

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN M. DEFRETIN

ASSESEURS : M. HEUBEL

M. LEBRUN

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	P. GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERJET	PAUTHENIER
CAU	LAMOTTE	ROIG
CHAPPELON	LELONG	ROSEAU
CHAUDRON	KOURGANOFF	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	A. MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS	Chimie Générale
BECART	Physique
BLOCH	Psychophysiologie
BONTE	Géologie Appliquée
BOUGHON	Mathématiques

MM.	BOURIQUET	Botanique
	CELET	Géologie Générale
	CONSTANT	Radioélectricité
	CORSIN	Paléobotanique
	DECUYPER	Mathématiques
	DEDECKER	Mathématiques
	DEFRETTIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
	DEHORS	Physique Industrielle
	DELATTE	Géologie Générale
	DELEAU	Géologie et Minéralogie
	DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Zoologie
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radioélectricité
	GLACET	Chimie Organique
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Zoologie
	HEUBEL	Chimie Minérale
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme	LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M.	LEBRUN	Radioélectricité
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	I.U.T.
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
	MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle	MARQUET	Mathématiques
	MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
	MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

MATRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématiques
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM.	GOUDMAND	Chimie Physique
	GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie Animale
	GUILLAUME	Botanique
	HANGAN (Associé)	Mathématiques
	HENRY	Physique AMIENS
	HERZ	Calcul Numérique
	HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS
	LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale
	LACOSTE	Botanique
	LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LEHMANN	Mathématiques
Mme	LEHMANN	Mathématiques
	LOUCHEUX	Chimie
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie AMIENS
	MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
	PANET	Electromécanique
	PARSY	Mathématiques AMIENS
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie Biologique
	TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
	VAILLANT	Mathématiques
	VIDAL	Physique Industrielle
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

M. L E G R O S

En hommage,

à Monsieur le Professeur BLANCHARD

Professeur à la FACULTE des SCIENCES de POITIERS.

A mes parents.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de
Chimie Organique Appliquée et de la Houille dans la FACULTE des SCIENCES
de LILLE.

Je remercie Monsieur le Professeur M. BLANCHARD qui a
inspiré et dirigé avec un intérêt constant ce travail.

Je remercie Monsieur J.P.BEAUFILS, Professeur à la
FACULTE des SCIENCES de LILLE d'avoir accepté de présider ce Jury.

Monsieur A.LABLACHE-COMBIER et Monsieur L.BASSERY qui
ont accepté de juger ce travail trouvent ici toute ma reconnaissance.

Aux HOUILLERES du BASSIN du NORD et du PAS-DE-CALAIS
qui m'ont appuyé matériellement, je tiens à adresser mes vifs remerciements.

Ceux-ci sont également acquis à mes camarades du Laboratoire,
pour leur aide et l'amitié dont ils m'ont entouré ainsi qu'a Madame G.WROBEL
pour sa précieuse collaboration.

ETUDE DES CATALYSEURS $V_2O_5 M_0O_3$ DANS

L'ISOMERISATION DES OLEFINES

Introduction.

Chapitre I : Mode opératoire.

- 1°) Montage
- 2°) Conditions opératoires
- 3°) Préparation et dosage des catalyseurs
- 4°) Analyse des produits
- 5°) Grandeurs utilisées.

Chapitre II : Isomérisation du butène 1.

- 1°) Choix d'un catalyseur
- 2°) Réduction du catalyseur
- 3°) Dosages
- 4°) Etude aux rayons X
- 5°) Influence du rapport $\frac{m}{F}$

Chapitre III : Etude de la série de catalyseurs $V_2O_5 M_0O_3$

- 1°) Activité des différents catalyseurs
- 2°) Calcul des constantes de vitesse pour un catalyseur à 25% de M_0O_3

Chapitre IV : Essais de réduction du catalyseur par d'autres composés que le butène 1 et effet de l'eau.

- 1°) Réduction par CO , CH_3OH
- 2°) Réduction par H_2
- 3°) Influence de l'eau
- 4°) Conclusion

Chapitre V : Essai de réduction par d'autres oléfines.

A) Préparation

B) Etude de ces oléfines.

1°) Hexène 1, butènes 2

2°) Néopentyl éthylène

3°) Isopentène

4°) Isobutène, propène

5°) Cyclohexène

6°) 44 diméthyl cyclohexène

7°) Conclusion.

Conclusion.

I N T R O D U C T I O N

=====

Plusieurs études entreprises sur l'oxydation catalytique des butènes en phase vapeur (1), (2), (3) ont montré que cette réaction s'accompagne d'isomérisation par déplacement de la double liaison.

Ce phénomène se reproduit, même en absence d'air, comme l'avait montré un travail effectué dans notre laboratoire (3), sur un catalyseur mixte $V_2O_5 - MoO_3$ à 400 °C. Il nous a semblé intéressant de développer cette étude préliminaire, pour essayer de généraliser à d'autres oléfines et pour vérifier les théories actuellement admises sur le mécanisme des réactions d'oxydation sur catalyseurs semi conducteurs (hypothèse du complexe allylique adsorbé)

Nous avons choisi d'utiliser uniquement ce système $V_2O_5 - MoO_3$, car c'est un des mieux étudiés en ce qui concerne sa structure (rayons X) (4), et sa sélectivité dans la production d'acide maléique à partir des butènes (5), du benzène (6) et d'autres hydrocarbures.

Après une description du montage et des catalyseurs, nous montrerons les résultats obtenus avec le butène 1. Ceux-ci nous ont conduit à examiner le comportement d'autres oléfines vis à vis de ce catalyseur, et les résultats rassemblés nous permettent d'émettre une hypothèse sur la nature des centres actifs responsables de l'isomérisation dans nos conditions de travail.

Chapitre I : Mode opératoire.

1°) Montage (fig 1)

Sur le catalyseur mixte $V_2O_5 M_0O_3$ est envoyé un mélange gazeux butène 1 azote dans des proportions bien définies.

- circuit de l'azote

La purification de l'azote est obtenue après passage sur

- du cuivre réduit chauffé à $600^\circ C$ qui retient les traces d'oxygène
- de la potasse qui retient les traces d'eau

Le gaz ainsi obtenu est pur à 99,995 %. Le débit d'azote est réglé par une vanne Edwards. Il est mesuré par un compteur sec, sa régularité est surveillée grâce à un rotamètre.

- circuit du butène

Le butène est utilisé en bouteilles de 3 000 L. fournies par la Société Spedigaz.

Sa pureté est de 99 %. Le débit également réglé par une vanne Edwards est mesuré par un débitmètre à bulles ; ce dernier nécessite un piège à potasse pour retenir les traces d'eau.

- circuit commun

Les gaz parviennent à un mélangeur. Un manomètre à mercure et un thermomètre permettent de mesurer la pression et la température des gaz avant l'arrivée dans le four dont la température est maintenue constante grâce à un régulateur associé à une thermistance. Ce four comprend une cheminée de 70 cm de hauteur et de 4 cm de diamètre dans laquelle on introduit le réacteur.

- Réacteur

Le réacteur est en pyrex. Il comprend :

- une spirale de préchauffage
- un cylindre portant à sa base une plaque frittée sur laquelle repose le catalyseur

La température au sein du catalyseur est mesurée par un thermocouple placé dans un puits.

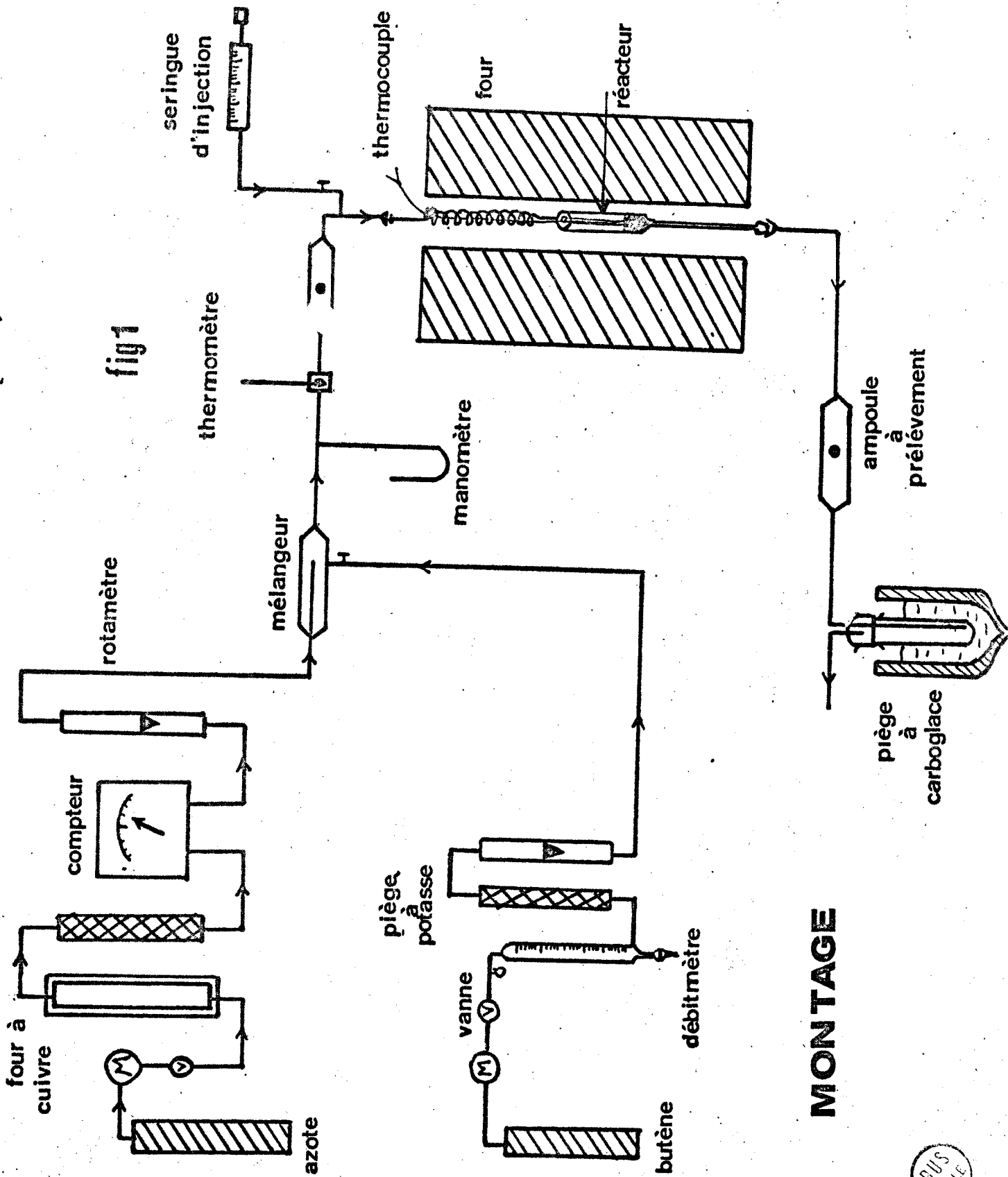


fig 1

MONTAGE

- Ampoule à prélèvement

Le gaz est prélevé par une seringue Fisher dans une ampoule à la sortie du four.

2°) Conditions opératoires.

Le butène 1 est envoyé sur le catalyseur, après dilution par l'azote de façon telle que sa pression partielle soit de 0,05 atm
Les débits sont ramenés aux conditions normales (760 mm de mercure et 0° C) en tenant compte de la surpression régnant dans le circuit.

$$\text{débit} \times \frac{T}{T + t} \times \frac{P_1}{760}$$

$$P_1 = P + \Delta P \quad (\Delta p = \text{surpression})$$

Nous avons surtout utilisé les conditions suivantes :

azote : 32 Nl/heure

butène 1 : 1,6 Nl/heure.

Choix de la température de travail.

Sur un catalyseur à 24,6 % de M_0O_3 des essais à différentes températures ont donné les taux d'isomérisation suivants :

T	300°C	320°C	370°C	400°C
% isomérisé	0 %	6 %	30 %	53,5 %

La température de travail de toutes les manipulations ultérieures est fixée à 400°C

Le catalyseur $V_2O_5 M_0O_3$ est déposé sur alumine Norton S.A. 203 inactive (diamètre des grains 1,6 à 2,5 mm)

5 g de catalyseur déposé + 5 g d'alumine sont introduits dans le réacteur. Ces 10 grammes représentent en moyenne 0,6 g d'oxydes $V_2O_5 M_0O_3$

3°) Catalyseur : Préparation et dosage.

a) Préparation

- V₂O₅. L'oxyde de vanadium est préparé à partir du métavanadate d'ammonium. Dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie, on introduit 2,5 l. d'eau distillée, 80 g de métavanadate d'ammonium et on dissout en agitant une heure à 70°C.

On ajoute ensuite une solution nitrique (60 cc d'HNO₃ concentré dans 0,6 l d'eau distillée) dans la capsule en maintenant la température à 70°C.

La fin de la réaction est vérifiée par le virage du papier congo au bleu. La solution est ensuite portée à ébullition pendant une demi-heure et on vérifie que le papier congo vire toujours au bleu sinon on ajoute de l'acide nitrique dilué.

On refroidit à 30°C tout en agitant pour maintenir le précipité en suspension. Ce dernier est filtré et lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavage et séché à l'étuve à 100° - 120°C.

- Catalyseur V₂O₅ MnO₃ déposé (à 25 % de MnO₃)

Dans une capsule de quartz 250 cm³ d'acide chlorydrique R.P. sont ajoutés à 31 g de V₂O₅. La solution est chauffée modérément pendant deux heures jusqu'à dissolution totale. On additionne alors 12 g d'acide molybdique et le mélange est concentré à mi-volume par une douce ébullition. A cette solution est alors ajouté :

30 c m³ d'éthanol (96°)

30 cm³ d'HCl R.P.

30 cm³ d'eau distillée

210 g. d'alumine en grains

(de 1,6 à 2,5 mm de diamètre)

Après agitation, le contenu de la capsule est évaporé à sec jusqu'à disparition des vapeurs blanches de chlorure d'ammonium. Les grains sont alors tamisés pour ne laisser que ceux compris entre 1,6 et 2,5 mm de diamètre.

b) Dosage du catalyseur neuf

- Dosage de V_2O_5 seul.

Le vanadium pentavalent est réduit en vanadium tétravalent par le sel de Mohr, soigneusement dosé avant emploi par le bichromate de potassium $\frac{N}{10}$ (17). Pour cela, il faut dissoudre le vanadium dans H_2SO_4 9 N et ensuite ramener cette solution à 3 N 15 cm³ d' H_3PO_4 R.P. sont alors additionnés. La titration est faite par le fer ferreux jusqu'à disparition de la couleur violette de diphényl amine sulfonée, utilisée comme indicateur.

- dosage de V_2O_4

Le pH de la solution ne doit pas être inférieur à 1,5 (en ajoutant de l'acétate de sodium jusqu'à neutralisation d'une partie de l'acide s'il y a lieu). Cependant à pH = 2 les sels de vanadyle commencent à s'oxyder à l'air. La solution est dosée à chaud (40 à 50°C) par le permanganate de potassium.

- dosage de MoO_3

Les oxydes de molybdène et de vanadium sont dosés ensemble. On utilise la réduction par le zinc jusqu'à Mo^{+3} pour l'oxyde de molybdène et V^{+2} pour l'oxyde de vanadium. (16) (17)

Pour cela, dans la colonne remplie de zinc, on fait passer 100 cm³ d' H_2SO_4 N. Dans la fiole à vide en relation avec la colonne sont introduits 30 cm³ d'alun ferrique et 4 cm³ d' H_3PO_4 concentré. La solution de molybdate amenée à 100 cm³ et 9 N en H_2SO_4 est ensuite versée dans la colonne, puis 200 cm³ d' H_2SO_4 N et enfin 100 cm³ d'eau.

Le fer ferreux libéré est dosé par le permanganate de potassium $\frac{N}{10}$. Connaissant la masse d'oxyde de vanadium dans un gramme de catalyseur déposé, il est aisé de déduire la masse d'oxyde de molybdène et de là, le pourcentage molaire de MoO_3 par rapport aux oxydes présents dans le catalyseur.

Caractéristiques des catalyseurs préparés.

N°	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	V ₂ O ₄	M ₂ O ₃	$\frac{-v^{4+}}{V \text{ total}}$	% molaire de M ₂ O ₃ des oxydes
1	89,7	9,1	1,2	0	12,9	0
2	82,9	13,9	1,65	1,56	10,7	11,8
3	87,9	7,72	1,59	2,73	17,1	24,6
4	90,96	4,7	0,83	3,58	16,3	47,5
5	87,09	3,54	0,57	8,8	14,3	75,5
6	86,3	1,65	0,25	11,8	14,3	89,3
7	87,1	1,38	0,21	11,4	13,8	97,5
8	88,1	0	0	11,9		100

4°) Analyse des produits

Les produits recueillis lors de l'étude de l'isomérisation du butène 1, tant les produits de réduction du catalyseur que les produits d'isomérisation sont des gaz.

Ces gaz sont analysés par chromatographie. Chacun d'entre eux a été identifié à l'aide d'échantillons témoins injectés simultanément

Gaz	temps de rétention
CO ₂	20''
N ₂	32''
CO	40''
Butène 1	2'37''
Butène 2 trans	3'15''
Butène 2 cis	3'50''
Butadiène	5'30''

L'appareil utilisé est un analyseur de gaz Fisher comportant deux colonnes montées en série.

Le gaz porteur est l'hélium et il passe à la vitesse de $85 \text{ cm}^3/\text{mn}$. La première colonne est remplie d'hexaméthyl phosphoramid (H.M.P.A.) à 30 % sur chromosorb P 60/80 mesh et sépare l'anhydride carbonique et les butènes.

La deuxième colonne garnie de tamis moléculaire 13 X sépare l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone

Des volumes connus de butène 1 et de butène 2 cis (ou trans) sont injectés. Si h_1 et h_2 sont les hauteurs de pics obtenus sur l'enregistreur et v_1 , v_2 les volumes de butène 1 et de butène 2 cis (ou trans) dans l'échantillon analysé la courbe $(\frac{h_1}{h_2})$ en fonction de $(\frac{v_1}{v_2})$ est une droite. La pente de la droite permet de déterminer le coefficient α dont il faut multiplier $\frac{h_1}{h_2}$ pour obtenir $\frac{n_1}{n_2}$

$$n_1 = \text{moles de butène 1}$$

$$n_2 = \text{moles de butène 2 cis}$$

$$= 1,22 \text{ (butène 2 trans par rapport au butène 1)}$$

$$= 1,52 \text{ (butène 2 cis par rapport au butène 1)}$$

5°) Grandeurs utilisées.

- $\bar{\delta} = \frac{m}{F}$ C'est le rapport de la masse d'oxydes de vanadium et de molybdène (exprimée en gramme) au débit d'hydrocarbure (exprimé en mole/heure).

$$\bar{\delta} = \frac{m}{F} \text{ (en g x h x mole}^{-1}\text{)}$$

- dilution

$$\text{dilution} = \frac{\text{litres d'azote/heure}}{\text{litres de butène 1/heure}}$$

- % isomérisé

$$\% \text{ isomérisé} = \frac{\text{moles de butène 2}}{\text{moles de butène 1 introduites}}$$

- Activité

L'activité du catalyseur est la pente de la courbe : pourcentage de butène 1 transformé en fonction de $\frac{m}{F}$. Elle s'exprime en mole x gramme⁻¹ x heure⁻¹

Chapitre II : Isomérisation du butène 1

1°) Choix d'un catalyseur.

Le maximum d'activité trouvé pour les catalyseurs $V_2O_5 M_0O_3$ dans l'oxydation du butène 1 se situe aux environs de 25 % d'oxyde de molybdène. En ce qui concerne l'isomérisation du butène 1 notre étude a été réalisée également sur ce catalyseur qui semble présenter les meilleures conditions.

2°) Réduction du catalyseur.

a) Evolution de l'isomérisation (fig.2)

Une prise de gaz faite dans l'ampoule à prélèvement de sortie deux minutes après le début de la manipulation montre que le pourcentage isomérisé est important (de l'ordre de 40 %). Puis la proportion de butène 2 diminue très rapidement pour atteindre son minimum après 15 mn de passage des gaz à débit constant. Ce minimum d'isomérisation est de 8 %. Ensuite la teneur en butènes 2 croît de nouveau pour atteindre un maximum au bout de 2 h.10 mn. de manipulation (53,5 %). Le catalyseur s'encrasse lentement après ce maximum (environ 10 % en 5 heures de manipulation). En augmentant la pression partielle de butène 1 et en gardant le même débit, le maximum d'isomérisation est plus faible et l'encrassement plus important (fig 2). Ainsi, si la pression partielle passe de 0,05 à 0,1, le maximum d'isomérisation est 47 % et la pente de la courbe d'encrassement est 1,7 fois plus grande.

Il n'y a aucune trace d'isobutène dans les gaz. Ceci a été confirmé en remplaçant la colonne I de H.M.P.A. du Fisher qui ne sépare pas le butène 1 et l'isobutène par une colonne en aluminium remplie de dinéthyl sulfolane à 30 % sur chromosorb P 45-60 mesh. Un mélange des différents butènes donne les temps de rétention :

Butène 1	6 mn 45 s
Isobutène	7 mn 20 s
Butène 2 trans	8 mn 25 s
Butène cis	9 mn 35 s

% isomérisation
du butène
($\frac{m}{F} = 3,85 \text{ g h mole}^{-1}$)

fig2

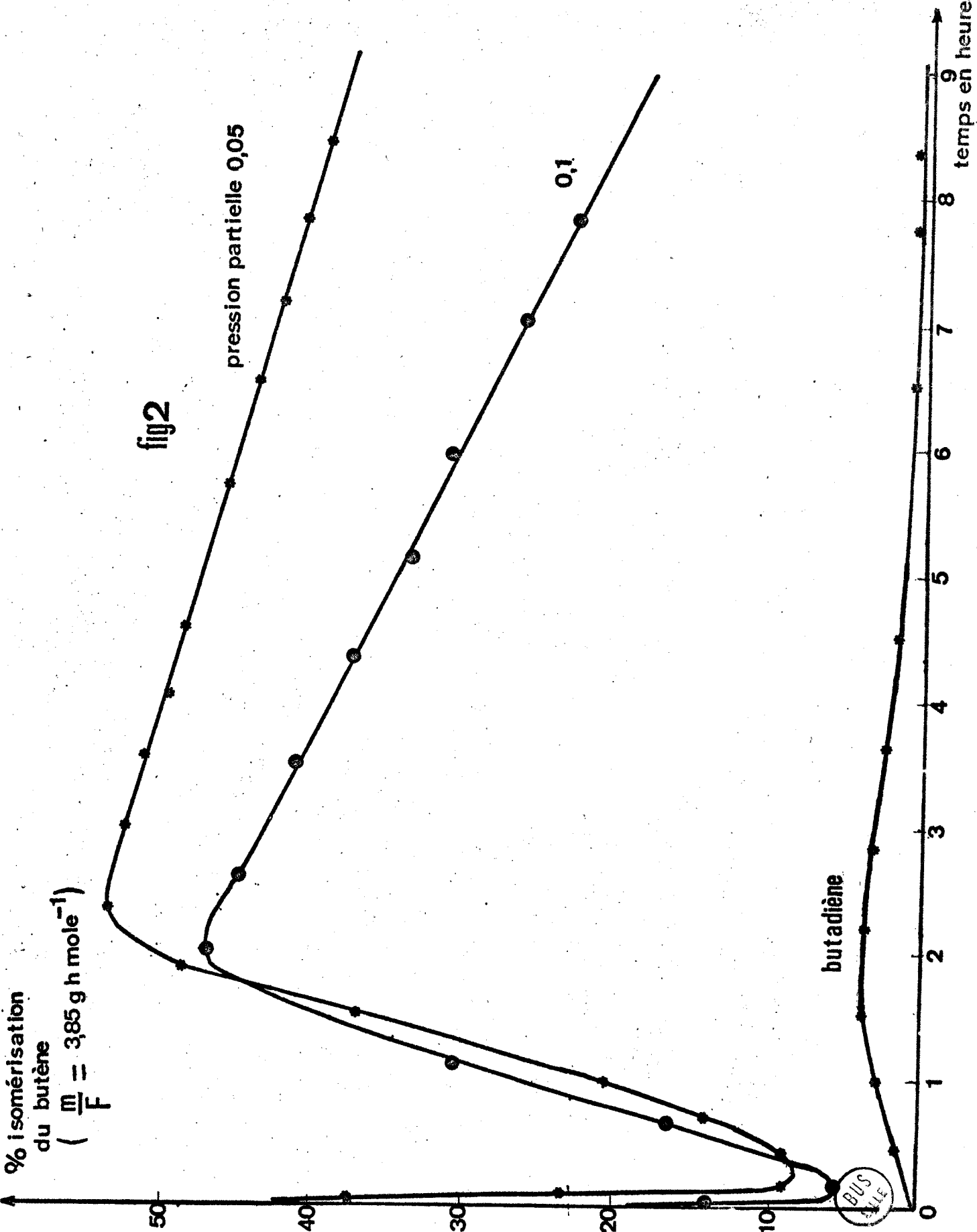
pression partielle 0,05

0,1

butadiène



temps en heures



b) Réduction du catalyseur pendant l'isomérisation.

Au début de la réaction il y a formation d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique dont la teneur en fonction du temps diminue fortement.

Temps	2'	7'	15'	20'	27'
CO ₂	8 %	4	1,3	0,5	E
CO	5 %	2,2	0,5	E	E

Cette oxydation donne sans doute d'autres produits tels aldéhydes, cétones, anhydride maléique qu'on ne peut détecter dans nos conditions de travail.

D'autre part la réduction du catalyseur s'accompagne de la formation de butadiène :

Temps	10'	1 h	1 h30	2 h10	3 h	5 h	6 h20	7 h40	9 h
$\frac{\text{moles de butadiène}}{\text{moles de butène 1 introduites}}$	1,2	2,7	3,3	2,9	2,5	1,2	0,7	0,5	0,3

Le maximum de butadiène est atteint après 1 h 40 mn de manipulation. Ce maximum correspond à la partie ascendante de la courbe d'isomérisation.

c) Régénération du catalyseur.

Le catalyseur est régénéré par un courant d'oxygène (ou d'air) qui brûle le carbone déposé. Cette régénération réoxyde en même temps le catalyseur.

Après neuf heures de manipulation, le passage d'un courant d'air fait monter très rapidement la température jusqu'à 470° C. Après 30 minutes de régénération la température redescend à 400° C

Les courbes d'isomérisation sont parfaitement reproductibles après chaque cycle.

D'autre part avant chaque manipulation le circuit est balayé pendant une heure par un courant d'azote pour supprimer toute trace d'oxygène dans le circuit.

3°) Dosages (fig.3)

Les dosages nécessitent certaines précautions. Après passage du butène pendant un temps défini, les extrémités du réacteur sont fermées avant de sortir ce dernier du four. On le laisse refroidir à température ambiante. Le catalyseur peut alors être mis en solution.

a) Dosage du vanadium pentavalent.

Temps	0'	10'	25'
$\frac{V^{5+}}{V \text{ total}}$	79,7 %	1,1	0

Le creux de la courbe d'isomérisation correspond à la disparition totale de V_2O_5

b) Dosage du vanadium réduit

Résultats

Temps	0'	10'	25'	55'	1 h 30	2 h	4 h 20	10 h 05
$\frac{V^{4+}}{V \text{ total}}$	20,3	98,9	79	66,3	61,5	57,6	56,5	47,7
$\frac{V^{3+}}{V \text{ total}}$	0	0	21	33,7	38,5	42,4	43,4	52,3

Ces résultats sont donnés en admettant que tout le vanadium est tétravalent avant de devenir trivalent.

Δ cc³ KMnO₄ $\frac{N}{10}$

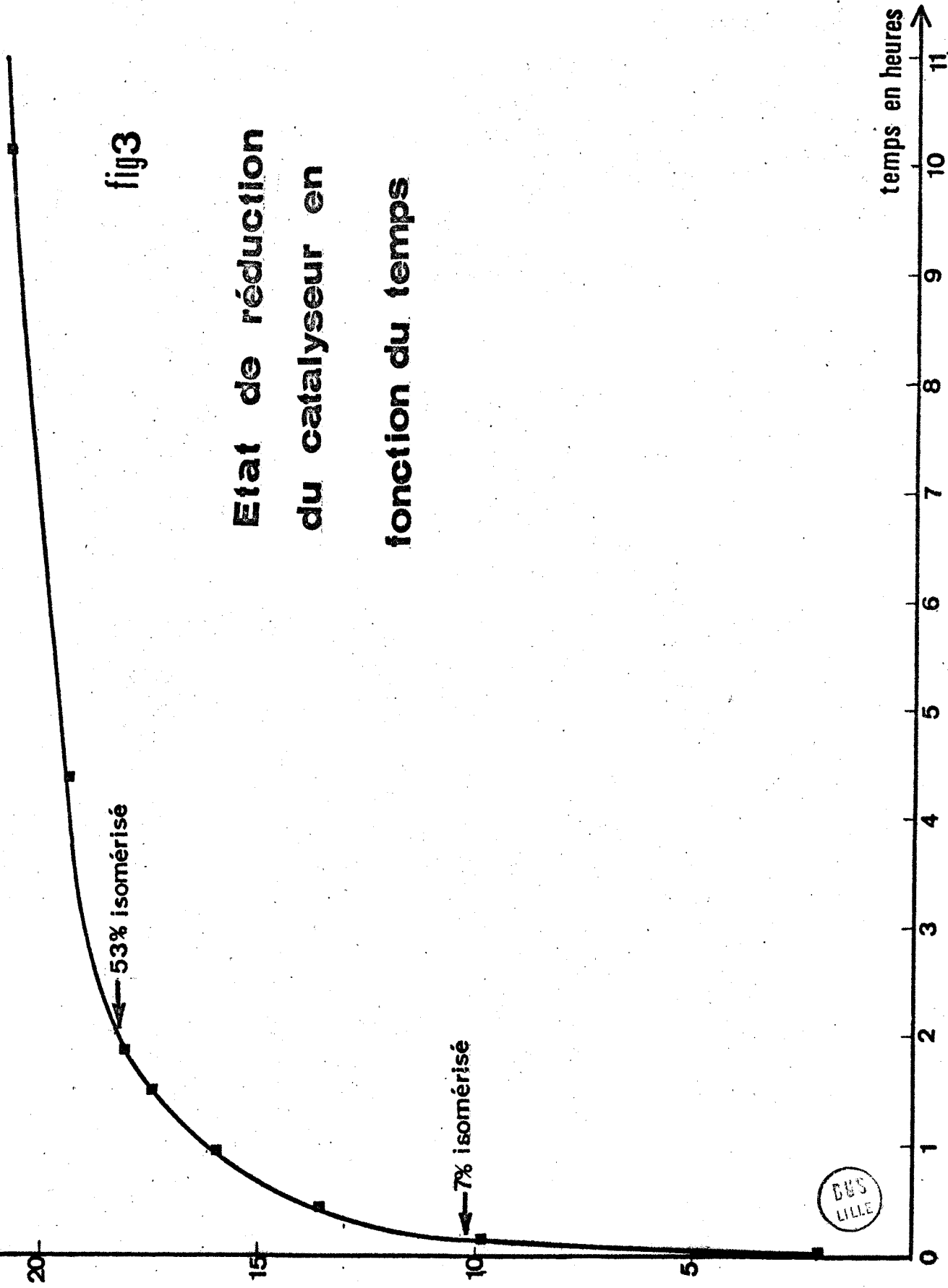


fig3

Etat de réduction
du catalyseur en
fonction du temps



c) Dosage des oxydes de molybdène.

A la solution de molybdate 3 N est ajouté une solution de fer ferrique. Le fer ferreux Fe^{++} est dosé par le permanganate de potassium $\frac{N}{10}$

Résultats

Temps	0'	10'	25'	55'	1h 30	2 h	4 h 20	10 h
Mo^{6+}	100 %	94,7	73,3	64,4	46,7	41,1	28,9	2,2
(Mo^{3+})	0	5,3	26,7	35,6	53,3	58,9	71,1	97,8

Les résultats trouvés pour le vanadium et le molybdène réduits sont valables pour des oxydes de vanadium et des oxydes de molybdène et non pour des phases $V \times Mo_y O_3$. Tout au plus permettent-ils de mettre en évidence un certain état de réduction du catalyseur.

4°) Etude du catalyseur aux rayons X (13)

L'isomérisation du butène doit se faire sur un catalyseur non déposé pour pouvoir le récupérer plus facilement. La courbe d'isomérisation avec un catalyseur en poudre est en tout point comparable à celle obtenue avec un catalyseur déposé.

Les équidistances des plans réticulaires des oxydes et phases du catalyseur mesurées à partir du diamètre des anneaux de diffraction donnent suivant le temps de réduction par le butène 1, les résultats suivants :

(ces équidistances sont exprimées en Angstrom).

Catalyseur neuf	réduction : 12'	réduction 1 h 05	réduction 2 h 10
5,74 Å	4,26	5,95	5,95
4,22	3,50	4,07	3,54
3,41	3,19	3,56	3,25
2,90	3,12	3,31	3,12
2,73	2,66	3,25	3
2,63	2,42	3,14	2,68
1,94	2,13	2,86	2,42
1,80	1,94	2,43	2,16
1,66	1,87	2,15	2,01
	1,66	1,88	1,87
		1,67	1,67

Sur ce tableau ne sont indiqués que les principales raies.
Les raies faibles ne sont pas mentionnées.

- Catalyseur neuf V_2O_5 , M_0O_3 + $M_0 O_2$

- Catalyseur réduit 12 minutes

-oxydes inférieurs VO_2 , $VO_{1,87}$, $V_{12}O_{26}$

-raies indéterminées

- Catalyseur réduit 1 h 05 mn

-oxydes inférieurs $VO_{1,87}$

-phases $M_0_4 V_6O_{25}$, $M_0 O_8 V_2$

-raies indéterminées

- Catalyseur réduit 2 h 10 mn

-oxydes inférieurs $VO_{1,87}$, V_2O_3

-phases $M_0_4 V_6O_{25}$, $M_0 O_8 V_2$

- raies indéterminées.

Dans ces deux derniers cas, la phase $M_0_2 V_2$ est plus importante que la phase $M_0_4 V_6 O_{25}$. Il semble donc que l'apparition de cette phase contribue essentiellement à l'isomérisation du butène 1.

5°) Influence du rapport $\frac{m}{F}$

Calcul de $\bar{\delta}$ pour 0,6 g de catalyseur déposé

$$\bar{\delta} = \frac{0,6 \times 22,4 \times 273}{\text{débit de butène 1 en l/f} \times 673} = \frac{5,85}{F} \text{ g} \times \text{h} \times \text{mole}^{-1}$$

La variation du pourcentage de butène 2 trans et de butène 2 cis obtenu à partir de butène 1 pour un catalyseur à 24,6 % de MoO₃, en fonction de $\bar{\delta}$, montre que plus $\bar{\delta}$ est grand, plus le maximum d'isomérisation est élevé et plus il est atteint tardivement.

Chapitre III : Etude de la série de catalyseurs $V_2O_5M_0O_3$

1°) Activité des différents catalyseurs.

a) V_2O_5 Le catalyseur V_2O_5 seul déposé sur alumine présente comme caractère isomérisant la première partie descendante de la courbe d'isomérisation obtenue avec un catalyseur mixte. La manipulation a été faite avec un débit global de 10 l/heure et la même pression partielle (0,05). Cette courbe prouve le caractère isomérisant de l'oxyde V_2O_5 mais une fois V_2O_5 réduit, il n'y a pratiquement plus isomérisation (fig 5)

b) M_0O_3 Aucune trace d'isomérisation.

c) catalyseurs $V_2O_5 M_0O_3$

Pour ces différents catalyseurs (6catalyseurs) on fait varier δ . Le taux de conversion à faible δ est d'autant plus grand que le pourcentage de M_0O_3 est élevé. Les catalyseurs à plus grande proportion de M_0O_3 sont plus actifs.

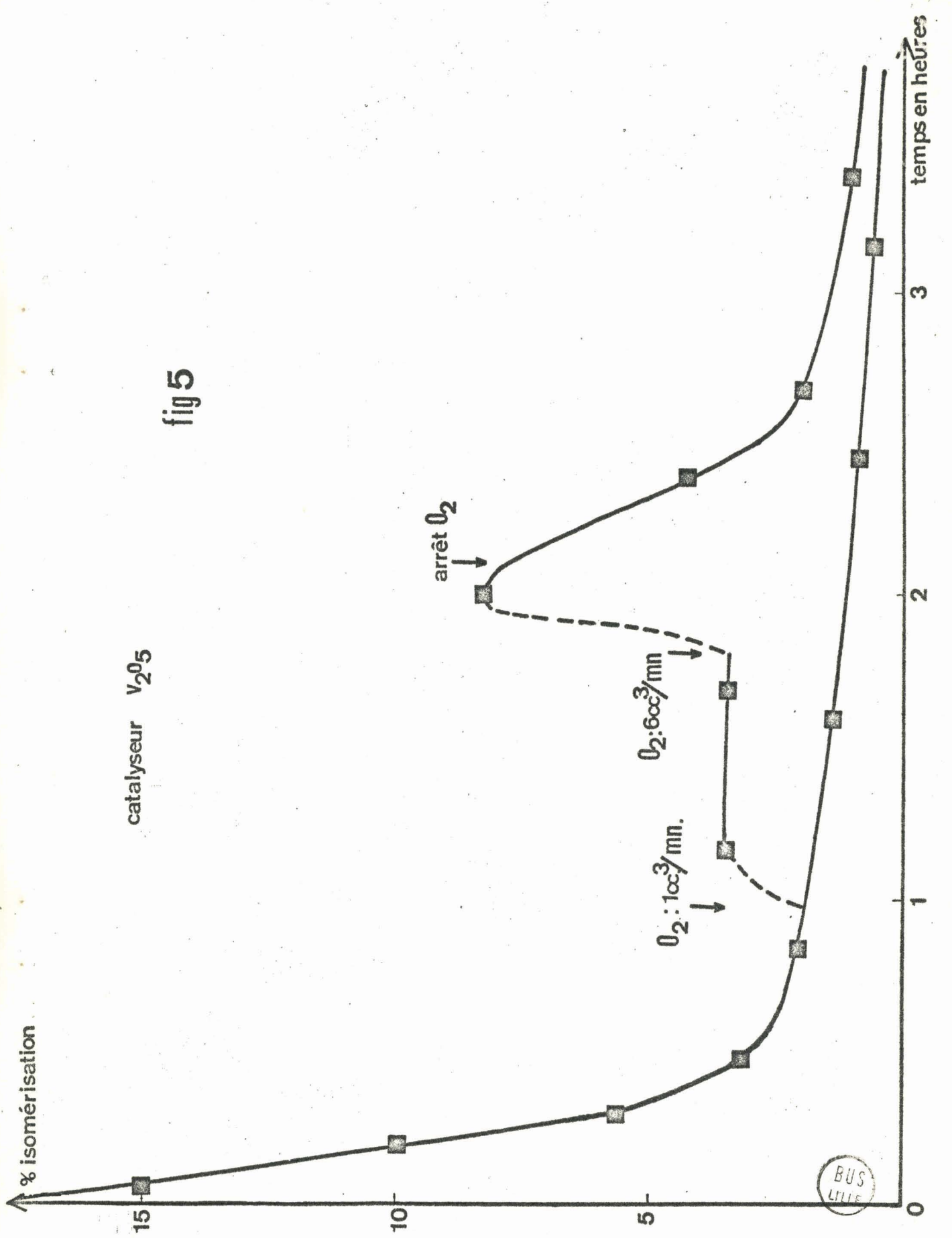
Par contre, pour de grands δ , le palier d'équilibre butène 1 butène 1 \rightleftharpoons butène 2 n'est pas atteint. Ceci prouve que les catalyseurs à fort pourcentage de M_0O_3 s'encrassent plus vite. Dans le calcul des activités, de faibles masses de catalyseur sont utilisées (100 mg de catalyseur effectif $V_2O_5 M_0O_3$)

Le catalyseur déposé est dilué avec de l'alumine de façon que la masse globale soit de 2 g.

Exemple Soit un catalyseur de cette série. Pour un δ donné le mélange gazeux azote-butène 1 passé dans le circuit jusqu'à son maximum d'isomérisation.

Une fois ce maximum atteint, on fait varier δ . Différents pourcentages d'isomérisation sont obtenus. δ initial est repris : la même valeur du pourcentage isomérisé est de nouveau obtenue.

En conséquence, le catalyseur ne s'est pratiquement pas encrassé, et les différents pourcentages d'isomérisation mesurés peuvent être considérés comme les maximums d'isomérisation pour ces différents δ .



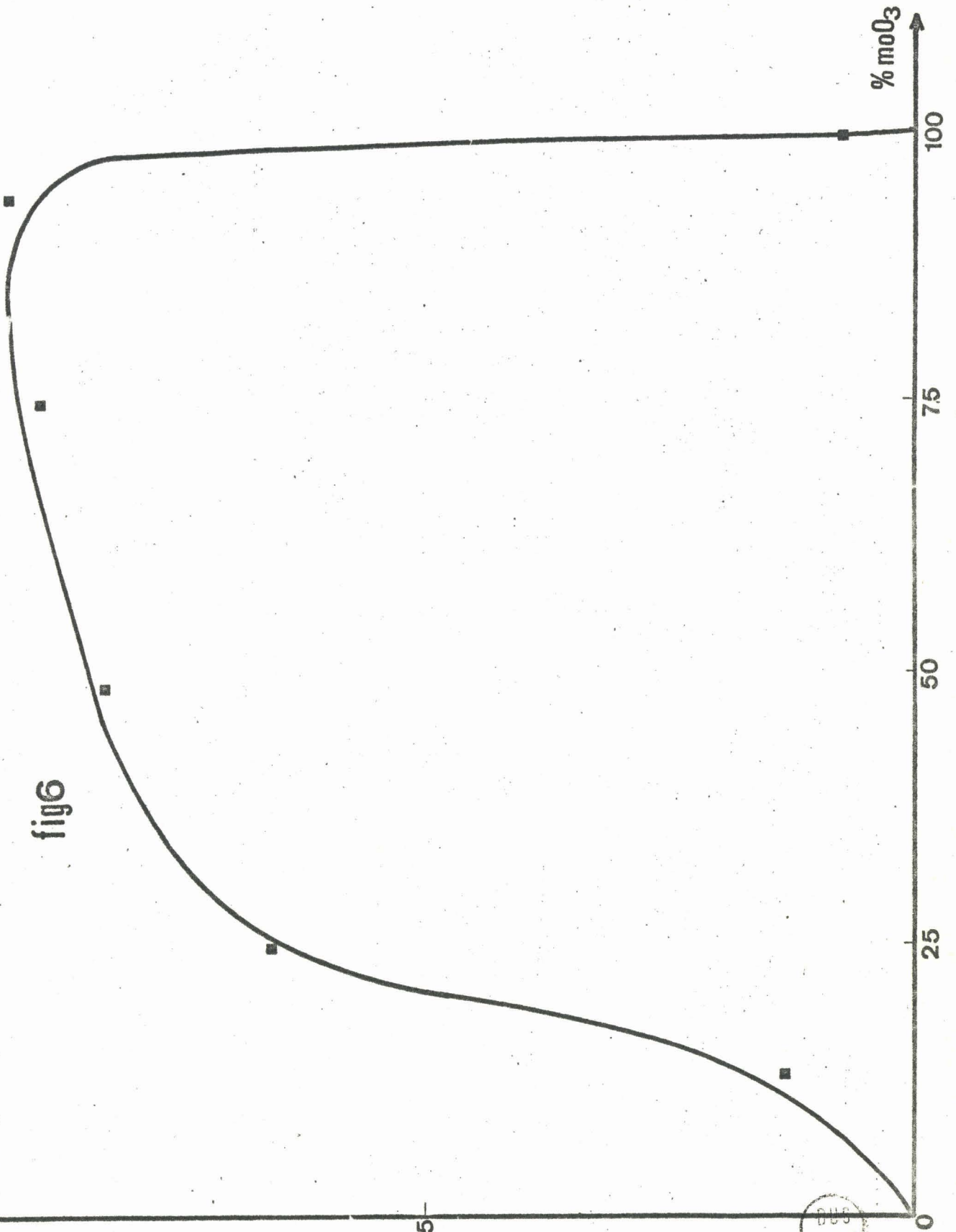
catalyseur V_2O_5

fig 5



50 Δ activité
(mole \cdot g $^{-1}\cdot$ h $^{-1}$)

fig6



DUS
LILLE

Catalyseur	2	3	4	5	6	7
% MnO_3	11,8	24,6	47,5	75,5	89,3	90,7
Activité mole x g^{-1} x h^{-1}	6	34	41	44	48	3

Nous avons vérifié que le degré de réduction du catalyseur ne dépend pas de δ

Pour cela, le catalyseur a été dosé après un même temps de réduction (de façon que le maximum d'isomérisation soit atteint pour ces δ)

Temps de réduction 3 h 30 mn

$g \times h \times mole^{-1}$	cm^3 de $K Mn O_4 \frac{N}{10}$ (dosage global des oxydes sur 1 g de catalyseur)
1,17	18,2
2,06	18,1
3,31	18,2
9,81	17,9
33,1	17,7

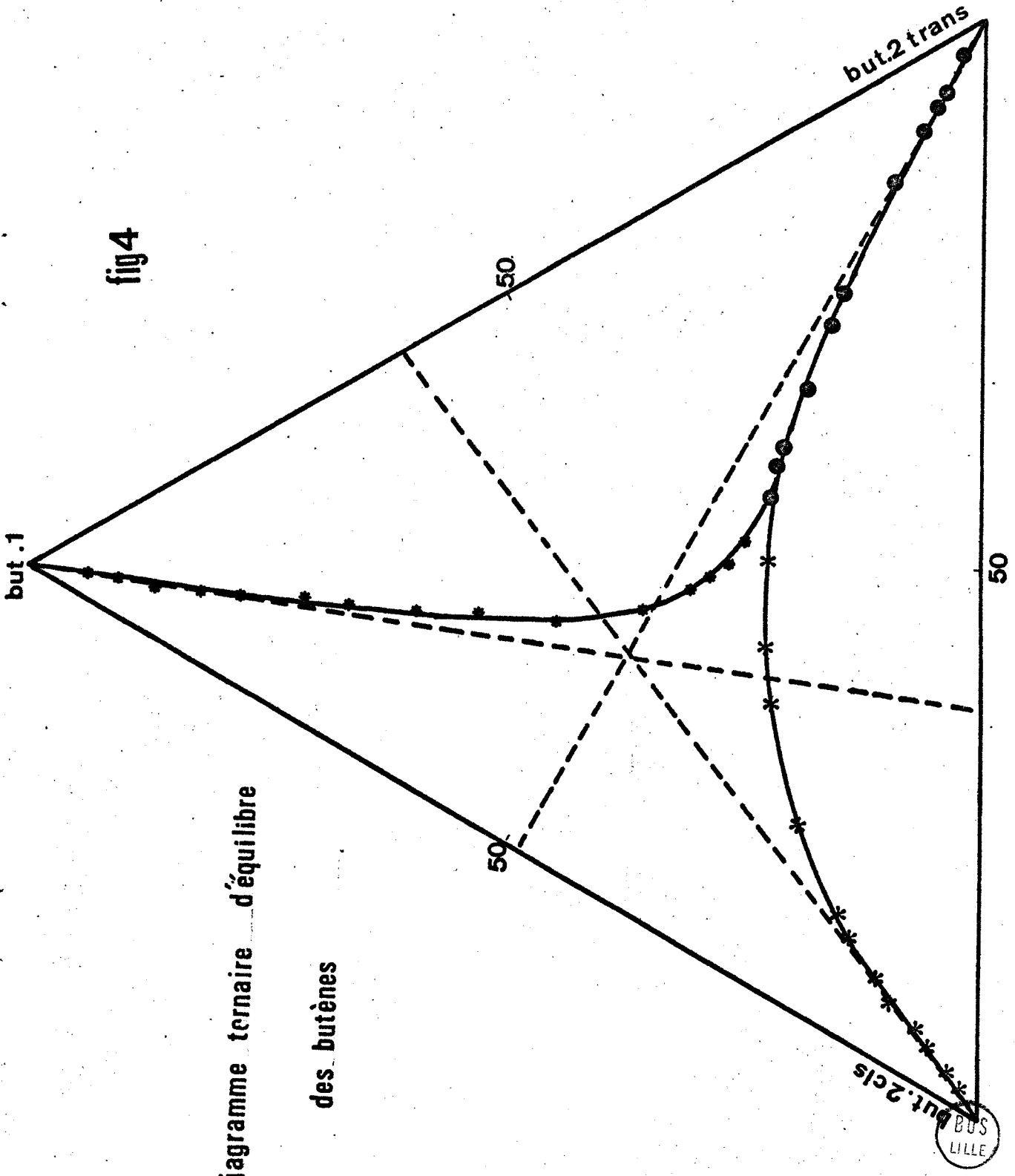
2°) Calcul des constantes de vitesse pour un catalyseur à 25 % de MnO_3

Une étude détaillée de l'isomérisation du butène 2 trans et du butène 2 cis en fonction de δ a été entreprise pour pouvoir construire le diagramme ternaire de l'isomérisation des butènes en partant successivement de chacun d'entre eux (fig 4)

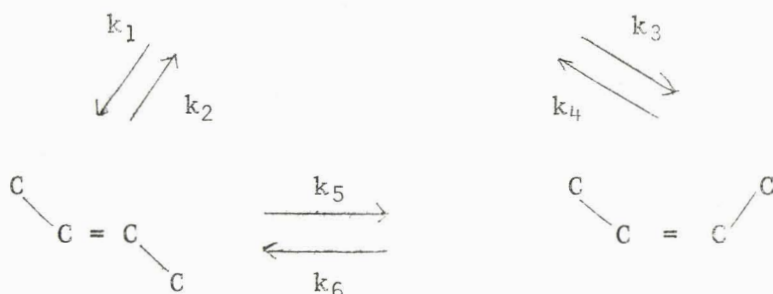
Diagramme ternaire d'équilibre

des butènes

fig 4



A 400° C, la composition à l'équilibre :



calculée d'après les données thermodynamiques est la suivante :

- 24 % en butène 1
- 32 % en butène 2 cis
- 44 % en butène 2 trans.

Il existe un système de 6 constantes de vitesse donné par l'équation :

$$\frac{k_1 k_5 k_4}{k_3 k_2 k_6} = 1$$

Entre ces constantes de vitesse on a les relations

$$(1) \quad \frac{k_4}{k_6} = \frac{61,5}{38,5} \quad \frac{k_3}{k_1} = \frac{62}{38} \quad (2)$$

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{49}{51} \quad (3)$$

- (1) obtenu à partir du butène 2 cis
- (2) obtenu à partir du butène 1
- (3) obtenu à partir du butène 2 trans.

Le rapport des constantes de vitesse est proportionnel à la pente de ces différentes courbes.

Pour pouvoir calculer toutes les constantes de vitesse, l'une d'entre elles est fixée soit $k_2 = 1$

$$\rightarrow \frac{k_2}{k_5} = \frac{1}{k_5} = \frac{49}{51} \quad k_5 = 1,04$$

$$(4) \quad \frac{d \text{ But 1}}{dt} = (k_1 + k_3) 0,24 - k_2 \times 0,44 - k_4 \times 0,32 = 0$$

$$(5) \quad \frac{d \text{ But 2 trans}}{dt} = (k_2 + k_5) 0,44 - k_2 \times 0,24 - k_6 \times 0,32 = 0$$

$$(6) \quad \frac{d \text{ But 2 cis}}{dt} = (k_4 + k_6) 0,32 - k_3 \times 0,24 - k_5 \times 0,44 = 0$$

Deux de ces dernières équations entraînent la troisième

$$(k_1 + \frac{62}{38} k_1) 0,24 - 0,44 - k_4 \times 0,32 = 0 \quad (7)$$

$$- (1 + \frac{51}{49}) \times 0,44 + k_1 \times 0,24 + 0,32 \times \frac{38,5}{61,5} k_4 \quad (8)$$

En multipliant (7) par $\frac{38,5}{61,5}$ et en additionnant à (8), on obtient

$$0,395 k_1 - 0,274 - 0,9 - 0,24 k_1 = 0 \quad k_1 = 1,85$$

$$(2) \quad \frac{k_3}{1,85} = \frac{62}{38} \quad k_3 = 3,04$$

k_1, k_2, k_3 , sont remplacés dans les équations (4) et (1)

$$k_4 = 2,28$$

$$k_6 = 1,43$$

Ces constantes peuvent être comparées à celles obtenues par Pines qui a étudié l'isomérisation des butènes sur alumine à 230° C (7)

Cte de vitesse	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
alumine 230°C	3,8	1,0	9,1	4,6	2,4	4,6
V_2O_5, MoO_3 400° C	1,85	1,0	3,04	2,28	1,04	1,43

C. apître IV : Essais de réduction du catalyseur par
d'autres composés que le butène 1 et effet de l'eau

1°) Réduction par CO, CH₃OH

Le catalyseur est prétraité par CO, pendant une heure, avant d'envoyer le mélange butène 1 - azote. Il n'y a plus de trace d'isomérisation. Donc CO est un poison du catalyseur.

Un prétraitement du catalyseur par CH₃OH empêche également toute isomérisation du butène 1.

2° Réduction par H₂ (fig 8)

Des prétraitements à différentes températures ont donné les résultats suivants (après chaque prétraitement avant d'envoyer le butène 1, le circuit est purgé à l'azote)

- à 400°C pendant une heure

Le mélange gazeux butène 1-azote, envoyé après ce prétraitement, est isomérisé dans les conditions habituelles.

- à 470°C pendant une heure

A cette température M₀O₃ est réduit en M₀O₂ par l'hydrogène (12)



On laisse revenir la température à 400° C en purgeant avec l'azote et envoie le mélange gazeux butène 1 - azote.

La première partie de la courbe (partie descendante) est conservée tandis que la partie ascendante de la courbe de réduction est totalement différente.

Le maximum d'isomérisation atteint n'est que de 18 %.

- A 500°C

A cette température M₀O₂ commence à être réduit en M₀ métal, et V₂O₅ est réduit en oxyde tétravalent V₂O₄ (11)



Plus le prétraitement est long, plus l'isomérisation est faible.

On laisse revenir la température à 400 ° C, en pungeant avec l'azote.

Temps de prétraitement par H ₂ à 500° C	1 h	2 h	4 h 30
% butène 1 transformé après 2 heures de manipulation	14,2	4,4	E

La transformation de V₂O₅ en V₂O₄ est vérifiée par la disparition de la première partie descendante de la courbe de réduction. Ces résultats concordent avec les dosages faits dans le creux de la courbe de réduction, qui montraient la réduction de V₂O₅ en V₂O₄ (à 470° C, V₂O₅ n'est pas encore réduit en V₂O₄ par H₂, et la première partie descendante de la courbe de réduction existe toujours à cette température).

Une étude du catalyseur réduit 4 h.30 mm par H₂ à 500°C a été faite aux rayons X.

Les équidistances correspondant aux raies sont exprimées en Å.

7,31 Å	3,66	2,70	2,46	2,18	2,04	1,70	1,42	1,37
--------	------	------	------	------	------	------	------	------

Ces raies correspondent aux oxydes V₂O₃ et MoO₂

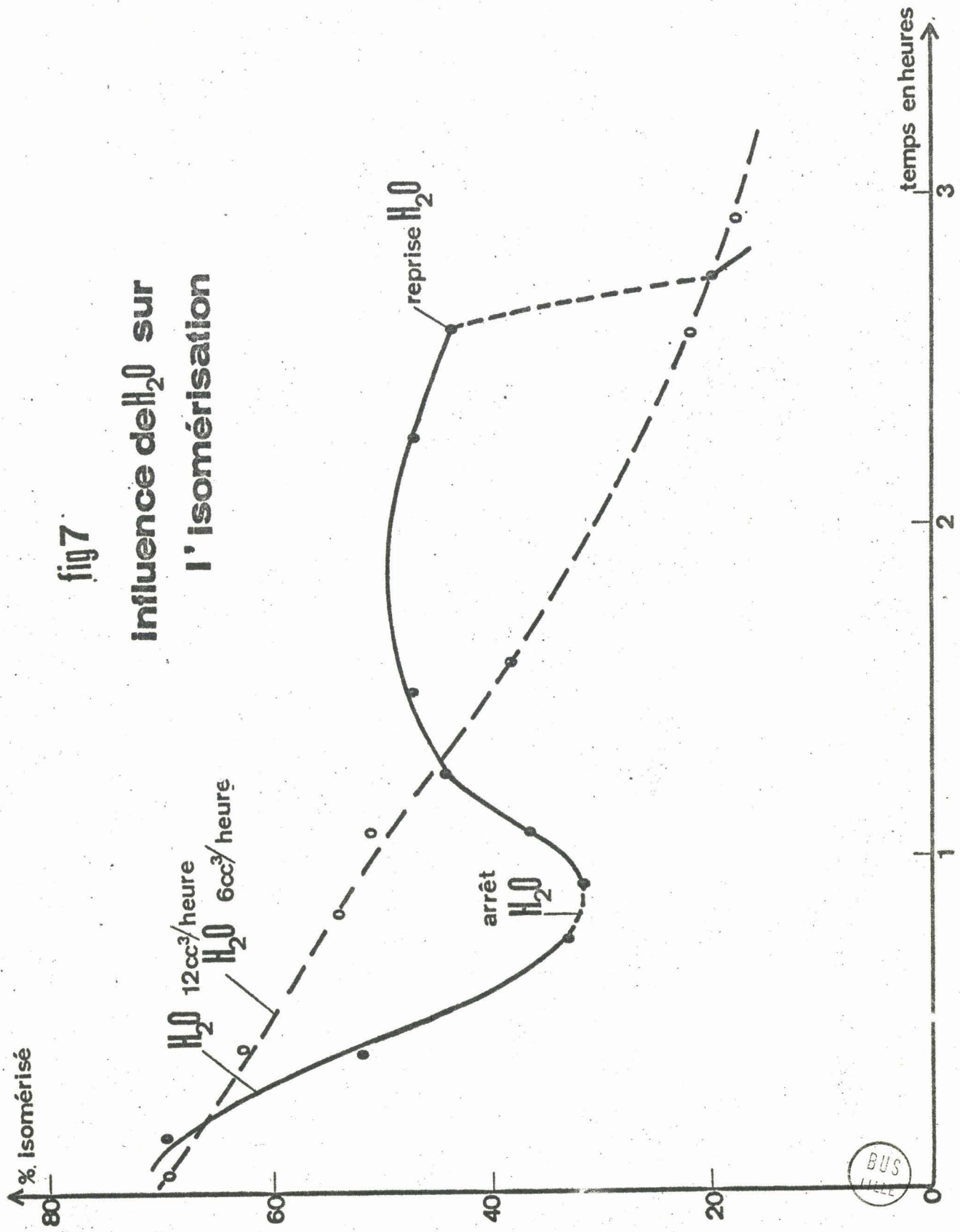
Les raies caractéristiques des phases obtenues par réduction du catalyseur par le butène 1 sont absentes.

3°) Influence de l'eau (fig.7)

Nous avons d'abord pensé que la présence de traces d'eau pourrait diminuer l'encrassement.

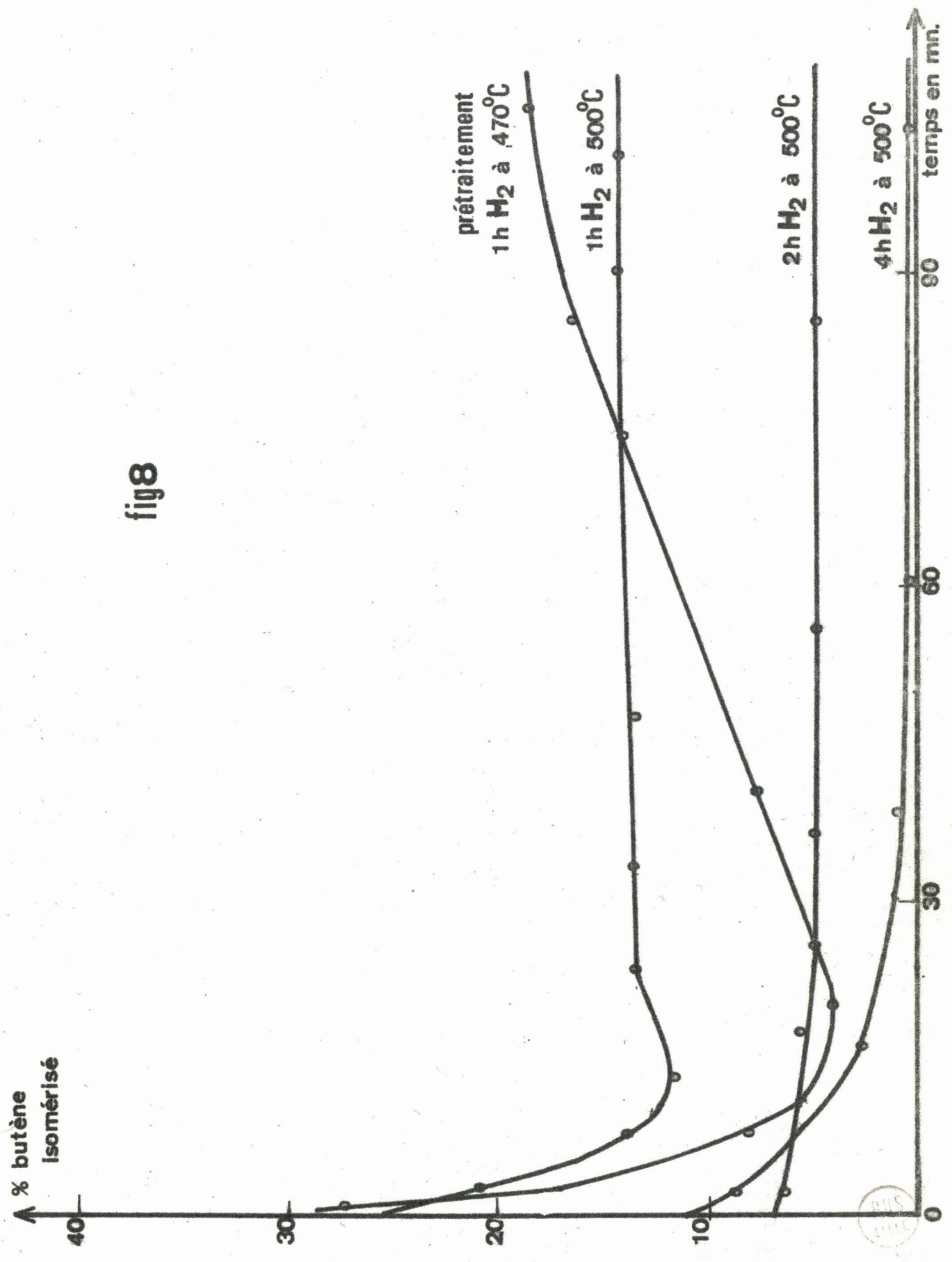
fig 7

Influence de H_2O sur l'isomérisation



BUS
LILLE

fig8



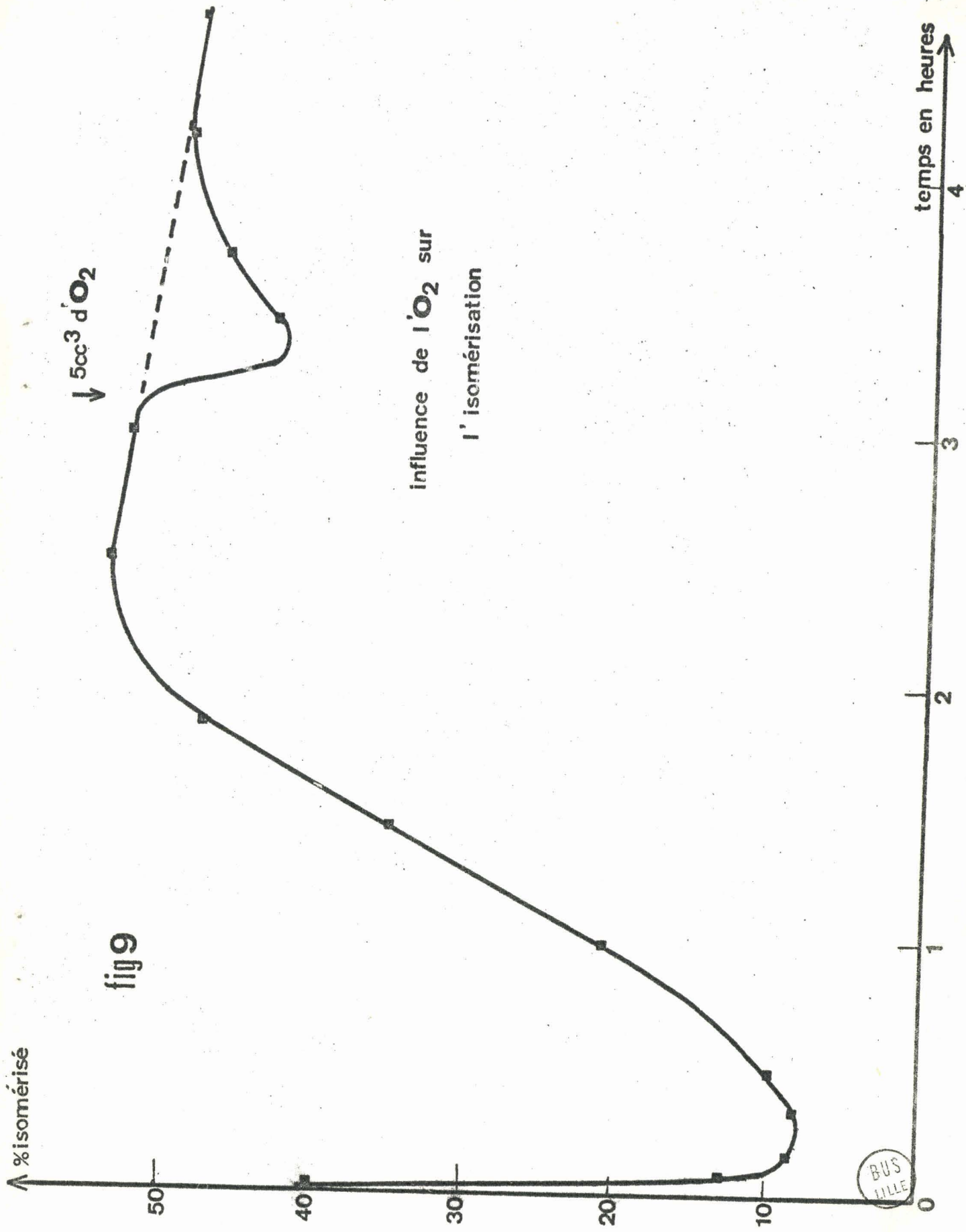


fig 9

influence de l'O₂ sur
l'isomérisation



De l'azote, du butène 1, de l'eau sont envoyés sur $V_2O_5 M_0O_3$ simultanément. Au début de la manipulation un très fort pourcentage d'isomérisation est atteint (60 %). Puis ce pourcentage d'isomérisation diminue très rapidement pour s'annuler après une à deux heures de passage suivant le catalyseur. Si l'injection d'eau ($0,1 \text{ cm}^3/\text{mn}$) est stoppée en cours de manipulation, la proportion des produits isomérisés croit pour atteindre la valeur normale habituelle.

En prétraitant le catalyseur avec l'eau pendant une heure, en purgeant ensuite trente minutes à l'azote et en envoyant ensuite le mélange butène 1-azote, le catalyseur se comporte tout à fait normalement.

4°) Conclusion.

Ces divers essais de réduction du catalyseur ne semblent donc pas donner l'état de réduction qui permettrait d'isomériser le butène 1 à son maximum dès le début de la manipulation.

Le palier d'isomérisation étant atteint, on introduit dans le circuit 5 cm^3 d'Oxygène (à raison de $1 \text{ cm}^3/\text{mn}$.) ; le pourcentage isomérisé baisse brusquement pour atteindre de nouveau sa valeur normale, 45 minutes plus tard (fig 9) Nous avons donc essayé de prétraiter le catalyseur par d'autres hydrocarbures, en cherchant si il y avait une éventuelle relation entre la structure de l'oléfine, et le degré de réduction du catalyseur.

Chapitre V : Essai de réduction par d'autres oléfines.

A) Préparation

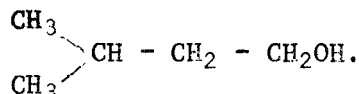
1°) Préparation du néopentyl éthylène (10)

Le chlorure de tertio butyle est préparé à partir de l'alcool tertio butylique. Le chlorure de tertio butylmagnésium est obtenu en additionnant le chlorure dilué dans l'éther anhydre au magnésium sous atmosphère d'azote. Le produit de réaction est séparé du magnésium restant. Le bromure d'allyle est additionné au magnésien restant. Le ballon de réaction restant dans un bain de glace et de sel de façon telle que la température ne dépasse jamais 5°C. Le produit de la réaction est ensuite versé sur un mélange de glace pilée et de chlorure d'ammonium. On sépare la couche étherée qui est lavée avec une solution de sulfate d'ammonium ammoniacal et séché sur CaCl₂

Le 44 diméthyl pentène 1 distille entre 70°7 et 71°2. Le produit est pur à 98 %.

2°) Préparation de l'isopentène.

L'acétate de l'alcool isoamylique



est préparé en ajoutant 90 cm³ d'alcool à 120 cm³ d'anhydride acétique. La solution est chauffée à doux reflux pendant une heure : l'acétate est une solution limpide jaunâtre. Après neutralisation par une solution saturée de carbonate de sodium, la couche supérieure est recueillie, distillée, puis pyrolysée à 500°C avec un débit de 30 cm³/heure sous un léger courant d'azote. Le produit est pur à 84 % (les 16 % restant étant constitués par le méthyl 1 butène 1)

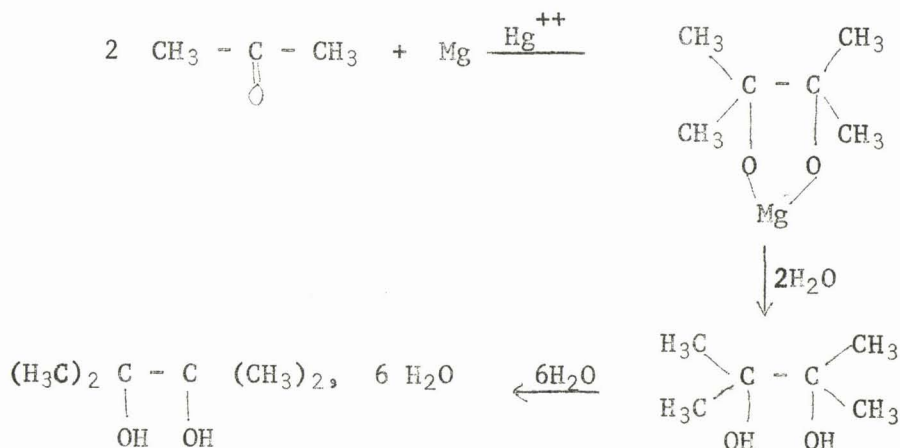
L'isopentène bout à 21 °C.

Par distillation on arrive à séparer une grande partie du méthyl 1 butène 1 qui bout à 31°C

La pureté finale est de 95 %.

3°) Préparation du tertio butyl éthylène.

- hydrate de pinacone (9)



- Pinacolone

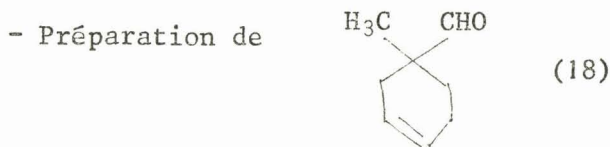
L'hydrate de pinacone est déshydraté en présence d'acide sulfurique. La pinacolone distille entre 103°C et 107 ° C. Le rendement par rapport à l'hydrate de pinacone est 80 % (14)

- hydrogénation de la pinacolone.

Elle se fait dans un autoclave en présence de nickel de Raney à 100°C, sous 150 kg d'H₂ pendant 5 heures.

Le 33 diméthyl butanol 2 obtenu bout à 117°C. Le rendement de la pyrolyse : 75 %

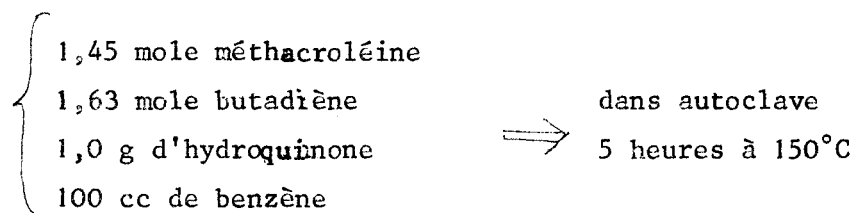
4°) Préparation du 44 diméthyl cyclohexène.



Le butadiène est condensé avec la méthacroléine.

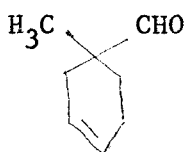
Cette réaction se fait dans le benzène, en présence d'hydroquinone pour éviter la polymérisation.

Les proportions utilisées sont les suivantes. :



Le rendement de la réaction est d'environ 70 %

- Préparation du 44 diméthyl hexène 1



+ hydrogène + potasse dans diéthylène glycol (15)

Rendement : 80 %. Le diméthyl hexène 1 bout à 121°2 C.

Le produit est pur à 75 %. Après distillation nous arrivons à 90 % de pureté.

B) Manipulation

1°) Hexène 1

Conditions opératoires utilisées et produits obtenus.

Débit hexène 1 : 6 cm³ liquide/heure

Débit azote : 21 N l/heure

$$V = \frac{m}{F} = \frac{5,85}{1,07} = 5,47 \text{ g x h x mole}^{-1}$$

Dilution = 20

Produits obtenus : hexènes 2, hexènes 3, diènes.

Le maximum d'isomérisation est atteint après 2 h 40 mn. de manipulation.

Hexène 1	Hexène 2 cis	Hexène 2 trans	Hexènes 3	Diènes
35,1 %	33,1 %	26,1 %	5,3 %	2,3 %

L'allure de la courbe de réduction est sensiblement la même que celle obtenue avec le butène 1 (fig 10)

Après passage de l'hexène 1 sur le catalyseur V₂O₅-M₂O₃ jusqu'à maximum d'isomérisation, le circuit est purgé 30 mn à l'azote. Le mélange butène 1 - azote est alors envoyé dans le circuit (fig 11)

Le débit de butène 1 dans toutes ces manipulations est tel que

$$\frac{n}{F} = 3,66 \text{ g} \times \text{h} \times \text{mole}^{-1} \text{ et } D = 20.$$

Le taux de transformation maximum est tout de suite atteint. Le catalyseur $V_2O_5-MoO_3$ a donc été réduit par l'hexène 1. Son état de réduction correspond sensiblement à celui obtenu avec le butène 1, car il donne le maximum d'isomérisation dès le début de l'injection de butène 1.

Le dosage fait au maximum de l'isomérisation de l'hexène 1, donne le même état de réduction que pour le butène 1.

Des essais de prétraitement du catalyseur par le butène 2 cis et par le butène 2 trans ont également été étudiés et donnent les mêmes résultats trouvés avec l'hexène 1.

2°) Néo pentyl éthylène

-Produits de la réaction

Débit $3 \text{ cm}^3/\text{heure} \implies 0,48 \text{ N l/h}$

Débit azote $\implies 9,6 \text{ N l/h}$

Dilution 2 0

$$S = \frac{m}{F} = 12,2 \text{ g} \times \text{h} \times \text{mole}^{-1}$$

Le produit de l'isomérisation est unique et correspond après analyse à la R.M.M. et à l'I.R. au diméthyl 44 pentène 2

Temps	% diméthyl pentène 1	% diméthyl pentène 2
2'	88,1	11,9
10'	92	8,0
20'	89,6	10,4
30'	88,2	11,8
50'	88,1	11,9

Le maximum d'isomérisation est atteint après 40 mn de manipulation (fig10)

L'activité du catalyseur est 30 fois plus grande pour le butène 1 que pour le néo pentyl éthylène.

Le dosage du catalyseur après 2 h 10 mn de manipulation (temps correspondant à la réduction par le butène 1) donne les résultats suivants :

	% V ⁵⁺	% V ⁴⁺	% V ³⁺	% M _O ³⁺	% M _O ⁶⁺
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	0	70	30	20	80
$ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} $	0	57,6	42,4	59	41,1

L'état de réduction obtenu correspond sensiblement au creux de la courbe de réduction par le butène 1

L'absence de possibilité de formation d'un diène semble la cause principale de l'état final du catalyseur le spectre de rayons X du catalyseur après deux heures de manipulation présente les raies suivantes :

(Les équidistances principales sont exprimées en Å)

5,95Å	40,3	3,56	2,98	2,67	2	1,67	1,37
-------	------	------	------	------	---	------	------

- oxyde V₃O₅
- phase M₀₄V₆O₂₅
- raies indéterminées.

- Le catalyseur est prétraité avec un débit deux fois plus grand ($\frac{m}{F} = 6,1 \times g \times h \times \text{mole}^{-1}$) pendant deux heures (fig 10)
Le maximum d'isomérisation atteint après 40 minutes de passage est 5 %

Après purge à l'azote du circuit pendant 30 minutes, le mélange gazeux butène 1 - azote est envoyé sur le catalyseur (fig 11).

La courbe de réduction part du 0 pour aboutir à un maximum de 38%

après 2 h 10 de manipulation. Le néo pentyl éthylène n'a servi qu'à réduire le V^{5+} en V^{4+} et supprime la partie descendante initiale de la courbe de réduction

- opération inverse

Le catalyseur est prétraité par le butène 1 avant d'envoyer le mélange azote - néo pentyl éthylène (débit $3 \text{ cm}^3/\text{heure}$). Le pour-

centage isomérisé (c'est à dire $\text{C} - \text{C} = \text{C} - \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} - \text{C}$) est d'abord

très important (28 %) puis il diminue pour atteindre 12 % après une heure de manipulation (valeur du maximum atteint normalement sans aucun prétraitement)

Arrivé à cette valeur le pourcentage isomérisé diminue beaucoup plus faiblement.

Donc le butène 1 permet de créer des sites d'isomérisation très actifs que le néo pentyl éthylène ne semble pas pouvoir créer.

3°) Isopentène

- Produits de la réaction

Débit isopentène 6 cc/heure
 Débit azote 26 Nl/heure
 Dilution = 20 $\frac{m}{F} = 4,5 \text{ g} \times \text{h} \times \text{mole}^{-1}$

Les produits d'isomérisation ont été identifiés à la R.M.N.

Ce sont $\text{C} - \text{C} - \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} = \text{C}$ et $\text{C} - \text{C} = \begin{array}{c} \text{C} \\ / \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{C} \end{array}$

Résultat maximum d'isomérisation atteint après 85 mn de manipulation. Il est de 39,6 % (Fig 10)

Isopentène	$\text{C} - \text{C} - \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} = \text{C}$	$\text{C} - \text{C} = \begin{array}{c} \text{C} \\ / \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{C} \end{array}$
60,4 %	13,4 %	26,1 %

L'allure générale de la courbe de réduction est sensiblement la même que celle obtenue avec le butène 1.

- Le catalyseur est prétraité par l'isopentène jusqu'à ce que ce maximum soit atteint. Après avoir purgé à l'azote, le butène 1 est envoyé (fig 11)

Le creux de début de la courbe de réduction n'existe plus. D'autre part, le pourcentage d'isomérisation initial atteint est de 20 % (au lieu de 8 % dans le creux de la courbe de réduction).

Le maximum d'isomérisation est atteint après 1 h 40 mn de manipulation.

Le dosage du catalyseur fait au maximum d'isomérisation du méthyl 3 butène 1 donne 15,5 cm de $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$ ce qui correspond à la montée de la courbe de réduction par le butène au tiers de la longueur à partir du creux, c'est à dire à environ 22 % du butène 1 isomérisé.

Dans ce cas, le catalyseur a été en partie réduit mais pas suffisamment pour atteindre de suite le maximum d'isomérisation du butène 1.

- Spectre de rayon X du catalyseur $V_2O_5 M_0O_3$ au maximum d'isomérisation de l'isopentène.

Equidistances correspondant à ces raies :

5,92	4,03	3,52	2,96	2,70	2	1,86	1,41	1,37
------	------	------	------	------	---	------	------	------

Résultats :

- oxydes inférieurs V_2O_3 , $V O_{1,07}$
- phase $M_04 V_6O_{25}$

4°) Iso butène, propène (fig 11)

Le catalyseur est traité pendant deux heures par l'isobutène ou le propène avec un débit de 1,6 litres par heure et une dilution = 20, puis le circuit est purgé à l'azote.

Le mélange gazeux butène 1 - azote est envoyé dans le circuit. La partie descendante de la courbe de réduction n'existe plus. L'isomérisation débute à 6 % pour atteindre un maximum de 49,5 % après 1 h 50 mn de manipulation. Encore une fois dans ce cas, seul V^{5+} a été réduit en V^{4+}

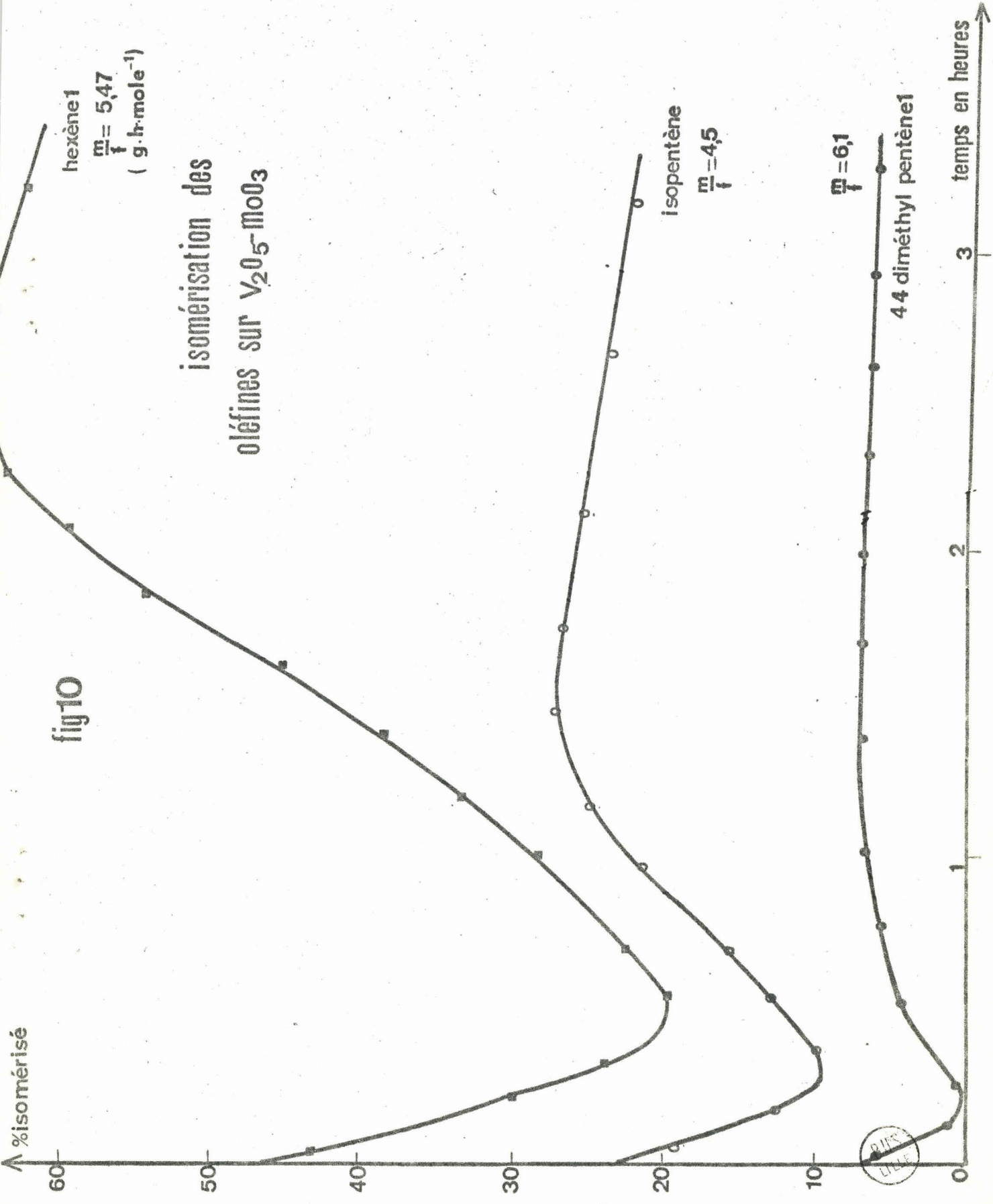


fig10



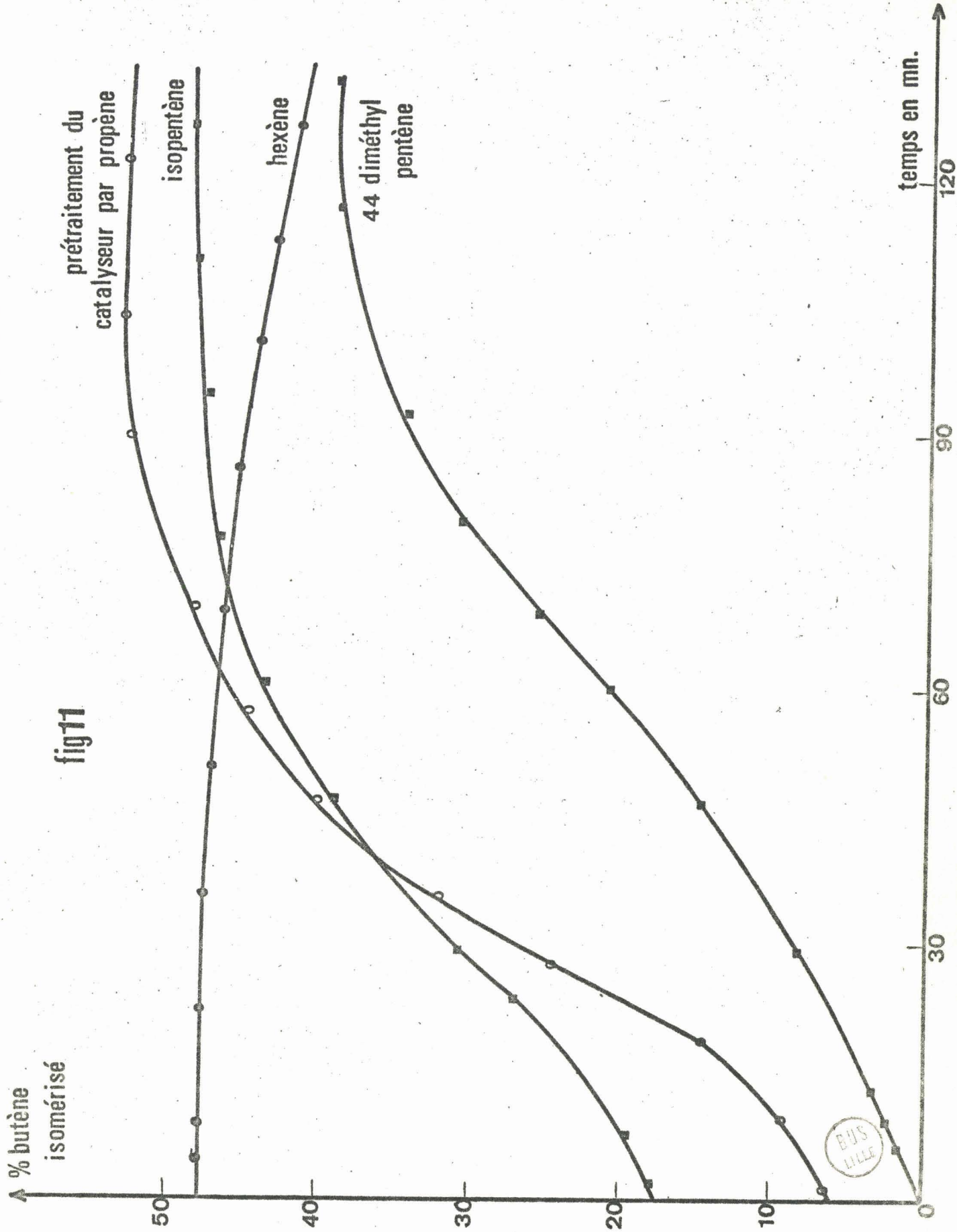
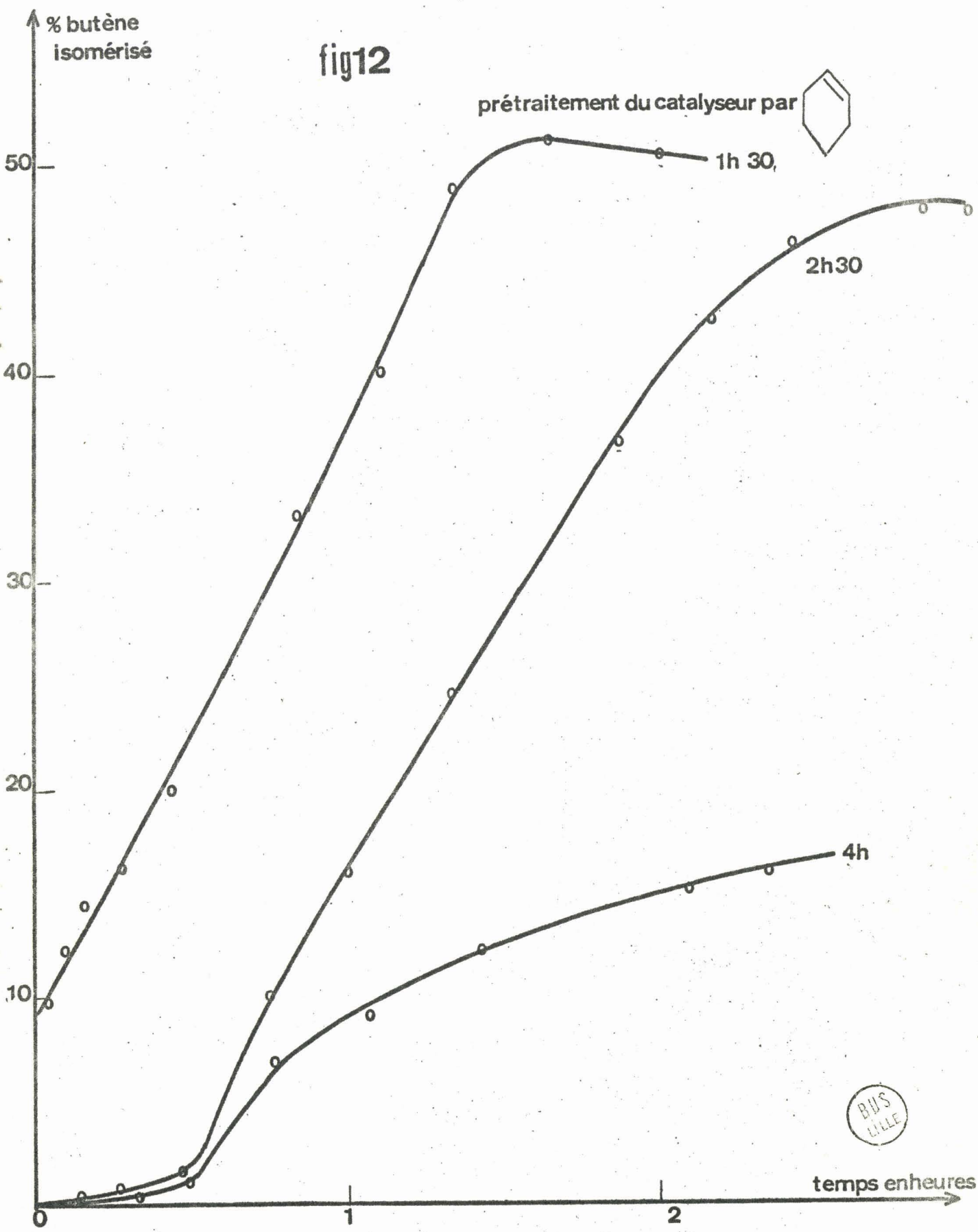


fig11



fig12



prétraitement du catalyseur par



1h 30,

2h 30

4h



temps en heures

5°) Cyclohexène (fig 12)

- Débit 6 cm³/heure pour cyclohexène

25,2 Nl:heure pour azote

$$\text{Dilution} = 20 \quad \frac{m}{F} = 4,94 \text{ g x h x mole}^{-1}$$

L'analyse sur colonne Réoplex à l'autoprép montre la formation de cyclohexadiène et de benzène.

Temps	Cyclohexène	Cyclohexadiène	Benzène
30'	94,3	0,7	5
60'	94	2	4
90'	95,9	3	1,1
120'	95,7	3,1	1,2
150'	96,2	2,7	1,3
180'	96,2	2,4	1,4
210'	96,2	2,4	1,4
240'	96,2	2,5	1,3

- Le catalyseur est prétraité pendant différents temps avec le même débit (6 cm³/heure) puis le circuit est purgé 30 minutes à l'azote. Le butène 1 est envoyé sur le catalyseur (fig 12)

Un prétraitement de 1 h 30 donne une isomérisation un peu plus rapide au départ ; le maximum d'isomérisation du butène 1 est également atteint plus rapidement (1h 30 au lieu de 2 h 10 mn) Des prétraitements de 2 h 30 et de 4 h donnent une isomérisation plus faible (18 % après 4 h.)

Un prétraitement du catalyseur de moins d'une heure donne à part la suppression de la première partie descendante de la courbe de réduction (transformation de V⁵⁺ en V⁴⁺) les mêmes résultats que sans prétraitement.

La réduction du catalyseur par le cyclohexène semble possible en considérant le prétraitement de 1 h 30 mn ; mais si on poursuit davantage la durée de ce dernier le catalyseur s'encrasse par dépôt.

Le dosage du catalyseur prétraité par le cyclohexène pendant deux heures 30 mn donne les résultats suivants :

% V ⁵⁺	% V ⁴⁺	% V ³⁺	% M ₀ ³⁺	% M ₀ ⁶⁺
0 %	61,5	38,5	58	42

Le spectre de rayons X donne :

5,95 Å	4,03	3,56	2,98	2,71	2,66	2,03	2	1,84
1,79	1,76	1,68						

Résultats

- Oxydes inférieurs : V₂O₃
- phase (très importante) M₀₄ V₆ O₂₅
- raies indéterminées.

6°) diméthyl cyclohexène

- débit 3 cm³/heure (0,42 Nl gaz/heure)
- débit azote 9,4 Nl /heure.

Le produit est injecté à cette vitesse pendant deux heures ; aucune isomérisation n'apparaît. L'allure de la courbe de réduction du catalyseur par le butène 1 après ce prétraitement est tout à fait comparable à l'étude faite avec le propène ou l'isobutène.

- Si au contraire, le catalyseur est prétraité par le butène 1 jusqu'au maximum d'isomérisation et que le mélange azote - 44 diméthyl cyclohexène soit envoyé, après avoir purgé à l'azote, avec un débit de 6 cm³/heure, le produit est isomérisé à 13 %. Avec un débit de 3 cm³/heure, le pourcentage d'isomérisation atteint 39 %.

Le 4,4 diméthyl cyclohexène ne semble pas pouvoir réduire le catalyseur la cause la plus plausible dans ce cas serait un encombrement stérique.

En réduisant ce catalyseur par le butène 1, l'isomérisation du produit est possible.

7°) Conclusion.

La réduction du catalyseur $V_2O_5 \cdot M_0O_3$ à un degré d'oxydation tel qu'il isomérisé le butène 1, ne semble possible que par les oléfines linéaires (pentène, hexène). Elle est en partie réalisée avec des oléfines branchées (isopentène). Si l'oléfine n'apporte pas la possibilité de formation d'un diène (propène, isobutène, 4,4 diméthyl pentène 1) elle réduit seulement les oxydes de vanadium.

Des oléfines cycliques (cyclohexène) permettent la réduction du catalyseur, mais d'autres considérations (encrassement, polymérisation) empêchent tout résultat positif.

L'oléfine peut permettre la formation d'un diène, mais le volume de la molécule (encombrement stérique) défavorise la réduction du catalyseur.

Les prétraitements du catalyseur par le butène 1, permettent d'isomériser davantage des oléfines qui ne pourraient réduire elles-mêmes le catalyseur et ainsi d'isomériser.

L'activité catalytique dépend du degré de réduction du catalyseur. En effet, la phase $M_0O_8 V_2$ qui permet en partie l'isomérisation du butène 1 est absente en traitant le catalyseur par les oléfines étudiées

Ces dernières sont isomérisées grâce à une autre phase $M_0_4V_6O_{25}$ qui est d'ailleurs présente en traitant le catalyseur par le butène 1 mais dans des proportions beaucoup plus faibles que $M_0 O_8 V_2$.

Conclusion.

L'isomérisation des oléfines sur $V_2O_5-MoO_3$ fait apparaître la migration de la double liaison mais aucun réarrangement squelettal. Le mécanisme de la réaction fait intervenir l'H en α de la double liaison. L'activation du catalyseur se fait par enlèvement d'oxygène de $V_2O_5-MoO_3$ permettant l'apparition de phases nouvelles.

La phase $MoO_8 V_2$ semble la plus active et permet l'isomérisation de toutes les oléfines étudiées. La phase $Mo_4 V_6 O_{25}$ qui apparaît seule avec certaines oléfines (isopentène, ^{cyclo}hexène) et provoque leur isomérisation, ne semble pas suffisamment active pour isomériser le butène.

La condition la plus favorable pour l'apparition de la phase active est une oléfine pas trop encombrée stériquement (hexène, pentène) donnant la possibilité de formation d'un diène. Une application pratique pour l'isomérisation d'oléfines assez encombrées stériquement serait de traiter le catalyseur pour le butène et d'envoyer alors le produit sur la phase isomérisante ainsi engendrée.

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

- (1) P.H.A.BATIST, C.J.KUPTEYNS, B.C.LIPPENS and G.C.A.SCHUIT.
J. Catalysis, 7, 1967, p.33.
- (2) C.R.ADAMS, H.H.VOQUE et W.E.ARMSTRONG.
J. of Catalysis, 3, 1964, p.387.
- (3) J.C.DELGRANGE,
Thèse Université de Lille, 1968.
- (4) R.H.MUNCH and E.D.PIERRON.
J. of Catalysis, 3, 1964, p.406.
- (5) W.A.SKINNER et Dale TIESZEN.
Ind. Eng. Chem., 53, (7), 1961 p.557.
- (6) I.I.JOFFE, Z.I.EJKOVA et A.G.LIOUBANSKII.
Kinetika i Katakiz, 3, 1962, p.194.
- (7) Werner O.HAAG et Herman PINES.
J. Am. Chem. Soc., 82, 1959, p.2491.
- (8) V.N.IPATIEFF, W.W.THOMPSON and H.PINES.
J. Am. Chem. Soc., p.73, 1951, p.553.
- (9) Org. Synt. Vol.I - ADAMS, p.495.
- (10) WHITMAN et HENNEYER.
J. Am. Chem. Soc., 55, 1933, p.4555.
- (II) PASCAL n° XII, p.83.
- (I2) PASCAL n° XIV, p.559.

- (I3) G.WROBEL
Thèse en cours, Lille.
- (I4) Pract. Org. Chem. VOGEL, p.255, Ed.62.
- (I5) Pract. Org. Chem. VOGEL, p.510. Ed.62.
- (I6) Meth. Anal. Quant. Min. - Charlot.
MASSON 49, p.497.
- (I7) Meth. Anal. Quant. Min. - Charlot.
MASSON 49, p.624, P.626.
- (I8) PINES, PAVLIK, IPATIEFF.
J. Am. Chem. Soc. 73, 1951, p.5738.
-

