

Exclu du prêt

50376
1963
17

N° D'ORDRE
24

THÈSE

50.376
1963
17

109709

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE
(CHIMIE DE LA HOUILLE)

PAR

MICHEL MARCQ

ÉTUDE DE L'ISOMÉRISATION
DES OLÉFINES
SUR LES CATALYSEURS MÉTALLIQUES
Thèse soutenue le 25 Mai 1963 devant la Commission d'Examen

M. J.E. GERMAIN
M. Ch. GLACET
M. R. MAUREL



Président

Examineurs



IMPRIMERIE GUIBERT
BULLY
1963





Exclu du prêt

50376
1963
17

N° D'ORDRE
24

THÈSE

50376
1963
17

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE
(CHIMIE DE LA HOUILLE)

PAR

MICHEL MARCQ

ÉTUDE DE L'ISOMÉRISATION DES OLÉFINES SUR LES CATALYSEURS MÉTALLIQUES

Thèse soutenue le 25 Mai 1963 devant la Commission d'Examen

M. J.E. GERMAIN
M. Ch. GLACET
M. R. MAUREL



Président

Examineurs



FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires

III. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST

Professeurs Honoraires

III. ARNOULT
BEGHIN
BROCHARD
CAU
CHAPELON
CHAUDRON
CORDONNIER
DEHEUVILLS
DEHORNE

III. DOLLE
FLEURY
GERMAIN
KOURGANOFF
LANOTTE
LELONG
M^{me} LELONG
MM. MAZET
MICHEL

III. NORMANT
PARISELLE
PASCAL
PAUTHENIER
ROIG
ROSEAU
ROUBINE
WIEHMANN
ZAHANSKY

Doyen

M. PARRIAU, Professeur de Mathématiques

Assesseur

M. DURCHON, Professeur de zoologie

Professeurs

III. BERKER, Mécanique des fluides
BONNEMIAN-BEMIA, Chimie et physico
chimie industrielles
BONTE, Géologie appliquée
M^{lle} CHARIFY, Mathématiques
III. CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEFRETTIN, Biologie maritime
N..... Analyse supérieure
et calcul des probabilités
DEHORS, Physique industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul différentiel
et intégral
GABILLARD, Radioélectricité
et électronique
GERMAIN, Chimie générale
GLACET, Chimie
HEIN de BALSAC, zoologie
HEUBEL, Chimie minérale
HOCQUETTE, Botanique générale
et appliquée
KAÏPE de FLRIET, Mécanique
des fluides
LEBEGUE, Botanique

MM. LEBRUN, Radioélectricité et
électronique
LEFEBVRE, Chimie appliquée
LUCQUIN, Chimie minérale
MARION, Chimie
M^{lle} MARQUET, Mathématiques
M^l. MARTINOTLAGARIE, Mécanique
des fluides
MONTREUIL, Chimie biologique
PEREZ, Physique
PHAN HAU QUAN, Mécanique ra-
tionnelle et
expérimentale
POITOU, Algèbre supérieure
ROUELLE, Professeur de Physi-
que et électricité
industrielles
SAVARD, Chimie générale
TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie
VIVIER, Zoologie
WATERLOT, Géologie et minéralo-
gie
WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences

III. AVARGUES, détaché à l'énergie atomique	III. LACOUBE, Mathématiques
BACCHUS, Astronomie	Mlle LENOBLE, Physique
BECART, Physique	III. LINDER, Botanique
BOILLET, Physique	MAUREL, Chimie
BOUISSET, Physiologie animale	HEMIESSIER, Géologie
BOURIQUET, Botanique	MONTARIOL, Chimie
CELET, Géologie	Mlle NAZE, Mathématiques
DELHAYE, Chimie	III. POLVECHIE, Géologie
GONTIER, Mécanique des Fluides	POUZET, Mathématiques
HEMHEQUIN, Physique	PROUVOST, Géologie
HERZ, Mathématiques	SCHALLER, Zoologie
HUARD DE LA HARRE, Calcul numérique	SCHILTZ, Physique

Chargés d'enseignement

Mlle GOUSSELAND, Physique
II. LIEBALRT, Radioélectricité

Secrétaire

Mme BOUCHEZ

A MON MAITRE

Monsieur J.E. GERMAIN
Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE

A Monsieur R. HAUREL
Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE

Hommage de ma profonde gratitude

A LES PARENTS

avec l'expression de toute ma reconnaissance

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de LILLE dirigé par Monsieur le Professeur J. B. GERMAIN. Pour nous avoir admis dans son service et permis d'y recueillir les éléments de cette thèse, nous tenons à l'assurer de notre reconnaissance et de notre profond respect.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur R. LAUREL de nous avoir sans cesse témoigné sa confiance et, par ses encouragements, ses conseils ou critiques bienveillantes, avoir contribué utilement à l'élaboration de ce travail.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur GLACET pour nous avoir fait profiter de son expérience du laboratoire et le remercions d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Les réactions d'isomérisation des oléfines sont , dans l'ordre de difficulté croissante : l'isomérisation cis-trans , l'isomérisation de position , l'isomérisation de squelette .

Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés pour l'étude de la cinétique de ces réactions , et des équilibres obtenus sont les catalyseurs acides : chlorure et bromure d'aluminium , alumine, (1, 2), silicoaluminates et argiles diverses .

Ces catalyseurs acides ont l'inconvénient d'entraîner la polymérisation des oléfines, et de catalyser l'ensemble des réactions ci-dessus; ce deuxième inconvénient peut rester mineur dans des cas simples, par exemple pour l'équilibre du cyclohexène et des méthyl-cyclopentènes (3), ou au contraire conduire à des mélanges complexes nécessitant des moyens d'analyse très puissants : par exemple pour un mélange d'oléfinés aliphatiques telles que les hexènes .

Il serait intéressant de pouvoir simplifier le problème de détermination de l'équilibre à l'aide d'un catalyseur qui ne provoque pas d'isomérisation de squelette . L'hydrogénation du mélange isomérisé conduit alors à un seul constituant facilement repérable par chromatographie en phase gazeuse, et le mélange d'oléfinés lui-même est identifiable et dosable par le même procédé .

PINES a introduit les catalyseurs basiques : catalyseurs organosodiques et sodium alumine (4,5) . Ces catalyseurs ont été utilisés au laboratoire de Chimie Générale (6) par BASSERY pour l'étude de l'équilibre des méthyl cyclopentènes ; ils ne provoquent pas d'isomérisation squelettale, mais uniquement le transfert de double liaison (ou l'inversion cis-trans) sans polymérisation.

./...

Toutefois la mise en oeuvre de ces catalyseurs reste très délicate, car ils sont très sensibles à l'humidité, et le sodium alumine, en phase vapeur, perd son activité très rapidement .

Nous avons cherché du côté des catalyseurs métalliques; on sait déjà (7) que les métaux de transition sont capables d'effectuer cette isomérisation de position, au moins en présence d'hydrogène; de plus les équilibres d'hexènes ont été étudiés sur un catalyseur de FISCHER - TROPSCH, en autoclave, par KOCH (8) .

Nous nous sommes donc proposés :

- de déterminer les équilibres d'isomérisation pour quelques hexènes.
- de rechercher à cette occasion le meilleur catalyseur métallique.

Ce travail comporte trois parties :

- I - Synthèse des hexènes purs ou en mélange et analyse chromatographique .
- II - Essais de catalyseurs métalliques par les réactions d'isomérisation des diméthyl-2,3 butènes .
- III - Détermination d'équilibres à l'aide de catalyseurs cobalt-alumine.

./...

PREMIERE PARTIE

SYNTHESES ET ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE
DES HEXANES ET HEXENES

Les hexanes et hexènes sont tous connus: on dénombre cinq hexanes isomères, et dix sept hexènes .

Nous rapportons ici les constantes de ROSSINI publiées dans les tables (25) .

		T _b 760	n _D ²⁰
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Diméthyl-2,2 butane	49,74	1,3687
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Diméthyl-2,3 butane	57,98	1,3749
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Méthyl-2 pentane	60,27	1,3715
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Méthyl-3 pentane	63,30	1,3765
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	Hexane	68,74	1,3748
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Diméthyl-3,3 butène-1	41,24	1,3762
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	Diméthyl-2,3 butène-1	55,61	1,3902
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	Diméthyl-2,3 butène-2	73,21	1,4123

./...

		t_b ₇₆₀	n_D^{20}
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Méthyl-2 pentène-1	62,11	1,392
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Méthyl-2 pentène-2	67,29	1,4003
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$	Méthyl-4 pentène-2 (cis)	56,38	1,3879
	(trans)	58,61	1,3888
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	Méthyl-4 pentène-1	53,86	1,3827
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	Méthyl-3 pentène-1	54,18	1,3842
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$	(26) Méthyl-3 pentène-2 (cis)	67,70	1,4016
	(trans)	70,43	1,4045
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Méthylène-3 pentane	64,68	1,3967
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	Hexène-1	63,48	1,3878
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$	Hexène-2 (cis)	68,89	1,3976
	(trans)	67,88	1,3936
$\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$	Hexène-3 (cis)	66,45	1,3948
	(trans)	67,09	1,3943

./...

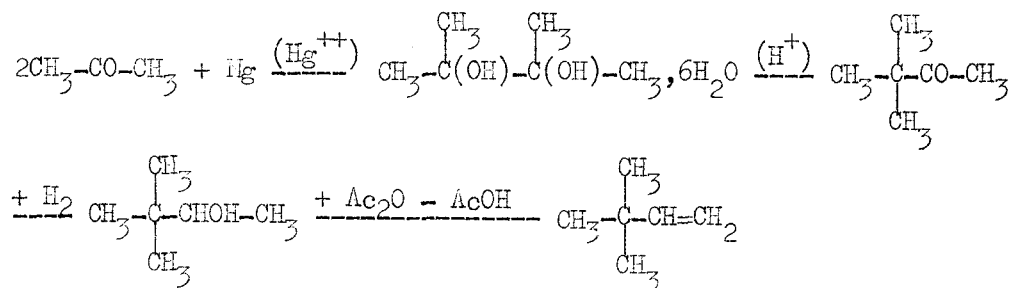
Nous cherchons uniquement à identifier chaque pic en chromatographie; pour cela, il est inutile de faire la synthèse de tous les isomères purs; il suffit d'obtenir un certain nombre de mélanges simples, et, se fiant aux points d'ébullition publiés, de comparer les chromatographies des fractions successives de distillation ou même de supposer que les temps de rétention augmentent avec la température d'ébullition, ce qui est souvent vérifié.

Les hexanes se préparent par hydrogénation des oléfines à température ambiante sur platine/silicagel (9). Ceci nous permet de vérifier la structure de l'oléfine préparée, et surtout de constater s'il y a, ou non, isomérisation de squelette.

A. SYNTHÈSES

Nous nous contentons de donner un schéma des préparations d'hexènes purs ou de mélanges simples.

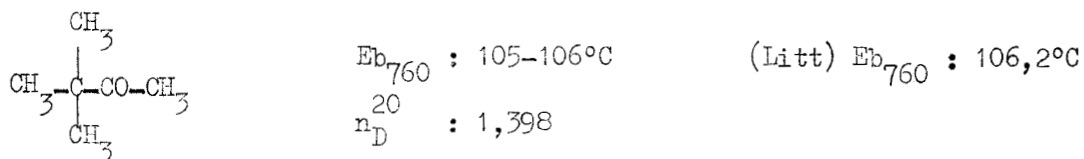
1. STRUCTURE du DIETHYL-2,2 BUTANE



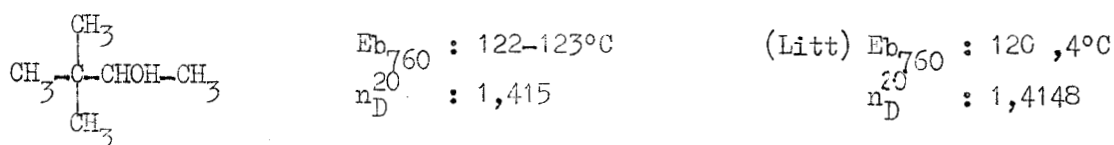
L'hydrate de pinacone a été obtenu selon (10) avec un rendement de 45 %. (F : 42°C) .

./...

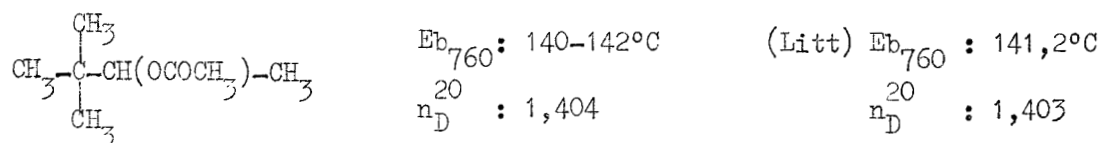
Par transposition en milieu acide, on obtient la pinacoline.
(R : 75 %) .



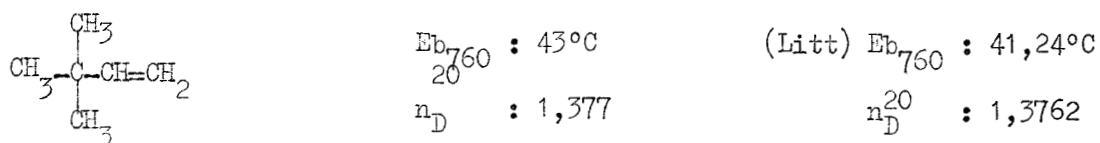
L'hydrogénation sur Nickel Raney à l'autoclave à 100°C sous 120 kg/cm² conduit à l'alcool pinacolique. (R : 80 %) .



L'acétate obtenu en portant à l'ébullition l'alcool dans un excès d'anhydride acétique, est lavé à l'eau saturée de bicarbonate de sodium et distillé (R : 94 %) .

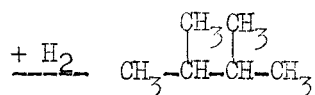
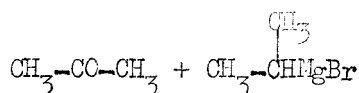
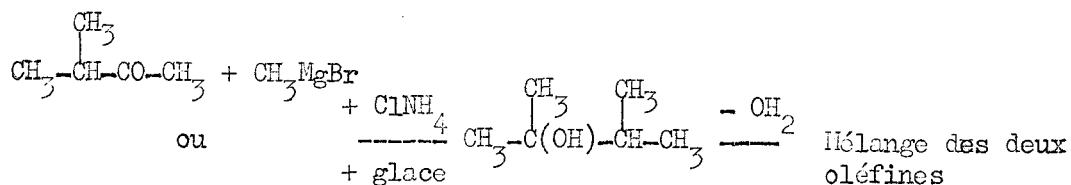


La pyrolyse de l'acétate à 480°C sur laine de quartz libère le diméthyl-3,3 butène-1 .

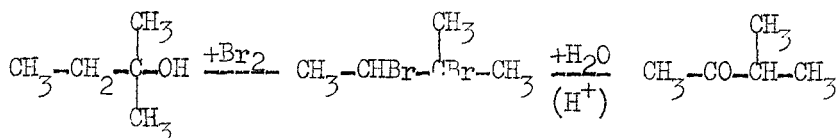


./...

2. STRUCTURE du DIMÉTHYL-2,3 BUTANE.

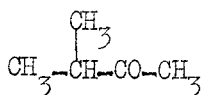


L'alcool intermédiaire, le diméthyl-2,3 butanol-2 s'obtient par condensation : (1) de la méthyl isopropyl cétone (11) (elle-même obtenue à partir de l'alcool amylique tertiaire) sur le magnésien du bromure de méthyle .



L'addition de brome à froid suffit au départ de la réaction, mais un léger chauffage d'appoint est indispensable à son entretien.

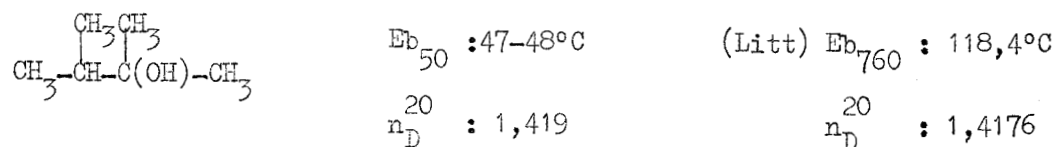
L'hydrolyse acide terminée, la cétone est entraînée à la vapeur, et ainsi séparée d'un résidu brunâtre lacrymogène. (R : 60 %)



Eb₇₆₀ : 93-94°C
n_D²⁰ : 1,390

(Litt) Eb₇₆₀ : 93°C
n_D²⁰ : 1,3879

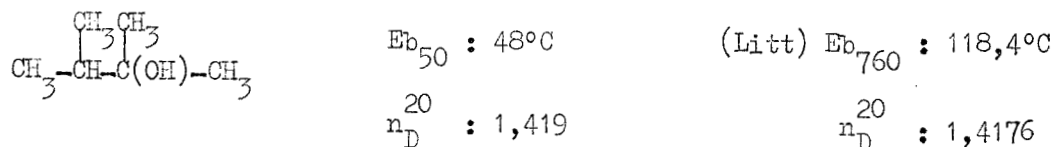
La condensation avec un léger excès du magnésien du bromure de méthyle, après hydrolyse en présence de chlorure d'ammonium, donne uniquement le diméthyl-2,3 butanol-2 avec un rendement de 80 % .



(2) de l'acétone sur le magnésien du bromure d'isopropyle (12) .

Le diméthyl-2,3 butanol-2 était précédemment distillé sous pression réduite (P = 50 mm de Hg) pour éviter la deshydratation directe sur l'ensemble acide que représentent la ponce et le pyrex .

Une fraction de l'important résidu de distillation est entraînée (R : 35 à 40 %) .



La distillation sous pression atmosphérique est possible en milieu légèrement basique (addition d'une ou deux pastilles de potasse). Le résidu de distillation est alors diminué et le rendement augmente d'environ 10 % .

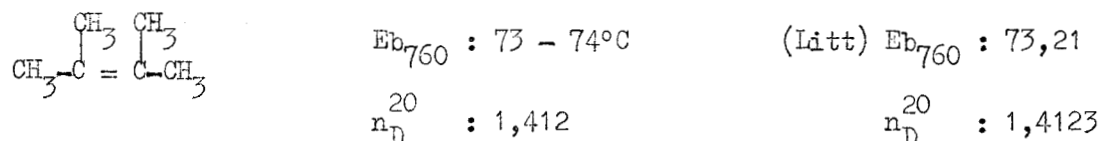


./...

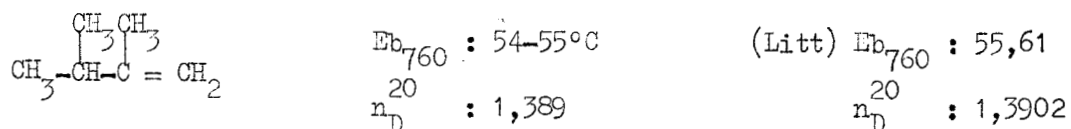
La deshydratation de l'alcool tertiaire est réalisée de deux manières :

- selon une méthode directe et pratique, par simple distillation en présence d'iode bisublimé (7) : on aboutit à un mélange riche en diméthyl-2,3 butène-2 (75 %) avec un rendement supérieur à 80 % .

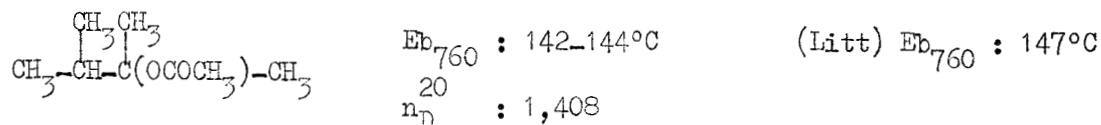
L'impureté plus lourde est éliminable par distillation .



- par pyrolyse à 300°C de l'acétate correspondant qui donne au contraire un mélange à 85 % de diméthyl-2,3 butène-1 .



L'acétate est obtenu (13) en portant à l'ébullition pendant cinq heures un mélange de diméthyl-2,3 butanol-2 (1 mole), de pyridine, (1 mole) et d'anhydride acétique (2 moles). On ajoute de l'eau. La couche supérieure est lavée à l'acide chlorhydrique, à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau, séchée et distillée. On recueille un peu d'oléfines, puis l'acétate avec un rendement de 60 %.



./...

La séparation des oléfines des mélanges ci-dessus est aisée :
le composant prépondérant est isolé par distillation sur une colonne à garnissage métallique .

On hydrogène le mélange d'oléfines sur platine/silicagel
et on obtient le diméthyl-2,3 butane pur à la chromatographie .

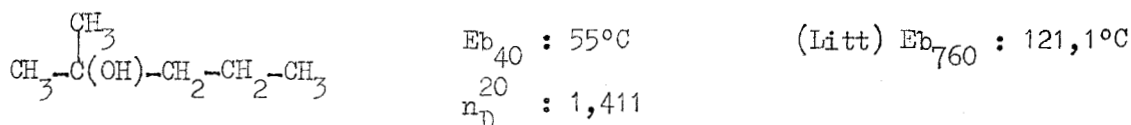
3. STRUCTURE du MÉTHYL-2 PENTANE .

On prépare trois mélanges d'oléfines :

- 3 a . Mélange de méthyl-2 pentène-1 et méthyl-2 pentène-2
- 3 b . Mélange de méthyl-2 pentène-2 et méthyl-4 pentène-2
- 3 c . Mélange de méthyl-4 pentène-2 et méthyl-4 pentène-1 .

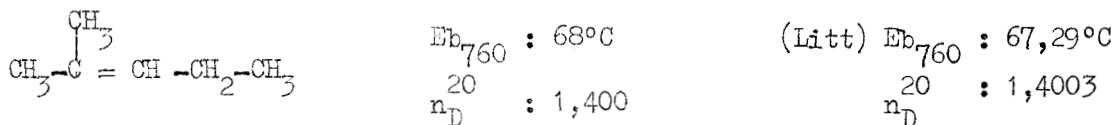
3 A - Mélange de méthyl-2 pentène-1 et méthyl-2 pentène-2

Au magnésien du bromure de propyle on ajoute l'acétone ;
l'hydrolyse en présence de chlorure d'ammonium donne l'alcool tertiaire
(R: 65 %) .



On reprend avec cet alcool tertiaire les deux méthodes
précédentes :

- la deshydratation directe en présence d'iode bisublimé donne environ
75 % de méthyl-2 pentène-2 (R : supérieur à 80 %) .

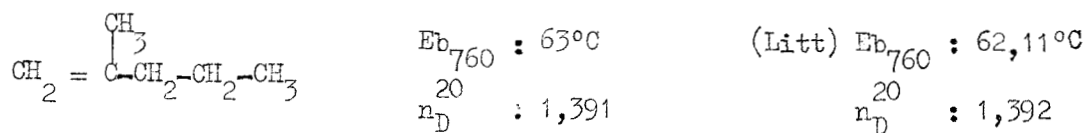


./...

- la pyrolyse de l'acétate à 300°C favorise au contraire la formation de méthyl-2 pentène-1 dans une proportion supérieure à 80 % .

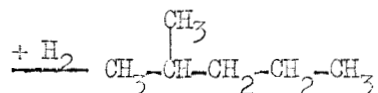
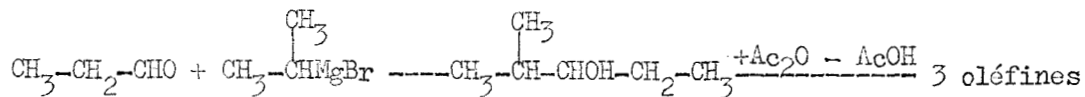
On hydrogène le mélange d'oléfines pour obtenir le méthyl-2 pentane .

Du méthyl-2 pentène-1, obtenu par dimérisation du propène sur composés organo-aluminiques nous avait été fourni par les laboratoires KUHLMANN. Une distillation soignée sur colonne d'un mètre de hauteur à remplissage de verre nous a permis d'éliminer les 8 % d'impuretés composées de méthyl-2 pentène-2, méthyl-4 pentène-2, méthyl-2 pentane, hexène-2 et peut-être diméthyl-2,3 butène-1 .



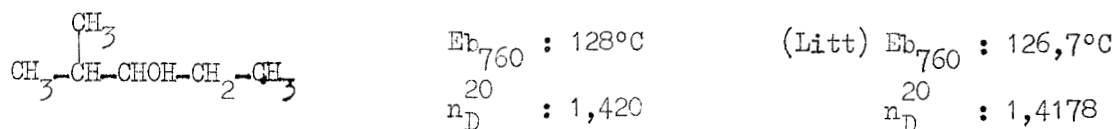
Après hydrogénation de ce mélange, sur platine/silicagel, nous avons identifié par chromatographie, le méthyl-2 pentane, l'hexane normal, et des traces d'un constituant pouvant correspondre au diméthyl-2,3 butane .

3 b - Mélange de méthyl-2 pentène-2 et méthyl-4 pentène-2 (cis et trans)

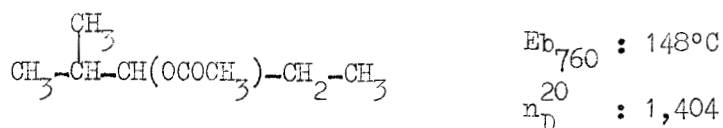


./...

Au bromure d'isopropyl magnésium; on ajoute l'aldéhyde propionique; après hydrolyse sur glace, NH_4Cl , on distille (R = 65 à 70 %).

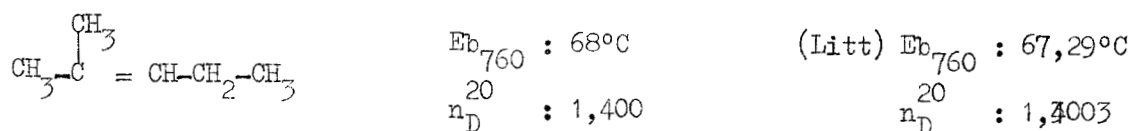


On isole l'acétate obtenu en portant à l'ébullition l'alcool dans un excès d'anhydride acétique (R : 92 %).



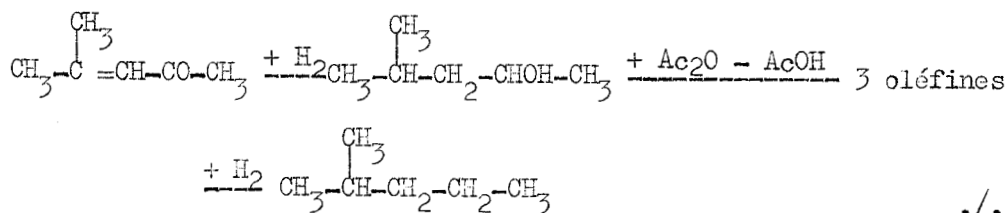
La pyrolyse de cet acétate à 480°C sur laine de quartz donne les trois oléfines attendues.

Le méthyl-2 pentène-2 utilisé pour les études de la troisième partie, provient de ce mélange; deux distillations successives sur colonne d'un mètre à garnissage métallique ont permis son isolement à l'état pur.

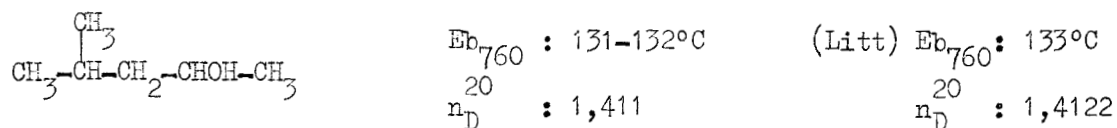


L'Hydrogénation conduit à un seul constituant identique au saturé 3 a.

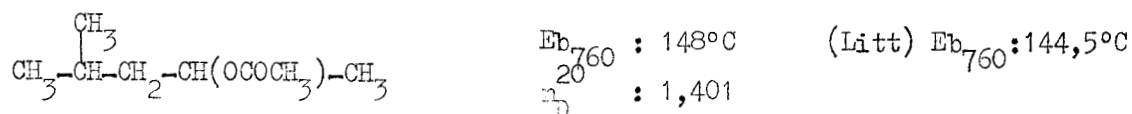
3 c - Mélange de méthyl-4 pentène-2 et méthyl-4 pentène-1.



L'hydrogénation à l'autoclave de l'oxyde de mésityle sous 120 kg/cm² à 100°C en présence de nickel de Raney donne le méthyl-4 pentanol-2 (R : 85 %) .

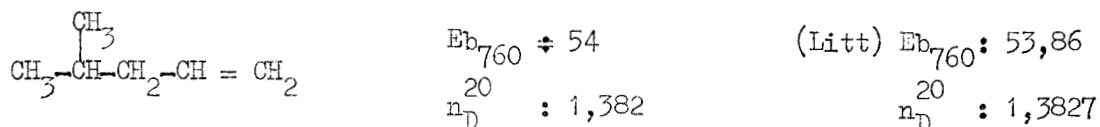


L'acétate, obtenu en portant à l'ébullition l'alcool et un excès d'anhydride acétique est isolé (R : 92 %) .



Les trois oléfines obtenues par pyrolyse donnent un seul saturé identique à 3 a et 3 b .

Deux de ces isomères ont également été isolés pour les études de la troisième partie; les distillations successives sur colonne d'un mètre nous permettent d'isoler le méthyl-4 pentène-2 (trans pour 95 %); une distillation complémentaire sur Podbielniak nous donne le méthyl-4 pentène-1 .



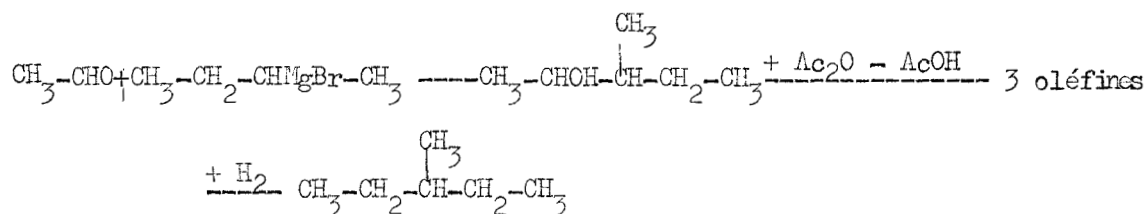
4. STRUCTURE du METHYL-3 PENTANE

On prépare deux mélanges d'oléfines :

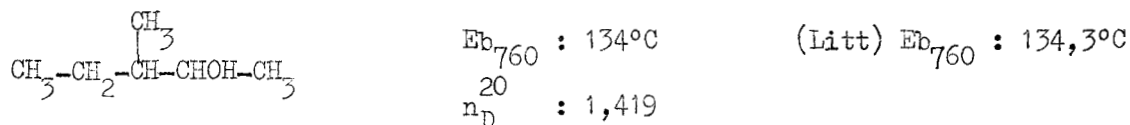
- 4 a . Mélange de méthyl-3 pentène-2 et méthyl-3 pentène-1
- 4 b . Mélange de méthyl-3 pentène-2 et méthylène-3 pentane .

./...

4 a . Mélange de méthyl-3 pentène-1 et méthyl-3 pentène-2 (cis et trans)



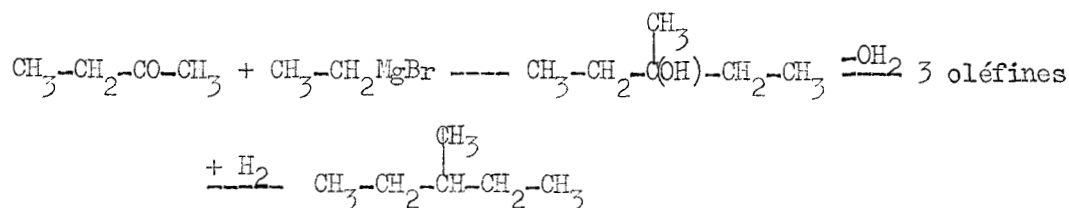
L'aldéhyde acétique distillée sur acide paratoluène sulfonique est additionnée à - 5°C au magnésien du bromo-2 butane. Après hydrolyse sur glace, NH₄Cl, on distille (R : 60 %) .



L'acétate préparé de la manière habituelle est pyrolysé, sans distillation préalable, à 480°C sur laine de quartz .

On hydrogène une fraction du mélange des trois oléfines obtenues, toujours sur platine/silicagel et isole un produit pur à la chromatographie .

4 b . Mélange de méthyl-3 pentène-2 (cis et trans) et de méthylène-3 pentane



./...

Les premiers éléments isolés par distillation sont trois oléfines (14) (R : 50 %) : le méthylène-3 pentane, le méthyl-3 pentène-2 (cis) et essentiellement le méthyl-3 pentène-2 (trans) .

L'alcool obtenu par condensation de la méthyl éthyl cétone sur le magnésion du bromure d'éthyle , puis hydrolyse sur glace et chlorure d'ammonium est séparé de l'éther et directement traité à l'iode .

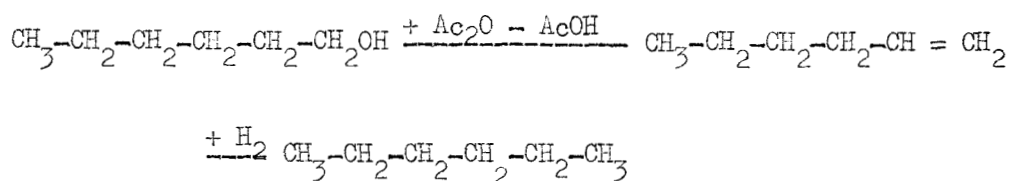
On hydrogène sur platine/silicagel le mélange d'oléfines et on obtient le méthyl-3 pentane (identique à 4. a) pur à la chromatographie .

5. STRUCTURE de L'HEXANE NORMAL .

On fait trois préparations différentes :

- 5 a . Hexène-1 seul
- 5 b . Mélange d'hexène-1 et d'hexène-2
- 5 c . Mélange d'hexène-2 et d'hexène-3 .

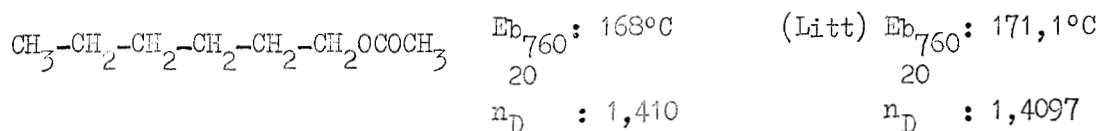
5 a. Hexène-1



L'hexène-1 se prépare facilement à partir de l'hexanol primaire commercial .

On porte à l'ébullition durant cinq heures le mélange d'hexanol et d'anhydride acétique en excès, lave à l'eau bicarbonatée; la couche supérieure est séchée et distillée (R : 90 %) .

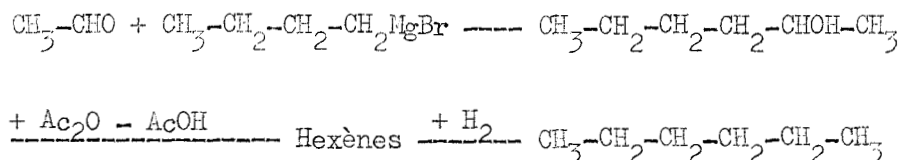
./...



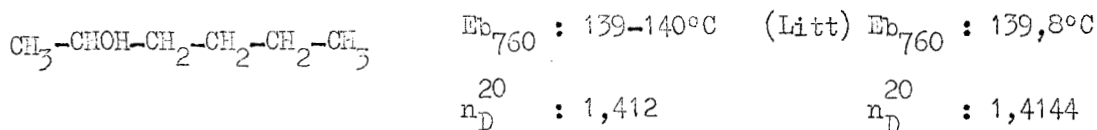
On pyrolyse sur laine de quartz à 520°C l'acétate d'hexyle et on obtient le carbure avec un rendement de 60% (au premier passage), mais avec un degré de pureté de 90% .

Le passage systématique sur les diverses colonnes chromatographiques de l'oléfine et de la fraction hydrogénée nous permet d'affirmer la présence de méthylène-3 pentane aux côtés de l'hexène prévu.

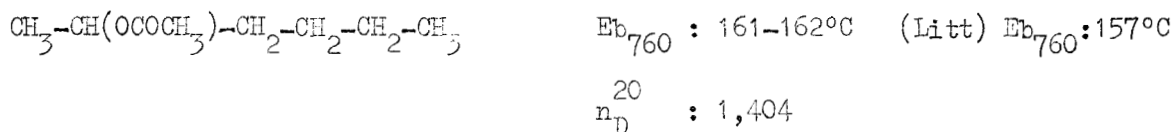
5 b. Mélange d'hexène-1 et d'hexène-2 (cis et trans)



L'aldéhyde acétique est additionnée à -5°C au magnésien du bromure de butyle; après hydrolyse avec ClNH_4 , on distille l'alcool (15) (R : 60 %).



On passe par l'acétate (R : 90%).

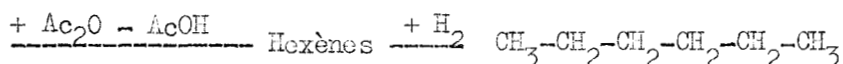
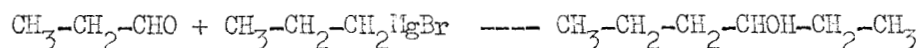


./...

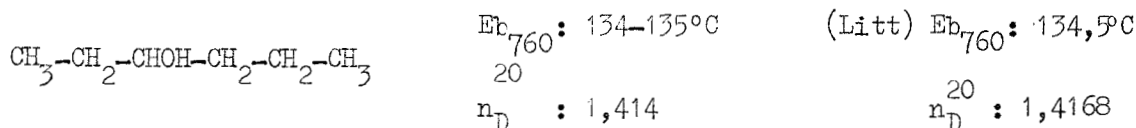
La pyrolyse à 480°C donne les trois hexènes .

On hydrogène et on obtient l'hexane pur à la chromatographie.

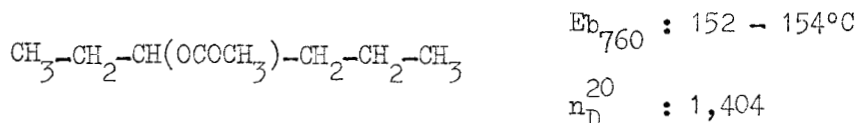
5 c. Mélange d'hexènes-2 et d'hexènes-3



Au magnésien du bromure de propyle, on ajoute l'aldéhyde propionique; après hydrolyse avec glace et ClNH_4 , on distille l'hexanol-3 (R : 72 %).



On isole l'acétate (R : 80 %)



La pyrolyse à 480°C donne un mélange d'hexènes dont trois constituants (au lieu de 4) sont repérés à la chromatographie .

L'hydrogénation à température ambiante sur platine/silicagel donne l'hexane pur (identique à 5 a et 5 b) .

B) - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Toutes les analyses ont été effectuées sur un appareil PERKIN ELLER 154 B (gaz éluant H₂)

./...

1 - ANALYSE QUALITATIVE PRELIMINAIRE

Nous avons d'abord identifié les divers hexènes dans les mélanges précédents , à l'aide d'une colonne de squalane :

Longueur de colonne : 2 m Température : 40°C
 Pression d'hélium 1,2 kg/cm² Débit 0,3 cm³/sec.

- a) Le diméthyl-3,3 butène-1 , obtenu pur ne pose pas de problème .
 b) Les diméthyl-2,3 butène-1 et 2 sont de même aisément séparables, leurs points d'ébullition étant assez différents pour qu'on puisse les séparer à l'état pur .
 c) Dans la série des méthyl-2 pentènes, les cinq isomères sont tous séparés : les trois mélanges 3 a, 3 b, 3 c donnent en tout cinq pics différents . Le tableau ci-dessous rappelle la composition de ces mélanges. Les méthyl pentènes y sont classés dans l'ordre des points d'ébullition, qui est aussi l'ordre de sortie, sur squalane.

	Eb	3. a	3. b	3. c
Méthyl-4 pentène-1	53,86			+
Méthyl-4 pentène-2 (cis)	56,38		+	+
Méthyl-4 pentène-2 (trans)	58,61		+	+
Méthyl-2 pentène-1	62,11	+		
Méthyl-2 pentène-2	67,29	+	+	

Le premier pic, donné seulement par 3. c doit être attribué au méthyl-4 pentène-1 et le quatrième, donné seulement par 3.a au méthyl-2 pentène-1 .

Le cinquième pic, commun à 3. a et 3. b , est celui du méthyl-2 pentène-2 .

./...

Les deuxième et troisième pics correspondant aux méthyl-4 pentènes-2 cis et trans sont identifiés d'après les chromatogrammes de fraction de distillation de 3. b et 3. c en admettant que les dernières fractions sont plus riches en l'isomère trans, moins volatil .

- d) Dans la série des méthyl-3 pentènes, où les quatre isomères sont tous séparés, on opère de la même façon avec les mélanges 4. a et 4. b qui donnent chacun trois pics : les deux pics communs sont attribués aux méthyl-3 pentènes-2 cis et trans, en se fiant aux points d'ébullition; les deux autres correspondent sans ambiguïté aux deux oléfines en bout de chaîne .
- e) Une difficulté s'est présentée dans la série des hexènes normaux, les mélanges 5 a, 5 b, 5 c dont la composition est rappelée ci-dessous , donnant en tout quatre pics seulement.

	Eb	5 a (1 pic)	5 b (3 pics)	5 c (3 pics)
Hexène- 1	63,48	+	+	
Hexène- 3 cis	66,45			+
Hexène- 3 trans	67,09			
Hexène- 2 trans	67,88		+	+
Hexène- 2 cis	68,89		+	+

Le pic commun à 5 a et 5 b est dû à l'hexène-1 . Les deux pics communs à 5 b et 5 c sont ceux des hexènes-2. Comme précédemment, on se fie aux points d'ébullition pour admettre que l'hexène-2 trans apparaît avant le cis.

Le premier pic de 5 c représente un hexène-3 . L'autre hexène-3 et l'un des hexènes-2 passent ensemble : d'après les points d'ébullition , nous avons admis provisoirement qu'il s'agit de l'hexène-3 trans et de l'hexène-2 trans .

./...

2 . COMPARAISON DE DIVERSES COLONNES

Nous avons ensuite essayé d'autres colonnes de chromatographie en vue de rechercher les conditions qui donneraient, pour chaque problème, la meilleure séparation dans le temps le plus court.

Chaque mélange a donc été chromatographié sur les phases stationnaires suivantes :

- × Chloro naphthalène
- Tricrésyl phosphate
- Dinitrile adipique
- 3. 3' oxydipropionitrile (16)
- Ethyl Terphényl
- Diméthyl Formamide
- Emkarox
- Butyl Cellosolve

Ces diverses phases sont imprégnées (teneur de 50 ou 40 % en poids) sur de la brique tamisée (grains de 0,12 à 0,16 mm) et sédimentée.

On a porté dans le tableau n° 1 les temps de rétention relatifs de chaque constituant par rapport au méthyl-2 pentène-1 choisi comme corps de référence.

Ce tableau appelle les remarques suivantes:

Les composés saturés (17) sont séparés sur chloro-naphtalène et passent dans l'ordre croissant de leurs points d'ébullition .

Le diméthyl-2,3 butane et le méthyl-2 pentane se confondent sur les autres colonnes; sauf sur dinitrile adipique, où ils passent d'ailleurs dans l'ordre inverse.

./...

Les composés saturés sont moins retenus que les oléfines de même structure sur Tricrésyl phosphate et surtout sur dinitrile adipique.

Nous cherchons surtout à obtenir une bonne séparation dans les groupes d'oléfines de même structure :

Le diméthyl-3,3 butène-1, unique oléfine dans sa série, les diméthyl-2,3 butène-1 et diméthyl-2,3 butène-2 se distinguent très bien entre eux.

La série d'oléfines dérivant respectivement des méthyl-2 pentane et méthyl-3 pentane est séparée sur α . chloronaphtalène qui donne un excellent résultat pour des temps de rétention courts, mais aussi sur tricrésyl phosphate et squalane.

Par contre la série d'oléfines linéaires présente quelques difficultés de séparation; l'hexène-1, les hexènes-2 (cis et trans) sont identifiés . L'hexène-3 le plus volatil (vraisemblablement) se distingue des hexènes-2; sur dinitrile adipique, il se confond avec l'hexène-1; le deuxième hexène-3 n'a jamais été repéré .

./...

VALEURS DES α SUR LES DIVERSES COLONNES

Composant	Eb ₇₆₀	Dinitri- le adipique	Tricré- syl- phospha- te	Ethyl Terphé- nyl	Diméthyl Forma- mide	α chlo- ro naph- talène	Emkarox	Butyl Cello- solve	Squala- ne
Diméthyl ₂₂ butane	49°7					0,3			
Diméthyl _{3.3} butène	41°2	0,44	0,40	0,44	0,41	0,38	0,41	0,46	0,49
Diméthyl ₂₃ butane	58°	0,471	0,57	0,74		0,61	0,56		
Diméthyl ₂₃ butène ₁	55°6	0,81	0,78	0,79	0,78	0,75	0,70	0,80	0,77
Diméthyl ₂₃ butène ₂	73°2	1,52	1,69	1,57	1,54	1,75	1,59	1,55	1,63
Méthyl ₂ pentane	60°3	0,43	0,59	0,75		0,69	0,56		
Méthyl ₄ pentène ₁	53°9)	0,67	0,75	0,73	0,66	0,69	0,72	0,75
Méthyl ₄ pentène ₂ (c)	56°4)0,68	0,75)0,81)0,78	0,73)0,72)0,81	0,82
Méthyl ₄ pentène ₂ (t)	58°6)	0,80))	0,80))	0,87
Méthyl ₂ pentène ₁	62°1	1	1	1	1	1	1	1	1
Méthyl ₂ pentène ₂	67°3	1,12	1,22	1,20	1,17	1,22	1,19	1,19	1,2
Méthyl ₃ pentane	63°3	0,52	0,69	0,89		0,79	0,67		
Méthyl ₃ pentène ₁	54°2								
Méthylène ₃ pentane	64°7	1,12	1,15)1,25	1,15	1,12	1,14	1,11	1,11
Méthyl ₃ pentène ₂ (c)	57°7)1,27	1,30)	1,32	1,28	1,27	1,28	1,32
Méthyl ₃ pentène ₂ (t)	70°4)	1,46	1,41	1,43	1,45	1,42	1,35	1,41
Hexane	68°7	0,56	0,83	1,04		1 ₊	0,63		
Hexène ₁	69°5	0,94	1,01	1,05	1,06	1,05	1 ₊	1 ₊	1 ₋
Hexène ₂ (c)	68,9	1,01	1,17	1,25	1,19	1,19	1,14	1,14	1,26
Hexène ₂ (t)	67,9	1,20	1,28	1,31	1,29	1,25	1,27	1,25	1,41
Hexène ₃ (c)	66°4)0,91				1 ₊			1,31
Hexène ₃ (t)	67°1)							

./...

L'analyse chromatographique quantitative n'est guère plus immédiate . La méthode consistant à ramener en pourcent les produits de la hauteur du pic inscrit sur le chromatogramme par le temps de rétention donne une valeur très approximative de la composition du mélange dosé. Nous procédons à un étalonnage de l'appareil en comparant pour un certain nombre d'échantillons fabriqués les pourcents déduits des chromatogrammes aux pourcents pondéraux réels .

Un tel étalonnage est valable pour les mélanges à deux constituants. Nous nous limitons dans les cas plus complexes à reproduire le chromatogramme d'un mélange inconnu par celui du mélange préparé.

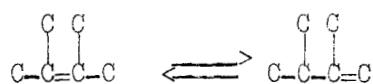
DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE CATALYSEURS METALLIQUES
SUPPORTES POUR L'ISOMERISATION DE POSITION
DES DOUBLES LIAISONS

Nous nous sommes proposés d'étudier le comportement des hexènes au contact d'un certain nombre de métaux de transition : le nickel, le platine et le palladium, catalyseurs d'hydrogénation classiques, le cobalt et le cuivre qui encadrent le nickel.

Ces métaux ont tous été déposés sur un même support, l'alumine, dans des conditions analogues et à des teneurs de 1 à 20 % .

Nous avons choisi comme réaction d'essai l'isomérisation réciproque des diméthyl-2,3 butènes-1 et 2 :



qui est la réaction la plus simple dans la série des hexènes . Le mélange est aisément analysable par chromatographie, et ces deux produits sont bien séparés des autres hexènes ainsi que des hexanes, ce qui permet de déceler aisément toute trace d'isomérisation squelettale ou d'hydrogénation. De plus, la préparation du mélange est simple, et les deux constituants sont isolables par distillation (Eb : 55°,6 et 73,2°).

Comme la réaction précédente peut se produire aussi bien sur les sites métalliques que sur les sites acides du support, nous avons cherché à repérer l'activité " métallique " de certains catalyseurs par la réaction de deshydrogénation du cyclohexane en benzène.

A - MODE OPERATOIRE

A.1 : Préparation des catalyseurs

L'alumine (support) est l'alumine Pechiney (variété A) tamisée en grains de dimension 19,21 AFNOR (0,063 à 0,1 mm) .

./...

Le catalyseur métal sur alumine est obtenu en imprégnant les grains d'alumine d'une solution aqueuse d'un sel du métal. Après évaporation lente de la solution et séchage à l'étuve, on réduit le sel sous courant d'hydrogène gaz.

Catalyseur au platine

On prépare une solution aqueuse à 1 % de platine à partir de cinq grammes d'acide chloroplatinique hexahydraté. On imprègne l'alumine (18) de cette solution, sèche et réduit par l'hydrogène à 250°C (montée en température en 5^h) .

On prépare ainsi cinq catalyseurs au platine numérotés de I à V.

Catalyseur au Palladium

La préparation est similaire à celle du platine en partant du chlorure de palladium dihydraté. Le chlorure de palladium est réductible à froid, mais la température de travail étant de 250°C, on a préféré conserver la méthode de préparation du catalyseur au platine.

On prépare deux catalyseurs au palladium I et II.

Catalyseur au nickel

On fabrique des solutions aqueuses à 1 % de nickel à partir de nitrate hexahydraté, d'acétate tetrahydraté et de formiate dihydraté. Ces trois sels sont auparavant séchés dans un dessiccateur à vide.

On imprègne l'alumine de l'une ou l'autre de ces solutions.

On réduit sous hydrogène gaz en portant progressivement le catalyseur à 450°C (48 heures au minimum). Les températures de décomposition et de réduction données habituellement semblent en effet insuffisantes lorsque le sel est imprégné.

./...

On prépare ainsi six catalyseurs au nickel numérotés de I à VI.

Catalyseur au cobalt et au cuivre

Des solutions aqueuses de nitrate de cobalt hexahydraté et de nitrate de cuivre trihydraté d'une teneur de 1 % en métal respectif sont déposées sur l'alumine. Le sel de cobalt est réduit, comme celui de nickel, à température élevée (450 ou 500°C) tandis que le sel de cuivre est traité à 350°C .

On a préparé trois catalyseurs au cobalt numérotés de I à III et deux catalyseurs au cuivre (I et II).

Chaque catalyseur réduit est conservé dans un flacon, et subdivisé en fractions avant emploi.

Ceci nous amène à utiliser la notation suivante :

Ex Pt III₃ caractérise la fraction (3) du catalyseur au platine III .

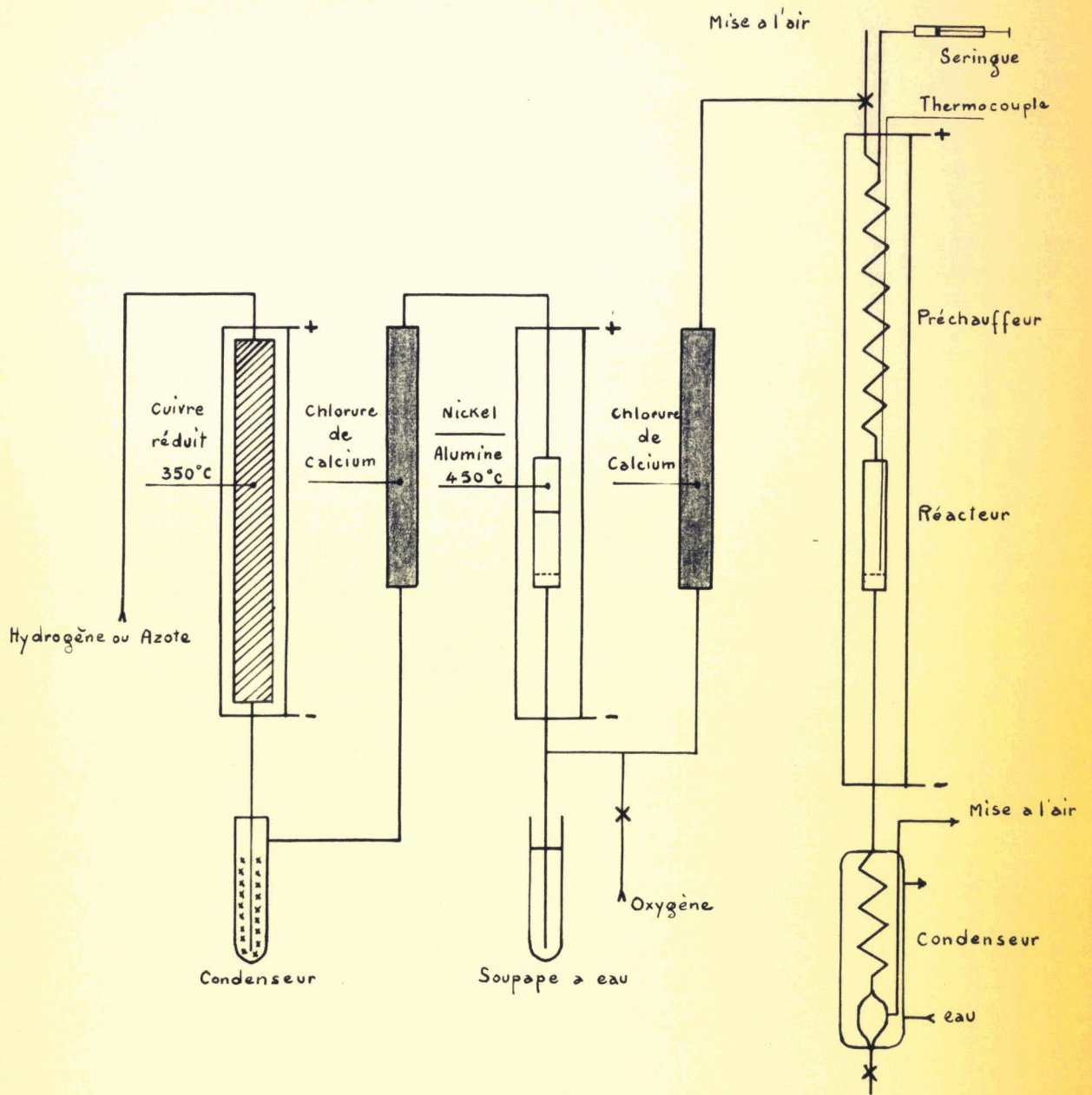
A. 2 : Appareillage

L'appareil utilisé est représenté par la figure n° 1 .

Le réacteur est limité à sa base par un verre fritté sur lequel repose le catalyseur et est surmonté d'une spirale de préchauffage. Un réfrigérant à eau condense les produits à la sortie.

Le four résulte de la superposition de pièces cylindriques en duralumin percées de cheminées, une cheminée centrale où se glisse le réacteur et deux cheminées latérales de ventilation: Le choix du matériau et la présence de colliers chauffants de plus forte puissance aux deux extrémités augmentent la largeur de la plage de température uniforme. La réserve de puissance; ou au contraire la possibilité de ventilation permettent d'obtenir rapidement la température de travail.

./...



BUS LILLE

Figure N° 1

La régulation à l'aide d'un " sensilab " permet d'obtenir à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ la température voulue à la surface du catalyseur. La température du lit de catalyseur est donnée par un couple chromel-alumel.

La nature même des catalyseurs nécessite un circuit de purification des gaz; l'hydrogène et l'azote traversent du cuivre réduit à 350°C , puis du nickel déposé sur alumine, à 450°C et sont séchés tout comme l'oxygène sur du chlorure de calcium.

A. 3 Etude expérimentale

Le catalyseur est placé dans le réacteur dans les conditions de réduction.

Le cyclohexane est séché, distillé et conservé sur chlorure de calcium, puis percolé sur gel de silice (préalablement porté à 400°C durant trois heures). Le gel de silice retient le benzène.

Le diméthyl-2,3 butène-2 est préféré à son isomère puisqu'obtenu en plus grande abondance, par deshydratation directe sur l'iode de l'alcool tertiaire. Le carbure, séché sur chlorure de calcium est distillé sur sodium - ce qui élimine les traces éventuelles d'alcool et complète le séchage - avant d'être percolé sur une colonne de gel de silice.

L'injection de cyclohexane ou de diméthyl-2,3 butène-2 est effectuée à l'aide d'une seringue mécanique.

Nous avons uniformisé pour tous les catalyseurs les conditions de passage du diméthyl-2,3 butène-2.

Température	250°C
Débit	4 cc/h

et conservé le plus souvent ces mêmes conditions pour le passage du cyclohexane.

./...

Des prises périodiques de produits à la base du condenseur nous permettent de suivre l'évolution de l'activité du catalyseur.

On prélève ainsi :

- 3 fractions de cyclohexane-benzène en 10 minutes.
 - 6 fractions de diméthyl-2,3 butène à des temps précis (en minutes).
- | | | | | | | |
|---|---|---|----|----|----|--|
| 2 | 4 | 8 | 16 | 32 | 52 | pour les essais sur platine et palladium |
| 2 | 4 | 8 | 12 | 20 | 28 | pour les essais sur nickel, cobalt et cuivre |

le temps zéro étant pris à l'apparition de la première goutte condensée.

Le cyclohexane est partiellement deshydrogéné en benzène; la composition du mélange cyclohexane-benzène est suivie à l'indice de réfraction.

Le diméthyl-2,3 butène-2 est transformé partiellement en diméthyl-2,3 butène-1 et on le verra, uniquement en cet isomère, et le mélange des deux oléfines est dosé par chromatographie sur α chloro-naphtalène (dosage approximatif sans étalonnage préalable).

Les résultats de l'analyse montrent la nécessité de régénérer l'activité du catalyseur. Le mode de réactivation varie avec le catalyseur.

Catalyseurs au platine et au palladium

Le catalyseur est régénéré sous courant d'oxygène aux environs de 300°C pendant 48 heures et placé quelques heures (quatre à cinq) sous hydrogène à 250°C.

Catalyseurs au nickel, cobalt, cuivre

On a repris un mode de réactivation semblable: on abandonne le catalyseur une nuit sous oxygène aux environs de 400°C, puis quelques heures sous hydrogène à 400°C également.

./...

On a en plus essayé la réactivation de ces trois catalyseurs par simple passage d'hydrogène à 400°C ou même 500°C durant une nuit selon un procédé déjà utilisé pour des catalyseurs au cobalt (Fischer Tropsch) (19).

B . Etude du platine - alumine

On a préparé des catalyseurs respectivement à 1 % (Pt II, III et IV), 2 % (Pt V), et 5 % (Pt I) .

B 1 : Catalyseurs platine/alumine non traités (18)

Les essais sont effectués à 250°C sur des échantillons contenant dans chaque cas 5 milligrammes de platine, dans l'ordre :

- injection du cyclohexane à 4 cm³/h
Purge à l'hydrogène : 20 minutes
- injection du diméthyl-2,3 butène-2 à 4 cm³/h (avec prélèvement pour analyse aux temps 2-4-8-16-32-52 mn).
Purge à l'hydrogène : 20 minutes
- injection de cyclohexane.
Purge à l'azote
- réactivation, puis nouveaux essais identiques.

Quelques résultats typiques sont résumés par le tableau N° 2 et les courbes (Figures 2,3,4) .

Ces résultats montrent que si le platine/alumine conduit à une isomérisation notable, l'encrassement est variable, en général rapide et la reproductibilité par réactivation peu satisfaisante.

L'isomérisation du diméthyl-2,3 butène-2 en diméthyl-2,3 butène-1 est pratiquement constante (catalyseur PtIII et Pt V) alors que le taux de deshydrogénation du cyclohexane en benzène qui était d'environ 20 % avant le passage du carbure tombe à zéro.

./...

TABLEAU N° 2

Isonérisation du diméthyl-2,3 butène-2 sur Pt/alumine

Catalyseur	% Benzène essai initial	% diméthyl-2,3 butène-1						% Benzène essai final	Figure
		2	4	8	16	32	52		
Pt III. 3	10	17	27	23,6	26,6	23,6		0	2.a
	16	21	31,4	31,5	31	26,7	21,2	0	2.b
	15	25,1	27,3	26,4	20,3	9,6	4,6	0	2.c
Pt V 1	18				28,2	31,8	31,8	0	
	9	28,5	30,6	30,3	32,4	31,6	30,6	?	3.b
	22		23,5	31,2	31,2	31,6		?	3.c
	20		30,3	30,5	30,4	29	25,3	3	3.d
Pt I 1		20	12,6	8,8	5,5	2,9	1,4		4.a
Pt I. 2	10	23,4	22	24,5	17,8	11,9	8,4		4.b
	9	22,6	22	18,9	15	9,7			4.c

L'activité isomérisante initiale et surtout finale n'est donc pas en rapport avec l'activité deshydrogénante; or la mesure rapide de la composition du mélange cyclohexane-benzène donne une idée de l'activité " métallique " du catalyseur puisqu'il est habituellement reconnu que seul le métal intervient dans le mécanisme de deshydrogénation (20).

./...

Catalyseurs Pt/Al₂O₃

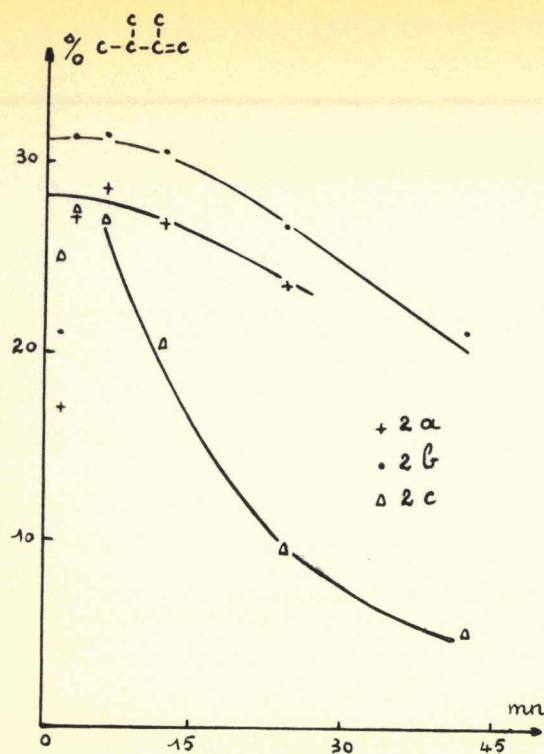


Fig: 2 Encrassement du Pt III. 3.

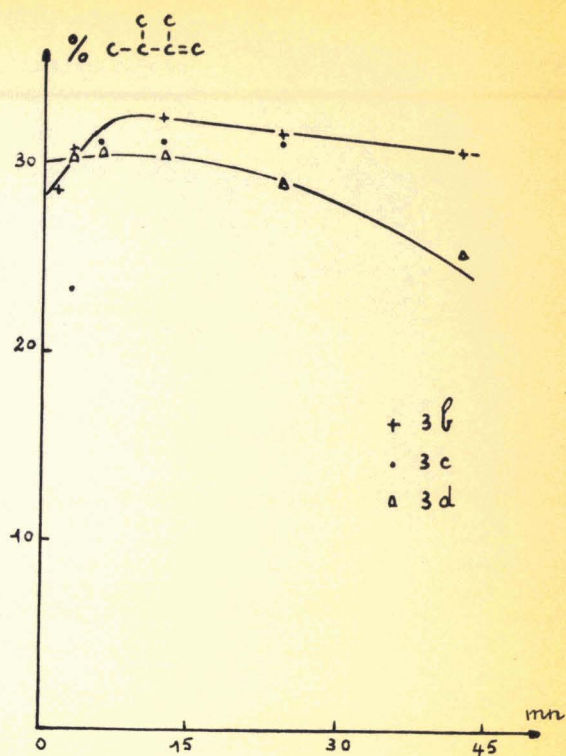


Fig: 3 Encrassement du Pt V. 1

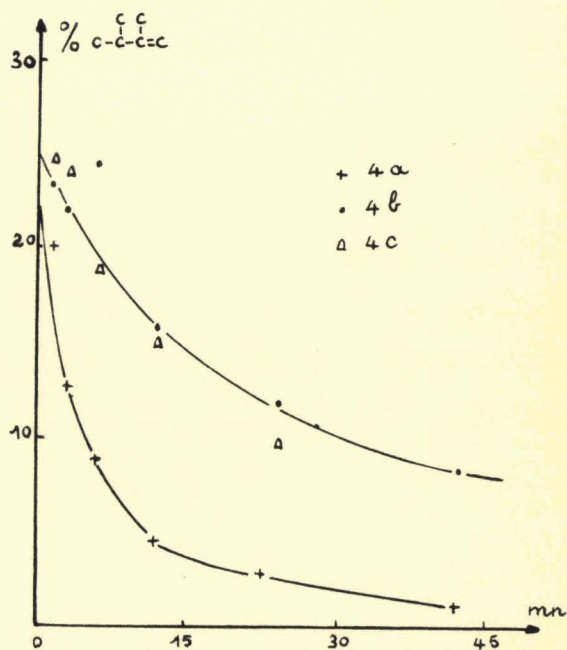


Fig: 4 Encrassement du Pt I



Ceci nous suggère que les sites métalliques n'agissent pas seuls pour l'isomérisation, mais que les centres acides du support interviennent.

On a en effet vérifié que si l'alumine à 250°C ne favorisait aucunement l'isomérisation du diméthyl-2,3 butène-2, par contre l'alumine acidifiée par l'acide chlorhydrique gazeux facilite l'isomérisation du carbure.

On essaye donc d'éliminer les sites acides formés lors de l'imprégnation et de la réduction du platine.

On reprend ici des méthodes de neutralisation de l'acidité de l'alumine utilisées par PINES et ses collaborateurs, neutralisation par la soude, le chlorure de sodium (21), les bases organiques (22, 23).

B. 2 Catalyseurs platine-alumine traités à la soude

Les fractions de platine précédemment essayées ou des fractions neuves, sont lavées à la soude (on agite le catalyseur dans 10 cm³ de soude 2 N pendant 30 mn), essorées, séchées dans un courant d'air, et replacées dans les conditions premières de réduction.

On reprend les essais dans les mêmes conditions de passage que précédemment (B. 1), et on obtient les résultats résumés dans le tableau n° 5 et les courbes des figures 5, 6 et 7.

Trois remarques se dégagent de ces résultats:

L_a deshydrogénation du cyclohexane est notablement affaiblie: les centres métalliques sont donc partiellement bloqués.

L'isomérisation, de même, est moins importante, et surtout l'encrassement devient extrêmement rapide.

Le taux d'isomérisation initial n'est pas rigoureusement proportionnel au taux de deshydrogénation, mais varie au moins dans le même sens (Figure 10).

./...

On peut donc admettre :

- que les catalyseurs platine/alumine traités à la soude sont purement métalliques, mais que leur aire métallique est plus faible.
- que la réaction d'isomérisation (B. 1) se produit à la fois sur les centres métalliques et les centres acides, mais que les centres métalliques sont rapidement encrassés.
- que les catalyseurs platine/alumine non neutralisés agissent essentiellement par leurs centres acides dont l'encrassement est moins rapide.

T A B L E A U 3

Isomérisation du diméthyl-2,3 butène-2 sur Pt/alumine + NaOH

Catalyseur	Benzène % initial	Diméthyl-2,3 butène-1						Benzène % final	Figu- re
		2	4	8	16	32	52		
Pt III.3	6	7,7	6,3	2,5	0	0		0	5.a
	12 à 13	4,6	2,8	1,7	0	0		0	5.b
Pt III.2	4	6,7	1,8	1,4	0,9	0,6		0	5.c
	11 à 12	6,5	4,2	2,2	0,7	0		0	5.d
	12,5	4,8	3,2	1,9	1,2	0,8		?	5.e
Pt V.1	11	10,5	7	?	1,8	1		0	6.a
	12,5	11	?	?	1,5	0,8		0	6.b
	12	?	7,8	4	1,7	0,8		?	6.c
Pt I.3		7,5	4,5	1,6	1	0,6			7.a
		6,5	4,5	1,5	0,8	0,5			7.b
	3	7,2	4,5	1,8	1,3	1			7.c

./...

Catalyseurs Pt / Al₂O₃ + soude 2N

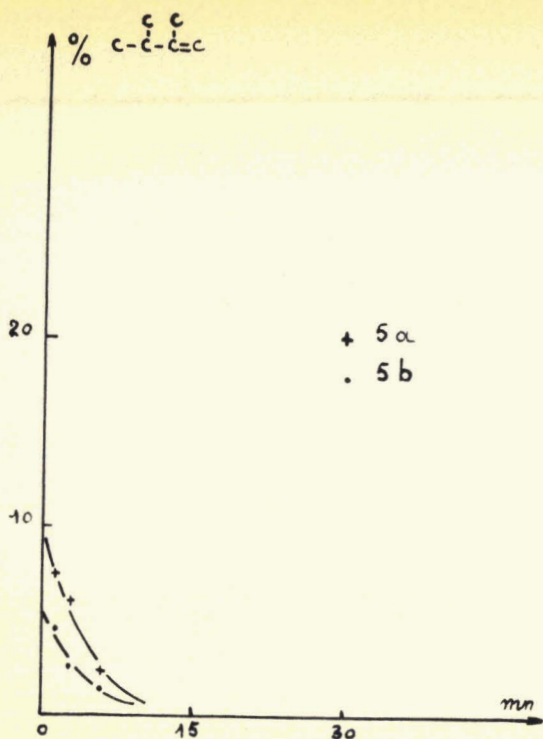


Fig: 5 Encrassement du Pt III. 3

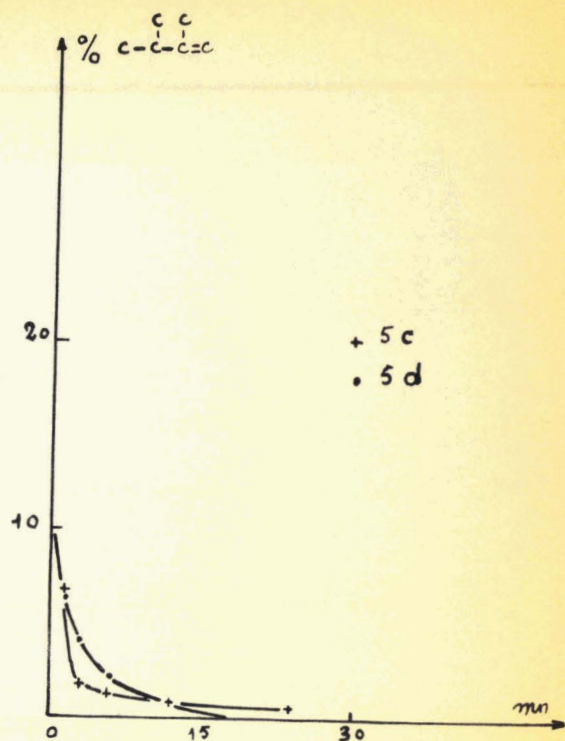


Fig: 5 Encrassement du Pt III. 2

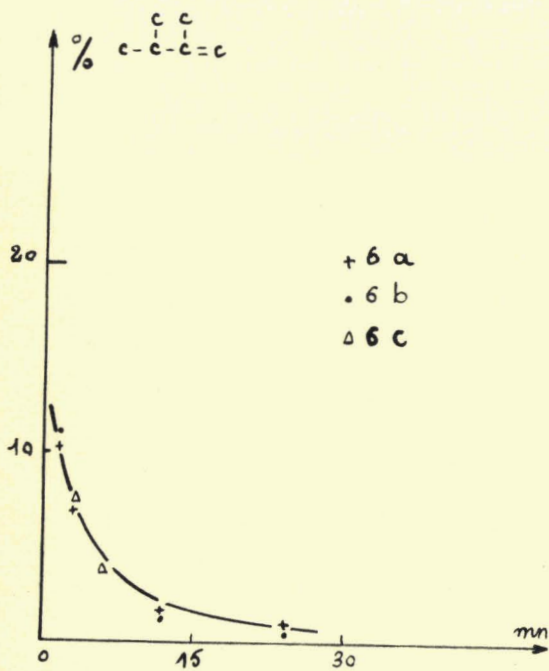


Fig: 6 Encrassement du Pt V. 1

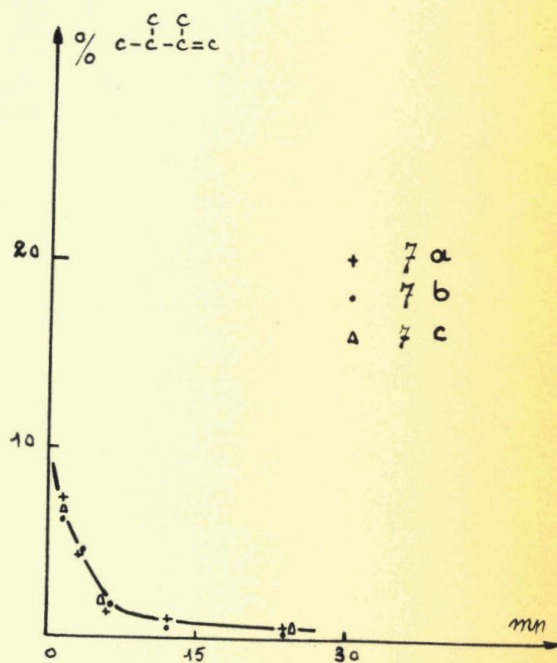


Fig: 7 Encrassement du Pt I. 3

B. 3 - Catalyseurs Platine Alumine traités au chlorure de sodium

Des fractions neuves de catalyseurs à 1 et 2 % en platine sont lavées au chlorure de sodium (on agite le catalyseur dans 10 cm³ de chlorure de sodium 2 N), essorées, séchées et replacées dans les conditions de réduction.

On conserve les mêmes conditions opératoires, et résume les résultats dans le tableau n° 4 et les courbes des figures 8 et 9.

T A B L E A U N° 4

Isonérisation du diméthyl-2,3 butène-2 sur Pt/Alumine + NaCl

Catalyseur	Benzène % initial	Diméthyl-2,3 Butène-1 en %					Benzène %	Figures
		2	4	8	16	32		
Pt. III. 6	8 à 9	5,4	7,7	5,7	4	2,2	0	8.a
	12 à 13	5,8	15,8	13,2	10,7	3	traces	8.b
Pt. V 2	6	17,7	21,5	18,1	10,9	5,4	0	9.a
	12 à 13	23,6	24,2	19,4	13,8	7,4	2 à 3	9.b
	6	28	28	24,3	13,2	4,9	0	9.c
	10	23,4	24,8	19,9	17,6	12,1		9.d
	2	5,4	4	3,7	2,6			9.e

En comparant les catalyseurs traités à la soude et au chlorure de sodium, on constate que les derniers donnent un taux initial d'isonérisation plus élevé, mais s'encrassent aussi rapidement.

./...

Catalyseurs au Pt + Chlorure de Sodium 2N

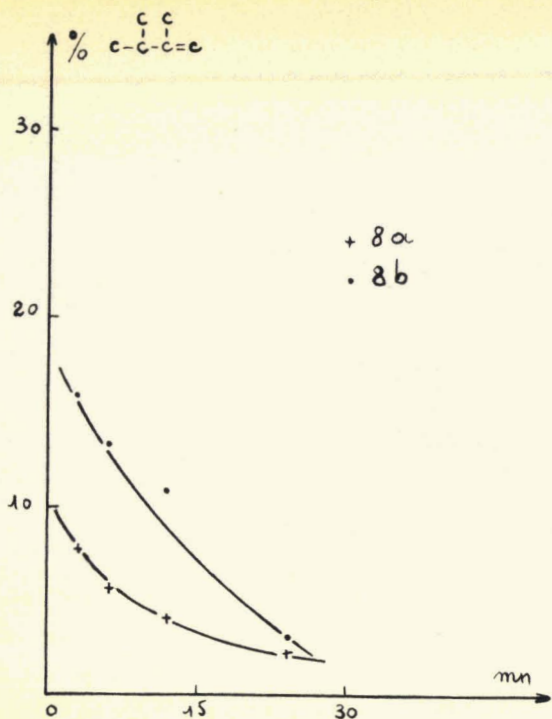


Fig: 8 Encrassement du Pt III.6

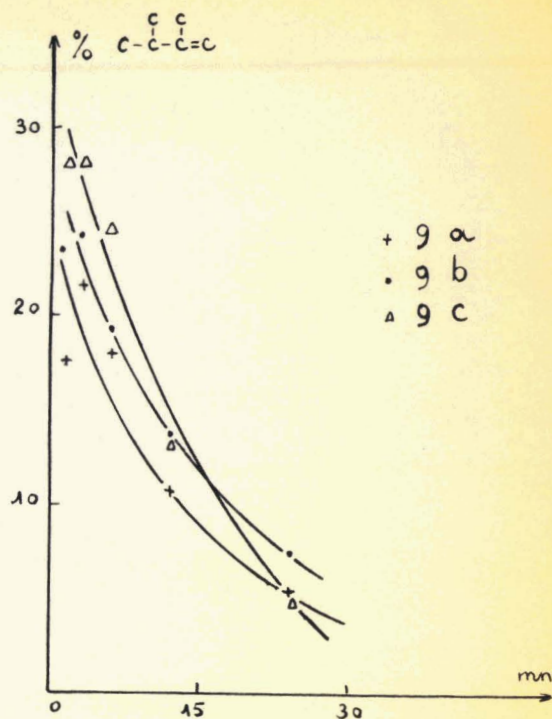


Fig: 9 Encrassement du Pt V.2

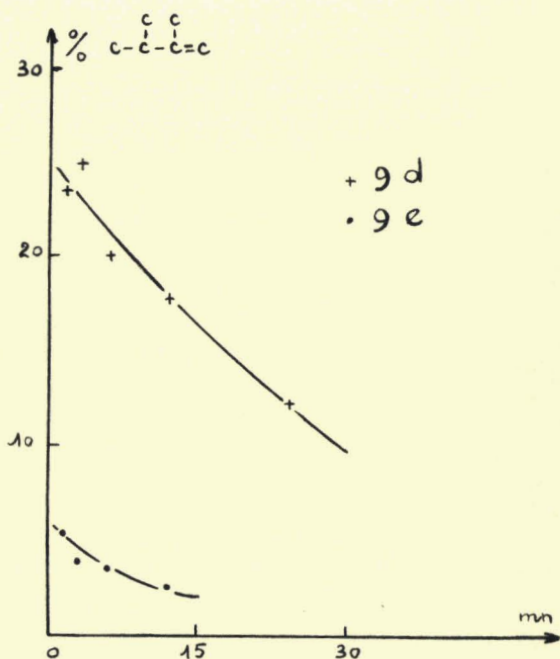


Fig: 9 Encrassement du Pt V.2



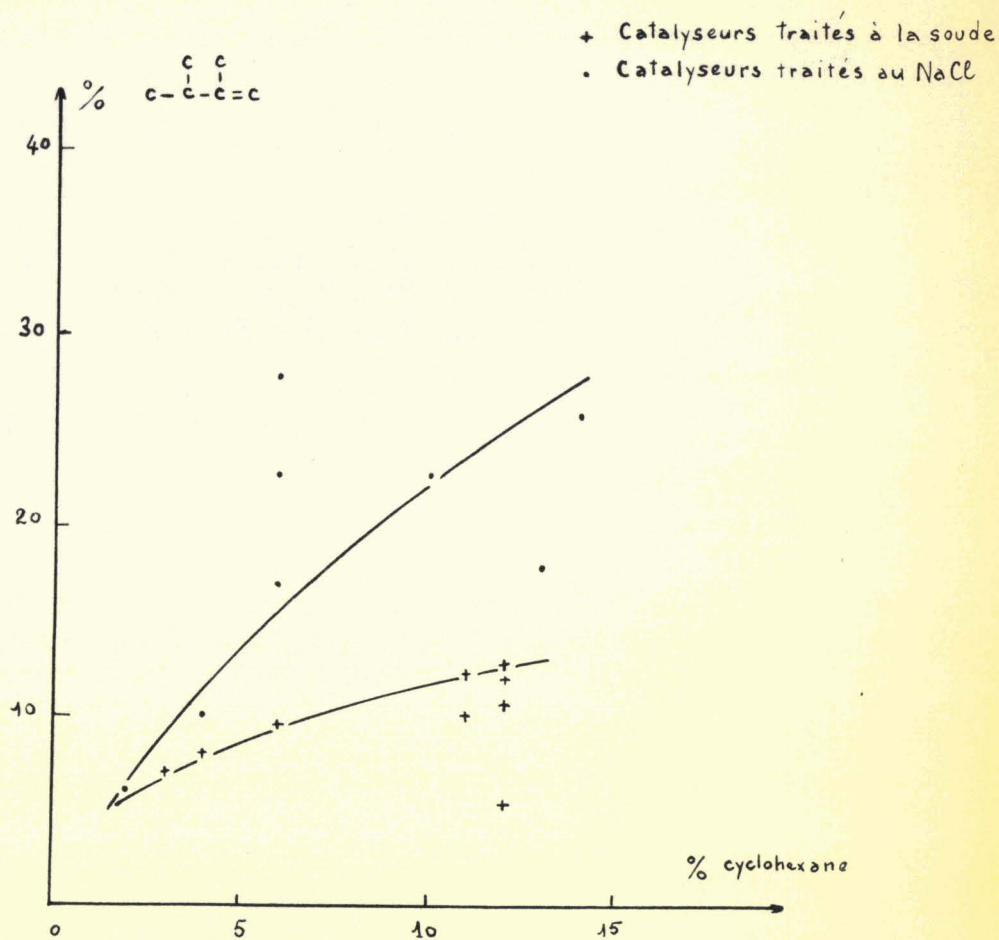


Fig: 10 Correspondance entre activité isomérisante et déshydrogénante pour Catalyseurs Pt/Al₂O₃ traités à la soude ou au chlorure de Sodium

En supposant que cet encrassement rapide soit caractéristique des sites métalliques, on peut penser que le chlorure de sodium neutralise les centres acides au même titre que la soude, mais en épargnant les centres métalliques.

Toutefois l'activité deshydrogénante n'est pas augmentée en proportion : la figure 10 montre que la deshydrogénation et l'isomérisation sont en gros, parallèles, mais que, pour une même activité métallique, les catalyseurs traités au chlorure de sodium sont plus isomérisants.

B. 4 - Neutralisation par les bases organiques

On a pensé reprendre la même succession de passages (cyclohexane, hydrocarbure, cyclohexane) sur une fraction neuve de platine alumine à 2 % (catalyseur Pt V. 3) en ajoutant simplement une base organique à l'hydrocarbure (sans modifier le temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur).

- Essai à la pyridine : 5 % en volume de pyridine dans l'hydrocarbure.

L'activité du catalyseur, d'origine métallique ou acide, est supprimée dès l'introduction de la pyridine.

- Essai à la pipéridine.

L'encrassement du catalyseur est presque immédiat.

CONCLUSION

La rapidité d'encrassement, surtout marquée pour les fractions de catalyseur d'activité purement métallique, qui seules nous intéressent, et la mauvaise reproductibilité des résultats nous ont conduit à ne pas retenir les catalyseurs au platine, et à essayer systématiquement quelques autres métaux.

./...

C.-Catalyseurs Palladium - Alumine

On a préparé, comme indiqué dans le paragraphe A. 1 deux catalyseurs au palladium.

Pd I : 1 % en palladium

Pd II: 2 % en palladium.

On reprend sur ces deux catalyseurs les essais effectués sur le platine alumine, dans des conditions analogues, c'est-à-dire: échantillon de 5 mg de palladium, température de 250°C, injections successives à 4 cm³/h de cyclohexane, diméthyl-2,3 butène-2 et cyclohexane.

On présente les résultats principaux par le tableau n° 5 et les courbes des figures 11 et 12 .

T A B L E A U 5

Isomérisation sur palladium/alumine

Catalyseur	Benzène % initial	% Diméthyl-2,3 butène-1						Benzène % final	Figures
		2	4	8	16	32	52		
Pd I 1,	7,5		21	12,4	6,4	3,3		traces	11.a
	5	19,2	11,3	7,8	3,7	2,2	1,4	0	11.b
	2	12,3	17,7	15,7	10,3	6			11.c
Pd II 1	2	6,9	4,5	1,8	1,5			0	12.a
	1	6,5	3,3	1,5				0	12.b
	2	12,2	7,3	3	?	0,8	?		12.c

L'activité deshydrogénante est plus faible que celle obtenue avec le platine, bien que le nombre d'atomes de métal déposé soit plus élevé.

./...

Catalyseurs Palladium/Alumine

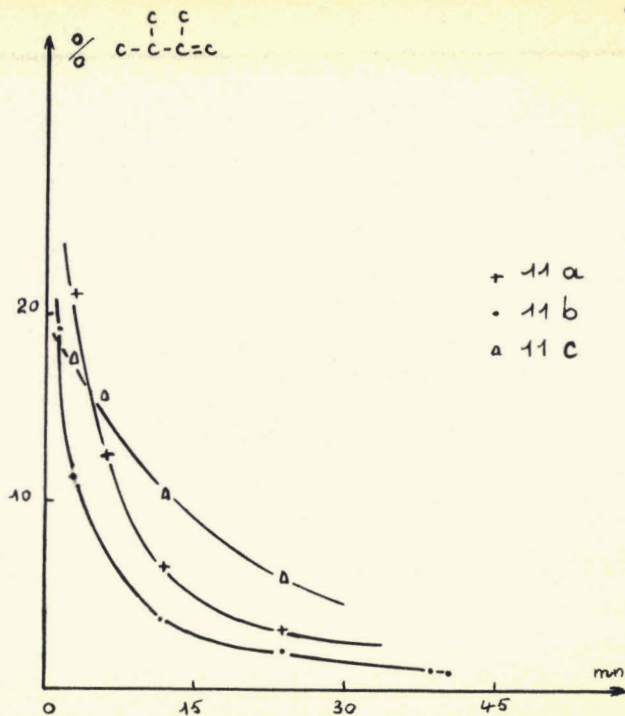


Fig: 11 Encrassement du Pd I.1

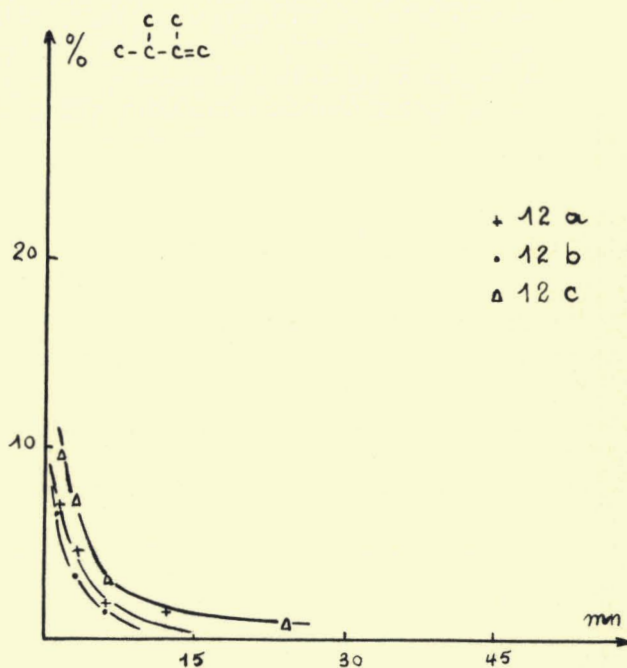


Fig: 12 Encrassement du Pd II.1



De plus elle baisse progressivement après chaque régénération .

L'activité isomérisante elle-même est faible, et l'encrassement très rapide; si l'on attribue comme précédemment, l'isomérisation avec encrassement lent à l'effet des centres acides, les catalyseurs palladium/alumine seraient moins acides que les catalyseurs platine/alumine. Tous deux résultent de la réduction d'un chlorure, et la différence d'acidité est probablement due à la possibilité de réduction à température plus basse du chlorure de palladium.

Les catalyseurs au palladium ressemblent alors aux catalyseurs platine/alumine + soude ou platine/alumine + chlorure de sodium et présentent les mêmes défauts : encrassement rapide et mauvaise reproductibilité.

Les catalyseurs au platine et palladium étudiés s'avèrent donc peu intéressants : leur préparation à partir de chlorure rend acide l'alumine, et nous place dans des conditions de travail défavorables; les caractéristiques métalliques (encrassement rapide et mauvaise reproductibilité) des catalyseurs sont peu encourageantes.

D - Catalyseurs nickel-alumine

Bien que les catalyseurs au nickel n'aient pas été finalement retenus, ce sont ceux que nous avons étudiés le plus en détail.

On a imprégné (paragraphe A-1) l'alumine avec des solutions de nitrate, formiate et acétate de nickel, puis décomposé et réduit sous hydrogène aux environs de 400°C.

On a préparé et essayé les catalyseurs suivants :

Nickel I : Catalyseur à 1% en nickel (à partir de nitrate)

Nickel II et IV : Catalyseur à 5% en nickel (à partir de nitrate)

Nickel III : Catalyseur à 20% en nickel (à partir de nitrate)

Nickel V : Catalyseur à 5% en nickel (à partir d'acétate)

Nickel VI : Catalyseur à 5% en nickel (à partir de formiate).

./...

La réduction des sels de nickel, notamment de l'acétate et du formiate; nécessite le passage d'hydrogène à plus de 400°C durant 4 ou 5 jours; c'est le délai minimum pour voir la poudre catalytique perdre son aspect verdâtre et devenir noire de façon homogène.

On effectue sur les catalyseurs au nickel des essais dans des conditions un peu différentes de celles des paragraphes B et C

- On maintient la température d'isomérisation à 250°C
- On injecte toujours, dans l'ordre, cyclohexane et diméthyl-2,3 butène-2 à la vitesse de 4 cm³/h, mais on réactive :

soit selon la méthode classique qui consiste à rester 15 heures sous oxygène à 400°C, puis à revenir 5 heures sous hydrogène à 400°C. soit par simple passage d'hydrogène (24) pendant 20 heures à 400°C.

- On a travaillé sur des masses variables de nickel: 5, 25, 100 ou 200 milligrammes, et on rappelle donc pour chaque fraction de catalyseur la masse de métal qu'elle contient.

- les prélèvements de carbure pour analyse sont répétés aux temps 2, 4, 8, 12, 20, 28 mn.

Parmi les nombreux essais effectués, nous avons choisi quelques résultats typiques, portés dans le tableau n° 6 et les courbes des figures 13, 14, 15, 16, 17 .

./...

T A B L E A U N° 6

1ère partie : régénération sous O_2 2è et 3è partie : régénération sous H_2

Catalyseur	Benzène % initial	Diméthyl-2,3 Butène-1 en %						Figures
		2	4	8	12	20	28	
Ni IV 1 25 mg de Ni	4 (300°C)	17,3	15,4	11,8	12,3	15,7		13.a
	2 (300°C)	14,5	15,3	13,8	10,5	11	13,5	13.b
	5 (300°C)	12,8	16,1	16,8	8,9	9	11,7	13.c
Ni IV 2 100 mg de Ni	7 (300°C)	16,5	21,4	22,6	22,7	21,1	20,8	14.a
	5 (300°C)		16,4	19,3	21,7	18,3	17,9	14.b
	7 (300°C)		24,2	23,2	22,5	21,8	22	14.c
Ni V 1 100 mg de Ni	12 (400°C)		19	20,8	20,8	21,2	21,8	15.a
	12 (400°C)	15,8	19,5	22,8	22,9	22,7	23,4	15.b
	12 (400°C)		19,6	17,4	22	23,8	23,7	15.c
Ni VI 2 25 mg de Ni	5 (400°C)	9,4	11,4	11,1	9,3	9,9	9,2	16.a
	7 (400°C)		14,8	10,2		6	5,5	16.b
	7 (400°C)							
t mn	5	10	15	25	35	45	60	
Ni IV 4 200 mg nickel	25,8	28,5	29,2	29	27,8	24,8	20,2	17.a
	25,3	25	24,4	23,2	20,8	16,6	14,4	17.b
	27,3	23,4	22,4	20,6	18,8	15,2	10,3	17.c
		21,8	20,8	18,9	17,1	15,3		17.d

./...

Catalyseurs Nickel/Alumine

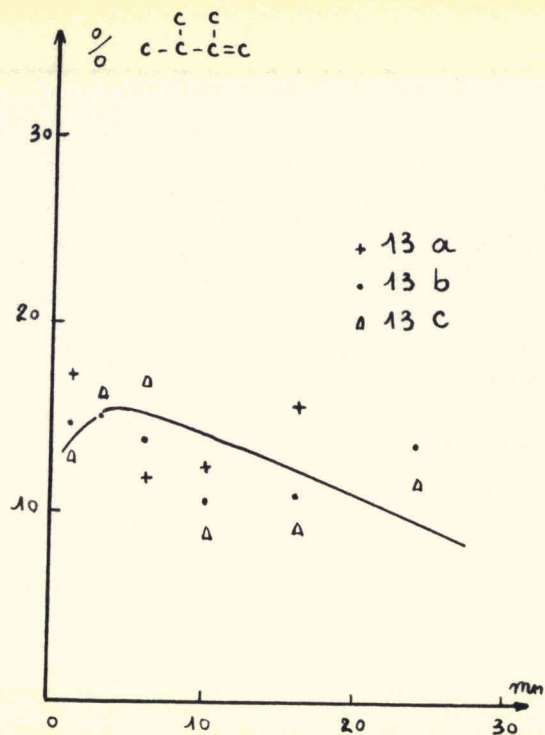


Fig: 13 Encrassement du Ni IV.1

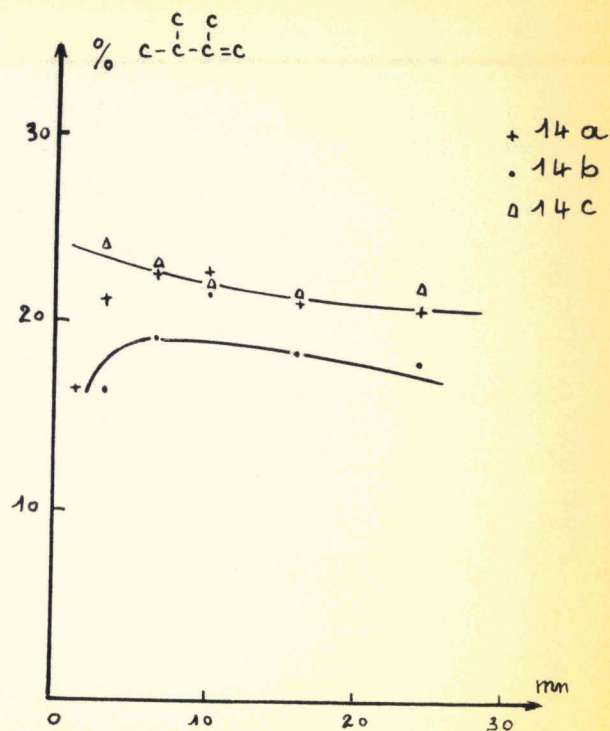


Fig: 14 Encrassement du Ni IV.2

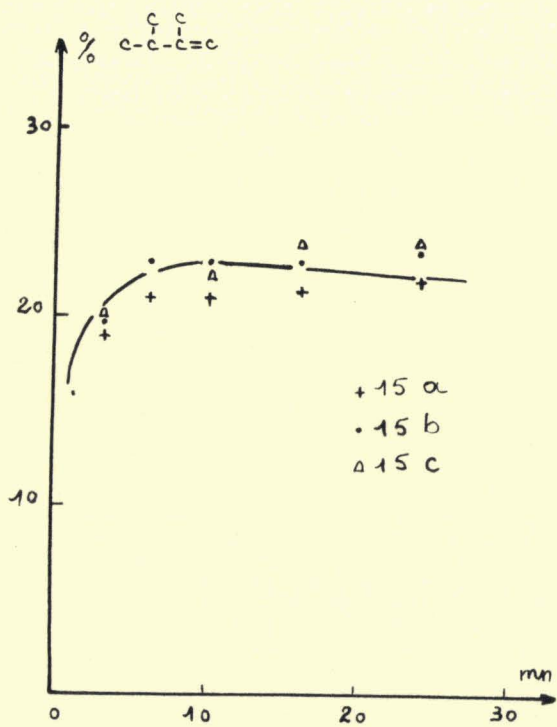


Fig: 15 Encrassement du Ni V.1

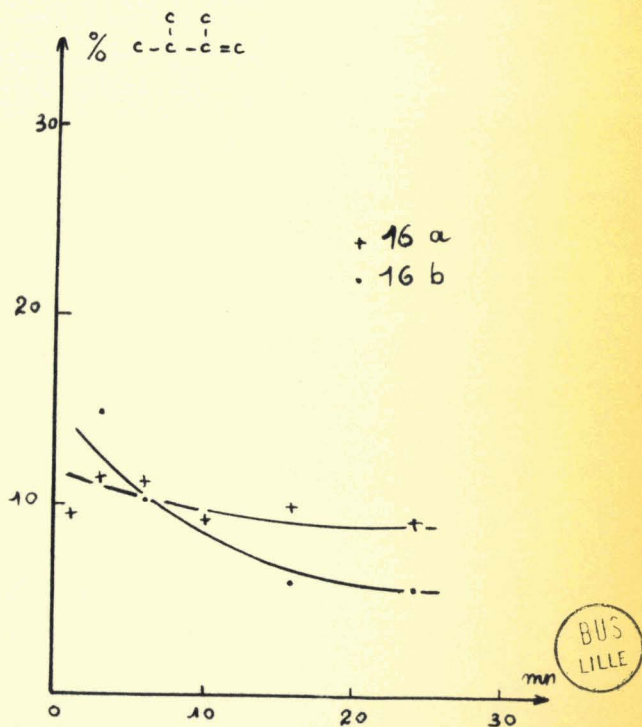


Fig: 16 Encrassement du Ni VI.2

Catalyseur Ni/Al₂O₃

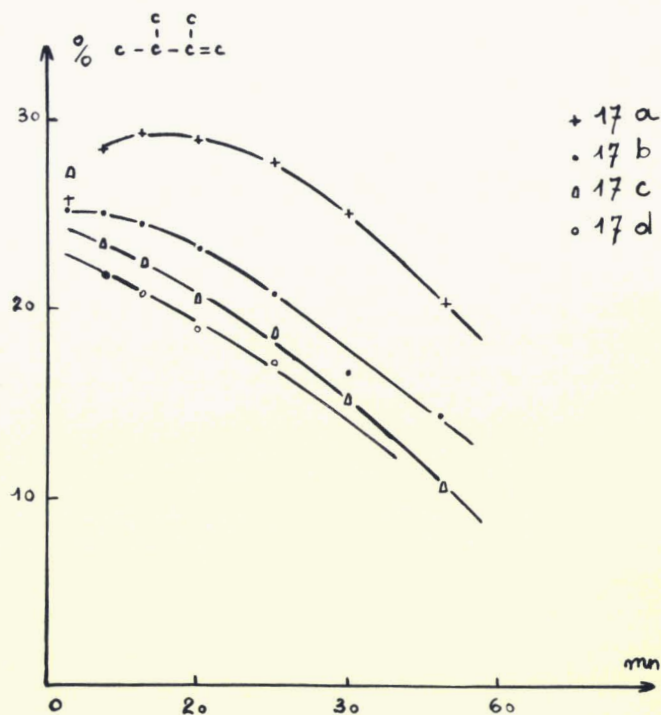


Fig: 17 Désactivation irréversible du Nickel/Alumine
après réactivation à l'hydrogène (Ni IV 4)

L'activité deshydrogénante est très faible: nous avons dû élever la température à 300 ou 400°C (les températures sont notées dans le tableau). Cette activité ne dépend pas du sel de départ: nitrate, acétate ou formiate.

La vitesse d'encrassement est variable, mais généralement inférieure à celle des catalyseurs au platine et au palladium. Elle est la même pour les catalyseurs préparés à partir de formiate, acétate ou nitrate de nickel. On ne peut pas supposer que ces anions rendent le support acide et on doit penser que cet encrassement lent est bien celui du nickel métal.

Nous avons remarqué, après d'autres (24) que le catalyseur s'empoisonne sous l'effet d'un hydrogène contenant des traces d'oxygène. Il n'est donc pas étonnant que la réactivation par l'oxygène soit capricieuse.

Nous avons spécialement purifié l'hydrogène par passage, après un four à cuivre à 350°, dans un réacteur à nickel/alumine à 450°C et observé que le catalyseur au nickel pouvait se régénérer par un séjour de 20 heures sous hydrogène à 400°C, sans jamais être en contact avec l'oxygène. La plupart des réactivations ont été faites ainsi, mais elles sont alors incomplètes et le catalyseur se désactive peu à peu irréversiblement (Ni IV. 4 Fig. 17).

Les catalyseurs au nickel peuvent donc être utilisés moyennant quelques précautions:

- Il est indispensable de parfaire la purification des gaz hydrogène et azote.

- Il est difficile d'éliminer le procédé de réactivation par l'oxygène. Quant à l'hydrogène, il maintient la durée de vie d'un catalyseur non encrassé. Or la stabilisation de l'activité des catalyseurs au nickel n'est assurée pour cette étude particulière qu'une trentaine de minutes.

./...

E - Catalyseurs Cuivre - Alumine

On a imprégné (paragraphe A) l'alumine d'une solution de nitrate et essayé deux catalyseurs de teneur en cuivre différente.

Cu I : Catalyseur à 5 % en cuivre

Cu II: Catalyseur à 20 % en cuivre.

Les conditions opératoires se rapprochent de celles utilisées pour le nickel : température d'isomérisation (250°C), injection du diméthyl-2,3 butène-2 à 4 cm³/h et prélèvement pour analyse aux temps 2, 4, 8, 12, 20 et 28 mn, isomérisation sur des masses variables de catalyseur (5, 25 et 100 mg de Cu), tentative de régénération par le seul passage d'hydrogène à 350-400°C.

La régénération par le passage d'oxygène à 400°C (20^h), puis réduction par hydrogène à cette même température est tentée quelquefois (et sera signalée dans le tableau); la deshydrogénation du cyclohexane étant inexistante à 250°C, cet essai est supprimé.

Nous rassemblons les résultats dans le tableau n° 7 et les courbes des figures 18, 19, 20 et 21 .

./...

T A B L E A U N° 7

Isonérisation du diméthyl-2,3 butène-2 sur Cu/Al₂O₃

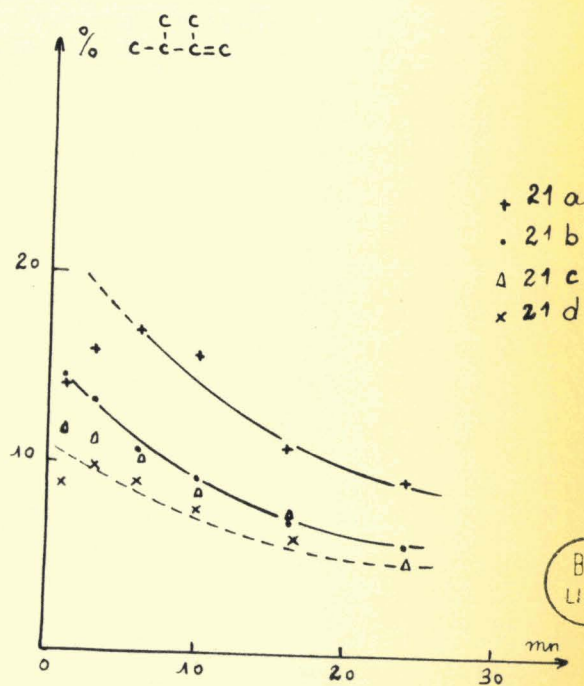
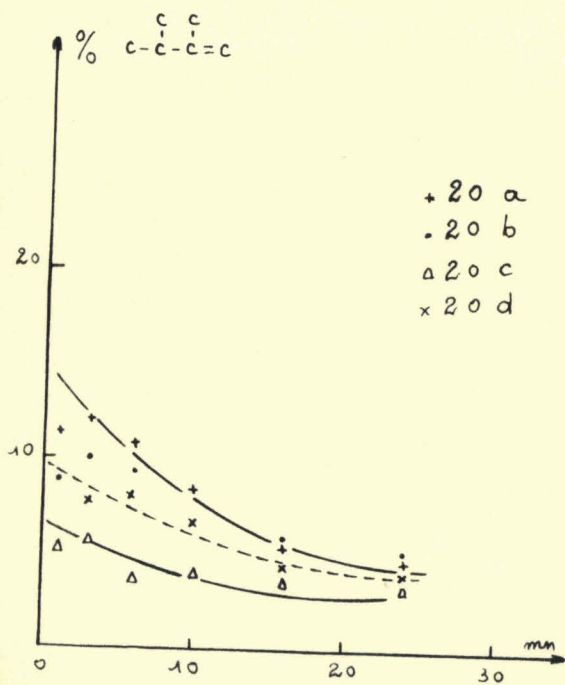
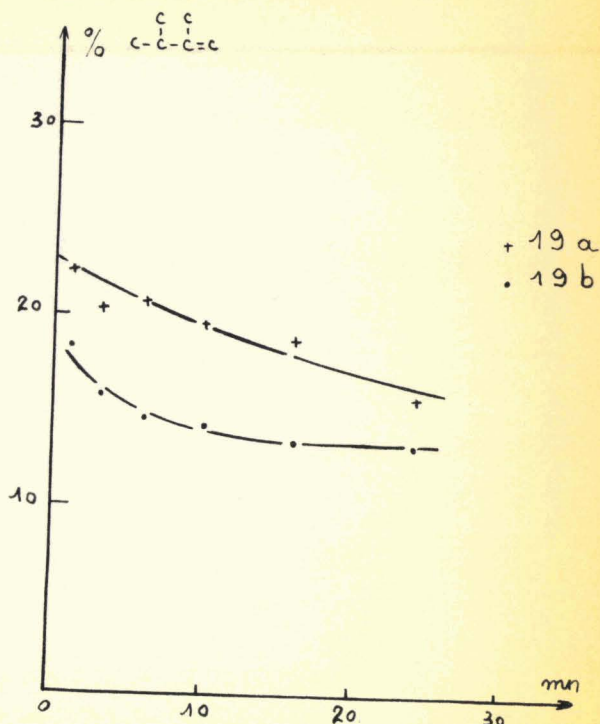
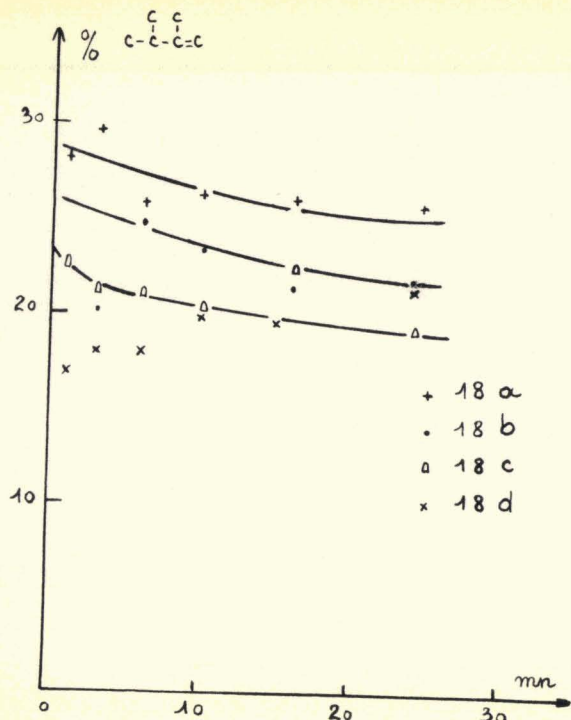
Catalyseur	Diméthyl-2,3 butène-1						Figure		
	2	4	8	12	20	28			
Cu I. 1 100 mg de Cu		28,1	29,6	25,8	26,2	26	25,8	18. a	
			20,2	24,8	23,5	21,5	22	18. b	
	O ₂		22,7	21,4	21,3	20,3	22,6	19,4	18. c
			16,8	18	17,9	20,1	19,8	21,6	18. d
Cu II. 1 100 mg de Cu		22,3	20,5	20,8	19,5	18,9	17,6	19. a	
		19,3	17,8	16,5	16,2	15,3	14,8	19. b	
Cu I. 2 25 mg de Cu		11,4	11,9	10,8	8,5	5,3	4,7	20. a	
		8,8	10	9,4	6,8	5,9	5,1	20. b	
	O ₂		5,3	5,7	3,6	4	3,5	3,3	20. c
			9	7,8	8,2	6,7	4,4	4,2	20. d
Cu I. 3 5 mg de Cu		14	15,8	16,9	15,7	10,7	9	21. a	
		14,3	13,2	10,6	9,2	6,9	5,8	21. b	
	O ₂		11,7	11,3	10,3	8,4	7,2	4,8	21. c
			8,8	9,7	9	7,6	6,1	5	21. d

L'examen des courbes d'encrassement conduit aux conclusions suivantes :

- l'encrassement du catalyseur est lent et régulier .
- le traitement, durant une nuit à l'hydrogène, est sans effet: les diverses courbes d'encrassement peuvent se mettre bout à bout.
- la réactivation à l'oxygène est soit partielle (courbe 20. d en pointillé), soit inexistante (courbe 21. d en pointillé).

./...

Catalyseurs Cuivre / Alumine



BUS
LILLE

Les catalyseurs au cuivre sont donc également délaissés; ils présentent l'avantage de s'encrasser lentement, mais le défaut de réactivation par l'oxygène nous oblige à les abandonner.

F - Catalyseurs cobalt/alumine

On étudie de même deux catalyseurs au cobalt :

Co I ; Catalyseur à 5 % en cobalt

Co II ; Catalyseur à 20 % en cobalt

On introduit ensuite un deuxième catalyseur au cobalt à 5 % : Co III .

Ces trois catalyseurs proviennent de l'imprégnation d'une solution de nitrate de cobalt (solution à 1 % en cobalt) sur l'alumine (Alumine Pochiney A); ils sont directement placés sous hydrogène à des températures croissantes (300°C au terme du premier jour, 500°C au terme du second) et réduits à 500°C pendant 24 heures. Chaque fraction de catalyseur subit avant l'emploi la même montée en température et la même réduction (portée pour le seul Co III à 3 ou 4 jours).

Les conditions opératoires se rapprochent de celles utilisées pour le nickel et le cuivre : température d'isomérisation (250°C), injection à 4 cm³/h du diméthyl-2,3 butène-2, mais aussi de diméthyl-2,3 butène-1 et prélèvement pour analyse aux temps 2, 4, 8, 12, 20 et 28 mn , isomérisation sur des masses variables de catalyseur (5, 25 et 100 mg de cobalt), régénération par le seul passage d'hydrogène à 400 ou 450°C (20 heures) et quelquefois par l'oxygène, ce qui est signalé dans le tableau par le symbole (O₂).

On résume dans le tableau n° 8 et les courbes correspondantes des figures 22, 23 et 24 .

./...

T A B L E A U N° 8

Isomérisation du diméthyl-2,3 butène-2 sur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

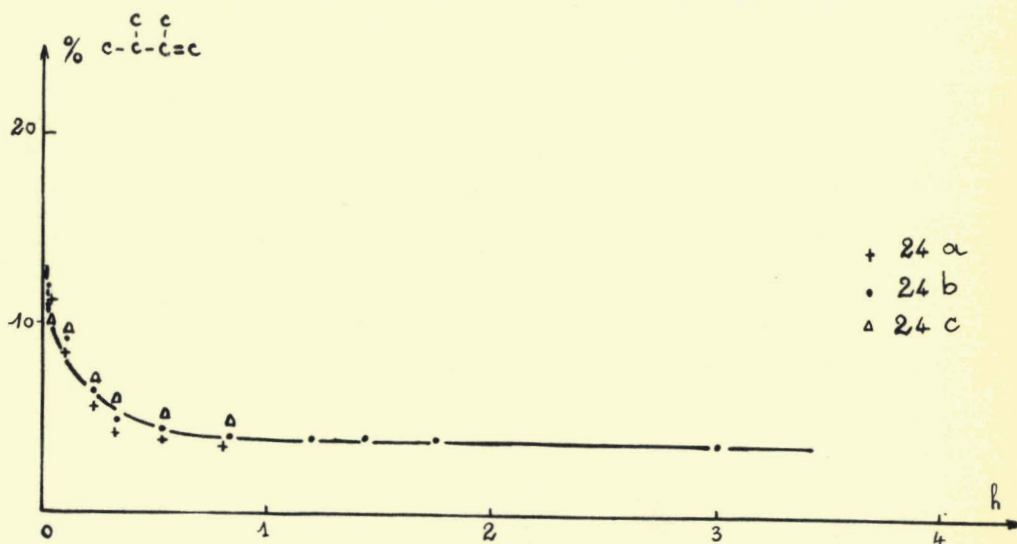
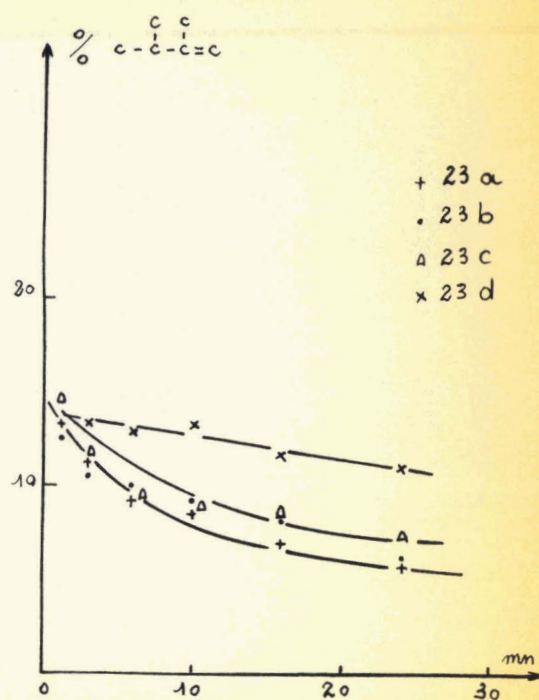
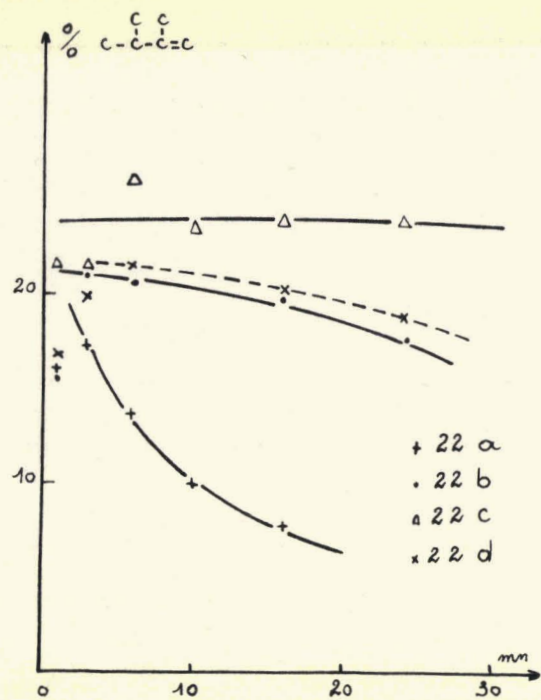
Catalyseur	Diméthyl-2,3 butène-1 en %						Figure
	2	4	8	12	20	28	
Co. I. 1 100 mg cobalt O_2	16	17,1	13,5	10,1	7,8		22.a
	15,8	21	20,6		19,8	17,6	22.b
	21,6	21,2	26	23,5	24	24	22.c
	16,3	19,8	14,6	21,6	20,2	19,3	22.d
Co I. 3 5 mg de Co	13,1	11,1	9,3	8,4	6,9	5,5	23.a
	12,5	10,5	9,9	9	8,1	6,1	23.b
	14,6	11,3	9,7	9	8,3	7,4	23.c
	14,8	13,1	12,7	13,1	11,6	11	23.d
Co I. 5 25 mg cobalt	11,2	8,3	5,5	4,2	3,9	3,9	24.a
	11,2	8,9	6,3	4,7	4,5	4	24.b
	10	9,2	7	6	5,2	5	24.c

On remarque au vu de ces courbes que :

- l'encrassement est lent, comme pour le nickel et le cuivre.
- le catalyseur retrouve son activité initiale par réactivation à l'oxygène à 350°C, mais aussi plus simplement par repos sous hydrogène à 500°C pendant une nuit.
- Il arrive (Figure 22) que l'activité initiale augmente progressivement après les premières régénérations, puis se stabilise. On n'observe plus cette évolution si le catalyseur est maintenu au préalable à 500°C pendant 4 jours sous hydrogène (Co III).

./...

Catalyseurs Cobalt / Alumine



Après un encrassement de 30 mn dans les conditions de l'essai, l'activité reste constante (Figure 24) .

Nous avons vérifié par la suite que le catalyseur paraît indéfiniment réactivable.

Si la plupart des essais ont été faits à partir du diméthyl-2,3 butène-2, c'est parce que ce carbure est le plus facile à préparer. Le diméthyl-2,3 butène-1 donnerait un test plus sensible puisque l'équilibre s'établit vers 25% de cet isomère.

Nous ne l'avons utilisé que pour les catalyseurs au cobalt (tableau n° 9 et figure 25). Une seule différence, l'encrassement paraît plus rapide, mais les résultats obtenus confirment les conclusions précédentes.

T A B L E A U N° 9

Isomérisation sur cobalt/ Al_2O_3

1 : Injection de diméthyl-2,3 butène-1

2 : Injection de diméthyl-2,3 butène-2

Catalyseur	Diméthyl-2,3 butène-1						Figure	Carbure Injecté
	2	4	8	12	20	28		
Co. I. 6 200 mg cobalt	16,5	17,4	16,7	16,3	15,8	15,4	25.a	2
	16,2	18,8	17,8	16,7	16,3	16		2
	19,1	23,8	31,8	38,6	52,9	72,4	25.c	1
	19,5	23,2	32,8	38,6	56,6	81,7		1
	21,2	29,6	44,5	54,7	75,6	86,5	25.e	1
	16,3	17,7	18,8	16,8	16,5	16,5	25.f	2
	23,6	23,9	38,6	49,4	72,9	88,1		1
	20,6	25,2	31,6	48,3	72,5	84,5	25.h	1

./...

Catalyseurs Cobalt/Alumine

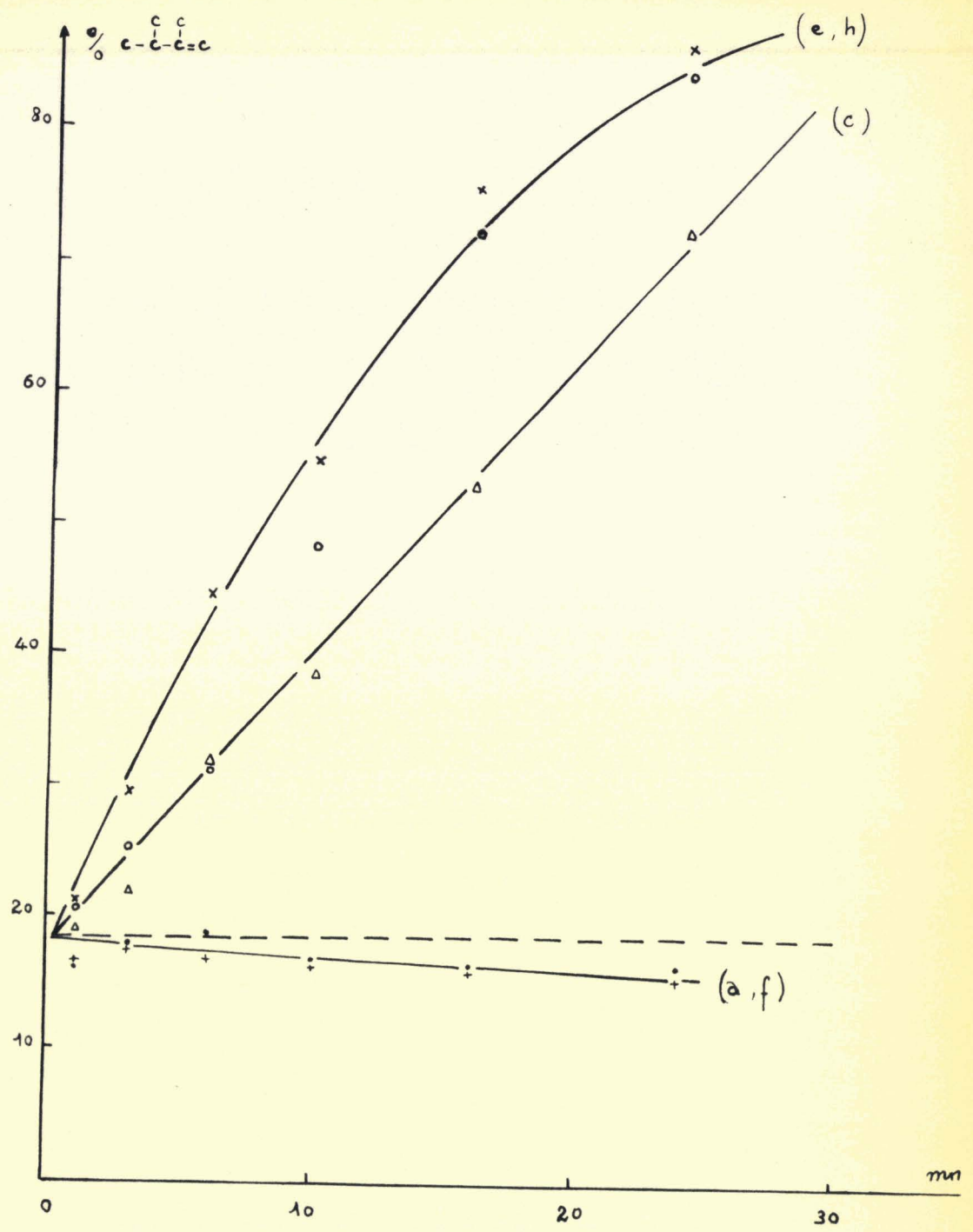


Fig: 25 Isomérisation du diméthyl-2,3 butène-1 (c, e, h) ou du diméthyl-2,3 butène-2 (a, f) sur Co I.6



CONCLUSION

Parmi les cinq métaux étudiés, le cobalt, déposé sur alumine présente de nombreux avantages :

- encrassement assez lent, (au contraire du platine et palladium) jusqu'à un palier d'activité.
- réactivation efficace (au contraire du cuivre) et particulièrement facile.
- insensibilité à l'oxygène (au contraire du nickel) ne nécessitant pas d'hydrogène spécialement purifié.
- grande durée de vie
- acidité probablement très faible.

C'est donc ce catalyseur que nous avons finalement retenu pour étudier quelques équilibres entre hexènes isomères .

TROISIEME PARTIE

DETERMINATION D'EQUILIBRES A L'AIDE DE CATALYSEURS
COBALT/ALUMINE

Nous utilisons donc les catalyseurs au cobalt, et plus spécialement le cobalt III dont l'activité a été stabilisée par un passage d'hydrogène durant plusieurs jours lors de la réduction, pour l'isomérisation de position de la double liaison d'un certain nombre d'oléfines.

- Les diméthyl-2,3 butènes, qui nous ont servi à sélectionner le catalyseur métallique, et pour lesquels nous cherchons à retrouver les valeurs d'équilibre à diverses températures tout en suivant la cinétique de la réaction.

- Les méthyl-2 pentènes, étudiés à 250°C, afin de suivre la mobilité de la double liaison en fonction de sa position dans la chaîne.

- Les méthyl-1, cyclopentène et méthyl-1 cyclohexène.

A - Equilibres des diméthyl-2,3 butènes

1) Mode opératoire



Les équilibres ont été obtenus à 90, 150, 250, 300 et 400°C sur des masses variables de catalyseur au cobalt (Co III) de la façon suivante:

- On injecte du diméthyl-2,3 butène-2 à la vitesse de 4 cm³/h. Durée : 4 heures.

- On analyse le catalysat, et réactive le catalyseur sous hydrogène à 500°C jusqu'au lendemain.

- On réinjecte le catalysat précédent à la même vitesse; nouvelle analyse; réactivation.

- On répète ces opérations jusqu'à composition constante.

- On recommence avec le diméthyl-2,3 butène-1.

L'activité du catalyseur est surveillée, en suivant comme indiqué dans le paragraphe F du chapitre II, l'isomérisation du diméthyl-2,3 butène-1.

./...

2) Taux d'équilibre

Les mélanges en équilibre de diméthyl-2,3 butène-1 et diméthyl-2,3 butène-2, ont la composition suivante aux diverses températures:

	DIB-1	DIB-2
90°C Essai sur 150 mg de Co (Co III. 4)	15,5	84,5
150°C Essai sur 150 mg de Co (Co III. 2)	(21	79
Essai sur 50 mg de Co (Co III. 2.1)	(21,5	78,5
250°C Essai sur 150 mg de Co (Co III. 2)	(28	72
Essai sur 50 mg de Co (Co III. 2.2)	(28,4	71,6
300°C Essai sur 150 mg de Co (Co III. 3)	31,5	68,5
400°C Essai sur 5 mg de Co (Co III)	35,5	64,5

(valeurs corrigées après étalonnage de l'appareil par analyses répétées de 7 mélanges de composition connue: 5, 10, 15, 20, 30, 50 et 70% de diméthyl-2,3 butène-1).

Avec une vitesse d'injection de 4 cm³/h sur 150 mg de cobalt, on arrive rapidement à l'équilibre à 150, 250 et 300°C (2 à 3 passages suffisent à 250 et 300°C) .

Ces mêmes 150 mg nous permettent d'obtenir l'équilibre des diméthyl-2,3 butènes dès 90°C (température supérieure de moins de 20°C au point d'ébullition du diméthyl-2,3 butène-2).

Nous avons ensuite diminué la masse de cobalt de manière à suivre l'isomérisation et l'approche de l'équilibre jusqu'à 400°C.

Aucune isomérisation de squelette n'apparaît dans ce domaine de température : l'hydrogénation de chacun des mélanges à l'équilibre conduit au seul diméthyl-2,3 butane.

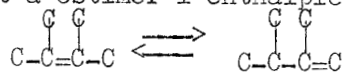
Il est instructif de comparer nos résultats aux valeurs théoriques, calculables par interpolation d'après les tables des fonctions thermodynamiques des hydrocarbures (27).

./...

T°C	nos résultats (D.H.B-1)	% théorique (D.H.B-1)
90	15,5	21,7
150	21,5	26 (127°C)
250	28	36,84 (227°C)
300	31,5	39,3
400	35,5	43,8
		45,52 (327°C)
		50,6
		52,02 (427°C)

Notre pourcent de diméthyl-2,3 butène-1, est trop faible (d'environ 10%). Un tel écart n'a rien de surprenant: des différences du même ordre ont été fréquemment rapportées (28, 29).

D'autre part, l'effet de la température sur l'équilibre nous conduit à estimer l'enthalpie de la réaction:



D'après l'équation

$$\frac{d \log K}{d T} = \frac{H}{RT^2}$$

en supposant $H = \text{Cte}$ on a :

$$\log K = - \frac{H}{RT} + \text{Cte}$$

La droite de la figure 26 nous donne :

$$H = 1,85 \text{ kc/mole}$$

alors que théoriquement (31) on a $H = 0,680, 1,070, \text{ et } 1,400 \text{ kc/mole}$ à 127, 227 et 327°C.

./...

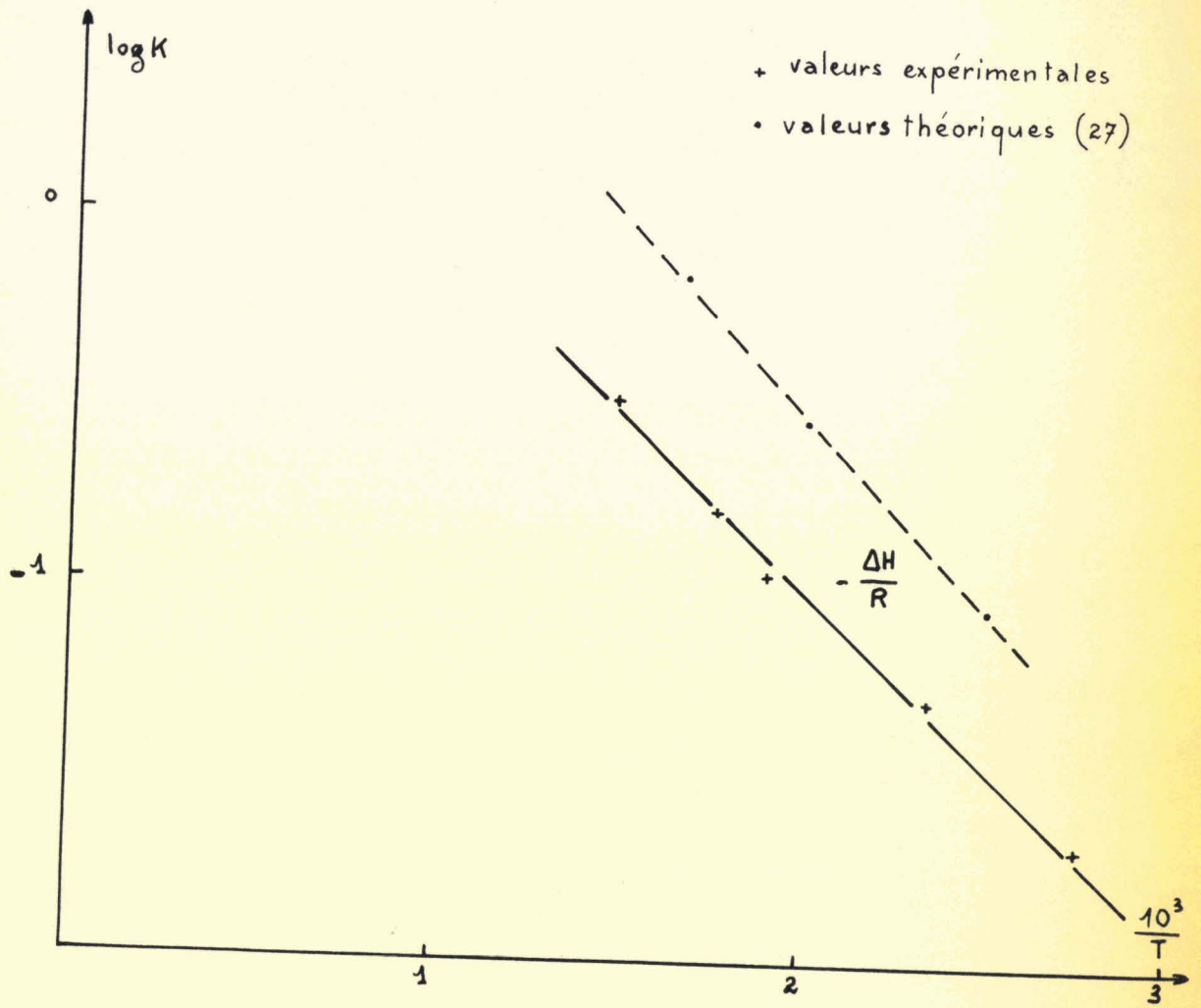


Figure : 26

3) Cinétique de la réaction

L'utilisation d'une masse de catalyseur correcte nous a permis d'atteindre l'équilibre entre les deux carbures en un nombre de passages normalement suffisant pour suivre la cinétique de la réaction, l'analyse chromatographique du catalysat témoigne de l'avancement de l'isomérisation au cours de chaque passage.

L'évaluation des constantes de vitesse d'isomérisation ne peut s'envisager que par mesure graphique; on porte donc le pourcent de diméthyl-2,3 butène-1 en fonction du nombre de passages.

Figure 27 - Equilibre à 250, 150 et 90°C.

L'allure même des courbes nous empêche de préciser toute grandeur relative à la vitesse d'isomérisation. On constate en effet:

- d'une part, qu'il est nécessaire de soumettre le diméthyl-2,3 butène-2 à un ou deux passages supplémentaires pour obtenir l'équilibre
- d'autre part, que l'isomérisation du diméthyl-2,3 butène-2 faible lors des premiers passages s'accroît ensuite.

Il est vraisemblable que l'activité du catalyseur métallique se stabilise au cours des premiers passages (le diméthyl-2,3 butène-2 étant dans tous les cas le premier carbure traité), ce qui est déjà visible sur les courbes de la figure 22.

B - Equilibre des méthyl-2 pentènes

Nous avons cherché à obtenir l'équilibre entre méthyl-2 pentènes sur un catalyseur à 50 mg de Co (Co III. 2.2) à une seule température : 250°C.

Le mode opératoire reste le même : injections répétées, à 4 cm³/h, avec réactivation du catalyseur sous hydrogène pendant la nuit. Nous avons isolé et traité chacun des isomères suivants :

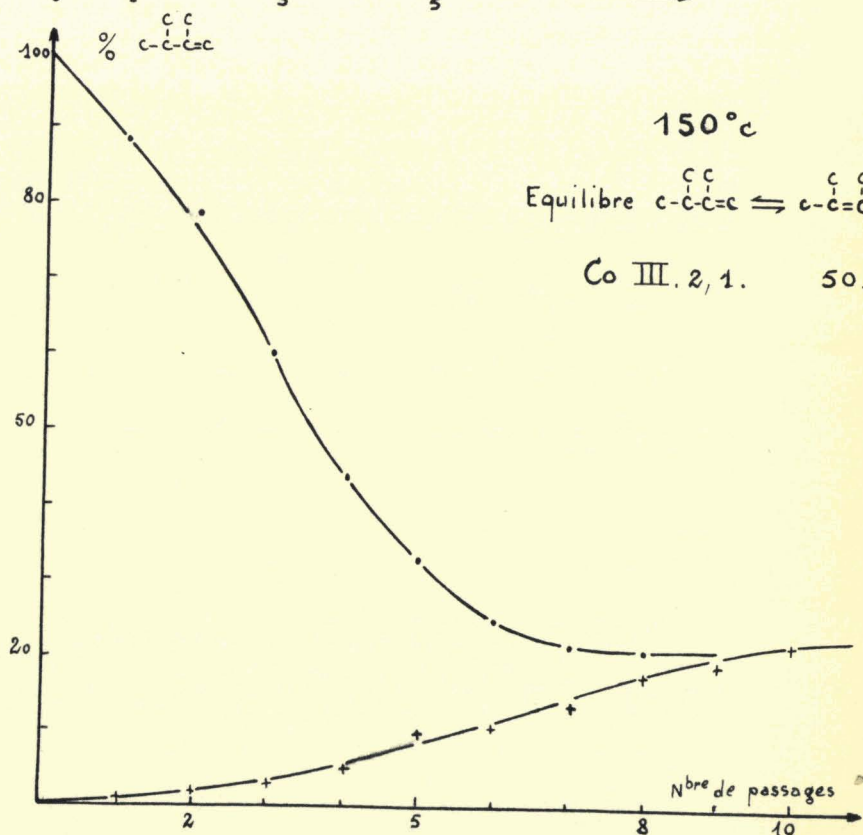
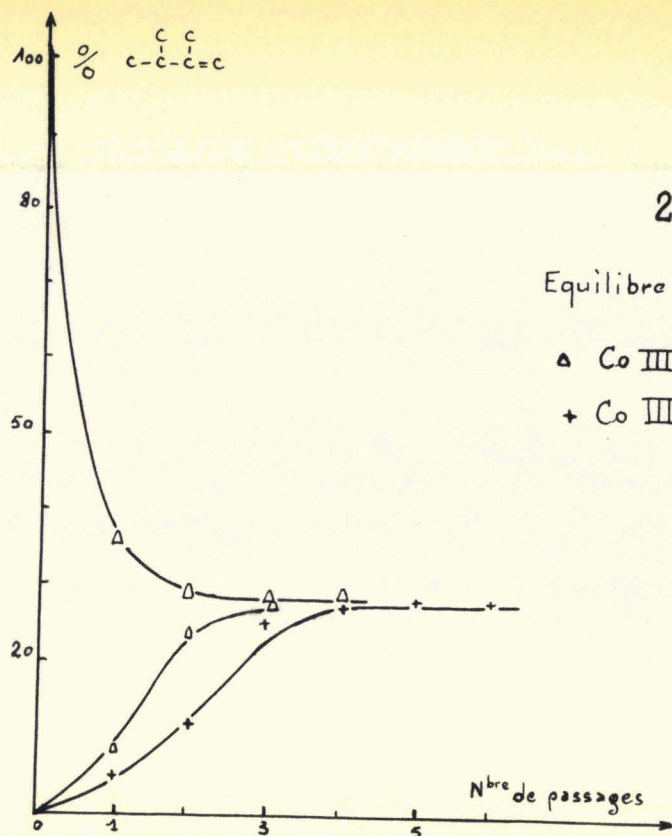


Fig: 27 Isomérisation et approche de l'équilibre des Diméthyl-2,3 butènes sur catalyseur Co/Al_2O_3

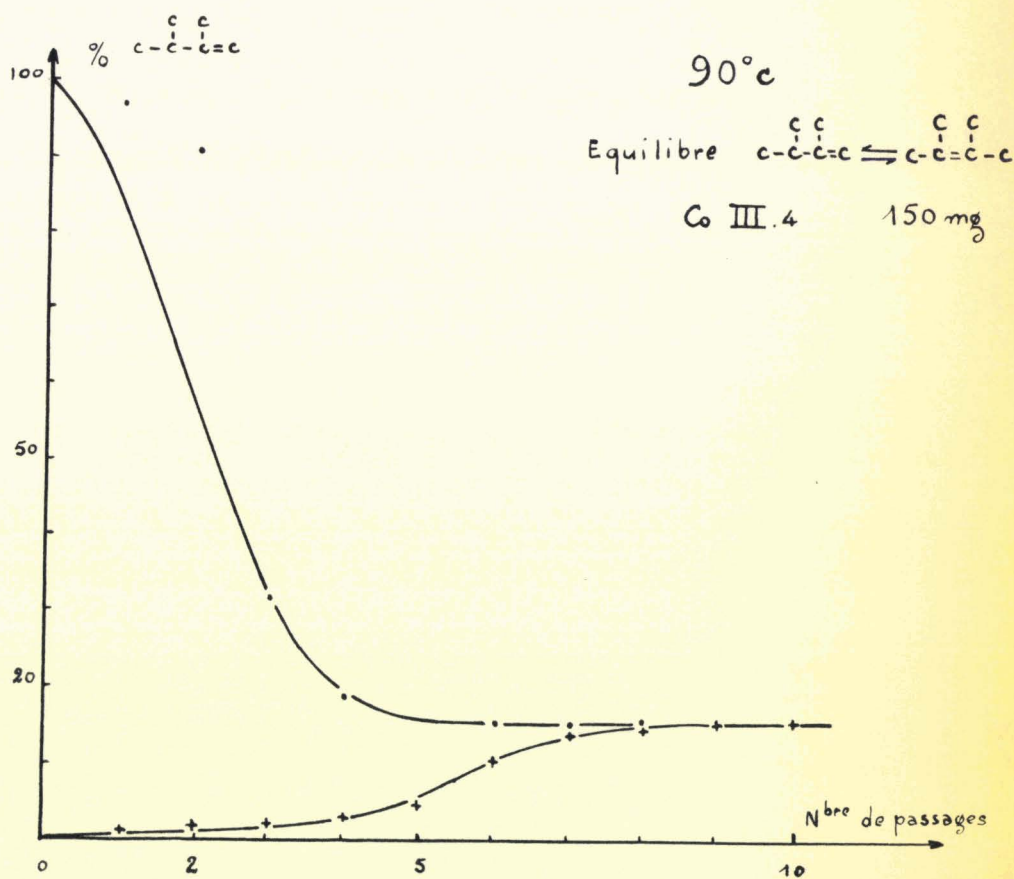


Fig: 27 Isomérisation et approche de l'équilibre des Diméthyl-2,3 butènes sur catalyseur Co/Al₂O₃

Méthyl-2 pentène-1 (Figure 28)

Méthyl-2 pentène-2 (Figure 29)

Méthyl-4 pentène-2 trans contenant 5% de l'isomère cis (figure 31)

Méthyl-4 pentène-1 (Figure 32) .

On remarque en suivant l'isomérisation du méthyl-2 pentène-1 et méthyl-2 pentène-2 (figures 28 et 29).

- la superposition parfaite des courbes obtenues, ce qui montre bien que l'activité du catalyseur au cobalt est maintenue au cours du temps par régénération sous hydrogène à 500°C.
- la rapidité avec laquelle est atteint l'équilibre entre méthyl-2 pentène-1 et méthyl-2 pentène-2 (signalée par ailleurs (32) pour l'isomérisation du seul méthyl-2 pentène-1 sur un catalyseur basique); le report des pourcents de méthyl-2 pentène-1, méthyl-2 pentène-2 et de l'ensemble des trois autres isomères sur un diagramme triangulaire nous permet de chiffrer cet équilibre.

73% de méthyl-2 pentène-2
27% de méthyl-2 pentène-1 (Figure 30)

- la difficulté de passage de la double liaison du carbone tertiaire sur le carbone voisin (32); les méthyl-4 pentène-1 et méthyl-4 pentène-2 se mettent en équilibre dès leur formation.

On a sur le diagramme triangulaire (Figure 33)

21% de méthyl-4 pentène-1
20% de méthyl-4 pentène-2 (cis)
59% de méthyl-4 pentène-2 (trans).

Les isomérisations du méthyl-4 pentène-2 (95% de trans) et du méthyl-4 pentène-1 sur le même catalyseur (Co III. 2.1) donnent des résultats (Figures 31 et 32) comparables aux précédents.

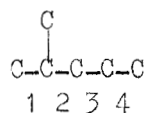
./...

On considère successivement:

- l'équilibre rapide entre méthyl-2 pentène-1, et méthyl-2 pentène-2; le taux de 73% de méthyl-2 pentène-2 et 27 % de méthyl-2 pentène-1, est retrouvé (Figure 30).
- l'équilibre partiel entre méthyl-4 pentène-2 (cis et trans) et méthyl-4 pentène-1; l'isomérisation progressive des méthyl-4 pentène-2 (95% de trans) conduit au mélange à l'équilibre obtenu directement à partir des méthyl-2 pentènes 1 et 2. De même, l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 aboutit visiblement au même point (Figure 33).

Ces résultats montrent que les diverses étapes de l'isomérisation se font à des vitesses très différentes.

En numérotant chacune des liaisons de la chaîne ,



On peut signaler:

- la rapidité du passage de la double liaison de 1 en 2 (ou inversement), du passage 3-4 et de l'échange cis-trans.
- la difficulté au contraire de passer de 3 en 2, et surtout de 2 en 3 (le méthyl-2 pentène-2 est le constituant prédominant).

La détermination de l'équilibre total exige donc de très nombreux passages sur le catalyseur. Nous sommes allés jusqu'à 15, ce qui nous permet seulement:

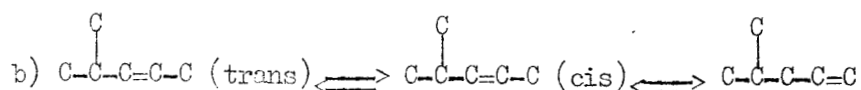
./...

- 1° de donner les deux équilibres partiels :



Trouvé 27% 73%

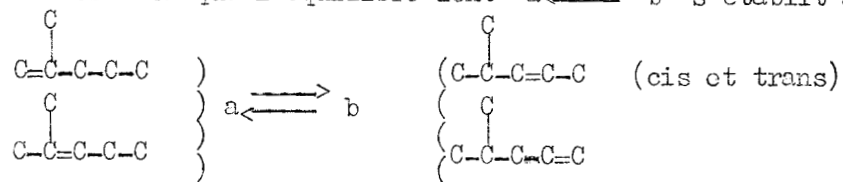
Calculé (27) 29,89% 70,11



Trouvé 59 20 21

Calculé (27) 59,8 36 4,2

- 2° d'estimer que l'équilibre lent $a \rightleftharpoons b$ s'établit à



Estimé 80 20

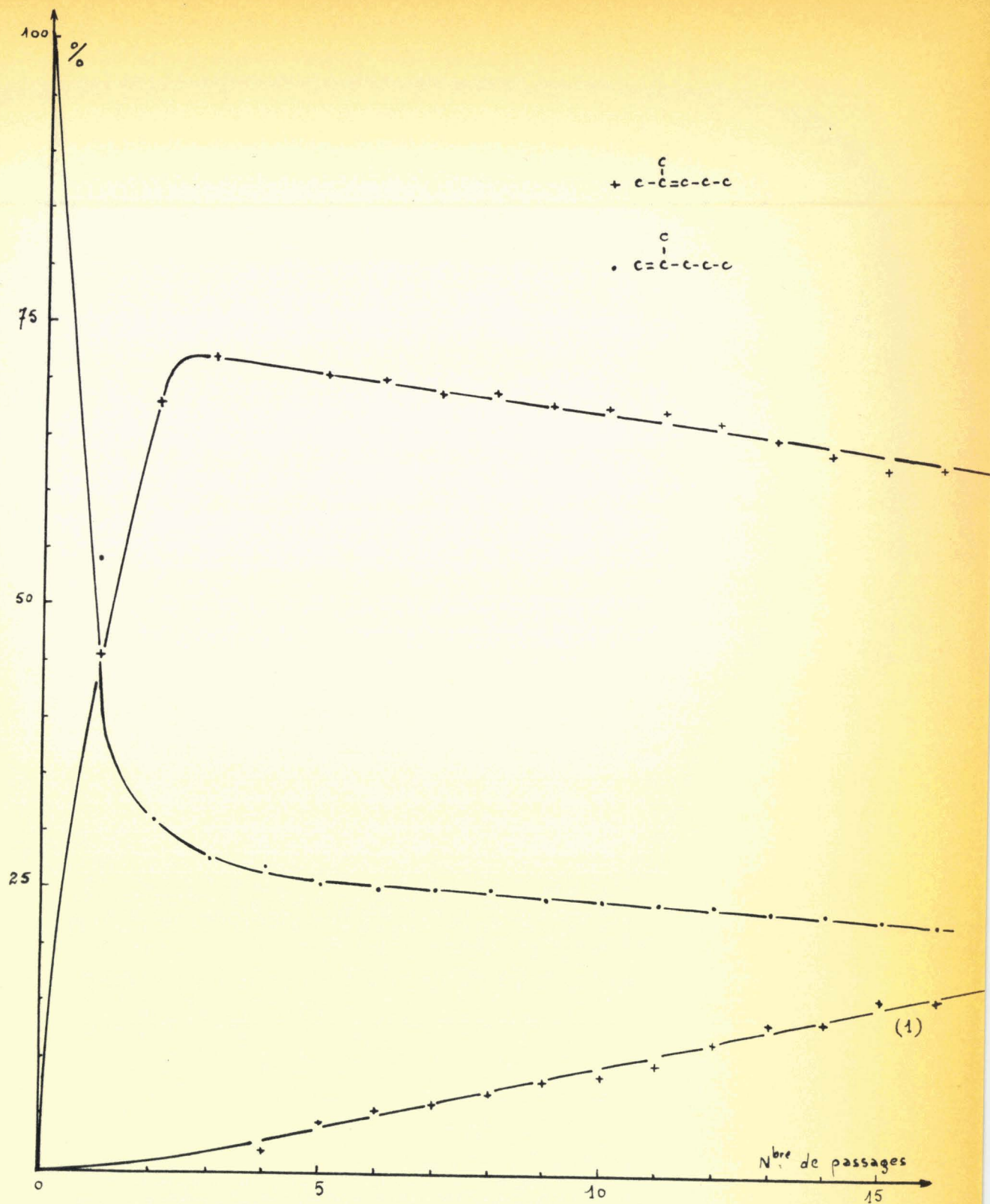
Calculé (27) 82,65 17,35

Cette estimation est fondée sur une comparaison des vitesses d'approche du point d'équilibre dans les expériences reportées sur la figure 30. Elle est forcément imprécise.

L'équilibre des méthyl-2 pentènes à 250°C serait alors le suivant :

	Trouvé	Calculé (27)	Litt (8) (7)
Méthyl-4 pentène-1	4,2	0,73	-
Méthyl-4 pentène-2 (cis)	4	6,25)
Méthyl-4 pentène-2 (trans)	11,8	10,37) 15 ± 5
Méthyl-2 pentène-1	21	24,7	15 ± 5
Méthyl-2 pentène-2	59	57,94	70 ± 5

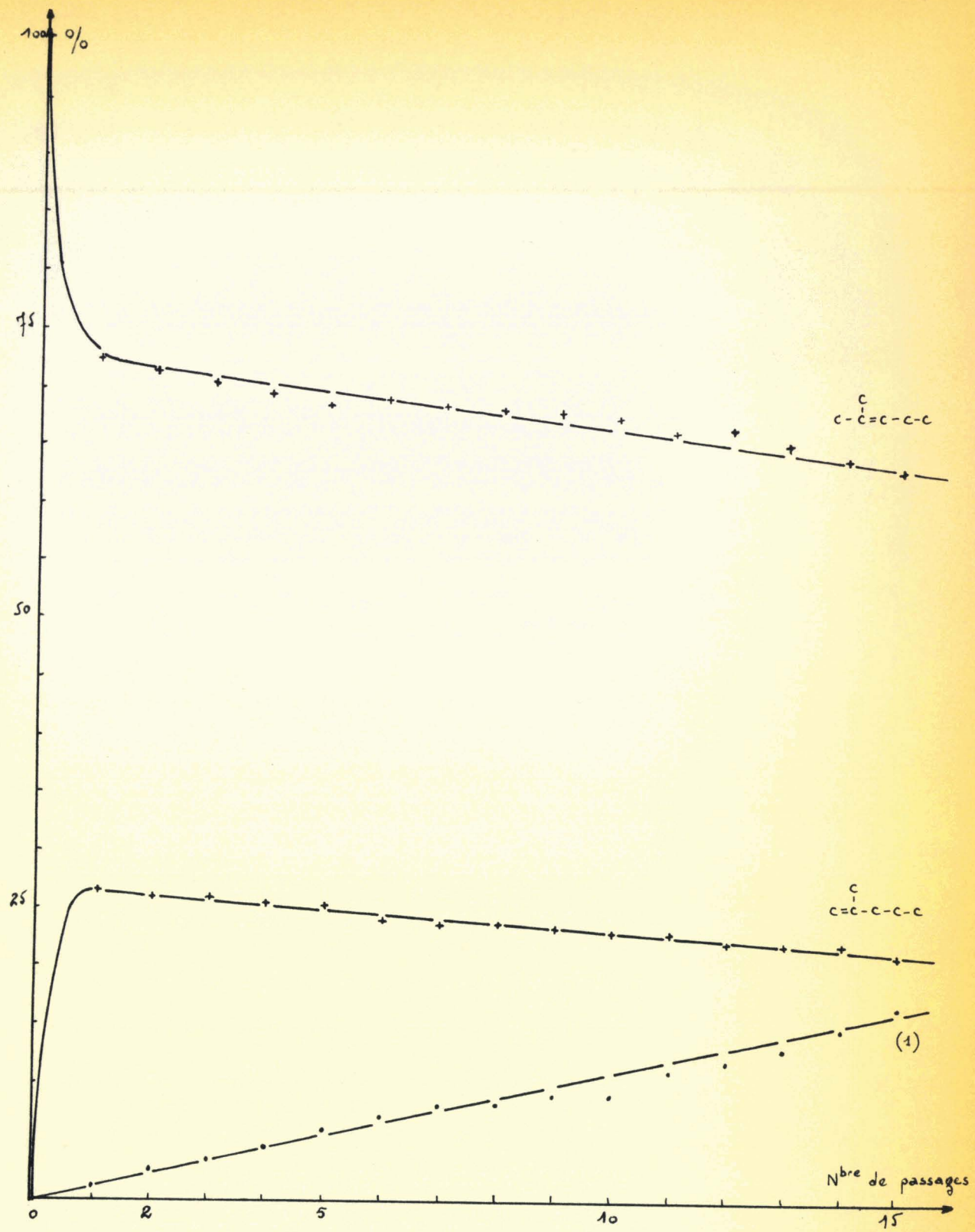
./...



(1) Somme des Méthyl-4 pentènes 1 et 2 (en équilibre entr'eux)

Fig: 28 Isomérisation du Méthyl-2 pentène-1





(1) Somme des Méthyl-4 pentènes 1 et 2 (en équilibre entr'eux)

Fig:29 Isomérisation du Méthyl-2 pentène-2



- (1) + Isomérisation du $c-\overset{c}{\underset{|}{C}}=c-c-c$ fig 28
- Isomérisation du $c-\overset{c}{\underset{|}{C}}=c-c-c$ fig 29
- (2) + Isomérisation du $c-\overset{c}{\underset{|}{C}}-c=c-c$ (trans) fig 31
- Isomérisation du $c-\overset{c}{\underset{|}{C}}-c=c$ fig 32
- (3) Point d'équilibre des Méthyl-2 pentènes

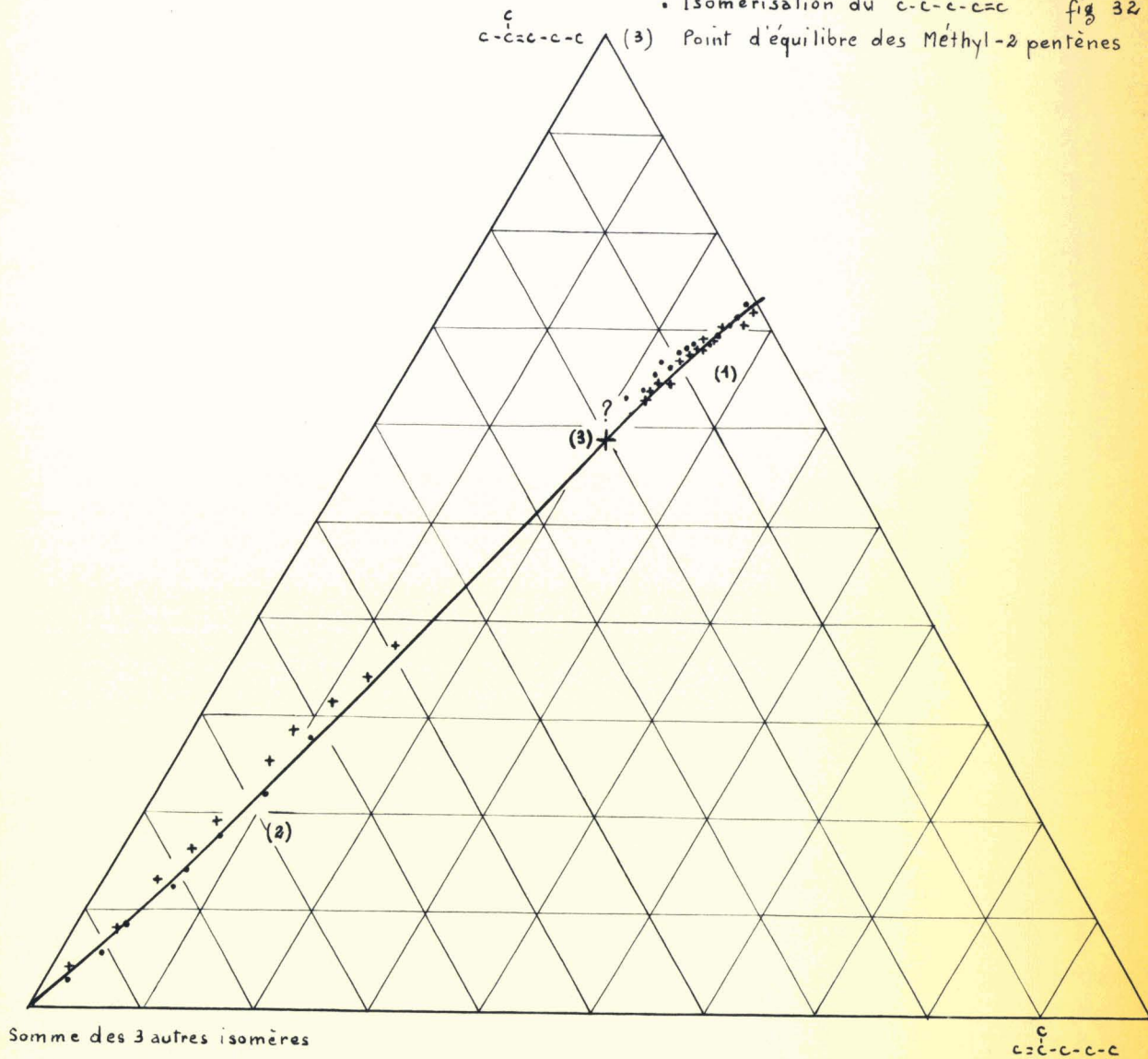


Fig:30 Equilibre entre $c-\overset{c}{\underset{|}{C}}-c-c-c$ et $c-\overset{c}{\underset{|}{C}}=c-c-c$

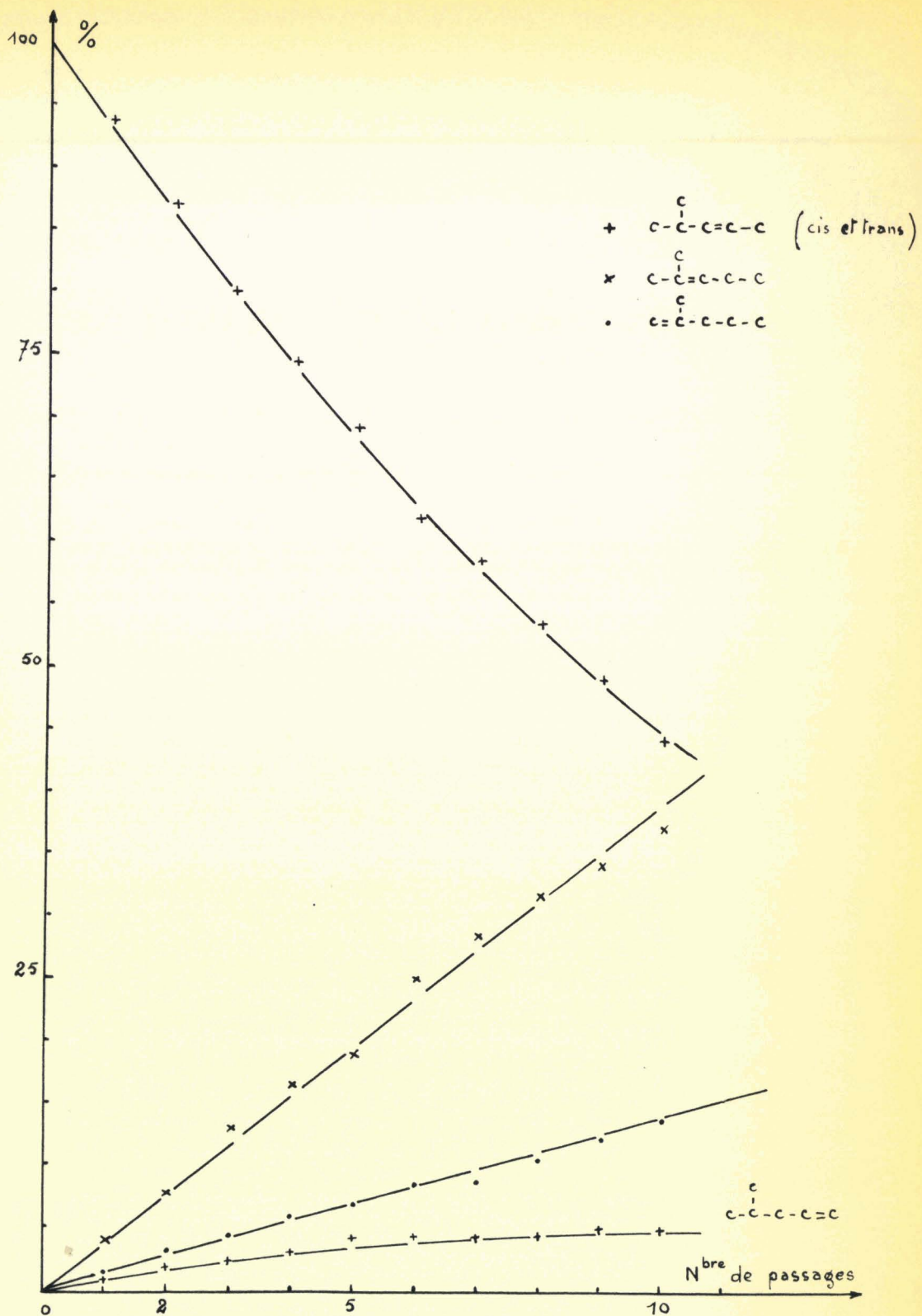


Fig: 31 Isomérisation du Méthyl-4 pentène-2



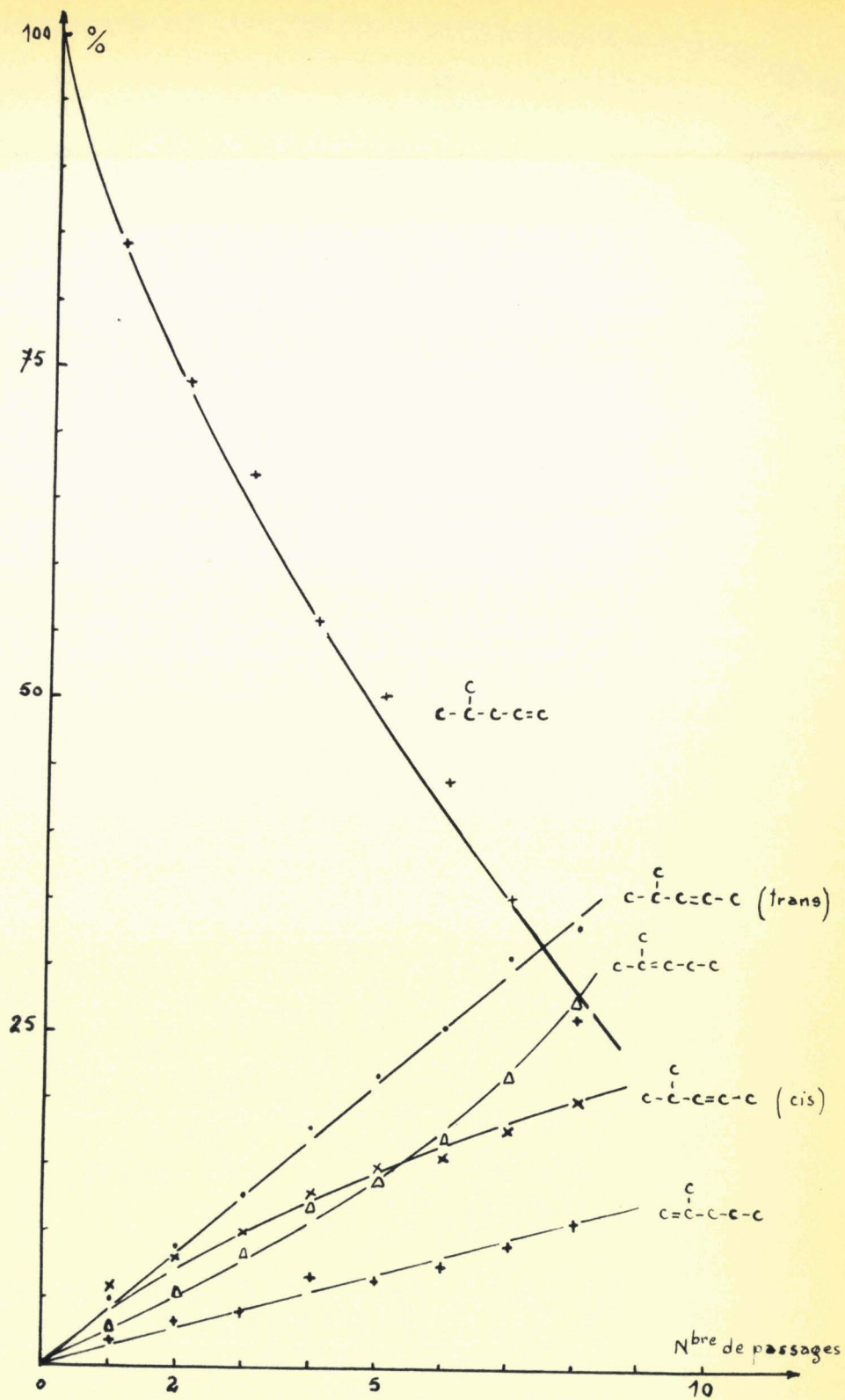


Fig:32 Isomérisation du Méthyl-4 pentène-1

(1) Equilibre des Méthyl-4 pentènes 1 et 2 pendant isomérisation du $c-\overset{c}{c}-c-c$

(2) Isomérisation du $c-\overset{c}{c}-c-c$ (trans) (fig 28)

(3) Isomérisation du $c-\overset{c}{c}-c-c$ (fig 31)

(fig 32)

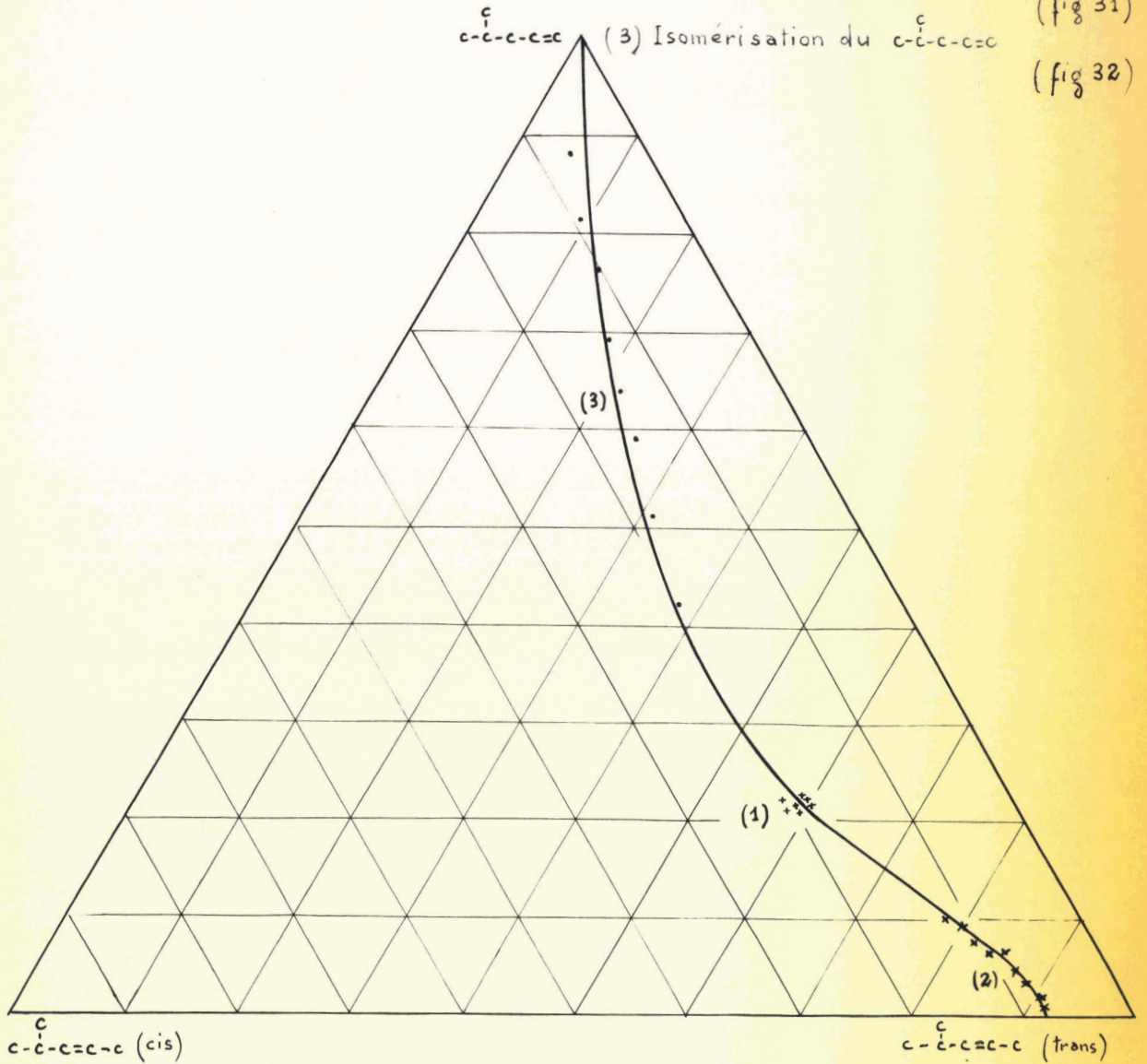


Fig:33 Equilibre entre Méthyl-4 pentènes 1 et 2







On note un assez bon accord avec les valeurs calculées, sauf pour le méthyl-4 pentène-1.

Signalons enfin qu'après le quinzième passage, nous avons remarqué un début d'isomérisation de squelette: après hydrogénation du catalysat, on trouve quelques pourcents de méthyl-3 pentane. Ce catalyseur au cobalt serait donc légèrement acide.

C - Equilibre des méthyl cyclopentènes

L'équilibre des méthyl cyclopentènes a déjà été étudié dans ce laboratoire (6) sur des catalyseurs basiques en complément de travaux antérieurs réalisés sur catalyseurs acides avec le cyclohexène et méthyl cyclopentène.

Il a été dûment prouvé que l'équilibre est déplacé vers la formation presque totale de méthyl-4 cyclopentène à 250°C, alors que d'autres auteurs (30) obtiennent sur alumine à 250°C un mélange à l'équilibre de composition suivante:

	Méthyl-1 cyclopentène	80%
	Méthyl-3 cyclopentène	13%
	Méthyl-4 cyclopentène	6,3%
	Méthylène-1 cyclopentane	0,8%

./...

On a suivi à 250°C l'isomérisation du méthyl-1 cyclopentène sur 150 mg de cobalt III, puis sur 300 mg. On injecte toujours le carbure pendant 4 heures à raison de 4 cm³/h, et recycle le catalyseur après réactivation du cobalt à l'hydrogène.

Sur 150 mg de cobalt, on obtient après 7 passages

Méthyl-3 cyclopentène	6,5 %
Méthyl-4 cyclopentène	1,8 %

On a cependant la certitude (test au diméthyl-2,3 butène-1) que l'encrassement par le méthyl cyclopentène n'est pas supérieur à celui dû aux diméthyl-butènes. La vitesse de déplacement de la double liaison dans les cyclopentènes est donc très faible.

Sur 300 mg de cobalt, on obtient après 7 passages (Figure 34) :

Méthyl-3 cyclopentène	10,3 %
Méthyl-4 cyclopentène	3,6 %

c'est-à-dire que l'on tend vers la composition de l'équilibre donnée par (50) et vers la teneur maximum de méthyl-3 cyclopentène formé publiée dans (6).

Le décrochage de la double liaison d'un carbone tertiaire sur un carbone secondaire voisin, qui est déjà l'étape lente d'isomérisation de position pour les carbures linéaires s'avère donc pour les méthyl cyclopentènes beaucoup plus difficile; mais il est remarquable que la formation de méthyl-4 cyclopentène soit l'étape la plus lente sur ce catalyseur métallique, comme sur les catalyseurs acides ou basiques (6).

Aucune isomérisation squelettale n'est constatée pour cette série.

./...

D - Equilibre des méthyl cyclohexènes

Cet équilibre a été rapidement étudié sur les 500 mg de cobalt III précédents.

On injecte le seul méthyl-1 cyclohexène pendant 4 heures à raison de 4 cm³/h, et on tend, comme le suggère l'allure de la courbe (Figure 35) vers l'équilibre entre la somme des méthyl-3 et méthyl-4 cyclohexène, et le méthyl-1 cyclohexène. Il faut noter en effet que dans les conditions opératoires (squalane à 100°C sous 1,2 kg de H₂) les méthyl-3 et méthyl-4 cyclohexène ne sont pas séparés par chromatographie.

Il semble que l'isomérisation de position de la double liaison dans un cycle en C₆ soit plus aisée que dans un cycle en C₅ sans atteindre la même facilité que sur une chaîne linéaire; mais plus que la valeur du taux d'équilibre, il est intéressant de souligner, d'une part qu'aucune isomérisation de squelette n'est constatée, et d'autre part, qu'aucune réaction de dismutation ne se produit.

./...

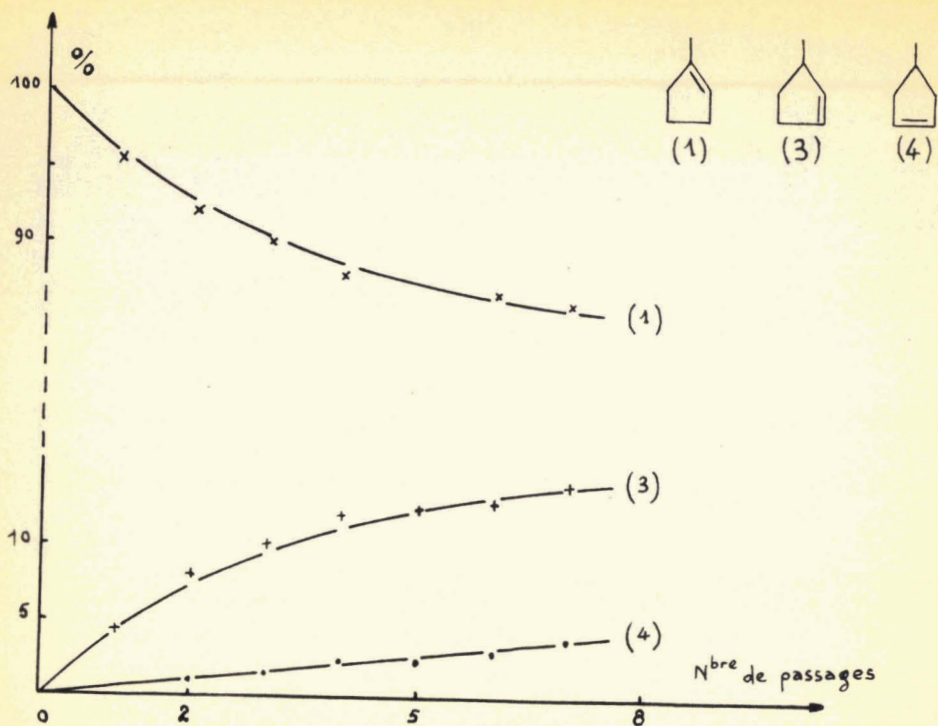


Fig: 34 Isomérisation du Méthyl-1 cyclopentène sur 300 mg cobalt.

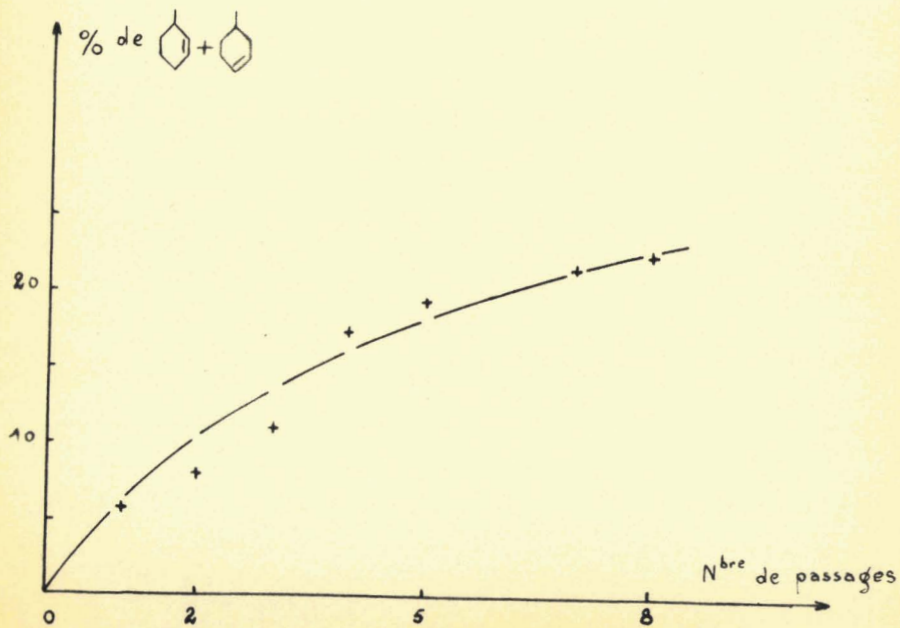


Fig: 35 Isomérisation du Méthyl-1 cyclohexène sur 300 mg cobalt.

C O N C L U S I O N

Dans la première partie de ce travail, nous avons effectué une série de synthèses d'oléfines, et mis au point l'analyse qualitative des hexènes par chromatographie.

Dans la deuxième partie, nous avons comparé une série de catalyseurs métalliques: Pt, Pd, Ni, Co et Cu, déposés sur alumine, pour l'isomérisation de position entre oléfines de même structure, notamment entre diméthyl-2,3 butènes-1 et 2.

Ces essais nous ont permis de sélectionner le cobalt-alumine. Ce catalyseur présente une activité acide très faible et ne provoque pas ou peu d'isomérisation de squelette, ni de polymérisation. Il s'encrasse assez rapidement jusqu'à un niveau d'activité faible, mais stable, ce qui permet de l'utiliser assez longtemps. Il se réactive parfaitement par simple traitement thermique sous hydrogène, et ceci indéfiniment.

Dans la troisième partie, nous avons utilisé ce catalyseur pour obtenir l'équilibre entre diméthyl-2,3 butènes à diverses températures; dans l'intervalle de 90 à 400°C, le catalyseur est actif et ne provoque pas d'isomérisation de squelette.

Le même catalyseur nous a permis d'approcher très près de l'équilibre des méthyl-2 pentènes malgré la longueur relative de certaines étapes.

./...

Avec le méthyl-cyclohexène, on approche l'équilibre des trois isomères de position, à 250°C, sans déceler la moindre trace de deshydrogénation ou de dismutation.

Toutefois la vitesse d'isomérisation dépend fortement de la structure des oléfines : elle est beaucoup plus faible, par exemple pour les méthyl-cyclopentènes. En pareil cas, il faut augmenter le temps de contact. On peut alors observer un début d'isomérisation acide.

Malgré ce risque, le catalyseur cobalt-alumine paraît bien préférable aux autres catalyseurs métalliques et aux catalyseurs basiques pour l'isomérisation de position des oléfines.

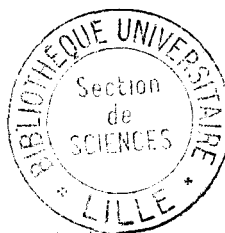
- 1 R. G. HAY, C. W. MONTGOMERY et J. COULL, Ind. Engng. Chem, 1945, 37, 335
- 2 S. GOLDWASSER et H.S. TAYLOR J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1762
- 3 J. E. GERMAIN, L. BASSERY et H. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., 1958, p. 958
- 4 H. PINES et H. E. ESCHINAZI, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6314
- 5 W. O. HAAG et H. PINES, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 387
- 6 R. MAUREL, L. BASSERY et J. E. GERMAIN, Bull. Soc. Chim., 1962, 1688
- 7 P. H. EMMETT, Catalysis, Reinhold Publishing corporation, New-York, 1958
T. 6, p. 103
- 8 H. KOCK et H. Van RAAY, Brennstoff-Chem., 1951, 32, 161-174
- 9 F.A. VANDENHEUVEL, Anal. Chem., 1956, 28, 362
- 10 G. VAVON, R. DULOU, N. LOZAC'H, Manip. de chimie organique, MASSON et C^o,
Paris, 1946, p. 8 et 13
- 11 ORGANIC SYNTHESIS, 2^e édition John Wiley and sons, New-York, (1948), T. 2
- 12 G. B. KISTIAKOWSKY J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58 141
- 13 A. I. VOGEL, Practical organic Chemistry, 3^e édition, Longmans, Green
and C^o, London 1956 , p. 383
BUCHI SCHACH, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 1974
- 14 H. Van RISEGHEM, Bull. Soc. Chim., 1952, p. 177
- 15 Organic Syntheses, 2^e édition, John Wiley and sons, New-York, (1948), T.2
p. 406
- 16 H. H. TENNEY, Anal. Chem., 1958, 30, 2-11
ADAMS et R. L. SHRINER, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 45, 2671
- 17 F. T. EGGERTSEN, Anal. Chem., 1958, 30, 23
- 18 H. PINES, R.C. OLBERG et V. N. IPATIEFF, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70,
37
- 19 H. H. STORCH, N. COLUMBIC, R. B. ANDERSON, The Fischer-Tropsch and
Related Syntheses (1951)
- 20 A. A. POELPOVA, Zh. Obshch. Khim., 1959, 29, 421-8
Chem. Abstr. 1960, 54, 337
- 21 H. PINES et W.O. HAAG, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2477
- 22 H. PINES et C. N. PILLAI, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2401
- 23 H. PINES et C. N. PILLAI, J. Amer. Chem. Soc. , 1961, 83, 3271
- 24 R. SINI, Thèse de 3^e cycle, Lille 1962
- 25 Amer. Petroleum Institute, Table 8 a 23-2 (5. 1201) ou 23-2-(1-201)
- 26 H. F. BARTOLO et F. D. ROSSINI, J. Phys. Chem., 1960, 64, 1685

./...

- 27 Amer. Petroleum Institute, Table 8 y 23-2 (5. 1201)
- 28 V. R. ZHARKOVA et B. L. MOLDANSKII, Zh. Obshch. Khim, 1948, 18, 1674
Chem. Abstr., 1949, 43, 3343
- 29 I. SCHRIESHHEIM et S. H. KHOOBIAR , J. Amer. Chem. Soc., 1960 82 832
- 30 E. GIL-AV et J. SHABTAI, Chem. and Ind., 1959, p. 1630
- 31 Amer. Petroleum Institute, Table 8u 23-2- (5-1201)
- 32 A. SCHRIESHHEIM et C. A. ROWE J. Amer. Chem. Soc., 1962 84 3160 .

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
<u>SYNTHESES ET ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE</u> <u>DES HEXANES ET HEXENES</u>	
	3
 <u>DEUXIEME PARTIE</u>	
<u>ETUDE DE CATALYSEURS METALLIQUES SUPPORTES</u> <u>POUR L'ISOMERISATION DE POSITION DE DOUBLES</u> <u>LIAISONS</u>	
	25
Catalyseurs platine/alumine	
	31
Catalyseurs palladium/alumine	
	37
Catalyseurs nickel/alumine.....	
	38
Catalyseurs cuivre/alumine.....	
	42
Catalyseurs cobalt/alumine.....	
	44
 <u>TROISIEME PARTIE</u>	
<u>DETERMINATION D'EQUILIBRES A L'AIDE DE</u> <u>CATALYSEURS COBALT/ALUMINE</u>	
	48
Equilibre des diméthyl-2,3 butènes	
	49
Equilibre des méthyl-2 pentènes	
	52
Isonérisation du méthyl-1 cyclopentène	
	56
Isonérisation du méthyl-1 cyclohexène	
	58
 <u>CONCLUSION</u>	 59
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 61



FACULTE DES SCIENCES DE LILLE



Vu et approuvé

LILLE, le 11 Mai 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. PARREAU

Vu et permis d'imprimer

LILLE, le 13 Mai 1963

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE

109 639464