

55376
1965
9

N° D'ORDRE

134



55376
1965
9

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis BASSERY

Licencié ès-Sciences

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences de LILLE

PREMIÈRE THÈSE

Activité catalytique des alumines par réactions test

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 16 octobre 1965 devant la Commission d'examen

MM. J. E. GERMAIN *Président*

R. MAUREL }
C. GLACET } *Examineurs*



030 048462 6

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Doyens Honoraires :

MM. LE FEVRE, PRUVOST

Professeurs Honoraires :

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

Doyen :

TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseurs :

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

Professeurs :

MM. BACHUS	Astronomie Calcul Numérique	Mlle LENOBLE	Physique
BECART	Physique	MM. LIEBART	Radioélectricité
BERKER	Mécanique des Fluides	LINDER	Botanique
BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-Chimie Industrielles.	LUCQUIN	Chimie Minérale
BONTE	Géologie appliquée	Mlle MARQUET	Chimie
BOUISSET	Physiologie animale	MM. MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques
BOURIQUET	Botanique		Mécanique des Fluides
CELET	Géologie	MAUREL	Chimie
CORSIN	Paléobotanique	MENESSIER	Géologie
DECUYPER	Mathématiques	MONTREUIL	Chimie Biologie
DEDEKER	Professeur associé Mathématiques	PARREAU	Mathématiques
DEFRETIN	Biologie marine	PEREZ	Physique Expérimentale
DEHORS	Physique industrielle	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
DELATTRE	Géologie		
DELEAU	Géologie	POITOU	Algèbre supérieur
DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral	PROUVOST	Calcul Numérique
GABILLARD	Radioélectricité et Electronique	ROUELLE	Géologie
GERMAIN	Chimie Générale et Chimie Organique	SAVARD	Physique et Electricité Industrielle
GLACET	Chimie	SCHALLER	Chimie Générale
GONTIER	Mécanique des Fluides	SCHILTZ	Zoologie
HEIM DE BALZAC	Zoologie	SCHWARTZ	Physique
HOCQUETTE	Botanique Générale et Appliquée	TRIDOT	Analyse Supérieure
LEBEGUE	Botanique	VIVIER	Chimie
LEBRUN	Radioélectricité et Electronique	WATERLOT	Biologie animale
		WERTHEIMER	Géologie et Minéralogie
			Physique

Maitres de Conférences :

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

Conseiller d'Administration Universitaire :

M. JARRY

Attaché Principal

M. FACON

Attachés d'administration

M. COLLIGNON

M. LEROY.

En Hommage

à

Monsieur J.E. GERMAIN

Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE

qui a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante
attention,

avec l'assurance de toute ma gratitude.

A Monsieur R. MAUREL

Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE

à qui je suis profondément reconnaissant de l'amicale sollicitude avec laquelle il a dirigé ce travail et de la façon dont il m'a initié à la recherche. Qu'il me soit ici permis de lui exprimer tous mes remerciements.

A ma Femme
toute ma tendresse

A ma Famille
témoignage de mon affection

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de LILLE.

Je suis redevable à Monsieur le Professeur Ch. GLACET du temps qu'il m'a consacré en discussions utiles et enrichissantes ; je le remercie très vivement d'avoir bien voulu examiner ce travail et le prie de trouver ici le témoignage de toute ma reconnaissance.

Je remercie également mes camarades de laboratoire dont l'amitié a été pour moi une aide précieuse et un encouragement.

INTRODUCTION

L'importance industrielle de l'alumine en tant que catalyseur ne fait aujourd'hui plus de doute. Depuis les travaux de pionniers de IPATIEFF (1), l'alumine a été étudiée de façon plus complète pour un certain nombre de réactions (2) (3) (4) et (5) et en particulier pour la déshydratation des alcools.

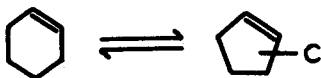
En 1933 PINES (48) obtient le butène-1 par déshydratation du butanol normal ; l'année suivante IPATIEFF (49), en partant du même alcool, signale la formation des butènes-1 et 2. APPLEBY (47) en 1944 constate la présence de l'heptène-1 lorsqu'il déshydrate l'heptanol normal.

Depuis, PINES (9) (12) et son équipe ont étudié plus complètement les déshydratations d'alcools sur le catalyseur alumine notamment le cyclohexanol, les di et tri méthyl-butanol, pour obtenir les oléfines correspondantes.

Enfin comme l'ont montré PINES et ses collaborateurs (6 à 12) l'alumine joue parallèlement un rôle considérable comme support actif.

Soit par son activité intrinsèque, soit par son emploi comme support l'alumine a une place prépondérante en catalyse. La grande majorité des réactions catalysées par l'alumine s'interprètent au mieux comme des réactions du type acide-base analogues aux réactions d'ions carboniums en Chimie Organique.

Les centres actifs de ce solide seraient des centres acides de BRONSTED (donneur de protons) ou de LEWIS (accepteur de doublets). Il ne semblait pas inutile de caractériser ce type d'activité par l'action de l'alumine sur le cyclohexène et les méthyl cyclopentènes qui doit se traduire par une isomérisation de ces carbures suivant le schéma



La réaction d'isomérisation du cyclohexène et des méthyl cyclopentènes est choisie comme réaction test ; il importe avant d'étudier la cinétique de la réaction sur une ou plusieurs aluminas d'avoir une connaissance parfaite de l'évolution de l'isomérisation des carbures test ; l'étude a été faite sur trois catégories de catalyseurs :

1°) *Catalyseurs acides* : Nous avons choisi le catalyseur silicophosphorique d'IPATIEFF (14) et une alumine que nous avons préparée par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium (6).

2°) *Catalyseurs basiques* : Le benzyl sodium de PINES en a été le représentant (15).

3°) *Catalyseurs métalliques* : Suite au travail de MARCQ (13) nous avons repris le cobalt alumine.

L'isomérisation de position de la double liaison a lieu dans chacun des cas, alors que l'isomérisation squelettale n'apparaît, bien que plus lentement, qu'en catalyse acide. Dans les trois classes énoncées de catalyseurs l'équilibre des oléfines est obtenu pour un temps de contact suffisamment long.

La parfaite connaissance de la réaction envisagée nous permet maintenant d'entreprendre son étude cinétique sur l'alumine et de l'utiliser au mieux pour comparer d'autres alumines entre elles.

Ce travail est en liaison étroite du point de vue chimique avec ceux de MARCQ (13) GUINET (50) et BOVE (51) qui ont étudié l'isomérisation des hexènes et des méthyl cyclohexènes, et du point de vue physique avec les recherches de PONSOLLE et JOLY (45) sur la texture et la structure des alumines.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ISOMERISATION DU CYCLOHEXÈNE ET DES METHYL-CYCLOPENTÈNES

La réaction d'isomérisation du cyclohexène sur alumine à 470° C avait été utilisée par ADKINS (19) pour préparer les méthyl-1 et 3 cyclopentènes qu'il séparait par distillation.

Cette réaction a été reprise dans notre Laboratoire par BLANCHARD (22 et 23) sur un catalyseur silicophosphorique.

GIL AV et SHABTAI (24) en étudiant l'isomérisation des méthyl cyclopentènes sur alumine ont obtenu l'équilibre à 250° C.

CHAPITRE I

CATALYSEURS ACIDES EN PHASE VAPEUR

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A - Montage et fonctionnement. (figure 1 et 1-bis).

1°) Four.

Le four utilisé est construit dans notre atelier. Il est maintenu à température constante par un régulateur Brion-Leroux associé à un thermocouple chromel alumel placé dans la masse métallique du four. Lorsque le profil de température est déterminé nous pouvons y placer le réacteur.

2°) Réacteur.

Nous construisons des réacteurs en pyrex suivant le modèle donné par les figures 1 et 1-bis). Ils sont constitués de deux parties :

a) Un serpentin d'environ 250 mm de longueur qui assure la vaporisation du réactant et le préchauffage.

b) Un volume de 100 mm de longueur et de 24 mm de diamètre extérieur ; à sa base il porte une petite plaque frittée d'environ 20 mm de diamètre destinée à supporter le catalyseur.

Un puit est aménagé dans toute sa longueur pour y placer un thermocouple fer-constantan permettant à chaque instant un contrôle de la température en tous points de l'axe du lit catalytique.

Cette partie du réacteur est entièrement dans la partie isotherme du four.

3°) Introduction et récupération des produits.

Les hydrocarbures liquides sont introduits dans le réacteur avec une seringue automatique BRAUN (Melsungen-Allemagne) à des vitesses constantes. Une seringue de 50 cm³ permet des injections de 0,5 cm³ à 300 cm³/heure.

Les produits issus de la réaction ou catalysats sont recueillis dans des trappes à carbo-glace + acétone qui les retiennent en totalité.

4°) Circuits gazeux.

Ils sont au nombre de trois :

a) L'azote qui est purifié de ses traces d'oxygène par passage dans un réacteur à oxyde de cuivre réduit chauffé à 350-400° C, et séché en circulant dans des tubes remplis de silicagel microporeux, chlorure de calcium, potasse en morceaux et ascarite.

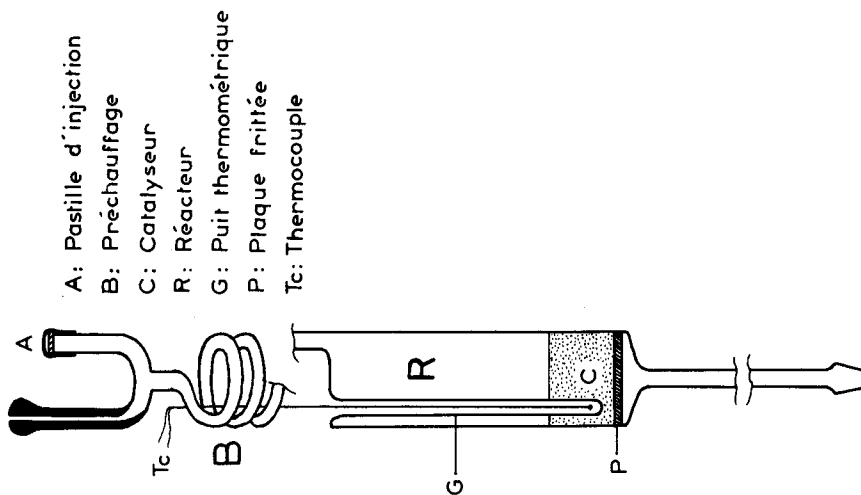


Figure 1 bis : Réacteur.

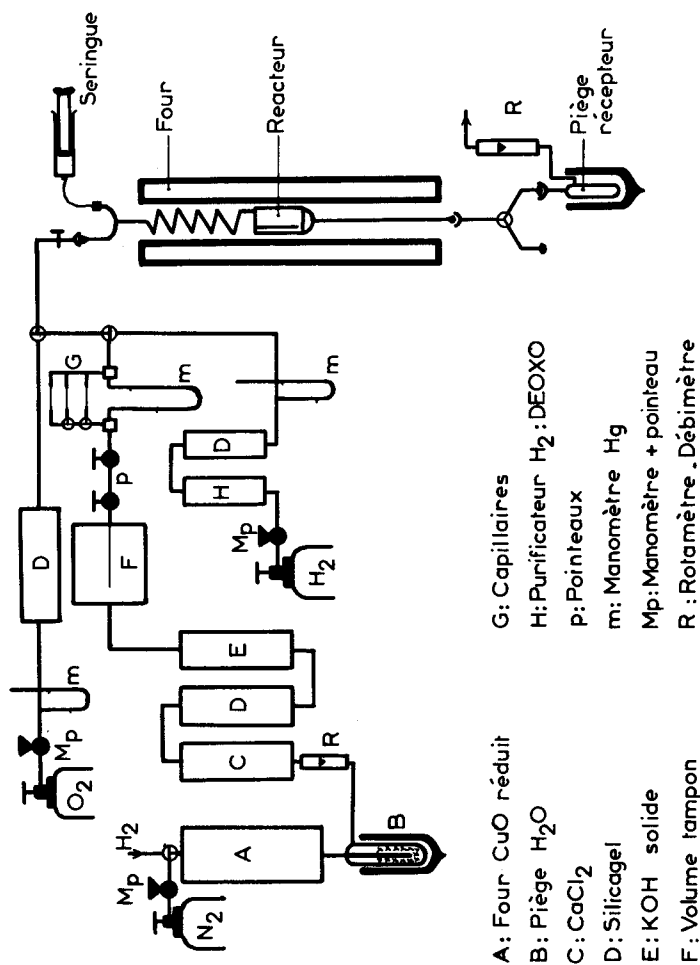


Figure 1 : Schéma d'installation.

b) L'oxygène qui ne subit pas de purification est séché de la même façon que l'azote.

c) L'hydrogène que l'on purifie à l'aide d'un "purificateur catalytique DEOXO" ; le gaz est ensuite séché par passage sur une batterie de desséchants identiques aux précédents.

B - Préparation des catalyseurs.

1°) Le Catalyseur Silicophosphorique.

Il est obtenu en imprégnant 75 grammes de Kieselguhr (Société des Silices fossiles de France - Qualité 240) de 350 grammes d'acide orthophosphorique à 85 % (60° Bé), selon IPATIEFF (14 et 31), dans une capsule en porcelaine ; il y a un léger échauffement et la pâte brunâtre obtenue est malaxée jusqu'à la rendre totalement homogène. La pâte est mise à l'étuve à 120° C pendant 48 heures, elle gonfle et devient très dure ; la masse solide est alors concassée puis tamisée de façon à ne retenir que des grains de 1 à 3 mm de taille. On opère rapidement pour que le catalyseur ne s'humidifie au contact de l'air.

2°) Catalyseur Alumine.

L'alumine est préparée dans notre Laboratoire, selon PINES (6), par l'hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium.

Ce dernier est obtenu en mettant à reflux, dans un ballon de 1 litre muni d'un réfrigérant et sans agitation, 27 grammes d'aluminium en fine grenaille pour aluminothermie, 180 grammes d'isopropanol fraîchement distillé puis environ 1 gramme de chlorure mercurique pour amalgamer l'aluminium. La réaction ne tarde pas à démarrer, il est nécessaire de refroidir le ballon par un bain d'eau glacée pour éviter un emballement. Au bout de 2 heures, quand la réaction est calmée le contenu devient très sirupeux ; on réchauffe pour éviter une prise en masse, on maintient la température 2 heures à 120-130° C.

L'isopropylate est extrait en le distillant sous vide ; la tête de distillation peu abondante (1,5 gramme) est rapidement éliminée puis le produit distille à 134° C sous 8 mm de mercure ; l'isopropylate cristallise dès son arrivée dans le récepteur, son point de fusion est de 118° C, on recueille 193 grammes soit un rendement de 93 %.

Sa surfusion jusqu'à environ 60-65° C permet de l'hydrolyser en lui ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse d'éthanol (180 grammes d'eau distillée + 900 cm³ d'éthanol) en agitant violemment. Enfin on filtre sur buchner et lave abondamment à l'eau distillée.

L'hydrate est séché 4 jours à l'étuve à 80° C puis calciné pendant 4 heures à 700° C, d'après PINES (6), dans un four à mouffle et tamisée pour avoir une granulométrie de 20-21 AFNOR.

C - Isomérisation.

1°) Catalyseur Silicophosphorique.

Le catalyseur est séché à 250° C dans le réacteur (figure 1), sous courant d'azote non purifié mais sec jusqu'à ce qu'il ne sorte plus d'eau.

Cette opération demande 2 à 3 heures. Puis on étudie à 250° C la cinétique et l'équilibre d'isomérisation du cyclohexène et des méthyl cyclopentènes.

Dans la suite de ce travail nous distinguerons 2 équilibres :

- un équilibre "global" de toutes les oléfines
- un équilibre "partiel" entre les oléfines cyclopenténiques seules ; celui-ci se déduit du précédent.

Deux expériences sont effectuées à 250° C :

a) *A partir du cyclohexène sur 15 grammes de catalyseur.*

L'oléfine est injectée dans le réacteur, au moyen de la seringue automatique, par recyclages successifs, c'est-à-dire :

30 cm³ de carbure liquide pénètrent dans le réacteur à une vitesse de 9 cm³/heure ; le catalysat est récupéré en totalité et injecté, à son tour, avec la même seringue dans les mêmes conditions ; l'expérience se poursuit ensuite suivant ce processus.

b) *A partir du méthyl-1 cyclopentène sur 5 grammes de catalyseur.*

On introduit ici l'oléfine par des injections séparées de vitesses différentes dont la gamme s'étale de 2 cm³/heure à 92,5 cm³/heure.

Chaque nouvelle injection engage du produit neuf.

Caractéristiques du catalyseur - précautions opératoires.

Avant de mettre en service un catalyseur on le teste pour s'assurer de son fonctionnement et autant que possible d'une bonne reproductibilité des résultats ; 2 injections, de 15 minutes chacune, sont faites la première à 12 cm³/heure et la seconde à 9 cm³/heure et on compare les valeurs de la vitesse spécifique initiale (la définition en est donnée dans la seconde partie).

Entre les injections le catalyseur ne subit aucune régénération.

Pour chaque injection les 2 premiers cm³ recueillis sont éliminés, le catalysat trappé ensuite sert à l'analyse ; puis le catalyseur est débarrassé des vapeurs d'hydrocarbure résiduelles par un balayage d'azote pendant une quinzaine de minutes. Le liquide recueilli lors de cette opération n'est pas conservé son temps de contact étant incertain.

2°) Catalyseur Alumine.

L'alumine est portée d'abord à 550° C dans son réacteur, malgré la calcination à 700° C, sous courant d'azote purifié et sec pendant 4 heures afin d'enlever l'humidité reprise.

On effectue alors un certain nombre d'expériences :

a) *Cinétique et équilibre à 250° C.*

Sur 8 grammes de catalyseur on fait passer 50 cm³ de cyclohexène à raison de 3,75 cm³ à l'heure puis on recycle successivement le catalysat.

Du méthyl-1 cyclopentène est introduit par des injections séparées, dont les vitesses varient de 2 à 60 cm³ à l'heure, sur 2 grammes de catalyseur.

Par injections séparées de 6 à 120 cm³ à l'heure on isomérisé le méthyl-3 cyclopentène sur 1,5 gramme d'alumine.

b) Variation de l'équilibre avec la température.

Les injections sont indifféremment faites par recyclage ou par injections séparées à vitesses différentes. :

- Variation de l'équilibre "partiel" à partir du méthyl-1 cyclopentène : on réalise 7 séries d'expériences ainsi résumées.

<u>T° C</u>	<u>Poids de Catalyseur</u>
200° C	2 grammes
250° C	2 grammes
300° C	0,5 gramme
350° C	0,5 gramme
400° C	0,5 gramme
450° C	0,5 gramme
500° C	0,5 gramme

- Variation de l'équilibre "global" à partir du méthyl-1 cyclopentène et du cyclohexène : 4 températures sont explorées.

	<u>A partir du cyclohexène.</u>	<u>A partir du méthyl-1 cyclopentène</u>
	<u>Poids de catalyseur</u>	<u>Poids de catalyseur</u>
250° C	8 grammes	5 grammes
350° C	1,5 grammes	1,5 grammes
450° C	1,5 grammes	0,5 gramme
500° C	1,5 grammes	0,5 gramme

Caractéristiques du catalyseur- précautions opératoires.

L'alumine qui sert à ces expériences a déjà longuement travaillé pour la mise au point des manipulations ; au cours des essais nous avons constaté qu'il est nécessaire entre chaque injection, outre un balayage à l'azote purifié et sec, de brûler les polymères par un courant d'oxygène dilué d'azote à 250° C puis de porter le catalyseur 1 heure à 500° C sous oxygène pur et sec. Le mélange oxygène azote est de 50/50.

Des essais tests faits dans ces conditions montrent que les résultats sont sensiblement reproductibles. :

Ainsi à 2 températures, 300 et 350° C, nous injectons 3 cm³ de cyclohexène en 1/4 d'heure ; on recueille le catalysat se condensant entre 10 et 15 minutes qu'on analyse. On brûle les polymères et porte le catalyseur une heure sous oxygène à 500° C. Enfin, une nouvelle injection de cyclohexène identique à la précédente est faite et nous pouvons comparer les pourcentages de cyclohexène converti. Les précautions opératoires sont identiques à celles prises dans le cas du Silico-Phosphorique.

D - Analyse chromatographique des produits.

1°) Analyse qualitative

Le catalysat correspondant à chaque injection est analysé par chromatographie en phase vapeur. On utilise un appareil Perkin Elmer à détection par ionisation de flamme équipé de 50 m. de colonne de squalane capillaire de 0,5 mm de diamètre intérieur. Le gaz éluant est l'azote et la température de 50° C.

A côté des méthyl-1 et 3 cyclopentènes signalés par ADKINS (19), nous trouvons quatre autres corps ; ce sont des oléfines (le méthylène cyclopentane et le méthyl-4 cyclopentène) et deux composés saturés (le méthyl cyclopentane et le cyclohexane) résultant de réactions de transfert d'hydrogène (dismutation) au contact du catalyseur ; nous aurons l'occasion de revenir sur ce fait dans la suite de ce travail. Cette réaction parasite est liée à une polymérisation parfois intense ; il n'est pas douteux que des polymères restent en partie sur le catalyseur ; dans certains essais continus à l'aide d'une pompe doseuse nous avons pu constater que les catalysats renferment jusqu'à 60 à 80 % de polymères. Ces polymères passent évidemment inaperçus à l'analyse chromatographique.

La détermination de la structure des isomères et des composés parasites est faite en comparant les temps de rétention des constituants du mélange avec ceux d'hydrocarbures de synthèse ; ces derniers ajoutés aux catalysats permettent une identification plus exacte des produits incriminés.

On décèle ainsi :

- les méthyl-1 et 3 cyclopentènes
- le méthylène cyclopentane
- le cyclohexène
- le méthyl cyclopentane
- le cyclohexane

Seul le méthyl-4 cyclopentène n'a pas été préparé ; sa structure est attribuée au dernier constituant non identifié, comme étant la seule possible.

Les conditions, les temps de rétention et les temps relatifs sont donnés dans le tableau qui suit :

Nous n'avons jamais noté la présence du benzène, son temps de rétention est de 16 mn 42 s.

T° C	gaz éluant	méthyl-3 cyclo-pentène	méthyl-4 cyclo-pentène	méthyl cyclo-pentane	méthylène cyclo-pentane	méthyl-1 cyclo-pentène	Cyclo-hexane	Cyclo-hexène
50° C	Azote	14mn 18s	14mn 30s	15mn 55s	17mn 25s	17mn 43s	19mn	20mn 50s
Temps de rétention relatif		0,806	0,818	0,846	0,938	1	1,072	1,119

2°) Etude Quantitative

Le dosage de chaque constituant est fait à partir des chromatogrammes correspondant à chaque catalysat.

Nous utilisons la méthode qui consiste à mesurer la hauteur de chaque pic en se référant à des courbes d'étalonnage quantitatif de l'appareil. On exprime donc les résultats en pourcentages relatifs dans les mélanges.

Etalonnage de l'appareil :

Un étalonnage quantitatif est effectué ; le produit de référence est le méthyl-1 cyclopentène. Des mélanges de composition différente sont préparés par pesée puis chromatographiés. On trace les courbes (par exemple pour les méthyl-1 et 3 cyclopentènes) :

$$\frac{n_3}{n_1} = f \left(\frac{h_3}{h_1} \right) \text{ qui sont approximativement des droites.}$$

et où $\frac{n_3}{n_1}$ est le rapport massique et $\frac{h_3}{h_1}$ le rapport des hauteurs de pics ; les 2 rapports sont liés par la relation.

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \frac{h_3}{h_1} \text{ dans le cas du mélange 1.3.}$$

avec $\lambda_3 < 1$ et $\lambda_1 = 1$ par convention.

Nota : Pour le méthyl-4 cyclopentène qu'on n'a pas préparé, on recherche le coefficient λ_4 tel que

$$\frac{n_4}{n_1} = \frac{\lambda_4}{\lambda_1} \frac{h_4}{h_1} \text{ avec } \lambda_1 = 1$$

On pose $\lambda_4 = \frac{t_4}{t_3} \lambda_3$ où t_4 et t_3 sont les temps de rétention des méthyl-4 et 3 cyclopentènes.

Remarque sur l'analyse chromatographique :

Les premiers essais effectués sur une colonne de squalane non capillaire, ne sont pas satisfaisants, la séparation étant beaucoup moins bonne.

Les mélanges sont séparés sur une colonne de squalane (construite dans notre laboratoire) à 20 % supporté par silocel de 2 mètres de longueur et 3 mm de section intérieure à la température de 80° C ; le gaz éluant est l'hélium. Nous utilisons un appareil Perkin Elmer 154 B. Les chromatogrammes montrent 4 pics dont les temps de rétention réels et relatifs sont :

	1er Pic	2ème Pic	3ème Pic	4ème Pic
Temps de rétention réels	8mn 45s	10mn 40s	12mn 15s	16 mn
Temps de rétention relatifs	0,85	0,871	1	1,305

Leurs compositions sont :

- 1) couple méthyl-3 et 4 cyclopentènes non séparés
- 2) méthyl cyclopentane
- 3) couple méthylène cyclopentane-méthyl 1 cyclopentène
- 4) cyclohexène.

Les dosages sont faits de la même façon qu'avec la colonne capillaire.

Nota : Un mélange de méthyl-1 cyclopentène et de cyclohexane ne donne à cette analyse chromatographique qu'un seul pic.

II - CATALYSEUR SILICO-PHOSPHORIQUE. CINETIQUE ET EQUILIBRES A 250° C.

Le catalyseur silico-phosphorique d'IPATIEFF (14), encore appelé "acide phosphorique solide" est un catalyseur de polymérisation ; mis au point pour des synthèses d'essences par polymérisation d'oléfines, il présente une activité isomérisante indéniable dans un domaine de température relativement bas ; cette activité se traduit sur le cyclohexène et les méthyl cyclopentènes par une modification du squelette et un déplacement de la double liaison.

Au cours des expériences l'acide orthophosphorique PO_4H_3 se déshydrate d'après IPATIEFF (14) en acide pyrophosphorique $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$; à ce stade il faut éviter une déshydratation plus poussée qui conduirait à l'acide métaphosphorique PO_3H presque inactif.

Nous effectuons deux séries de mesures à 250° C à partir du cyclohexène et du méthyl-1 cyclopentène. Cette température, choisie pour la compatibilité avec les expériences faites sur les autres catalyseurs, constitue la limite thermique à ne pas dépasser.

Lorsque l'équilibre thermique du four est atteint (250° C) et le catalyseur séché on teste l'échantillon par deux injections de cyclohexène, les valeurs du taux de conversion global en cyclohexène consommé servent à exprimer les vitesses spécifiques initiales v ; comme le montre le tableau ci-dessous la reproductibilité est valable.

Poids de Catalyseur	T° C	Vitesse d'injection	τ	v . moles /heure. gramme
15 grammes	250° C	12cm ³ /heure	0,314	$2,5 \cdot 10^{-3}$ moles/h. g
15 grammes	250° C	9cm ³ /heure	0,46	$2,7 \cdot 10^{-3}$ moles/h. g

Puis à la même température, on injecte à la seringue automatique de l'oléfine :

1°) Le Cyclohexène.

On opère par recyclages successifs (Cf. Chapitre Techniques Expérimentales). A chaque passe correspond un catalysat nouveau qui est soumis à l'analyse chromatographique ; ce qui permet la connaissance du pourcentage des produits de la réaction issus de chaque injection. L'expérience est poursuivie jusqu'à ce que la composition du mélange d'oléfines ne varie plus à la température de l'expérience.

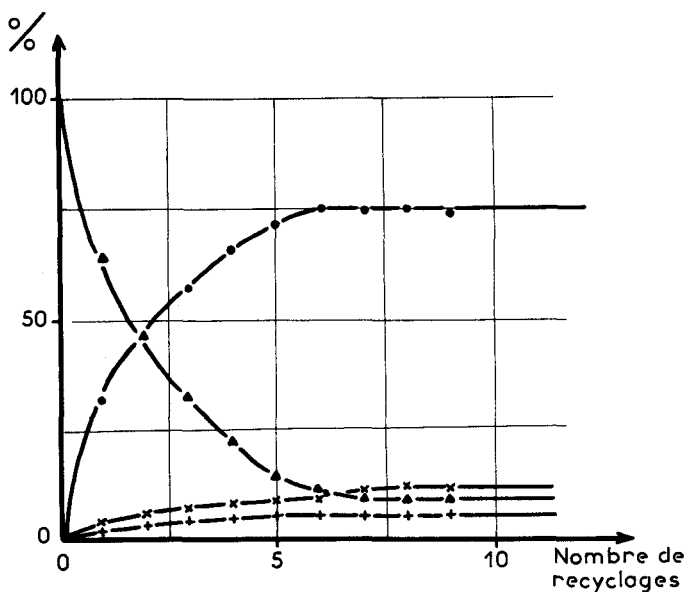


Figure 2 : Isomérisation du Cyclohexène sur catalyseur silico-phosphorique à 250°C.
 Courbe % = f (nombre de recyclages)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène
- ▲ Cyclohexène

L'allure de la figure 2 (Courbe du % des oléfines par passe en fonction du nombre de passes) montre en effet que, pour un temps de contact assez long, l'équilibre global des oléfines est obtenu (voir tableau I.A.b.) et de celui-ci il est facile de trouver les valeurs de l'équilibre partiel correspondant aux méthyl-cyclopentènes seuls (voir tableau I.A.c.).

TABLEAU 1

Isomérisation du cyclohexène et du méthyl-1 cyclopentène
 sur catalyseur silicophosphorique à 250° C (Equilibre).

Constituant		Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Méthylène cyclo- pentane	Cyclohexène	Méthyl cyclo- pentane	Cyclohexane
A à partir du cyclo- hexène	a	5,2	2,3	37,1	0,1	4,7	50	0,5
	b	10,5	4,8	75	0,2	9,6		
	c	11,6	5,2	83	0,2			
B à partir du méthyl-1 cyclo- pentène	a	8,8	4	61	0,0	7,4	19	0
	b	11	5	75,4	<0,1	9,2		
	c	12,05	5,4	82,5	<0,1			

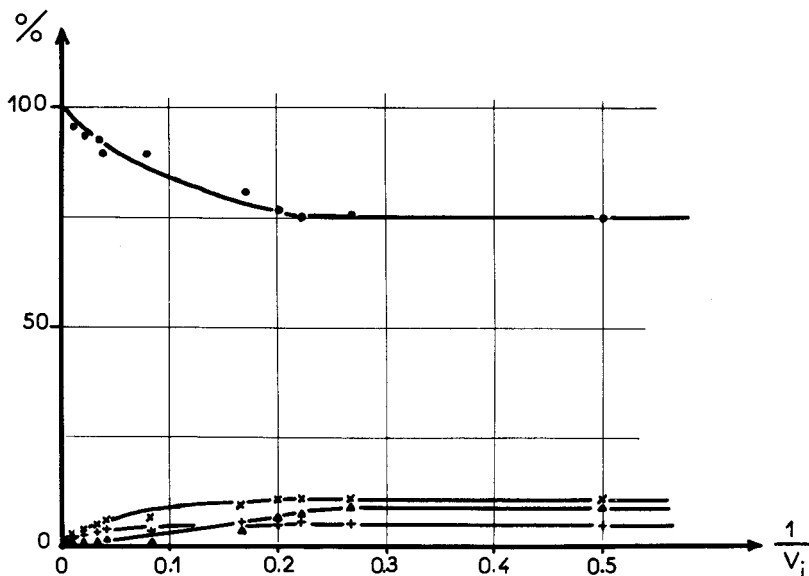


Figure 3 : Isomérisation du Méthyl 1 cyclopentène sur catalyseur silico-phosphorique à 250° C.

Courbe % = f ($1/V_i$)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène
- ▲ Cyclohexène

2°) Le Méthyl-1 Cyclopentène.

On réalise des injections séparées à vitesses différentes (Cf. Chapitre des Techniques Expérimentales) ; cette technique permet une économie appréciable de produit et des expériences plus rapides.

L'analyse des catalysats correspondants montre que pour un certain nombre d'injections, celles correspondant aux plus longs temps de contact, le pourcentage relatif des constituants oléfiniques n'évolue plus.

La figure 3 (Courbe % d'oléfiniques par injection en fonction des inverses de la vitesse d'injection) apporte les mêmes constatations que précédemment : l'existence du même équilibre (voir tableau I.B.b. et I.B.c.).

Remarque : Si dans les deux cas, le pourcentage des composés oléfiniques n'évolue plus (équilibre partiel) il n'en est pas de même du pourcentage des produits résultant de transfert d'hydrogène (le méthyl-cyclopentane et le cyclohexane).

Résultats : Toutes les oléfines, pour un temps de contact assez grand, se mettent en équilibre entre elles. (Tableau I b/ - Tableau Ic/ -).

Notons qu'à partir du cyclohexène, même pour les plus faibles temps de contact, les méthyl-cyclopentènes sont presque en équilibre entre eux dès leur formation ; ceci prouve que l'isomérisation de position de la double liaison est, de beaucoup, plus rapide que l'isomérisation de squelette. Ainsi à l'issue de la première passe on obtient :

	Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Cyclo- hexène
% relatifs de toutes les olé- fines	3,7	1,6	31,5	63,2
% relatifs des oléfines cyclo- penténiques	10	4,3	85,7	

L'importance de la réaction de transfert d'hydrogène se traduit par une production très intense de méthyl-cyclopentane et l'apparition de cyclohexane, comme en témoigne surtout l'essai réalisé à partir du cyclohexène : les composés saturés constituent plus de 50 % (tableau I a/) de la fraction légère du catalysat correspondant au temps de contact le plus long ; à la dismutation est associée la formation de polymères dont une partie reste sur le catalyseur ; l'autre, constitue la partie lourde du catalysat ; ce fait passe inaperçu à l'analyse chromatographique.

III - CATALYSEUR ALUMINE.

Dans ses recherches sur l'activité catalytique d'alumines préparées par lui, PINES (6) utilise comme réaction test l'isomérisation des squelettes du diméthyl-3.3 butène et du cyclohexène.

A l'image de PINES, nous préparons une alumine active par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium ; l'hydroxyde obtenu est, après séchage, calciné à 700° C ; le choix de cette température n'a rien d'arbitraire, la calcination à 700° C engendre un maximum de l'activité catalytique du catalyseur.

A - Cinétique et Equilibre à 250° C.

Après sa préparation l'alumine est tamisée et nous ne retenons que les grains correspondant à une granulométrie de 20-21 AFNOR.

L'alumine, autre type de catalyseur acide, doit conduire par isomérisation des mêmes oléfines à des résultats semblables à ceux de II.

Une série de 3 essais est effectuée sur ce catalyseur comme précédemment à la même température (250° C) pour obtenir une preuve tangible de l'existence d'un équilibre entre les oléfines considérées.

Le catalyseur d'abord maintenu à 550° C sous azote pour un séchage éventuel est ensuite ramené à la température de l'expérience (250° C). Lorsque celle-ci est stable on fait enfin entrer en jeu l'oléfine à étudier.

1°) Le cyclohexène comme dans le cas précédent est isomérisé par recyclages successifs des catalysats.

L'analyse chromatographique de chaque catalysat permet le tracé de la courbe :

- % relatifs des oléfines en mélange en fonction du nombre de passes .

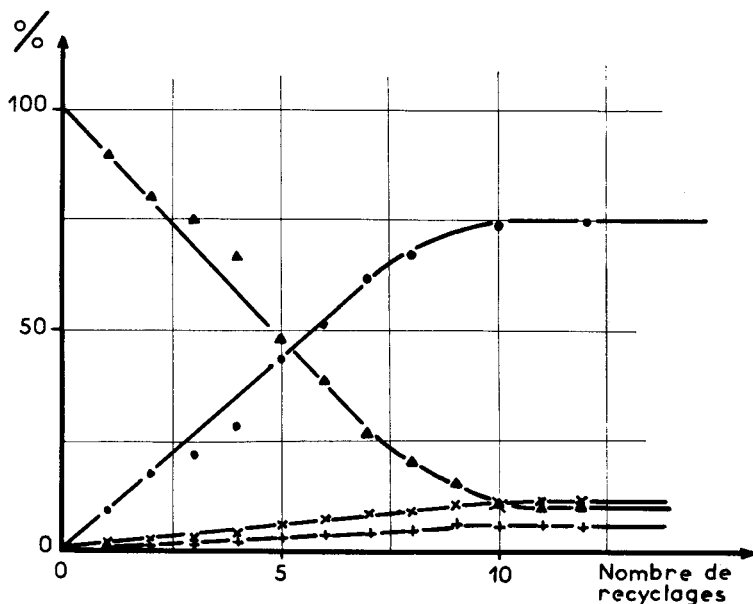


Figure 4 : Isomérisation du Cyclohexène sur catalyseur Alumine à 250° C.
 Courbe % = f (nombre de recyclages)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène
- ▲ Cyclohexène

L'allure générale de la courbe est donnée par la figure 4, d'après laquelle il est facile de vérifier l'existence des équilibres déjà obtenus avec un catalyseur silico-phosphorique. (Voir tableau 2. b et c).

TABLEAU 2

Isomérisation du cyclohexène sur alumine à 250° C (Equilibre).

à partir du cyclohexène

Constituant	Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Méthylène cyclo- pentane	Cyclohexène	Méthyl cyclo- pentane	Cyclohexane
a/	5,7	2,6	38,5	0,0	5,2	40	8
b/	11,1	5,1	74	0,0	10		
c/	12,2	5,6	82	0,0			

2°) Le Méthyl-1 Cyclopentène : On l'introduit neuf dans le réacteur par une série d'injections séparées. A chaque injection correspond une composition différente des produits de la réaction sauf aux plus longs temps de contact pour lesquels les pourcentages relatifs des oléfines cyclopenténiques restent identiques à eux-mêmes ; nous n'avons pas poursuivi l'expérience pour avoir l'équilibre de ces oléfines avec le cyclohexène. (Voir Tableau 3).

La courbe, % d'oléfines en fonction de l'inverse des vitesses d'injection , de la figure 5 est semblable à celle obtenue avec le silicophosphorique.

TABLEAU 3

Isomérisation des méthyl-1 et 3 cyclopentènes sur alumine à 250° C (Equilibre).

	Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Méthylène cyclo- pentane
à partir du méthyl-1 cyclopentène	12	5,9	82	0,3
à partir du méthyl-3 cyclopentène	12,1	5,2	82,5	0,1

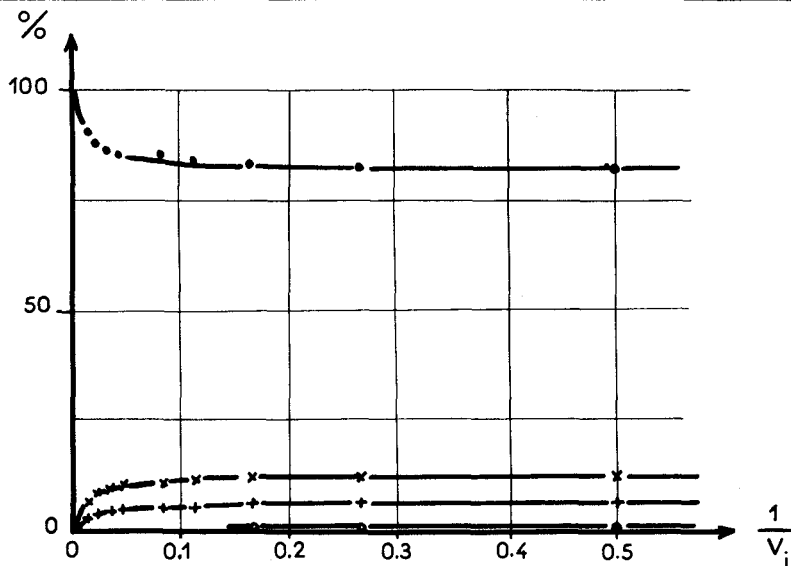


Figure 5 : Isomérisation du Méthyl 1 cyclopentène sur catalyseur Alumine à 250° C.
Courbe % = f (1/V_i)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène
- Méthylène cyclopentane

3°) Le Méthyl-3 Cyclopentène que l'on utilise pour la première fois est isomérisé, comme son isomère de position, par injections séparées.

Le système évolue rapidement vers le même équilibre qu'avait donné le méthyl-1 cyclopentène comme le montrent la figure 6 et la tableau 3. Nous n'avons pas atteint l'équilibre global méthyl-cyclopentène - cyclohexène.

Remarque : Comme dans le cas du catalyseur silicophosphorique, bien que l'équilibre relatif des oléfines soit atteint les proportions relatives des produits résultant de la réaction de transfert d'hydrogène croissent notablement avec le temps de contact.

Il apparaît comme précédemment :

- A partir d'un temps de contact suffisant toutes les oléfines sont en équilibre et cet équilibre n'évolue plus pour une même température. Les valeurs du tableau 2 b vérifient bien celles du tableau 1 b.

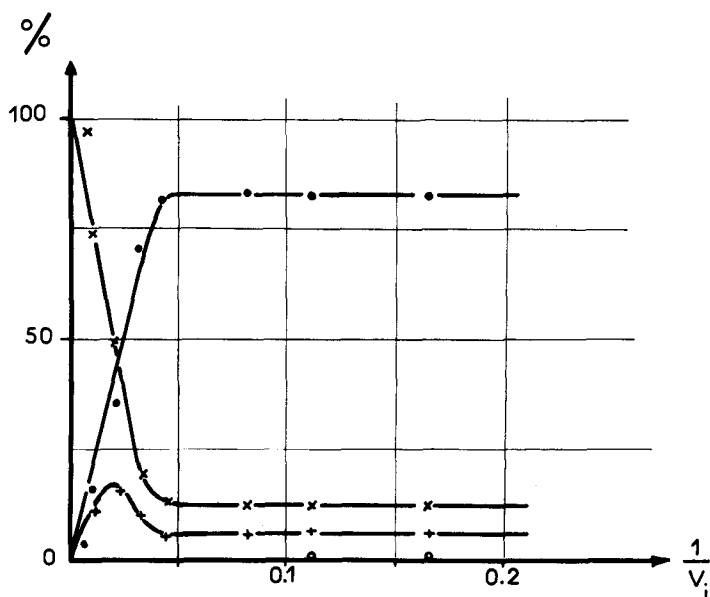


Figure 6 : Isomérisation du Méthyl 3 cyclopentène sur catalyseur Alumine à 250° C.
Courbe % = f (1/V_i)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène
- Méthylène cyclopentane

- L'équilibre partiel des oléfines cyclopenténiques demeure inchangé à 250° C. (Cf tableau 2 c et tableau 3). La vitesse d'isomérisation du squelette est encore très faible par rapport à celle de déplacement de la double liaison comme le montrent les chiffres suivants à l'issue de la première injection de cyclohexène.

	Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Cyclohexène
% relatifs de toutes les oléfines	1	0,4	9,1	89,5
% relatifs des oléfines cyclopenténiques	9,5	3,8	86,5	

- La réaction de dismutation déjà signalée est très importante pour les temps de contact élevés :

(cas de l'isomérisation du cyclohexène. tableau 2 a)

La production de cyclohexane est plus favorisée qu'avec le catalyseur silicophosphorique, et il n'est pas douteux que la polymérisation tient encore une place prépondérante ici, les polymères se répartissent d'une part sur le catalyseur et d'autre part dans le catalysat.

B - Les Equilibres. Variation avec la température. Enthalpie.

L'équilibre des méthyl-cyclopentènes entre eux et des méthyl-cyclopentènes - cyclohexène sont maintenant dûment établis à 250° C.

A partir des enthalpies molaires de formation de LABBAUF et ROSSINI (29) on trouve que les réactions :



$$\Delta H_1 = 3,37 \text{ kilocalories}$$



$$\Delta H_2 = 4,83 \text{ kilocalories}$$

sont légèrement endothermiques ; les proportions à l'équilibre doivent donc évoluer peu avec la température ; c'est ce que nous allons vérifier maintenant.

1°) Evolution de l'équilibre des méthyl cyclopentènes avec la température.

A partir du méthyl-1 cyclopentène, de quantités d'alumine et de vitesses d'injection judicieusement choisies, nous recherchons directement les équilibres entre les méthyl cyclopentènes seuls pour 7 températures. Nous explorons la gamme de température depuis 200°C jusqu'à 500°C de 50 en 50 degrés. (Voir tableau 4).

TABLEAU 4

Variation de l'équilibre des Méthyl-cyclopentènes en fonction de la température.

T° C	Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Méthylène cyclo- pentane	Poids d'Alumine
200	8,6	4,1	87,3	0,1	2 grammes
250	12	5,9	82	0,3	2 grammes
300	13	5,6	81,1	0,3	0,5 gramme
350	14,1	6,7	79	0,3	0,5 gramme
400	15,4	7,6	76,4	0,5	0,5 gramme
450	17,3	9,1	72,5	0,8	0,5 gramme
500	18,5	8,8	71,3	1,2	0,5 gramme

Ce tableau indique pour chaque expérience les pourcentages à l'équilibre des oléfines cyclopenténiques.

La figure 7 montre clairement l'évolution en fonction de la température.

2°) Evolution de l'équilibre cyclohexène-méthyl-cyclopentènes.

Deux autres séries d'expériences sont effectuées à 4 températures (250°, 350°, 450° et 500° C) à partir du cyclohexène et du méthyl-1 cyclopentène.

Pour chaque expérience nous augmentons suffisamment le temps de contact, par injections séparées ou recyclages, pour ne plus voir varier la proportion de cyclohexène de façon à atteindre l'équilibre global des oléfines.

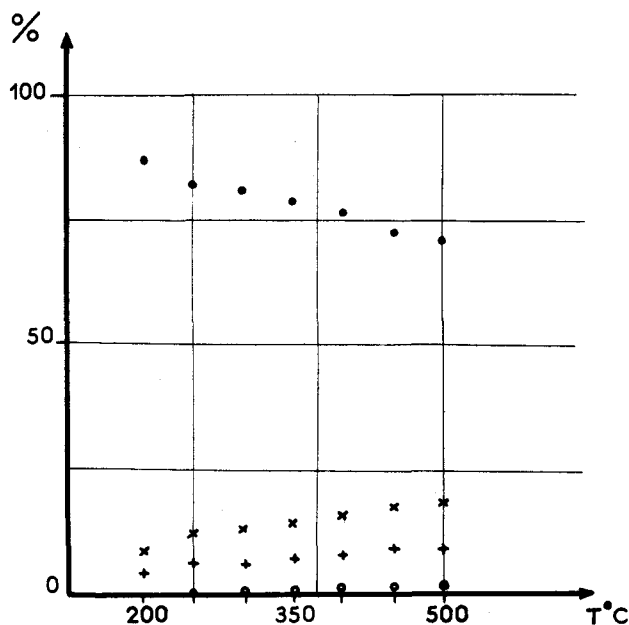


Figure 7 : Variation de l'équilibre des Méthyl-cyclopentènes avec la température.
% à l'équilibre = f (T° C)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène
- Méthylène cyclopentane

Les résultats figurent au tableau 5 où les chiffres entre parenthèses correspondent à l'équilibre partiel atteint par les méthyl-cyclopentènes. (Voir tableau 5).

3°) Enthalpie.

L'effet de la température sur l'équilibre nous conduit à estimer l'enthalpie des réactions.

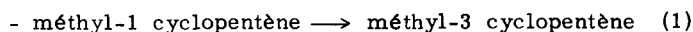
D'après l'équation :
$$\frac{d \text{Log } K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

en supposant $H = \text{constante}$ on a

$$\text{Log } k = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{constante}$$

la pente des droites $\text{Log } k = f \left(\frac{1}{T} \right)$ permet de calculer ΔH .

On obtient : (Cf figures 8 et 8 bis)



$$\Delta H_1 = 2,32 \text{ k.calories/mole}$$

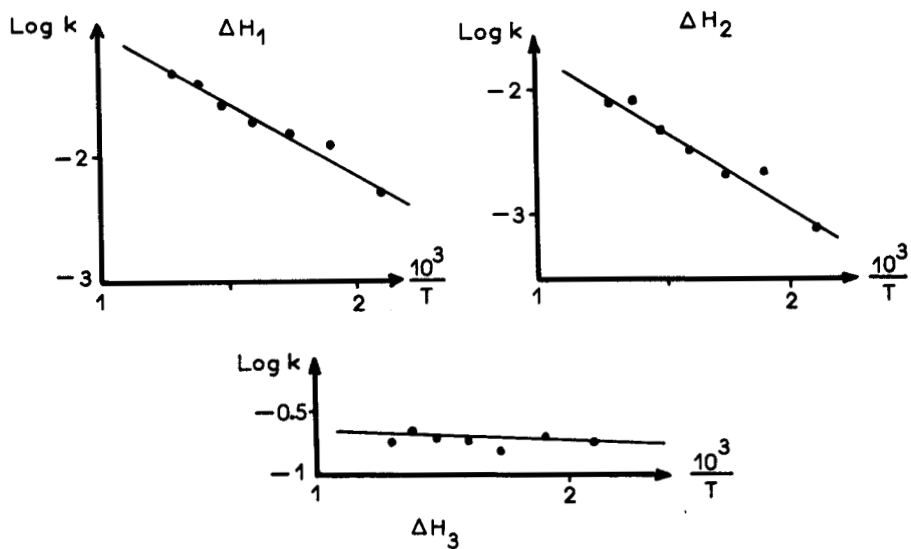


Figure 8 : Enthalpies. Courbes $\text{Log } K = f(1/T)$

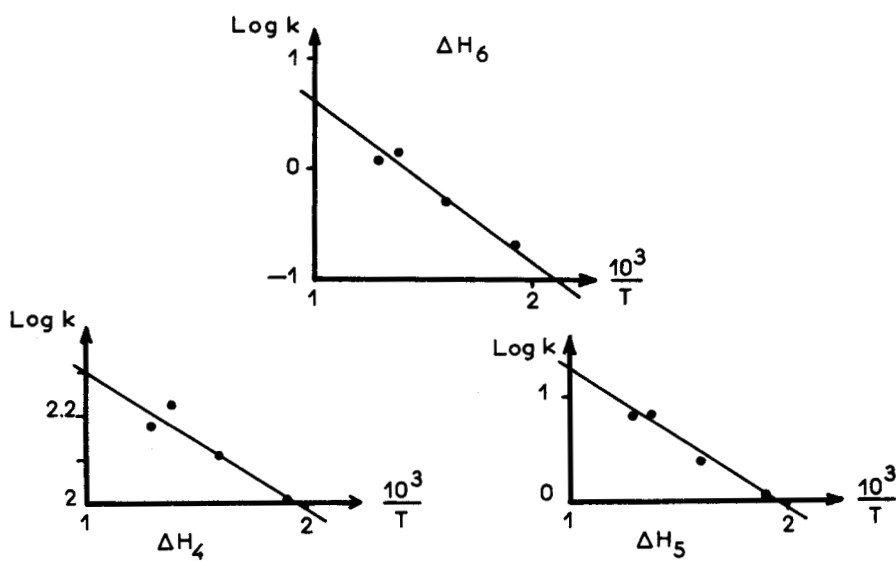


Figure 8 bis : Enthalpies. Courbes $\text{Log } K = f(1/T)$

TABLEAU 5

Variation de l'Equilibre des Méthyl-Cyclopentènes et du Cyclohexène avec la température.

	Poids cata.	T° C	Méthyl-3 cyclo-pentène	Méthyl-4 cyclo-pentène	Méthyl-1 cyclo-pentène	Méthylène cyclo-pentane	Cyclohexène
à partir du cyclo-hexène	8 gr	250° C	11,1 (12,2)	5,1 (5,6)	74 (82)		10
	1,5 gr	350° C	12,9 (14)	6,5 (7)	71,5 (78,6)	0,3 (0,3)	8,7
	1,5 gr	450° C	16,2 (17,4)	8,5 (9,1)	67,2 (72,4)	0,8 (0,8)	7,2
	1,5 gr	500° C	17 (18,4)	8,1 (8,7)	66,1 (71,6)	1,2 (1,2)	7,5
à partir du méthyl-1 cyclo-pentène	5 gr	250° C	11 (12,1)	5,2 (5,7)	74,4 (82)		9,5
	1,5 gr	350° C	13,1 (14,3)	6,5 (7,1)	71,6 (78,3)	0,3 (0,3)	8,4
	0,5 gr	450° C	16,1 (17,3)	8,5 (9,1)	67,7 (72,5)	0,8 (0,8)	7
	0,5 gr	500° C	17,1 (18,5)	8,1 (8,8)	66 (71,3)	1,2 (1,2)	7,6

- méthyl-1 cyclopentène $\longrightarrow$ méthyl-4 cyclopentène (2)

$$\Delta H_2 = 2,46 \text{ k.calories/mole}$$

- méthyl-3 cyclopentène $\longrightarrow$ méthyl-4 cyclopentène (3)

$$\Delta H_3 = 0,16 \text{ k.calorie/mole}$$

- cyclohexène $\longrightarrow$ méthyl-1 cyclopentène (4)

$$\Delta H_4 = 0,645 \text{ k.calorie/mole}$$

- cyclohexène $\longrightarrow$ méthyl-3 cyclopentène (5)

$$\Delta H_5 = 2,53 \text{ k.calories/mole}$$

- cyclohexène $\longrightarrow$ méthyl-4 cyclopentène (6)

$$\Delta H_6 = 2,9 \text{ k.calories/mole.}$$

On peut vérifier à quelques écarts près, provenant d'erreurs résultant de l'analyse chromatographique les égalités suivantes :

$$\Delta H_2 \neq \Delta H_1 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_6 \neq \Delta H_4 + \Delta H_1 + \Delta H_3$$

Par contre, les valeurs numériques diffèrent notablement des valeurs calculées plus haut pour ΔH_1 et ΔH_2 d'après les tables.

CHAPITRE II

CATALYSEURS BASIQUES EN PHASE LIQUIDE

(Benzyl-sodium)

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A - Appareillage.

On utilise indifféremment deux autoclaves de type différent sans agitation :

- a) un autoclave IPATIEFF rotatif de 450 cm³
- b) un autoclave Prolabo de 125 cm³.

Tous deux sont en acier inox.

On emploie l'un ou l'autre sans raison particulière. Nous mettons en service l'autoclave de 125 cm³ en raison de son faible volume, ce qui entraîne une économie appréciable de produit.

Dans les deux cas la température du four est maintenue constante par un régulateur Chauvin Arnoux associé à un thermocouple Fer-Constantan ; un second thermocouple de lecture circule dans un puit aménagé dans le corps même de la bombe.

B - Préparation du catalyseur.

Le benzyl-sodium est préparé selon (15) en mettant à reflux 3,5 grammes d'orthochlorotoluène, 6 grammes de sodium et 30 cm³ de toluène anhydre dans un ballon de 100 cm³ pendant 4 à 5 heures, sous atmosphère d'azote purifié et séché ; on agite vigoureusement à l'aide d'un agitateur en acier inox à pale 1/2 circulaire.

Autre catalyseur : Le sodium-alumine a été préparé selon (17) à partir de 10 grammes de sodium métallique et de 200 grammes d'alumine, dans un ballon muni d'un agitateur à pale et sous atmosphère d'azote purifié et séché.

On utilise une alumine Péchiney A, granulométrie 200 à 500 microns, du type semoule portée au préalable à 600° C pendant 24 heures puis conservée jusqu'à son emploi dans l'étuve à vide.

C - Isonérisation.

Après avoir préparé le benzyl-sodium on enlève la majeure partie du toluène par distillation ou décantation.

Les autoclaves, après avoir reçu le catalyseur et l'oléfine mis dans une jaquette en verre, sont rapidement fermés, purgés à l'azote et mis en

chauffe. Dans les 2 cas, il faut à peu près 1 heure à 1 heure 15 pour atteindre 200° C à partir de la température ambiante. Quelques essais préliminaires ont montré que l'agitation n'améliore pas l'opération de sorte qu'on la supprime.

On fait des prises périodiques sur la phase vapeur par détente et condensation (environ 0,2 gramme).

A la fin de l'opération, on laisse refroidir l'autoclave, la pression à froid est zéro au manomètre, mais on note un petit dégagement de gaz à l'ouverture de la vanne. Ce gaz contient presque exclusivement de l'hydrogène. On retire de l'autoclave un liquide limpide et incolore formé d'oléfines en C₆ et de méthylcyclopentane. Il reste dans la bombe un résidu noirâtre qui renferme du sodium libre, du chlorure de sodium et des polymères qu'on reprend par l'alcool.

Les essais à 170° C et 200° C sont effectués dans l'autoclave IPATIEFF à partir du méthyl-1 cyclopentène ; alors que l'autoclave Prolabo permet à 250° C d'isomériser les méthyl-1 et 3 cyclopentènes.

La quantités de produits introduits et recueillis sont ici résumées.

	T° C	Produit de départ	Poids d'oléfine de départ	poids de catalyseur	Quantité de liquide recueilli
Autoclave IPATIEFF	170° C	Méthyl-1 cyclopentène	48 gr.	14,32 g	33
	200° C	Méthyl-1 cyclopentène	40 g	13,75 g	27,5 g
Autoclave PROLABO	250° C	Méthyl-1 cyclopentène	15 g	8 g	5,2 g
	250° C	Méthyl-3 cyclopentène	13,4 g	8,3 g	ε

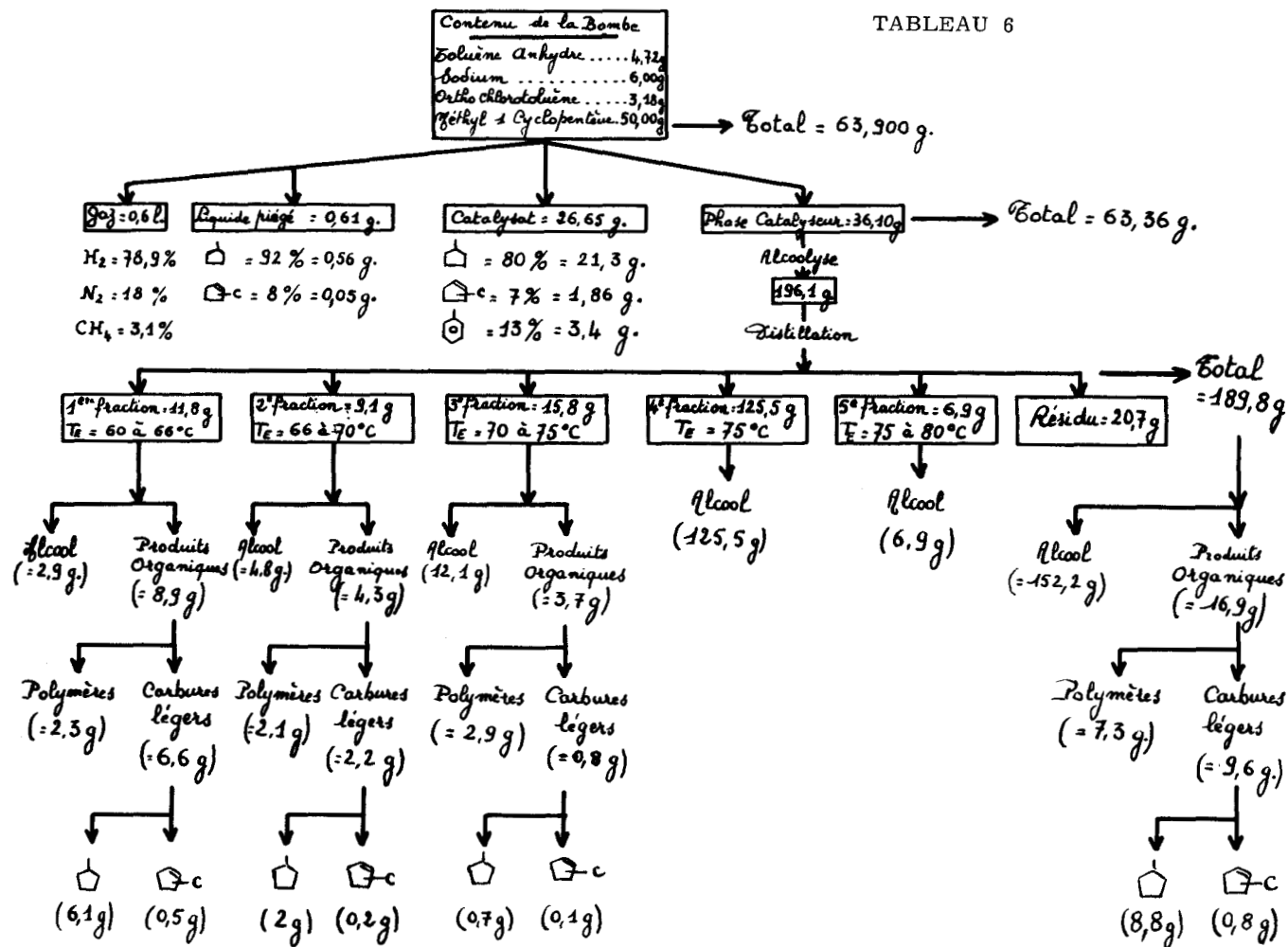
Expérience annexe sur le sodium-alumine. La totalité de la préparation est transvasée avec précaution dans un réacteur en verre pyrex placé dans un montage continu classique (5 et 23). Le four est porté à 250° C, on injecte du méthyl-1 cyclopentène à la vitesse de 20 cm³ en 3 heures.

D - Expérience "Bilan" (cf. tableau 6).

Plusieurs expériences sont faites pour établir un bilan complet de l'opération, ce qui est rendu difficile par la présence d'une quantité importante de catalyseur et de son solvant.

On introduit dans la bombe une jaquette en verre contenant le catalyseur et l'oléfine ; l'autoclave est fermé, purgé à l'azote et mis en chauffe. L'expérience dure 3 semaines à 220° C ; pendant ce laps de temps on ne touche absolument plus à l'appareil.

TABLEAU 6



Après refroidissement on vide l'autoclave ; par ouverture de la vanne de purge il sort du gaz (hydrogène, azote, méthane), ce gaz en passant dans une trappe à carboglace condense un peu de liquide (méthyl-cyclopentane et les méthyl-cyclopentènes) ; ensuite nous récupérons la phase liquide ou catalysat (méthyl-cyclopentane, méthyl-cyclopentènes et toluène).

Il reste dans la jaquette de verre une masse solide marron qu'on appelle "phase catalyseur" ; on l'alcoolyse par une quantité déterminée d'éthanol absolu (160 grammes) et une liqueur noire est obtenue ; elle est distillée et séparée en 5 fractions que l'on chromatographie, les premières révèlent la présence de méthyl-cyclopentane, de méthyl-cyclopentadiènes ; l'hydrogénation d'une de ces fractions (lors d'une autre expérience) après distillation pour éliminer l'alcool conduit à l'analyse chromatographique au pic unique correspondant au méthyl-cyclopentane, il est tout à fait vraisemblable qu'il s'agisse de méthyl-cyclopentadiènes.

Des évaporations lentes de ces fractions aboutissent à des résidus presque solides et très jaunes attribués aux dimères des diènes.

Notons qu'une partie de la phase catalyseur est insoluble dans l'éthanol (carbone).

Après la distillation de la phase alcoolique, il reste un résidu goudronneux noirâtre ; ce résidu repris par un peu d'eau donne une solution très noire, dans laquelle rien ne décante jamais ; testée au papier pH elle présente une réaction très basique et un test au nitrate d'argent montre difficilement la présence probable d'halogène. En définitive nous dirons que le résidu contient des polymères, du coke, probablement du chlorure de sodium (résultant d'une dégradation de l'orthochlorotoluène) et de la soude.

II - RESULTATS.

1°) Les catalyseurs basiques, introduits récemment par PINES et ses Collaborateurs (15, 16, 17 et 18) activent le déplacement de la double liaison sans isomérisation squelettale.

Nous voulons vérifier ce fait et voir si la nature du catalyseur peut avoir une influence sur la validité de l'équilibre déjà donné au moyen des catalyseurs acides.

Des expériences sont faites à 170° C et 200° C à partir du méthyl-1 cyclopentène à l'autoclave rotatif d'IPATIEFF de 450 cm³ et à 250° C à partir des méthyl-1 et 3 cyclopentènes dans un autoclave Prolabo de 125 cm³.

Les produits présents sont les 4 oléfines cyclopenténiques, le méthyl-cyclopentane et du toluène qui provient de la préparation du catalyseur.

On note que le mélange des oléfines s'équilibre très vite ; le mélange à l'équilibre à 250° C a une composition très voisine (tableau 7) de celle publiée par E. GIL AV et J. SHABTAI dans leurs expériences sur alumine en phase vapeur (24) et benzyl-sodium en phase liquide (25).

Nos résultats concordent bien avec ceux trouvés précédemment sur les catalyseurs acides en phase vapeur. La seule différence est ici l'absence de cyclohexène. (Voir tableau 7).

L'allure générale des courbes (figures 9, 10, 11 et 12 : % des oléfines en fonction du temps) reste la même qu'en catalyse acide et nous y voyons parfaitement la naissance des équilibre.

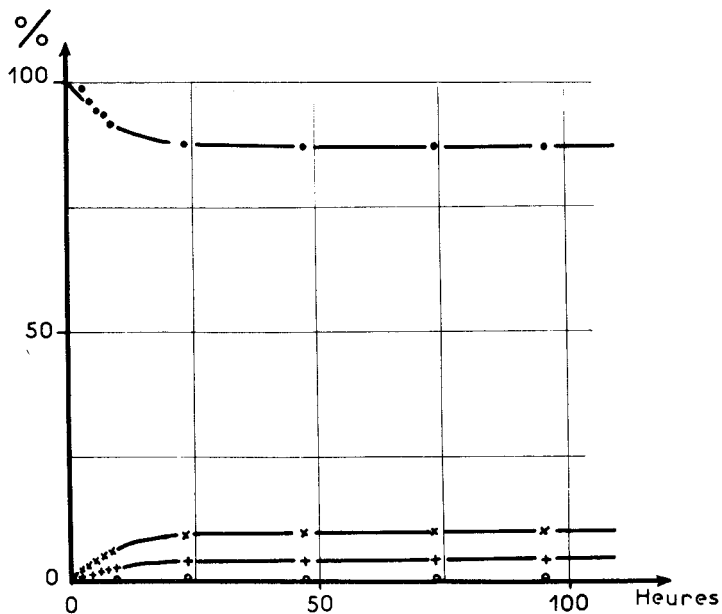


Figure 9 : Isomérisation du Méthyl 1 cyclopentène sur catalyseur Benzyl-sodium à 170° C.

Courbe % = f (temps)

● Méthyl 1 cyclopentène
× Méthyl 3 cyclopentène

+ Méthyl 4 cyclopentène
○ Méthylène cyclopentane

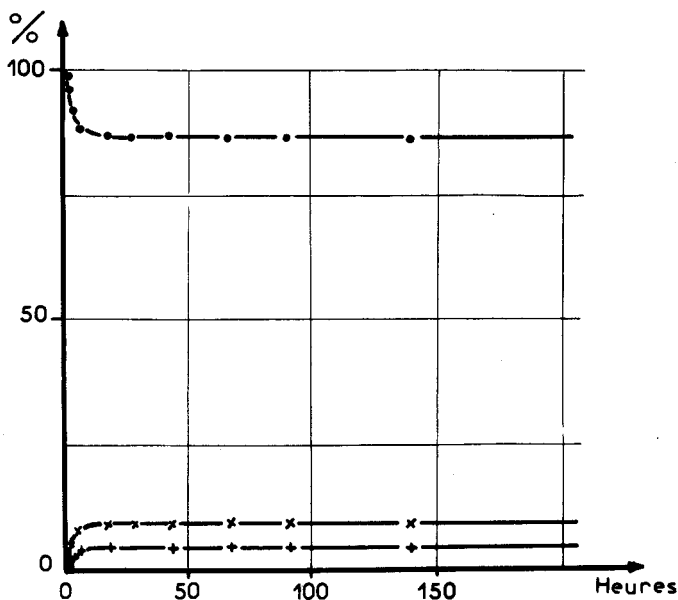


Figure 10 : Isomérisation du Méthyl 1 cyclopentène sur catalyseur Benzyl-sodium à 200° C.

Courbe % = f (temps)

● Méthyl 1 cyclopentène
× Méthyl 3 cyclopentène
+ Méthyl 4 cyclopentène

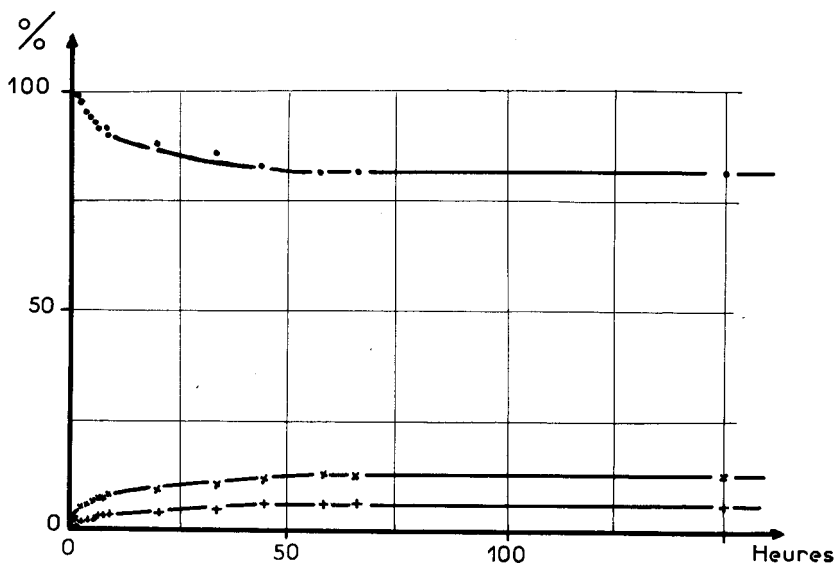


Figure 11 : Isomérisation du Méthyl 1 cyclopentène sur catalyseur Benzyl-sodium à 250° C.

Courbe % = f (temps)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène

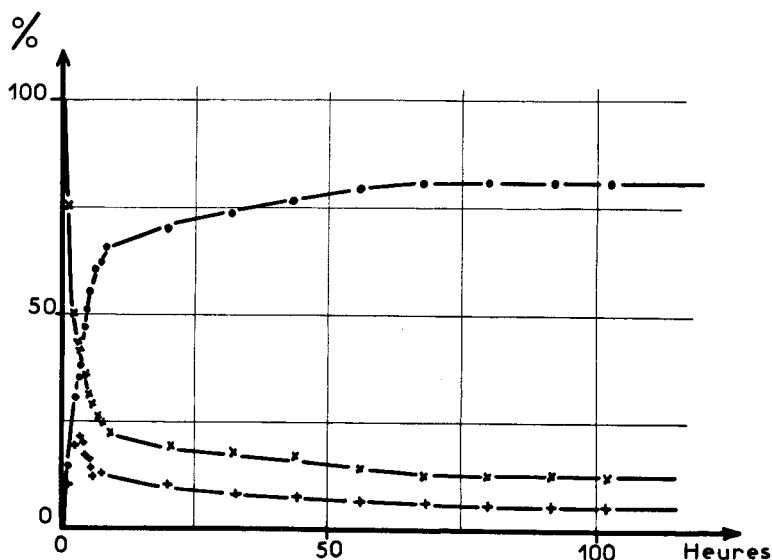


Figure 12 : Isomérisation du Méthyl 3 cyclopentène sur catalyseur Benzyl-sodium à 250° C.

Courbe % = f (temps)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène

TABLEAU 7

Equilibre des Méthyl-Cyclopentènes sur Benzyl Sodium.

Produit de Départ	temps (heures) au bout duquel l'équilibre est atteint	Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Méthylène cyclo- pentane	T° C
Méthyl-1 cyclopentène	30 heures	9,4	3,1	87	0,4	170° C
Méthyl-1 cyclopentène	10 heures	8,8	4,2	87		200° C
Méthyl-1 cyclopentène	60 heures	12,5	6,0	81,5	0,2	250° C
Méthyl-3 cyclopentène	60 heures	12,4	5,7	82		250° C

2°) Bien que la composition relative des oléfines ne change plus pour un temps de contact assez long il n'en est pas de même du méthyl-cyclopentane dont la proportion croît notablement à partir de 200° C et au-dessus. (Voir Tableau 8).

GIL AV et SHABTAI mentionnent aussi ce fait (28).

TABLEAU 8

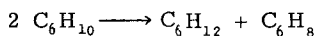
Isomérisation des Méthyl-Cyclopentènes sur Benzyl Sodium. Dismutation.

Produit de départ	Durée totale de la réaction (heures)	T° C	% C ₆ H ₁₀	% C ₆ H ₁₂
Méthyl-1 Cyclopentène	100 heures	170° C	100	0
Méthyl-1 Cyclopentène	140 heures	200° C	30	70
Méthyl-1 Cyclopentène	150 heures	250° C	20	80
Méthyl-1 Cyclopentène	300 heures	250° C	2	98

Cette constatation encore renouvelée nous incite à préciser ce fait par une expérience "bilan".

Nous avons précédemment attribué la formation de composés saturés à une réaction de transfert d'hydrogène, il reste évidemment à le montrer. Sur benzyl-sodium, la réaction de dismutation n'est pas un fait nouveau, PINES (26) a déjà utilisé ce catalyseur pour étudier quelques réactions de ce type.

La réaction peut-être représentée par :



On doit alors trouver le diène C₆H₈ ou ses polymères dans les produits de la réaction ; c'est précisément ce que l'expérience "bilan" (tableau 6) a permis de constater.

TABLEAU 9

Spectre Infra Rouge.

Méthyl-Cyclopentane (Relevé des longueurs d'onde).

Tables A. P. I.		Produit de Synthèse		Produit d'isomérisation sur sodium-alumine
Phase liquide	Phase gaz	Spectre 1	Spectre 2	
2,27	2,24			
2,365	2,34	2,32	2,32	
	2,52	2,37		2,37
2,59				
2,785				
	3,11			
3,155				
3,34				
	3,37			
	3,44	3,46	3,46	
3,605	3,60	3,55	3,55	3,50
	3,75			
3,78				
4,09				
4,26				
4,56				
4,775				
4,95				
5,28				
5,94				
	6,805			
6,845		6,91	6,89	6,89
	7,20			
7,26		7,28	7,26	7,26
	7,37			
7,41		7,44	7,41	7,41
	7,71	7,95	7,95	7,94
7,725				
	8,13			
	8,74	8,75	8,75	
8,78				
9,195		9,15 à 9,2	9,15 à 9,2	9,15
9,94		9,84	9,84	9,83
	10,12			
	10,22			
10,24				
	11,02			
11,105				
	11,155			
11,245				11,24
	11,28	11,27	11,27	
	11,72			
12,89		12,6	12,6	12,6

Le Bilan hydrocarbures s'écrit :

méthyl-cyclopentane	:	30,66 g
méthyl-cyclopentènes	:	2,71 g
polymères des diènes	:	7,3 g
Total		40,67 g

soit une perte de 20 % en produits cyclopenténiques sur la quantité de méthyl-1 cyclopentène de départ ; cette partie déficitaire fait partie intégrante du résidu de distillation.

Les méthyl-cyclopentadiènes et les polymères lourds constituent les partenaires déshydrogénés de la réaction de transfert formant le méthyl-cyclopentane. Ils échappent évidemment à l'analyse chromatographique en phase vapeur.

L'hypothèse du transfert est confirmée (27).

Expérience sur Sodium-Alumine.

La structure d'un échantillon de méthyl cyclopentane, préparé pur par passage de méthyl-1 cyclopentène sur sodium-alumine (17) à 250° C en phase vapeur est vérifiée en comparant son spectre Infra-rouge à celui d'un échantillon de synthèse et à celui publié par les tables de l'Américan Petroleum Institute. (Voir Tableau 9).

CHAPITRE III

CATALYSEURS MÉTALLIQUES EN PHASE VAPEUR

(Cobalt-Alumine)

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A - Montage et fonctionnement

On utilise l'appareillage décrit au Chapitre I(I).

B - Préparation du catalyseur

Le cobalt-alumine à 5 % en cobalt est obtenu en imprégnant 25 grammes d'alumine Péchiney "A" de granulométrie 20-21 AFNOR par une solution de 6,25 grammes de nitrate de cobalt hydraté à 6 H₂O à 20 % en cobalt dans 100 grammes d'eau distillée. Le nitrate de cobalt de qualité pur R.P. pour analyses nous est vendu pour la Maison Prolabo.

Le mélange est réalisé dans un bécher de 250 cm³ et évaporé à sec au bain de sable en 2 heures 30 en remuant très fréquemment avec une baguette en verre. Le produit est alors rose ; on le met à l'étuve une journée à 200° C, la couleur vire du rose au noir, enfin on le réduit à 515-520° C sous hydrogène dans un réacteur à catalyse et la couleur définitive est noire légèrement bleutée. La réduction dure une nuit.

C - Isomérisation

Lorsque le catalyseur est préparé et réduit, nous le laissons dans le réacteur toujours sous atmosphère d'azote purifié et sec.

Conformément aux travaux de GUINET (45) nous comparons nos catalyseurs en les testant au méthyl-4 cyclohexène ; on injecte cette oléfine à raison de 6 cm³ à l'heure ; on observe un encrassement d'abord rapide puis très lent ; au bout de 2 heures on atteint pratiquement un palier d'activité ; le catalyseur est ainsi stabilisé et ne nécessite pas de régénération.

Nous effectuons alors deux expériences à 250° C à partir :

- de 31 cm³ de méthyl-1 cyclopentène
- de 25 cm³ de méthyl-3 cyclopentène

sur 1 gramme de cobalt déposé sur 20 grammes d'alumine.

Le carbure est injecté à la seringue automatique par recyclages successifs du catalysat, le méthyl-1 cyclopentène nécessite 14 passes à raison de 2 cm³/heure alors que le méthyl-3 cyclopentène n'en réclame que 11 à 12 cm³/heure. Les recyclages sont poursuivis jusqu'à ce que la composition du système d'oléfines en mélange ne varie absolument plus.

Enfin 4 expériences à 250° C, 300° C, 350° C et 400° C sont réalisées à partir du méthyl-1 cyclopentène par recyclage, sur la même charge de catalyseur, pour étudier l'évolution de l'équilibre des oléfines en fonction de la température.

Nota : - Entre les injections le catalyseur ne subit qu'un nettoyage par balayage à l'azote purifié et sec pendant 15 minutes.

- La récupération des catalysats se fait avec les mêmes précautions déjà prises lors de l'isomérisation sur les catalyseurs acides.

- La durée de vie de ce catalyseur dépend essentiellement de la pureté des oléfines employées ; celles-ci sont percolées sur alumine Péchiney A en poudre avant leur emploi.

- Les analyses sont faites par chromatographie (Chapitre II.D.) en phase vapeur.

II - RESULTATS

Après les conclusions de MARCQ (13) au sujet du cobalt déposé sur alumine :

- encrassement assez lent
- réactivation efficace
- insensibilité à l'oxygène
- grande durée de vie
- acidité probablement très faible

nous reprenons ce type de catalyseur pour étudier la réaction test sur les catalyseurs métalliques.

Comme le benzyl-sodium l'action isomérisante du cobalt déposé sur alumine se manifeste par un déplacement de la double liaison sans isomérisation squelettale.

A - Cinétique et équilibre à 250 C.

A partir des méthyl-1 et 3 cyclopentènes une étude cinétique est faite. L'équilibre des méthyl-cyclopentènes à 250° C est de nouveau vérifié. (Voir Tableau 10).

L'allure générale des courbes (% des méthyl-cyclopentènes en fonction du nombre de passes) n'est pas modifiée (figure 13 et 14).

L'équilibre à 250° C ne dépend pas du catalyseur.

B - Variation de l'équilibre avec la température.

Nous avons voulu nous assurer que cette conclusion reste valable pour d'autres températures. Au moyen du méthyl-1 cyclopentène nous avons obtenu à 300, 350 et 400° C les équilibres correspondants des méthyl cyclopentènes (tableau 10) qui sont en tous points identiques à ceux déjà donnés par les tableaux 1, 2, 3, 4, 5 et 7.

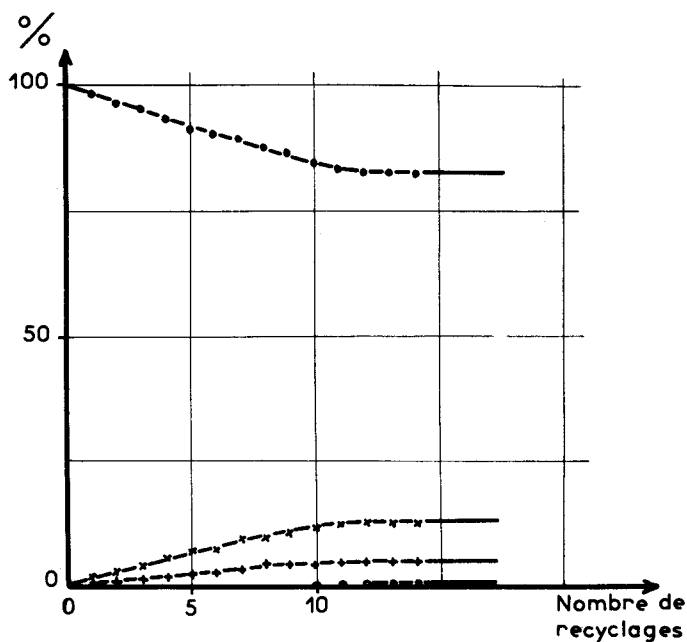


Figure 13 : Isomérisation du Méthyl 1 cyclopentène sur catalyseur Cobalt-alumine à 250° C.

Courbe % = f (nombre de recyclages)

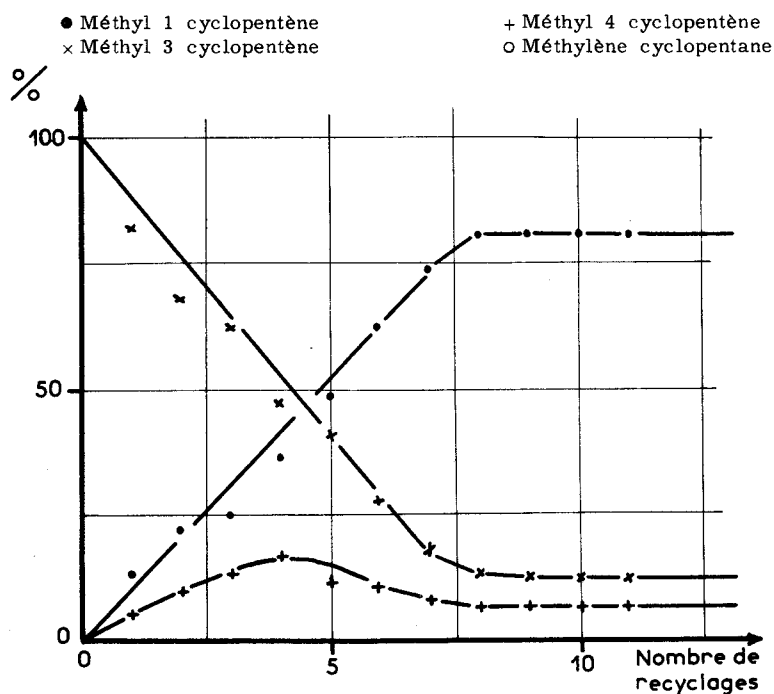


Figure 14 : Isomérisation du Méthyl 3 cyclopentène sur catalyseur Cobalt-alumine à 250° C.

Courbe % = f (nombre de recyclages)

- Méthyl 1 cyclopentène
- × Méthyl 3 cyclopentène
- + Méthyl 4 cyclopentène

On note :

- l'équilibre des méthyl-cyclopentènes ne dépend pas du catalyseur .
- toutefois la vitesse d'isomérisation dépend fortement de la structure des oléfines ; elle est beaucoup plus faible par exemple pour les méthyl-cyclopentènes que pour les oléfines à chaîne linéaire et les méthyl-cyclohexènes comme l'a montré GUISET (45). En pareil cas, il faut augmenter le temps de contact ; on peut alors observer un début d'isomérisation acide.
- la formation de cyclohexène n'apparaît que faiblement à 400° C et la réaction de transfert d'hydrogène pratiquement nulle à 250° C et 300° C ne commence réellement qu'à partir de 400° C (5 % du mélange après le dernier recyclage).

TABEAU 10

Equilibre des Méthyl-Cyclopentènes sur Cobalt/Alumine

Carbure de Départ	T° C	Méthyl-3 cyclo- pentène	Méthyl-4 cyclo- pentène	Méthyl-1 cyclo- pentène	Méthylène cyclo- pentane	Cyclohexène
Méthyl-3 Cyclopentène	250° C	12,3	6,5	81	0,2	0
Méthyl-1 Cyclopentène	250° C	12,1	5,3	82,4	0,2	0
Méthyl-1 Cyclopentène	300° C	13	5,2	81,5	0,2	0
Méthyl-1 Cyclopentène	350° C	13,9	6,3	79,5	0,3	0
Méthyl-1 Cyclopentène	400° C	15,4	7,4	76,6	0,4	0,2

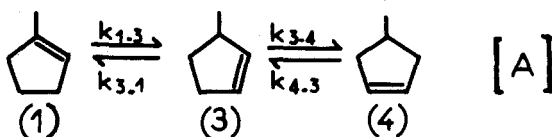
CHAPITRE IV

MÉCANISME DE LA RÉACTION D'ISOMÉRISEMENT DES METHYL-CYCLOPENTÈNES

I - REPRESENTATION CINÉTIQUE.

Les courbes expérimentales précédentes ne se prêtent pas aux calculs cinétiques parce que le temps de réaction est mal défini (période de chauffage de l'autoclave par exemple) et que l'activité du catalyseur diminue au cours d'un essai.

Elles permettent pourtant de postuler une cinétique formelle selon



sans passage direct possible de (1) à (4).

Partant de (1) pur, il se fait au départ du (3) et peu de (4) ; à partir de (3) on obtient parallèlement (1) et (4) ; (4) se forme toutefois en quantité moindre.

L'évolution du système est représenté au mieux dans des diagrammes triangulaires (figures 15, 16, 17). Tous les points correspondant aux isomérisations du méthyl-1 cyclopentène se placent sensiblement sur le même chemin réactionnel, on élimine ainsi les différences d'activité ou de quantité de catalyseur.

Les points de l'essai sur le méthyl-3 cyclopentène se placent sur l'autre chemin réactionnel (avec toutefois quelques écarts d'un catalyseur à un autre) qui aboutit au premier par le point d'équilibre.

Dans un tel système on peut calculer les chemins réactionnels en supposant les réactions du premier ordre cinétique ; on désigne par $k_{i,j}$ la constante de vitesse pour le passage du méthyl-i au méthyl-j cyclopentène.

On a par hypothèse : $k_{1,4} = k_{4,1} = 0$

Si on considère le schéma (A) on peut, en remplaçant les concentrations par les fractions molaires (volume constant, nombre de moles constant) d'après la relation :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n}$$

où n_i désigne le nombre de moles du constituant i et Σn le nombre de moles total de tous les constituants, écrire :

à $t = 0$: x_{o1} pour (1) x_{o3} pour (3) x_{o4} pour (4)

à l'instant t : $x_{o1} + x = x_1$ $x_{o3} - x - y = x_3$ $x_{o4} + y = x_4$

à l'équilibre : C_1 C_3 C_4

Les équations de vitesse pour la formation des divers produits seront :

$$\frac{dx}{dt} = k_{31} (x_{o3} - x - y) - k_{13} (x_{o1} + x) \quad (a)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{34} (x_{o3} - x - y) - k_{43} (x_{o4} + y) \quad (b)$$

(a) permet d'exprimer y en fonction de x et $\frac{dx}{dt}$

$$y = \frac{1}{k_{31}} \left[k_{31}(x_{o3} - x) - k_{13}(x_{o1} + x) - \frac{dx}{dt} \right] \quad (c)$$

En dérivant (a) on a :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k_{31} \frac{dx}{dt} - k_{13} \frac{dx}{dt} - k_{31} \frac{dy}{dt} \quad (d)$$

Si dans (d) on substitue $\frac{dy}{dt}$ à l'aide de (b) et y à l'aide de (c) on obtient, après avoir regroupé les termes, l'équation différentielle suivante :

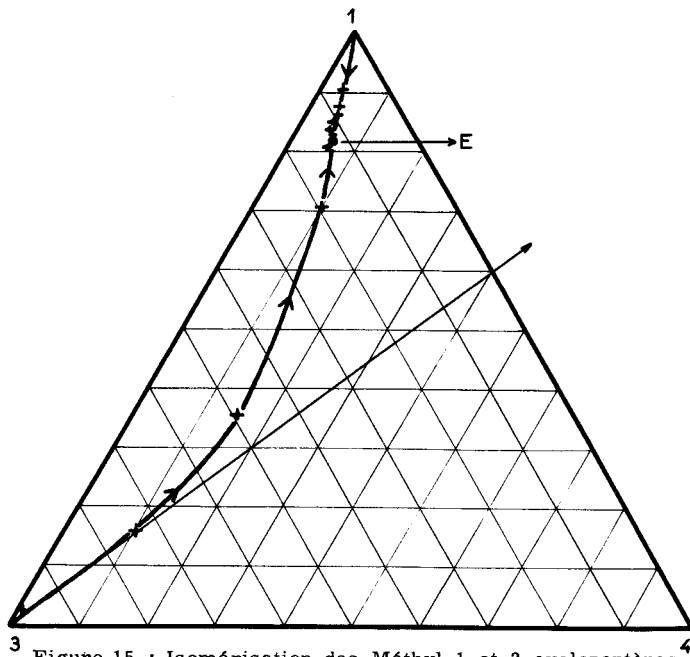


Figure 15 : Isomérisation des Méthyl 1 et 3 cyclopentènes sur catalyseur Alumine à 250° C.

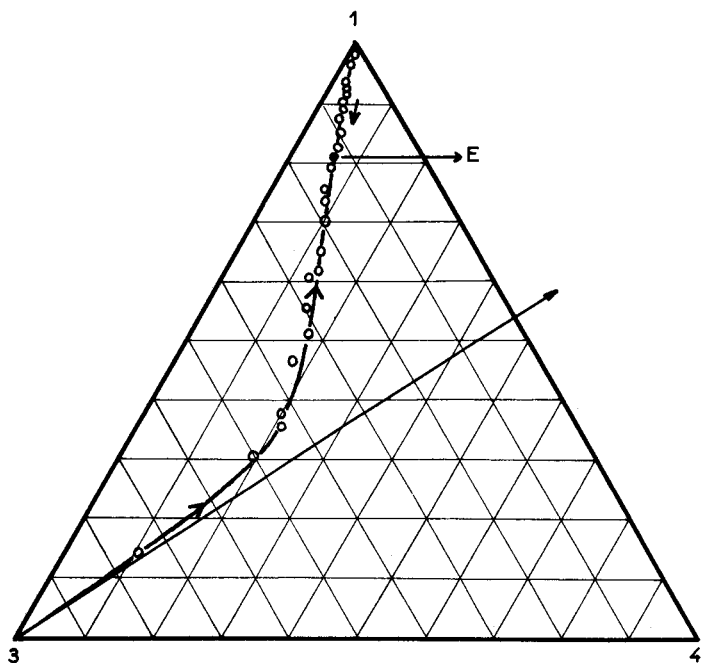


Figure 16 : Isomérisation des Méthyl 1 et 3 cyclopentènes sur catalyseur Benzyl-sodium à 250° C.

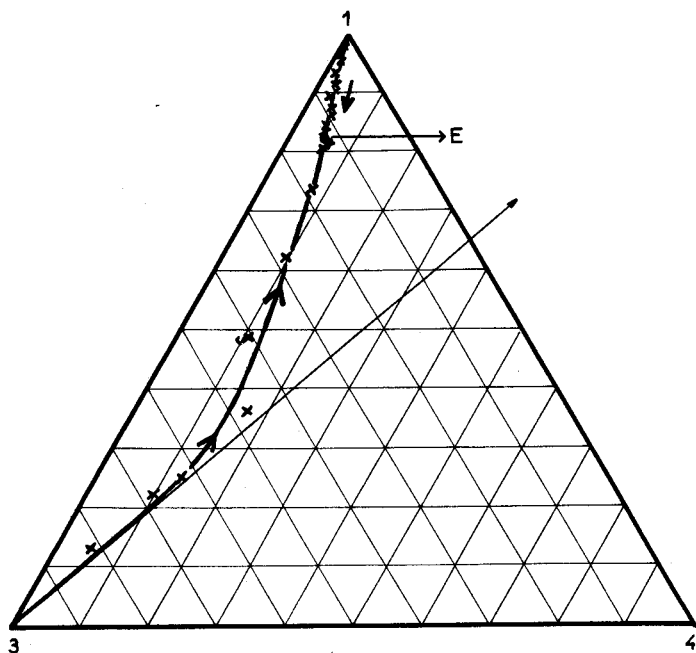


Figure 17 : Isomérisation des Méthyl 1 et 3 cyclopentènes sur catalyseur Cobalt-alumine à 250° C.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + (k_{31} + k_{13} + k_{34} + k_{43}) \frac{dx}{dt} + (k_{31} k_{43} + k_{13} k_{34} + k_{13} k_{43}) x - k_{31} k_{43} (x_{o3} + x_{o4}) + k_{13} x_{o1} (k_{34} + k_{43}) = 0$$

Cette équation est de la forme :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \sigma \frac{dx}{dt} + \pi x = \rho$$

avec

$$\begin{aligned}\sigma &= k_{31} + k_{13} + k_{34} + k_{43} \\ \pi &= (k_{13} + k_{31}) (k_{34} + k_{43}) - k_{31} k_{34} \\ \rho &= k_{31} k_{43} (x_{o3} + x_{o4}) - k_{13} x_{o1} (k_{34} + k_{43})\end{aligned}$$

Les solutions de cette équation sont de la forme $e^{-\alpha t}$ et $e^{-\beta t}$ α et β étant les racines de l'équation

$$X^2 + \sigma X + \pi = 0$$

L'intégration du système d'équations donne les variations en fonction du temps des pourcentages x_1 , x_3 et x_4

$$\begin{aligned}x_1 &= C_1 + a_1 e^{-\alpha t} + b_1 e^{-\beta t} \\ x_3 &= C_3 + a_3 e^{-\alpha t} + b_3 e^{-\beta t} \\ x_4 &= C_4 + a_4 e^{-\alpha t} + b_4 e^{-\beta t}\end{aligned}$$

α et β sont des fonctions connues des $k_{i,j}$.

Si les $k_{i,j}$ sont multipliés par un même facteur la forme des trajectoires réactionnelles ne doit pas changer, en effet les conditions d'équilibre

$$\begin{aligned}C_1 k_{13} &= C_3 k_{31} \\ C_4 k_{43} &= C_3 k_{34}\end{aligned}$$

restent inchangées. Il suffit donc d'établir des valeurs relatives de ces constantes fournies par les relations suivantes :

a) les conditions d'équilibre

$$\frac{C_1}{C_3} = \frac{k_{31}}{k_{13}} \quad \text{et} \quad \frac{C_4}{C_3} = \frac{k_{34}}{k_{43}}$$

b) la pente à l'origine de la trajectoire réactionnelle partant du méthyl-3 cyclopentène pur

$$\frac{dx_1}{dx_4} = \frac{k_{31}}{k_{34}}$$

On peut en faisant varier la pente ainsi définie tracer les chemins réactionnels à partir des méthyl-1 et 3 cyclopentènes ; toutes ces trajectoires doivent converger au point d'équilibre dont les compositions moyennes des constituants sont :

$$C_1 = 0,819 \quad C_3 = 0,124 \quad C_4 = 0,057$$

Ce calcul est appliqué aux expériences faites sur les catalyseurs benzyl-sodium, alumine et cobalt-alumine. Après avoir déterminé la valeur $\frac{dx_1}{dx_4}$, le jeu des valeurs relatives de $k_{i,j}$ l'est aussi par les valeurs théoriques les plus favorables qui donnent α et β pour les 2 conditions initiales suivantes :

1°) $x_{o1} = x_{o4} = 0 \quad x_{o3} = 1$ correspondant aux a_i et b_i du tableau 11.

2°) $x_{o3} = 1 \quad x_{o3} = x_{o4} = 0$ correspondant aux a_i et b_i du tableau 11.

L'examen des courbes calculées et des valeurs numériques ainsi obtenues permet de considérer comme valables les hypothèses de départ. (cf. figure 18).

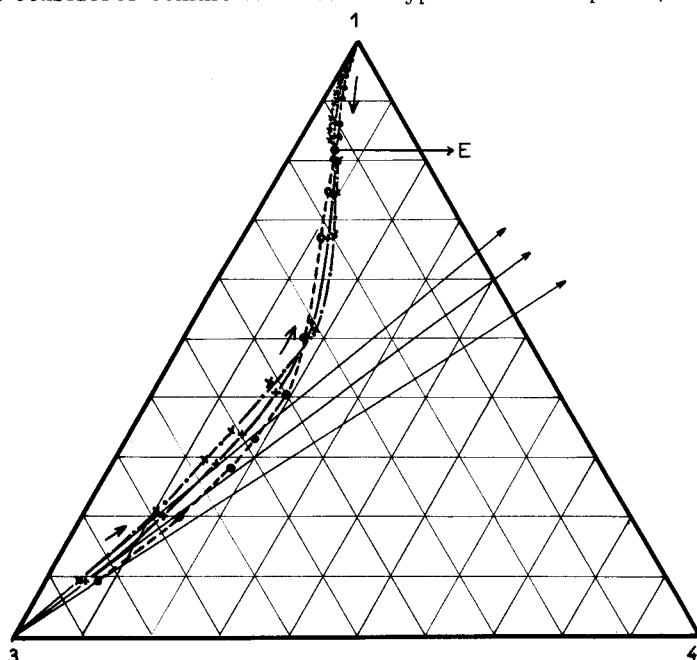


Figure 18 : Chemins réactionnels calculés :

- dans le cas du catalyseur Alumine
- dans le cas du catalyseur Benzyl-sodium
- dans le cas du catalyseur Cobalt-alumine

II - MECANISME DE LA REACTION

1°) Isomérisation acide.

L'interprétation de ces isomérisations dans la théorie du carbonium est classique : l'addition d'un proton fourni par le catalyseur sur la double liaison du cyclohexène donne l'ion carbonium

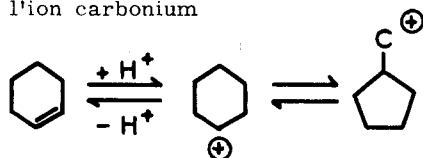
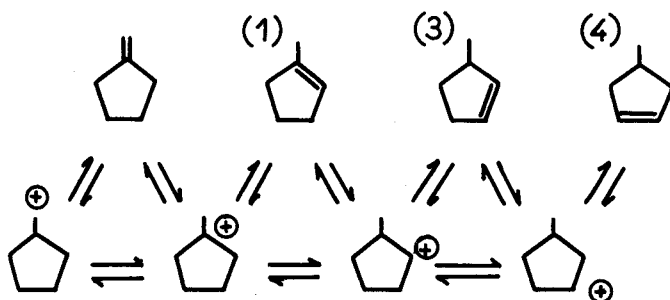


TABLEAU 11

Représentation Cinétique de l'Equilibre des Méthyl-Cyclopentènes
Calcul des constantes relatives et coefficients.

Valeurs calculées	Benzyl Sodium	Alumine	Cobalt Alumine
$\frac{dx_1}{dx_4}$	1,158	1,5	1,857
k_{31}	1	1	1
k_{13}	0,151404	0,151404	0,151404
k_{34}	0,863557	0,666666	0,538502
k_{43}	1,878458	1,450285	1,171453
α	3,1698447	2,582710	2,215839
β	0,723574	0,685645	0,645519
Conditions Initiales $x_{o1} = x_{o4} = 0 \quad x_{o3} = 1$			
a_1	- 0,1665	- 0,231	- 0,3
a_3	+ 0,5026	+ 0,561	+ 0,6198
a_4	- 0,3361	- 0,330	- 0,3196
b_1	- 0,652	- 0,587	- 0,5186
b_3	+ 0,3729	+ 0,314	+ 0,256
b_4	+ 0,2791	+ 0,273	+ 0,2626
Conditions Initiales $x_{o1} = 1 \quad x_{o3} = x_{o4} = 0$			
a_1	+ 0,0083	+ 0,0144	+ 0,0218
a_3	- 0,0251	- 0,0351	- 0,0451
a_4	+ 0,0168	+ 0,0207	+ 0,0233
b_1	+ 0,1724	+ 0,167	+ 0,159
b_3	- 0,0986	- 0,089	- 0,0785
b_4	- 0,0738	- 0,078	- 0,0805

qui est isomérisé ; le mécanisme d'isomérisation fait intervenir des carboniums isomères suivant le modèle :



L'instabilité fort probable de l'ion carbonium primaire cyclopentanique lui permet, sans quitter le centre actif du catalyseur, une transposition en ion carbonium tertiaire qui donne le méthyl-1 cyclopentène par perte d'un proton.

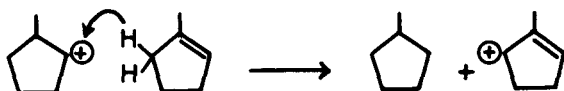
Alors que le méthyl-1 cyclopentène est un produit primaire de la réaction, la formation parallèle de méthyl-3 cyclopentène se ferait par transposition du carbonium tertiaire en carbonium secondaire.

Une nouvelle transposition de la charge doit conduire au carbonium correspondant au méthyl-4 cyclopentène.

Nous notons la formation, en faible quantité, de méthylène cyclopentane et la vérification de notre hypothèse

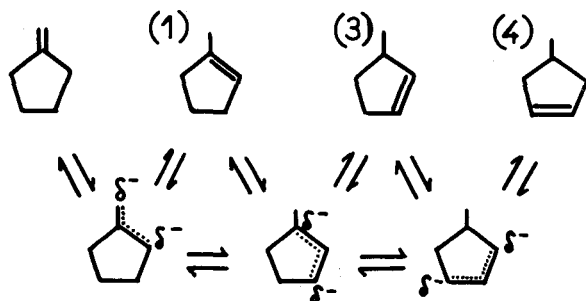
$$k_{14} = k_{41} = 0$$

Transfert d'hydrogène : On peut admettre qu'il y a addition d'un proton fourni par l'hydrocarbure de départ sur un carbonium secondaire tel que :



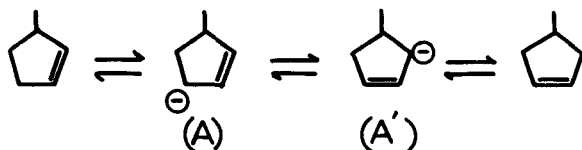
2°) Isomérisation basique.

Ce mécanisme postule l'intervention de carbanions que l'on peut supposer mésomères



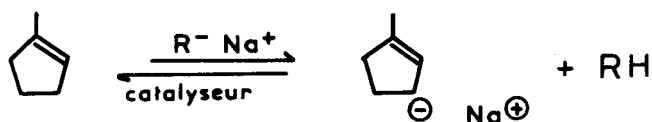
On prévoit de cette façon un déplacement de la double liaison par étapes successives conformément à l'hypothèse $k_{14} = k_{41} = 0$. Le méthylène cyclopentane se forme en faible quantité.

On peut aussi supposer que les carbanions soient dissymétriques par suite de leur association au cation.

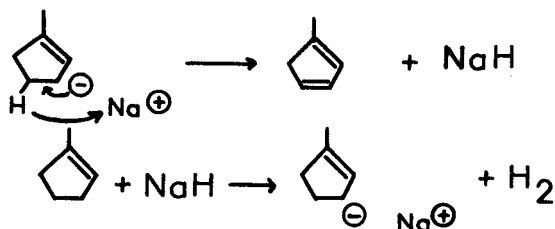


où l'étape lente pourrait être l'isomérisation de l'anion $A \rightleftharpoons A'$ ou bien la transformation anion $\rightleftharpoons$ hydrocarbure.

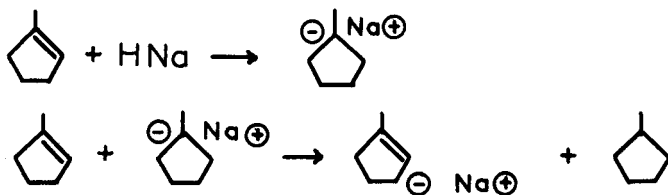
Transfert d'hydrogène : On peut suggérer l'intervention de l'hydruure de sodium comme agent de transfert



- déshydrogénation :



- transfert :

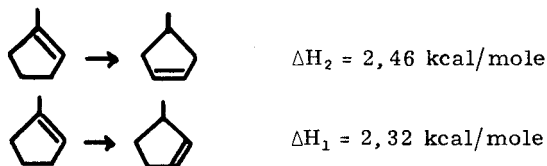


CONCLUSION

Les essais effectués montrent que le mélange en équilibre des méthylcyclopentènes entre 200 et 500° C renferme essentiellement du méthyl-1 cyclopentène.

L'équilibre entre cyclohexène et méthyl-cyclopentène est en faveur de ces derniers à toutes températures.

L'équilibre est peu modifié par variation de température, les chaleurs d'isomérisation étant petites, on a en effet trouvé



ces réactions sont légèrement endothermiques, les proportions à l'équilibre évoluent donc peu avec la température.

Il est généralement admis que les oléfines les plus substituées sont les isomères les plus stables (29 et 30) tout au moins aux basses températures ; ce qui semble apparamment vérifié ici.

L'isomère méthyl-3 cyclopentène est favorisé par rapport au méthyl-4 cyclopentène par une différence d'entropie de l'ordre de $R \log 2$.

L'isomérisation de ces oléfines sur un catalyseur acide fait ressortir la rapidité de déplacement de la double liaison ; les méthyl-cyclopentènes obtenus à partir du cyclohexène sont en équilibre ou presque dès leur formation.

L'équilibre des méthyl-cyclopentènes est bien indépendant de la nature du catalyseur.

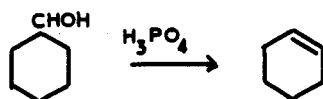
Le jeu de valeurs relatives de constantes de vitesse montre que la réaction $(4) \longrightarrow (3)$ est la plus rapide, elle l'est presque 2 fois plus que la réaction $(3) \longrightarrow (4)$; le passage $(3) \longrightarrow (4)$ se fait plus lentement que $(3) \longrightarrow (1)$ et l'étape lente est $(1) \longrightarrow (3)$.

APPENDICE

SYNTHÈSES DES HYDROCARBURES

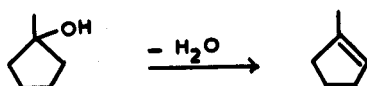
1°) Cyclohexène.

Il est préparé par déshydratation du cyclohexanol sur de l'acide phosphorique à 60° Bé.

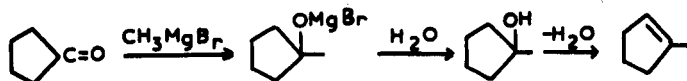


2°) Le méthyl-1 cyclopentène.

Il est obtenu en déshydratant le méthyl-1 cyclopentanol



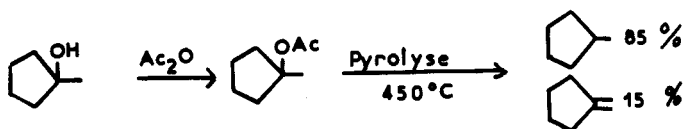
lui même fabriqué de façon classique par la réaction de GRIGNARD en traitant sous éther anhydre 24 grammes de magnésium (1 atome gramme) par un courant de CH_3Br . Au bout de 2 heures 30 tout le magnésium est consommé et on ajoute 84 grammes de cyclopentanone (1 mole. gramme) sèche diluée de 100 cm^3 d'éther anhydre.



Après décomposition du complexe magnésien par une solution glacée de chlorure d'ammonium et évaporation de l'éther, l'alcool est déshydraté après distillation. Cet alcool est un produit cristallisé blanc à la température ambiante ($E_b = 137^\circ \text{C}/1 \text{ atm.}$ - $P_f = 35^\circ \text{C}$).

Méthodes de déshydratation :

a) *Pyrolyse de l'acétate de l'alcool tertiaire :*



On prépare ainsi le couple méthyl-1 cyclopentène - méthylène cyclopentane : 100 g. d'alcool (1 mole. gramme), 204 grammes d'anhydride acétique (2 moles. gramme) et 200 g. de pyridine sont mis à reflux une nuit dans un ballon de 2 litres.

Puis on refroidit, décompose par l'eau, décante la phase aqueuse qui contient l'acide acétique, neutralise la phase organique au bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. Après lavage à l'eau de la couche étherée on sèche sur CaCl_2 et chasse l'éther.

L'acétate est distillé :

$$E_b = 152^\circ \text{ C} / 742 \text{ mm de mercure}$$

On obtient 92,5 grammes soit un rendement de 65,1 % par rapport à l'alcool. L'acétate est introduit avec la seringue automatique dans un réacteur rempli de laine de quartz à 450° C puis recyclé une fois à raison de 12 cm^3 par heure.

Le produit recueilli est décanté, lavé à l'eau bicarbonatée puis à l'eau distillée, séché sur Na_2SO_4 et distillé. On obtient 39 grammes d'oléfine (rendement = 73 % par rapport à l'acétate).

Le chromatogramme correspondant montre l'existence de 2 oléfines :



conformément à (21).

b) *Déshydratation sur Iode et Sulfate acide de Potassium ;*

100 grammes d'alcool chauffés avec 5 grammes de SO_4HK ou 2 grammes d'iode donne par distillation et après purification (lavage à la soude diluée, à l'eau puis séchage sur Na_2SO_4) 64,7 grammes d'oléfine (rendement = 79 % par rapport à l'alcool).

$$E_b = 76^\circ \text{ C sous } 759 \text{ mm de mercure}$$

$$n_D^{20} = 1,4309$$

La pureté de l'oléfine à la chromatographie est de 98,6 %, le reste étant du méthylène cyclopentane.

Ce mode de déshydratation donne une oléfine qui tue irrémédiablement les catalyseurs métalliques (iode ou soufre).

c) *Déshydratation sur alumine :*

162 grammes d'alcool sont envoyés sur 25g. d'alumine Péchiney A en billes de 2 à 3 mm de diamètre à 225° C à raison de 12 cm^3 /heure. On a au préalable ajouté de l'eau à l'alcool pour le conserver liquide (10 % d'eau en poids).

Après décantation, séchage et distillation du produit de déshydratation on obtient 102 grammes d'oléfine (rendement = 76,8 % par rapport à l'alcool)

$E_b = 76^\circ \text{C} / 761 \text{ mm de mercure.}$

L'analyse chromatographique révèle :

- 7 % de méthylène cyclopentane
- 93 % de méthyl-1 cyclopentène

Remarque : Le mélange d'oléfines obtenu est envoyé sur 15 grammes d'alumine Pêchiney semoule (billes de 200 à 500 microns) à 225°C à raison de $22,5 \text{ cm}^3/\text{heure}$.

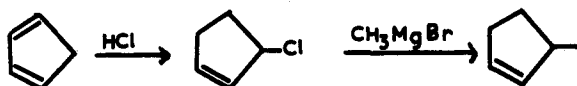
Le produit recueilli ne contient plus que du méthyl-1 cyclopentène pratiquement pur (99,3 % de pureté), le produit parasite est du méthylène cyclopentane résiduel.

$$n_D^{20} = 1,4310$$

C'est ce produit, ainsi préparé qui a servi aux essais sur cobalt-alumine.

3°) Le méthyl-3 cyclopentène.

Il est préparé par action du chloro-3 cyclopentène sur le bromure de méthyl magnésium



2 charges (de 66 grammes chacune) de cyclopentadiène fraîchement distillé sont chlorées selon (20) par un violent courant d'acide chlorhydrique gazeux obtenu en faisant couler de l'acide sulfurique concentré dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le gaz passe dans une tour à ponce sulfurique et vient barboter dans le cyclopentadiène ; le vase à réaction est refroidi vers -20°C par un mélange acétone-carboglace. La chloration dure 10 à 15 minutes maximum, on arrête dès que le liquide prend une coloration légèrement brunâtre.

On distille séparément les 2 charges obtenues sous vide à la trompe à eau pour isoler le chlorure allylique.

$E_b = 30^\circ \text{C}$ sous 20 mm de mercure.

les 2 distillats séparés pèsent l'un 43 grammes, l'autre 32 grammes ; soit, respectivement, des rendements de 42 % et 31,2 % par rapport au cyclopentadiène.

Les 75 grammes de chloro-3 cyclopentène sont dilués de 150 grammes d'éther anhydre et attaqué par le bromure de méthyl magnésium (1 mole. gramme).

Après décomposition du magnésien par une solution froide de chlorure d'ammonium, décantation, lavage à l'eau distillée et séchage sur sulfate de magnésium anhydre on chasse l'éther et distille.

27 grammes d'oléfine sont distillés, soit un rendement de 44,7 % par rapport au dérivé chloré

$E_b = 66^\circ 5' / 760 \text{ mm de mercure. } n_D^{20} = 1,4223$

Les rendements demeurent très variables à cause de l'instabilité du chlorure allylique.

Les constantes physiques mesurées sont en bon accord avec les données de la littérature (EGLOFF (32)).

DEUXIÈME PARTIE

CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'ISOMERISATION DU CYCLOHEXÈNE SUR L'ALUMINE

La réaction d'isomérisation du cyclohexène et de ses isomères, maintenant suffisamment connue, est choisie comme réaction test pour étudier un certain nombre d'alumines.

Dans des travaux relativement récents PINES et Collaborateurs (9) montrent que l'activité catalytique de l'alumine est une conséquence directe des propriétés acides de ce catalyseur.

A ce sujet des contradictions sont rapportées dans la littérature, elles proviennent du fait que certaines alumines catalysent et d'autres pas l'isomérisation squelettale des oléfines ; si on admet que l'isomérisation squelettale s'effectue par l'intermédiaire d'un ion carbonium, ces réactions doivent être catalysées par les acides alors que les réactions catalysées par les bases ne provoquent pas de modification de squelette.

En raison de ces controverses sur l'activité catalytique des alumines, il paraît intéressant d'étudier de près la relation qui existe entre deux alumines tout-à-fait différentes et leur activité catalytique avant de poursuivre en vue d'une étude comparative des alumines en général.

Pour des raisons du même ordre PINES (6) a recherché les relations existant entre les méthodes de préparation des alumines et leur activité catalytique.

Nous choisissons deux qualités d'alumine ne présentant en apparence aucun point commun :

1°) L'alumine Prolabo "Activée".

A priori nous ignorons tout de cette alumine sauf sa provenance. Son choix n'est justifié par aucune raison particulière. Elle a déjà servi dans notre laboratoire pour étudier son action catalytique isomérisante sur le cyclohexène et déshydrogénante sur le cyclohexane (5). L'importance de son stock lui fait donner la préférence.

2°) L'alumine ex-isopropylate 9b.

Contrairement à la précédente son histoire commence dans notre laboratoire où elle est préparée ; il s'agit de la même alumine (même réserve) dont nous avons parlé dans la première partie.

Sa grande activité catalytique, déjà remarquée, nous amène à poursuivre son étude proprement dite au moyen de la réaction test définie. Cette partie est en somme un excellent complément de la précédente dans laquelle le catalyseur n'est que le moyen d'investigation dans l'étude d'une réaction.

Si les écarts d'activité, d'une alumine à l'autre, résultent d'une nature différente des centres actifs, la mesure de l'énergie d'activation E nous renseignera, elle aura des valeurs différentes ; si, par contre, E varie peu les écarts sont dus à une densité variable des mêmes centres actifs d'un catalyseur à un autre. Nous basons notre étude sur ces faits.

CHAPITRE I

ALUMINE PROLABO ACTIVÉE

Des essais sont effectués à diverses températures avec des quantités variables de catalyseur.

L'isomérisation du cyclohexène sur l'alumine Prolabo est en général notable au-dessus de 400° C et ne commence guère que dès 350° C. Nous travaillons avec des pressions partielles P de cyclohexène variables

$$P = 0,25 - 0,50 - 0,75 \text{ et } 1 \text{ atmosphère.}$$

en diluant les vapeurs d'hydrocarbure avec de l'azote soigneusement purifié et séché ; de cette façon on déterminera l'ordre de la réaction.

Contrairement à la première partie nous ne cherchons plus à établir un équilibre entre des oléfines ; la réaction d'isomérisation du cyclohexène choisie comme réaction test sert à définir l'activité du catalyseur. Pour ce faire, le début des courbes cinétiques

$$\begin{aligned} \% \text{ de cyclohexène} &= f(\text{temps de contact}) \\ \text{ou} \quad \tau &= f(\text{temps de contact}) \end{aligned}$$

(τ représente le taux de conversion global du cyclohexène) nous suffit ; nous déterminons leurs pentes à l'origine qui sont proportionnelles à la constante de vitesse et les activités sont exprimables par les vitesses spécifiques initiales chiffrées en moles de cyclohexène transformées par heure et par gramme de catalyseur.

I - STABILITE ET REGENERATION

1°) Stabilité.

18 grammes de catalyseur de granulométrie 20-21 AFNOR sont introduits dans un réacteur du type déjà décrit (figure 1). L'alumine est d'abord, sous courant d'azote, portée à 500° C pendant 4 heures pour la sécher.

A la même température, après avoir arrêté le débit d'azote, on injecte à la seringue automatique 5 cm³ de cyclohexène à l'heure pendant 40 minutes ; des prises instantanées sont faites sur les produits sortant du réacteur à 4, 10, 20, 30 et 40 minutes pour être analysées.

Ces premiers essais montrent une activation du catalyseur, le taux de conversion passe de 0,71 à 0,79 en 40 minutes (figure 19).

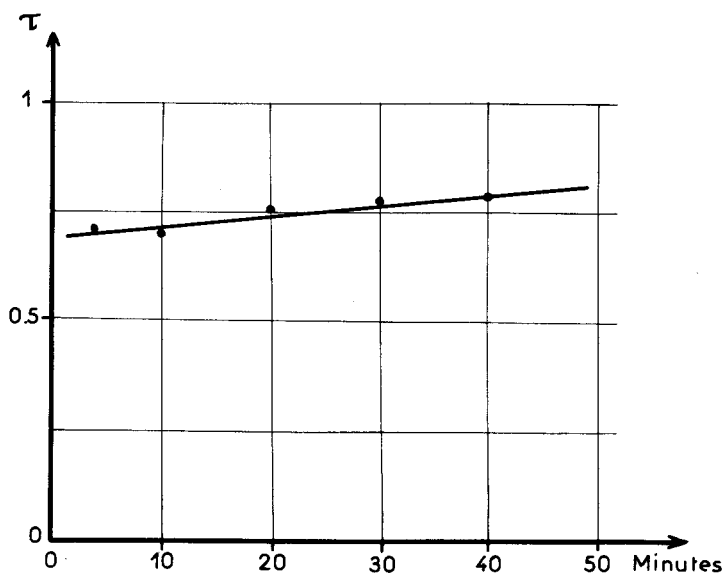


Figure 19 : Alumine "Prolabo activée". Courbe $\tau = f$ (temps).

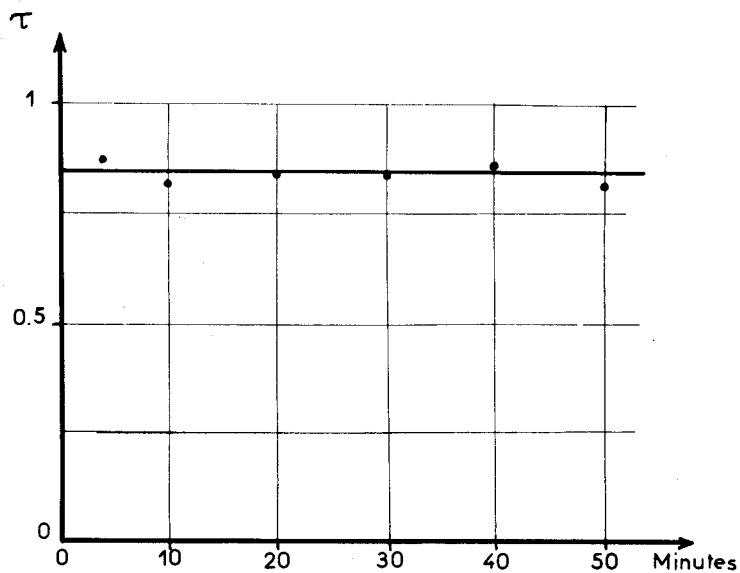


Figure 20 : Alumine "Prolabo activée". Courbe $\tau = f$ (temps).

Après 1/2 heure de purge à l'azote purifié, un traitement à l'oxygène sec pendant 3 heures à 500° C semble vouloir stabiliser l'activité ; au cours d'une injection continue identique à la précédente cinq analyses donnent un taux de conversion oscillant entre 0,82 et 0,83 en 50 minutes (figure 20).

A première vue l'activité semble demeurer stable au cours du temps ; il faut, malgré tout, être prudent dans nos affirmations car le taux de transformation important peut masquer un encrassement éventuel.

Les choses n'en restent pas là comme le montreront les essais suivants, en effet, au fur et à mesure de son utilisation le catalyseur voit son activité croître notablement.

Remarque : L'azote est purifié en passant dans un réacteur à oxyde de cuivre réduit chauffé à 350-400° C, puis séché à l'aide de tubes remplis de desséchants montés en série (silicagel, chlorure de calcium et potasse en morceaux). L'oxygène ne subit pas de purification mais est séché de la même manière.

2°) Traitement du Catalyseur.

Une étude est alors faite pour trouver le traitement approprié capable de donner une alumine permettant une reproductibilité valable des résultats. Trois traitements sont successivement essayés :

- un traitement thermique simple prolongé sous azote à 550° C
- un traitement thermique simple prolongé sous oxygène à 550° C
- un traitement thermique prolongé à 550° C sous azote puis sous oxygène et mise en service du catalyseur.

Seule la troisième tentative donne des résultats satisfaisants ; elle a été appliquée à chaque charge nouvelle d'alumine mise en jeu ; on peut la schématiser ainsi :

la charge est mise

- 24 heures sous azote purifié et séché à 550° C
- 1 jour sous oxygène sec à 550° C
- 1 nuit sous azote dans les mêmes conditions que la veille
- en service à 450° C comme s'il s'agissait d'une étude cinétique :

6 injections de cyclohexène sont faites à vitesses différentes ; elles sont espacées les unes des autres par des purges à l'azote de 15 minutes suivies de traitements à l'oxygène sec à 500° C pendant une heure. Les catalysats que l'on recueille dans la trappe à carboglace à la sortie du réacteur ne sont pas analysés.

Malgré le temps exigé par cette opération, nous la retenons et l'appliquons chaque fois qu'il est nécessaire.

Régénération ; Quand le catalyseur présente une activité stable, il est mis en service. Entre chaque injection d'hydrocarbure on le régénère en le traitant à 500° C sous oxygène sec pendant une heure pour brûler les polymères et le carbone déposés sur lui.

3°) Conséquences et Résultats du traitement.

Dès maintenant nous opérons toujours de la même façon : un échantillon prétraité et supposé stable est testé avec du cyclohexène à une température fixée à 450° C, puis mis en fonctionnement ; de temps à autre, par exemple entre chaque série d'injections constituant une expérience, nous testons de nouveau le catalyseur, ceci permet un contrôle étroit de l'activité. Entre les injections l'alumine est régénérée pendant une heure ; nous n'avons jamais testé le catalyseur sans lui avoir au préalable appliqué ce traitement. Dans toutes les expériences "tests" nous avons $P = 1$.

Les injections tests sont faites en envoyant du cyclohexène sur l'alumine à une température fixée à 450° C entre chaque expérience ; les détails expérimentaux sont condensés dans les tableaux 12 ($P = 1$) et 14 ($P \neq 1$) où nous y portons :

- le poids de catalyseur
- la vitesse d'injection de l'oléfine (débit)
- les tests, avant et après chaque expérience, chiffrés par les valeurs du taux de conversion τ .

Remarque sur les injections : Au cours des premiers essais nous avons remarqué qu'il fallait respecter la purge du réacteur par les vapeurs d'hydrocarbures, en effet au début d'une injection nous notons des fluctuations dans les valeurs de τ ; il faut environ recueillir 2 cm³ de catalysat pour que τ n'évolue plus, ce qui correspond à un temps qu'on a toujours respecté, égal à :

$$\frac{60 \text{ minutes}}{V_i \text{ cm}^3/\text{heure}} \times 2 \text{ où } V_i \text{ est la vitesse d'injection.}$$

Pour illustrer la validité du traitement mis au point nous donnons les valeurs du taux de conversion, pour deux échantillons différents prétraités identiquement, correspondant aux injections "tests" d'oléfine à 450° C.

- le premier échantillon supporte 18 injections et est testé 4 fois

$$\tau = 0,454, - 0,454, - 0,433, - 0,477$$

- le dernier échantillon supporte 42 injections et est testé 8 fois

$$\tau = 0,52 - 0,50 - 0,51 - 0,51 - 0,54 - 0,51 - 0,54 - 0,51$$

La méthode qui, au premier regard, est tout-à-fait fastidieuse donne de bons résultats ; la reproductibilité est tout-à-fait valable.

4°) Variations d'activité entre deux échantillons :.

Des échantillons provenant du même stock et prétraités de façon identique ne présentent pas des activités comparables comme le montre, d'après les valeurs du taux de conversion global de cyclohexène, deux expériences tests semblables sur deux prises différentes de même poids de catalyseur ayant subi le même traitement :

$$\tau = 0,33 \qquad \tau = 0,56$$

D'autre part, au cours des manipulations, il n'est pas exclu de voir un échantillon dit "stabilisé" changer d'activité ; la cause peut en être un frittage plus ou moins accentué du catalyseur lors du brûlage par l'oxygène des polymères et du carbone déposés sur lui. Ainsi 2 expériences "test" faites sur la même charge donnent $\tau = 0,547$ et $\tau = 0,693$. Ceci nous a conduit à "normaliser" les résultats dans II.

II - ENERGIE D'ACTIVATION. VITESSE SPECIFIQUE INITIALE ET VITESSE NORMALISEE.

L'activité isomérisante de l'alumine a été étudiée en faisant varier la pression partielle de cyclohexène P :

$$P = 0,25 - 0,50 - 0,75 - 1 \text{ atmosphère.}$$

aux températures de 350, 380, 400, 450, 480° et 520° C pour $P = 1$ et aux températures de 420, 450, 480 et 520° C pour $P \neq 1$.

La masse de catalyseur dépend de la température et les vitesses d'injection varient de 2 à 45 cm³/heure.

Chaque expérience est une série de 6 points qui permet le tracé de la courbe cinétique correspondante : taux de conversion global τ en fonction de l'inverse de la vitesse d'injection V_i

$$\tau = f \frac{1}{V_i} \quad (A)$$

Le catalyseur est testé avant et après chaque série comme nous l'avons déjà défini ; au cours d'une série on nettoie l'alumine avec de l'oxygène sec entre chaque injection pendant une heure à 500° C.

Pour chiffrer l'activité d'un catalyseur on peut soit établir une expression de la vitesse reproductible soit utiliser l'extrapolation à l'origine à l'aide des courbes cinétiques. Nous adoptons cette seconde méthode.

$$\text{Dans l'expression (A) } \tau = f \frac{1}{V_i}$$

$$\frac{d\tau}{d \frac{1}{V_i}} \text{ tend vers } \frac{\tau}{\frac{1}{V_i}} \text{ si } \frac{1}{V_i} \text{ tend vers zéro}$$

donc la pente de la tangente à l'origine vaut τV_i ; elle chiffre en même temps la vitesse initiale V . Si V_i est exprimée par le nombre de moles d'oléfine introduites par heure, V est le nombre de moles transformées par heure :

$$V \text{ moles/heure} = V_i \text{ mole/heure} \times \tau \quad (B)$$

Remarque : Notons que $\frac{1}{V_i}$ est proportionnel au temps de contact δ :

$$\delta = \frac{V_i}{F} \quad (1)$$

V_r est le volume libre du réacteur

F est le débit gazeux à la température T considérée et à la pression totale de 1 at.

$$F = F_{N_2} + F_c \quad (2)$$

$$P = \frac{F_c}{F_{N_2} + F_c} \quad (3)$$

$$\text{d'où} \quad F = \frac{F_c}{P} \quad (4)$$

$$(1) \text{ et } (4) \text{ conduisent à} \quad \delta = \frac{P V_r}{F_c} \quad (5)$$

$$\text{or} \quad F_c = V_i \text{ moles/heure} \times \vartheta(T., 1 \text{ atm}). \quad (6)$$

où ϑ représente le volume molaire de l'oléfine à la température et à la pression de l'expérience.

En explicitant ϑ on écrit :

$$F_c = \frac{22\,400}{273} \times T \times \frac{V_i}{3\,600} \text{ moles par seconde}$$

si on remplace dans (5) on a

$$\delta = \frac{P V_r}{T V_i} \frac{273}{22\,400} \times 3\,600 \text{ secondes} \# \frac{1}{V_i} \left[\frac{P V_r}{T} \times 44 \right]$$

pour les conditions suivantes :

$$T^\circ = 420^\circ \text{ C}$$

$$P = 0,5$$

$$\text{masse de catalyseur} = 20 \text{ grammes}$$

$$\text{volume libre} = 8 \text{ cm}^3$$

$$V_i = 5.10^{-2} \text{ mole/heure (5 cm}^3\text{)}$$

$$\text{on a} \quad \delta = 5,08 \text{ secondes}$$

On voit que le rapport

$$\frac{\delta}{\frac{1}{V_i}} = 25 \quad \text{pour ces conditions expérimentales si on exprime } \delta \text{ en secondes et } V_i \text{ en cm}^3/\text{heure}$$

$$\text{et} \quad \frac{\delta}{\frac{1}{V_i}} = \frac{1}{4} \quad \text{si } V_i \text{ est exprimée en moles/heure}$$

Ce rapport varie en fonction de la pression, de la température et de la quantité de catalyseur.

On convient de définir l'activité spécifique de l'alumine par l'expression de la vitesse spécifique initiale v exprimée en moles de cyclohexène transformées par heure et par gramme de catalyseur, soit :

TABLEAU 12

Etude de l'alumine Prolabo activée (cas où $P = 1$)

Expériences "tests"

N° Manip	T° C test	Débit	τ Test avant	τ Test après	Poids de Cata
564	450° C	2 cc/h.	0,527	0,506	10 grammes
545	450° C	2 cc/h.	0,083	0,413	5 grammes
546	450° C	2 cc/h.	0,412	0,455	5 grammes
548	450° C	4,5cc/h.	0,33	0,399	20 grammes
549	450° C	12 cc/h.	0,45	0,454	40 grammes
550	450° C	12 cc/h.	0,454	0,433	40 grammes
552	450° C	12 cc/h.	0,443	0,477	40 grammes

TABLEAU 14

Etude de l'alumine Prolabo activée (cas $P \neq 1$)

Expériences "tests"

N° Manip	T° C test	Débit	τ Test avant	τ Test après	Poids de Cata
572	450° C	4,5 cc/h	0,569	0,542	20 grammes
571	450° C	4,5 cc/h	0,611	0,569	20 grammes
573	450° C	4,5 cc/h	0,542	0,533	20 grammes
567	450° C	2 cc/h	0,515	0,548	10 grammes
565	450° C	2 cc/h	0,506	0,517	10 grammes
566	450° C	2 cc/h	0,515	0,517	10 grammes
570	450° C	2 cc/h	0,546	0,516	10 grammes
568	450° C	2 cc/h	0,548	0,515	10 grammes
569	450° C	2 cc/h	0,515	0,546	10 grammes
575	450° C	1 cc/h	0,715	0,693	5 grammes
576	450° C	1 cc/h	0,693	0,688	5 grammes
574	450° C	1 cc/h	0,547	0,715	5 grammes

TABLEAU 13

Etude de l'alumine Prolabo activée (cas où $P = 1$).

N° d'Essai	Poids de catalyseur grammes	T° C	V = mv millimoles/heure	v millimoles/heure g.	v ₀ (ordre 1) millimoles/h.g.	v ₀ (ordre 0,6) millimoles/h.g.	v'(ordre 1) millimoles/h.g.	v'(ordre 0,6) millimoles/h.g.
564	10	450	17 20 18,3	1,70 2 1,83	1,42	1,27	1,68 1,97 1,81	1,68 1,975 1,809
545	5	520	50 60	10 12	2,12	1,92	6,6 7,92	6,54 7,84
546	5	480	28,15 23,2 25,7	5,63 4,64 5,14	2,1	2,03	3,7 3,06 3,39	3,48 2,81 3,17
548	20	350	2,2	0,11	0,90	0,93	0,173	0,148
549	40	400	23,6 25,2 22	0,59 0,63 0,55	1,81	1,605	0,46 0,49 0,43	0,46 0,49 0,43
550	40	380	14,20	0,35	1,7	1,56	0,29	0,281
552	40	400	22	0,55	1,7	1,64	0,455	0,421

TABLEAU 15

Etude de l'alumine Prolabo activée cas où $P \neq 1$

N° d'essai	Poids cata (grammes)	T° C	V = mv millimoles/heure	v millimoles/h.g.	v _o (ordre 1) millimoles/h.g.	v _o (ordre 0,6) millimoles/h.g.	v'(ordre 1) millimoles/h.g.	v'(ordre 0,6) millimoles/h.g.	P atm.
572	20	420	9 7	0,45 0,35	1,75	1,56	0,366 0,285	0,363 0,282	0,25
571	20	420	15,5 12	0,775 0,6	1,89	1,68	0,575 0,445	0,58 0,45	0,50
573	20	420	15 12,5 17,5	0,75 0,625 0,875	1,71	1,49	0,615 0,513 0,718	0,632 0,526 0,736	0,75
567	10	450	8 6	0,8 0,6	1,586	1,305	0,71 0,532	0,77 0,576	0,25
565 (référence)	10	450	10,1 11,5	1,01 1,15	1,406	1,255	1,01 1,15	1,01 1,15	0,50
566	10	450	15 16	1,5 1,6	1,445	1,27	1,46 1,556	1,48 1,58	0,75
570	10	480	16,5 13,2	1,65 1,32	1,455	1,305	1,593 1,275	1,585 1,275	0,25
568	10	480	24,5 21	2,45 2,1	1,445	1,305	2,38 2,04	2,36 2,02	0,50
569	10	480	32 26	3,2 2,6	1,577	1,305	2,853 2,32	3,08 2,50	0,75
575	5	520	46 31,5	9,2 6,3	2,36	1,93	5,47 3,744	5,98 4,1	0,25
576	5	520	75 65	15 13	2,33	1,87	9,05 7,84	10,05 8,72	0,50
574	5	520	102 83 67	20,4 16,6 13,4	2,51	1,645	11,42 9,29 7,5	15,57 12,66 10,02	0,75

TABLEAU 16

$P_{\text{atm.}}$	$\text{Log}_{10} P^{0,6}$	$E_{\text{kcal/mole}}$	$A = A_0 f(P)$	$\text{Log}_{10} A$	$\text{Log}_{10} A_0$
1	0	$22 < E < 26$	$10^{4,1}$	4,1	4,1
0,75	- 0,0734	$26,5 < E < 30,5$	$10^{5,35}$	5,35	5,28
0,50	- 0,1805	$27,5 < E < 31,5$	$10^{5,92}$	5,92	5,74
0,25	- 0,3672	$29 < E < 32$	$10^{6,50}$	6,50	6,14

$$v_{\text{moles/h.g.}} = \frac{V_{\text{moles/h}}}{m_{(g)}} = \frac{V_{i \text{ moles/h}} \times \tau}{m_{(g)}} \quad (C)$$

où m est la masse de catalyseur

Les variations d'activité signalées dans le paragraphe précédent nous empêchent de dresser un graphique d'Arrhénius acceptable surtout pour les expériences où P est différent de 1 (figures 21 et 22) - (Voir tableaux 13 et 15).

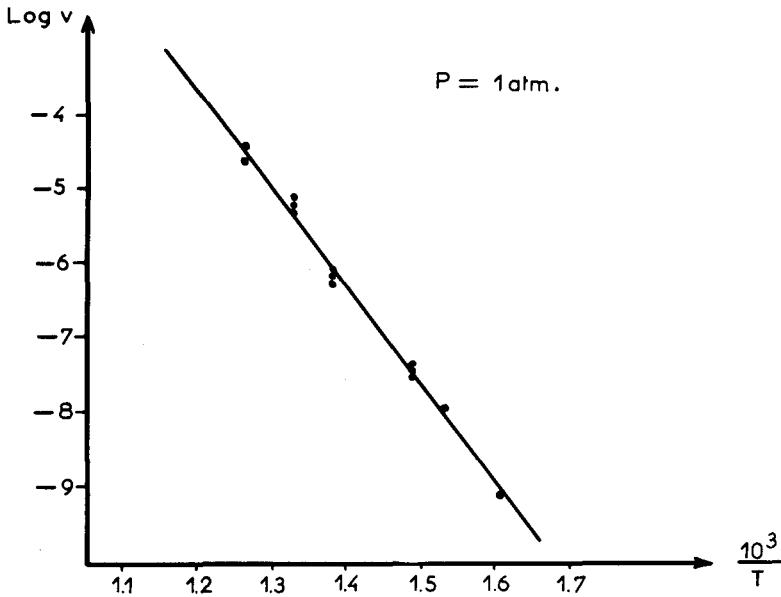


Figure 21 : Alumine "Prolabo activée". Graphique d'ARRHENIUS : $\text{Log } v = f(1/T)$.

Les pentes des droites

$\text{Log } v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donnent néanmoins comme valeur de l'énergie d'activation :

$E = 27$ kilocalories/moles ± 2 pour $P = 1$ atmosphère

$E = 28$ kilocalories/moles ± 2 pour $P = 0,75$ atmosphère

$E = 26$ kilocalories/moles ± 2 pour $P = 0,5$ atmosphère

$E = 26,5$ kilocalories/moles ± 2 pour $P = 0,25$ atmosphère

Seule pour $P = 1$ atmosphère la mesure de E est précise.

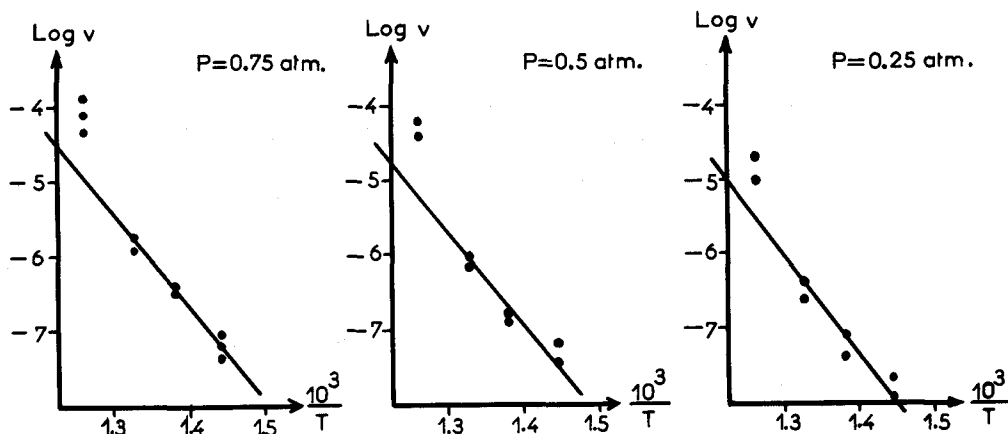


Figure 22 : Alumine "Prolabo activée". Graphique d'ARRHENIUS : $\text{Log } v = f(1/T)$.

Normalisation de la vitesse :

Nous cherchons alors une expression de la vitesse, non plus ramenée à une seule unité de masse, mais aussi à une même activité test ; pour cela on exploite les expériences "tests" à 450° C qui permettent d'évaluer la vitesse spécifique initiale "test" v_0 à 450° C.

Celle-ci a été obtenue à partir d'un seul point en extrapolant pour atteindre la vitesse initiale. En effet on a atteint dans certains cas des taux de conversion trop élevés pour pouvoir considérer qu'on est encore sur la tangente à l'origine.

Au départ nous avons supposé pour cette extrapolation que l'ordre de réaction était égal à 1 pour le cyclohexène, ce qui conduisait aux formules

et

$$v = k P$$

$$\text{Log } \frac{1}{1-\tau} = \frac{k P_0}{V_i} \times m$$

où τ est le taux de conversion

P la pression exprimée en atmosphère

P_0 la pression à l'entrée du réacteur (exprimée en atm.)

V_i la vitesse d'injection exprimée en moles par heure

v la vitesse en moles par heure et par gramme de catalyseur

m la masse de catalyseur en gramme.

Par la suite nous avons montré (paragraphe III) que l'ordre de réaction était voisin de 0,6 ce qui nous a conduit à prendre les formules

$$v = k P^{0,6}$$

$$\frac{1 - (1 - \tau)^{0,4}}{0,4} = \frac{k P_0^{0,6} \times m}{V_i}$$

où les variables sont les mêmes que précédemment.

Dans le premier cas la pente de la droite $\text{Log } \frac{1}{1-\tau} = f\left(\frac{1}{V_i}\right)$ donne directement le produit $k P_0 m$ c'est-à-dire $v_0 m$.

Dans le second cas la pente de la droite $\frac{1 - (1-\tau)^{0,4}}{0,4} = f\left(\frac{1}{V_i}\right)$ donne le produit $k P_o^{0,6} m$ qui est encore $v_o m$.

Par ailleurs, si le point observé était sur la tangente à l'origine le rapport $\frac{\tau}{\left(\frac{1}{V_i}\right)}$ soit $V_i \tau$ serait également $v_o m$.

On a donc trois valeurs de v_o ; exemple de l'essai n° 575

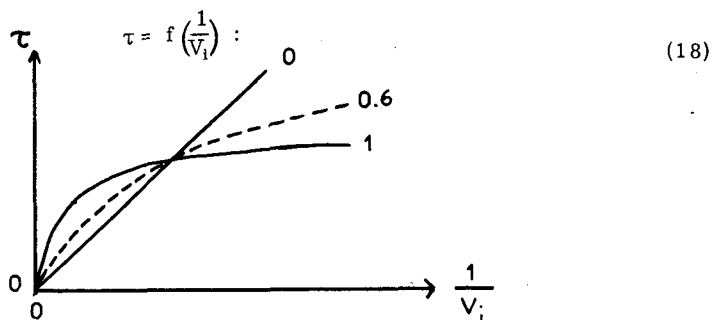
$v_o = 2,36.10^{-3}$ moles/h.g. pour l'ordre 1

$v_o = 1,93.10^{-3}$ moles/h.g. pour l'ordre 0,6

$v_o = 1,38.10^{-3}$ moles/h.g. pour l'ordre zéro (tangente à l'origine).

Ces 3 valeurs seront d'autant plus voisines que le taux de conversion sera plus faible.

On remarque que la valeur pour l'ordre 0,6 est intermédiaire, ce que l'on pouvait prévoir d'après l'allure des courbes cinétiques :



Nous avons utilisé pour la normalisation la vitesse avec l'ordre 0,6.

Au terme de l'étude nous disposons ainsi d'une collection de v_o ; parmi ces valeurs, l'une d'elles (choisie arbitrairement) définit la vitesse spécifique initiale test de référence $v_o \text{ réf.}$

Le rapport $\frac{V_o \text{ réf.}}{V_o}$ est le coefficient correctif qui permet de ramener la vitesse initiale spécifique v de la relation (C) à une même activité test ; nous appelons la vitesse ainsi définie "vitesse normalisée" v'

$$v'_{\text{mole/h.g.}} = v \times \frac{V_o \text{ réf.}}{V_o} \quad (D)$$

Les tableaux 12 et 13 ($P = 1$) et 14 et 15 ($P \neq 1$) contiennent tous les résultats expérimentaux ; on y a fait figurer :

- la vitesse initiale V
- la vitesse spécifique initiale v
- la vitesse spécifique initiale test v_o (ordre 1 et ordre 0,6)
- la vitesse normalisée v'
- les expériences "tests" à 450° C (avant et après chaque cinétique) traduites par les valeurs de τ .

Nota : Si, pour un même essai, nous donnons une ou plusieurs valeurs de la vitesse v' , cela provient de l'imprécision sur la détermination de la tangente à l'origine.

Par ailleurs le calcul de la vitesse normalisée à l'aide des v_0 est fait en prenant la moyenne des taux de conversion des expériences tests avant et après chaque cinétique.

La vitesse s'exprime par la relation :

$$v' = k P^\alpha = k P^{0,6} \quad (\alpha = 0,6 \text{ paragraphe III}) \quad (E)$$

dans laquelle $k = A_0 e^{-E/RT}$ désigne la constante de vitesse. La relation (E) devient

$$v' = A_0 P^\alpha e^{-E/RT} = A e^{-E/RT} \quad (F)$$

avec $A = A_0 P^\alpha = A_0 P^{0,6}$

Si nous dressons les graphiques d'Arrhénius :

$$\text{Log } v' = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

(figure 23 pour $P = 1$ atmosphère) (figure 24 pour $P \neq 1$ atm.) nous pouvons déterminer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel $A = A_0 f(P)$ (voir Tableau 16).

Nous voyons d'après la relation (F) que le facteur A dépend de P . Si nous voulions tracer la courbe $\log A = f(\log P)$, nous obtiendrions avec les valeurs du tableau 16 un ordre de réaction négatif.

En réalité l'ordre de réaction obtenu par la méthode de la vitesse initiale (Cf paragraphe III) est voisin de 0,6, on peut alors calculer A_0 par la relation

$$\log A_0 = \log A - \alpha \log P$$

les résultats portés au tableau 16 semblent indiquer un phénomène de compensation entre A_0 et E et la figure 25 $\log A_0 = f(E)$ illustre ce fait.

III - ORDRE INITIAL.

Dans l'hypothèse d'ordre 1 de départ (paragraphe II) pour déterminer v_0 , la vitesse normalisée n'est pas proportionnelle à la concentration en oléfines (figure 26). On peut penser que la réaction n'est probablement pas d'ordre 1, sinon la relation :

$$v' = kP$$

serait vérifiée et la courbe $v' = f(P)$ serait une droite de pente k , ce qui manifestement pas le cas (figure 26).

Si la réaction est d'ordre quelconque α et la vitesse proportionnelle à P^α l'expression devient :

$$v' = k P^\alpha \quad (G)$$

le passage aux logarithmes permet un tracé des courbes

$$\log v' = f(\log P) \quad (\text{figure 27})$$

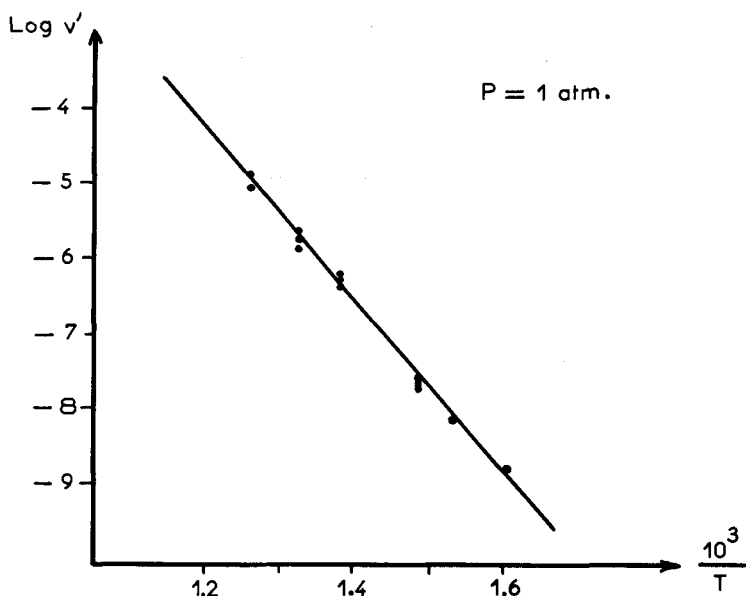


Figure 23 : Alumine "Prolabo activée". Graphique d'ARRHENIUS : $\text{Log } v' = f(1/T)$.

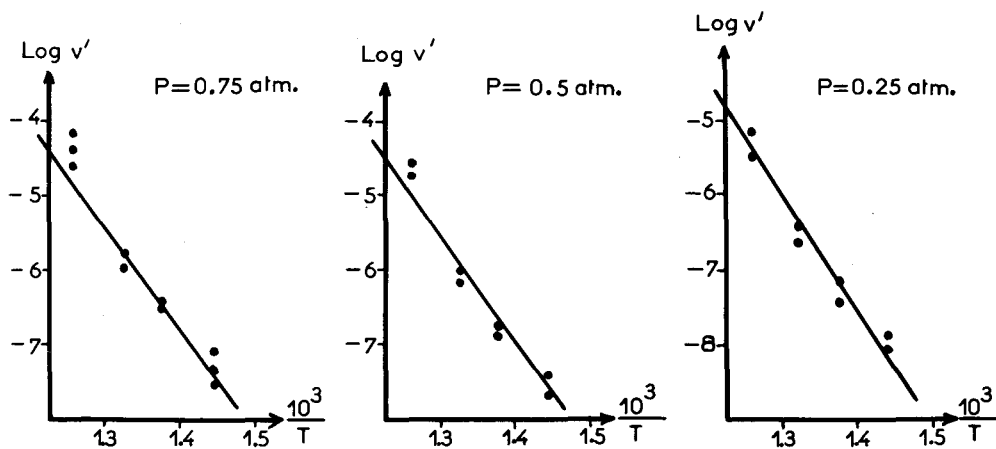


Figure 24 : Alumine "Prolabo activée". Graphique d'ARRHENIUS : $\text{Log } v' = f(1/T)$.

qui doivent donner des droites de pente α (ordre) et d'ordonnée à l'origine $\log k$, la figure 27 vérifie ceci. La linéarité des droites est bonne sauf toutefois pour les expériences faites à 520°C , température à laquelle les plus grands écarts d'activité sont constatés.

L'ordre moyen adopté est 0,6 ; c'est cette valeur qui a servi précédemment (paragraphe II) à la normalisation de la vitesse spécifique initiale, et, dans ces conditions, les conclusions demeurent les mêmes :

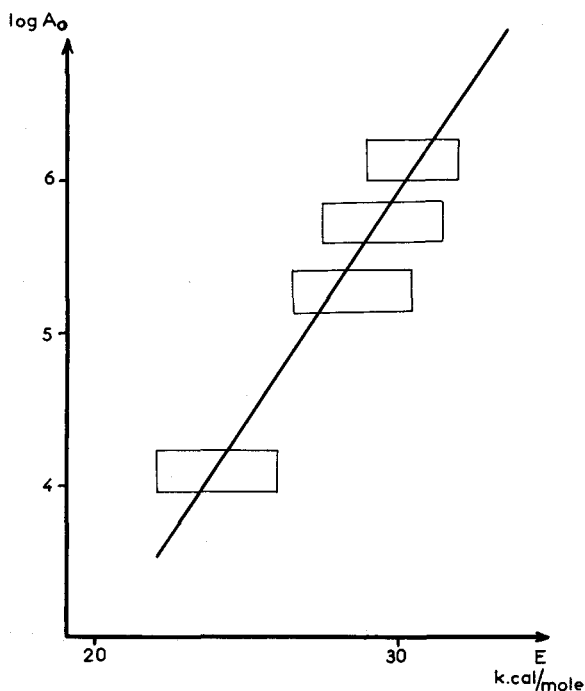


Figure 25 : Alumine "Prolabo activée". Courbe $\log A_0 = f(E)$.

- l'évolution de la vitesse normalisée en fonction de la pression partielle d'oléfine donnée par la figure 26-bis est la même.

- la figure 27-bis ($\log v' = f(\log P)$) montre que l'ordre α de la réaction n'a guère changé.

En définitive nous dirons que l'ordre de la réaction d'isomérisation du cyclohexène sur alumine est :

$$0,5 < \alpha < 0,7$$

Le tableau 17 donne les valeurs trouvées pour α (dédites des courbes de la figure 27-bis) et les valeurs de k calculées d'après la relation

$$\log k = \log v - \alpha \log P$$

(Voir Tableau 17).

Le graphique d'Arrhénius $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet le calcul de l'énergie d'activation :

$$E = 27,5 \text{ kilocalories/mole} \pm 2 \quad (\text{figure 28})$$

Remarque sur la courbe $\log v' = f(\log P)$ (figures 27 et 27-bis) à 420° C :

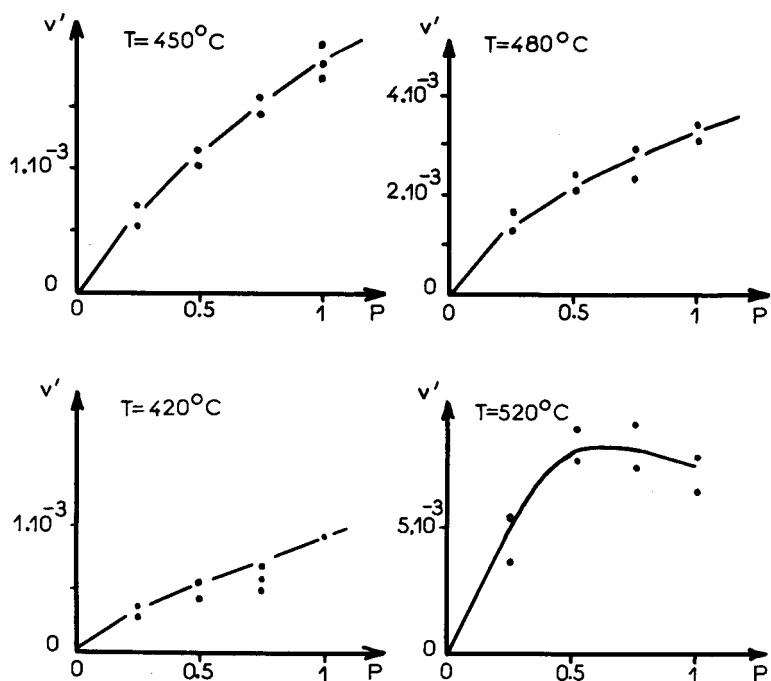


Figure 26 : Alumine "Prolabo activée". Courbes $v' = f(P)$ (hypothèse ordre 1).

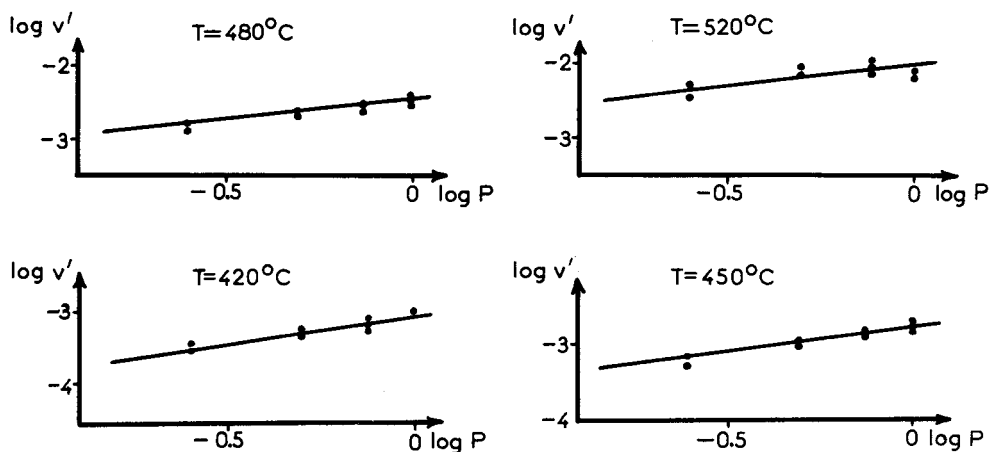


Figure 27 : Alumine "Prolabo activée" : Ordre de réaction. Courbes $\log v' = \log P$ (hypothèse ordre 1).

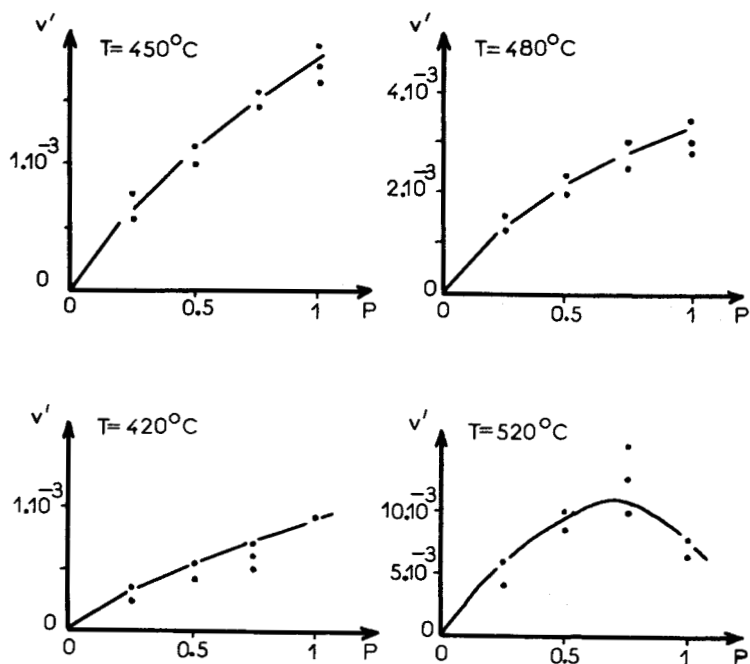


Figure 26 bis : Alumine "Prolabo activée". Courbes $v' = f(P)$ (hypothèse ordre 0,6).

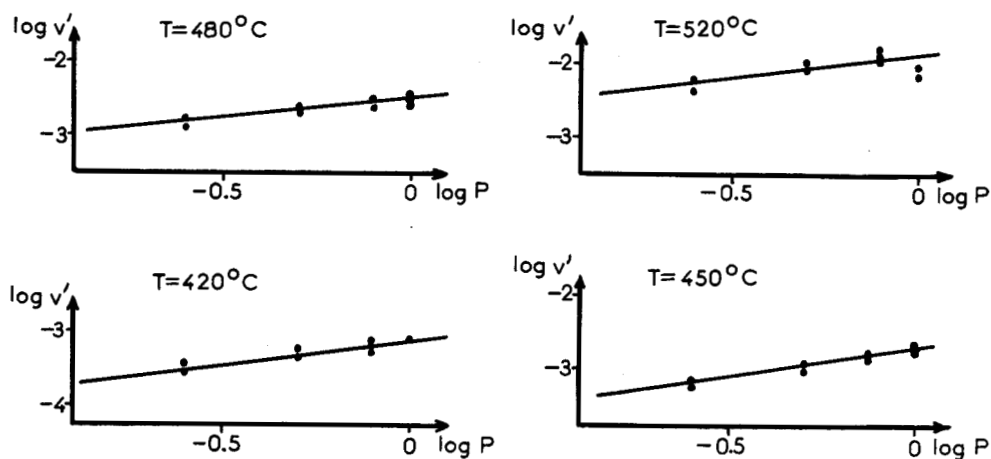


Figure 27 bis : Alumine "Prolabo activée" : Ordre de réaction. Courbes $\log v' = \log P$ (hypothèse ordre 0,6).

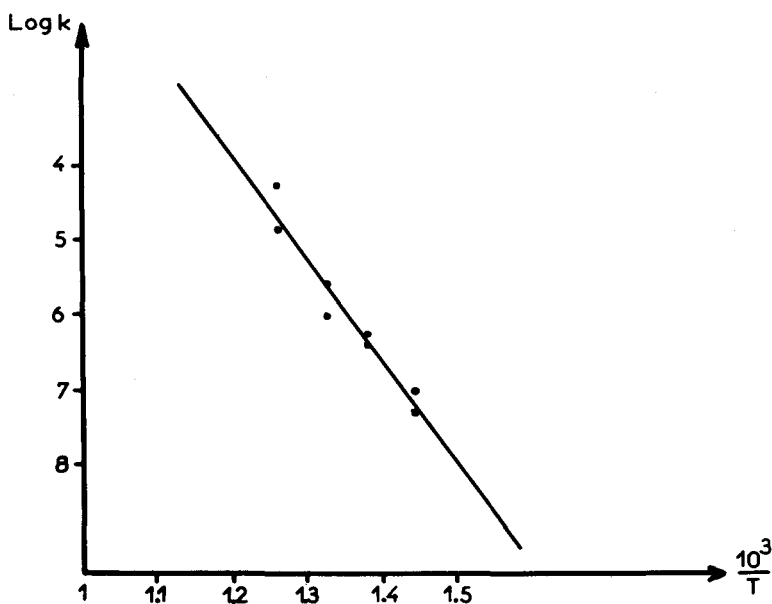


Figure 28 : Alumine "Prolabo activée". Graphique d'ARRHENIUS : $\text{Log } K = f(1/T)$.

TABLEAU 17

T° C	P	α	k (moles.h ⁻¹ . gr ⁻¹ atm. ^{-α})
420° C	1	0,66	0,860.10 ⁻³
	0,75		0,764.10 ⁻³
	0,5		0,677.10 ⁻³
	0,25		0,656.10 ⁻³
450° C	1	0,70	1,8 .10 ⁻³
	0,75		1,86 .10 ⁻³
	0,5		1,73 .10 ⁻³
	0,25		1,78 .10 ⁻³
480° C	1	0,50	3,17 .10 ⁻³
	0,75		3,64 .10 ⁻³
	0,5		3,05 .10 ⁻³
	0,25		3,63 .10 ⁻³
520° C	1	0,61	7,907.10 ⁻³
	0,75		11,86 .10 ⁻³
	0,5		13,1 .10 ⁻³
	0,25		13,9 .10 ⁻³

Le point correspondant à $P = 1$ atmosphère n'a pas été fait, nous l'avons pris directement sur la droite d'Arrhénius tracée pour la même pression partielle. (cf. figure 23).

IV - PRODUITS.

La structure et les dosages des produits provenant de la réaction d'isomérisation du cyclohexène sur alumine sont déterminés par chromatographie en phase vapeur. Les produits sont les mêmes que ceux obtenus avec l'alumine d'isopropylate (1ère partie).

Seul le taux de conversion global nous intéressant, nous utilisons un chromatographe Perkin Elmer 154-B dont les performances sont moins bonnes que celles de l'appareil mis en service lors des expériences de mise au point de la réaction test (1ère partie).

La réaction de transfert d'hydrogène est toujours observée par formation de méthyl-cyclopentane. La production éventuelle de cyclohexane échappe à l'analyse, celui-ci n'étant pas séparé du méthyl-1 cyclopentène dans nos conditions d'analyse.

Les polymères restent en partie sur le catalyseur et sont brûlés par l'oxygène ; l'autre partie se répartit dans les produits de la réaction et n'est pas visible à l'analyse chromatographique, elle reste à l'entrée de la colonne.

CHAPITRE II

ALUMINE EX ISOPROPYLATE (9b)

Nous complétons l'étude précédente en explorant, au moyen de la réaction test, l'activité d'une autre alumine. Nous choisissons l'alumine préparée par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium, pour son activité de beaucoup supérieure à celle de l'alumine Prolabo activée (environ 100 fois). Son activité isomérisante est notable à partir de 250° C et déjà appréciable dès 200° C.

On peut se demander si les centres actifs acides présents sur une préparation d'alumine sont identiques à ceux répartis sur une autre. La mesure de l'énergie d'activation est à ce sujet un précieux renseignement ; si les centres acides de l'alumine considérée sont les mêmes que ceux de l'alumine Prolabo, l'énergie d'activation ne doit pas varier.

I - STABILITE - REGENERATION

L'encrassement et la réactivation n'ont pas été systématiquement étudiés. Nous nous sommes bornés aux constatations suivantes :

- Une injection prolongée de cyclohexène (3,75 cm³/h.) sur 0,3 g de cette alumine révèle une désactivation très importante ; l'activité est chiffrée par la vitesse spécifique, celle-ci passe de 114.10⁻³ moles de cyclohexène consommées par heure et par gramme de catalyseur à 43,7.10⁻³ moles/heure. gramme en 7 heures (figure 29). L'expérience est faite à 450°C.

- Un essai d'encrassement sur un autre échantillon suivi d'un traitement à l'oxygène montre que le retour à une même activité initiale peut être aléatoire (tableau 19: alumine 9a du tableau). (Voir tableau 19).

- Des essais effectués sur des échantillons différents mais neufs de même stock à des époques différentes ont montré une croissance de l'activité au cours du temps de stockage. (Voir tableau 18).

- A l'issue des expériences d'essais de mise au point de la réaction test, soit après une longue période de fonctionnement du même échantillon, on remarque qu'un simple traitement thermique de 1 heure à 500° C sous oxygène entre les injections permet une assez bonne reproductibilité des résultats comme le montre l'expérience suivante :

	Poids de catalyseur	1ère injection	Traitement O ₂	2ème injection
300° C	0,5 gramme	12 cm ³ /heure $\tau = 0,083$	1 heure à 500° C	12 cm ³ /heure $\tau = 0,081$
350° C	0,5 gramme	12 cm ³ /heure $\tau = 0,333$	1 heure à 500° C	12 cm ³ /heure $\tau = 0,330$

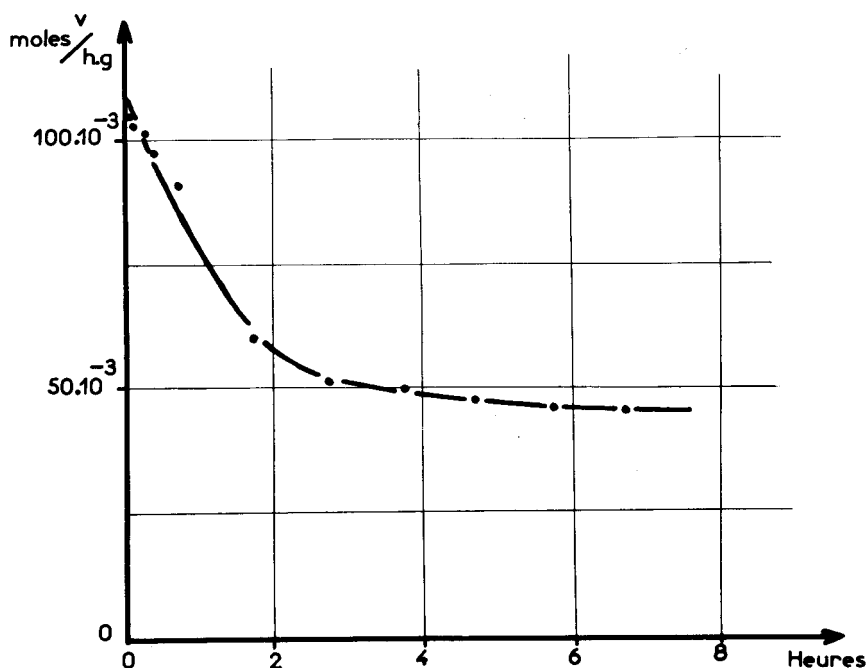


Figure 29 : Alumine ex isopropylate : Encrassement. Courbe $v = f(\text{temps})$.

TABLEAU 18

Alumine "ex-isopropylate" neuve. Variations de l'activité avec le temps.

Date	T° C	Vitesse d'injection	Poids de catalyseur	Vitesse spécifique initiale
21 Février	450	9 cm ³ /heure	300 mg	108.10 ⁻³ mole/h. g.
26 Février	450	12 cm ³ /heure	300 mg	160.10 ⁻³ mole/h. g.
2 Mars	450	22,5 cc/heure	300 mg	210.10 ⁻³ mole/h. g.
20 Mars	450	12 cm ³ /heure	200 mg	240.10 ⁻³ mole/h. g.

Nota : Cette propriété a été mise à profit dans la première partie pour atteindre l'équilibre des méthyl cyclopentènes ; il y a probablement là, une analogie avec le traitement imposé à l'alumine Prolabo.

Il faut ajouter que le séjour à 500° C sous oxygène, entre chaque essai, est obligatoire ; sinon l'encrassement domine de nouveau.

TABLEAU 19

Etude comparative des alumines - Encrassements à 450° C
 Vitesse d'injection de cyclohexène = 3,75 cm³/heure
 Granulométrie 20-21 AFNOR

N° de l'alumine	Poids d'alumine (grammes)	Temps du 1° encrassement (heure)	Variation de v : 1° encrassement m.moles/h.g.	Durée du traitement à O ₂ à 450° C (heure)	Durée du 2° encrassement (heure)	Variation de v lors du 2° encrassement m.moles/h.g.	Variation de v lors d'un 3° encrassement éventuel (après traitement O ₂)
1	pas	refait	ici				
2	40 g	2 h	0,41 - 0,33	5 h.	6 h.	0,338 - 0,222	0,259-0,198
3	20 g	3 h.	1,3 - 1,2	1 h.	3 h.	1,2 - 1,12	
4	2,5 g	3 h.	8,1 - 5,85	1 h.	3 h.	7,9 - 6	
5	20 g	3 h.	1,08 - 0,64	1 h.	3 h.	0,6 - 0,48	
6	10 g	3 h.	2,28 - 0,93	1 h.	2 h.	1,05 - 0,86	
7	0,3 g	3 h.	77,5 - 66,3	1 h.	3 h.	67,5 - 57,5	
8	1 g	1h. 30	15,7 - 11	1 h.	1h.30	12,7 - 11	
9 (9a)	0,23g	1h. 30	78,30-52,20	1 h.	1h.30	60,3 - 48,9	
10	1 g	2 h.	19,8 - 21	2 h.	3 h.	25,7 - 25,3	
11	0,25	3 h.	72 - 21,10	1h.30	2 h.	50,1 - 37,1	

II - ENERGIE D'ACTIVATION.

Ces constatations n'offrent que des inconvénients pour dresser un graphique d'Arrhénius convenable, d'ailleurs plusieurs tentatives ont abouti à des échecs.

Pour pallier à ces difficultés et surtout aux variations d'activité au cours du temps l'idéal eut été de faire toutes les mesures en même temps sur des échantillons neufs, ce qui exige un matériel trop important.

Nous groupons donc 4 essais en une journée ; chacun d'eux est effectué sur une charge neuve de catalyseur dans les conditions suivantes :

<u>T° C</u>	<u>Vitesse d'injection</u>	<u>Poids d'alumine</u>
390° C	9 cm ³ /heure	300 mg
419° C	12 cm ³ /heure	300 mg
452° C	12 cm ³ /heure	200 mg
480° C	22,5 cm ³ /heure	200 mg

les quatre prises de catalyseur sont pesées les unes après les autres et placées dans 4 réacteurs identiques ; ceux-ci sont interchangeés à four chaud ; on attend que l'équilibre thermique se soit établi et on laisse l'alumine à la température choisie 1 heure sous azote purifié et sec pour la sécher avant de lui envoyer le cyclohexène.

La méthode consiste à encrasser les prises d'essais et à exprimer la vitesse spécifique initiale extrapolée à l'origine v. Le graphique d'Arrhénius

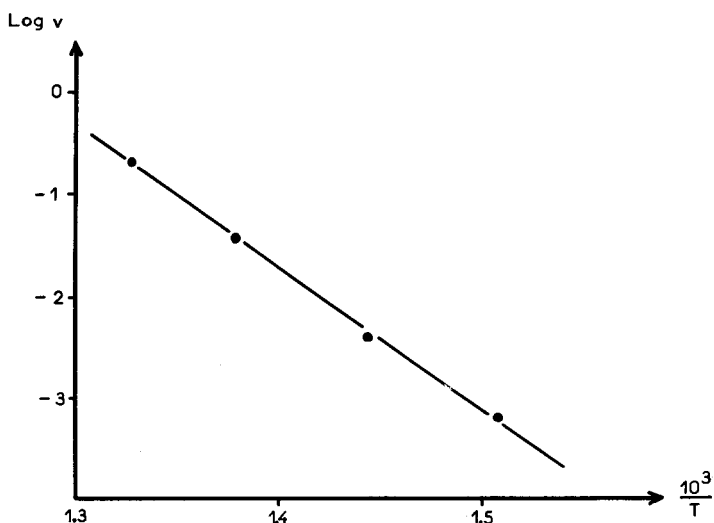


Figure 30 : Alumine ex isopropylate : Graphique d'ARRHENIUS : $\text{Log } v = f(1/T)$.

$$\text{Log } v = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{figure 30})$$

conduit à une droite dont la linéarité est correcte, sa pente permet d'évaluer l'énergie d'activation :

$$28 \text{ kcal/mole} < E < 30 \text{ kcal/mole}$$

Remarque : Les vitesses d'injection sont judicieusement choisies pour que la conversion soit inférieure à 30 %.

III - COMPARAISON ENTRE LES DEUX ALUMINES.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur l'alumine Prolabo montre que celle-ci est nettement moins active : les vitesses spécifiques initiales sont moins élevées aux mêmes températures, leur calcul à partir du graphique d'Arrhénius correspondant montre qu'aux quatre températures considérées l'alumine Prolabo est environ 100 fois moins active ; le tableau suivant montre clairement ceci.

La proximité des valeurs de l'énergie d'activation permet peut-être de croire à l'existence de centres actifs identiques dans les deux cas. Il est possible que cette différence d'activité soit due à une densité différente des centres actifs acides d'une qualité à l'autre.

Qualité de l'alumine	T° C	v moles/h.g.	Energie d'activation E en kcal/mole	Facteur pré-exponentiel A
Alumine Prolabo	390° C	0,34.10 ⁻³	24 < E < 27	10 ^{4,1}
"Activée"	419° C	0,91.10 ⁻³		
	452° C	2 .10 ⁻³		
	480° C	5,14.10 ⁻³		
Alumine ex iso-propylate	390° C	40,50.10 ⁻³	28 < E < 30	10 ^{6,95}
	419° C	90 .10 ⁻³		
	452° C	240 .10 ⁻³		
	480° C	506,25.10 ⁻³		

Remarque : Le rapport des vitesses déterminées expérimentalement est voisin de 100 ; en choisissant les énergies d'activation moyennes le rapport des vitesses à 450° C

$$\frac{10^{6,95} e^{-\frac{29\,000}{RT}}}{10^{4,1} e^{-\frac{25\,500}{RT}}}$$

est sensiblement égal à 64. Les deux valeurs se correspondent à peu près.

Mais le rapport des facteurs préexponentiels qui vaut :

$$\frac{10^{6,95}}{10^{4,1}} = 700$$

apporte une complication.

L'énergie d'activation de l'alumine ex isopropylate légèrement supérieure à celle de l'alumine Prolabo implique une activité relativement moindre. Ce fait peut-être lié à la répartition et même à une nature légèrement différente des centres actifs acides. La compensation n'est certes pas étrangère à ces faits.

IV - APPAREILLAGE ET ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.

- Le montage est celui décrit par la figure n° 1 (1ère partie)

- Les produits sont ceux que l'on a identifiés lors de l'étude de la réaction test sur la même alumine (1ère partie).

- Les analyses chromatographiques, pour les mêmes raisons qu'avec l'alumine Prolabo, sont faites sur un appareil Perkin Elmer 154 B (1ère partie).

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE COMPARATIVE D'UNE SÉRIE D'ALUMINES

Les conclusions qu'il est permis de tirer de la partie précédente laissent entrevoir la possibilité d'une étude comparative de diverses qualités d'alumine au moyen de la même réaction test.

Nous exploitons les vitesses spécifiques initiales extrapolées à l'origine en utilisant les courbes d'encrassement $\tau = f$ (temps) pour chiffrer l'activité spécifique.

Nous complétons les investigations chimiques par une étude physique de ces solides :

- Les aires spécifiques permettent d'exprimer les activités intrinsèques.

- Depuis ces dernières années beaucoup d'auteurs cherchent à mettre en évidence les relations existant entre l'activité, l'acidité et la teneur en sodium de ces types de catalyseurs. Nous voulons de cette façon trouver une corrélation reliant ces trois propriétés.

- Les travaux de PONSOLLE & JOLY (45) amènent au point de vue de la structure et de la texture de ces alumines un remarquable complément rendant leur identification possible.

Le but de ce travail est de trouver un trait d'union entre les propriétés physiques et chimiques.

Comme nous le verrons des conclusions positives sont difficiles à tirer ; ceci nous amène pour terminer ce travail à envisager une étude particulière de l'alumine d'isopropylate ; la seule qu'il soit possible de voir évoluer depuis sa préparation. Ce sera peut-être là un des meilleurs moyens d'investigation des catalyseurs acides facilement préparables en laboratoire.

Cette étude porte sur les qualités d'alumine suivantes :

<u>N° d'ordre</u>	<u>Désignation de la qualité</u>
1	Prolabo activée
2	Péchiney "A"
3	Woelm neutre pour chromatographie
4	Prolabo pour chromatographie
5	I.C.I. n° 1
6	I.C.I. n° 2
7	Alcoa
8	Rhône Poulenc
9a - 9b	Alumine préparée par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium
10	Alumine préparée par hydrolyse de l'aluminium trihéxyle
11	Alumine préparée par hydrolyse de l'isobutylate d'aluminium

CHAPITRE I

STABILITÉ ET RÉGÉNÉRATION

Après avoir été séchés à 550° C durant 4 heures sous azote purifié et sec dans un tube à catalyse, tous les échantillons (de même granulométrie : 20-21 AFNOR) dont on dispose subissent des traitements successifs et identiques :

I - ENCRASSEMENT

A une température fixe de 450° C et avec une vitesse d'injection constante donnée (3,75 cm³/heure) on envoie sur une masse m d'alumine des vapeurs de cyclohexène pendant des périodes variant de 1 heure 30 à 6 heures ; la masse m est variable suivant l'activité offerte par l'échantillon considéré.

L'encrassement est général, le pourcentage de cyclohexène transformé diminue et accuse parfois des baisses très sensibles (Tableau 19).

L'alumine n° 10 ne suit pas la règle générale ; durant deux heures d'injection on note une activité sensiblement constante. (Tableau 19).

Les valeurs de la vitesse spécifique initiale portées en fonction du temps dans les figures 31 a et 31 b rendent compte de ces faits ; le tableau 19 indique les changements d'activité du début à la fin des encrassements.

II - REGENERATION

Après une purge de 15 minutes à l'azote purifié et séché, de l'oxygène non purifié mais sec est envoyé à la même température (450° C) pendant au moins une heure. La combustion des polymères et du coke déposés à la surface du catalyseur produit une élévation de température qui, dans certains cas, peut dépasser facilement 100° C ; nous évitons toujours, à l'aide de la source d'azote qui permet une dilution de l'oxygène d'environ 50 %, une variation de température supérieure à 100° C.

Il n'est pas impossible que ces traitements à l'oxygène soient une source de modification d'activité par frittage du catalyseur.

Enfin une autre purge à l'azote de 15 minutes permet d'encrasser à nouveau le catalyseur.

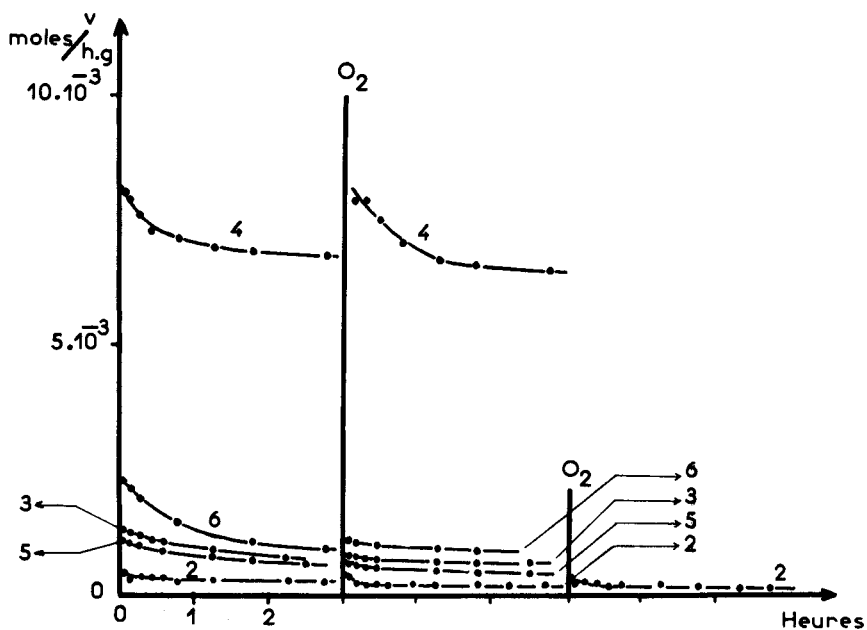


Figure 31a : Etude comparative d'une série d'aluminés : Encrassements. Courbes $v = f(\text{temps})$.

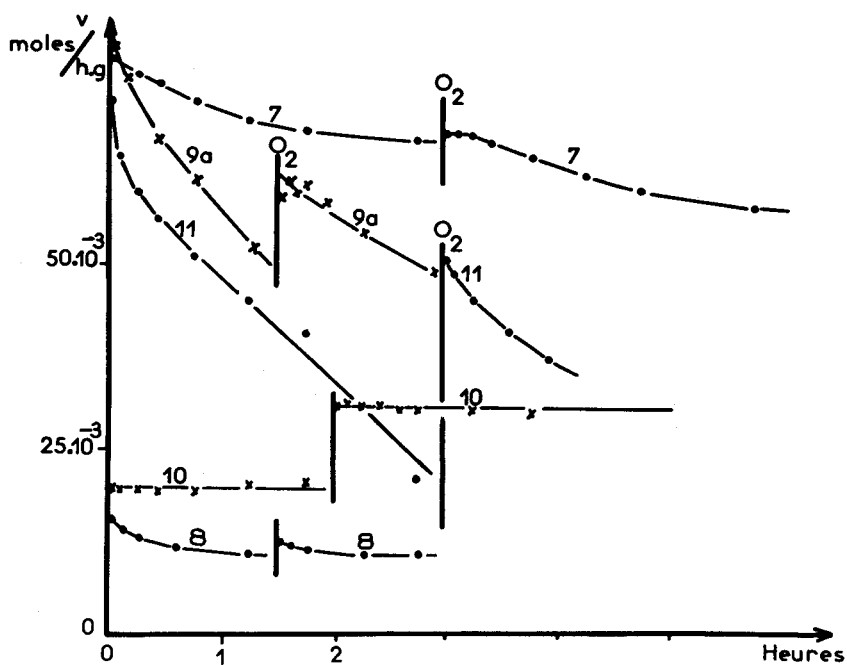


Figure 31b : Etude comparative d'une série d'aluminés : Encrassements. Courbes $v = f(\text{temps})$.

III - SECOND ENCRASSEMENT.

Le catalyseur reçoit une nouvelle fois de l'oléfine test dans les mêmes conditions que précédemment. Les constatations suivantes sont alors faites : (Tableau 19 et figures 31a et 31b).

a) Le retour à l'activité primitive est absolument aléatoire

- 10 s'est activée
- 2, 5, 6, 3, 8, 11, 7 et 9a sont désactivées
- 4 revient à l'activité origine.

b) Pour 7, 3 et 5 l'oxygène n'a pas d'effet, les deux encrassements successifs se continuent sans cassure ; pour toutes les autres on note un léger regain d'activité.

c) Après la régénération toutes les alumines s'encrassent de nouveau sauf 10 dont l'activité semble demeurer constante.

Pour 2, nous avons effectué un troisième encrassement après une seconde régénération ; les constatations déjà faites se confirment. (Tableau 19 et figures 31a et 31b).

CHAPITRE II

ACTIVITÉ DANS L'ISOMERISATION DU CYCLOHEXENE

ACTIVITÉ SPÉCIFIQUE

Les conclusions à tirer du chapitre précédent suppriment l'espoir d'obtenir des résultats reproductibles comparables ; il est impossible dans ces conditions de tracer la moindre courbe cinétique pour exprimer l'activité spécifique, à moins de tâtonner plus ou moins longtemps pour mettre au point un traitement approprié comme pour l'alumine Prolabo activée ; cela est certes réalisable mais exige beaucoup de temps et les chances de réussite sont à priori incertaines.

Pour éviter toute souillure inutile du solide, on travaille dans les conditions optima de propreté du catalyseur, c'est-à-dire sur des échantillons d'alumines neuves ; nous supposons au départ que les alumines neuves ne sont souillées d'aucune impureté, ce qui n'est pas absolument certain. Les premiers encrassements remplissent ces conditions, ce sont ces expériences que nous exploitons.

Chaque échantillon séché préalablement 4 heures sous azote à 550° C dans son réacteur est encrassé pendant des temps plus ou moins longs (tableau 19).

En traçant les courbes d'encrassement $v = f$ (temps) ou tout au moins leur début on peut extrapoler la valeur de v origine, on exprime ainsi l'activité spécifique initiale par l'expression connue

$$v = \frac{\tau V_i}{m}$$

où V_i est la vitesse d'injection exprimée en moles/heure. m est la masse d'alumine exprimée en grammes.

L'activité est chiffrée par v exprimée en moles de cyclohexène consommées par heure et par gramme de catalyseur à 450° C.

Les valeurs obtenues pour v (tableau 19, figures 31a et 31b) permettent de classer les alumines à 450° C par ordre d'activité spécifique croissante comme suit :

2 - 5 - 3 - 1 - 6 - 4 - 8 - 10 - 11 - 7 - 9a - 9b

Les alumines 1 et 9b ont été étudiées dans la partie précédente ; nous ne les avons pas fait figurer dans le tableau 19 et la figure 31.

Nota ; Les produits obtenus sont les mêmes que ceux déjà cités dans la première partie ; les analyses sont faites par chromatographie en phase vapeur sur l'appareil Perkin Elmer 154-B utilisé précédemment (Cf 1ère partie).

CHAPITRE III

ACIDITÉ - TENEUR EN SODIUM

I - ACIDITE.

Depuis leur découverte, on a attribué aux aluminés une "acidité". L'alumine est un isolant aux températures inférieures à 400° C environ ; elle prend une conductivité du type N (semi-conducteur par réduction) au-dessus de cette température par chauffage prolongé ou sous hydrogène mais très faible.

A l'heure actuelle les avis demeurent partagés quant à la nature de cette activité et surtout quant aux méthodes capables de la mesurer. Il est difficile de décider si cette propriété est intrinsèque à l'alumine ou si elle est due à certaines impuretés.

La mesure de l'acidité peut présenter un intérêt énorme quant à la nature de l'activité. Deux facteurs règlent l'activité de l'alumine

- la force d'acidité des centres actifs
- et leur répartition.

On peut considérer 2 types d'acidité :

- l'une protonique ou de BRONSTED provenant de la tétracoordination que prend l'ion aluminium avec un ion OH^- ; de cette façon le donneur de protons est vraisemblablement le catalyseur lui-même (3).
- l'autre, structural ou de LEWIS, serait dû au fait qu'à l'interface, l'atome d'aluminium seulement tricoordonné se comporte comme accepteur (43).

Les mesures d'acidité des catalyseurs ont trouvé, durant ces dernières années, beaucoup d'adeptes dans l'étude des gels silice-alumine, (35 - 36 - 37 - 43). Nous nous inspirons de ces travaux pour essayer de mesurer l'acidité de nos aluminés.

Méthodes de dosage d'acidité.

Un grand nombre de méthodes figurent dans la littérature. Les méthodes de dosages de l'acidité protonique sont variées :

- l'indice de potasse de THOMAS (33)
- le dosage du proton après échange par le chlorure de sodium de GRENALL (34).
- la mesure du volume de CO_2 dégagé par action du solide sur un bicarbonate ou la détermination de la vitesse spécifique de l'inversion du

saccharose catalysée par les gels mixtes silice-alumine. (35) de OBLAD, MILLIKAN & MILLS.

Ces méthodes utilisent le milieu aqueux et on peut objecter que le solide risque d'être modifié par l'eau et présenter une acidité protonique qu'il n'avait pas auparavant.

Pour éviter ces objections, TAMELE (36), JOHNSON (37), BENESI (38, 39) dosent les solides en suspension dans le benzène par la n butylamine à l'aide d'un colorant.

D'autres méthodes sont basées sur l'adsorption chimique de bases azotées.

Nous avons choisi comme méthode, celle de TAMELE (36) qui consiste à adsorber un colorant (le para-diméthyl-amino-azobenzène) sur le solide en suspension dans le benzène sec et à ajouter petit à petit une solution benzénique de butylamine décimale jusqu'à décoloration. La méthode est délicate car la décoloration complète est difficile à apprécier ; elle ne nous donne qu'un ordre de grandeur.

Nous préférons, par imprégnation sous vide, adsorber d'abord des quantités connues de base ; on laisse l'adsorption s'effectuer puis on ajoute à chaque prise d'essai une quantité fixée de colorant.

Techniques Opératoires.

Nous opérons toujours sur 500 mg de solide dégazés 2 heures sous un vide de 0,2 mm de mercure en chauffant à 350-400° C avec un bain métallique. Le vide est obtenu avec une pompe à palettes.

Les imprégnations du colorant et de la base se font sous vide.

a) Appareil.

L'expérience est faite dans un appareil en verre fermé ; la partie inférieure dans laquelle on a fait le vide contient le solide ; la partie supérieure sous la pression atmosphérique est reliée à des pièges contenant du silicagel et de la potasse en morceaux et de l'ascarite qui retiennent d'une part l'humidité de l'air et d'autre part le gaz carbonique, elle porte à son sommet une petite tubulure recouverte d'une pastille en néoprène (Perkin Elmer n°226-1144) à travers laquelle on introduit les réactifs avec une seringue. Les deux parties peuvent communiquer par un robinet.

b) Dosage approximatif par la méthode de TAMELE directe.

Après le dégazage on imprègne le solide de 5 cm³ d'une solution de 0,2 mg de para-diméthylaminoazobenzène dans 100 cm³ de benzène sec ; le solide devient rouge en 15 secondes et la solution incolore. Après une demie heure on ajoute 0,5 cm³ d'une solution benzénique de n butylamine 0,1 N, on laisse adsorber 1 heure en agitant assez souvent à la main et d'heure en heure on recommence jusqu'à décoloration totale.

c) Dosage par la méthode de TAMELE indirecte.

Essais préliminaires - Témoins.

Sur deux prises séparées et dégazées on ajoute : à la première du benzène sec pur et deux heures après 5 cm³ de solution de colorant ; le solide devient rouge, c'est le témoin de coloration.

- à la seconde un excès de solution benzénique de la base et deux heures plus tard la même quantité de colorant (5 cm^3) ; il n'y a plus de coloration même après une journée d'adsorption, c'est le témoin de décoloration (blanc jaunâtre variable suivant les qualités des solides).

Dosage proprement dit.

Si le dosage approximatif a nécessité $n \text{ cm}^3$, on prépare 6 échantillons que l'on dégaze et auxquels on ajoute

$$\begin{array}{ll} n - 2 & n + 2 \\ n - 1 & n + 1 \\ n - 1/2 & n + 1/2 \end{array}$$

et $n \text{ cm}^3$ de solution de base ; deux heures d'adsorption sont imposées en agitant fréquemment à la main avant d'introduire 5 cm^3 de solution du colorant. Après 3 à 4 heures on estime la réaction terminée et nous comparons les colorations à celles des témoins.

On encadre ainsi la bonne valeur de neutralisation que l'on atteint de proche en proche et exprime en milliéquivalents par gramme d'alumine.

Nous avons de cette façon mesuré les acidités des aluminés prétraités à 550° C sous azote pendant 4 heures puis dégazés 2 heures à 400° C sous $0,2 \text{ mm}$ de mercure et, des aluminés n'ayant subi que le même dégazage. (Voir tableau 20).

Notons que ces acidités sont beaucoup plus faibles que pour les catalyseurs silice-alumine. Des auteurs (46) donnent l'acidité de certains catalyseurs de ce type en étudiant les caractéristiques chimiques et la structure des catalyseurs de cracking ; ils trouvent des acidités variant de 2 à 6 milliéquivalents par gramme de silice.

Il faut remarquer aussi qu'une classification par ordre d'acidité croissante n'aurait aucune corrélation avec celle établie au moyen de l'activité spécifique.

II - TENEUR EN SODIUM.

Des dosages de teneur en sodium ont été effectués par spectrométrie de flamme sur un appareil Jobin et Yvon ; les échantillons à doser ont été attaqués par de l'acide borique pur RP Prolabo et calcinés ensuite dans un creuset en platine selon A.K. ARCHIBALD et M.E. McLEOD (59).

D'après les valeurs consignées dans le tableau 20 nous voyons que là encore aucune corrélation n'est à envisager avec l'activité et l'acidité.

Il est toutefois remarquable de noter la faible teneur en sodium dans les aluminés 9b et 11 résultant d'hydrolyse d'alcoolate ; d'autre part les aluminés 3 et 4 spécialement traités pour être utilisés en chromatographie présentent aussi cette caractéristique.

L'alumine 7 très active entre dans le groupe des qualités contenant le plus de sodium.

TABLEAU 20
Etude Comparative des Alumines

N° d'ordre	- Partie Physique -			- Partie Chimique -							Teneur en Sodium %
	Aires spécifiques m ² /g.	Identification RX	Diffraction Electronique	Perte au feu % en poids	Désiccation sous vide % en poids	Perte totale d'eau % en poids	ACIDITES m. eq./gramme	Activité Spécifique moles/h. g.	Activité Intrinsèque moles/(m ²) ¹		
Prétraitements	4 h. à 200° C sous 10 ⁻³ mm de Hg	4 h. à 550° C sous azote	Rien	4 h. à 550° C sous azote	4 jours à 20° C sous 10 ⁻² mm de mercure	Rien	2 h. à 400° C sous 0,2 mm de Hg	4 h. à 550° C sous azote	4 h. à 550° C sous azote	Rien	
1	318	Böhmite	Böhmite	Eta	12	2,4	14,4	Impossible	1,30. 10 ⁻³	6,95. 10 ⁻⁴	0,13
2	295	rhô	Eta + Chi	Eta + Chi	12	0	12	0,9 à 1	0,41. 10 ⁻³	2,25. 10 ⁻⁴	0,20
3	103	Chi	Eta + Chi	Eta + Delta	2,36	0,5	2,86	0,2	1, 3. 10 ⁻³	16, 6. 10 ⁻⁴	0,068
4	207	rhô	Eta + Chi	Eta	6,6	0	6,6	1,1 à 1,2	8, 1. 10 ⁻³	46. 10 ⁻⁴	0,067
5	99	rhô	Eta + Chi	Eta + Chi + Delta	3,1	2	5,1	0,1	1,08. 10 ⁻³	13. 10 ⁻⁴	0,141
6	110	rhô	Eta + Chi	Eta + Chi + Delta	3,92	1,37	5,29	0,1 à 0,2	2,28. 10 ⁻³	22, 9. 10 ⁻⁴	0,145
7	225	rhô	Eta + Chi	Eta + Chi	10,9	5,2	16,1	1,4	77, 5. 10 ⁻³	369. 10 ⁻⁴	0,225
8	70	Bayerite	Bayerite + Théa	Eta + Théa	33	1,23	34,23	0,1 à 0,2	15, 7. 10 ⁻³	42, 1. 10 ⁻⁴	0,027
9a	155	/	/	/	/	/	/	0,9	78, 3. 10 ⁻³	/	/
9b	218	Chi	Eta + Chi	Eta + Chi	4,5	5	9,5	0,9	112. 10 ⁻³	521. 10 ⁻⁴	0,00
10	325	Böhmite	Pseudo-Böhmite	/	17	10	27	1,4	19, 8. 10 ⁻³	72, 8. 10 ⁻⁴	/
11	250	Bayerite	gal de Böhmite + Bayerite	Eta + gamma (Bayerite)	25,7	6,4	32,1	0,4	72. 10 ⁻³	249. 10 ⁻⁴	0,025

CHAPITRE IV

MESURES PHYSIQUES

Le classement provisoire obtenu en rangeant les alumines par ordre d'activité spécifique croissante ne peut nous satisfaire qu'en qualité d'opérateurs recherchant un catalyseur d'activité donnée pour une réaction donnée.

Il est bien évident que la catalyse hétérogène, touchant à la science de l'état solide, réclame des renseignements supplémentaires et une étude plus approfondie.

I - MESURE DES AIRES SPECIFIQUES.

La mesure des aires spécifiques par la méthode B.E.T. permet de ramener l'activité à l'unité de surface des solides : on l'appelle activité intrinsèque exprimable en moles d'oléfine converties par m² de surface du solide.

Toutes les mesures sont faites par thermogravimétrie sur une thermobalance Uguine Eyraud. Les prises d'essai sont de l'ordre de 150 milligrammes et dégazées 4 heures à 200° C sous un vide de 10⁻⁴ mm de mercure. Le gaz adsorbé est l'argon.

Les échantillons sont au préalable séchés dans un dessiccateur (sans desséchant) à température ambiante durant 4 jours sous 10⁻² mm de mercure obtenu avec une pompe Leybold.

Deux séries de mesures d'aires ont été effectuées :

a) sur les alumines brutes simplement dégazées 4 heures à 200° C sous 10⁻⁴ mm de mercure.

b) sur les alumines prétraitées à 550° C sous azote pendant 4 heures et également dégazées dans les mêmes conditions. (Voir tableau 20).

Les alumines prétraitées ayant servi aux mesures chimiques peuvent être classées par ordre d'activité intrinsèque croissante comme suit :

2 - 1 - 5 - 3 - 6 - 8 - 4 - 10 - 11 - 7 - 9b

Ceci n'amène aucun changement d'ordre pour les alumines les plus actives par rapport à l'activité spécifique (10 - 11 - 7 - 9b).

II - IDENTIFICATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

La composition des aluminés a soulevé et soulève encore bien des controverses, elle évolue considérablement en fonction de la température. A l'heure actuelle nous ne connaissons encore que quelques variétés bien définies.

La formule chimique générale de l'alumine s'écrit $Al_2O_3 \cdot x H_2O$; si on chauffe le solide depuis la température ambiante jusqu'à une température voisine de 1400° , x varie de 3 à zéro ; à mesure que x diminue l'alumine voit sa morphologie et sa texture se modifier.

La nomenclature des aluminés est divisée en deux groupes :

1°) Aluminés constitués de phases classiques.

à $x = 3$ correspondent	l'alumine	trihydrate ou hydrargilite
	l'alumine	trihydrate ou Bayerite
$x = 2$ n'existe pas		
à $x = 1$ correspondent	l'alumine	monohydrate ou Böhmite
	l'alumine	monohydrate ou diasprore
à $x = 0$ correspond	l'alumine α ou corindon	

2°) Aluminés de transition.

Ce sont des phases intermédiaires entre les précédentes ($0 < x < 1$) qui ont été groupées sous la rubrique des aluminés dites de transition ; leur nomenclature n'est pas définitive et nécessite une mise au point, comme le montre le tableau suivant :

<u>Composition</u>	<u>Notations Américaines</u>	<u>Notations Britanniques</u>	<u>Notations Françaises</u>
$Al_2O_3 \cdot x H_2O$	Chi éta gamma	Chi + gamma (b) gamma (b)	rho Chi* + gamma éta
$0 < x < 0,6$	kappa théta delta	kappa + théta théta delta (b) + théta	gamma kappa* + delta théta delta
Al_2O_3	alpha	alpha	alpha

La notation américaine est publiée en 1950 par STUMPF, RUSSELL, NEWSOME & TUCKER (52). Des chercheurs britanniques (53-54) ont reconnu en 1953 que des aluminés ainsi désignées étaient des mélanges de phases. Les français TERTIAN & PAPEE à la même époque parviennent à des conclusions analogues à celles des auteurs britanniques en ce qui concerne la nature des aluminés chi et kappa, mais non de delta qu'ils considèrent comme une modification bien caractérisée et non comme un mélange de gamma et théta ; ces auteurs (55 - 56 - 57) découvrent en 1953 la phase rho.

TERTIAN & PAPEE (58) signalent que les 7 modifications : rho, chi*, éta, gamma, kappa*, delta et théta peuvent suffire actuellement à expliquer les faits observés concernant les transformations thermiques de l'alumine.

La littérature montre donc que, la plupart du temps, ce que nous définissons sous le nom commun d'alumine active est en fait un mélange de plusieurs phases ; il est très difficile ou même impossible d'isoler une seule de ces phases à l'état pur.

D'autre part l'eau de constitution joue un rôle considérable ; par déshydratation (chauffage) les phases évoluant les unes vers les autres et il n'est pas impossible que le processus inverse ait lieu partiellement par adsorption de l'humidité ambiante.

C'est pourquoi avant chaque expérience les aluminés sont traitées comme nous l'avons défini précédemment dans le seul but d'uniformiser les conditions de départ.

L'identification a été faite avec les échantillons non traités d'une part et les traités à 550° C, 4 heures, sous azote pour l'étude chimique d'autre part :

- par diffraction des rayons X par Monsieur DURIEUX au Laboratoire de Monsieur le Professeur MEUNIER de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique).

- par diffraction électronique dans notre Laboratoire par Messieurs PONSOLLE & JOLY (45) au cours de leurs recherches sur la structure et la texture de ces aluminés au microscope électronique.

Afin de pouvoir recouper les résultats d'identification nous avons, en outre, effectué une série de pertes au feu, dans un four à moufle, à 1000° C pendant 4 heures. Au préalable les aluminés étaient séchées 4 jours, à la température ambiante, sous un vide de 10^{-2} mm de mercure obtenu à l'aide de la pompe Leybold déjà citée. (Tous les résultats figurent dans le tableau 20)

CONCLUSIONS

L'accord entre la diffraction électronique et la diffraction par les rayons X est bon.

Les activités intrinsèques et les résultats obtenus par diffraction électronique permettent de distinguer 3 groupes d'alumine.

1°) Aluminés peu actives = 2 et 1.

2°) Aluminés moyennement actives = 3, 5, 6, 8 et 4.

3°) Aluminés actives = 10, 11, 7, 9b.

Notons que toutes les aluminés du second groupe (sauf 8) contiennent la phase delta.

L'accord entre l'identification (par diffraction des rayons X et diffraction électronique) et la perte au feu est assez bon. La teneur en eau de l'alumine monohydratée est de 15 % et de 34,6 % pour la trihydratée ; le tableau ci-dessous résume ceci.

n° d'alumine	identification	% d'eau théorique	Perte au feu	Observations
1	Böhmite	15 %	14,4 %	Bon accord
8	Bayerite	34,6 %	34,23 %	Bon accord
10	Böhmite	15 %	27 %	Désaccord
11	Bayerite	34,6 %	32,1 %	Bon accord

La liaison entre les acidités, l'activité et la teneur en sodium semble difficile à faire.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ALUMINE EX ISOPROPYLATE

En dehors des conclusions tirées du chapitre précédent, aucun fait ne permet jusqu'alors de relier les mesures chimiques aux mesures physiques. Comme le montre le tableau 20 les alumines prétraitées sont difficilement identifiables ; les examens au microscope électronique ont révélé une mauvaise cristallisation des échantillons et, tous ou presque donnent des diagrammes de diffraction correspondant à ceux des alumines dites de transition.

D'autre part nous ne connaissons à peu près rien au sujet des alumines testées, nous ignorons tout de leur histoire ; par contre l'alumine ex-isopropylate a été préparée dans notre Laboratoire ; nous nous proposons de reprendre au moyen de celle-ci une étude analogue à la précédente au point de vue activité, acidité, aire spécifique et teneur en eau en fonction de la température de cuisson.

Des prises d'essais (15 grammes) de cette alumine issues directement de la préparation, sans autre traitement thermique qu'un séchage de 4 jours à l'air à 80° C, sont chauffées pendant 4 heures à 12 températures variant de 100 à 1000° C à l'air dans un four à mouffle.

A sa sortie du four la prise est mise dans un excicateur, sans desséchant, pour y être refroidie sous 0,2 mm de mercure. Puis on fait rentrer l'atmosphère lentement après avoir relié l'appareil à des pièges à silicagel, potasse et ascarite pour effectuer les pesées et déterminer la perte de poids par départ d'eau ; en même temps, nous préparons les échantillons (500 mg chacun) qui serviront à la mesure de l'acidité, ceux-ci sont ensuite replacés dans le dessiccateur et conservés sous vide (0,2 mm) jusqu'à leur utilisation.

Nous mesurons alors en fonction de la température de recuit (tableau 21 - figure 32) : (voir tableau 21).

a) *L'acidité* par la méthode de Tamele indirecte déjà décrite (12 points) ; une modification est cependant apportée quant au dégazage, on l'effectue maintenant à la température ambiante avec le même vide ; le reste des opérations est inchangé.

b) *La perte en eau* (% d'eau en poids) aux mêmes températures (12 points).

c) *Les aires spécifiques* de 300 à 1000° C mesurées par thermogravimétrie après un dégazage de 4 heures à 200° C sous 10^{-4} mm. (8 points).

d) *L'activité à 450° C* (7 points). Pour ce faire on injecte du cyclohexène pendant 15 minutes à la vitesse de 9 cm³ /h sur 300 mg de solide de granulométrie 20-21 AFNOR ; on recueille et analyse le catalysat récupéré entre 10 et 15 minutes pour calculer le taux de conversion, puis on traduit l'activité par la vitesse spécifique initiale (2ème partie) qu'on exprime en moles/heure d'oléfine converties par gramme de catalyseur.

TABLEAU 21

Etude de l'alumine ex-isopropylate

Temps de cuisson	T° de cuisson	Acidité : m.eq.g/grammes	Perte en eau : % en poids	$x_{\text{moles H}_2\text{O}}$	Vitesse spécifique : v m.moles/h.gr.	Aire spécifique m ² /gramme
4 h.	100° C	0	4,4	1,96		
4	150° C	0,05	7,66	1,655		
4	200° C	1,5 à 0,2	8,6	1,255		
4	300° C	0,2	12,14	1,55		413
4	400° C	0,9	16,1	0,94		371
4	450° C	1,5 à 1,6	19,6	0,675	63	366
4	550° C	1,5 à 1,6	23,51	0,391	97,5	340
4	650° C	1,5	25,9	0,25	138,1	243
4	700° C	1,3 à 1,4	25,82	0,24	141	233
4	800° C	1	27	0,183	84,1	192
4	900° C	0,7	28,11	0,115	49,5	165
4	1 000° C	0,4	30,14	0	36	86,5

Les mesures d'activité sont faites sur le montage de la figure 1 (1ère partie) et les analyses chromatographiques sur l'appareil Perkin Elmer 154-B (1ère partie).

RESULTATS

L'examen de la figure 32 montre

- un maximum d'acidité pour une température de cuisson d'environ 500° C et un maximum d'activité pour une cuisson à 650-700° C.

Les 2 maxima sont un peu décalés.

- les aires spécifiques décroissent assez régulièrement quand la température augmente.

Par ailleurs l'état d'hydratation de ce solide ($\text{Al}_2\text{O}_3, x \text{H}_2\text{O}$) règle l'acidité, l'activité, l'aire spécifique, les propriétés cristallographiques et physiques. A l'aide des résultats obtenus il est intéressant de voir en fonction de la teneur en eau (x) les variations d'activité, d'acidité et d'aires spécifiques (figure 33).

La teneur x est calculée en supposant l'alumine anhydre à 1 000° C, ce qui n'est qu'approximatif, et exprimée en moles d' H_2O à partir des pertes de poids notées au cours des cuissons. (Cf. tableau 21).

Les maxima d'acidité et d'activité sont toujours un peu décalés ; mais l'examen des courbes montre que ces deux propriétés croissent parallèlement pendant que les aires spécifiques augmentent rapidement avec le pourcentage d'eau.

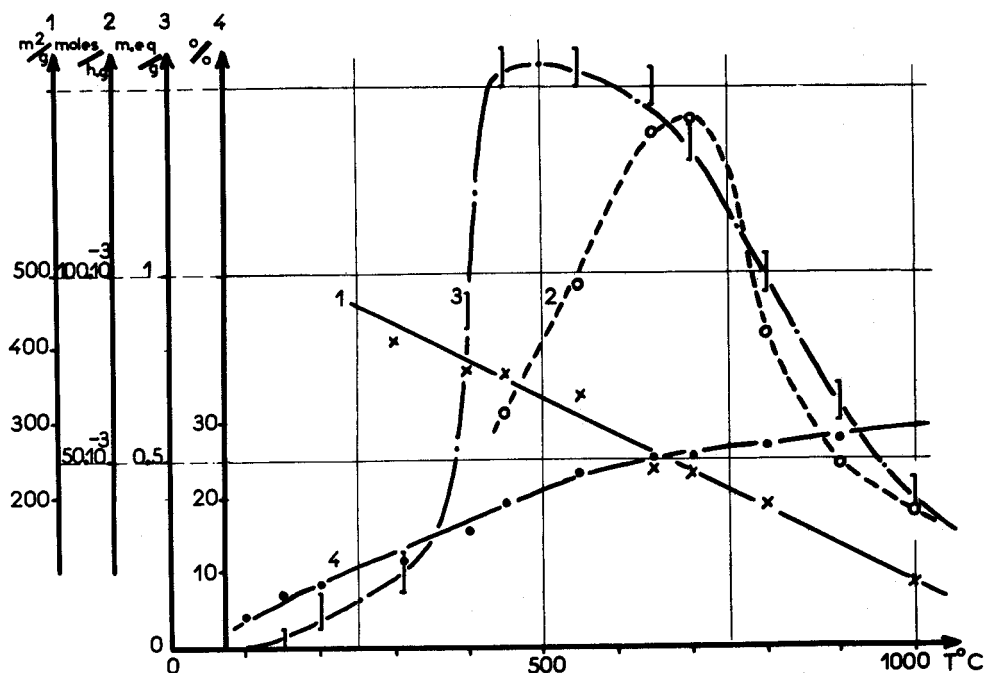
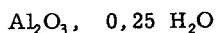


Figure 32.: Alumine ex isopropylate.

Courbes :

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1 : Aire spécifique = $f(T^\circ)$ | 2 : Activité spécifique = $f(T^\circ)$ |
| 3 : Acidité = $f(T^\circ)$ | 4 : % perte d'eau = $f(T^\circ)$ |

Nous voyons que pour une teneur d'environ 0,25 mole d'eau le maximum d'activité correspond sensiblement au maximum d'acidité ; l'alumine active pourrait être écrite



si on s'éloigne de cette composition les propriétés de ce solide diminuent.

Notons que la variation d'aire spécifique ne présente pas d'accident.

CONCLUSIONS.

Nos résultats concordent avec les travaux de PINES (6) qui, dans une étude semblable au moyen de la même réaction test que la notre, signale un maximum d'activité pour des températures de calcination de 600 à 700° C.

L'acidité et l'activité subissent des modifications sensiblement parallèles suivant la teneur en eau ; les maxima sont malgré tout légèrement décalés.

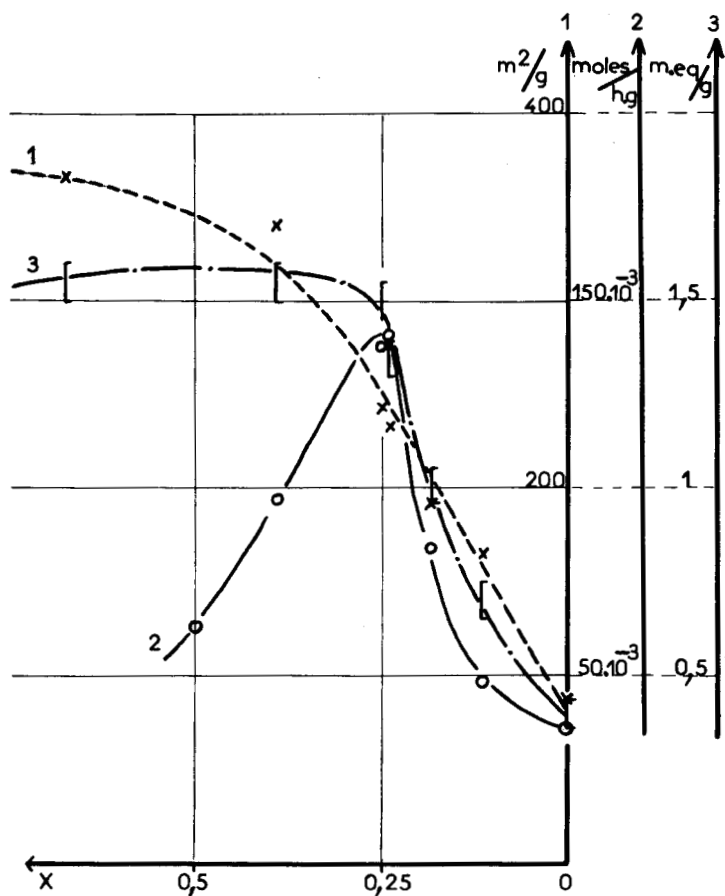


Figure 33 : Alumine ex isopropylate. Courbes :

1 : Aire spécifique	= f (teneur en eau)
2 : Activité spécifique	= f (teneur en eau)
3 : Acidité	= f (teneur en eau).

CONCLUSION GÉNÉRALE

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

Nous avons ensuite isomérisé ces oléfines sur des catalyseurs de nature différente (acides, basiques et métalliques) et obtenu l'équilibre thermodynamique pour plusieurs températures, cet équilibre ne dépend pas de la nature du catalyseur.

Les essais réalisés avec les catalyseurs basiques et acides ont montré que l'isomérisation de position est prédominante par rapport à l'isomérisation de squelette ; dans tous les cas nous avons rencontré d'importants phénomènes de transfert d'hydrogène.

Le catalyseur Cobalt-alumine présente une très faible activité acide et ne provoque pratiquement pas de modification de squelette ni de transfert d'hydrogène. Ne nécessitant pas de régénération particulière ce catalyseur semble préférable aux autres pour l'isomérisation de position des oléfines.

Dans la seconde partie en étudiant la cinétique de la réaction d'isomérisation des Méthyl-cyclopentènes sur alumine nous avons trouvé un ordre de réaction voisin de 0,6 et une énergie d'activation d'environ 27 kilocalories par mole.

Cette étude nous a conduit à comparer deux aluminas radicalement différentes ; dans les deux cas il semble que des phénomènes de compensation nuisent à la cohérence de certaines interprétations, notamment le rapport des activités diffère notablement du rapport des facteurs préexponentiels.

Devant ces divergences nous avons voulu dans la troisième partie comparer un certain nombre d'aluminas et trouver les relations qui existent entre les propriétés physiques et chimiques. Les résultats demeurent décevants ; seule l'identification par diffraction électronique apporte aux mesures d'activité intrinsèque un remarquable complément ; si nous groupons les solides par degré d'activité (forte, moyenne ou faible) il apparaît qu'à chacun de ces groupes correspond une composition donnée (mélange de phases). Il n'est pas exclu que ce soit là un moyen simple d'investigation de ces composés.

Par ailleurs une étude semblable à la précédente a été réalisée sur une alumine hydratée en fonction de la teneur en eau et a montré que les propriétés de ces solides dépendent fortement de leur état d'hydratation ; il est remarquable de noter que pour une teneur en eau privilégiée, certaines propriétés telles que l'acidité et l'activité spécifique offrent chacune un maximum.

Enfin on peut dire que l'activité isomérisante d'une alumine dépend fortement de son état d'hydratation, de sa structure, de sa texture et de sa composition. Il faut retenir aussi l'excellente activité des aluminas préparées par hydrolyse des alcoolates.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) V.N. IPATIEFF & N. ORLOW - Ber. 1927. 60. 1963
- (2) J.E. VANCE & J.K. DIXON - J. Amer. Chem. Soc. 1941. 63. 176.
- (3) S.G. HINDIN & S.W. WELLER - J. Phys. Chem. 1956. 60. 1501. 1506.
- (4) G.D. LYUBARSKII & M. Ya KAGAN - Chem. Abstracts 35. 3 613.
- (5) J.E. GERMAIN, L. BASSERY & M. BLANCHARD - Bull. Soc. Chim. 1958. p. 958.
- (6) H. PINES & W.O. HAAG - J. Amer. Chem. Soc. 1960. 82. 2471.
- (7) W.O. HAAG & H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1960. 82. 2488.
- (8) C.N. PILLAI & H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1961. 83. 3 274.
- (9) H. PINES & W.O. HAAG - J. Amer. Chem. Soc. 1961. 83. 2847.
- (10) H. PINES & G. BENOY - J. Amer. Chem. Soc. 1960. 82. 2483.
- (11) H. PINES & CHAO TUNG CHEN - J. Amer. Chem. Soc. 1960, 82. 3 562.
- (12) C.N. PILLAI & H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1961. 83. 3 274.
- (13) M. MARCQ - Thèse. Mai 1963. LILLE.
- (14) V.N. IPATIEFF : U.S. PATENT 1 993 513, 2 018 066, 2 020 649, 2 057 433, 2 060 871.
- (15) H. PINES & H.E. ESCHINAZI - J. Amer. Chem. Soc. 1955. 77. 6 314.
- (16) V. MARK & H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1956. 78. 5 946.
- (17) W.O. HAAG & H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1960. 82. 387.
- (18) H. PINES - Journal of Organic Chemistry. 1958. 23. 328.
- (19) H. ADKINS & A.K. ROEBUK - J. Amer. Chem. Soc. 1948. 70. 4 041.
- (20) K. ALDER & F.H. FLOCK - Chemische Berichte 1956. 89. 1 732.
- (21) W. BAILEY & W.F. HALE - J. Amer. Chem. Soc. 1959. 81 651.
- (22) M. BLANCHARD - Thèse. Juillet 1961. LILLE.
- (23) J.E. GERMAIN & M. BLANCHARD - Bull. Soc. Chim. 1958. 1 000.
- (24) E. GIL AV & J. SHABTAI - Chem. and Ind. 1959. p. 1 630.
- (25) J. SHABTAI & E. GIL AV - Tetrahedron Letters 9. 1964. p. 467.
- (26) H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1957. 79. 1 698.
- (27) J.E. GERMAIN, L. BASSERY & R. MAUREL - CR t 260. 1965 p. 560.

- (28) E. GIL AV & J. SHABTAI - CR t 260. 1965 p. 560.
- (29) A. LABBAUF & F.D. ROSSINI - J. Phys. Chem. 1961. 65.
- (30) F.D. ROSSINI - Chem. Rev. 1940. 27. 1.
- (31) F. CIAPETTA & C.J. PLANK - Catalysis Reinhold Corp. New York 1954. T.I., p. 344.
- (32) G. EGLOFF - Physical Constants of Hydrocarbons. Reinhold New York 1954, Volume 2.
- (33) C.L. THOMAS - Ind. Eng. Chem. 41. 2564 (1949).
- (34) A. GRENALL - Ind. Eng. Chem. 41. 1485 (1949).
- (35) A.G. OBLAD, T. MILLIKAN & G.A. MILLS - Advances in Catalysis III, 199, 1951.
- (36) M.W. TAMELE - Disc. Faraday Society. 8. 270. 1950.
- (37) O. JOHNSON - J. Phys. Chem. 59. 827 (1955).
- (38) H.A. BENESI - J. Amer. Chem. Soc. 78. 5490. 1956.
- (39) H.A. BENESI - J. Phys. Chem. 61. 970. 1957.
- (40) V.C.F. HOLM, G.C. BAILEY & A. CLARCK - J. Phys. Chem. 63.2.129. 1959.
- (41) Yukata KUBOKAWA - J. Phys. Chem. 769. 1963.
- (42) A.E. HIRSCHLER - J. of. Catalysis. 2. 428.439. 1963.
- (43) Y. TRAMBOUZE, L. de MOURGUES & M. PERRIN - J. Chim. Phys. 51. 723. 1954.
- (44) American Petroleum Institute - Tables.
- (45) L. PONSOLLE & J.P. JOLY - 83° Congrès de l'AFAS. Lille Juillet 1964
- (46) T. MILLIKAN, G.A. MILLS & A.G. OBLAD - Discussions of Faraday Society 8. 279. 1950.
- (47) W.G. APPLEBY, C.J. DOBRATZ & S.W. KAPRANOS - J. Amer. Chem. Soc. 66. 1938. (1944).
- (48) H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 55. 3892. (1933).
- (49) V.N. IPATIEFF, H. PINES & R.E. SCHAAD - J. Amer. Chem. Soc. 56.2696. (1934).
- (50) M. GUISNET - Laboratoire de Chimie Générale. Lille. Thèse en cours.
- (51) L. BOVE - Laboratoire de Chimie Générale. Lille. Thèse en cours.
- (52) H.C. STUMPF, A.S. RUSSELL, J.W. NEWSOME & C.M. TUKER - Ind. Eng. Chem. 1950. 42. 1398.
- (53) M.K.B. DAY & V.J. HILL - J. Phys. Chem. 1953.57.946 ; Nature 1952.170.539.
- (54) J.F. BROWN, D. CLARK & W.N. ELLIOTT - J. Chem. Soc. 1953. 84.84.
- (55) R. TERTIAN, D. PAPEE & J. CHARRIER - Comptes Rendus 1954.238.98.
- (56) R. TERTIAN & D. PAPEE - Comptes Rendus 1953.236.1565.
- (57) D. PAPEE & R. TERTIAN - Comptes Rendus 1953.236.1668.

- (58) R. TERTIAN & D. PAPEE - J. de Chimie Physique 1958. Tome 55 p. 341 .
- (59) A.K. ARCHIBALD, & M.E. McLEOD - Anal. Chem. 24. 222. 1952.



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7
PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU CYCLOHEXENE ET DES METHYL-CYCLOPENTENES.....	9
Chapitre I : Catalyseurs acides en phase vapeur.....	11
Chapitre II : Catalyseurs basiques en phase liquide.....	29
Chapitre III : Catalyseurs métalliques en phase vapeur.....	39
Chapitre IV : Mécanisme de la réaction d'isomérisation des méthyl-cyclopentènes.....	43
Conclusion de la première partie.....	50
Appendice : Synthèses des hydrocarbures.....	53
DEUXIEME PARTIE : CINETIQUE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU CYCLOHEXENE SUR ALUMINE....	57
Chapitre I : Alumine Prolabo Activée.....	59
Chapitre II : Alumine ex-isopropylate.....	79
TROISIEME PARTIE : ETUDE COMPARATIVE D'UNE SERIE D'ALUMINE.....	85
Chapitre I : Stabilité et régénération.....	87
Chapitre II : Activité spécifique.....	91
Chapitre III : Acidité et teneur en sodium.....	93
Chapitre IV : Mesures physiques.....	97
Chapitre V : Alumine ex-isopropylate.....	101
CONCLUSION GENERALE.....	105
BIBLIOGRAPHIE.....	107

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"DETERMINATION DE STRUCTURE ET DES MECANISMES DE REACTIC
EN CHIMIE ORGANIQUE PAR L'UTILISATION DES ISOTOPES"

Vu et approuvé :

LILLE le 21 Septembre 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences de LILLE,

Pour le Doyen empêché

L'Assesseur,

J. HEUBEL

Vu

et permis d'imprimer

LILLE le 23 Septembre 1965

Le Recteur de l'Académie de LILLE

G. DEBEYRE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautec-Vlps)

Dépôt légal n° 12

1966