

A MON MAÎTRE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR J.E. GERMAIN.

A MES PARENTS,

A MA FEMME.

Ce travail a été effectué au Centre de Carbochimie de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Doyen H.LEFEBVRE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, notre vive gratitude pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury de thèse.

Nous sommes vivement reconnaissant à Monsieur le Professeur J.E.GERMAIN d'avoir inspiré et dirigé ce travail et nous remercions Monsieur R.MAUREL, dont les judicieux conseils nous ont toujours précieusement guidé, d'avoir bien voulu accepter de le juger.

Nous tenons également à remercier les Houillères Nationales du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais pour l'appui matériel qui a permis d'effectuer ce travail.

L'hydrogénation catalytique du benzène est connue depuis 1900 (1), malheureusement le mécanisme de cette réaction est encore très discuté.

Si de nombreux auteurs s'accordent pour admettre des ordres partiels zéro par rapport au benzène et au cyclohexane dans la réaction en phase liquide, les effets d'accélérateurs, comme l'acide acétique, ou de poisons, comme le thiofène, restent encore très obscurs. Quant à la réaction en phase gazeuse, son mécanisme est loin d'être déterminé avec certitude.

Nous avons donc étudié successivement :

- 1° L'hydrogénation du benzène sur catalyseur au platine en phase liquide et son empoisonnement par le thiofène.
- 2° L'hydrogénation du benzène sur catalyseur au nickel en phase gazeuse.

C H A P I T R E I

HYDROGÉNATION DU BENZÈNE EN PHASE LIQUIDE SUR CATALYSEUR AU PLATINE

. I .

ACTIVITÉ DU PLATINE SUR GEL DE SILICE

On étudie l'hydrogénation du benzène liquide au voisinage de la température ambiante et sous la pression atmosphérique sur diverses préparations de platine sur gel de silice.

Les conditions de réduction ont une influence considérable sur l'activité initiale du catalyseur qui subit par ailleurs un vieillissement irréversible. La réduction en présence d'acide acétique donne un catalyseur beaucoup plus actif et reproductible.

La vitesse d'absorption de l'hydrogène est proportionnelle à la masse de platine, et indépendante dans de larges limites des concentrations en benzène et cyclohexane.

L'énergie d'activation est estimée à 6 Kcal/mole. entre 15 et 40°C.

000

L'hydrogénation du benzène à froid sur platine est connue depuis 1900 (1). Cette réaction très lente en regard de celle des oléfines, est notablement accélérée par l'acide acétique (2).

Il existe peu de données quantitatives, tant à cause de la difficile repro-

ductibilité des préparations de platine, que de l'influence des poisons ordinairement présents dans le benzène (thiofène, sulfure de carbone).

Nous avons étudié l'activité de catalyseurs au platine sur gel de silice préparés d'après VANDENHEUVEL (3), selon une technique dérivée de celle d'ADAMS (2, 4).

A. ÉLABORATION ET VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR

Le catalyseur se présente au départ comme un oxyde de platine $PtO_2 \cdot H_2O$ dispersé sur gel de silice.

L'activité est définie comme la vitesse initiale d'absorption de l'hydrogène à 20°C sous 1 at. en cm^3 par minute, et rapportée à 1 g. de platine.

Les essais ont été faits sur une masse de catalyseur renfermant 10 mg. de Pt, en présence de 20 cm^3 de benzène pur.

Les conditions de réduction modifient considérablement cette activité. Sur une même préparation on a fait les 5 essais suivants (tableau I).

Tableau I

Activité des catalyseurs (T = 20°, P = 1 at.) exprimée en cm^3 d' H_2 par minute et par g. de Pt.						
Préparation N°	4	6	5	8	9	7
Teneur en Pt.	14%	14%	7%	7%	7%	4%
a)	40	150	70		150	100
b)	40	125	80			95
c)	160	285	190	300	270	260
d)	220	315	270		208	200
e)	300	325	300		290	290

a) Le catalyseur non réduit est agité avec le benzène en présence d'hydrogène; la vitesse initiale est mal définie puisque au départ, on observe la réduction de PtO_2 qui consomme théoriquement 235 cm^3 par g.Pt (mesuré à 20°/ 1 at.). La vitesse décroît continûment, même après réduction, et l'extrapolation donnant la vi-

tesse initiale est assez imprécise (essais de 40 à 100 minutes).

b) La réduction préalable du catalyseur dans le cyclohexane n'améliore pas la précision de la mesure. La vitesse diminue rapidement et l'activité initiale est sensiblement la même qu'en a).

c) La réduction préalable du catalyseur dans une solution à 10% (en volume) d'acide acétique dans le cyclohexane donne une préparation beaucoup plus active, et le graphique volume H_2 absorbé-temps se rapproche d'une droite, ce qui permet une extrapolation à zéro beaucoup plus précise.

d) Le catalyseur non réduit est agité avec le benzène additionné de 5% en volume d'acide acétique (1 cm^3 d'acide pour 20 cm^3 de benzène). On observe une "période d'induction" pouvant atteindre 20 minutes, puis l'absorption d'hydrogène se poursuit à une vitesse à peu près constante.

e) On réduit préalablement le catalyseur comme en c) et hydrogène le benzène additionné d'acide acétique comme en d). L'activité observée est voisine de celle des conditions d), et, dans toutes les préparations, atteint environ 300. A titre de comparaison une préparation de noir de platine utilisée par MAXTED (5) donne une activité de 50, c'est-à-dire 6 fois moindre, dans l'hydrogénation d'une solution acétique de benzène à 10% en volume. Les résultats condensés dans le tableau I montrent que la réduction préalable (c) ou "in situ" (d) du catalyseur en présence d'acide acétique conduit à une activité 2 à 5 fois supérieure à la réduction sans acide acétique (a) ou (b).

L'activité maxima pour chaque préparation (e) s'établit au voisinage de 300 $cm^3/min/g.Pt.$, c'est-à-dire à peu près 6 fois celle d'un noir de platine (5) et 100 fois celle d'un nickel de Raney (14), et 600 fois celle d'un nickel Sabatier (13).

Nos essais correspondent à des taux de conversion très faibles (moins de 2%) du benzène; il est donc peu vraisemblable que la courbure des graphiques : volumes absorbé, temps provienne d'une inhibition par le cyclohexane.

Les deux expériences suivantes démontrent qu'il s'agit d'un vieillissement ir-

réversible du catalyseur.

On hydrogène un mélange 50/50 (en volume) de benzène et cyclohexane sur le catalyseur n° 4 (conditions a) au bout de 275 minutes la vitesse est très inférieure à la valeur initiale (fig.1). On injecte alors dans la fiole une quantité de benzène calculée pour rétablir la composition initiale et on reprend immédiatement l'opération. Aucune cassure ne se manifeste dans la courbe.

Vavon (1) avait observé une "fatigue" du catalyseur noir de platine et signalé qu'on peut rendre au catalyseur son activité primitive par exposition à l'air à froid pendant quelques heures, ou à 160-180° pendant quelques instants. Nous avons essayé cette technique (fig.2) dans l'hydrogénation du benzène à 20° sur le catalyseur n° 8 dans les conditions c). L'activité initiale était de 310; au bout de 120 minutes elle tombe à 24. Le catalyseur est décanté, lavé à l'éther, séché exposé à l'air pendant 12 heures, puis essayé à nouveau. L'activité est remontée à 110 mais elle retombe à 0 au bout de 120 minutes.

Cette fois le catalyseur lavé et séché est traité dans l'air à 180° pendant 10 minutes. L'activité remonte à 90, mais disparaît pratiquement en 2 heures.

Le traitement oxydant de Vavon ne semble pas parfaitement efficace pour le platine sur gel de silice.

Le vieillissement irréversible est beaucoup plus lent pour un catalyseur en présence d'acide acétique (conditions d et e).

B. EFFET DE LA QUANTITÉ DE CATALYSEUR

Dans tous les essais du Tableau I, on a rapporté la vitesse au gramme de platine. Il fallait vérifier que la vitesse est bien proportionnelle à la masse de Pt, c'est dire que l'activité ainsi définie reste constante quand la masse varie.

Ceci résulte des essais résumés dans le Tableau II.

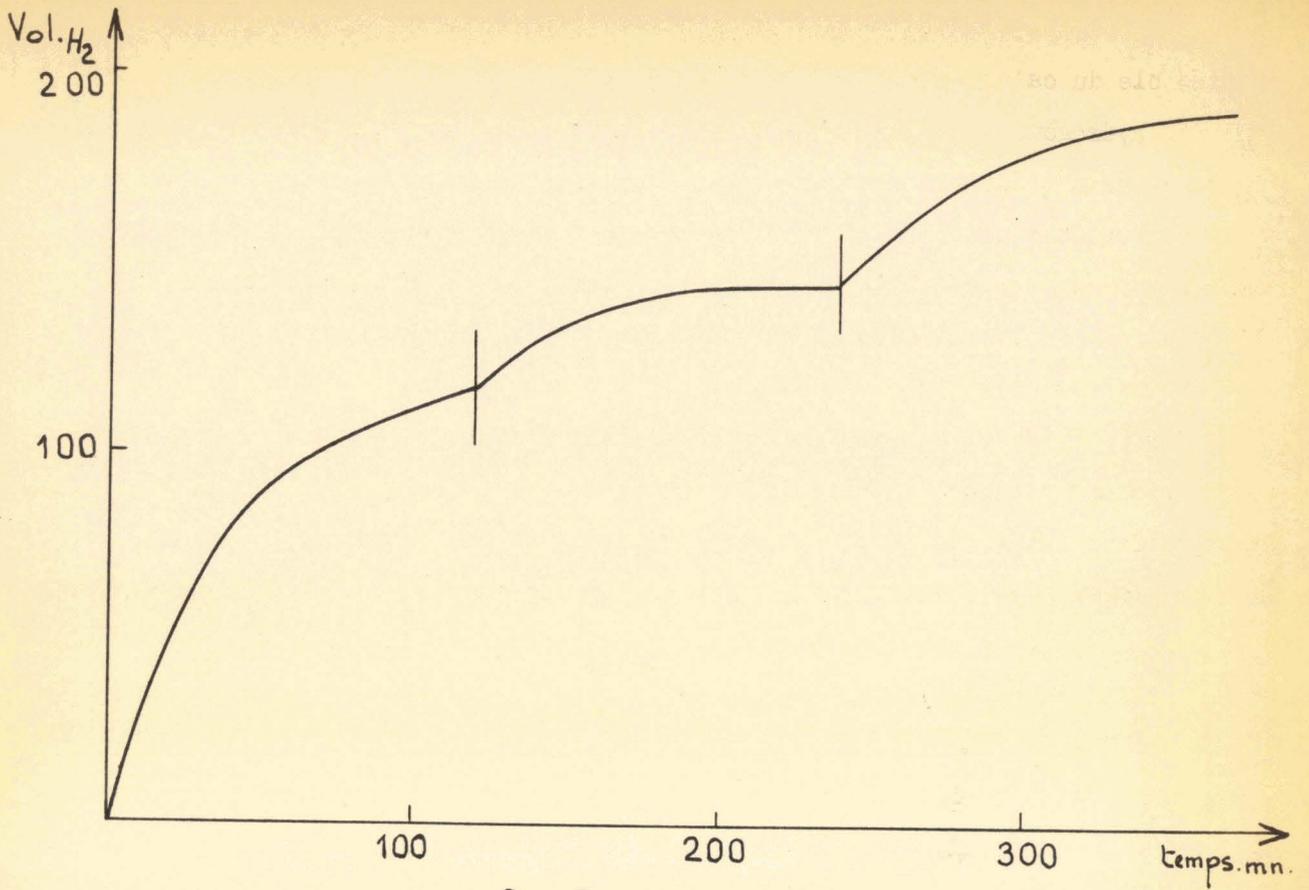


fig. 2

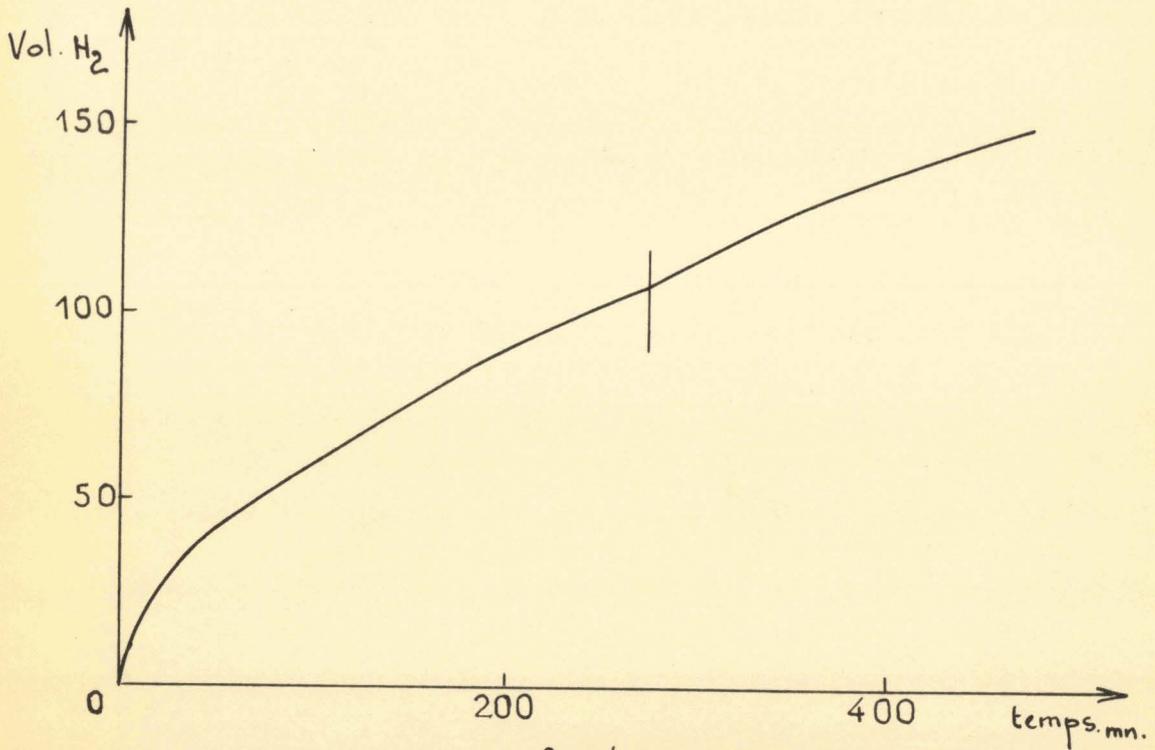


fig1

Tableau II

Activité et masse de catalyseur (T = 20°, P = 1 at.)			
Préparations N°	4	6	5
Teneur en Pt :	14%	14%	7%
Conditions :	a	c	c
10 mg. Pt :	38	285	190
20 mg. :	42	247	200
30 mg. :	40	245	205

Les écarts restent dans les limites d'imprécision des mesures (voir partie expérimentale : $\pm 5\%$)

Dans tous les cas où l'activité semble croître avec la masse de platine on a pu montrer que le benzène utilisé était mal épuré (poison). Ceci peut être un critère de pureté du benzène.

C. EFFET DES CONCENTRATIONS EN BENZÈNE ET CYCLOHEXANE

Les vitesses initiales d'hydrogénation à 20° pour des mélanges variables benzène-cyclohexane ont été mesurés (tableau III).

Tableau III

Catalyseur N° 6 T = 20°		
Conditions	c	d
Mélanges : benzène-cyclohexane volume (cm ³)		
5 - 15	270	320
10 - 10	260	330
15 - 5	275	320
20 - 0	285	315

Les concentrations en benzène et cyclohexane sont sans effet sur la vitesse d'hydrogénation entre 100% et 25% de benzène (en volume), ce qui implique un ordre zéro de la réaction par rapport à ces deux corps. Ce résultat rejoint ceux d'un grand nombre d'auteurs (6, 7, 8). Il confirme que la courbure des graphiques : volume, temps n'est pas un effet cinétique (voir partie A).

E. EFFET DE L'ACIDE ACÉTIQUE

On a étudié la vitesse initiale d'hydrogénation de solutions benzène-acide acétique entre 0 et 97,5% en masse d'acide à 20° sur une masse de catalyseur n° 6 renfermant 10 mg. de platine soit non réduit, soit réduit à l'avance dans le cyclohexane acétique (voir conditions c; paragraphe A). On prend toujours 20 cm³ du mélange de sorte qu'on est limité au voisinage de 100% d'acide acétique par la condition de conserver une quantité suffisante de benzène pour la mesure (mélange à 97,5% d'acide). Le tableau IV résume les résultats.

On voit que l'activité du catalyseur préréduit dans le cyclohexane acétique est indépendante de la concentration du mélange en acide acétique dans de larges limites (entre 0 et 80% environ).

Au contraire, les premières traces d'acide acétique ont un effet considérable sur l'activité du catalyseur non réduit, puisque 4 millièmes d'acide suffisent à la doubler.

Dans les deux cas, on a un large palier d'activité, 300 environ, où les conditions c) et d) donnent les mêmes résultats (5% à 80 % en poids d'acide acétique).

Tableau IV

Catalyseur N° 6 (14% Pt) et mélange benzène-acide acétique à 20°		
Mélange : % A. acétique en masse	Catalyseur non réduit (d)	Catalyseur préréduit (e)
0	145 (a)	285 (c)
0,19	178	-
0,397	275	-
6,58 (°)	314	312
25	292	280
50	315	-
50,25	292	290
70	-	300
80	324	300
90	284	240
95	240	-
97,5	263	192

F. EFFET DE LA TEMPÉRATURE

Le montage expérimental d'une part, la tension de vapeur du benzène d'autre part, ne permettent pas d'opérer dans un très large intervalle de température (15° à 40°).

On a fait deux séries de mesures sur le catalyseur N° 6 (14% Pt) dans les conditions c) et d) respectivement (tableaux V et VI).

Dans les deux cas les coefficients de température sont très voisins, et les énergies d'activation sont égales dans les limites de précision, à 6 Kcal.

On doit en conclure que la présence d'acide acétique au cours de l'hydrogénation ne modifie pas la nature de la surface catalytique, mais seulement son étendue.

Tableau V

Activité et température (conditions c) :	
Température en °C	Vitesse par g.Pt (ramené à 20°/ 1 at.)
15	208
20	252
24	285
28	326
32	362
36,5	424

Tableau VI

Activité et température (conditions d)	
Température :	Vitesse par g. (ramenée à 20°/ 1 at.)
15°C	242
20	307
25	372
30	436
35	500
40	564

G. EFFETS DIVERS

La dispersion du platine sur le support (4 à 14% Pt) ne semble pas avoir d'effet notable sur son activité spécifique. Le tableau I montre qu'il n'y a pas de relation apparente entre les activités et les % Pt, les écarts entre des préparations des mêmes % Pt étant aussi grands que ceux entre les préparations différant par les % Pt. Ceci indique une mauvaise reproductibilité du catalyseur. Cependant, dans les conditions e), tous les catalyseurs semblent approcher la même activité spécifique (300), aux erreurs de mesure près.

L'eau (humidité des produits, eau de réduction du platine) semble être sans effet. Deux essais d'hydrogénation avec le catalyseur N° 6, dans les conditions c, sur

du benzène à 165 mg. d'eau et sur du benzène saturé d'eau (environ 600 mg. d'eau par litre) ont donné une activité de 290, alors que le benzène anhydre donne 285 en moyenne.

Le gel de silice du support pourrait jouer le rôle d'épurateur par absorption des impuretés. Un essai d'hydrogénation avec le catalyseur N° 6 conditions c, dans lequel on a ajouté 100 mg. de gel de silice avec 71,5 mg. de catalyseur Pt-SiO₂ donne une activité de 285, identique dans les limites des erreurs de mesure à l'activité normale. L'effet soupçonné ne joue donc pas.

H. CONCLUSION

Les catalyseurs au platine sur gel de silice étudiés ont une activité initiale très supérieure à celle du platine d'Adams ou du nickel de Raney dans l'hydrogénation du benzène à 20°.

Cette activité baisse rapidement pour les préparations réduites en l'absence d'acide acétique, plus lentement pour celles réduites en présence d'acide acétique.

C'est là un vieillissement irréversible et non pas une inhibition ou un empoisonnement.

Les catalyseurs réduits en présence d'acide acétique sont beaucoup plus actifs, et toutes les préparations atteignent leur activité maxima (environ 300) dans l'hydrogénation du benzène contenant 5 à 80% en poids d'acide acétique.

L'effet de l'acide a été discuté par THEILACKER et DROSSLER (9) qui l'attribuent à la destruction du platinate de sodium $2 \text{PtO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ formé lors de la fusion oxydante; ce sel serait irréductible par l'hydrogénation à froid.

Cependant, l'acide acétique a aussi un effet activant après la réduction, comme en témoigne la comparaison des conditions c) et e).

La réaction est d'ordre zéro pour le benzène et le cyclohexane et l'énergie d'activation (6 Kcal) est la même avec ou sans acide acétique. Le mécanisme fondamental n'est donc pas modifié par cet acide.

Le catalyseur, réduit ou non, se conserve, sans précaution spéciale, et garde une activité reproductible pendant plusieurs mois.

Il présente donc plusieurs avantages sur le platine d'Adams classique.

. II .

EMPOISONNEMENT

On a obtenu les courbes d'empoisonnement (vitesse initiale concentration en poison) de catalyseurs au platine sur gel de silice dans l'hydrogénation du benzène liquide à 20°C, en présence de thiofène.

Ces courbes ont une allure hyperbolique sans partie linéaire, et l'énergie d'activation ne varie pas avec le degré d'empoisonnement.

L'adsorption des poisons sur le catalyseur n'est pas totale, mais aboutit à un équilibre.

000

Les travaux classiques de MAXTED (15) indiquent une partie linéaire assez étendue dans une courbe d'empoisonnement isotherme; partie représentable par :

$$V/V_0 = 1 - \alpha c_0 \quad (1)$$

ce qui permet de définir le "coefficient de toxicité". α , c_0 étant la concentration du poison dans le liquide à hydrogéner, par exemple en g./l.

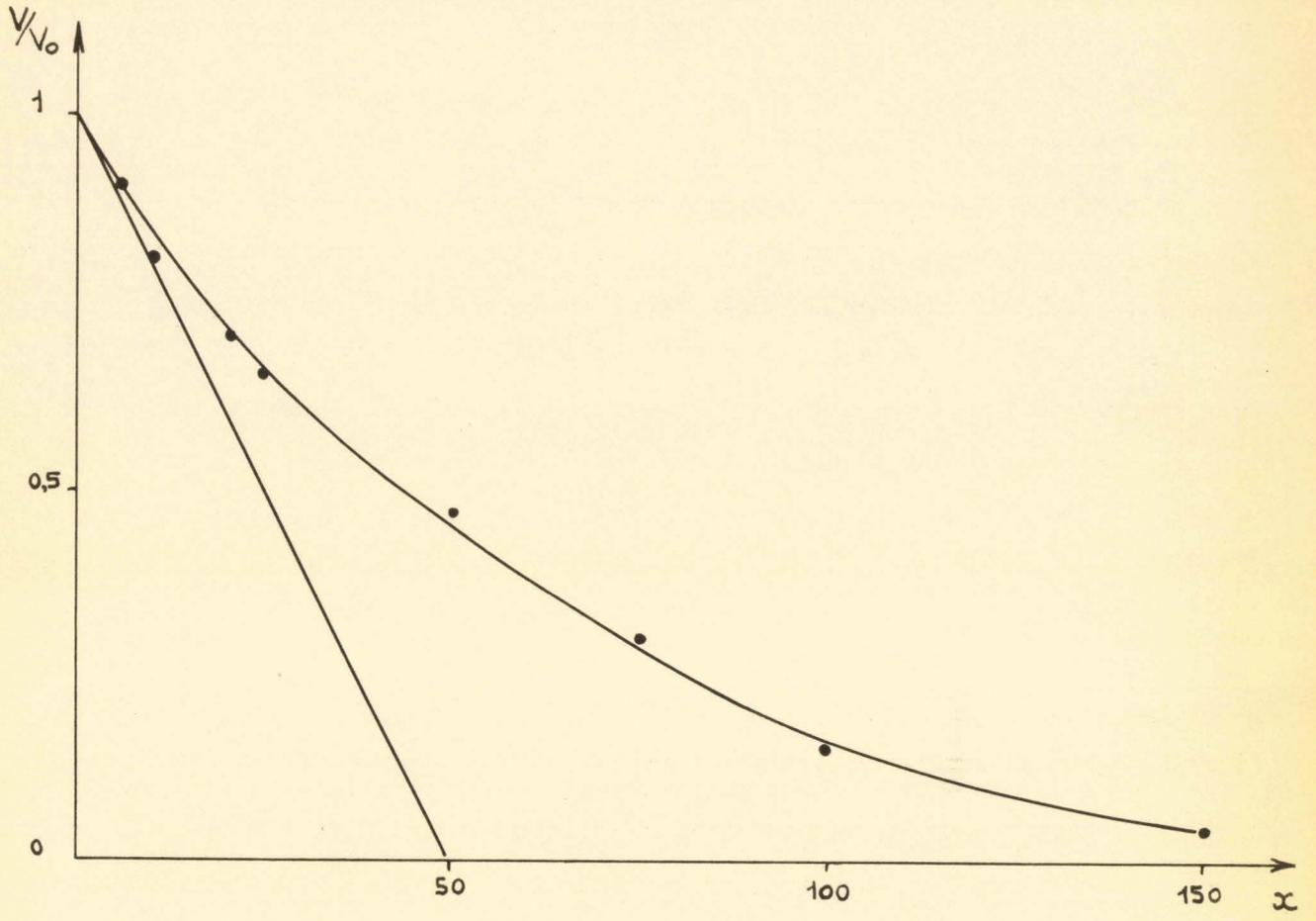
Dans ce qui suit, nous avons tracé les courbes d'empoisonnement en portant en ordonnées les rapports V/V_0 (V_0 vitesse relative à c_0 nul), et en abscisses les rapports x de la masse totale de poison à la masse totale de platine, m .

On verra aisément que :

$$x_0 = VC_0/m \quad \text{si } V \text{ est le volume de liquide.}$$

Dans tous nos essais, $m = 10 \text{ mg.}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, et x varie entre 0 et 150.10^4 (soit 15 mg. poison par g.Pt).

S'il existe une partie linéaire, sa pente sera donc $\alpha m/V = 1/X$. La valeur de X correspond à l'abscisse de l'intersection de cette partie linéaire prolongée, avec l'axe des x .



.Fig.3.

(1) prend la forme :

$$v/v_0 = 1 - x_0/X \quad (II)$$

Moyennant certaines hypothèses simples, dont la plus importante est l'homogénéité de la surface catalytique, on peut montrer (16) que X représente exactement la masse de poison nécessaire pour bloquer complètement les centres actifs d'un gramme de platine.

Cette grandeur, qui ne doit dépendre que du poison et du catalyseur, est plus représentative que le coefficient α de Maxted, lequel dépend de m et de V .

A. FORME DES COURBES D'EMPOISONNEMENT

Nous avons tracé à 20°C une dizaine de courbes d'empoisonnement pour diverses préparations de platine sur gel de silice, préparé selon VANDENHEUVEL (5), et réduit à l'avance dans les conditions c décrites au précédent chapitre.

Les solutions de benzène thioféné ont des concentrations variables de 0 à 10 mg./l.

On n'observe jamais la partie linéaire (fig.3).

La tangente de la courbe au point de départ ($x = 0$) donne cependant une valeur de X , ici : 5 mg. thiofène / g.Pt.

La courbe varie avec la préparation de catalyseur comme d'ailleurs l'activité (160 à 300 cm³/min. par g.Pt). Dans le même temps X , qui mesure la susceptibilité au poison, varie de 8 à 5 mg. thiofène /g.Pt, et en sens inverse.

Les catalyseurs les plus actifs sont aussi les plus sensibles au poison.

Les coefficients de toxicité de MAXTED (15) permettent de calculer les X .

Ainsi, un noir de platine employé pour hydrogéner l'acide crotonique en solvant acétique donne : 0,024 mg. thiofène /g.Pt.

Il faut donc au moins 200 fois plus de thiofène pour empoisonner totalement nos catalyseurs Pt-SiO₂ que pour le noir de Pt, à égalité de masse de platine. C'est là une conséquence prévisible de la dispersion du platine sur un support l'aire spécifique du métal est multipliée par un facteur important.

Tableau VII

Cata.8 cond. c	15°		20°		30°		35°	
	V.	V/V ₀	V	V/V ₀	V	V/V ₀	V	V/V ₀
0	200	1	300	1	400	1	500	1
5	180	0,9	270	0,9	350	0,87	460	0,92
10	165	0,82	240	0,8	320	0,8		
20			210	0,7	250	0,62	355	0,71
25	125	0,62	190	0,63			310	0,62
50	90	0,45	140	0,48	185	0,46	240	0,48
75	55	0,27	90	0,30	115	0,29	130	0,26
100	30	0,15	45	0,15	60	0,15	75	0,15
150	8	0,04	12	0,04	22	0,05	25	0,05

B. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR L'EMPOISONNEMENT

On a tracé pour le même catalyseur (N° 8) 4 courbes d'empoisonnement aux températures de 15, 20, 30 et 35 °C (fig.4) tableau VII.

Les points expérimentaux pour ces 4 températures s'écartent peu de la courbe obtenue à 20° (fig. 3).

On en déduira d'abord que la vitesse est multipliée dans chaque cas par un facteur constant pour une élévation donnée de température, facteur indépendant du degré d'empoisonnement de la surface : l'énergie d'activation de la réaction serait donc indépendante du degré d'empoisonnement.

Ensuite, le coefficient X, c'est-à-dire la susceptibilité au poison, ne dépend pas de la température dans l'intervalle considéré.

MAXTED (15) avait déjà observé que ses coefficients de toxicité variaient peu ou pas avec la température.

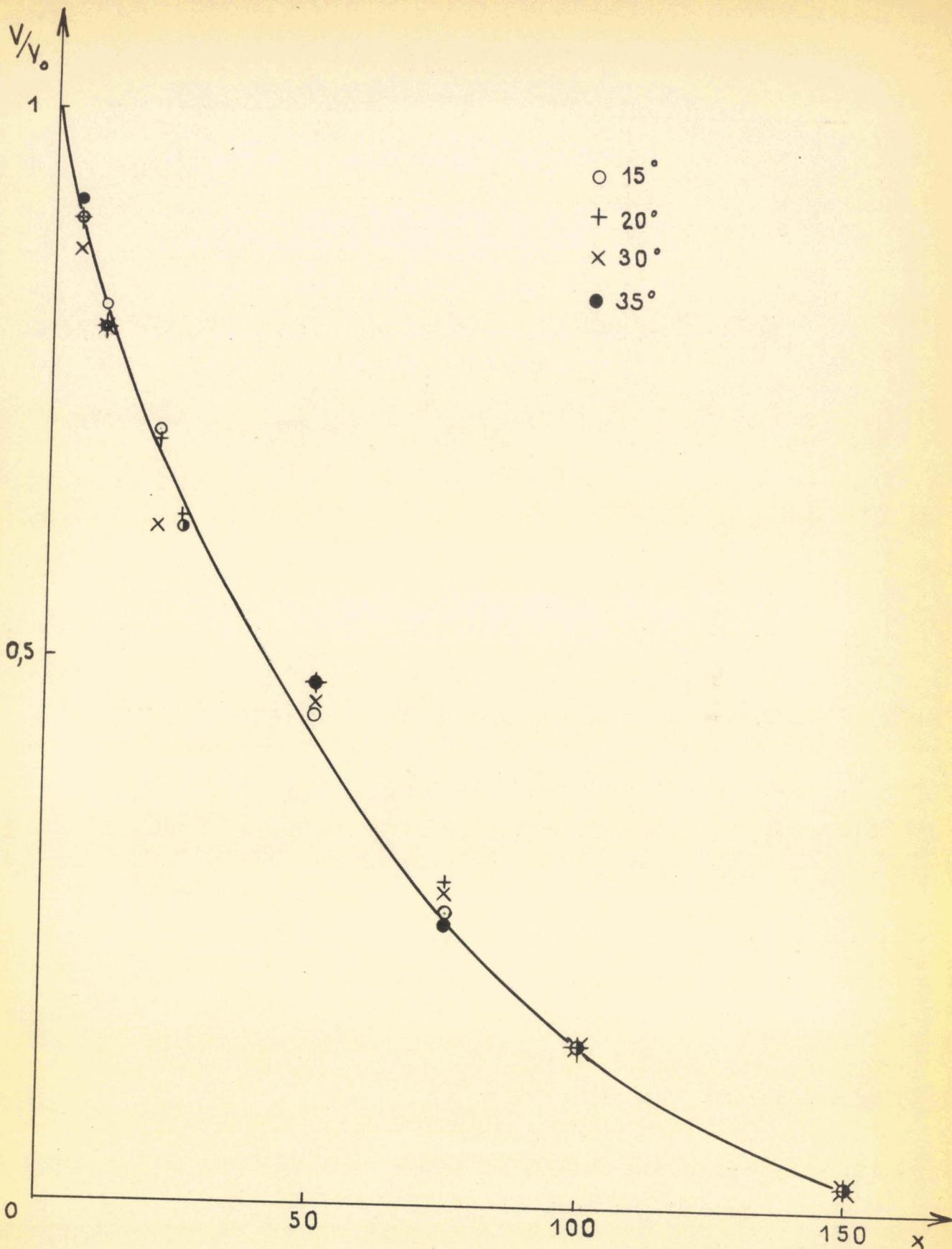


fig.4

C. RÉVERSIBILITÉ DE L'ADSORPTION DU POISON

La démonstration de la réversibilité de l'adsorption du poison n'est pas facile dans le domaine des concentrations où l'on travaille (moins de 10 mg./l en général), car il existe peu de méthodes chimiques de dosage dans cette zone pour le thiofène.

Nous avons tenté de mettre en oeuvre la méthode de GRANATELLI (17) dont voici le principe : le soufre organique dans une prise d'échantillon est réduit en sulfure de nickel par le nickel de Raney. L'attaque chlorhydrique du nickel le transforme en H_2S que l'on entraîne par un courant d'azote dans une solution caustique (eau-acétone).

On titre alors les ions sulfure par l'acétate mercurique en présence de dithionzone comme indicateur coloré : $S^{--} + Hg^{++} \rightarrow HgS$

Le virage est du jaune orangé au rose.

D'après l'auteur, la quantité minima de S dosable est de 5 microgrammes, ce qui, pour une prise d'échantillons de 20 cm^3 , correspond à une concentration de 0,25 mg.S/litre, ou 0,65 mg. thiofène/litre.

Nous avons trouvé, pour une solution de thiofène à 1 mg./l soit 0,38 mg.S/l. sur une moyenne de 6 essais : 0,30 mg.S/l. Cette erreur par défaut de 0,08 mg./l. semble systématique.

On est à la limite d'emploi de la méthode.

Les résultats sont déjà meilleurs à 5 mg./l. (erreur relative inférieure à 15%).

Les expériences suivantes ont alors été faites : on hydrogène dans les conditions habituelles (20°C, catalyseur réduit) 20 cm^3 de benzène thioféné de titre connu; immédiatement après l'opération, on décante le liquide du catalyseur et dose le soufre par la méthode de Granatelli (catalyseur N° 9).

Benzène de départ	Benzène après hydrogénation
10 mg/l. thiofène (3 essais)	{ 1,65 mg./l. thiofène 2,36 2,71
20 mg/l. (3 essais)	{ 9,05 mg./l. 7,40 5,20

La dispersion des résultats n'est pas due aux erreurs de dosage, mais à un facteur externe qui nous échappe.

Notons que les vitesses d'hydrogénation sont négligeables à de telles concentrations en thiofène (voir courbe fig. 3).

On a alors selon une suggestion de MAXTED, essayé d'utiliser la vitesse d'hydrogénation elle-même pour déterminer le titre en thiofène du liquide.

Une prise de 20 cm³ de benzène thioféné de titre connu est hydrogénée à 20° dans les conditions habituelles sur 10 mg. de platine (Pt-SiO₂); le benzène est décanté et hydrogéné avec 10 mg. de platine neuf, et ainsi de suite. On note les vitesses initiales obtenues dans ces essais successifs, en partant de benzène à 10 mg./l. de thiofène.

1ère série d'essais : 0,170; 210; 250; 280 cm³ / min.g.Pt

2ème série d'essais : 0,48; 180; 190; 210; 220; 240.

Dans les deux types d'expériences, il est bien démontré que l'adsorption du poison n'est pas totale, et que par conséquent un équilibre d'adsorption intervient.

Il n'est pas possible de le préciser quantitativement.

D. INFLUENCE DU SUPPORT DU CATALYSEUR

Des essais de chromatographie de solutions de benzène thioféné sur colonne de silice ou d'alumine activée nous ont montré que les premiers échantillons recueillis étaient très nettement purifiés. Nous avons donc pensé que la silice du support pouvait jouer un rôle d'épurateur. Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué les essais suivants :

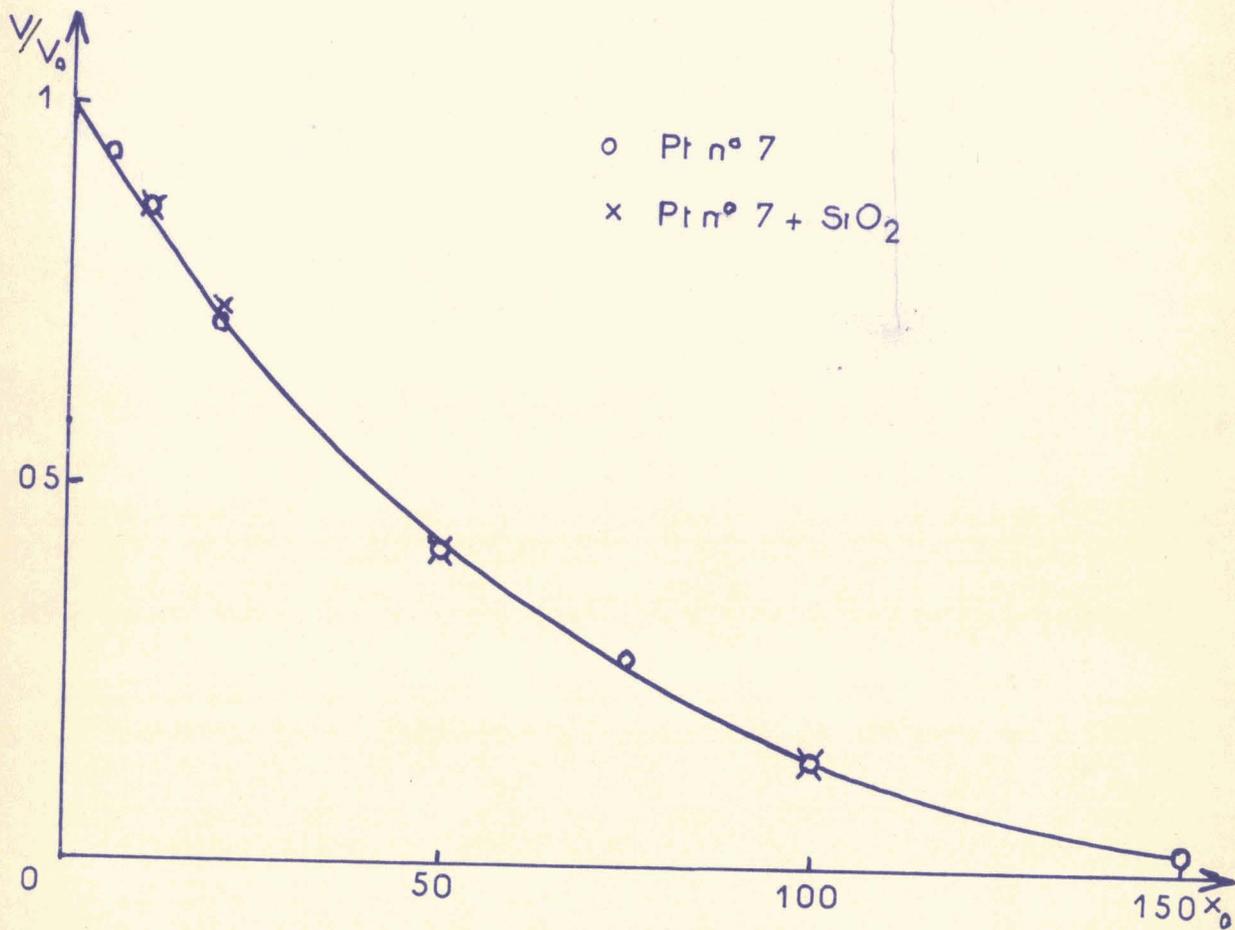


Fig. 4 bis

1° Nous avons comparé les vitesses d'hydrogénation de solutions de benzène thioféné en présence de 133 mg de catalyseur n° 7 (10 mg de PLATINE) et en présence d'une même masse de catalyseur additionné de 768 mg. de gel de silice. Les résultats sont résumés dans le tableau VIII (figure 4 bis).

Tableau VIII

x	Vitesse Cata. seul	Vitesse Cata. + Si.O ₂
0	290	290
5	270	
10	250	250
20	205	210
50	120	120
75	80	
100	40	40
150	6	

Les vitesses sont identiques; la silice ne joue donc aucun rôle.

2° Nous avons mis en présence, dans les conditions de l'hydrogénation, du benzène thioféné et du gel de silice; la solution est filtrée et on dose le thioféné par la méthode de GRANATELLI (17).

Pour une solution à 10 mg/ l. nous avons trouvé : 8,34 et 8,22 mg/l.

" " 20 " " " 17,75 et 16,81 mg/l.

La méthode de GRANATELLI nous donnant une erreur par défaut de 20 %, la teneur en thiofène n'est sensiblement pas modifiée. L'effet soupçonné ne joue donc pas.

Au paragraphe C. nous avons trouvé qu'après hydrogénation de 20 cm³ de benzène à 10 et 20 mg. de thiofène par litre sur 10 mg. de platine, la teneur en thiofène était tombée à 2,34 et 7,2 mg / l. (moyenne de trois essais). Compte tenu de l'erreur maximum par défaut de la méthode de dosage (20%) on peut en déduire que les

10 mg. de platine ont retenu 0,14 et 0,22 mg. de thiofène. Cette quantité variable avec la teneur initiale en thiofène est très supérieure à celle nécessaire pour bloquer complètement l'hydrogénation (0,05 à 0,08 mg. , voir paragraphe A.). On peut expliquer ce phénomène en admettant la formation de couches polymoléculaires de thiofène adsorbées sur le catalyseur.

. III .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. PRODUITS ET CATALYSEUR

a. Epuration du benzène

Le benzène dont on dispose généralement (benzène raffiné des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais) contient au plus 1 mg./l. de thiofène.

Il ne donne plus la réaction de l'indophénine par la solution sulfurique d'isatine (18), ni la réaction colorée par la solution sulfurique d'alloxane (19).

Le réactif mercurique de Denigès (10) donne cependant un trouble au bout de 5 à 6 minutes.

Nous avons pensé à utiliser la réaction des sels de mercure sur le thiofène pour enlever les dernières traces.

Cette réaction de mercuration a lieu avec les chlorure, acétate et sulfate mercuriques, et elle donne les composés insolubles (I), (II) ou (III).



Après des essais divers, nous nous sommes arrêtés à la procédure suivante : La solution épurante est obtenue en dissolvant 50 g. d'oxyde jaune de mercure dans 200 cm³ d'acide sulfurique concentré pur (d = 1,83) étendu de 1.000 cm³ d'eau distillée. Cette solution (1 litre) est placée dans un épurateur continu à travers lequel s'écoule le benzène à épurer (T = 20°). Un agitateur énergique disperse les deux phases (Fig. 23).

Le benzène traité sort à travers un décanteur. Si son débit est de l'ordre de 0,5 litres à l'heure, un deuxième passage n'est pas nécessaire : le thiofène a totalement disparu. On remplace la solution épurante lorsque le précipité blanc devient trop abondant.

Un emploi prolongé de ce dispositif nous a permis de constater que la consommation de mercure était très supérieure à la quantité théorique calculée sur la base de la formule des composés (II). C'est parce que la mercuration du benzène lui-même a lieu, encore que beaucoup plus lentement (voir : SCHRAMM, KLAPPROTH, et WESTHEIMER (20), donnant :



Ce corps est plus soluble que (III) dans la phase aqueuse, mais il passe aussi un peu avec le benzène. Il est donc indispensable de distiller le benzène après épuration, ce qui permet simultanément de le dessécher par entraînement de l'eau.

Nous avons appliqué le même procédé d'épuration au toluène; le toluène obtenu est dépourvu de soufre, mais la consommation de mercure est alors considérable.

Il semble que la vitesse de mercuration du toluène lui-même est beaucoup plus grande que celle du benzène, et le précipité blanc est très abondant dans l'épurateur.

Les méthodes chimiques ne permettant pas de suivre l'épuration en dessous de 1 mg/l. de thiofène, nous avons utilisé la vitesse d'hydrogénation sur un catalyseur au platine (T = 20°, conditions c) comme critère de pureté.

Nous considérons comme pur un benzène dont la vitesse d'hydrogénation n'est plus augmentée par un deuxième passage à l'épurateur.

Ce benzène donne d'ailleurs la même vitesse qu'un échantillon obtenu par

pyrolyse du benzoate de calcium.

- Le cyclohexane commercial ne contient pas de soufre, car il provient de l'hydrogénation du benzène sur un catalyseur au nickel. On enlève facilement la faible quantité de benzène (moins de 1%) qu'il contient par percolation sur gel de silice selon une méthode connue (11).

L'acide acétique est l'acide pour cryoscopie Prolabo, fondant à 16,4°; les analyses données sur deux flacons sont les suivantes :

	<u>1er</u>	<u>2ème</u>
Résidu non volatil :	0,0005%	0,0010%
Métaux lourds	0,0000	0,0002
Fer	0,0001	0,0001
Sulfate	0,0000	0,0002
Chlore	0,0000	0,0002

L'acide acétique cristallisable ordinaire donne de mauvais résultats.

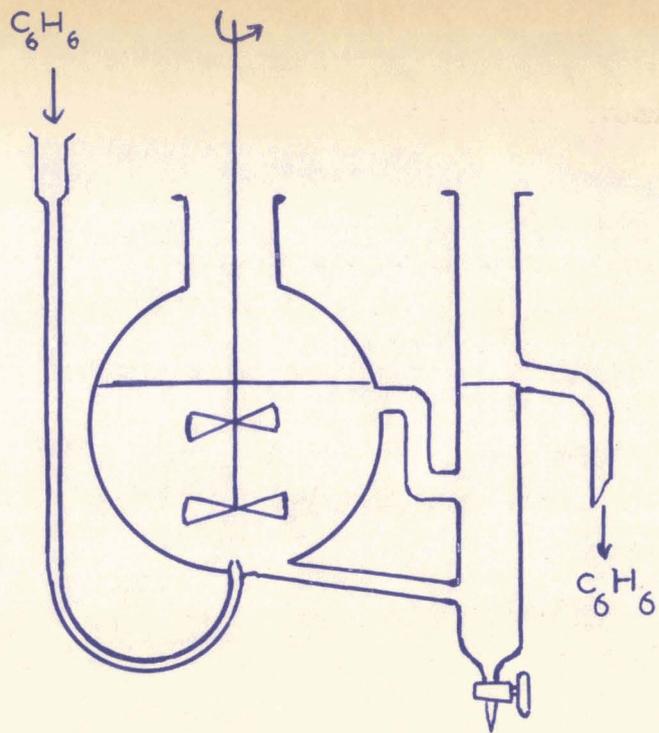
- Le gel de silice utilisé comme support est un acide silicique Mallinckrodt (100 mesh) signalé comme renfermant :

Métaux lourds (en Pb)	0,002%
Fer	0,001
Chlore	0,010
Non volatil par HF	0,20
Perte à l'ignition	20,0

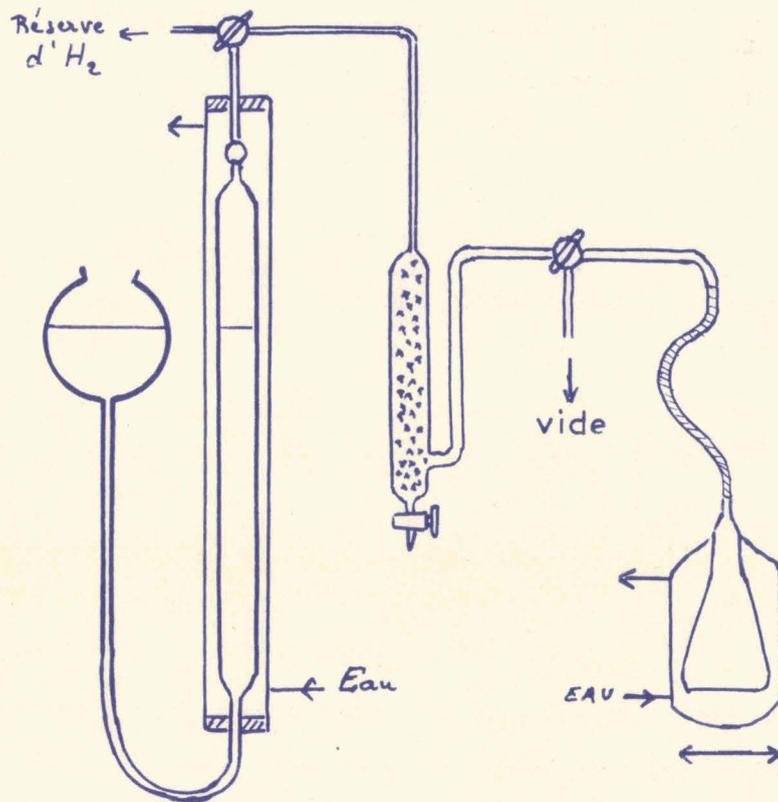
Noter que ce gel a subi un traitement au cours de la préparation du catalyseur qui peut abaisser notablement ses impuretés.

L'acide chloroplatinique est fourni par Caplain-St-André.

La technique de préparation du catalyseur oxyde de platine sur gel de silice est décrite en détail par VANDENHEUVEL (3) : une solution de l'acide chloroplatinique est évaporée à sec en présence du gel de silice et le produit est versé dans le nitrate de sodium fondu vers 450° jusqu'à cessation de départ de gaz. La masse fondue est alors directement versée dans un gros excès d'eau distillée et on lave par



EPURATEUR



décantation, filtre, lave sur le filtre par l'alcool, l'éther, sèche et conserve dans un exsiccateur.

La reproductivité des préparations successives identiques n'est pas bonne, comme le montre la comparaison des catalyseurs n° 4 et n° 6 (tableau I).

Un certain nombre de variables opératoires échappent à l'opérateur entre autres : la répartition de l'acide chloroplatinique dans la silice lors de l'évaporation, la température lors de la fusion dans le nitrate de sodium.

Le produit est toutefois nettement plus actif que le platine d'Adams préparé par la technique classique (2 - 4), et d'un emploi plus aisé.

B. APPAREIL D'HYDROGÉNATION

Il existe un grand nombre de modèles de ces appareils, dont les avantages et inconvénients ont été discutés récemment (12). Nous avons surtout cherché à assurer une bonne agitation du liquide au contact du catalyseur et de l'hydrogène, afin de mesurer la vraie vitesse de réaction sans être gêné par la lenteur de la diffusion.

Ceci nous a conduit à éliminer les systèmes à agitateur tournant magnétique, qui ont cependant l'avantage de permettre un montage entièrement en verre (Fig. 23).

La fiole à hydrogéner conique d'un volume de 100 cm^3 a une enveloppe dans laquelle circule l'eau d'un thermostat ($\pm 0,1^\circ$) et communique avec le reste de l'appareil par une longueur de 50 cm de caoutchouc à vide.

Elle est solidaire d'une secoueuse donnant au moins 200 coups à la minute : au-dessus de cette vitesse, la vitesse d'hydrogénation ne varie plus (du moins pour les vitesses ici obtenues, soit au maximum 3 cm^3 d'hydrogène à la minute).

La burette à gaz de 250 cm^3 , graduée, est également thermostatée à 20° . Entre la burette et la fiole, s'intercale un petit tube à ponce sulfurique. Un jeu de robinets permet les opérations décrites ci-après.

Le liquide de garde est une solution saturée de chlorure de calcium, dont la tension de vapeur à 20° est de 6mm Hg environ. L'hydrogène est purifié sur un four à cuivre.

On introduit dans la fiole le catalyseur pesé avec précision, puis le liquide mesuré à la pipette et connecte le tube de caoutchouc. On évacue le système (fiole et connections) par le vide d'une trompe à eau, et remplit d'hydrogène, plusieurs fois. La communication avec la burette est ouverte et, après avoir noté le niveau, on met en route la machine à secouer et le chronomètre.

On évalue la vitesse initiale à partir de la partie linéaire de la courbe : volume d'hydrogène absorbé, temps, lorsqu'elle en présente une. Dans les autres cas, l'extrapolation à zéro de la courbe : volume, vitesse, est assez imprécise (conditions a et b).

L'erreur sur la lecture des volumes de gaz pouvant provenir de la tension de vapeur du liquide de garde, de la faible variation de température du thermostat, et surtout l'erreur sur les temps dus à la nécessité de noter un niveau mobile entraînent une imprécision de 5% sur les courbes. Dans les meilleurs cas, l'estimation de la vitesse à partir de ces courbes ajoute une imprécision du même ordre, de sorte que les résultats (vitesses) doivent être donnés à 10% près.

La dispersion des mesures semble indiquer que l'erreur est souvent inférieure à cette valeur.

C. EMPLOI DES COURBES D'EMPOISONNEMENT POUR DOSER LE THIOFÈNE DANS LE BENZÈNE

Disposant d'une courbe d'empoisonnement (fig. 3) et d'un lot de catalyseur correspondant, on hydrogène une prise de 20 cm³ de benzène à titrer sur 10 mg. Pt, à 20°C. La vitesse initiale, rapportée à 1 g. de Pt, correspond à un point de la courbe dont l'abscisse donne le rapport en poids thiofène / platine, soit x.

Les 20 cm³ de benzène contiennent donc 10.x mg. de thiofène, et le titre cherché en mg /l. sera :

$$1000 \quad \left(\frac{10 \ x.}{20} \right) \quad = \quad 500 \ x. \quad \text{mg/l}$$

La sensibilité de la méthode augmente, comme la pente de la courbe d'empoisonnement, lorsque x diminue.

La précision est limitée par celle des mesures de vitesse, estimée à 5%.

On verra aisément que pour un catalyseur de $X = 5$ (fig. 3), 1 mg. /l. de thiofène amène un abaissement de 20% de la vitesse d'hydrogénation.

Cette variation est très appréciable, et le procédé est donc plus sensible que les méthodes chimiques qui s'arrêtent à 1 mg. /l.

C H A P I T R E I I

HYDROGÉNATION D U B E N Z È N E E N P H A S E V A P E U R

. I .

PARTIE E X P É R I M E N T A L E

A. A P P A R E I L L A G E

Il est représenté sur la figure 5.

- a Bouteille d'hydrogène comprimé
- b et c Deux détendeurs qui amènent la pression à 1,5 atmosphères
- d Pointeau permettant le réglage du débit d'hydrogène
- e Four de purification destiné à éliminer les traces d'oxygène toujours présent dans l'hydrogène des bouteilles. Il contient du cuivre réduit chauffé à 350°. Cette purification s'étant révélée insuffisante, nous avons dû ajouter
- f un deuxième four de purification contenant le catalyseur d'hydrogénation lui-même chauffé à 300°
- g Tube sécheur à chlorure de calcium en granulés
- h Manomètre à mercure
- j Débitmètre à capillaire étalonné pour l'hydrogène; 10 cm d'eau de perte de charge correspondent à un débit de 115 cm³ / mn; il permet de mesurer les débits d'hydrogène de 20 à 250 cm³ / mn avec une précision d'environ 1%. Ce débitmètre permet en outre de repérer les débits des mélanges gazeux autres que l'hydrogène; ces débits sont alors mesurés grâce à un débitmètre à

bulle de savon (h) placé en fin de circuit.

- l et m Deux tubes sécheurs à chlorure de calcium et potasse caustique en pastilles.
 n et p Ensemble saturateur permettant de réaliser de façon commode des mélanges gazeux hydrogène-benzène de composition bien constante et indépendante du débit d'hydrogène.

Il comporte un sursaturateur n et un condenseur p maintenu à la température de saturation désirée grâce à une circulation d'eau thermostatée au dixième de degré. Le saturateur simple, obtenu en faisant débiter l'hydrogène à travers une plaque frittée (porosité 2) immergée dans le benzène à la température de saturation désirée, ne nous a pas permis d'obtenir la saturation complète; celle-ci varie de 30 à 50% de la valeur théorique; une augmentation de la hauteur de benzène surmontant la plaque frittée et le préchauffage de l'hydrogène n'amènent pas de gains très sensibles sur ces valeurs. Ceci est certainement dû à la formation d'un "film" entourant la bulle d'hydrogène, film analogue à ceux bien connus en génie chimique dans les échanges de chaleur liquide-gaz, et qui limitent fortement ces échanges.

La saturation complète a été obtenue grâce au système suivant :

soit P_B la pression partielle de benzène désirée dans le mélange gazeux; elle correspond à la tension de vapeur du benzène à une température T_1 . Le saturateur simple n est maintenu à une température T_2 pour laquelle le benzène a une tension de vapeur $3 P_B$. Le mélange gazeux obtenu dans ce saturateur simple a une pression partielle de benzène légèrement supérieure à P_B ; il est envoyé dans un condenseur à serpentin, p, maintenu à la température T_1 , où se condense le léger excès de benzène.

Cet appareil nous a donné entière satisfaction dans la gamme de débits et de températures suivantes :

20 à 250 cm^3/mn

8 à 42,5° correspondant à des pressions partielles de benzène de 0,055 à 0,265 atmosphères.

Un système de by-pass permet de court-circuiter le saturateur; des résistances

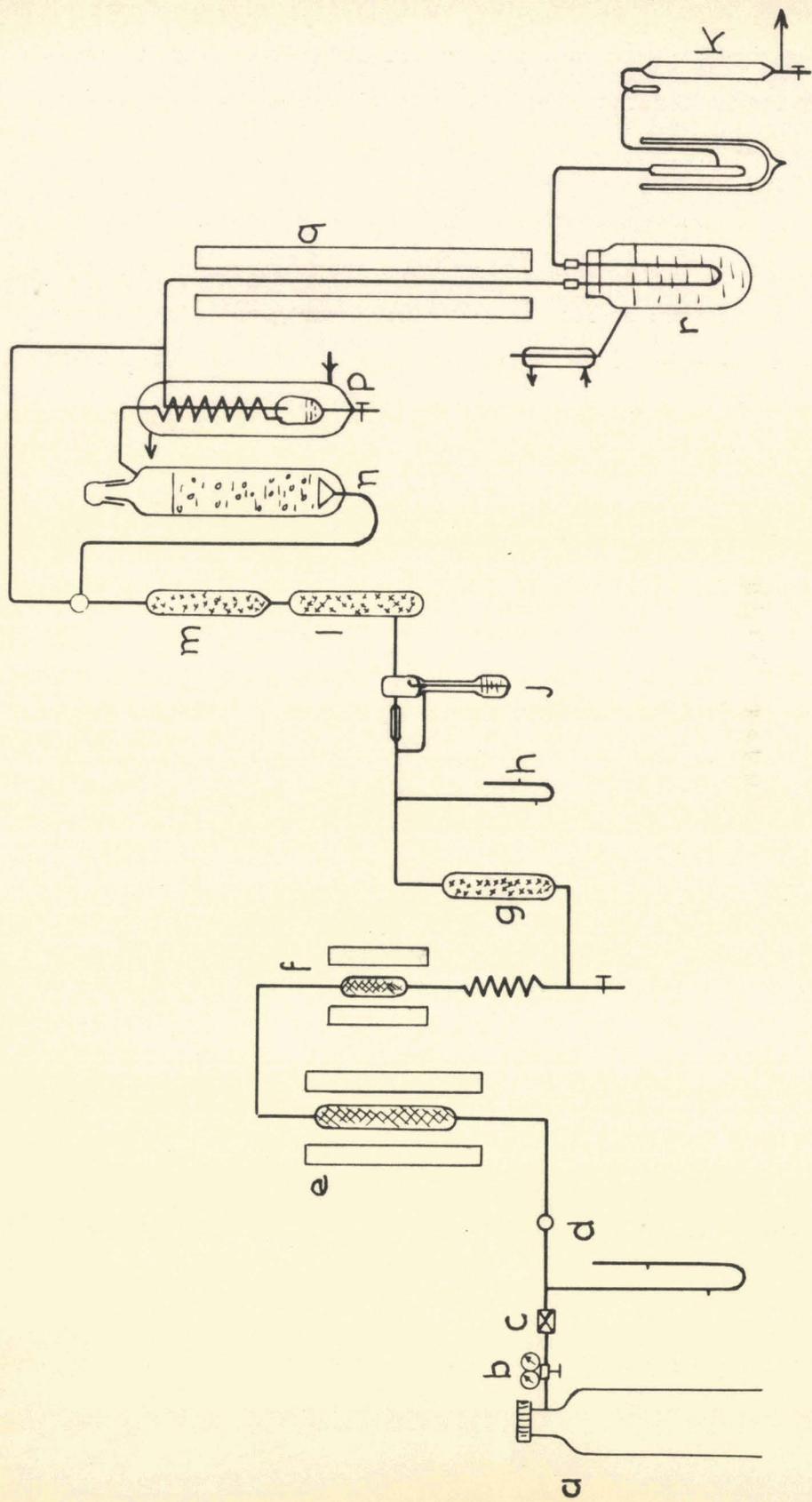


Fig. 5

électriques bobinées autour des tubes de pyrex contenant le mélange hydrogène-benzène, maintiennent ce mélange à l'état gazeux.

q et R tube de préchauffage et réacteur; ils sont en cuivre de façon à améliorer les échanges thermiques. La réaction d'hydrogénation du benzène étant très exothermique, divers systèmes de réacteurs en pyrex essayés ne nous ont pas donné satisfaction. Le tube de préchauffage est formé par un tube de cuivre de 60 cm de longueur et de diamètre intérieur 4 mm, extérieur 6 mm, placé dans l'axe d'un four électrique régulé par un appareil RIP (Chauvin et Arnoux).

Le réacteur est constitué par un tube en U de même diamètre que celui de préchauffage et de 12 cm de hauteur, immergé dans un liquide maintenu à l'ébullition par un chauffage extérieur. Le catalyseur est placé dans le coude du réacteur et maintenu par des tampons de laine de verre.

Le mélange benzène-cyclohexane est trappé à la sortie du réacteur dans un système de deux pièges placés alternativement dans le circuit grâce à un jeu de 4 robinets. Les pièges sont refroidis à -80°C par le mélange neige carbonique - acétone.

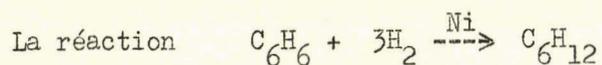
Les jonctions verre-cuivre sont réalisées par des tubes en polyvinyl souple emboîtés à chaud.

B. CATALYSEUR

Le catalyseur utilisé est un Nickel sur alumine obtenu par coprécipitation des hydroxydes, préparé selon Catalysis. I. p. 342. Ce catalyseur à 25% de nickel est dilué par du carborendum de granulométrie 28-30 AFNOR. de façon à abaisser la teneur en nickel globale à 3,33%.

Le catalyseur, granulométrie 28-30 AFNOR, contenant de 10 à 20 mg de nickel est réduit par l'hydrogène in situ à 400°C pendant 15 heures. Ce catalyseur possède une très bonne activité et une stabilité correcte : il perd environ 10% de son activité après 5 heures de travail à 140° ; cette activité peut être d'ailleurs partiellement régénérée par chauffage sous hydrogène à la température de réduction.

C. MESURE DES VITESSES DE RÉACTION



a été étudiée à pression totale constante égale à 1 atmosphère entre 120 et 192°C. Le cyclohexane est le seul produit de la réaction; nous n'avons jamais pu observer la formation de méthane même aux hautes températures. Le taux de transformation est obtenu directement par l'indice de réfraction du liquide recueilli dans les pièges grâce à une courbe d'étalonnage construite expérimentalement (tableau X, figure 6) donnant en fonction de l'indice de réfraction le pour cent molaire de cyclohexane d'un mélange binaire benzène cyclohexane.

TABLEAU X

% molaire de C_6H_{12}	Indice de réfraction
0	1,5011
8,36	1,4930
17,41	1,4840
26,620	1,4760
46,08	1,4601
55,8	1,4530
66,25	1,4460
77,24	1,4389
89,72	1,4329
100	1,4269

Nous exprimons la vitesse de réaction en nombre de moles de benzène hydrogéné par minute et par mg de nickel.

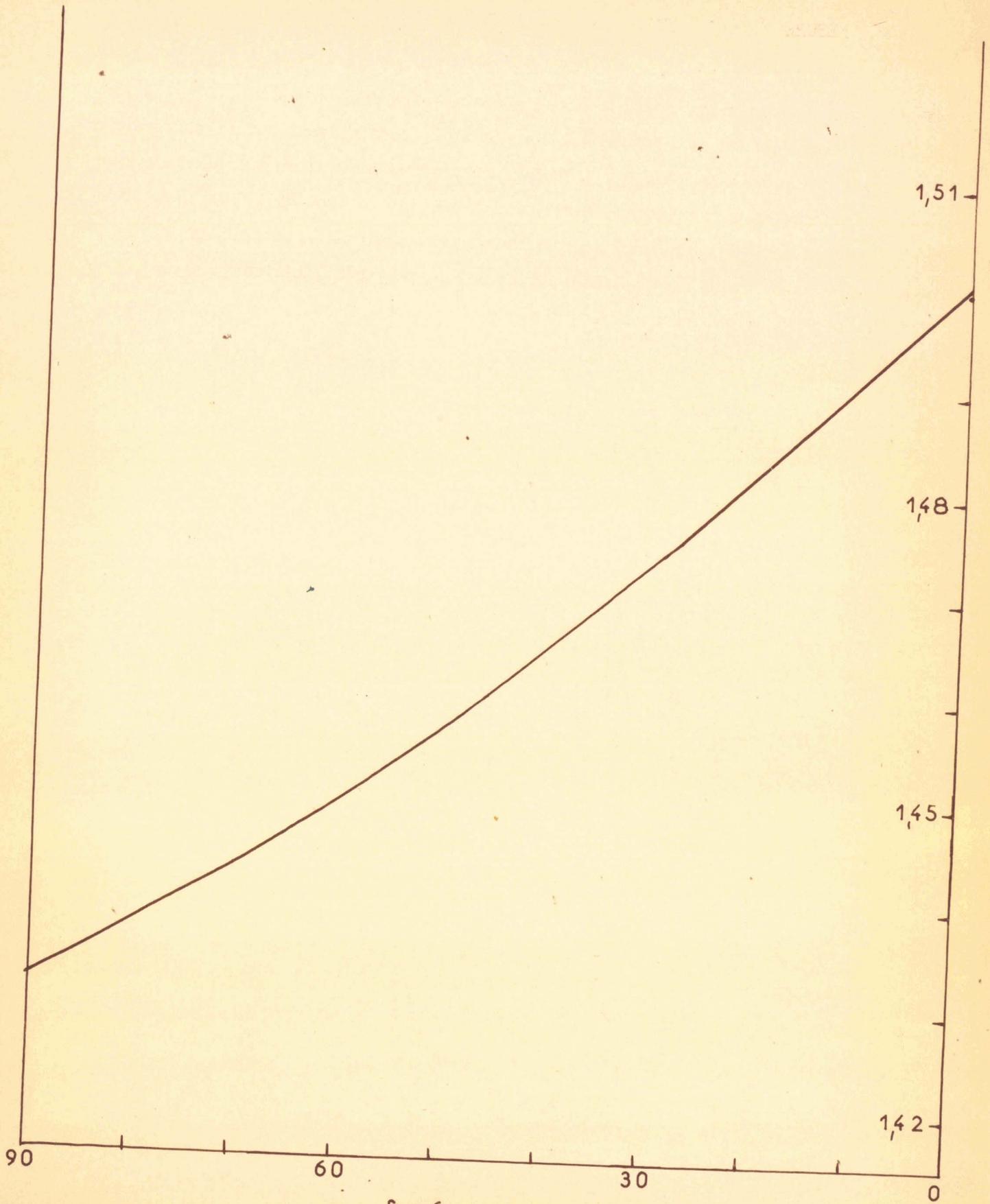


fig.6

Posons :

- V vitesse de réaction
 F débit de gaz à l'entrée du saturateur en cm^3/mn mesuré à 0°C et sous 760 mm de mercure
 V_0 volume molaire normal des gaz parfaits soit : 22.400 cm^3
 P_B tension de vapeur en benzène en atmosphère correspondant à la température en condenseur
 t taux de transformation du benzène en pour cent molaire.

En une minute il entre dans le saturateur $F \text{ cm}^3$ d'hydrogène à la pression 1 atmosphère, il en sort $F' \text{ cm}^3$ d'un mélange gazeux dont la pression partielle en hydrogène est $1-P_B$; si on suppose F et F' mesurés à la même température soit 0°C , nous avons $F' = F / (1-P_B)$.

Ce mélange gazeux F' a une pression partielle de benzène de P_B il contient donc $\frac{F}{1-P_B} \times \frac{P_B}{V_0}$ mole de benzène en supposant que le volume molaire du benzène est celui des gaz parfaits. A la sortie du réacteur nous avons donc n.t moles de cyclohexane et la vitesse de réaction par mg de catalyseur sera :

$$V = \frac{t F P_B}{m V_0 (1-P_B)}$$

Pour un mélange hydrogène-benzène de composition donnée t varie en fonction de F : tableau XI figure 7

Cette expérience a été faite dans les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} T &= 138^\circ\text{C} \\ P_B &= 0,111 \text{ at} \\ \text{PH}_2 &= 0,889 \text{ at} \\ \text{catalyseur} &20 \text{ mg de nickel} \end{aligned}$$

TABLEAU XI

$F \text{ cm}^3 / \text{mn}$	$t \%$
232	17,5
174	23,6
127	30,9
103	38
77,2	48,4
53,3	66,9

Nous pouvons remarquer que le produit Ft lui, reste constant pour des valeurs de F supérieures à $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$; ceci se voit aisément sur la courbe $t = f\left(\frac{1}{F}\right)$ figure 8 qui présente une partie rectiligne passant par l'origine; la pente de cette droite est égale à Ft . Dans cette partie rectiligne, la vitesse de réaction sera indépendante du débit et sera donc caractéristique du mélange de benzène-hydrogène considéré.

Les mesures de vitesse seront donc conduites de la façon suivante :

Pour un mélange de composition donnée, nous mesurons les taux de transformation t_1 et t_2 correspondant à des débits F_1 et F_2 suffisamment grands pour que nous soyons sur la partie rectiligne de la courbe $t = f\left(\frac{1}{F}\right)$.

t_1 , t_2 et l'origine nous donnent trois points de cette droite, dont la pente multipliée par le facteur $\frac{P_B}{V_0 m (1-P_B)}$ est la vitesse de réaction. Un mauvais alignement de ces trois points nous permet de déceler une erreur accidentelle sur les mesures de t_1 et t_2 .

Les essais sont conduits de la façon suivante :

1° Mesure du taux de transformation t_0 dans les conditions standard, c'est-à-dire : mélange gazeux 1 volume de benzène pour 8 d'hydrogène, débit d'hydrogène $130 \text{ cm}^3 / \text{mn}$.

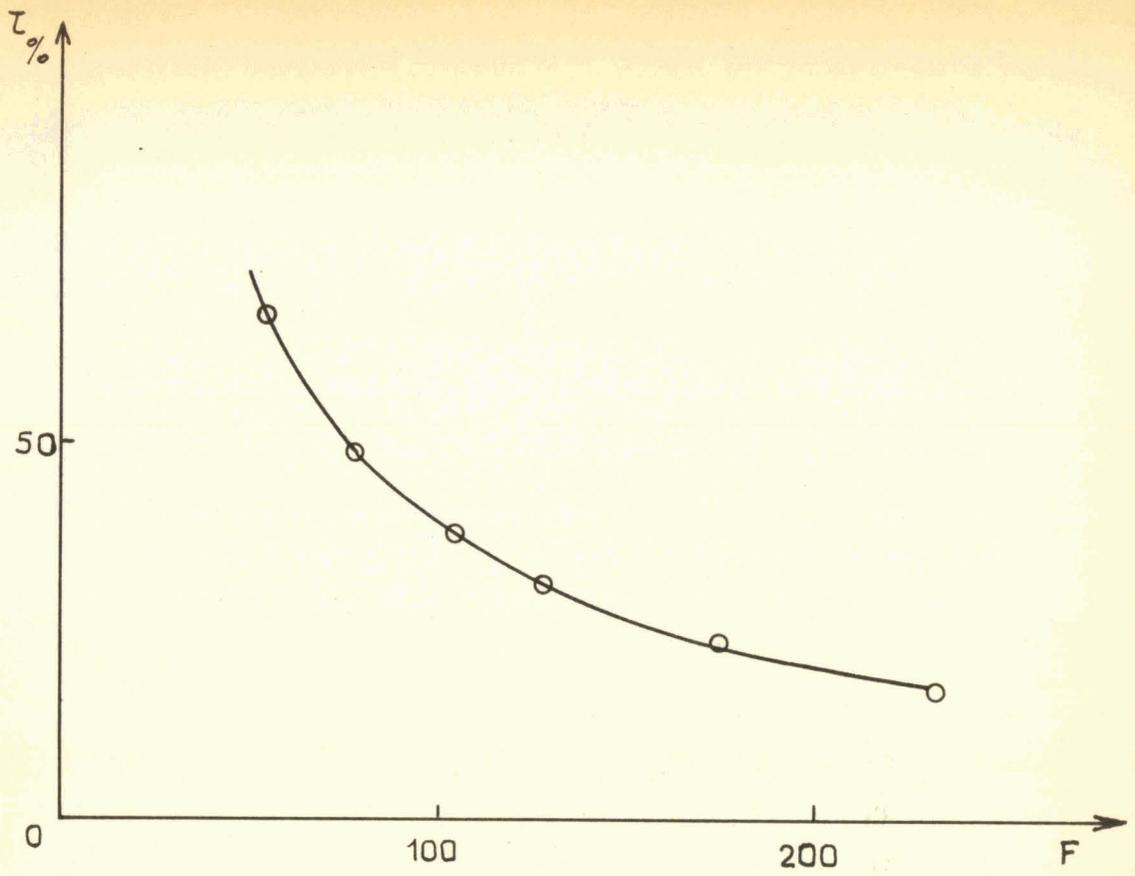


fig 7

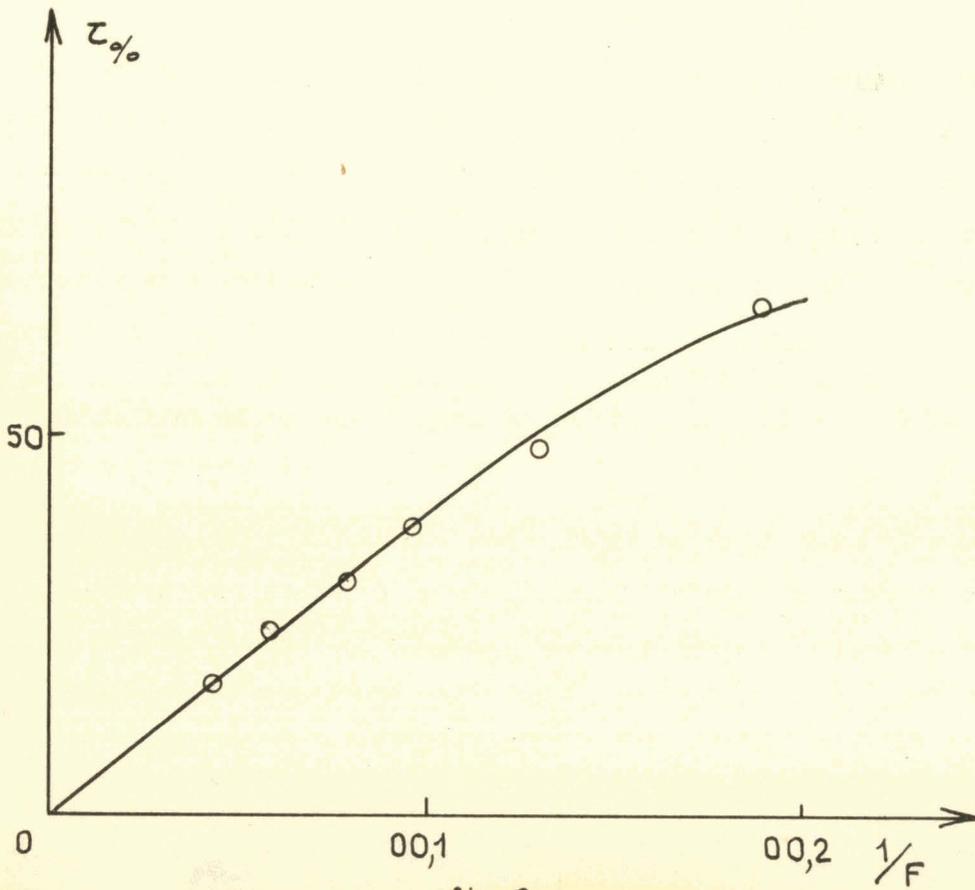


fig.8

2° Mesure des vitesses de réaction pour les mélanges à étudier

3° Mesure du taux de transformation selon 1 soit t_f ; en général t_f est légèrement inférieur à t_o ceci nous permet de corriger la valeur des vitesses de réaction trouvées en 2, suivant la formule :

$$V_{\text{corrigé}} = V_{\text{mesuré}} \frac{t_o}{t_{\text{ex}}}$$

t_{ex} étant le taux de transformation selon 1 qui serait obtenu au moment de la mesure de V . On le calcule par interpolation à partir de t_o et t_f . Ceci tient compte de la désactivation du catalyseur.

Exemple de calcul : $T = 118^\circ\text{C}$

catalyseur contenant 20 mg. de nickel

conditions standard $\frac{\text{hydrogène}}{\text{benzène}} = 8.$

débit : $130 \text{ cm}^3 / \text{mn.}$

Nous voulons mesurer la vitesse de réaction pour les deux mélanges suivants :

I benzène : p.p 0,1 ; hydrogène 0,695 ; azote 0,205

II " " 0,1 ; " 0,45 ; " 0,45

Nous effectuons les mesures résumées dans le tableau XII

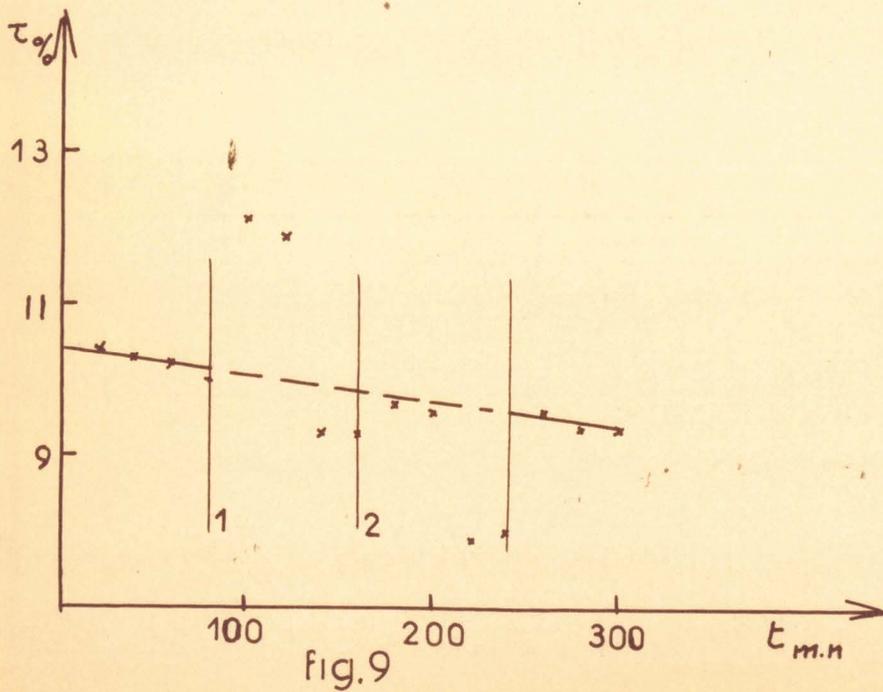
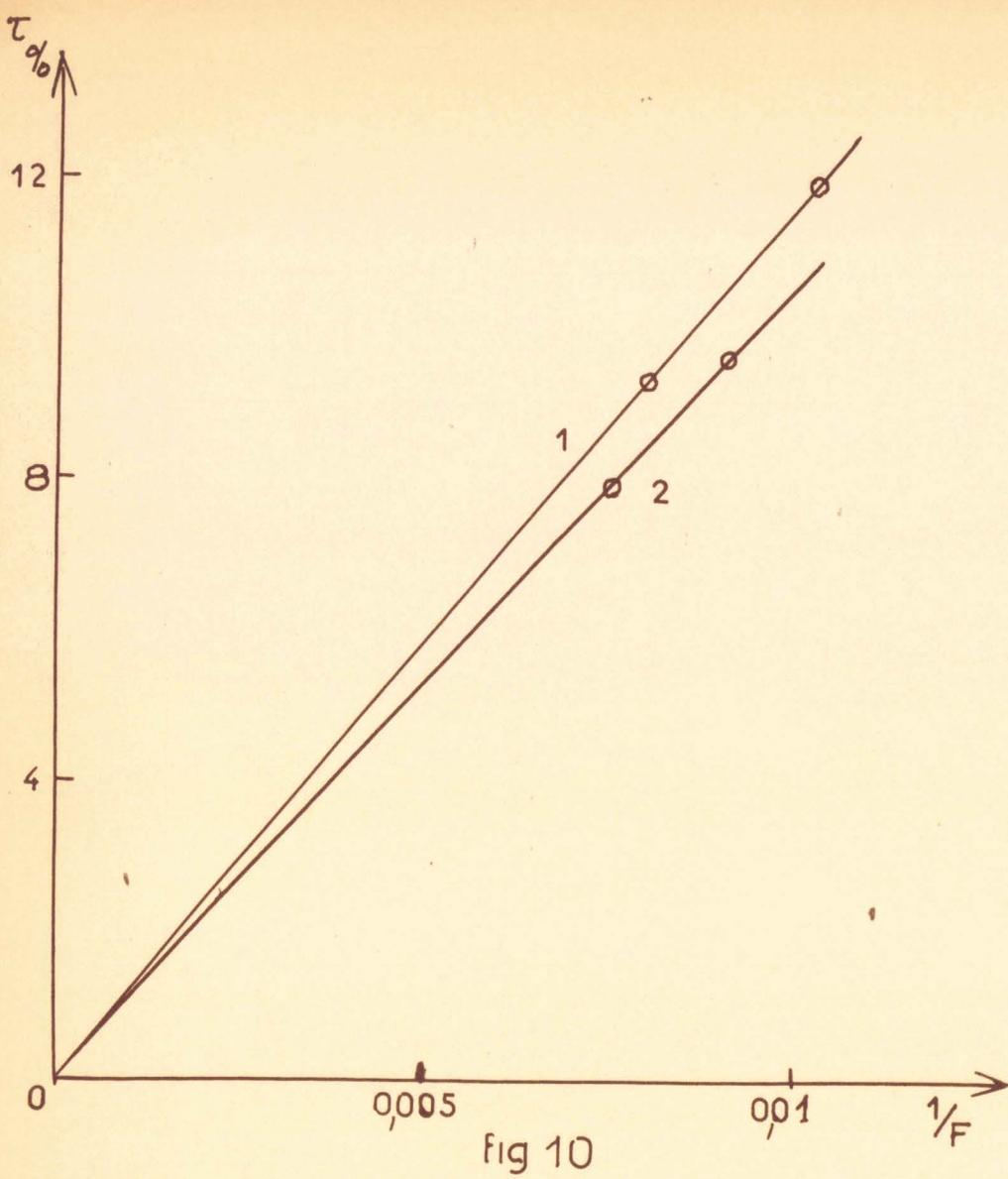
TABLEAU XII

Mélange	Temps mn	Débit cm ³ /mn	Indice	t %
Standard	0	130		
	20	"	1,4911	10,4
	40	"	1,4912	10,3
	60	"	1,4913	10,2
	80	"	1,4915	10
I	100	97	1,4895	12,1
	120	"	1,4897	11,9
	140	125	1,4922	9,3
	160	"	1,4922	9,3
II	180	110	1,4917	9,7
	200	"	1,4918	9,6
	220	133	1,4934	7,9
	240	"	1,4933	8
Standard	260	130	1,4918	9,6
	280	"	1,4920	9,4
	300	"	1,4920	9,4

Nous construisons la courbe $t = f$ (temps) figure 9 et les droites $t = f \left(\frac{1}{F} \right)$ figure 10 qui ont pour pente

Droite n° 1 1160

Droite n° 2 1050



Ce qui nous donne comme valeur des vitesses :

$$V_1 = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mole/mn.mg}$$

$$V_2 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mole/mn.mg}$$

Calcul des vitesses corrigées $t_o = 10,1$

$$t_f = 9,6$$

$$t_{120} = 10$$

$$t_{200} = 9,7$$

$$V_1 \text{ corrigé} = 2,88 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{10,1}{10} = 2,91 \text{ mole/mn.mg}$$

$$V_2 \text{ corrigé} = 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{10,1}{9,7} = 2,71 \text{ mole/mn.mg}$$

DÉTERMINATION DES ORDRES PARTIELS
PAR RAPPORT AU BENZÈNE ET A L'HYDROGÈNE

La vitesse de réaction à une température donnée est fonction des concentrations en hydrogène et benzène. Nous avons admis que cette fonction est de la forme :

$$V = k (H_2)^p (B)^q$$

(H_2) et (B) étant les pressions partielles d'hydrogène et de benzène dans le mélange gazeux, k une constante dépendant de la température et du catalyseur.

La détermination des exposants p et q peut se faire en envoyant sur le catalyseur des mélanges binaires dans lesquels une des concentrations est maintenue constante; ceci implique un travail à pression totale variable, difficilement réalisable expérimentalement. Nous avons tourné cette difficulté en utilisant des mélanges ternaires hydrogène-benzène-azote dans lesquels l'azote joue le rôle de diluant inerte, ce qui nous permet de travailler à la pression atmosphérique.

Nous savons en effet que l'azote n'est que très faiblement adsorbé sur les catalyseurs à température moyenne et sous faible pression. Nous avons d'ailleurs vérifié son inertie en le comparant avec de l'argon. Pour cela, nous avons mesuré les vitesses de réaction obtenues à 138° avec les 2 mélanges suivants :

Mélange 1 : Benzène 0,1 hydrogène 0,396 argon 0,504

Mélange 2 : Benzène 0,1 hydrogène 0,31 azote 0,59

Nous avons obtenu :

$$V_1 = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mole/mn.mg}$$

$$V_2 = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ mole/mn.mg.}$$

Nous verrons dans le prochain chapitre qu'à cette température nous avons :

$$V = k (H_2)$$

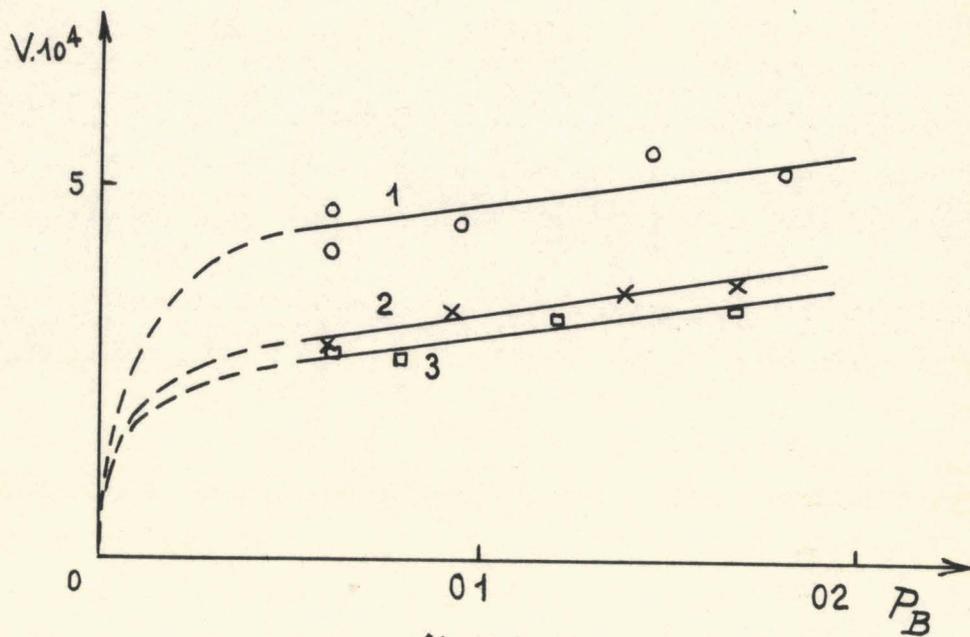


fig.11

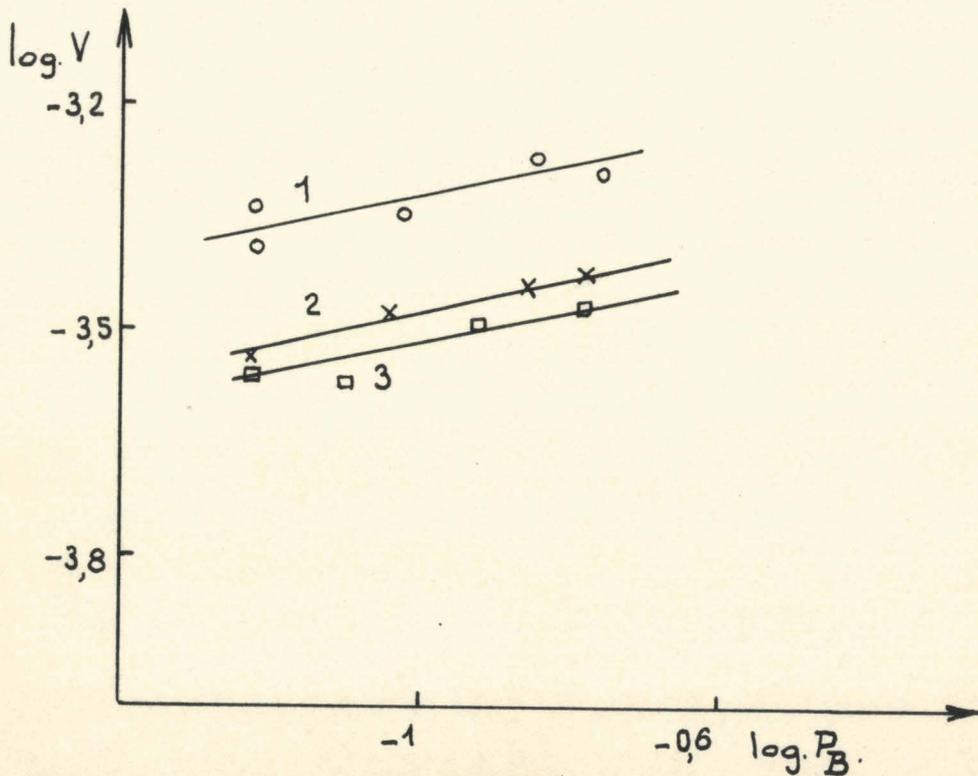


fig 12

Si l'azote et l'argon sont également inactifs, nous devons vérifier :

$$\frac{V_1}{(H_2)_1} = \frac{V_2}{(H_2)_2}$$

soit : $\frac{2,38}{0,396} = \frac{1,86}{0,31} = 6,0$

Nous avons mesuré successivement les ordres partiels par rapport au benzène et à l'hydrogène à quatre températures 120, 138, 160 et 192° C obtenues respectivement avec des bains à ébullition de méthyl-cellosolve, xylène, cyclohexanol et décaline.

L'ordre par rapport au benzène est positif et augmente avec la température; l'ordre par rapport à l'hydrogène est positif, il augmente avec la température et diminue avec la pression d'hydrogène.

A. ORDRE PAR RAPPORT AU BENZÈNE

Dans ces expériences, nous avons fait varier les pressions partielles de benzène entre 0,06 et 0,2 at, le dispositif expérimental ne nous permettant pas de réaliser aisément des concentrations en benzène plus élevées.

Les pressions partielles d'hydrogène sont de 0,5 ou 0,7 atmosphères de façon à avoir des taux de transformation aisément mesurables.

1) T = 120°

Les résultats sont résumés dans le tableau XIII et figure 11;

Il faut noter que ces essais ne sont pas faits avec des catalyseurs ayant même activité; les vitesses ne sont pas directement comparables. Si nous prenons I comme activité du catalyseur utilisé dans l'expérience I les activités des catalyseurs 2 et 3 sont respectivement 0,7 et 0,6.

Les courbes $\log V = q \log P_B + C \frac{te}{-}$ (figure 12) nous permettent de calculer les ordres partiels q :

TABLEAU XIII

Catalyseur n° 1 $P_{H_2} = 0,5$		Catalyseur n° 2 $P_{H_2} = 0,5$		Catalyseur n° 3 $P_{H_2} = 0,7$	
P_B	$V \cdot 10^4$	P_B	$V \cdot 10^4$	P_{H_2}	$V \cdot 10^4$
0,06	4,1	0,06	2,92	0,06	2,78
0,06	4,7	0,092	3,32	0,079	2,68
0,95	4,53	0,138	3,61	0,12	3,26
0,144	5,4	0,167	3,76	0,167	3,4
0,179	5,16				

Expérience 1 $q = 0,2$
 " 2 $q = 0,24$
 " 3 $q = 0,2$

2) Les essais à 138°, 160° et 192° C ont été faits pour $P_{H_2} = 0,5$ at.

Ils sont résumés au tableau XIV fig. 13. Même remarque que précédemment au sujet des activités des catalyseurs.

TABLEAU XIV

Catalyseur 4 138°		Catalyseur 5 160°		Catalyseur 6 192°	
P_B	V	P_B	V	P_B	V
0,062	9,25	0,089	17,7	0,057	4,65
0,089	10,35	0,129	20,8	0,115	6
0,117	10,4	0,179	26,1	0,145	7,27
0,160	11			0,200	8,03
0,183	12,2				

Les vitesses sont ici multipliées par le facteur 10^4

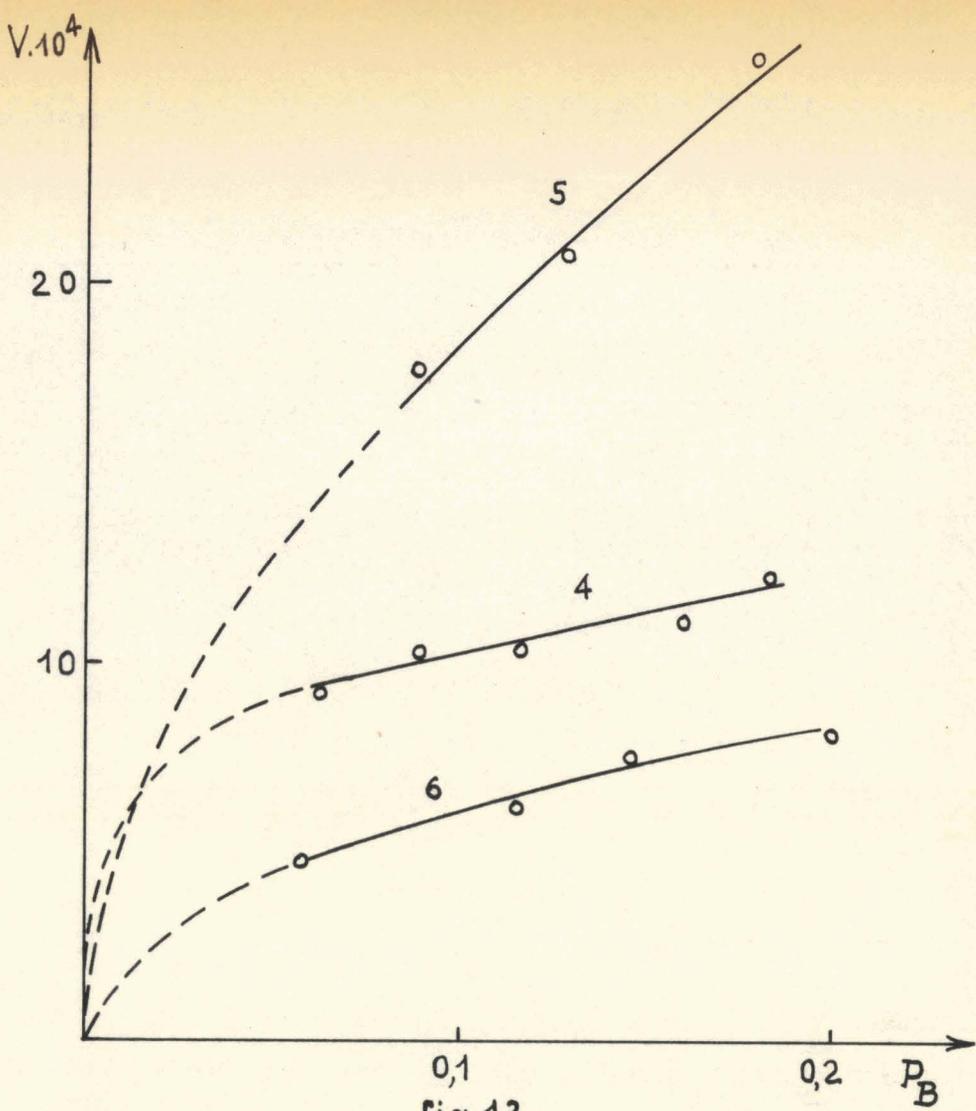
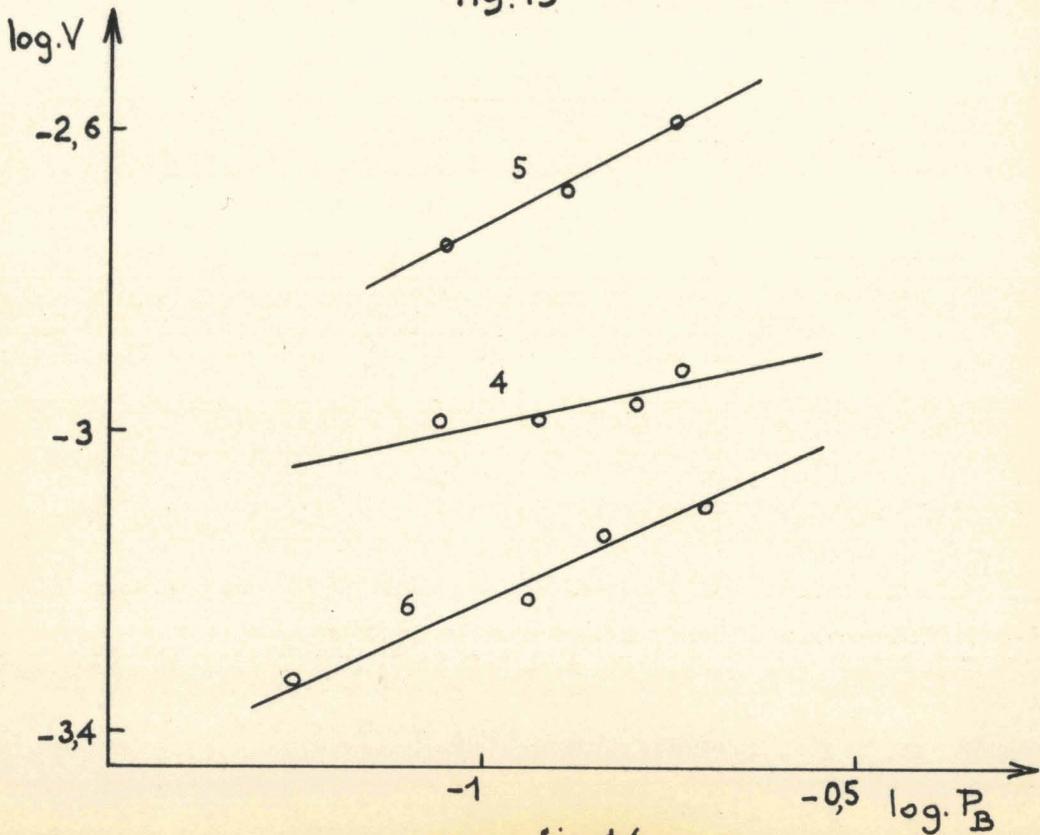


fig.13



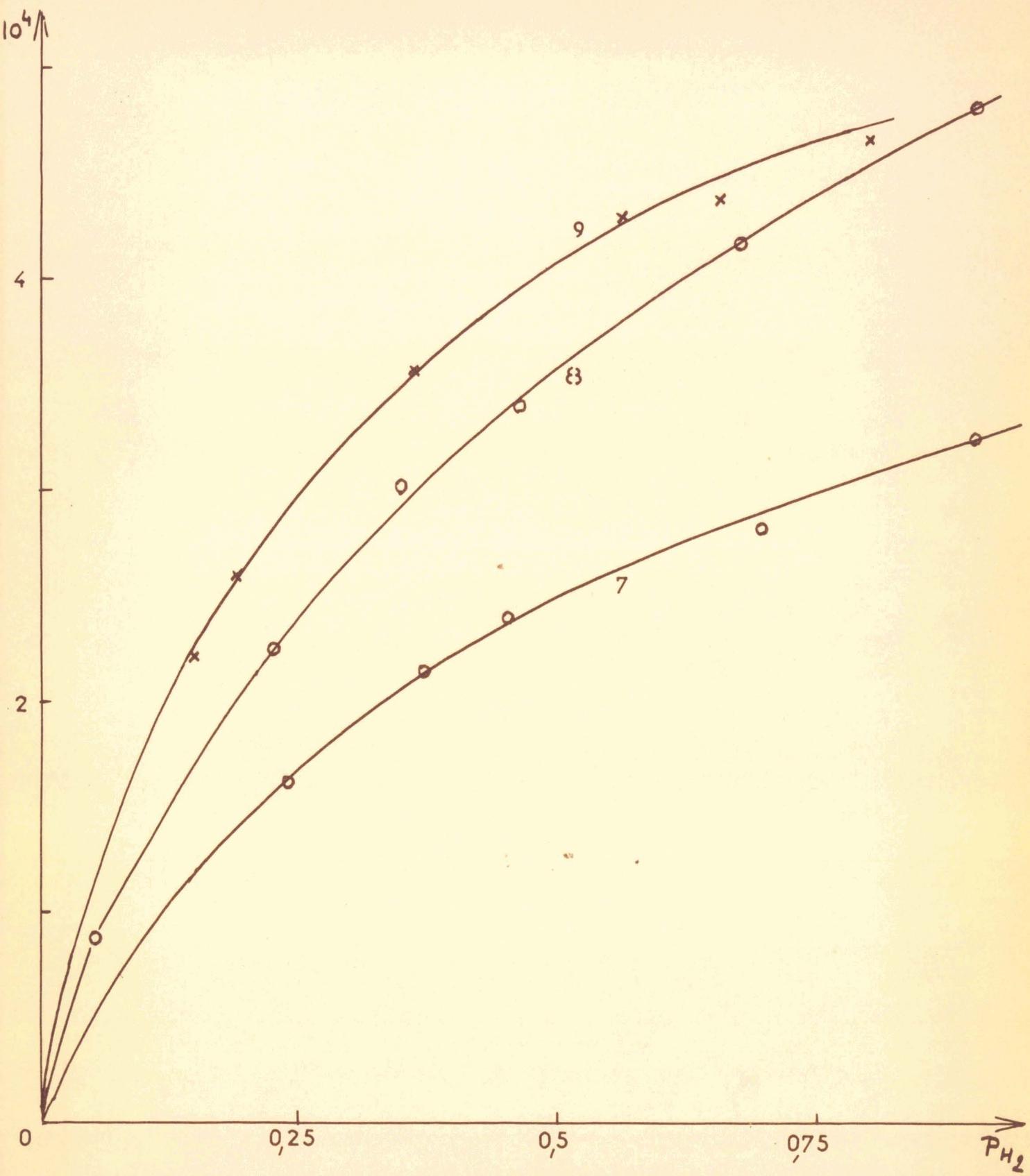


fig 15

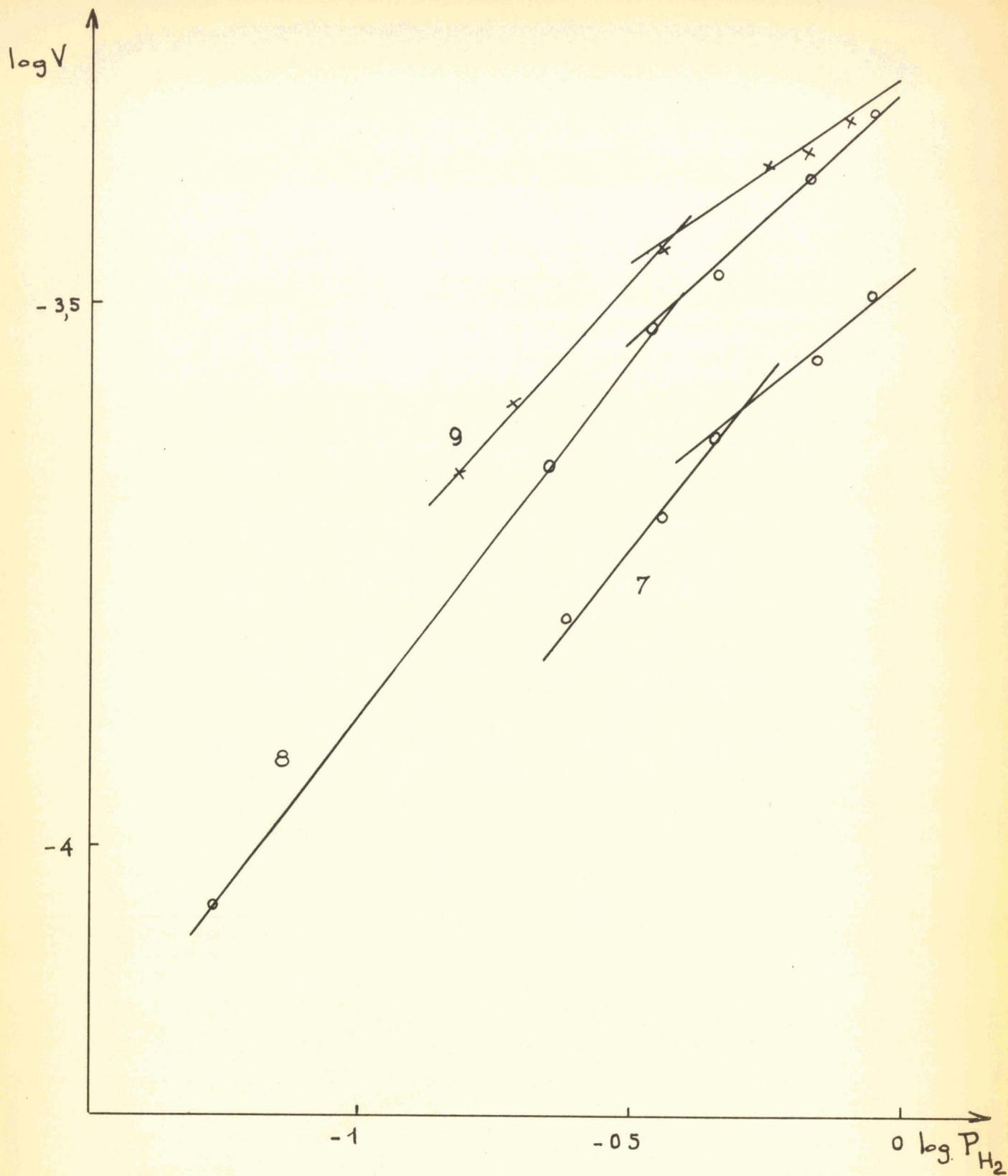


fig.16

Les courbes $\log V$ en fonction de $\log P_B$ (fig. 14) sont des droites dont les pentes nous donnent les ordres partiels suivants :

138°	0,25
160°	0,48
192°	0,48

B. ORDRE PAR RAPPORT A L'HYDROGÈNE

Dans ces expériences nous avons maintenu la pression partielle de benzène constante et faible : 0,1 - 0,11 ou 0,2 atmosphères suivant les essais.

Les courbes $V = f(P_{H_2})$ présentent un changement d'allure (peu visible à 120°) pour des valeurs de P_{H_2} voisines de 0,5 atmosphères, ce qui se traduit sur les droites $\log V = f(\log P_{H_2})$ par un changement de pente nettement marqué; l'ordre est donc différent suivant la pression d'hydrogène considérée.

- 1) 120°. Trois essais ont été effectués à cette température. Les résultats sont résumés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Cata. 7 $P_B = 0,1$		Cata. 8 $P_B = 0,1$		Cata. 9 $P_B = 0,2$	
P_{H_2}	$V \cdot 10^{64}$	P_{H_2}	$V \cdot 10^4$	P_{H_2}	$V \cdot 10^4$
0,90	3,24	0,90	4,82	0,80	4,67
0,695	2,82	0,675	4,18	0,66	4,38
0,45	2,4	0,459	3,40	0,56	4,3
0,37	2,17	0,347	3,03	0,37	3,56
0,243	1,62	0,225	2,25	0,19	2,59
		0,054	0,885	0,15	2,22

Les courbes $\log V = f(\log P_{H_2})$, fig. 16, nous ont donné les ordres partiels suivants :

Catalyseur	P_{H_2} inférieur à 0,5 at.	P_{H_2} supérieur à 0,6 at.
7	0,64	0,4
8	0,65	0,45
9	0,55	0,35

2) 138° Nous nous sommes fixés $P_B = 0,11$ atmosphères. Les résultats de deux séries de manipulation sont consignés dans le tableau XVI (figure 17)

TABEAU XVI

Catalyseur 10		Catalyseur 11	
P_{H_2}	$V. 10^4$	P_{H_2}	$V. 10^4$
0,889	9,1	0,889	4,86
0,724	8,2	0,737	4,61
0,605	7,25	0,667	4,25
0,347	4,0	0,528	3,77
0,20	2,25	0,622	3,47
		0,343	2,58
		0,204	1,45

Les courbes $V = f(P_{H_2})$ présentent une partie linéaire passant par l'origine; ces droites s'incurvent ensuite pour des pressions d'hydrogène supérieures à 0,5 atmosphère.

Les droites $\log V = f(\log P_{H_2})$, figure 18, nous donnent pour les ordres partiels, les valeurs suivantes :

Catalyseur	P_{H_2} inférieur à 0,6	P_{H_2} supérieur à 0,6
10	1	0,56
11	1	0,52

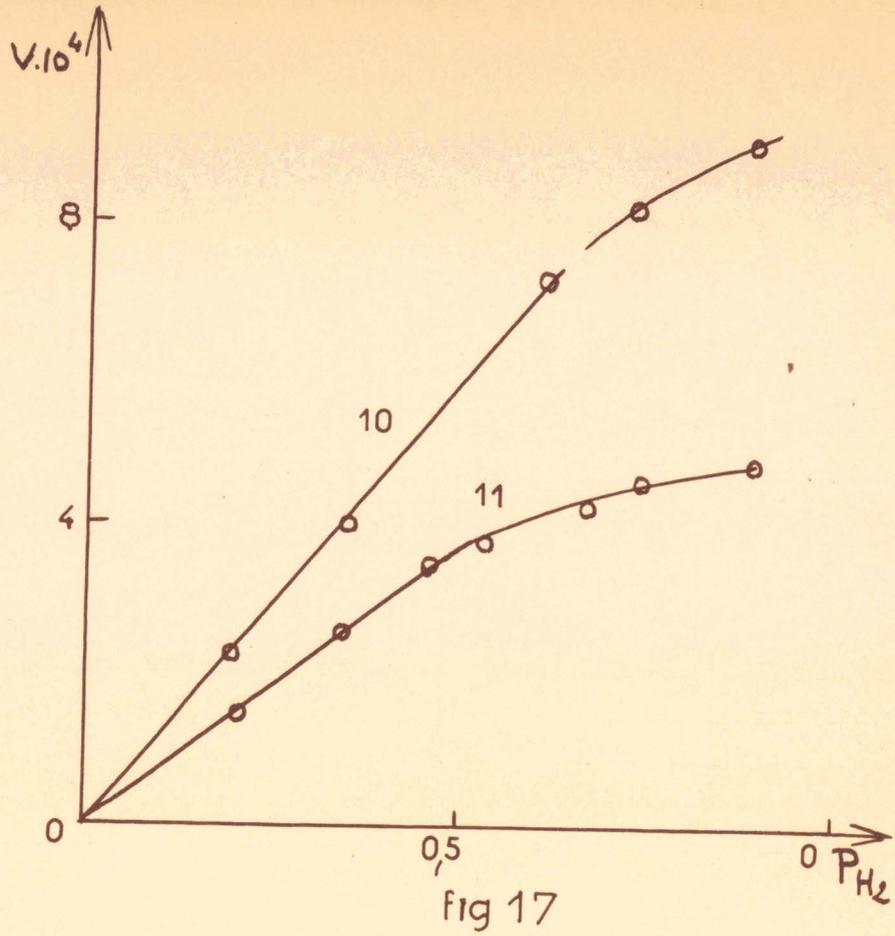


fig 17

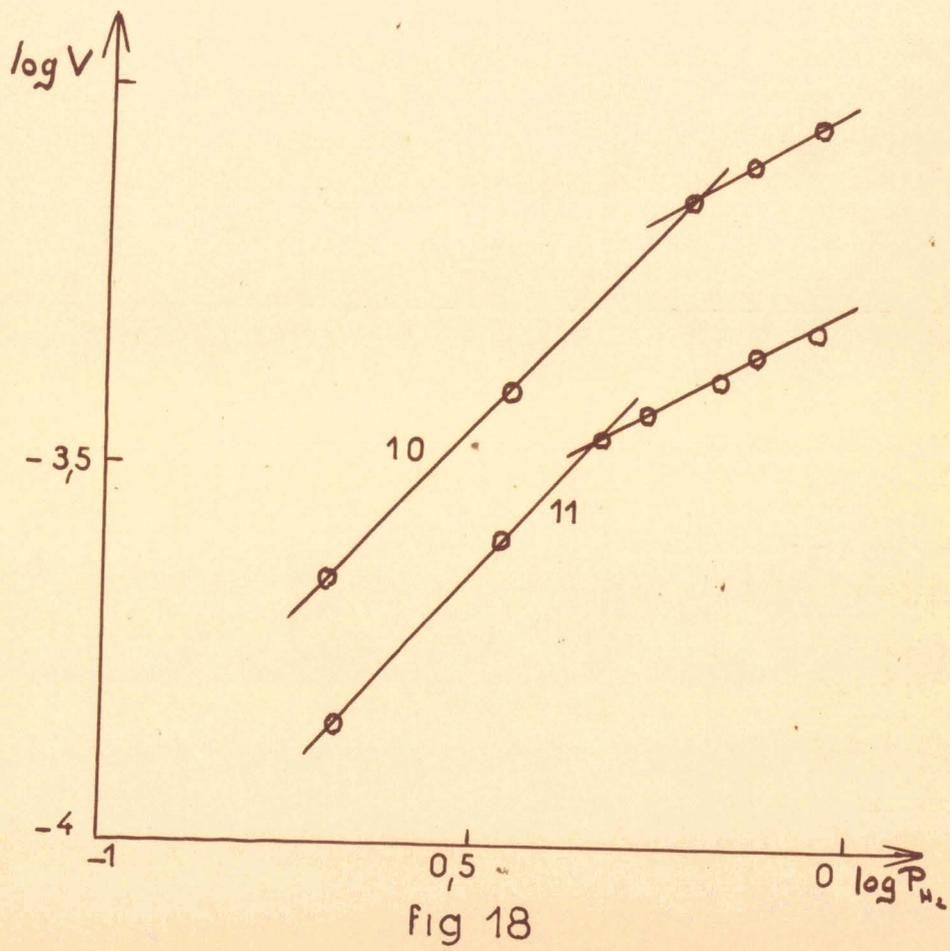
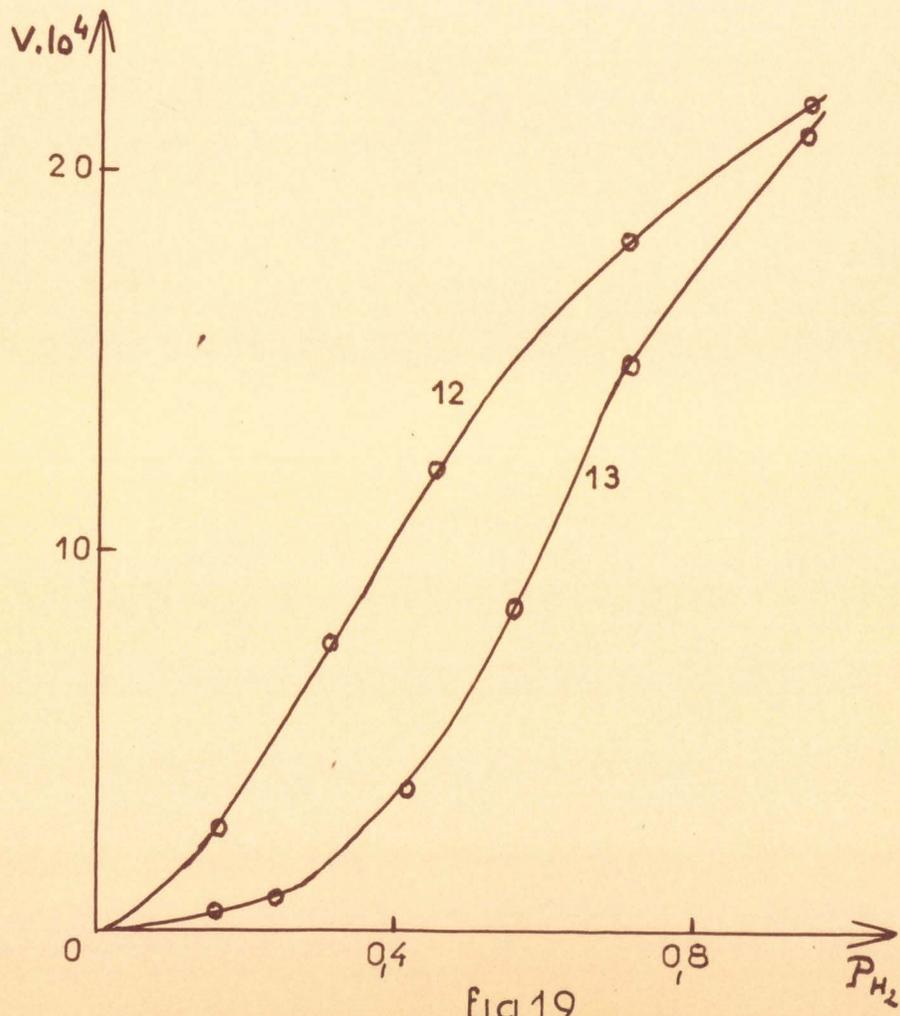
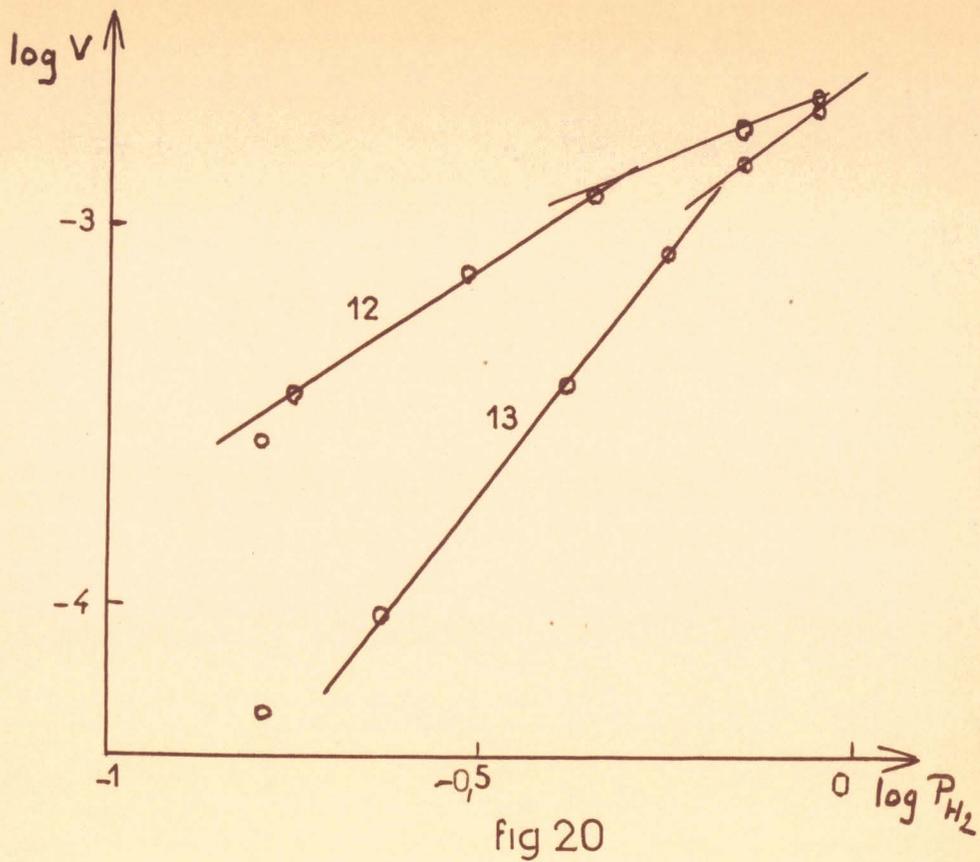


fig 18



3) Essais à 160 et 192° C $P_B = 0,1$ atmosphère

Les résultats sont résumés au tableau 17 et figure 19

Les courbes $\log V = f(\log P_{H_2})$, figure 20, nous donnent comme valeur des ordres partiels :

Température	P_{H_2} inférieur à 0,5	P_{H_2} supérieur à 0,5
160°	1,3	0,8
192°	2,5	1,4

Les résultats de cette étude des ordres partiels sont résumés dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVII

Catalyseur 12. 160°		Catalyseur 13. 192°	
P_{H_2}	$v. 10^4$	P_{H_2}	$v. 10^4$
0,90	21,85	0,90	21,05
0,71	18,2	0,71	15
0,45	12,2	0,56	8,57
0,31	7,55	0,42	3,77
0,16	2,7	0,24	0,96
		0,16	0,52

TABLEAU XVIII

T	Ordre par rapport au Benzène		Ordre par rapport à l'Hydrogène $P_B = 0,1$ ou $0,11$	
	$P_{H_2} = 0,5$ at.	$P_{H_2} = 0,7$	P_{H_2} inf. à $0,5$	P_{H_2} sup. à $0,6$.
120°	0,2 0,24	0,2	0,64 0,65 0,55 (°)	0,4 0,45 0,35
138	0,25		1 1	0,56 0,52
160	0,48		1,3	0,8
192	0,48		2,5	1,40
(°) $P_B = 0,2$				

C. CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

Les expériences précédentes nous ont permis de déterminer les coefficients p et q de la relation :

$$k = \frac{V}{(H_2)^p (B)^q}$$

Nous avons refait une série d'expériences sans azote dans lesquelles les pressions partielles de benzène et d'hydrogène varient simultanément, leur somme étant égale à une atmosphère. Connaissant p et q nous avons mesuré V pour différentes valeurs des pressions d'hydrogène et de benzène et vérifié la constance du coefficient k.

Les résultats sont consignés au tableau XIX.

Nous avons pris V en moles/mn.mg

(H_2) et (B) en atmosphère.

A 160° la constance du coefficient k est améliorée en prenant comme ordre, par rapport à l'hydrogène 0,4 au lieu de 0,5 trouvé.

TABLEAU XIX

P_B	Catalyseur a. 120°		Catalyseur b. 138°		
	$V. 10^4$	$k. 10^4$ $p = 0,4$ $q = 0,2$	$V. 10^4$	$k. 10^4$ $p = 0,54$ $q = 0,25$	
0,057			3,84	8,1	
0,06	3,32	6			
0,078	3,37	5,8			
0,0816			4,41	8,6	
0,111			4,24	7,8	
0,124	3,35	5,4			
0,157	3,56	5,5			
0,188			4,73	8,0	
0,200	3,6	5,4			
P_B	Catalyseur c. 160°			Catalyseur d. 192°	
	$V. 10^4$	$k. 10^4$ $p = 0,8$ $q = 0,5$	$k. 10^4$ $p = 0,8$ $q = 0,4$	$V. 10^4$	$k. 10^4$ $P = 1,4$ $q = 0,48$
0,057				16	69
0,060	11,8	70	38		
0,078				19,25	73
0,083	13,9	71	40		
0,111	15,5	71	41	20,4	69
0,146				22	69
0,150	16,3	68	39,5		
0,200	16,5	64	37,5	21,3	63
0,263				21,6	63

Les valeurs moyennes de k aux différentes températures ne sont pas directement comparables car ces mesures ont été faites sur des catalyseurs d'activité différente.

Afin de pouvoir comparer ces valeurs de k nous avons mesuré, à ces différentes températures, le taux de transformation standard que nous donne un catalyseur e .

Rappelons que les conditions standard sont :

Débit d'hydrogène : $130 \text{ cm}^3/\text{minute}$.

Mélange gazeux : $\frac{\text{hydrogène}}{\text{benzène}} = 8$

Nous avons obtenu :

Température :	120	138	160	192
t :	4	7,6	15,5	19,6

Dans ces mêmes conditions standards nous connaissons les taux de transformation t_a , t_b , t_c , t_d obtenus avec les différents catalyseurs utilisés dans les calcul de k :

$$t_a = 4,6 \quad t_b = 6 \quad t_c = 21,6 \quad t_d = 29$$

Nous appelons activité du catalyseur i utilisé à $T^\circ\text{C}$ le rapport : $\frac{t_i}{t_{eT}}$

t_{eT} : Taux de transformation obtenu à $T^\circ\text{C}$ avec le catalyseur e .

Avec cette définition, les catalyseurs a , b , c , d ont respectivement pour activité 1,15 - 0,79 - 1,39 - 1,48 ce qui nous donne en prenant comme référence les valeurs de k à 160° les valeurs corrigées suivantes :

$$k_{120} = 6,84 \cdot 10^{-4} \quad k_{138} = 14,3 \cdot 10^{-4} \quad k_{160} = 39 \cdot 10^{-4} \\ = 69 \cdot 10^{-4}$$

$$k_{192} = 65 \cdot 10^{-4}$$

Rappelons que dans ces calculs la vitesse est exprimée en mole/mn.mg de Ni, les pressions partielles sont en atmosphères.

Ces valeurs de k n'ont pas mêmes dimensions, car les ordres partiels sont variables.

. III .

DISCUSSION

De nombreux auteurs ont cherché à élucider le mécanisme de l'hydrogénation catalytique du benzène; leurs résultats sont variés et souvent contradictoires.

Les premières recherches sont dues à DOUGHERTY et H.S. TAYLOR (21); ces auteurs trouvent un ordre zéro pour l'hydrogène et le benzène pour l'hydrogénation sur nickel à 100° C.

C. HERBO (22) sur catalyseur mixte nickel-oxyde de chrome signale un ordre 1 pour l'hydrogène et 0 pour le benzène pour des pressions partielles en benzène supérieures à 70 MM de mercure, soit 0,092 atmosphère; pour des pressions inférieures l'ordre varie entre zéro et un.

ALCHUDZHAN (23) trouve un ordre 1 pour l'hydrogène, 0 pour le benzène, pour des pressions en benzène variant de 0,5 à 0,8 atmosphère; ces ordres s'inversent pour des pressions de benzène inférieures à 0,5 atmosphère.

R.M. FLID (24) trouve un ordre 1 pour l'hydrogène et 0 pour le benzène entre 170 et 180° C.

Nos résultats se rapprochent beaucoup plus de ceux trouvés par J. NICOLAI, R. MARTIN et J.C. JUNGERS (25). Ces auteurs utilisent un catalyseur au nickel obtenu par réduction du carbonate déposé sur kieselguhr; ils opèrent en appareil fermé et suivent la réaction manométriquement. Ils trouvent pour l'hydrogène un ordre variable avec la température : 0,4 à 70°; 0,9 à 210°; 1,2 à 260°; la pression partielle de benzène étant de 0,04 et la pression partielle de l'hydrogène variant de 0,13 à 0,65 atmosphère. L'ordre par rapport au benzène augmente aussi avec la température : 0,3 à 70°; 0,4 à 180°; 0,8 à 300°, ceci pour des pressions de benzène variant de 0,013 à 0,04 atmosphère, la pression d'hydrogène étant de 0,37 atmosphère.

Il faut noter que les auteurs trouvant des ordres entiers zéro et un, admettent

souvent l'ordre zéro pour le benzène et en déduisent l'ordre un pour l'hydrogène.
 Cette bibliographie est résumée au tableau XX.

Tous ces résultats ne font que prouver que l'expression de la vitesse est complexe et qu'il ne faut pas espérer des relations générales de la forme :

$$V = k (H_2)^p (B)^q$$

TABLEAU XX

AUTEURS	T ^{ure}	Ordre/ H ₂	Pression H ₂	Ordre/ Benz.	Pression Benz.
DOUGHERTY.	100°	0		0	
HERBO.	180 à 230	1	0,5 à 0,98	0	sup. à 0,1
		1		0 à 1	inf. à 0,1
ALCHUDZHAN	100 à 227	1		0	0,5 à 0,8
		0		1	inf. à 0,5
FLID	170 à 180	1		0	
NICOLAI	70	0,4	0,13 à 0,65		0,04
	210	0,9	"		"
	260	1,2	"		"
	70		0,37	0,3	0,013 à 0,04
	180		"	0,4	"
	300		"	0,8	"

Ces relations ne sont que des approximations valables dans des intervalles de températures et de pressions déterminés.

Nous avons donc cherché des expressions de la forme classique :

$$V = k \frac{\lambda_B^\alpha \lambda_H^\beta P_B^\alpha P_H^\beta}{(1 + \lambda_B P_B + \lambda_H P_H)^{\alpha+\beta}} \quad (1)$$

λ_B étant le coefficient d'adsorption du benzène
 λ_H " " " " de l'hydrogène
 α et β des exposants entiers.

Cette expression est obtenue en supposant que la vitesse de réaction est déterminée par la vitesse de la réaction superficielle entre benzène et hydrogène adsorbés sur le catalyseur et que l'adsorption suit la loi de LANGMUIR.

- Nous avons essayé $\alpha = \beta = 1$ c'est-à-dire une réaction d'ordre superficiel 2; l'expression (1) devient alors :

$$V = k \frac{\lambda_B P_B \lambda_H P_H}{(1 + \lambda_B P_B + \lambda_H P_H)^2} \quad (2)$$

Si nous faisons $P_{H_2} = Cte$ l'expression (2) peut se mettre sous la forme

$$\sqrt{\frac{P_B}{V}} = C + MP_B \quad \text{Cet M sont des constantes à une température}$$

donnée.

Avec P_B constant nous obtenons de même :

$$\sqrt{\frac{P_{H_2}}{V}} = C' + M' P_{H_2}$$

Nous avons construit les courbes $\sqrt{\frac{P_B}{V}} = f(P_B)$; nous obtenons approximativement des droites; par contre les courbes $\sqrt{\frac{P_B}{V}} = f(P_{H_2})$ ne sont pas des droites.

La réaction serait donc d'ordre superficiel 1 par rapport au benzène et d'ordre différent de 1 pour l'hydrogène.

- Nous avons alors essayé $\alpha = 1$, $\beta = 2$

$$\text{L'équation (1) devient } V = k \frac{\lambda_B \lambda_H^2 P_B P_H^2}{(1 + \lambda_B P_B + \lambda_H P_H)^3} \quad (3)$$

$$\text{Avec } P_H \text{ constante (3) devient } \sqrt[3]{\frac{P_B}{V}} = C + M P_B \quad (4)$$

$$\text{Avec } P_B \text{ constante (3) devient } \sqrt[3]{\frac{P_H^2}{V}} = C' + M' P_H \quad (5)$$

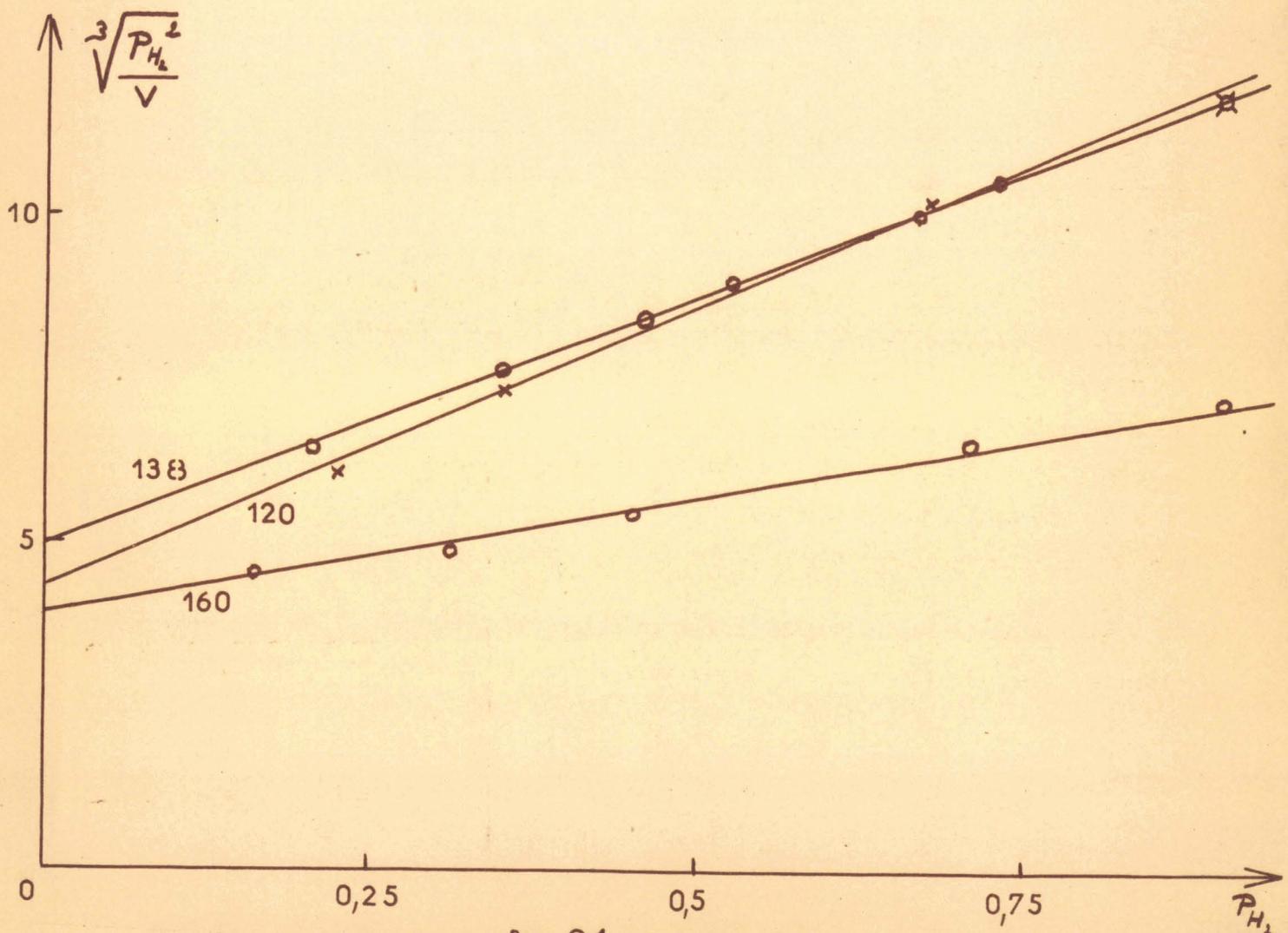
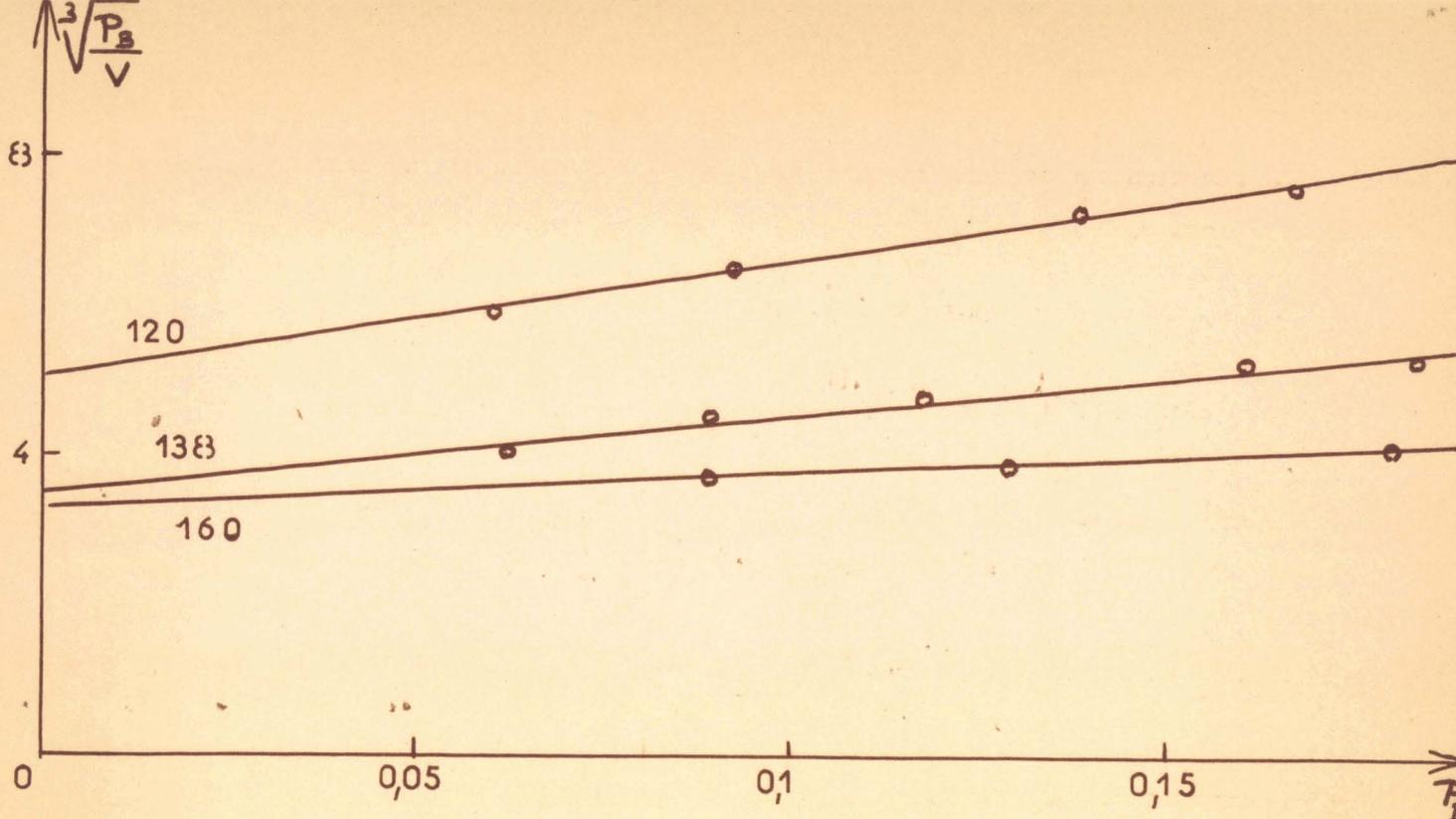
Nous avons construit les courbes correspondantes qui sont bien des droites (fig. 21) à 120, 138 et 160°.

La réaction serait donc d'ordre superficiel 1 pour le benzène, 2 pour l'hydrogène, entre 120 et 160°.

A 192° les relations (4) et (5) ne sont plus vérifiées; dans cette région de température la réaction de déshydrogénation du cyclohexane est possible et vient perturber les résultats.

A partir des coefficients C, M, C', M', mesurés sur les courbes, nous pouvons calculer les λ_H et λ_B correspondants et par suite les valeurs de la constante de vitesse k. Il faut noter que ces calculs sont appliqués à des catalyseurs n'ayant pas même activité; nous avons donc dû corriger les valeurs de k comme précédemment; ceci suppose a priori que le "vieillissement du catalyseur" ne fait que modifier l'étendue de sa surface active sans modifier les valeurs des coefficients d'adsorption et de l'énergie d'activation.

Les résultats numériques sont consignés dans le tableau XXI; la constante de vitesse a été calculée à chaque température à partir de trois expériences :



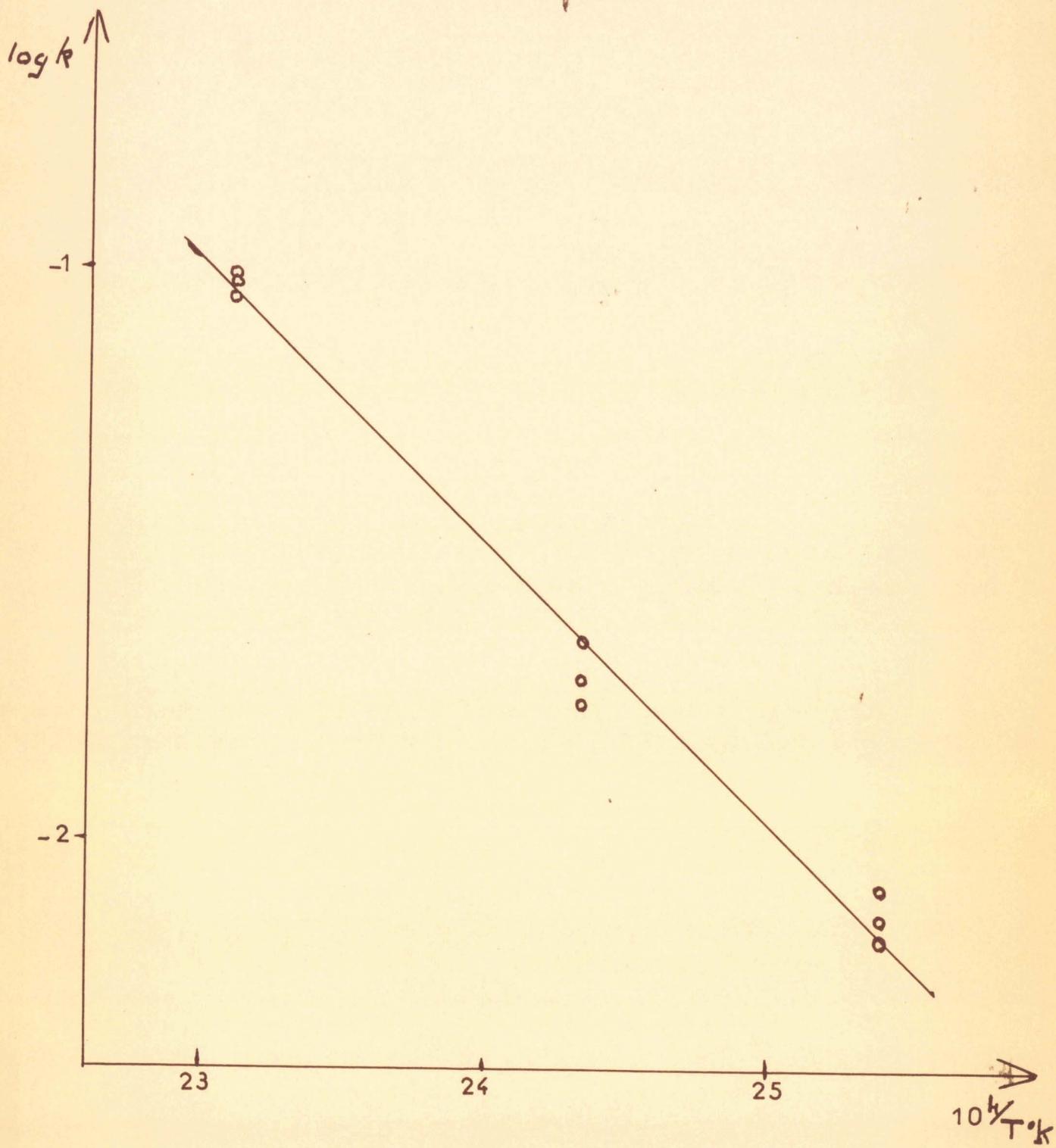


fig. 22

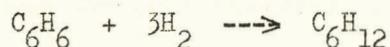
- 1^o expérience à pression d'hydrogène constante
 2^o " " " de benzène constante
 3^o " " " de benzène et hydrogène variables

TABLEAU XXI

T ^{ure}	k x 10 ³			λ _H	λ _B
	P _{H2} = c ^{te}	P _B = c ^{te}	P _H et P _B variables		
120	6,75	7,35	8,2	3,92	9,08
138	17	22	19	2,74	6,93
160	96	90	98	1,14	2,23

La courbe $\log k = f\left(\frac{1}{T_K}\right)$ (figure 22) nous donne une énergie d'activation de 5,7K.calories.

- Nous avons également essayé $\alpha = 1$ $\beta = 3$, c'est-à-dire une réaction superficielle correspondant à l'équation stœchiométrique :



L'équation (1) devient :

$$V = k \frac{\lambda_B \lambda_H^3 P_B P_H^3}{(1 + \lambda_B P_B + \lambda_H P_H)^4} \quad (6)$$

Nous avons construit à 138° les courbes :

$$\sqrt[4]{\frac{P_B}{V}} = C + M P_B \quad P_{H_2} = c^{te}$$

$$\sqrt[4]{\frac{P_H^3}{V}} = C' + M' P_H \quad P_B = c^{te}$$

Ces courbes sont également des droites; les coefficients d'adsorption sont alors : $\lambda_H^{138^\circ} = 3,3$ $\lambda_B^{138^\circ} = 2,35$. Nous savons d'après J. Nicolai (25) que le benzène est plus adsorbé que l'hydrogène. Ceci nous permettrait donc de rejeter l'ordre 3 pour l'hydrogène.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons montré que le catalyseur platine sur gel de silice était un catalyseur beaucoup plus actif que le platine d'ADAMS ordinaire. Ce catalyseur vieillit de façon irréversible au cours de l'hydrogénation; ce vieillissement est notablement diminué pour un catalyseur réduit en milieu acétique. L'énergie d'activation est de 6 kilo-calories par mole; elle n'est pas modifiée par la présence d'acide acétique ni par l'empoisonnement du catalyseur par le thiofène qui ne fait que diminuer l'étendue de la surface active. L'adsorption du poison sur le catalyseur aboutit à un équilibre.

La vitesse de réaction en phase gazeuse sur catalyseur au nickel sur alumine est bien représentée par la formule :

$$V = k \frac{\lambda_B \lambda_H^2 P_B P_H^2}{(1 + \lambda_B P_B + \lambda_H P_H)^3}$$

L'énergie d'activation est de ~~5~~ kilo-calories par mole. Il ne nous est pas possible d'affirmer que cette formule qui représente bien les faits expérimentaux correspond au mécanisme réel de la réaction.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) P. SABATIER : La catalyse en chimie organique, 2ème éd. 1920, p. 170
VAVON : Bull. Soc. chim. 1924, 41, 1253.
- (2) R. ADAMS, MARSHALL : J. amer. chem. Soc. 1928, 50, 1970.
- (3) F.A. VANDENHEUVEL : Anal. Chem. 1956, 28, 362.
- (4) R. ADAMS, R.L. SHRINER : J. amer. chem. Soc. 1923, 45, 2171.
- (5) E.B. MAXTED : Advances in catalysis III, 1951, p. 143.
- (6) BAKER, SHUETZ : J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 1250.
- (7) ANDERSON : Austral. J. Chem. 1957, 10, 409.
- (8) AMANO, PARRAVANO : Advances in catalysis IX, 1957, p. 716
- (9) THEILACKER, DROSSLER : Chem. Ber. 1954, 87, 1676.
- (10) G. DENIGES : Précis de chimie analytique, 1920, p. 170.
- (11) MAIR, WHITE : J. Res. nation. Bur. Stand. 1944, 15, 51.
- (12) SIE WAN TIONG, WATERMAN : Chim. et Ind. 1959, 81, 204.
- (13) TRUFFAULT : Bull. Soc. chim. 1934, 2, 247.
- (14) HARTOG, TEBBEN, ZWIETERING : 2ème Congrès int. de Catalyse, Paris, 1960.
Communication n° 59.
- (15) E.B. MAXTED : Advances in catalysis, III, 1951, p. 129.
- (16) J.E. GERMAIN : Génie chimique, 1959, 81, 129.
- (17) L. GRANATELLI : Anal. Chem. 1959, 31, 434.
- (18) V. MEYER : Ber. 1882, 15, 2893.
Ber. 1883, 16, 1465.

- (19) BETZDRICK, FRIEDLANDER, KONIGER : Ber. 1908, 41, 229
Norme Anglaise STPTC-LB. 21-50, 1956
- (20) SCHRAMM, KLAPPROTH, WESTHEIMER, J. Phys. colloid. Chem. 1951, 55, 843.
- (21) G. DOUGHERTY, H.S. TAYLOR : J. Phys. Chem. 1923, 27, 533.
- (22) C. HERBO; Bull. Soc. Chim. belges, 1941, 50, 257.
- (23) ALCHUDZHAN, A.A. VVEDENSKEN : C.A., 41, 1947, 644.
- (24) R.M. FLID : C.A., 53, 1959, 14662.
- (25) J. NICOLAÏ, MARTIN.R., J.C. JUNGERS : Bull. Soc. chim. belges, 1948, 57,
555.



S E C O N D E T H È S E

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Stéréochimie de l'hydrogénation catalytique

Vu et approuvé

Lille le 16 Février 1961

Le doyen de la Faculté des Sciences de Lille,

H. LEFEBVRE.

Vu et permis d'imprimer

Lille le 23 Février 1961

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE.

