

50376
1976
11

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR INGENIEUR

Spécialité : Chimie Organique

par

Francis Sossah ADJAKLY

Ingénieur I.T.R.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME
D'HYDROGENATION DES DIENES
SUR CHROMITE DE CUIVRE

Soutenue le 5 Mars 1976, devant la Commission d'Examen



Membres du Jury :	MM. M. LUCQUIN	Président
	M. PECQUE	Rapporteur
	L. PONSOLLE	Examineur
	M. ATTISSO	Membre invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Me EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FRGELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Me NGUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. NESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POYV Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIN Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

A la mémoire de mon Père

et de mes Frères, trop tôt disparus.

A ma Mère,

pour son courage, sa patience et son dévouement
en témoignage de ma profonde affection
et de ma reconnaissance.

A tous mes Frères et Soeurs,

A tous mes Parents.

A Gypsie, pour ses nuits blanches,
témoignage de ma tendresse.

A Monsieur Marcel PECQUE,
Maître de Conférences à l'Université des Sciences
et Techniques de Lille,

qui a inspiré ce travail et l'a constamment dirigé
avec patience et efficacité.

Hommage de ma très respectueuse reconnaissance et
de mon attachement.

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

Je remercie très respectueusement Monsieur le Professeur M. LUCQUIN, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur L. PONSOLLE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, d'avoir bien voulu accepter de faire partie de ce Jury.

J'exprime ma profonde gratitude à mon oncle Monsieur le Professeur M. ATTISSO, de l'Université de Montpellier I, pour l'honneur qu'il me fait de siéger à ce Jury.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire, et en particulier Monsieur G. DUFAU, pour leur collaboration amicale et fructueuse.

Je tiens à associer à ce travail Mademoiselle N. PHILIPPO, pour son précieux concours.

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

--0000000--

De nombreux catalyseurs d'hydrogénation composés des éléments Cr, Cu et O sont connus sous le nom, très probablement impropre, de "chromite de cuivre".

Adkins (1) a montré qu'ils sont actifs dans la réduction de nombreux composés organiques fonctionnels. Pour ne citer que les plus importants :

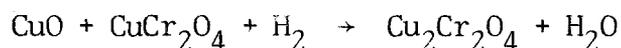
- le groupe carbonyle des aldéhydes, cétones, esters, est réduit en alcool,
- les groupes nitro ou nitrile sont réduits en amines.

C'est dans le domaine de l'hydrogénation des esters d'acides gras en alcools que ces catalyseurs donnent lieu à la plus abondante littérature et font l'objet de nombreux brevets. Cette réaction est la plus souvent choisie pour mesurer l'activité de catalyseurs en relation avec leur mode de préparation et d'activation (2)(3)(4). Elle exige cependant des conditions assez dures de température (150 à 350°C) et de pression d'hydrogène (120 à 400 atm.) et nécessite une activation préalable du catalyseur par réduction sous hydrogène (T > 100°C, 200 atm.) (2).

Si tous les auteurs s'accordent sur la nécessité de cette réduction, l'unanimité est loin d'être faite sur le degré d'oxydation de l'élément actif :

- Pour Adkins et ses collaborateurs (2), qui étudient l'influence du rapport $\text{CuO}/\text{CuCr}_2\text{O}_4$, la véritable phase active est l'oxyde cuivrique, dont la réduction est empêchée par le chromite qui joue un rôle de stabilisant.
- Boreskov (5) montre par diffraction X que la réduction du chromite de cuivre à 200°C par l'hydrogène conduit à un mélange complexe de $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ et de Cu_2O et Cu amorphes.

- Rabes (6) pense que l'élément actif est un cuivre métallique très dispersé sur un support d'oxyde de chrome.
- Stroupe (7) montre qu'en cours d'usage un catalyseur, dont la composition initiale, déterminée par diffraction X, est CuO, CuCr₂O₄ évolue suivant les réactions compétitives :

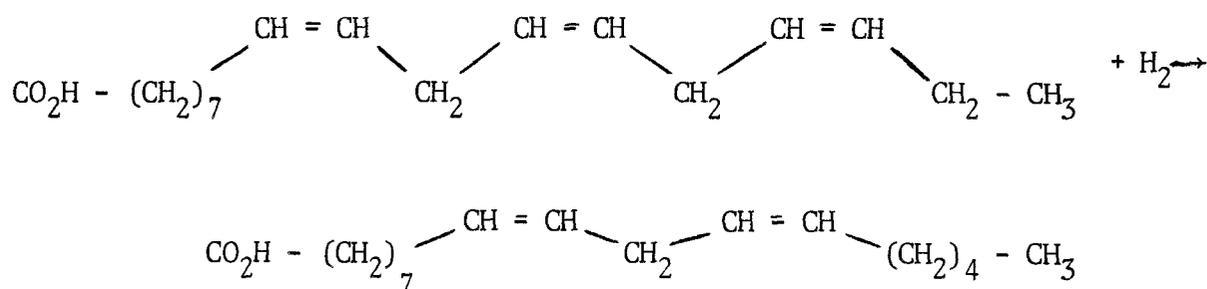


- Miya (4) conclut comme Rabes que le catalyseur réduit est un cuivre supporté plus ou moins empoisonné par l'eau de réduction. Il propose une technique de réduction en présence de CO (ou par le mélange CO + 2H₂ provenant de la décomposition du méthanol) dont l'équilibre de conversion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ conduit à CO₂ plus facilement désorbable que H₂O.

Le problème de la véritable phase active dans les conditions d'utilisation du catalyseur est donc ouvert et fait actuellement l'objet des travaux, dans notre laboratoire, d'une équipe voisine de la nôtre.

On sait aussi, depuis les origines de l'utilisation du "chromite de cuivre" comme catalyseur, qu'il est actif pour l'hydrogénation des doubles liaisons carbone-carbone pourvu qu'elles ne soient pas aromatiques (1). Son activité faible ne lui a cependant pas permis de supplanter les catalyseurs classiques, tels que le nickel pour de telles réactions. Ce n'est qu'assez récemment (8) que l'attention a été attirée sur l'intérêt que présentent de tels catalyseurs dans le domaine de la stabilisation par hydrogénation de certaines huiles alimentaires, à la suite des travaux de Koritala et de Dutton (9)(10)(11)(12)(13)(14).

On sait que certaines huiles (colza, soja...), caractérisées par leur forte teneur en acides gras hautement insaturés (acide linoléique, triène en C₁₈, entre autres), ne peuvent être rendues propres à l'usage alimentaire qu'après un traitement d'hydrogénation partielle destiné à abaisser leur indice d'iode et par là leur tendance à l'oxydation rapide (rancissement). Très schématiquement, la réaction à promouvoir est l'hydrogénation d'un triène (acide linoléique), en diène (acide linoléique).



en formant le moins possible de monoène (acide oléïque) et encore moins de saturé (acide stéarique). Il faut éviter d'autre part l'isomérisation de position des doubles liaisons non hydrogénées, ainsi que leur isomérisation cis-trans (élaïdisation).

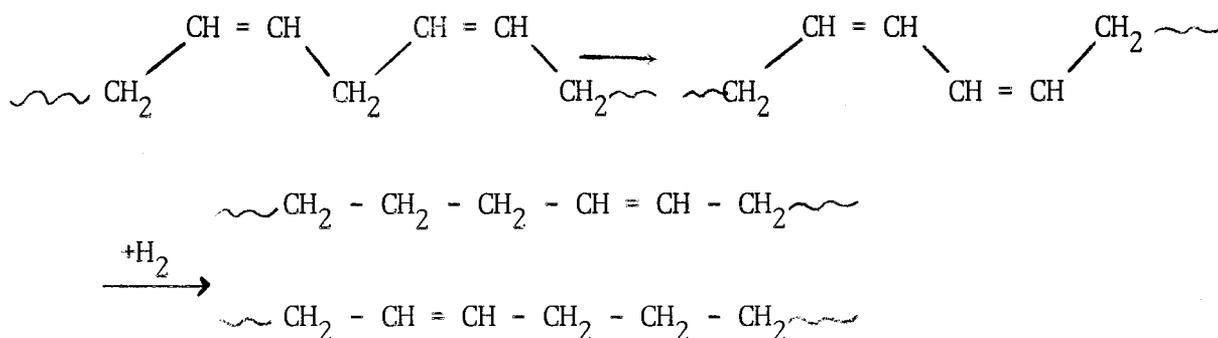
Le problème se pose donc en termes de sélectivité du catalyseur plutôt qu'en termes d'activité. L'étude de l'hydrogénation des chaînes grasses insaturées, ne serait-ce que par la très haute spécialisation de l'outil analytique qu'elle suppose, est bien évidemment l'affaire des spécialistes de la lipochimie. La complexité des substrats mis en jeu ne facilite pas par ailleurs la compréhension du mécanisme de l'action du catalyseur.

L'idée de base de l'étude du "chromite de cuivre", qui a été entreprise dans notre laboratoire, est que la sélectivité observée avec les systèmes lipidiques complexes doit se retrouver à un degré quelconque dans l'hydrogénation d'hydrocarbures diéniques ou polyéniques simples.

Outre les informations qu'elle peut apporter sur le catalyseur, son degré de réduction, la nature de la véritable phase active, une telle étude se justifie encore par les nombreuses opérations d'hydrogénation sélective de polyènes (ou d'acétyléniques) que pratique couramment la grande industrie pétrochimique : hydrogénation des essences de vapocraquage, élimination du butadiène dans les butènes, hydrogénation du cyclopentadiène (15) ou du cyclooctadiène en cyclooléfines correspondantes pour la fabrication des polyamides 5 et 8...

Notre travail s'inscrit dans le prolongement de celui de G. Dufau (16). Comme lui, nous utilisons un catalyseur commercial qui est un chromite de cuivre à promoteur manganèse fourni par Girdler Catalyst, Department of Chemetron Chemicals (T 970). Ce catalyseur est spécialement destiné à l'hydrogénation d'huiles alimentaires et a été utilisé par Kirschner et Lowrey pour une étude cinétique de l'hydrogénation du triglycéride de l'acide linoléique (17)(18). L'abaissement

de l'indice d'iode observé en fonction du temps est proportionnel à la vitesse d'apparition de quelques pourcents d'acides gras diéniques conjugués. Les auteurs concluent à un mécanisme d'hydrogénation impliquant la conjugaison préalable du système diénique-1,4 :



étayant ainsi une hypothèse déjà avancée, entre autres, par Koritala (13).

Avant d'exposer le but de notre travail, il nous paraît utile de rappeler brièvement les principaux résultats acquis par Dufau dans notre laboratoire :

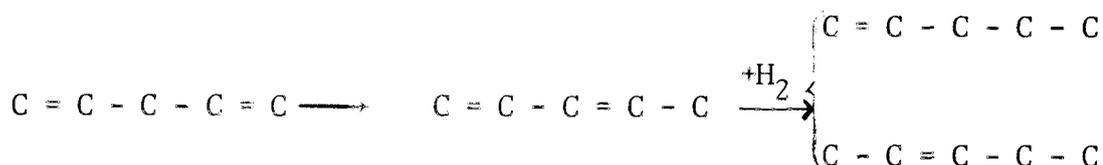
* L'hydrogénation du pipérylène (pentadiène-1,3), diène conjugué, sur chromite de cuivre T 970, à 120°C et sous 7 bars de pression d'hydrogène, ne débute qu'au terme d'une période d'induction de 1h30mn. Ce temps de latence correspond vraisemblablement à une réduction du catalyseur. Le diène conjugué joue un rôle important, mais non précisé, au cours de cette réduction : en son absence la suppression de la période d'induction n'est obtenue qu'après un traitement prolongé de 15 à 20 heures sous hydrogène.

- Le catalyseur est infiniment sélectif : à la disparition totale du diène-1,3, on ne détecte pas la moindre trace de saturé n pentane.
- Le mélange de monooléfines formées se caractérise par sa forte teneur (70%) en pentène-1.
- Lorsque le diène-1,3 a complètement disparu, les monooléfines formées commencent à s'hydrogéner. Cette deuxième phase de l'hydrogénation est plus lente que la première. Il est important de noter qu'un catalyseur neuf, n'ayant jamais hydrogéné de diène, est totalement inactif pour l'hydrogénation d'hydrocarbures monoéthyléniques.

* L'hydrogénation, dans les mêmes conditions, du pentadiène-1,4, diène non conjugué mais conjugable en un "pas", amène les constatations suivantes:

- La période d'induction est considérablement allongée (14 heures).
- L'activité du catalyseur est médiocre (5 fois moins actif que vis-à-vis du diène-1,3).
- La sélectivité est aléatoire : on voit parfois apparaître un peu de pentane (7 à 8%) dès le début de la réaction.
- Les produits monoéthyléniques formés sont identiques à ceux obtenus à partir du diène-1,3 (au cas où l'on détecte du pentane dans les produits, le saturé correspond exactement à un déficit en pentène-1). A priori, on ne s'attend cependant pas à trouver 30% de pentène-2 dans les produits d'hydrogénation du pentadiène-1,4.
- Jamais on ne détecte la moindre trace de pipérylène en cours d'hydrogénation du pentadiène-1,4.

* Pour expliquer ses résultats, Dufau avance lui aussi l'hypothèse de la conjugaison du diène-1,4 :



Ce mécanisme a l'avantage de rendre compte de l'identité des produits, pentène-1 et pentène-2, obtenus au départ de l'un ou l'autre diène. Il ne saurait cependant expliquer à lui seul pourquoi on ne détecte pas la présence de l'intermédiaire conjugué au cours de l'hydrogénation du diène-1,4.

Le travail, dont nous rendons compte dans le présent mémoire, a pour but de préciser ce point obscur du mécanisme.

Après avoir décrit nos techniques expérimentales, nous aborderons successivement :

- l'étude de l'hydrogénation du pipérylène, en la complétant par celle de l'isomérisation cis-trans de ce diène,
- l'étude de l'hydrogénation du pentadiène-1,4, en montrant comment elle a été compliquée par la présence d'un poison que nous avons pu identifier, ce qui nous amène à corriger certains résultats antérieurs,
- l'étude de l'hydrogénation en compétition de ces deux diènes.

La discussion de nos résultats nous amènera enfin à proposer un mécanisme de l'hydrogénation des diènes sur le catalyseur étudié.

--ooo0ooo--

CHAPITRE I

-()-()-()-()-()-()-

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

--0000000--0000000--

1° - CATALYSEUR -

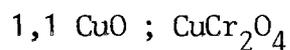
Nous utilisons un catalyseur pulvérulent fourni par Girdler Catalyst Division of Chemetron Chemicals sous la référence T 970.

Nous ne savons pratiquement rien du mode de préparation de ce catalyseur.

Nous connaissons sa composition élémentaire :

Cu	Cr	Mn	O
40%	29%	2,5%	28,5%

qui correspond sensiblement à la composition :



(rapport atomique Cr/Cu \approx 0,9).

Son aire B.E.T., mesurée gravimétriquement par adsorption d'azote, est de $37 \text{ m}^2/\text{g}$.

Son diagramme de diffraction de rayons X montre des raies fortes attribuables à CuO et des raies faibles attribuables à Mn_3O_4 (*).

(*) Nous remercions Madame G. WROBEL pour l'étude physique de notre catalyseur.

2° - SOLVANT - PRODUITS -

- Nos hydrogénations sont toutes réalisées dans 50 cm³ de solvant n hexane (Merck-Uvasol^(R), solvant pour spectroscopie dans l'U.V.). A titre de comparaison, quelques essais effectués sous cyclohexane (Merck, Uvasol^(R)) n'ont amené aucun changement significatif.

- Le pipérylène (pentadiène-1,3 cis ou trans ou mélange) est fourni par la Société Fluka A.G. (Buchs-Suisse), qui ne peut en préciser le mode de préparation. Le produit commercial est utilisé après une rectification soignée sous atmosphère d'azote.

- Le pentadiène-1,4 est préparé par pyrolyse du diacétate du pentane-diol-1,5 (voir partie expérimentale). Nous en avons aussi obtenu de la Société Aldrich Europe (Beerse-Belgique). Nous serons amenés à discuter par la suite les propriétés de ce diène suivant sa provenance.

3° - APPAREILLAGE ET CONDITIONS -

Toutes nos manipulations sont réalisées dans un réacteur : "Autoclave Engineers Inc. type Magnedrive" (fig. I), d'une capacité de 300 cm³, en acier inoxydable, muni d'une agitation rotative interne à transmission magnétique.

- Un tube plongeant muni à l'extérieur d'un robinet à pointeau permet les prises d'échantillons.

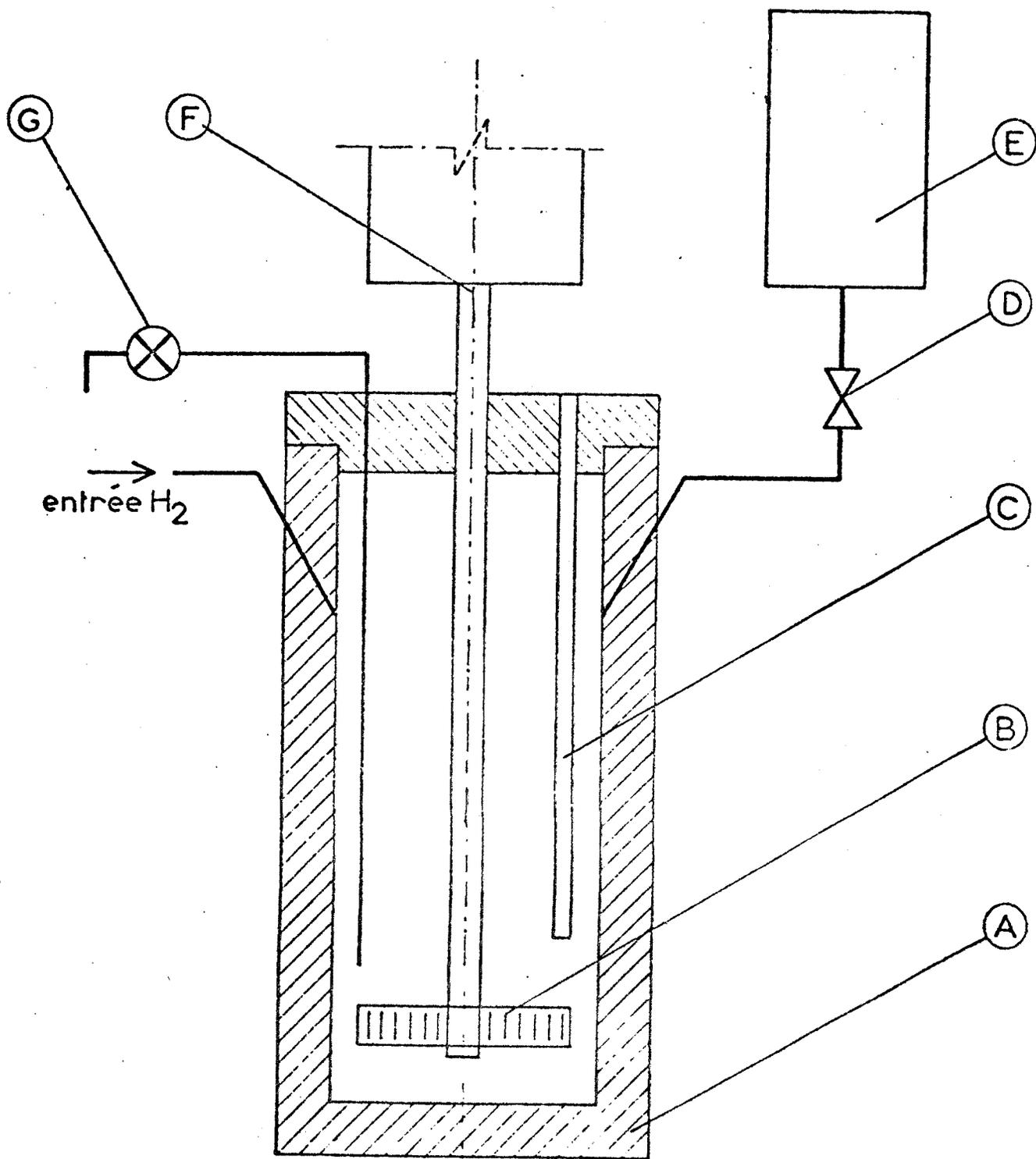
- Un manomètre placé sur l'entrée des gaz indique la pression interne.

- L'entrée de gaz peut être reliée soit à une bouteille d'azote, soit à une bouteille d'hydrogène.

- Pour permettre l'introduction instantanée des produits à hydrogéner lorsque la température de travail est atteinte, un réservoir de charge est nécessaire. Ce réservoir, en acier inoxydable, d'une capacité de 12,5 cm³, est relié au corps de l'autoclave par l'intermédiaire d'une vanne d'introduction et d'une tubulure d'égalisation de pression.

- Le chauffage est assuré par une jaquette chauffante entourant le corps de l'autoclave et reliée à un système de régulation électrique.

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 poiteau → prise d'échantillon

BUS
LILLE

- Un thermocouple interne type "SODERN" permet la lecture directe de la température du milieu réactionnel avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$.

4° - TECHNIQUES OPERATOIRES -

- Introduction des réactifs et du catalyseur :

Il faut plusieurs heures à l'autoclave pour atteindre la température de travail (120°C pour toutes nos manipulations) et s'y stabiliser. Un mode opératoire très précis a été mis au point pour éviter une trop grande incertitude sur l'instant initial de la réaction. Catalyseur et solvant sont maintenus sous atmosphère inerte d'azote durant la montée en température de l'appareil. L'instant zéro est celui où on introduit la charge à hydrogéner et l'hydrogène.

On procède de la manière suivante :

. A l'air libre, catalyseur et solvant sont introduits dans l'autoclave froid. On adapte la tête d'agitation, on purge l'air 4 à 6 fois par de l'azote, on vérifie l'absence de fuite et on met sous tension le système de chauffage.

. Au bout de 3 heures environ, la température est stabilisée à 120°C .

. L'ampoule de charge est alors refroidie et mise sous atmosphère inerte par de la carboglace pilée. La prise d'essai de diène (en quantité connue) est versée dans l'ampoule froide qui est refermée immédiatement et pressurisée sous 5 bars d'hydrogène.

. Le corps de l'autoclave est décomprimé, purgé à l'hydrogène et mis en communication avec l'ampoule par ouverture de la vanne d'introduction : la différence de pression assure un écoulement instantané du liquide.

Très vite, la vanne d'introduction est refermée, l'hydrogène introduit dans le corps d'autoclave sous 7 bars et l'agitation lancée. C'est à cet instant que l'on note le temps zéro de la réaction.

. Toutes nos hydrogénations ont été menées dans les conditions cinétiques suivantes :

$$T = 120^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{H}_2} = 7 \text{ Bars}$$

5° - PRELEVEMENTS -

A intervalles réguliers, on arrête l'agitation, on laisse décanter le catalyseur pendant quelques secondes. On ouvre la vanne de prélèvement et on laisse s'écouler un peu de liquide afin d'assurer la purge de la tubulure. Quelques gouttes sont recueillies après la purge à des fins d'analyse.

Un prélèvement nécessite un arrêt d'agitation de une minute environ. Cette durée est négligeable devant celle de la manipulation.

6° - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES -

Le liquide prélevé est immédiatement analysé par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil "GIRDEL, série 75, Giravions Dorand" à détection par ionisation de flamme.

La résolution chromatographique complète des mélanges réactionnels nécessite l'utilisation de deux colonnes capillaires disposées en série (voir partie expérimentale).

Vu la complexité des chromatogrammes (fig. II), un étalonnage préalable n'a pas été effectué. Les pourcentages molaires de chacun des constituants sont calculés par la méthode classique du produit de la hauteur d'un pic par son temps de rétention :

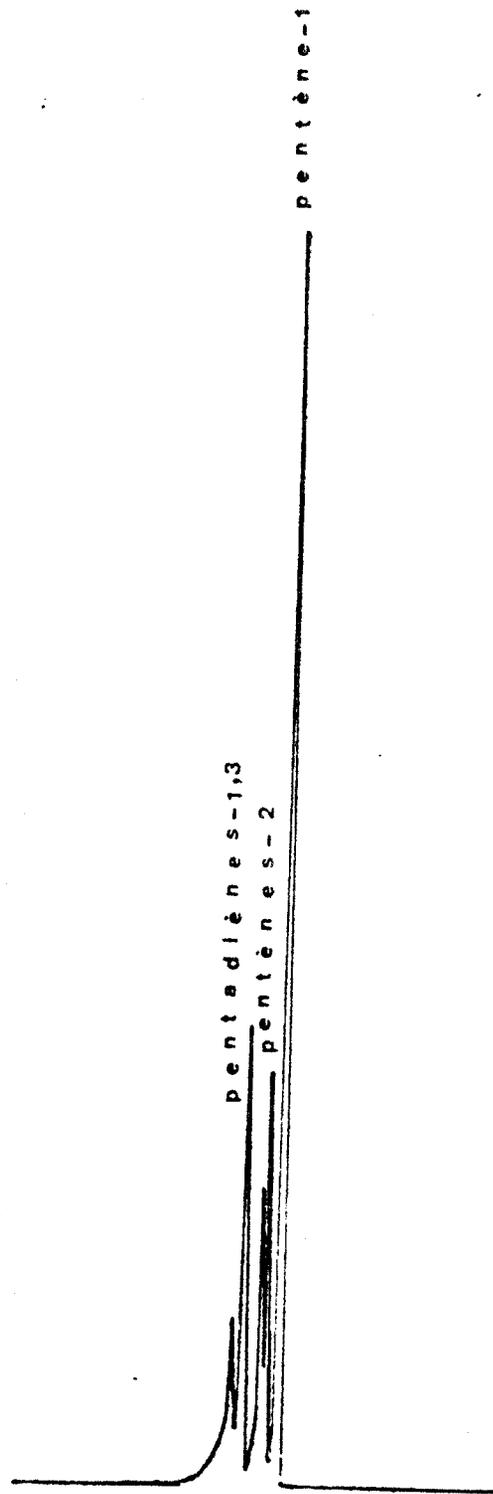
$$\% A = \frac{h_A t_A}{\sum h_i t_i}$$

expression dans laquelle :

- % A : représente le pourcentage molaire du constituant A
- h_A : représente la hauteur de pic correspondant au constituant A
- t_A : représente son temps de rétention.

L'aire sous le pic A est assimilée à celle d'un triangle de hauteur h_A et de base proportionnelle à t_A .

- $\sum h_i t_i$: représente la somme des aires de l'ensemble des constituants.



exemple de chromatogramme

fig. 11



Tous nos produits comportant 5 carbones, nous n'apportons aucune correction à la réponse du signal du détecteur chromatographique.

7° - PRESENTATION DES RESULTATS -

- Diagramme Composition du catalysat en fonction du temps : qui peut se tracer immédiatement à partir des résultats d'analyse. Il montre l'évolution générale de la réaction et met particulièrement bien en évidence la période d'induction initiale (voir par exemple la figure III).

- Diagramme Composition du catalysat en fonction du taux de réaction : le taux de réaction τ est défini par Montassier (19) selon :

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

où S = % molaire en hydrocarbure saturé

M = % molaire en monoènes

On remarque qu'avec cette définition l'hydrogénation totale d'un diène (100% de saturé) correspond à $\tau = 2$ (τ est aussi le nombre de molécules d'hydrogène fixées par mole de substrat diénique).

Montassier a discuté des propriétés des diagrammes

$$\% \text{ des produits} = f(\tau)$$

(voir exemple à la figure IV).

Cette forme de représentation a l'avantage d'être indépendante du temps, de l'activité du catalyseur et des quantités d'échantillons prélevés. C'est le mode de représentation le plus usité pour décrire l'hydrogénation de diènes (20). Il permet en outre de définir et de mesurer la sélectivité s du catalyseur :

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

Le catalyseur infiniment sélectif ($s = \infty$) est celui qui donne 100% de monoènes pour $\tau = 1$.

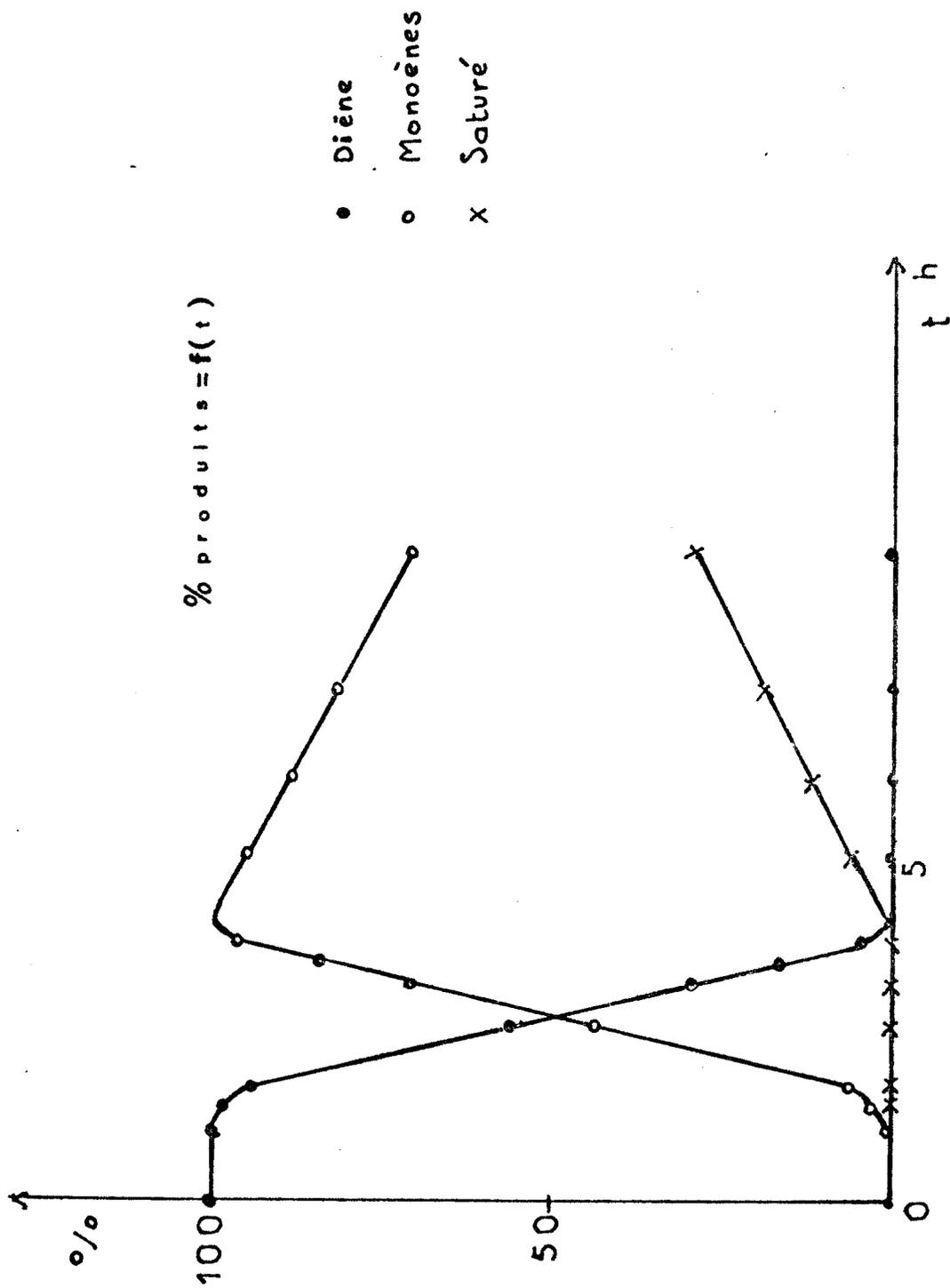


DIAGRAMME D'HYDROGENATION D'UN DIENE

fig. III



% produits = f(τ)

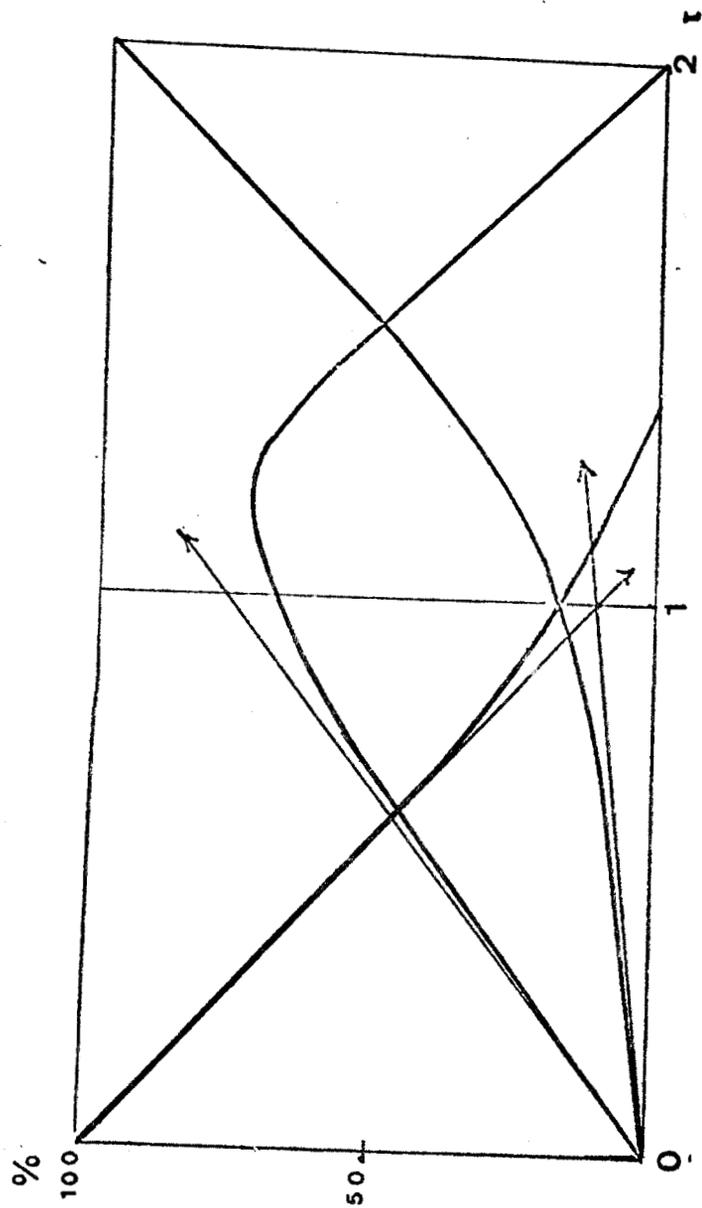


fig. IV

diagramme d'hydrogénation
de diène



- Consommation d'hydrogène en fonction du temps : On a vu que notre définition de τ correspond au nombre de moles d'hydrogène fixées par mole de diène.

Notre appareil ne nous permettant pas de suivre directement la consommation d'hydrogène en cours de réaction, nous calculons cette consommation à l'aide de la formule :

$$h = n_0 \tau$$

h = nombre de moles d'hydrogène fixées

n_0 = nombre initial de moles de diène

Pour définir l'activité de notre catalyseur, nous ramenons cette valeur à 1g de catalyseur

$$H = \frac{n_0 \tau}{\mu}$$

(μ = masse de catalyseur en g)

La figure V montre un exemple $H = f(t)$ de consommation d'hydrogène en fonction du temps. On voit que l'activité du catalyseur est variable au cours du temps (période d'induction, phase d'hydrogénation du diène, phase d'hydrogénation des monoènes). La pente de la courbe $H = f(t)$ est maximum au point M qui correspond à peu près à la demi consommation du diène, soit $\tau \approx 0,5$. L'activité d'un échantillon donné de catalyseur sera définie comme la pente de la tangente en M à la courbe $H = f(t)$:

$$A_{0,5} = \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\tau \approx 0,5}$$

Elle sera exprimée en moles d'hydrogène fixé par heure et par gramme de catalyseur.

- Diagrammes de compétition : Nous serons amenés à hydrogéner des mélanges, par exemple : (A + B)

Pipérylène-cis + Pipérylène-trans

ou

Pipérylène + Pentadiène-1,4

Il est commode dans ce cas de faire apparaître les inégalités des vitesses de disparition de A et de B et l'enrichissement relatif de leur mélange

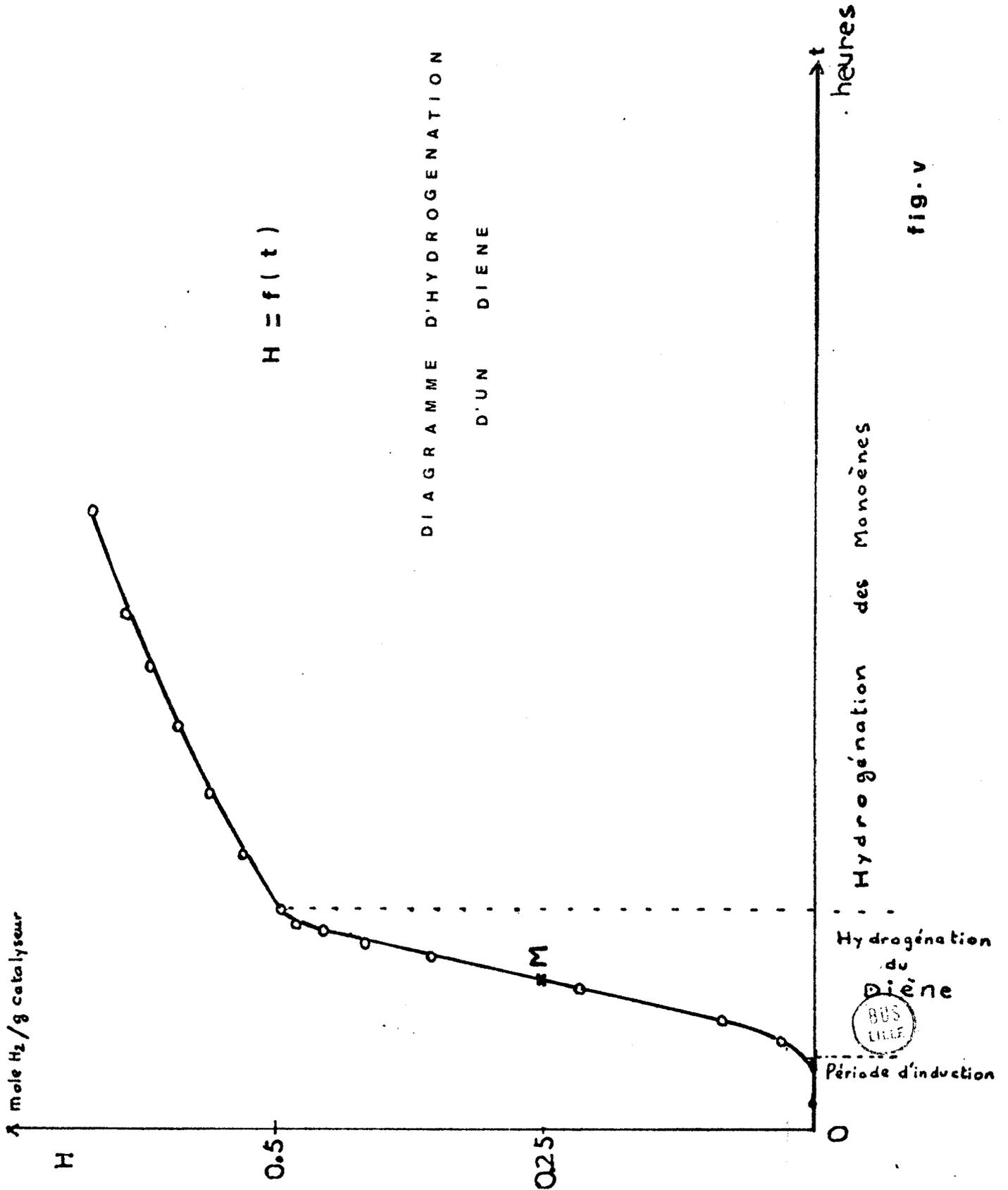
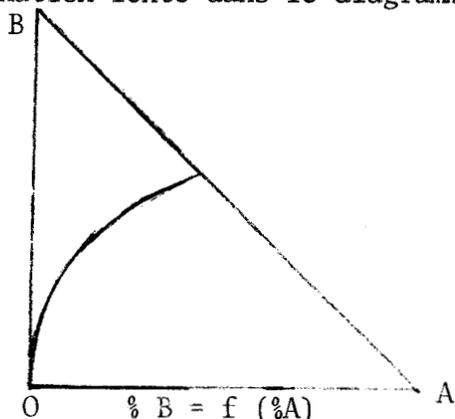


fig. v

en constituant d'hydrogénation lente dans le diagramme :



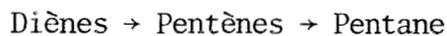
8° - DONNEES THERMODYNAMIQUES -

Les tables API (21) donnent par interpolation les valeurs des logarithmes décimaux des constantes de formation des hydrocarbures normaux en C₅ à 120°C (393°K).

Hydrocarbure	log K _f
Pentadiène-1,4	- 25,4355
trans	- 22,4906
Pipérylène	
cis	- 22,3484
1	- 14,9663
Pentène- 2 cis	- 13,9331
2 trans	- 13,8127
n Pentane	- 4,9305



Ces valeurs montrent que, dans la pratique, les réactions d'hydrogénation



sont totales à 120°C sous toutes pressions d'hydrogène. On en déduit la composition des pentènes à l'équilibre :

Pentène-1	=	3,9%	} 120°C
Pentène-2 cis	=	41,4%	
Pentène-2 trans	=	54,7%	

En ce qui concerne les pipérylènes cis et trans, les tables API sont erronées ainsi que l'a souligné Benson (22). Elles font apparaître une stabilité plus grande pour le pipérylène cis, alors que l'expérience montre le contraire.

Nous nous fierons aux données de Benson :

Pipérylène cis	=	22,1%	120°C
Pipérylène trans	=	77,9%	

En l'absence de données plus précises concernant la conjugaison Diène-1,4 \rightleftharpoons Diène-1,3, nous retiendrons que les ordres de grandeur proposés par les tables API sont en accord avec une conjugaison totale.

--oooOooo--

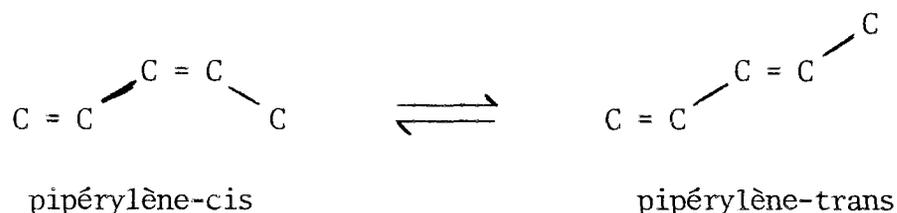
CHAPITRE II

-()-()-()-()-()-()-

Est-il concevable dans cette hypothèse que l'on ne détecte pas la moindre trace de diène conjugué au cours de l'hydrogénation du diène-1,4, ainsi que l'a constaté Dufau ?

On a déjà signalé l'excellente sélectivité de notre catalyseur dans l'hydrogénation du pipérylène. Elle est déjà un indice de l'adsorption préférentielle de ce diène conjugué. On peut imaginer, à la limite, que l'adsorption du diène conjugué est quasi irréversible : dans ce cas la conjugaison du diène-1,4 a toutes les chances de passer inaperçue.

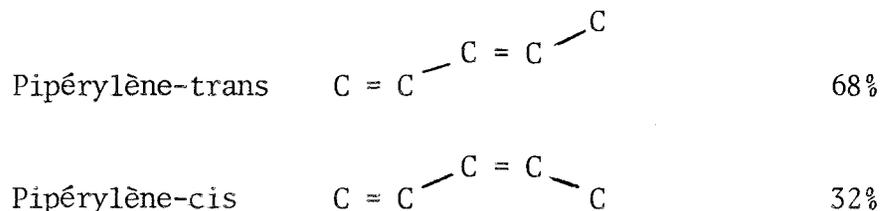
Dans cette hypothèse, on ne doit pas non plus observer d'isomérisation cis-trans entre les formes géométriques du pipérylène :



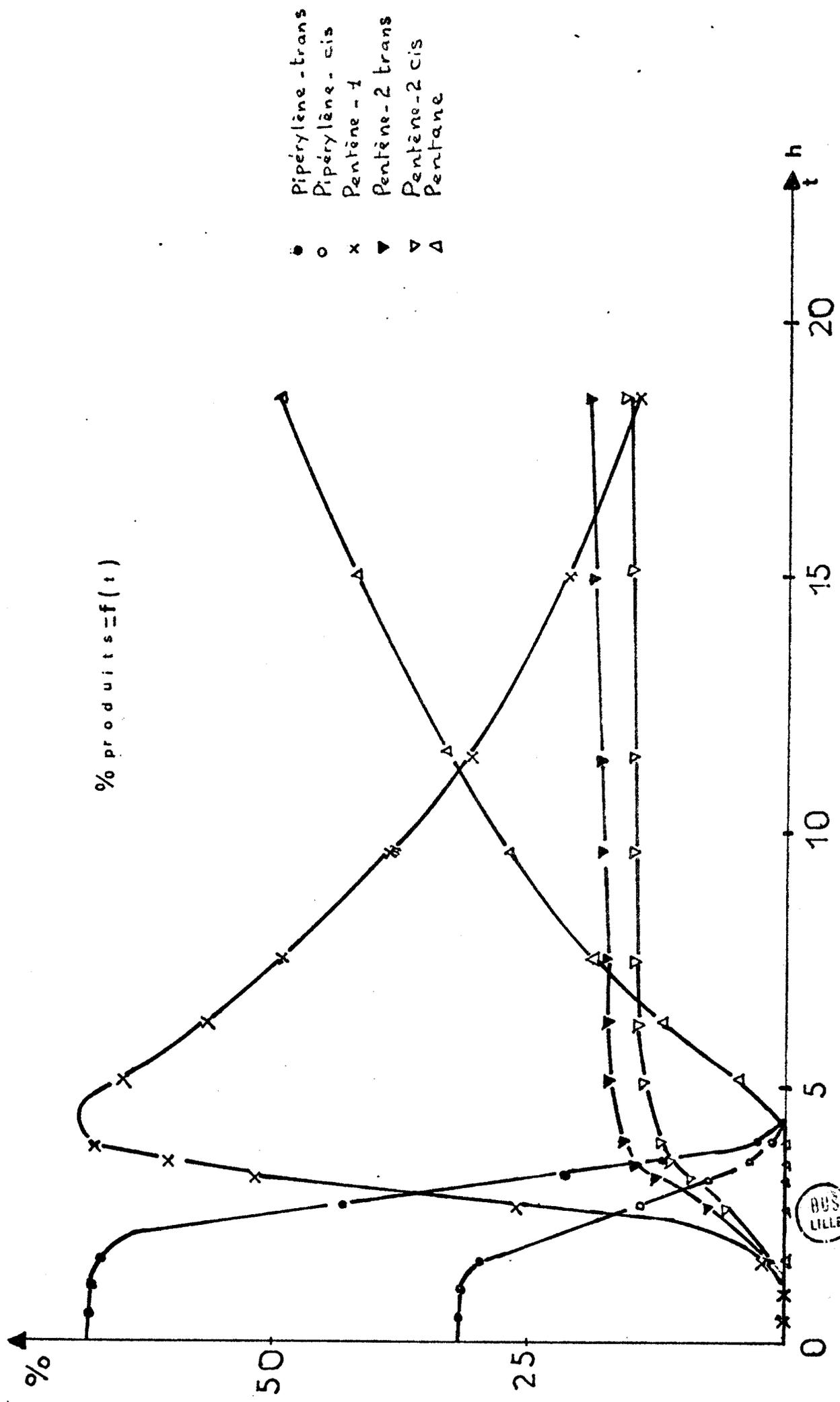
puisque, une fois adsorbé, le pipérylène ne peut plus évoluer que vers ses produits d'hydrogénation. Pour répondre à la question ainsi posée, il convient donc de compléter le travail de Dufau par une étude de l'isomérisation, en cours d'hydrogénation, des pipérylènes cis et trans.

1° - Hydrogénation du pipérylène commercial :

Le pipérylène commercial identique à celui utilisé par Dufau est un mélange de



La figure VI montre l'évolution d'un tel mélange au cours du temps. On y note la période d'induction de 1h30mn déjà signalée. La composition initiale du substrat ne varie pas durant la période d'induction (pas d'isomérisation cis-trans). A $\tau = 0,5$, l'activité du catalyseur est de 0,28 mole d'hydrogène consommé par heure et par gramme de catalyseur.



BUS
LILLE

fig. vi

HYDROGENATION DU PIPERYLENE

La figure VII montre l'évolution des substrats et produits en fonction du taux de réaction, précédemment défini. On y remarque l'excellente sélectivité du catalyseur (pas de pentane pour $0 < \tau < 1$), ainsi que la production prépondérante de pentène-1 (69%). Ce diagramme, indépendant du temps, ne fait pas apparaître la grande différence des vitesses d'hydrogénation entre les diènes ($\tau < 1$) et les monoènes ($\tau > 1$). L'isomérisation du diène cis en diène trans qu'on y décele est si faible qu'elle passerait facilement inaperçue.

2° - Hydrogénation du pipérylène trans pur :

L'hydrogénation du pipérylène trans pur est décrite par les figures VIII et IX.

On retrouve sur ces diagrammes les caractéristiques signalées au paragraphe précédent. On note cependant :

- une activité plus faible (0,14 mole H₂/h.g) peut être explicable par une concentration initiale de substrat moitié de la précédente (ordre sensiblement 1 par rapport au diène),

- la désorption de 12% de l'isomère cis du substrat de départ.

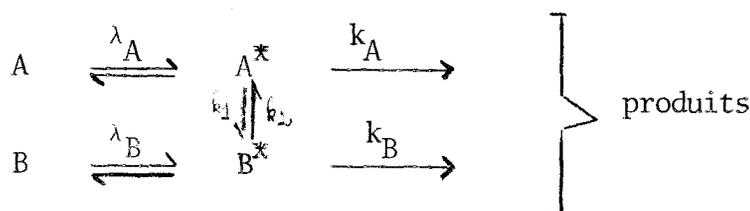
L'isomérisation cis-trans du pipérylène en cours d'hydrogénation ne peut faire de doute. Il faut cependant remarquer qu'on ne peut l'attribuer à une cause purement thermique car, ici encore, l'isomère cis ne commence à apparaître qu'à la fin de la période d'induction.

3° - Interprétation théorique :

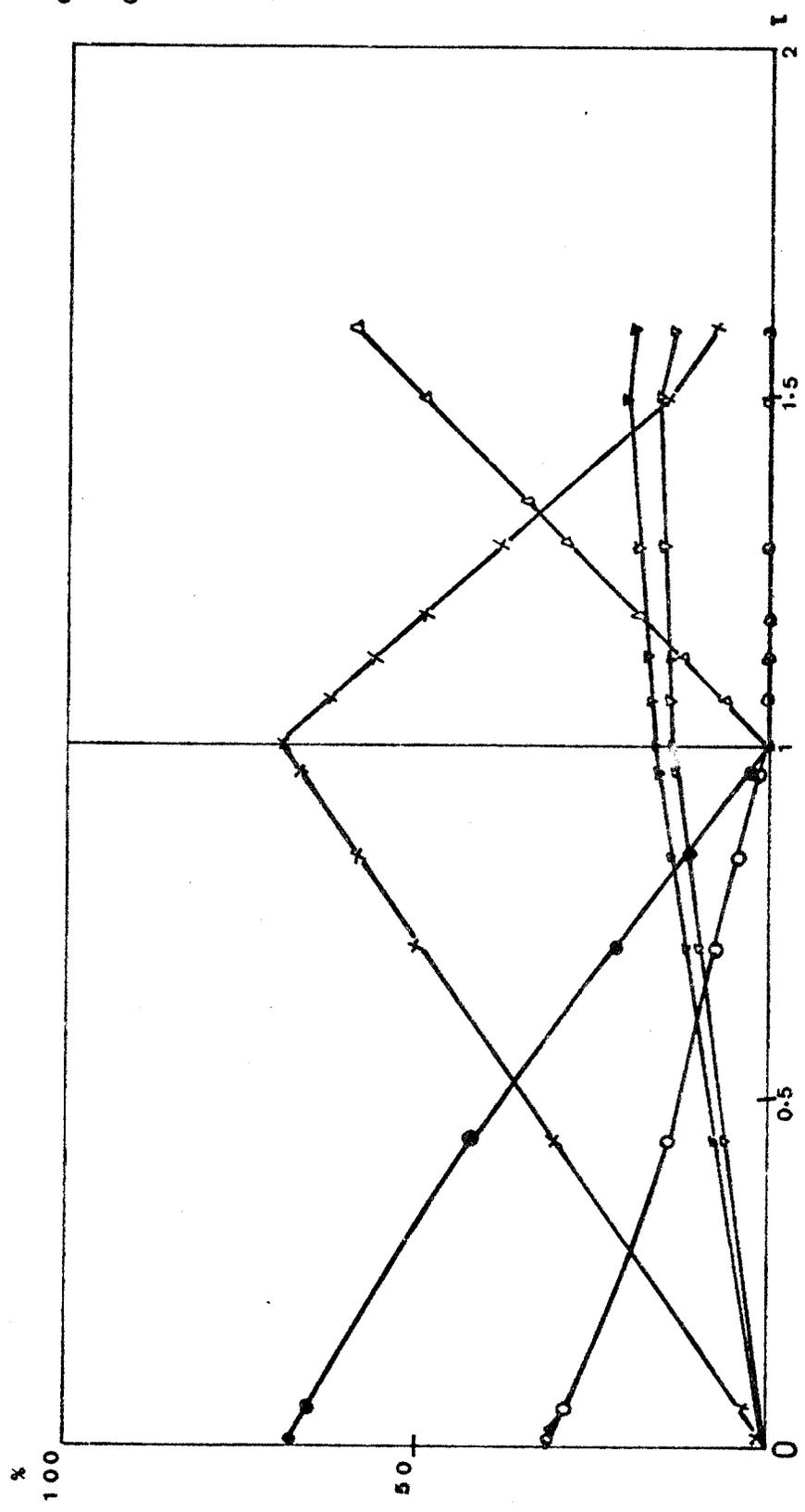
Les constatations précédentes montrent que l'isomérisation cis-trans et l'hydrogénation sont deux phénomènes liés.

Nous avons cherché à rendre compte de nos résultats à l'aide de la théorie de l'hydro-isomérisation développée par Pecque et Maurel (23).

Cette théorie prévoit que, quand deux espèces insaturées A et B isomères sont en compétition pour la surface d'un catalyseur d'hydrogénation sur lequel elles sont susceptibles de s'isomériser l'une dans l'autre :



% produits = f(τ)



HYDROGENATION DU PIPERYLENE

fig. VII

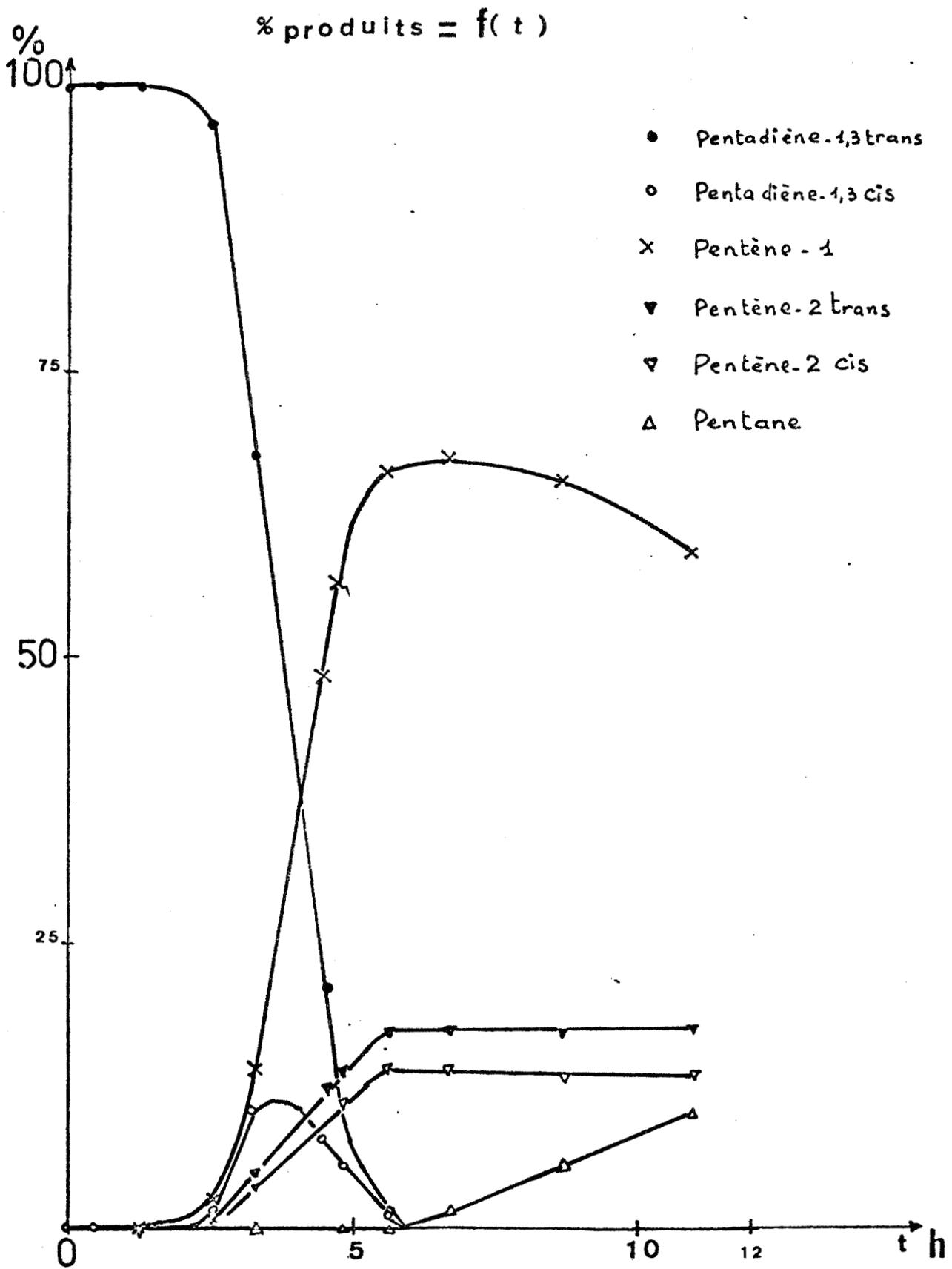


fig. VIII

hydrogénation du pipérylène-trans

% produits = f(τ)

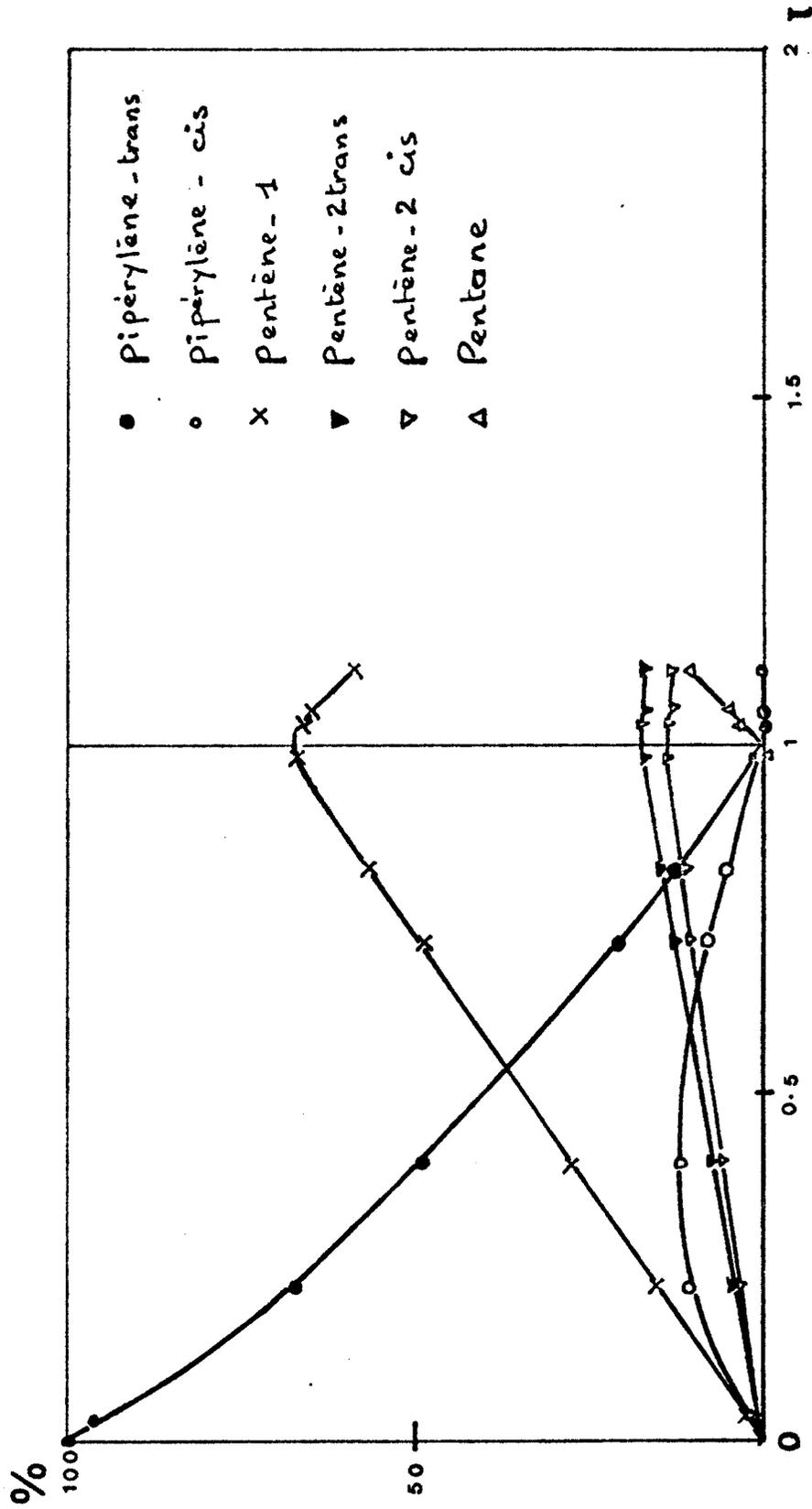
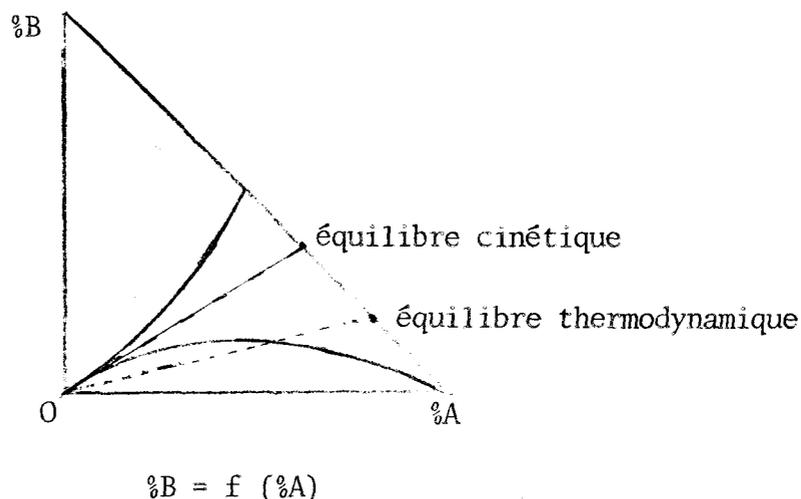


fig. IX

hydrogénation du pipérylène - trans



il existe un mélange particulier de A et B qui s'hydrogène sans changer de composition. Ce mélange "en équilibre cinétique" correspond à une "trajectoire réactionnelle" rectiligne dans le diagramme.



L'équilibre cinétique correspond au mélange pour lequel la différence des vitesses d'hydrogénation est exactement compensée par la différence des vitesses d'isomérisation. Toutes les trajectoires du diagramme $B = f(A)$ admettent pour tangente à l'origine commune la trajectoire rectiligne de l'équilibre cinétique.

L'équilibre cinétique est en général distinct de l'équilibre thermodynamique (l'isomère d'hydrogénation la plus lente tendant à s'accumuler). Il en est d'autant plus éloigné que :

- l'isomérisation est lente devant l'hydrogénation

$$k_1, k_2 \ll k_A, k_B$$

- la différence des vitesses d'hydrogénation est grande

$$k_A \lambda_A \gg k_B \lambda_B$$

Le traitement mathématique de l'hydro-isomérisation permet, connaissant les valeurs expérimentales des compositions des deux mélanges en équilibre cinétique et en équilibre thermodynamique, de calculer les valeurs relatives des pseudo-constantes de vitesses $k_A \lambda_A$, $k_B \lambda_B$, $k_1 \lambda_A$ et $k_2 \lambda_B$

- où - k_A, k_B, k_1, k_2 sont les constantes des vitesses des réactions superficielles supposées du 1er ordre cinétique par rapport aux espèces adsorbées
- λ_A et λ_B sont les coefficients d'adsorption des substrats A et B, définis à partir d'une forme généralisée de l'isotherme de Langmuir :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A \{A\}}{F(\theta)} \qquad \theta_B = \frac{\lambda_B \{B\}}{F(\theta)}$$

θ_I = fraction de la surface du catalyseur recouverte par l'espèce I

$\{I\}$ = concentration de I

$F(\theta)$ = fonction complexe des $\lambda_I \{I\}$, traduisant l'état de recouvrement global du catalyseur par les différentes espèces adsorbables présentes dans le milieu.

Nous avons appliqué aux données expérimentales du diagramme X le traitement mathématique indiqué par Pecque et Maurel :

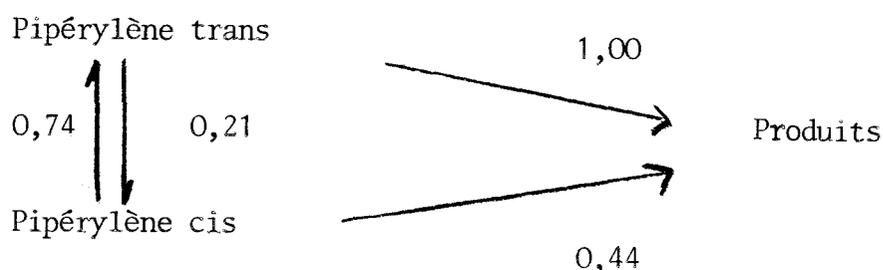
- La tangente à l'origine des courbes de ce diagramme nous donne l'équilibre cinétique

$$p_c = \frac{\text{pipérylène cis}}{\text{pipérylène trans}} = 0,33$$

- L'équilibre thermodynamique à 120°C nous est connu grâce aux données de Benson (22)

$$p_t = \frac{\text{pipérylène cis}}{\text{pipérylène trans}} = 0,28$$

- L'ensemble de nos données expérimentales est finalement en excellent accord avec le jeu de pseudo-constantes de vitesses suivant :



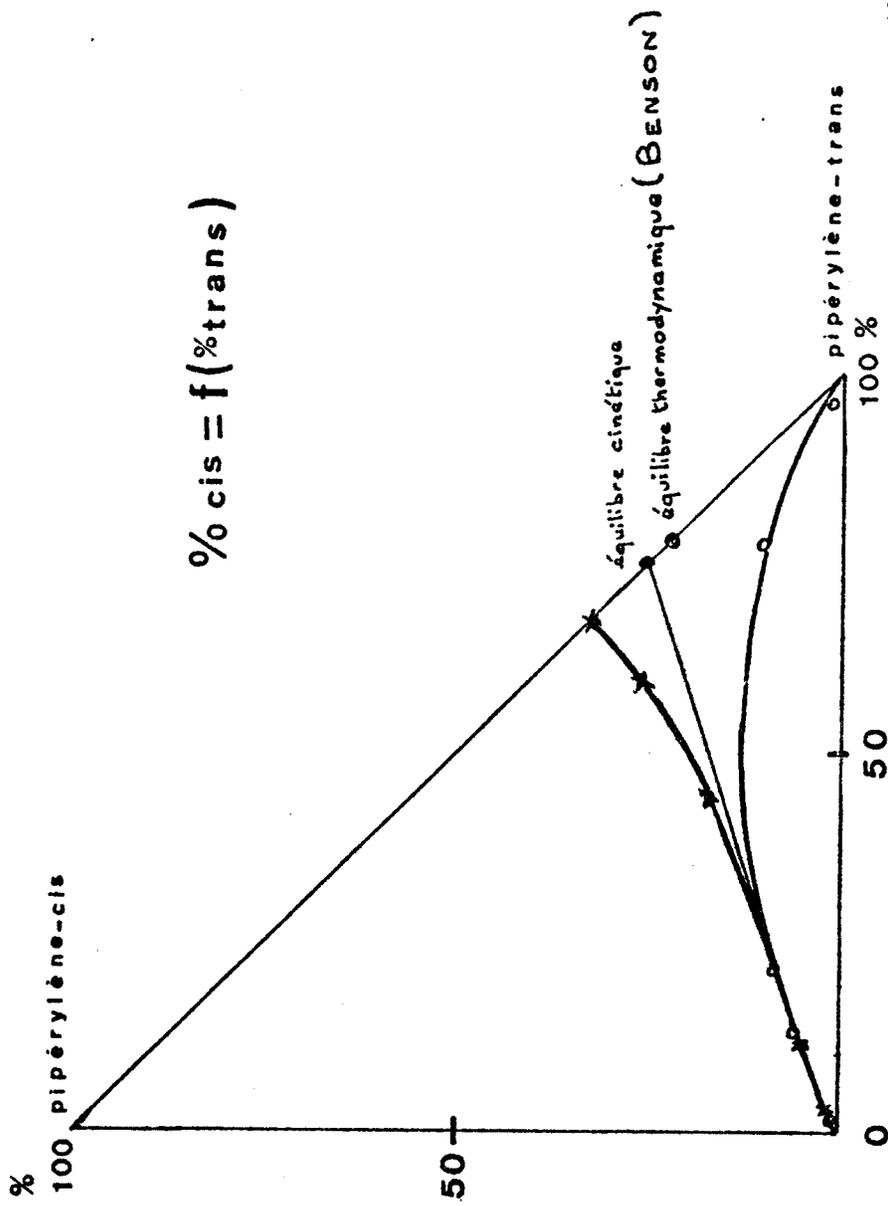


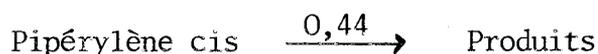
fig. X

hydrogénation du pipérylène-trans + commercial



Il faut remarquer que :

- Ces valeurs sont relatives : la valeur 1,00 pour l'hydrogénation du pipérylène trans a été posée arbitrairement (choix de l'unité de temps).
- Elles ne représentent pas les constantes de vitesses k des réactions superficielles mais les produits $k \lambda$ de la constante de vitesse par le coefficient d'adsorption λ de l'espèce réagissante. Ainsi, lorsque nous écrivons sur le schéma précédent

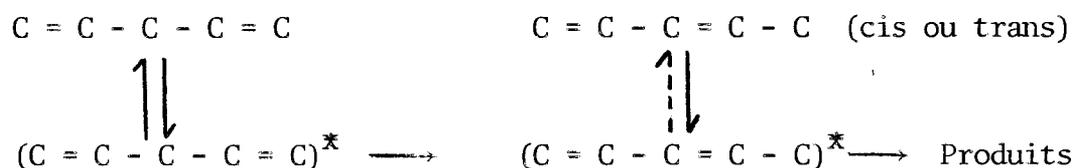


la valeur numérique 0,44 mesure à la fois l'aptitude du pipérylène cis à être adsorbé et à s'hydrogéner sur le catalyseur.

Conclusion :

Les valeurs des $k \lambda$ que nous venons de déterminer montrent que les vitesses des processus d'hydrogénation et d'isomérisation des pipérylènes cis et trans sont du même ordre de grandeur (étapes d'adsorption-désorption comprises).

Ainsi donc, si le pipérylène est un intermédiaire de l'hydrogénation du pentadiène-1,4 (hypothèse de la conjugaison), on ne pourra en aucun cas soutenir qu'on ne l'aperçoit pas en phase désorbée parce que sa vitesse de désorption est faible devant sa vitesse d'hydrogénation :



Une telle explication est en effet incompatible avec une isomérisation pipérylène cis \rightleftharpoons pipérylène trans de vitesse comparable à celle de l'hydrogénation.

B - HYDROGENATION DU PENTADIENE-1,4 -

Les résultats les plus notables établis par Dufau (16) pour l'hydrogénation du pentadiène-1,4 sont :

- la période d'induction très longue : 15 heures,
- l'activité très médiocre, de l'ordre de 0,02 mole H₂/h.g (contre 0,28 pour le pipérylène),
- la production initiale de pentane (7% de pentane), traduisant une sélectivité beaucoup moins bonne que pour l'hydrogénation du diène conjugué,
- des produits monoéthyléniques pratiquement identiques à ceux obtenus à partir du diène-1,3, à la condition que l'on attribue le pentane formé à une consommation du pentène-1, produit primaire.

Les diagrammes XI et XII illustrent un exemple typique des essais de Dufau.

- Mise en évidence d'un effet d'empoisonnement :

Nous avons repris des essais identiques et aboutissons aux mêmes constatations que Dufau, à ceci près que jamais nous n'avons observé de pentane initial.

Nos conditions expérimentales sont pourtant identiques : même stock de catalyseur, même solvant, mêmes conditions cinétiques. Seul le pentadiène-1,4 provient d'une nouvelle préparation, suivant la même voie de synthèse (pyrolyse du diacétate du pentanediol-1,5 -voir partie expérimentale-). L'hypothèse d'une impureté accompagnant le pentadiène-1,4 s'est peu à peu imposée et a pu être vérifiée par l'expérience décrite à la figure XIII.

- Une première charge de 5 cm³ de pentadiène-1,4 est hydrogénée sur 200 mg de catalyseur. Après 7 heures de période d'induction, le diène s'hydrogène lentement

$$A_{0,5} = 0,02 \text{ mole H}_2/\text{h.g}$$

Les produits formés sont dans les proportions :

Pentane	= 0 %
Pentène-1	= 74%
Pentène-2 trans	= 14%
Pentène-2 cis	= 12%

- Pentadiène-1,4
- × Pentène-1
- ▼ Pentène-2 trans
- ▽ Pentène-2 cis
- △ Pentane

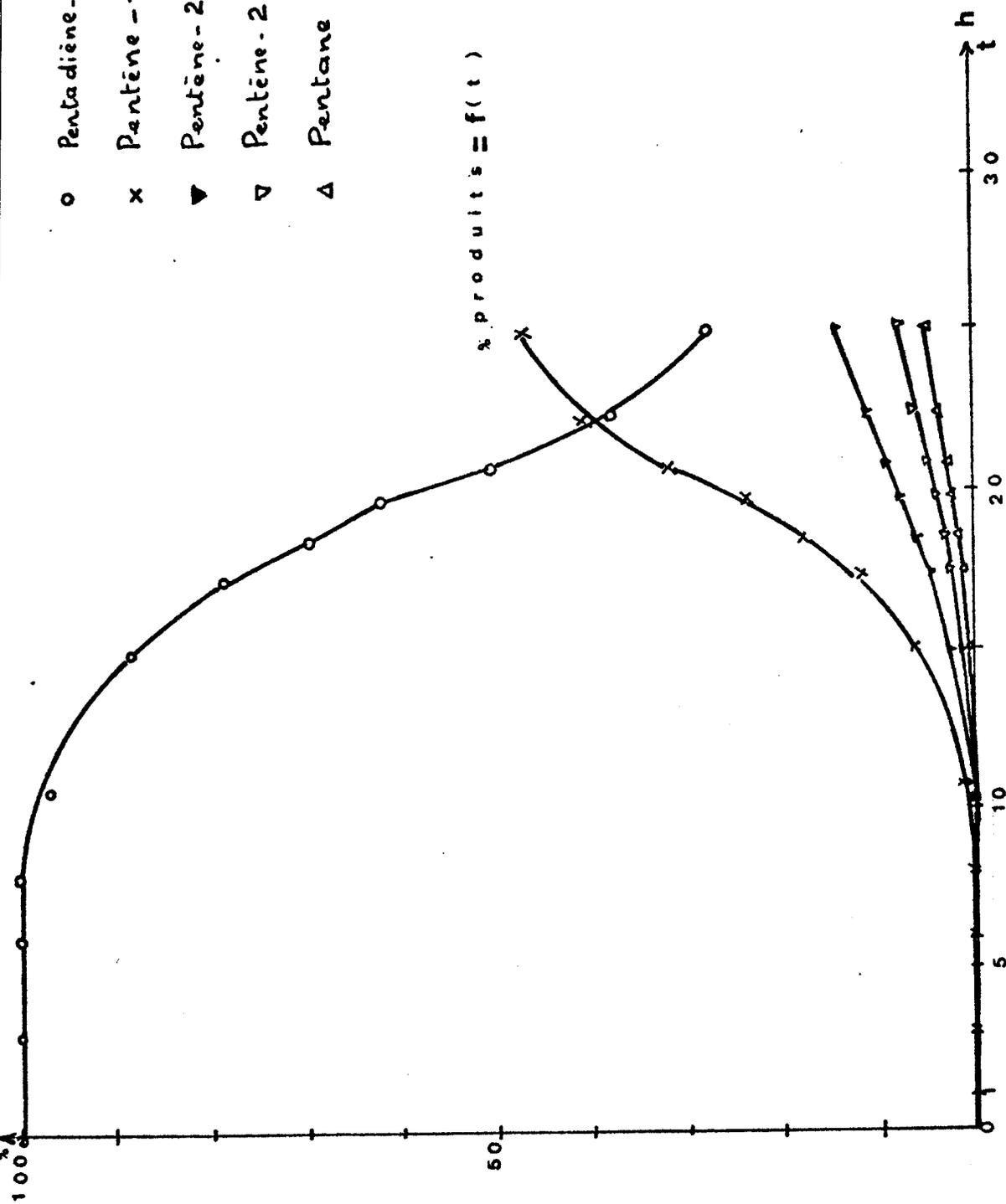
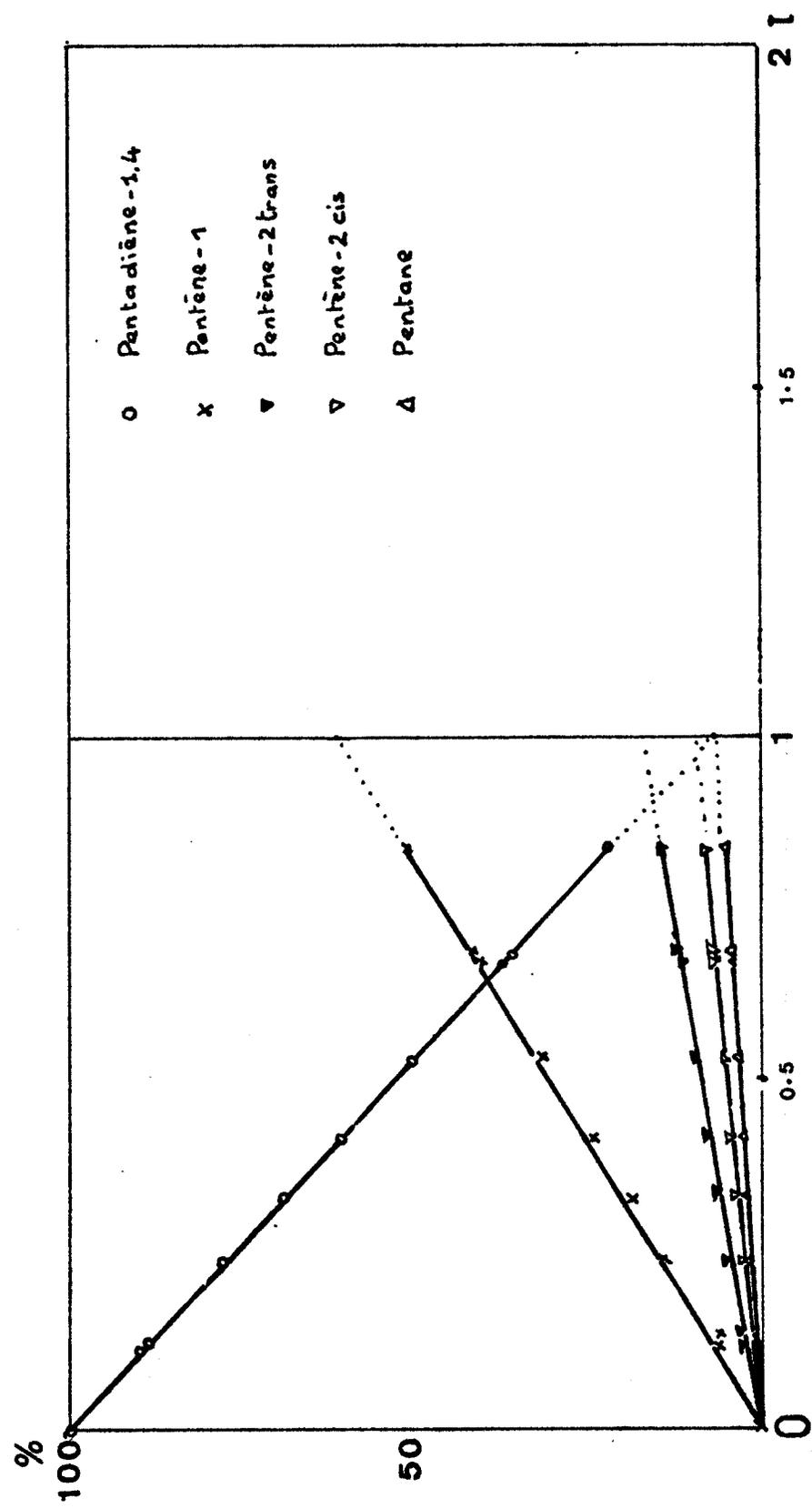


fig. xi

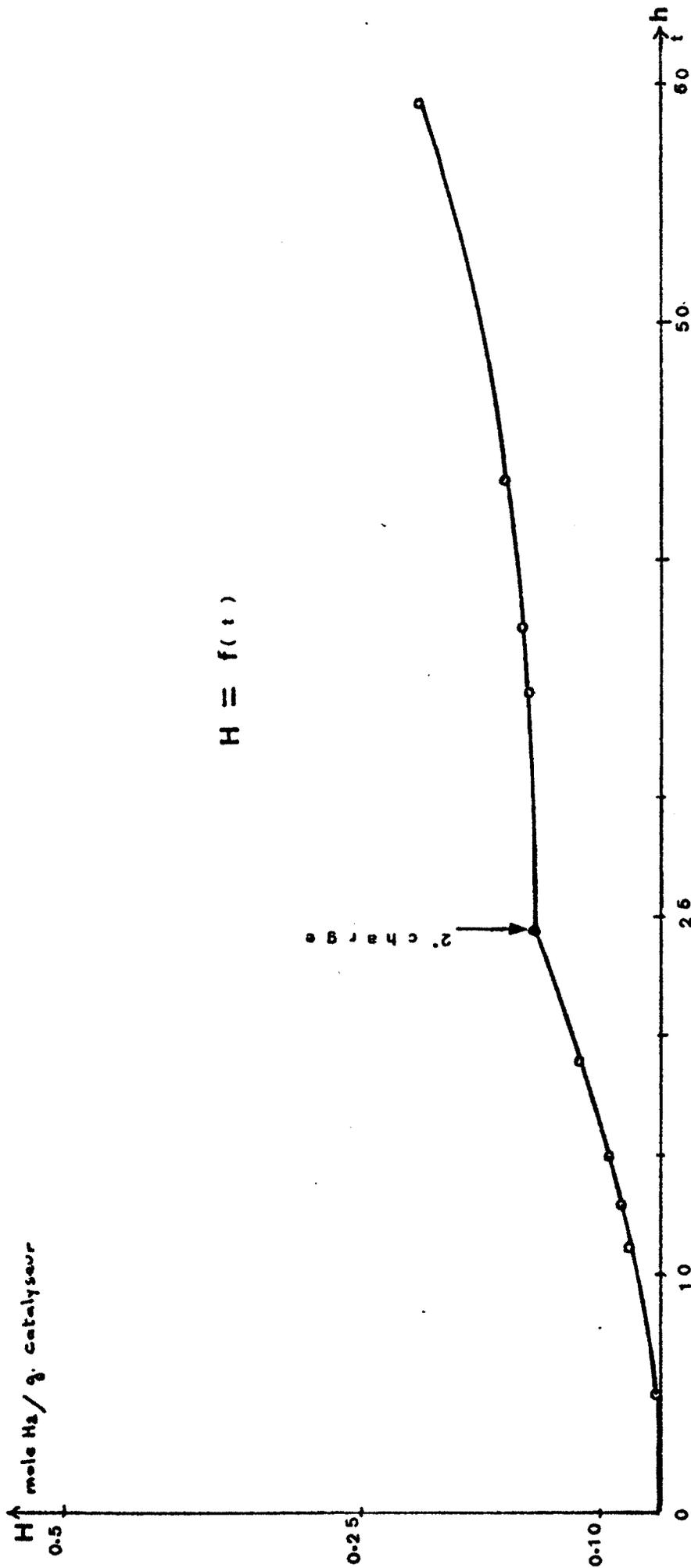
HYDROGENATION DU PENTADIENE-1.4



% produits = f(τ)



hydrogénation du pentadiène-1,4



$$H = f(t)$$

fig. XIII

hydrogénation de deux charges successives de diène-1,4



- En cours d'hydrogénation, une deuxième charge de 5 cm³ de pentadiène-1,4 est introduite dans l'autoclave. Il s'en suit une nouvelle période d'induction d'environ 8 heures, au terme de laquelle l'activité reste anormalement basse

$$A_{0,5} \approx 0,001 \text{ mole H}_2/\text{h.g}$$

La deuxième charge introduite a rendu le catalyseur pratiquement inactif : il est clair que le diène-1,4 que nous employons est souillé d'une impureté (non décelable par notre technique d'analyse), qui est un poison du catalyseur.

La pureté du diène que nous avons préparé étant directement en cause, nous nous sommes procuré, auprès de la Société Aldrich-Europe, du pentadiène-1,4, dans l'espoir que ce produit commercial aurait une "histoire" différente. On sait qu'une espèce chimique est entièrement définie par sa formule et qu'elle ne saurait en aucun cas posséder la "mémoire" de son origine. Cette affirmation est cependant prise en défaut en maints exemples dès l'instant où le produit considéré participe à une réaction où intervient un catalyseur solide.

L'extrême susceptibilité des catalyseurs hétérogènes à certains "poisons" plus ou moins spécifiques peut accréditer l'image d'un "souvenir" du mode de formation du substrat.

Le pentadiène-1,4 fourni par Aldrich (qui sera désigné par la suite sous le nom de pentadiène-1,4 "A"), présente en effet un comportement radicalement différent de celui que nous avons jusqu'ici observé avec notre produit.

La figure XIV montre la consommation d'hydrogène en fonction du temps lors de l'hydrogénation du pentadiène-1,4 "A" :

- la période d'induction existe toujours, mais est réduite à environ 1h30 mn, durée semblable à celle observée pour le pipérylène,
- l'activité est très élevée :

$$A_{0,5} = 0,33 \text{ mole H}_2/\text{h.g}$$

du même ordre de grandeur que celle que nous mesurons lors de l'hydrogénation du diène-1,3. Il n'existe plus de cassure brutale de la courbe de consommation d'hydrogène à la disparition des diènes : la courbe d'hydrogénation des monoènes correspond à une inflexion douce de la consommation d'hydrogène.

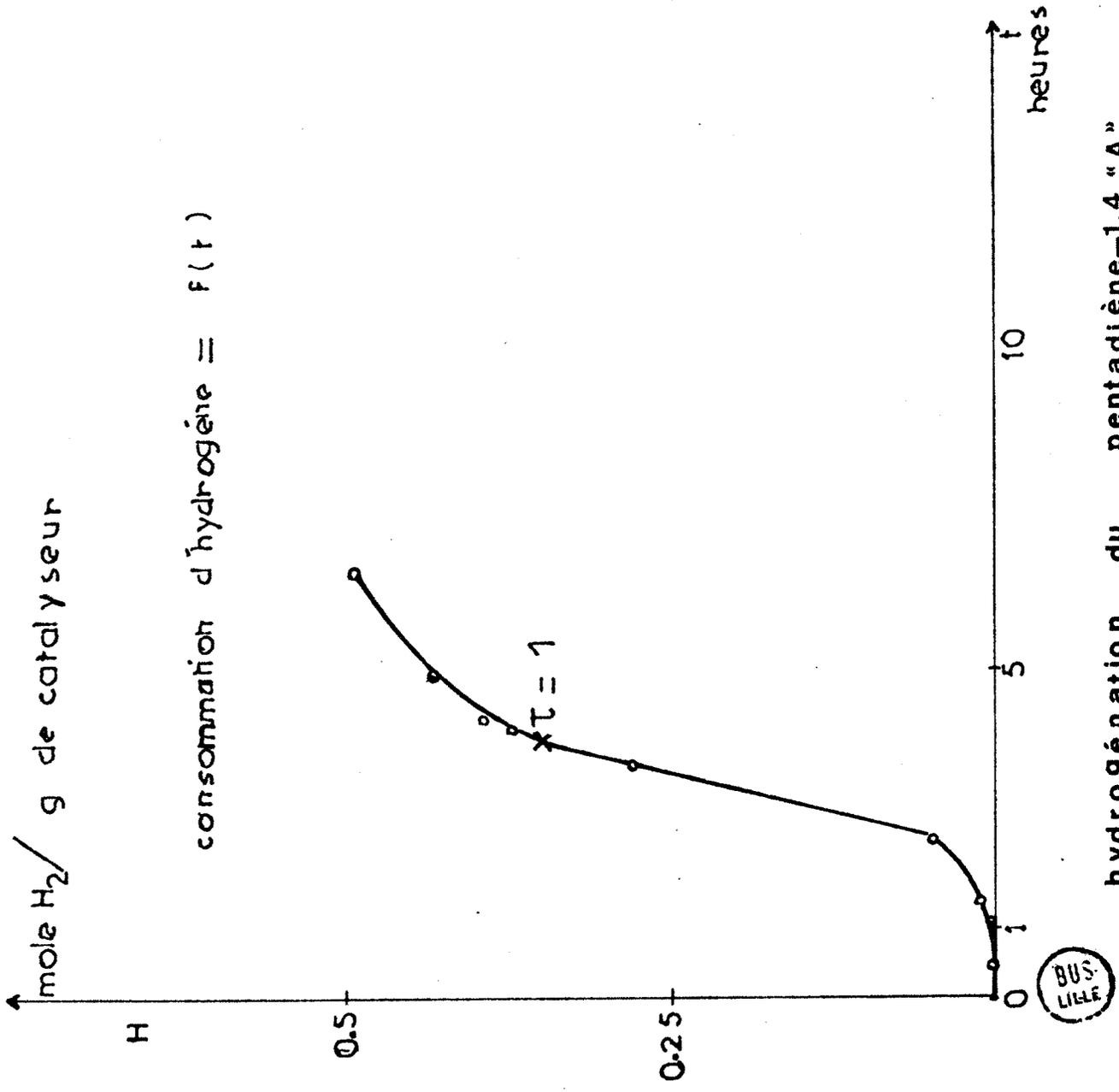


Fig. XIV

La figure XV accuse toujours une sélectivité excellente. On ne détecte seulement que 4% de pentane à $\tau = 1$, et encore ce saturé n'est-il pas formé initialement (il n'apparaît que pour $\tau > 0,8$).

Les produits primaires mono-oléfiniques sont toujours dans les proportions habituelles :

Pentène-1 = 69% (en lui attribuant l'origine du pentane formé)

Pentène-2 = 31%

- Identification du poison :

Il est certain que le pentadiène-1,4 préparé par nous-mêmes et le produit fourni par Aldrich diffèrent au moins par des traces d'une impureté qu'il serait très intéressant de pouvoir identifier.

Nous ne détectons pas l'impureté en question lors de nos analyses chromatographiques.

Nous pensons que le pentadiène-1,4 "A" diffère de notre produit, soit par sa voie de synthèse (qui nous est inconnue), soit par un détail, peut-être insignifiant, du mode opératoire de sa préparation.

Notre diène-1,4 est préparé par pyrolyse (voir partie expérimentale) du diacétate du pentanediol-1,5. Le mode opératoire classique prévoit un lavage à l'eau du pyrolysat, puis une neutralisation au bicarbonate, destinés à éliminer l'acide acétique. Peut-être que ce traitement a été omis ou mal conduit au cours d'une de nos préparations ? Dans cette hypothèse, l'impureté la plus probable de notre produit sera de l'acide acétique. C'est donc lui que nous avons incriminé en premier :

- Nous avons volontairement ajouté 2 p.p.m. (0,1 μ l dans 5 ml de substrat + 50 ml de solvant) d'acide acétique dans une charge de pentadiène-1,4 "A" soumise à l'hydrogénation. Les effets de cette addition sont parfaitement visibles sur la figure XVI : la période d'induction augmente de 1h30mn à plus de 4h, tandis que l'activité s'effondre de 0,33 à 0,07 mole H_2 /h.g..

La figure XVII montre que l'empoisonnement n'affecte pas notablement les produits formés. Il semble bien que l'acide acétique soit véritablement le poison que nous cherchons à identifier.

% produits = f(τ)

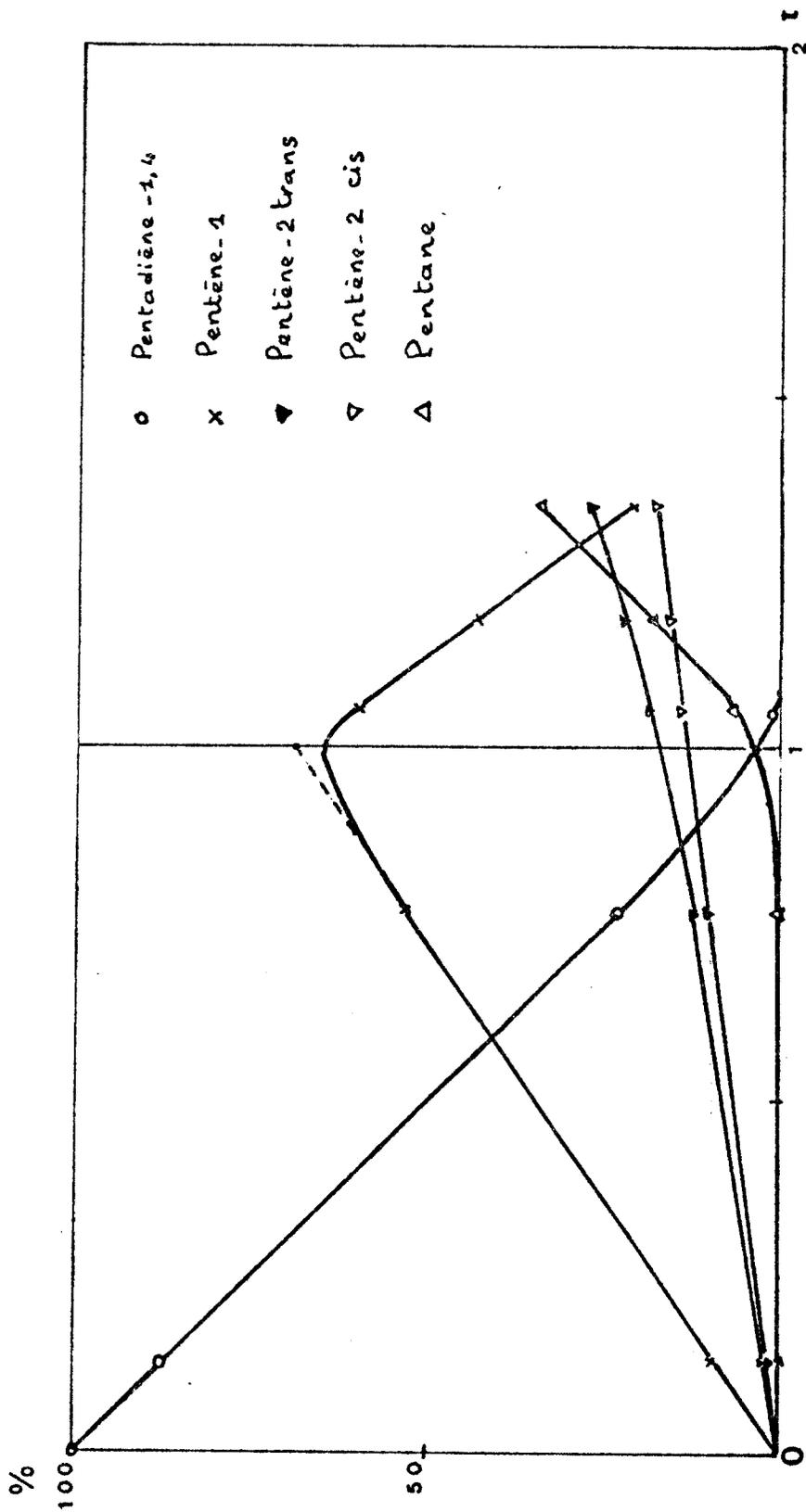
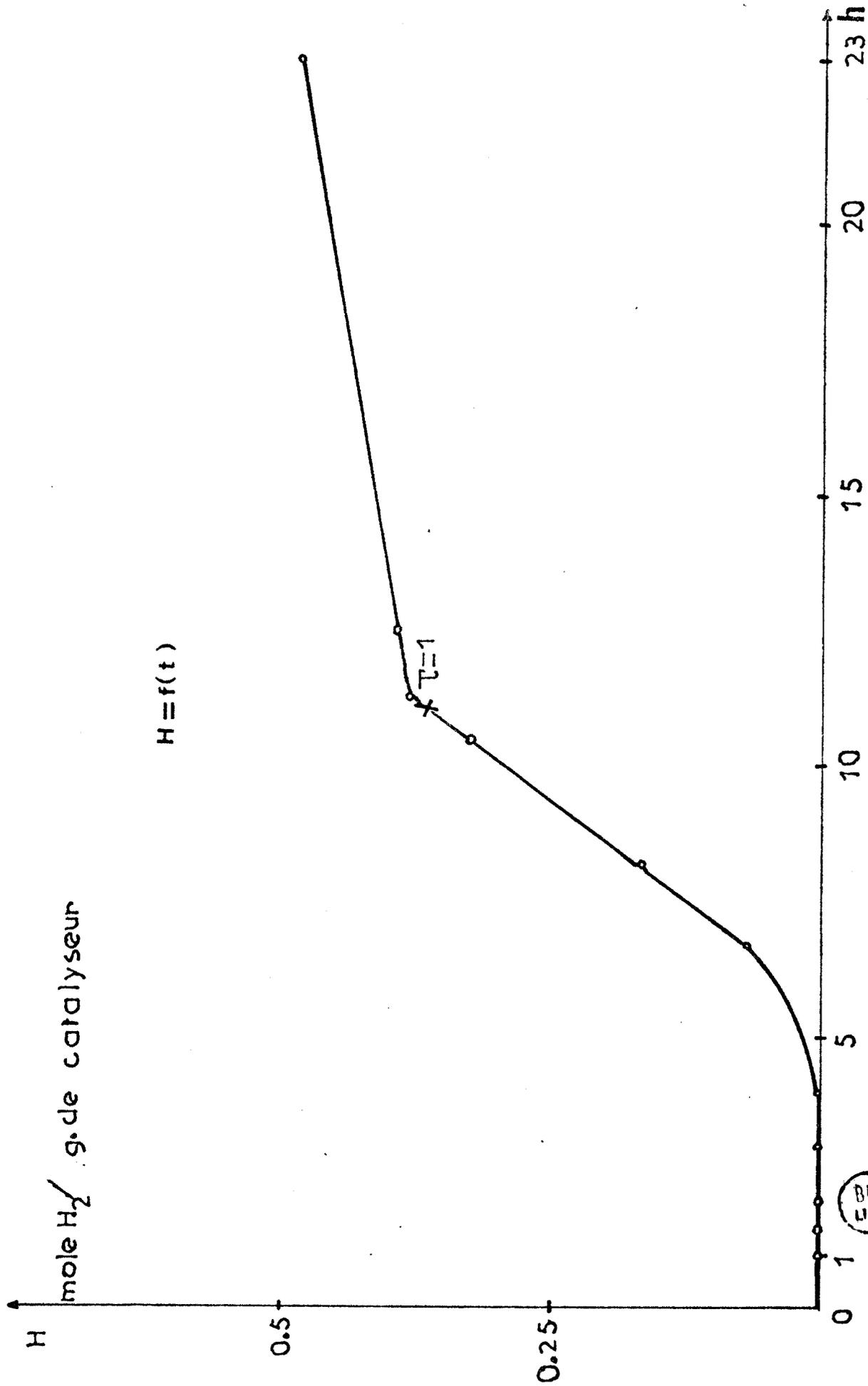


FIG. XV

hydrogénation du pentadiène-1,4 "A"



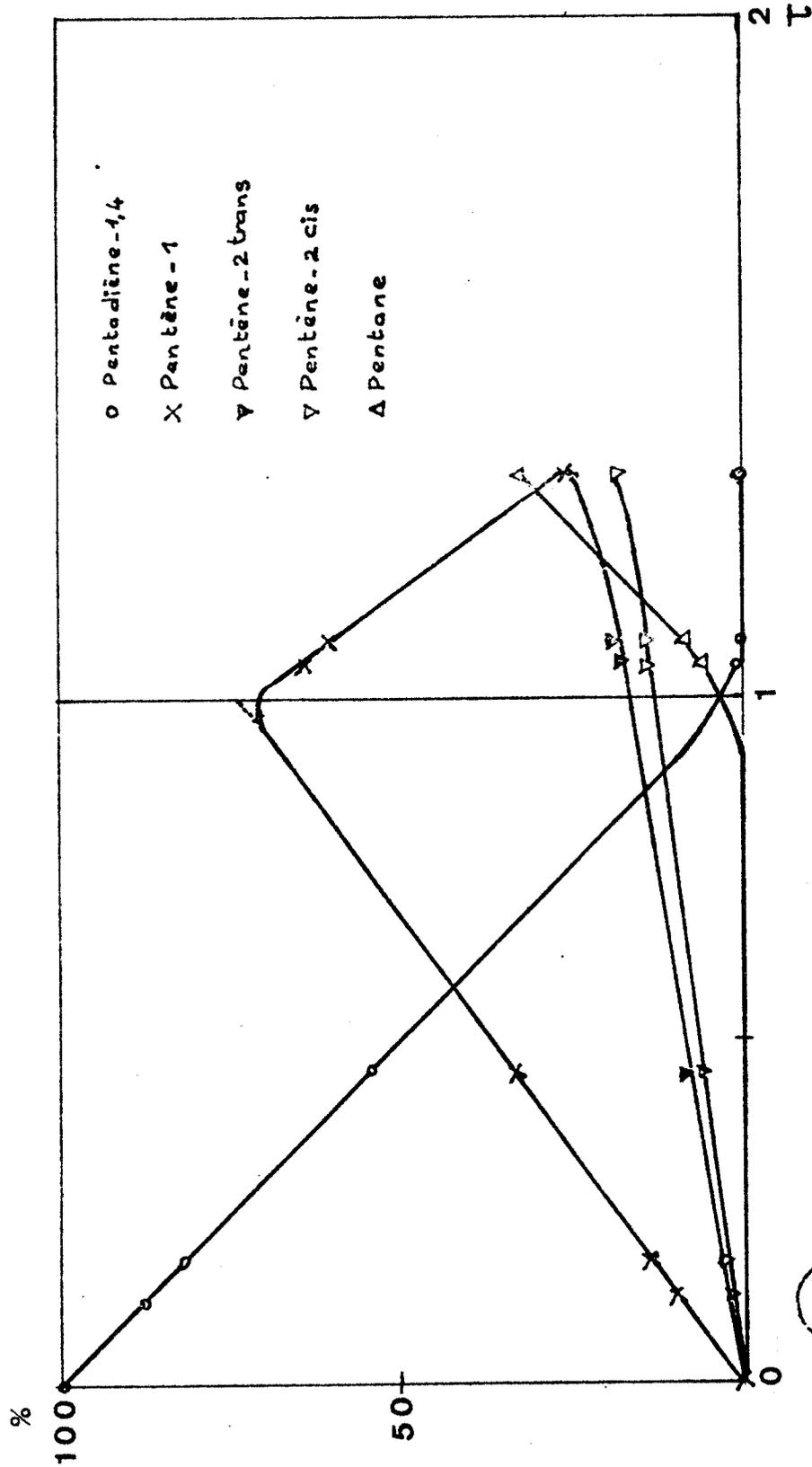


$H = f(t)$

hydrogénation du pentadiène-1.4 + CH_3COOH

fig. XVI

% Produits = f(τ)



BUS LILLE

hydrogénation du pentadiène-1,4 + CH₃COOH

fig. xvii

- Les effets de l'acide acétique sont aussi sensibles sur le pentadiène-1,3 : la figure XVIII montre que l'addition de 0,2 ul d'acide acétique à une charge de pipérylène en cours d'hydrogénation se traduit par une chute de l'activité d'un facteur 2,5.

Conclusion :

Notre catalyseur est très sensible à des effets d'empoisonnement. Nous avons pu montrer que l'acide acétique est un poison qui agit à l'état de traces (quelques p.p.m. en volume).

L'effet de l'acide acétique se traduit par :

- Un accroissement de la durée de la période d'induction. Peut-on lui attribuer les périodes d'induction exceptionnellement longues (15 heures) observées avec le pentadiène-1,4 ex acétate ? Ce qui semble sûr, c'est que son adsorption en compétition avec celle du diène gêne la réduction du catalyseur. On sait que Dufau a montré que la réduction est plus rapide en présence de diène que sous hydrogène seul. Faut-il rapprocher les deux phénomènes ?
- Une baisse considérable de l'activité du catalyseur qui pourrait encore s'expliquer par un effet d'adsorption sélective du poison contrariant l'accès au catalyseur des substrats à hydrogéner. Les allures très différentes des courbes des figures XIV et XVI (cassure de pente pour $r = 1$ en présence du poison) indiqueraient un effet d'inhibition beaucoup plus net sur les monoènes que sur les diènes. Avec cette interprétation, le poison aurait un effet plutôt bénéfique sur la sélectivité du catalyseur (si ce dernier n'était déjà infiniment sélectif en l'absence du poison...).

C'est pourtant sur la sélectivité que l'effet de l'acide acétique est le moins net. Initialement, c'est la présence de pentane initial dans les produits de Dufau et son absence dans les nôtres, qui nous ont fait penser à un effet d'empoisonnement et nous ont conduit à mettre en cause l'acide acétique. Ce poison mis en évidence ne modifie pourtant pas sensiblement les proportions de pentane formé. Il n'est peut-être pas la seule substance à être en cause...

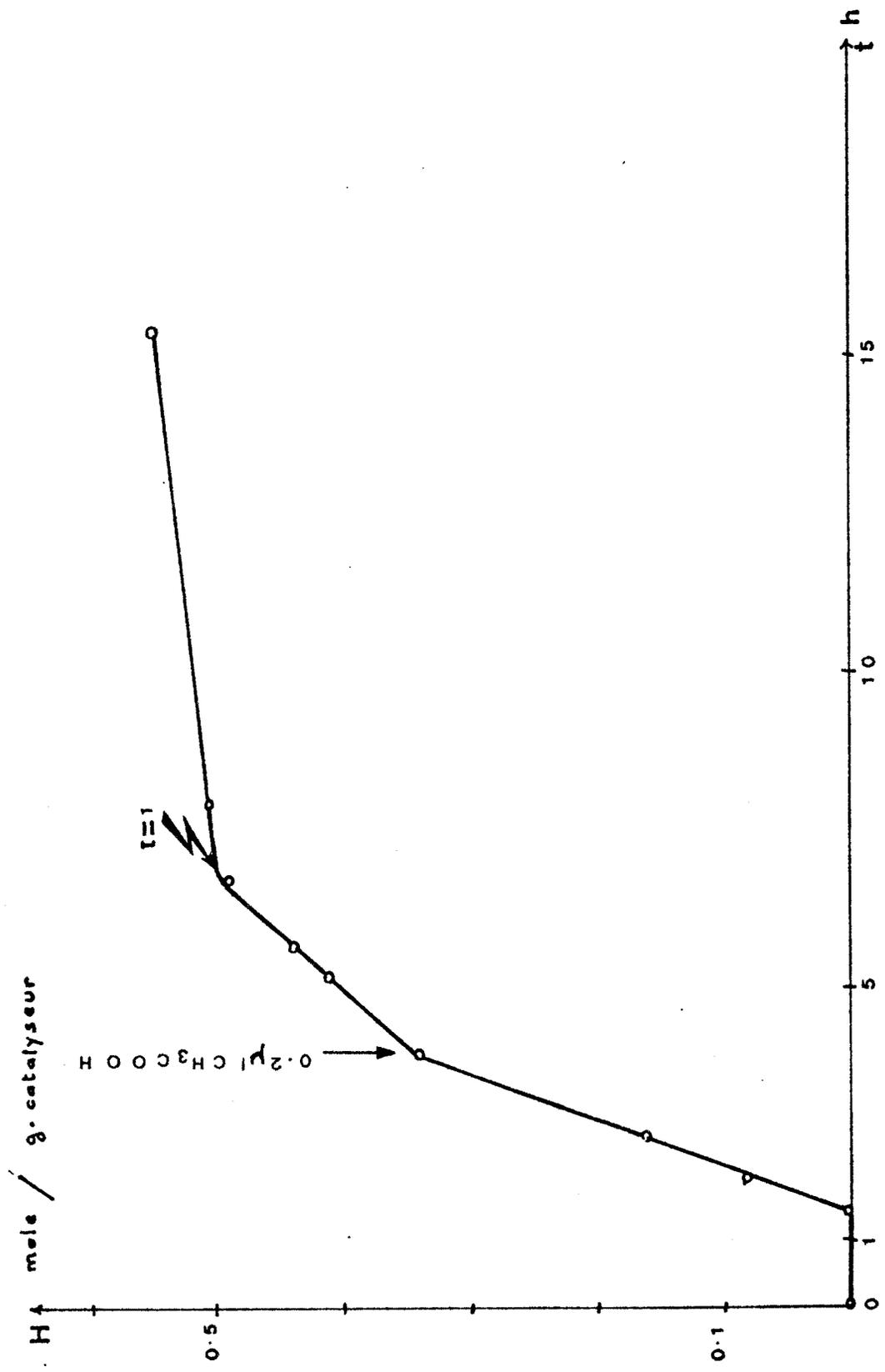
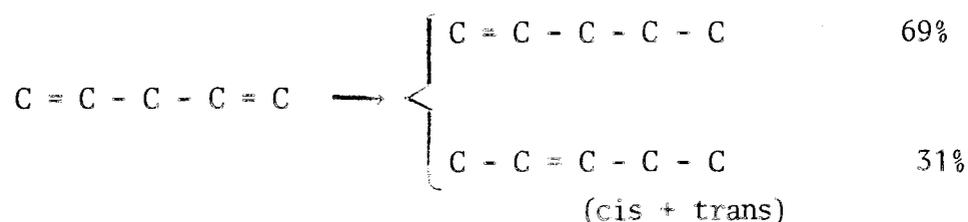
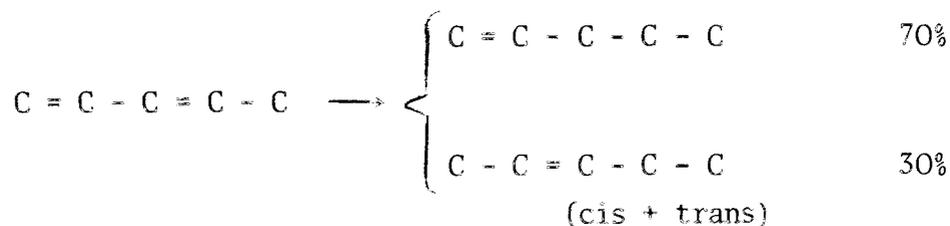


fig. xviii

HYDROGENATION DU PIPERYLENE

C - HYDROGENATION EN COMPETITION DU PIPERYLENE ET DU PENTADIENE-1,4 -

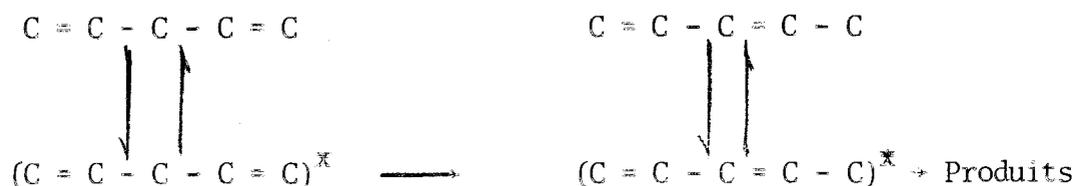
Nous avons pu voir, dans les deux premières parties du chapitre II, que le diène-1,3 et le diène-1,4 conduisent à des produits de demi-hydrogénation identiques



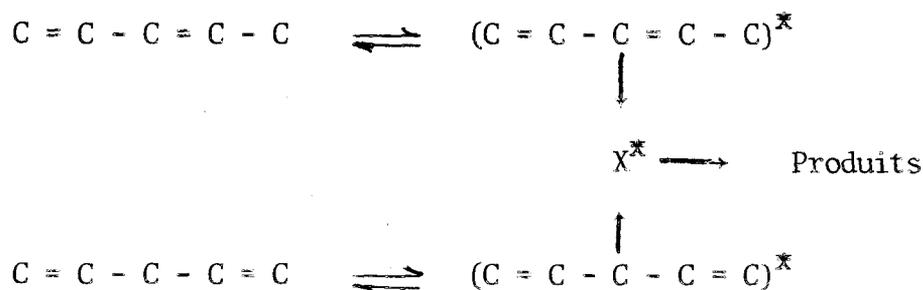
Il est déjà étonnant de trouver 70% de pentène-1 dans les produits d'hydrogénation du pipérylène alors que sur les catalyseurs métalliques classiques (24), les produits sont plutôt en conformité avec la règle de Lebedeff, qui favorise l'oléfine la plus substituée (hydrogénation de la double liaison la plus dégagée).

Mais le plus surprenant est la présence de 31% de pentènes-2 dans les produits primaires d'hydrogénation du pentadiène-1,4. Dufau a clairement montré qu'il ne peut s'agir d'un produit d'isomérisation du pentène-1. L'identité des produits formés par hydrogénation du diène conjugué ou du diène non conjugué ne peut s'expliquer que par deux grands types de mécanisme :

- Mécanisme I : la conjugaison du diène-1,4 précède son hydrogénation :



- Mécanisme II : les deux diènes s'hydrogènent en passant par un intermédiaire commun adsorbé X^* :



Une étude cinétique de l'hydrogénation en compétition des deux diènes doit permettre de choisir entre ces deux mécanismes.

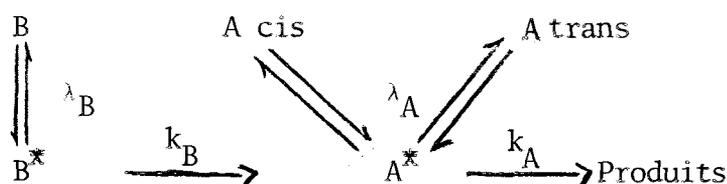
Une étude théorique préalable nous permettra d'établir les lois cinétiques auxquelles nous tenterons de confronter nos résultats expérimentaux.

1° - Etude théorique du mécanisme I :

Selon ce mécanisme "rateau", l'hydrogénation du diène-1,4 passe entièrement par sa conjugaison.

En notant A le diène conjugué $C = C - C = C - C$

et B le pentadiène-1,4 $C = C - C - C = C$ (a et b leurs fractions molaires), le schéma réactionnel de ce mécanisme s'écrit :



(* : espèces adsorbées)

Selon nos notations habituelles k_A et k_B sont les constantes de vitesses des réactions superficielles (supposées du premier ordre par rapport aux espèces adsorbées), λ_A et λ_B les coefficients d'adsorption de A et B.

Soient θ_A et θ_B les fractions de la surface du catalyseur recouvertes respectivement par A et B, les équations cinétiques sont :

$$-\frac{da}{dt} = k_A \theta_A - k_B \theta_B$$

$$-\frac{db}{dt} = k_B \theta_B$$

Nous supposons de plus que les réactions superficielles sont suffisamment lentes pour que les équilibres d'adsorption-désorption ne soient pas limitants et postulons un isotherme de la forme Langmuir généralisé :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A a}{F(\theta)} \quad \theta_B = \frac{\lambda_B b}{F(\theta)}$$

par lequel chaque espèce A ou B est adsorbée proportionnellement à sa fraction molaire sur la fraction libre du catalyseur (la fonction $F(\theta)$ non explicitée, traduit l'état de recouvrement de la surface).

En portant l'expression de l'isotherme dans les équations cinétiques on obtient :

$$-\frac{da}{dt} = \frac{k_A \lambda_A a - k_B \lambda_B b}{F(\theta)}$$

$$-\frac{db}{dt} = \frac{k_B \lambda_B b}{F(\theta)}$$

Ce système n'est pas intégrable par rapport au temps car la fonction de recouvrement $F(\theta)$ n'est pas explicitée.

Par contre, si on élimine le temps en faisant le rapport des deux équations, on élimine en même temps la fonction $F(\theta)$; on obtient :

$$\frac{da}{db} = \frac{k_A \lambda_A}{k_B \lambda_B} \frac{a}{b} - 1$$

de la forme

$$\frac{da}{db} = r \frac{a}{b} - 1$$

où

$$r = \frac{k_A \lambda_A}{k_B \lambda_B} = \text{constante} \geq 1$$

Dans le cas général où r est différent de 1, cette équation s'intègre en

$$a = K b^r - \frac{1}{1-r} b$$

où la constante K est déterminée par les conditions initiales

$$a_0 = K b_0^r - \frac{1}{1-r} b_0$$

Il vient finalement :

$$\log \frac{a_0 + \frac{1}{1-r} b_0}{a + \frac{1}{1-r} b} = r \log \frac{b_0}{b} \quad (I)$$

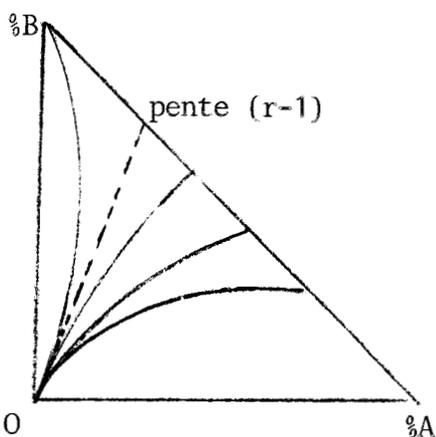
On remarque immédiatement qu'une telle loi cinétique implique que toutes les "trajectoires réactionnelles" du diagramme $b = f(a)$ tendent vers une tangente commune lorsque a et b tendent simultanément vers zéro :

$$\frac{a}{b} = K b^{r-1} - \frac{1}{1-r}$$

$$\frac{a}{b} \rightarrow -\frac{1}{1-r} \quad \text{quand } b \rightarrow 0$$

autrement dit $\frac{b}{a} \rightarrow r-1 \rightarrow$ quand a et b tendent vers zéro.

On reconnaît en cette tangente commune un mélange "en équilibre cinétique" qui correspond à une trajectoire rectiligne dans le diagramme $b = f(a)$:



On vérifie aisément qu'un mélange initial de composition

$$\frac{b_0}{a_0} = r - 1$$

évoluant suivant la loi :

$$a = \frac{a_0 + \frac{1}{1-r} b_0}{b_0^r} b^r - \frac{1}{1-r} b$$

gardera une composition relative constante en A et B :

$$a = - \frac{1}{1-r} b$$

identique à sa composition initiale :

$$\frac{b}{a} = r - 1 = \frac{b_0}{a_0}$$

Ceci nous montre que, dans le cas général où r n'est pas infiniment grand, les courbes du diagramme $b = f(a)$ ne seront pas tangentes à l'origine à l'axe B, mais à la droite de pente $\frac{b}{a} = r - 1$.

En particulier, les mélanges initiaux riches en B ($\frac{b}{a} > r - 1$) et en particulier B pur, doivent s'hydrogéner en s'enrichissant relativement en A. (Voir diagramme page 28).

En tout état de cause on devrait voir se désorber du pipérylène (A) en partant de pentadiène-1,4 (B) pur.

Un calcul numérique simple suffit pour montrer que :

- si $r = 2$ on verra jusque 25% de pipérylène désorbé en cours d'hydrogénation du pentadiène-1,4,
- si $r = 15$ on en verra jusque 5,5%,
- il faut atteindre des valeurs de r voisines de 100 pour que le pipérylène désorbé en cours d'hydrogénation du pentadiène-1,4 n'atteigne pas 1%.

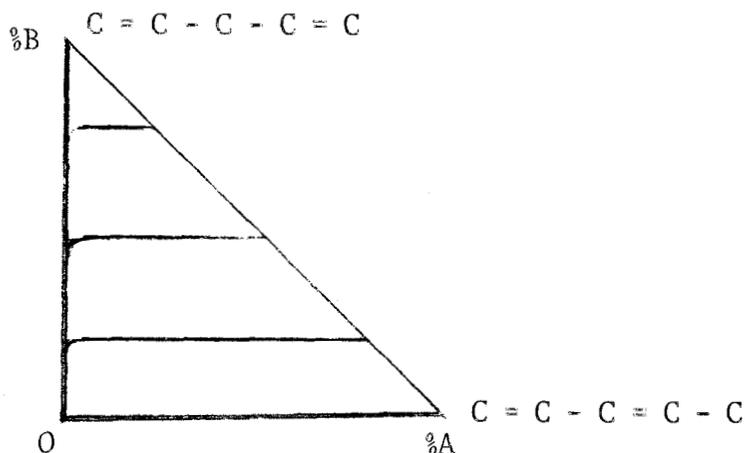
Nous pouvons d'ores et déjà affirmer que nous n'avons jamais observé la moindre trace de pipérylène en cours d'hydrogénation du pentadiène-1,4. Nous pouvons formellement prétendre que, compte tenu de la sensibilité de notre méthode d'analyse, nous pourrions en observer des proportions au moins égales à 0,1%. Nous avons d'autre part montré au chapitre II A), qu'on ne peut pas invoquer une désorption lente de A pour expliquer son absence dans la phase fluide.

En conclusion, le mécanisme de type I, étudié ci-dessus, ne pourra être envisagé en pratique que dans la mesure où

$$r = \frac{k_A \lambda_A}{k_B \lambda_B}$$

est très grand, c'est-à-dire dans le cas où, en compétition, le pipérylène se révèle beaucoup plus réactif que le pentadiène-1,4.

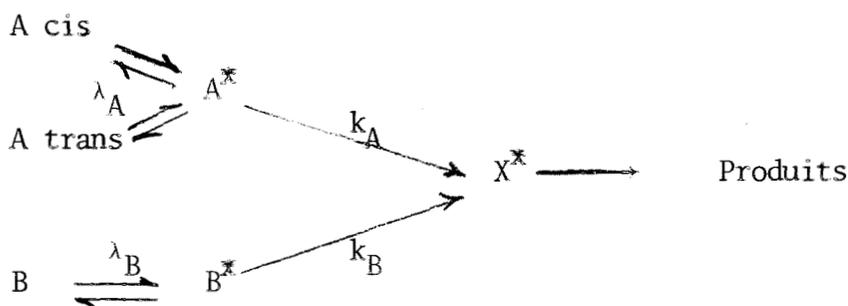
Nous pouvons même affirmer que ce mécanisme ne sera plausible que dans la mesure où le pipérylène inhibe très franchement l'hydrogénation du diène-1,4, comme sur le diagramme suivant :



2° - Etude théorique du mécanisme II :

Les deux diènes s'hydrogènent en passant par un intermédiaire commun X^* . Les étapes de formation de X^* doivent être irréversibles pour interdire toute possibilité de conjugaison du diène-1,4 (B) par l'intermédiaire de X^* . Par contre, certains précurseurs adsorbés de X doivent permettre l'isomérisation cis-trans du diène-1,3 (A).

Le schéma le plus général de ce mécanisme est :

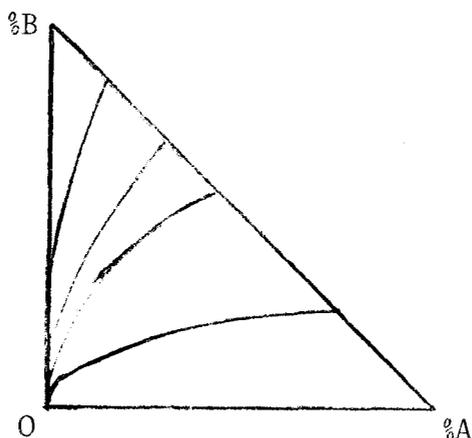


Selon ce schéma, les espèces insaturées A et B disparaissent en suivant la loi de l'hydrogénation en compétition établie par Maurel et Tellier (25) et appliquée par ces auteurs à un grand nombre de couples d'hydrocarbures monoéthyléniques :

$$\log \frac{a_0}{a} = r \log \frac{b_0}{b} \quad (\text{II})$$

où $r = \frac{k_A \lambda_A}{k_B \lambda_B}$ est le rapport des réactivités des substrats A et B en compétition.

Selon la loi cinétique (II), toutes les trajectoires réactionnelles du diagramme $b = f(a)$ admettent pour tangente commune l'axe B, ceci quelle que soit la valeur numérique de r ($r > 1$).



C'est dans ce détail que réside la différence essentielle avec la loi cinétique

$$\log \frac{a_0 + \frac{1}{1-r} b_0}{a + \frac{1}{1-r} b} = r \log \frac{b_0}{b} \quad (\text{I})$$

établie pour le mécanisme I.

Les trajectoires selon (I) ne sont tangentes à l'axe B que si r est très grand.

Les trajectoires selon (II) sont tangentes à l'axe B quelle que soit la valeur de r .

On voit donc comment une détermination expérimentale du rapport de compétition r entre le pipérylène et le pentadiène-1,4 nous permettra sans doute de choisir entre les deux mécanismes :

- Si r n'est pas infiniment grand, seul le mécanisme II (intermédiaire commun) est compatible avec des trajectoires tangentes à l'axe B (pas de pipérylène désorbé au cours de l'hydrogénation du pentadiène-1,4).

- Si r est infiniment grand, les lois cinétiques I et II deviennent identiques et le choix entre les deux mécanismes n'est plus possible.

3° - Résultats expérimentaux :

Le diagramme XIX regroupe un ensemble de trajectoires réactionnelles suivies au départ

- de pipérylène pur (axe horizontal)
- de pentadiène-1,4 pur (axe vertical)
- de quatre mélanges de ces deux diènes.

Signalons tout de suite que ces résultats sont antérieurs à la mise en évidence du poison accompagnant le diène-1,4. L'effet de ce poison se fait sentir sur l'activité du catalyseur mais ne doit pas en principe modifier l'allure générale du diagramme XIX indépendant du temps. La théorie de l'hydrogénation en compétition (25) prévoit en effet que le rapport des réactivités en compétition de deux substrats ne peut être affecté par les paramètres masse, état d'encrassement, état d'empoisonnement du catalyseur.

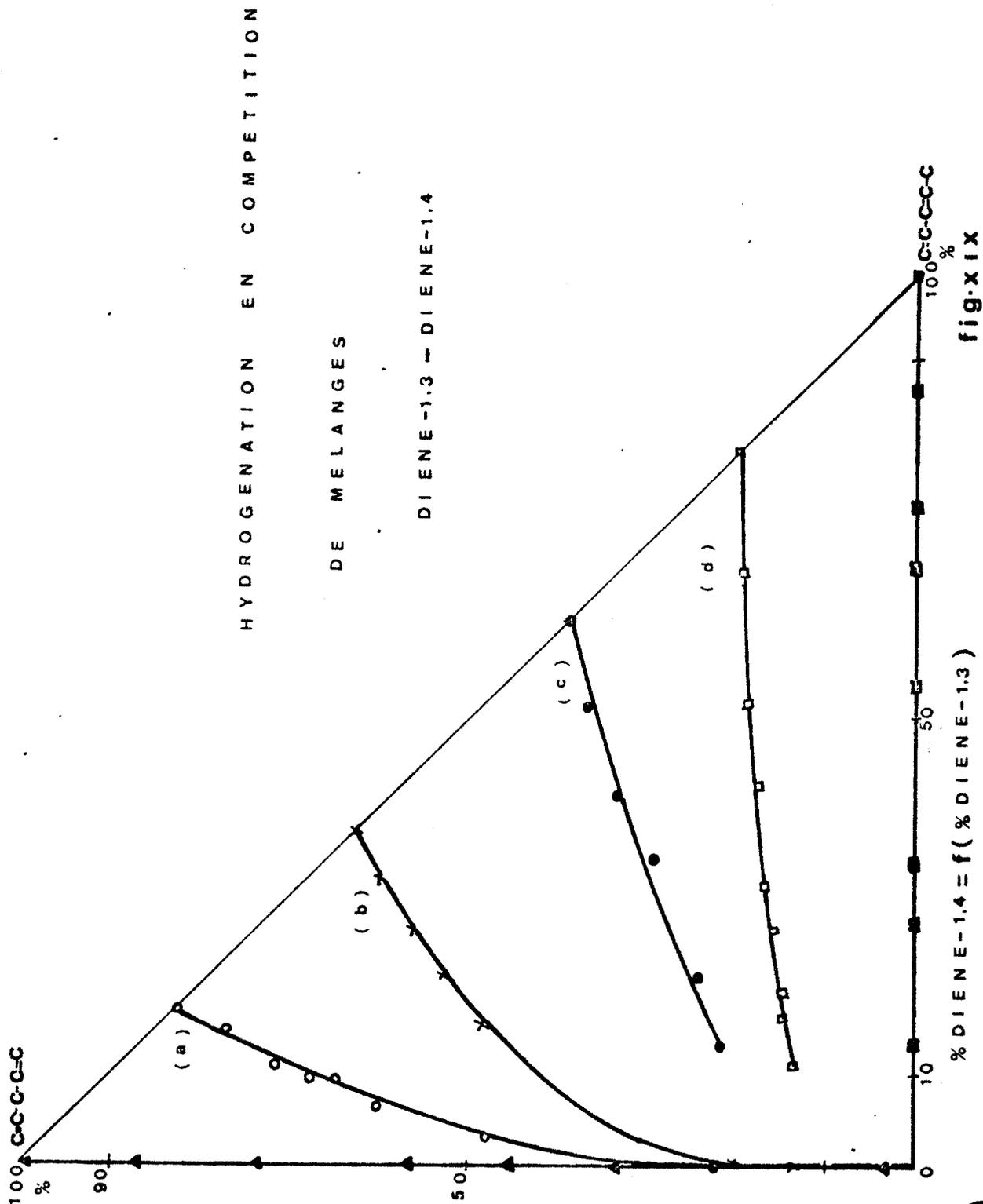
Nous nous garderons bien cependant d'être catégoriques en ce qui concerne l'effet d'un poison sur la compétition. Cet effet peut être nul dans la mesure où le poison se contente d'encombrer la surface active sans en modifier les propriétés intrinsèques (poison "non sélectif"). Il peut fort bien ne pas être négligeable si l'adsorption du poison modifie les propriétés électroniques de la surface (poison "sélectif").

Quoi qu'il en soit, les trajectoires du diagramme XIX ne montrent pas un effet d'inhibition nette de l'hydrogénation du diène-1,4 par le diène-1,3.

Le diagramme XX traduit les trajectoires de XIX sous la forme :

$$\log \frac{(D_{1,3})_0}{D_{1,3}} = r \log \frac{(D_{1,4})_0}{D_{1,4}}$$

Pour chaque trajectoire, la linéarité est vérifiée d'une manière assez satisfaisante. La pente r de chaque droite varie cependant d'une trajectoire à l'autre, comme le montre le tableau (voir page suivante) :



BUS
LILLE.

fig. xix

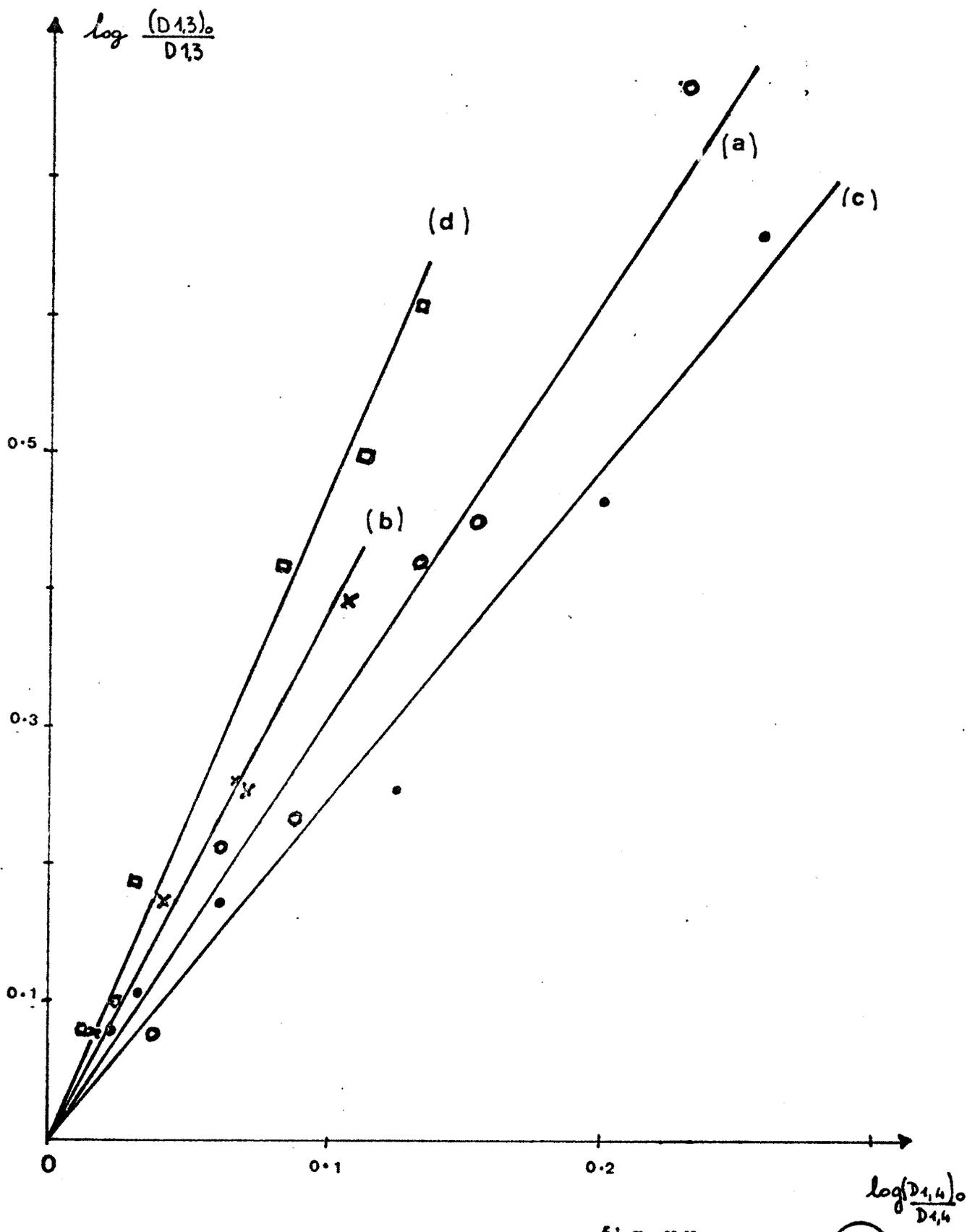


fig. xx



hydrogénations compétitives

Trajectoire	Mélange initial		r
	a ₀	b ₀	
d	0,800	0,200	5
c	0,611	0,389	2,5
b	0,378	0,622	4
a	0,178	0,822	3

Bien qu'elle soit raisonnable vis-à-vis de la dispersion expérimentale, cette variation de 2,5 à 5 du rapport de compétition selon le mélange de diènes de départ, ne peut s'expliquer théoriquement autrement que par une mauvaise reproductibilité des différents échantillons de catalyseur. On sait en effet que le véritable catalyseur est généré "in situ" et on peut penser que sa nature peut être influencée par certains paramètres de sa réduction (en particulier on ne peut exclure à ce stade l'hypothèse de l'influence du poison présent dans le substrat).

L'expérience décrite par les diagrammes XXI et XXII montre bien que, sur un échantillon de catalyseur donné, le rapport de compétition r est indépendant de la composition du mélange hydrogéné :

- On hydrogène un mélange constitué initialement de 59% de pentadiène-1,4 et 41% de pipérylène.
- Lorsque le taux d'hydrogénation a atteint la valeur $\tau = 0,42$ (point M), on introduit dans l'autoclave une certaine quantité de pipérylène de manière à amener le point représentatif du nouveau mélange en M'.
- On poursuit l'hydrogénation.

Le diagramme XXII montre que le rapport de compétition est $r = 2,5$ pour les deux tronçons de trajectoire.

H Y D R O G E N A T I O N E N C O M P E T I T I O N

de $C=C-C=C$ et de $C=C-C=C$

% DIENE-1.4 = f (% DIENE-1.3)

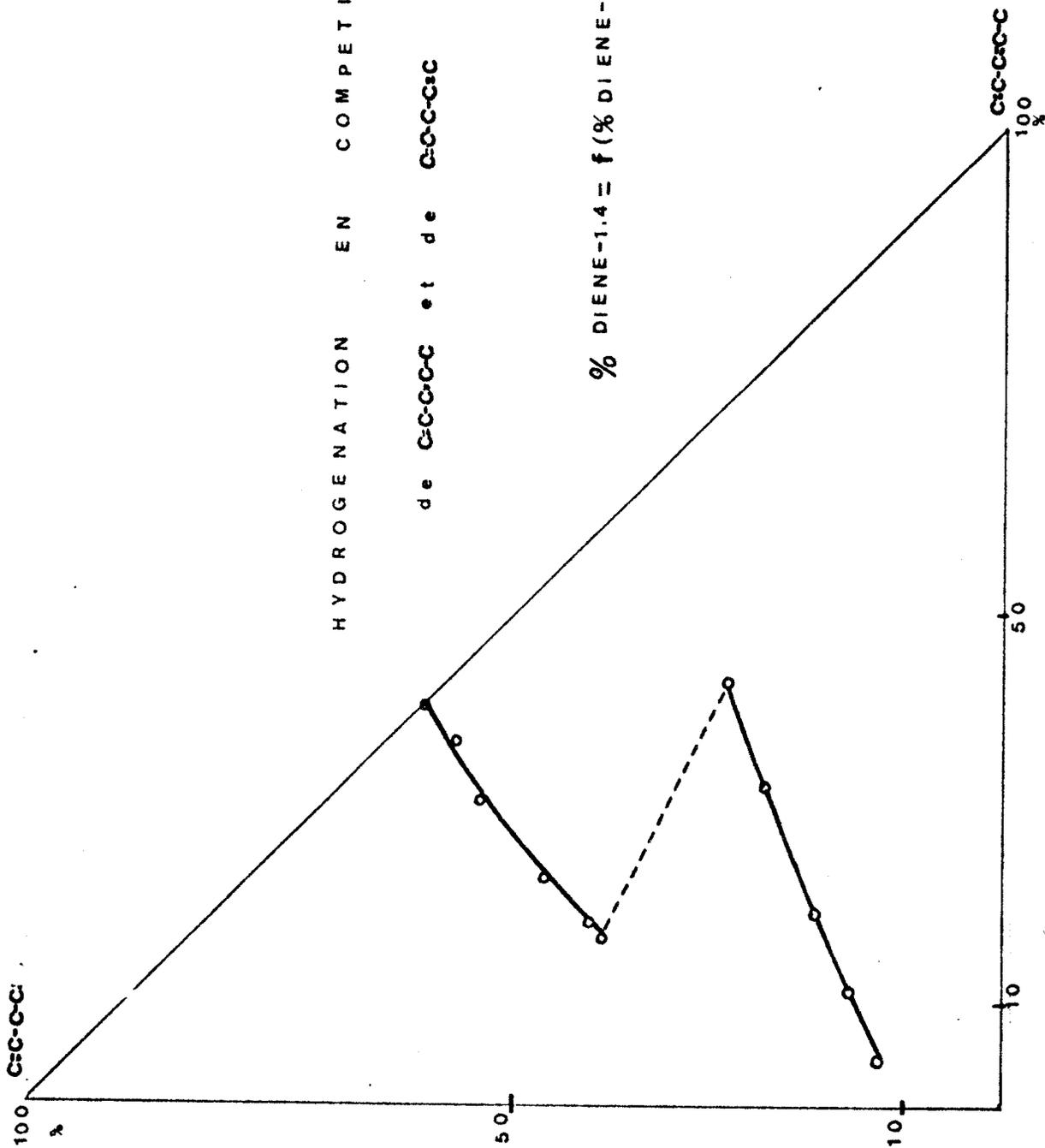


fig. XXI



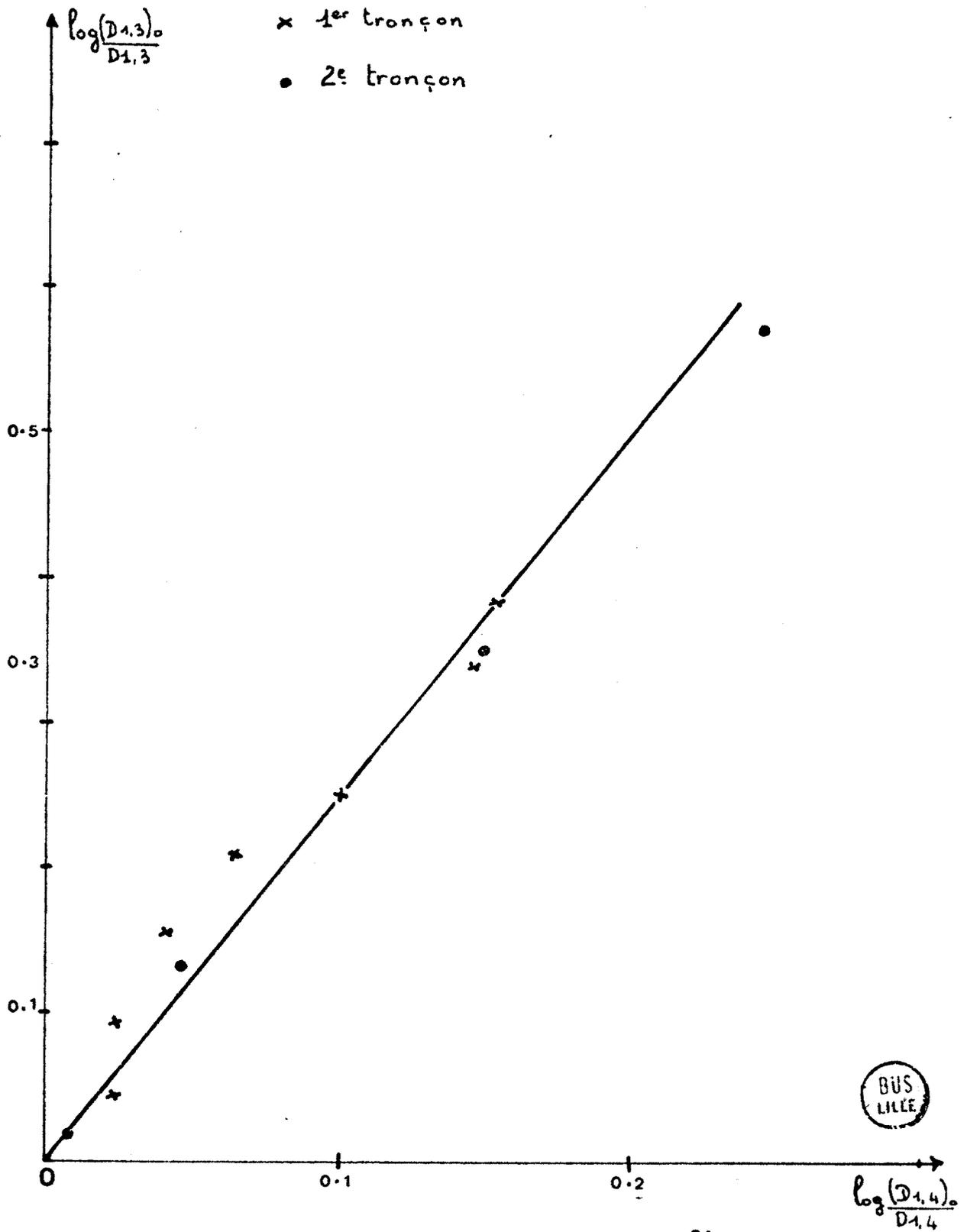


fig.xxii

hydrogénation compétitive

Remarquons en passant que la recharge du réacteur en pipérylène, exempt de poison, n'a pas modifié l'état d'empoisonnement du catalyseur. En aurait-il bien été de même si, au lieu de pipérylène pur, nous avions ajouté du pentadiène-1,4 souillé de poison ?

Faute de matière première disponible, nous n'avons pu faire qu'un seul essai d'hydrogénation en compétition avec du pentadiène-1,4 "A" (source Aldrich). L'activité du catalyseur est satisfaisante : $A_{0,5} = 0,17 \text{ moleH}_2/\text{h.g.}$. Cet essai est décrit par les diagrammes XXIII et XXIV. Le rapport de compétition $r = 2,2$ n'est pas très éloigné de ceux déterminés en présence de poison.

4° - Produits d'hydrogénation :

Dans tous nos essais d'hydrogénation en compétition nous n'avons jamais détecté la présence de saturé n pentane avant la disparition totale des deux diènes.

Le diagramme XXV relatif à l'unique compétition menée avec du pentadiène-1,4 "A", non suspect d'empoisonnement, illustre la parfaite sélectivité de notre catalyseur.

On remarque que, malgré les vitesses de disparition inégales des deux diènes, les produits monoéthyléniques sont dans un rapport constant :

$$\frac{\text{Pentène-1}}{\Sigma \text{ Pentènes-2}} = \frac{71}{29}$$

On constate aussi, dans la deuxième phase de l'hydrogénation ($1 < \tau < 2$) que le pentane se forme surtout aux dépens du pentène-1 (ce qui est en accord avec la règle de Lebedeff). Le léger accroissement des pentènes-2 traduit le fait que le pentène-1 s'isomérisé en cours d'hydrogénation.

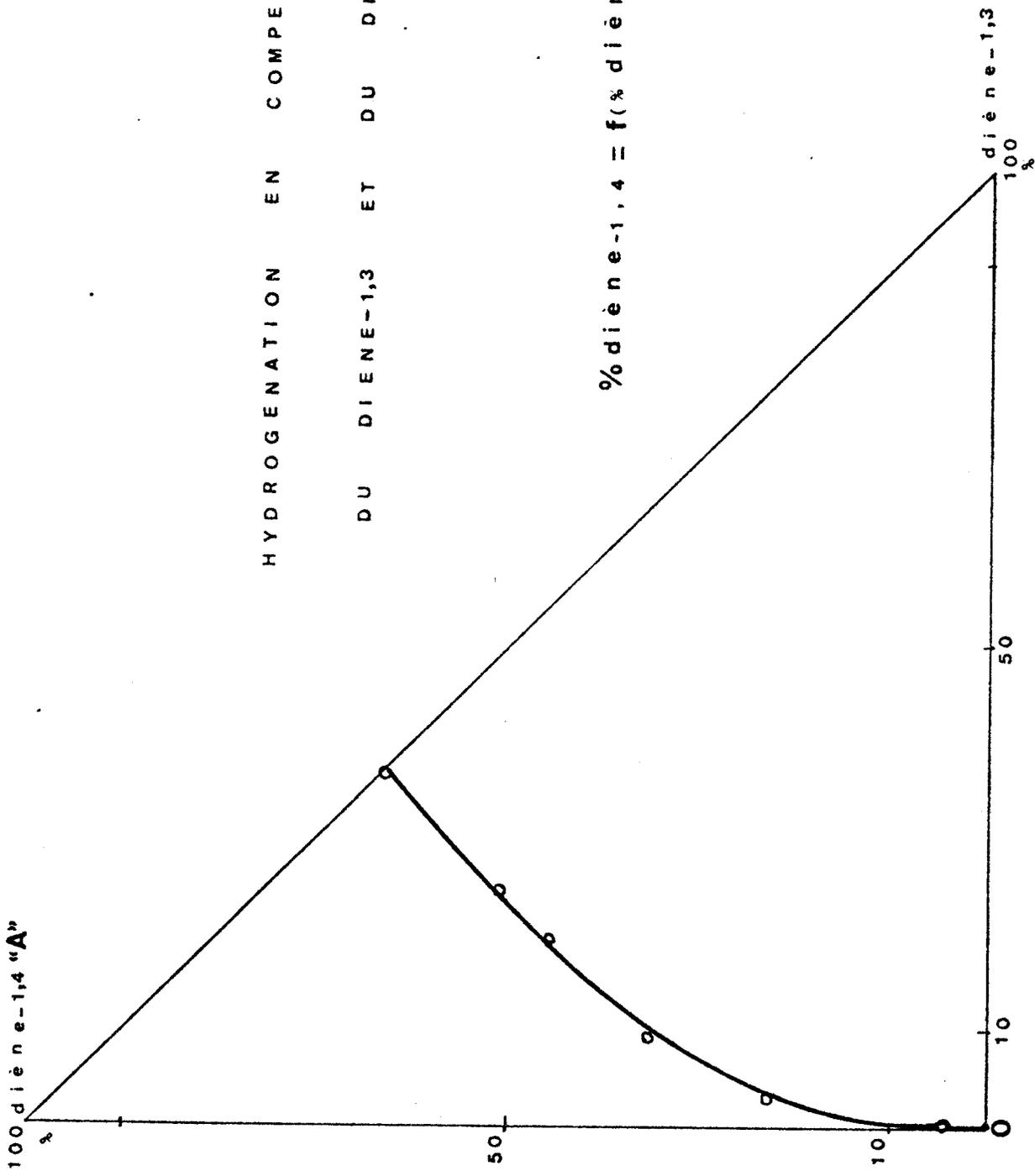
La très nette dominance du pentène-1 dans les produits primaires se retrouve dans tous nos essais. Le diagramme XXVI décrit la composition des produits primaires pentène-1, pentène-2 cis et pentène-2 trans à $\tau = 1$ en fonction du mélange de diènes mis en hydrogénation.

On voit que, en dépit du poison introduit avec le pentadiène-1,4 ex acétate, on ne constate aucune variation significative dans la composition des produits suivant la nature du diène hydrogéné.

100 diène-1,4 "A"

HYDROGENATION EN COMPETITION
DU DIENE-1,3 ET DU DIENE-1,4 "A"

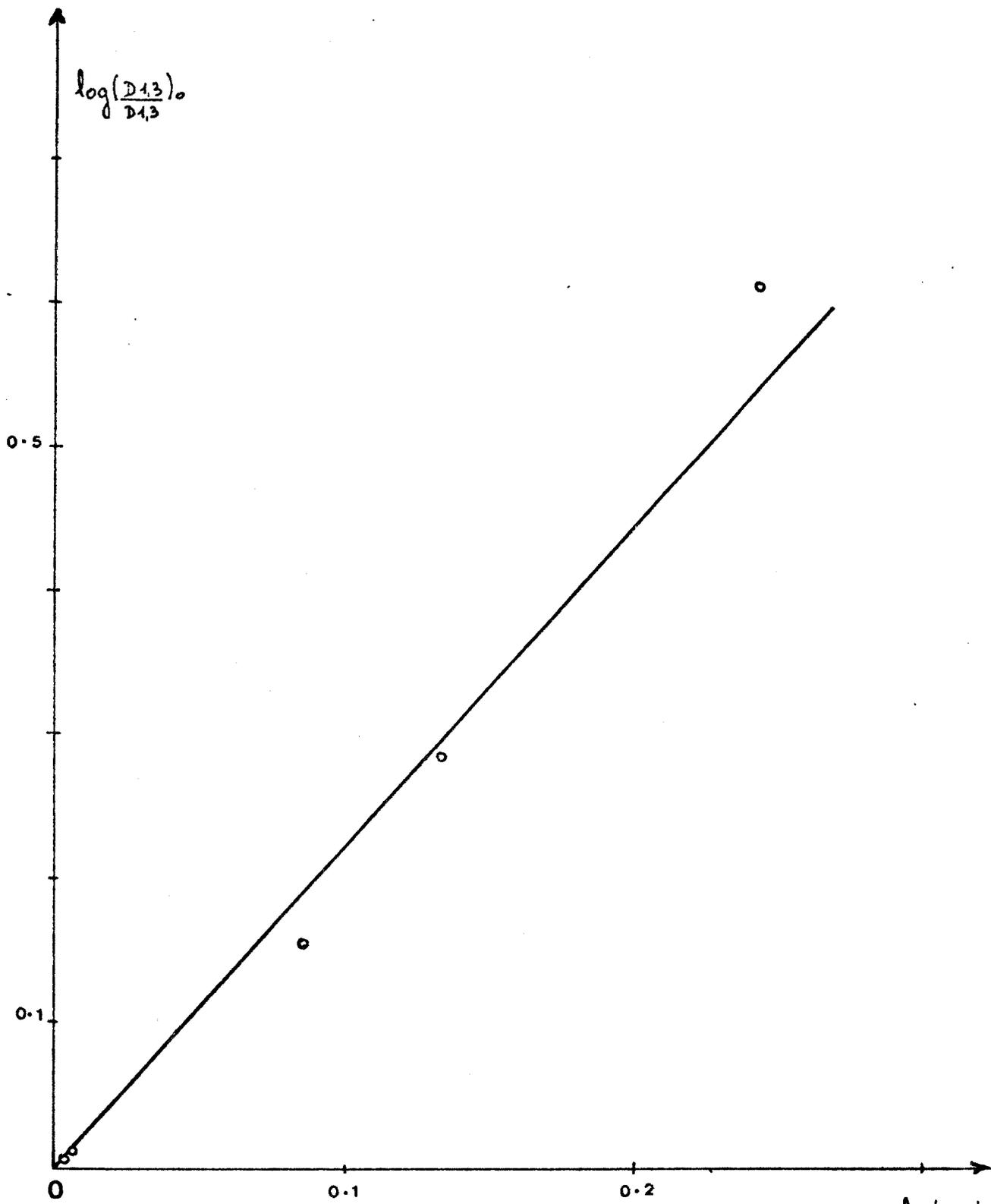
% diène-1,4 = f(% diène-1,3)



diène-1,3
100 %

fig. xxiii





hydrogénation

compétitive

fig·XXIV



% produits = f(τ)

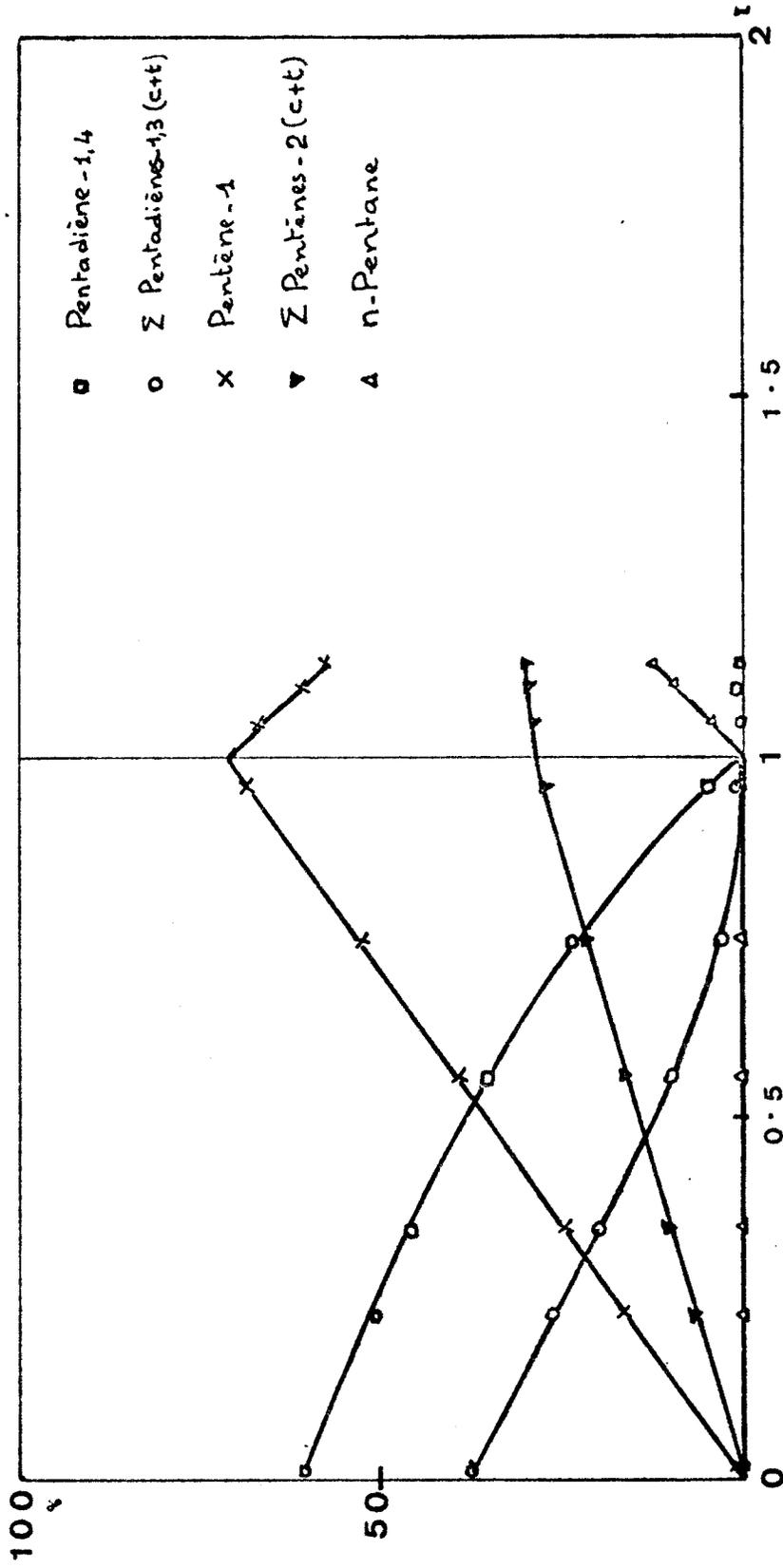


fig. xxv



hydrogénation compétitive Diène-1,3 Diène-1,4

Diagramme
des produits en fonction de la
Composition de mélange de
diènes initial.

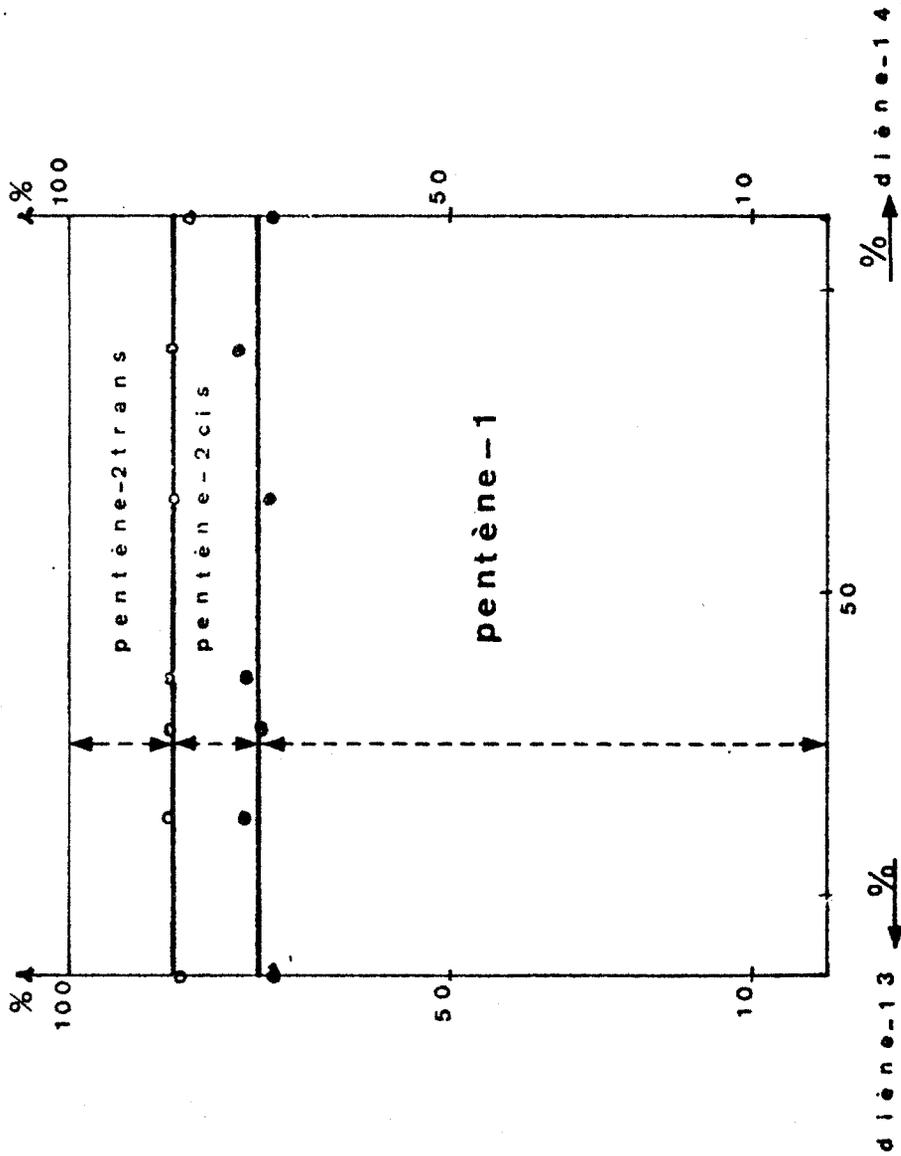


fig. xxvi

BUS
LILLE

La composition moyenne des produits primaires d'hydrogénation de l'un ou l'autre diène est :

Pentène-1	= 72%
Pentène-2 cis	= 13%
Pentène-2 trans	= 15%

Conclusion :

L'étude de l'hydrogénation du pipérylène et du pentadiène-1,4 nous a permis de montrer que

- ces diènes conduisent aux mêmes produits primaires d'hydrogénation. Ces produits sont caractérisés par une nette dominance du pentène-1,
- l'identité des produits obtenus à partir du diène conjugué et du diène non conjugué ne peut s'interpréter que par un mécanisme dans lequel ces deux diènes s'hydrogènent par l'intermédiaire d'une espèce adsorbée commune. En effet, la valeur expérimentale (2,2 à 5) du rapport des réactivités en compétition des deux diènes est beaucoup trop faible pour permettre d'expliquer qu'une éventuelle conjugaison du diène-1,4 ne se traduise pas par la désorption du diène conjugué intermédiaire,
- le catalyseur étudié est parfaitement sélectif : le saturé n-pentane n'apparaît que pour $\alpha = 1$, quel que soit le mélange de diènes hydrogénés.

-○○○○○○○-

CHAPITRE · III

-()-()-()-()-()-()-()-

D I S C U S S I O N

--0000000--

MECANISME DE L'HYDROGENATION DES DIENES SUR NOTRE CATALYSEUR

Dans les chapitres précédents nous avons pu montrer les faits suivants :

- Le pentadiène-1,3 subit l'isomérisation cis-trans en cours d'hydrogénation.
- Le pentadiène-1,4 ne se conjugue pas.
- Les deux diènes s'hydrogènent par l'intermédiaire d'une espèce adsorbée commune.
- Ils conduisent tous deux avec une très grande sélectivité à un mélange de pentènes où domine nettement le pentène-1.

Chacun de ces faits, pris isolément, peut recevoir de multiples explications basées sur des concepts classiques : adsorption sélective, semi-hydrogénation réversible, réactions superficielles de vitesses inégales..., mais leur conjonction implique, sinon un mécanisme d'hydrogénation précis, tout au moins certains grands axes de ce mécanisme.

Ce sont ces grandes directions du mécanisme que nous voudrions discuter ici en guise de conclusion.

C'est bien entendu l'espèce commune que nous avons dénommée X^* qui est le pivot de ce mécanisme. Il est naturel de chercher pour X^* une structure qui l'apparente à ses deux précurseurs qui sont :

- le pentadiène-1,3 $CH_2 = CH - CH = CH - CH_3$
- le pentadiène-1,4 $CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$

La structure qui s'impose d'emblée est celle que l'on obtient à partir de l'un ou l'autre diène par arrachement d'un H allylique, ce qui conduit à un enchaînement de 5 carbones à l'état d'hybridation sp^2 .

C'est ici que se situe la première question sérieuse : sous quelle forme est arraché cet hydrogène ?

- Par rupture homopolaire ?

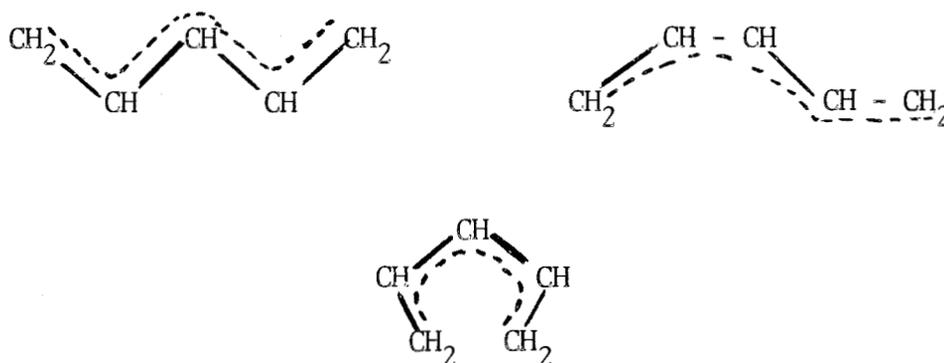


- Par rupture hétéropolaire ?



Autrement dit, nous avons déjà à choisir la place qu'occupe notre catalyseur dans la classification fondamentale proposée par Roginskii (26), dont Germain (27) a récemment souligné l'importance.

La rupture homopolaire (1ère classe de catalyse selon Roginskii) aboutit à une espèce X radicalaire de structure pentadiényle fortement stabilisée par résonance :



L'orbitale symbolisée par le trait pointillé est occupée par 5 électrons. Benson (28) attribue à une telle structure une énergie de résonance de 16 kcal/mole.

La rupture hétéropolaire (2ème classe de catalyse selon Roginskii) fait appel à des propriétés basiques du catalyseur qui arrache cette fois un proton et non plus un atome neutre.

L'anion pentadiényle qui en résulte a une structure très analogue à celle du radical précédent, à ceci près que l'orbitale moléculaire qui intéresse les 5 carbones contient cette fois 6 électrons. La stabilisation par résonance se conçoit aisément vu les possibilités de délocalisation de la charge négative

dans l'édifice anionique (29).

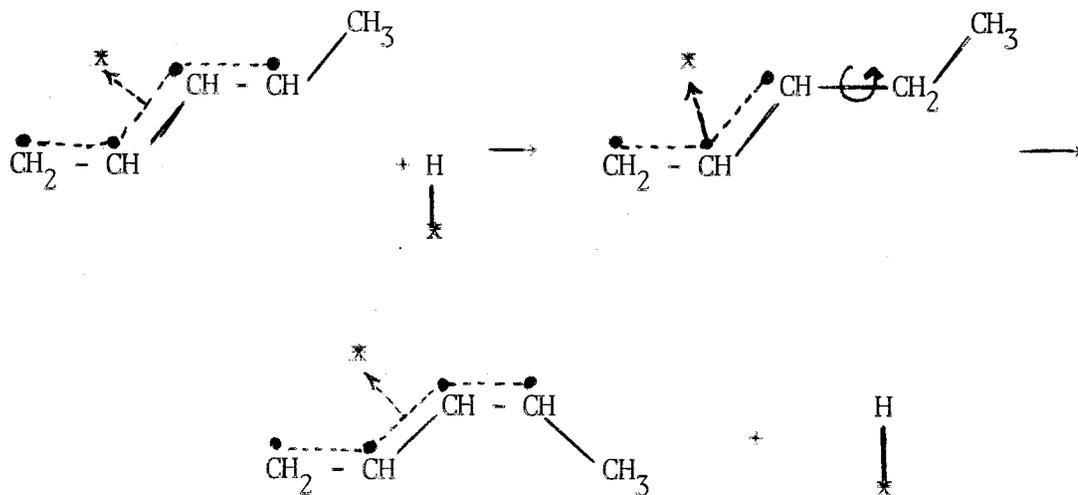
Nous envisagerons successivement les possibilités d'un mécanisme radicalaire, puis d'un mécanisme ionique.

1° - Mécanisme radicalaire :

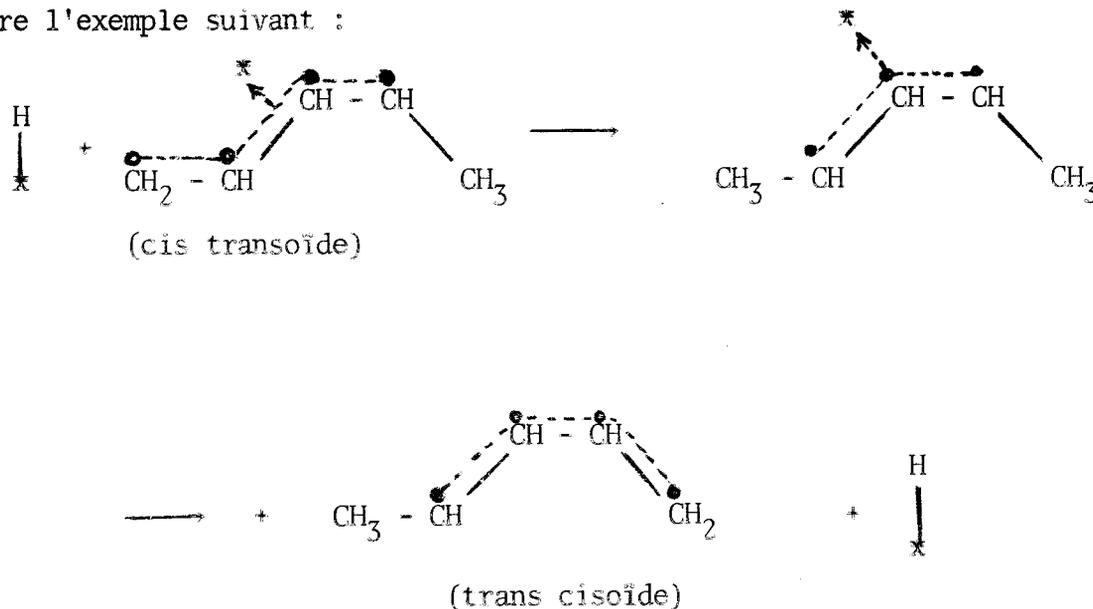
Convenons tout d'abord, dans un souci de simplification de l'écriture des formules des espèces adsorbées, que tout électron de valence qui ne participe pas implicitement à une liaison C - C ou C - H σ sera noté par un point localisé sur le carbone "d'origine". Il est bien évident que cette écriture est abusivement simpliste, car ce sont justement de tels électrons qui participent à la liaison radical pentadiényle-catalyseur et à la structure résonnante du radical. Nous rappellerons cette résonance en reliant symboliquement ces électrons par un trait pointillé sensé représenter l'orbitale qu'ils occupent. La liaison radical-site catalytique est, nous le pensons, du type π , pour la simple raison qu'une adsorption multiple par des liaisons de type σ est tout de suite compliquée par des contraintes d'ordre géométrique (distances, angles de liaison, proximité des sites...). Cette liaison sera figurée par une flèche pointillée ----> *.

Voyons comment peut s'écrire, avec ces conventions, le mécanisme de l'isomérisation cis-trans du pentadiène-1,3 : ce mécanisme ne doit pas utiliser l'espèce X* (5 carbones adsorbés), sinon il permettrait la conjugaison du pentadiène-1,4. Il doit donc se contenter d'espèces adsorbées sur au plus 4 carbones :

- Une première voie est l'hydrogénation réversible du carbone 4, libérant la libre rotation entre C₃ et C₄ :



- La seconde possibilité est l'hydrogénation réversible du carbone 1, avec isomérisation "en bloc" du système conjugué (hydrogénation en 1, déshydrogénation en 5). Un diène adsorbé sous sa conformation cisoïde deviendra cis, un diène adsorbé sous sa conformation transoïde deviendra trans comme le montre l'exemple suivant :



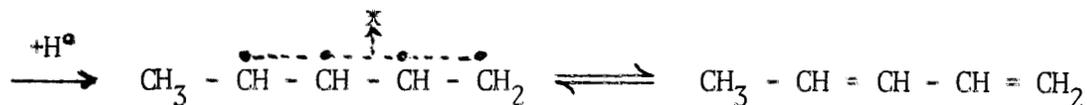
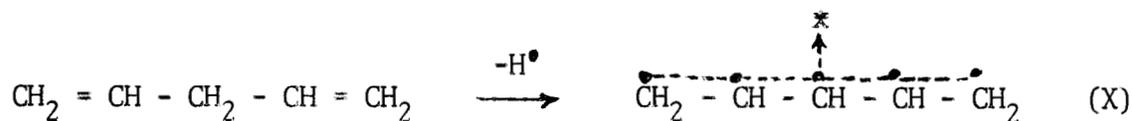
- En conclusion : l'isomérisation cis-trans du diène-1,3 exige une interconversion réversible entre les espèces adsorbées sur 3 et 4 carbones contigus.

Reprenons le problème de l'hydrogénation des diènes :

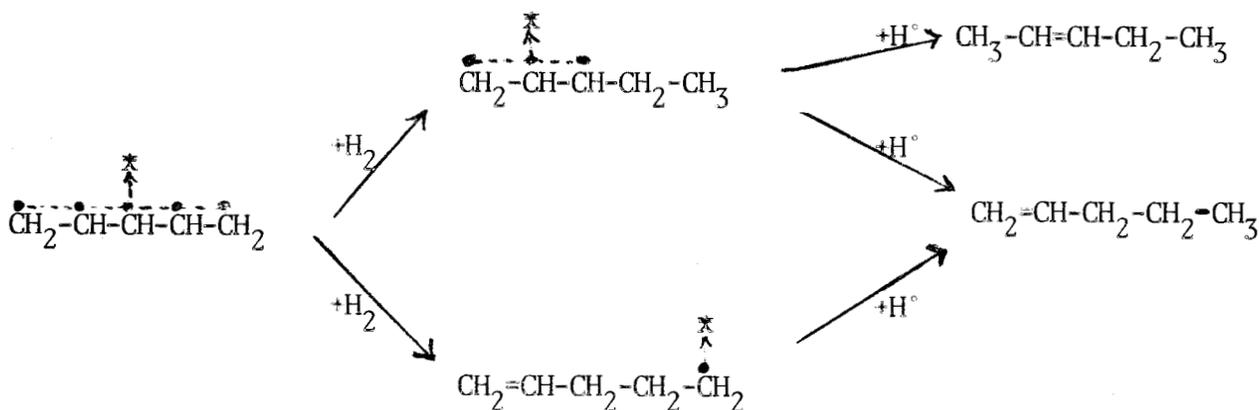
- Le passage du pentadiène-1,3 adsorbé sur 4 carbones au radical pentadiényle X^* adsorbé sur 5 carbones se fera, comme nous l'avons vu, par arrachement (irréversible) d'un atome H allylique.

- La structure non conjuguée du diène-1,4 complique sans doute son adsorption initiale sur le catalyseur, mais ceci doit être compensé par la labilité des deux atomes d'hydrogène de la position biallylique.

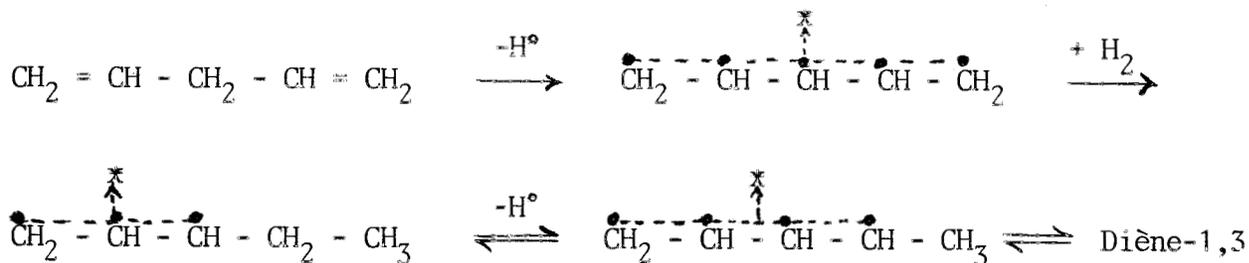
Nous savons déjà que l'espèce X se forme de façon irréversible. Une fois formée, elle ne peut plus évoluer que dans le sens d'une hydrogénation en hydrocarbures monoéthyléniques. Supposons en effet qu'il lui soit possible de refixer un atome H sur ses carbones terminaux ou central : c'est une voie ouverte à la conjugaison du diène-1,4, ce qui est contredit par l'expérience :



Pour se désorber sous forme de monooléfine, l'espèce X doit pourtant globalement fixer 3 atomes d'hydrogène. Même si on imagine qu'elle est suffisamment réactive pour fixer une molécule H₂ (soit 2 atomes en un seul processus), le seul mécanisme qui soit permis est :



On voit que l'on aboutit à une impasse car l'espèce $\text{CH}_2 - \overset{\text{X}}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ indispensable pour expliquer la formation de pentènes-2 (30%) est déjà un intermédiaire de l'isomérisation cis-trans du diène-1,3. Un tel intermédiaire permet encore la conjugaison du pentadiène-1,4 :



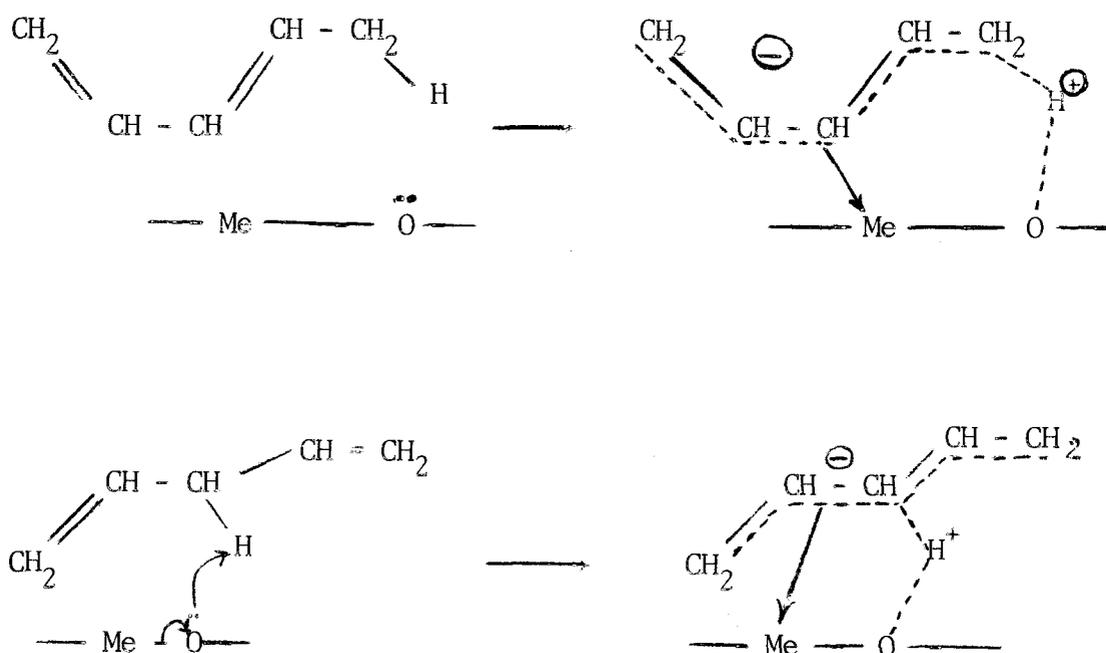
Il nous semble que ce mécanisme, par voie de radicaux, contient lui-même ses propres contradictions et qu'en conséquence il ne saurait être retenu.

2° - Mécanisme ionique :

Ce mécanisme suppose qu'un site actif du catalyseur est constitué de la juxtaposition :

- d'un élément accepteur d'électrons capable de se coordiner avec l'anion pentadiényle, vraisemblablement sous forme de complexe π . Ce rôle peut être joué par un cation métallique,

- d'un élément à caractère basique, capable de fixer le proton H^+ arraché à la position allylique. Ce rôle peut être joué par un atome d'oxygène :



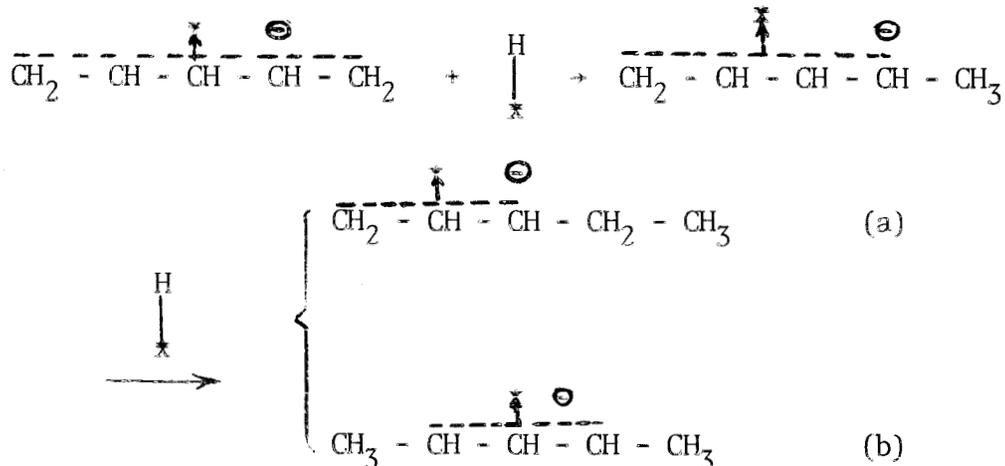
L'existence de tels sites est parfaitement concevable sur un catalyseur comme le nôtre, qui est de nature oxydique. La fixation d'une paire d'ions par un oxyde, avec adsorption simultanée d'un donneur et d'un accepteur d'électrons implique simplement un transfert électronique entre cation et anion((27) p.19)



L'activité catalytique d'un tel site est indubitablement liée au degré d'oxydation du cation et à l'accessibilité de l'oxygène : d'où peut être l'importance du traitement réducteur du catalyseur ?

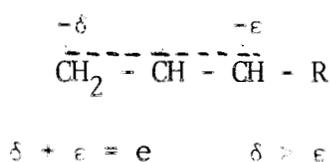
Pour les mêmes raisons que celles qui ont été exposées lors de l'évaluation d'un mécanisme radicalaire, nous devons supposer que la formation de l'anion pentadiényle à partir de l'un ou l'autre diène adsorbé est irréversible, (la réversibilité de ce processus ouvrirait la voie à la conjugaison du diène-1,4). Autrement dit, les diènes 1,3 et 1,4 sont trop "acides" pour récupérer le proton fixé au catalyseur (stabilité exceptionnelle de l'anion pentadiényle).

L'anion pentadiényle ne peut plus qu'évoluer par hydrogénation :

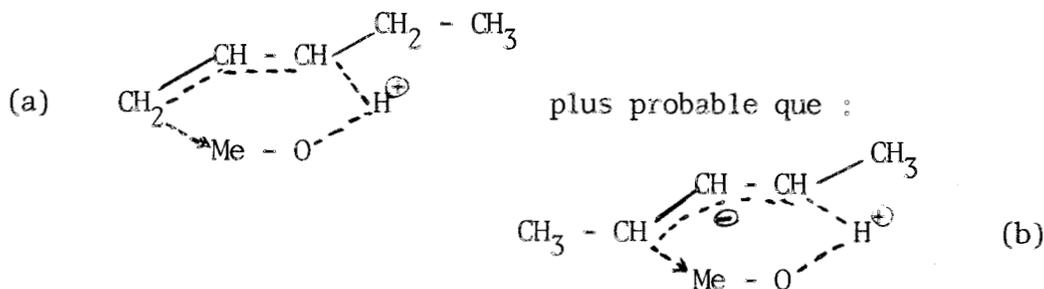


Nous voyons au moins deux raisons pour que l'espèce (a) soit plus favorisée que (b) :

- la probabilité statistique (2chances pour a, 1 chance pour b),
- la densité électronique plus importante sur le carbone terminal d'un anion allylique



qui favorise la coordination chaîne carbonée-métal par le carbone primaire :



(On sait par exemple qu'un organo-magnésien allylique a préférentiellement une structure primaire).

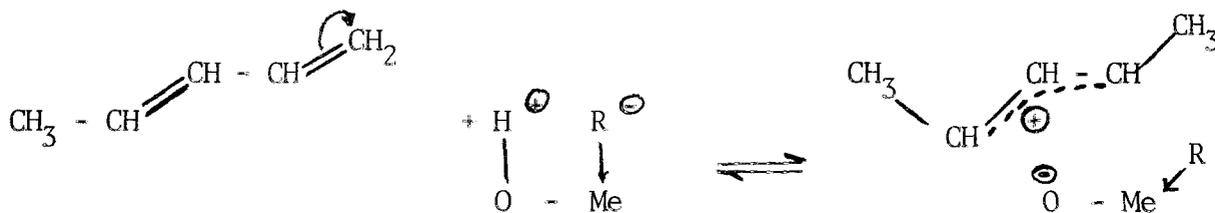
La désorption, à partir de (a) ou (b), des pentènes se fera par récupération du proton par l'anion allylique. On voit que (a) conduira préférentiellement au pentène-1, tandis que (b) ne peut donner que des pentènes-2 cis et trans. L'abondance relative de (a) explique la dominance du pentène-1 dans les produits.

Les espèces (a) et (b) sont aussi les espèces responsables de l'hydrogénation des pentènes sur ce catalyseur. La sélectivité du catalyseur s'explique ainsi en termes d'"acidités" comparées des diènes et des monoènes, ou plus exactement en termes de stabilités comparées de l'anion pentadiényle et des anions allyliques (bases conjuguées des "acides" précédents). Le catalyseur n'hydrogène pas les monoènes ("acides faibles") tant que des diènes ("acides plus forts") sont présents dans le milieu.

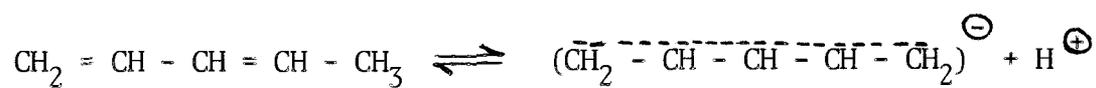
Le mécanisme ionique que nous proposons rend compte de plus de l'extrême sensibilité du catalyseur à des poisons acides comme l'acide acétique. On imagine aisément comment l'acide acétique peut s'adsorber et désactiver un site :



Il nous reste à expliquer comment le pentadiène-1,3 peut subir l'isomérisation cis-trans sur ce catalyseur en cours d'hydrogénation : dès qu'une certaine quantité de diène est adsorbée, il existe suffisamment de protons sur le catalyseur pour provoquer l'isomérisation du diène-1,3 par protonation réversible.



L'espèce intermédiaire est ici un carbocation. Sa formation fait appel, non plus aux propriétés "acides" du diène selon :



mais à ses propriétés "basiques" selon :



--oooOooo--

C O N C L U S I O N G É N É R A L E

--0000000--

Sur un catalyseur Cr, Cu, O, le pentadiène-1,4 et son isomère conjugué s'hydrogènent très sélectivement en conduisant à un mélange de pentène-1 et pentènes-2 (cis + trans) rigoureusement identique.

L'identité des produits obtenus à partir de l'un ou l'autre diène ne peut s'expliquer que par deux types de mécanismes d'hydrogénation :

- Mécanisme par conjugaison : le diène-1,4 se conjugue avant de s'hydrogéner.
- Mécanisme par intermédiaire commun : les diènes s'hydrogènent en passant par une espèce adsorbée commune.

Une étude cinétique théorique nous a permis de montrer que le mécanisme par conjugaison doit se traduire :

- soit par la désorption du diène conjugué intermédiaire de l'hydrogénation du diène-1,4,
- soit par une inhibition nette de l'hydrogénation du diène-1,4 par l'adsorption du diène-1,3.

L'étude cinétique expérimentale que nous avons menée nous a permis de montrer que :

- l'hydrogénation du diène-1,4 ne s'accompagne d'aucune désorption de diène-1,3,
- la compétition entre diène-1,3 et diène-1,4 traduit les réactivités peu différentes de ces deux diènes.

En conséquence, seul le mécanisme d'hydrogénation par un intermédiaire commun peut être retenu pour interpréter les faits expérimentaux.

Accessoirement, nous avons pu mettre en évidence un net effet d'empoisonnement du catalyseur étudié par l'acide acétique.

La discussion de nos résultats nous amène à postuler plusieurs structures possibles pour l'intermédiaire d'hydrogénation commun aux deux diènes. La formation de cet intermédiaire implique obligatoirement la rupture d'une liaison C - H allylique :

- L'hypothèse d'une rupture homopolaire, conduisant à un radical pentadiényle, ne permet pas d'exclure la conjugaison du diène-1,4 en cours d'hydrogénation. Cette contradiction avec nos observations expérimentales nous semble une raison suffisante pour infirmer ce mécanisme.
- Par contre l'hypothèse d'une rupture hétéropolaire :



faisant appel à des propriétés basiques du catalyseur est beaucoup plus séduisante. Elle permet d'expliquer :

- . l'effet d'empoisonnement marqué de l'acide acétique,
- . la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de l'hydrogénation des diènes : la base conjuguée d'un diène (anion pentadiényle) présente une stabilité plus forte que la base conjuguée d'une mono oléfine (anion allylique). L'adsorption préférentielle d'un diène s'interprète ainsi par son "acidité" marquée,
- . la prépondérance du pentène-1 dans les produits primaires d'hydrogénation, qui serait due à la densité de charge négative concentrée sur le C primaire de l'anion allylique.

Il faut noter cependant que nous n'expliquons pas certaines différences entre nos résultats et ceux de Dufau qui a observé l'apparition de pentane initial dans les produits d'hydrogénation du diène-1,4, observation que nous n'avons jamais pu confirmer.

C'est pourtant grâce à l'apparition aléatoire de pentane que nous avons été conduits à envisager et confirmer l'hypothèse d'un empoisonnement. Reconnaissons cependant que le poison que nous avons identifié, ne suffit pas à lui seul à expliquer les divergences de nos résultats avec ceux de Dufau.

Malgré quelques lacunes, le mécanisme d'hydrogénation des diènes sur chromite de cuivre que nous proposons a le mérite d'ouvrir certaines perspectives pour des travaux à venir. Nous ne précisons pas la nature des sites actifs (qui, dans notre esprit, sont constitués d'une association cation métallique - oxygène). L'identification du cation (?) métallique actif, son degré d'oxydation, restent liés à l'existence de la période d'induction (phase de réduction du catalyseur durant laquelle le diène joue indubitablement un rôle). Cependant, les propriétés basiques que nous attribuons à ces sites, sont de nature à orienter les investigations.

Le rôle, tout à fait particulier que jouent les H allyliques dans le mécanisme que nous proposons, pose le problème de l'hydrogénation du butadiène : ce diène conjugué, qui ne possède pas de position allylique, doit présenter un comportement particulier.

--oooOooo--

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--0000000--

A) CATALYSEUR -

Notre catalyseur, un chromite de cuivre commercial (dénomination T 970), dopé au manganèse, se présente sous la forme d'une poudre noire. Il a été fourni par la Société GIRDLER.

B) HYDROCARBURES -

1° - Pipérylène : (Pentadiène-1,3)

Pour nos expériences, le produit commercial (Technique), utilisé après une distillation soignée à pression atmosphérique et sous atmosphère d'azote, est constitué par environ :

- 70% de pentadiène-1,3 trans
- 30% de pentadiène-1,3 cis

$$Eb_{760} = 42,5 - 43^{\circ}C$$

Nous avons également utilisé du pentadiène-1,3 trans de pureté supérieure à 99%.

L'ensemble de ces produits est fourni par la Société FLUKA A.G..

2° - Pentadiène-1,4 :

Il provient de deux sources :

- préparation suivant le mode inspiré de ORGANIC SYNTHESSES (30) par pyrolyse du diacétate du pentanediol-1,5 :

- La deuxième source de pentadiène-1,4 est la Société "ALDRICH EUROPE" qui ne nous a pas précisé le mode de synthèse de son produit : de pureté chromatographique.

3° - Echantillons chromatographiques :

Les produits d'hydrogénation du pipérylène et du pentadiène-1,4 sont identifiés à l'aide d'échantillons authentiques :

- Pentène-1 : FLUKA pureté > 99,5%
- Pentène-2 trans : pureté ~ 99%
- Pentène-2 (cis + trans) : pureté > 99%
- Pentane : MERCK pureté > 99%

C) CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES -

Les analyses chromatographiques ont exigé l'utilisation de deux colonnes capillaires type "PERKIN ELMER", disposées en série :

- Colonne squalane (3 G2) de 50 mètres de longueur et de 0,25 mm de diamètre intérieur.

- Colonne phényl-silicone (12 G26) de 100 mètres de longueur et de 0,25 mm de diamètre.

La mise en série des deux colonnes est dictée par le fait suivant :

o sur la colonne squalane seule (3 G2), le n-pentane n'est pas séparé du pentène-2 trans

et o sur la colonne phényl-silicone (12 G26) le n-pentane n'est pas séparé du pentène-1.

La mise en série : 3G2 puis 12G26 donne une résolution complète de nos chromatogrammes.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- o Colonne 3G2 et 12G26 en série.
- o Température du four : ambiante = 25°C.
- o Température de l'injecteur : 50°C.
- o Pression du gaz porteur : 1,6 bar
- o Perte de charge : 1,3



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.

On chauffe le système et quand la température atteint 140°C environ, on ajoute goutte à goutte un excès de 10% d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé sous reflux durant 4 à 6 heures, puis distillé sous pression réduite.

$$Eb_{1,5} = 96 - 97^{\circ}\text{C}$$

$$\text{(Litt. (30) : } Eb_{0,9} = 85 - 90^{\circ}\text{C)}$$

On recueille 428g de diacétate de pentanediol-1,5 :

Rendement : 97,8%

b) Pyrolyse du diacétate du pentanediol-1,5 :

La diacétate obtenu est pyrolysé dans un réacteur de Pyrex garni de laine de verre et porté à une température de 525°C.

Les dimensions du réacteur sont :

- longueur : 70 cm
- diamètre extérieur : 25 mm

Le réacteur monté verticalement dans un four électrique relié à un régulateur de température, est muni d'un puits thermométrique et de deux entrées : l'une pour l'introduction du gaz vecteur (azote R), l'autre pour l'injection du diacétate.

Cette injection pratiquée à l'aide d'un perfuseur se fait à une vitesse de 100 ml/heure. Le débit d'azote est d'environ 4 l/heure. La partie inférieure du réacteur est reliée à un ballon de 1 litre immergé dans un bain de glace + sel. Le ballon possède une sortie latérale reliée à un piège plongé dans un bain d'acétone + carboglace pilée.

Les vapeurs condensées dans le ballon et le piège sont recueillies et distillées à pression atmosphérique.

$$Eb_{760} = 27^{\circ}\text{C}$$

$$\text{(Litt. (30) : } Eb_{760} = 26 - 27,5^{\circ}\text{C)}$$

Le rendement de l'opération ne dépasse pas 40%.

Les temps de rétention sont les suivants :

Pentadiène-1,4	960 s
Pentène-1	990 s
n-Pentane	1035 s
Pentène-2 trans	1065 s
Pentène-2 cis	1083 s
Pentadiène-1,3 trans	1162 s
Pentadiène-1,3 cis	1216 s

--0000000--



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

-=0000000=-

- (1) H. ADKINS
"Réactions of hydrogen with organic compounds"
Univ. of Wisconsin Press, Madison, Wis., 1937.
- (2) H. ADKINS, E.E. BURGOYNE et M.J. SCHNEIDER
J. amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2626.
- (3) I. BRIHTA, D. VRANJICAN et P. BEND
Arkiv Kemi, 1953, 25, 121.
Chem. Abstr., 1954, 48, 11166.
- (4) B. MIYA, F. MOSHINO et I. IWASA
J. Catal., 1966, 5, 401.
- (5) E.E. RACHKOWSKII et G.K. BORESKOV
Kinetika i Kataliz, 1970, 11, 1249.
- (6) I. RABES et R. SCHENCK
Z. Elektrochem., 1948, 52, 37.
Chem. Abstr., 1949, 43, 6336.
- (7) J.D. STROUPE
J. amer. Chem. Soc., 1949, 71, 569.
- (8) *Chemical and Engineering News*, 1969, 43, 42.
- (9) T.L. MOUNTS et H.J. DUTTON
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1967, 44, 67.
- (10) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1973, 50, 310.
- (11) S. KORITALA, R.O. BUTTERFIELD et H.J. DUTTON
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1973, 50, 317.
- (12) S. KORITALA et C.R. SCHOLFIELD
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 262.

- (13) S. KORITALA
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 463.
- (14) S. KORITALA et E. SELKE
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1971, 48, 222.
- (15) B. TAGHAVI
Thèse de Spécialité, Lyon, 1974, n° 381.
- (16) G. DUFAY
Thèse de Spécialité, Lille, 1974, n° 435.
- (17) E. KIRSCHNER et E.R. LOWREY
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 237.
- (18) E. KIRSCHNER et E.R. LOWREY
J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 467.
- (19) G. MONTASSIER
Thèse de Troisième Cycle, Poitiers, 1969, n° 237.
- (20) L. HORNER et I. GROHMANN
Liebigs Ann. Chem., 1963, 670, 1.
- (21) American Petroleum Institute, research project n°44, Selected Values of Properties of Hydrocarbons.
- (22) K.W. EGGER et S.W. BENSON
J. amer. Chem. Soc., 1965, 87, 3311.
- (23) M. PECQUE et R. MAUREL
Bull. Soc. Chim., 1969, 6, 1878.
- (24) B.A. KAZANSKIĬ, I.V. GOSTUNSKAYA, N.I. POPOVA et N.B. DOBROSERDOVA
Vestnik Moskov. Univers., Ser. Mat., Mekh, Astron., Fiz., Khim., 1958, 13, 207.
Chem. Abstr., 1959, 53, 11192.
- (25) R. MAUREL et J. TELLIER
Bull. Soc. Chim., 1968, 4191.
- (26) S.Z. ROGINSKIĬ
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1949, 67, 97.
- (27) J.E. GERMAIN
Catalytic Conversion of Hydrocarbons
Academic Press, London, New-York, 1969.

- (28) K.W. EGGER et S.W. BENSON
J. amer. Chem. Soc., 1966, 88, 241.
- (29) R.B. BATES, R.H. CARNIGHAN et C.E. STAPLES
J. amer. Chem. Soc., 1963, 85, 3029.
- (30) Organic Syntheses, Collective, volume IV, N. Rabjohn,
John Wiley and Sons Inc., New-York, 1963, 746.

--oooOooo--

TABLE DES MATIERES

-=0000000=-

INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	7
- CATALYSEUR.....	7
- SOLVANT - PRODUITS.....	8
- APPAREILLAGE ET CONDITIONS.....	8
- TECHNIQUES OPERATOIRES.....	9
- PRELEVEMENTS.....	10
- ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.....	10
- PRESENTATION DES RESULTATS.....	11
- DONNEES THERMODYNAMIQUES.....	13
<u>CHAPITRE II</u> : RESULTATS.....	15
- HYDROGENATION DU PIPERYLENE - COMPETITION ENTRE SES ISOMERES CIS ET TRANS.....	15
- Hydrogénation du pipérylène commercial.....	16
- Hydrogénation du pipérylène trans pur.....	17
- Interprétation théorique.....	17
- HYDROGENATION DU PENTADIENE-1,4.....	21
- Mise en évidence d'un effet d'empoisonnement	21
- Identification du poison.....	23

.../...

.../...

- HYDROGENATION EN COMPETITION DU PIPERYLENE ET DU PENTADIENE-1,4.....	25
- Etude théorique du mécanisme I.....	26
- Etude théorique du mécanisme II.....	30
- Résultats expérimentaux.....	32
- Produits d'hydrogénation.....	34
<u>CHAPITRE III</u> : DISCUSSION.....	36
- MECANISME DE L'HYDROGENATION DES DIENES SUR NOTRE CATALYSEUR.....	36
- Mécanisme radicalaire.....	38
- Mécanisme ionique.....	41
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	45
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	48
BIBLIOGRAPHIE.....	52

