

CATALYSIS

Heterogeneous and Homogeneous

**Proceedings of the International
Symposium on the Relations between
Heterogeneous and Homogeneous
Catalytic Phenomena, held in Brussels,
October 23-25, 1974**

Editors

B. DELMON and G. JANNES

ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY
335 Jan van Galenstraat
P.O. Box 211, Amsterdam, The Netherlands

AMERICAN ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.
52 Vanderbilt Avenue
New York, New York 10017

ISBN 0-444-41346-4

Copyright © 1975 by Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher, Elsevier Scientific Publishing Company, Jan van Galenstraat 335, Amsterdam

Printed in The Netherlands

CONTENTS

Twenty-fifth anniversary of Ceria-Coovi.....	G. CHILTZ	IX
Organizing Committee		XI
Acknowledgements	B. DELMON	XIII
Relations between heterogeneous and homogeneous catalytic phenomena: Considerations on the scientific transactions of the symposium	B. DELMON and G. JANNES	XV
Les modificateurs de sélectivité en catalyse hétérogène (invited review)	J. de AGUIRRE et B. DUQUE	1
Coordination et hydrogénation sur métaux		
.....D.V. SOKOLSKY et Ya.A. DORFMAN		33
Mechanism of asymmetric hydrogenation on nickel surface coordinated with an optically active molecule.....		
.....I. YASUMORI, Y. INOUE and K. OKABE		41
Homogeneously and heterogeneously catalyzed antarafacial addition of hydrogen		
..... F. VAN RANTWIJK, A.P.G. KIEBOOM and H. VAN BEKKUM		53
Emploi de "coordinats marqueurs" en catalyse sur métaux supporté. Analogie avec la chimie de coordination (invited paper) ..		
..... J.M. BASSET		63
Transposition of catalytic coordination complexes into heterogeneous systems (invited review).....	G. JANNES	83
Activité et sélectivité de catalyseurs organométalliques d'hydrogénation transposés sur matrices solides (invited review) .		
..... P.A. GOSSELAIN		107
Nature moléculaire d'un catalyseur d'hydrogénation au nickel supporté.....		
..... G.S. SIMOENS, L. BELGASMI, P.A. GOSSELAIN and J. SLEGERS		133
Catalytic activity of surface organometallic compounds of transition metals on oxide supports.....		
..... Yu.I. YERMAKOV, B.N. KUZNETZOV, Yu.P. GRABOVSKI, A.N. STARTZEV, A.M. LAZUTKIN, V.A. ZAKHAROV and A.I. LAZUTKINA		145
The nature of the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /alumina catalyst for the metathesis of olefins	R.L. BURWELL Jr and A. BRENNER	157

EPR study of transition metal ion complexes in zeolites	E.F. VANSANT 171
Formation de complexes entre CH_3NC et des cations de la première série de transition dans les zéolithes Y.....	P. PICHAT 183
Carbon-13 NMR investigations of structure and mobility of adsorbed hydrocarbons	D. MICHEL, W. MEILER and H. PFEIFER 199
Chemisorption on metals and coordination: some experimental evidence of a fundamental analogy	R. POILBLANC and R. QUEAU 209
Stereochemical probes into the mechanism of homogeneous and heterogeneous catalytic hydrogenations (invited paper)	S. SIEGEL and D.W. OHRT 219
Three-ligands complexes of surface chromium ions	A. ZECCHINA, E. GARRONE, G. GHIOTTI and E. BORELLO 243
Catalysis of olefin isomerisation and dimerisation by surface complexes of bivalent nickel	V.Yu. BOROVKOV, V.A. KAVERINSKY and V.B. KAZANSKY 253
Etude du mécanisme de l'oxydation de l'acroléine et des butènes, catalysée par le vanadium supporté et d'autres espèces complexes. Comparaison avec la catalyse homogène.....	O.V. KRYLOV 263
ESR and kinetic studies of the hydrogenation of ethylene on cop-per-magnesia catalysts.....	E.G. DEROUANE, J.P. PIRARD, G.A. L'HOMME and E. FABRY-VOLDERS 275
The importance of coordination aggregates in homogeneous catalysis by polynuclear metal complexes (summary of a invited lecture)	Ph. TEYSSIE 289
Intermediate regions between the usual catalyst classifications (invited lecture)	J. MANASSEN 293
Catalytic activity of ruthenium (II) and rhodium (I) complexes with linear macromolecular ligands	G. BRACA, G. SBRANA, C. CARLINI and F. CIARDELLI 307
A nickel complex catalyst bound to halogenated polystyrene with nickel-carbon sigma-bond	T. MIZOROKI, N. KAWATA, S. HINATA, K. MARUYA and A. OZAKI 319
Selective hydrogenation of ketones and olefins over polymer-bound rhodium catalysts	M. GRAZIANI, G. STRUKUL, M. BONIVENTO, F. PINNA, E. CERNIA and N. PALLADINO 331

Preparation and activity of Wilkinson catalysts chemically bonded to organic and inorganic polymers	
..... J.M. MORETO, J. ALBAIGES and F. CAMPS	339
Heterogeneous analogues of Wilkinson's complex for the hydrogenation of olefins and dienes in the presence of mercaptans	
.. I.V. HOWELL, R.D. HANCOCK, R.C. PITKETHLY and P.J. ROBINSON	349
The hydroformylation of alpha-olefins by rhodium complexes linked to silica	
... R.D. HANCOCK, I.V. HOWELL, R.C. PITKETHLY and P.J. ROBINSON	361
Supported metal complex catalysts (invited lecture)	
..... P.R. RONY and J.F. ROTH	373
Sequential multistep reactions catalyzed by polymer-anchored homogeneous Ni, Rh, Ru, and Ir catalysts	
..... C.U. PITTMAN Jr, L.R. SMITH and S.E. JACOBSON	393
Active centers on the surface of cobalt phthalocyanine	
..... A.A. ANDREEV, L.T. PRAHOV, M.G. STANKOVA and D.M. SHOPOV	407
Metal phthalocyanines of the first transition period in heterogeneous catalysis of gas phase reactions	
..... F. STEINBACH, H.H. SCHMIDT and M. ZOBEL	417
Catalysis on polar salt surfaces.... G.-M. SCHWAB and K. GARVES	431
Comparaison de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène en hydrogénation (invited review)	
..... G. MARTINO	439
Mechanistic implications of the conversion of ethylene to acetaldehyde in homogeneous and heterogeneous catalysis	
..... R. LINARTE-LAZCANO,	
..... J. VALLE-MACHORRO and D.H. CUATECONTZI-SANTACRUZ	457
Quantum-chemical calculations of pi-allyl complexes of Co, Ni, Fe and Mg as an intermediate in the selective oxidation of propylene. J. HABER, M. SOCHACKA, B. GRZYBOWSKA and A. GOLEBIEWSKI	489
Molecules in heterogeneous surface complexes and as ligands in transition metal complexes.....	
..... O. JOHNSON	497
Catalytic behaviour of oxo-complexes and molybdenum oxide-based catalysis in epoxidation of cyclohexene	
..... F. TRIFIRO', P. FORZATTI and I. PASQUON	509

Use of homogeneous metal-alkyl compounds as models for the behaviour of heterogeneous catalysts for olefin reactions (invited lecture)	D.G.H. BALLARD 521
Participants	543
Author index	549

LES MODIFICATEURS DE SELECTIVITE EN CATALYSE HETEROGENE.

I. de AGUIRRE et B. DUQUE

(Université Catholique de Louvain. Louvain-la-Neuve. Belgique)

INTRODUCTION

Les modificateurs sont des substances qui introduites avec les réactifs dans le mélange réactionnel, après la préparation du catalyseur, changent la sélectivité de la transformation; comme très souvent leur action s'accompagne d'une réduction de l'activité catalytique, on les désigne comme poisons sélectifs.

L'action sélectivante des modificateurs peut être considérable; on fait appel à eux lorsque les méthodes classiques de préparation des masses catalytiques ne fournissent pas des résultats satisfaisants. L'hydrogénation des acétyléniques sur le catalyseur de Lindlar, des dioléfinés sur Ni en présence de sulfures sont des exemples classiques d'utilisation de modificateurs. La figure 1 présente les résultats de l'hydrogénation en concurrence de l'acétone et du cyclohexène; la réactivité relative a pu être modifiée d'un facteur 2000 par un choix judicieux du solvant et du modificateur (1).

Dans cette mise au point on se limitera aux réactions catalysées par les métaux; les modificateurs considérés sont les dérivés sulfurés, les amines, les phosphines, phosphites, arsines, le monoxyde de carbone et le mercure; les sels métalliques ne seront signalés qu'occasionnellement; ils ont fait l'objet de nombreux travaux du groupe de D.V. SOKOLSKII (2) (Communication 2). Les essais d'hydrogénation asymétrique sur des catalyseurs modifiés par des additifs optiquement actifs ont été revus récemment (3) (voir aussi communication 3) et ne seront pas analysés ici.

TYPES DE SELECTIVITE

Trois types de sélectivité sont à considérer suivant que le système se transforme par des voies jumelles, concurrentes ou consécutives (4) (5) (6).

Dans le cas où les réactifs concurrents entrent en compétition

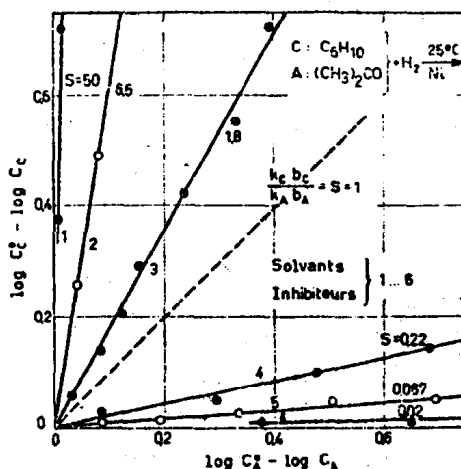


Figure 1. Hydrogénation en concurrence du cyclohexène et de l'acétone, 1. Dioxane+acide stéarique; 2. Cyclohexane+acide stéarique; 3. Cyclohexane; 4. Cyclohexane+pyridine; 5 et 6. Cyclohexane+carbonate de pipéridine.

À la surface du catalyseur, la sélectivité sera déterminée par la réactivité relative intrinsèque des espèces adsorbées ($K_A/K_B = S_m$, sélectivité mécanistique) et par leur affinité pour le catalyseur ($b_A/b_B = S_t$); ce dernier facteur de sélectivité, lié aux différences dans les énergies libres d'adsorption des deux réactifs, est qualifié de thermodynamique. La sélectivité globale est $S = S_m \cdot S_t$.

Type I. Réactions concurrentes :



Exemples : hydrogénation d'un mélange cétone-oléfine, d'une dioléfine ou acétylénique dans une coupe riche en oléfine.

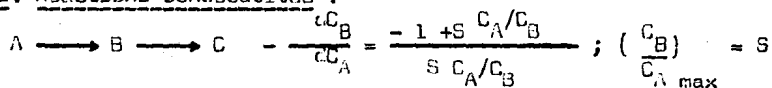
Type II. Réactions jumelles :



Exemples : hydrogénation-isomérisation d'une oléfine, hydrogénation

d'une cétone insaturée, production d'oléfines isomères dans l'hydrogénation d'une dioléfine, distribution oléfine-paraffine dans l'hydrogénation des acétyléniques; dans ce dernier cas, il est fréquent que la paraffine se forme dès l'origine, parallèlement à l'oléfine qui n'est donc pas un intermédiaire obligé de l'hydrogénation totale.

Type III. Réactions consécutives :



Exemples : hydrogénation consécutive des dioléfines et acétyléniques.

Pour rendre compte des effets des modificateurs, il faut être conscient de l'effet que peut exercer la diffusion sur la sélectivité; elle aura peu d'influence sur la sélectivité des réactions jumelles (type II); les réactions concurrentes (type I), si elles se produisent dans des petits pores, verront leur sélectivité réduite à la racine carrée de celle qu'elles auraient si elle se produisaient sur une surface plane; si la diffusion devient le seul facteur limitatif, les deux corps réagiront à des vitesses comparables. Dans le cas des réactions consécutives (types III), le maximum de la concentration en B est réduit d'environ un facteur 2 si la réaction a lieu dans des petits pores (5). Dans ce cas, la sélectivité peut être également influencée par la vitesse de désorption de B qui sera éventuellement assistée par l'adsorption de A.

Une explication fréquente de l'action sélectivante des poisons dans les réactions concurrentes et consécutives est que l'affinité du poison (P) pour le catalyseur est intermédiaire entre celles des réactifs concurrents ($b_A > b_P > b_B$) et déplace plus facilement le réactif le moins adsorbé. Cette explication ne nous semble pas satisfaisante car :

- elle admet que le rapport $b_A/b_B = S_t$ reste inchangé,
- si le poison déplace le corps B, le réactif A, plus fortement adsorbé encore et généralement en plus forte concentration que le poison, le déplacera plus efficacement encore; la sélectivité devrait donc être excellente en absence de poison.

Il faut noter par ailleurs que les poisons modifient également la sélectivité mécanistique; comme celle-ci est indépendante de

l'adsorption, il faut admettre que le modificateur neut altérer des propriétés fondamentales du catalyseur.

APERÇU DES EFFETS MODIFICATEURS

Le tableau I présente les principaux effets modificateurs des dérivés sulfurés, des amines, phosphines, arsines, du monoxyde de carbone et du mercure. Pour faciliter la comparaison, on a également présenté dans ce tableau les caractéristiques des sulfures, arséniures et phosphures des métaux qui peuvent se former dans certaines conditions par interaction entre le métal et le modificateur.

L'examen de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1. - Bien que l'activité de tous les catalyseurs soit généralement réduite par les modificateurs, les métaux dont la sélectivité a été la plus fréquemment modifiée par des additifs sont le nickel et le palladium; il est normal de penser que ces métaux sont les plus sensibles aux effets des modificateurs. Le platine, au contraire, rarement utilisé dans ce domaine, si ce n'est à haute température, serait peu sensible aux effets des modificateurs.
2. - Les dérivés sulfurés favorisent l'isomérisation des oléfines par rapport à leur hydrogénation; les amines agissent en sens opposé. Les phosphines et phosphites se comportent comme les amines en absence de dioléfine et comme les sulfures si le catalyseur a été en contact avec le modificateur et la dioléfine; l'influence de la présence de dioléfine sur le catalyseur permettrait d'expliquer également les résultats apparemment contradictoires observés avec le CO.
3. - La sélectivité de l'hydrogénation des dioléfines en (et dans) monooléfines est accrue par les sulfures, les amines et le CO. Les phosphines, mercaptans et sulfure d'hydrogène agissent défavorablement ou sont sans effet. A l'exception des amines, les additifs signalés modifient également la sélectivité mécanistique de formation des diverses monooléfines isomères.
4. - La sélectivité d'hydrogénation des acétyléniques en présence d'oléfines est favorisée par les dérivés sulfurés, les amines et le CO
5. - Les amines favorisent nettement les acétyléniques par rapport aux dioléfines conjuguées; les phosphines agissent défavorablement.
6. - L'hydrogénation des acétyléniques en monooléfines est sélectivée

TABLEAU I

A. Influence des dérivés sulfurés

Sélectivité	Réactif	Cat.	T°C	Additif	Effet	Réf.
$\text{C}=\text{C}$ $\swarrow$ iso (a) $\searrow$ hydr (b)	linoléate (L)	Ni	<150	S	a>b	1
	butène-2 (G)	Pd	25	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	a>b	2
	oléfine-1 (G)	Ni	<150	S	a>b	9
	2-MéButène-1 (L)	Ni	25	thiophène	a>b	10
	oléfine (G)	Ni_3S_2	>150	-	a>b	7
I+III $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ (A) (B)	isoprène	Ni	<150	RSR	A>B	10, 12
	cyclo $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (L)	Ni	>150	CS_2	A>B	10, 11, 13
	diène (G)	Ni_3S_2	>150	-	A>B	16
		Co, Ni-Mo	>150	H_2S	A>B	7 14, 15
II+III $\text{C}\equiv\text{C}$ $\swarrow$ C-C $\searrow$ C=C (B)	butyne-2 (G)	Pd	25	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	A>B-III	8
	propyne (L)	Ni	25	thiophène	A>B-III A>B-II	10
	octyne (L)	Ni-NiO	25	S	A>B-III A>B-II	17
	acétylène (G)	Ni_2S_3	>150	2-	A>B-III	7, 14, 18
I $\text{C}\equiv\text{C}$ (A) $\text{C}=\text{C}$ (B) $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ (A) $\text{C}\equiv\text{C}$ (B)	(G)	Pd	150	S	A>B	19
	(L)	Ni	25	RSR	A<B	20, 10
	(G)	Ni	>150	CS_2	A<B	21
RCH_2OH $\swarrow$ $\text{RH}+\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ (a) $\searrow$ $\text{RCH}_3+\text{H}_2\text{O}$ (b) CH_3 $\swarrow$ paraffines (a) $\searrow$ cycloC_6 (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ $\swarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (a) $\searrow$ ss prod. (b)	(a)	Ni	250	RSR	b>a	22
	(b)			RSR+py	a et b très inhibés	
	(a)	Pt/ Al_2O_3	400	S py S+py	b>a a>b a et b très inhibés	23
	(b)	Ni	<150	thiophène	a>b	24

Sélectivité	Réactif	Cat.	T°C	Additif	Effet	Réf
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \begin{cases} \nearrow \text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 & \text{(a)} \\ \searrow \text{HCl} + \dots & \text{(b)} \end{cases}$		Pd	150	CS_2	a>b	25
		Pt	150	DMSO	a>b	26
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HCl} \quad \text{(a)}$ $\qquad\qquad\qquad \downarrow$ $\qquad\qquad\qquad \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \quad \text{(b)}$		Pd	150	S	a>b	27
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		Fe	>150	H_2S	n augmente	28
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}+\text{C}=\text{C}$		Ni	>150	S	promot.	29-30
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$		Rh	150	S	promot.	31
		Pd			inhibit	
$\text{RCOR} \rightarrow \text{RCHOHR}$		Ni	25	CS_2	V max.	32
$\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$				H_2S	promot.	34

B. Influence des amines

II	$\text{C}=\text{C} \begin{cases} \nearrow \text{iso (a)} \\ \searrow \text{hydr (b)} \end{cases}$	2-Méthylène-1(L)	Ni	25	N	b>a	10
		1,5-cyclo $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$	Pd	25	N	b>a	35
III	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \quad \text{(A)}$ $\text{C}=\text{C} \quad \text{(B)}$ $\text{C}=\text{C} \quad \text{(A)}$ $\text{C}=\text{C} \quad \text{(B)}$ $\text{C}\equiv\text{C}-\text{X} \quad \text{(A)}$ $\text{C}=\text{C}-\text{X} \quad \text{(B)}$	isoprène(L)	Ni	25	N	A>B	10
		(G)	Pt/tamis	100	NH_3	A>B	36
		(L)	Pd	25	qu, py	A>B	37, 38, 45
					py+Pb(AcO) $_2$	A>B	39
					$\text{NH}_3+\text{Zn}(\text{AcO})_2$	A>B	40
			Pd-Zn			A>B	43
			Ni	25	pipérid.	A>B	41
					pipérid.+ $\text{Zn}(\text{AcO})_2$	A>B	42
					$\text{Cu}(\text{AcO})_2$	A>B	48
			Pd	25	py+Pb(AcO) $_2$	A>B	38, 46
			Pd	25	py+Pb(AcO) $_2$	A≠B	38, 47
I	$\text{C}\equiv\text{C} \quad \text{(A)}$ $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \quad \text{(B)}$	(L)	Ni	25	py, R_3N	A>B	10

Sélectivité	Réactif	Cat.	T°C	Additif	Effet	Réf.
RCOR (A) C=C (B)	(L)	Ni	25	py	A>B	1,3,10
$\begin{array}{l} \text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \begin{cases} (\text{RCH}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \text{ (a)} \\ \text{RCHO} \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_4 \text{ (b)} \end{cases} \end{array}$		Ni	300	py	b>a	49
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \text{ (a)} \\ \downarrow \\ \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O} \text{ (b)} \end{array}$		Ni	200	py	a>b	50
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \text{ (a)} \\ \downarrow \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ (b)} \end{array}$		Pd	200	qui, C ₆ H ₅ NH ₂	a>b	51
$\begin{array}{l} \text{XC}_6\text{H}_4\text{Cl} \rightarrow \begin{cases} \text{YC}_6\text{H}_4\text{Cl} \text{ (a)} \\ \text{HCl} + \dots \text{ (b)} \end{cases} \end{array}$		Pd, Pt	25	py, NH ₂ NH ₂	a>b	52,53
$\begin{array}{l} \text{C}\equiv\text{C} \rightarrow \begin{cases} \text{C}=\text{C} \text{ cis} \text{ (a)} \\ \text{C}=\text{C} \text{ trans} \text{ (b)} \end{cases} \end{array}$		NiB	25	EDA	a>b	54
C=C + H ₂ →	(G)	Ni ₃ S ₂	350	N	inhibit forte	55
	(L)	NiB	25	N	inhibit faible	56
RCOR + H ₂ →	(L)	Ni	25	R ₃ N	V max.	57

C. Influence des phosphines, phosphites, arsines, ...

II	$\begin{array}{l} \text{C}=\text{C} \rightarrow \begin{cases} \text{iso (a)} \\ \text{hydr. (b)} \end{cases} \end{array}$	2-MéButène-1 (L)	Ni	25	$\begin{array}{l} \text{R}_3\text{P}, (\text{RO})_3\text{P} \\ \text{R}_3\text{P}, (\text{RO})_3\text{P} \\ + \text{isoprène} \end{array}$	b>a	10
						a>b	10
III	$\begin{array}{l} \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \text{ (A)} \\ \text{C}=\text{C} \text{ (B)} \end{array}$	isoprène (L)	Ni	25	R ₃ P	A>B	10
		(G)	Ni	100	R ₃ Sb	A>B	58
		(G)	Ni _x As _y	200	-	A>B	64
I	$\begin{array}{l} \text{C}\equiv\text{C} \text{ (A)} \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \text{ (B)} \end{array}$	(L)	Ni	25	R ₃ P	A>B	10
		(G)	Ru _x P _y	150	-	A>B	62
II	RCOR (A) C=C (B)	IRCH=CH-CHO	Ir	25	R ₃ P	A>B	59

Sélectivité	Réactif	Cat.	T°C	Additif	Effet	Réf.
II	$\text{XC}_5\text{H}_4\text{Cl} \begin{cases} \rightarrow \text{YC}_6\text{H}_4\text{Cl} & (a) \\ \rightarrow \text{HCl} + \dots & (b) \end{cases}$	Pt, Pd, Ni	150	$(\text{RO})_3\text{P}$	$a > b$	60
	$\text{C}=\text{C} \begin{cases} \rightarrow \text{iso} & (a) \\ \rightarrow \text{hydr.} & (b) \end{cases}$	Ni_xAs_y	200	-	$a > b$	61
		Ni_xP_y	200	CO, RCHO	$a > b$	61
		Pd_xP_y		-	$a > b$	62, 63
		Pt_xP_y				
	$\text{C}=\text{C} + \text{H}_2 \longrightarrow$	NiB	25	$(\text{RO})_3\text{P}$	inhibit faible	65

D. Influence du monoxyde de carbone

II	$\text{C}=\text{C} \begin{cases} \rightarrow \text{iso} (a) \\ \rightarrow \text{hydr} (b) \end{cases}$	2-MéButène-1(L)	Ni	25	CO	$a > b$	10
			Pd, Ni	25	CO	$b > a$ régénér. par $\text{C}\equiv\text{C}$	66
III	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \begin{cases} (A) \\ (B) \end{cases}$	isoprène(l.)	Ni	25	CO	$A > B$	10
I	$\text{C}\equiv\text{C} \begin{cases} (A) \\ (B) \end{cases}$	(G)	Pd	70	CO	$A > B$	67

E. Influence du mercure

II	$\text{C}=\text{C} \begin{cases} \rightarrow \text{iso} (a) \\ \rightarrow \text{hydr} (b) \end{cases}$	(G)	Rh	25	Hg	$a > b$	68
III	$\text{C}\equiv\text{C} \begin{cases} (A) \\ (B) \end{cases}$	(G)	Pd	25	Hg	$A > B$ régénér. par $\text{C}\equiv\text{C}$	69
	$\text{C}=\text{C}-\text{C} \begin{cases} (A) \\ (B) \end{cases}$	(G)	Ni	25	Hg	$A > B$	70

Tableau I (suite)

Remarques

1. Les différentes sélectivités sont désignées par I,II,III suivant qu'il s'agit de réactions concurrentes (I) (A et B désignent les réactifs en présence), parallèles (II) (a et b désignent les deux voies d'évolution possible d'un même réactif) ou consécutives (III) (A désigne alors le réactif initial et B le produit intermédiaire). Dans l'hydrogénation des acétyléniques, la paraffine peut se former par hydrogénation de l'oléfine intermédiaire (III) ou directement à partir de l'acétylénique (II).
 2. L,G: phase liquide ou gazeuse.
 3. iso: isomérisation de position et cis-trans; hydr.: hydrogénation.
 4. a b, A B: le modificateur augmente la sélectivité en faveur de la voie a ou du réactif A, par rapport à la réaction réalisée en absence de modificateur.
 5. S désigne un dérivé sulfuré quelconque, R-S-R un sulfure, RSH un thiol. N désigne une amine quelconque, py la pyridine, qu la quinoléine, pip la pipéridine.
 6. Etant donné que les sulfures, arséniures et phosphures n'ont en général une activité catalytique qu'à des températures supérieures à 150°C, on a choisi cette température comme point de repère; si un métal est mis en présence d'un dérivé sulfuré, par exemple, à des températures supérieures à 150°C et utilisé dans ces conditions, on peut admettre qu'il a subi une sulfuration profonde; il aura de ce fait les caractéristiques du sulfure correspondant.
 7. Le rapport quantité de modificateur/quantité de catalyseur peut avoir une influence sur l'effet observé; nous n'avons repris dans le tableau que l'effet principal.
-

par les sulfures (l'effet des thiols est incertain), les amines et surtout par les systèmes amines+sel de plomb, de zinc ou éventuellement le nickel.

7. - La sélectivité du catalyseur de Lindlar reste excellente lorsque la triple liaison est voisine d'une fonction hydroxyle, acide, ester amine ou amide; elle est cependant réduite lorsque la liaison acétylénique est conjuguée à une double liaison oléfinique ou cétonique.

8. - Les propriétés acides du catalyseur sont mieux mises en évidence ou induites par la présence de sulfures.

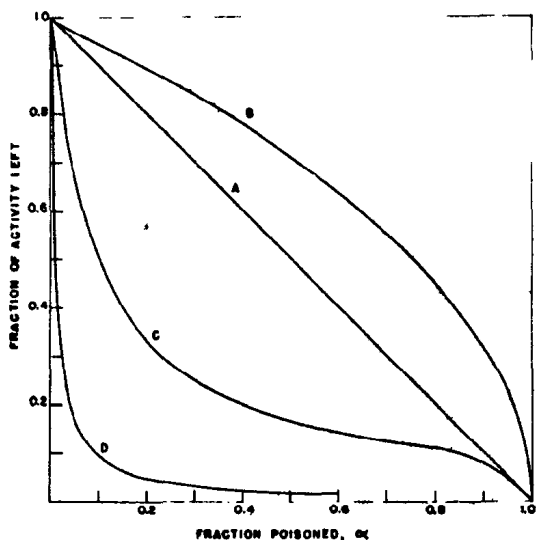
9. - L'effet inhibiteur des amines est plus intense sur le sulfure de nickel tancis que le borure de nickel est moins sensible que le Ni à l'empoisonnement par les amines.

10. - C'est principalement dans l'hydrogénation des cétones que des accroissements de vitesse provoqués par les modificateurs ont été observés.

ESSAIS D'INTERPRETATION

La question fondamentale qui se pose dans l'étude des modificateurs est de savoir à quel point la surface non occupée par l'additif est altérée par sa présence, ou encore quelles interactions directes ou indirectes peuvent s'établir à la surface entre le modificateur et le réactif ou les intermédiaires de la réaction.

Certains effets peuvent s'expliquer en admettant que le rôle de l'additif se réduit à désactiver la surface qu'il occupe sans altérer fondamentalement la surface libre. Nous les considérerons en premier lieu en examinant simultanément les courbes d'inhibition; les trois types de courbes d'inhibition les plus fréquents sont présentés à la figure 2.



1. Microhétérogénéité de la surface. Sites actifs différents (71).

L'adsorption du poison se fait préférentiellement sur les sites les plus actifs (courbe D), sur les sites les moins actifs (courbe B) ou indistinctement sur des sites d'activité différents.

Une variation de sélectivité devrait donc s'accompagner de courbes d'empoisonnement du type B ou D. Les poisons qui réduisent linéairement la vitesse ne devraient pas provoquer des variations de sélectivité.

2. Surface homogène. Influence de la stoechiométrie de l'adsorption (72)

Suivant le nombre de sites occupés respectivement par le poison et le réactif, la diminution de vitesse sera linéaire, si les deux espèces recouvrent le même nombre de sites, ou de type D si le poison nécessite moins de sites que le réactif. D'après ce modèle, les réactifs qui occupent la plus grande surface à l'état adsorbé devraient être les plus sensibles à l'empoisonnement.

La séquence de sensibilité à l'empoisonnement suivante :

acétophénone > acide cinnamique > nitrobenzène > benzène > oléfine

a été interprétée de cette manière (73) (72).

Ce schéma permet d'expliquer également l'activité résiduelle que possèdent certains catalyseurs empoisonnés; elle devrait s'observer dans les cas où le poison occupe à l'état adsorbé plus de sites que