

N° d'ordre 52

50.376

1965

7

50376

1965

7

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LILLE

pour obtenir

le Titre de Docteur-Ingénieur

par

JACQUES TELLIER

Ingénieur E.N.S.C.L. Licencié-ès-Sciences

ETUDE DE L'HYDROGENATION COMPETITIVE DES OLEFINES

Thèse soutenue le 10 Juillet 1965.



Président : M. J.E. GERMAIN

Examineurs

MM. R. FOURET

R. MAUREL

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. LEFEVRE, PRUVOST

Professeurs Honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON,
CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,
DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN,
KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme
LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL,
NORMANT, PARISELLE, PASCAL,
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen : TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie
M. HEUBEL, Professeur de Chimie
Minérale

Professeurs : MM. BACHUS, Astronomie Calcul Numérique
BECART, Physique
BERKER, Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-
Chimie Industrielles
BONTE, Géologie appliquée
BOUISSET, Physiologie animale
BOURIQUET, Botanique
CELET, Géologie
CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEDEKER, Professeur associé Mathé-
matiques
DEFRETIN, Biologie marine
DEHORS, Physique industrielle
DELATTE, Géologie
ELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul différentiel
et intégral

MM. GABILLARD, Radioélectricité et
Electronique
GERMAIN, Chimie Générale et
Chimie Organique
GLACET, Chimie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HEIM DE BALZAC, Zoologie
HOCQUETTE, Botanique Générale et
Appliquée
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et
Electronique
Mlle LENOBLE, Physique
MM. LIEBART, Radioélectricité
LINDER, Botanique
LUCQUIN, Chimie Minérale
MARION, Chimie
Mlle MARQUET, Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des
Fluides
MAUREL, Chimie
MENESSION, Géologie
MONTREUIL, Chimie Biologie
PARREAU, Mathématiques
PEREZ, Physique Expérimentale
PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnel-
le et expérimentale
POITOU, Algèbre supérieur Calcul
Numérique
PROUVOST, Géologie
ROUELLE, Physique et Electricité
Industrielle
SAVARD, Chimie Générale
SCHALLER, Zoologie
SCHILLTZ, Physique
Mme SCHWARTZ, Analyse Supérieure
TRIDOT, Chimie
VIVIER, Biologie animale
WATERLOT, Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences : MM. ANDRE, Zoologie
 BEAUFILS, Chimie Appliquée
 BLANCHARD, Chimie Générale
 BLOCH, Psychophysiologie
 BOILLET, Physique
 BUI TRONG LIEU, Mathématiques
 COMBET, Mathématiques
 CONSTANT, Physique
 DANZE, Géologie
 DELHAYE, Chimie
 FOUATA, Mathématiques
 FOURET, Physique
 GAVORET, Physique
 HERZ, Mathématiques
 HUARD DE LA MARRE, Calcul
 Numérique
 LACOMBE, Mathématiques
 Mme LEBEGUE, Physique
 MAES, Physique
 MM. MONTARIOL, Chimie
 MORIAMEZ, Physique
 MOUVIER, Chimie
 NGUYEN PHONG CHAU, Physique
 POUZET, Mathématiques
 RAUZY, Mathématiques
 VAZARD, Botanique

Conseiller d'Administration Universitaire : M. JARRY
Attaché Principal : M. FACON
Attachés d'administration : M. COLLIGNON
 M. LEROY

En hommage à

Monsieur J.E. GERMAIN
Directeur de l'E.N.S.C.L.
Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

et à.

Monsieur R. MAUREL
Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A la mémoire de mon Père .

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille dirigé par Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN. Pour m'avoir admis dans son service et porté un intérêt constant à mon travail, je tiens à l'assurer de ma reconnaissance et de mon profond respect.

Monsieur R. MAUREL, Professeur de la Faculté des Sciences de Lille a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante attention. Il m'a sans cesse encouragé et guidé. Je tiens à dire combien il m'a été agréable de travailler sous sa direction. Je le prie de trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance.

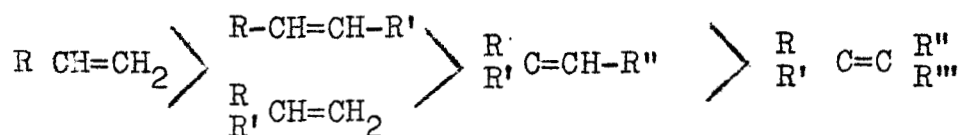
Je remercie vivement Monsieur R. FOURET d'avoir aimablement accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de Laboratoire qui m'ont aidé de leurs conseils et si souvent témoigné leur sympathie. Ma reconnaissance et mon amitié leurs sont acquises.

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que l'hydrogénation catalytique des oléfines est sensible à l'empêchement stérique : VAVON (1) l'a montré dès 1923 en comparant les vitesses d'hydrogénation de quelques heptènes à celle du pinène α .

On admet couramment la règle simple de LEBEDEV (2) : la vitesse diminue avec le degré de substitution de la double liaison :



Toutefois aucune étude systématique ne semble avoir été entreprise pour chiffrer plus précisément ces effets. L'ouvrage récent de BOND (3) qui fait autorité est extrêmement succinct sur ce point, un article plus récent de ce même auteur (4) n'apporte pas davantage de précisions. Il nous a paru important de combler cette lacune en comparant de façon précise la vitesse d'hydrogénation d'une série d'oléfines de structures très variées : aliphatiques, cycliques et bicycliques.

La mesure des vitesses de réaction de catalyse hétérogène n'est pas simple. Certaines des nombreuses difficultés que l'on rencontre ont été soulignées par GERMAIN (5) : reproductibilité des échantillons de catalyseurs, empoisonnement, encrassement et maintien de la température, effet de la diffusion peuvent fausser complètement les résultats.

Il nous a paru préférable d'éliminer l'influence de nombreuses variables aléatoires en opérant par hydrogénéation compétitive. Cette technique a été parfaitement décrite du point de vue cinétique par WAUQUIER & JUNGERS (6) qui l'ont utilisée pour l'étude des vitesses d'hydrogénéation de certains aromatiques sur nickel de Raney. Elle a été également mise en oeuvre par SMITH et Collaborateurs (7, 8, 9) pour comparer les vitesses d'hydrogénéation des polyméthylbenzènes sur platine d'Adams et sur Rhodium-Alumine.

Nous avons donc entrepris de préparer une série d'hydrocarbures éthyléniques et de les hydrogéner en phase liquide sur le catalyseur platine-silice. C'est le résultat de ce travail qui est décrit ici :

Dans un premier chapitre, nous préciserons la cinétique théorique des hydrogénations compétitives, et montrerons qu'elle est parfaitement vérifiée dans les faits.

Le tableau des résultats obtenus lors des réactions compétitives et séparées en phase liquide sera exposé et discuté aux chapitres II et III.

Dans le dernier chapitre, enfin nous rendrons compte de nos expériences d'hydrogénéation compétitive des mêmes oléfines en phase gaz, sur un catalyseur platine-alumine.

CHAPITRE I

-:-

CINETIQUE DES HYDROGENATIONS COMPETITIVES.

-:-:-:-:-

I - CINETIQUE THEORIQUE.

Nous supposons que la vitesse d'hydrogénation est donnée par la formule suivante, encore plus générale que celle de WAUQUIER & JUNGERS (5) et de H.A. SMITH (6) :

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_A \frac{\lambda_A n_A}{f(n_i)} \cdot m \cdot g(C_{H_2}) \quad (I)$$

- n_A : nombre de molécules de l'oléfine A.
- n_i : nombre de molécules du constituant i.
- k_A : constante de vitesse pour A rapportée à l'unité de masse du catalyseur.
- λ_A : constante d'adsorption de A.
- m : masse de catalyseur.

f et g sont des fonctions qui rendent compte de la variation de la vitesse avec les concentrations de tous les composants du mélange et avec la pression partielle d'hydrogène au contact du catalyseur. Il est inutile de faire à leur sujet d'autre hypothèse que celle-ci très générale : au cours de l'hydrogénation d'un mélange A + B + C ... les fonctions f et g ont à tout instant la même valeur pour tous les constituants du mélange. La fonction f par exemple doit faire intervenir symétriquement les variables $n_A, n_B, n_C \dots$

Ces hypothèses sont vérifiées notamment si l'adsorption obéit à la loi de Langmuir et si la réaction est d'ordre zéro par rapport aux oléfines et d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène ce qui est habituellement le cas.

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_A \frac{\lambda_A n_A}{1 + \sum \lambda_i n_i} \cdot m \cdot CH_2$$

On a alors pour un couple quelconque A, B des oléfines du mélange :

$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{k_A \lambda_A n_A}{k_B \lambda_B n_B}$$

Ce qui devient en intégrant entre 0 et t :

$$\frac{1}{k_A \lambda_A} \log \frac{n_A}{n_{0A}} = \frac{1}{k_B \lambda_B} \log \frac{n_B}{n_{0B}}$$

n_{0A} , n_{0B} : nombre initial de moles A et B.

En changeant de signe et en prenant les logarithmes à base 10, on obtient la forme plus pratique :

$$\boxed{\frac{1}{k_A \lambda_A} \log \frac{n_{0A}}{n_A} = \frac{1}{k_B \lambda_B} \log \frac{n_{0B}}{n_B}} \quad (II)$$

Le rapport :

$$R_{AB} = \frac{\log \frac{n_{0A}}{n_A}}{\log \frac{n_{0B}}{n_B}} = \frac{k_A \lambda_A}{k_B \lambda_B}$$

doit donc être une constante caractéristique du couple d'oléfines considéré, qui traduit quantitativement la compétition des oléfines au niveau du catalyseur.

II - MONTAGE EXPERIMENTAL D'HYDROGENATION EN PHASE LIQUIDE (Figure 1).

L'hydrogénation compétitive des oléfines a été étudiée en phase liquide à la pression atmosphérique à 20°C avec le platine comme catalyseur.

Le catalyseur se présente sous la forme d'un platine d'Adams déposé sur gel de silice (10). Sa teneur est de 7,5 % en platine. Ce catalyseur est plus actif et plus maniable que le platine d'Adams dont il est dérivé (11). Il nous a donné du point de vue de l'hydrogénation compétitive les mêmes résultats que ce dernier.

Le réacteur est constitué par un tube cylindrique de verre pyrex (de 50 cm³ environ). Il est relié par un tuyau souple à une burette à gaz.

Il a été prévu de pouvoir faire le vide dans le réacteur. Un orifice bouché par une pastille de néoprène permet d'injecter les réactants liquides ou de prélever des échantillons à l'aide d'une seringue.

Le réacteur est thermostaté à 20°C \pm 0,1° par circulation d'eau dans une double enveloppe. Il est agité par une secoueuse à mouvement elliptique horizontal "KOTTERMANN". L'agitation est très reproductible.

Pour faire varier l'agitation nous avons utilisé une secoueuse à mouvement de va et vient, dont la fréquence des secousses est réglée par un alternostat.

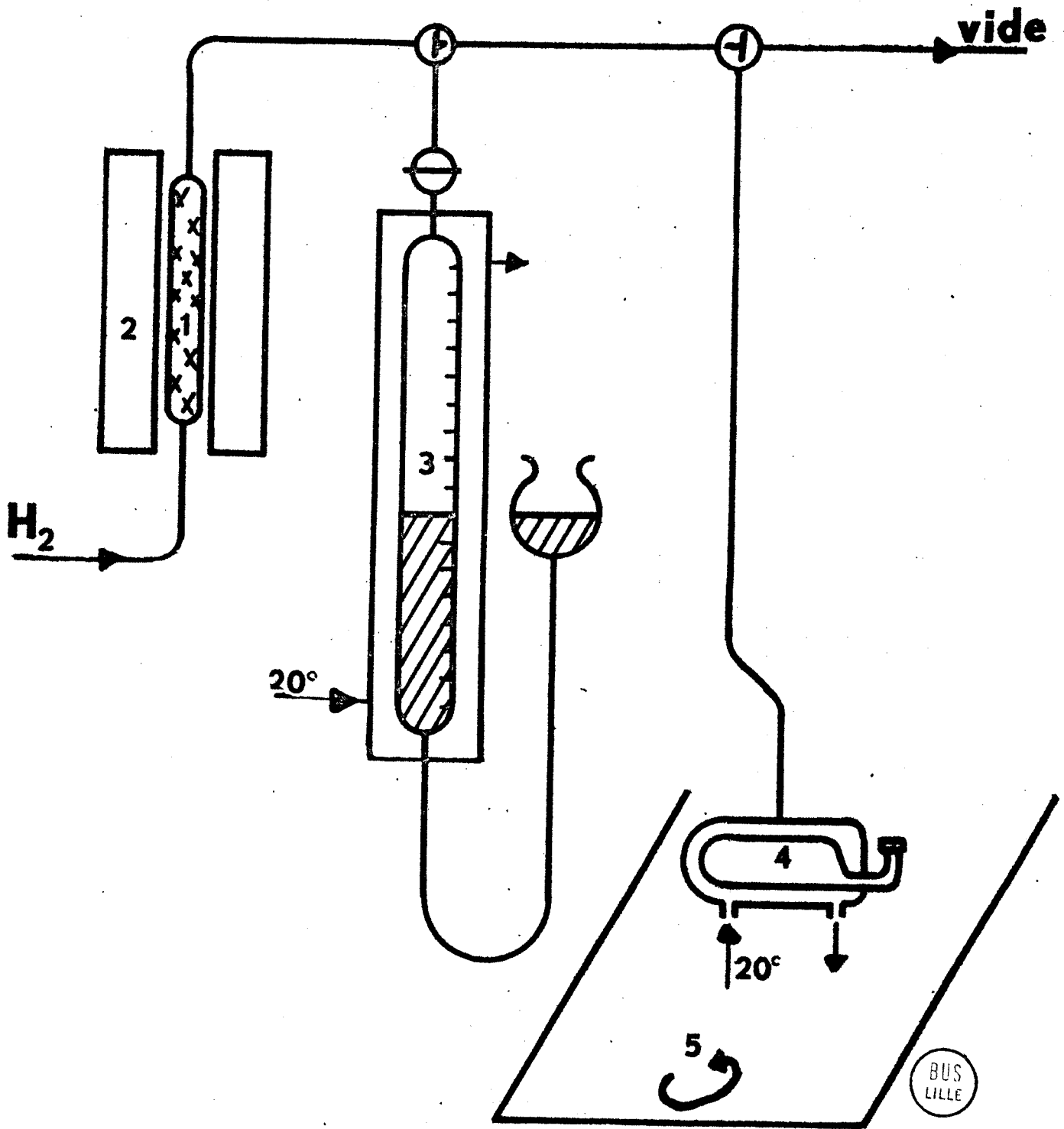
L'hydrogène comprimé provenant de "L'Air Liquide" ne subit pas d'autre purification qu'un passage sur carbone actif.

Une masse connue de catalyseur est introduite dans le réacteur qui a été purgé au préalable avec de l'hydrogène. Le catalyseur est agité pendant une demi heure en atmosphère d'hydrogène, à froid. La réduction est facile et complète.

On injecte alors 5 cm³ de mélange d'oléfines. L'avancement de la réaction est suivi à la burette à gaz. Plusieurs échantillons (5 ou 6 en général) sont prélevés en cours d'hydrogénation et analysés par chromatographie gaz-liquide.

Un étalonnage préalable de l'analyse chromatographique du mélange considéré permet de déterminer de façon précise le taux d'hydrogénation pour chacune des oléfines.

FIGURE 1



III - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA THEORIE DE L'HYDRO-
GENATION COMPETITIVE.

Le rapport :

$R_{AB} = \log \frac{n_{OA}}{n_A} / \log \frac{n_{OB}}{n_B}$ doit être constant en cours d'hydrogénation, on le vérifiera en portant $\log \frac{n_{OA}}{n_A}$ en fonction de $\log \frac{n_{OB}}{n_B}$. On obtiendra une droite passant par l'origine et de pente $R_{AB} = \frac{k_A \lambda_A}{k_B \lambda_B}$.

On doit vérifier d'autre part que ce rapport ne dépend pas de la quantité de catalyseur, de la vitesse d'agitation, de la pression d'hydrogène ou de la composition du mélange initial. Il est caractéristique du couple d'oléfines considéré et ne doit dépendre que de la nature du catalyseur et de la température, qui influent sur les constantes k et λ . Ces deux paramètres ont été ici maintenus constants.







Ces rapports doivent avoir la même valeur pour des mélanges binaires, ternaires, etc... et doivent vérifier des relations du type :

$$R_{AB} = R_{AC} \times R_{CB} = R_{AD} \times R_{DE} \times R_{EB}$$

III-1 - Influence de l'Avancement de la réaction.

Expérience :

5 cm³ de mélange équimoléculaire cyclohexène-méthyl-1 cyclopentène, ont été hydrogénés sur 107 mg. de platine d'Adams déposé sur silice à une teneur de 7,5 % en poids (soit 8 mg. de platine).

	Frac- tion <u>1</u>	Frac- tion <u>2</u>	Frac- tion <u>3</u>	Frac- tion <u>4</u>	Frac- tion <u>5</u>
%  hydrogéné	13,8	27,0	41,4	54,5	72,2
%  hydrogéné	5,5	10,8	17,5	24,6	37,1
log $\frac{n_0}{n}$ 	0,065	0,137	0,232	0,343	0,555
log $\frac{n_0}{n}$ 	0,024	0,050	0,084	0,123	0,201
R  / 	2,71	2,74	2,76	2,78	2,76

Le tracé de $\log \frac{n_{OA}}{n_A}$ en fonction de $\log \frac{n_{OB}}{n_B}$

est avec une précision excellente une droite passant par l'origine (figure 2) dont la pente est voisine de 2,75 si A représente le cyclohexène et B le méthyl-1 cyclopentène.

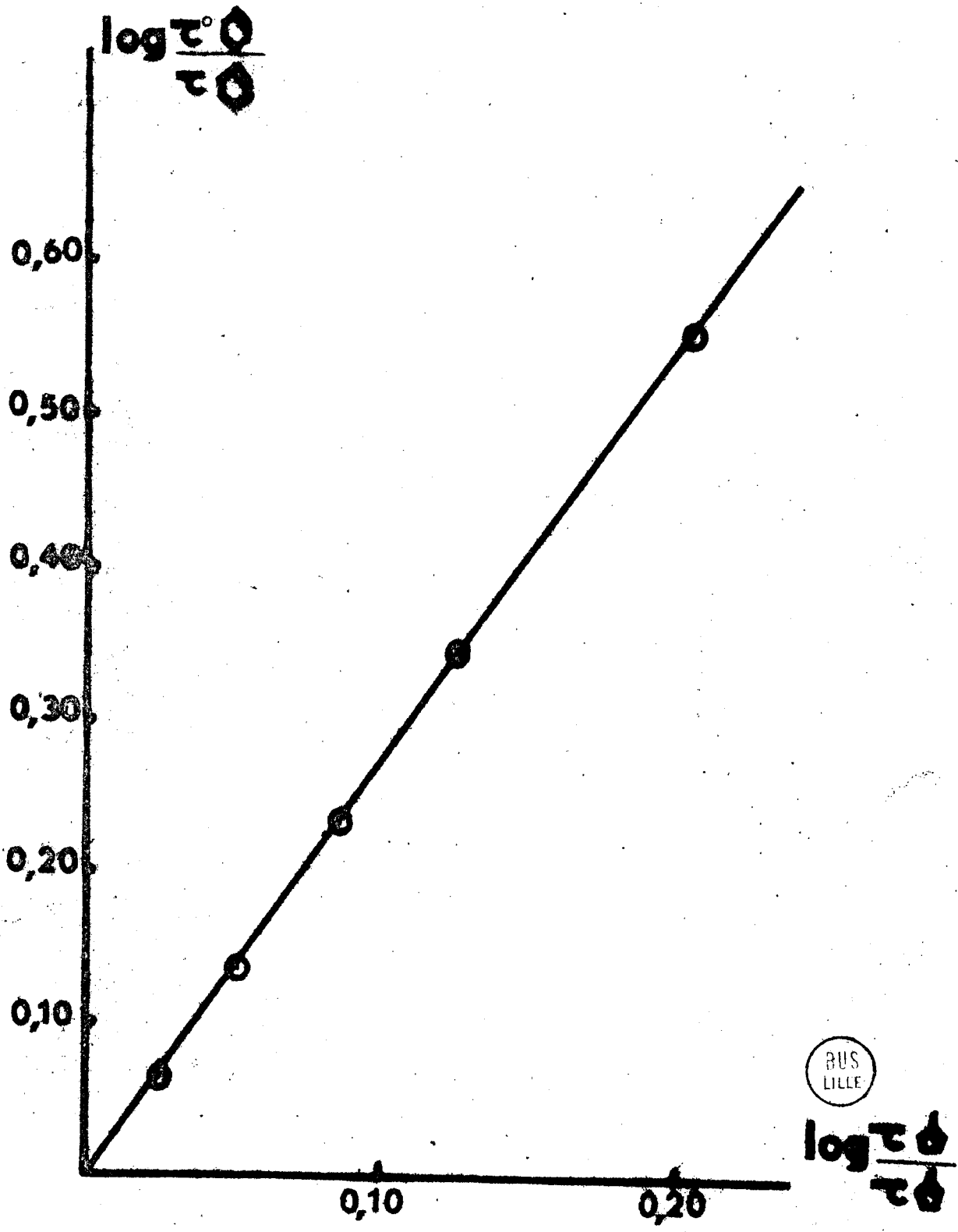
Le cyclohexène était hydrogéné à 72 % lors de la prise d'échantillon n°5. Certaines hydrogénations poussées plus avant montrent que R_{AB} reste constant même dans le cas d'une hydrogénation presque complète. Il faut noter toutefois que la précision sur les mesures est plus faible pour les taux d'hydrogénations trop faibles ou trop forts. La précision sur R_{AB} sera donc d'autant meilleure que R_{AB} est plus proche de 1.

Le rapport R_{AB} est resté constant au cours de toutes les hydrogénations compétitives que nous avons effectuées avec une incertitude maximale de 8 % sous réserve, cependant que les oléfines étudiées soient suffisamment pures.

En effet, nous avons constaté dans certains cas une influence considérable de la pureté des oléfines sur les résultats de l'hydrogénation compétitive. Par exemple l'éthyl-3 pentène-2 trans pourtant distillé deux fois opposé au méthyl-1 cyclohexène ne donnait pas une valeur constante pour R_{AB} qui variait de 3,3 à 5 au cours de l'hydrogénation.

Nous l'avons distillé sur sodium, puis percolé sur gel de silice ; se dernier se colorait légèrement en brun. L'hydrogénation compétitive avec le méthyl-1 cyclohexène donnait alors une valeur constante pour

FIGURE 2



R_{AB} : 3,1. Cet effet des impuretés doit être rapproché des observations de WAUQUIER & JUNGERS (5) sur les "modificateurs". Ces auteurs ont constaté que certaines substances qu'ils appellent modificateurs, ajoutées même en très faible quantité au mélange des réactifs pouvaient modifier considérablement l'activité et la sélectivité du catalyseur. Ils n'ont pas donné d'explication de cet effet.

III-2 - Influence de la masse de catalyseur.



Le rapport des réactivités des oléfines R_{AB} doit être indépendant de la masse de catalyseur utilisée.

D'après l'équation (I) la vitesse d'hydrogénation serait proportionnelle à la masse de platine. Or expérimentalement il n'en est rien, la vitesse rapportée au gramme de platine diminue quand la masse de catalyseur augmente. LEBEDEV l'avait déjà noté (2).

Ceci souligne l'importance de l'étude de l'influence de la masse de catalyseur sur le rapport R_{AB} .

Deux préparations de platine d'Adams déposé sur gel de silice ont été utilisées à cet effet.

Nous avons comparé le cyclohexène au méthyl-1 cyclopentène :

	<u>Masse (mg)</u>	<u>V cc H₂/mn</u>	<u>R</u>  
<u>Préparation 1</u>	29	5	2,50
	57	9	2,72
	62	-	2,75
	105	13	2,60
	107	-	2,75
	206	18	2,70
<u>Préparation 2</u>	25	3	2,33
	47	-	2,75
	79	7	2,55
	130	13,5	2,72
	194	21	2,79

Ces valeurs ont été reportées à la figure 3.



Le rapport R_{AB} est bien constant quand la masse de catalyseur augmente à condition que celle-ci soit supérieure à 40 mg. de catalyseur (3 mg. de platine).

Les valeurs obtenues sont identiques pour les deux préparations.

III-3 - Influence de l'Agitation.

La vitesse d'hydrogénation dépend de l'agitation, mais le rapport des réactivités des oléfines R_{AB} doit en être indépendant. Nous avons fait varier l'agitation en employant une secoueuse à mouvement va et vient dont nous pouvions faire varier la fréquence à l'aide d'un alter-nostat.

Pour une même masse de catalyseur (80 mg.) nous avons hydrogéné avec des agitations différentes le couple cyclohexène méthyl-1 cyclopentène.

Agitation secousses/mn	V $cm^3 H_2/mn$	R  / 
100	5	2,80
200	8	2,75
350	12	2,57

Les valeurs obtenues se situent dans la zone d'erreur admise. Le rapport des réactivités dépend donc peu ou pas de l'agitation.

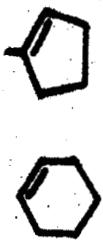
III-4 - Influence des proportions des Composants du Mélange initial.

Les proportions respectives des oléfines dans me mélange initial doivent être sans effet sur le rapport des réactivités.

Nous l'avons vérifié sur le couple cyclohexène-méthyl-1 cyclopentène.

Des mélanges contenant :

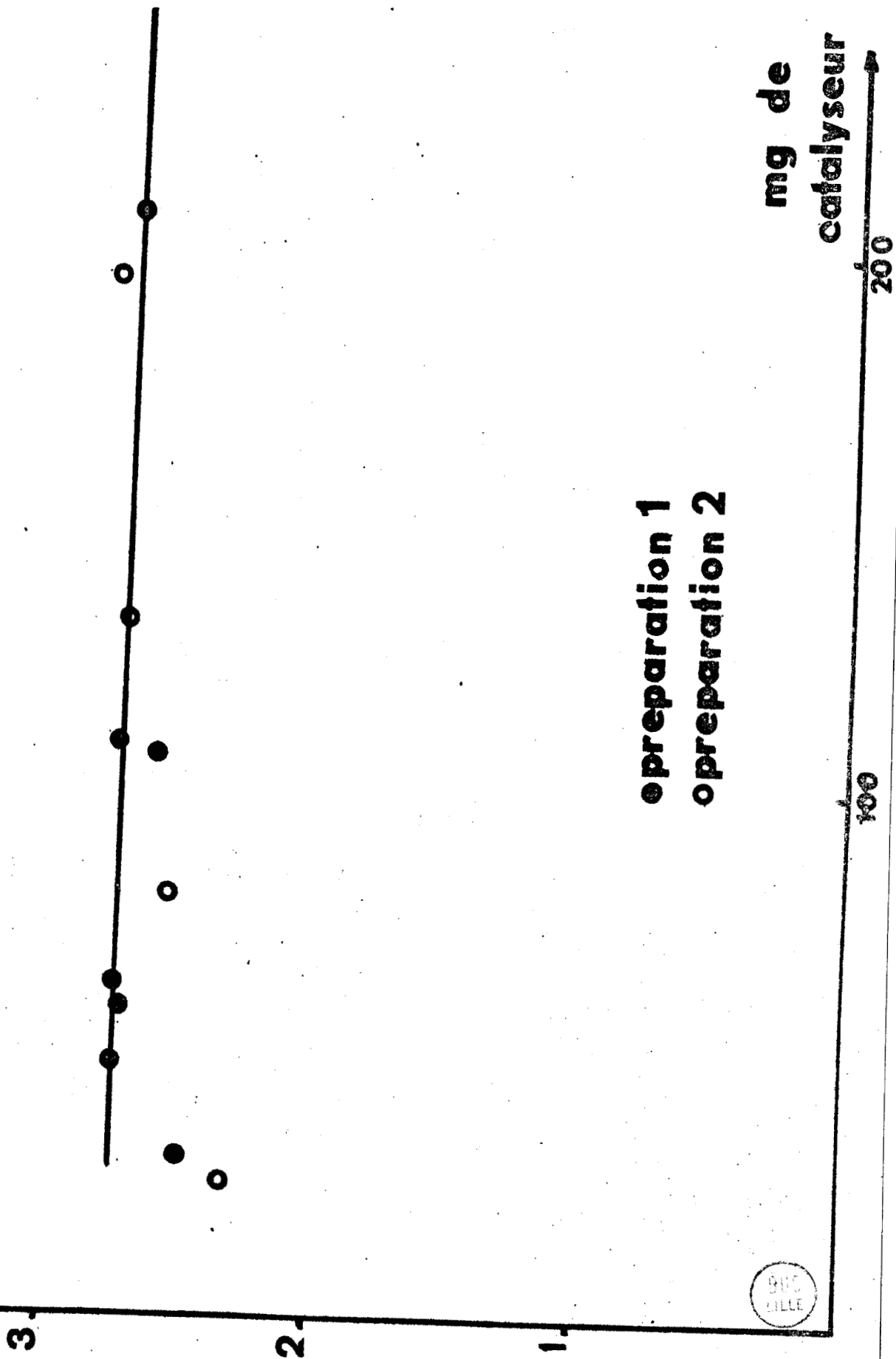
1. 20 % de cyclohexène ont donné $R_{AB} = 2,75$
2. 50 % de cyclohexène ont donné $R_{AB} = 2,72$
3. 80 % de cyclohexène ont donné $R_{AB} = 2,70$.



R



Fig 3

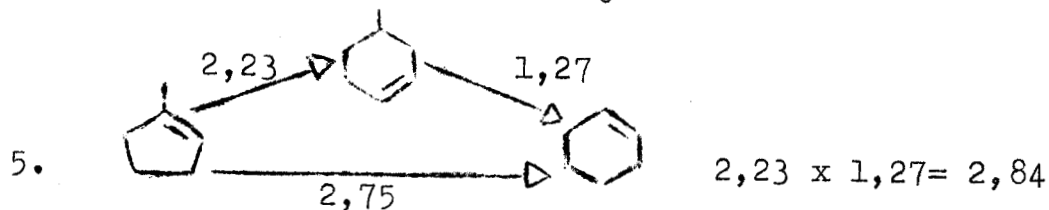
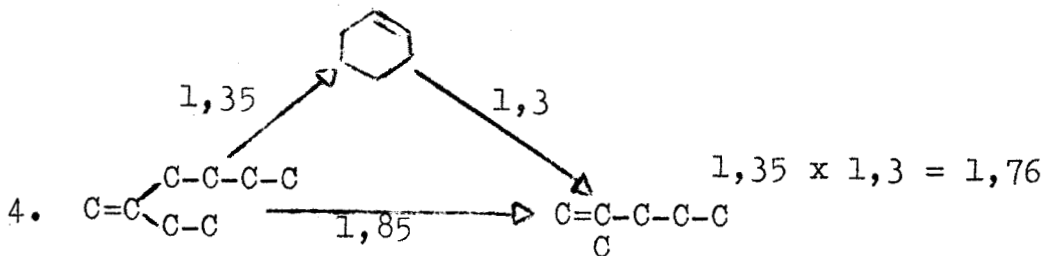
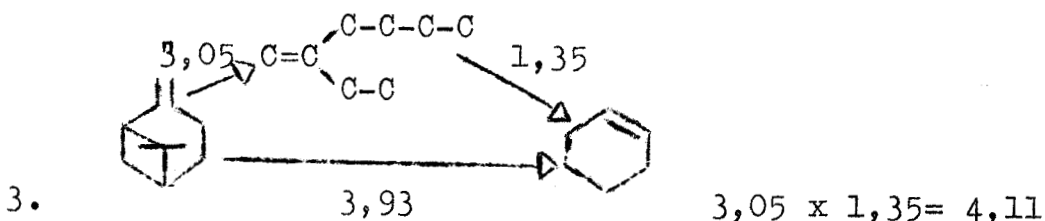
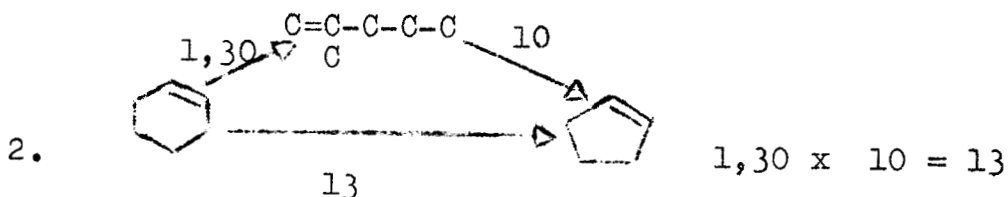
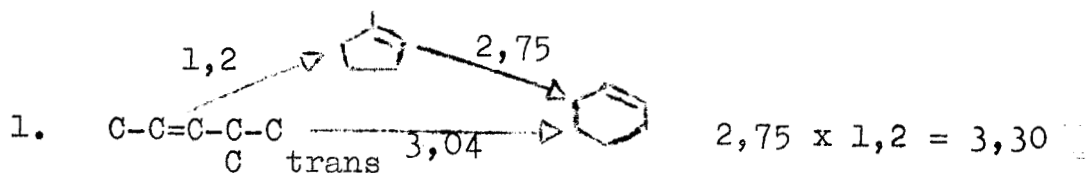


III-5 - Les rapports RAB vérifient les relations du type
 $R_{AB} = R_{AC} \times R_{CB}$

Dans l'ensemble des hydrogénations compétitives qui ont été effectuées, il a été vérifié avec une précision acceptable que pour trois oléfines A B et C hydrogénées compétitivement deux à deux nous avons :

$$R_{AB} = R_{AC} \times R_{CB}$$

Les exemples suivants, pris au hasard, indiquent la précision avec laquelle cette relation est vérifiée :





L'erreur commise est toujours inférieure à 8 %.


III-6 - R_{AB} garde la même valeur pour un mélange binaire ou un mélange ternaire.

Les rapports des réactivités obtenus lors de l'hydrogénation simultanée de trois oléfines doivent être identiques à ceux obtenus en hydrogénant les oléfines deux par deux.

Cette vérification a été faite avec le mélange ternaire cyclohexène, méthyl-1 cyclopentène, éthyl-2 hexène-1. Nous avons obtenu :

R  = 2,80 au lieu de 2,75 pour le mélange binaire.

R  Ethyl-2 hexène-1 = 1,45 au lieu de 1,34 pour le mélange binaire.


R Ethyl-2 hexène-1  = 1,93 au lieu de 2,05 pour le mélange binaire.

Ici encore l'incertitude relative est inférieure à 8 %.

III-7 - Effet de la Température.

Il n'est pas incompatible avec la théorie de l'hydrogénation compétitive que R_{AB} varie avec la température. En effet, les constantes cinétiques k , et d'adsorption λ , sont toutes deux dépendantes de la température.

Nous avons étudié la variation de R en fonction de la température pour le couple cyclohexène-méthyl-1 cyclopentène.

T°C	masse de Pt/SiO ₂ à 7,5 %	V cm ³ /mn	R 
20°C	57 mg.	9	2,72
25°C	79 mg.	9,5	3,20
45°C	71 mg.	13,8	4,80

La variation de R_{AB} observée est importante et souligne la nécessité de thermostatier efficacement le réacteur.

III-8 - Effet des solvants.

De même, il est permis de penser que la présence de solvants pendant l'hydrogénation modifiera le rapport R_{AB} . En effet, on peut facilement concevoir que les coefficients d'adsorption soient modifiés par la présence d'un solvant. Si un réactif présente une affinité plus grande pour un des constituants de la phase liquide son coefficient d'adsorption, c'est-à-dire le coefficient de partage entre la solution et le catalyseur s'en trouvera modifié. WAUQUIER & JUNGERS (6) ont étudié en détail ce phénomène dans l'hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques. Nous avons étudié l'influence d'un hydrocarbure saturé le méthyl cyclohexane, de l'alcool éthylique et de l'acide acétique sur l'hydrogénation compétitive du cyclohexène et du méthyl-1 cyclopentène.

a) Méthyl cyclohexane.

L'hydrogénation de 5 cm³ de mélange cyclohexène-méthyl-1 cyclopentène avec 5 cm³ de méthyl cyclohexane a donné un rapport $R_{\text{cyclohexène}} = 2,70$.

La vitesse d'hydrogénation est identique à celle des hydrogénations sans solvant. Le méthyl cyclohexane est donc sans effet sur l'hydrogénation.

On pouvait prévoir qu'un carbure saturé ne modifierait pas la compétition à partir du fait que R_{AB} reste bien constant en cours d'hydrogénation, alors que la proportion d'hydrocarbures saturés augmente constamment.

b) Alcool éthylique.

Sur le même couple d'oléfines des hydrogénations ont été effectuées en solution dans l'alcool absolu. La vitesse d'hydrogénation est peu modifiée, mais le rapport R obtenu quoique peu reproductible est toujours inférieur au rapport obtenu dans les hydrogénations sans solvant : il varie de 1,80 à 2,50.

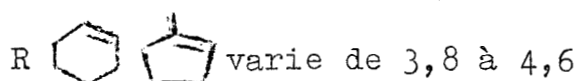
Il s'agit bien d'un effet du solvant et non d'une modification du catalyseur par l'alcool. Des hydrogénations effectuées sans solvant avec un catalyseur préalablement réduit dans l'alcool, ont donné la valeur habituelle de 2,75.

c) Acide Acétique.

L'acide acétique est un solvant très utilisé pour l'hydrogénation sur platine en phase liquide. Son effet activant est connu depuis longtemps.

Nous avons donc essayé de définir son rôle du point de vue de l'hydrogénation compétitive.

Le couple d'oléfines précédent a été hydrogéné en présence d'acide acétique R.P. La vitesse d'hydrogénation est sensiblement deux fois plus grande que sans solvant. Mais la sélectivité se trouve modifiée :



Ce résultat a également été obtenu en employant le platine d'Adams en présence d'acide acétique.

Mais contrairement au cas de l'alcool il ne s'agit pas, semble-t-il, d'un effet de solvant mais d'une modification irréversible du catalyseur par l'acide acétique.

En effet, des hydrogénations effectuées sans solvant avec un catalyseur préalablement réduit dans l'acide acétique, lavé par l'alcool puis le méthyl cyclohexane, et séché, ont donné des valeurs de R_{AB} voisines de 4,2.

L'explication classique de l'effet activant de l'acide acétique, à savoir que du platinate de sodium non réductible par l'hydrogène à froid serait détruit en présence d'acide acétique, se trouve donc être en défaut. Si elle explique bien l'augmentation d'activité du catalyseur, elle n'explique pas la modification de sa sélectivité. Il faut noter par ailleurs que l'acide acétique a encore un effet activant pour un catalyseur préalablement réduit dans l'acide acétique.

III-9 - Essai de Divers Catalyseurs d'Hydrogénation.

Nous avons cherché à savoir si le rapport des réactivités R_{AB} variait de façon considérable avec la nature du catalyseur. Nous avons étudié le couple cyclohexène-méthyl-1 cyclopentène sur

- * le platine d'Adams (11)
- * le nickel de Raney W_4 (12) (13)
- * la palladium d'Adams (14).

a) Le Platine d'Adams.

5 cm³ de mélange méthyl-1 cyclopentène - cyclohexène s'hydrogènent avec une vitesse de 10,6 cm³ sur 21 mg. de platine d'Adams. Le platine d'Adams déposé sur gel de silice est donc environ 5 fois plus actif que la platine d'Adams classique.

Nous obtenons des valeurs de R_{AB} égales en moyenne à 2,80.

Le fait de déposer le catalyseur sur un support semblerait être ici sans effet sur le rapport des réactivités des oléfines.

b) Le Nickel de Raney W₄.

150 mg. de nickel de Raney hydrogènent le même couple d'oléfines avec une vitesse de 25 cm³/mn. Son activité est donc pour cette préparation seulement 3 fois moindre, à masse égale, que celle du platine sans support.

Mais ce catalyseur vieillit très vite et s'encrasse également bien plus rapidement.

Nous obtenons des valeurs de R_{AB} égales en moyenne à 2,65. La sélectivité du catalyseur serait donc identique pour le nickel et pour le platine.

TREUTENAERE (15) a étudié plus particulièrement ce point et a montré que si platine et nickel hydrogènent les oléfines dans le même ordre, il n'en subsiste pas moins des différences importantes entre les valeurs précises des réactivités obtenues pour chacun des deux catalyseurs.

c) Palladium d'Adams.

Le même couple d'oléfines a été hydrogéné sur 62 mg. d'oxyde de palladium avec une vitesse de 6 cm³/mn. Il serait donc 5 fois moins actif que le platine d'Adams.

La valeur de R_{AB} obtenue, égale à 14, est très différente de celles obtenues précédemment pour le nickel et le platine.

KAZANSKII (16) avait déjà noté que dans l'hydrogénation compétitive des aromatiques, platine et palladium avaient une sélectivité différente. Ceci se retrouve donc pour les oléfines.

En outre, contrairement au platine à cette température, le palladium isomérisé les oléfines en cours d'hydrogénation. Ceci complique considérablement l'exploitation des résultats pour l'hydrogénation compétitive.

CONCLUSION.

Nous avons donc montré que le rapport des réactivités R_{AB} variait peu ou pas avec :

- l'avancement de la réaction
- le rapport des concentrations initiales des oléfines
- la masse de catalyseur.

Mais par contre, il dépendait de la température, du solvant dans lequel se faisait l'hydrogénation et de la nature du métal utilisé comme catalyseur.

Les vérifications que nous avons faites justifient à posteriori les hypothèses très générales sur lesquelles reposent notre analyse. Il est donc possible de définir pour chaque couple d'oléfinés un rapport des réactivités, caractéristique de ce couple pour un catalyseur donné et à une température donnée.

L'erreur commise sur R_{AB} a été évaluée à 8 % sous réserve que R_{AB} soit inférieur à 10.

CHAPITRE II

--:-

HYDROGENATION COMPETITIVE DES OLEFINES
EN PHASE LIQUIDE .

-:-:-:-:-:-:-

I - HYDROGENATIONS COMPETITIVES ET STRUCTURE DES OLEFINES.

Il a été montré dans la première partie que le rapport des réactivités R_{AB} était une caractéristique du couple d'oléfines A, B pour une température donnée et pour un catalyseur donné.

Nous avons étudié par cette méthode une trentaine d'oléfines à 20°C dans le cas particulier du platine d'Adams déposé sur gel de silice.

Les oléfines ont été choisies de structures très diverses de façon à voir si on pouvait relier le rapport des vitesses d'hydrogénations compétitives à la structure. Nous les avons classées en oléfines aliphatiques, cycliques et bicycliques. Ce sont toujours des produits purs préparés par synthèse.

Pour regrouper clairement les résultats obtenus à partir d'une même oléfine, chacune des expériences est portée 2 fois : pour l'oléfine A et pour l'oléfine B.

I-1 - Oléfines Aliphatiques.

a) Structure - CH = CH₂

A	B	R _{AB}
Hexène-1	Méthyl-4 Pentène-1	1,57
Hexène-1	Cyclopentène	5,7
Octène-1	Cyclopentène	4,3
Méthyl-4 Pentène-1	Hexène-1	0,637

b) Structure >C = CH₂

A	B	R _{AB}
Méthyl-2 Pentène-1	Cyclopentène	0,1
Méthyl-2 Pentène-1	Cyclohexène	1,3
Méthyl-2 Pentène-1	Diméthyl-2-3 Butène-1	1,44
Méthyl-2 Pentène-1	Ethyl-2 Hexène-1	1,85
Diméthyl-2-3 Butène-1	Méthyl-2 Pentène-1	0,695
Ethyl-2 Hexène-1	Méthyl-2 Pentène-1	0,54
Ethyl-2 Hexène-1	Cyclohexène	0,74
Ethyl-2 Hexène-1	Méthyl-1 Cyclopentène	2,3
Ethyl-2 Hexène-1	Pinène	3,05



c) Structure - CH = CH -

A	B	R _{AB}
Méthyl-4 Pentène-2 trans	Cyclohexène	0,33
Méthyl-4 Pentène-2 trans	Méthyl-3 Cyclohexène	0,44
Méthyl-4 Pentène-2 trans	Méthyl-1 Cyclopentène	0,83

d) Structure >C = CH -

A	B	R _{AB}
Méthyl-3 Pentène-2 trans	Méthyl-2 Pentène-2	1,2
Méthyl-2 Pentène-2	Méthyl-3 Pentène-2 trans	0,83
	Méthyl-1 Cyclopentène	0,10
	Ethyl-3 Pentène-2	1,1
	Méthyl-1 Cyclohexène	3,8
	Diméthyl-2-3 Butène-2	21
	Propanal	0,37
Ethyl-3 Pentène-2	Méthyl-2 Pentène-2	0,91
	Méthyl-1 Cyclohexène	3,1

e) Structure >C = C<

A	B	R _{AB}
Diméthyl-2-3 Butène-2	Méthyl-2 Pentène-2	0,018
	Méthyl-1 Cyclohexène	0,17
	Pinène α	0,39
	Diméthyl-1-2 Cyclopentène	0,93
	Diméthyl-1-2 Cyclohexène	31

305
217

f) Compétition entre oléfines isomères cis et trans.

Oléfines	R	cis/trans
Méthyl-3 Pentènes-2		1,0
Hexènes-2		2,7
Heptènes-3		2

I-2 - Oléfines alicycliques.

a) Cyclopenténiques.

A	B	R _{AB}
Cyclopentène	Hexène-1	0,175
	Octène-1	0,23
	Norcamphène	3,2
	Méthyl-2 Pentène-1	10
	Cyclohexène	13
	Méthyl-1 Cyclopentène	35
	Méthyl-1 Cyclopentène	Cyclopentène
Norcamphène		0,05
Cyclohexène		0,36
Ethyl-2 Hexène-1		0,43
Méthyl-4 Cyclohexène		0,45
Méthyl-4 Pentène-2		1,2
trans		
Camphène		2,7
Méthyl-2 Pentène-2		9,6
Diméthyl-1-2 Cyclopentène	Diméthyl-2-3 Butène-2	1,07



b) Cyclohexéniques.

A	B	R _{AB}
Cyclohexène	Cyclopentène	0,077
	Méthyl-2 Pentène-1	0,77
	Méthyl-4 Cyclohexène	1,27
	Ethyl-2 Hexène-1	1,35
	Méthyl-1Cyclopentène	2,75
	Norcamphène	0,345
	Méthyl-4 Pentène-2 trans	3,04
	Pinène β	3,92
	Camphène	8,5
Méthyl-3 Cyclohexène	Méthyl-4 Cyclohexène	0,83
	Méthyl-4 Pentène-2 trans	2,25
Méthyl-4 Cyclohexène	Cyclohexène	0,79
	Méthyl-3 Cyclohexène	1,2
	Méthyl-1 Cyclopentène	2,23
Méthyl-1 Cyclohexène	Méthyl-2 Pentène-2	0,26
	Ethyl-3 Pentène-2	0,32
	Pinène α	1,15
	Diméthyl-2-3 Cyclohexène	1,4
	Diméthyl-2-3 Butène-2	5,6
Diméthyl-2-3 Cyclohexène	Méthyl-1 Cyclohexène	0,71
Diméthyl-1-2 Cyclohexène	Diméthyl-2-3 Butène-2	0,032
	Acétone	1,5
	Benzène	2,7



I-3 - Oléfines Bicycliques.

A	B	R _{AB}
Norcamphène	Cyclopentène	0,31
	Cyclohexène	2,9
	Méthyl-1 Cyclopentène	20
Pinène β	Cyclohexène	0,25
	Ethyl-2 Hexène-1	0,33
Camphène	Cyclohexène	0,12
	Méthyl-1 Cyclopentène	0,37
Pinène α	Méthyl-1 Cyclohexène	0,87
	Diméthyl-2-3 Butène-2	2,55

I-4 - Autres Composés Hydrogénables.

A	B	R _{AB}
Benzène	Diméthyl-1-2 Cyclohexène	0,37
Acétone	Diméthyl-1-2 Cyclohexène	0,57
Propanal	Méthyl-2 Pentène-2	2,7








I-5 - Cas particulier des oléfines conduisant à des saturés isomères.

Certaines oléfines conduisent à un saturé présentant deux isomères.

Nous avons noté les proportions relatives de ces isomères avec le platine d'Adams déposé sur gel de silice comme catalyseur à 20°C.

Il a été vérifié que ce catalyseur n'est pas doué de pouvoir isomérisant à 20°C.

Les proportions relatives des saturés sont constantes tout au long de l'hydrogénation, et sont les mêmes, que l'on hydrogène l'oléfine seule où que l'on effectue une hydrogénation compétitive.

OLEFINE	% Cis
	71
	58
	23
	96
	88
	% forme endo
	74
	77,5

BUS
LILLE

II - REACTIVITES DES OLEFINES.

Nous avons montré que $R_{AC} = R_{AB} \times R_{BC}$. Il est possible de rapporter toutes les valeurs de R à une même oléfine C. Nous avons choisi arbitrairement le cyclohexène parce que nous avons pu le comparer directement à un grand nombre d'oléfines. Nous l'avons affecté de l'indice 10.000.

L'indice de réactivité d'une oléfine quelconque à 20°C sur le platine sera défini de la façon suivante :

$$I_A = 10^4 \cdot R_{AC}$$

C étant le cyclohexène.

L'indice de réactivité représente à un coefficient multiplicateur près le produit de la constante cinétique k par la constante d'adsorption .

Les hydrogénations compétitives précédentes permettent de dresser un tableau des indices de réactivité des oléfines étudiées : figure 4.

Ces indices de réactivité ont été classés à la figure 5 selon l'encombrement de la liaison éthylénique.

De façon générale la loi de LEBEDEV est bien vérifiée. Les oléfines s'hydrogènent d'autant plus vite que la liaison éthylénique est moins substituée. Les indices de réactivité prennent des valeurs très différentes (de 1 à 10^6) selon l'encombrement stérique.

Les oléfines	
Les oléfines de type :	ont indice I compris entre :
R - CH = CH ₂	4,7.10 ⁵ et 7,5.10 ⁵
R ₁ CH = CH R ₂	3,3.10 ³ et 130.10 ³
R ₁ R ₂ C = CH ₂	1,3.10 ³ et 40.10 ³
R ₁ R ₂ C = CH R ₃	75 et 3700
R ₁ R ₂ C = CR ₃ R ₄	0,5 et 20

Ces indices pour un type de substitution donné sont parfois dans un rapport de 50. Les résultats sont beaucoup plus groupés si on reste dans une série homogène : pour les oléfines aliphatiques par exemple l'écart entre les valeurs extrêmes n'est jamais supérieur à 2.

Une exception notable est constituée par les oléfines méthyléniques bicycliques :

Norcamphène	35.000
Pinène	2.510
Camphène	1.275

Le rapport R entre le norcamphène et le camphène est donc voisin de 30.

Par contre pour les oléfines aliphatiques la masse moléculaire intervient peu. Ainsi le méthyl-2 Pentène-1 et l'éthyl-2 hexène-1 s'hydrogènent compétitivement sensiblement à la même vitesse. Le facteur déterminant est le degré de substitution de la double liaison.

Il faut aussi remarquer la grande réactivité de la série cyclopenténique par rapport aux oléfines aliphatiques et cyclohexéniques. Par exemple, le cyclopentène s'hydrogène compétitivement 13 fois plus rapidement que le cyclohexène.

Nous avons déterminé les indices de réactivité du benzène, de l'acétone et du propanal. Le benzène s'hydrogène compétitivement 2 fois plus lentement seulement que le diméthyl-1-2 cyclohexène. L'étude des hydrogénations compétitives de divers hydrocarbures aromatiques a été faite sur platine d'Adams et sur rhodium par H.A. SMITH (7, 8, 9) et sur nickel par J.P. WAUQUIER & J.C. JUNGERS (6).





Compétitivement l'acétone s'hydrogène à peine plus rapidement que le benzène alors que le propanal s'hydrogène à une vitesse un peu supérieure à celle des hydrocarbures éthyléniques de type $R_1R_2C=CHR_3$.

En conclusion de cette partie nous pouvons dire que nous avons vérifié quantitativement ce que LEBEDEV avait annoncé qualitativement, à savoir que d'un point de vue pratique on peut dans un mélange d'oléfines dont le degré de substitution de la double liaison est différente, hydrogéner les oléfines les unes après les autres en commençant par celles dont la liaison éthylénique est la moins encombrée.











Il est possible également d'indiquer le degré de substitution d'une oléfine en l'hydrogénant en mélange avec un autre composé éthylénique de structure connue.

FIGURE 4

Réactivités des Oléfines.

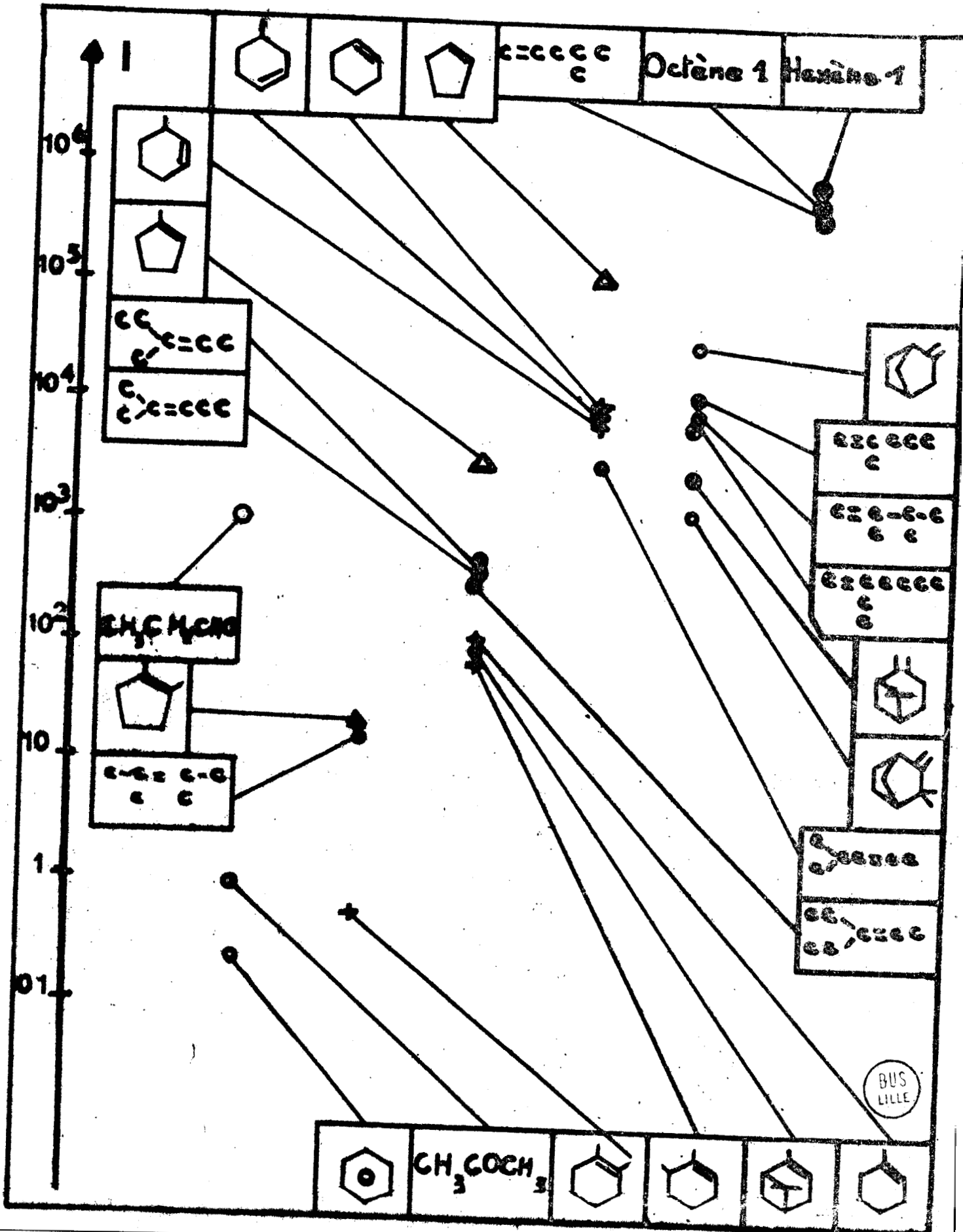
	$\text{CH}_2 = \text{CH} -$	$\text{CH}_2 = \text{C}$
ALIPHATIQUES	$\text{C} = \text{CCCCC}$ 743.000	$\text{C} = \text{CCCC}$ C 13.000
	$\text{C} = \text{CCCCCCC}$ 560.000	$\text{C} = \text{C}-\text{C}-\text{C}$ C C 9.040
	$\text{C} = \text{CCCC}$ C 473.000	$\text{C} = \text{CCCCC}$ C C 7.460
ALICYCLIQUES		
BICYCLIQUES		 35.000
		 2.510
		 1.275
AUTRES COMPOSES	 0,215	

BUS
111

- CH = CH -	$>C = CH -$	$>C = C <$
$\begin{array}{c} CC = CCC \\ C \\ \text{trans} \end{array} \quad 3.280$	$\begin{array}{c} CC = CCC \\ C \text{ trans} \\ 455 \end{array}$ $\begin{array}{c} CC = CCC \\ C \\ 379 \end{array}$ $\begin{array}{c} CC = CCC \\ C \\ C \\ 342 \end{array}$	$\begin{array}{c} C-C = C-C \\ C \quad C \end{array} \quad 18,2$
 130.000	 3.640	 19,7
 10.000	 105,5	 0,583
 8.020	 75,4	
 6.670		
	 87,4	
$CH_3 \quad CO \quad CH_3 \quad 0,39$	$CH_3 \quad CH_2 \quad CHO \quad 1023$	

BUS
LILLE

FIGURE 5



Ces résultats ont déjà été mis en pratique à plusieurs reprises dans le laboratoire, pour identifier les isomères de position dans le mélange obtenu par déshydratation d'un alcool (17, 18).

La déshydratation du diméthyl-3-4 hexanol-3 conduit à un mélange de cinq isomères.

Le chromatogramme du produit de déshydratation du triméthyl-2-3-4 hexanol-3 présente sept pics.

L'hydrogénation progressive du mélange qui touche successivement les diverses oléfines permet de les classer d'après leur degré de substitution. On arrive ainsi à débrouiller appréciablement le problème et parfois à le résoudre, sur une petite quantité de produit et sans qu'il soit nécessaire d'isoler les constituants purs.

CHAPITRE III

--:-

HYDROGENATIONS SEPARÉES DES OLEFINES.

--:-:--:-:--:-

L'hydrogénation compétitive des hydrocarbures éthyléniques nous a montré que le produit $k \lambda$ était directement lié au degré de substitution de la liaison éthylénique.

Il était important de savoir si la sélectivité du catalyseur dans l'hydrogénation était due à la constante de vitesse k ou à la constante d'adsorption λ .

Pour éclaircir ce point nous avons hydrogéné les oléfines séparément et mesuré la vitesse d'hydrogénation. Cette vitesse peut s'écrire (voir chapitre I) :

$$v = - \frac{dn}{dt} = k \frac{\lambda n}{1 + \lambda n} \text{ m.C}$$

Si $\lambda n \gg 1$, ce qui est habituellement le cas la réaction est d'ordre 0 par rapport à l'oléfine : $v = k.m.C$

La vitesse spécifique $V = \frac{v}{m} = k.C$, indépendante de la masse de catalyseur est proportionnelle à k , pourvu que, d'une expérience à l'autre, le catalyseur soit reproductible et que la concentration de l'hydrogène soit maintenue constante.

I - REPRODUCTIBILITE DES CATALYSEURS.

Un préalable à la mesure de telles vitesses est donc de disposer d'un catalyseur d'activité reproductible. Ceci n'est en général pas le cas.

Le platine d'Adams déposé sur gel de silice répond cependant à cette condition. GERMAIN (5) avait souligné ses avantages sur le platine d'Adams classique et en particulier sa stabilité au cours du temps et sa résistance accrue à l'empoisonnement.

Nous n'avons pas fait de mesures systématiques de la reproductibilité du platine silice, mais celle-ci apparaît dans la faible dispersion des points expérimentaux portés sur les figures 7, 8 et 9.

L'emploi du platine d'Adams déposé sur gel de silice nous a donc permis de mesurer des vitesses d'hydrogénations, ce qui n'aurait sans doute pas été possible en employant un platine non supporté.

II - VARIATION DE LA VITESSE SPECIFIQUE AVEC LA MASSE DE CATALYSEUR.

A agitation constante nous avons étudié la variation de la vitesse d'hydrogénation du cyclohexène en fonction de la masse de catalyseur : on a vu en effet que la vitesse spécifique devrait rester constante.

En pratique, la vitesse est bien constante en cours d'hydrogénation, ce qui justifie l'hypothèse selon laquelle l'ordre serait 0 par rapport à l'oléfine. Mais la vitesse spécifique diminue rapidement quand la masse de catalyseur augmente (Figure 6).

Cela ne peut pas être dû à la diffusion des oléfines jusqu'à la surface du catalyseur. Dans ce cas, la vitesse d'hydrogénation décroîtrait au cours de l'hydrogénation du fait de la diminution de concentration de l'oléfine.

Nous avons supposé que la vitesse d'hydrogénation était limitée par la vitesse de dissolution de l'hydrogène.

Cyclohexène

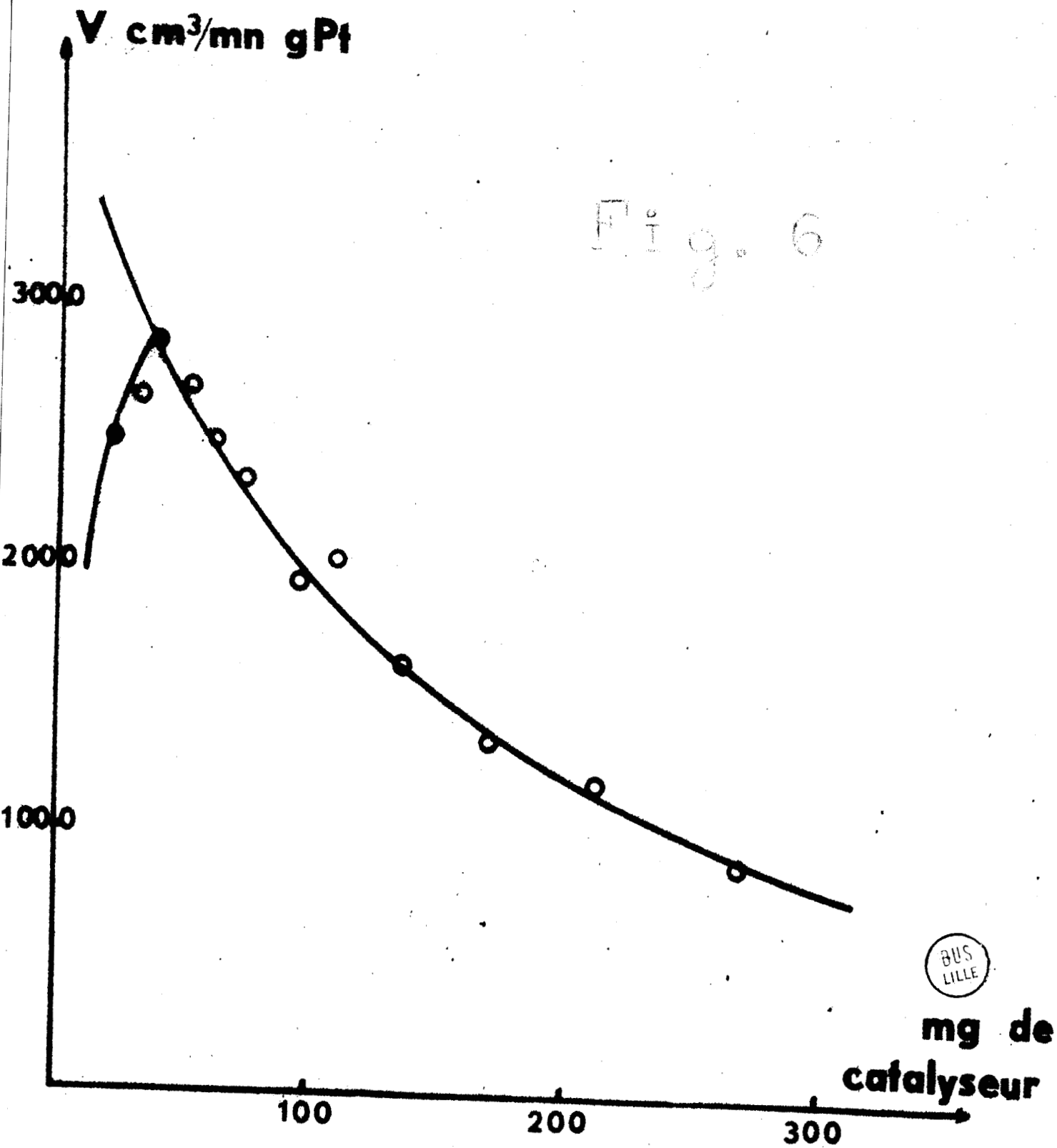


Fig. 6

BUS
LILLE

mg de
catalyseur

Soient :

- C_0 la concentration saturante de l'hydrogène dissous sous la pression de 1 atm.
- C la concentration effective pendant l'hydrogénation.
- m la masse de catalyseur utilisée.

La vitesse d'hydrogénation est de la forme :

$$v = k \cdot C \cdot m$$

La vitesse de dissolution de l'hydrogène s'écrit :

$$v' = k' (C_0 - C)$$

k' étant le coefficient de transfert, qui dépend, entre autres, de la vitesse d'agitation, de la forme du récipient de la quantité de liquide, etc...

Il s'établit très rapidement un état de régime stationnaire tel que $v = v'$.

D'où :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{k'}{km + k'}$$

La vitesse spécifique V devient :

$$V = kC = \frac{kk'C_0}{km + k'}$$

d'où :

$$\frac{1}{V} = \frac{m}{k'C_0} + \frac{1}{kC_0}$$

En conséquence, si on porte l'inverse de la vitesse spécifique en fonction de la masse de catalyseur on doit obtenir une droite.

Nous avons étudié la vitesse d'hydrogénation du cyclohexène à agitation constante à 20°C sur 3 cm³ d'oléfine :

masse de cata- lyseur mg.	v cm^3/mn	V $\text{cm}^3/\text{mn.g.Pt}$	$\frac{10^4}{V}$
20	3,75	2510	3,98
31	6,2	2670	3,76
37	8,0	2880	3,47
45,5	9,25	2710	3,69
61,5	11,55	2510	3,98
73	12,95	2360	4,24
94	13,9	1970	5,08
109	16,85	2060	5,85
135	16,7	1650	6,05
169	17,35	1365	7,32
211	19,35	1220	8,2
267	18,4	918	10,9

En portant l'inverse de la vitesse spécifique en fonction de la masse de catalyseur on obtient bien une droite (Figure 7). L'ordonnée à l'origine donne une mesure de k et la pente est proportionnelle à k' .

La dispersion des points expérimentaux est due au manque de reproductibilité du catalyseur d'une part (produit km) mais aussi aux phénomènes de transfert (k'). Le résultat montre que la reproductibilité du catalyseur platine-silice est très satisfaisante.

On remarque, sur la figure 7, un écart systématique pour les mesures effectuées sur de faibles masses de catalyseur. Cela ne se produit que pour certaines oléfines. Nous avons donc pensé que c'était dû à quelque impureté, qui empoisonnerait une certaine quantité m_0 de catalyseur. On aurait alors :

$$v = kC (m - m_0)$$

$$v' = k' (C_0 - C)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{k'}{k(m - m_0) + k'}$$

$$v = \frac{k k' C_0 (m - m_0)}{k (m - m_0) + k'}$$

$$V = \frac{v}{m} = \frac{m - m_0}{m} \frac{k k' C_0}{k (m - m_0) + k'}$$

Cyclohexène

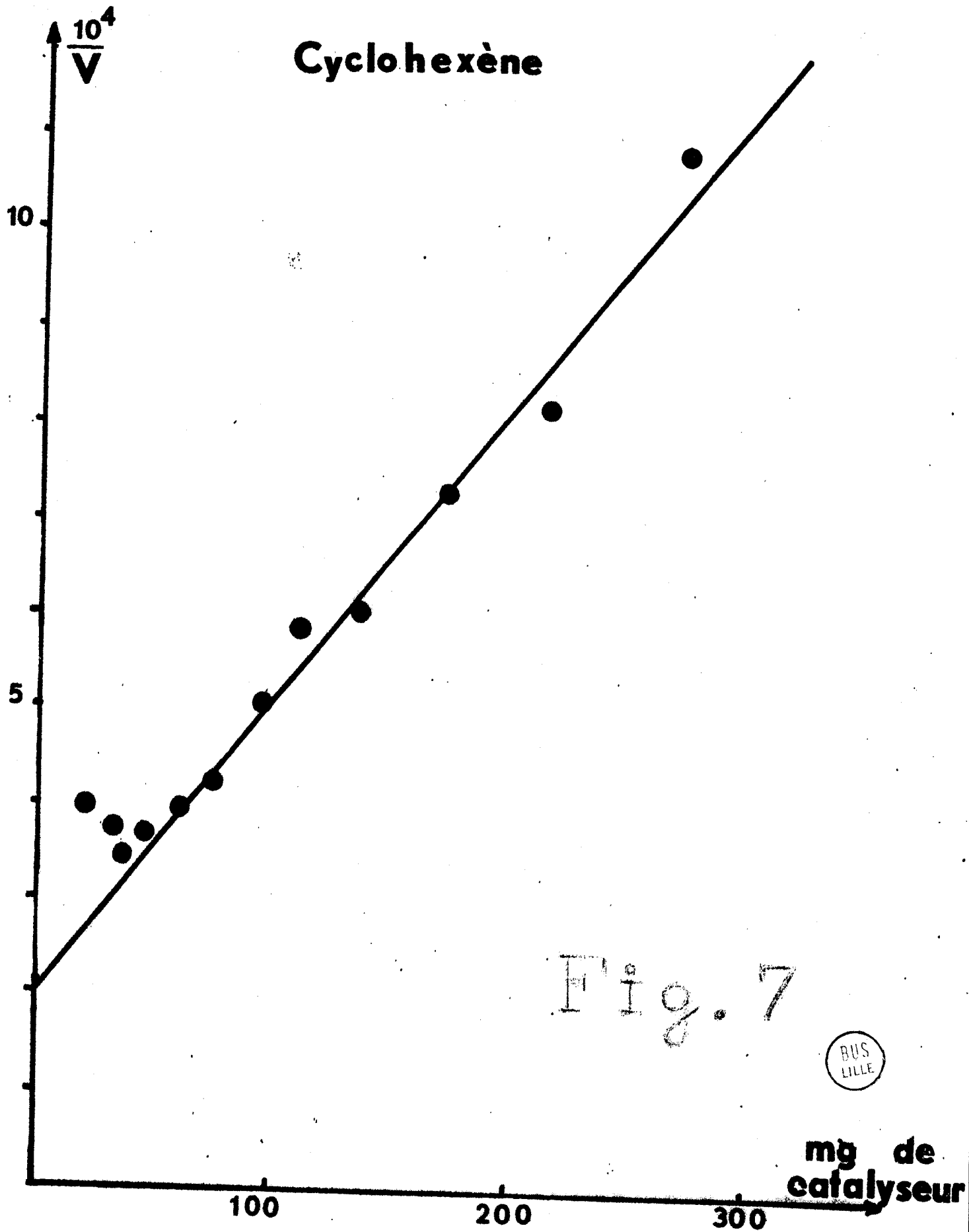


Fig. 7

BUS
LILLE

mg de
catalyseur

$$\frac{1}{V} = \frac{m}{m-m_0} \left[\frac{m-m_0}{k'C_0} + \frac{1}{kC_0} \right]$$

Si l'on porte $\frac{1}{V}$ en fonction de m , on obtient donc une hyperbole, dont les asymptotes sont la verticale $m = m_0$ et la droite $\frac{1}{V} = \frac{m-m_0}{k'C_0} + \frac{1}{kC_0}$

Les points expérimentaux se confondent rapidement avec cette deuxième asymptote, dont la pente mesure toujours k' . Toutefois, ce n'est plus exactement l'ordonnée à l'origine qui donne k , mais l'ordonnée au point $m=m_0$, qui n'est pas connue.

On peut essayer de tracer $V' = \frac{V}{m-m'}$ en fonction de $m-m'$, pour diverses valeurs de m' , et choisir pour m_0 la valeur de m' qui donne une droite jusqu'au plus faibles masses de catalyseur.

La valeur de m_0 ainsi estimée est le plus souvent très petite et, sauf cas particulier, l'erreur commise sur k en extrapolant l'asymptote pour $m=0$ est de l'ordre de grandeur de l'imprécision due à la dispersion des points expérimentaux. Nous l'avons généralement négligée.

III - MESURE DES VITESSES D'HYDROGENATION DES OLEFINES SUR LE CATALYSEUR PLATINE-SILICE.

Nous avons tracé pour 4 oléfines : le cyclohexène, l'octène-1, le méthyl-2 pentène-1 et le pinène les droites représentant les variations de l'inverse de la vitesse spécifique en fonction de la masse de catalyseur.

Pour que l'on puisse assimiler les constantes de vitesse aux ordonnées à l'origine il faut que la solubilité C_0 de l'hydrogène soit la même pour toutes les oléfines. Si d'autre part la vitesse de dissolution k' est aussi la même pour toutes les oléfines on devrait obtenir des droites de même pente $\frac{1}{k'C_0}$.

Malheureusement ces droites ont des pentes différentes (Figure 8) ce qui veut dire que la solubilité de l'hydrogène est peut-être différente selon les hydrocarbures.

Pour palier à cette difficulté nous avons hydrogéné les diverses oléfines dans un même solvant en excès, de façon à ce que la concentration initiale en hydrogène C_0 et la constante k' soient sensiblement les mêmes d'une expérience à l'autre.

L'hydrogénation du cyclohexène en solution dans le cyclohexane donne également une droite $\frac{1}{V} = f(m)$, mais la pente et l'ordonnée à l'origine sont toutes deux différentes des précédentes (Figure 7-Bis).

Dans ces conditions (3 cm³ d'oléfine sont dissous dans 10cm³ de cyclohexane) les mêmes droites tracées pour les 4 oléfines précédentes sont pratiquement parallèles (Figure 9).

On peut alors admettre que les ordonnées à l'origine sont dans le rapport inverse des constantes cinétiques k.

IV - COMPARAISON DES VALEURS DE k.

Les expériences précédentes nous ont donné le moyen d'obtenir des nombres proportionnels aux constantes de vitesse k propres à chaque oléfine : il faut effectuer une série d'hydrogénations en solution diluée dans le cyclohexane, à température constante, avec des masses de catalyseur variables et extrapolées la vitesse spécifique à masse de catalyseur nulle.

Si l'on prend soin d'opérer toujours dans le même réacteur, avec la même vitesse d'agitation et le même volume de solution de façon que le coefficient k' soit toujours le même la pente de la droite $1/V = f(m)$ est connue et k peut donc être obtenu par extrapolation à partir d'une seule mesure.

En pratique, nous avons toujours effectué plusieurs hydrogénations, pour plusieurs masses de catalyseur afin de réduire les chances d'erreur. Nous estimons que les valeurs de k sont connues à 10 % près.

Par convention nous attribuons au cyclohexène la valeur k = 100. Dans cette échelle, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

1°) Structure $R-CH=CH_2$

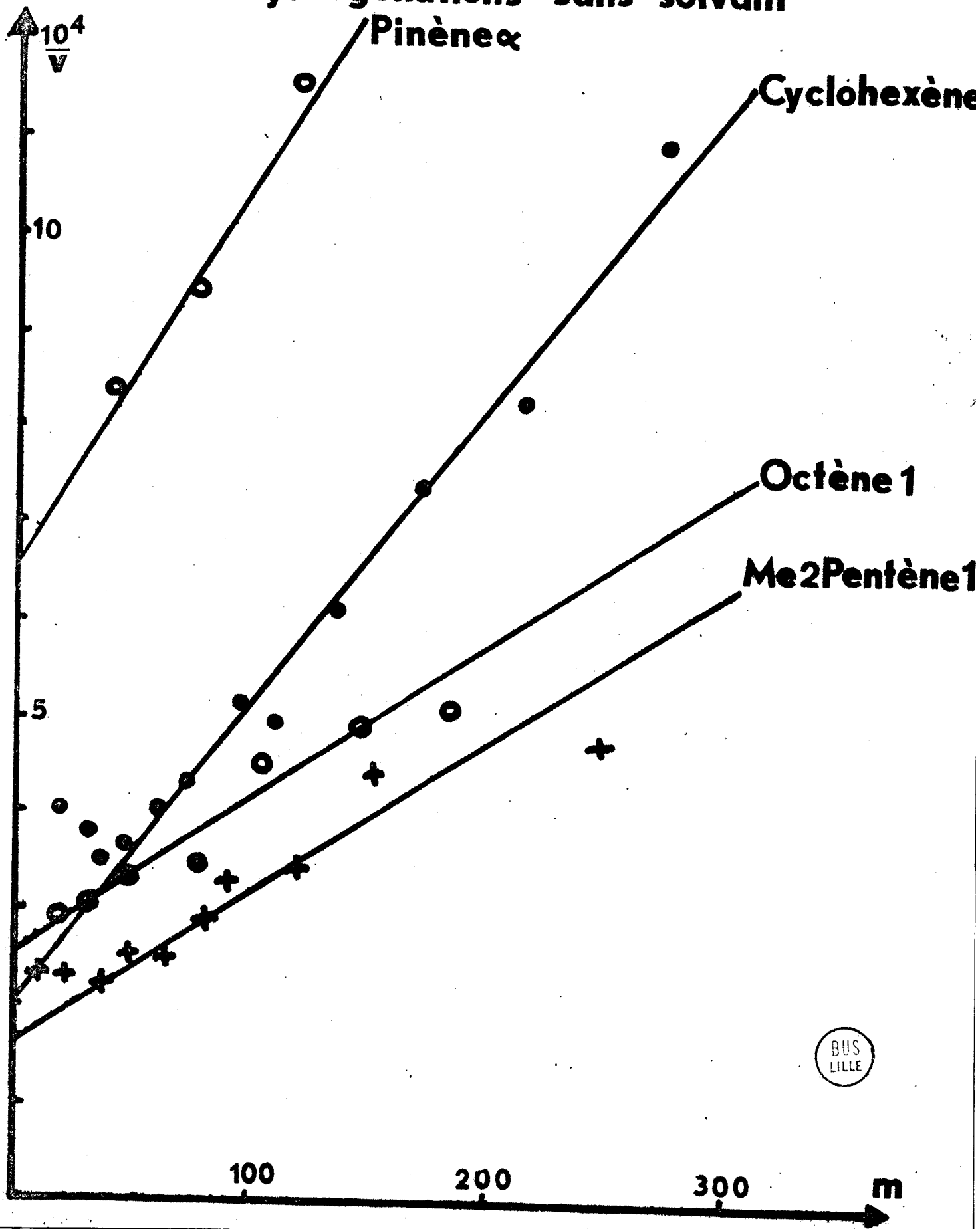
Hexène-1	110
Octène-1	80
Méthyl-4 Pentène-1	125

2°) Structure $R_1R_2C=CH_2$

Méthyl-2 Pentène-1	120
Diméthyl-2-3 Butène-1	160
Camphène	120

FIGURE 8

Hydrogénations sans solvant



Cyclohexène dans C6H6

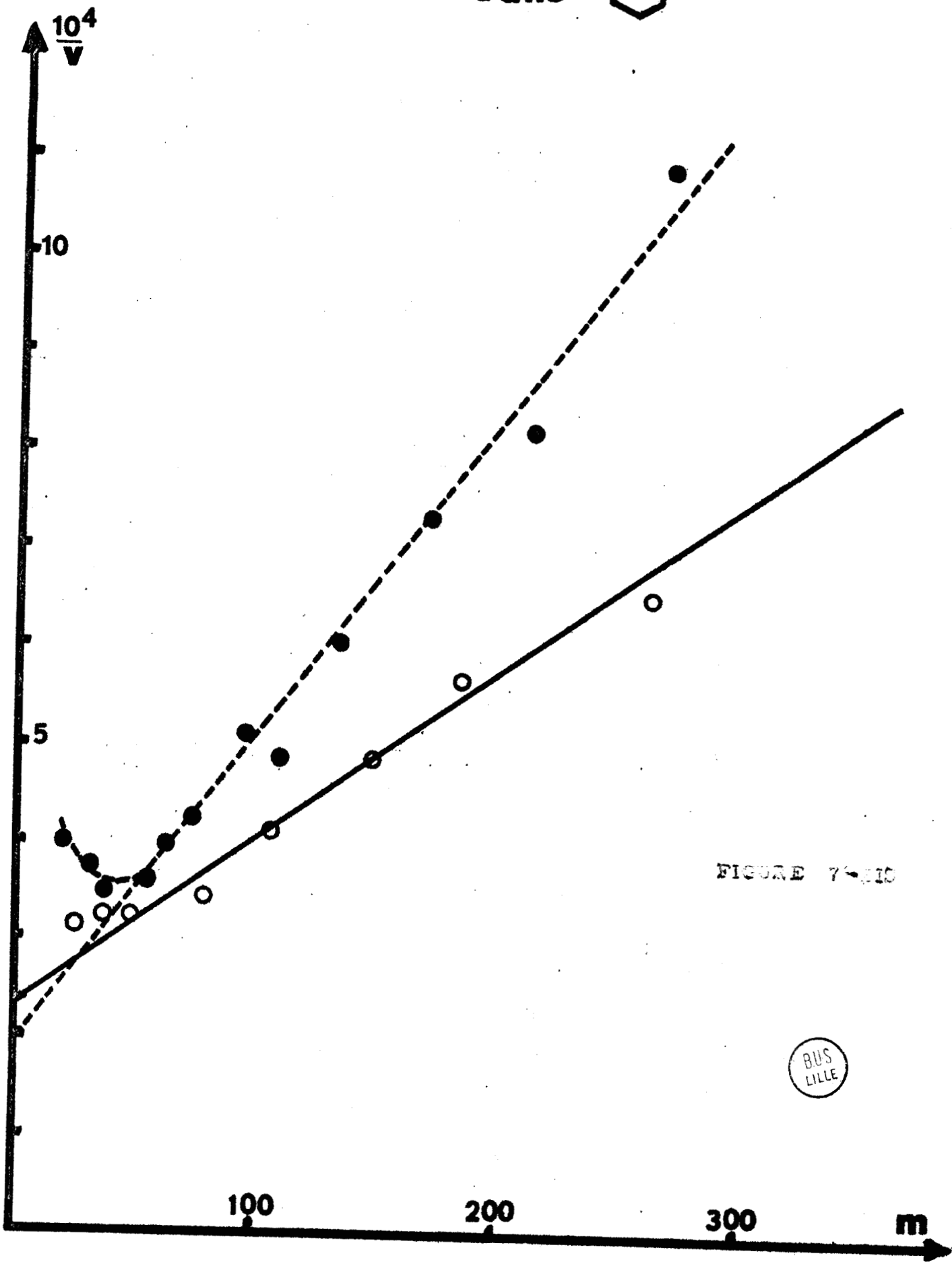


FIGURE 7-110



Hydrogénations dans C1=CC=CC=C1 Pinène α

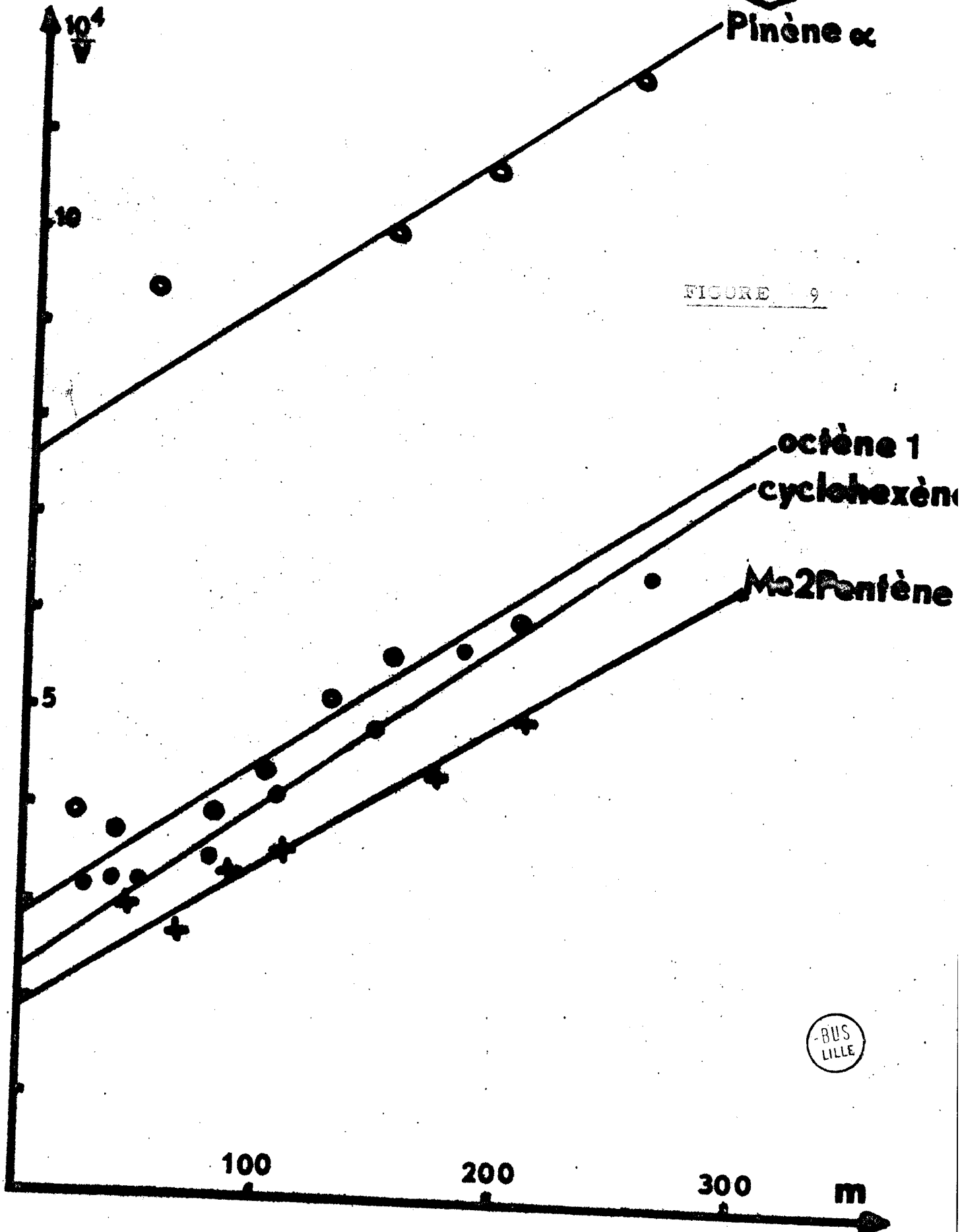


FIGURE 9

BUS LILLE

3°) Structure $R_1CH = CH R_2$

Cyclopentène	100
Cyclohexène	100
Méthyl-4 Cyclohexène	85

4°) Structure $R_1R_2C = CH R_3$

Méthyl-1 Cyclopentène	95
Ethyl-3 Pentène-2	65
Pinène α	30
Méthyl-1 Cyclohexène	40

5°) Structure $R_1R_2C = C R_3R_4$

Diméthyl-2-3 Butène-2	75
-----------------------	----

En outre, nous avons étudié le benzène qui nous a donné une valeur de $k = 4$.

Le diméthyl-1-2 cyclohexène a également été étudié : une première préparation obtenue par déshydratation du diméthyl-1-2 cyclohexanol sur iode présentait une vitesse d'hydrogénation faible (sensiblement identique à celle du benzène) mais ne donnait pas une droite dans le diagramme précédent. Une deuxième préparation d'oléfine (déshydratation sur alumine) nous a donné des vitesses d'hydrogénation plus grandes, mais l'oléfine était encore trop impure pour obtenir une droite satisfaisante. La valeur de k a été évaluée à 20.

Nous voyons que k varie dans des proportions relativement faibles (de 1 à 5) et sans lien apparent avec l'encombrement de la liaison éthylénique. B.B. CORSON (19) avait déjà noté qu'il n'y avait pas de rapport entre les hydrogénations compétitives et les activités intrinsèques des divers composants.

V - VALEURS DES CONSTANTES D'ADSORPTION.

Des valeurs de $k \lambda$ obtenues par l'hydrogénation compétitive et des valeurs de k obtenues par la mesure des vitesses d'hydrogénation des oléfines prises séparément, nous pouvons tirer des valeurs comparatives de λ :

1°) Structure $R CH = CH_2$

Hexène-1	6600
Octène-1	6900
Méthyl-4 Pentène-1	3700

2°) Structure $R_1R_2C = CH_2$

Méthyl-2 Pentène-1	105
Diméthyl-2-3 Butène-1	55
Camphène	10

3°) Structure $R_1CH = CH R_2$

Cyclopentène	1300
Cyclohexène	100
Méthyl-4 Cyclohexène	95

4°) Structure $R_1R_2C = CH R_3$

Méthyl-1 Cyclopentène	40
Ethyl-3 Pentène-2	5
Pinène IX	3
Méthyl-1 Cyclohexène	2,5

5°) Structure $R_1R_2C = C R_3R_4$

Diméthyl-2-3 Butène-2	0,25
Diméthyl-1-2 Cyclohexène	0,02

Auxquels il faut ajouter le benzène ($\lambda = 0,05$).

Les variations sont ici très importantes (de 1 à 300.000) et en liaison directe avec l'encombrement de la liaison éthylénique d'une part et de la nature de l'oléfine (aliphatique, cyclique ou bicyclique) d'autre part.

Nous pouvons donc affirmer que l'adsorption est l'étape déterminante, en ce qui concerne la sélectivité du catalyseur dans l'hydrogénation compétitive.

CHAPITRE IV

-:-

HYDROGENATION COMPETITIVE DES OLEFINES
EN PHASE GAZ.

-:-:-:-:-

Nous étudions dans cette partie l'hydrogénation compétitive des oléfines sur un catalyseur platine sur alumine à la pression atmosphérique et à une température variant de 80° à 300°C.

I - METHODE EXPERIMENTALE.

I-1 - Montage. (figure 10)

Le montage utilisé, classique dans notre Laboratoire (voir R. MAUREL. Thèse. Lille.1959) comporte un tube à catalyse (a) en verre pyrex placé dans un four vertical à régulation (b). Ce tube est composé d'une spirale de vaporisation et préchauffé, et d'une partie cylindrique qui reçoit le catalyseur en poudre supporté sur un verre fritté.

On peut injecter les hydrocarbures liquides à vitesse rigoureusement constante et réglable à l'aide d'une seringue poussée par un moteur (c). L'hydrogène et les gaz de traitement sont introduits à la partie supérieure du réacteur. A la sortie inférieure les vapeurs sont condensées dans des pièges (d). Un thermocouple repère la température au centre du lit du catalyseur.

Le débit de l'hydrogène est repéré par un rotamètre (e) et mesuré avec une précision plus grande par un débitmètre à bulle (f). L'hydrogène utilisé ne subit d'autre purification que le passage sur un purificateur catalytique "DEOXO" (g) et est séché sur silicagel microporeux (h).

I-2 - Effet Thermique.

Nous avons souligné dans l'étude en phase liquide que la température jouait un rôle important dans l'hydrogénation compétitive.

Malheureusement il n'est plus possible de maintenir la température constante, il faut nous contenter de rendre le signal thermique relativement faible.

Pour cela, nous avons été amené, l'hydrogénation des oléfines étant très exothermique, à utiliser des débits d'oléfines assez faibles : l'oléfine est injectée dans le réacteur avec un débit de 1,2 cm³/heure, à la pression partielle de 0,1 atm. Dans ces conditions le signal thermique enregistré est inférieur à 5°C pour une hydrogénation totale.

I-3 - Récupération des produits.

Ces produits issus de la réaction sont piégés, puis analysés par chromatographie. Ces trappes sont constituées par des tubes en U adaptés à la sortie du réacteur et immergés dans un bain réfrigérant. Il nous fallait vérifier l'efficacité de ces pièges.

Un mélange de composition connue composé de cyclopentène, de cyclohexène et des deux saturés correspondants est injecté dans un réacteur sans catalyseur porté à 80°C. Il a été vérifié que dans ces conditions il n'y a pas d'hydrogénation. La pression partielle d'hydrogène est de 0,9.

Les produits sont trappés par :

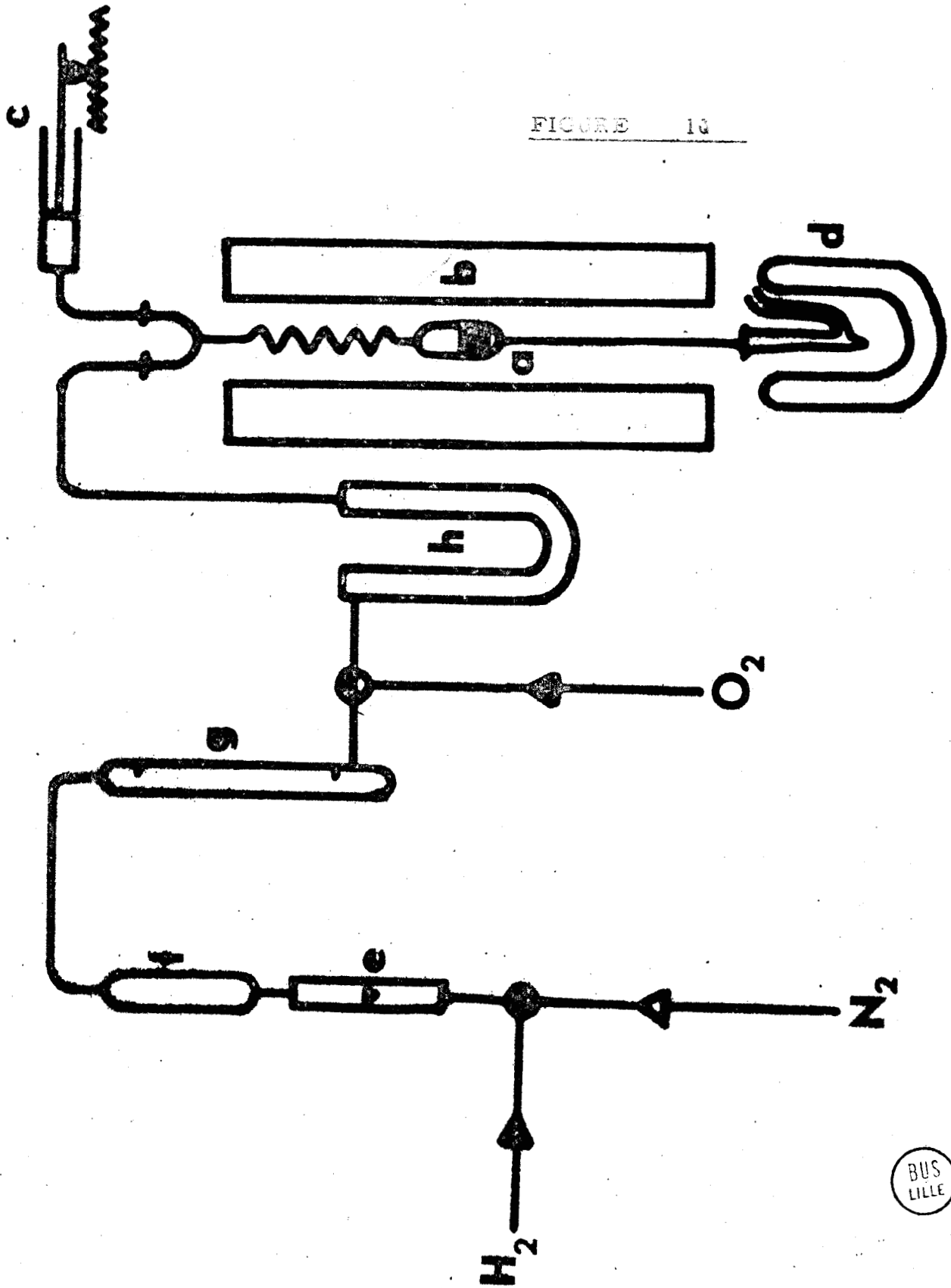
- ✖ le mélange glace-sel
- ✖ le mélange carboglace-acétone
- ✖ l'azote liquide.

Le mélange glace-sel (-10°C) trappe moins de 50 % des produits injectés.

L'acétone saturée en carboglace trappe 85 % des produits injectés mais il y a une différence de 5 % entre les compositions respectives du mélange récupéré et du mélange initial.

Dans l'azote liquide une erreur de 2 % subsiste. C'est donc de cette erreur systématique que nos résultats seront entachés.

FIGURE 13



BUS
LILLE

II - ACTIVITE DU CATALYSEUR PLATINE-ALUMINE.

II-1 - Activité du catalyseur Pt.Al₂O₃.

Le catalyseur utilisé est le platine déposé sur alumine. Le support est de l'alumine activée Péchiney A. Cette alumine a été tamisée et nous avons pris la fraction comprise entre les tamis AFNOR 20 et 21. Son aire spécifique mesurée par la méthode B.E.T. thermogravimétrique (20) est de 352 m²/g.

Nous avons préparé par imprégnation un catalyseur contenant 0,01 % de son poids en platine. L'alumine est pesée, lavée à l'eau, on ajoute une quantité calculée d'une solution d'acide chloroplatinique. On évapore l'eau à sec au bain de sable en agitant constamment, surtout à la fin pour obtenir une imprégnation uniforme. Le bûcher est alors placé à l'étuve à 120°C.

Le catalyseur est ensuite placé dans un réacteur sous courant d'hydrogène, on monte lentement en température (50°/heure) et laissé à 300°C, pendant 3 heures.

Ce catalyseur est dilué par de l'alumine vierge de même origine que celle ayant servi à sa préparation.

En diluant 10 fois, nous obtenons le catalyseur Pt A 10 contenant 10 µg Pt/g. de catalyseur. En diluant 2 fois, nous obtenons le catalyseur Pt A 50 contenant 50 µg Pt/g. de catalyseur.

1 g. de catalyseur Pt A 10 est capable d'hydrogéner à 150°C à plus de 50 % le cyclopentène injecté au débit de 1,2 cm³/heure sous une pression partielle de 0,1 atm. Ce catalyseur est donc doué d'une activité considérable dans l'hydrogénation : 1 g. de platine peut hydrogéner 10 moles de cyclopentène par minute à 150°C.

II-2 - Encrassement et Régénération.

L'activité du catalyseur diminue rapidement au cours du temps pendant l'hydrogénation. Ce phénomène observé de façon générale dans les réactions catalytiques faisant intervenir les hydrocarbures, est du à l'encrassement. Il se formerait une couche d'hydrocarbures très lourds qui seraient responsables de la baisse d'activité.

L'encrassement est ici particulièrement rapide, la quantité de métal étant très faible. A 160°C en 100 mn le taux de conversion du cyclopentène passe de 0,75 à 0,15.

L'activité initiale du catalyseur peut-être retrouvée en portant le catalyseur 12 heures à 400°C sous un courant d'oxygène, puis après balayage à l'azote 3 heures sous hydrogène.

II-3 - Variation de l'activité avec la température.

Nous avons repéré l'activité d'un catalyseur comportant 0,01 mg de platine (1 g. de Pt A 10) en hydrogénant un mélange cyclopentène-cyclohexène et en notant le pourcentage de cyclopentène transformé dans la première fraction de produit récupéré. (prélèvement des 5 premières minutes soit 0,1 cm³).

100°C	5 %
150°C	52 %
200°C	65 %
300°C	14 %

L'activité passerait donc par un maximum qui serait obtenu pour une température comprise entre 150 et 200°C. BOND (3) avait déjà noté que de façon générale l'hydrogénation des oléfines avait une vitesse maximum à 150°C sur le platine.

En outre, il faut noter que dès 200°C il se forme du benzène par déshydrogénation du cyclohexène (7 % à 200°C, 18 % à 300°C) l'encrassement de cette déshydrogénation est bien plus rapide que celui de l'hydrogénation (A 200°C le % de benzène passe en 80 minutes de 7 % à 0,8 % alors que le taux d'hydrogénation passe de 0,64 à 0,28).

II-4 - Variation de l'activité avec la pression partielle d'hydrogène.

Nous avons réalisé des pressions partielles d'hydrogène différentes en modifiant le débit d'hydrogène, la vitesse d'injection de l'oléfine étant maintenue constante (1,2 cm³/heure).

La figure 11 représente les différentes courbes d'encrassement obtenues en modifiant le débit d'hydrogène, sans régénération du catalyseur.

La courbe 1 correspond à $p_{H_2} = 0,58$
La courbe 2 correspond à $p_{H_2} = 0,72$
La courbe 3 correspond à $p_{H_2} = 0,86$
La courbe 4 correspond à $p_{H_2} = 0,90$
La courbe 5 correspond à $p_{H_2} = 0,93$

L'activité augmente nettement quand on augmente la pression partielle d'hydrogène pour les faibles pressions et est maximum pour $p_{H_2} = 0,9$.

II-5 - Pouvoir isomérisant du Pt. Al_2O_3 .

Alors qu'à 20°C en phase liquide l'hydrogénation s'effectuait sans isomérisation. Il en va différemment à 80°C où celle-ci se produit pour toutes les oléfines.

Cette isomérisation est liée à l'hydrogénation. En effet, avec le catalyseur que nous utilisons Pt A 50 dans les mêmes conditions (80°C) aucune isomérisation ne se produit en remplaçant l'hydrogène par de l'azote.

L'isomérisation est très importante :

A 150°C dans le cas du méthyl-2 pentène-1 qui s'isomérisé en méthyl-2 pentène-2 (un seul isomère), au bout de 10 minutes la composition du mélange recueilli était la suivante :

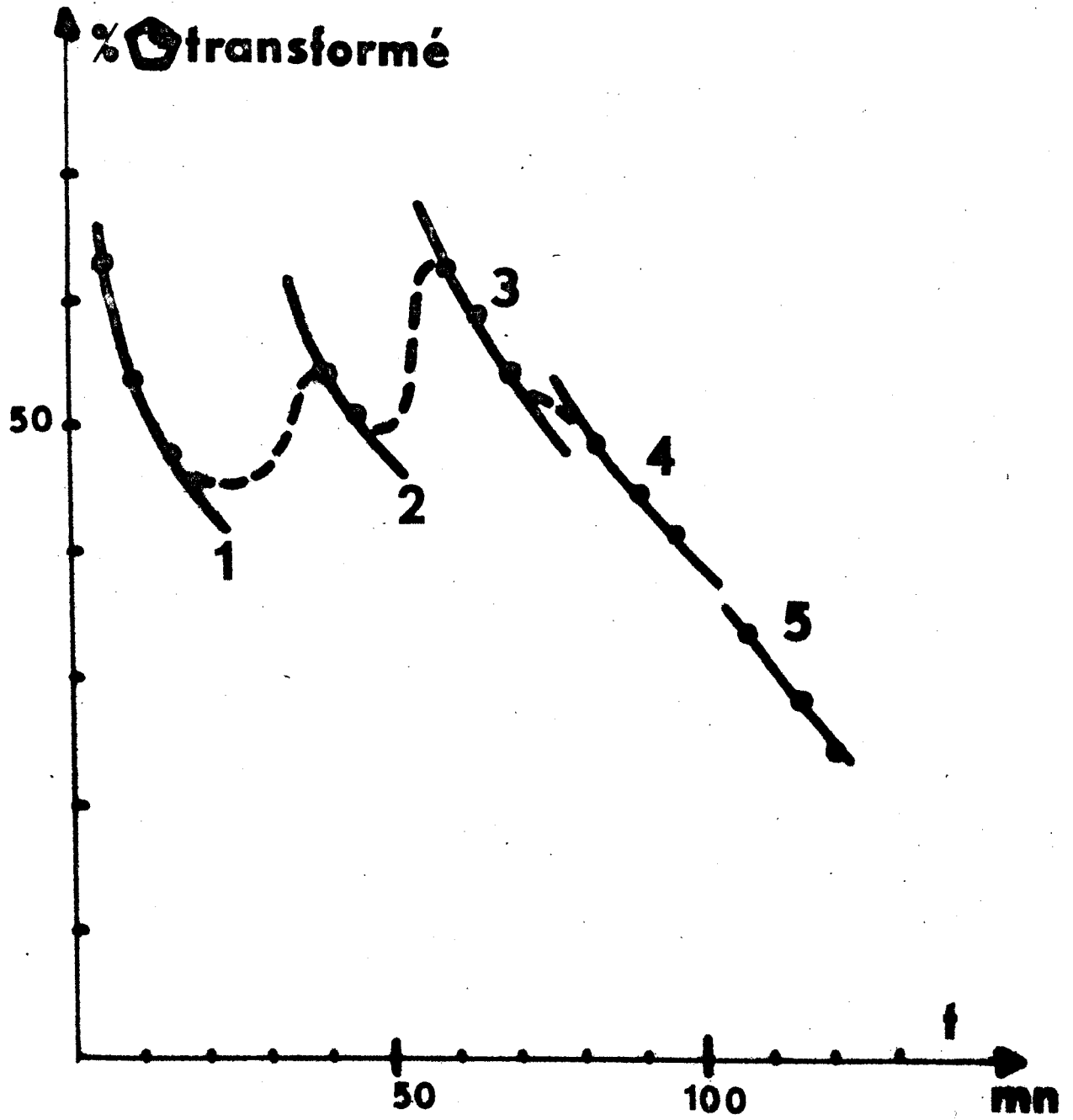
- méthyl-2 pentane	37 %
- méthyl-2 pentène-1	39 %
- méthyl-2 pentène-2	24 %

Au bout de 90 minutes les pourcentages respectifs étaient de 5 %, 85,5 % et 9,5 % : l'isomérisation s'encrasse moins rapidement que l'hydrogénation.

Il n'en est pas de même dans le cas d'une oléfine conduisant à un isomère compétitivement bien plus hydrogénable : Qualitativement dans le cas du diméthyl-2-3 butène-2, au cours de l'encrassement le pourcentage d'isomère (diméthyl-2-3 butène-1) par rapport à l'oléfine restante non hydrogénée était sensiblement constante (5 %).

L'isomérisation des oléfines en cours d'hydrogénation rend difficile l'étude de l'hydrogénation compétitive. Nous avons essayé de vérifier que la cinétique décrite dans la première partie était encore valable pour un couple d'oléfines ne présentant pas d'isomères : le cyclohexène et le cyclopentène.

FIGURE 11



BUS
LILLE

III - HYDROGENATIONS COMPETITIVES.

III-1 - Influence de l'Encrassement sur R_{AB}

Bien que le phénomène d'encrassement soit mal connu nous pouvons espérer qu'il serait sans effet sur l'hydrogénation compétitive.

Nous avons déterminé pour le couple cyclohexène-cyclopentène le rapport des réactivités des oléfines R_{AB} .

A 150°C pour le catalyseur Pt A 10 nous injectons 1,2 cm³/heure à la pression partielle de 0,1 atm. de mélange équimoléculaire cyclopentène-cyclohexène.

t (mn)	%	transformé	R_{AB}
10	:	52	1,25
20	:	42	1,15
30	:	36	1,16
50	:	20	1,14
60	:	12	1,13
80	:	11,5	1,17

En dehors de la première valeur qui correspond à la mise en régime, le rapport R_{AB} est indépendant de l'encrassement. Ceci a été vérifié de façon générale pour toutes les hydrogénations compétitives effectuées sur le couple cyclopentène-cyclohexène.

Il est donc possible de tracer la droite $\log \frac{n_{OA}}{n_A}$ en fonction de $\log \frac{n_{OB}}{n_B}$ avec une seule hydrogénation en A prélevant régulièrement des échantillons.

III-2 - Influence de P_{H_2} sur R_{AB} .

Si la théorie de l'hydrogénation compétitive est vérifiée le rapport des réactivités R_{AB} doit être indépendant de la pression partielle d'hydrogène.

Nous avons fait varier la pression partielle d'hydrogène en modifiant le débit d'hydrogène, la vitesse d'injection de l'oléfine étant maintenue constante (1,2 cm³/heure).

A 80°C pour le catalyseur Pt A 50 :

$P_{H_2} = 0,58$	$R_{AB} = 1,90$
$P_{H_2} = 0,86$	$R_{AB} = 1,80$
$P_{H_2} = 0,90$	$R_{AB} = 1,90$
$P_{H_2} = 0,93$	$R_{AB} = 1,97$

Aux erreurs d'expérience près nous pouvons conclure que R_{AB} est indépendant de la pression partielle d'hydrogène.

III-3 - Variation avec la température.

Comme en phase liquide le rapport des réactivités R_{AB} est sensible à la température.

A 80°C	$R_{AB} = 1,90$
100°C	$R_{AB} = 1,60$
150°C	$R_{AB} = 1,16$
200°C	$R_{AB} = 1,26$

Il y aurait donc un minimum pour R_{AB} et ce minimum se situerait dans une région voisine^{AB} du maximum d'activité du catalyseur dans l'hydrogénation.

Il faut cependant tenir compte de la déshydrogénation du cyclohexène qui commence vers 200°C, mais l'étude cinétique nous montre que dans ce cas nous devons obtenir une valeur par défaut R_{AB} serait donc à 200°C supérieur à 1,26.

III-4 - Diffusion et Structure de l'Oléfine.

Les considérations suivantes :

✱ La vitesse spécifique d'hydrogénation est 100 fois plus grande qu'en phase liquide.

✱ Le rapport des réactivités qui était de 13 à 20°C n'est que de 1,15 à 150°C (Si la diffusion réglait seule le mécanisme la valeur de R_{AB} serait de 1,03).

✱ Au maximum de vitesse d'hydrogénation correspond le minimum de R_{AB} .

nous amènent à nous demander si la vitesse d'hydrogénation n'est pas masquée totalement par la diffusion des oléfines vers la surface du catalyseur.

Pour éclaircir ce point, nous avons hydrogéné compétitivement le diméthyl-2-3 butène-2 et l'octène-1. Si la diffusion était prépondérante le diméthyl-2-3 butène-2 doit s'hydrogéner plus rapidement que l'octène-1 en dépit de sa structure, par suite des différences de masse moléculaire.

A 80°C, l'octène est totalement transformé en octane alors que le diméthyl butène n'est hydrogéné qu'à 12 %.

A 150°C l'octène-1 est totalement hydrogéné pendant que le taux de transformation du diméthyl butène passe en 30 minutes de 50 % à 7 %.

De même, nous avons hydrogéné compétitivement à 80°C le cyclopentène et l'octène-1 : 1 % de cyclopentène est transformé alors que 30 % d'octène-1 est hydrogéné (Il est par ailleurs fortement isomérisé). Ceci correspondrait à une valeur de R supérieure à celle obtenue à 20°C.

En conclusion, s'il n'est pas prouvé que les phénomènes de diffusion n'interviennent pas il est certain qu'ils ne sont pas prépondérants.

* La loi de LEBEDEV semblerait être vérifiée également en phase gaz : Les oléfines s'hydrogènent d'autant plus rapidement que la liaison éthylénique est moins encombrée.

CONCLUSION.

Les quelques essais effectués en phase gaz montrent que le problème est considérablement compliqué par l'isomérisation des oléfines, d'une part et par l'influence de la pression partielle d'hydrogène d'autre part.

Il a été montré que la méthode de l'hydrogénation compétitive était encore valable dans le cas d'oléfines ne s'isomérisant pas.

On a pu dans ce cas, comme en phase liquide, définir un rapport des réactivités caractéristique du couple d'oléfines considéré ne dépendant que du catalyseur et de la température.

L'influence de la diffusion semble être négligeable, et la loi de LEBEDEV vérifiée.

Dresser un tableau des réactivités ne sera possible qu'après avoir résolu le problème de l'isomérisation. Ce sera sans doute l'objet d'un travail ultérieur.

CHAPITRE V

-:-

PARTIE EXPERIMENTALE

-:-:-:-:-

I - PREPARATION DES CATALYSEURS.

I-1 - Platine d'Adams sur gel de silice 7,5 %.

La technique de préparation du catalyseur est décrite en détail par VANDENHEUVEL (10).

Une solution d'acide chloroplatinique (fourni par Caplain Saint André) est évaporée à sec en présence de gel de silice (Mallinckrodt 100 mesh), le produit est versé dans le nitrate de sodium fondu vers 450°C jusqu'à cessation de départ de gaz. La masse fondue est alors versée dans un gros excès d'eau distillée, on lave par décantation, filtre, lave sur le filtre par l'alcool et l'éther. Le catalyseur est séché et conservé dans un exsiccateur.

Le catalyseur est à la fois plus actif (5 fois environ) et plus maniable que le platine d'Adams classique.

I-2 - Platine d'Adams.

Adams a décrit une préparation de l'oxyde de platine (11) que nous avons reproduite. On mélange à du nitrate de sodium une solution d'acide chloroplatinique évapore à sec puis élève la température progressivement jusqu'à 550°C.

La masse froide solidifiée est traitée par l'eau. L'oxyde décante ; il est filtré et lavé. Sa réduction par l'hydrogène à froid est plus délicate que dans le cas du platine d'Adams sur gel de silice. Alors que la réduction de ce dernier était très rapide la réduction du platine d'Adams demande une heure pour être complète. L'activité est peu reproductible.

I-3 - Oxyde de Palladium.

Nous avons préparé un oxyde de palladium selon une méthode proposée par STARR & HIXON (14).

On mélange à du nitrate de sodium une solution de chlorure de palladium, évapore à sec puis élève progressivement la température comme dans la préparation de l'oxyde de platine. Après traitement par l'eau l'oxyde décante, il est filtré et lavé.

La réduction de l'oxyde de palladium s'effectue à froid dans l'hydrogène comme précédemment mais présente une difficulté : La purge doit être très complète sinon en présence du palladium l'oxygène et l'hydrogène se combinent et le catalyseur devient inactif.

I-4 - Nickel de Raney.

Un nickel de Raney de type W₄ (adjonction de l'alliage à la soude à 50°C) a été préparé selon la méthode habituelle et conservé sous alcool. (12) (13).

II- SYNTHÈSES ET PURIFICATION DES OLÉFINES.

Nous avons déjà noté l'influence de la pureté des oléfines sur l'hydrogénation compétitive. Nous nous sommes donc attachés à hydrogéner des oléfines aussi pures que possible.

Presque toutes les oléfines utilisées ont été préparées par synthèse par nous mêmes ou dans le Laboratoire. Elles ont ensuite été redistillées peu de temps avant leur emploi. Leur pureté a été contrôlée par chromatographie liquide-gaz.

Mais la distillation s'est montrée insuffisante dans certains cas. La percolation sur gel de silice nous a donné de bons résultats. Le gel de silice utilisé (Silgelac) a été préalablement porté pendant 4 heures à 500°C. Dans ces conditions son pouvoir isomérisant est nul pour tous les cas que nous avons étudiés.

II-1 - Synthèse des oléfines aliphatiques.

La synthèse des hexènes aliphatiques a été décrite de façon précise par M. MARCQ (21). Nous ne reviendrons donc pas sur les préparations

- des hexènes 1 et 2
- des méthyl-2 pentènes-1 et 2
- du méthyl-3 pentène-2
- des méthyl-4 pentènes-1 et 2
- et des diméthyl-2-3 butènes-1 et 2.

BUS
LILLE

Ces oléfines ont été préparées selon les mêmes méthodes et avec des rendements équivalents.

En outre, nous avons préparé :

a) Octène-1.

On fait réagir 260 g. d'octanol pur avec 225 g. d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé 3 heures à reflux. Après refroidissement, on lave à l'eau bicarbonatée puis à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium anhydre et distille. L'acétate est obtenu avec un rendement de 95 %.

Cet acétate est injecté dans un réacteur à 520°C garni de laine de quartz avec un débit de 25 cm³/heure.

On obtient le butène-1, qui est redistillé (Eb = 121°C), avec un rendement de 81 %.

b) Ethyl-2 Hexène-1.

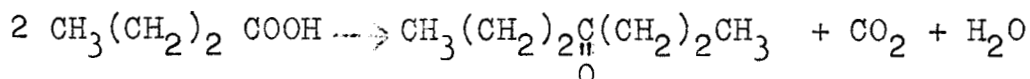
La réaction est menée de façon identique avec l'éthyl-2 hexanol.

L'acétate est obtenu avec un rendement de 67 %, son point d'ébullition est de 194°C.

La pyrolyse à 520°C sur laine de quartz conduit à l'oléfine avec un rendement de 86,3 %. Le point d'ébullition est de 118-120°C.

c) Heptènes-3.

L'heptanone-4 a été préparée par condensation de l'acide butyrique à 350°C sur catalyseur au chlorure de manganèse (25) :



L'acide est injecté dans un réacteur tubulaire où se trouve le catalyseur, avec un débit de 50 cm³/heure.

La cétone obtenue est décantée et redistillée (Eb = 144°C). Le rendement est de 91 %.

Par hydrogénation à l'autoclave sur nickel de Raney on obtient l'heptanol-4.

L'acétate se prépare comme précédemment et est pyrolysé à 450°C sur laine de verre.

Les oléfines obtenues sont redistillées (Eb = 94°C).

d) Ethyl-3 Pentène-2.

Deux moles de diéthyl-cétone sont ajoutées au magnésien du bromure d'éthyle. Après trois heures à reflux on hydrolyse en présence de chlorure d'ammonium, et extrait à l'éther.

On chasse l'éther, puis ajoute un grain d'iode à l'alcool non redistillé et chauffe sous une petite colonne. La déshydratation est facile, le mélange oléfine-eau passe à 77°C.

L'oléfine est soigneusement lavée à la soude puis à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium anhydre et distille sur sodium.

On obtient l'oléfine pure avec un rendement global de 73,5 %.

II-2 - Préparation des oléfines cycliques.

La condensation de l'acide adipique par la méthode de PIRIA est une bonne introduction à la série cyclopenténique.

En employant la méthode décrite par VAVON (22) nous avons obtenu la cyclopentanone avec un rendement de 85,5 %.

a) Cyclopentène.

La cyclopentanone est hydrogénée à l'autoclave sur nickel de Raney en cyclopentanol avec un rendement de 95 %.

Le cyclopentanol est chauffé à 60°C pendant une heure avec de l'acide phosphorique (d. = 1,71). Puis on élève la température à 100°C. Le mélange cyclopentène-eau distille.

Le cyclopentène est lavé à la soude puis à l'eau et est redistillé (Eb = 44°C). Le rendement est de 94,5 % par rapport au cyclopentanol.

b) Méthyl-1 Cyclopentène.

On fait réagir la cyclopentanone sur le magnésien du bromure de méthyle. Après hydrolyse, extraction à l'éther, distillation de l'éther, l'alcool tertiaire est déshydraté sur iode.

L'oléfine lavée et séchée est redistillée (Eb = 76°C). Le rendement est de 72 % par rapport à la cyclopentanone.

c) Diméthyl-1-2 Cyclopentène.

La préparation de la méthyl-2 cyclopentanone par cyclisation de DIECKMANN est très laborieuse. Nous avons préféré essayer d'appliquer à ce cas particulier la méthode décrite par PLATE & MEL'NIKOV (23).

Dans un tricol de deux litres, on introduit 600 cm³ d'acide formique et 150 cm³ d'eau oxygénée 130 volumes. On ajoute 100 g. de méthyl-1 cyclopentène au goutte à goutte.

La réaction est très exothermique et très rapide même à froid. Il faut veiller à ce que la température dans le liquide ne dépasse pas 45°C, car il y a alors décomposition et on ne récupère pas de cétone.

L'eau oxygénée restante est détruite par le platine, 25 mg. de platine suffisent à détruire complètement l'eau oxygénée.

On ajoute 600 cm³ d'eau et distille lentement sur petite colonne. Le distillat se compose d'eau, de cétone et d'une partie d'acide formique entraînée. Une partie seulement de la cétone se décante. L'acide formique est neutralisé par la soude à 40 %.

On sépare la cétone et extrait la couche aqueuse à l'éther. La cétone obtenue a un point d'ébullition fixe (Eb = 135°C) et est pure à l'analyse chromatographique.

Le rendement par rapport au méthyl-1 cyclopentène est de 70 %.

On fait réagir cette cétone sur le magnésien du bromure de méthyle. Après hydrolyse on chasse l'éther et déshydrate l'alcool tertiaire sur iode. L'oléfine obtenue est redistillée.

Le rendement est de 76 %.

Par distillation on sépare aisément le diméthyl-1-2 cyclopentène (Eb = 107°C) du diméthyl-2-3 cyclopentène (Eb = 96°C).

d) Cyclohexène.

La déshydratation du cyclohexanol par l'acide phosphorique est très facile. Après lavage et séchage le cyclohexène est redistillé (Eb = 82°C). On obtient un rendement de 92 %.

e) Méthyl-1 Cyclohexène.

La cyclohexanone est ajoutée au magnésien du bromure de méthyle. Après avoir hydrolysé et chassé l'éther on déshydrate l'alcool tertiaire sur iode.

Après lavage et séchage l'oléfine est redistillée (Eb = 110°C). On obtient un rendement par rapport à la cyclohexanone de 82 %.

f) Méthyl-3 Cyclohexène.

L'ortho crésol est hydrogéné à l'autoclave sur Nickel de Raney à 130°C sous une pression d'hydrogène de 150 kg/cm². Le rendement est de 96 %.

Le méthyl-2 cyclohexanol obtenu est redistillé (Eb = 166°C).

Par réaction avec l'anhydride acétique on forme l'acétate (Eb = 185°C) avec un rendement de 87 %.

Cet acétate est pyrolysé à 450°C sur laine de quartz. La déshydratation a été faite avec un rendement de 79,2 %. On obtient un mélange de deux oléfines : méthyl-3 cyclohexène et méthyl-1 cyclohexène qui sont séparés par distillation (points d'ébullition respectifs 103 et 110°C).

g) Méthyl-4 Cyclohexène.

Le para crésol est hydrogéné à l'autoclave en méthyl-3 cyclohexanol. L'acétate obtenu par réaction avec l'anhydride acétique est pyrolysé sur laine de quartz.

h) Diméthyl-1-2 et 2-3 Cyclohexènes.

L'ortho crésol est hydrogéné à l'autoclave sur nickel de Raney comme précédemment.

Dans un tricol de deux litres on introduit 114 g. de méthyl-2 cyclohexanol et 400 cm³ d'éther. On ajoute au goutte à goutte une solution sulfurique de bichromate de sodium (115 g. de bichromate dans 400 cm³ d'eau et 90 cm³ d'acide sulfurique 36 N)

Après séchage sur chlorure de calcium on chasse l'éther et distille la méthyl-2 cyclohexanone (Eb = 162°C). Le rendement de l'oxydation est de 95,5 %.

On ajoute cette cétone au magnésien du bromure de méthyle. Puis après hydrolyse, on sèche la couche étherée, distille l'éther. L'alcool tertiaire est déshydraté par distillation en présence d'iode.

Le rendement de la préparation d'oléfine à partir de la cétone est de 85 %.

On obtient un mélange comportant :

- 2,2 % de méthylène-1 méthyl-2 cyclohexane
- 31,6 % de diméthyl-2-3 cyclohexène
- 66,2 % de diméthyl-1-2 cyclohexène.

La séparation a été effectuée par chromatographie préparative (Autoprep Aérograph) à 110°C, sur une colonne Réoplex de 6 m., en employant l'hydrogène comme gaz porteur.

On a pu séparer 21 g. de mélange en 24 heures et obtenir le diméthyl-1-2 cyclohexène et le diméthyl-2-3 cyclohexène purs à 99,5 %.

II-3 - Obtention des Oléfines bicycliques.

Les pinènes (X) et (3) commerciaux sont en fait généralement un mélange de deux isomères. On obtient facilement par distillation les oléfines pures.

Le camphène naturel fortement impur est également purifié par distillation. Le camphène que nous avons utilisé contenait 4 % d'une impureté non identifiée, non hydrogénable. Nous n'avons donc pas cherché à le purifier davantage.

Le norcamphène a été préparé par M. GUISET (24) L'introduction dans cette série bicyclique se fait par condensation de DIELS & ALDER du cyclopentadiène sur l'acroléine.

II-4 - Autres Composés utilisés.

Le benzène provient des Ets PROLABO, qualité RP.

La propionaldéhyde se polymérise facilement et doit donc être redistillée peu de temps avant son utilisation.

L'acétone même soigneusement distillée contient 1 % d'eau. La purification se fait par ébullition avec de petites fractions de permanganate de potassium cristallisé, distillation et séchage sur sulfate de magnésium anhydre.

Enfin les hydrocarbures saturés nécessaires pour constituer les étalons pour l'analyse chromatographique ont été obtenus par hydrogénation totale des oléfines à 20°C sur le catalyseur platine-silice à 7,5 %.

III - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE.

Il nous fallait pour chaque prise effectuée en cours d'hydrogénation déterminer précisément l'avancement de la réaction pour chacune des oléfines du mélange.

La chromatographie liquide-gaz répond parfaitement au problème qui nous était posé.

Le chromatographe utilisé est un appareil Perkin Elmer de type 116-E équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et de colonnes capillaires. La colonne squalane de 50 m. et 0,5 mm de diamètre nous a donné les meilleurs résultats. Elle nous a permis dans tous les cas cités de séparer les divers constituants du mélange en jouant sur la température et le débit de gaz porteur dans la colonne.

Les colonnes capillaires donnent des pics très étroits et les potentiomètres habituels, trop lents, ne sont pas utilisables. Par contre, un enregistreur galvanométrique à suiveur de spot ("Graphispot") qui fonctionne éventuellement en balistique pour des signaux très brefs, nous a donné des chromatogrammes parfaitement exploitables en analyse quantitative, après un étalonnage fondé sur les hauteurs de pics.

Pour deux corps A et B comportant n_A moles de A et n_B moles de B les hauteurs des pics respectifs de A et B sont h_A et h_B .

Les temps de rétention c'est-à-dire les temps pendant lesquels les produits sont retenus par la phase stationnaire sont t_A et t_B .

On peut écrire si les conditions sont idéales, c'est-à-dire si la loi de HENRY est vérifiée :

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{h_A t_A}{h_A t_A + h_B t_B} \quad \text{et} \quad \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{h_B t_B}{h_A t_A + h_B t_B}$$

Malheureusement ces temps de rétention ne sont pas déterminables facilement.

De l'équation précédente on tire :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{h_A t_A}{h_B t_B}$$

$$\text{d'où :} \quad \log \frac{n_A}{n_B} = \log \frac{h_A}{h_B} + \text{constante.}$$

Le tracé de $\log \frac{n_A}{n_B}$ en fonction de $\log \frac{h_A}{h_B}$ doit être une droite de pente 1.

Exemple : Cyclohexène-Cyclohexane.

- Colonne capillaire squalane 50 m. 0,5mm de diamètre
- T = 60°C
- Rapport de division 1/350
- 0,1 µl d'injection.

$n \text{ } \text{C}_6\text{H}_{10} / n \text{ } \text{C}_6\text{H}_{12}$:	$h \text{ } \text{C}_6\text{H}_{10} / h \text{ } \text{C}_6\text{H}_{12}$
0,111	:	0,115
0,25	:	0,23
0,667	:	0,617
1,5	:	1,35
4	:	3,59
9	:	7,96
19	:	15,8

Le tracé de $\log n \text{ } \text{C}_6\text{H}_{10} / n \text{ } \text{C}_6\text{H}_{12}$ en fonction de $h \text{ } \text{C}_6\text{H}_{10} / h \text{ } \text{C}_6\text{H}_{12}$ est bien une droite de pente égale à 1. (figure 12).

Si on augmente la quantité injectée les conditions deviennent moins idéales et la pente s'écarte de 1.

0,1	µl.	pente	1,0
0,2	µl.	pente	00,99
0,5	µl.	pente	0,95

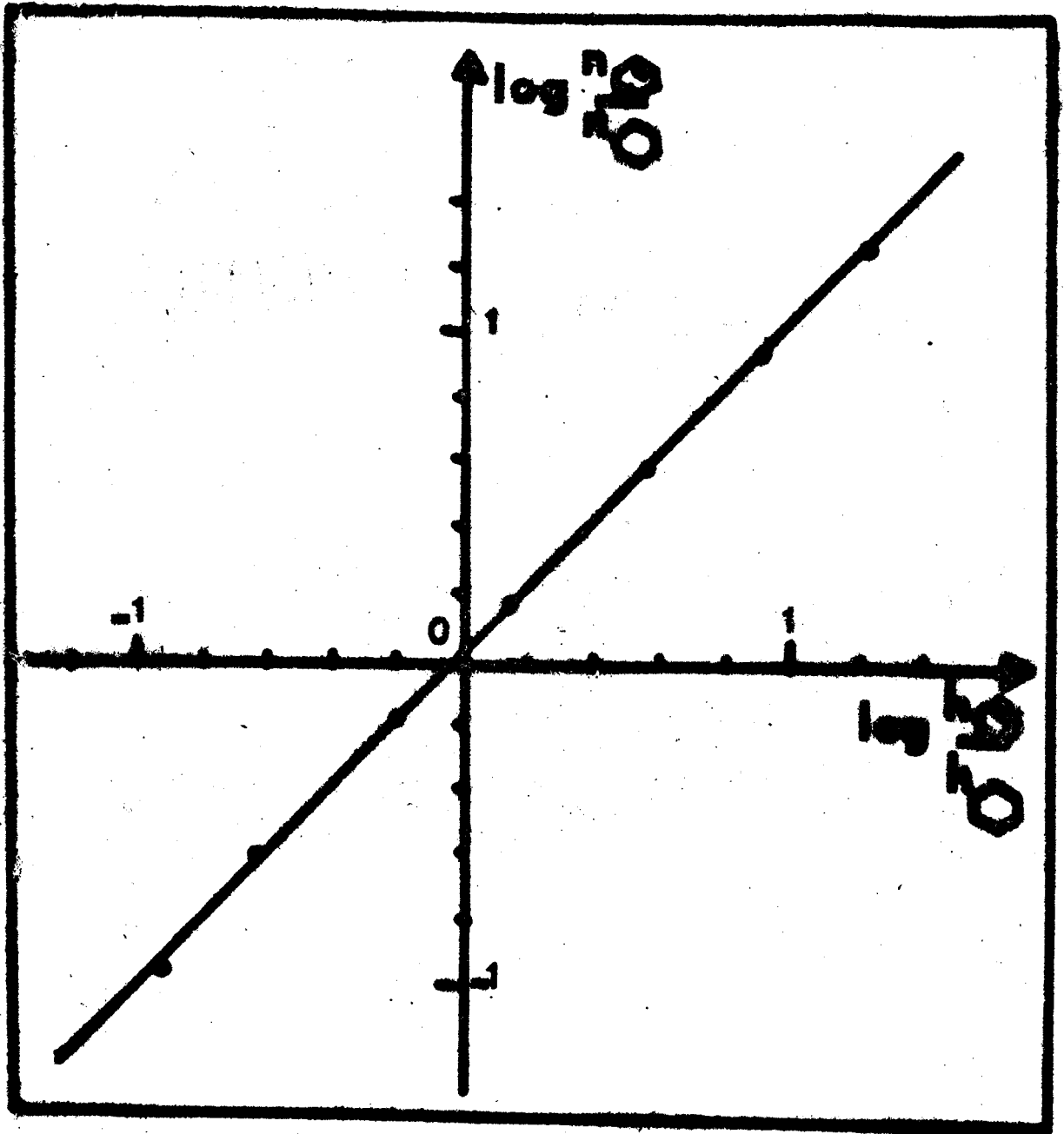
La variation du débit de gaz porteur est sans effet sur la pente obtenue.

Dans certains cas, même avec une injection de 0,1 µl. la pente diffère de 1. De toute façon on a toujours une loi d'étalonnage du type :

$$\log \frac{n_A}{n_B} = \alpha \log \frac{h_A}{h_B} + \beta$$

Du point de vue pratique, on trace une droite d'étalonnage pour chacun des couples oléfine-saturé à analyser, à l'aide d'étalons dont la composition est connue. Les prises d'essai provenant de l'hydrogénation compétitive sont ensuite analysées. La précision obtenue est de l'ordre de 2 %.

FIGURE 12



BUS
LILLE

Nous pensons que l'emploi de la méthode compétitive en phase gaz permettra une meilleure compréhension du problème de l'hydrogénation des oléfines. En effet, ainsi sont éliminées nombre de variables (empoisonnement, encrassement, vieillissement du catalyseur) qui rendent particulièrement difficile l'étude des réactions de catalyse hétérogène.

---ooo000ooo---

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G. VAVON & S. KLEINER - C.R. Acad. Sci.1923.177.401.
- 22 - LEBEDEV, KOBLIANSKII & YAKUBCHIK - J.Chem.Soc.1925.
127.417.
- 3 - G.C. BOND - Catalysis by metals Academic Press.Mondres
1962.
- 4 - G.C. BOND - The Mechanism of the hydrogenation of
insaturate hydrocarbons on transition metal catalysts
in Advances in Catalysis.1964.15.91.
- 5 - J.E. GERMAIN & Y. BOURGEOIS - Bull.Soc.Chim.1960.2127.
- 6 - J.P. WAUQUIER & J.C. JUNGERS- Bull.Soc.Chim.1957.1280.
- 7 - C.P. RADER & H.A. SMITH - J.Amer.Chem.Soc.1962.84.1443.
- 8 - H.A. SMITH & C.P. RADER - "Actes du deuxième Congrès
International de Catalyse".Paris.1960.p.1212.
- 9 - H.A. SMITH & W.E. CAMPBELL - "Proceedings of the third
International Congress on Catalysis.Amsterdam.1964.
p.1373.
- 10 - VANDENHEUVEL - Anal.Chem.1956.28.362.
- 11 - R. ADAMS, V. VOORHEES & R.L. SHRINER - Organic
Synthèses Col Vol.I p.463 (Wiley and Sons).
- 12 - H. ADKINS - J.Amer.Chem.Soc.1946.p.1471.
- 13 - H. ADKINS & A.A. PAVLIC - J. Amer.Chem.Soc.1947.p.3039.
- 14 - D. STARR & R.M. HIXON - Organic Synthèses Col.Vol.II
p.566 (Wiley and Sons).
- 15 - A. TREUTENAERE - D.E.S. Lille.1965.
- 16 - KAZANSKII & GUSHKO - Doklady URSS.1952.87.767.
- 17 - A. CHOQUE - D.E.S. Lille.1964.
- 18 - Y. DELEOLIE-BOVE - Résultats non publiés.
- 19 - B.B. CORSON dans P.H. EMMETT "Catalysis" Vol.III p.91
Reinhold Publ.Corp. N.Y.1957.
- 20 - M. OSTYN - Thèse.Lille.1962.
- 21 - M. MARCQ - Thèse.Lille.1963.
- 22 - G. VAVON, DULOU & LOZACH - Manipulations de Chimie
Organique.Paris.1946.
- 23 - A.F. PLATE & A.A. MEL'NIKOV - Zh. obshch.Khim.1960.
30.935.43.
- 24 - M. GUISET - Résultats non publiés.
- 25 - A.I. VOGEL - Practical Organic Chemistry 3ème ed.1956.
p.339. Longmans.Londres.

TABLE DES MATIERES

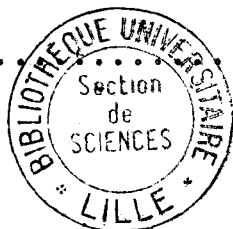
	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I</u>	
<u>CINETIQUE DES HYDROGENATIONS COMPETITIVES</u> ..	3
<u>I</u> - CINETIQUE.....	3
<u>II</u> - MONTAGE EN PHASE LIQUIDE.....	5
<u>III</u> - VERIFICATION EXPERIMENTALE	
III-1 Influence de l'avancement de la réaction.....	7
III-2 Influence de la masse de catalyseur.	9
III-3 Influence de l'agitation.....	10
III-4 Influence des proportions initiales.	10
III-5 $RAB = RAC \times RCB$	11
III-6 Hydrogénation de mélanges ternaires.	12
III-7 Effet de la température.....	12
III-8 Effet des solvants.....	13
III-9 Divers catalyseurs.....	14
 <u>CHAPITRE II</u>	
<u>HYDROGENATION COMPETITIVE DES OLEFINES EN PHASE LIQUIDE</u>	17
<u>I</u> - HYDROGENATIONS COMPETITIVES ET STRUCTURES DES OLEFINES.....	17
I-1 Oléfines aliphatiques.....	18
I-2 Oléfines alicycliques.....	20
I-3 Oléfines bicycliques.....	22
I-4 Autres composés.....	22
I-5 Oléfines conduisant à des saturés isomères.....	22
<u>II</u> - REACTIVITE DES OLEFINES.....	25
 <u>CHAPITRE III</u>	
<u>HYDROGENATIONS SEPREES DES OLEFINES</u>	29
<u>I</u> - REPRODUCTIBILITE DES CATALYSEURS.....	30
<u>II</u> - VARIATION DE LA VITESSE SPECIFIQUE AVEC LA MASSE DE CATALYSEUR.....	30
<u>III</u> - MESURE DES VITESSES D'HYDROGENATION...	33
<u>IV</u> - VALEURS DES CONSTANTES CINETIQUES.....	34
<u>V</u> - VALEURS DES CONSTANTES D'ADSORPTION...	35

CHAPITRE IV

<u>HYDROGENATIONS COMPETITIVES EN PHASE GAZ</u>	37
<u>I</u> - METHODE EXPERIMENTALE.....	37
I-1 Montage.....	37
I-2 Effet thermique.....	38
I-3 Récupération des produits.....	38
<u>II</u> - ACTIVITE DU CATALYSEUR PLATINE-ALUMINE..	39
II-1 Préparation du catalyseur et activité	39
II-2 Encrassement et Régénération.....	39
II-3 Effet de la température.....	40
II-4 Effet de la pression partielle d'hydrogène.....	40
II-5 Pouvoir isomérisant du platine- alumine.....	41
<u>III</u> - HYDROGENATIONS COMPETITIVES.....	43
III-1 Influence de l'encrassement.....	43
III-2 Influence de la pression partielle d'hydrogène.....	43
III-3 Influence de la température.....	44
III-4 Diffusion et structure de l'oléfine..	44

CHAPITRE V

<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	47
<u>I</u> - PREPARATION DES CATALYSEURS.....	47
<u>II</u> - SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES OLEFINES...	49
<u>III</u> - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE.....	55
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	57
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	59



SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

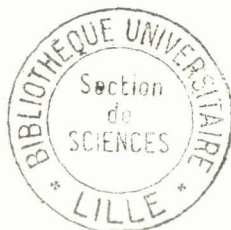
LE PRINCIPE DE L'ASSEMBLAGE COMPACT DES
CRISTAUX ORGANIQUES

Lu et Approuvé

Lille le 29 Juin 1965

Pour le Doyen de la Faculté des
Sciences de Lille

J. HEUBEL :



Vu et Permis d'imprimer

Lille le 2 Juillet 1965

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE :