

N°d'Ordre :

50.376

1962

16

Exclu du prêt.

50376
1962
16

Thésés présentées à la

FACULTE DES SCIENCES DE L UNIVERSITE

DE LILLE

pour l'obtention du titre

D'INGENIEUR DOCTEUR

par

1) GUY ROUSSEAU

Ingénieur E.N.S.C.L. Licencié es Sciences

1°Thèse: CONTRIBUTION A L ETUDE DE LA
DESHYDROGENATION ET DE LA DISMUTATION SUR

PLATINE ALUMINE



Thésés soutenues le 13 Octobre 1962 devant la
commission d'examen :

M. J.E. GERMAIN Président

M. J. HEUBEL

Examineurs

M. R. MAUREL

à la bibliothèque

50376
1962
16

Exclu du prêt

50376
1962
16

En hommage à

Monsieur J.E. GERMAIN

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille



A MES PARENTS

A MES BEAUX PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.E.GERMAIN qui a bien voulu diriger notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur J.HEUBEL, qui a aimablement accepté de juger notre travail.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur R.MAUREL du temps qu'il nous a consacré et de ses conseils éclairés.

Nous exprimons notre gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui matériel qui nous a permis d'effectuer ce travail.

INTRODUCTION

L'importance industrielle des réactions catalytiques des hydrocarbures n'est plus à montrer : chaque jour on traite des milliers de tonnes d'hydrocarbures qui sont deshydrogénés, aromatisés, isomérisés et réhydrogénés par le procédé de réformage catalytique produisant des essences à haut indice d'octane par formation d'isomères branchés et d'aromatiques.

Les réactions des hydrocarbures sur les catalyseurs métalliques ont été très étudiées, les études approfondies ont porté principalement sur l'hydrogénation catalytique des oléfines et des aromatiques, sur la deshydrogénation des cyclohexaniques et sur la deshydroisomérisation des carbures en chaînes droites. Les mécanismes proposés sont encore discutés.

Nous avons entrepris l'étude de la deshydrogénation d'hydrocarbures saturés et de dismutation sur des catalyseurs au platine, les plus utilisés depuis Zelinskii.

La deshydrogénation a été très étudiée sur des catalyseurs d'oxydes :

Dempsey (4) deshydrogène l'isopentane sur les oxydes de chrome et d'alumine, Shuikin (30) et Timofeeva (32), (33), (34) deshydrogènent le pentane en oléfines et aromatiques sur les oxydes de chrome, d'aluminium et de potassium.

Pines (19) aromatise le 1,1, diméthylcyclohexane sur Al_2O_3 et $Al_2O_3Cr_2O_3$.

Sur les catalyseurs métalliques ont travaillé Kazanskii (14) deshydrogénant l'isopentane et Schneider (26) des carbures à chaînes droites.

Mais les travaux ont surtout porté sur la deshydroisomérisation conduisant aux carbures à chaînes branchées, très importants économiquement.

L'isomérisation du pentane en isopentane a été étudiée par Worrel (38) sur Al_2O_3 SiO_2 Pt, par Sinfelt (29) Bataafsche (1) Engelhard (3) Starnes (31), Heineman (11) et Hsié (12).

Sur l'isomérisation de l'hexane ont travaillé Schnieskeim (27) et Mac Caulay (18), Maurel (23) et Pines (17) ont étudié la deshydrogénation du 1,1,3 triméthyl cyclohexane sur Pt - Al_2O_3 acide, La deshydrogénation d'hydrocarbures cyclohexaniques à carbone quaternaire, d'hydrocarbures cyclopentaniques et bicycliques, sur catalyseurs acides et non acides.

La deshydrogénation simple de carbures à chaîne droite en oléfines normales a donc été très peu étudiée jusqu'ici.

Dans une première partie nous avons deshydrogéné le pentane normal sur catalyseur au platine sur Alumine qui d'après Ipatieff (13) donne peu d'isomérisation et qui est susceptible d'être réactivé par traitement à l'oxygène. Le pentane a été choisi pour sa facilité de préparation, parce que sa deshydrogénation donne trois oléfines seulement, bien analysables et qu'il est le seul hydrocarbure liquide non aromatisable.

Nous avons deshydrogéné le pentane sur catalyseur au Pt a support acide et non acide, cette étude nous a conduit à celle de l'isomérisation des pentènes sur les mêmes catalyseurs, et sur leurs supports.

Dans une seconde partie nous avons deshydrogéné le méthyl cyclopentane sur un catalyseur Pt Alumine non acide. Ce carbure donne lui aussi trois oléfines seulement et n'est pas aromatisable sur les catalyseurs non acides. Nous avons été conduit à l'étude de l'isomérisation du méthylcyclopentène-1 sur le même catalyseur.

Dans la troisième partie nous avons étudié la dismutation du cyclohexène et du méthylcyclohexène-1. Nous avons choisi ces réactions car spécifiques des sites métalliques. Elles ont été étudiées par Gr~~Y~~A-znov (7) sur paladium par analyse spectroscopique, par Kagan (13) sur les vitesses relatives de dismutation du cyclohexène et de deshydrogénation du cyclohexane, par Schwab (28) sur palladium dans appareil Raman.

I° PARTIE

ETUDE DE LA DESHYDROGENATION DU PENTANE NORMAL
ET DE L'ISOMERISATION DES PENTENES SUR Pt-Al₂O₃

Nous avons étudié la deshydrogénation du pentane normal sur des catalyseurs Platine Alumine à la pression atmosphérique. Le pentane a été choisi parce qu'il est le seul hydrocarbure à chaîne linéaire, liquide et non aromatisable .

CHAPITRE I

DESHYDROGENATION DU PENTANE NORMAL SUR
CATALYSEURS Pt-Al₂O₃ A SUPPORTS ACIDES

Nous avons utilisés divers catalyseurs au platine sur alumine acidifiée:

-Des catalyseurs commerciaux SINCLAIR BAKER RD I50
HOUDRY HPC 3 G
AMERICAN CYNAMID PHF4
UOP R8

-Des catalyseurs préparés par dépôt de platine sur
une alumine acide HOUDRY M46

L'encrassement du catalyseur est assez important: le catalyseur a perdu la moitié de son activité après injection de 5cc. de carbure.

L'extrapolation à l'origine du taux initial se fait avec une bonne précision cependant.

Nous deshydrogénons le pentane normal et constatons la présence dans le catalysat: des trois pentènes normaux
des trois isopentènes
de l'isopentane
du cyclopentane

Les vitesses d'injection du carbure varient de 2,5 à 5cc/H pour une charge de 2,5g de catalyseur .

L'étude a été limitée à 500°C car au delà de 550°C apparait le cracking de la molécule et en dessous de 450°C les produits de deshydrogénation sont à l'état de traces difficilement dosables: à 500°C le rendement en oléfines normales est de 6% et à 450°C de 1%.

I°) COMPARAISONS ENTRE LES DIVERS CATALYSEURS

A 500°C pour une même masse de catalyseur, à temps de contact égal nous obtenons les taux de deshydrogénation suivants:

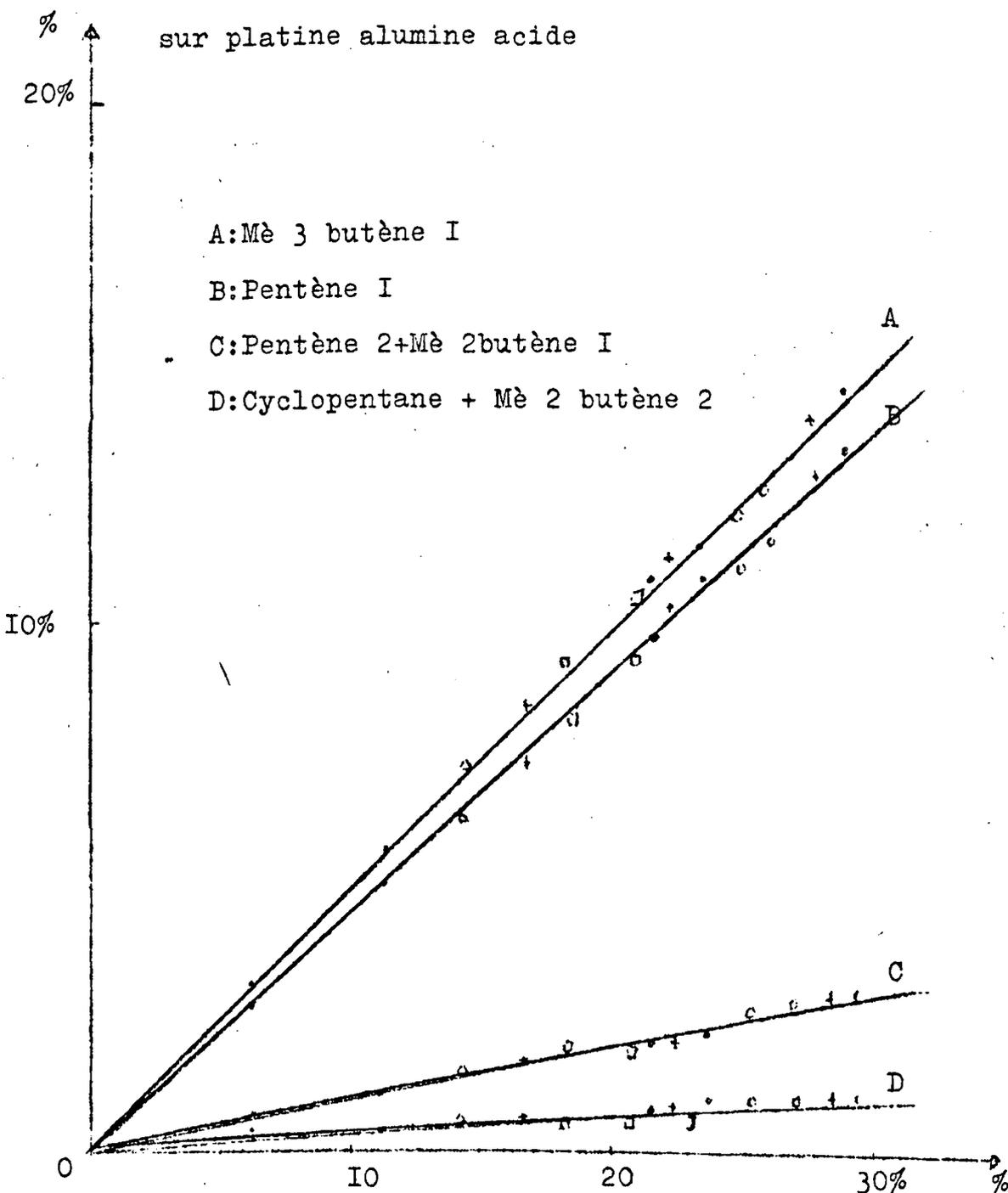
Catalyseur	Taux
RD 150	0, 23
HPC 3 G	0, 20
PHF 4	0, 25
R 8	0, 31
M 46+ Pt	0, 25

Le catalyseur R 8 est donc le plus actif pour la deshydrogénation du pentane normal .

La courbe des taux de deshydrogénation de chaque oléfine en fonction de la conversion totale (somme des taux) montre qu'à conversion égale les catalyseurs ont la même sélectivité. Fig I

FIGURE I

Deshydrogénation du pentane normal



Taux de deshydrogénation en fonction de la conversion totale

2°) TRACE D'UNE COURBE CINÉTIQUE

Par injection de pentane à vitesse variable sur 2,5g de catalyseur R 8 à 500°C on obtient les résultats du tableau I et trace les courbes de la figure II

Vitesses d'injection	%S	%I	%2	%i	% I,3	% I,2	% 2,2	% cy
37,1 cc/H	91,9	2	1,5	3,0	1,0	1	1	0
25,4	84,2	1,5	2	7,5	2,5	1	3	0,2
15,1	86,6	1,5	2	4,5	0	1,5	4	0,1
12,7	57,8	3	5,5	20,5	1,5	3	8	0,5
5,1	59	1,5	3	20	7	2	7	0,5
3,8	54,5	2	4	20,5	8,5	3	7,5	0,3
2,5	57	2	3,5	20,5	10	2	6	0,3

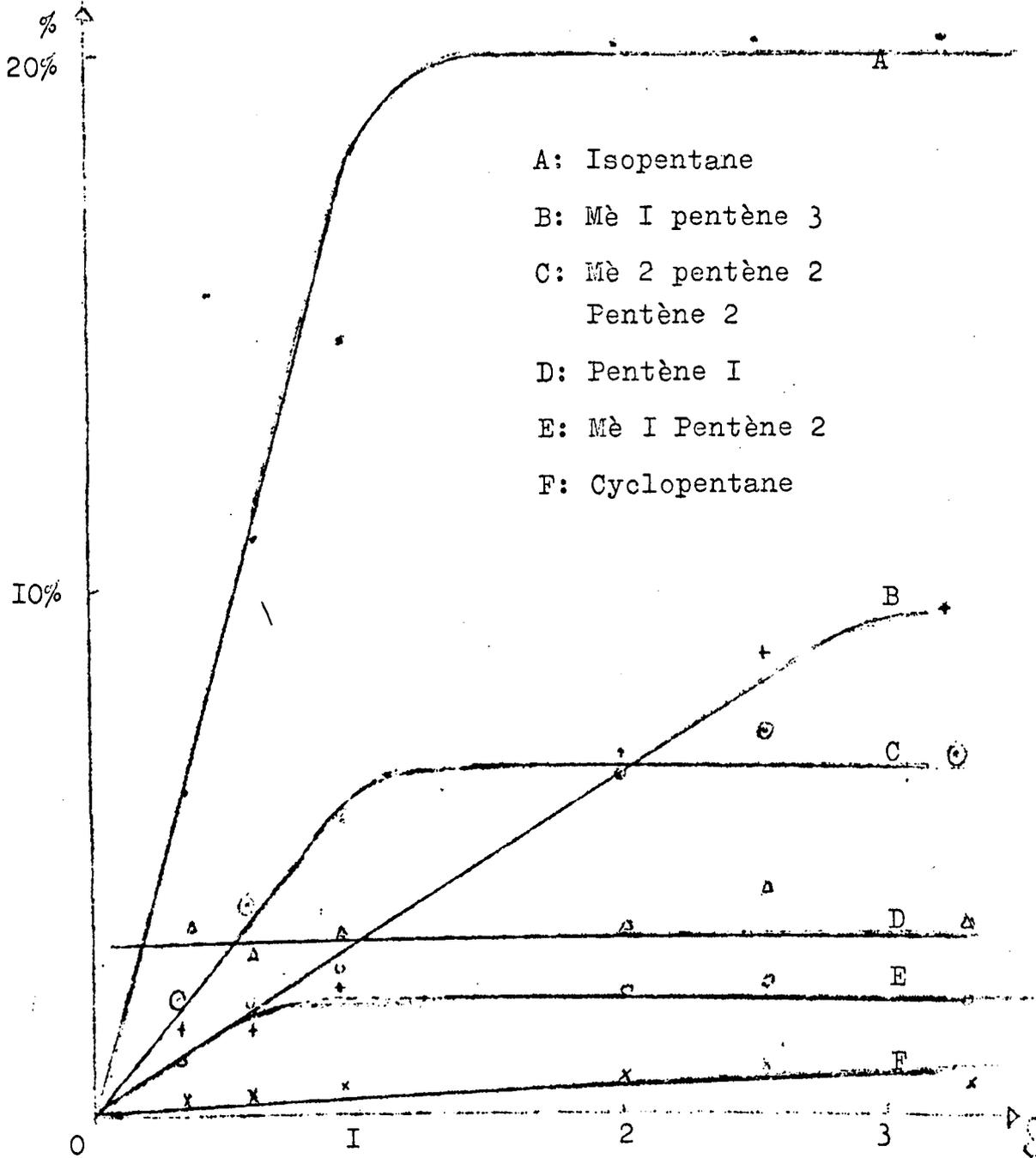
Tableau I : Composition du catalysat de deshydrogénation du pentane normal sur catalyseur Pt- Al₂O₃ acide R 8 à 500°C.

- S: Pentane normal
- I: Penténe I
- 2: Penténe 2
- i: Isopentane
- I,3: Mé 3 buténe 3
- I,2: Mé I buténe 2
- 2,2: Mé 2 buténe 2
- cy: Cyclopentane

L'équilibre est très rapidement atteint pour les produits de deshydrogénation normaux et d'isomérisation; ainsi que pour les isopenténes : methyl 2 buténes I et 2; le Méthyl 3 buténe I tend vers l'équilibre beaucoup plus lentement .

FIGURE II

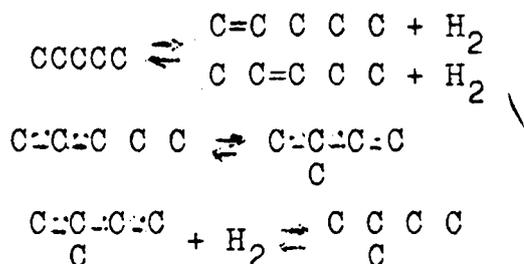
Deshydrogénation du pentane normal
sur Platine Alumine acide



Taux de deshydrogénation en fonction du temps de contact

3°) COMPARAISON AVEC LES VALEURS THEORIQUES D'EQUILIBRES.

Nous avons les réactions équilibrées:



Les tables des valeurs thermodynamiques de ROSSINI nous donnent les énergies libres de formation et nous calculons les taux d'équilibres théoriques des produits de deshydrogénation et de deshydroisomérisation.

Nous comparons aux valeurs expérimentales:

		Théoriques		Expérimentales	
Saturés 57%	normal 35,5%	20%	:	57%	:
	iso 64,5%	37%	:	20%	:
Olefines 43%	normales 23%		:		:
	pentène I 16%	1,5%	:	1,4%	:
	pentène 2 84%	8,5%	:	3,3%	:
	iso 77%		:		:
	mé 2 butène 2 55%	19%	:	6,8%	:
	mé 2 butène I 39%	13%	:	2,3%	:
	mé 3 butène I 6%	2%	:	1%	:

CONCLUSIONS .

L'étude de la deshydrogénation du pentane normal sur un catalyseur Platine alumine acide montre que la réaction est complexe: il y a formation des pentènes normaux

isopentènes
isopentane
cyclopentane .

La formation des isopentènes et isopentane n'est pas inattendue sur un catalyseur acide, celle du cyclopentane est plus surprenante et nous n'avons pas de références l'ayant signalée .

On constate que tous les catalyseurs industriels essayés ont une activité comparable et une sélectivité égale : ceci s'explique en admettant que la deshydrogénation est l'étape lente, donc cinétiquement déterminante.

L'isomérisation de position de la double liaison et l'isomérisation de structure sont probablement dues aux centres acides du support, d'où nous allons étudier la deshydrogénation sur un catalyseur Platine alumine à support non acide.

Chapitre II

DESHYDROGENATION DU PENTANE NORMAL SUR CATALYSEUR

Pt - Al₂O₃ NON ACIDE

La deshydrogénation du pentane normal sur un catalyseur platine alumine non acide conduit à un mélange de 3 isomères normaux pentène-1, pentènes 2 cis et trans de stabilité assez comparable.

Il se forme des traces de méthyl-2 butène-1 et 2 et de cyclopentane, le méthyl-3 butène-1 ainsi que l'isopentane sont indosables.

Le catalyseur utilisé contient 25 mg de Pt supporté par 2,5 g d'alumine Pechiney peu acide comme l'a montré Maurel en la comparant à celle de Pines dans l'isomérisation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane (17), (23).

Au delà de 500°C l'alumine subit un changement de structure et le catalyseur perd son activité, en dessous de 450°C le taux de deshydrogénation est faible et le dosage est imprécis. Nous avons donc limité l'étude à 500°C.

1°) Cinétique de la deshydrogénation.

Nous dressons le tableau II de répartition des produits de deshydrogénation et traçons les courbes cinétiques correspondantes (Fig.III).

L'équilibre est atteint pour les 3 pentènes normaux mais non pour le cyclopentane et les méthylbutènes. La deshydrogénation du pentane en pentènes normaux peut se faire sur les sites métalliques et acides., alors que l'isomérisation structurale ne se fait que sur les seuls sites acides par l'intermédiaire d'un ion carbonium : Haag et Pines (8) et Pines, Haag (21).

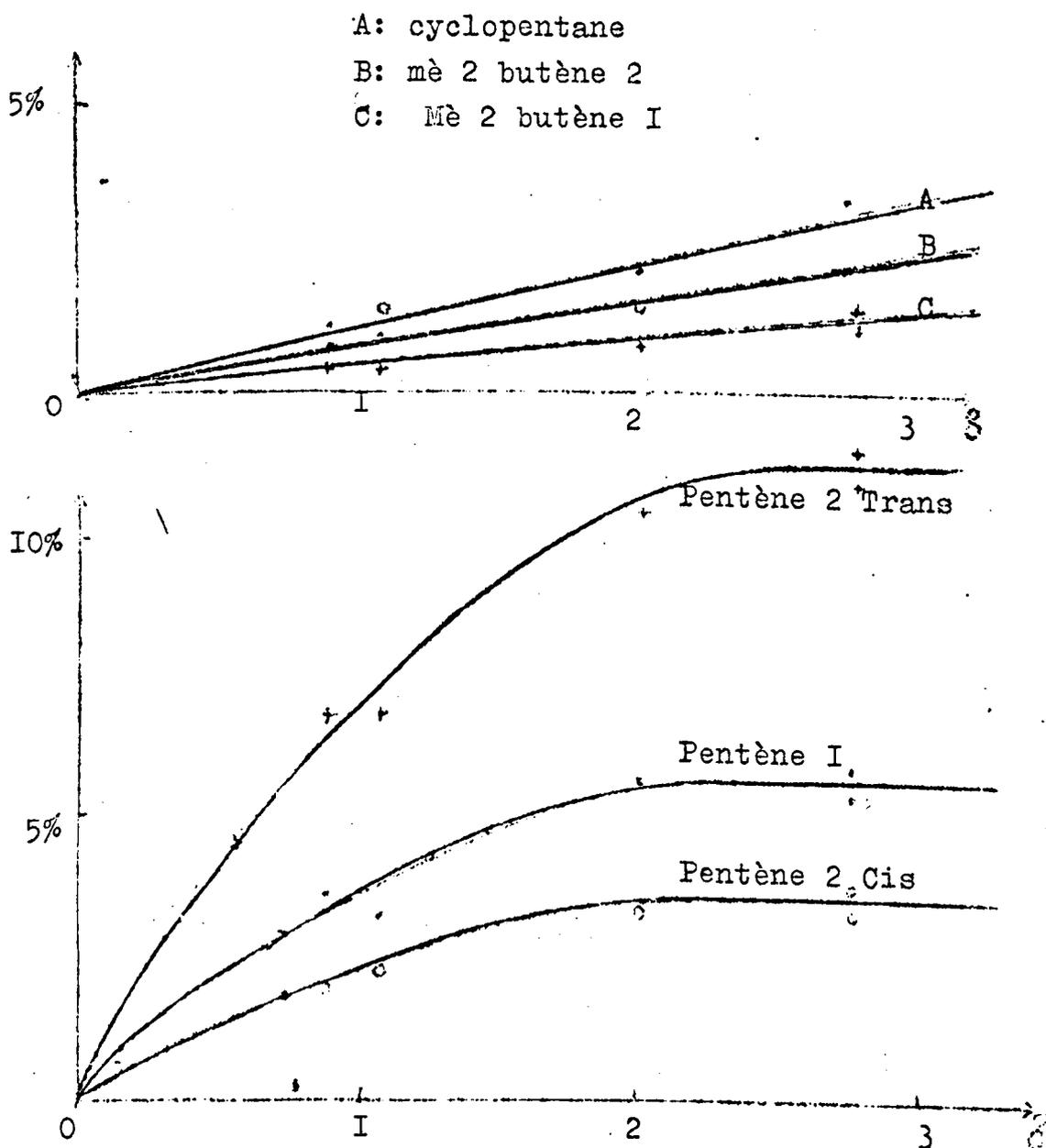
Vitesse d'injection	% Pentène 1	Pentène-2	Cyclopentane	Mé-1 Butène-2	Mé-2 Butène
76,2 cc/H	0,9	2	0,2	0	0,1
15,3	4,0	8,3	0,9	0,5	1,0
9,6	3,1	7,2	0,9	0,6	2,0
5,1	5,6	12	2,0	0,7	1,4
3,8	5,6	14,2	6,1	0,8	1,1
3,8	5,4	13,0	4,0	1,3	3,0
2,5	5,7	12,5	4,0	2,2	3,3

Tableau II : Composition des catalysats de deshydrogénation du pentane normal à 500°C sur Pt - Al₂O₃ non acide.

2°) Comparaison aux valeurs théoriques d'équilibres.

Nous calculons grâce aux valeurs thermodynamiques de Rossini les titres liquides des pentènes à 500°C et comparons aux valeurs expérimentales :

FIGURE III
Deshydrogènation du pentane normal
sur Platine Alumine non acide



Taux de deshydrogènation en fonction du temps de contact

	: % Théorique :	: % Expérimental :
Pentène-1	: 5,7 %	: 5,5 %
Pentène-2 trans	: 15,0 %	: 10,7 %
Pentène-2 Cis	: 15,6 %	: 3,6 %

Le pourcentage du pentène-1 trouvé est en accord avec le pourcentage théorique alors que celui du pentène-2 est inférieur.

Nous calculons les rapports des taux des pentènes 1 et 2 à l'équilibre.

Théorique :	Catalyseur acide :	non acide :
5,4	2,4	2,6

Les rapports expérimentaux concordent dans les deux cas aux erreurs d'expérience près, mais sont égaux à la moitié du rapport théorique.

3°) Conclusion :

La deshydrogénation du pentane normal sur le catalyseur Pt-Al₂O₃ à support non acide fournit seulement les trois pentènes normaux à l'équilibre. Les pourcentages à l'équilibre sont dans les mêmes rapports quelle que soit l'acidité du support mais différent des rapports théoriques.

Les taux des trois pentènes sont toujours dans les mêmes rapports au cours de leur formation mais nous ne pouvons savoir si les trois pentènes normaux se font dans des réactions parallèles ou s'il se forme préférentiellement un pentène qui par isomérisation de position rapide donne

les deux autres.

Il est donc nécessaire d'étudier sur les mêmes catalyseurs l'isomérisation de position de la double liaison des pentènes normaux.

Chapitre III.

ETUDE DE L'ISOMERISATION DE POSITION DE LA
DOUBLE LIAISON DES PENTENES.

I Introduction :

Nous étudions l'isomérisation des pentènes sur le même catalyseur. L'endrassement est important mais les courbes de taux d'isomérisation en fonction du temps sont des droites permettant une bonne extrapolation du taux initial.

L'isomérisation de position de la double liaison est une réaction facile qui a été très étudiée sur catalyseurs acides : Lucchesi (16) et Longwelle isomérisent le butène-1 sur $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Haag et Pines (8) isomérisent le diméthyl-3,3 butène-1 et le butène-1 sur alumine, Blanchard et Germain, Bassery et Germain isomérisent le méthyl cyclopentène-1 sur acide silicophosphorique.

Nous avons mesuré le pouvoir isomérisant de notre support alumine tel quel et après divers lavages : à l'acide chlorhydrique et à la soude. Ce dernier support étant absolument inactif, nous avons testé un platine alumine après lavage à la soude.

Nous avons ainsi mesuré l'énergie d'activation de l'isomérisation de position de la double liaison des sites métalliques et des sites acides de l'alumine.

Nous avons étudié l'isomérisation du pentène-1 et 2. Le pentène-1 est pur tandis que le pentène-2 est un mélange de cis et de trans.

Le pentène-2 nous a servi à préciser les valeurs d'équilibre des 3 pentènes normaux aux diverses températures et le pentène-1 à étudier la cinétique de l'isomérisation.

II. Isomérisation sur Platine-Alumine :

Nous avons étudié l'isomérisation du pentène-1 et du mélange des pentènes-2 à diverses températures sur un catalyseur Platine-Alumine contenant 25 mg de platine porté par 2,5 g d'Alumine.

L'isomérisation squelettique est très faible et seuls le méthyl-2 butène-2 et le cyclopentane sont dosables. La deshydrogénation en dioléfine est très faible.

1°) Tracé des courbes cinétiques :

D'après les résultats du tableau III, nous traçons le réseau de courbes cinétiques de la fig.IV.

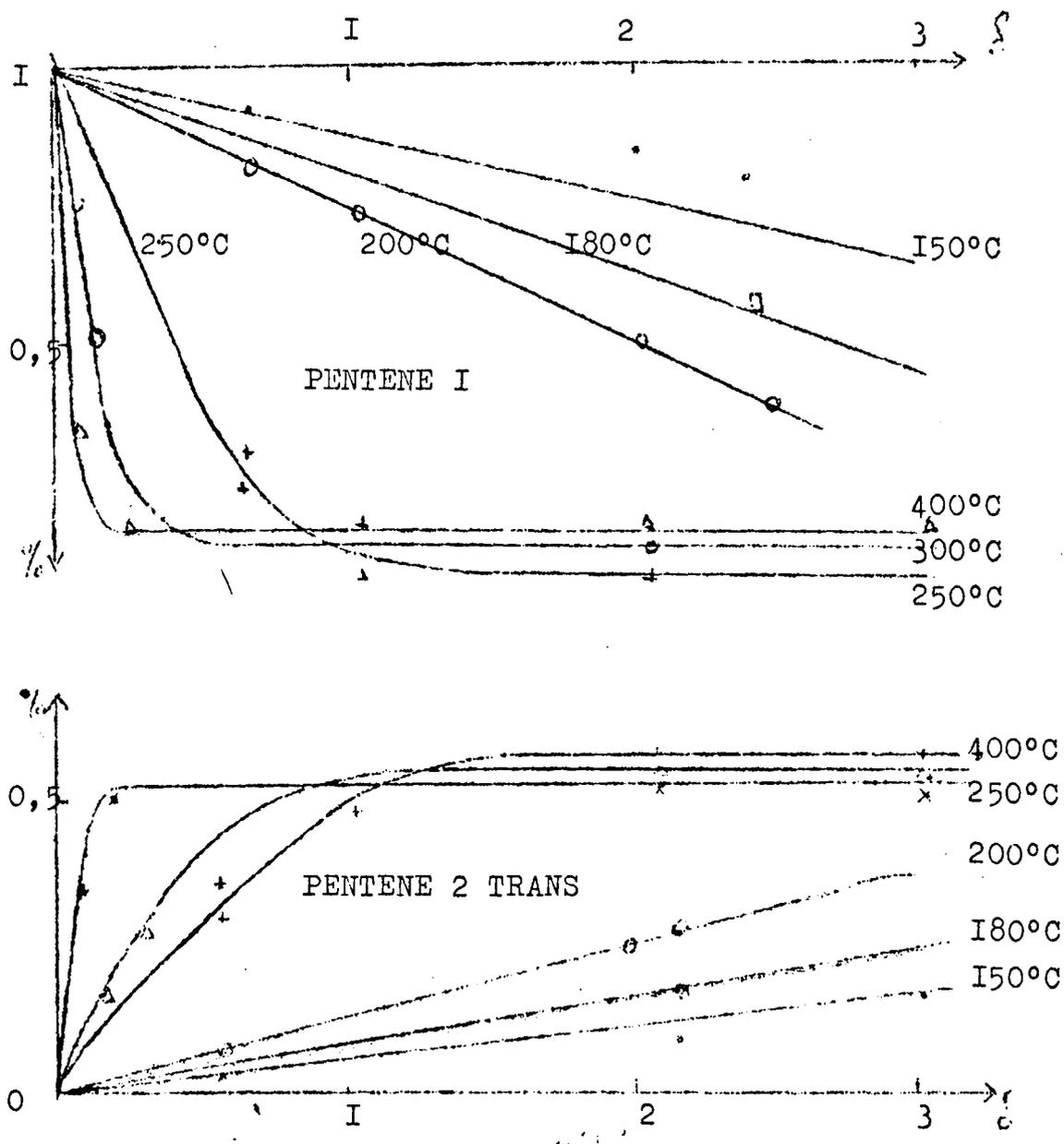
Le mélange des pentènes-2 a une composition voisine de celle de l'équilibre, d'où son isomérisation est très rapide, ce qui permet de connaître la composition à l'équilibre même aux basses températures.

	Vitesse Injection	Injection Pentène	% 1	% T	%C	%S	te
150°C	2,6 cc/h	1	43	37,5	19,5	2	0,11
	3,8	1	91	6	3	2	
	5,1	1	91	5,5	3,5	2	
	19,1	1	94	3,5	2,5	3	
	5,1	2	10,5	65	24,5	0	
	19,1	2	12	65	23	0	
180°C.	2,1	1	73	16,5	11	4	0,125
	1,9	1	13	64,5	22,5	7,5	
	2,5	1	26	51	23	5	
	2,5	1	26,5	49,5	24	5,5	
	3,8	1	63	23,5	13,5	2	
	5,1	1	94,5	4	2	2	
	2,6	2	13,5	63	23	0	
	5,1	2	12	63	25	0	
	19,1	2	11,5	62	26	0	
200°C	1,9	1	30,5	47,5	22	5,5	0,16
	4	1	45	38,5	16,5	2,5	
	5,1	1	54	31	16	5	
	19,1	1	82	10	8	2,5	
	51	1	91	5	4	1	
	254	1	100	0	0	0,2	
	2,5	2	15	63	22	0	
	5,1	2	16	60	24	0	
	51	2	14	62	25	0	

	Vitesse Injection	Injection % 1 Pentène		% T	% C	% S	te
250°C	2,5 cc/h	1	17	62	21	6,5	0,17
	3,8	1	16	61	23	8	
	9,5	1	43,5	37	19,5	5	
	9,5	1	24	54	22	6	
	15,1	1	81	11	8	4	
	19,1	1	46	36	18	4	
	19,1	1	58	28	14	3	
	5,1	2	18	60,5	21,5	0	
	19,1	2	17	60	22,5	0	
300°C	2,5	1	20	57	23	1	0,19
	3,6	1	19,5	59	21,5	2	
	10,1	1	19,5	56	24	2	
	25,4	1	64,5	22,5	12,5	0	
	254	1	86	9	4,5	0	
	2,5	2	18	59	23	0	
	5,1	2	19	58,5	22,5	0	
	20	2	17	60	23	0	
	25,4	2	16	60,5	23,5	0	
400°C	1,9	1	20	58,5	21,5	16	0,205
	5,1	1	21	58,5	20	13	
	19,1	1	16	60,5	24	10	
	51	1	23,5	52,5	23,5	11	
	254	1	45	31,5	23	5	
	2,5	2	25	53	22	11	
	51	2	24,5	52,5	23	2	
	95,4	2	20,5	54,5	25	1	

Figure IV

Isomérisation du pentène I sur Pt alumine



Taux d'isomérisation en fonction du temps de contact

	Vitesse Injection	Injection Pentène		% T	% C	% S	τ_e
		% l					
500°C	5,1	1	29,5	49,5	21	15	0,28
	19,1	1	28,5	49	22,5	10	
	25,4	1	35	44	21	8	
	50,1	1	30	48,5	22,5	9	
	119	1	28,5	51,5	20	20	
	254	1	27,5	44,5	29	6	
	2,5	2	28	51,5	21	19	
	5,1	2	27,5	51	22	8	
	19,1	2	28	49,5	23	12	
	51	2	31	48	21	3	

Tableau III : Répartition des produits d'isomérisation des pentènes sur Pt-Al₂O₃.

Vitesse d'injection : en cc/h de carbure injecté.

% l, T, C : Pentène-1, Pentène-2 trans et cis exprimés en pourcentages relatifs.

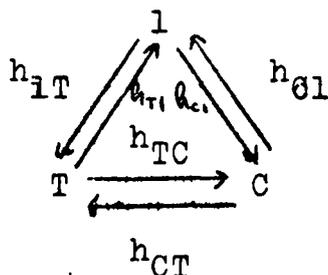
% S : isomères de structure.

τ_e : taux à l'équilibre du pentène-1.

2°) Etude de la cinétique d'isomérisation de position de la double liaison :

a) Détermination des constantes de vitesse :

L'isomérisation de position de la double liaison des pentènes est une réaction équilibrée entre 3 composés que l'on peut écrire :



On peut écrire les équations cinétiques.

$$- \frac{d [1]}{dt} = h_{1c} [1] - h_{c1} [C] + h_{1T} [1] - h_{T1} [T]$$

$$- \frac{d [C]}{dt} = h_{c1} [C] - h_{1c} [1] + h_{cT} [C] - h_{Tc} [T]$$

$$- \frac{d [T]}{dt} = h_{T1} [T] - h_{1T} [1] + h_{Tc} [T] - h_{cT} [C]$$

$$[1] + [T] + [C] = 1.$$

Les pentes à l'origine des courbes cinétiques d'isomérisation du pentène-1 nous donnent :

$$\left(- \frac{d [1]}{dt} \right)_0 = h_{1c} + h_{1T}$$

$$\left(\frac{d [C]}{dt} \right)_0 = h_{1c} \quad \left(\frac{d [T]}{dt} \right)_0 = h_{1T}$$

A l'équilibre les vitesses d'isomérisation s'annulent et nous avons les rapports des autres constantes :

$$\frac{h_{1c}}{h_{c1}} = \frac{[C]_e}{[1]_e} \quad \frac{h_{1T}}{h_{T1}} = \frac{[T]_e}{[1]_e} \quad \frac{h_{cT}}{h_{Tc}} = \frac{[T]_e}{[C]_e}$$

Nous pouvons donc déduire 4 constantes de vitesses h_{1c} , h_{1T} , h_{c1} et h_{T1} en unités arbitraires mais rapportées à la même masse de catalyseur.

T°C	10 ³ /T°K	h _{1c}	h _{1T}	h _{c1}	h _{T1}
150	2,36	0,17	0,23	0,072	0,37
180	2,21	0,30	0,46	0,165	0,95
200	2,11	0,7	1,0	0,45	2,5
250	1,91	1,8	3,0	1,4	9,0
300	1,745	4,5	8,0	3,9	27
400	1,485	18,5	33,0	20,2	156

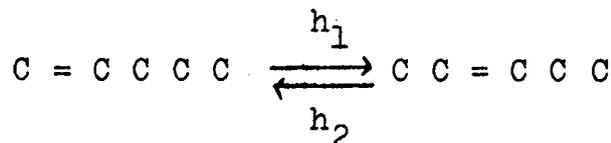
En portant les logarithmes des constantes de vitesse en fonction de 1/T°K on déduit les énergies d'activation.

Fig. V $\text{Log } h_{1c} = \text{Log } A - \frac{E_{1c}}{RT}$

$E_{1c} = 11,5 \text{ Kcal.}$ $E_{1T} = 12,5 \text{ Kdal.}$
--

b) Détermination de l'énergie d'activation de la réaction :

La réaction d'isomérisation du pentène-1 en pentène-2 peut s'écrire comme une réaction globale



$$-\frac{d[1]}{dt} = h_1 [1] - h_2 [2]$$

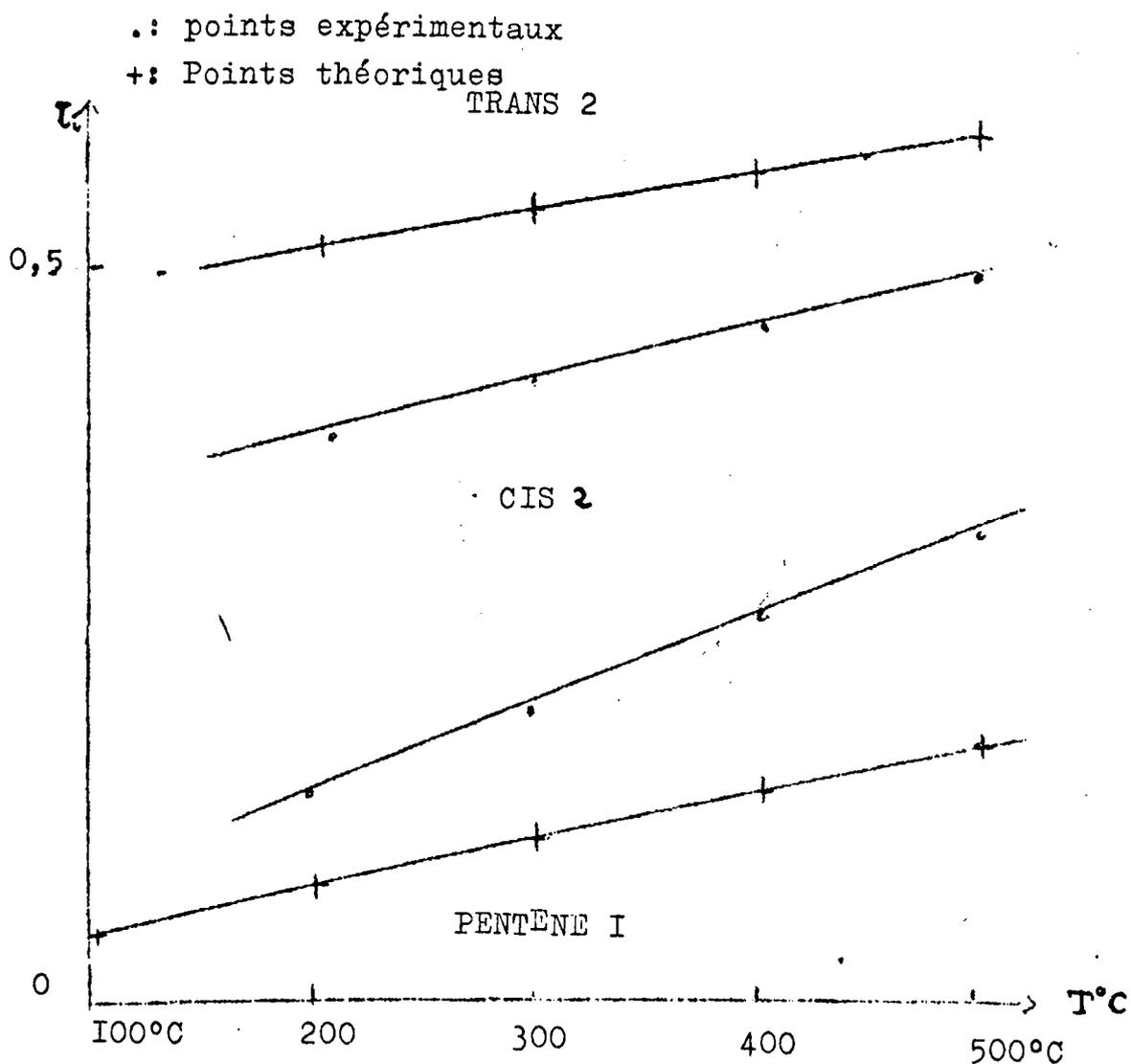
A l'équilibre la vitesse s'annule :

$$h_1 [1]_e = h_2 [2]_e$$

$$[1] + [2] = 1$$

Figure V

Isomérisation des pentènes



Répartition des trois pentènes en fonction de la température

$$\text{d'où} \quad - \frac{d [1]}{dt} = \frac{h_1}{1 - [1]_e} [1] - h_1 \frac{[1]_e}{[2]_e}$$

En intégrant :

$$(1 - [1]_e) \text{Log} \frac{1 - [1]_e}{[1] - [1]_e} = h_1 t$$

On calcule ainsi la constante de vitesse h_1 pour chaque point.

T°C	1/T°K	k_1	Log ₁₀ $h_1 + 2$	
400	1,485	25,9	3,413	
300	1,745	3,5 -8,4	2,544	2,924
250	1,91	0,96-1,3	1,982	2,114
200	2,11	0,34-0,54	1,531	1,732
180	2,2	0,11-0,3	1,04	1,477
150	2,36	0,05 0,25	0,698	1,398

La droite d'Arrhénius nous permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation du pentène-1. Courbe VI.

$$E = 13 \text{ Kcal.}$$

Energie d'activation du même ordre de grandeur que les précédentes.

3°) Etude de l'équilibre entre les 3 pentènes normaux:

Nous avons atteint l'équilibre entre les trois pentènes à toutes les températures en partant des pentènes 2 nous rassemblons les résultats et comparons aux taux théoriques calculés d'après les valeurs thermodynamiques de Rossini (25) Figure V

T°C	Expérimentales			Théoriques		
	N[1] _e	N[T] _e	N[C] _e	N ^o 1	N ^o T	N ^o C
150	0,105	0,65	0,245	0,05	0,565	0,38
180	0,13	0,63	0,24			
200	0,155	0,61	0,24	0,06	0,525	0,41
250	0,18	0,60	0,23			
300	0,195	0,58	0,225	0,09	0,47	0,43
400	0,25	0,53	0,22	0,13	0,43	0,44
500	0,28	0,51	0,22	0,155	0,42	0,43

A 500°C le rapport $\frac{2}{1}$ est égal à celui trouvé lors de la deshydrogénation du pentane normal.

Nous pouvons déterminer les différences d'enthalpies entre les trois isomères en traçant la courbe

Fig. VI

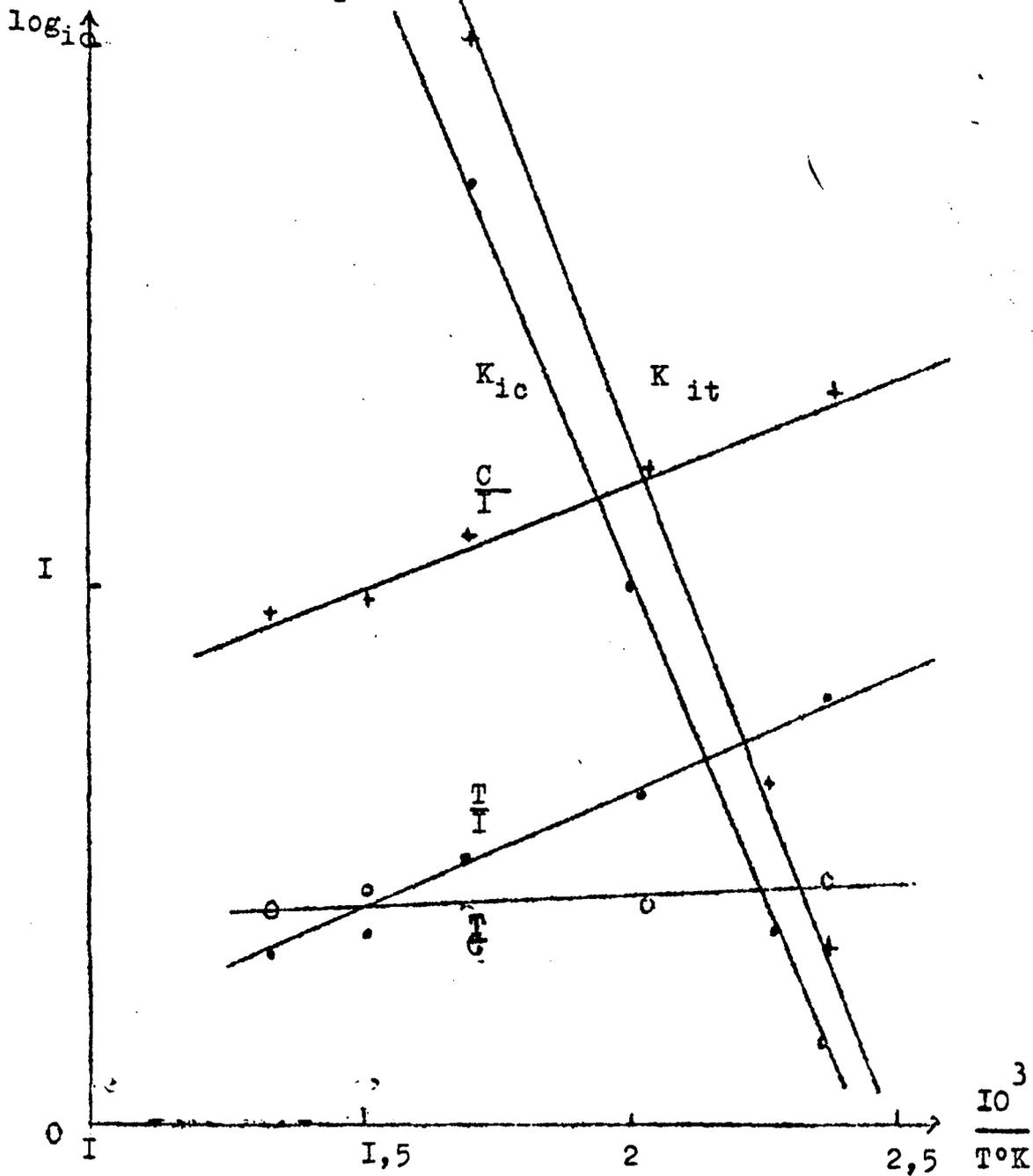
$$\text{Log } K_p = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} \quad K_p = \frac{T}{c}$$

Les pentes^s des droites nous donnent les différences d'enthalpies que nous comparons aux valeurs théoriques :

ΔH^o		Expérimentales	Théoriques
1 à T		2,2 Kcal/mole	1,9 Kcal/mole
1 à C		2,0 Kcal/mole	1,4 Kcal/mole

FIGURE VI

Isomérisation du pentène I



Droites d'Arrhenius : $\log_{10} k$ en fonction de l'inverse de la température absolue

4°) Etude de l'isomérisation structurale.

Lors de l'isomérisation des pentènes normaux, il se forme en plus des isomères de position, des isomères structuraux : le cyclopentane et le méthyl-2 butène 2, les deux autres isopentènes sont en quantité indosable ..

La courbe cinétique du mélange cyclopentane, méthyl-2 butène-2 montre que ces isomères se forment en quantité non négligeable à haute température.

La courbe cinétique à 500°C du cyclopentane et du Méthyl-2 butène-2 est comparée à celle obtenue dans la deshydrogénation du pentane sur le même catalyseur.

Les courbes cinétiques de cyclopentane sont comparables, alors que le Méthyl-2 butène-2 est beaucoup plus abondant lors de l'isomérisation, ceci s'explique par le mécanisme de formation à partir des pentènes dont la pression partielle est plus élevée dans la manipulation d'isomérisation.

La vitesse de formation du cyclopentane est indépendante des pressions partielles de pentane, pentènes et hydrogène, elle ne dépend que du temps de contact.

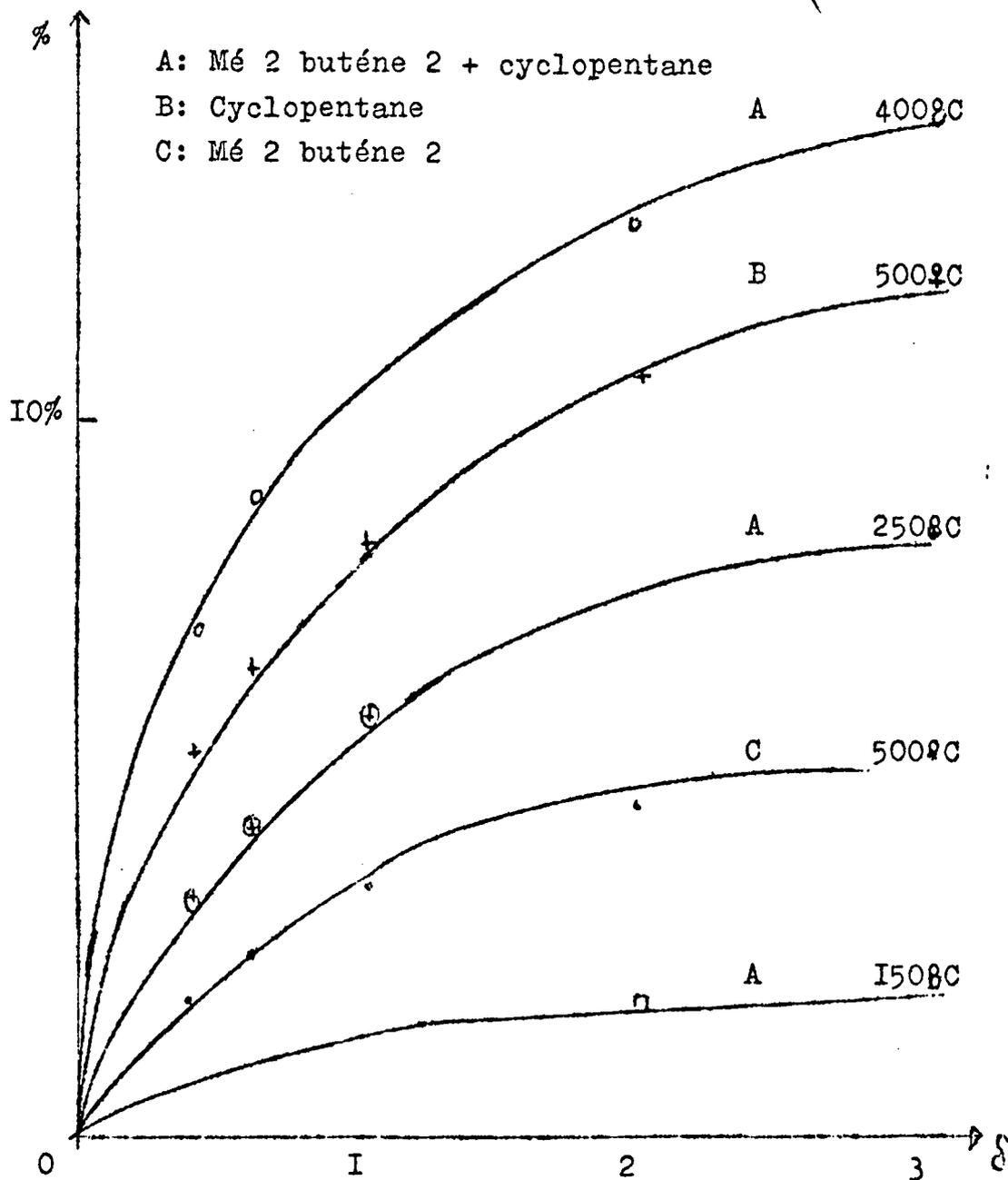
Un essai de deshydrogénation d'un mélange de pentane et pentène-2 à 500°C sur le même catalyseur fournit des courbes cinétiques identiques.

Une purge par l'azote de l'hydrogène de l'appareil ne modifie pas la vitesse de cyclisation.

Un essai de réaction inverse, en injectant du cyclopentane sur Pt-Al₂O₃ à 500°C, montre que celui-ci ne s'isomérisé pas en pentènes, bien que le calcul théorique montre que l'équilibre est à 15 % de pentène-1 à 500°C.

FIGURE VII

Isomérisation structurale du penténe I sur Pt alumine



Taux d'isomérisation structurale en fonction du temps de contact

5°) Conclusion :

L'étude de l'isomérisation des pentènes sur un catalyseur platine alumine montre que l'isomérisation de position de la double liaison est une réaction équilibrée dont les constantes de vitesses sont du même ordre de grandeur et les énergies d'activation comparables.

L'isomérisation de position de la double liaison est rapide alors que l'isomérisation structurale est lente. Celle-ci est due aux centres acides de l'alumine qui en contient très peu. Mais l'isomérisation de position peut être le fait des sites acides et des sites métalliques, nous allons donc étudier l'isomérisation du pentène-1 sur l'alumine seule et comparer les vitesses d'isomérisation sur les sites métalliques et les sites acides.

La comparaison des vitesses d'isomérisation de position de la double liaison et de deshydrogénation du pentane en oléfines normales montre que cette réaction est infiniment moins rapide que la première. Il est donc vain de chercher une sélectivité dans la deshydrogénation.

III.- Isomérisation du Pentène-1 sur alumine.

Nous étudions l'isomérisation du pentène-1 sur les sites acides de l'alumine utilisée comme support de catalyseur.

Avant la manipulation on porte 44 g. d'alumine à 500°C sous hydrogène, son activité est ainsi stabilisée, on la réactive entre chaque manipulation par l'oxygène puis réduction par l'hydrogène comme le catalyseur Pt - Al₂O₃.

1°) Tracé des courbes cinétiques :

Nous rassemblons les résultats du tableau IV et traçons le réseau de courbes cinétiques :

T°C	Vitesse cc/H	% T	% C	T°C	Vitesse cc/H	% T	% C
<u>400°C</u>	25,4	19	18	<u>280°C</u>	9,5	2	2
	19,1	26,5	16		5,5	7	6,5
	12,8	28,5	17,5		5,1	8,5	8
	9,5	46	20,5		5,1	6	6
	5,1	49,5	21,5		3,8	5	4
					2,5	12	9
<u>350°C</u>	19,1	7	7		2,5	18	11,5
	9,5	16	13				
	5,1	35	17	<u>225°C</u>	5,1	5,5	3,5
	3,8	40,5	19,5		5,1	12	6,5
					5,1	3,5	4
<u>300°C</u>	9,5	4	4		3,8	7,5	4,5
	5,1	10	9,5		2,5	20,5	10,5
	5,1	9,5	9,0				
	2,5	18	14,5	<u>160°C</u>	5,1	4	2,5
	2,5	34	18		2,5	6,5	4
					2,5	10,5	5

Tableau IV : Répartition des produits d'isomérisation
du pentène-1 sur 44 g. d'alumine.

Les courbes cinétiques (fig.VIII) présentent un aspect original : aux faibles temps de contact les pentènes-2 cis et trans se forment dans la même proportion, alors qu'à l'équilibre le pourcentage de trans est double de celui du cis, les temps de contact croissant, les courbes se séparent et tendent vers leurs valeurs d'équilibre respectives.

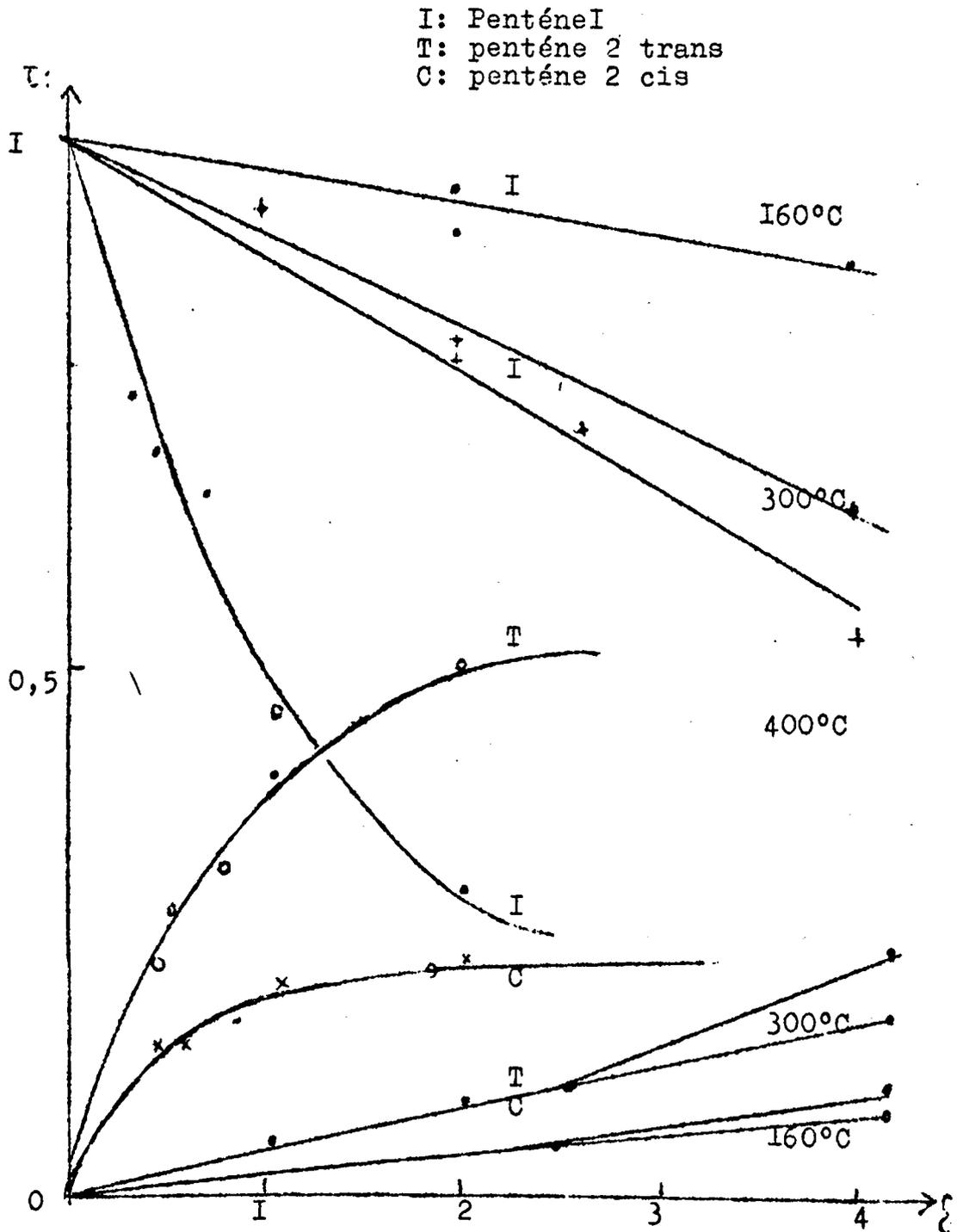
La formation du cis est donc favorisée, il y a stéréosélectivité dans l'action des sites acides de l'alumine.

De nombreux auteurs ont déjà montré l'action stéréosélective des sites acides lors de l'isomérisation. Ainsi Foster et Cvetanovic (6) ont montré que l'isomérisation du n-butène n'est pas du tout sélective sur les catalyseurs métalliques mais que le cis est favorisé par les catalyseurs acides. Lucchesi et Baeder (16) expliquent cette stéréosélectivité par l'addition sur la liaison π permettant la libre rotation. Haag et Pines (20), (21), (22) concluent que la formation du complexe π peut intervenir durant la formation de l'ion carbonium.

2°) Détermination des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation :

Nous calculons k suivant la méthode utilisée, lors de l'isomérisation sur Pt - Al_2O_3 . Les constantes de vitesse sont rapportées à 44 g. d'alumine.

FIGURE VIII
Isomérisation du pentène sur alumine



Taux d'isomérisation en fonction du temps de contact

T°C	1/T°K	k	Log ₁₀ k.
400	1,485	0,86 - 1,28	1,934 - 2,107
350	1,605	0,31 - 0,42	1,492 - 1,622
300	1,745	0,09 - 0,145	0,954 - 1,162
280	1,81	0,03 - 0,09	0,476 - 0,954
225	2,01	0,045 - 0,098	0,654 - 0,981
160	2,31	0,025 - 0,035	0,397 - 0,544

La courbe d'Arrhénius n'est pas une droite mais s'infléchit aux basses températures ceci pourrait s'expliquer en admettant qu'il existe deux sortes de sites d'acidité différentes à la surface de l'alumine avec des énergies d'activation :

Figure XII.

Dans l'intervalle :

280 - 400°C	E = 14 - 18,5 Kcal/mole
160 - 300°C	E = 3,5 - 5 Kcal/mole

Le facteur préexponentiel montre que pour un site d'énergie d'activation faible, il y a 350 sites d'énergie d'activation élevée.

Pines et Haag (21) ont montré qu'une alumine préparée en présence d'un alcali avait peu de sites d'acidité forte. Ceux-ci étant responsables de l'isomérisation structurale, on explique ainsi que les isopentènes sont indosables. Le cyclopentane est absent, il se forme donc exclusivement sur les sites métalliques.

3°) Conclusion :

Le support du catalyseur platine-alumine n'est pas inerte dans l'isomérisation du pentène-1, mais les vitesses d'isomérisation ne sont pas identiques. Le catalyseur platine-alumine isomérisé 500 fois plus vite le pentène-1 que le support seul à surface égale à 400°C.

L'alumine possède plusieurs sortes de sites d'activité différente, les plus acides pouvant isomériser le squelette du pentène, or l'alumine seule isomérisé le squelette beaucoup moins que le platine-alumine, on peut se demander si l'acide chlorhydrique dégagé lors de la réduction de l'acide chloroplatinique ne se fixe pas en partie sur l'alumine formant des sites d'acidité élevée. Nous allons étudier une alumine acidifiée et déterminer son activité.

IV. Isomérisation du Pentène-1 sur alumine acidifiée
par l'acide chlorhydrique :

Lors de la préparation du catalyseur Platine sur alumine, on réduit l'acide chloroplatinique déposé sur le support par l'hydrogène. Il se forme de l'acide chlorhydrique dont une partie peut se fixer et créer des centres acides forts.

1°) Préparation du catalyseur :

Le passage de vapeurs d'acide chlorhydrique à chaud sur une alumine fournissait un catalyseur non reproductible car l'acide se désorbait durant la manipulation, et d'une fois à l'autre la quantité d'acide fixée n'était pas la même.

Nous avons lavé une quantité d'alumine par de l'acide chlorhydrique en solution, puis après décantation et lavage, divisé ce stock en fractions égales.

Des manipulations préliminaires montrent que l'acide est désorbé par un courant d'hydrogène et l'activité du catalyseur décroît progressivement jusqu'à celle de l'alumine seule.

Une fraction de 2,5 g. a été utilisée à chaque manipulation après avoir été maintenue 1 h. à 200°C sous hydrogène. Les résultats obtenus sont reproductibles bien que les courbes d'encrassement soient des courbes de perte d'activité, dues au départ de l'acide chlorhydrique, l'extrapolation à l'origine n'a donc qu'une valeur relative.

2°) Tracé des courbes cinétiques :

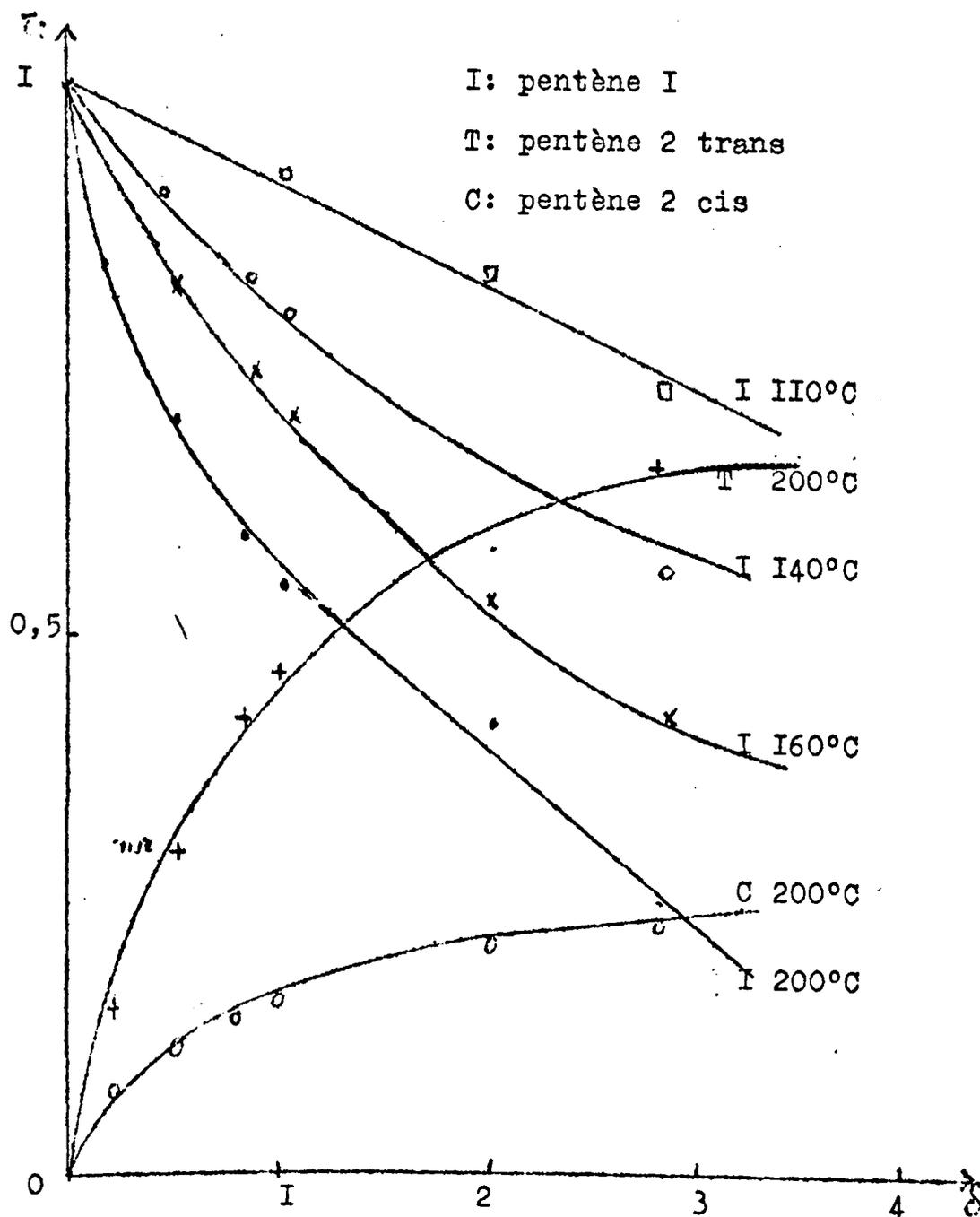
D'après le tableau V nous traçons le réseau de courbes cinétiques : IX.

T°C	Vitesse	% I	% T	% C	2,2 Mé. Bu.
200°C	3,8 cc/H	19	60	21	5
	5,1	33	47	20	3,5
	9,5	32,5	47,5	19	4
	9,5	73	19	8	3
	12,5	42,5	40,5	17	3
	19,1	60	27	13	3
	25,4	65,5	22	12,5	3
	50,9	81	12	7	2
	160°C	3,8	39	43	18
5,1		24	56	20	2,5
9,5		57	28	15	2,5
12,5		61,5	24,5	14	2,5
19,1		73,5	16	10,5	2,0
140°C	3,8	46	37	17	3
	5,1	71,5	18	10,5	2,5
	9,5	63	17	10	2,5
	12,7	75,5	15	9,5	2,5
	19,1	88,5	7	4,5	2
110°C	3,8	80,5	18,5	11	1,5
	5,1	84	9,5	6,5	1,5
	9,5	92,5	4,5	3	2

Tableau V : Répartition des produits d'isomérisation du Pentène-1 sur 2,5 g. d'alumine acidifiée.

FIGURE IX

Isomèrisation du pentène I sur alumine -HCl



Taux d'isomèrisation en fonction du temps de contact

Les courbes cinétiques montrent moins de points aberrants que celles faites sur l'alumine seule. On explique ceci par la réactivation délicate des sites acides de l'alumine ; tandis que nous changeons l'alumine acidifiée à chaque manipulation.

Nous n'observons pas de stéréosélectivité pour le pentène-2 cis, les sites d'acidité élevée étant très abondants.

3°) Calcul des constantes de vitesse et de leurs énergies d'activation. :

Nous calculons les constantes de vitesse.

T°C	1/T°K 10 ⁻³	k	Log ₁₀ k + 2.
200°C	2,11	0,96 - 1,24	1,982 - 2,093
160°C	2,31	0,4 - 0,64	1,602 - 1,806
140°C	2,42	0,3 - 0,34	1,477 - 1,531
110°C	2,61	0,09 - 0,14	0,954 - 1,146

L'énergie d'activation de la réaction sur l'alumine acidifiée est égale à :

$$E = 7,6 - 9,2 \text{ Kcal/Mol}$$

4°) Conclusion :

L'alumine acidifiée isomérisse le pentène-1 deux fois plus vite que le platine-alumine, mais sa stabilité est très faible, le passage de l'hydrogène suffit à lui faire perdre son activité.

La comparaison du facteur préexponentiel montre qu'il y a 10^3 fois plus de sites acides forts dans l'alumine acidifiée que dans l'alumine seule, ceci explique la proportion notable de Méthyl-2 butène-2 formé sur l'alumine acidifiée.

L'acide chlorhydrique augmente donc considérablement l'activité de l'alumine et lors de la réduction de l'acide chloroplatinique nous ne pouvons savoir si une partie de l'acide formée ne se fixe pas sur le support. Il nous faut donc trouver un support inerte ou du moins le rendre inerte.

V. Isomérisation du Pentène-1 sur Pt-Al₂O₃-NaOH.

Le support du catalyseur platine-alumine possède des sites isomérisants. Pines et Haag (21) montrent que l'alumine perd ses sites isomérisants par traitement à la soude et au chlorure de sodium, leur action étant identique à masse de sodium égale.

1°) Préparation du catalyseur :

L'alumine est lavée avec une solution de chlorure de sodium, essorée et séchée, son pouvoir isomérisant est diminué de moitié.

Le lavage à la soude dans les mêmes conditions rend l'alumine inerte. L'action des ions Na^+ n'est pas identique pour désactiver les centres isomérisant de notre alumine suivant qu'ils proviennent de la soude ou du chlorure de sodium.

L'alumine lavée à la soude, puis acidifiée par HCl est isomérisante.

L'alumine lavée à la soude, imprégnée d'acide chloroplatinique et réduite donne un catalyseur de pouvoir isomérisant égal à celui non lavé à la soude.

Le catalyseur Pt-Al₂O₃ lavé à la soude a une activité isomérisante très diminuée : non seulement il a perdu ses sites acides mais une partie des sites métalliques doivent être rendus inactifs par la soude.

Nous avons préparé un catalyseur contenant 250 mg. de platine supporté par 12,5 g. d'alumine et lavé à la soude après réduction.

2°) Tracé des courbes cinétiques :

D'après les résultats du tableau VI, nous traçons le réseau de courbes cinétiques X.

A 500°C l'équilibre est atteint pour des temps de contact très courts.

A 400 et 350°C les courbes présentent un aspect normal.

A 300 et 250°C il y a passivation du catalyseur et les courbes obtenues sont des fausses courbes d'équilibre.

A 200°C l'activité du catalyseur est supérieure, à celle vue à 400°C. On peut tracer les courbes cinétiques jusqu'à 100°C avec une assez bonne précision, les sites métalliques sont donc encore actifs à basse température alors que les sites acides de l'alumine ne donnent plus des résultats reproductibles.

T°C	Vitesse cc/H	% l	T	C	T°C	Vitesse cc/H	% l	T	C
500°C	50,4	34	43	24	160°C	12,7	45	37	18
	19,1	43	32	25		9,5	70,5	19,5	10
	12,7	32	45	23		5,1	48	34,5	17,5
	9,5	30	48	22		3,8	9	65	26
400°C	50,4	58	28	14	250°C	19,1	73	18	9
	25,4	61	28	11		9,5	70	20	10
	19,1	58	26	16		5,1	79	14	7
	12,7	40	37	23		3,8	64	24	12
	9,5	47	35	18		2,5	71	19	10
	5,1	27	48	25					
					200°C	25,4	66	22	12
350°C	25,4	39	41	20		12,7	56	29	15
	25,4	71	19,5	9,5		9,5	41	43	16
	19,1	59	28	13		5,1	18	57	25
	12,7	63	25	12		3,8	39	41	20
	9,5	60	27	13		3,8	35	43	22
	5,1	38	43	19					
	4,5	46	35	19	130°C	25,4	91	6	3
	3,8	49	35	16		19,1	89	8	3
	2,5	26	50	24		12,7	88	8	4
						9,5	85	10	5
300°C	50,4	70,5	19,5	10		5,1	74	18	8
	25,4	72	19	9		3,8	66	24	10
	19,1	78	13,5	8,5					

T°C	Vitesse cc/H	% l	T	C	T°C	Vitesse cc/H	% l	T	C
300°C	12,7	69	21,5	9,5	100°C	9,5	88	8	4
	9,5	70,5	20	9,5		5,1	91	6	3
	9,5	77,5	15,5	7		3,8	67	22	11
	5,1	69	21,5	9,5		2,5	68	21	11
	3,8	51,5	36	12,5		5,1	80	13	7
	3,8	79	14,5	6,5					
	2,5	65	24	11					

Tableau VI : Répartition des produits d'isomérisation du Pentène-1 sur Pt-Al₂O₃ NaOH.

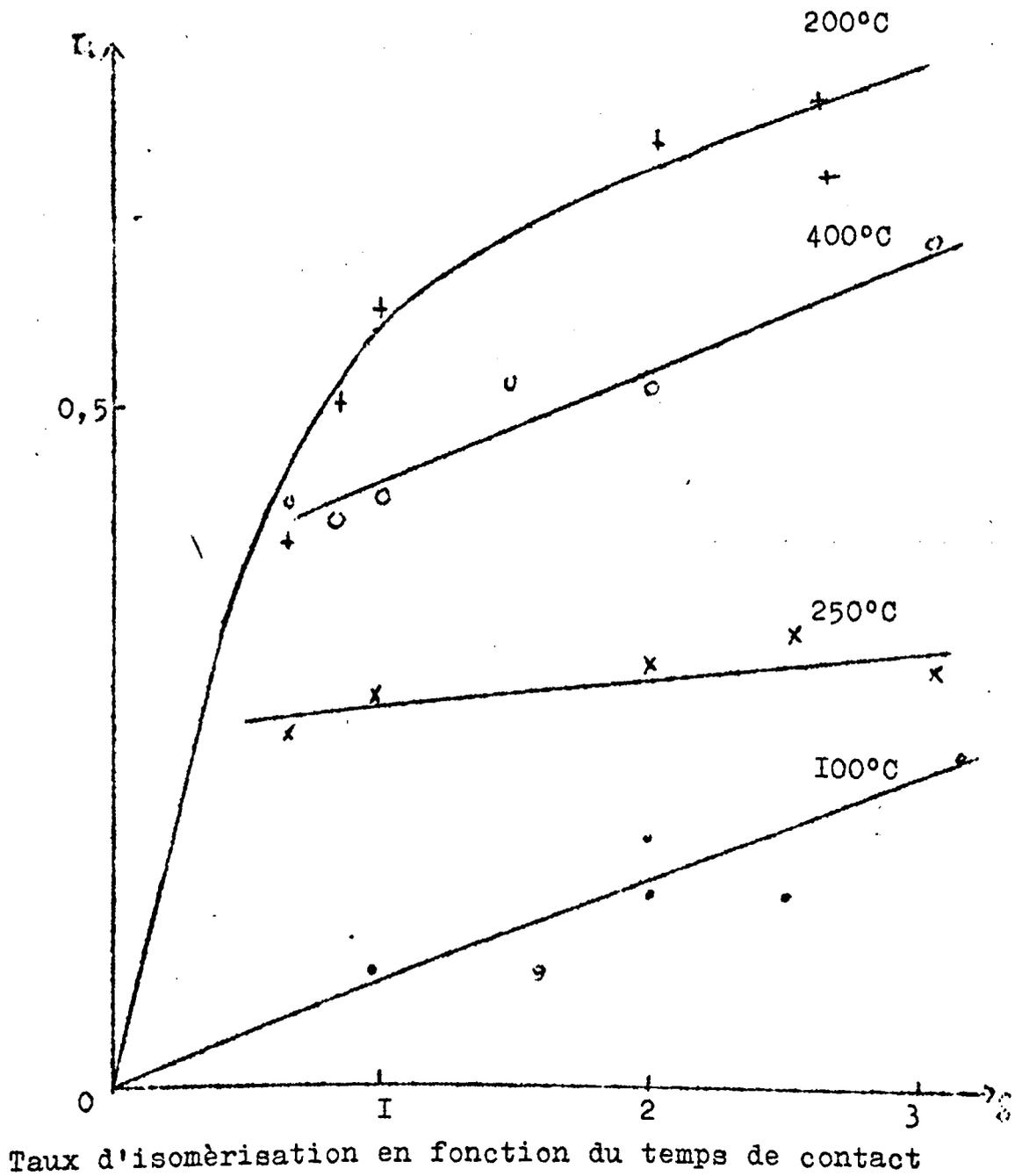
- l Pentène-1
- T Pentène-2 trans
- C Pentène-2 cis

Comparaison du platine-alumine et du platine-alumine soude :

Nous avons comparé le Pt-Al₂O₃ et le Pt-Al₂O₃ NaOH à basse température puisque dans ces conditions, seuls les sites métalliques sont encore actifs.

Pt-Al ₂ O ₃				Pt-Al ₂ O ₃ NaOH			
75 mg. Pt 7,5 g. Al ₂ O ₃				250 mg. Pt 12,5 g. Al ₂ O ₃			
T°C	Vit. cc/H	% T	% C	T°C	Vit. cc/H	% T	% C
160°C	19,1	13	9	160°C	19,1	11	7
	9,5	34	9		12,7	37	18
	5,1	50	23		9,5	19	10
	5,1	38	19		9,5	18	10
	2,5	17	11		5,1	30	15

FIGURE X
Isomérisation du pentène I
sur Pt alumine soude



T°C	Vit. : cc/H	% T	% C	T°C	Vit. : cc/H	% T	% C
160°C	2,5	49	22	160°C	5,1	34	17
	3,8	12	7		5,1	30	15
					3,8	65	26
130°C	5,1	36	18				
	5,1	9	7	130°C	25,4	6	3
	3,8	24	14		19,1	8	3
	3,8	21	12		12,7	8	4
	2,5	21	10		9,5	10	5
	2,5	11	8		5,1	23	12
					5,1	30	15
					3,8	26	13
					3,8	30	15

Tableau VII : Comparaison de l'isomérisation du Pentène-1 sur Pt-Al₂O₃ et sur Pt-Al₂O₃ NaOH.

La comparaison des courbes cinétiques (XI) montre que le platine alumine est plus actif que le platine alumine soude à masse de platine égale, mais que le Pt Al₂O₃ NaOH a une meilleure reproductibilité que le Pt-Al₂O₃.

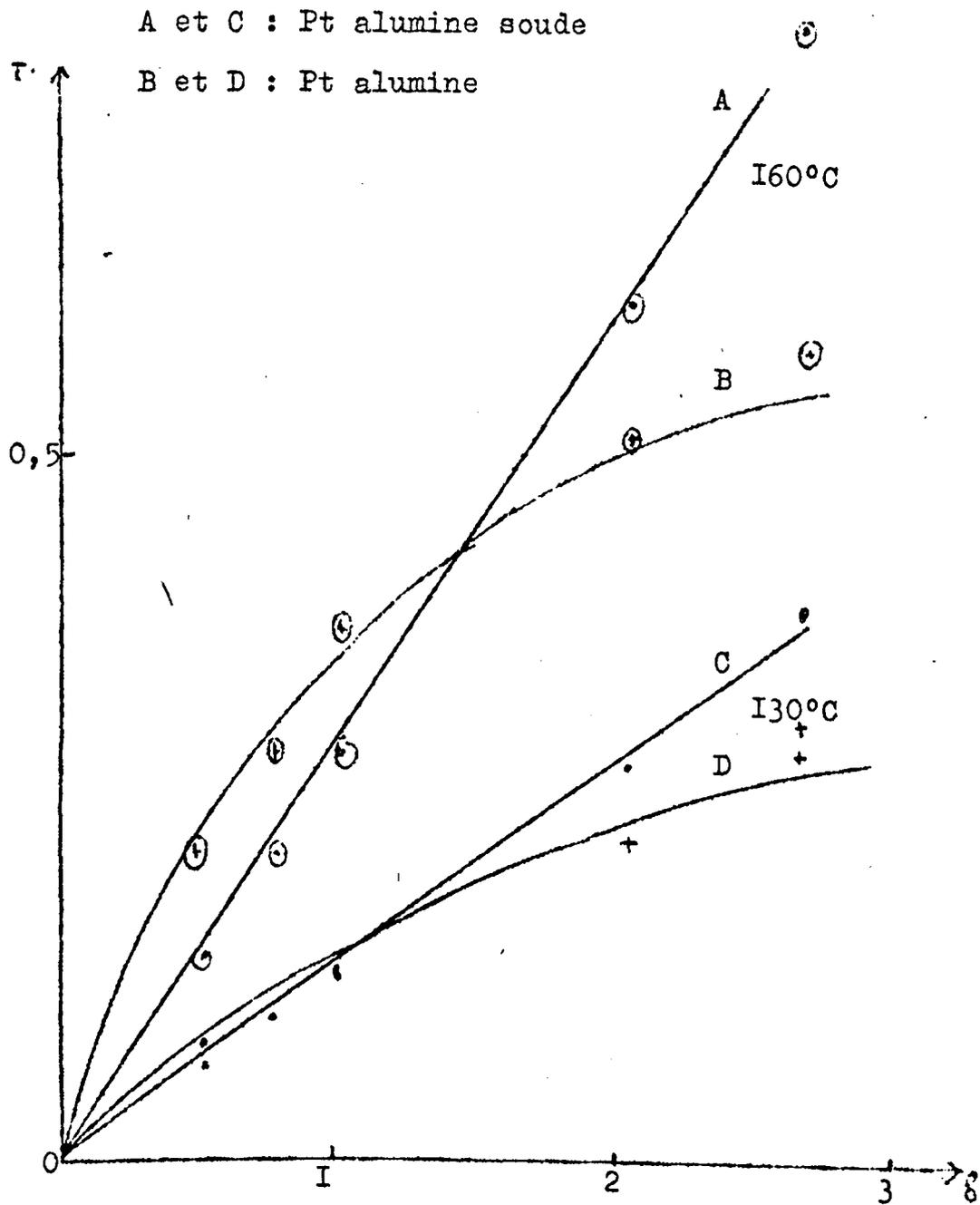
Les sites acides du Pt-Al₂O₃ sont instables et leur réactivation dépend de paramètre que nous n'avons pu découvrir, alors que les sites métalliques sont bien réactivables.

Dans les mêmes conditions et à masse de platine égale le Pt-Al₂O₃ s'encrasse plus rapidement que le Pt-Al₂O₃ NaOH.

FIGURE XI

Isomérisation du Pentène I

sur Pt alumine et sur Pt alumine soude



Taux d'isomérisation en fonction du temps de contact

3°) Constantes de vitesse et Energie d'activation:

On calcule les constantes de vitesse .

T°C	1/T°K	k	Log ₁₀ k +2
400°C	1,485	0,9 - 1,53	1,954 - 2,184
350	1,605	0,32- 1,07	1,505 - 2,029
300	1,745	0,12- 1,73	1,078 - 2,238
250	1,91	0,1 - 0,66	1,0 - 1,82
200	2,12	0,67- 1,18	2,072- 1,876
160	2,31	0,36 -0,54	1,555 - 1,732
130	2,48	0,15 - 0,24	1,176 - 1,38
100	2,68	0,09 - 0,18	0,952 - 1,254

La droite d'Arrhénius tracée entre 100 et 200°C nous donne la valeur de l'énergie d'activation :

$$E = 6 - 9 \text{ Kcal/mole.}$$

4°) Conclusion :

Le catalyseur Pt-Al₂O₃ NaOH subit une passivation inexplicquée au dela de 200°C, en dessous de cette température les sites métalliques sont actifs, leurs réactivation et reproductibilités sont excellentes.

L'isomérisation de position de la double liaison se fait donc sur les sites métalliques ainsi que la cyclisation qui a une vitesse très faible. L'hydrogène n'est pas nécessaire comme intermédiaire dans l'isomérisation de position comme l'ont montré les purges à l'azote. On rejoint les travaux de Foster (6) qui ont montré que l'hydrogène n'est pas nécessaire à l'isomérisation du butène sur Argent mais nécessaire sur Ni.

VI. Conclusion.

1°) Comparaison entre les divers catalyseurs d'isomérisation :

Nous avons étudié l'isomérisation du pentène-1 sur alumine lavée à la soude et à l'acide chlorhydrique, et sur Pt-Al₂O₃ avec et sans lavage à la soude.

a) Alumine : L'alumine est stéréosélective et favorise la formation du pentène-2 cis, elle semble posséder des sites d'acidité différente, tous neutralisés par la soude, le chlorure de sodium ne désactive pas ses sites. L'acide chlorhydrique se fixe sur l'alumine et augmente fortement son activité qui est instable avec HCl gaz.

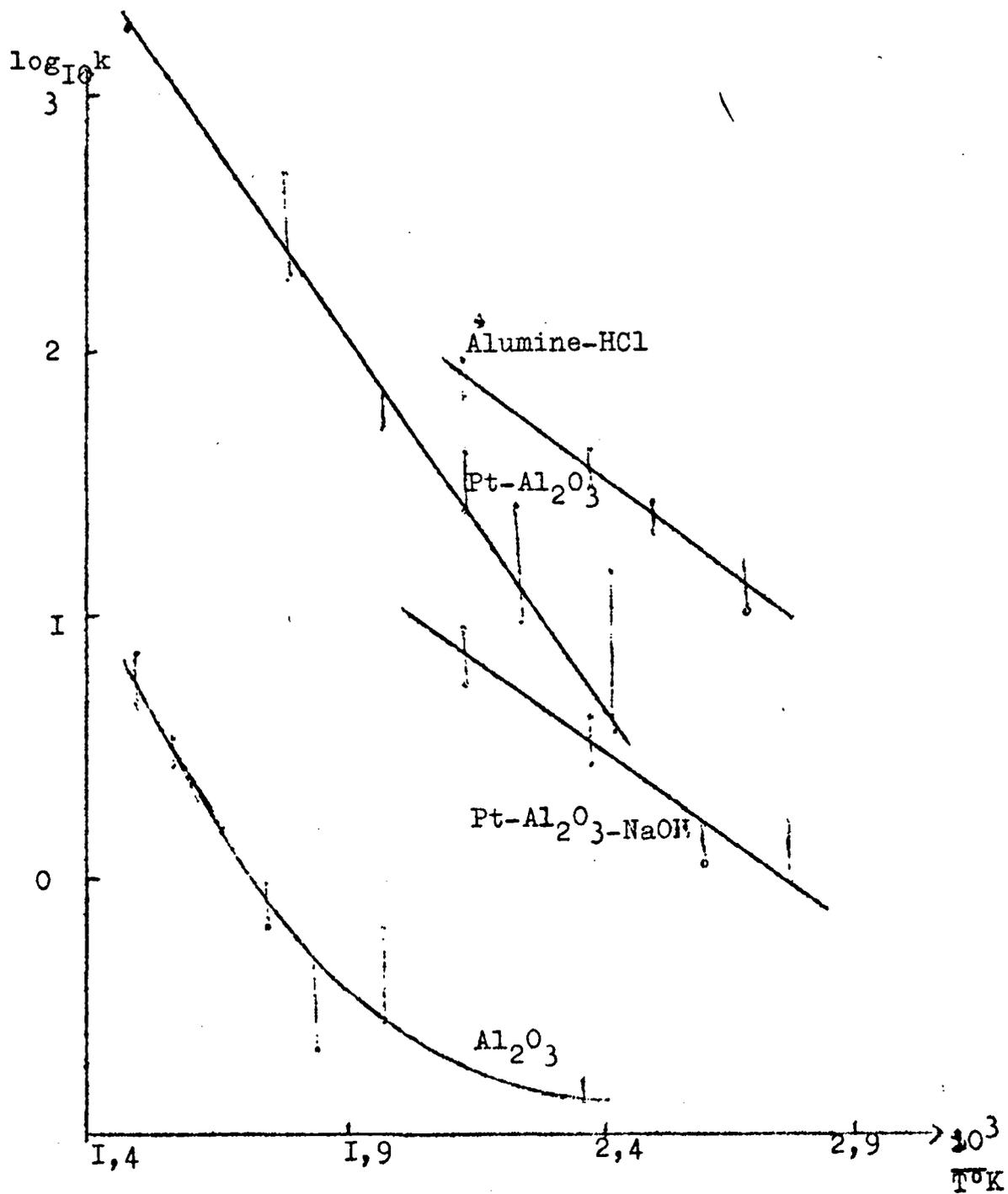
b) Pt - Al₂O₃ : Ce catalyseur possède des sites acides et des sites métalliques, ceux-ci sont bien réactivables au contraire des sites acides. Un lavage à la soude neutralise les sites acides, mais rend inactif une partie des sites métalliques. Entre 100 et 200°C la comparaison du facteur préexponentiel montre qu'il y a quatre fois plus de sites métalliques à masse de platine égale quand le catalyseur n'est pas lavé à la soude, celle-ci désactive donc 80 % des sites métalliques, au delà de 200°C, le catalyseur subit une passivation inexplicée.

Tableau des valeurs d'énergies d'activation dans les intervalles de température.

Al ₂ O ₃	160 - 300°C	3,5 - 5 Kcal/mol.
	280 - 400	14 - 18,5 " "
Al ₂ O ₃ HCl	110 - 200	7,5 - 9 Kcal/mol.
Al ₂ O ₃ Pt	150 - 400	13 " "
Al ₂ O ₃ Pt NaOH	100 - 200	6 - 9 Kcal/mol.

Figure XII

Isomérisation du pentène I



Droites d'Arrhénius ramenées à 25mg de Pt
2,5 g d'alumine

2°) Comparaison entre l'isomérisation des pentènes et la deshydrogénation du pentane.

L'isomérisation de position de la double liaison se fait sur les sites métalliques à une vitesse supérieure à celle de la deshydrogénation du pentane en pentènes. On ne peut chiffrer les valeurs de vitesse car si à 500°C on peut mesurer la vitesse de deshydrogénation, on ne peut atteindre celle de l'isomérisation qui est extrêmement rapide.

Il est donc vain de chercher une sélectivité dans la deshydrogénation du pentane normal sur catalyseurs métalliques.

II Partie

ETUDE DE LA DESHYDROGENATION DU METHYLCYCLOPENTANE ET
DE L'ISOMERISATION DU METHYL-1 CYCLOPENTENE SUR
Pt - Al₂O₃ NaOH.

Nous deshydrogénons le méthylcyclopentane sur un catalyseur Pt-Al₂O₃ NaOH ne possédant plus de sites acides.

Le méthylcyclopentane est un carbure de la série cyclique difficilement aromatisable dont la deshydrogénation sur catalyseur métallique donne seulement trois oléfines facilement dosables par chromatographie en phase gaz.

La deshydrogénation de ce carbure sur catalyseur Pt Al₂O₃ à 320°C conduit au méthyl-1 cyclopentène et à un peu de benzène. Sur catalyseur acide l'aromatisation se produit dès 250°C.

Chapitre I.

Deshydrogénation du méthylcyclopentane sur un catalyseur Pt - Al₂O₃ NaOH.

Nous avons deshydrogéné le méthylcyclopentane à la pression atmosphérique, à diverses températures et vitesses d'injection, nous rassemblons les résultats dans le tableau VIII.

T°C	Vitesse		% absolus		% relatifs		
	en cc/H		1	φ	1	4	3
200°C	19,1		0,5	6,5	80	ξ	20
	9,5		0,5	3	55	17	28
	5,1		0,5	5,5	62	19	19
	3,8		1	7	50	25	25
	2,5		1	10	25	40	35
300°C	25,1		3	6	80	3	17
	19,1		3	8,5	81	3	16
	19,1		3	7,5	73	3,5	23,5
	12,7		2	7,5	80	3,5	16,5
	9,5		5	8	77	6	17
	9,5		6	6	80	4	16
	5,1		6	15	64	10,5	25,5
	2,5		5	6,5	76	3	21
	2,5		4,5	8,5	77	3	20
400°C	25,1		6,5	10,5	69	5	26
	19,1		6	12	62	13	25
	5,1		6,5	15	64	11	25
	3,8		7	17	67	13	20
	2,5		7	21	67	14	19
500°C	19,1		2	20	80	0	20
	9,5		1,5	24	46	24	30
	5,1		1	61	29	58	12,5
	3,8		0,7	70	27	56	17
	2,5		0,3	91	10	84,5	6,5

Tableau VII : Pourcentages absolus et relatifs des produits de deshydrogénation du méthylcyclopentane sur Pt - Al₂O₃ NaOH.

1	Méthyl-1 cyclopentène	
4	Méthyl-4 cyclopentène	
3	Méthyl-3 cyclopentène	
ψ	Benzène.	

Le pourcentage de produits deshydrogénés en méthylcyclopentène est toujours faible et bien que le catalyseur ne possède plus de sites acides, la réaction principale est l'aromatization.

1°) Cinétique de la deshydrogénation en méthylcyclopentènes.

Nous traçons les différentes courbes cinétiques en fonction du temps de contact.

a) Courbes de pourcentages relatifs des 3 méthylcyclopentènes :

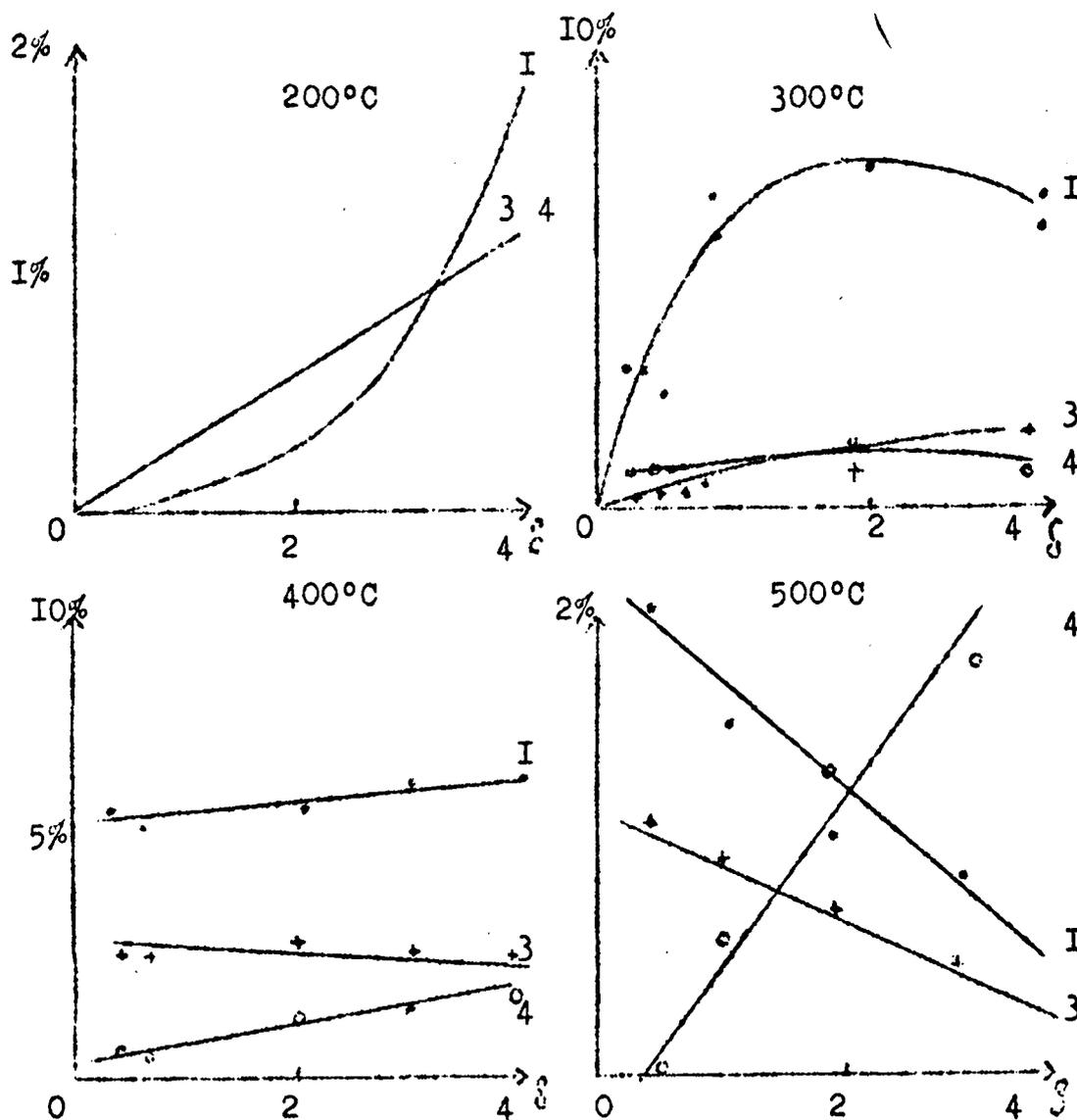
Les courbes montrent qu'il se forme d'abord le méthyl-1 cyclopentène qui s'isomérise en 3 et 4 à 200 et 300°C.

A 400 et 500°C les méthyl-1 et 3 cyclopentènes s'isomérisent en méthyl-4 cyclopentène qui tend vers 100 %. Figure XIII.

b) Courbes des pourcentages réels.

Nous calculons les pourcentages réels de Méthyl-3 et 4 cyclopentènes connaissant le pourcentage du méthyl-1 cyclopentène et les pourcentages relatifs des 3 isomères. Nous traçons les courbes de la figure XIV.

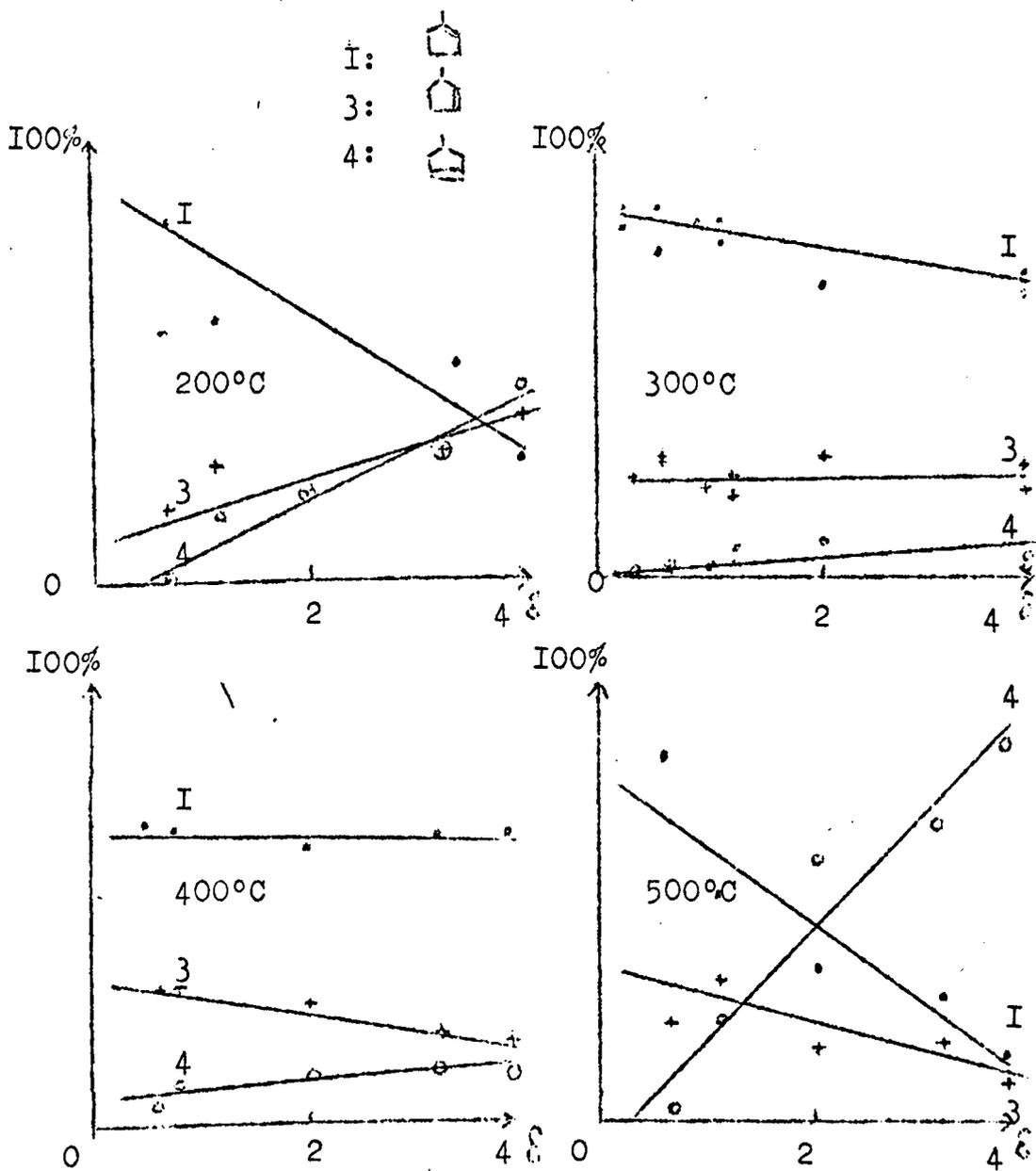
FIGURE XIV
Deshydrogénation du Méthylcyclopentane sur Pt-alumine-soude



Pourcentages des méthylcyclopentènes en fonction du temps de contact

I: Mé I cyclopentène
3: Mé 3 cyclopentène
4: Mé 4 cyclopentène

FIGURE XIII
DESHYDROGENATION DU METHYLCYCLOPENTANE



Pourcentages relatifs des trois méthylcyclopentènes en fonction du temps de contact

A 200°C le méthyl-1 cyclopentène s'est formé le premier puis par isomérisation de position de la double liaison apparaissent les méthyl-3 et 4 cyclopentènes.

A 500°C les méthyl-1 et 3 cyclopentènes s'isomérisent en méthyl-4 cyclopentène.

2°) Cinétique de la deshydrogénation en benzène :

Bien que le catalyseur ne possède pas de sites acides, la deshydrogénation du méthylcyclopentane fournit principalement du benzène.

La courbe cinétique de la figure XV montre que la réaction de formation de benzène a une constante de vitesse élevée. La pression partielle d'hydrogène est donc forte et l'équilibre est déplacé des méthylcyclopentènes au méthylcyclopentane. On explique ainsi les faibles taux de deshydrogénation en méthylcyclopentènes.

3°) Conclusion :

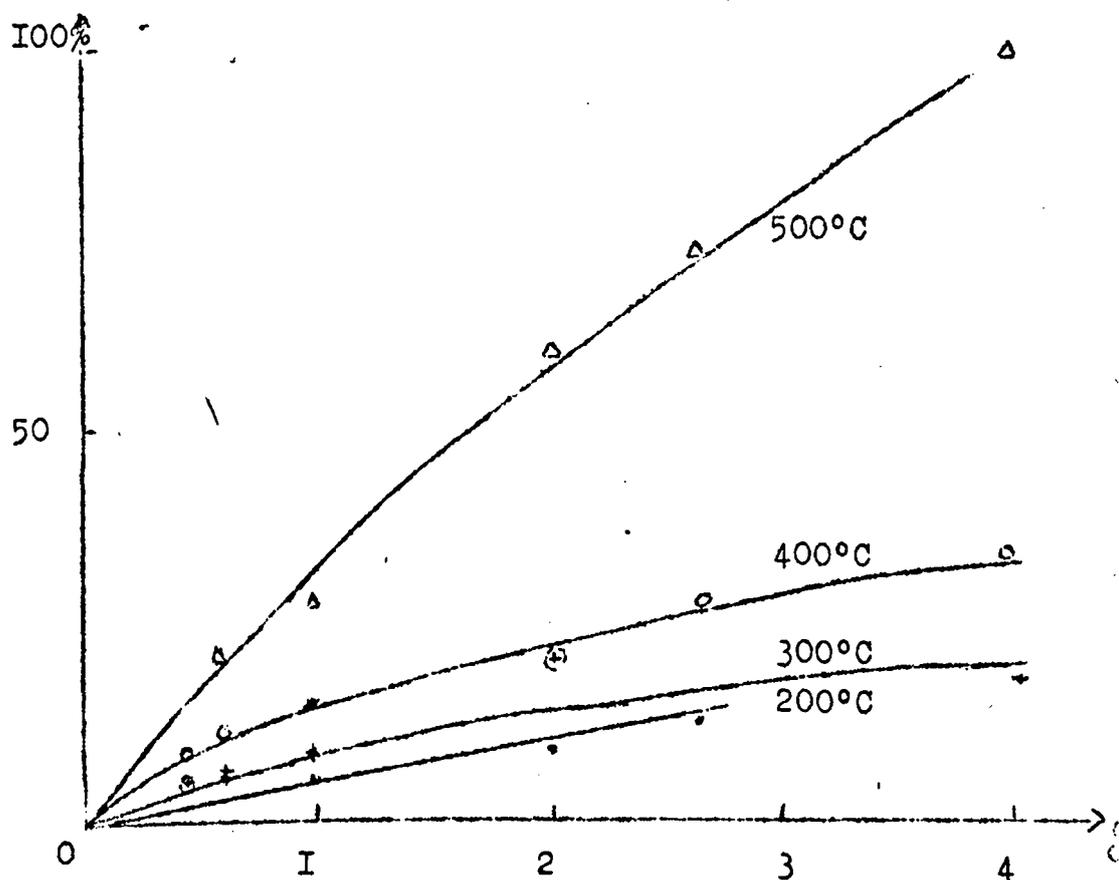
La deshydrogénation du méthylcyclopentane donne comme produit principal le benzène, ce qui ne devrait pas se produire sur les sites métalliques seuls, or les sites acides du support sont neutralisés par la soude.

La deshydrogénation en méthylcyclopentène semble montrer qu'il y a sélectivité dans la formation du méthyl-1 cyclopentène, qui s'isomérisise ensuite. Cette isomérisation de position de la double liaison paraît donc lente, bien que se faisant sous une pression partielle d'hydrogène élevée.

Il y a donc une différence notable entre la deshydrogénation du pentane normal et du méthylcyclopentane, celui-ci est deshydrogéné sélectivement sur son carbone tertiaire, d'autre part la vitesse d'isomérisation de position de la double liaison est beaucoup plus lente dans le cycle que dans la chaîne droite. Ce que nous avons voulu vérifier.

Nous allons donc étudier l'isomérisation du méthyl-1 cyclopentène sur le même catalyseur.

FIGURE XV
Deshydrogénation du méthylcyclopentane sur Pt-alumine-soude



Pourcentage de benzène formé en fonction du temps de contact

Chapitre II.

Isomérisation du Méthyl-1 cyclopentène sur un catalyseur Pt-Al₂O₃ NaOH.

L'étude de l'isomérisation de position de la double liaison du méthyl-1 cyclopentène sur des catalyseurs acides et basiques a montré que la forme stable est le méthyl-4 cyclopentène et que le méthyl-3 cyclopentène est intermédiaire dans l'isomérisation du 1 au 4.

La deshydrogénation du méthylcyclopentane sur un catalyseur platine alumine soude a montré la formation sélective du méthyl-1 cyclopentène suivie d'une isomérisation de position de la double liaison à vitesse lente.

Tracé des courbes cinétiques d'isomérisation :

Nous étudions l'isomérisation du méthyl-1 cyclopentène sur le catalyseur Pt-Al₂O₃ NaOH utilisé pour deshydrogéner le méthylcyclopentane.

Avec les résultats du tableau IX nous traçons les courbes cinétiques de la figure XVI.

La réaction d'isomérisation du méthyl-1 cyclopentène est une réaction très lente sur le catalyseur platine alumine soude. Bassery a montré sur catalyseurs acides et basiques que la vitesse d'isomérisation du méthyl-1 cyclopentène en 3 est rapide, mais que la vitesse d'isomérisation de 3 en 4 est lente.

rapide lente
1 → 3 → 4

Le méthyl-1 cyclopentène s'équilibre très rapidement avec le méthyl-3 cyclopentène mais celui-ci s'isomérise très lentement en 4. Ce que nous voyons figure XVI. Cela prouve donc bien que nous avons une sélectivité pour le méthyl-1 cyclopentène dans la deshydrogénation du méthylcyclopentane.

T°C	Vitesse cc/H	% 4 	% 3 	% 1 
350°C	19,1	6	7	87
	5,1	6	7,5	86,5
	2,5	10	6,5	83,5
300°C	25,4	8,5	7	88,5
	5,1	13,5	7	79,5
	5,1	15	7	78
	5,1	20	8	72
	5,1	12,5	8	79,5
	2,5	12	6	82
250°C	19,1	4	8	88
	19,1	5	14	81
	5,1	12,5	9	78,5
	2,5	13	8	79
	2,5	4	11	85
200°C	9,5	5	13	82
	5,1	5	13,5	81,5
	5,1	5,5	11,5	83
160°C	19,1	5,5	14,5	80
	2,5	4	11	85
130°C	5,1	3	8,5	88,5
	2,5	3	9	88

Tableau IX : Répartition des produits d'isomérisation
du méthyl-1 cyclopentène sur Pt- Al₂O₃
NaOH.

III. Conclusion :

Les réactions d'isomérisation de position de la double liaison ne sont pas identiques dans le cycle des méthylcyclopentènes et dans les pentènes normaux.

Dans la chaîne normale les réactions d'isomérisation de position sont compétitives et équilibrées.

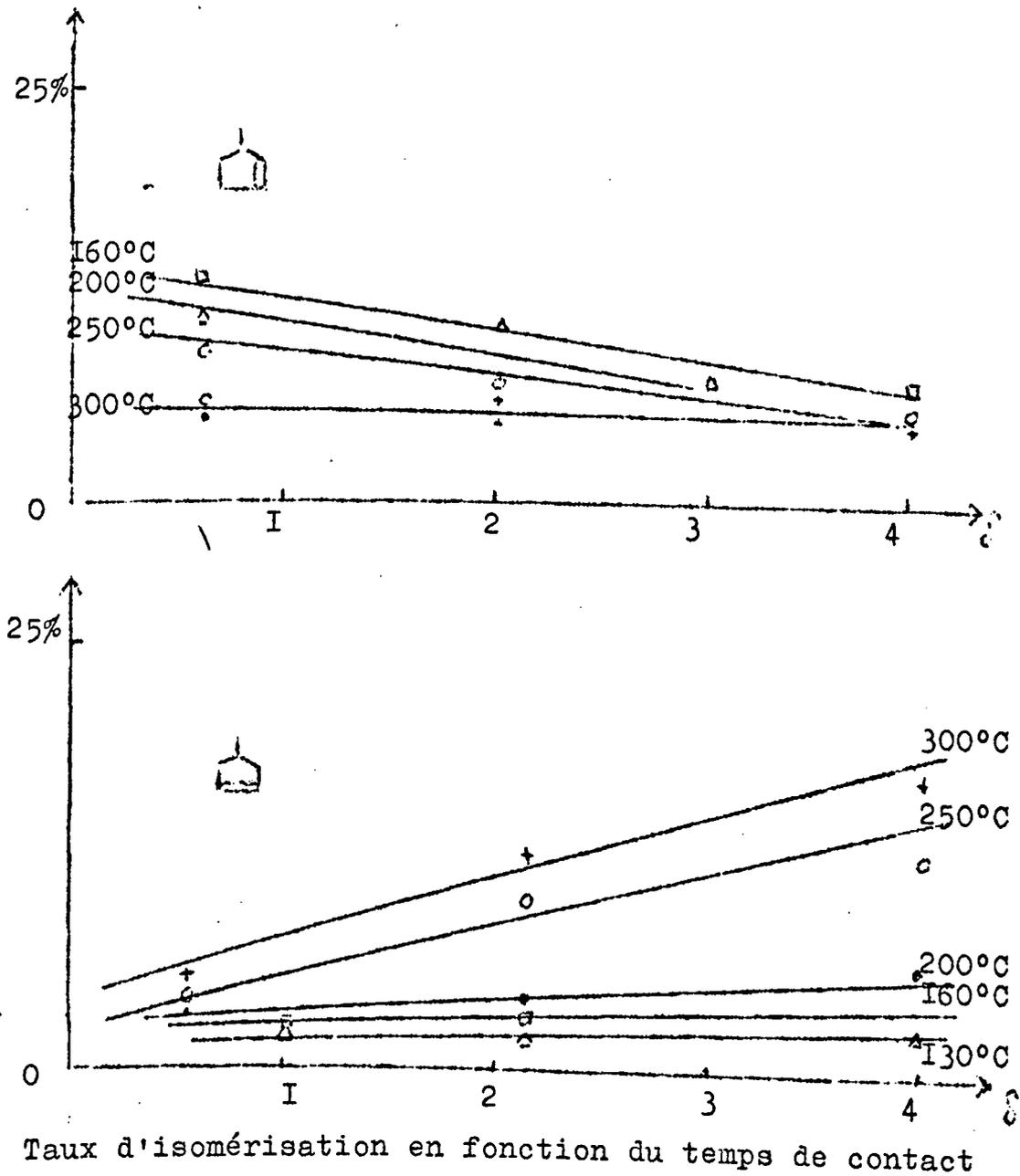
Dans le cycle la double liaison change de position avec des vitesses variant avec l'encombrement du carbone.

L'étude de l'isomérisation de position de la double liaison du méthyl-1 cyclopentène prouve que celui-ci se forme sélectivement lors de la deshydrogénation du méthylcyclopentane.

Le méthyl-1 cyclopentène s'isomériser rapidement en méthyl-3 cyclopentène, lequel s'isomériser lentement en méthyl-4 cyclopentène, forme stable.

La réaction principale dans la deshydrogénation du méthylcyclopentane est l'aromatization.

FIGURE XVI
Isomérisation du Méthyl I cyclopentène sur Pt-alumine-soude



III Partie

ETUDE DE LA DISMUTATION DU CYCLOHEXÈNE ET DU METHYL-1 CYCLOHEXÈNE SUR Pt-ALUMINE.

Nous étudions sur un catalyseur platine alumine la réaction de dismutation du cyclohexène et du méthyl-1 cyclohexène et de leurs mélanges entre 100 et 150°C.

Les réactions de dismutation ont été très peu étudiées jusqu'ici car ce sont des réactions très exothermiques, d'où difficilement analysables.

Gryaznov a étudié la dismutation du cyclohexène sur palladium à 800°C, Schwab sur palladium également entre 60 et 70°C dans un appareil Raman.

Ces réactions sont spécifiques des sites métalliques, les sites acides sont absolument inactifs comme nous l'avons vérifié. Les trois produits du catalysat sont aisément identifiables et dosables par chromatographie en phase gaz.

Chapitre I :

Dismutation du cyclohexène

1°) Dismutation totale :

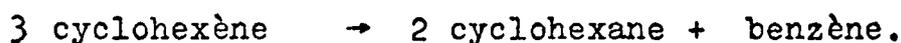
Sur un catalyseur Pt-Al₂O₃ nous vérifions que la réaction est bien celle d'une dismutation totale. Pour cela nous analysons les catalysats obtenus à diverses températures et pressions partielles par trois méthodes :

- L'analyse par chromatographie en phase gaz étalonnée nous donne les pourcentages molaires des trois composants.

- Si le cyclohexène a disparu du catalysat la lecture de l'indice de réfraction nous permet de vérifier la composition du mélange binaire grâce à une courbe d'étalonnage.

- L'analyse par spectrographie ultra-violette nous permet de vérifier le pourcentage de benzène dans le catalysat grâce à une courbe d'étalonnage.

La comparaison et le recouplement des divers moyens d'analyse nous permettent de dire que le rapport cyclohexane/benzène est constant et toujours égal à 2. Nous avons donc bien une réaction de dismutation pure :



2°) Cinétique de la dismutation :

Sur un catalyseur Pt - Al₂O₃ à 1 mg. de Pt sur 100 mg. d'alumine dilué dans 10 g. d'alumine nous étudions la cinétique de la dismutation du cyclohexène à 110°C.

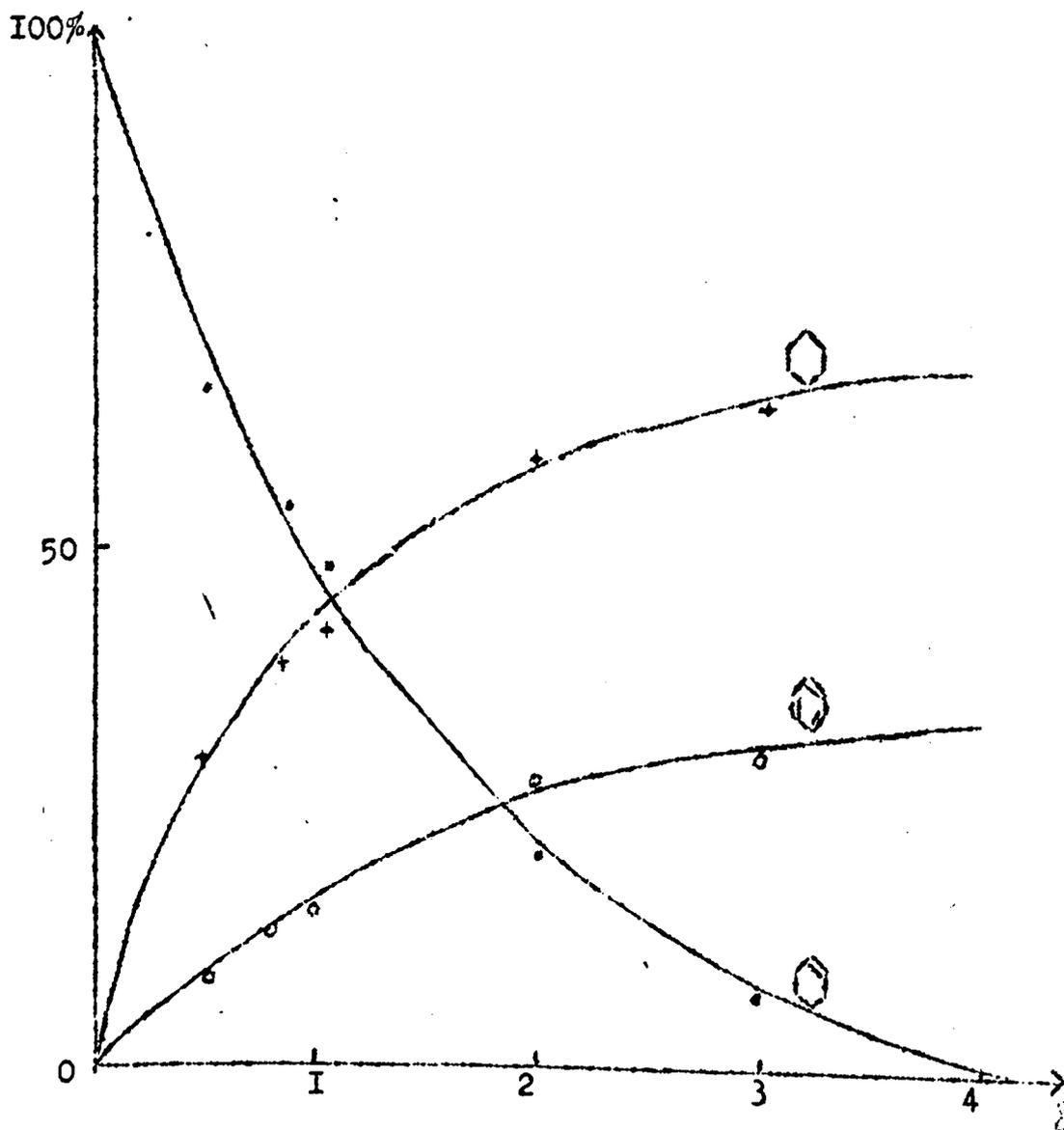
D'après les résultats du tableau X nous traçons la courbe de la figure XVII.

Vitesse d'injection	% 	% 	% 
19,1 cc/H	62,5	25	12,5
12,7	55	30	15
9,5	44,5	37	18,5
5,1	10	60	30
3,8	2,5	65	32,5

Tableau X : Répartition des produits de dismutation du cyclohexène sur Pt - Al₂O₃ à 110°C.

FIGURE XVII

Dismutation du cyclohexène à 110°C sur Pt-alumine



Taux de dismutation en fonction du temps de contact

La dismutation est très rapide à 110°C et le dégagement de chaleur est trop grand pour que nous puissions avoir une bonne précision sur la température réelle du catalyseur, nous allons donc diminuer la pression partielle du cyclohexène en le diluant à l'injection par un gaz inerte ; l'azote. Ainsi nous diminuerons le taux de dismutation et le dégagement de chaleur.

3°) Dismutation du cyclohexène à pressions partielles variables :

Sur un second catalyseur de 1 mg. de Pt sur 100 mg. d'alumine dilué à 10 g. par du support seul, nous étudions la cinétique de la dismutation. L'encrassement du catalyseur est faible et nous faisons plusieurs manipulations à la suite, la dernière manipulation faite dans les mêmes conditions que la première nous permet de chiffrer l'encrassement.

Il est impossible de fixer à priori la température de la manipulation. Pour une certaine position du régulateur, une pression partielle et temps de contact donnés il s'établit un régime stationnaire à température fixe. On rassemble ensuite les résultats obtenus aux mêmes températures dans le tableau XI.

a) Détermination de l'ordre de réaction du cyclohexène

Grâce à ces résultats nous pouvons déterminer l'ordre de la réaction par rapport au cyclohexène par la méthode de Vant'Hoff en portant le logarithme de la vitesse initiale en fonction du logarithme de la pression partielle initiale du cyclohexène.

Nous traçons les courbes XVIII

$$\text{Log} \left(\frac{d P_A}{d \delta} \right)_0 = \alpha \text{Log}(P_A)_0$$

L'ordre trouvé à toutes les températures entre 100 et 150°C.

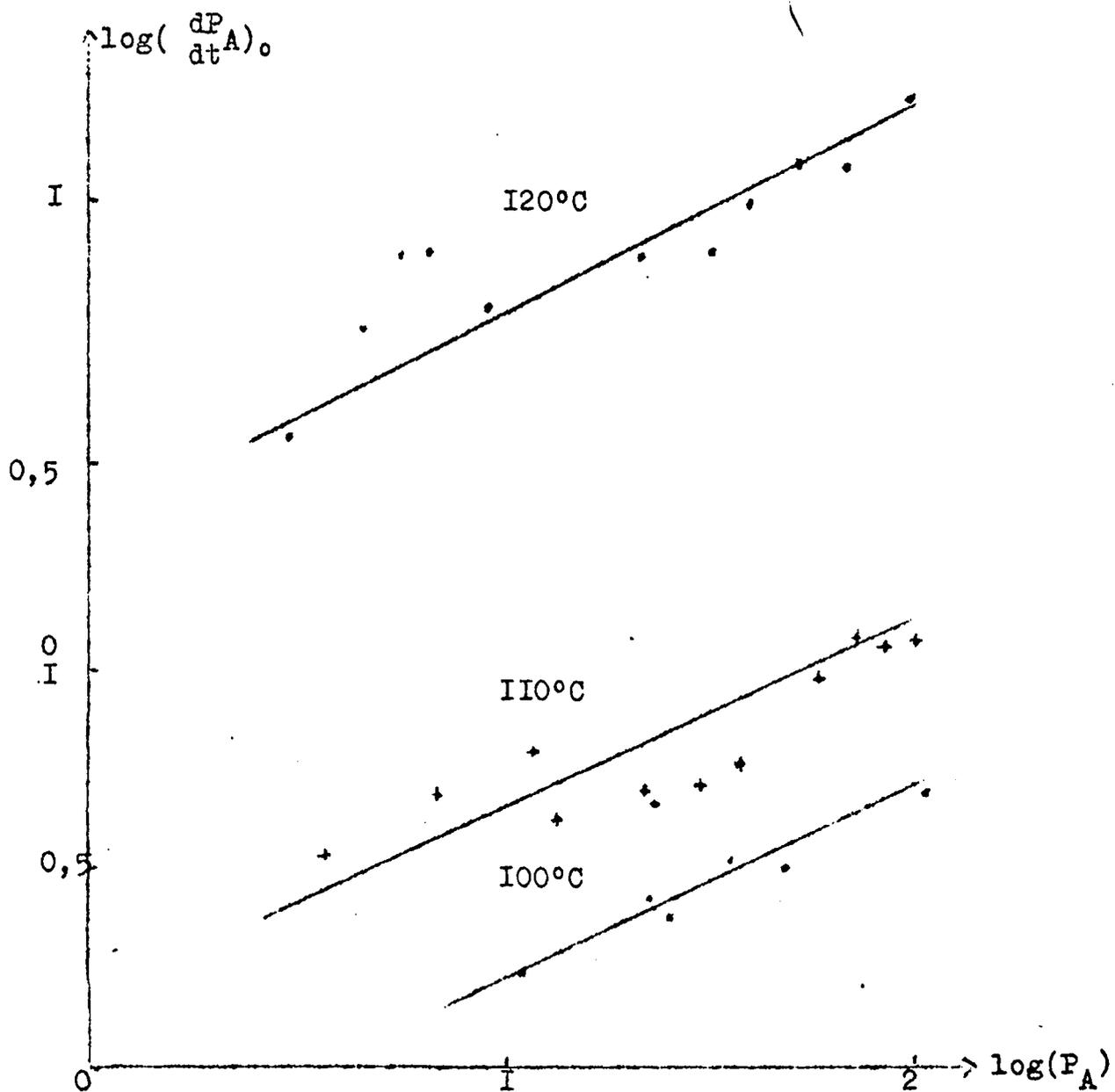
$$\alpha = 0,5$$

Ordre par rapport au cyclohexène.

$T^{\circ}C$	$(P_A)_o$	δ	τ_D	$\text{Log}(P_A)_o$	$\text{Log}\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_o$
100°C	100	1,79	0,09	0,7	2,0
	54,2	1,29	0,08	0,53	1,73
	37,2	1,77	0,165	0,54	1,57
	26	0,465	0,045	0,4	1,41
	23,2	2,08	0,26	0,46	1,37
	10,7	0,94	0,165	0,27	1,03
	110°C	100	1,79	0,22	1,09
81		1,93	0,30	1,1	1,91
67		3,22	0,50	1,1	1,83
50,5		4,5	0,77	0,94	1,7
35,8		0,83	0,12	0,7	1,54
26		0,47	0,08	0,659	1,42
21,5		1,02	0,22	0,67	1,33
20,9		1,0	0,24	0,7	1,32
12,5		1,11	0,36	0,61	1,1
11,4		0,55	0,31	0,8	1,06
6,5		0,58	0,48	0,73	0,81
3,3	0,6	0,63	0,54	0,52	
115°C	100	1,79	0,26	1,16	2
	17,3	1,54	0,76	0,93	1,24

FIGURE XVIII

Dismutation du cyclohexène



Détermination de l'ordre de la réaction

T°C	(P _A) _o	δ	τ _D	Log $\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_o$	Log (P _A) _o
120°C	100%	1,79	0,45	1,4	2,0
	48,5	0,86	0,24	1,13	1,69
	36,2	1,73	0,70	1,16	1,56
	23,4	2,08	0,75	0,93	1,38
	25,7	1,23	0,51	1,03	1,41
	17	1,52	0,75	0,92	1,23
	9,3	0,83	0,75	0,92	0,97
	7,0	0,34	0,55	1,05	0,85
	6,6	0,31	0,54	1,06	0,82
	5,6	0,5	0,72	0,91	0,75
	4,8	0,86	0,84	0,67	0,68
125°C	100	1,79	0,38	1,33	2
	16,7	1,49	0,81	0,96	1,22
	15,2	0,73	0,73	1,17	1,18
130°C	100	1,79	0,63	1,55	2,0
	21,3	1,9	0,98	1,04	1,33
	21,4	0,38	0,30	1,23	1,33
	42	2,01	0,93	1,29	1,62
	16,9	1,51	0,93	1,02	1,23
	14,5	0,26	0,33	1,26	1,16

T°C	(P _A) _o	δ	τ _D	Log($\frac{dP_A}{dt}$) _o	Log (P _A) _o
150°C	100	1,79	0,75	1,62	2,0
	70	1,67	0,99	1,62	1,85
	46,5	0,83	0,72	1,61	1,67
	29,4	0,58	0,62	1,5	1,47
	22,4	0,53	0,66	1,4	1,35
	21,4	0,38	0,62	1,54	1,33
	14,1	0,25	0,33	1,27	1,15

Tableau XI : Dismutation du cyclohexène sur Pt Al₂O₃
sous pression réduite.

Les débits de carbure A : cyclohexène et d'azote sont calculés en litres/Heure ramenés à 0°C et 760 mm de mercure.

La pression partielle de A: μP_A est le rapport du débit de cyclohexène sur le débit total. La pression totale est la pression atmosphérique.

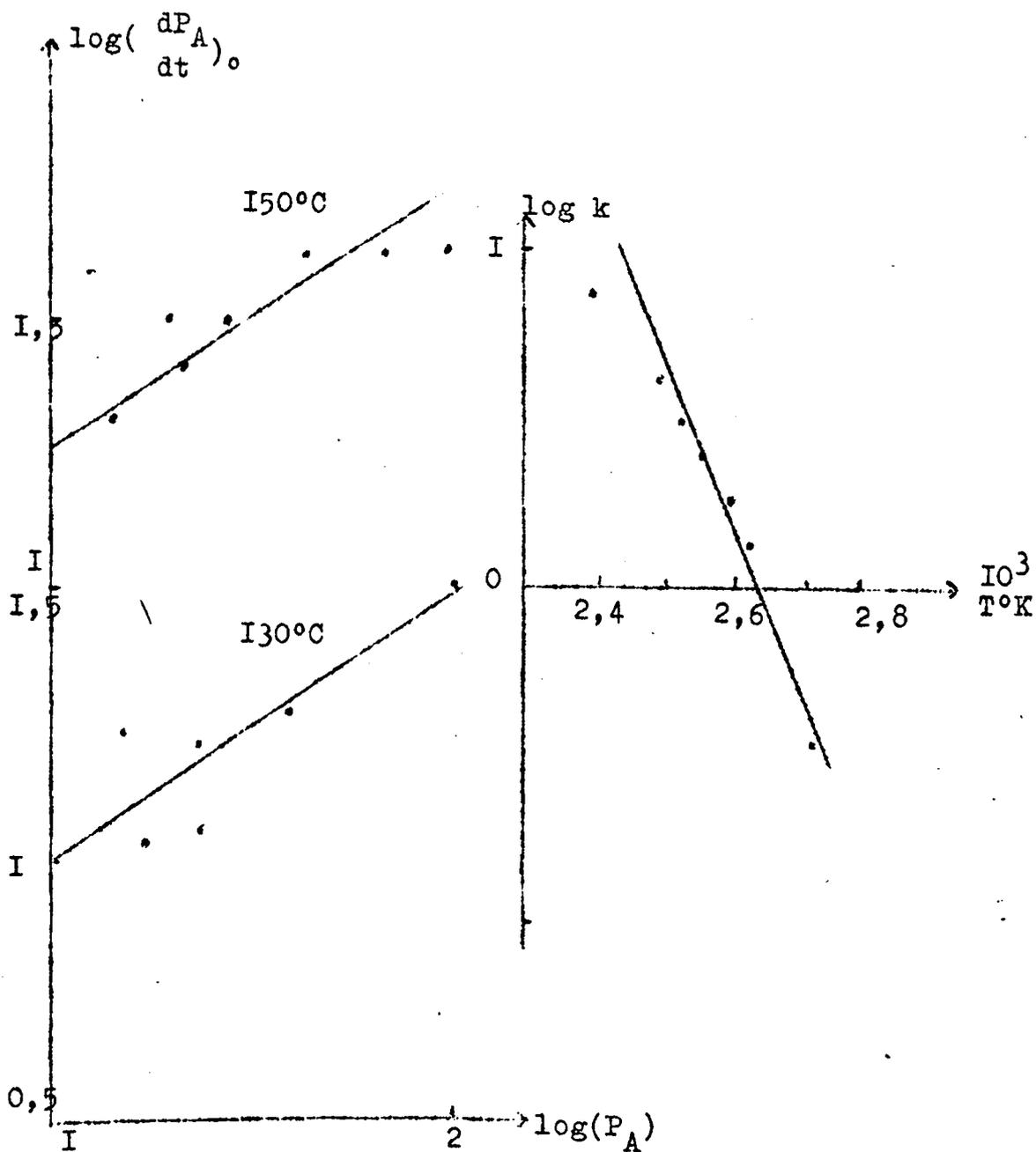
Le temps de contact : δ est l'inverse du débit total.

Le taux de dismutation τ_D est égal au pourcentage de cyclohexène et de benzène dans le catalysat.

Les points aberrants s'expliquent par la non uniformité de température dans le catalyseur. A basse température, le dégagement de chaleur est plus faible et l'uniformité est meilleure qu'à haute température.

FIGURE XVIII
Dismutation du cyclohexéne

FIGURE XIX



Détermination de l'ordre de la réaction et de son énergie d'activation

b) Détermination de l'énergie d'activation de la réaction :

Nous avons la formule :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k P_A^\alpha \cdot P_B^\beta \cdot P_C^\gamma$$

à $t = 0$ $P_B = P_C = 0$

$$\text{Log} \left(\frac{dP_A}{dt} \right)_0 = \text{Log } k + \alpha \text{Log}(P_A)_0$$

Nous pouvons ainsi déterminer la constante de vitesse à toutes les températures.

T°C	1/T°K	Log ₁₀ k	k
100	2,68	- 0,28	0,52
110	2,61	0,12	1,35
115	2,58	0,23	1,7
120	2,54	0,38	2,5
125	2,51	0,42	2,7
130	2,48	0,55	3,55
150	2,36	0,76	5,75

En traçant $\log.k$ en fonction de l'inverse de la température absolue nous déduisons l'énergie d'activation de la réaction.

Fig. XIX

$$E = 20 \text{ Kcal/mole.}$$

Schwab et Lorenzen trouvent ^{une} énergie d'activation de 35,2 Kcal entre 60 et 70,2°C.

4°) Conclusion :

La réaction de dismutation du cyclohexène est une réaction très sensible qui serait un test intéressant pour mesurer l'activité des catalyseurs métalliques. La dismutation des carbures cyclohexéniques portant des radicaux a été très ^{peu} étudiée, il serait intéressant de voir l'effet de ces radicaux sur la réaction et de comparer les dismutations du cyclohexène et des méthylcyclohexènes.

Chapitre II

Dismutation du Méthyl-1 cyclohexène
sur Pt-Al₂O₃

Nous avons étudié la dismutation du méthyl-1 cyclohexène sur les catalyseurs utilisés pour la dismutation du cyclohexène.

La réaction est moins exothermique que pour la cyclohexène, l'encrassement du catalyseur est faible.

Nous avons vérifié que la dismutation est totale et plus rapide que l'isomérisation de position de la double liaison. Les isomères de position sont en trace indosables.

1°) Cinétique de la dismutation sous pression normale

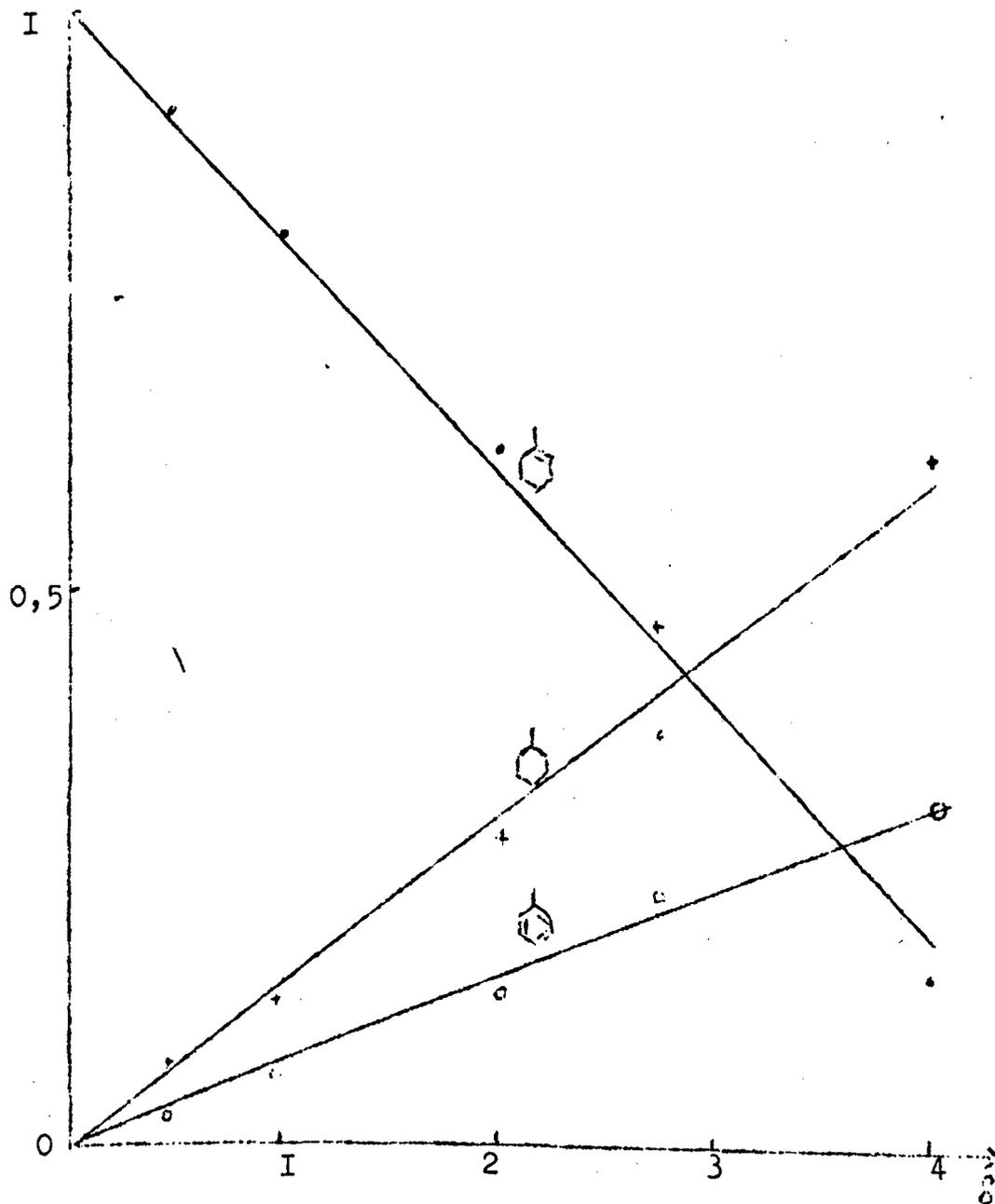
Nous étudions à 110°C la dismutation du Méthyl-1 cyclohexène sur 1 mg de Pt porté par 100 mg de catalyseur dilué dans 10 g d'alumine. Nous rassemblons les résultats dans le tableau XII.

T°C	: vitesse : d'injection	: % 	: % 	: % 
110°C	: 25,4	: 94	: 4	: 2
112	: 9,5	: 80	: 13	: 7
112	: 5,1	: 64	: 24	: 12
113	: 3,8	: 31	: 46	: 23
110	: 2,5	: 12,5	: 58,5	: 29

Tableau XII : Répartition des produits de dismutation du méthyl-1 cyclohexène à 110°C

FIGURE XX

Dismutation du Méthyl I cyclohexéne sur Pt-alumine



Tau x d'isomérisation à 110°C en fonction de contact

Nous traçons la courbe cinétique XX.

La dismutation du méthylcyclohexène est beaucoup moins rapide que la dismutation du cyclohexène sur le même catalyseur et à la même température.

2°) Dismutation sous pression réduite :

Nous étudions la dismutation du méthyl-1 cyclohexène sous pression réduite en injectant le carbure dilué par un gaz, inerte.

Nous rassemblons les résultats dans le tableau XIII.

T°C	P _A	τ _D	Log($\frac{DP_A}{dt}$) _o	Log(P _A) _o	δ
120	100	0,42	1,07	2,0	3,58
118	42,6	0,32	0,83	1,63	2,04
118	30,2	0,32	0,56	1,48	2,68
119	21,5	0,15	0,50	1,33	1,02
118	21,4	0,32	0,55	1,33	1,92
118	10,5	0,27	0,48	1,02	0,94
102	10,5	0,095	0,03	1,02	0,94
107	26	0,47	0,65	1,41	2,7
112	21,6	0,12	0,40	1,33	1,03
114	25,7	0,16	0,52	1,41	1,23
140	22,4	0,51	1,33	1,35	0,53

Tableau XIII Dismutation du méthyl-1 cyclohexène sur Pt-Al₂O₃ sous pression réduite.

La courbe XXI montre que l'ordre de la réaction par rapport au méthyl-1 cyclohexène est égal à 0,5 comme pour le cyclohexène.

FIGURE XXI

Dismutation du méthyl I cyclohexéne

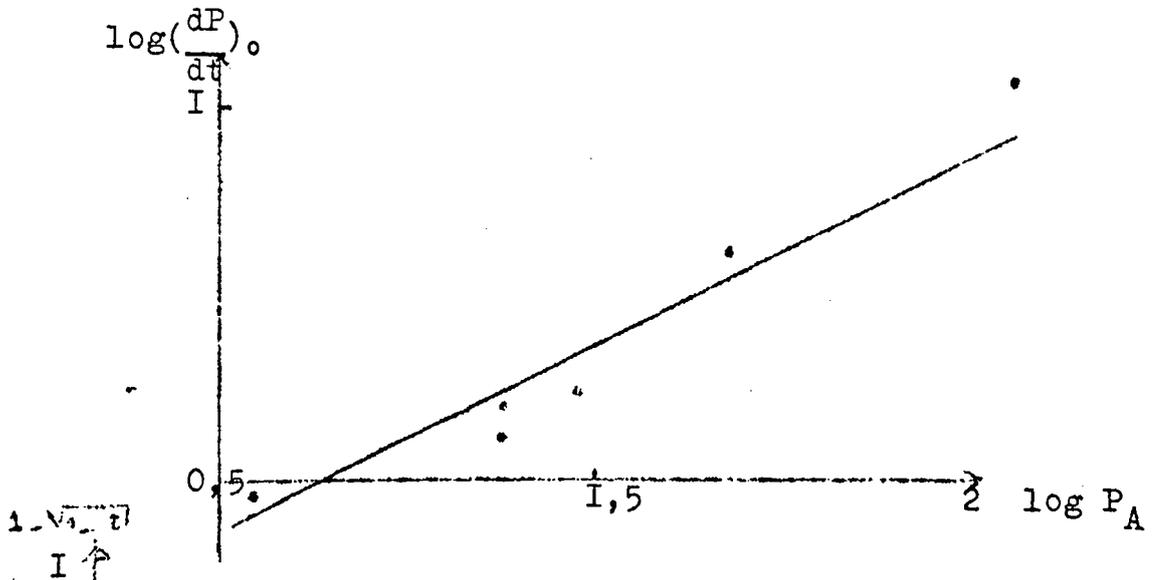
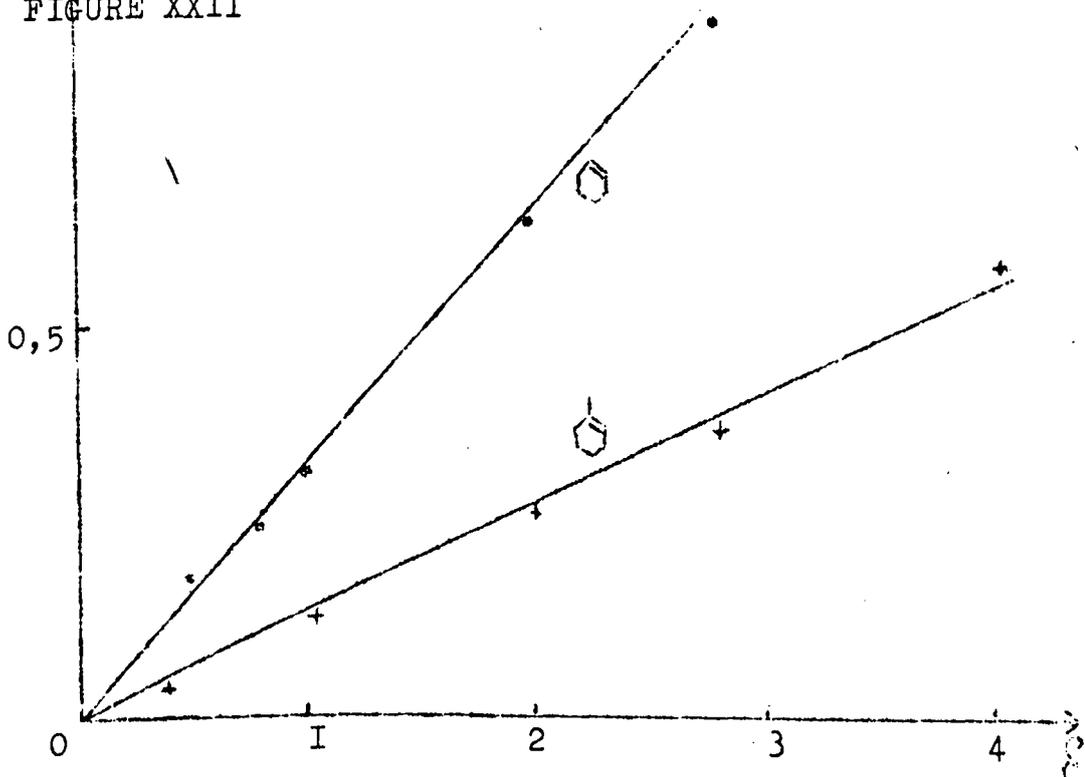


FIGURE XXII



Comparaison des constantes de vitesse de dismutation du cyclohexéne et du méthyl I cyclohexéne

3°) Constantes de vitesses - Energies d'activation - Comparaison avec le cyclohexène :

Nous calculons les constantes de vitesses aux diverses températures en appliquant la formule :

$$\text{Log.}k = \text{Log} \frac{dP_A}{dt} \Big|_0 - 0,5 \text{ Log.} (P_A)_0$$

T°C	Log ₁₀ k 	k 	k 	k  / k 
102°C	- 0,48	0,33	0,64	1,9
112	- 0,26	0,55	1,3	2,4
114	- 0,18	0,66	1,6	2,4
118	- 0,10	0,80	1,9	2,4
140°C	0,66	4,6	7,6	1,7

L'énergie d'activation de la réaction est de :

$E = 20 \text{ Kcal/mole.}$

En admettant l'ordre de la réaction 0,5, nous traçons la courbe de la figure XXII $1 - \sqrt{1 - \tau} = \frac{Kt}{2}$ pour les réactions de dismutation à pression normale du cyclohexène et du méthyl-1 cyclohexène et en déduisons le rapport des constantes de vitesses :

$$R = 2,4$$

La comparaison des constantes de vitesses aux différentes températures montre qu'il faut deux fois plus de sites pour la dismutation du méthylcyclohexène que pour le cyclohexène.

Il est intéressant d'étudier la dismutation du mélange de cyclohexène et du méthyl-1 cyclohexène pour voir si la dismutation du mélange sera totale et comparer les constantes de vitesses de dismutation.

Chapitre III

Dismutation d'un mélange de
cyclohexène et de méthyl-1 cyclohexène

Nous avons étudié la dismutation du cyclohexène et du méthyl-1 cyclohexène sur Pt-Al₂O₃ et déterminé que la constante de vitesse de dismutation du cyclohexène était la double de celle du méthyl-1 cyclohexène. Nous avons étudié la dismutation du mélange des 2 oléfines.

Nous dismutons un mélange contenant:

- 55 % en mole de cyclohexène
- 45 % en mole de méthyl-1 cyclohexène.

Nous rassemblons les résultats dans le tableau XIV.

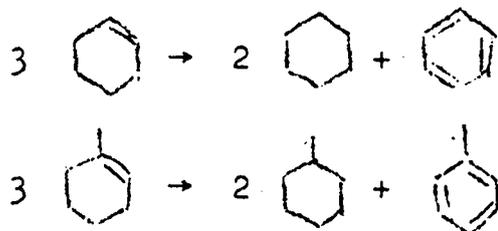
Pc : pression partielle du mélange de carbure.

T°C	Pc	δ	% 	% 	% 	% 	% 	% 
120°C	100%	2,38	18	31	9	2	39	1
-	-	4,8	18	31	9	2	39	1
-	-	8,9	28	16	14	13	23	6
-	-	12	30	12	15	4	37	2
-	-	18,2	32	10	16	4	36	2

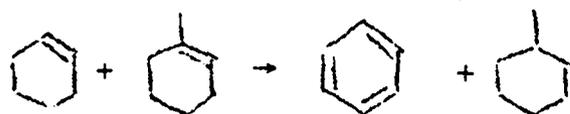
T°C	Pc	δ	% 	% 	% 	% 	% 	% 
150°C	100 %	2,4	39	0	19	24	4	13
-	-	12,0	39	0	19	26	2	14
-	-	18,2	40	0	20	28	0	14
140°C	33 %	1,6	39	0	18	23	9	11
-	-	3	33	5	20	19	13	10
-	13 %	0,6	31	11	16	10	26	5
-	13	1,1	35	0	23	24	6	12

Nous traçons les courbes cinétiques de la figure XIII.

Sur ces courbes nous constatons que nous avons toujours dismutation totale des deux carbures .



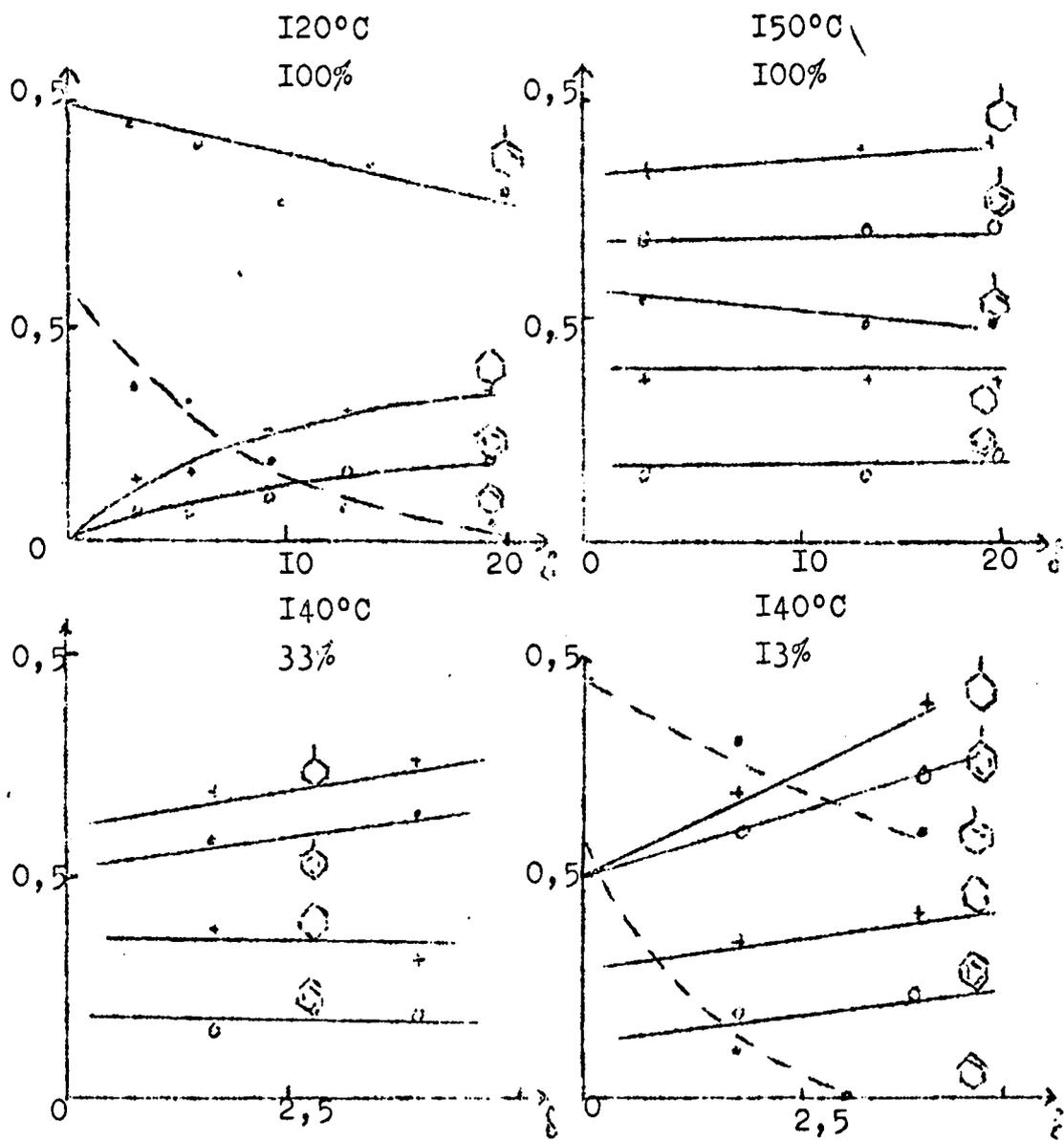
alors que nous aurions pu avoir des réactions de deshydrogénation et réhydrogénation telles que celles ci :



Nous avons donc une réaction de dismutation pure . La où nous pouvons comparer les vitesses de dismutation nous voyons que le cyclohexène se dismute deux fois plus vite que le méthylcyclohexène.

Figure XXIII

DISMUTATION DU MELANGE CYCLOHEXENE ET METHYL I CYCLOHEXENE



Taux de dismutation en fonction du temps de contact

Il serait intéressant de voir si la vitesse de dismutation est influencée par la place de la double liaison à l'intérieur du cycle ou par l'encombrement en radicaux du cycle.

Conclusion :

La dismutation est une réaction sensible, permettant de mesurer avec précision l'activité des sites métalliques.

La comparaison des réactions de dismutation du cyclohexène et du méthyl-1 cyclohexène montrent que ces réactions ont le même ordre de réaction et la même énergie d'activation mais que la réaction de dismutation du méthyl-1 cyclohexène exige deux fois plus de sites métalliques que pour le cyclohexène^{ce} que confirme la dismutation d'un mélange de cyclohexène et de méthyl-1 cyclohexène.

IV Partie

Partie Expérimentale

Chapitre I :

APPAREILLAGE

Le réacteur est un tube de pyrex de 20 mm de diamètre et de 10 cm de hauteur, où le catalyseur est maintenu par un verre fritté. Une spirale de préchauffage est soudée au réacteur après remplissage de celui-ci. Un thermocouple gainé de pyrex passe au centre de la spirale et la soudure se trouve au centre du catalyseur.

Un four culman réglé par un Sensilab contient une jaquette de pyrex protégeant le réacteur placé en son centre, l'inertie du four est faible et la température varie de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Le liquide est injecté sur le catalyseur à l'aide d'un appareil à perfusion continue. Pour une seule seringue on dispose de 12 vitesses de valeurs relatives :

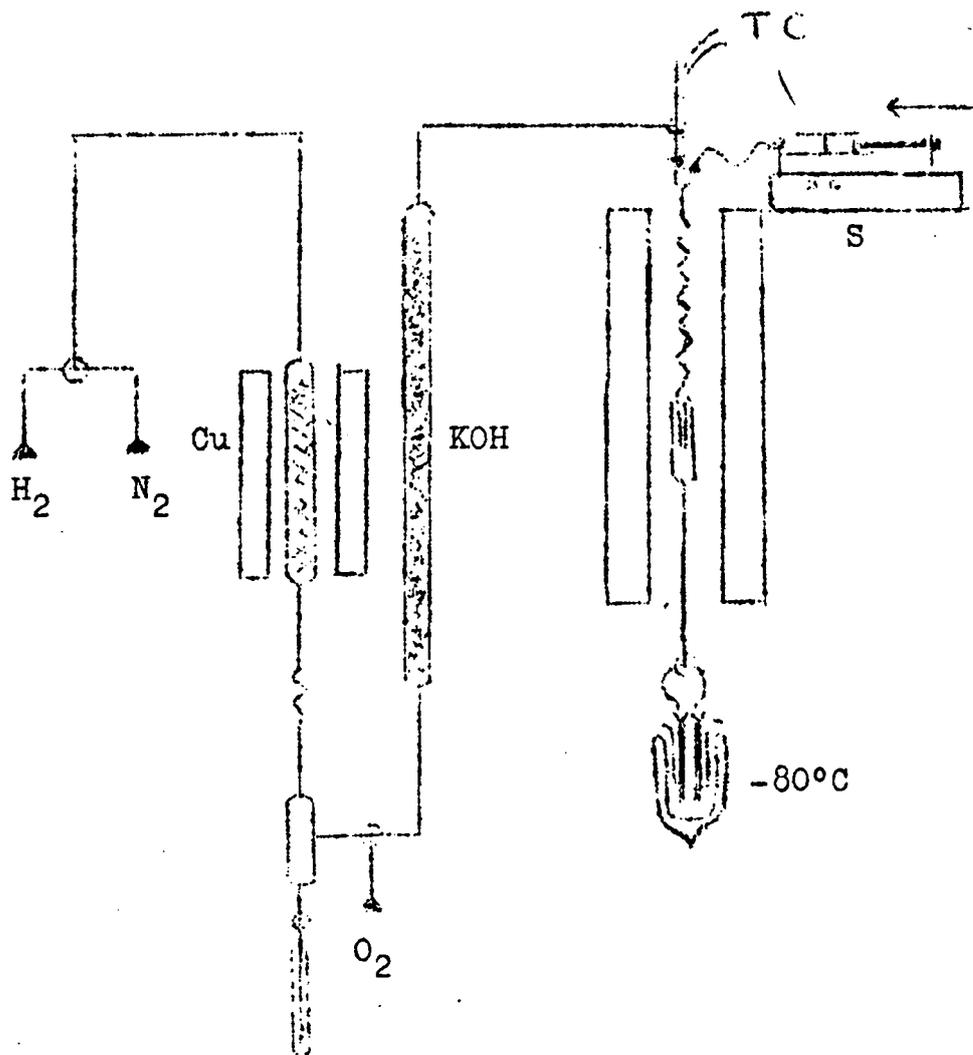
1	1,33	2	2,66	5	6,66
10	13,33	20	26,7	50	66,6

et d'un réducteur électrique divisant ces vitesses par 60.

Le haut de la spirale est fermé par un doigt de gant de caoutchouc à travers lequel on pique l'aiguille prolongeant le tube en chlorure de polyvinyle de la seringue. Une pastille de Néoprene empêche le produit injecté d'entrer en contact avec le caoutchouc éliminant le risque d'un empoisonnement du catalyseur par des composés soufrés.

FIGURE XXIV

SCHEMA DE L'APPAREIL



TC: Thermocouple

S : Perfuseur

L'hydrogène et l'azote sont purifiés par passage sur cuivre à 350°C, et séchage sur chlorure de calcium et potasse. L'oxygène est seulement séché . Les vapeurs de catalysats sont trappées à -80°C dans un mélange acétone carboglace.

Les manipulations de dismutation ont été conduites en injectant le carbure à vitesse constante, grâce au perfuseur et à un gaz inerte à débit constant. L'azote purifié maintenu à pression fixe grâce à un manodétenteur à triple détente a son débit réglé grâce à une perte de charge constante et un réglable. Le débit de gaz inerte est mesuré à la sortie du réacteur par la vitesse de déplacement d'une bulle de savon dans un tube calibré dont une longueur de 50 cm a un volume de 132 cm³.

Chapitre II:

Préparation des catalyseurs

a) Imprégnation :

On prépare une solution aqueuse d'acide chloroplatinique, le support du catalyseur est mis dans un becher, pesé et lavé à l'eau, on ajoute une quantité calculée de la solution d'acide chloroplatinique, l'eau est évaporée à sec, au bain de sable, en agitant constamment, surtout à la fin, pour obtenir une imprégnation uniforme. Après séchage à l'étuve 4 h. à 100°C, le catalyseur est introduit dans le réacteur et mis au four sous courant d'hydrogène. Le chauffage du four est réglé de sorte que la température monte régulièrement de 50°C par heure, jusqu'à 250°C. On poursuit la réduction à cette température pendant une heure.

b) Supports :

Alumine : Nous avons utilisé une alumine activée Pechiney préparée par calcination de l'hydrargillite et contenant, d'après le fournisseur, les impuretés suivantes :

Na ₂ O	0,3 %	T _i	0,005 %
Fe	0,02 %	P	0,003 %
Si	0,02 %	V	0,001 %

Sa surface est de 280 m²/g.

Silice-Alumine : Nous avons utilisé de la silice-alumine commerciale Houdry M.46.

Tous les supports sont sous forme de poudre passant entre les tamis 20 - 21 (0,08 - 0,1 mm).

Les différents catalyseurs préparés par cette méthode ne sont pas reproductibles entre eux, cela provient sans doute des différences dans la répartition du platine sur le support au moment de l'évaporation.

c) Encrassement :

L'activité du catalyseur n'est pas constante dans le temps et le taux de conversion décroît rapidement. La variation peut être représentée par :

$$\tau = \tau_0 - at.$$

L'extrapolation à l'origine du temps fournit τ_0 .

d) Réactivation du catalyseur :

Ipatieff a montré que le catalyseur platine-alumine est réactivable par traitement à l'oxygène. Notre réactivation exige 14 h. d'oxygène à 250°C et une réduction de 5 h. d'hydrogène à 250°C. La réactivation donne des résultats reproductibles pour des temps d'oxydation égaux.

Chapitre III :

Analyses par chromatographie
en phase gaz

Nous avons analysé les catalysats sur un appareil Perkin-Elmer modèle 154. La courbe obtenue par enregistrement d'un chromatogramme représente la variation en fonction du temps de la concentration de produits étrangers dans le gaz éluant. L'aire des pics est proportionnelle à la quantité de produit et le coefficient de proportionalité dépend de la nature de chaque constituant et doit être déterminée au préalable par étalonnage.

Nous déterminons les coefficients a_1, a_2, a_i à appliquer aux hauteurs des pics h_1, h_2, h_i pour que les hauteurs corrigées $h_{ic} = a_i h_i$ soient proportionnelles au nombre de moles de ce constituant dans le mélange :

x_i = fraction molaire du constituant :

$$x_i = \frac{h_{ic}}{h_{ic}}$$

Les analyses des catalysats de deshydrogénation du pentane ont été faites sur dinitrile adipique et tricrésylphosphate.

Celles de deshydrogénation du cyclopentane sur Réoplex et nitrate d'argent.

Celles de dismutation sur Réoplex.

Tableau des rapports des temps de rétention.

	: 4 m Di Nitrile : adipique : 0,8 Kg H ₂ - 16°C	: 2 m Tricresyl Phos- : phate. : 0,8 Kg H ₂ - 28°C
Méthyl-1 Pentène-1:		0,79
Isopentane		0,86
Pentane normal	1	1
Pentène-1	1,79	1,19
Mé-2 Pentène-1	2,18	1,45
Pentène-2 trans.	2,18	1,58
Pentène-2 cis.	2,53	1,58
Mé-2 Pentène-2	2,97	1,91
Cyclopentane	2,97	3,12
	: 2 m Réoplex : 0,8 Kg H ₂ 63°C	: 2 m NO ₂ Ag. Di Eth. : Glycol? 1 Kg He : 53°C.
Méthylcyclopentane	1	0
Méthylcyclopen- tène -1	1,62	2
Méthylcyclopen- tène - 3	1,43	1,37
Méthylcyclopen- tène - 4	1	1
Benzène	5,25	2,3

	2 m Réoplex 1 kg H ₂	65°C
Cyclohexane	1	
Cyclohexène	1,79	
Benzène	2,25	
Méthylcyclohexane	1,38	
Méthylcyclohexène-1	3,25	
Toluène	4,55	

Chapitre IV :

Synthèses d'hydrocarbures

La catalyseur platine-alumine étant très sensible aux poisons, nous nous sommes efforcés de préparer des hydrocarbures purs ne contenant ni dérivés soufrés ou halogénés, par distillation finale sur sodium puis percolation sur gel de silice.

1°) Pentane et Pentènes :

a) Pentane normal :

Par distillation du pentane Prolabo nous obtenons un pentane normal pur à 99,8 %, (0,2 % de cyclopentane).

b) Isopentane :

Par hydrogénation sur Pt d'Adams d'un mélange d'isopentènes obtenus suivant g).

c) Cyclopentane :

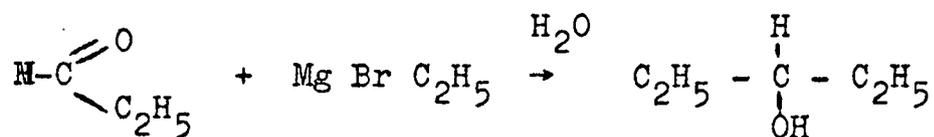
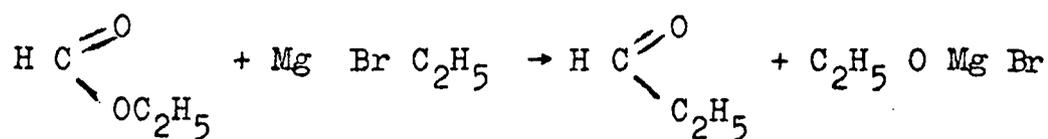
Par hydrogénation à l'autoclave de cyclopentène sur Pt d'Adams.

d) Pentène-1 :

L'action du bromure d'allyle sur le magnésium du bromure d'éthyle dans l'oxyde de butyle anhydre comme solvant est gênée par la précipitation du bromure de magnésium et produit un pentène-1 impur contenant des traces de produits halogénés très délicats à séparer. Nous avons préféré deshydrater l'alcool amylique primaire (Prolabo) par pyrolyse de l'acétate correspondant à 480°C.

e) Pentènes-2 :

Par action du formiate d'éthyle sur le magnésien du bromure d'éthyle dans l'éther anhydre comme solvant :



Le pentanol-3 est deshydraté par pyrolyse de l'acétate correspondant à 450°C.

f) Cyclopentène :

On hydrogène à chaud à l'autoclave sur Ni Raney la cyclopentanone. Le cyclopentanol obtenu est deshydraté sur alumine à 380°C.

g) Isopentènes :

On deshydrate l'alcool isoamylique par pyrolyse des acétates correspondant.

2°) Méthylcyclopentène et méthylcyclopentane :

a) Méthylcyclopentane :

L'isomérisation du cyclohexane en présence de chlorure d'aluminium est rendue totale par distillation du méthylcyclopentane, on déplace ainsi l'équilibre.

Le produit obtenu est lavé à la soude et à l'eau, séché et distillé en cascade. La pureté est contrôlée par lecture de l'indice de réfraction puis chromatographie en phase gaz.

b) Méthyl-1 cyclopentène.

Par la méthode de Pyria sur l'acide adipique, on distille la cyclopentanone, après lavage et séchage sur sulfate de magnésium on l'ajoute au magnésien du bromure de méthyl, l'alcool obtenu est deshydraté sur sulfate de potassium, on distille le méthyl-1 cyclopentène.

3°) Cyclohexène et méthyl-1 cyclohexène :

a) Cyclohexène : Par deshydratation sur sulfate acide de potassium du cyclohexanol.

b) Méthylcyclohexène :

Magnésien du bromure de méthyle sur cyclohexanone, puis deshydratation sur SO_4^{HK} .

Conclusion

Dans une première partie nous avons étudié la deshydrogénation du pentane normal sur des catalyseurs platine alumine ; en choisissant des supports d'acidités différentes, nous avons montré que l'isomérisation structurale était le fait de sites acides et que les sites métalliques deshydrogèment le pentane normal en oléfines droites ; nous avons ensuite montré sur ces catalyseurs que la vitesse d'isomérisation de position de la double liaison était supérieure à la vitesse de deshydrogénation de l'hydrocarbure et qu'il était vain de chercher une sélectivité dans la deshydrogénation.

Nous avons montré le rôle du support dans l'isomérisation et mis au point un support inerte.

Dans une seconde partie nous avons étudié la deshydrogénation du méthylcyclopentane sur un catalyseur ou les centres acides ont été neutralisés et constaté une aromatisation très importante. L'étude de l'isomérisation de position de la double liaison des méthylcyclopentènes nous a montré qu'il y a sélectivité de deshydrogénation sur le carbone tertiaire et que le méthyl-1 cyclopentène s'isomériser rapidement en méthyl-3 cyclopentène lequel s'isomériser très lentement en méthyl-4 cyclopentène, la forme stable.

Dans une troisième partie l'étude de la dismutation du cyclohexène et du méthylcyclohexène nous a montré que celle-ci est très rapide, que les ordres et énergie d'activation par les deux réactions sont identiques mais qu'il faut 2 fois plus de sites métalliques pour le méthylcyclohexène que pour le cyclohexène.



BIBLIOGRAPHIE

- 1. N.V.BATAAFSCHE PETROLEUM. MAATSCHAPPIJ. Dutch. 74
829 (1954).
- 2. J.B.BREAM, M.B.HENBEST. J.Chem.Soc. (1957) 1937.
- 3. ENGELMARD Industries Inc. Chem. Abst. (1960) 54
8056.a
- 4. J.F.DEMPSEY. Chem.Abst. (1960) 54 5460 e .
- 5. M.C.FLOWERS, H.M.FREY. Proc.Roy.Soc. (1960) A 257
122.
- 6. N.F.FOSTER, R.J.CVETANOVIC. J.A.C.S. (1960) 82,
4274.
J.E.GERMAIN. Bull.Soc.Chim. 7 1000-3 1958.
7 958-64 1958.
- 7. V.M.GRYAZNOV, V.P.YAGODOVSKII. Chem.Abst. (1959)
53 837 d.
J.E.GERMAIN, M.BLANCHARD, L.BASSERY.
- 8. W.O.HAAG, H.PINES. J.A.C.S. 82 (1960) 2488.
- 9. R.G.HAY, J.COULL. IEC. 41 (1949) 2809.
- 10. H.HEINEMANN. U.S. 2, 788, 105. (1957).
- 11. H.HEINEMANN, C.BEDMARS. ERDOL und KOHLE 12 (1960)
228.
- 12. J.Y.HSIE. Chem.Abst. (1958) 52 13 390 c.

- 13. M.Ya.KAGAN. Chem.Abst. (1955) 49 15 217 a.
V.N.IPATIEFF, H.PINES U.S. 2, 394, 691 Chem.
Abst. (1946) 40 3132 5.
V.N.IPATIEFF, H.PINES. R.C.OLBERG. J.A.C.S. (1946)
68 1709.
- 14. B.A.KAZANSKII, MARUSTKIN Chem.Abst. (1959) 53 5114 e.
- 15. G.B.KISTIAKOWSKI, W.R.SMITH. J.A.C.S. 58 (1936) 766.
- 16. P.LUCCHESI, BACDER, LONGWELL. J.A.C.S. 82 (1960)
3235.
- 17. R.MAUREL. Thèse.
- 18. D. McCAULAY. J.A.C.S. 81 (1959) 6437.
- 19. M.PINES. Chao.TUNGCHEN. J.A.C.S. 82 (1960) 3562.
- 20. H.PINES. W.O.HAAG. J.A.C.S. 83 (1961) 2847.
- 21. H.PINES, W.O.HAAG. J.A.C.S. 82 (1960) 2471.
- 22. H.PINES, W.O.HAAG. J.A.C.S. 79 (1957) 328.
- 23. H.PINES, JENKINS, IPATIEFF. J.A.C.S. 75 (1953)
6226.
- 24. H.PINES, C.N.PILLAI. J.A.C.S. 82 (1960) 2401.
- 25. ROSSINI.
- 26. SCHNEIDER (Sun Oil) U.S. 2, 908, 628 (1959).
- 27. A.SCHRIESKEIM, N.I.HUKIN. J.A.C.S. 82 (1960) 832.

- 28. G.M.SCHWAB, K.LORENZEN. Ann.Univ.Munchem. Gen. (1957) 1.
- 29. J.MESINFELT, H.MURWITZ, J.C.ROHRER. 64 (1960) 892.
- 30. N.T.SHUIKIN. Chem.Abst. (1959) 53 1193 c.
- 31. W.C.STARNES, R.ZABOR. U.S. 2, 944, 097, (1960).
- 32.- E.A. TIMOFEEVA, N.I.SHUIKIN. Chem.Abst. 53 (1959) 1193 a.
- 33. E.A.TIMOFEEVA, N.I. SHUIKIN. Chem.Abst. 54 (1960) 1259 i.
- 34. E.A.TIMOFEEVA. Chem. ABst. 49 (1955) 829 d.
- 35. J.TURKEWICH, R.K.SMITH. J.Chem.Phys. 16 (1948) 466.
- 36. G.H.TWIGG. Proc.Roy.Soc. A 178 (1941) 106.
- 37. M.H.VOGE, N.C.MAY. JA.C.S. 68 (1946) 550.
- 38. WORREL Pétroleum - Refiner 35 (1956) 138.

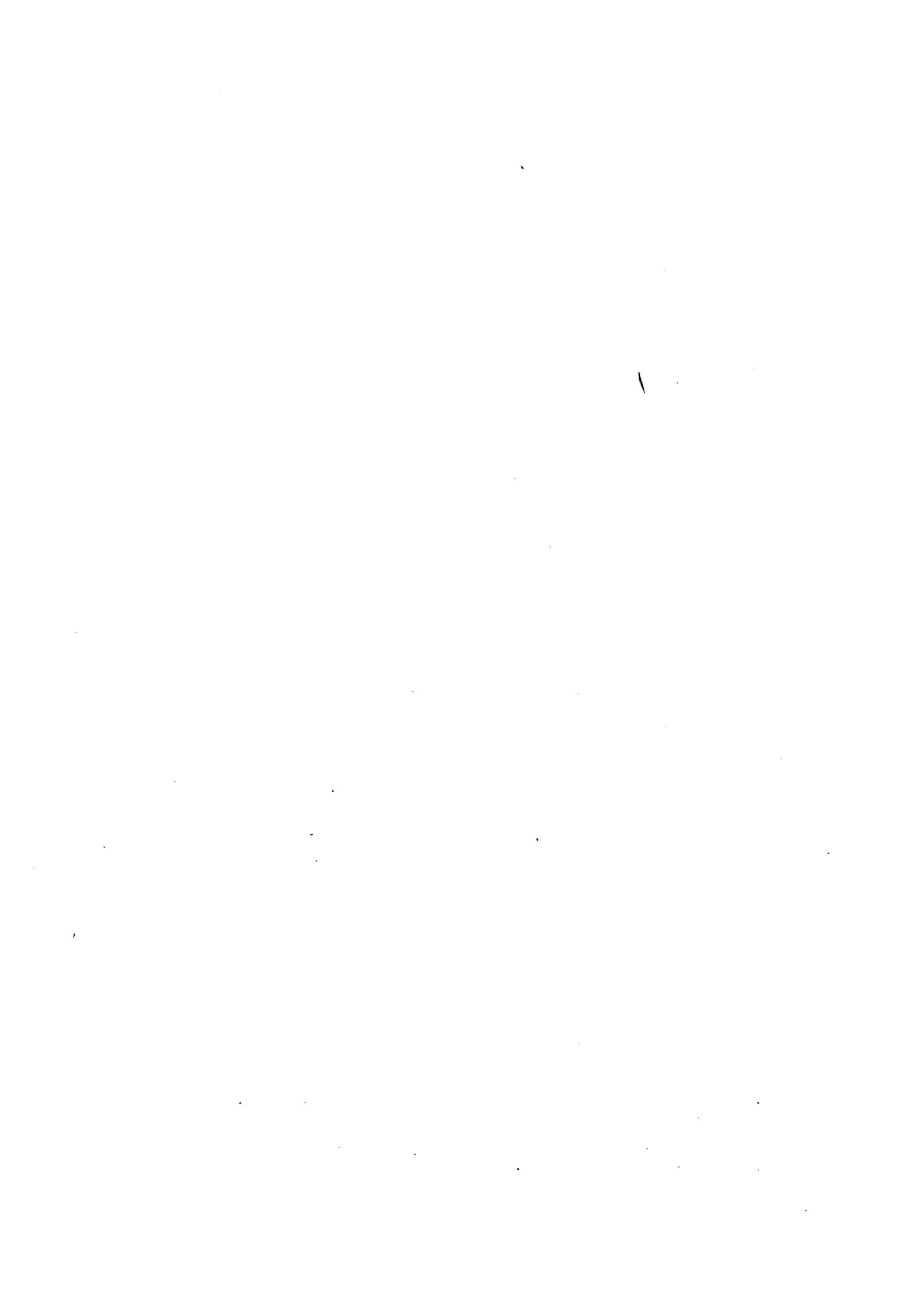


Table des Matières

	Page .
Introduction.....	1
<u>1° Partie</u>	5
<u>Chapitre I</u> : Deshydrogénation du pentane normal sur catalyseur Pt Al ₂ O ₃ à support acide.....	5
1°) Comparaison entre les divers catalyseurs.....	6
2°) Tracé d'une courbe cinétique.....	8
3°) Comparaison avec les valeurs théoriques d'équilibres.....	10
<u>Chapitre II</u> : Deshydrogénation du pentane normal sur catalyseurs Pt Al ₂ O ₃ non acide..	13
1°) Cinétique de la deshydrogénation..	13
2°) Comparaison avec les valeurs théoriques d'équilibres.....	14
3°) Conclusion.....	16
<u>Chapitre III</u> : Etude de l'isomérisation de position de la double liaison des pentènes..	19
I. Introduction.....	19
II. Isomérisation sur Pt-Al ₂ O ₃	20
1°) Tracé des courbes cinétiques...	20
2°) Etude de la cinétique.....	
a) Constantes de vitesses..	24
b) Energie d'activation..	26
3°) Etude de l'équilibre.....	28
4°) Etude de l'isomérisation struc- turale.....	31
5°) Conclusion.....	33

III. Isomérisation sur alumine.....	35
1°) Tracé des courbes cinétiques.....	35
2°) Constantes de vitesses et éner- gie d'activation.....	36
3°) Conclusion.....	39
IV. Isomérisation sur alumine acidifiée.	41
1°) Préparation du catalyseur.....	41
2°) Tracé des courbes cinétiques.....	41
3°) Constantes de vitesses et éner- gie d'activation.....	44
V. Isomérisation sur Pt-Al ₂ O ₃ NaOH.....	45
1°) Préparation du catalyseur.....	45
2°) Tracé des courbes cinétiques.....	46
3°) Comparaison avec le Pt-Al ₂ O ₃	48
4°) Conclusion.....	52
VI. Conclusion	-
1°) Comparaison entre les divers catalyseurs d'isomérisation.....	53
2°) Comparaison entre l'isomérisation et la deshydrogénation.....	55
<u>II° Partie</u> :.....	57
<u>Chapitre I.</u> Deshydrogénation du méthylcyclopen- tane sur Pt-Al ₂ O ₃ - NaOH.....	57
1°) Cinétique de la deshydrogénation en méthycyclopentènes.....	59
2°) Cinétique de la deshydrogénation en benzène.....	62
3°) Conclusion.....	62
<u>Chapitre II.</u> Isomérisation du méthyl-1 cyclopen- tène sur Pt-Al ₂ O ₃ - NaOH.....	64
Tracé des courbes cinétiques.....	64
<u>Chapitre III.</u> Conclusion.....	66

<u>III° Partie</u> :	69
<u>Chapitre I</u> . Dismutation du cyclohexène.....	69
1°) Dismutation totale.....	69
2°) Cinétique de la dismutation....	70
3°) Dismutation sous pressions par-	
tielles.....	72
a) Ordre de la réaction.....	72
b) Energie d'activation.....	78
4°) Conclusion.....	79
<u>Chapitre II</u> . Dismutation du méthyl-1 cyclohexène	81
1°) Cinétique sous pression normale.	81
2°) Dismutation sous pression ré-	
duite.....	82
3°) Constantes de vitesses.....	84
Energies d'activation	
Comparaison avec le cyclohexène	
<u>Chapitre III</u> . Dismutation d'un mélange de cyclo-	
hexène et de méthyl-1 cyclohexène.	86
<u>IV° Partie</u> : Partie expérimentale.....	91
<u>Chapitre I</u> . Appareillage.....	91
<u>Chapitre II</u> . Catalyseur :	93
<u>Chapitre III</u> . Analyse par chromatographie en	
phase gaz.....	95
<u>Chapitre IV</u> . Synthèses d'hydrocarbures.....	97
Conclusion.....	101
Bibliographie.....	103