50376
1974
27

N° d'ordre : 435

50376
1974
27

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITÉ

Mention : CHIMIE ORGANIQUE

par

Ghislain DUFAU

Maître ès Sciences

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

HYDROGENATION DE QUELQUES DIÈNES SUR UN CHROMITE DE CUIVRE

Soutenue le 21 Janvier 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM.	J. P. BEAUFILS	Président
		M. PECQUE	Rapporteur
		J. P. BONNELLE	Examinateur

UNIVERSITE des SCIENCES

et TECHNIQUES de LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSA HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU — Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	Physique
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUCHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée.

M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LANSRAUX Guy	Physique
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M.	PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M.	LEBRUN André	Electronique (Lille)
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M.	DESPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques

M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (*et chargés de fonctions*)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
Melle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. (Lille)
M. FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales

M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (E.U.D.I.L.)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. NICOLE Jacques	Chimie E.N.S.C.L.
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MES PARENTS,

EN TÉMOIGNAGE DE MON AFFECTION ET DE MA RECONNAISSANCE.

A MES AMIS.

A Monsieur Marcel PECQUE,

Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille,

qui a suggéré cette étude.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je remercie Monsieur M. PECQUE de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur J.P. BONNELLE qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur F. ADJAKLY pour sa contribution lors de certains essais.

Qu'il me soit permis d'associer à ces remerciements mes camarades de laboratoire ainsi que Mademoiselle N. PHILIPPO pour l'aide très importante qu'ils m'ont apportée lors de la réalisation de ce mémoire.

RESUME

-:-:-:-:-:-

Un chromite de cuivre commercial, utilisé industriellement pour l'hydrogénation partielle d'huiles alimentaires, est employé pour hydrogéner quelques hydrocarbures diéniques simples, conjugués ou non.

Ce catalyseur se montre très sélectif pour la production de monoènes.

Il n'atteint son activité maximum qu'après un traitement de réduction d'une dizaine d'heures sous hydrogène. Cette réduction est fortement accélérée en présence d'un diène conjugué.

Sur ce catalyseur, l'hydrogénation d'un diène-1,4 passe presque totalement par la conjugaison préalable en diène-1,3. Les diènes-1,3 subissent, pour une faible part (10%), l'addition 1,4 d'hydrogène.

INTRODUCTION

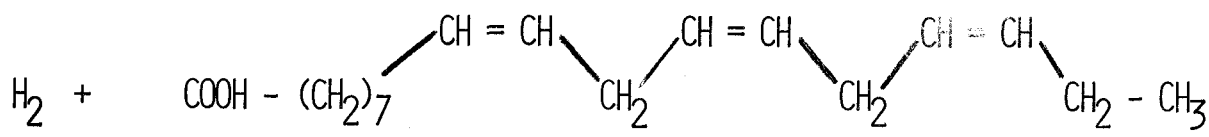
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Depuis son introduction par Adkins en 1931, le chromite de cuivre a été utilisé pour catalyser de nombreuses réactions d'hydrogénation de composés organiques insaturés (1)(2)(3).

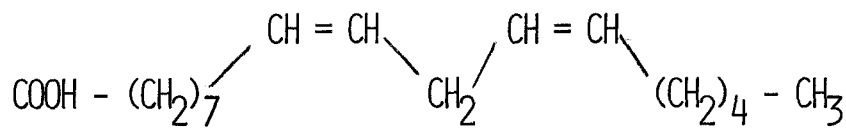
Outre la production d'alcools lourds à partir d'esters d'acides gras (4)(5), le chromite de cuivre est largement employé industriellement dans l'hydrogénation des corps gras insaturés (6).

Certaines huiles alimentaires (soja, colza, maïs.....) sont caractérisées par une teneur importante en acides gras fortement insaturés ; leur degré d'insaturation prédispose ces huiles au rancissement: en effet, le nombre élevé de positions allyliques que contiennent leurs molécules les rend particulièrement vulnérables à l'auto-oxydation.

L'utilisation alimentaire de ces huiles nécessite un traitement préalable d'hydrogénation partielle tendant à abaisser d'environ 10% leur indice d'iode (taux d'insaturation). Ce traitement vise tout particulièrement à transformer les chaînes d'acide linolénique (triénique en C18) en acide linoléïque (diénique), tout en produisant le moins possible d'acide oléïque (monoénique) et d'acide stéarique (saturé).



ACIDE LINOLÉNIQUE



ACIDE LINOLÉÏQUE

En outre, ce traitement ne doit pas provoquer d'isomérisation cis-trans, ni de migration des doubles liaisons résiduelles.

Les catalyseurs à base de cuivre et, principalement le chromite de cuivre, ont fait l'objet de nombreux brevets protégeant leur exploitation industrielle dans ce domaine (7). Le plus souvent, ces catalyseurs industriels sont de composition très complexe qui inclue des éléments actifs tels que le Nickel, le platine, le palladium (8) ou des promoteurs tels que Manganèse (9).

Les études menées par les spécialistes des corps gras sur le mode d'action de ces catalyseurs portent sur l'hydrogénation d'esters d'acides gras fortement insaturés tels que le linolénate de méthyle ou ses isomères (10)(11)(12)(13)(14). Ces études sont compliquées par le nombre considérable de produits d'hydrogénation partielle auxquels peuvent conduire ces substrats et exigent la mise en oeuvre de techniques d'analyse très délicates combinant chromatographie et ozonolyse (15).

Ainsi, en hydrogénant le linolénate de méthyle, Koritala (14) suggère que les polyènes se conjuguent avant de s'hydrogéner. Cette conclusion ne peut malheureusement pas être étayée par une analyse cinétique rigoureuse, étant donné le nombre des intermédiaires d'hydrogénation dont il faudrait tenir compte dans ce cas.

Par conséquent, nous avons tenté de simplifier le problème en étudiant l'hydrogénation de modèles diéniques simples. Il est en effet légitime de penser qu'il ne peut pas y avoir de différence fondamentale entre les mécanismes d'hydrogénation d'un système polyénique inclus dans la longue chaîne d'un acide gras ou dans une courte chaîne d'hydrocarbure. Les différences entre l'un ou l'autre systèmes ne peuvent être que d'ordre intensif, en particulier en ce qui concerne

l'aptitude à l'adsorption sur la surface catalytique. L'intérêt de l'utilisation de ces "substrats modèles", qui reproduisent dans leur courte chaîne la particularité structurale de la chaîne grasse, réside surtout dans leur facilité d'analyse et dans le petit nombre d'intermédiaires d'hydrogénation auxquels ils peuvent conduire.

L'étude dont nous rendons compte ici concerne le mode d'action d'un catalyseur commercial. Il s'agit d'un chromite de cuivre à promoteur manganèse, réputé très actif et très sélectif pour l'hydrogénation du triester glycérique de l'acide linolénique (10)(17).

Nous hydrogénons sur ce catalyseur quelques diènes simples avec pour principaux objectifs :

- déterminer sa sélectivité dans la production de monoènes.
- vérifier les hypothèses de Koritala invoquant la conjugaison préalable des systèmes diéniques non conjugués (diènes-1,4).
- faire la part de l'hydrogénation-1,4 qui intervient sur les systèmes conjugués.

-=oooOooo=-

CHAPITRE I

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

A - L'HYDROGÉNATEUR (FIGURE 1) :

1° - L'AUTOCLAVE :

Les hydrogénations ont lieu dans un autoclave : "AUTOCLAVE ENGINEERS" de 300 ml, en acier inoxydable, muni d'une agitation "type Magnedrive".

Le chauffage est obtenu à l'aide d'une "jaquette chauffante" entourant le corps de l'autoclave et reliée à un système de régulation électrique.

Grâce à un puits thermométrique, la température du milieu réactionnel peut être lue avec une précision de ± 1°C.

Des échantillons d'analyse sont obtenus à des intervalles de temps réguliers par un tube de prélèvement plongeant dans la solution et relié à une vanne de sortie.

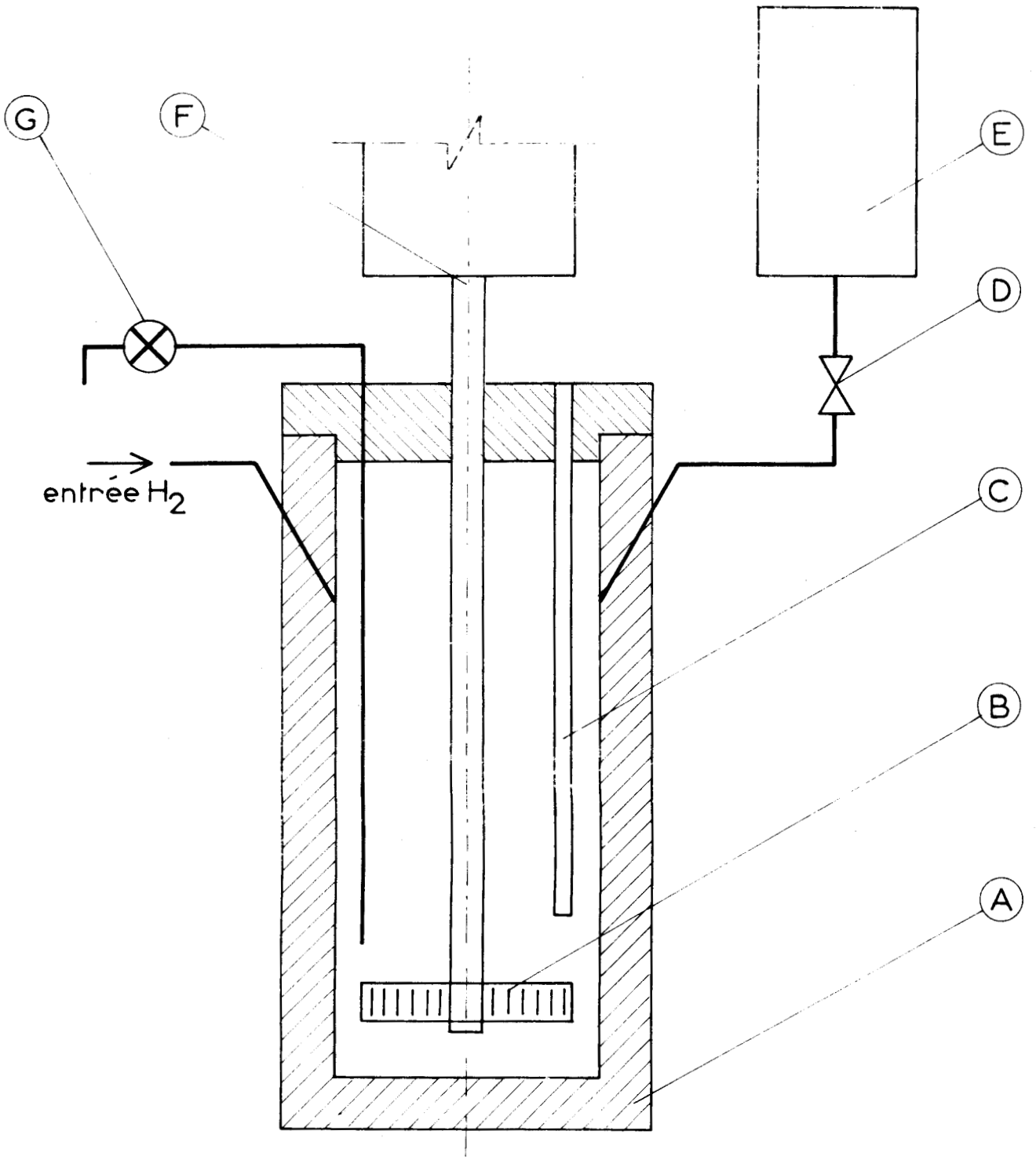
L'hydrogène utilisé (de qualité U) est fourni par l'air liquide. Il est employé tel quel sans purification.

2° - LE RESERVOIR DE CHARGE :

La grande inertie thermique de l'autoclave a nécessité d'adjoindre à celui-ci un réservoir permettant d'introduire instantanément les produits à hydrogéner, lorsque l'ensemble de l'appareil est stabilisé à la température de travail.

Réalisé en acier inoxydable et d'une capacité maximum de 12,5 ml, ce réservoir de charge est relié au corps d'autoclave par une vanne d'introduction.

AUTOCLAVE



(A) Corps de l'autoclave
(B) Pales de l'agitateur
(C) Puits de thermocouple
(D) Vanne
(E) Reservoir de charge
(F) Agitateur
(G) Robinet à pointeau → prise d'échantillon

- fig1 -

BUS LIEGE

B - MARCHE D'UNE HYDROGÉNATION :

- On introduit dans le corps d'autoclave :
  - 50 ml de n-hexane
  - μ grammes de catalyseur
- On adapte la tête d'agitation et on chasse l'air contenu dans le réacteur par plusieurs purges à l'azote.
- On met sous tension le système de chauffage. Il faut environ deux heures pour que la température du système se stabilise à 120°C, qui est notre température de travail, constante pour tous nos essais.

A ce point, le protocole de manipulation diffère selon que l'on désire opérer immédiatement la réaction (hydrogénation sans prétraitement du catalyseur) ou "conditionner" un temps plus ou moins long le catalyseur sous atmosphère d'hydrogène (conditionnement préalable du catalyseur), avant d'injecter le substrat à hydrogéner.

1° - HYDROGENATION SANS PRETRAITEMENT DU CATALYSEUR :

- On introduit une masse connue de diène (exemple : 6,8 g soit 0,1 mole de pentadiène) dans le réservoir de charge purgé et refroidi par quelques morceaux de carboglace. On le referme et on préssurise par quelques bars d'hydrogène.
- On ouvre la vanne de communication entre ce réservoir et le réacteur : le diène s'écoule dans le corps d'autoclave. On referme cette vanne.
- Très vite, on introduit de l'hydrogène jusqu'à la pression de 7 kg/cm^2, en prenant la précaution de chasser l'azote par une courte purge et on lance l'agitation : on note alors le temps zéro de l'hydrogénation.
  La sensibilité de notre manomètre ne permet pas de déceler de diminution de la pression liée à l'avancement de la réaction. La pression totale reste fixée à 7 kg/cm^2.

- A intervalles réguliers, on prélève un échantillon de catalysat :
  - arrêt de l'agitation : on attend quelques instants pour laisser décanter le catalyseur.
  - ouverture de la vanne de prélèvement : on laisse écouler un peu de liquide pour assurer une purge convenable du tube plongeur et de la vanne.
  - on recueille une goutte de liquide dans un tube à essais préalablement refroidi dans un mélange acétone-carboglace.

La durée d'un prélèvement étant très courte (environ 30 secondes) devant la durée d'une hydrogénation, on peut se dispenser de décompter les temps d'arrêt de l'agitation du temps total.

Les prélèvements sont soumis immédiatement à l'analyse chromatographique.

2° - CONDITIONNEMENT PREALABLE DU CATALYSEUR SOUS HYDROGENE :

Certaines particularités du comportement du catalyseur (voir au chapitre II) nous ont conduit à traiter in-situ le catalyseur pendant une durée variable (durée de préconditionnement), sous atmosphère d'hydrogène, à la température de 120°C, avant d'introduire le substrat à hydrogéner.

Lorsque la stabilisation en température est obtenue, on introduit de l'hydrogène en purgeant l'azote. La pression d'hydrogène est fixée à 9 kg/cm^2. Cette pression est maintenue, sous agitation, pendant toute la durée du préconditionnement.

A l'issue de ce traitement, on injecte le substrat à hydrogéner selon la procédure précédemment décrite, en décomprimant au préalable le corps d'autoclave.

L'hydrogénation a lieu, comme d'habitude, sous la pression totale de 7 kg/cm^2

C - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES :

Les prélèvements sont immédiatement analysés par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil "GIRDEL , série 75, Giravions Dorand", à détection par ionisation de flamme, équipé de colonnes capillaires. Il est muni d'un enregistreu galvanométrique "GRAPHISPOT, Sefram".

Certains mélanges réactionnels ont nécéssité, pour leur résolution complète, l'emploi de deux colonnes capillaires, contenant des phases stationnaires différentes, disposées en série. Tous les détails sur ces analyses seront donnés dans la partie expérimentale.

Etant donné la relative complexité de nos chromatogrammes, il n'a pas été possible d'établir d'étalonnage et les pourcentages molaires de chacun des constituants sont calculés selon :

$$\% A = \frac{h_A . t_A}{\Sigma h_i t_i}$$

où : h_A est la hauteur du pic correspondant au produit A

t_A est le temps de rétention du produit A
(l'aire sous le pic A est assimilée à celle d'un triangle de hauteur h_A et de base proportionnelle à t_A)

$\Sigma h_i t_i$ représente l'aire globale sous le chromatogramme.

D - EVOLUTION DE LA RÉACTION - DIAGRAMMES REPRÉSENTATIFS :

Les résultats de l'analyse chromatographique nous permettent de tracer directement les courbes : pourcentages des différents corps présents dans le catalysat en fonction de la durée de la réaction (figure 2). En général, l'hydrogénation d'un diène passe par l'intermédiaire de plusieurs hydrocarbures monoéniques isomères (de position, ou cis-trans).

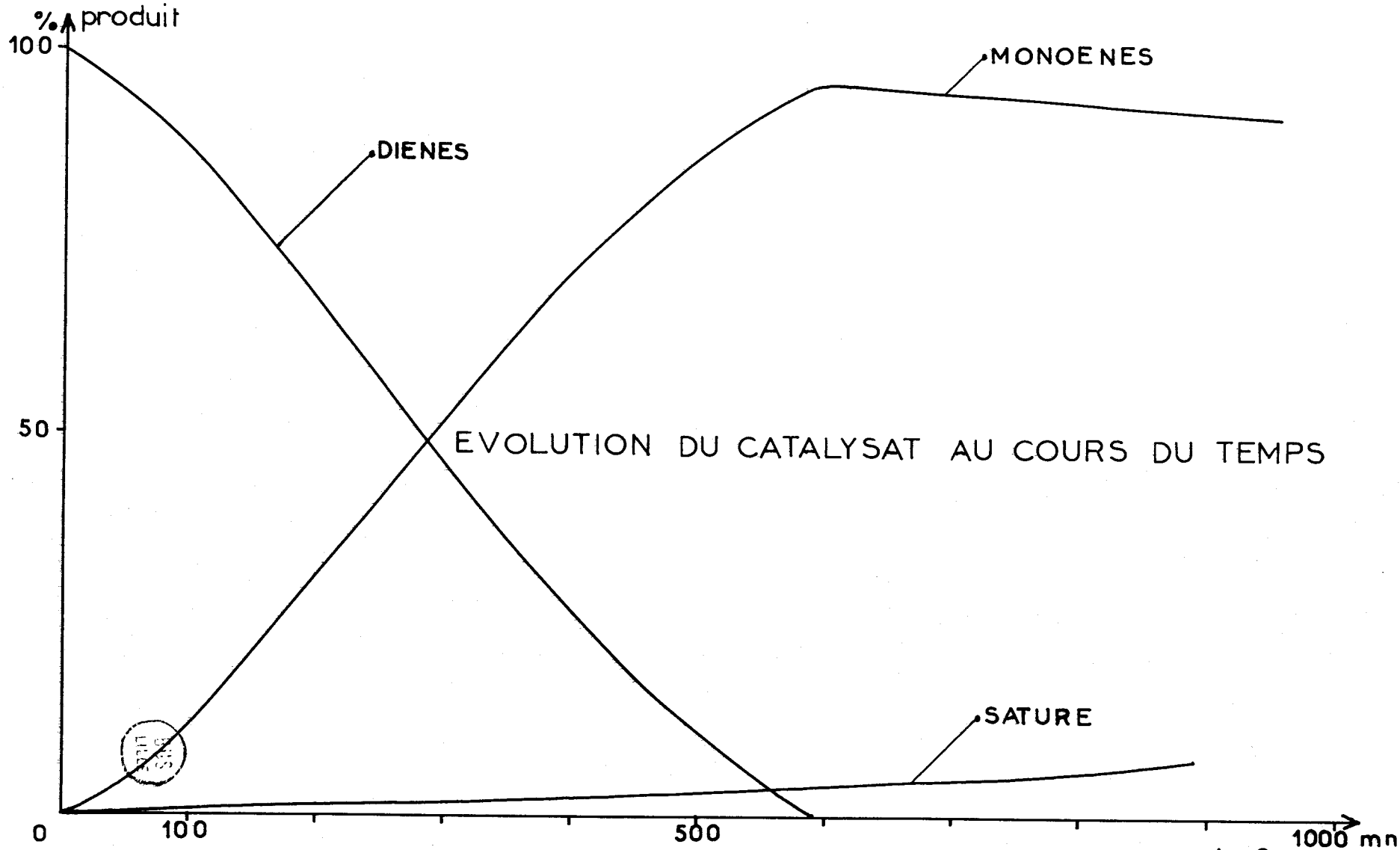

% produit
100
50
0
100
500
1000 mn
DIENES
MONOENES
SATURE
EVOLUTION DU CATALYSAT AU COURS DU TEMPS

fig 2

Bien que nous nous soyons attachés à obtenir une analyse la plus complète possible de nos prélèvements, nous ne tiendrons compte le plus souvent,lors de l'interprétation des résultats, que de leur aspect global. La courbe "monoènes" représente alors la somme des pourcentages de tous les monoènes présents.

A partir de ces courbes, nous définirons en chaque point la vitesse d'apparition ou de disparition de tel ou tel corps (ou famille de corps) par la pente de la tangente à la courbe au point considéré.

L'avancement de la réaction peut être mesuré, indépendamment de la variable temps, par le taux de réaction. Comme l'hydrogénation totale d'un diène exige la fixation successive de deux molécules d'hydrogène, nous avons été amenés, comme Montassier (18), à définir le taux de réaction d'une manière un peu inhabituelle :

$$\tau = \frac{2S + M}{100}$$

où M = % molaire de monoènes

S = % molaire de saturé

On remarque que l'hydrogénation totale (M = 0, S = 100) correspond à $\tau = 2$.

Lors des représentations graphiques de la composition du catalysat en fonction du taux (τ) (figure 3), nous serons souvent amenés à représenter l'évolution globale des familles de produits en parallèle avec l'évolution de chaque corps considéré séparément.

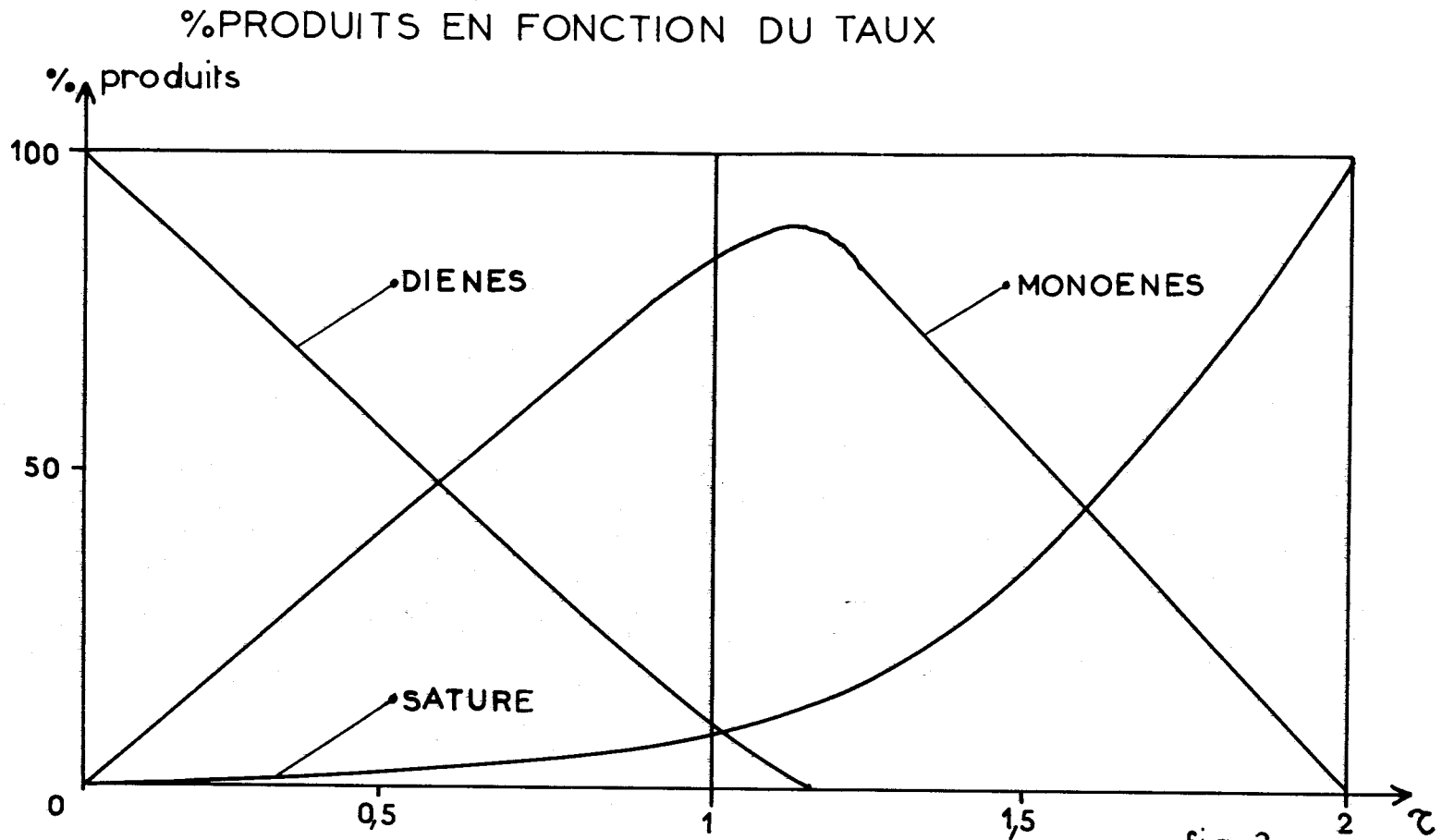


fig 3

BIBS LILLE

E - DÉFINITION DES GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES DU CATALYSEUR :

Dans le but de comparer entre eux divers échantillons de catalyseur, nous sommes amenés à caractériser chacun de ceux-ci par les grandeurs suivantes :

1° - ACTIVITE (A) :

Elle est définie comme étant le nombre de moles de doubles liaisons hydrogénées par minute et par gramme de catalyseur.

Cette activité est calculée à partir des courbes : évolution du catalysat en fonction du temps.

- Au temps t = 0, on a introduit dans l'autoclave μ grammes de catalyseur et m grammes de pentadiène soit $\frac{m}{68}$ mole de diène ($\frac{m}{34}$ mole de double liaison C = C).

- Au temps t, une partie du substrat ayant été hydrogénée, il reste D% de diène et il s'est formé M% de monoènes, ainsi que {100 - (D+M)}% d'hydrocarbure saturé.

- A M% de monoènes correspondent $\frac{m}{68} \times \frac{M}{100}$ moles de monoènes dont la formation a consommé $\frac{M}{6800}$ M moles d'hydrogène.

- De même, à {100 - (D+M)}% de saturé correspondent $\frac{M}{6800}$ {100 - (D+M)} moles de saturé formées, ce qui a nécéssité $\frac{2m}{6800}$ {100 - (D+M)} moles d'hydrogène.

- Au total, au temps t, il aura fallu :

$$\frac{m}{6,8} M + 2 \{100 - (D+M)\} = \frac{m}{6,8} (200 - 2D - M) \text{ millimoles d'hydrogène}$$

L'activité au temps t est calculée comme suit :

$$\boxed{A = \frac{m}{6,8} \quad \frac{200 - 2D - M}{\mu t} \quad \text{m moles/mn x g de catalyseur}}$$

Dans le cas général, cette activité n'est pas constante au cours du temps et nous serons amenés à exprimer la valeur numérique de l'activité pour un taux de réaction (τ) donné.

Nous notons cette activité : A_τ Exemple : $A_{0,5}$ pour un taux de 0,5.

2° - SELECTIVITE (S) :

Un échantillon de catalyseur est d'autant plus "sélectif" qu'il produit initialement peu d'hydrocarbure saturé.

$$\text{DIÈNES} \longrightarrow \text{MONOÈNES} \longrightarrow \text{SATURÉ}$$

Un catalyseur infiniment sélectif ne donnera pas la moindre trace de saturé avant disparition totale du diène.

Nous définirons la sélectivité d'un échantillon par :

$$S = \frac{\text{vitesse de formation des monoènes}}{\text{vitesse de formation du saturé}}$$

Montassier (18) a montré que sur les courbes : pourcentage de produits en fonction du taux de réaction, la sélectivité initiale peut être mesurée par :

$$S_o = \frac{1 - 2\,m_o}{m_o}$$

où m_o est la pente à l'origine du saturé.

3° - RAPPORT R_{1-2} :

Dans certains cas, nous introduisons de plus une troisième grandeur R_{1-2} caractéristique des monoènes formés.

A partir de la courbe : pourcentage des produits formés en fonction du taux de réaction, nous définissons R_{1-2} comme étant le rapport des pentes des courbes : formation du pentène-1/formation des pentènes-2 (cis + trans) à $\tau = 0,5$. Ce rapport permet de décrire le mélange de monoènes formés lorsque tout le diène est hydrogéné.

-=oooOooo=-

CHAPITRE II

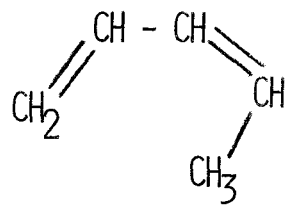
HYDROGENATION D'UN DIENE CONJUGUE :

LE PENTADIENE-1,3

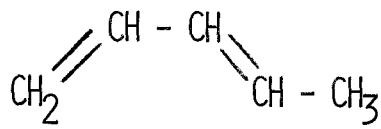
Pour débuter notre étude, nous choisissons d'hydrogéner un diène conjugué simple : le pentadiène-1,3 (pipérylène).

Le produit commercial distillé (FLUKA A.G. Technique) est un mélange :

28% de cis



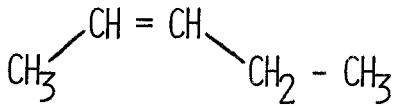
72% de trans



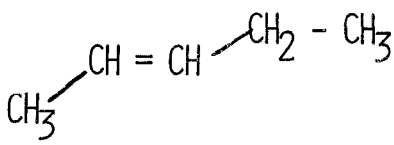
Ce diène a l'avantage d'être liquide (Eb_{760} = 42,5-43°C), contrairement à son homologue inférieur, le butadiène-1,3.

Ses produits d'hydrogénation partielle ou totale sont aussi liquides et bien que très volatils se prêtent bien à notre technique de prélèvements :

$CH_2 = CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ PENTÈNE-1



PENTÈNE-2 CIS



PENTÈNE-2 TRANS

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ N-PENTANE

La résolution chromatographique complète des 6 composants du mélange en cours d'hydrogénation a posé quelques problèmes qui ont, cependant, été assez vite surmontés (voir partie expérimentale).

A - HYDROGÉNATION DU PIPÉRYLÈNE SANS PRÉTRAITEMENT DU CATALYSEUR :

La courbe globale (figure 4) montre l'évolution de la composition du catalysat au cours du temps.

On remarque que l'hydrogénation ne démarre pas immédiatement après l'introduction du diène ; il faut attendre environ 90 minutes pour voir disparaître le diène avec une vitesse notable.

Cette "période d'induction" semble correspondre à une mise en condition du catalyseur sous atmosphère réductrice. C'est au cours de cette période d'induction que se développeraient la ou les véritables phases actives. A l'issue de cett période d'induction, le diène décroît linéairement au cours du temps (réaction d'ordre zéro).

L'activité mesurée à $\tau = 0,50$ est :

$$A_{0,5} = 1,9 \text{ m mole x mn}^{-1} \text{ x g}^{-1} \text{ de catalyseur}$$

L'hydrogénation du diène ne fournit que les pentènes-1 et -2 (cis + trans). Le pentane ne commence à apparaître qu'après disparition totale du diène, aux dépends du seul pentène-1.

Le diagramme : pourcentage des produits en fonction du taux d'hydrogénation (figure 5) montre l'excellente sélectivité du catalyseur ; la somme des monoènes atteint 100% à $\tau = 1$, ce qui traduit une sélectivité pratiquemment ∞ :

$$S \simeq \infty$$

Entre $\tau = 0$ et $\tau = 1$, les monoènes sont produits dans le rapport :

$$R_{1-2} = 2,0$$

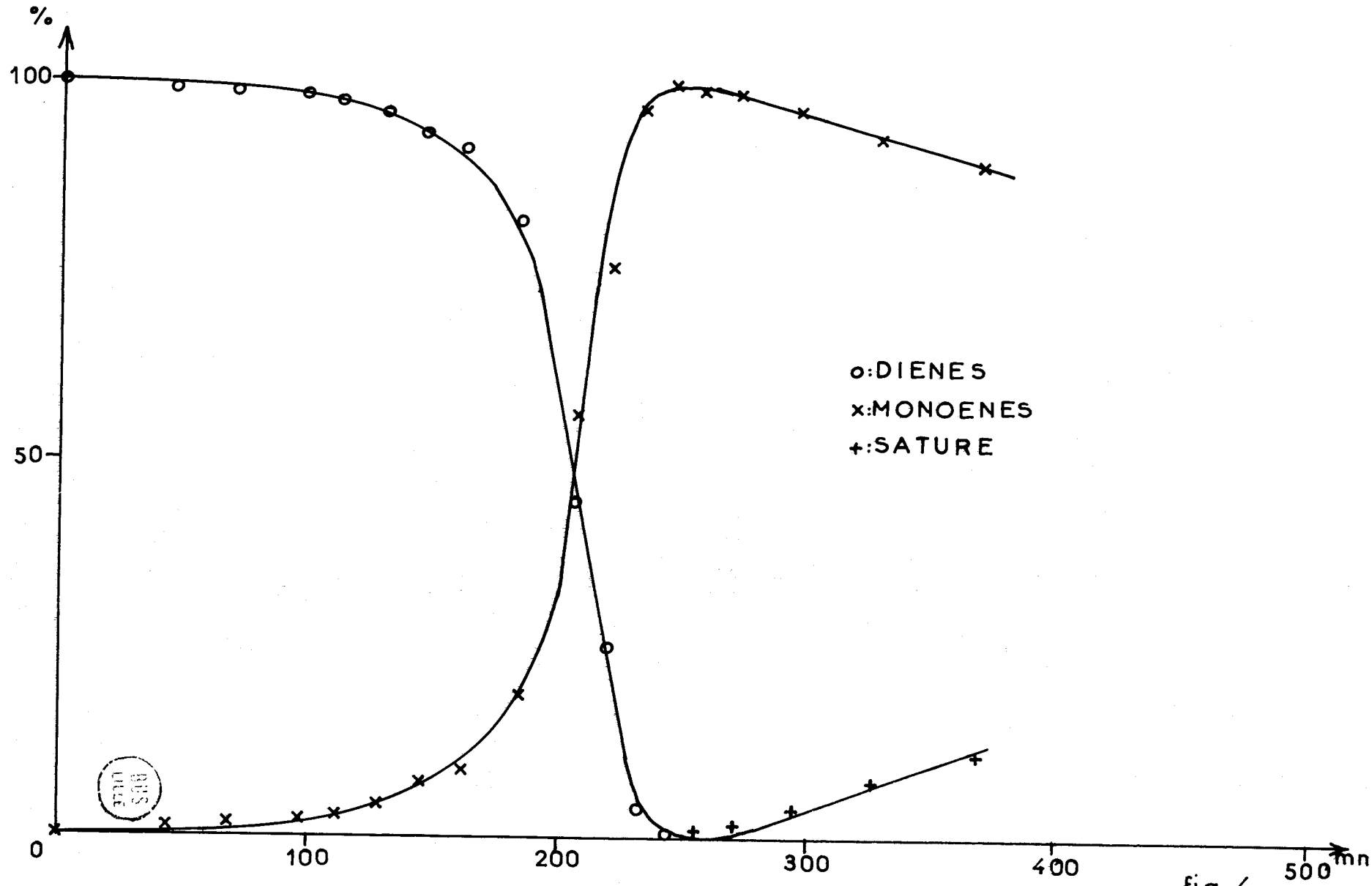


fig 4

BIBS LIEGE

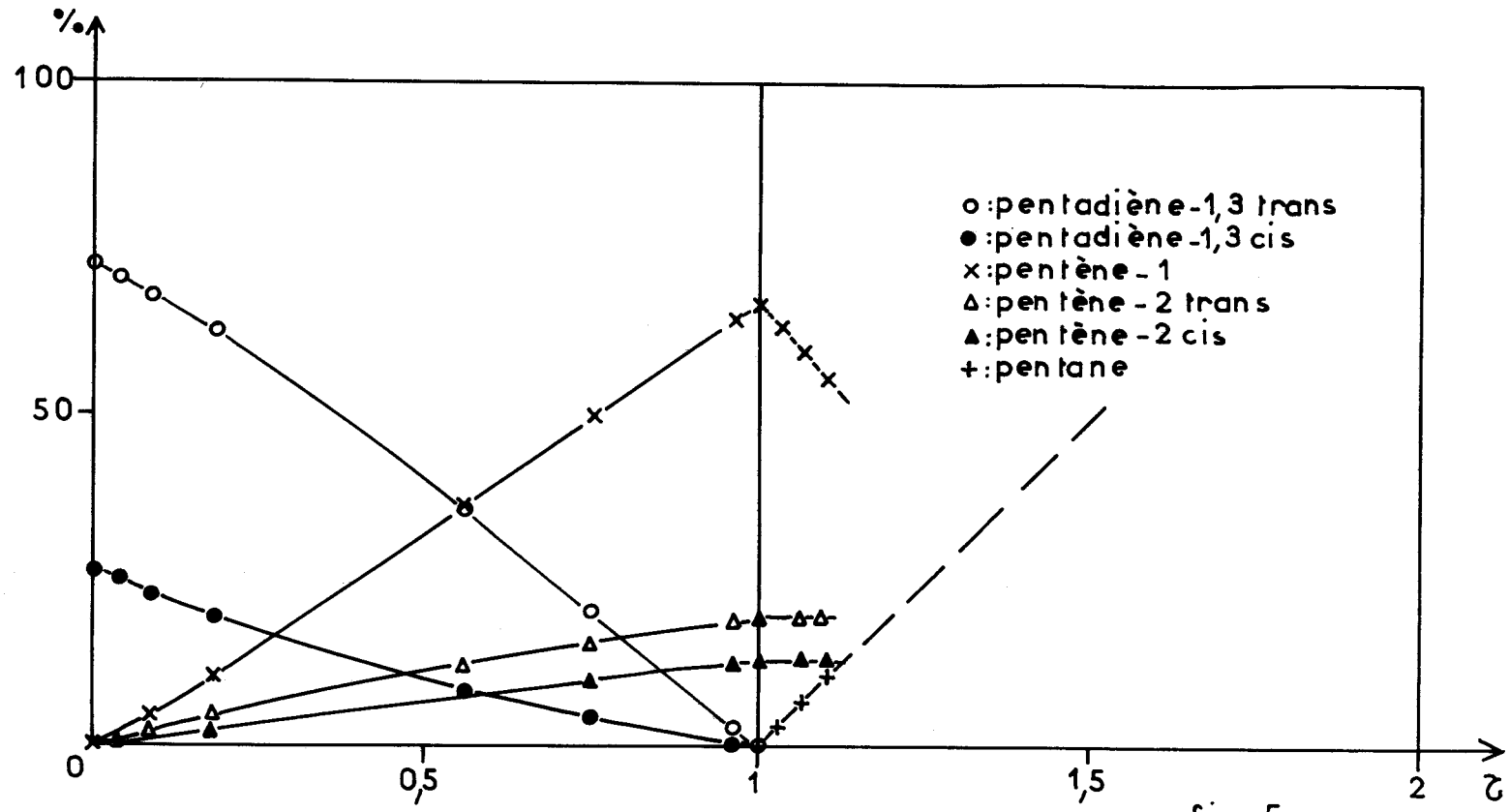


fig 5

BIBS LILLE

B - HYDROGÉNATION DU PIPÉRYLÈNE AVEC CONDITIONNEMENT PRÉALABLE DU CATALYSEUR :

L'existence d'une période d'induction nous suggère que, pour être actif, notre catalyseur doit séjourner un certain temps sous atmosphère réductrice.

On peut penser qu'un traitement préalable du catalyseur sous atmosphère d'hydrogène permettra de supprimer cette phase préliminaire durant laquelle le catalyseur est pratiquement inactif.

Dans une série d'essais, les échantillons de catalyseur sont traités "in situ" sous atmosphère d'hydrogène, pendant des durées allant jusqu'à 20 heures avant de recevoir le substrat à hydrogéner.

Nous étudions dans chaque cas :

- l'activité
- la sélectivité de notre catalyseur
- le rapport R_{1-2}
- la durée de la période d'induction observée

en fonction de la durée de préconditionnement du catalyseur.

Le tableau I résume cette étude.

Le préconditionnement n'affecte pas la sélectivité qui reste toujours très grande : dans aucun cas, nous ne voyons apparaître plus de 1% de pentane tant qu'il reste du pipérylène.

Assez paradoxalement, la période d'induction n'est pas diminuée par un traitement réducteur de quelques heures. Pour obtenir son entière disparition, il faut traiter le catalyseur sous hydrogène pratiquement 10 heures.

L'influence du prétraitement est surtout sensible sur l'activité et sur le rapport R_{1-2} du catalyseur.

TABLEAU I

COMPORTEMENT DU CATALYSEUR EN FONCTION DE LA DURÉE DU CONDITIONNEMENT

Figures		Durée du préconditionnement en heures	$A_{0,5}$ m.mole x mn^{-1} x g^{-1}	S	R_{1-2}	Durée de la période d'induction en mn
$A_{0,5}$	S R_{1-2}					
Fig. 4	Fig. 5	0	1,9	∞	2,0	90
Fig. 6	Fig. 7	4	0,9	> 100	1,6	200
Fig. 8	Fig. 9	10	0,9	∞	2,5	0
Fig. 10	Fig. 11	15	1,3	> 100	1,8	0
Fig. 12	Fig. 13	20	1,8	∞	1,9	0

BUS LILLE

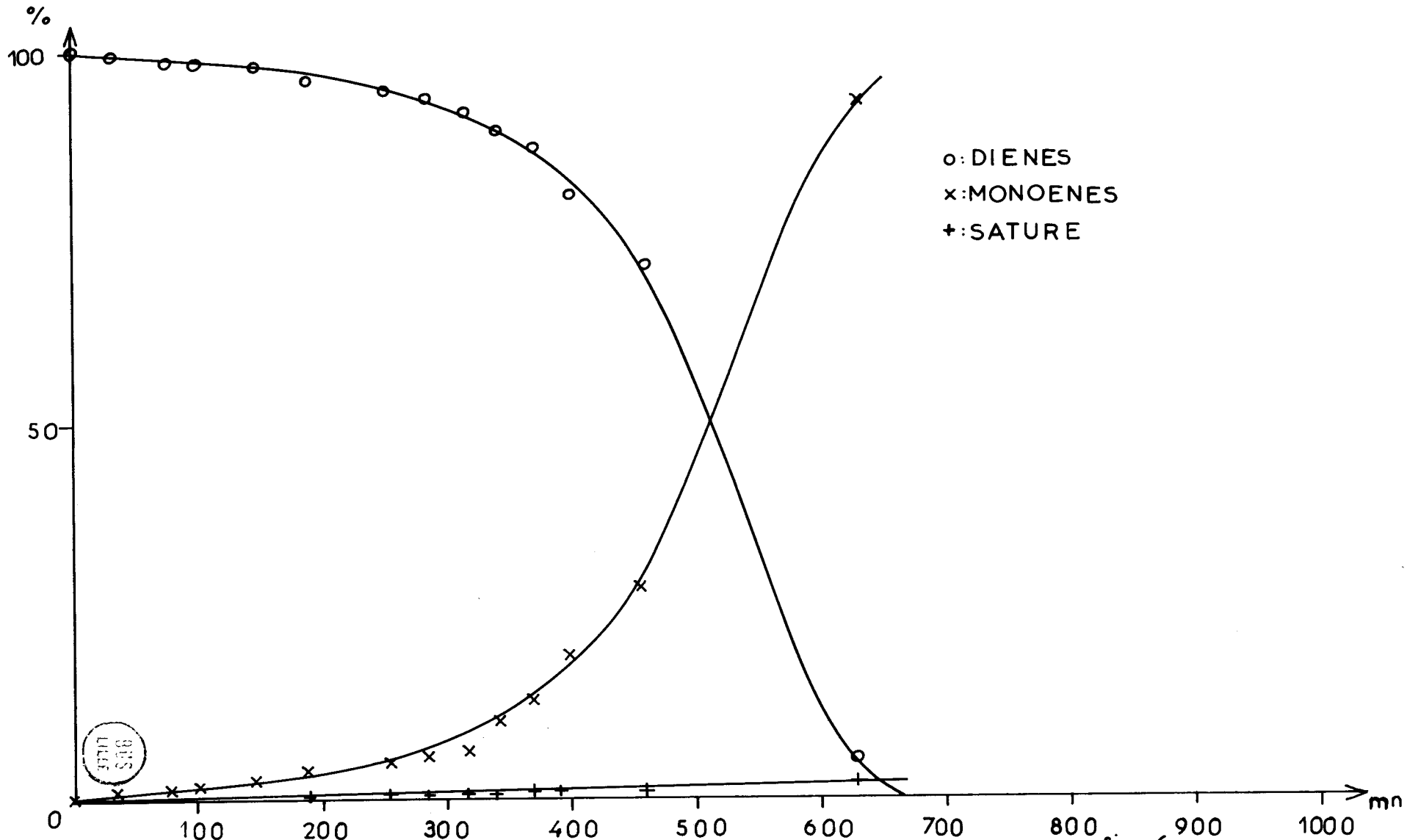


fig 6

BIBS ULGE

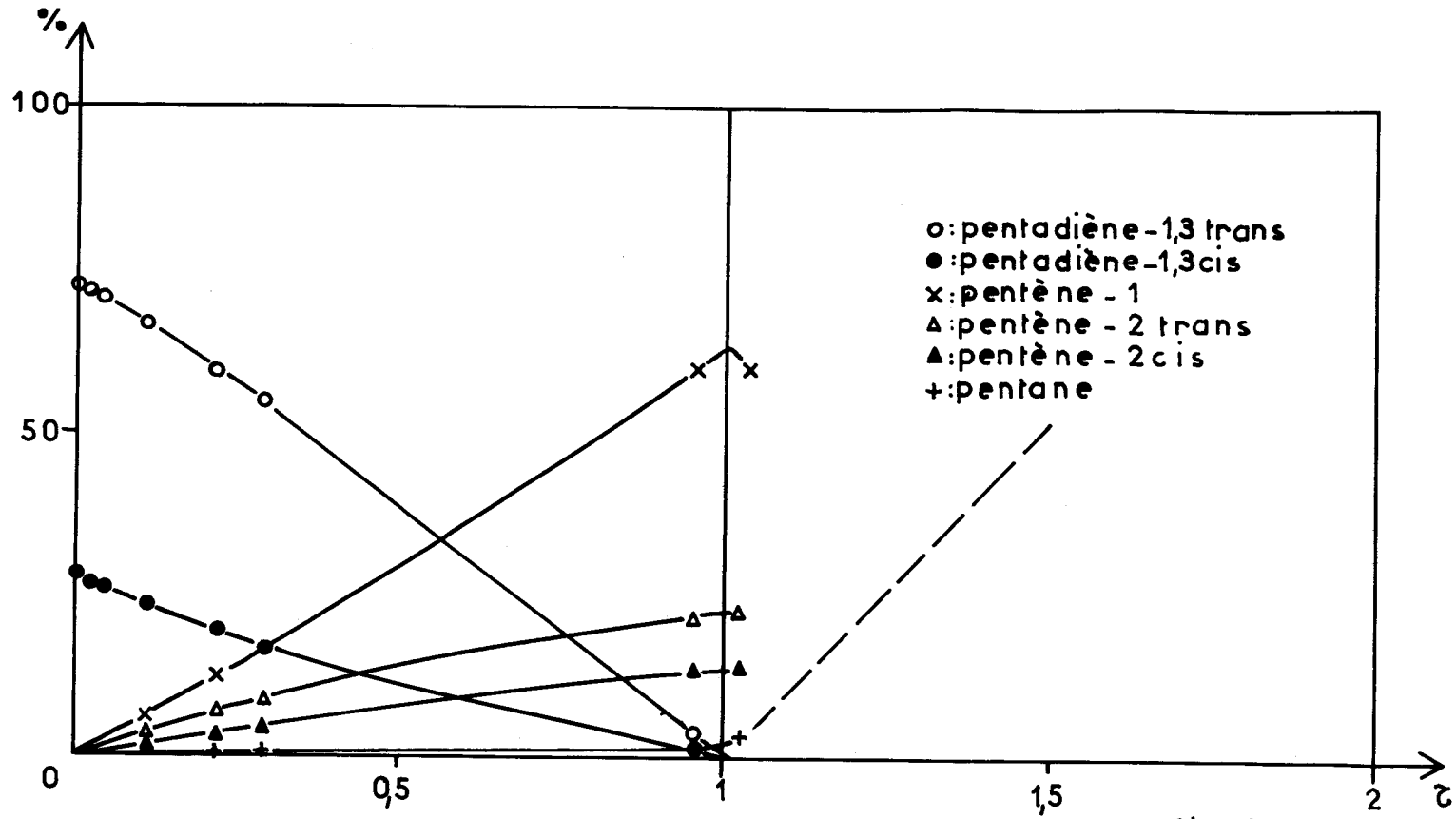


fig 7

BIBS ULLE

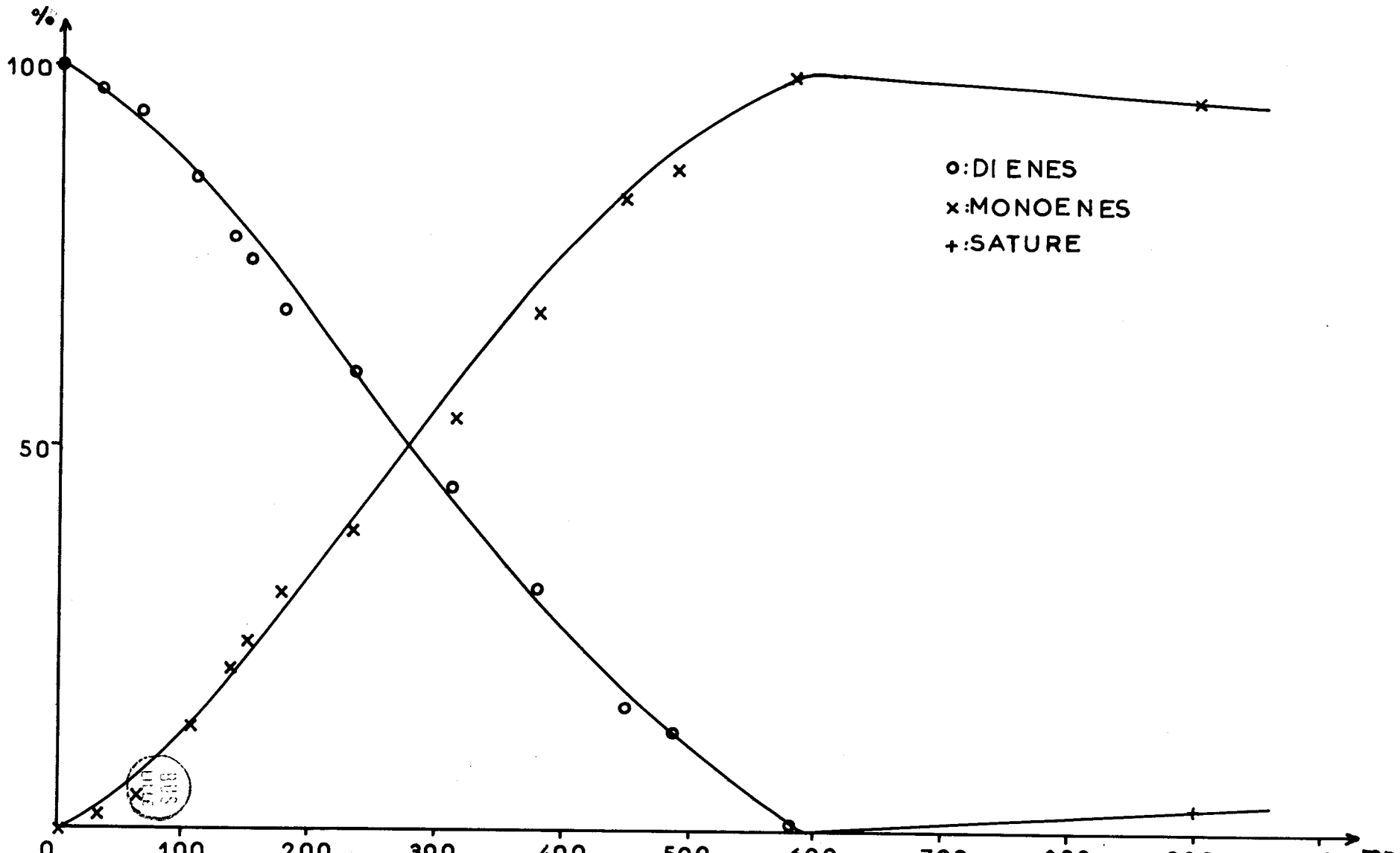

%
100
50
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
mn
o:DI ENES
x:MONOE NES
+:SATURE

fig 8

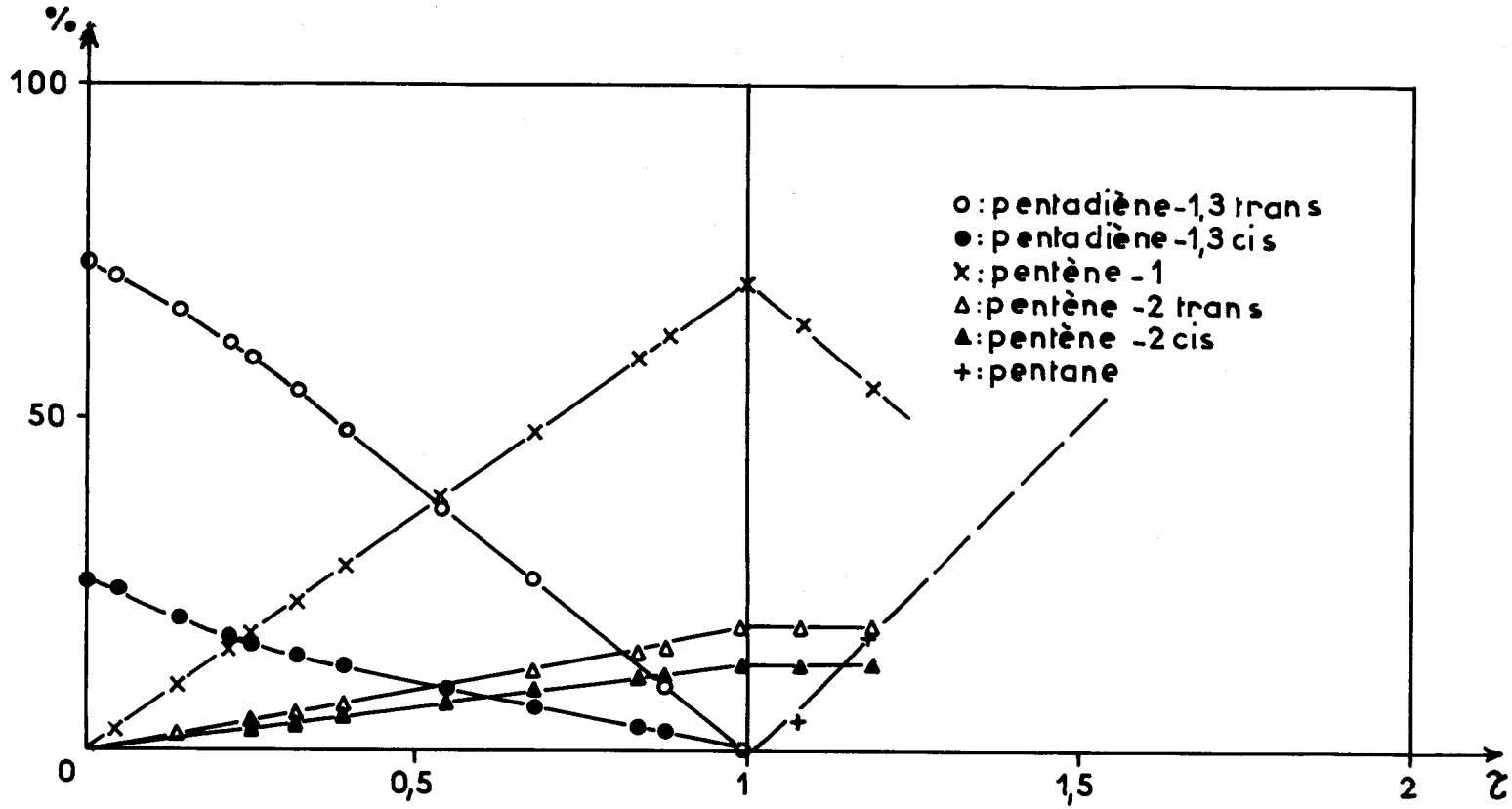


fig 9

BIBLIOTHEQUE

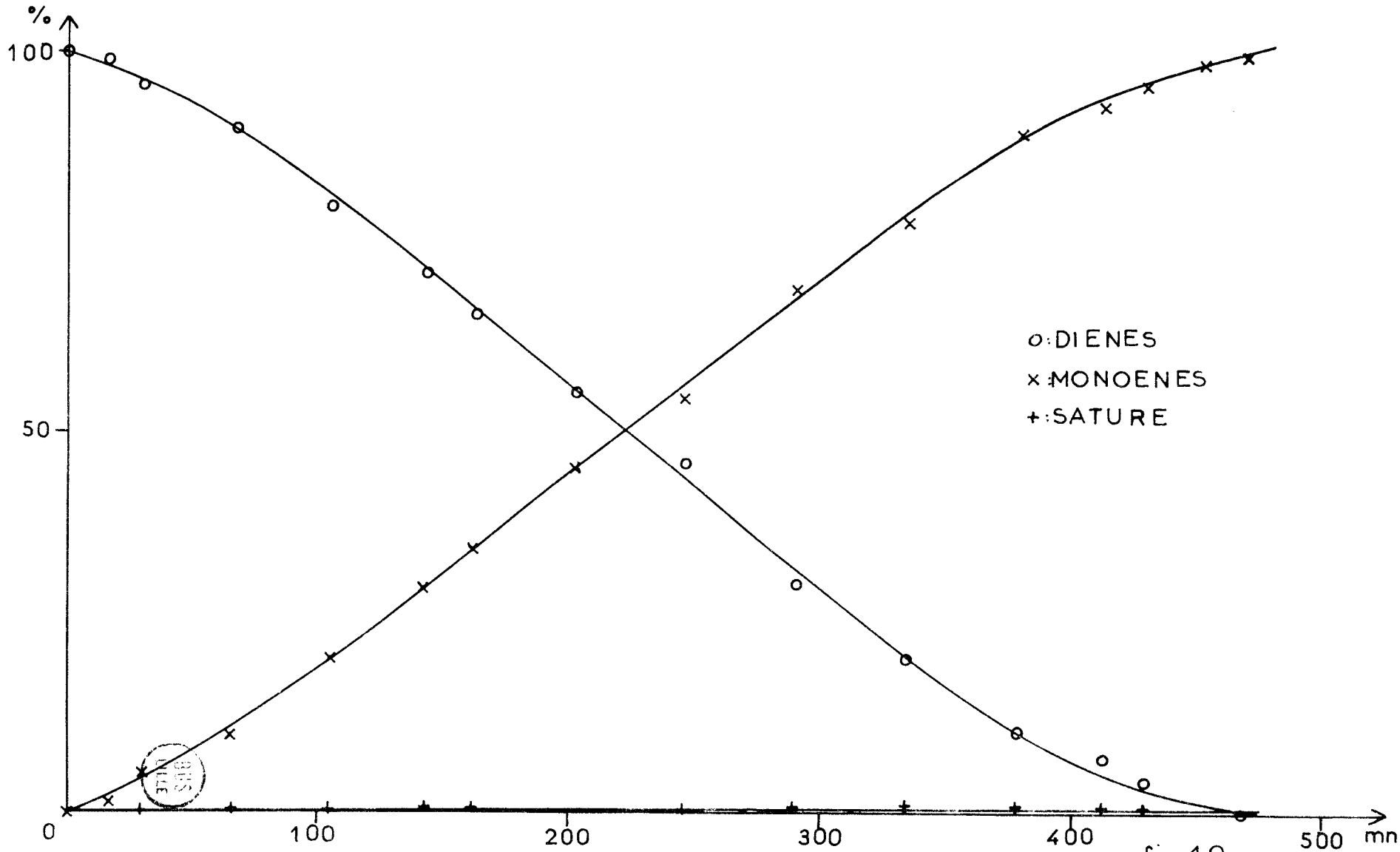


fig 10

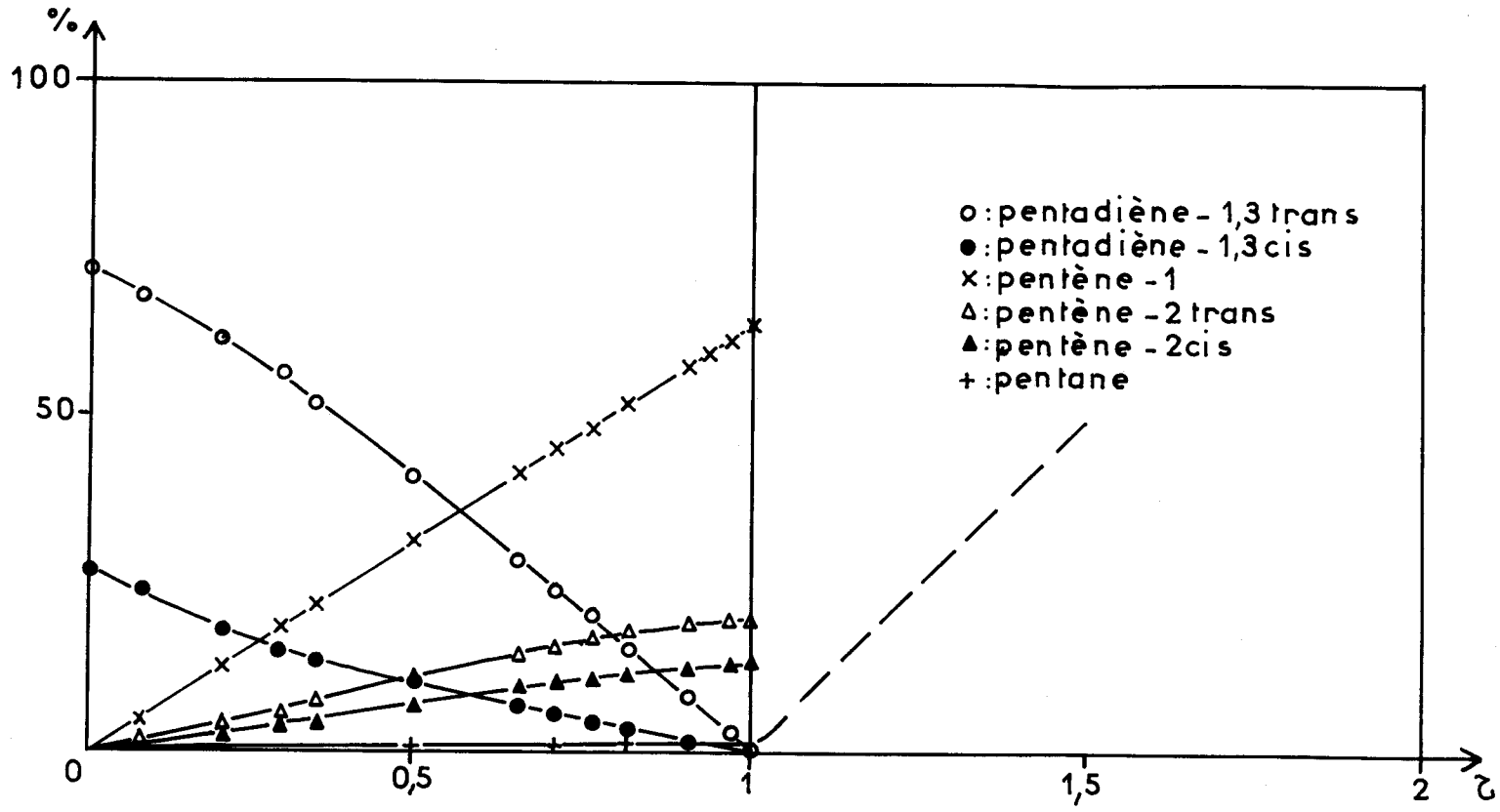


fig 11

BIBS LILLE

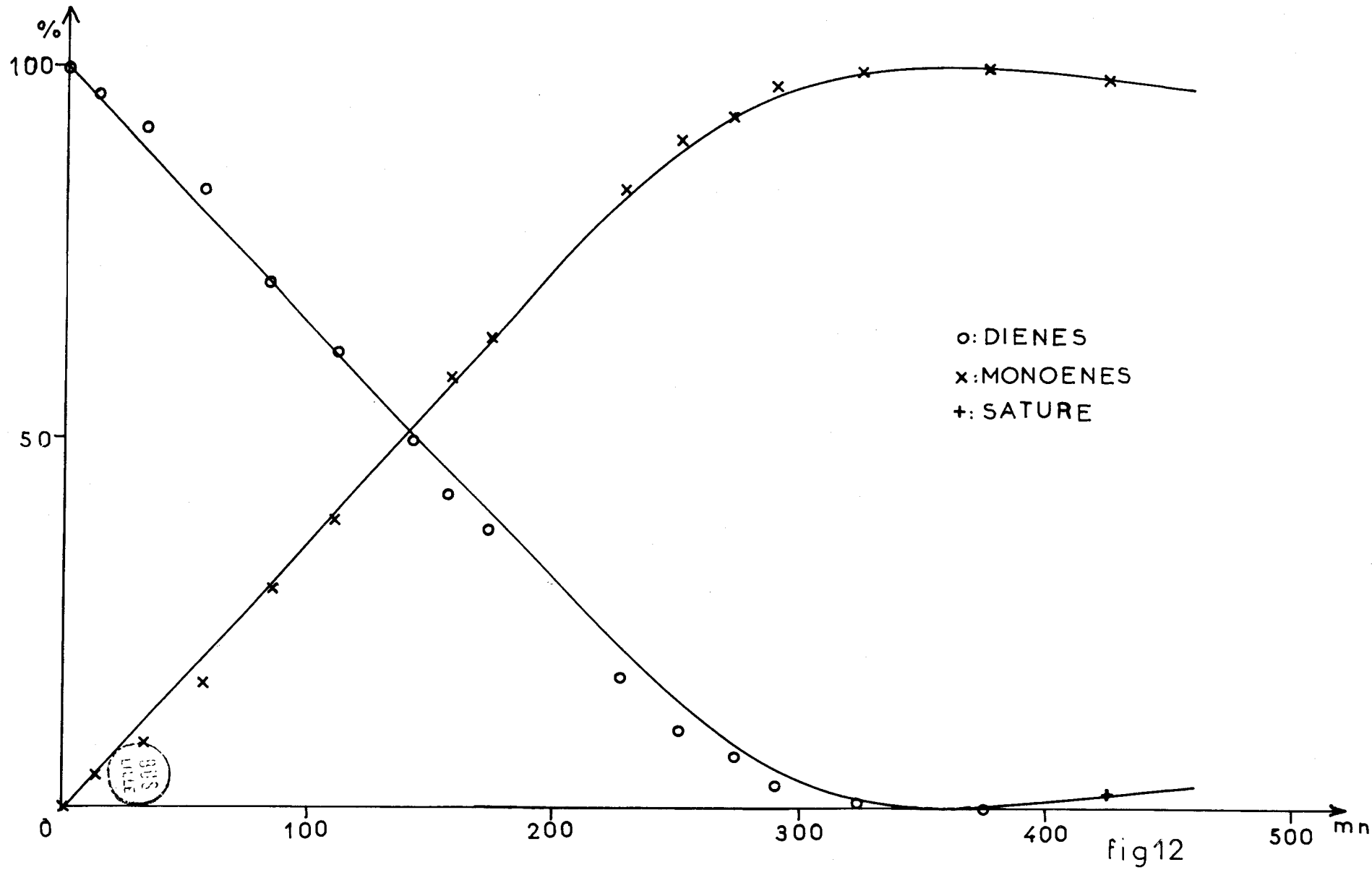


fig 12

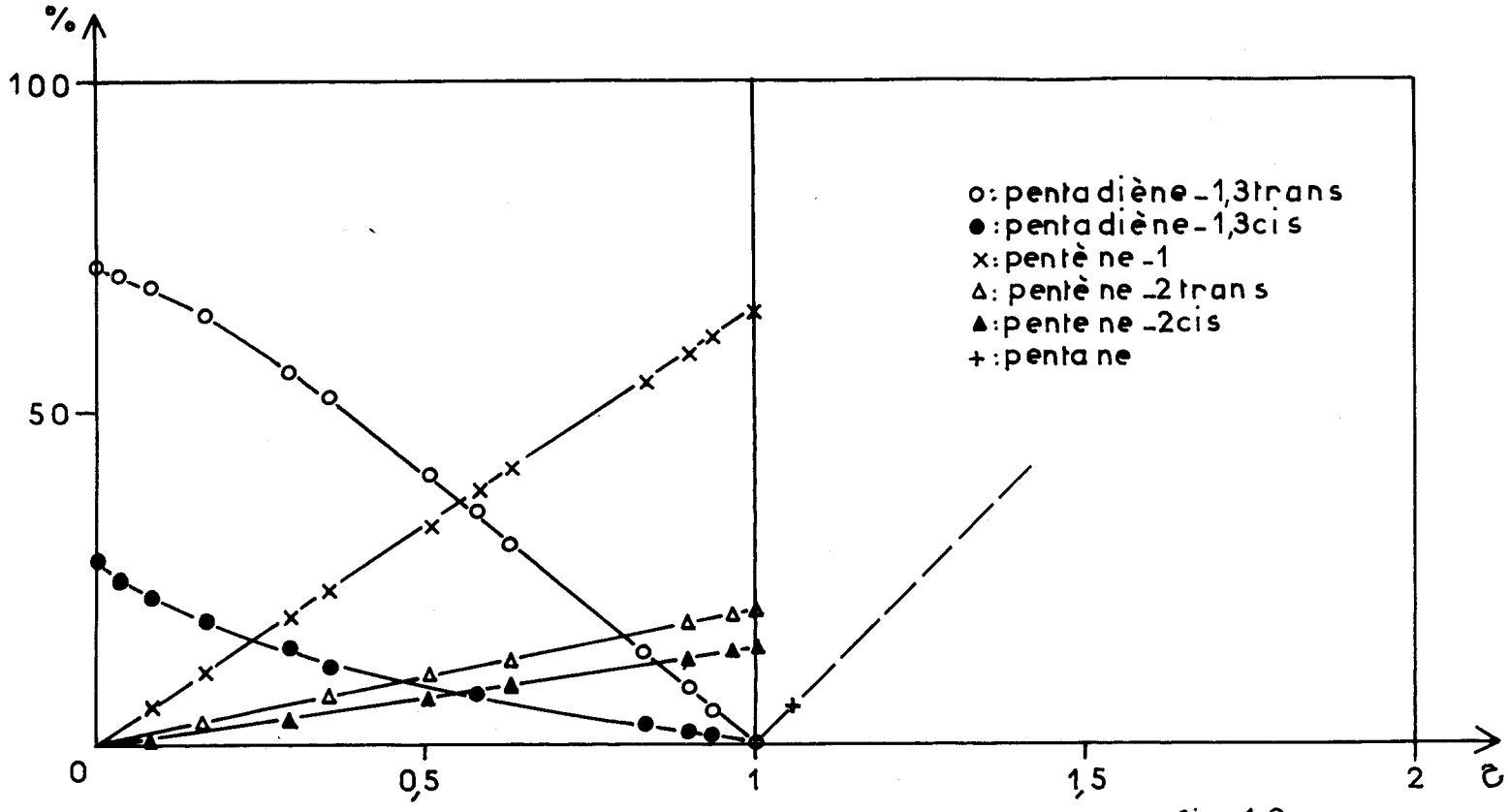


fig 13

BIBS UCBL

C - DISCUSSION :

1° - Les premières expériences montrent toute l'importance de l'état de réduction du catalyseur :

- Un catalyseur frais n'est pas actif d'emblée et présente une période d'induction.
- Un traitement prolongé du catalyseur sous hydrogène supprime cette période d'induction tout en assurant au catalyseur d'excellentes performances du point de vue activité et sélectivité.

Il faut remarquer que le même phénomène, qui nécessite 10 heures sous hydrogène seul, s'effectue en 90 minutes seulement en présence de pentadiène-1-3. Le substrat diénique joue donc un rôle primordial dans le conditionnement du chromite de cuivre.

Quelques explorations thermogravimétriques (19) de notre catalyseur sous atmosphère d'hydrogène ont montré une perte de poids attribuable à un départ d'eau de réduction, débutant vers 140°C, d'abord rapide, puis beaucoup plus lent.

Adkins (20) a également noté une absorption d'hydrogène par le chromite de cuivre en traitant celui-ci à une température de 100°C et sous une pression d'hydrogène de 280 kg/cm^2 durant 5 mn et sous méthanol.

Gharda et Sliepcevich (21), dans l'hydrogénation du nitrobenzène en aniline, remarquent que, à 200°C et après un prétraitement sous hydrogène à cette même température, leur catalyseur à promoteurBaryùm ne prend son activité maximum qu'au bout d'une douzaine d'heures et cela, en cours d'hydrogénation.

Greenfield (22) accroît l'activité d'un chromite de cuivre utilisé pour condenser l'acétone sur l'aniline en N-isopropyl aniline en le prétraitant par l'hydrogène (120°C, 70 bars).

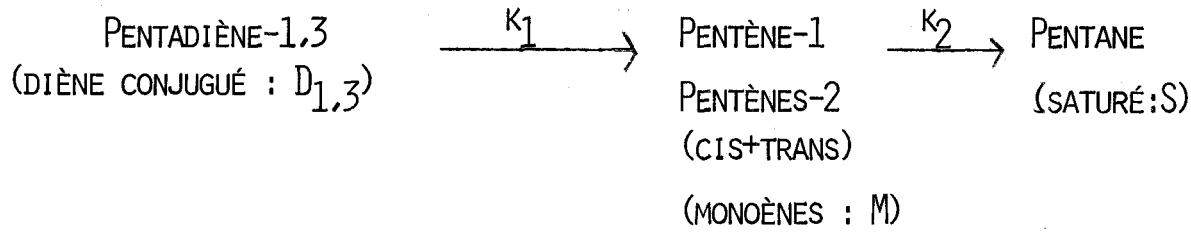
Il semble bien que le développement de l'activité de ce catalyseur soit donc lié à une réduction plus ou moins poussée, dont l'étape de désorption de l'eau formée est peut être déterminante. Miya (23) a remarqué la difficulté de désorption de l'eau de réduction d'un chromite de cuivre et a été amené à réduire ce catalyseur par le mono-oxyde de carbone (CO_2 étant plus facilement désorbable que l'eau). Nous avons pensé que le milieu hydrophobe (hexane) dans lequel nous effectuons nos expériences d'hydrogénation ne devrait pas faciliter le départ de l'eau.

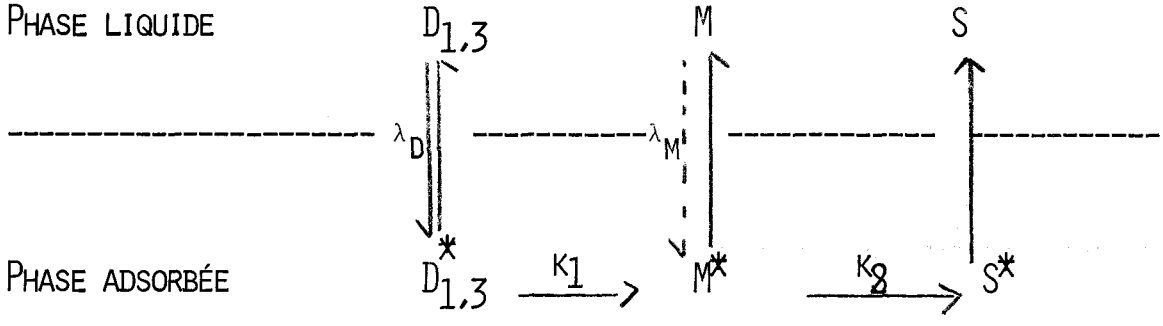
Plusieurs tentatives menées dans un solvant hydrophile (dioxanne, méthanol, éthanol) ont conduit à des catalyseurs pratiquement inactifs.

Il reste à envisager le rôle du diène au cours de la réduction.

2° - L'excellente sélectivité de ce catalyseur pour la production de monoènes peut s'expliquer très facilement en termes d'adsorbabilité très sélective du diène en présence de monoènes.

Le schéma réactionnel peut être représenté de la façon suivante :





avec $\lambda_D k_1 >> \lambda_M k_2$ sans doute parce que $\lambda_D >> \lambda_M$.

Il reste cependant à remarquer que si le catalyseur frais est totalement inactif (dans les mêmes conditions) vis-à-vis de l'isomérisation de position, ainsi que de l'hydrogénation de monoènes simples (ce fait a été vérifié sur le triméthyl-2,4,4 pentène-1 entre autres), un catalyseur qui a hydrogéné du pentadiène-1,3 est devenu capable d'hydrogéner les pentènes formés.

3° - Nous avons été surpris de constater que les monoènes sont plus riches en pentène-1, qu'en pentènes-2, ce qui signifie que la double liaison la plus substituée est plus vulnérable à l'hydrogénation que la double liaison en bout de chaîne. Le rapport $R_{1-2} = \frac{\text{pentène-1}}{\text{pentènes-2}}$ de l'ordre de 2 ne peut être confondu avec la valeur qu'il présenterait à l'équilibre thermodynamique des pentènes :

$$(R_{1-2})_e = 0,04$$

d'après les tables de constantes thermodynamiques (24).

Ce phénomène est en contradiction avec la règle de Lebedeff établie pour des catalyseurs métalliques et plus récemment élargie à une échelle de réactivités des oléfines en compétition par J. Telliez (25).

Faut-il voir là une indication sur la nature non métallique des sites actifs ?

-=oooOooo=-

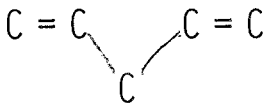
CHAPITRE III

HYDROGENATION D'UN DIENE NON CONJUGUE :

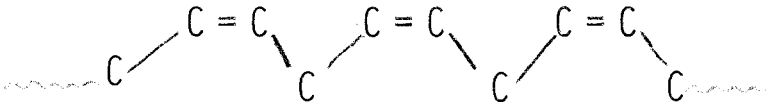
LE PENTADIENE-1,4

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

Le pentadiène-1,4 est le plus simple des diènes à présenter la particularité de structure des chaînes d'acides gras naturels insaturés :



PENTADIÈNE-1,4



INSATURATION DE LA CHAÎNE DE L'ACIDE LINOLÉNIQUE

Ces systèmes diéniques ne sont pas conjugués, mais immédiatement conjugables par migration d'une des doubles liaisons sur la position voisine. Koritala explique la nature des produits d'hydrogénation du linoléate de méthyle sur chromite de cuivre (14) en supposant que le système diénique-1,4 se conjugue préalablement à son hydrogénation.

Nous avons voulu confirmer cette hypothèse en étudiant l'hydrogénation du pentadiène-1,4 ; la conjugaison préalable nous ramène à l'hydrogénation du pipérylène, étudiée au chapitre précédent.

A - Hydrogénation du Pentadiène-1,4 sans prétraitement du Catalyseur :

Sur la figure (14), nous remarquons l'existence d'une très longue période d'induction durant laquelle l'activité du catalyseur est pratiquement nulle. Il faut attendre près de 15 heures pour voir le catalyseur prendre une activité notable, d'ailleurs assez médiocre :

$$A_{0,5} = 0,35 \text{ m.mole} \times \text{mn}^{-1} \times \text{g}^{-1}$$

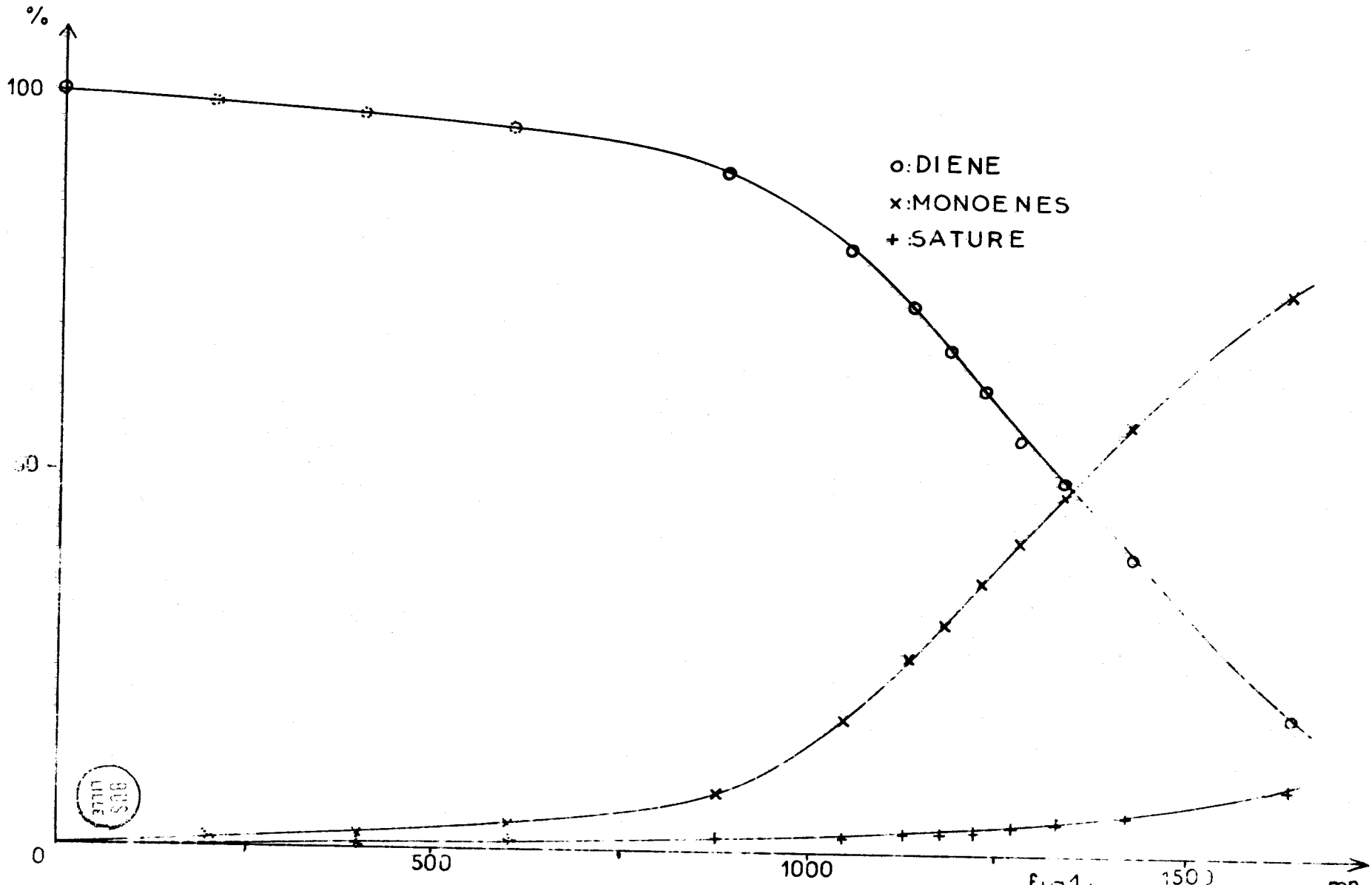


fig1.

BIBS LILLE

Contrairement à ce qui se passe dans l'hydrogénation du pentadiène conjugué, on peut voir apparaître du pentane dès le début de la réaction, en proportions toutefois assez faibles.

Le diagramme en fonction du taux d'hydrogénation (figures 15-1 et 15-2) permet de mesurer la sélectivité :

$$S = 14$$

On peut aussi noter l'apparition inattendue de pentènes-2 dès le début de la réaction

$$R_{1-2} = 2,5$$

A aucun moment nous n'observons de pentadiène-1,3.

B - Hydrogénation du pentadiène-1,4 sur un Catalyseur préconditionné :

Comme nous retrouvons dans l'hydrogénation du pentadiène-1,4 le phénomène de période d'induction, nous sommes amenés à conditionner au préalable le catalyseur sous atmosphère réductrice d'hydrogène.

Sur un catalyseur préconditionné 20 heures, nous obtenons l'évolution montrée par la figure 16.

Le catalyseur ne prend pas d'emblée son activité maximum qui sera :

$$A_{0,5} = 2,5 \text{ m.mole} \times \text{mn}^{-1} \times \text{g}^{-1}$$

toutefois, la période d'induction est totalement supprimée.

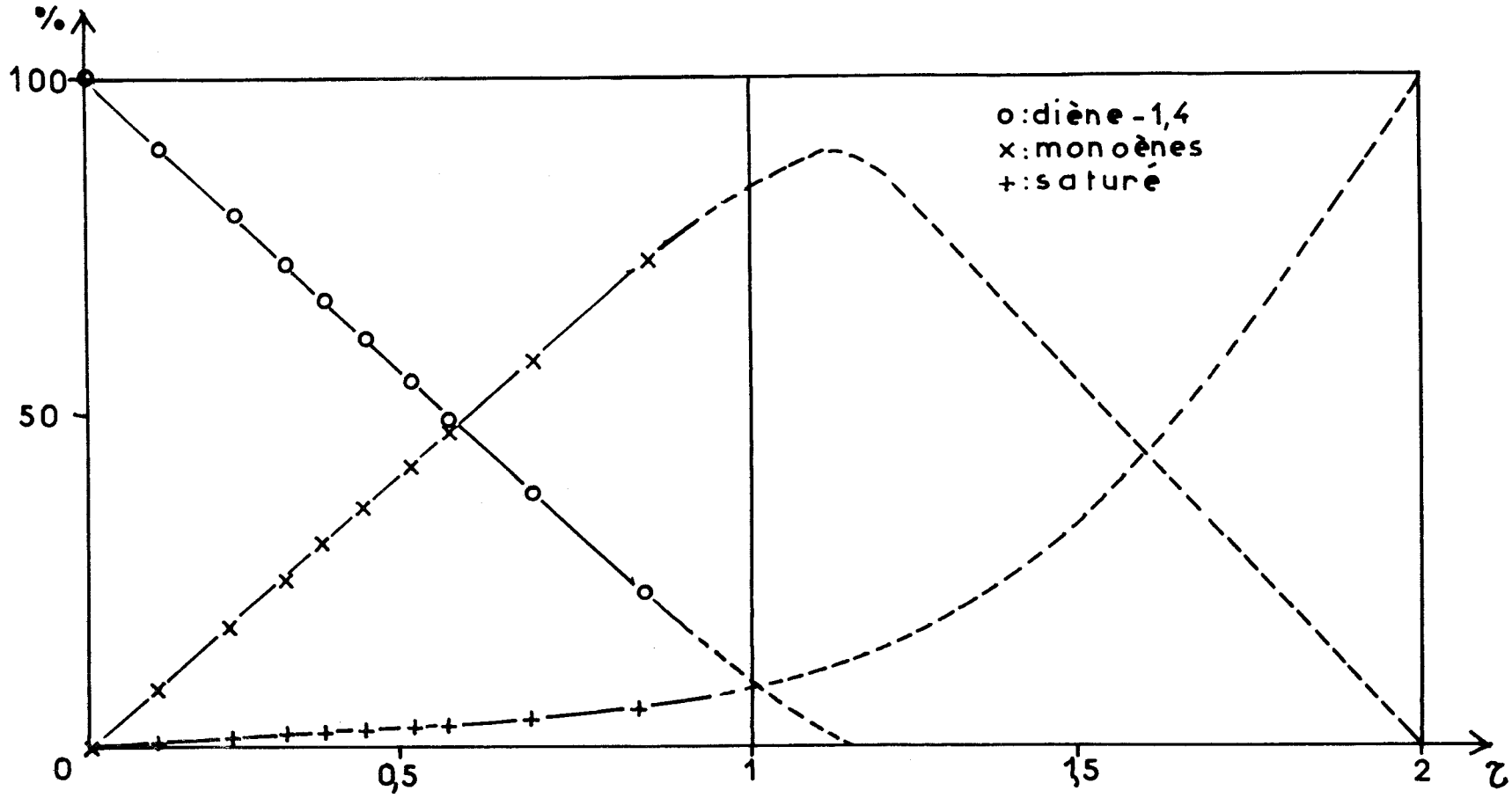


fig15-1

BUS LILLE

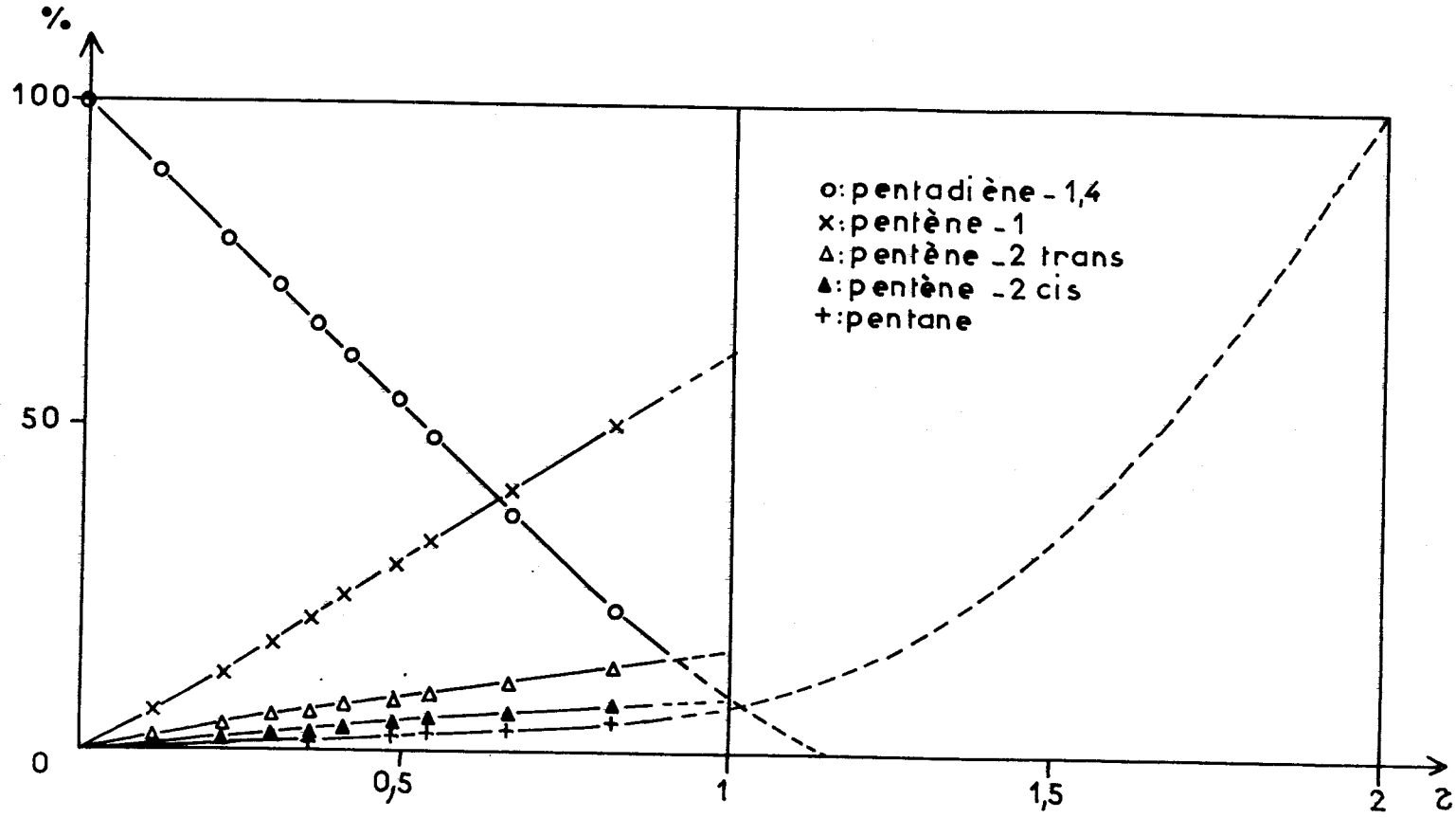


fig 15-2

BUS LILLE

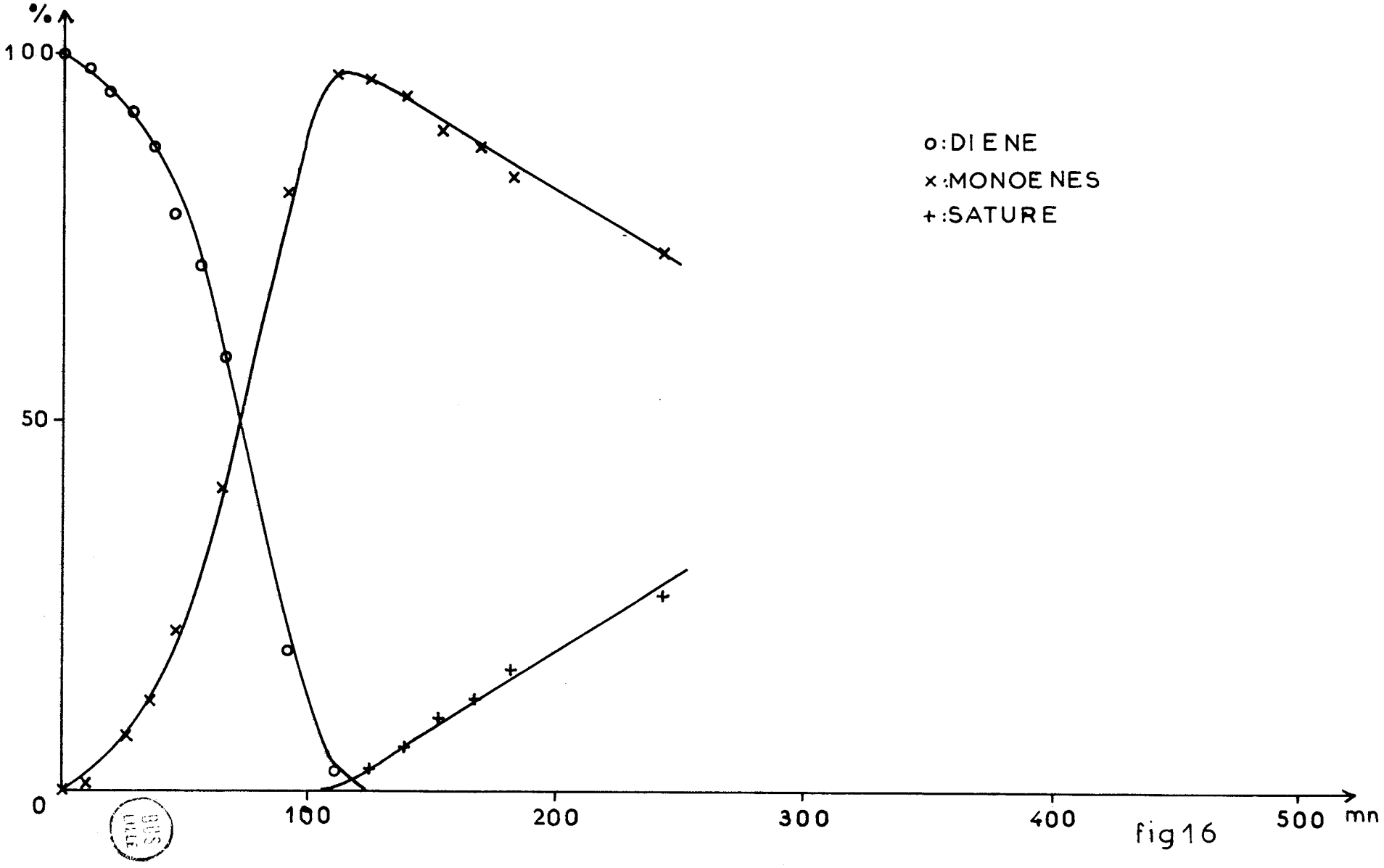


fig 16

La sélectivité (figure 17) est excellente :

$$S > 100$$

Le pentane n'apparaît à l'état de traces qu'un peu avant la disparition totale du diène.

Comme sur le catalyseur non prétraité, nous notons :

- la formation initiale de pentènes-2

$$R_{1-2} = 2,3$$

- l'absence totale de toute trace de pentadiène conjugué.

C - DISCUSSION :

Les problèmes qui retiennent notre attention sont de deux ordres :

- problèmes liés à la réduction du catalyseur
- problèmes liés à l'apparition initiale de pentènes-2 lors de l'hydrogénation du pentadiène-1,4.

1° - REDUCTION DU CATALYSEUR :

- La période d'induction, courte en présence de diène-1,3 (90 minutes), est considérablement plus longue (15 heures) en présence de diène-1,4. Dans les deux cas, cette période d'induction peut être supprimée par un traitement prolongé (une dizaine d'heures) de réduction du catalyseur dans l'hexane, sous hydrogène.

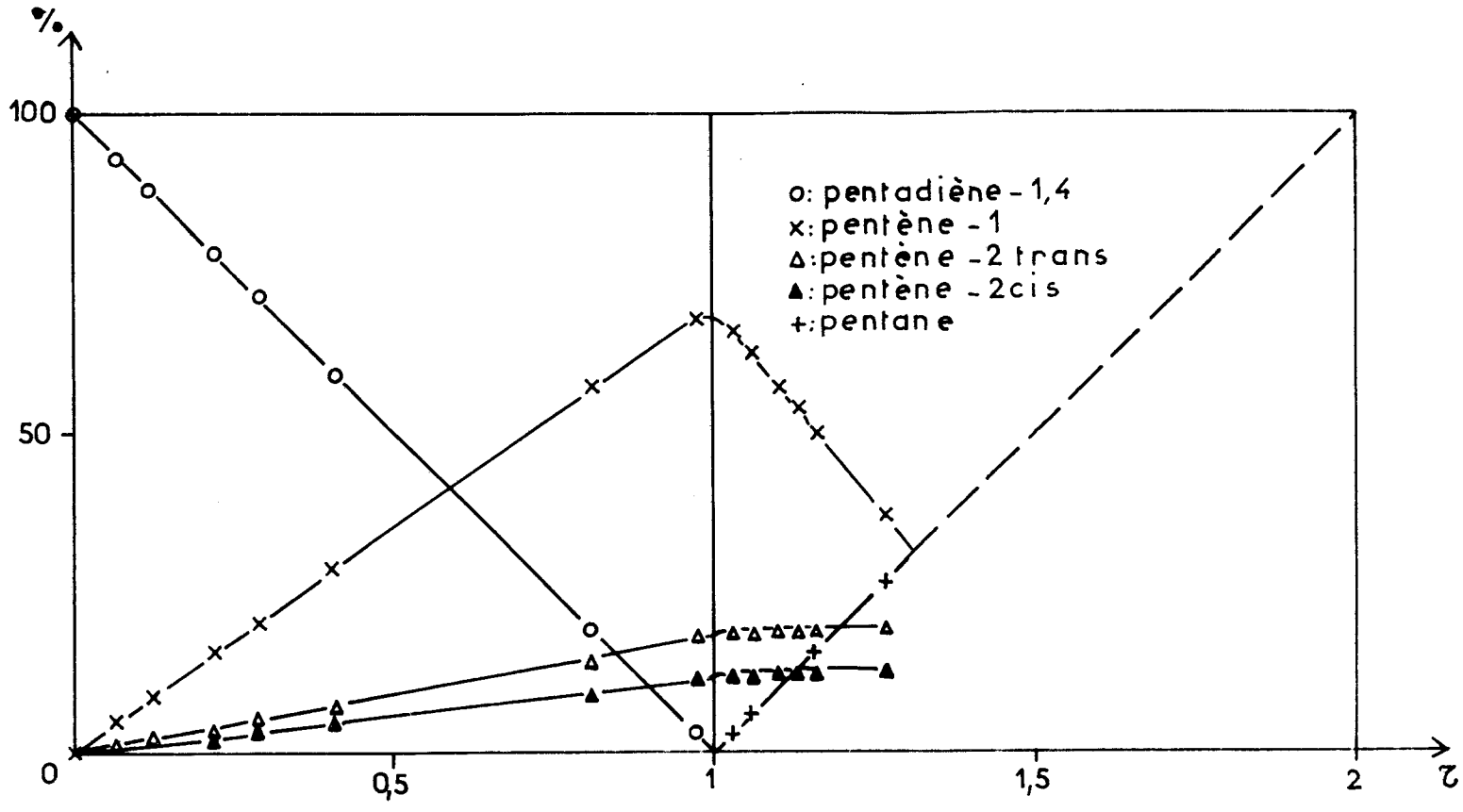


fig 17

BIBS LILLE

- L'activité d'un catalyseur non prétraité est considérablement plus faible vis-à-vis d'un diène-1,4 que d'un diène-1,3.

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 \qquad A_{0,5}^{(1-3)} = 1,9 \text{ m.mole} \times mn^{-1} \times g^{-1}$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2 \qquad A_{0,5}^{(1-4)} = 0,35 \text{ m.mole} \times mn^{-1} \times g^{-1}$$

$$\left[\frac{A^{(1-3)}}{A^{(1-4)}}\right]_{0,5} = 5,4$$

Pour un catalyseur ayant subi un traitement prolongé de préréduction sous hydrogène, ces activités peuvent être considérées comme étant du même ordre de grandeur.

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 \qquad A_{0,5}^{(1-3)} = 1,8 \text{ m.mole} \times mn^{-1} \times g^{-1}$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2 \qquad A_{0,5}^{(1-4)} = 2,5 \text{ m.mole} \times mn^{-1} \times g^{-1}$$

$$\left[\frac{A^{(1-3)}}{A^{(1-4)}}\right]_{0,5} = 0,7$$

Dans ce cas, on a même, ce qui peut paraître surprenant pour qui méconnait les difficultés des mesures absolues d'activités catalytiques, un léger avantage du diène-1,4.

- La sélectivité d'un catalyseur non prétraité est médiocre (S = 14) dans l'hydrogénation du diène-1,4 alors qu'elle est excellente ($S \simeq \infty$) dans l'hydrogénation du diène-1,3.

Le prétraitement prolongé sous hydrogène améliore nettement la sélectivité du catalyseur dans l'hydrogénation du diène-1,4 :

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 \qquad S \simeq \infty$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2 \qquad S > 100$$

- En conclusion les modalités de réduction du catalyseur influent considérablement sur son activité et sa sélectivité dans l'hydrogénation du diène-1,4.

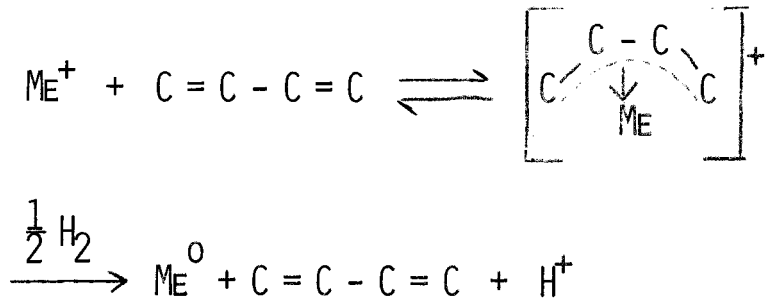
Cette réduction est rapide en présence de diène-1,3 qui, comme nous l'avons avancé au chapitre II, semble jouer un rôle prépondérant dans cette étape de développement des potentialités du catalyseur.

Les mêmes vertus ne peuvent pas pas être attribuées à un diène-1,4 : le conditionnement du catalyseur en présence de pentadiène-1,4 est plus long que sous hydrogène seul. Au cours de cette phase, la présence de diène-1,4 est même plutôt défavorable ; la sélectivité s'en trouve diminuée.

Force nous est de reconnaître que seul un diène conjugué peut activer la réduction du catalyseur. Nous voyons au moins deux types d'interprétation possible à ce phénomène :

a) La réduction du catalyseur formerait de l'eau dont la désorption serait lente. Seule une espèce chimique fortement adsorbable comme un diène conjugué pourrait déloger l'eau de la surface active ; un diène non conjugué n'y suffirait pas parce que moins adsorbable.

b) Le diène conjugué formerait avec certains cations métalliques de la surface des complexes du type π plus facilement réductibles par l'hydrogène que les cations eux-mêmes

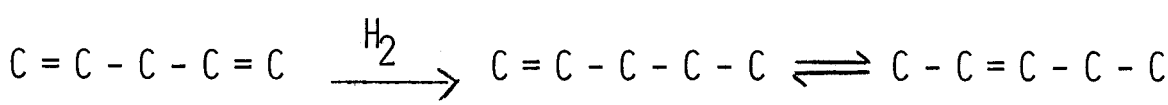


Le diène conjugué apparaîtrait ainsi comme le catalyseur de la réduction d'un solide primitivement inactif, permettant de développer chez ce solide une activité hydrogénante.

2° - <u>FORMATION INITIALE DE PENTENES-2</u> :

Il est inattendu de trouver des pentènes-2 (cis + trans) dans les produits initiaux d'hydrogénation du pentadiène-1,4. Ici encore, deux types d'explications peuvent convenir :

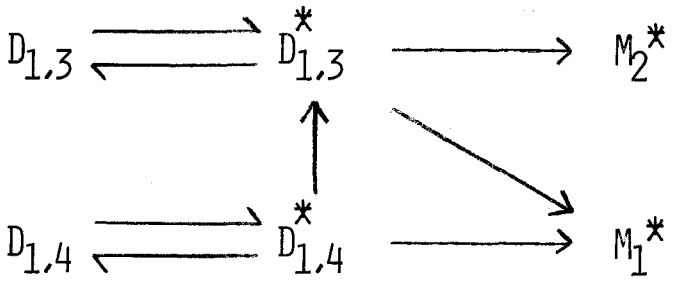
- soit que les pentènes-2 sont des produits secondaires dérivant de l'isomérisation de position du pentène-1, produit primaire :



Nous verrons plus loin que nous ne pouvons retenir cette hypothèse car, en présence de diène conjugué, les monoènes ne s'isomérisent pas (voir chapitre IV hydrogénation du pipérylène en présence de méthyl-3 butène-1. Ce dernier reste inchangé tant qu'il existe du diène).

- soit que les pentènes-2 sont des produits d'hydrogénation du pentadiène-1,3, formé par conjugaison du pentadiène-1,4. Ce mécanisme est celui suggéré par Koritala (14) : une grande partie de l'hydrogénation d'un diène-1,4 passerait par une conjugaison préalable du système diénique.

En notant $D_{1,3}$ et $D_{1,4}$ les diènes-1,3 et -1,4 dans la phase fluide, $D^*_{1,3}$ et $D^*_{1,4}$ ces mêmes diènes adsorbés, M_1^* et M_2^* les pentènes-1 et -2 adsorbés, le schéma réactionnel global serait :



D'après les tables de constantes thermodynamiques (24), l'équilibre à 120°C entre les pentènes-2 cis et trans peut être calculé :

$$\left(\frac{\text{Pentène-2 trans}}{\text{Pentène-2 cis}}\right)_e = 1,28$$

Expérimentalement, quel que soit le mode de réduction du catalyseur et quel que soit le diène (conjugué ou non) hydrogéné, nous obtenons toujours les pentènes-2 dans le rapport :

$$\frac{\text{Pentène-2 trans}}{\text{Pentène-2 cis}} \simeq 1,45$$

différent du rapport d'équilibre.

Quel que soit le diène hydrogéné, les pentènes-2 sont donc formés à partir du même intermédiaire adsorbé ; notre schéma est conforme sur ce point. Ce schéma prévoit d'autre part que le rapport $R_{1-2} = \frac{\text{pentène-1}}{\text{pentènes-2}}$ doit être plus grand lorsque l'on part de diène-1,4.

Rappelons quelques valeurs expérimentales de ce rapport :

Diènes	Catalyseur non prétraité	Catalyseur prétraité 20 heures
C = C - C = C - C	$R_{1-2} = 2,0$	$R_{1-2} = 1,9$
C = C - C - C = C	$R_{1-2} = 2,5$	$R_{1-2} = 2,3$

Nous pouvons remarquer que, dans les deux cas, le rapport :

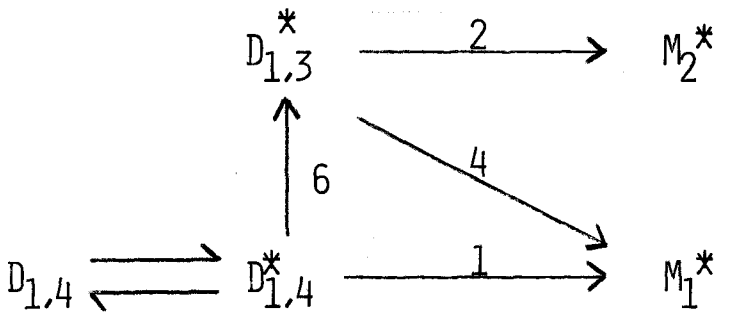
$$\frac{R_{1-2}\ (C = C - C - C = C)}{R_{1-2}\ (C = C - C = C - C)} \text{ est voisin de } 1,2$$

Par conséquent, en arrondissant ces valeurs à :

$R_{1-2} = 2,0$ lors de l'hydrogénation de C = C - C = C - C

$R_{1-2} = 2,5$ lors de l'hydrogénation de C = C - C - C = C

on peut dire que, tandis qu'une mole de diène-1,4 s'hydrogène directement en pentène-1, 6 moles de ce même diène se conjuguent en diène-1,3 qui évolue en donnant 4 moles de pentène-1 et 2 moles de pentènes-2.



Seule une étude cinétique complète, mettant notamment en compétition les diènes-1,3 et -1,4 permettrait d'expliquer pourquoi on ne voit pas se désorber de diène-1,3 en cours d'hydrogénation du diène-1,4 (état stationnaire indosable).

-=oooOooo=-

CHAPITRE IV

HYDROGENATION DE L'ISOPRENE

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

Nous avons vu au chapitre précédent que l'hydrogénation du pentadiène-1,3 conduit avec une excellente sélectivité à un mélange

C = C - C - C - C PENTÈNE-1

C - C = C - C - C PENTÈNES-2 CIS ET TRANS

Dans l'hypothèse où l'isomérisation de position des doubles liaisons de monoènes ne se produit pas en cours d'hydrogénation d'un diène, le mécanisme qui explique la formation du pentène-1 est unique :

$$C=C-\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}=\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}-C \rightarrow C=C-C-C-C$$

tandis que deux mécanismes au moins peuvent expliquer la formation de pentène-2 :

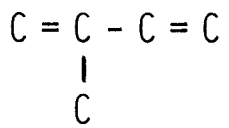
- Hydrogénation-1,2 portant sur la double liaison terminale du diène :

$$\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}=\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}-C=C-C \rightarrow C-C-C=C-C$$

- Hydrogénation-1,4 du système diénique conjugué :

$$\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}=C-C=\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}-C \rightarrow C-C=C-C-C$$

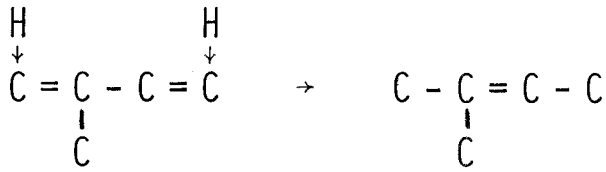
Pour faire la part de l'hydrogénation-1,4 qui intervient éventuellement sur un système diénique conjugué, nous avons choisi d'hydrogéner l'isoprène :



MÉTHYL-2 BUTADIÈNE-1,3

Cet hydrocarbure liquide se prête mieux à nos techniques expérimentales que son homologue inférieur, le butadiène-1,3, qui est gazeux. Nous avons rencontré au début des difficultés liées à la facilité de polymérisation de ce diène Ces difficultés ont été surmontées par une distillation soignée du produit commercial.

Une éventuelle addition-1,4 d'hydrogène à l'isoprène se traduira par la présence dans les produits de méthyl-2 butène-2 :



Il faudra nous assurer, bien sûr, que ce méthyl-2 butène-2 n'est pas un produit d'isomérisation des méthyl-2 butène-1 et méthyl-3 butène-1.

A - PROBLÈME DE L'ISOMÉRISATION DES MONOÈNES :

Nous avons déjà signalé au chapitre II que plusieurs essais d'hydrogénation de monoènes simples tels que le triméthyl-2,4,4 pentène-1, dans nos conditions habituelles, sur un catalyseur non prétraité, sont toujours restés sans succès : aucune hydrogénation, ni isomérisation de position ne sont décelables.

Nous avons remarqué néanmoins qu'un catalyseur, qui a hydrogéné un diène-1,3 est devenu actif dans l'hydrogénation des monoènes formés, dès que ceux-ci ont accès à la surface active. Nous avons avancé, pour expliquer la sélectivité pour la formation de monoènes, l'hypothèse d'une adsorption sélective du diène, chassant tout monoène de la surface.

Dans ces conditions, il est impossible que les monoènes puissent subir l'isomérisation de position de leur double liaison tant qu'il reste du diène dans le milieu réactionnel.

Nous avons cependant tenu à nous en assurer : sur un catalyseur non prétraité, nous hydrogénons le mélange :

3,4 g (0,05 mole) de $CH_2 = CH - CH = CH - CH_3$

2,8 g (0,04 mole) de $CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - CH_3$

solvant hexane

Les courbes de la figure 18 montrent l'évolution du catalysat en fonction du temps.

- Nous notons une période d'induction de plus de trois heures.
- On remarque que le méthyl-2 butène-1 reste rigoureusement constant. Il n'apparaît pas la moindre traceede méthyl-2 butane, ni de méthyl-2 butène-2.

Puisque le méthyl-2 butène-1 ne s'isomérise pas en présence de pentadiène-1,3 nous pouvons affirmer qu'il en sera de même lors de l'hydrogénation de l'isoprène. La présence de méthyl-2 butène-2 ne pourra être attribuée qu'à une hydrogénation-1,4 du système diénique conjugué.

B - HYDROGÉNATION DE L'ISOPRÈNE SANS PRÉTRAITEMENT DU CATALYSEUR :

La figure 19 montre l'évolution de la composition du catalysat en fonction du temps.

On remarque sur ces courbes :

- la période d'induction de 90 mn. Celle-ci a déjà été signalée lors de l'hydrogénation du pipérylène et elle est du même ordre de grandeur. A l'issue de cette période, le diène s'hydrogène avec une activité :

$$A_{0,5} = 1,5 \text{ m.mole} \times \text{mn}^{-1} \times \text{g}^{-1}$$

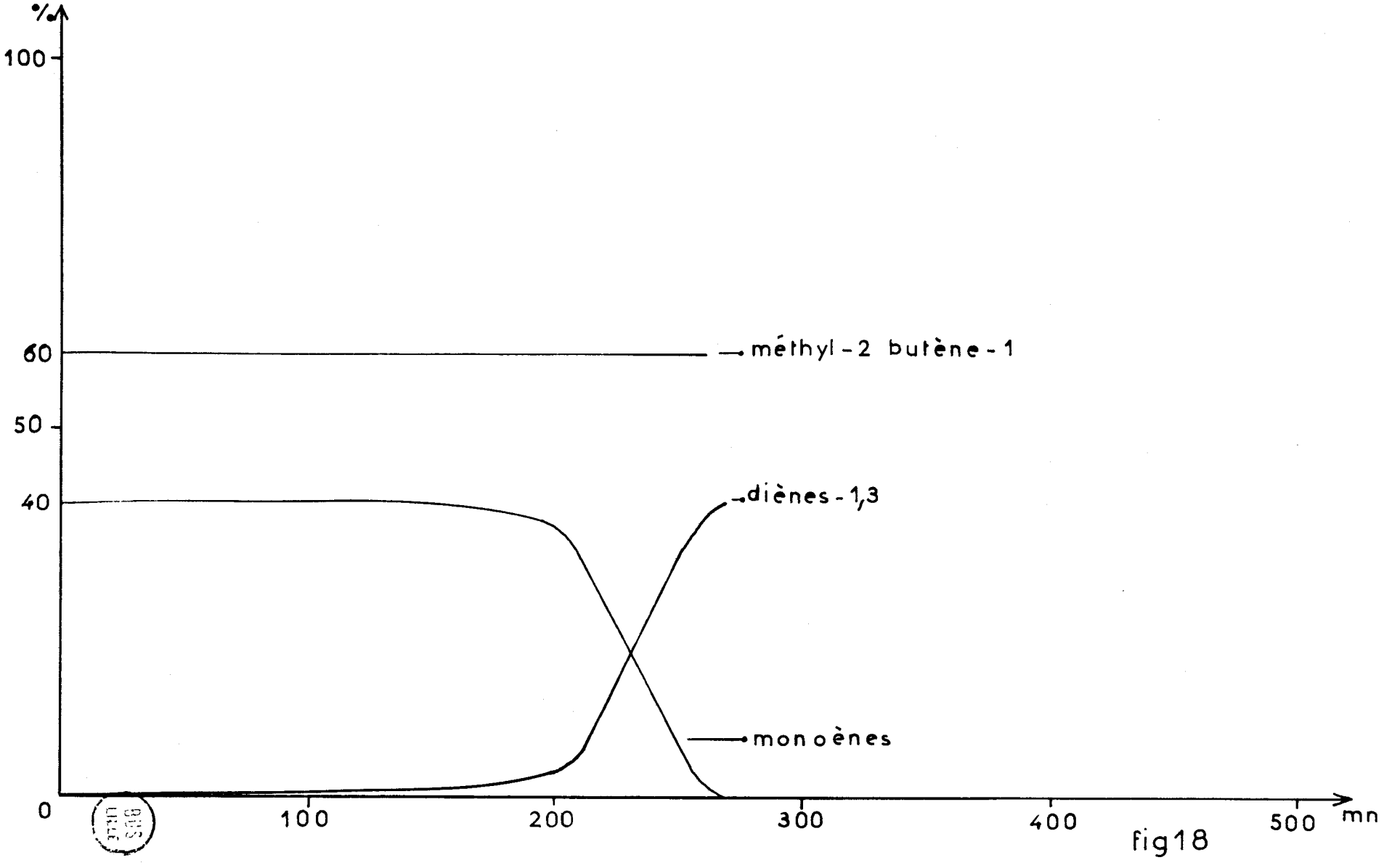

%
100
60
50
40
0
méthyl-2 butène-1
diènes-1,3
monoènes
100
200
300
400
500
mn

fig18

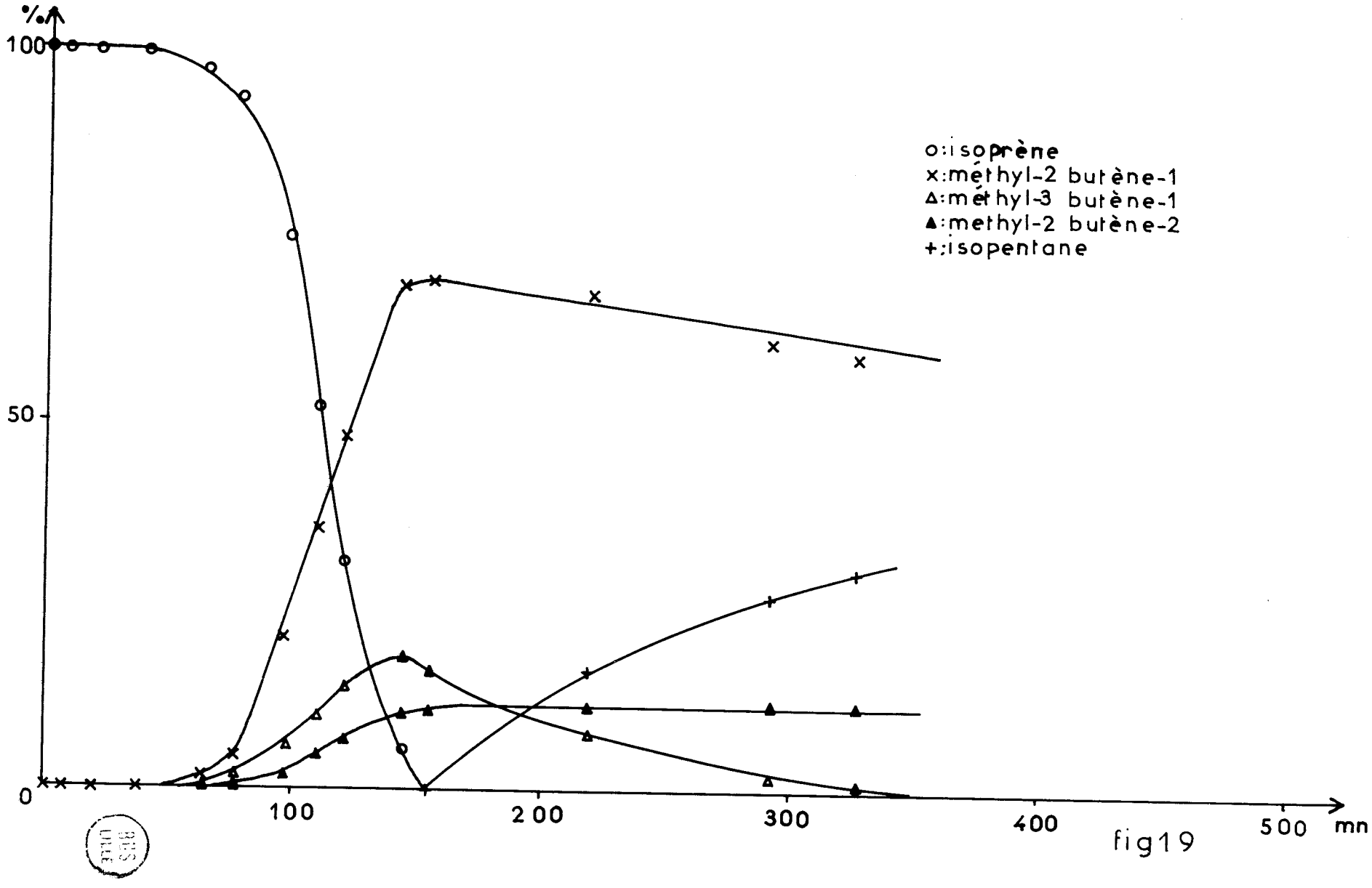


fig19

BIBS LILLE

- L'excellente ~~activité~~ Sélectivité du catalyseur, puisque l'isopentane (produit d'hydrogénation totale) n'apparaît que lorsque tout le diène est disparu.

Les courbes : évolution du catalysat en fonction du taux de réaction (figure 20) permettent d'estimer les pourcentages de produits d'hydrogénation partielle lors de $\tau = 1$.

On remarque, par ordre d'importante :

- le méthyl-2 butène-1 : 70%
- le méthyl-3 butène-1 : 20%
- le méthyl-2 butène-2 : 10%

Ce dernier, nettement moins important que ses isomères, apparaît toujours dès le début de la réaction.

C - HYDROGÉNATION DE L'ISOPRÈNE AVEC CONDITIONNEMENT PRÉALABLE DU CATALYSEUR :

A différentes reprises, nous avons remarqué que le prétraitement in situ du chromite de cuivre sous hydrogène, à 120°C, supprimait la période d'induction qui se manifeste au début de l'hydrogénation d'un diène.

L'isoprène est donc hydrogéné sur un échantillon de catalyseur prétraité. Les courbes de la figure 21 montrent qu'il n'y a plus de période d'induction, le catalyseur présente immédiatement son activité maximum :

$$A_{0,5} = 1,1 \text{ m.mole} \times \text{mn}^{-1} \times \text{g}^{-1}$$

La figure 22 : évolution de la composition du catalysat en fonction du taux de réaction permet de remarquer que, malgré l'apparition d'une très faible quantité d'isopentane dès le début de la réaction, la sélectivité reste excellente :

$$S \simeq 100$$

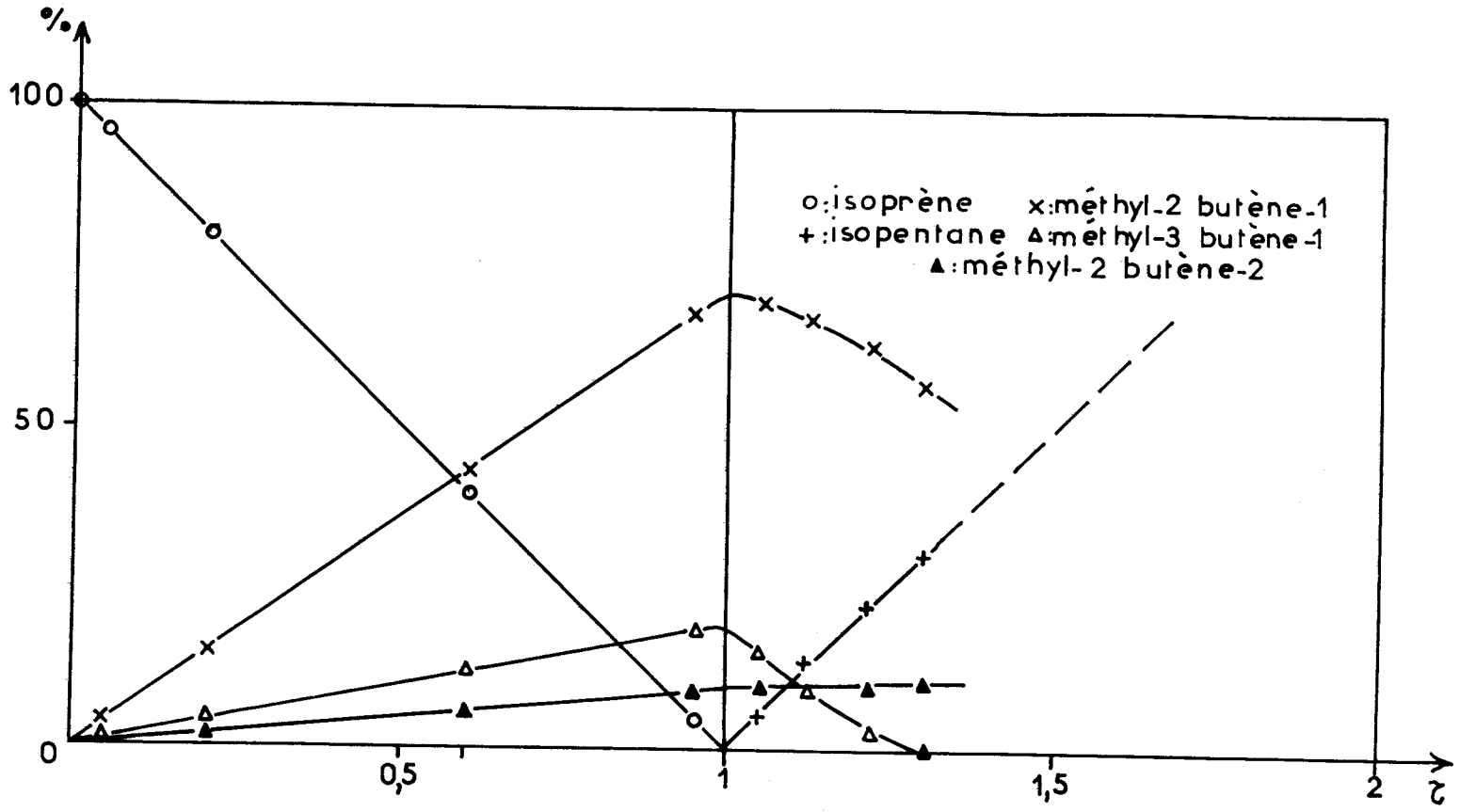


fig 20

BIBS LILLE

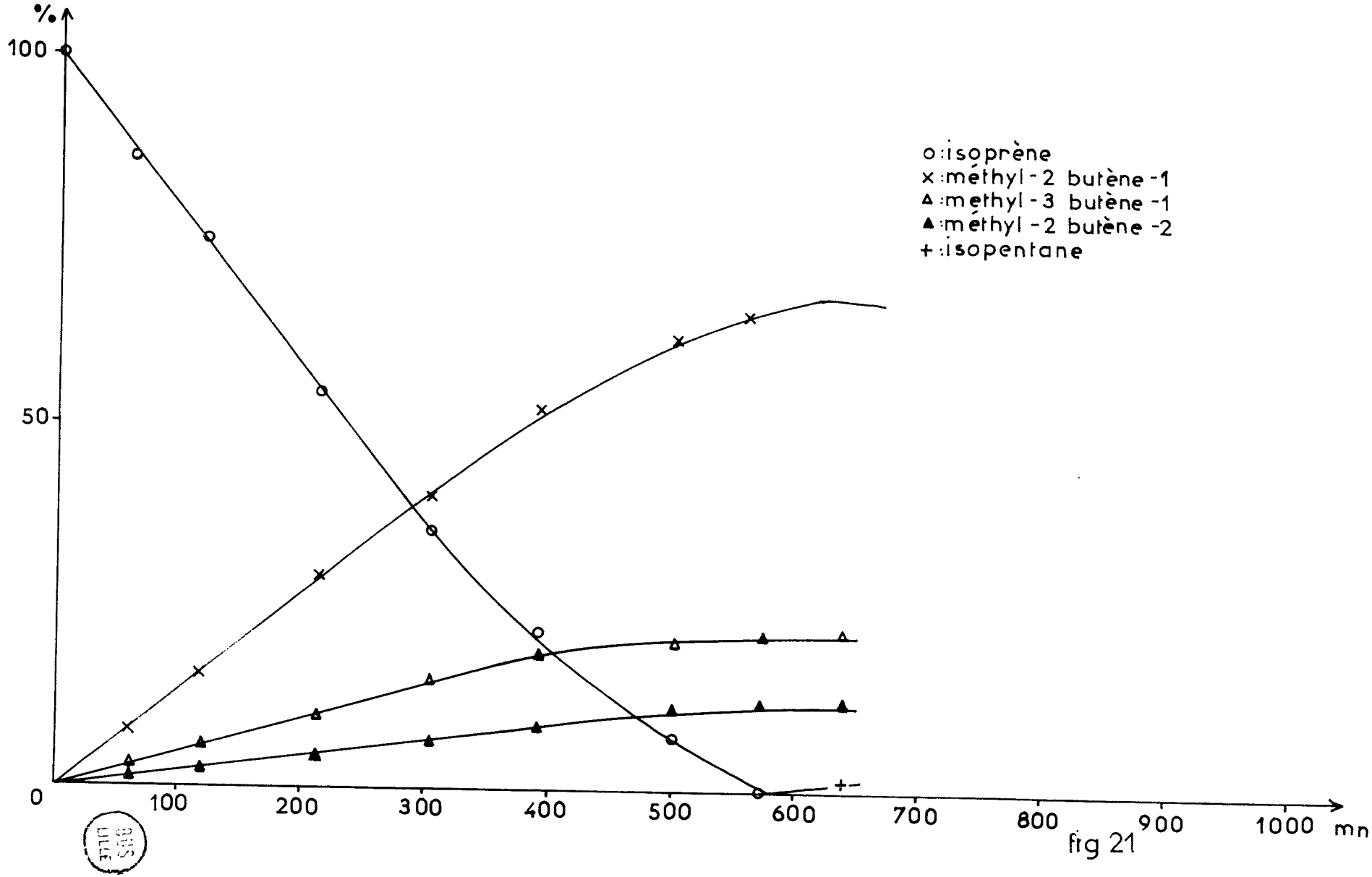


fig 21

BIBS LILLE

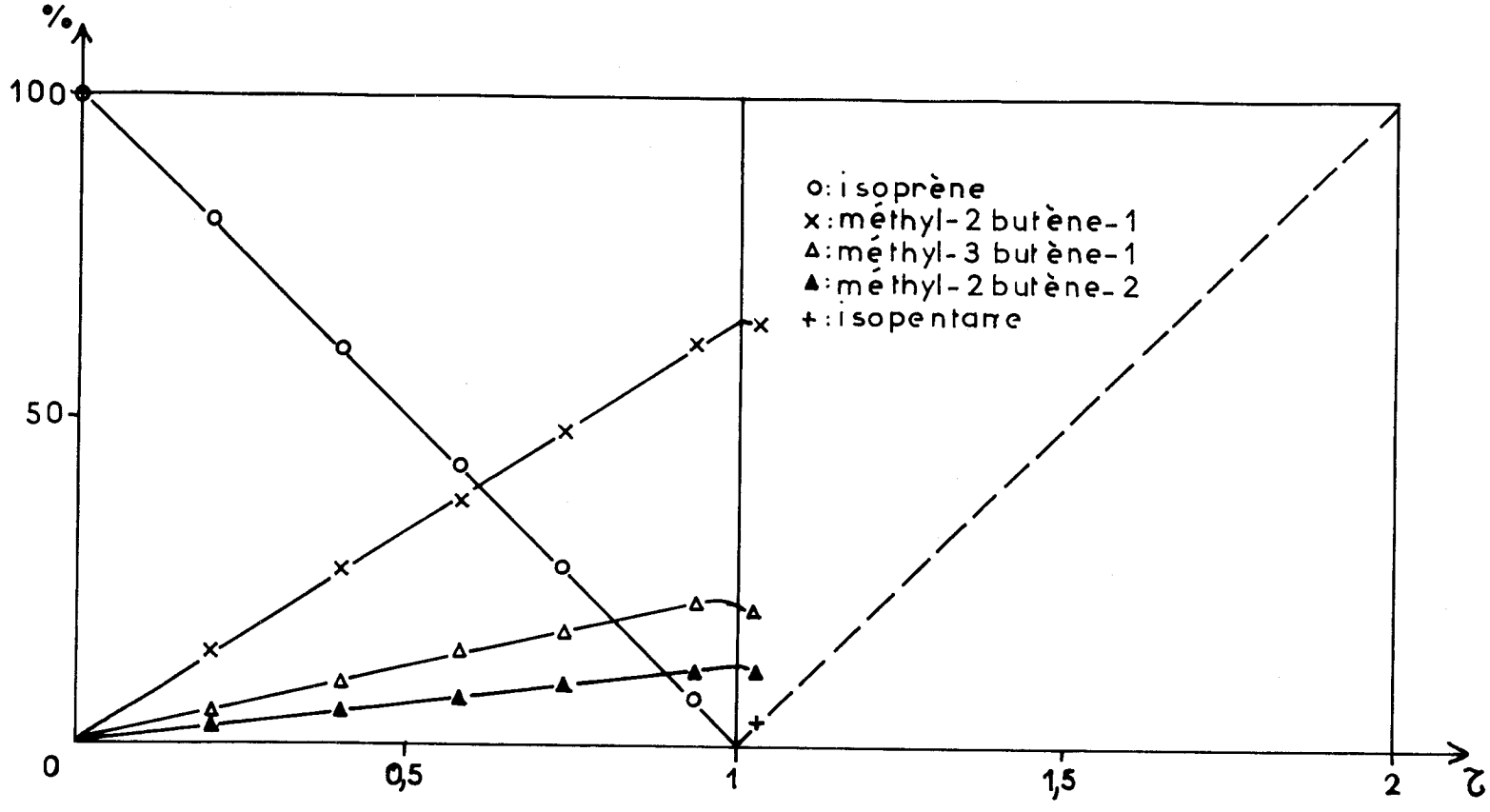


fig 22

BUS LILLE

A τ = 1, les pourcentages respectifs de monoènes intermédiaires sont les suivants :

- le méthyl-2 butène-1 : 65%
- le méthyl-3 butène-1 : 23%
- le méthyl-2 butène-2 : 12%

D - CONCLUSION :

Sur un catalyseur non préréduit, nous pouvons estimer à 10% la part d'hydrogénation-1,4 qui intervient sur un diène conjugué. Cette part n'est pas très différente (12%) sur un catalyseur prétraité.

-=oooOooo=-

C O N C L U S I O N

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

Notre étude a porté sur le mécanisme d'action d'un catalyseur commercial dont la structure est très mal connue et dont le procédé d'élaboration n'est pas divulgué par son fabricant.

Nous avons choisi de porter notre attention plus sur le comportement de ce catalyseur en activité, que sur la structure même de ce solide, qui fait par ailleurs (26) objet de recherches.

En étudiant l'hydrogénation de quelques diènes simples, nous avons pu mettre en évidence :

1° - L'importance de l'état de réduction du catalyseur qui n'est actif qu'au terme d'une "période d'induction" plus ou moins longue. Un traitement prolongé sous hydrogène seul permet de supprimer cette période d'induction, tout en maintenant excellente la sélectivité du catalyseur pour la production de monoènes.

Nous avons constaté que le temps nécessaire au "conditionnement" du catalyseur était considérablement réduit en présence d'un diène conjugué.

La nécessité d'une réduction du catalyseur se fait particulièrement sentir lors de l'hydrogénation de diènes-1,4 pour lesquels le catalyseur non réduit se montre très peu actif.

Nos différentes observations nous amènent à penser qu'il est possible d'améliorer, dans certains cas, les performances du catalyseur. Différentes méthodes sont envisageables, mais elles nécessitent toutefois d'être adaptées en fonction de l'utilisation du catalyseur (hydrogénations de produits industriels, d'huiles alimentaires, etc.....).

Nous suggérons également d'étendre l'étude à des longues chaînes polyinsaturés en -1,4. De tels essais permettraient de préciser dans quelle mesure nos résultats,établis à partir d'hydrocarbures diéniques légers,sont extrapolables.

Il reste cependant que le rôle accélérateur du diène conjugué vis-à-vis de la réduction du solide demeure inexpliqué et est un exemple peu banal d'intervention du substrat dans l'élaboration des propriétés du catalyseur.

2° - Certaines particularités du mécanisme réactionnel d'hydrogénation des diènes :

- La plus grande part de l'hydrogénation d'un diène-1,4 passe par une conjugaison préalable sans que le diène conjugué intermédiaire n'apparaisse dans les produits désorbés. Ceci peut, sans aucun doute, s'expliquer par les lois de la cinétique d'hydrogénation en compétition et mérite une étude plus approfondie.

- Les diènes-1,3 subissent pour une faible part l'hydrogénation-1,4.

Les prolongations de notre étude devront s'orienter vers l'isomérisation cis-trans que peuvent éventuellement subir les diènes-1,4 en cours de conjugaison, ainsi que vers le comportement de diènes difficilement conjugables (diènes-1,5).

-=oooOooo=-

PARTIE EXPERIMENTALE

-=ooo)ooo=-=ooo)ooo=-

A - LE CATALYSEUR :

Notre catalyseur est un chromite de cuivre commercial dopé au manganèse ; il se présente sous la forme d'une poudre noire.

1° - CATALYSEUR NON PRETRAITE :

Nous appelons "catalyseur non prétraité, le chromite de cuivre n'ayant subi aucun conditionnement préalable.

2° - CATALYSEUR PRETRAITE :

Pour obtenir le catalyseur prétraité, nous introduisons une masse connue de catalyseur et le solvant (hexane) dans l'autoclave que nous purgeons plusieurs fois à l'azote.

Nous agitons ensuite de 4 à 20 heures, sous 9 kg/cm^2 d'hydrogène et à une température de 120°C.

B - LES SOLVANTS :

Le solvant utilisé est de l'hexane (MERCK) pour spectroscopie.

Les autres solvants employés (dioxanne, éthanol absolu) sont des produits purs PROLABO.

C - LES HYDROCARBURES :

1° - LE PIPERYLENE (PENTADIENE-1,3) :

Le pentadiène-1,3 est un produit commercial (FLUKA A.G. Technique). Nous l'utilisons après distillation :

$$Eb_{760} = 42,5 - 43°C$$

Il est constitué par un mélange de :

- 28% de pentadiène-1,3 cis
- 72% de pentadiène-1,3 trans

2° - LE PENTADIENE-1,4 :

Le mode de préparation est inspiré des ORGANIC SYNTHESES (27).

a) Diacétate du pentanediol-1,5 :

Dans un tricol de 1 litre, muni d'un agitateur à joint mercurique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on place 241g (2,32 moles) de pentanediol-1,5.

Quand la température atteint 120 - 140°C, on ajoute goutte-à-goutte un excès de 10% d'anhydride acétique. Le mélange est ensuite chauffé sous reflux durant 4 heures, puis distillé sous pression réduite.

$$Eb_{1,5} = 96 - 97°C$$

$$(\text{Litt. (27)} \quad Eb_{0,9} = 85 - 90°C)$$

On recueille 422g (2,24 moles) de diacétate de pentanediol-1,5.

Rendement : 96,5%

b) Pyrolyse du diacétate :

La pyrolyse a lieu dans un réacteur de Pyrex garni de laine de verre :

- diamètre extérieur : 25 mm
- longueur : 70 cm

Le tube est monté verticalement dans un four électrique relié à un régulateur de température.

Le réacteur est muni d'un puits thermométrique et de deux entrées : l'une pour le gaz vecteur (azote), l'autre pour injecter l'acétate.

L'injection pratiquée à l'aide d'un perfuseur se fait à raison de 120 ml/heure dans le réacteur chauffé à 530°C. Le débit d'azote est de 4,5 l/heure. La partie inférieure du tube est reliée à un ballon de 1 litre immergé dans un bain de glace + sel. Le ballon possède une sortie latérale par laquelle les vapeurs passent successivement à travers un piège immergé dans un bain de glace + sel et un autre piège plongé dans un bain d'acétone + carboglace.

Les contenus des trois pièges sont combinés puis distillés à pression atmosphérique

$$Eb_{760} = 25 - 26°C$$

(Litt. (27) $Eb_{760} = 26 - 27,5°C$)

On recueille 32g (0,47 mole) de pentadiène-1,4.

Rendement ≃ 40%

3° - <u>L'ISOPRENE (METHYL-2 BUTADIENE-1,3)</u> :

L'isoprène utilisé pour nos essais est un produit commercial (FLUKA A.G. pureté ⩾ 99%). Bien que stabilisé, il commence à se polymériser légèrement.

Nous l'avons purifié par distillation soignée juste avant utilisation :

$$Eb_{760} = 34°C$$

4° - ECHANTILLONS CHROMATOGRAPHIQUES :

Les produits d'hydrogénation partielle et totale des pentadiènes sont identifiés à l'aide d'échantillons authentiques :

- pentène-1 : PROLABO - substance étalon pour la chromatographie
- pentènes-2 (cis + trans) : FLUKA A.G. produit ≥ 99%
- pentène-2 cis : FLUKA A.G. technique
- n-pentane : MERCK pureté ≥ 99%

Quand aux produits d'hydrogénation de l'isoprène, ils sont identifiés à l'aide de :

- méthyl-2 butène-1 : FLUKA A.G. pureté ≥ 99%
- méthyl-3 butène-1 : FLUKA A.G. pureté ≥ 99%
- méthyl-2 butène-2 : FLUKA A.G. pureté ≥ 99%
- isopentane : il est obtenu par hydrogénation totale sur nickel de Raney de l'un des monoènes précédents.

D - CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES :

Pour les analyses, nous avons utilisé les colonnes capillaires "PERKIN ELMER"

- Colonne squalane (3G2) de 50 mètres de longueur et de diamètre intérieur 0,25 mm, seule ou en série avec une colonne phényl silicone (12G26) de 100 mètres de longueur et de 0,25 mm de diamètre intérieur.

EN SERIE PENTANE :

La nécessité de mettre en série les deux colonnes est dictée par les remarques suivantes :

- Dans la série du pentane, le n-pentane n'est pas séparé du pentène-2 trans sur colonne squalane (3G2) seule, tandis que sur colonne phényl-silicone (12G26), c'est le pentène-1 qui n'est pas séparé du n-pentane.

En mettant en série (3G2 puis 12G26) les deux colonnes, nous obtenons une résolution complète de tous nos produits.

Les conditions de chromatographie sont les suivantes :

- Colonnes 3G2 et 12G26 en série
- Température de l'injecteur = 50°C
- Température du four = 25°C
- Pression de gaz porteur = 1,6 bar
- Perte de charge = 1,3
- Volume injecté = 0,8 µl
- Temps de rétention : 965 s
  995 s
  1038 s
  1067 s
  1087 s
  1166 s
  1222 s

EN SERIE ISOPENTANE :

- Colonne 3G2 seule
- Température du four = 25°C
- Température de l'injecteur = 50°C
- Débit du gaz porteur = 1,25 ml/mm
- Volume injecté = 0,3 µl
- Rapport de By-Pass = 1/106
- Temps de rétention : 791 s
  824 s
  853 s
  874 s
  913 s

TABLEAU II

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

TEMPS DE RÉTENTION DES PRODUITS D'HYDROGÉNATIONS PARTIELLES ET TOTALE DES PENTADIÈNES

Produits	Températures d'ébullition $Eb_{760°C}$ (24)	Temps de rétention
Pentadiène-1,4	25,97°C	965 s
Pentène-1	29,97°C	995 s
Pentane	36,07°C	1038 s
Pentène-2 trans	36,53°C	1067 s
Pentène-2 cis	36,94°C	1087 s
Pentadiène-1,3 trans	42,03°C	1166 s
Pentadiène-1,3 cis	44,07°C	1222 s

BUS LILLE

TABLEAU III

TEMPS DE RÉTENTION DES PRODUITS D'HYDROGÉNATIONS PARTIELLES ET TOTALE DE L'ISOPRÈNE

Produits	Températures d'ébullition $Eb_{760°C}$ (Handbook)	Temps de rétention
Méthyl-3 butène-1	20°C	791 s
Isopentane	27,85°C	824 s
Méthyl-2 butène-1	31,16°C	853 s
Isoprène	34°C	874 s
Méthyl-2 butène-2	38,75°C	913 s

BUS LILLE

BIBLIOGRAPHIE

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

(1) H. ADKINS et R. CONNOR
J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 1091.

(2) R. CONNOR, K. FOLKERS et H. ADKINS
J. amer. Chem. Soc., 1931, 53, 2012.

(3) R. CONNOR, K. FOLKERS et H. ADKINS
J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 1138.

(4) J.M. CHURCH et M.A. ABDEL GELIL
Ind. Engng. Chem., 1957, 49, 813.

(5) S. MATSUDA et R. TOYODA
J. Japan Oil Chemists'Soc., 1955, 4, 10.

(6) J.G. KANE et K.B. KULKARNI
J. sci. ind. Research, 1954, 13B, 890.

(7) Brevet d'invention n° 1422827 (France)
U.S. Patent 3278568.
Société Unilever N.V., France.

(8) Brevet d'invention n° 1459878 (France)
Société Unilever N.V. France.

(9) Brevet d'invention n° 1345236 (France)
Société Nikki Kagaku Kabushiki Kaisna, France.

(10) T.L. MOUNTS et H.J. DUTTON
J. amer. Oil Chemists'Soc., 1967, 44, 67.

(11) S. KORITALA et C.R. SCHOLFIELD
J. amer. Oil Chemists'Soc., 1970, 47, 262.

(12) S. KORITALA, R.O. BUTTERFIELD et H.J. DUTTON
J. amer. Oil Chemists'Soc., 1970, 47, 266.

(13) S. KORITALA
J. amer. Oil Chemists'Soc., 1970, 47, 269.

(14) S. KORITALA
J. amer. Oil Chemists'Soc., 1970, 47, 463.

(15) H.J. DUTTON
Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, 1ère Edition, R.T. Holman, Pergamon Press Inc., New-York, 1971, Vol. IX, p. 359.

(16) E. KIRSCHNER et E.R. LOWREY
J. amer. Oil Chemists'Soc., 1970, 47, 237.

(17) E. KIRSCHNER et E.R. Lowrey
J. amer. Oil Chemists'Soc., 1970, 47, 467.

(18) C. MONTASSIER
Thèse Troisième Cycle, Poitiers, 1969, n° 237.

(19) C. GUELTON et J.P. BONNELLE
Travaux non publiés, Lille.

(20) H. ADKINS, E. BURGOYNE et H.J. SCHNEIDER
J. amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2626.

(21) K.H. GHARDA et C.M. SLIEPCEVICH
Ind. Engng. Chem., 1960, 52, 417.

(22) F.S. DOVELL et H. GREENFIELD
Ind. Engng. Chem., Product Research and Development, 1962, 1, 179.

(23) B. MIYA, F. HOSHINO et I. IWASA
J. Catal., 1966, 5, 401.

(24) American Petroleum Institute. Research Project 44
Selected values of properties of hydrocarbons.

(25) R. MAUREL et J. TELLIER
Bull. Soc. Chim., 1968, 4191.

(26) M. RIGOLE, G. WROBEL, C. GUELTON, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
TRavaux non publiés.

(27) ORGANIC SYNTHESES, Collective volume IV, N. Rabjohn, John Wiley and Sons Inc., New-York, 1963, p. 746.

TABLE DES MATIERES

-=000Ω000=-=000Ω000=-

INTRODUCTION

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - L'HYDROGÉNATEUR :

1° - L'AUTOCLAVE

2° - LE RESERVOIR DE CHARGE

B - MARCHE D'UNE HYDROGÉNATION :

1° - HYDROGENATION SANS PRETRAITEMENT DU CATALYSEUR

2° - CONDITIONNEMENT PREALABLE DU CATALYSEUR SOUS HYDROGENE

C - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

D - EVOLUTION DE LA RÉACTION - DIAGRAMMES REPRÉSENTATIFS

E - DÉFINITIONS DES GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES DU CATALYSEUR :

1° - ACTIVITE (A)

2° - SELECTIVITE (S)

3° - RAPPORT R_{1-2}

CHAPITRE II : HYDROGENATION D'UN DIENE CONJUGUE : LE PENTADIENE-1,3

A - HYDROGÉNATION DU PIPÉRYLÈNE SANS PRÉTRAITEMENT DU CATALYSEUR

B - HYDROGÉNATION DU PIPÉRYLÈNE AVEC CONDITIONNEMENT PRÉALABLE DU CATALYSEUR

C - DISCUSSION

CHAPITRE III : HYDROGENATION D'UN DIENE NON CONJUGUE : LE PENTADIENE-1,4

A - HYDROGÉNATION DU PENTADIÈNE-1,4 SANS PRÉTRAITEMENT DU CATALYSEUR

B - HYDROGÉNATION DU PENTADIÈNE-1,4 SUR UN CATALYSEUR PRÉCONDITIONNÉ

C - DISCUSSION :

1° - REDUCTION DU CATALYSEUR

2° - FORMATION INITIALE DE PENTENES-2

CHAPITRE IV : HYDROGENATION DE L'ISOPRENE

A - PROBLÈME DE L'ISOMÉRISATION DES MONOÈNES

B - HYDROGÉNATION DE L'ISOPRÈNE SANS PRÉTRAITEMENT DU CATALYSEUR

C - HYDROGÉNATION DE L'ISOPRÈNE AVEC CONDITIONNEMENT PRÉALABLE DU CATALYSEUR

D - CONCLUSION

CONCLUSION

PARTIE EXPERIMENTALE

A - Le Catalyseur :

1° - CATALYSEUR NON PRETRAITE

2° - CATALYSEUR PRETRAITE

B - Solvants

C - Hydrocarbures :

1° - LE PIPERYLENE (PENTADIENE-1,3)

2° - LE PENTADIENE-1,4

a) Diacétate du pentanediol-1,5

b) Pyrolyse du diacétate

3° - L'ISOPRENE (METHYL-2 BUTADIENE-1,3)

4° - ECHANTILLONS CHROMATOGRAPHIQUES

D - Conditions Chromatographiques

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE