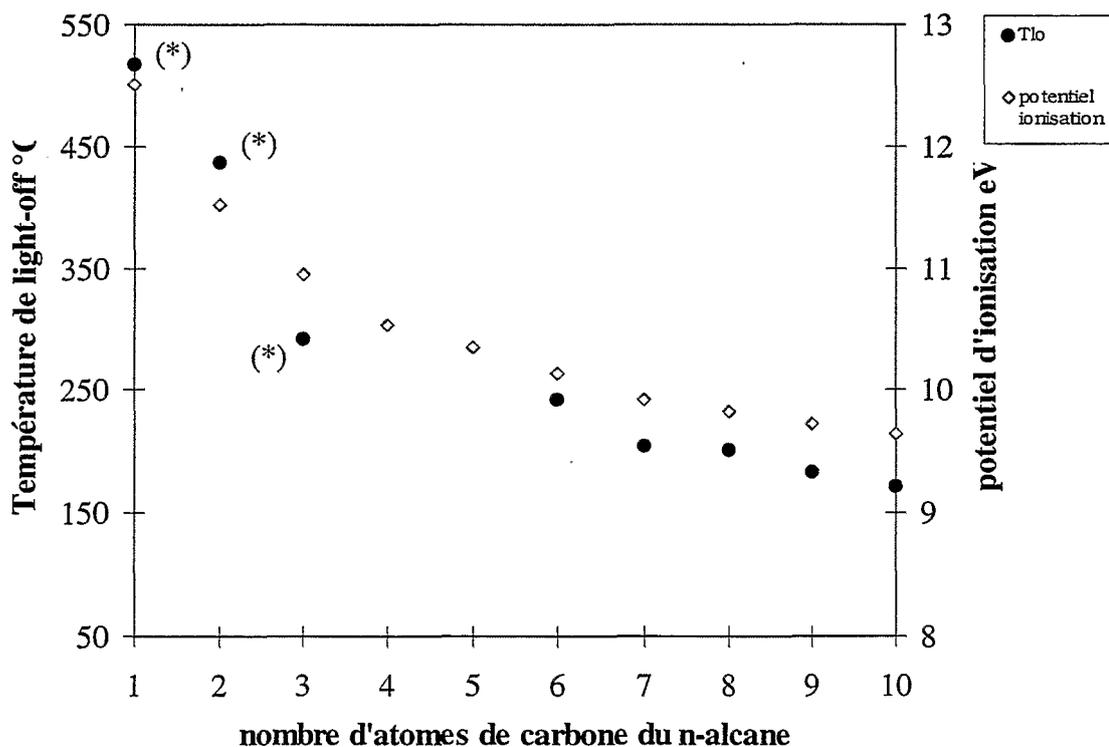
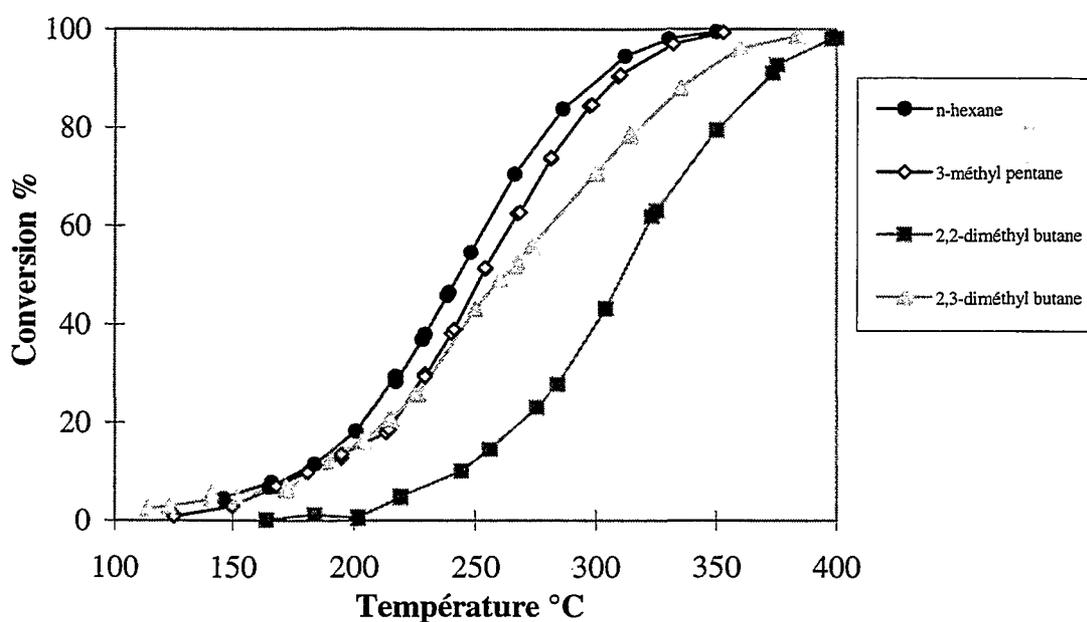


Figure 3 : Corrélation température de light-off / potentiel d'ionisation pour divers n-alcanes.

## II.B. Influence de la ramification :

Pour les alcanes possédant 6, 7, 8, 9 et 16 atomes de carbone, nous nous sommes intéressés au comportement de différents isomères possédant des taux de ramification plus ou moins importants.

Rappelons que les n-alcanes ( $n > 1$ ) ne contiennent que deux types d'atomes de carbone, deux sont primaires, tous les autres étant secondaires. La ramification des n-alcanes permet de faire apparaître des atomes de carbone tertiaires et quaternaires. Dans notre étude, nous nous sommes limités cependant à la substitution des atomes d'hydrogène de la chaîne linéaire uniquement par un ou plusieurs groupements **méthyles**. Les figures 4 à 8 représentent l'effet de la ramification sur la conversion de différentes familles de n-alcanes.



*Figure 4 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcanes à 6 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

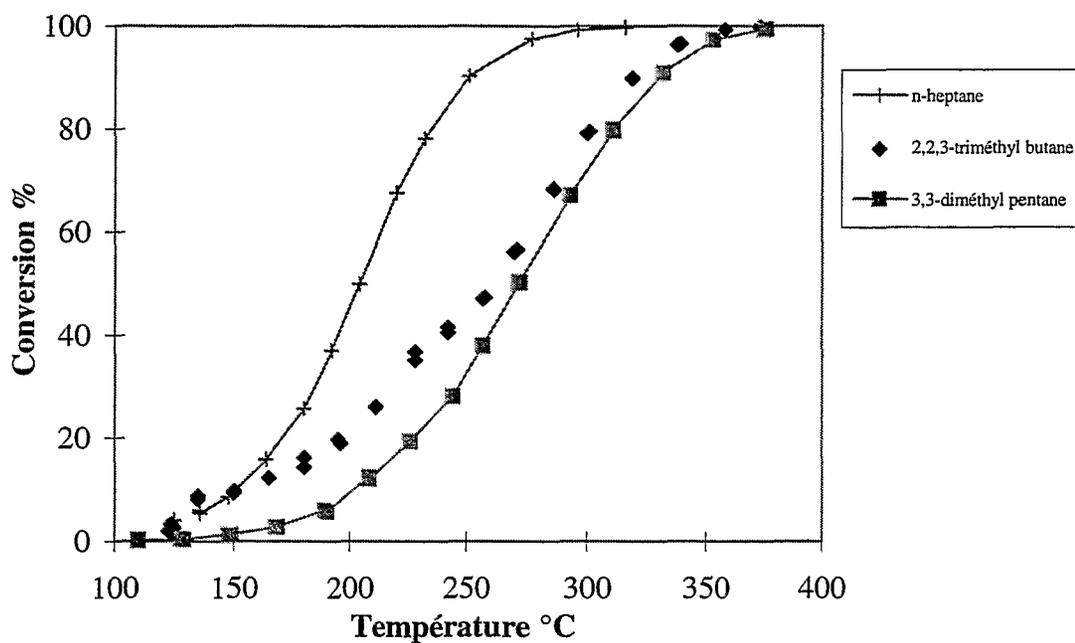


Figure 5 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcane à 7 atomes de carbone ( $HC=1500$  ppmC,  $O_2=20\%$ , catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg,  $VVH = 200000 h^{-1}$ ).

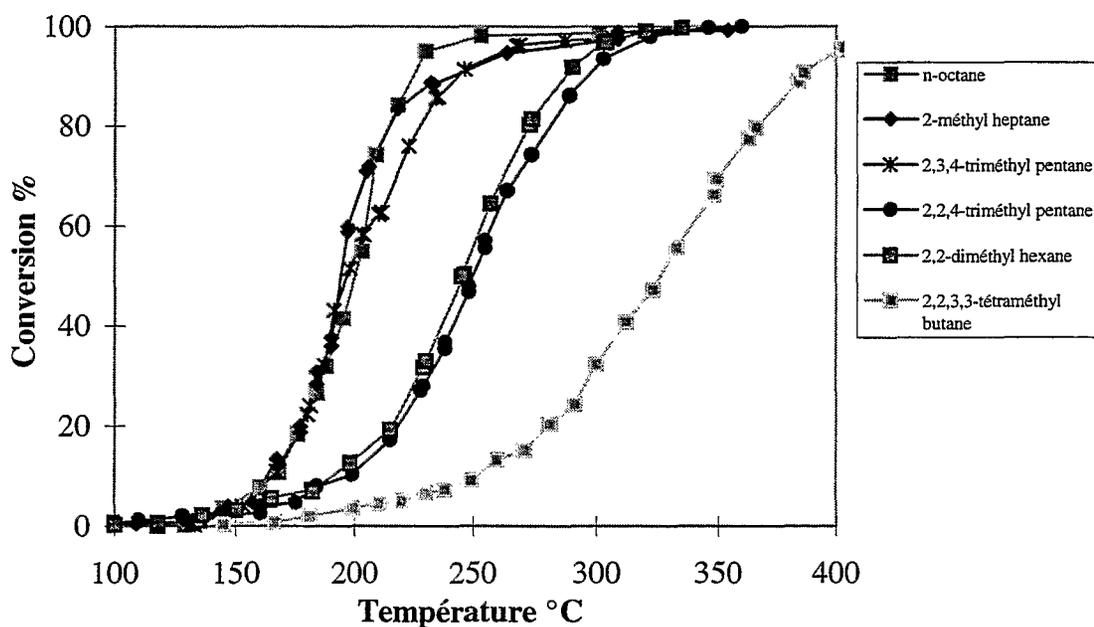
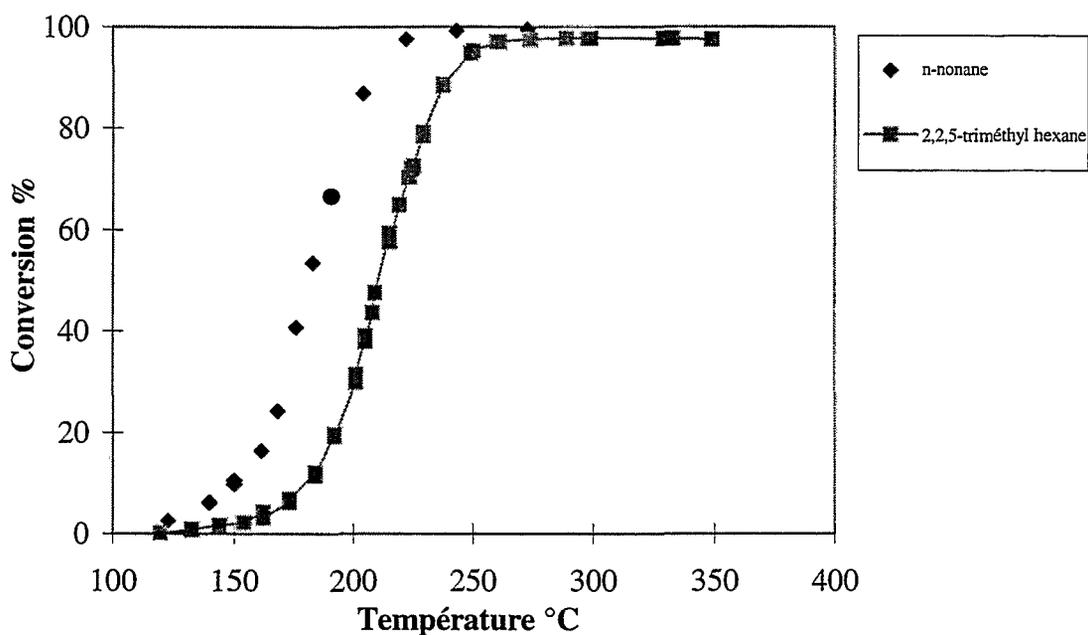
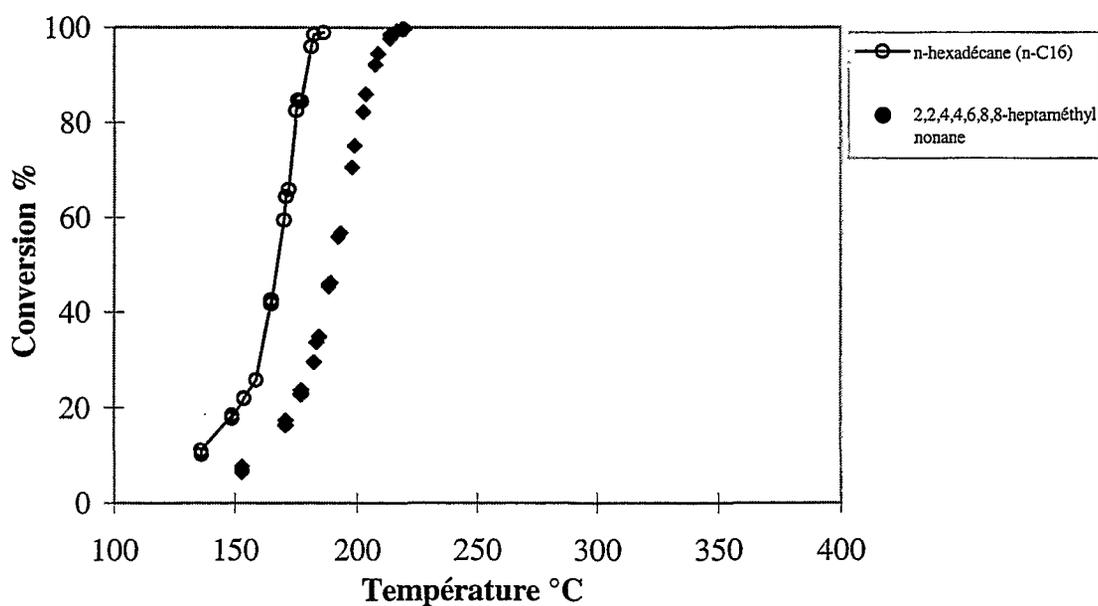


Figure 6 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcane à 8 atomes de carbone ( $HC=1500$  ppmC,  $O_2=20\%$ , catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg,  $VVH = 200000 h^{-1}$ ).



*Figure 7 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcanes à 9 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*



*Figure 8 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcanes à 16 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Il apparaît clairement que selon l'alcane, la  $T_{10}$  est très dépendante du taux de ramification et *ce d'autant plus que la longueur de chaîne de l'alcane est courte* (voir tableau 1 et figure 9).

De façon plus générale **il semble que l'oxydation d'un alcane soit d'autant moins facile qu'il est substitué par des groupements méthyles en grand nombre.**

En d'autres termes, un très faible nombre ou une absence de groupements  $-CH_2-$  ou  $-CH-$  (c.-à-d. d'atomes de carbone secondaire et tertiaire au sein du squelette carboné) se traduit par une oxydabilité beaucoup plus faible.

Contrairement aux n-alcane, il n'est pas possible d'établir de corrélation entre le potentiel d'ionisation et l'oxydabilité comme le montre le tableau 1.

*Tableau 1 : Température de light-off et potentiel d'ionisation des alcanes ramifiés.*

Hydrocarbure	$T_{10}$ (°C)	Potentiel d'ionisation (eV)
n-hexane	243	10,13
3-méthyl pentane	254	10.08
2,3-diméthyl butane	260	10.02
2,2-diméthyl butane	312	10.06
n-octane	202	9.82
2-méthyl heptane	195	9.84
2,2,4-triméthyl pentane	250	9.86
2,2,3,3-tétraméthyl butane	322	9.8

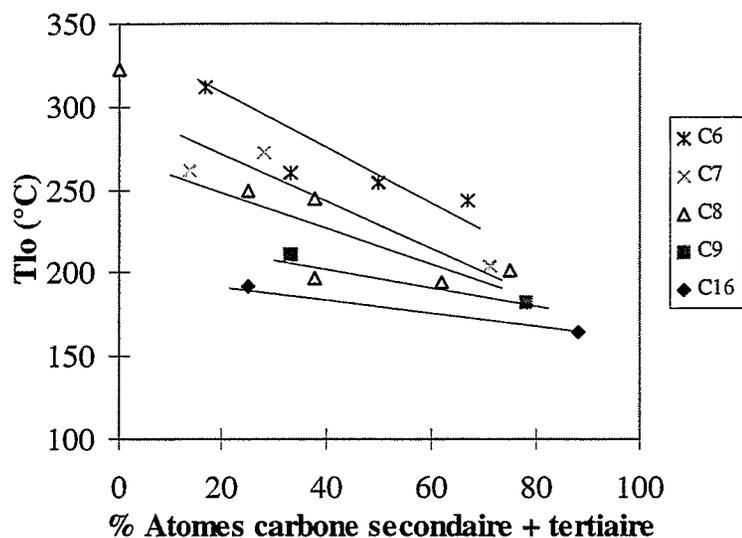
Il semble donc que le potentiel d'ionisation ne soit fonction que *du nombre d'atomes de carbone* de la molécule. De fortes variations du taux de ramification n'influent quasiment pas sur la valeur de I.

On peut donc envisager que dans le cas des molécules très ramifiées, la présence d'un plus grand nombre de types d'atomes de carbone (voir le tableau 3 ) modifie suffisamment la réactivité des liaisons C-C et C-H de telle sorte que l'ionisabilité des molécules puisse être négligée.

Ainsi on remarque que les molécules qui présentent un grand nombre de groupements  $-CH_2-$  s'oxydent à une température beaucoup plus basse que les molécules fortement substituées.

A partir des données du tableau 1, on peut tracer la figure 9 qui montre une corrélation entre la température de light-off et le pourcentage total d'atomes de carbone secondaire et tertiaire de plusieurs familles d'alcane ( $C_6$  à  $C_{16}$ ). On observe une assez bonne corrélation dès que ce rapport est supérieur à 20%. Par ailleurs, la pente des droites obtenues est différente selon les alcanes. Plus l'alcane est court plus la pente est élevée ce qui indique que l'incidence de la ramification est beaucoup plus importante sur les alcanes à courte chaîne que sur les alcanes à chaîne plus longue.

Les points situés à des rapports faibles (< 30%) correspondent aux alcanes qui possèdent un ou plusieurs atomes de carbone quaternaires donc aux alcanes fortement ramifiés ; ils ne se sont pas alignés avec les droites établies.



*Figure 9 : Corrélation Tlo - structure des alcanes ramifiés*

On peut alors penser que ces alcanes très ramifiés ont un mécanisme d'oxydation qui diffère sensiblement de celui de leurs homologues plus faiblement substitués.

En effet, si l'on admet que le mécanisme d'oxydation des alcanes fait intervenir un alcène intermédiaire, alors la molécule d'alcane doit posséder au moins deux atomes de carbone consécutifs portant chacun au moins un atome d'hydrogène (c.-à-d. deux atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires) de manière à pouvoir subir l'étape d'adsorption déshydrogénante telle que décrite par Duprez [4].

Si l'alcane ne possède pas deux atomes de carbone déshydrogénables consécutifs, alors la formation d'un alcène intermédiaire est défavorisée. En effet, la rupture d'une liaison C-H dans un groupement méthyle est plus difficile que dans un groupement  $-CH_2-$  ou  $-CH-$  si l'on se base sur les valeurs d'énergies de liaison C-H dans un alcane (voir tableau 3). Le mécanisme pourrait alors passer directement par une rupture de liaison C-C en première étape ou par une isomérisation du squelette carboné préalable à l'oxydation.

*Tableau 2: Valeurs d'énergie de liaisons C-H d'après [5-6] :*

Type de liaison C-H	Molécule	Énergie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à 298 K
Primaire	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	423
Secondaire	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> / n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	413 / 411
Tertiaire	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	403

Tableau 3 : Relation structure-réactivité dans l'oxydation des alcanes

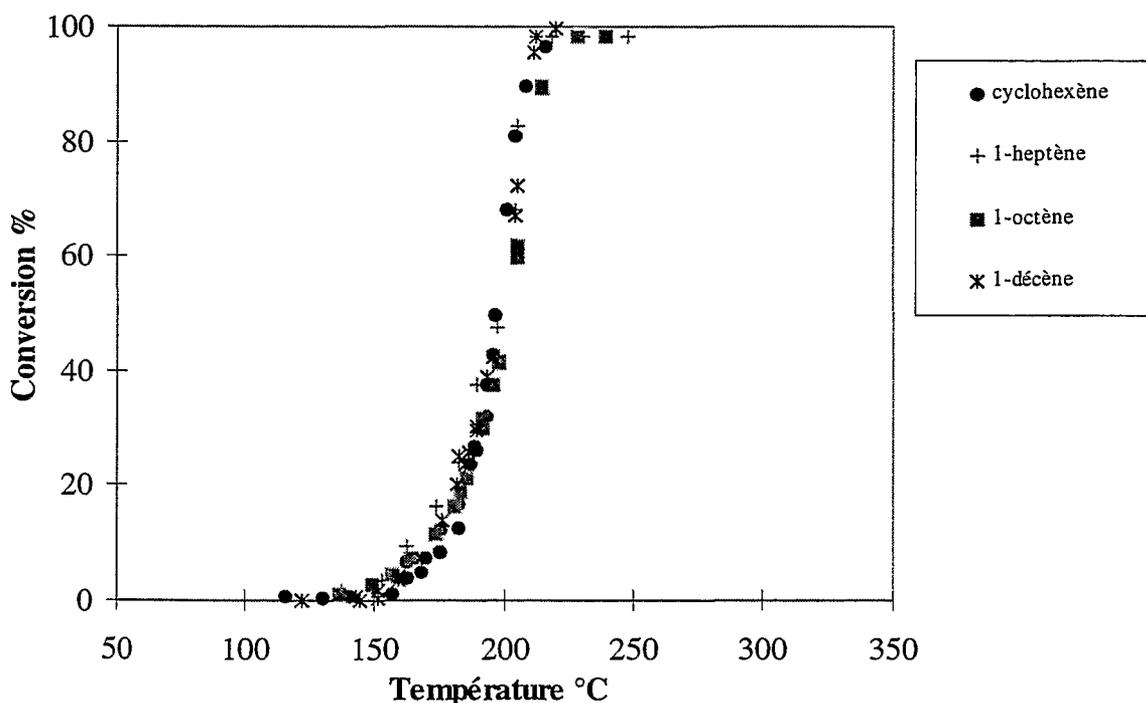
Formule développée	Hydrocarbure	Nombre d'atomes de carbone	T <sub>10</sub> °C	Nombre d'atomes de	
				C primaire C secondaire	C tertiaire C quaternaire
	n-hexadécane	16	165	2 14	0 0
	2,2,4,4,6,8,8- heptaméthylnonane	16	192	9 3	1 3
	n-nonane	9	183	2 7	0 0
	2,2,5- triméthylhexane	9	211	5 2	1 1
	n-octane	8	202	2 6	0 0
	2-méthylheptane	8	195	3 4	1 0
	2,3,4- triméthylpentane	8	197	5 0	3 0
	2,2,4- triméthylpentane	8	250	5 1	1 1
	2,2- diméthylhexane	8	245	4 3	0 1
	2,2,3,3- tétraméthylbutane	8	322	6 0	0 2
	n-heptane	7	204	2 5	0 0
	2,2,3- triméthylbutane	7	262	5 0	1 1
	3,3-diméthylpentane	7	272	4 2	0 1
	n-hexane	6	243	2 4	0 0
	3-méthylpentane	6	254	3 2	1 0
	2,2-diméthylbutane	6	312	4 1	0 1
	2,3-diméthylbutane	6	260	4 0	2 0

### III. Oxydation des alcènes :

#### III.A. Influence de la longueur de chaîne des 1-alcènes :

De la même façon qu'avec les alcanes nous nous sommes intéressés à l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur l'oxydabilité des n-alcènes de C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub>. En effet, l'étude des alcanes a montré que l'oxydabilité est reliée à l'aptitude à subir une étape de déshydrogénation pour former un alcène intermédiaire. Il nous est apparu fort intéressant de savoir si le comportement des alcènes à grande longueur de chaîne correspondait à celui d'un alcane long ou s'il était spécifique en raison de la présence de la double liaison. Cela revient à déterminer si l'oxydation du n-alcène est gouvernée par la présence de la double liaison ou si la présence d'une chaîne alkyle permet à l'alcène de subir également une étape de déshydrogénation. A ce titre, il nous a semblé opportun d'évaluer le comportement du cyclohexène, qui pourrait présenter des propriétés de déshydrogénation différentes en raison de la chaîne alkyle cyclique (cf. figure 10).

Les résultats obtenus sont assez remarquables puisque l'on constate un comportement identique des alcènes linéaires et du cyclohexène.



*Figure 10 : Courbes de conversion des alcènes linéaires (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Si on compare ces courbes à celles des alcanes linéaires possédant un nombre d'atomes de carbone équivalent, il apparaît que :

- le cyclohexène s'oxyde à une température sensiblement inférieure à celle du n-hexane (200 contre 243°C) ;
- le 1-heptène et le 1-octène s'oxydent sensiblement à la même température que les n-alcanes correspondants ;
- le 1-décène s'oxyde à une température sensiblement supérieure au n-décane (200 contre 167°C).

La présence de la double liaison semble donc gouverner complètement la vitesse d'oxydation car, contrairement aux alcanes, la longueur de chaîne semble ne pas avoir d'importance. Dans le cas des alcènes, la chaîne carbonée présente déjà une insaturation et peut ainsi s'adsorber par une liaison  $\pi$  sur le métal, ce qui diffère sensiblement du cas des alcanes où c'est justement l'étape d'adsorption qui est primordiale.

Ces résultats sont légèrement différents de ceux obtenus avec les alcènes très courts tels que l'éthylène et le propène dans les travaux de Bart [1] qui montrent un écart de réactivité de l'ordre de 20 °C entre ces deux hydrocarbures, le propène étant celui des deux qui s'oxyde le plus facilement. Comparativement aux alcanes correspondants, Bart trouve que ces alcènes s'oxydent beaucoup plus facilement (environ 200°C d'écart pour l'éthylène par rapport à l'éthane et 100°C entre le propène et le propane), ce qui montre que l'éthane et le propane sont des molécules difficilement déshydrogénables donc plus difficiles à oxyder. Par ailleurs la présence de la double liaison dans les molécules de propène et d'éthylène facilite leur adsorption par rapport aux alcanes correspondants.

Des résultats antérieurs de Yu Yao [7] mentionnent également une réactivité comparable du propène et du 1-hexène ce qui semble confirmer que c'est bien la présence de la double liaison qui gouverne l'oxydation.

Ainsi, l'oxydation des alcènes longs se révèle **insensible** à la longueur de chaîne.

Si l'on compare la réactivité des alcanes et des alcènes linéaires en fonction de la longueur de chaîne on constate que pour les molécules très courtes, la présence d'une insaturation permet une meilleure adsorption et donc l'oxydation de l'alcène est plus facile que celle de l'alcane correspondant. Dans le cas des molécules plus longues, l'adsorption des alcènes est toujours aussi forte et indépendante de la longueur de chaîne mais les alcanes correspondants s'oxydent d'autant plus facilement que la chaîne est longue. L'oxydation devient gouvernée par la réactivité de l'alcane, l'effet de l'insaturation n'étant plus prépondérant. La transition de comportement relatif alcane-alcène se situe au niveau des hydrocarbures à 7 ou 8 atomes de carbone dans nos conditions de pression partielle en oxygène et hydrocarbure.

Par ailleurs dans le cas des molécules faiblement adsorbées, tels que les alcanes légers, la surface du métal est couverte en majorité par l'oxygène et l'oxydation est rendue difficile à la fois par la faible réactivité de l'alcane mais aussi par la compétition d'adsorption avec l'oxygène qui est défavorable à l'hydrocarbure. En augmentant la longueur de chaîne, la compétition d'adsorption reste élevée mais la réactivité de l'hydrocarbure augmente par sa plus grande capacité à se déshydrogéner.

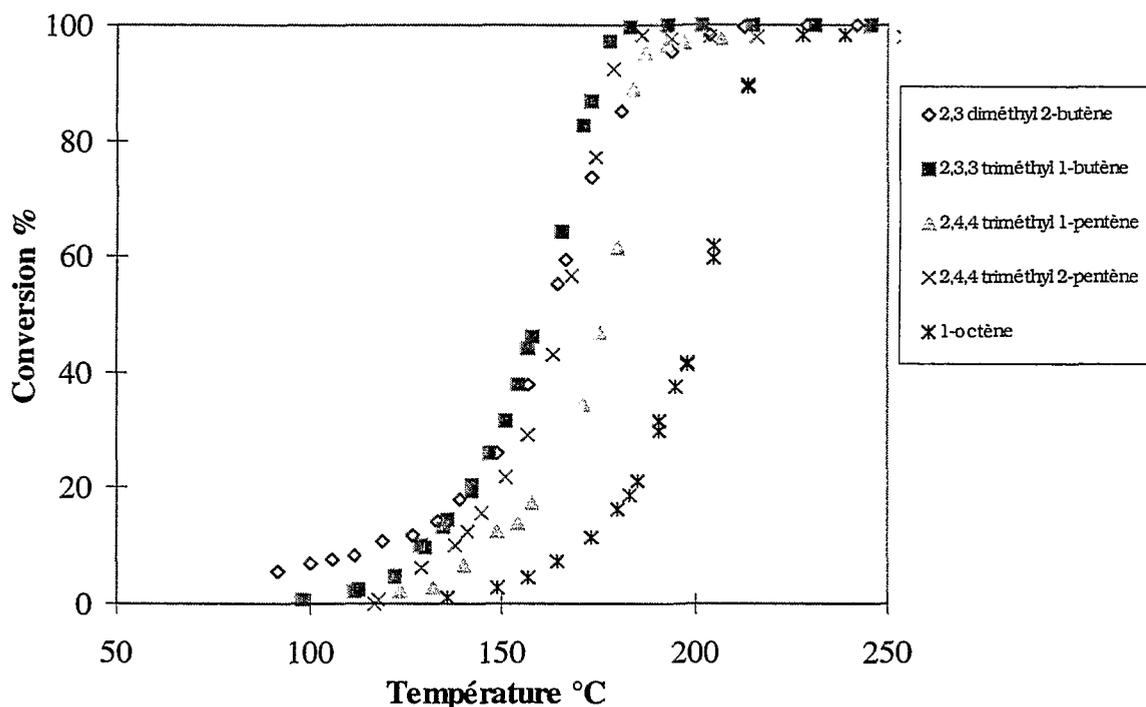
Le comportement des alcènes est différent. Avec les alcènes courts, l'augmentation de l'adsorption par rapport à l'alcane correspondant suffit à expliquer la plus grande réactivité de l'éthylène et du propène par rapport à l'éthane et au propane. Avec les alcènes plus longs, l'adsorption est toujours élevée mais l'oxydabilité de la molécule est indépendante de la longueur de chaîne bien que l'on puisse s'attendre, comme pour les alcanes que la réactivité de la chaîne carbonée augmente. On est donc amené à considérer que l'oxydation des n-alcènes long est inhibée par la présence de la double liaison. Celle ci entraîne une adsorption forte qui inhibe celle de l'oxygène.

Il est donc fort probable que la différence de comportement avec les alcanes équivalents s'explique par la forte adsorption des alcènes qui entrent en compétition avec l'oxygène mais également avec leur propre adsorption (ordres négatifs d'oxydation des alcènes, ordre positif de l'oxygène, Yu Yao [7], Schwartz [8]).

### **III.B. Influence du taux de ramification :**

En complément des essais effectués avec les alcènes linéaires, il apparaissait important d'évaluer la réactivité d'autres alcènes présentant des propriétés physico-chimiques différentes en terme de réactivité et de force d'adsorption. Les alcènes très ramifiés nous sont apparus comme des hydrocarbures possédant de telles propriétés.

La figure 11 représente les résultats de conversion obtenus avec des isomères ramifiés du 1-hexène, 1-heptène et 1-octène. A titre de comparaison on a fait figurer les résultats du 1-octène que l'on peut considérer comme un hydrocarbure représentatif du comportement des alcènes linéaires terminaux.



*Figure 11 : Courbes de conversion d'alcènes de 6 à 8 atomes de carbone fortement ramifiés (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Il apparaît très clairement qu'il existe un très fort effet de la substitution sur le comportement en oxydation. Dans les quatre cas étudiés, qui correspondent à un taux élevé de substitution des atomes de carbones sp<sup>2</sup> de la double liaison, il y a toujours au moins deux substituants portés par un de ces deux atomes de carbone.

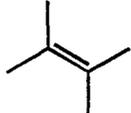
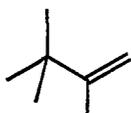
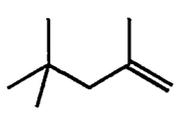
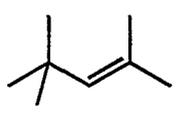
On constate ainsi (cf. tableau 4) que dans le cas du 2,3 diméthyl 2-butène (quatre substituants méthyles sur la double liaison), du 2,3,3 triméthyl 1-butène (un substituant méthyle et un substituant tertiobutyl en position *gem* sur la double liaison) et du 2,4,4 triméthyl 2-pentène (deux substituants méthyles en position *gem* et un substituant tertiobutyl sur la double liaison) l'oxydabilité de ces hydrocarbures est fortement accrue, leur température de light-off se situe entre 160 et 166°C soit environ 40°C de moins que les alcènes terminaux.

Dans le cas du 2,4,4 triméthyl 1-pentène (un substituant alkyle et un substituant méthyle en position *gem*), la température de light-off est légèrement plus élevée (176°C).

On peut donc conclure que l'oxydabilité globale des alcènes fortement substitués de la molécule augmente fortement par rapport à celles des alcènes terminaux. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où la présence de groupements alkyles sur la double liaison devrait avoir tendance à augmenter la force d'adsorption par effet inductif donneur. On peut donc penser que c'est l'encombrement stérique généré par les substituants qui empêche l'interaction entre les électrons  $\pi$  de la double liaison et les particules de platine d'être maximum. L'alcène est alors moins

fortement lié à la surface et donc l'auto-inhibition observée avec les alcènes linéaires longs devient négligeable. Dans le cas du 2,4,4 triméthyl 1-pentène la gêne stérique est réduite ce qui peut expliquer les 10-16°C d'écart de réactivité de cet hydrocarbure avec les autres molécules d'alcènes ramifiés.

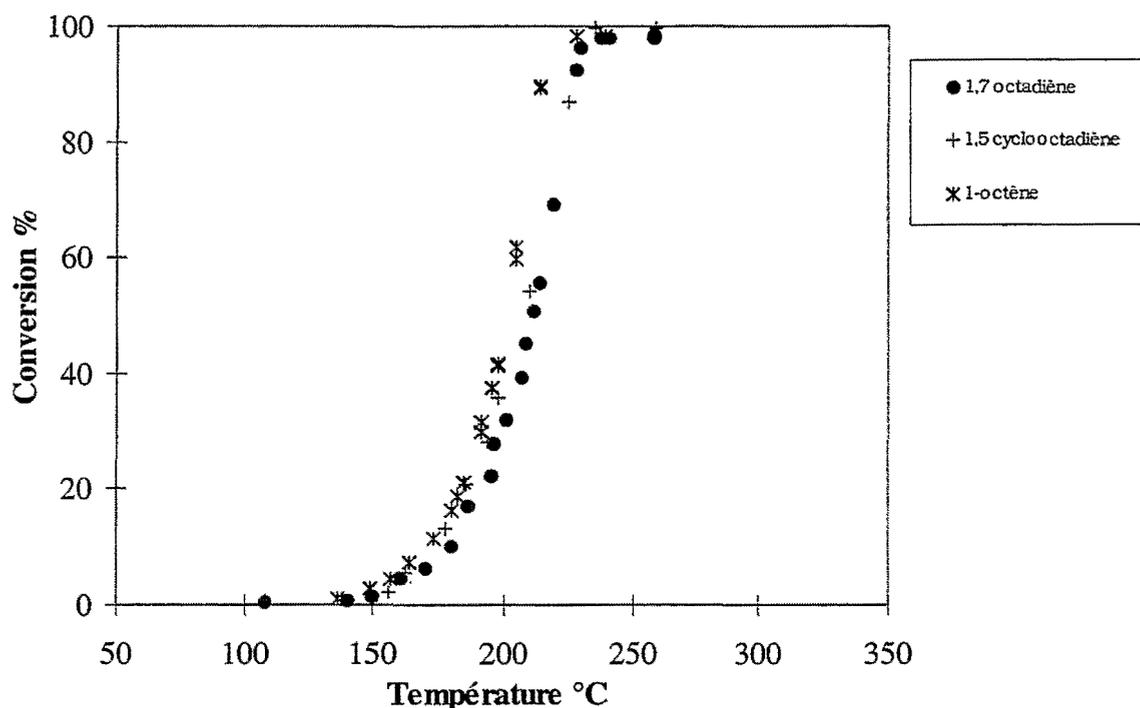
Tableau 2 : Nomenclature des alcènes ramifiés utilisés

	$T_{10}$ °C	
	162	2,3 diméthyl 2-butène
	160	2,3,3 triméthyl 1-butène
	176	2,4,4 triméthyl 1-pentène
	166	2,4,4 triméthyl 2-pentène

Ainsi on a pu vérifier le rôle de la force d'adsorption dans l'oxydabilité des alcènes. Il va de soi que l'on ne peut pas négliger totalement que le nombre et le type de substituants puissent également modifier notablement la réactivité chimique du complexe activé formé par l'adsorption de l'alcène considéré.

### III.C. Cas particulier des alcènes doubles ou diènes :

A partir des résultats obtenus avec les alcènes, ramifiés ou non, il nous a semblé judicieux d'évaluer le comportement des diènes non conjugués que l'on peut assimiler à des " alcènes doubles " et dont on peut penser, à priori, qu'en dehors de toute considération de réactivité, ils doivent s'adsorbent très fortement. Nous nous sommes donc intéressés au comportement du 1,7 octadiène et du 1,5 cyclooctadiène en comparaison de celui du 1-octène, voir figure 12.



*Figure 12 : Conversion des diènes à 8 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

On constate un faible écart de réactivité, les deux diènes se comportant de façon similaire et s'oxydant à une température de l'ordre de 10°C supérieure à celle du 1-octène.

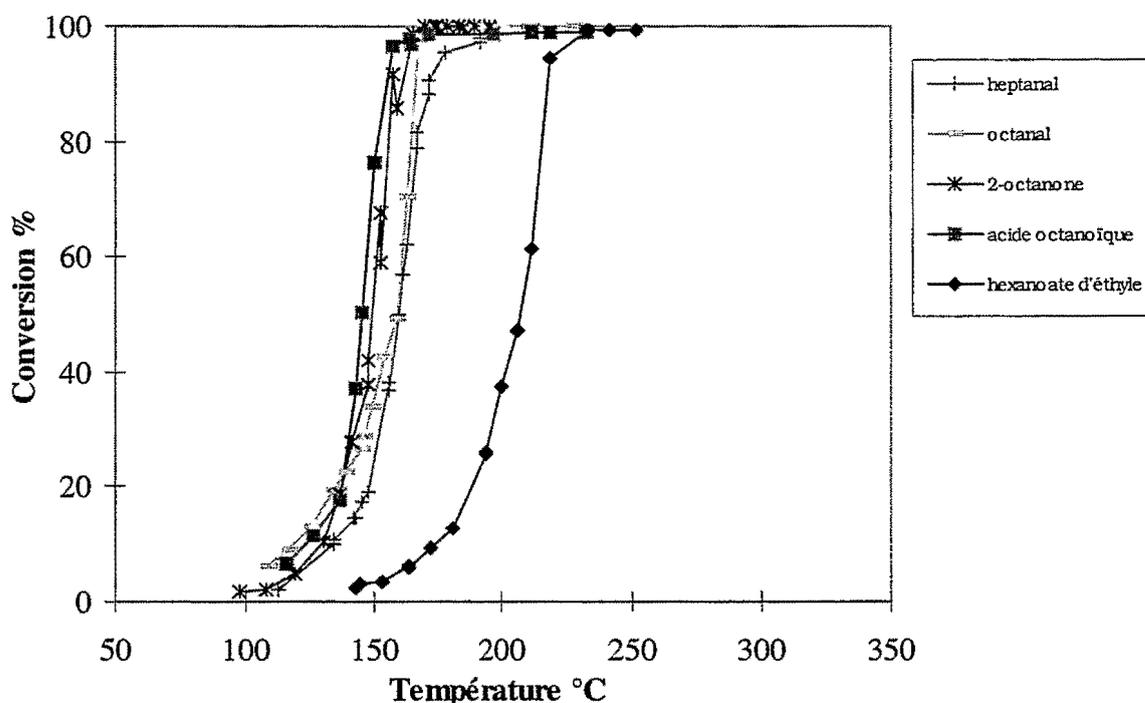
Ce résultat confirme que l'adsorption des alcènes terminaux est suffisamment forte pour que la présence d'une insaturation supplémentaire dans la structure ne modifie que légèrement le taux de couverture de la surface métallique par l'hydrocarbure et donc la compétition d'adsorption avec l'oxygène. L'effet d'adsorption est donc renforcé mais dans une plus faible mesure qu'attendu en raison de la très forte pression partielle en oxygène dans le test (on peut s'attendre à un ordre nul en oxygène, voire légèrement négatif).

#### **IV. Oxydation des composés oxygénés aliphatiques :**

Comme cela a été préalablement décrit dans la partie bibliographique, un certain nombre d'auteurs ont mis en évidence la formation de nombreux composés oxygénés lors de l'oxydation totale des hydrocarbures. Peu ont effectué une étude ciblée sur la réactivité intrinsèque des composés oxygénés. Il est en effet particulièrement important de savoir si des composés d'oxydation intermédiaires possèdent des réactivités très différentes de l'hydrocarbure de départ.

Une étude plus approfondie de ces intermédiaires et de leur formation sera décrite dans le chapitre III.

Nous nous sommes donc intéressés particulièrement à la réactivité de composés possédant une fonction carbonyle réactive. De façon plus précise nous avons évalué, à nombre d'atomes de carbone constant, une cétone, un aldéhyde, un acide carboxylique et un ester (voir figure 13). Par ailleurs, de façon similaire avec ce qui a été fait avec les alcènes, nous avons comparé la conversion d'aldéhydes aliphatiques de longueur de chaîne variable (*ie.* à 7 et 8 atomes de carbone).



*Figure 13 : Conversion de composés carbonyles aliphatiques (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Les courbes de conversion obtenues conduisent à différentes constatations particulièrement intéressantes :

- on ne constate pas de différences de comportement entre l'heptanal et l'octanal ce qui semble signifier que c'est la liaison carbonyle qui fixe la vitesse d'oxydation, de façon analogue à ce qui se passe pour les n-alcènes avec la double liaison carbone-carbone.

- la température de light-off des aldéhydes, cétones et acides carboxyliques aliphatiques se situe entre 145 et 160°C soit environ 50°C de moins que celle du n-alcane correspondant (*cf.* tableau 5)

- plus le degré d'oxydation du carbone portant la liaison C=O est élevé, plus l'oxydation est facilitée ( $T_{10}$  acide octanoïque <  $T_{10}$  octanal).

- l'hexanoate d'éthyle possède un comportement très différent de celui des autres composés carbonyles. Sa température de light-off est sensiblement égale à celle du n-octane.

Tableau 3 : Température de light-off des composés carbonylés à 8 atomes de carbone.

Hydrocarbure	Température de light-off (°C)
<i>n</i> -octane	202
octanal	157
2-octanone	149
acide octanoïque	145
hexanoate d'éthyle	205

La liaison carbonyle joue donc un rôle comparable à celui de la double liaison des alcènes dans la vitesse d'oxydation. De la même manière que dans le cas des alcènes, l'environnement de la double liaison C=O, qui est différent dans le cas d'un aldéhyde, d'une cétone d'un acide ou d'un ester, joue également un rôle important.

Nous n'avons pas étudié spécifiquement les alcools, des travaux intéressants et explicatifs étant présents dans la littérature [1, 8-9]. Il ressort de ces études que les alcools s'adsorbent de façon similaire aux alcanes, c.-à-d. de façon dissociative. L'étape lente de la réaction d'oxydation est la rupture de la liaison C-H située en  $\beta$  du groupement hydroxyle et ceci explique qu'il n'y a pas d'influence de la longueur de chaîne des alcools sur leur vitesse d'oxydation à partir de l'éthanol.

Dans le cas des composés possédant une liaison carbonyle, l'adsorption est facilitée par la présence de l'insaturation. En revanche, contrairement au cas des alcènes, la polarisation de la liaison C=O diminue certainement la force d'adsorption de cette liaison par rapport à celle de l'alcène et n'entraînerait donc pas d'auto-inhibition de l'oxydation pour cause de trop forte adsorption. De plus, cette liaison, par la présence de l'oxygène, est particulièrement réactive. Ceci explique sans doute la forte réactivité des composés carbonylés de type aldéhyde, cétone et acide.

Le cas singulier de l'ester pourrait s'expliquer par la forte stabilisation apportée par le groupement éthyle sur le groupement carboxylate. Il est du reste connu en chimie organique que les esters sont moins réactifs que les acides dont ils sont issus [10].

Ce comportement particulier de l'ester peut cependant nous donner quelques indications sur le mécanisme d'oxydation des composés carbonylés. En effet, il est connu que les acides carboxyliques peuvent dans certaines conditions perdre du dioxyde de carbone à des températures comprises entre 100 et 200°C pour donner un produit décarboxylé. Il faut pour cela que l'acide possède une liaison multiple en position  $\beta$  ou  $\gamma$ . Allinger et al. [10] citent le cas des  $\beta$  céto-acides qui se décarboxylent rapidement dès 50 à 60°C en milieu acide. Le produit initial de la réaction est la forme énolique d'une cétone.

De manière analogue aux alcools, il est possible que, dans le cas des acides, une déshydrogénation en  $\beta$  du groupe carboxylate est favorisée alors qu'elle ne l'est pas du tout dans le cas des esters où le groupement carboxyle est moins fortement attracteur à cause de l'effet inductif donneur du groupe éthyle.

Dans le cas des aldéhydes et cétones, on pourrait invoquer une rupture de liaison C-H en  $\beta$  ou  $\gamma$  de la liaison carbonyle pour former des composés possédant alors une liaison carbone-carbone conjuguée à la liaison carbonyle.

## **V. Oxydation des composés aromatiques :**

### **V.A. Oxydation des composés monoaromatiques :**

#### V.A.1. Rappels de réactivité :

Les composés aromatiques de part leur structure chimique et leur abondance dans toutes les sources d'hydrocarbures fossiles sont des composés potentiellement intéressants à étudier. Si le benzène a reçu beaucoup d'attention dans la catalyse d'épuration - essentiellement en raison de sa toxicité-, ses homologues supérieurs autres que le toluène et les xylènes ont été fort peu étudiés alors qu'ils sont souvent très fortement majoritaires en concentration.

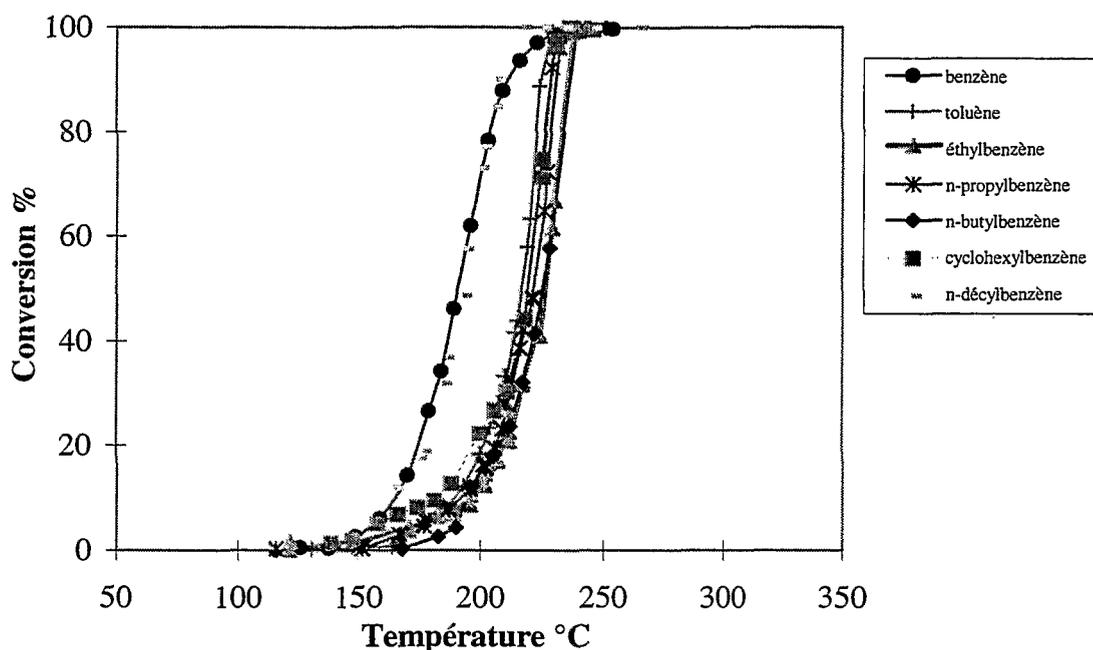
Le noyau aromatique, de part son noyau d'électrons  $\pi$  fortement délocalisés qui lui confère une énergie de stabilisation (*ie.* de résonance) particulière, se comporte dans les réactions de la chimie organique souvent de façon très différente de la double liaison carbone-carbone telle qu'on la rencontre dans les alcènes. Il est en général considéré comme beaucoup moins réactif. Par ailleurs il a été établi que la nature des substituants d'un cycle benzénique influe beaucoup sur sa réactivité [10, p. 380]. Ainsi, en général les alkylbenzènes sont plus réactifs que le benzène lui-même en raison de l'effet inductif donneur du carbone  $sp^3$  de la chaîne alkyle vers le carbone  $sp^2$  du noyau aromatique. A l'opposé, un substituant carboxyle désactive légèrement le cycle par effet inductif attracteur cette fois en raison de l'électronégativité de l'oxygène porté par le carbone carboxylique.

Il nous est apparu intéressant de comparer les réactivités en oxydation totale de différents alkylbenzènes en faisant varier la longueur, la ramification et le nombre de substituants alkyles afin de vérifier s'ils sont, ou non, responsables d'une activation du noyau aromatique.

#### V.A.2. Oxydation des cycloalkyl- et n-alkylbenzènes :

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus avec les substituants méthyles, éthyles, n-propyles, n-butyles, n-décyles et cyclohexyles.

La figure 14 présente les courbes de conversion obtenues en comparaison de celle du benzène.



*Figure 14 : Conversion des n-alkylbenzènes et du cyclohexylbenzène (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

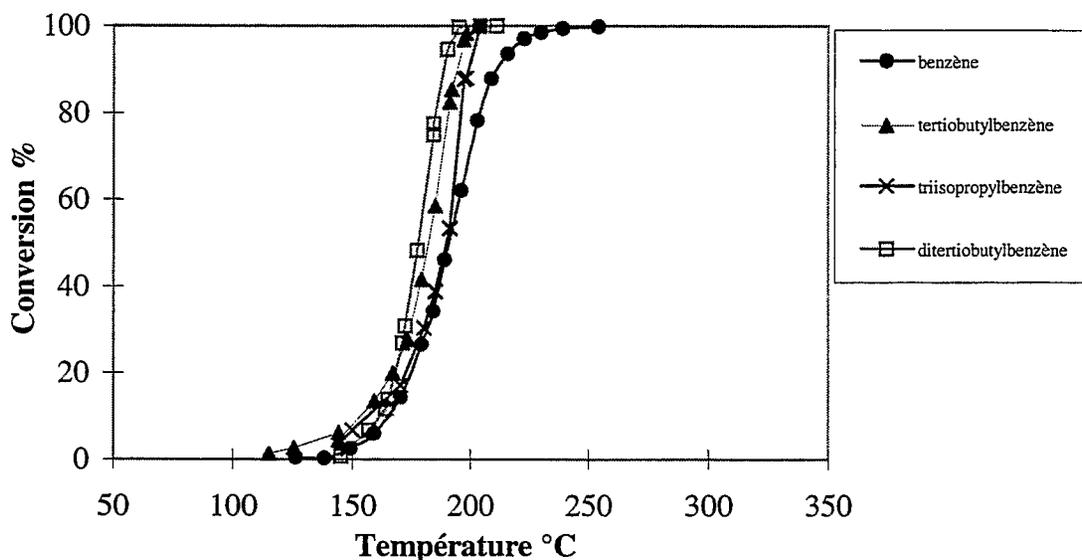
Il apparaît clairement deux types de comportement : le benzène et le n-décylbenzène s'oxydent à une température de l'ordre de 30°C inférieure à celle des n-alkylbenzènes et du cyclohexylbenzène qui semblent se comporter similairement. Ainsi, il ne semble pas y avoir d'effet de longueur de chaîne entre le toluène et le n-butylbenzène et d'effet particulier lié à la présence d'un substituant cyclohexyle puisque les courbes de conversion sont très proches les unes des autres.

La plus grande réactivité du benzène par rapport à ses dérivés substitués peut paraître surprenante compte-tenu de la réactivité normalement plus élevée du noyau aromatique substitué. Si on la compare au n-hexane et au cyclohexène, l'écart de réactivité est assez important. Ainsi la T<sub>10</sub> du benzène est de 190°C contre 210°C pour le cyclohexène et 243°C pour le n-hexane.

Cependant, ces résultats sont analogues à ceux de Bart [1] et Barresi [12] sur platine et Amon-Mézière [11] sur palladium, qui ont déjà constaté cette plus grande réactivité du benzène par rapport au toluène (environ 20°C). Comme le suggèrent Barresi *et al.* [12] il est fort possible que le benzène possède un mécanisme d'oxydation différent de celui de certains de ses homologues substitués. On proposera dans le chapitre III un mécanisme d'oxydation des n-alkylbenzènes de type parallélo-consécutif.

### V.A.3 Oxydation des alkylbenzènes très encombrés :

Dans une approche similaire à celle adoptée avec les alcanes et les alcènes, il nous est apparu intéressant d'étudier des dérivés du benzène possédant une ou plusieurs chaînes alkyles fortement substituées.



*Figure 15 : Conversion des alkylbenzènes fortement branchés (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

La figure 15 présente les résultats obtenus avec le tertio-butylbenzène, le 1,4 ditertio-butylbenzène et le 1,3,5 triisopropylbenzène. Contrairement aux n-alkylbenzènes à chaîne courte, l'oxydation de ces composés semble :

- légèrement plus facile que celle du benzène pour les composés possédant au moins un groupement tertio-butyl
- sensiblement équivalente à celle du benzène pour le triisopropylbenzène.

Ces résultats peuvent conduire à deux interprétations possibles. La première repose sur la nature stérique de ces substituants qui pourrait gêner l'adsorption plane du noyau aromatique sur une particule de métal, en forçant le noyau à rester à une distance métal-molécule plus importante que dans le cas du benzène ou de ses dérivés n-alkyles. Ceci pourrait en partie expliquer pourquoi les deux composés comportant un groupement tertio-butyle s'oxydent un peu plus facilement que le triisopropylbenzène, stériquement légèrement moins encombré. Une seconde interprétation, non contradictoire avec la précédente, repose sur l'oxydabilité de la chaîne latérale. En effet, dans le cas du tertio- et du para ditertio-butylbenzène, les liaisons qui peuvent se rompre sont seulement de type C-C ou C-H primaire dont on a vu précédemment, avec les alcanes, que leur rupture est défavorisée.

Dans le cas du triisopropylbenzène, chaque substituant isopropyl possède bien un unique atome de d'hydrogène labile lié à un atome de carbone tertiaire mais l'absence d'autres liaisons C-H facilement déshydrogénables dans le squelette du substituant défavorise également l'oxydation des chaînes latérales. Il est alors possible que le début de la conversion passe par une attaque directement sur le noyau aromatique. L'oxydation est par ailleurs facilitée par la moindre adsorption de la molécule sur le platine ce qui permet l'activation d'une plus grande quantité d'oxygène.

#### V.A.4 Oxydation des polyméthylbenzènes :

Il nous a semblé intéressant d'évaluer l'effet de plusieurs substituants méthyles du noyau aromatique sur sa conversion afin de déterminer si le renforcement de la densité électronique du noyau  $\pi$  influe ou non sur l'oxydabilité globale de la molécule. Afin de rester cohérent du point de vue électronique, nous n'avons évalué que des noyaux polysubstitués en position *mé*ta comme dans le m-xylène et le 1,3,5 triméthylbenzène que nous avons comparés au toluène et au benzène (voir figure 16).

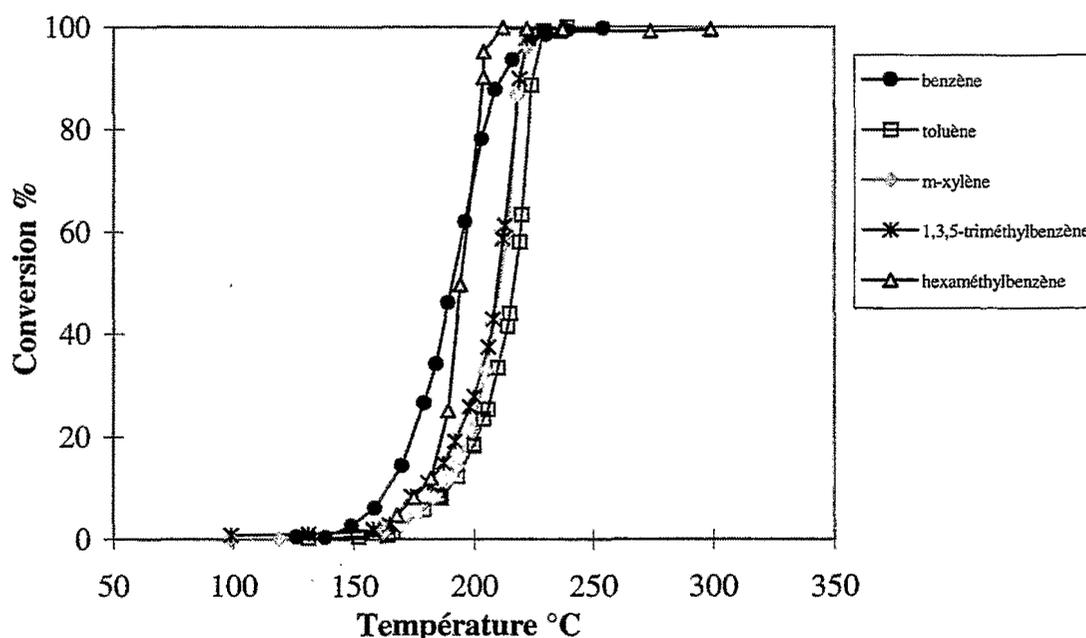


Figure 16 : Conversion des polyméthylbenzènes (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).

On constate que le comportement des dérivés faiblement polysubstitués est très proche de celui du toluène. Leur oxydation semble plus facile d'environ 6°C. En ce qui concerne l'hexaméthylbenzène, son comportement tend à se rapprocher fortement de celui du benzène.

On est donc amené à considérer que la substitution du noyau aromatique en modifie sensiblement la réactivité. D'après le tableau 6, on constate que la liaison la plus fragile des

polyméthylbenzènes est la liaison qui relie le carbone aromatique au carbone de la chaîne latérale. On peut donc penser que plus le nombre de substituants méthyles du composé est grand plus la probabilité de rupture de liaison est grande et donc plus l'oxydabilité de la molécule est élevée. Néanmoins, on ne peut pas exclure un effet stérique du au nombre élevé de substituants dans le cas de l'hexaméthylbenzène.

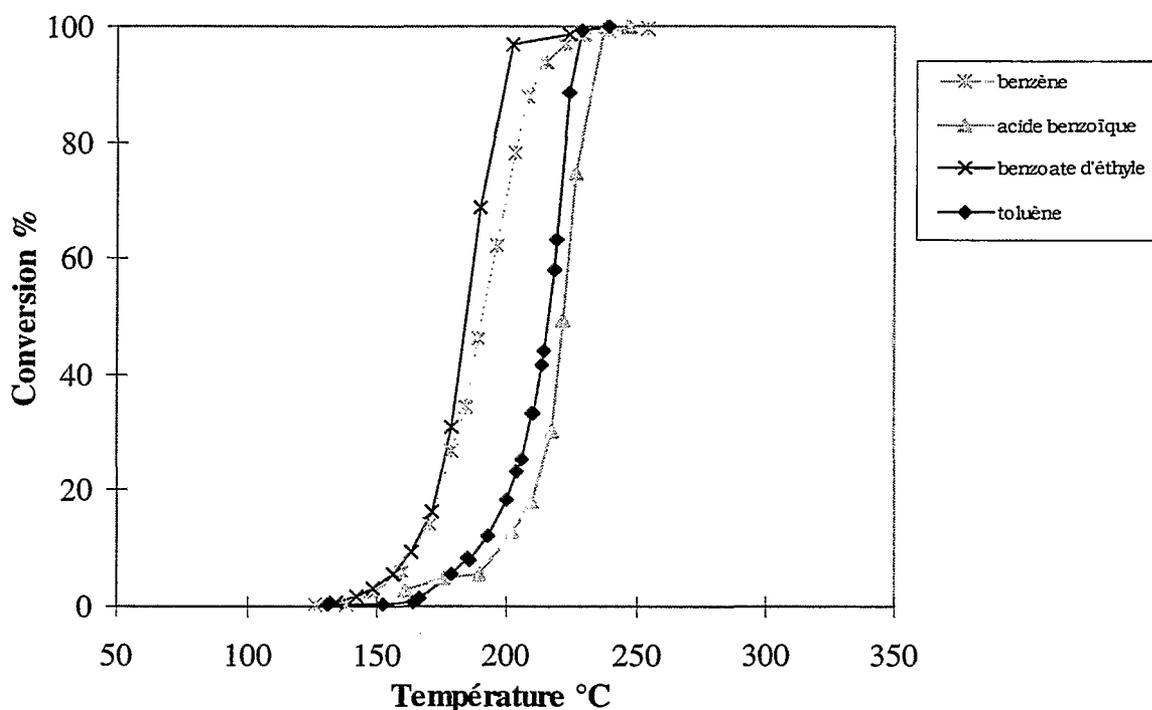
Tableau 4 : Energies des liaisons C-H et  $C_{aro}-C_{subt}$  dans un composé aromatique substitué [5]

Type de liaison	Énergie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à 298 K
C-H H-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	464
H-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	368
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	317

#### V.A.5. Oxydation de dérivés oxygénés aromatiques :

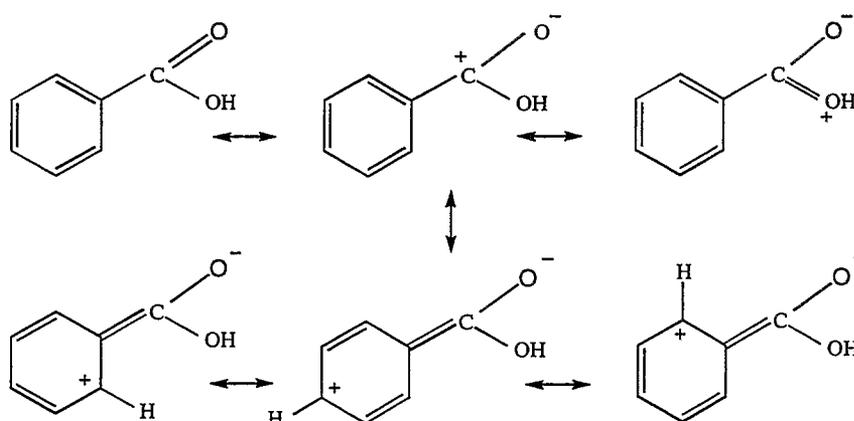
Dans une même approche que dans le cas des alcènes, nous nous sommes intéressés au comportement du benzoate d'éthyle et de l'acide benzoïque qui présentent la particularité de posséder une chaîne latérale partiellement oxydée, composée d'un groupement carboxyle ou carboxylate. La figure 17 présente les résultats obtenus.

On constate que la réactivité du benzoate d'éthyle est sensiblement équivalente à celle du benzène, alors que l'acide benzoïque se comporte sensiblement comme le toluène. La réactivité de l'ester semble donc plus importante que celle de l'acide. Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques la constatation inverse a été faite : l'ester était beaucoup moins réactif que l'acide.



*Figure 17 : Conversion comparée de l'acide benzoïque et du benzoate d'éthyle (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Dans l'acide benzoïque un carbone sp<sup>2</sup> du cycle est lié à un atome de carbone sp<sup>2</sup> du groupe carboxyle ; l'effet inductif qui en résulte ne provient pas de cette liaison mais des atomes situés au-delà. Par suite de la forte électronégativité des atomes d'oxygène ceux-ci exercent un effet attracteur notable sur le carbone carboxylique. Cet appel d'électrons accroît fortement l'électronégativité du carbone carboxylique qui, à son tour, attire les électrons du cycle par effet inductif (voir figure 18).



*Figure 18 : Stabilisation par effet de résonance de l'acide benzoïque.*

De ce fait, le groupe carboxyle désactive le cycle par effet inductif. Dans le cas du toluène, le groupement méthyle possède un comportement tout à fait inverse, puisqu'il est activant. Or on observe que le toluène et l'acide benzoïque ont un comportement très voisin.

Parallèlement, dans le cas du benzoate d'éthyle, la présence du groupement éthyle permet, par son effet inductif sur le groupe carboxyle, de limiter la stabilisation du noyau aromatique par rapport à l'acide benzoïque.

Il ressort de ces effets électroniques que le comportement de la molécule d'acide benzoïque lors de son oxydation ne peut donc pas s'expliquer simplement à partir de sa réactivité intrinsèque. Il en est de même pour son ester éthylique.

Si l'on considère les forces d'adsorption, il a été établi dans la littérature par Barresi [13] que le toluène est plus fortement adsorbé que le benzène. Les effets électroniques décrits précédemment laissent supposer que dans le cas de l'acide benzoïque le noyau aromatique est moins fortement adsorbé que dans le cas du toluène mais une adsorption supplémentaire par l'intermédiaire de la liaison carboxyle, enrichie en électrons, est fort possible. Il en résulte une adsorption globale de la molécule d'acide benzoïque probablement plus forte que celle du benzène donc proche de celle du toluène.

Dans le cas du benzoate d'éthyle, la chaîne latérale diminue la densité électronique moins fortement sur le noyau aromatique, une adsorption par l'intermédiaire du groupement carboxyle est également possible comme avec l'acide benzoïque, mais globalement l'adsorption resterait gouvernée par la partie aromatique de la molécule d'où un comportement plus proche de celui du benzène que de l'acide benzoïque.

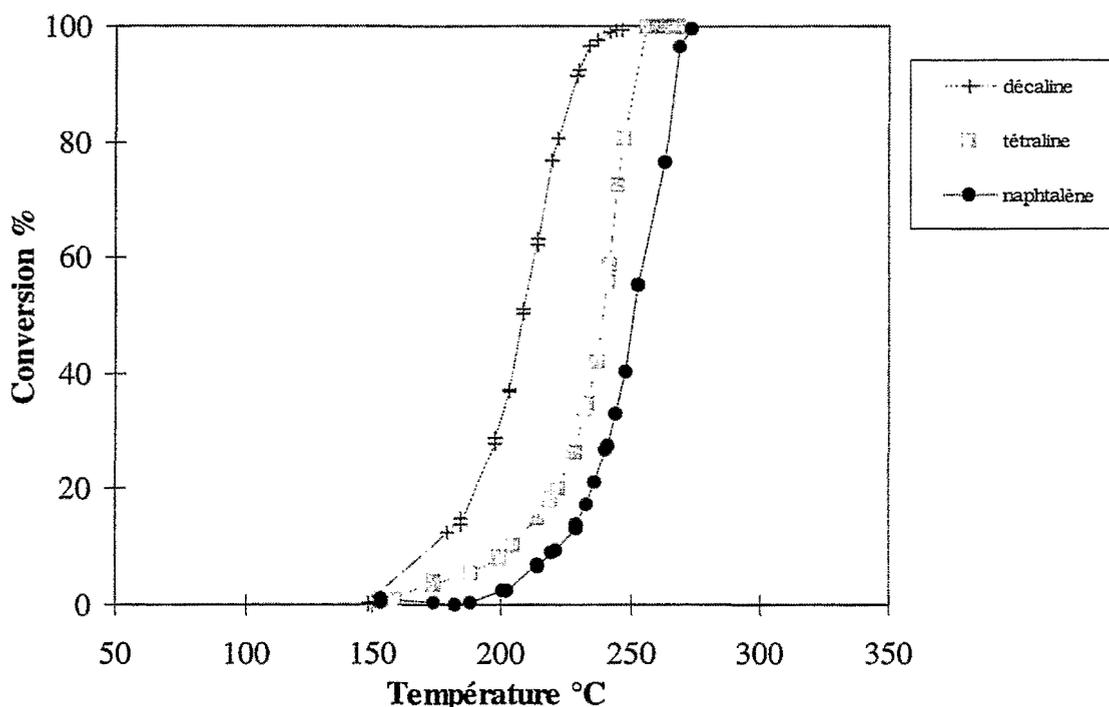
## **V.B. Oxydation des composés polycycliques et polyaromatiques :**

### **V.B.1. Oxydation des dérivés du naphthalène :**

Sur la figure 19 sont représentés les résultats de conversion obtenus avec les composés bicycliques à deux noyaux condensés. La seule variable est le nombre de cycles aromatiques (0, 1 et 2), le squelette carboné étant quasiment identique -seule la planéité de la molécule est modifiée-.

La décaline semble s'oxyder beaucoup plus facilement que la tétraline et le naphthalène qui ont des conversions voisines. L'oxydabilité augmente donc lorsqu'on accroît le nombre de noyaux aromatiques dans la molécule. Cette augmentation n'est pas proportionnelle au nombre de cycles aromatiques puisque la tétraline et le naphthalène ont un comportement assez proche.

On verra dans le chapitre II que l'oxydation de la tétraline s'accompagne de la formation de naphthalène en quantité importante. Ceci pourrait expliquer le comportement très voisin observé.



*Figure 19 : Conversion des composés bicycliques à 10 atomes de carbone (HC=1500 ppmC,  $O_2=20\%$ , catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Si l'on compare le domaine de conversion de la décaline par rapport à celui du n-décane (cf figure 1) qui contient le même nombre de carbones, on constate que la décaline s'oxyde à une température environ 50°C plus élevée. Il semble donc que la structure bicyclique induise une certaine résistance à l'oxydation. Les atomes de carbone de cette molécule appartiennent à deux catégories. Ils sont soit de type -CH<sub>2</sub> cyclique, soit de type -CH dans le cas des atomes de carbone communs aux deux cycles. De la même manière qu'avec les alcanes, il est probable que l'oxydation de cette molécule débute par une étape de déshydrogénation sur deux atomes de carbone adjacents qui peut ensuite être répétée sur deux autres atomes de carbones et ainsi de suite, de manière à former au moins un cycle aromatique plus réfractaire ensuite à l'oxydation.

Il n'y aurait donc pas craquage immédiat de l'ensemble du squelette de la molécule mais formation intermédiaire d'un composé plus insaturé de type tétraline ou naphtalène à priori beaucoup moins sensible à une attaque de l'oxygène puisque la conversion de ces deux composés est plus difficile que celle de la décaline (décalage des courbes de conversion de l'ordre de 30 à 40°C). Cette difficulté d'oxydation supplémentaire pourrait donc s'expliquer par la conjugaison de deux phénomènes : une faible réactivité liée à la nature bicyclique et aromatique et une adsorption forte, supérieure à celle des composés monoaromatiques substitués.

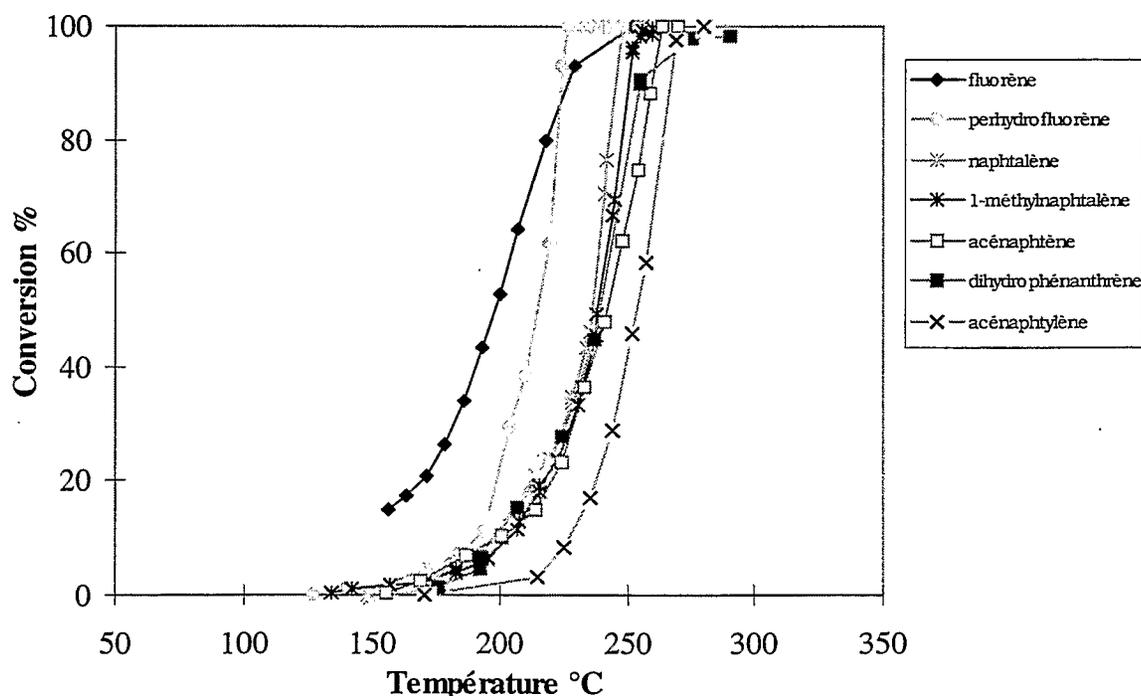
## V.B.2.Oxydation d'autres composés polycycliques et /ou aromatiques :

Le comportement d'hydrocarbures possédant une structure voisine du naphthalène, et possédant également deux noyaux aromatiques nous a semblé intéressant à connaître.

Nous avons donc évalué le comportement :

- de l'acénaphène, très proche du naphthalène par sa structure condensée mais qui possède deux carbones secondaires.
- du fluorène qui possède une structure intéressante de trois cycles carbonés mais les deux cycles aromatiques ne sont pas condensés comme dans le cas du naphthalène.
- du 1-méthyl-naphthalène pour l'effet d'un substituant méthyle.
- de l'acénaphylène, qui possède deux carbones de type éthylénique.
- du perhydrofluorène, qui possède le même squelette carboné que le fluorène mais n'est plus aromatique.
- du 9,10 dihydrophénanthrène, qui possède une structure proche de celle du fluorène mais le même squelette carboné que le phénanthrène.

Pour des raisons pratiques, il n'a pas été possible d'étudier correctement le phénanthrène (trop faible volatilité pour être vaporisé à une pression partielle voisine de 1500 ppmC), ce qui aurait pu être très intéressant pour évaluer l'impact d'un troisième cycle aromatique par rapport au naphthalène et ses homologues.



*Figure 20 : Conversion de composés polycycliques et/ou diaromatiques (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

Il apparaît (voire figure 20 et tableau 7 de synthèse) que le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène, l'acénaphène et le 9,10 dihydrophénanthrène possèdent un comportement très similaire, avec une  $T_{10}$  élevée de l'ordre de 235 à 245°C. L'acénaphthylène, en revanche, s'oxyde plus difficilement que ces hydrocarbures (environ 12 à 15°C). Enfin, le fluorène et son dérivé perhydrogéné sont les molécules qui semblent s'oxyder le plus facilement par rapport aux autres dérivés.

Si dans le cas du perhydrofluorène on peut invoquer l'absence de noyaux aromatiques et de double liaison qui pourraient empêcher une trop forte adsorption comme dans le cas des dérivés du naphthalène par exemple, le cas du fluorène apparaît plus étonnant. En fait, la conversion du fluorène intervient à plus basse température car il se forme lors de son oxydation de très fortes quantités de fluorénone, comme on le verra dans le chapitre II. La conversion de la 9-fluorénone a également été étudiée (voir paragraphe IV.B.3.).

Globalement, l'oxydation de composés tels que l'acénaphène, le dihydrophénanthrène ou le méthyl-naphthalène semble significativement plus difficile que celle des composés monoaromatiques substitués, ou des composés de type éthylénique. A noter que dans le cas de l'acénaphène il se forme des quantités importantes d'acénaphthylène (voir chapitre III).

Le cas de l'acénaphthylène est intéressant car il montre que la simple présence d'une double liaison de type éthylénique en plus des deux cycles aromatiques condensés (comme dans le cas de l'acénaphène) rend l'oxydation de ce composé sensiblement plus difficile. On peut attribuer ce phénomène soit à une moindre réactivité des carbones éthyléniques qui sont moins déshydrogénables que les carbones secondaires de l'acénaphène (la rupture de liaison C-H est défavorisée dans le cas d'une double liaison éthylénique par rapport à la chaîne alkyle correspondante) soit à une adsorption renforcée par la présence d'une insaturation supplémentaire.

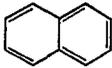
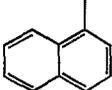
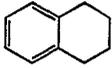
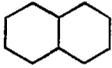
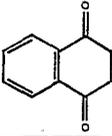
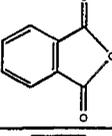
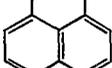
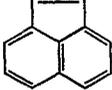
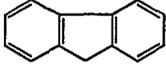
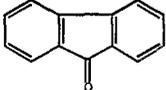
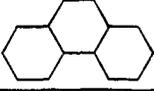
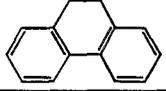
Cette dernière explication est cependant moins probable car il est difficile d'imaginer que la force d'adsorption de la double liaison soit d'un ordre de grandeur équivalent à celle de deux noyaux aromatiques condensés.

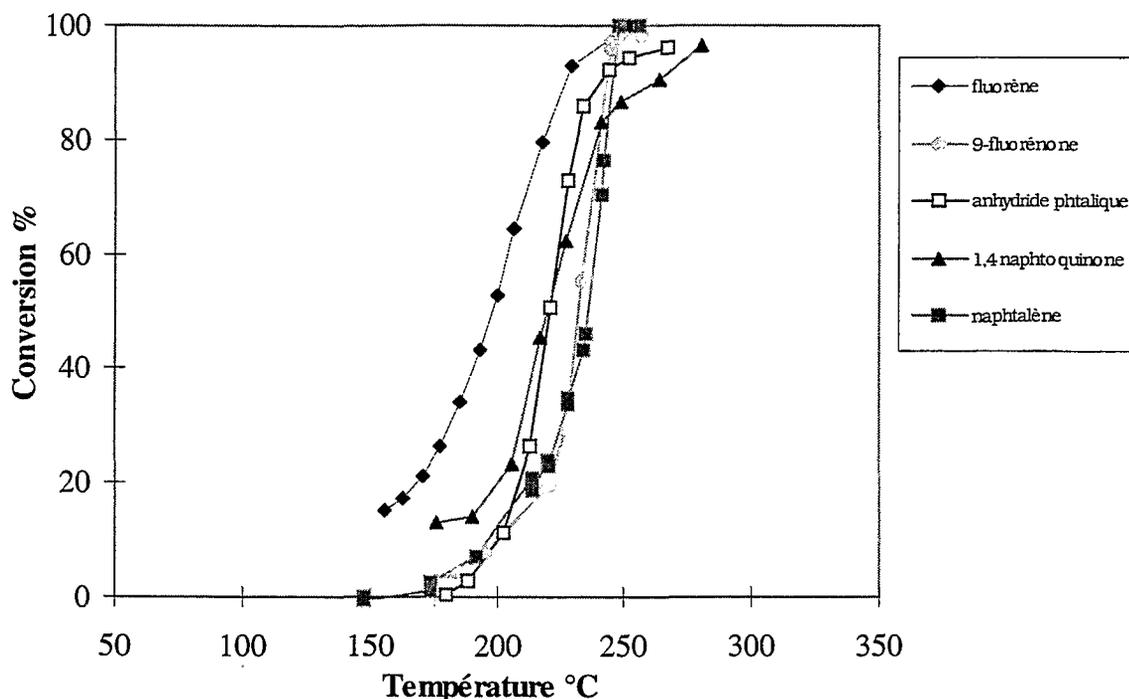
### V.B.3. Oxydation de dérivés oxygénés de composés polyaromatiques :

Une étape possible dans l'oxydation du naphthalène est la formation d'intermédiaires oxygénés. Certains sont d'ailleurs recherchés sur un plan industriel et sont obtenus par oxydation ménagée du naphthalène sur des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition tels que  $V_2O_5$  comme dans le cas de l'anhydride phtalique [14]. La figure 21 reprend les résultats obtenus avec la naphthoquinone et l'anhydride phtalique, en tant que dérivés du naphthalène mais également ceux obtenus avec le fluorène et son dérivé oxygéné naturel, la 9-fluorénone.

On constate que les dérivés oxygénés du naphthalène s'oxydent de façon équivalente et à une température de l'ordre de 10-15°C inférieure à celle du naphthalène. On peut considérer que l'influence de la présence d'atomes d'oxygène dans le squelette ne modifie finalement qu'assez peu la réactivité globale. Ce résultat est très différent de celui obtenu avec les dérivés oxygénés aliphatiques. Tout semble se passer comme si l'oxydabilité des molécules d'anhydride phtalique et de 1,4 naphthoquinone était diminuée du fait de leur structure bicyclique et aromatique par rapport au cas des molécules linéaires. En d'autres termes, la modification de réactivité due à la présence de groupements carbonyles est relativement faible : c'est la réactivité liée à la structure carbonée bicyclique et aromatique qui prédomine.

*Tableau 5 : Relation structure-réactivité dans l'oxydation des composés polycycliques :*

Formule Développée	T <sub>10</sub> °C	Molécule
	240	naphtalène
	238	1-méthyl-naphthalène
	230	tétraline 1,2,3,4-tétrahydronaphthalène
	205	décaline décahydronaphthalène
	221	1,4 naphtoquinone
	218	anhydride phtalique
	243	acénaphthène
	255	acénaphthylène
	197	fluorène
	222	9-fluorénone
	215	perhydrofluorène dodécahydrofluorène
	245	9,10 dihydrophénanthrène



*Figure 21 : Conversion de dérivés polycycliques oxygénés du naphthalène et du fluorène (HC=1500 ppmC, O<sub>2</sub>=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h<sup>-1</sup>).*

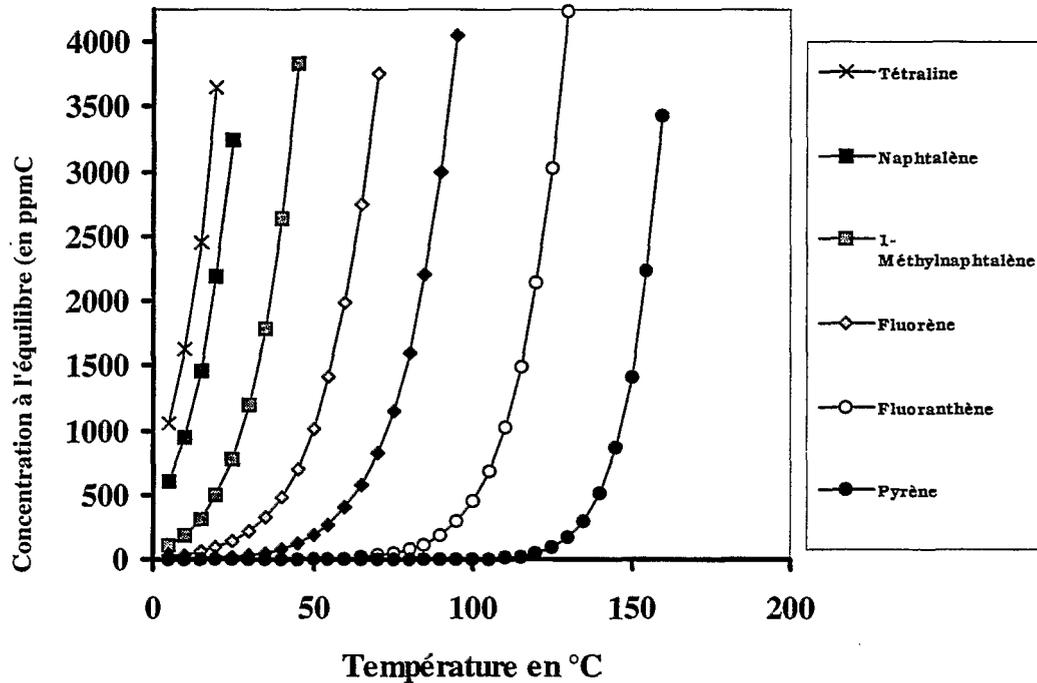
Le cas de la 9-fluorénone est légèrement différent. En effet, on constate que l'oxydation de cette molécule est décalée vers des températures plus élevées, de l'ordre de 30°C, par rapport au fluorène. Cela correspond donc à une oxydabilité voisine de celle du naphthalène, ce qui peut paraître plus conforme pour une molécule polycyclique et aromatique. La plus faible oxydabilité n'est qu'apparente et se peut s'expliquer facilement par la forte sélectivité de formation de fluorénone, ce qui sera détaillé dans le prochain chapitre II

## **VI. Oxydation en température programmée d'hydrocarbures très lourds :**

### **VI.A. Introduction :**

Tous les tests effectués dans le cadre des paragraphes II à V I ont été obtenus avec le même bâti qui s'est cependant révélé limité pour l'usage des hydrocarbures à plus de deux noyaux aromatiques pour cause de difficultés non surmontables de leur mise en oeuvre. Celles-ci sont attribuables à leur faible volatilité, qui ne permet de les vaporiser qu'à des températures trop voisines de la température maximale de travail des cordons chauffants du bâti. La figure 22 illustre la relation entre la pression partielle à l'équilibre de divers hydrocarbures cycliques et la température, obtenue à partir de l'équation d'Antoine de chaque composé. On constate que la

température de vaporisation à l'équilibre nécessaire à l'obtention d'une pression partielle de 1500ppmC dépasse rapidement les 130-140°C dès que les hydrocarbures atteignent 14 à 16 atomes de carbone (cas des polyaromatiques).



*Figure 22 : Simulation de la pression de vapeur saturante à l'équilibre pour différents hydrocarbures polycycliques et aromatiques en fonction de la température d'après la loi d'Antoine*

.

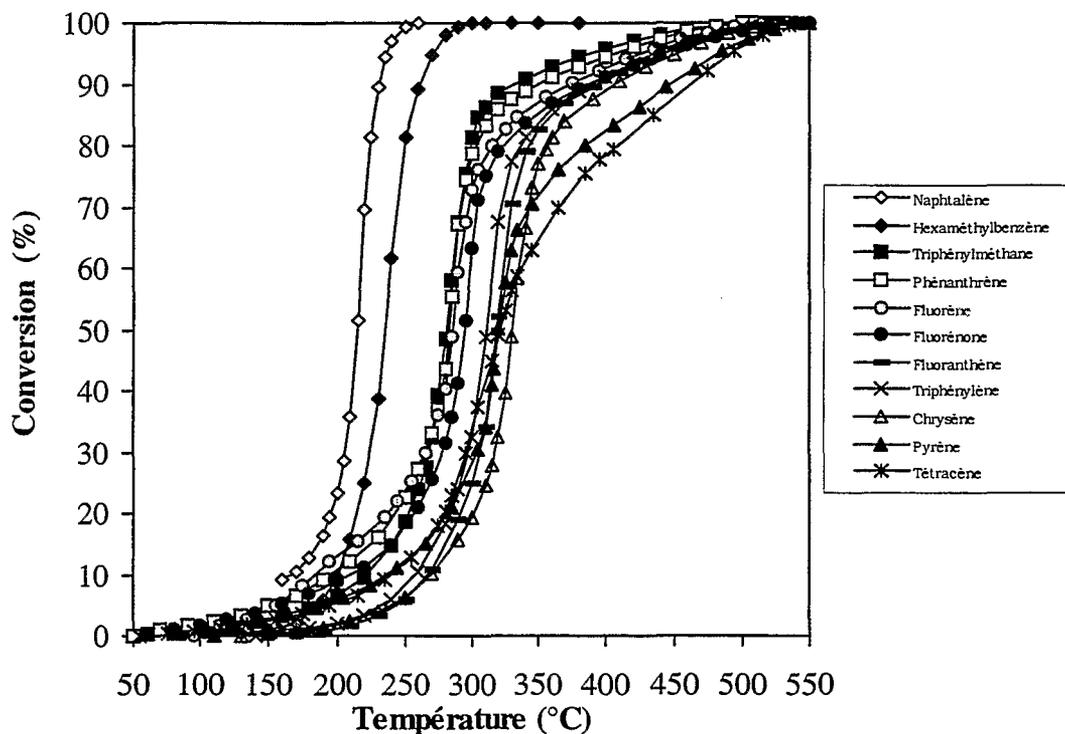
Un autre montage s'est donc révélé nécessaire afin d'étudier le comportement des hydrocarbures les plus lourds. Nous avons par conséquent utilisé un bâti utilisé dans le laboratoire pour l'étude de l'oxydation de particules Diesel.

Le choix d'un mélange **mécanique** de l'hydrocarbure solide à température ambiante avec le catalyseur dans une cellule d'oxydation en température programmée (0 à 550°C) par un mélange 1% O<sub>2</sub> dans l'hélium s'est avéré intéressant (voir description en partie expérimentale).

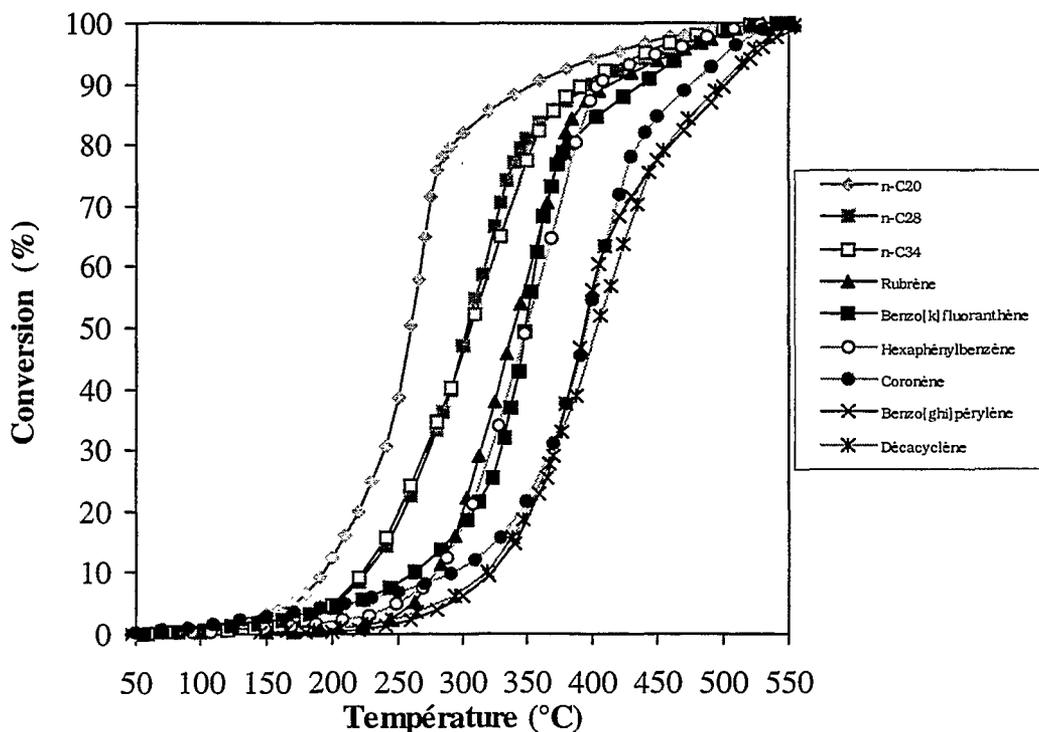
## VI.B. Résultats :

### VI.B.1. Courbes de conversion des hydrocarbures :

Les figures 23 et 24 représentent la conversion en hydrocarbure calculée à partir de la consommation théorique en oxygène si on suppose une oxydation totale du composé en



*Figure 23 : Oxydation en température programmée d'hydrocarbures lourds possédant moins de 20 atomes de carbone, 1% O<sub>2</sub>/hélium, 0.133 mmol d'hydrocarbure en mélange mécanique dans 2g de catalyseur 0.55%Pt/alumine.*



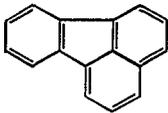
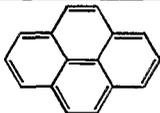
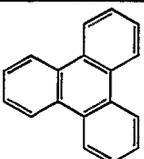
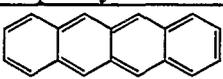
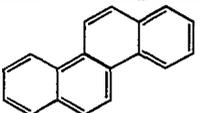
*Figure 24 : Oxydation en température programmée d'hydrocarbures lourds possédant au moins 20 atomes de carbone, 1% O<sub>2</sub>/hélium, 0.133 mmol d'hydrocarbure en mélange mécanique dans 2g de catalyseur 0.55%Pt/alumine.*

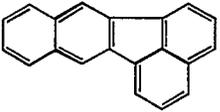
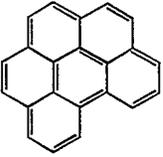
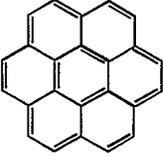
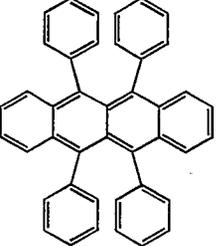
en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les résultats obtenus avec les hydrocarbures de moins de 20 atomes de carbone sont en figure 23, les composés plus lourds en figure 24.

### VI.B.2. Synthèse et interprétation des résultats :

Le tableau 6 reprend l'ensemble des résultats obtenus en faisant apparaître en particulier les valeurs d'incrément thermique calculées à faible conversion, la fraction de l'oxygène théorique consommée par la combustion de l'hydrocarbure et la température de demi-conversion (T<sub>50</sub>).

*Tableau 6 : Relation structure, propriétés physiques et oxydabilité de différents hydrocarbures lourds en test oxydation catalytique en température programmée*

	Nombre Atomes de C	T <sub>fusion</sub> °C	T <sub>ébull.</sub> °C	H/C atom.	T <sub>50</sub> °C	E <sub>a</sub> kcal/mol	%O <sub>2</sub> théorique consommé	Enthalpie de vaporisation à T=T <sub>50</sub> (kcal/mol) Clausius-Clapeyron
Naphtalène	10	80	218	0,80	214	7,5	2	11,2
Hexaméthylbenzène	12	168	264	1,50	238	9,1	19	13
Fluorène	13	115	298	0,77	285	4,1	42	14,7
9-Fluorénone	13	83	342	0,62	294	2,7	39	nc
Phénanthrène	14	100	340	0,71	282	2,7	25	14,6
 Fluoranthène	16	109	384	0,63	319	7,9	33	15
 Pyrène	16	156	393	0,63	320	3,2	34	16,1
 Triphénylène	18	199	432	0,67	313	6,9	37	16,7
 Tétracène	18	357	nd	0,67	320	2,9	45	34,5
 Chrysène	18	256	448	0,67	329	5,6	40	31,7

	Nombre Atomes de C	T <sub>fusion</sub> °C	T <sub>ébull.</sub> °C	H/C atom.	T <sub>50</sub> °C	E <sub>a</sub> kcal/mol	%O <sub>2</sub> théorique consommé	Enthalpie de vaporisation à T=T <sub>50</sub> (kcal/mol) Clausius-Clapeyron
Triphénylméthane	19	94	358	0,84	282	3,2	35	14,8
Eicosane (n-C <sub>20</sub> )	20	37	343	2,10	259	2,5	38	18,1
 Benzo[k]fluoranthène	20	216	480	0,60	348	2,9	55	35,3
 Benzo[ghi]pérylène	22	278	>500	0,55	392	4,0	67	32,9
 Coronène	24	439	525	0,50	394	2,4	66	28,1
Octacosane (n-C <sub>28</sub> )	28	62	nd	2,07	304	3,2	54	23,1
Tétratriacontane (n-C <sub>34</sub> )	34	73	nd	2,60	309	2,5	59	28,6
 Décacyclène	36	nd	nd	0,47	405	3,1	61	nc
 Rubrène	42	331	nd	0,67	337	2,9	63	47,7
Hexaphénylbenzène	42	455	nd	0,71	348	2,5	57	48,2

nc : non calculé, nd : non disponible

Si on compare les résultats obtenus avec certains des hydrocarbures de cette étude avec les résultats obtenus avec ces mêmes hydrocarbures mais dans le test d'oxydation catalytique utilisé au début de ce chapitre, on constate des différences importantes en terme de température de demi-conversion. Ainsi, la  $T_{50}$  du naphthalène est ici seulement de 214°C contre 240°C précédemment, pour la 9-fluorènone on trouve un  $T_{50}$  de 294°C contre 222°C.

Les figures 25 à 29 établissent des corrélations entre les divers paramètres apparaissant dans le tableau 6. L'influence des propriétés physiques et chimiques de ces hydrocarbures sur la température de demi-conversion est particulièrement illustrée.

Ainsi, dans la figure 25 on observe qu'une relation de type linéaire existe entre la  $T_{50}$  et la température d'ébullition. Moins la molécule est volatile plus son oxydation est difficile. Dans tous les cas on observe que la  $T_{50}$  est inférieure à la température d'ébullition ce qui semble indiquer qu'une majorité de l'hydrocarbure se vaporise pour pouvoir être oxydée.

Si on compare la  $T_{50}$  au nombre de noyaux benzéniques de la structure des hydrocarbures (figure 27), on observe que la température de demi-conversion est fortement dépendante non seulement du nombre total de cycles aromatiques de la structure mais également de la nature plus ou moins condensée de ces cycles. Ainsi, à iso-nombre de cycles aromatiques, on observe que l'oxydation du composé qui possède le plus haut niveau de condensation (c.-à-d. qui possède le plus d'atomes de carbone non porteur d'une liaison avec un atome d'hydrogène) est la plus difficile. Ainsi dans le cas des molécules à 7 cycles, l'oxydation du décacyclène ou du coronène est plus difficile que celle de l'hexaphénylbenzène. Ce dernier hydrocarbure possède pourtant respectivement 6 et 18 atomes de carbone de plus que le coronène et le décacyclène ce qui le rend bien moins volatile que le coronène par exemple (figure 26). *L'influence de la structure chimique s'avère donc un élément tout aussi important avec les hydrocarbures lourds qu'avec les composés plus légers.*

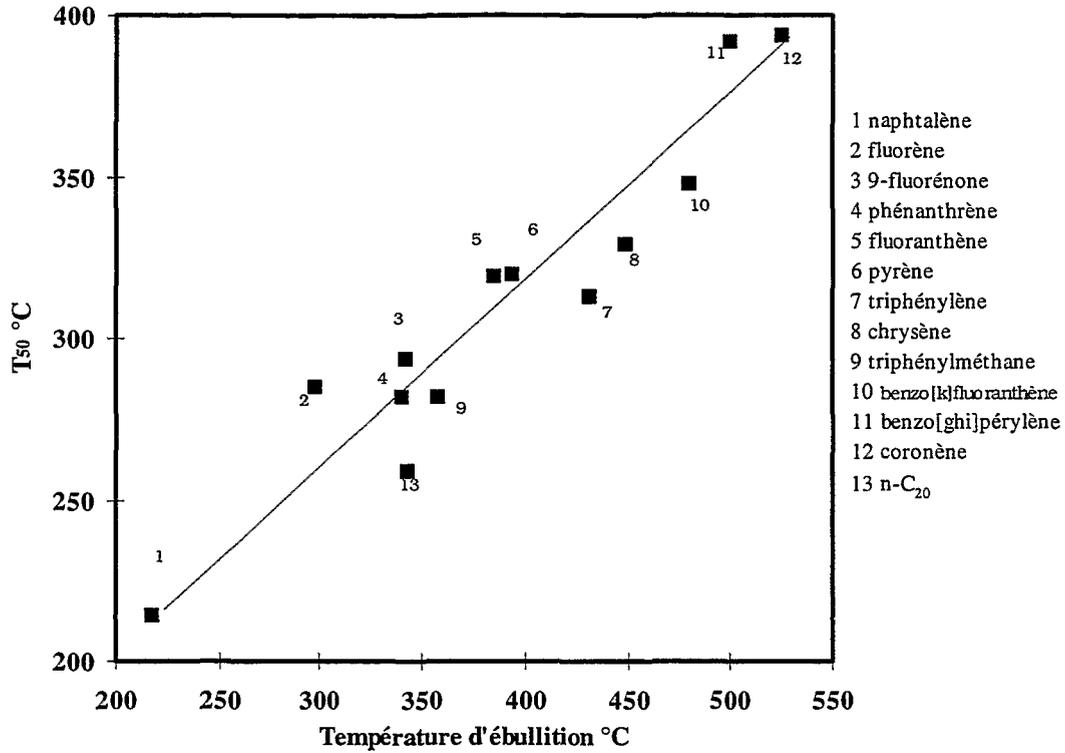


Figure 25 : Corrélation température de demi-conversion et température d'ébullition à pression atmosphérique pour différents hydrocarbures lourds

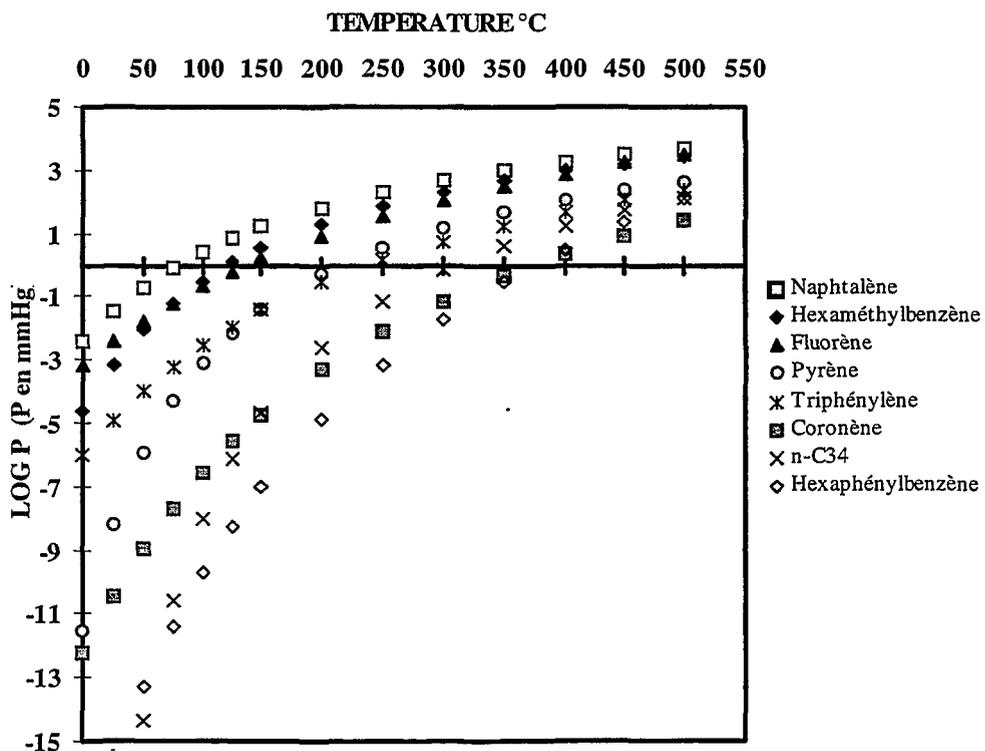
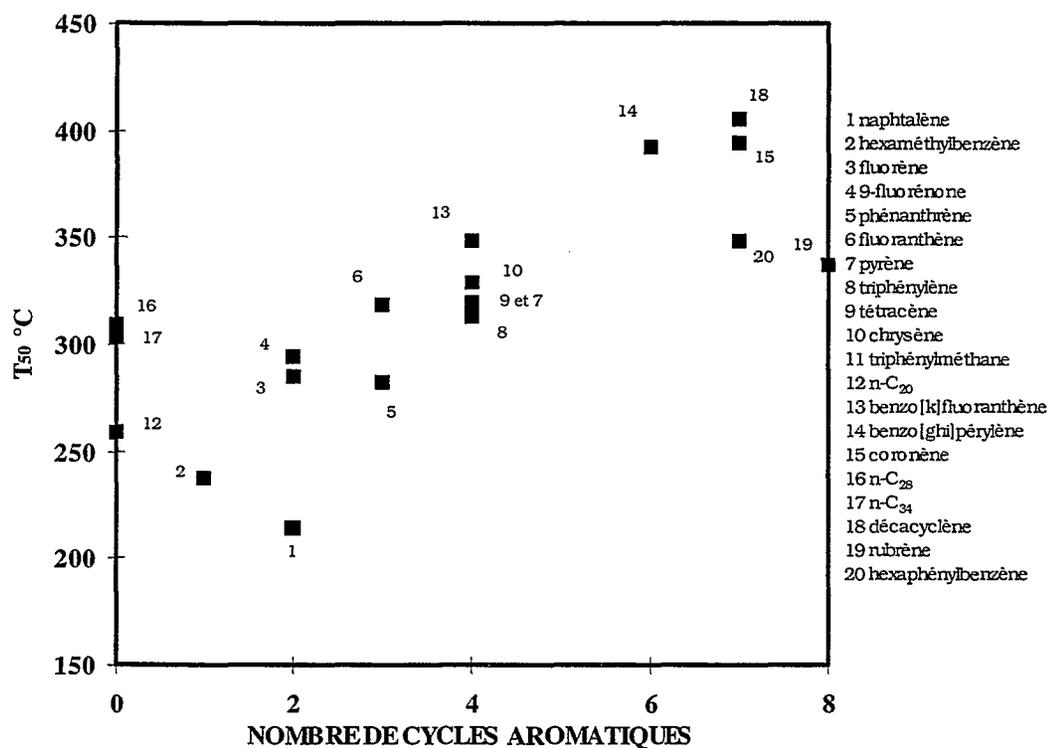
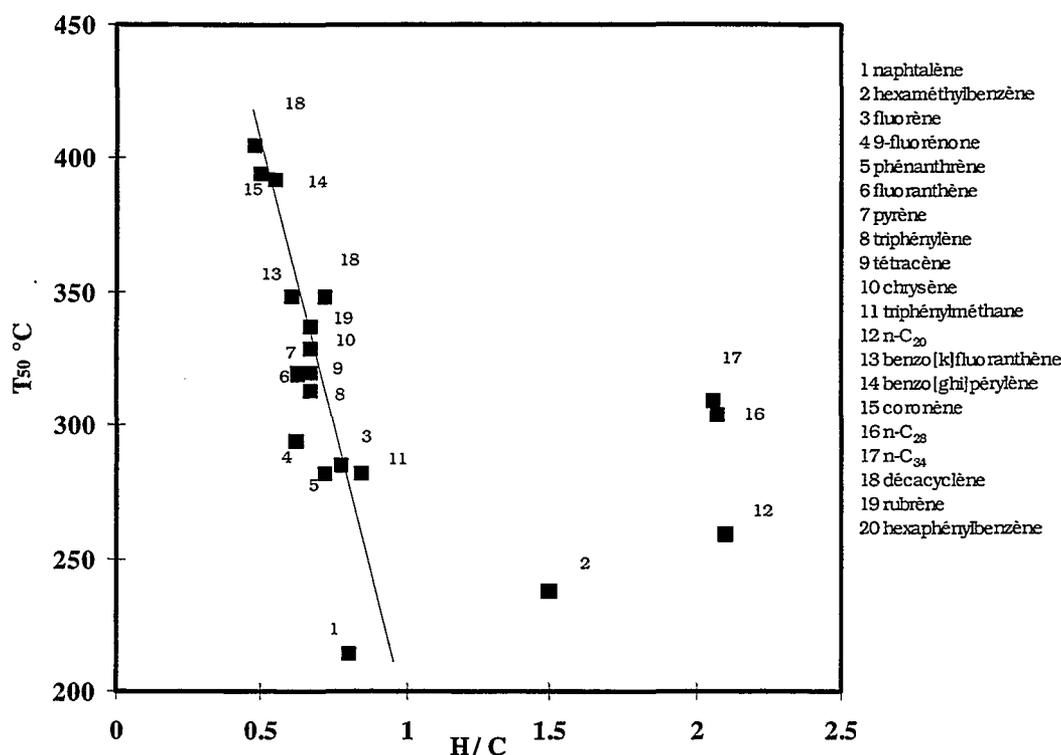


Figure 26 : Influence de la température sur la pression partielle calculée à partir de l'équation d'Antoine de différents hydrocarbures



*Figure 27 : Corrélation  $T_{50}$  et nombre de cycles aromatiques dans la structure pour différents hydrocarbures lourds*

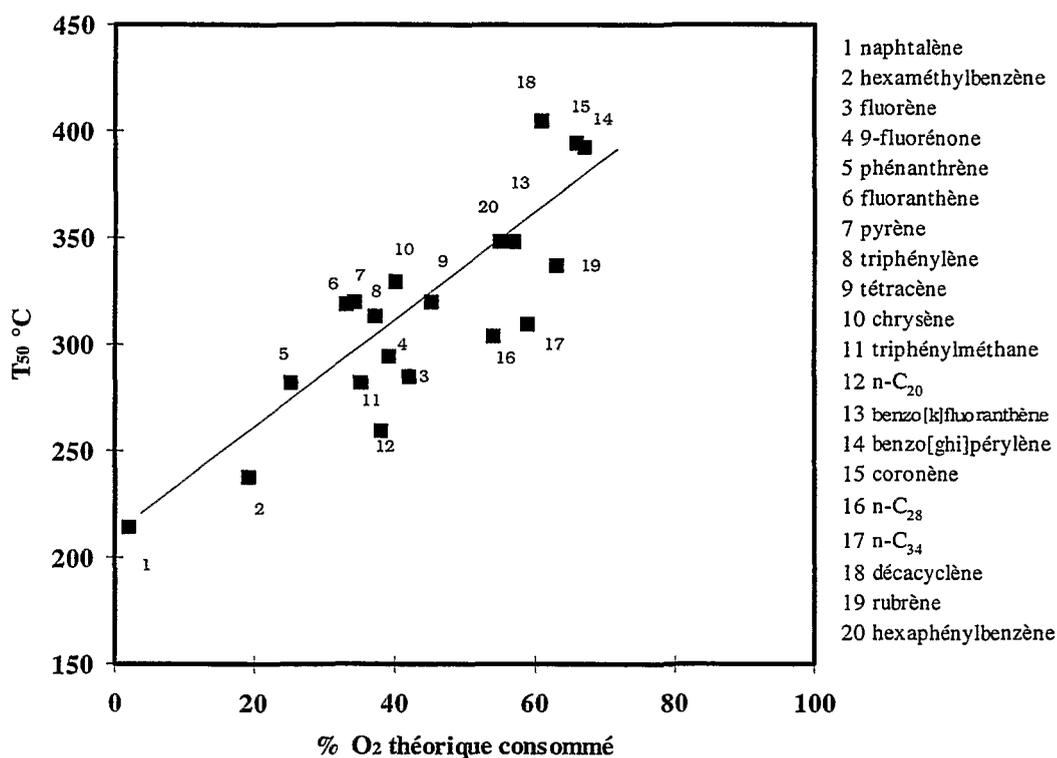
Avec les hydrocarbures à 2, 3, et 4 cycles aromatiques, on vérifie également que plus il y a d'atomes de carbone condensés dans la structure plus l'oxydation est difficile (9-fluorénone ou fluorène par rapport au naphthalène, fluoranthène par rapport au phénanthrène, benzo[k]fluoranthène par rapport au triphénylène, pyrène, chrysène ou tétracène).



*Figure 28 : Corrélation  $T_{50}$  et rapport atomique  $H/C$  pour divers hydrocarbures lourds*

Un autre moyen d'illustrer l'influence du niveau de condensation de cycles sur l'oxydabilité des hydrocarbures est de représenter l'influence du rapport atomique  $H/C$  sur la  $T_{50}$ , ce qui est illustré dans la figure 28. Pour les molécules à faible rapport  $H/C$  (*ie* inférieur à 1) on obtient une très bonne corrélation avec la  $T_{50}$  pour l'ensemble des hydrocarbures de cette étude. Ceci semble indiquer que les molécules condensées sont les plus réfractaires à l'oxydation parce qu'elles possèdent peu de liaisons C-H (*ie* un faible rapport  $H/C$ ). Il est donc possible qu'elles soient les premières liaisons à se rompre dans le mécanisme d'oxydation de ce type de molécules.

Ces résultats semblent cohérents avec ceux obtenus dans la partie V, où le caractère particulièrement réfractaire à l'oxydation de certaines molécules diaromatiques a été montré.

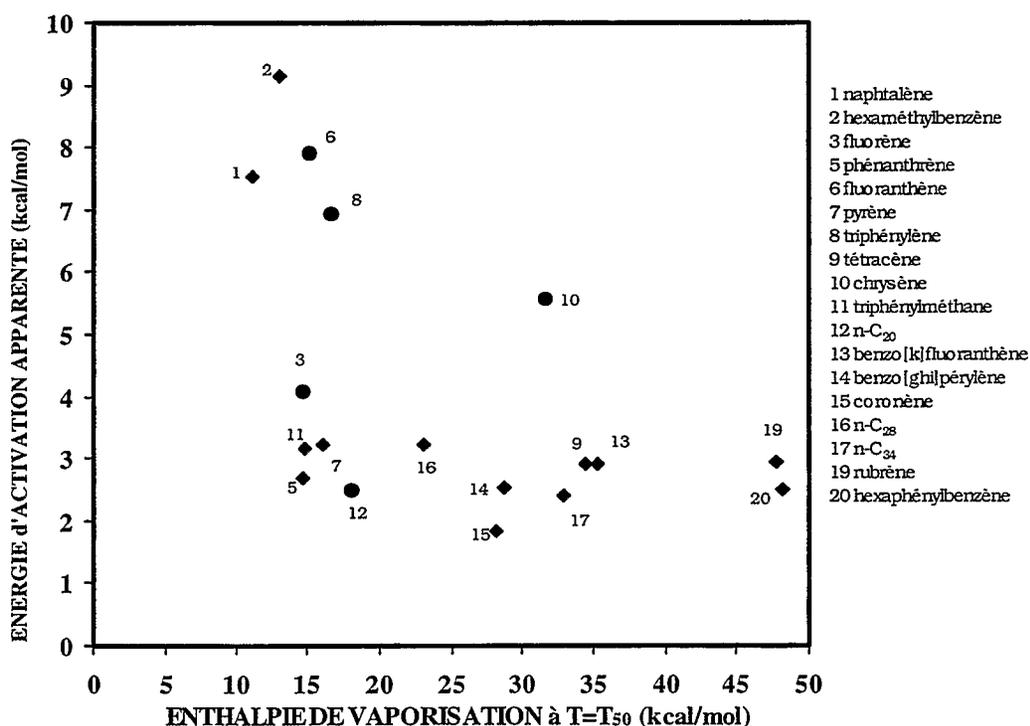


*Figure 29 : Corrélation  $T_{50}$  et fraction de l'oxygène théorique consommé par la réaction de combustion totale pour divers hydrocarbures lourds.*

La nature particulière, dans ces essais, de l'interaction de l'hydrocarbure avec le catalyseur au début de chaque test (mélange mécanique) incite à s'interroger sur la nature physique effective de chaque hydrocarbure au moment de son oxydation. L'oxydation de l'hydrocarbure démarre-t-elle à l'état solide par spill-over d'oxygène pour se poursuivre à l'état liquide et se terminer en phase gazeuse adsorbée ou bien l'oxydation ne se produit-elle que lorsque la molécule a pu se vaporiser puis s'est adsorbée au voisinage du platine au sein de la porosité du catalyseur ? En effet, l'augmentation de température de l'ambiante à 550°C a pour conséquence d'augmenter la tension de vapeur de chaque hydrocarbure et donc d'en vaporiser une quantité de plus en plus importante au cours du test. Les molécules ainsi vaporisées sont ensuite susceptibles de pénétrer dans la porosité du support (l'alumine utilisée possédant des tailles de pores suffisantes s'étalant entre 80 et 20000 Å) et de s'adsorber au voisinage des particules de platine pour y subir la réaction d'oxydation. Les molécules qui n'auront pas eu le temps de pénétrer dans la porosité du catalyseur ne seront donc pas oxydables par le catalyseur et ne vont donc pas générer de consommation d'oxygène. Par ailleurs, si les molécules se vaporisent à une température trop inférieure à leur domaine d'oxydation qui, lui, est dépendant de leur structure chimique, elles ne seront pas oxydées non plus. Il est alors possible de calculer pour chaque hydrocarbure la quantité d'oxygène théorique nécessaire à l'oxydation en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O de la totalité des molécules engagées dans le test. L'analyse, par le catharomètre, de l'oxygène au cours du test permet de calculer la fraction de l'oxygène théorique réellement consommée (voir tableau 6). La figure 29 représente cette quantité en fonction de la  $T_{50}$ .

On constate que plus l'oxydabilité des hydrocarbures est faible, plus la fraction de l'oxygène théorique nécessaire à l'oxydation totale est élevée. Ceci indique donc que les molécules les plus difficiles à oxyder *au vu de leur  $T_{50}$*  sont également celles qui sont les plus difficiles à vaporiser. La fraction d'oxygène théorique consommée varie entre 2 et 66% pour un domaine de  $T_{50}$  variant de 220 à 400°C. On peut distinguer en particulier le comportement des n-alcanes n-C<sub>20</sub>, n-C<sub>28</sub> et n-C<sub>34</sub>. Comme on l'a vu dans la partie II de ce chapitre on devrait s'attendre à un comportement très similaire de ces composés de part leur nature chimique (longueur de chaîne très supérieure à 10 ou 12 atomes de carbone). Or on observe une différence importante dans leurs  $T_{50}$  respectives (260°C pour l'eicosane, 310°C pour le tétratriacontane) et un écart important dans la fraction d'O<sub>2</sub> consommée (38% pour n-C<sub>20</sub>, 59% pour n-C<sub>34</sub>). *On peut donc suspecter que l'écart de réactivité observé est lié aux propriétés de vaporisation différentes de ces hydrocarbures.*

Pour les autres hydrocarbures étudiés, en particulier les polyaromatiques, ce type de comparaison est rendu plus délicat dans la mesure où on ne sait, a priori, rien sur leur réactivité intrinsèque dans ce test (c'est précisément ce qu'on cherche à déterminer).



*Figure 30 : Corrélation énergie d'activation apparente (incrément thermique) et enthalpie de vaporisation à  $T = T_{50}$  calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron*

Par ailleurs, les résultats du tableau 6 indiquent que les valeurs d'incrément thermique calculées pour chacun des hydrocarbures testés sont particulièrement faibles par rapport aux valeurs communément admises pour l'oxydation des hydrocarbures sur platine supporté (de l'ordre de 20 à

30 kcal/mol). Dans cette étude, l'incrément thermique le plus élevé obtenu est seulement de 9 kcal/mol (hexaméthylbenzène). Les valeurs les plus basses sont en général obtenues avec les composés les plus réfractaires à l'oxydation. Dans la figure 30 on a comparé les valeurs d'incrément thermique calculées avec l'enthalpie de vaporisation ( $\Delta H^v$ ) des hydrocarbures à leur température de demi-conversion calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron (\*). Des valeurs d'incrément thermique aussi faibles laissent supposer des problèmes de limitations diffusionnelles dans le test au cours de la première partie de leur oxydation (l'incrément thermique étant calculé à partir de conversions inférieures à 20%).

(\*) Relation de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta H_{T=T_{50}}^v = \frac{R \times (P_1 - P_2)(T_{50})^2}{(T_2 - T_1) \times P_{T=T_{50}}}$$

avec  $T_1 = T_{50} - 25K$ ,  $T_2 = T_{50} + 25K$ ,  $P_1$  et  $P_2$  les pressions de vapeur saturante de l'hydrocarbure aux températures  $T_1$  et  $T_2$  calculées à partir de l'équation d'Antoine reliant la pression partielle à la température,  $R$  constante des gaz parfaits ( $1.985 \text{ cal/mol.K}^{-1}$ ),  $\Delta H^v$  enthalpie de vaporisation en cal/mol,  $T_{50}$  température de demi-conversion en K.

La figure 30 met en évidence que l'enthalpie de vaporisation est supérieure voire très supérieure dans la plupart des cas à la valeur de l'incrément thermique. Ceci laisse supposer que la vaporisation des hydrocarbures dans le domaine principal de conversion des hydrocarbures ( $\pm 25^\circ\text{C}$  de part et d'autre de la  $T_{50}$ ) n'est pas suffisante ce qui a pour effet d'aplanir la courbe de conversion dans le domaine des plus basses températures et de la décaler vers les plus hautes températures dans le domaine de la zone de conversion.

Il est donc possible que les valeurs de  $T_{50}$  que l'on a déterminées soient décalées par rapport à leur valeur réelle absolue. Ceci est particulièrement gênant pour l'interprétation des données de  $T_{50}$  par rapport à la structure chimique des hydrocarbures, ce qui est l'objet de ce chapitre. Cependant les fractions d'oxygène théorique calculées évoluent globalement dans un domaine assez restreint (35 à 65%). Ceci peut signifier que la volatilité des hydrocarbures, bien que jouant un rôle important dans la détermination des courbes de conversion, ne peut expliquer à elle seule les grandes différences de comportement observées. Ces dernières pourraient donc bien être le fait de réactivités intrinsèques significativement différentes. Ainsi, le cas de l'hexaphénylbenzène en comparaison de celui du coronène est particulièrement intéressant et significatif. Le premier est particulièrement peu volatil car il possède beaucoup d'atomes de carbone (42) et il a une structure aromatique, le second ne possède que 24 atomes de carbone, sa structure est de type aromatique condensée et il possède pourtant une  $T_{50}$  de l'ordre de  $50^\circ\text{C}$  supérieure à celle de l'hexaphénylbenzène.

Il semble donc que l'interprétation des données de cette étude doit être faite avec prudence. Dans certains cas des différences importantes de réactivité peuvent être attribuées à des propriétés de réactivité intrinsèques très différentes, dans d'autres cas, l'influence de volatilités très différentes de plusieurs hydrocarbures de structure chimique voisines peut en être la cause.

## **VI.C. Conclusions :**

L'oxydation en température programmée des hydrocarbures très lourds à partir d'un mélange mécanique hydrocarbure/catalyseur a permis de montrer qu'il existe une grande variété de réactivité parmi les hydrocarbures lourds. Les composés possédant le plus grand nombre de noyaux aromatiques condensés semblent être les molécules les plus réfractaires à l'oxydation. Toutefois, leur manque de volatilité est responsable de limitations diffusionnelles qui limitent la portée des résultats obtenus. Afin d'éviter cet écueil, il serait judicieux d'étudier la réactivité de ce type molécule en les plaçant dès le départ en contact avec la phase active sans avoir à les vaporiser. Un dépôt par imprégnation par un solvant organique pourrait s'avérer assez utile. Ce type d'approche a déjà été abordé avec succès par Barbier *et al.* [15] avec le coronène.

Néanmoins, malgré les problèmes inhérents au type d'interaction initial choisi dans ce test (mélange mécanique) il semble que les différences de propriétés chimiques et physiques qui existent pour plusieurs types d'hydrocarbures lourds révèlent finalement toute la problématique de l'oxydation des particules Diesel en condition réelle. En effet, avec de vraies particules, le contact des hydrocarbures de la fraction organique soluble (SOF) avec le catalyseur est limité par la surface de contact entre la particule et le catalyseur. On conçoit aisément qu'en fonction de la température de fonctionnement du pot Diesel, une partie des hydrocarbures de la SOF puisse se revaporiser et accéder à la porosité du catalyseur. Nos résultats montrent qu'à une température donnée il est très probable que seuls les hydrocarbures les plus légers auront une chance d'être convertis et donc qu'en dehors de toute considération relative au temps de séjour moyen de la particule Diesel avec la surface du catalyseur, la SOF des particules bien que diminuant par le traitement catalytique risque de se révéler chargé en hydrocarbures plus lourds et plus réfractaires.

## VII. Conclusion :

Les résultats obtenus dans ce chapitre mettent en évidence des comportements très différents des hydrocarbures lors de leur oxydation totale. Il s'avère également qu'il est difficile de tirer une loi générale de comportement des hydrocarbures tant le nombre de cas particuliers est élevé. Le tableau 7 ci-après résume les résultats obtenus avec l'ensemble des hydrocarbures étudiés dans ce chapitre (à l'exception des tests d'oxydation en température programmée).

Il ressort tout de même de ces résultats que dans le cas des alcanes, c.-à-d. le cas des molécules faiblement adsorbées, la réactivité semble être entièrement gouvernée par la capacité de ces molécules à subir une première étape de déshydrogénation. Ceci a été mis en évidence par l'étude de certains alcanes particulièrement ramifiés.

L'étude des alcènes a montré qu'une molécule présentant une fonctionnalité telle que la présence d'une double liaison avait finalement un comportement très différent de celui d'un alcane. Son oxydabilité est gouvernée par la force d'adsorption de la double liaison. Celle-ci est assez élevée dans le cas des alcènes terminaux. En revanche, lorsque la double liaison est substituée par des groupements encombrés ou lorsque le nombre de substituants est élevé, la force d'adsorption peut être considérablement diminuée par effet stérique ce qui permet de limiter la compétition d'adsorption avec l'oxygène sur les sites métalliques et donc augmente l'oxydabilité.

L'études des composés oxygénés aliphatiques a montré que la présence d'un groupement carbonyle dans une structure hydrocarbonée de type aliphatique bouleverse la réactivité de cette molécule. Ainsi outre la possibilité d'adsorption offerte par l'intermédiaire de la double liaison carbonyle, le caractère électroattracteur de l'oxygène modifie la force des liaisons voisines ce qui a pour effet d'en favoriser la rupture dans le cas des aldéhydes, cétones, et acides. Le cas de l'ester éthylique de l'acide hexanoïque est très intéressant. La présence du groupement éthyle stabilise le groupement carboxylate et cette molécule s'oxyde à une température environ 50°C supérieure à celle de l'acide correspondant. Son comportement devient sensiblement équivalent à celui du n-octane.

L'étude des composés aromatiques a permis de montrer que les composés monoaromatiques substitués sont légèrement plus difficiles à oxyder que les molécules insaturées de type éthylénique. Le benzène constitue une exception, il s'oxyde assez aisément par rapport à ses homologues substitués.

L'étude de la nature et du nombre de substituants d'un noyau aromatique a montré que si ce substituant possède une structure aliphatique facilement éliminable (c.-à-d. aisément déshydrogénable), le composé se comporte à peu près comme le benzène (cas du décylbenzène). Si il comporte une structure très branchée et encombrée, son comportement tend également à se

rapprocher à celui du benzène ce que nous avons interprété comme la conséquence d'une gêne stérique à l'adsorption plane du noyau aromatique sur le métal. L'effet du nombre de substituants méthyles sur un noyau benzénique a permis de montrer qu'un faible taux de substitution induit peu de différence de comportement avec le composé monosubstitué et qu'un très fort taux de substitution permet de se rapprocher du composé non substitué (benzène).

Enfin, l'étude des composés polycycliques s'est montrée très riche. Il semble que la présence de noyaux condensés, aromatiques ou non, apporte une certaine **résistance** à l'oxydation. Ainsi, dans le cas de la décaline et du perhydrofluorène l'oxydation est plus difficile que celle des alcanes de nombre d'atomes de carbone équivalent. Globalement, ces molécules semblent plus difficiles à éliminer que les composés monoaromatiques ou aliphatiques insaturés (alcènes, diènes).

L'étude de l'influence de la présence simultanée de cycles aromatiques et non aromatiques condensés a permis de montrer que les molécules possédant cette particularité sont plus réfractaires à l'oxydation qu'on ne pouvait s'y attendre (*cf.* tétraline, dihydrophénanthrène).

Des débuts d'interprétation des phénomènes chimiques impliqués par l'oxydation ont pu être donnés dans ce chapitre, mais, des résultats complémentaires seront présentés dans le chapitre III. En effet dans certains cas il a été fait allusion à l'observation d'intermédiaires d'oxydation, leur nature sera précisée par la suite. Une approche mécanistique s'appuyant sur la formation et la sélectivité de formation de certains intermédiaires, observés avec quelques hydrocarbures, sera présentée.

Par ailleurs, il semble que la force d'adsorption des hydrocarbures peut jouer un rôle prépondérant dans certains cas. Un moyen élégant de mise en évidence de son importance est l'étude de mélanges binaires d'hydrocarbures présentant à priori des forces d'adsorption très différentes. Un certain nombre d'expériences ont été réalisées à l'aide de ce moyen et seront également présentées dans ce chapitre II.

Enfin des essais d'oxydation en température programmée d'hydrocarbures très lourds en mélange mécanique avec le catalyseur ont mis en évidence le rôle particulièrement inhibiteur à l'oxydation de la présence de cycles benzéniques multi-condensés. Une classification précise des hydrocarbures est compliquée par l'existence de problèmes diffusionnels liés aux faibles volatilités des molécules mises en jeu.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des  $T_{10}$  des hydrocarbures étudiés dans le chapitre I :

HYDROCARBURE	$T_{10}$ °C	HYDROCARBURE	$T_{10}$ °C
<b>n-alcane</b>		2-octanone	149
n-hexane	243	acide octanoïque	145
n-heptane	204	hexanoate d'éthyle	205
n-octane	202	<b>n-alkyl-, cycloalkylbenzènes</b>	
n-nonane	181	benzène	190
n-décane	171	toluène	216
n-hexadécane	167	éthylbenzène	226
eicosane	165	n-propylbenzène	221
<b>iso-alcane</b>		n-butylbenzène	225
2,3-diméthylbutane	260	n-décylbenzène	193
2,2-diméthylbutane	312	cyclohexylbenzène	220
3-méthylpentane	254	<b>isoalkylbenzènes</b>	
3,3-diméthylpentane	272	tertiobutylbenzène	182
2,2,3-triméthylbutane	262	1,3,5-triisopropylbenzène	190
2,2,3,3-tétraméthylbutane	322	1,4-ditertiobutylbenzène	177
2,2-diméthylhexane	245	<b>polyméthylbenzènes</b>	
2,2,4-triméthylpentane	250	m-xylène	213
2,3,4-triméthylpentane	197	1,3,5-triméthylbenzène	211
2-méthylheptane	195	hexaméthylbenzène	195
2,2,5-triméthylhexane	211	<b>monoaromatiques oxygénés</b>	
2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane	192	acide benzoïque	222
<b>n-alcènes, cycloalcènes</b>		benzoate d'éthyle	188
cyclohexène	196	<b>composés polycycliques</b>	
1-heptène	198	décaline	205
1-octène	200	tétraline	230 (221)*
1-décène	198	1-méthyl-naphtalène	238
<b>iso-alcènes</b>		acénaphène	243 (246)*
2,3-diméthyl 2-butène	162	acénaphylène	255
2,3,3-triméthyl 1-butène	160	fluorène	197 (223)*
2,4,4-triméthyl 1-pentène	176	perhydrofluorène	215
2,4,4-triméthyl 2-pentène	166	9,10 dihydrophénanthrène	245 (252)*
<b>oxygénés aliphatiques</b>		9-fluorène	222
heptanal	159	1,4 naphthoquinone	221
octanal	157	anhydride phtalique	218

\* entre parenthèses figure la  $T_{10}$  recalculée en déduisant la formation d'intermédiaires d'oxydation. Pour plus de détails se reporter à la partie II.B du chapitre II.

- [1] Bart J.M., *Thèse*, Nancy I, (1992).
- [2] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, p. 10-207 à 228, CRC Press Inc., Boca Raton, Floride, USA, (1995).
- [3] Sokolovskii V.D., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **32**, (1990), pp. 1-49.
- [4] Duprez D., *J. Chim. Phys.*, **92**, (1995), pp. 1952-1983.
- [5] *id.* réf [2], pp. 9-63 à 9-67.
- [6] Seakins P.W., Pilling M.J., Niiranen J.T., Gutman D. and Krasnoperov L.N., *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992), pp. 9847-9855.
- [7] Yu Yao Y.F., *J. Catal.*, **87**, (1984), pp.152-162.
- [8] Schwartz A., Holbrook L.L. and Wise H., *J. Catal.*, **21**, (1971), pp. 199-207.
- [9] Ismagilov Z.R., Naumenko S.V., Dobrynkin N.M. and Popovski V.V., *React. Kinet. Catal. Lett.* **23**(1), (1984), pp. 79-84.
- [10] *Chimie Organique, Volume 2 "Réactions"*, Allinger N.L., Cava M.P., De Jongh D.C., Johnson C.R., Lebel N.A. and Stevens C.L., McGraw-Hill eds, Paris, (1976).
- [11] Amon-Mézière I., *Thèse*, Nancy I, (1996).
- [12] Barresi A.A. and Baldi G., *Ind. Eng. Chem. Res.* , **33**, (1994), pp. 2964-2974.
- [13] Barresi A.A., Pommereul J., and Baldi G., *Odours&VOC's J.*, **1**(2), (1995), pp.153-154  
[Preprints 3<sup>rd</sup> Odours & VOC's Congress, Paris, France, 20-22 juin 1995].