

50 376  
1979  
52

N° D'ORDRE: 748

50376  
1979  
52

# THÈSE

présentée à l'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE  
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE  
mention: Chimie organique

par Didier Demarcq



**HYDROGENATION DE TERPENES  
ACYCLIQUES SUR "CHROMITE DE CUIVRE"**

soutenue le 23 Mars 1979 devant la commission d'examen

MM J.P. BEAUFILS

Président

M. PECQUE

Rapporteur

H. SLIWA

M. BRIDOUX

} Examineurs

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

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

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
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. LHOMME Jean	Chimie
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. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
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. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Riologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M<sup>lle</sup> SPIK Geneviève  
M. STERBOUL François  
M. TAILLIEZ Roger  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. WALLART Francis  
M<sup>me</sup> ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Informatique  
Biologie  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Chimie  
Algèbre

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

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. PECQUE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui m'a accueilli avec bienveillance dans son laboratoire. Il m'a confié un travail dont il a guidé avec efficacité la réalisation, témoignant d'une grande expérience scientifique. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur J.P. BEUFILS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille et Directeur de la Chimie à l'Institut Paul Langevin à Grenoble, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur H. SLIWA, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, d'avoir accepté de participer à ce Jury.

Je remercie Monsieur M. BRIDOUX, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille et Directeur de l'I.U.T. de Béthune, de bien vouloir juger ce travail.

Tous mes camarades de laboratoire m'ont apporté une aide précieuse, en particulier Monsieur G. RICHEL par les conseils qu'il m'a prodigués lors de nombreuses discussions. Je leur en suis reconnaissant.

Je remercie aussi Madame G. WROBEL pour sa collaboration.

Je remercie également Mademoiselle C. DEROU, Mesdames N. STRATMAINS et L. SAINLEGER, ainsi que Messieurs M. CLEMENT et P. VANDERHEYDEN, d'avoir contribué avec toute leur sympathie à la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ces derniers remerciements à tous ceux qui me sont chers et qui m'ont fait passer ces quatre années dans la bonne humeur.

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

--0000000--0000000--

Les catalyseurs complexes composés de Cu, Cr et O, (improprement nommés "chromites de cuivre") employés pour l'hydrogénation de nombreuses fonctions organiques (1), nécessitent une activation préalable par réduction sous hydrogène (2).

Cette phase d'activation passe le plus souvent inaperçue car elle se déroule dans les conditions mêmes de la mise en oeuvre du catalyseur et n'apparaît pas comme l'étape limitante de la réaction globale. C'est le cas par exemple lors de l'hydrogénation des esters d'acides gras en alcools, réaction dont les conditions assez dures (150 à 350°C, 120 à 400 atm.H<sub>2</sub>) assurent une réduction pratiquement instantanée du solide (3)(4).

Dans d'autres cas (5) une phase d'accélération correspondant à la mise en activité du catalyseur peut être observée.

En utilisant pour la première fois dans notre laboratoire un catalyseur industriel de ce type (catalyseur Girdler T 970) pour hydrogéner du pipérylène et de l'isoprène, Dufau (6) met en évidence une longue période d'induction (1h30) durant laquelle l'activité du catalyseur reste rigoureusement nulle. Il est vrai que les conditions dans lesquelles il opère sont particulièrement douces (120°C, 7 atm. H<sub>2</sub>). La durée de la période d'induction est très variable suivant le prétraitement réducteur qu'a subi le catalyseur. Elle peut même être totalement supprimée par une préréduction d'une dizaine d'heures sous hydrogène.

La question de l'état de réduction du catalyseur actif ne peut pas être dissociée de celle de la nature de la phase catalytiquement active. Les avis formulés par les différents auteurs, qui ont étudié le problème, divergent beaucoup :

- Pour Adkins (2) : le chromite de cuivre stabilise la phase active CuO.
- Pour Boreskov (7) : la réduction du solide, suivie par diffraction X, aboutit à un mélange complexe de Cu<sub>2</sub>O, Cu et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>γ.
- Stroupe (8), voit lui aussi du Cu métallique accompagnant du chromite de cuivre.



Notons que, d'une façon générale, le cuivre n'est pas reconnu comme totalement réduit. Cependant, la présence de cuivre métallique est assez régulièrement signalée : Rabes et Schenck (9) réduisent le chromite cuivreux en cuivre et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sous pression d'hydrogène.

Miya (4) va même plus loin : il constate l'absence de toute espèce de cuivre oxydé (oxydes ou chromites cuivreux ou cuivriques) après réduction ; seuls subsistent Cu métal et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il faut dire qu'il opère un "traitement de choc" (catalyseur utilisé à 275°C sous 250 bars d'hydrogène).

En fait, les conditions de préparation du solide initial, les traitements thermiques qu'il subit, les conditions de sa réduction ou de son emploi comme catalyseur sont tellement différents d'une étude à l'autre qu'il serait vain de vouloir concilier les résultats disparates qui sont publiés. Il y a probablement autant de "chromite de cuivre" qu'il y a d'auteurs pour les décrire.

Une difficulté supplémentaire est liée à la forte adsorption de l'eau sur ces catalyseurs. Le rôle inhibiteur de l'eau est souligné par Miya (4) qui cherche à s'en affranchir en utilisant comme agent réducteur CO plutôt que l'hydrogène.

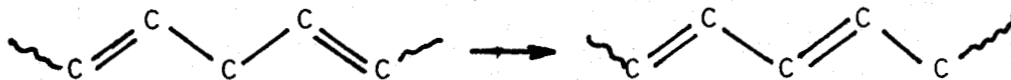
Depuis quelques temps, une équipe voisine de la nôtre reprend à la base le problème de ces catalyseurs complexes, à partir de l'étape de coprécipitation des hydroxydes de chrome et de cuivre, en passant par les étapes de séchage et de traitements thermiques, jusqu'à l'étude physicochimique des solides obtenus (10) (11). Une série de coprécipités de teneur en cuivre variable étudiée thermogravimétriquement (atmosphère réductrice, cycles de réduction réoxydation...) amène les constatations suivantes (12) :

- Le catalyseur réduit comporte du cuivre métallique très dispersé sur un support qui est une phase cristallographique particulière (phase "X"), constituée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ , stabilisée par incorporation de  $\text{Cu}^{2+}$  (10).

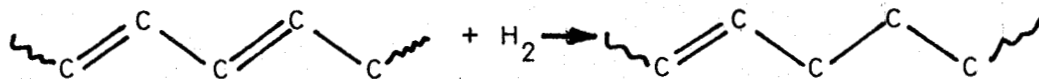
- L'eau joue un rôle déterminant par sa forte adsorption sur les sites  $\text{Cr}^{3+}$ .

Nous avons eu la possibilité de comparer certains de ces solides coprécipités avec un catalyseur de même type d'origine industrielle (catalyseur Girdler T. 970) et de les étudier du point de vue activité catalytique et sélectivité dans des réactions d'hydrogénation d'hydrocarbures polyéthyléniques. Depuis les travaux de Dutton et Koritala (13 à 18), les "chromites de cuivre" sont reconnus comme extrêmement sélectifs pour l'hydrogénation partielle des chaînes d'acides gras polyinsaturés des huiles alimentaires. Dans ce domaine particulier, la sélectivité du catalyseur prime son activité : il s'agit de réduire de quelques points l'indice d'iode sans saturer les chaînes, sans provoquer l'isomérisation de position, ou simplement cis-trans (élaïdisation) des doubles liaisons C=C.

La sélectivité des chromites de cuivre pour l'hydrogénation partielle de la séquence triénique  $\Delta$ -9, 12, 15 de l'acide linoléinique (15) ou de la séquence diénique  $\Delta$ -9, 12 de l'acide linoléique (19) (20) est presque toujours expliquée par un conjugaison des doubles liaisons :



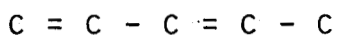
suivie de l'hydrogénation partielle de la séquence diénique conjuguée :



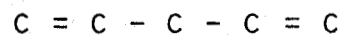
Les doubles liaisons isolées ne s'hydrogènent plus sur ces catalyseurs.

Partant du principe que des substrats modèles plus simples (hydrocarbures polyéniques légers), reproduisant les particularités structurales des chaînes d'acides gras insaturés, se comporteraient de la même manière en cours d'hydrogénation, Dufau (6) et Adjakly (21) ont repris dans notre laboratoire l'étude de la sélectivité.

C'est ainsi que l'hydrogénation sur chromite de cuivre industriel du couple :



PENTADIENE-1,3  
(pipérylène)



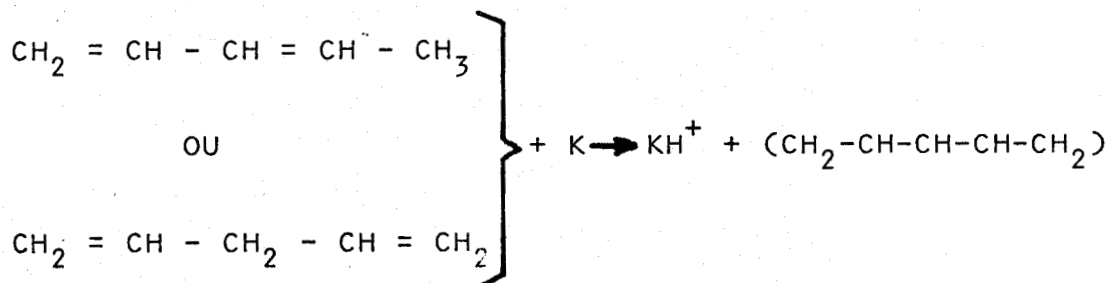
PENTADIENE-1,4

a permis à Adjakly (21) de montrer :

- que le pentadiène-1,4 ne se conjugue pas en cours d'hydrogénation,
- qu'il donne pourtant les mêmes produits (pentène-1 et pentènes-2 cis et trans) que son isomère conjugué,
- que donc les deux diènes s'hydrogènent en passant par un intermédiaire commun adsorbé irréversiblement.



Adjakly a proposé, pour cet intermédiaire adsorbé, une structure anion pentadiényle :



dont la formation implique la dissociation d'un proton en position allylique ou biallylique et suppose donc des propriétés basiques de la surface catalytique.

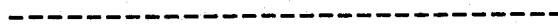
Notre travail s'inscrit à la suite de celui d'Adjakly.

- Le choix de substrats insaturés peu volatiles de la série des terpènes acyliques (myrcène et ocimène  $\beta$ ) nous permet d'opérer sous pression atmosphérique et donc de suivre, par une technique volumétrique simple, la consommation d'hydrogène. Parallèlement, des prélèvements du liquide en réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et permettent de suivre l'évolution du système organique. La technique expérimentale et l'appareillage utilisés font l'objet de la première partie de cet exposé.
- Dans la seconde partie "Réduction du catalyseur", nous interprétons les informations tirées des mesures de volumétrie de l'hydrogène et tentons d'expliquer les particularités de réduction des catalyseurs.
- La troisième partie "Mécanisme de l'hydrogénation" est basée sur l'évolution des intermédiaires de réaction. Elle s'intéresse plus spécialement aux questions de sélectivité et à la nature des espèces adsorbées.

Le recouplement des informations obtenues sur l'état de réduction du solide et sur le cours de l'hydrogénation des substrats devrait nous permettre de formuler des hypothèses sur la nature des sites actifs.

-----

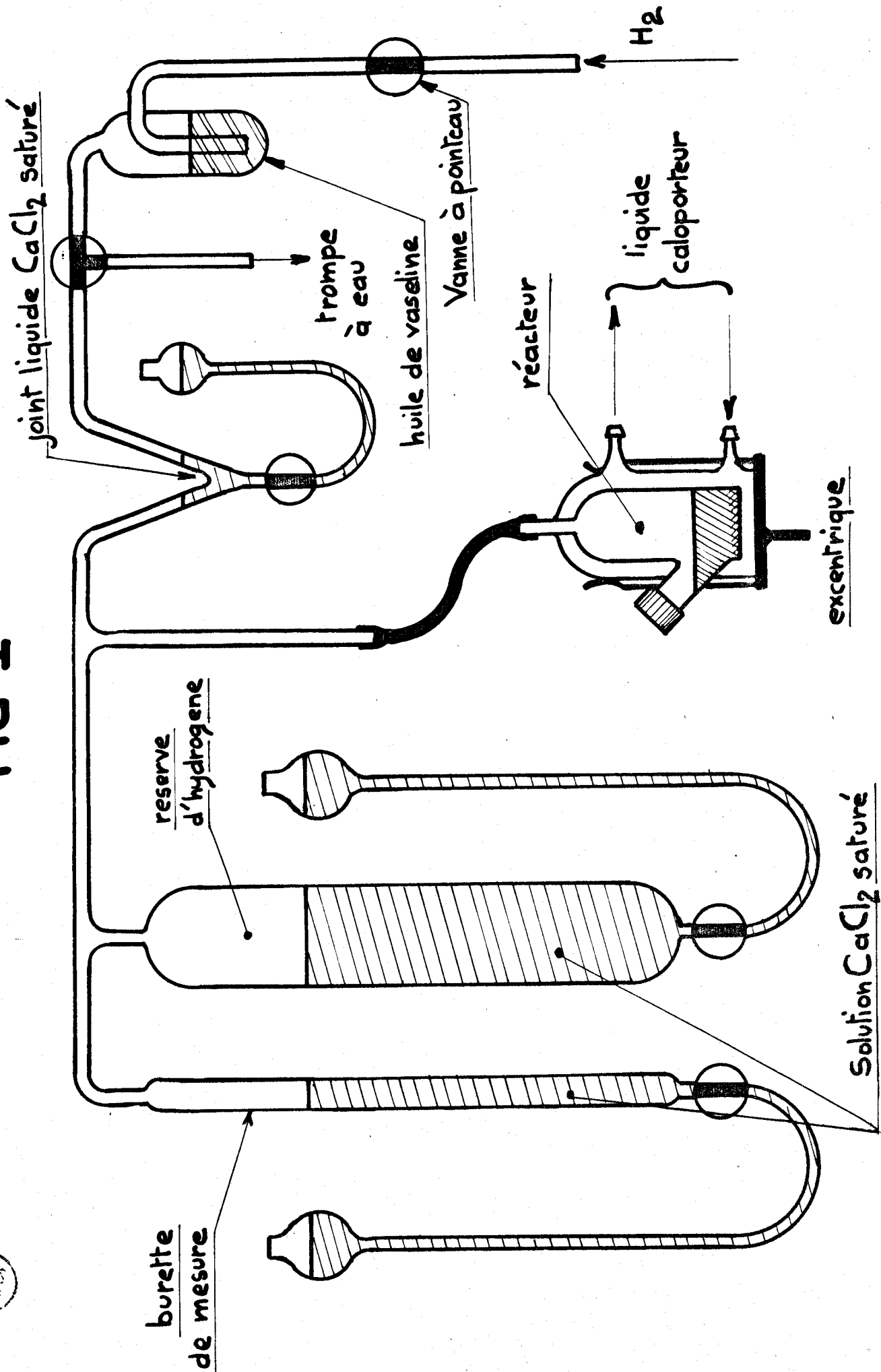
PREMIERE PARTIE



APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

--0000000--0000000--

**FIG 1**



BHS  
LILLE

Toutes nos expériences sont menées en phase liquide sous solvant, à la pression atmosphérique dans un appareillage permettant des prises d'échantillons du liquide en réaction et la mesure du volume d'hydrogène consommé.

## A - APPAREILLAGE -

Il est schématisé à la figure I. C'est un appareillage classique d'hydrogénation en phase liquide comprenant :

- Un réacteur chauffé grâce à une circulation d'huile thermostatée dans une double enveloppe, muni d'une tubulure latérale fermée par un septum de néoprène pour les prises d'échantillons et agité par un système mécanique à excentrique.
- Deux burettes à gaz servent l'une de réserve à hydrogène, l'autre, de section beaucoup plus étroite ( $0,19 \text{ cm}^2$ ), à la mesure précise du volume d'hydrogène consommé. Le liquide de garde est une solution aqueuse saturée de  $\text{CaCl}_2$ .
- Le reste de l'appareil n'est constitué que des annexes de purge et remplissage et est normalement isolé du réacteur durant les essais par un joint hydraulique.

Les volumes d'hydrogène consommés sont lus par affleurement des niveaux dans la burette et la contre-burette de mesure (réserve maintenue en position bloquée) et corrigés pour tenir compte du coefficient d'étalonnage de la burette, de la pression atmosphérique et de la température ambiante.

Tous les volumes sont ramenés aux conditions normales de température et de pression.

## B - LES CATALYSEURS -

### 1° - Le catalyseur industriel -

Nos techniques expérimentales sont mises au point sur un catalyseur commercial fourni par Girdler Catalyst Division of Chemestron Chemicals, sous la référence T 970 et destiné plus particulièrement à l'hydrostabilisation des huiles alimentaires.

Bien que nous n'ayons pas beaucoup d'informations sur l'origine de ce catalyseur, nous l'apprécions particulièrement car, comme nous en possédons

une réserve importante, nous pouvons entreprendre de longues séries d'expériences sans craindre les aléas de reproductibilité de préparation.

C'est sur ce catalyseur particulier que les études de Dufau (6), Adjakly (21) et Kirschner et Löwrey (19) (20) ont aussi été menées, ce qui nous permettra quelques points de comparaison. L'analyse élémentaire de ce catalyseur donne :

Cu	Cr	Mn	O (par différence)
40,24%	32,65%	3,07%	24,04%

ce qui correspond sensiblement à la composition :

1,01 Cu ; Cr ; 0,09 Mn ; 2,370

Son diagramme de diffraction de rayons X montre des raies fortes attribuables à CuO et des raies faibles attribuables à  $Mn_3O_4$  (22).

## 2° - Les catalyseurs coprécipités -

Les échantillons qui nous sont confiés pour évaluation de leur activité catalytique et de leur sélectivité sont préparés par coprécipitation des hydroxydes de cuivre et de chrome par l'ammoniaque à partir du mélange des nitrates, puis décomposition sous azote (10). Le protocole de leur préparation vise tout particulièrement à favoriser la genèse d'une phase cristallographique particulière du type spinelle, apparentée à l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3\gamma$ .

Chaque échantillon qui nous est fourni est accompagné de renseignements concernant :

- sa composition (rapport atomique Cu/Cr)
- son aire spécifique mesurée par la technique B.E.T.
- les traitements thermiques (recuits) qu'il a pu subir.

Nous sommes avertis par ailleurs que tout échantillon non recuit peut comporter une certaine proportion de  $Cr^{VI}$  (11). La proportion de chromates reste aléatoire malgré toutes les précautions prises pour normaliser les préparations. Ces chromates sont normalement décomposés par recuit sous azote de quelques heures à 500°C.



### 3° - Masse de catalyseur utilisée -

On pourra s'étonner de constater que nous utilisons les catalyseurs dans des proportions vis-à-vis du substrat à hydrogéner qui se rapprochent plus de proportions stoechiométriques que de proportions catalytiques (jusqu'à 500 mg de catalyseur pour 1 cm<sup>3</sup> de substrat).

Il ne faut pas perdre de vue que, dans un premier temps, nous cherchons à cerner l'étape d'activation du catalyseur et que la stoechiométrie de l'absorption d'hydrogène par le catalyseur lui-même doit correspondre à des volumes de gaz mesurables avec une précision acceptable.

### 4° - Dessiccation du catalyseur -

La nécessité d'un traitement de dessiccation du catalyseur est vite apparue. Les modalités de ce traitement seront décrites plus loin avec le protocole expérimental.

## C - PRODUITS -

- Le solvant : La presque totalité de nos expériences se déroulant à la température de 140°C, nous avons choisi d'opérer dans un solvant lourd peu volatil qui n'interfère pas chromatographiquement avec les substrats et les intermédiaires. Il s'agit de la trans-décaline :

$$Eb_{760} = 188^{\circ}C$$

Tension de vapeur à 140°C : 180 mmHg

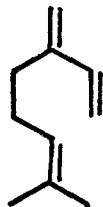
C'est un produit commercial (Merck) dont la seule impureté est l'isomère cis (maximum 4%).

- Les substrats : Le choix du substrat à hydrogéner doit concilier deux impératifs :

- . la faible volatilité qui permettra la manipulation à 140°C dans un appareillage fonctionnant sous la pression atmosphérique,
- . une structure polyénique répondant aux préoccupations de notre étude.

La gamme des substrats offerte par la série des terpènes acycliques répond facilement à ces impératifs:

. Le myrcène :

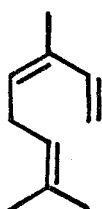


METHYL-7 METHYLENE-3 OCTADIENE-1,6

est disponible commercialement (Aldrich) et peut être utilisé après purification par distillation (voir partie expérimentale).

Son principal intérêt réside dans sa structure qui présente une séquence isoprénique conjuguée et une double liaison isolée.

. L'ocimène : est un isomère du myrcène



DIMETHYL-3,7 OCTADIENE-1,3,6

Son étude s'est avérée nécessaire pour compléter les informations apportées par le myrcène. Remarquons que, outre une séquence isoprénique conjuguée, l'ocimène présente une troisième double liaison conjuguable "en un pas" (position biallylique).

Ce produit n'est pas disponible commercialement. Nous en effectuons la synthèse par déshydratation du linalol (voir partie expérimentale).

#### D - PROTOCOLE OPERATOIRE -

Parmi les expériences que nous décrivons, il convient de distinguer :

- Les hydrogénations proprement dites : le substrat à hydrogéner est agité sous atmosphère d'hydrogène en présence du catalyseur. La réaction est suivie à la fois par lecture du volume d'hydrogène consommé et par prélèvements pour chromatographie.
- Les réductions de catalyseurs, qui ne mettent pas en jeu de substrat organique. Le catalyseur en suspension dans la décaline est agité sous atmosphère d'hydrogène. La réaction n'est suivie que par lecture du volume d'hydrogène.

1° - Déroulement d'une hydrogénation -

- Le catalyseur est pesé à température ambiante et à l'air libre directement dans le réacteur vide.
- Le thermofluide (140°C) est mis en circulation dans la double enveloppe, tandis qu'un léger courant d'azote R balaye le catalyseur. Ce prétraitement destiné à sécher le catalyseur est maintenu durant 18 à 20 heures.
- On coupe la circulation de thermofluide, le balayage d'azote, et on fixe le réacteur au montage d'hydrogénation. Lorsque la température a suffisamment baissé, on injecte, à l'aide d'une seringue hypodermique, la décaline et le substrat polyénique (quantité exactement connue par pesées de la seringue).
- L'appareil est alors purgé par quatre mises sous vide et remplissages successifs d'hydrogène, avant remplissage définitif et séparation des annexes.
- Le thermofluide est remis en circulation. Il faut attendre environ 5 minutes pour obtenir l'équilibre thermique. On peut alors lancer l'agitation et noter le temps zéro, ainsi que le volume initial d'hydrogène.
- On suit l'absorption d'hydrogène en fonction du temps.
- A intervalles réguliers, on arrête l'agitation, on lit le volume d'hydrogène pendant que le catalyseur décante, on opère un prélèvement de liquide (10 µl environ) à l'aide d'une microseringue. On relance l'agitation. Les temps d'arrêt d'agitation sont décomptés du temps global.
- Les prélèvements de liquide sont analysés au plus vite par chromatographie en phase gazeuse (voir partie expérimentale).

2° - Déroulement d'une réduction de catalyseur -

Le processus est en tous points identique au précédent, à ceci près qu'on n'injecte pas de substrat polyénique et qu'on ne fait pas de prélèvement chromatographique.

La réduction est suivie par simple lecture du volume d'hydrogène consommé en fonction du temps. Quand la réduction a atteint le stade désiré,

on injecte le substrat hydrogénable afin de constater l'activité et la sélectivité du catalyseur réduit comme au cours d'une hydrogénation ordinaire.

-----

DEUXIEME PARTIE

--=0000000=--=0000000=--

RÉDUCTION DU CATALYSEUR

Dufau et Adjakly ont noté qu'un catalyseur industriel (Girdler T 970) à base de Cu, Cr, O, Mn n'a initialement aucune activité dans l'hydrogénation de polyènes. Son activité ne se développe qu'au terme d'une période d'induction assez longue. Il est naturel de penser que la période d'induction observée correspond à une activation du catalyseur par une réduction "in situ". En opérant sous pression d'hydrogène, dans un autoclave non équipé pour suivre avec précision l'évolution de la pression, Dufau et Adjakly ont dû s'en tenir à cette hypothèse sans pouvoir la vérifier expérimentalement.

Notre appareillage et nos techniques expérimentales présentent l'avantage de nous permettre de suivre la consommation d'hydrogène au cours du temps et en particulier pendant la période d'induction. Cela nous permet d'envisager l'étude de la réduction du catalyseur.

Nous nous intéressons d'abord au catalyseur commercial déjà étudié par nos prédécesseurs :

- en premier lieu ce catalyseur est utilisé sans traitement préalable pour hydrogéner du myrcène,
- ensuite, nous étudions son comportement sous hydrogène en l'absence du triène (traitement de préréduction) et les propriétés catalytiques du solide préréduit qui en résultent.

Nous appliquons ensuite notre technique volumétrique à une série d'oxydes de Cu et Cr coprécipités (10) de rapport Cu sur Cr variable, dont le comportement vis-à-vis de l'hydrogène a été étudié thermogravimétriquement par Walter (12). Nous attendons des conclusions intéressantes de la comparaison des deux techniques.

---

## C H A P I T R E I

-----

### C A T A L Y S E U R I N D U S T R I E L

Notre intention initiale n'est pas de mener une étude complète de ce catalyseur qui, pour nous, est trop mal défini. Nous ne connaissons rien de son mode de préparation et le peu d'information que nous possédons sur sa structure (22) insiste surtout sur son extrême complexité.

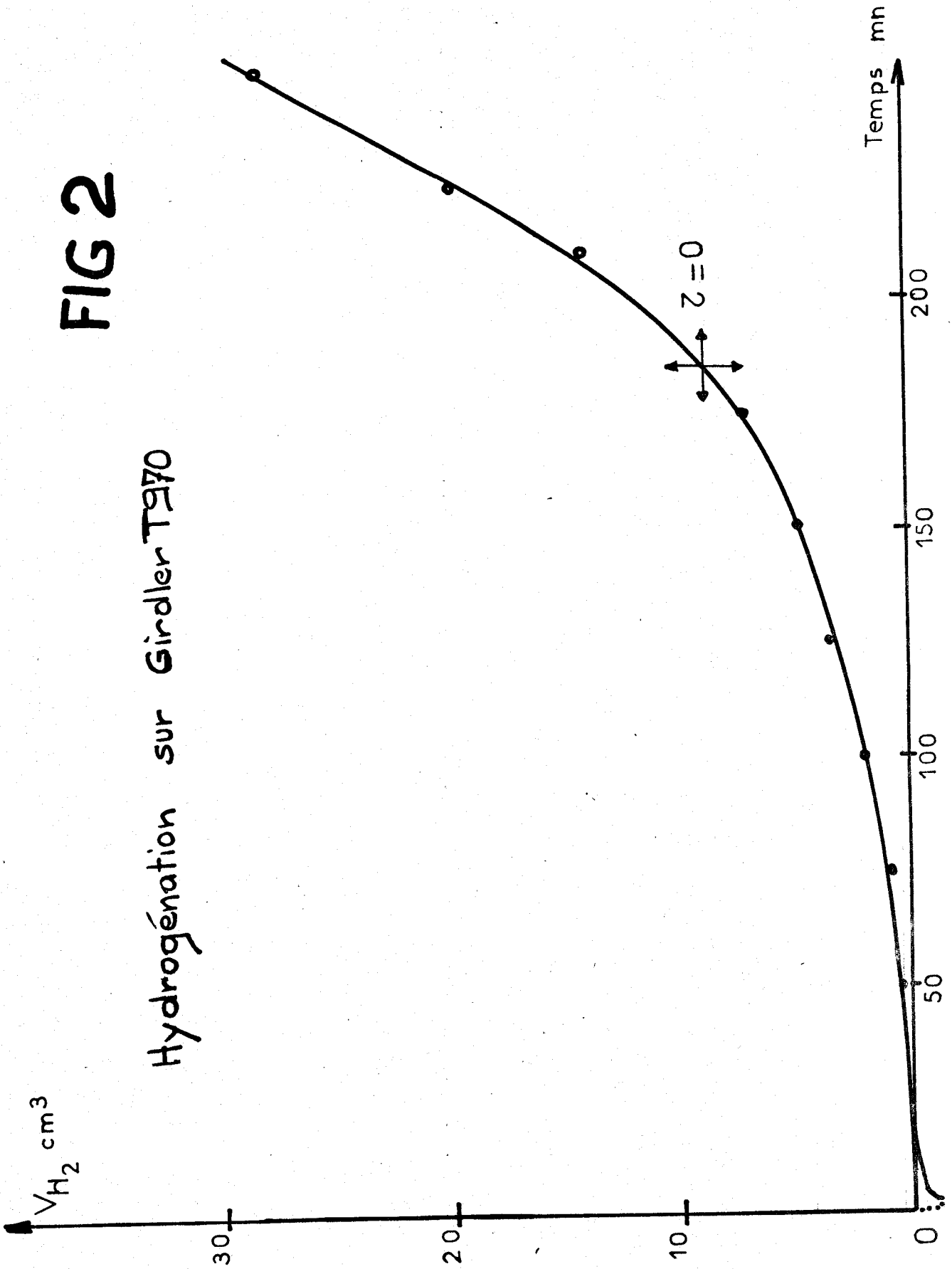
Cependant, c'est sur ce catalyseur que les travaux de Dufau et Adjakly se sont fondés et il nous semble avantageux de continuer à l'utiliser, au moins pour la mise au point de nos techniques expérimentales.

#### A - HYDROGENATION DU MYRCENE SUR GIRDLER T 970 -

Sauf indication contraire, le catalyseur commercial est utilisé sans traitement préalable d'aucune sorte. Seules quelques manipulations ont été conduites sur un catalyseur tamisé (18-19 AFNOR) car nous avons remarqué une assez grande dispersion de la taille des grains et agglomérats. Les résultats de ces essais particuliers sont qualitativement identiques aux autres. Cependant, ils en diffèrent quelque peu en valeur absolue, sans que cela prête à conséquence sur nos déductions.

# FIG 2

Hydrogénation sur Girdler T970





1° - Période d'induction - Volume d'activation -


La figure ( 2 ) montre le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps pour une charge de :

- 505 mg de catalyseur
- 1 cm<sup>3</sup> de myrcène
- 5 cm<sup>3</sup> de décaline.

Dans la première phase (durée : 10 mn) on assiste à un phénomène transitoire correspondant à la mise en équilibre thermique de la phase gazeuse. Suit une période beaucoup plus longue ( $\theta = 185$  minutes) pendant laquelle le système absorbe de l'hydrogène de plus en plus vite sans qu'il apparaisse de produits d'hydrogénation du myrcène à l'analyse chromatographique : c'est la période d'induction déjà observée par Dufau et Adjakly dans des conditions différentes.

Au terme de cette période d'induction, la consommation d'hydrogène s'accélère assez brutalement (mais sans aucune cassure apparente sur la courbe) et les premiers produits d'hydrogénation apparaissent à la chromatographie.

A partir de cet instant, la consommation d'hydrogène devient sensiblement linéaire.

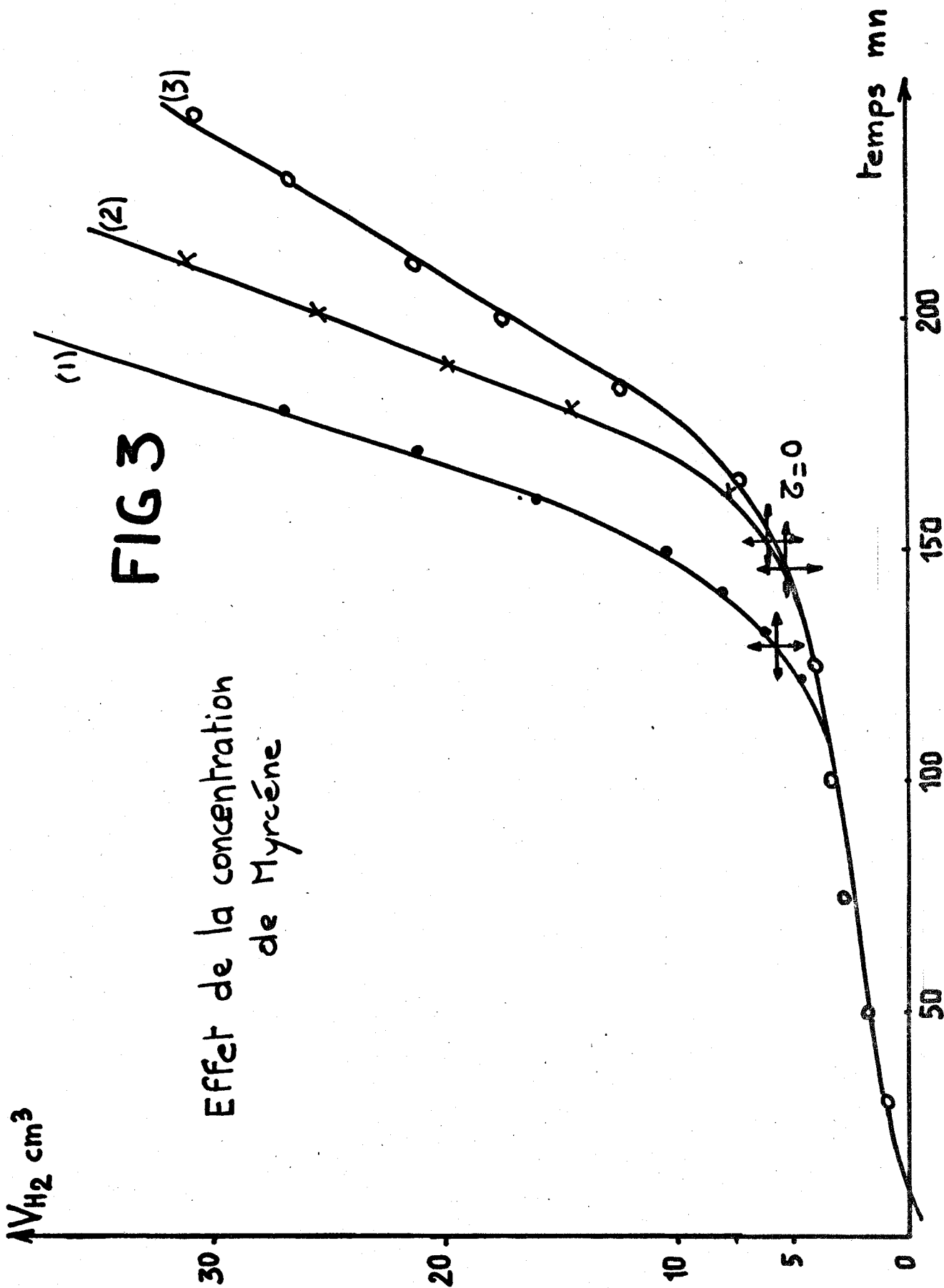
L'apparition chromatographique des tous premiers produits d'hydrogénation est figurée sur la courbe par le point  $\tau = 0$  . Le volume d'hydrogène absorbé en ce point :

$$V_a = 8,6 \text{ cm}^3$$

est ce que nous appellerons par la suite le "Volume d'activation", puisque cet hydrogène n'a pas été consommé par la réaction d'hydrogénation du myrcène, mais a uniquement servi à activer le catalyseur.

Au-delà du point  $\tau = 0$ , la consommation d'hydrogène cumulé :

- l'hydrogène nécessaire à la réaction organique,
- et, éventuellement, l'hydrogène qui pourrait continuer à réduire le solide minéral.




2° - Effet de la concentration et la masse de myrcène -

Dans une première série de manipulations utilisant le catalyseur tamisé à 18-19 AFNOR, nous gardons constants les paramètres :

- température :  $T = 140^{\circ}\text{C}$
- masse de catalyseur :  $m = 0,25\text{g}$
- quantité globale de solution :  $Q = 4\text{ ml}$

et faisons varier la concentration du myrcène dans la décaline.

Les courbes de la figure ( 3 ) montrent que :

- la période d'induction est de durée sensiblement constante, de l'ordre de 145 minutes,
- la quantité d'hydrogène absorbée au point   $\tau = 0$  est remarquablement constante :

$$V_a = 5,6\text{ cm}^3$$

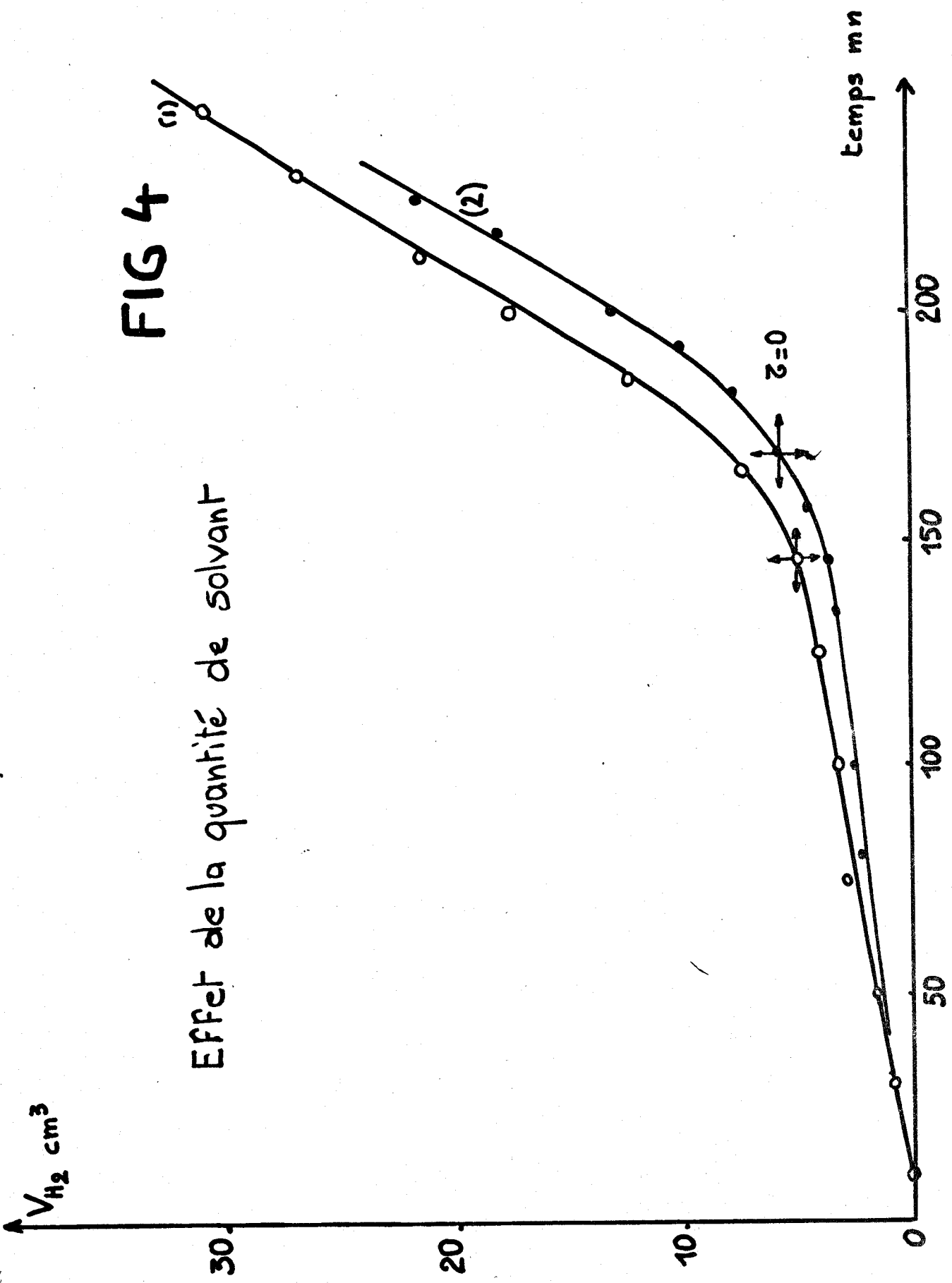
Les courbes diffèrent par contre notablement dans leur dernière partie : la vitesse d'hydrogénation  $v$  (définie en  $\text{cm}^3$  d'hydrogène absorbé par minute) croît avec la dilution du myrcène.

Tableau n° I

: Essai n°	: 14	: 10	: 15	:
: Courbe	: (3)	: (2)	: (1)	:
: Masse du catalyseur (mg)	: 246	: 260	: 251	:
: Masse du myrcène (g)	: 1,64	: 0,83	: 0,44	:
: Concentration de myrcène $\text{g l}^{-1}$	: 410	: 207	: 110	:
: Période d'induction $\theta_{mn}$	: 145	: 155	: 130	:
: $V_a$ ( $\text{cm}^3$ )	: 5,4	: 5,8	: 5,6	:
: $v$ ( $\text{cm}^3\text{ H}_2/\text{mn}$ )	: 0,32	: 0,52	: 0,61	:

# FIG 4

Effet de la quantité de solvant



Il est pourtant difficilement concevable que cet effet soit lié à la concentration du myrcène dans la solution, ce qui supposerait un ordre négatif. Une autre hypothèse est que le myrcène est souillé d'une impureté, poison du catalyseur, qui désactive le chromite proportionnellement à la masse de myrcène mis en jeu.

Nous comparons deux essais (Fig. 4 ) dans lesquels les paramètres :

- température :  $T = 140^{\circ}\text{C}$
- masse de catalyseur :  $m = 0,25\text{g}$
- masse de myrcène :  $164\text{g}$

sont constants. Ces essais ne diffèrent que par la quantité de solvant :

- essai n° 13 (courbe n° 2) :  $0,60\text{ ml}$  de décaline
- essai n° 14 (courbe n° 1) :  $2,0\text{ ml}$  de décaline.

On voit que le myrcène n'agit pas par sa seule concentration dans la solution : une dilution de 1 à 3 (à masse égale) du myrcène n'entraîne aucune modification sensible des courbes d'absorption d'hydrogène.

Nous pouvons du même coup exclure l'hypothèse d'un poison introduit avec le solvant et devons conclure que le myrcène utilisé (de pureté voisine de 85%) est accompagné d'une substance qui a un effet nocif sur l'activité du catalyseur.

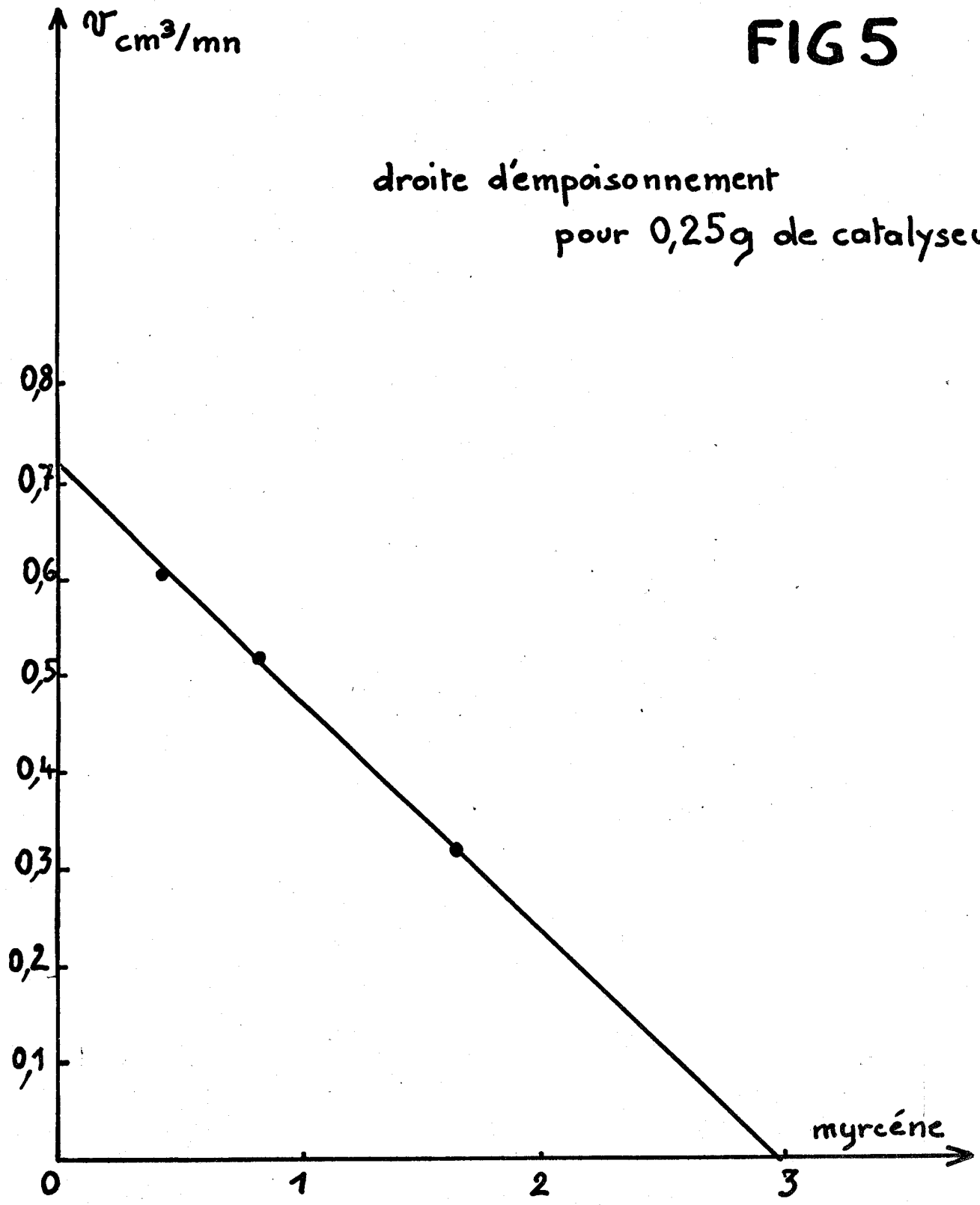
Cet effet d'empoisonnement par une impureté du myrcène est particulièrement clair sur la figure ( 5 ) sur laquelle on a porté : vitesse d'hydrogénation en fonction de la masse du myrcène mis en jeu. La vitesse décroît proportionnellement à la masse de substrat. La vitesse extrapolée à masse de myrcène nulle (donc sans effet de poison) est de  $0,73\text{ cm}^3\text{H}_2/\text{g}$  pour  $0,25\text{g}$  de catalyseur (soit une activité de  $2,84\text{ cm}^3\text{H}_2/\text{mn.g}$  de catalyseur).

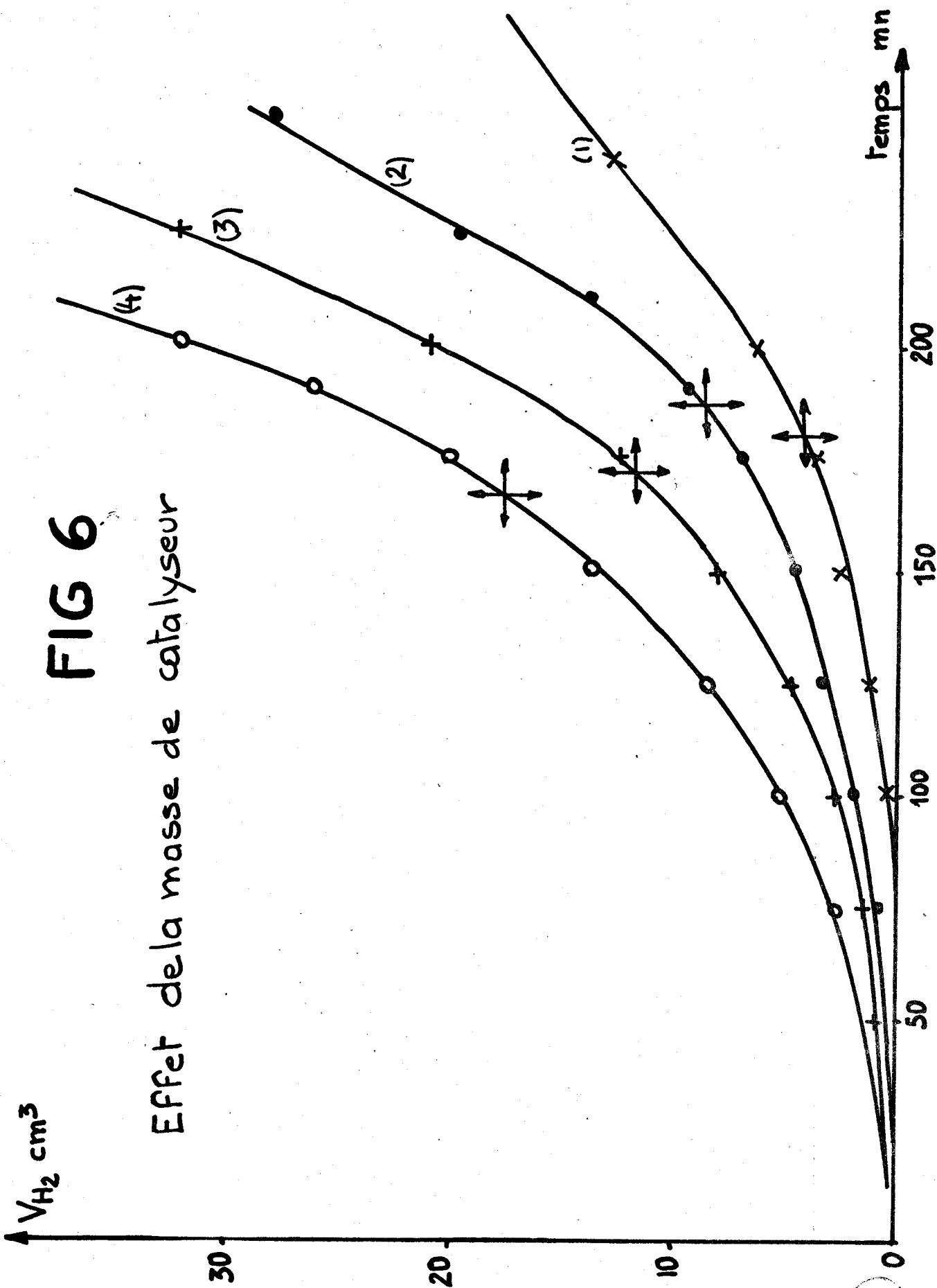
Toujours d'après la figure ( 5 ),  $2,98\text{g}$  de myrcène contiennent assez de poison pour inactiver  $0,25\text{g}$  de catalyseur ( $1\text{g}$  de myrcène contient assez de poison pour inactiver  $0,084\text{g}$  de catalyseur).

Nous ne perdrons pas de vue, par la suite, cet effet d'empoisonnement chaque fois que nous aurons à discuter de l'activité du catalyseur.

FIG 5

droite d'empoisonnement  
pour 0,25g de catalyseur





**FIG 6**

Effet de la masse de catalyseur

3° - Influence de la masse de catalyseur -

Dans la série des expériences n° 29, 30, 31 et 32 on garde tous les paramètres constants :

- 6 cm<sup>3</sup> de solution (myrcène 17% volume)
- la masse de catalyseur varie de 0,25g à 1g (fig.6 ).

Tableau n° II

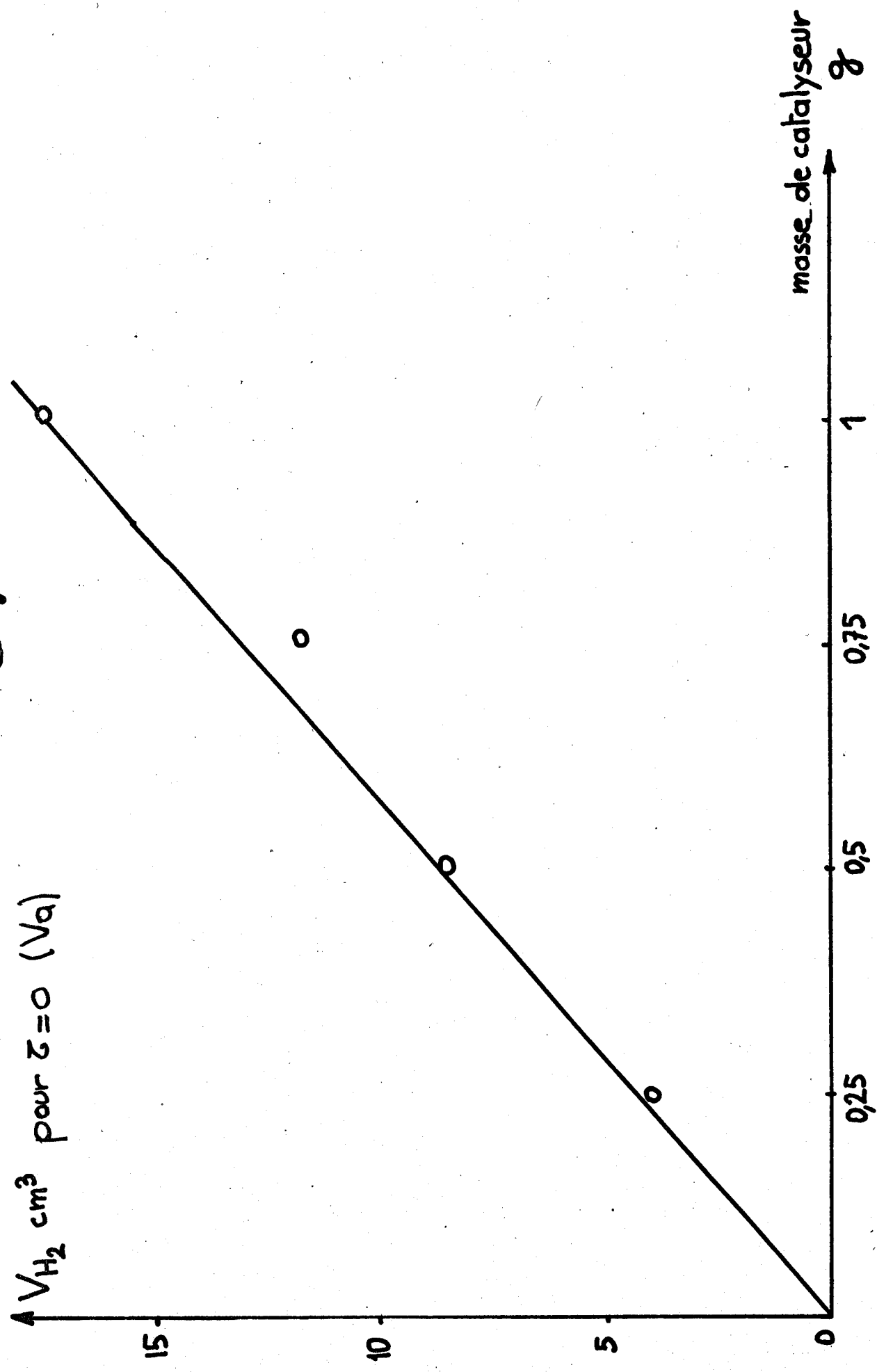
Essai n°	29	30	31	32
Courbe	(1)	(2)	(3)	(4)
Masse de catalyseur (g)	0,248	0,505	0,750	1,000
V <sub>a</sub> (cm <sup>3</sup> )	4	8,6	11,8	17,5
Période d'induction	180	185	172	167
v (cm <sup>3</sup> /mn)	0,155	0,350	0,445	0,600

On remarque que :

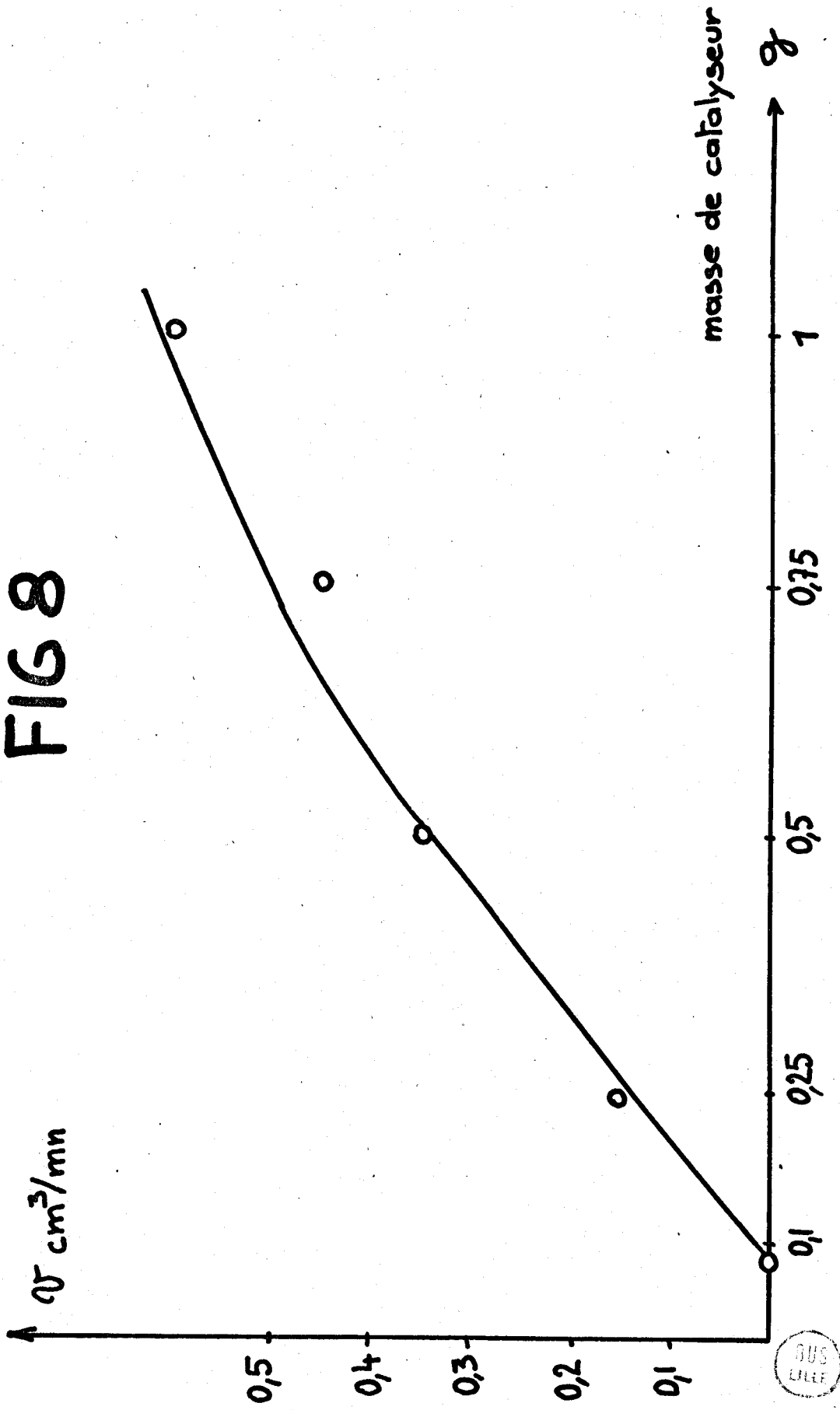
- La durée de la période d'induction est indépendante de la masse de catalyseur.
- Le volume d'activation V<sub>a</sub> est proportionnel à la masse de catalyseur (fig.7 ). L'activation de 1g de catalyseur nécessite 17,5 cm<sup>3</sup> d'hydrogène, soit 0,78 millimoles d'hydrogène.
- La vitesse d'hydrogénation du substrat organique est sensiblement proportionnelle à la masse de catalyseur (fig.8 ), au moins pour les faibles masses et à condition de tenir compte de la quantité de catalyseur inactivée par empoisonnement.



# FIG 7



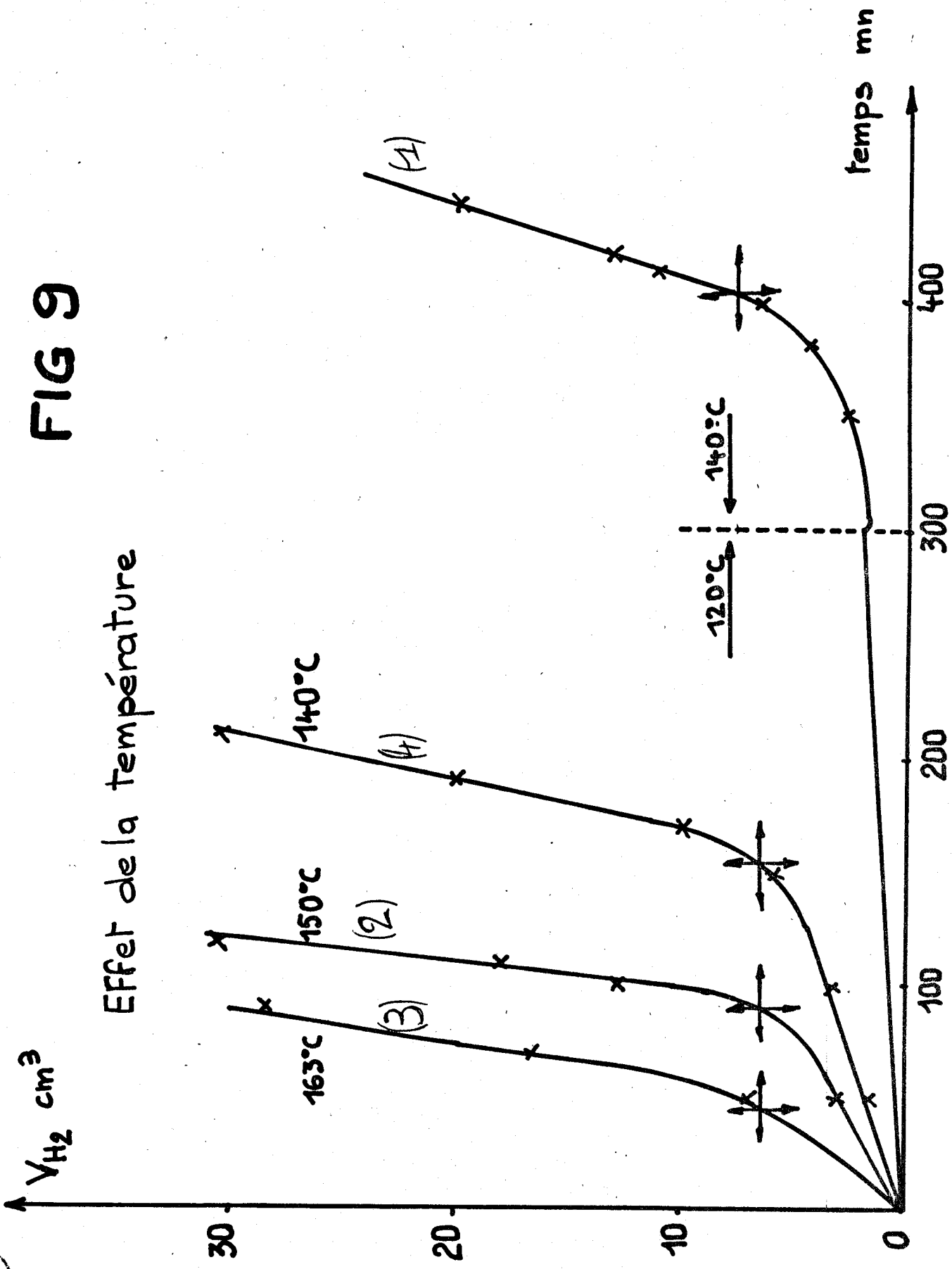
# FIG 8



DUSS  
LILLE

# FIG 9

Effet de la température



#### 4° - Effet de la température -

Toutes nos expériences ont été faites à 140°C à l'exception d'une rapide exploration du paramètre température : l'ensemble des résultats est représenté à la figure 9 .

##### \* Température 120°C (courbe 1 )

L'absorption d'hydrogène est très lente. L'hydrogénation n'a toujours pas démarré après 300 mn. On élève la température à 140°C : l'hydrogénation démarre avec sa vitesse habituelle au bout de 100 mn. La somme des volumes d'hydrogène absorbés à 120 et 140°C correspond bien au volume d'hydrogène habituellement nécessaire pour activer le catalyseur.

##### \* Température 150°C (courbe 2 )

La période d'induction est considérablement raccourcie (100 mn) et correspond toujours au même volume d'hydrogène absorbé  $V_a$ . La vitesse d'hydrogénation est en gros multipliée par un facteur 3.

##### \* Température 163°C (courbe 3 )

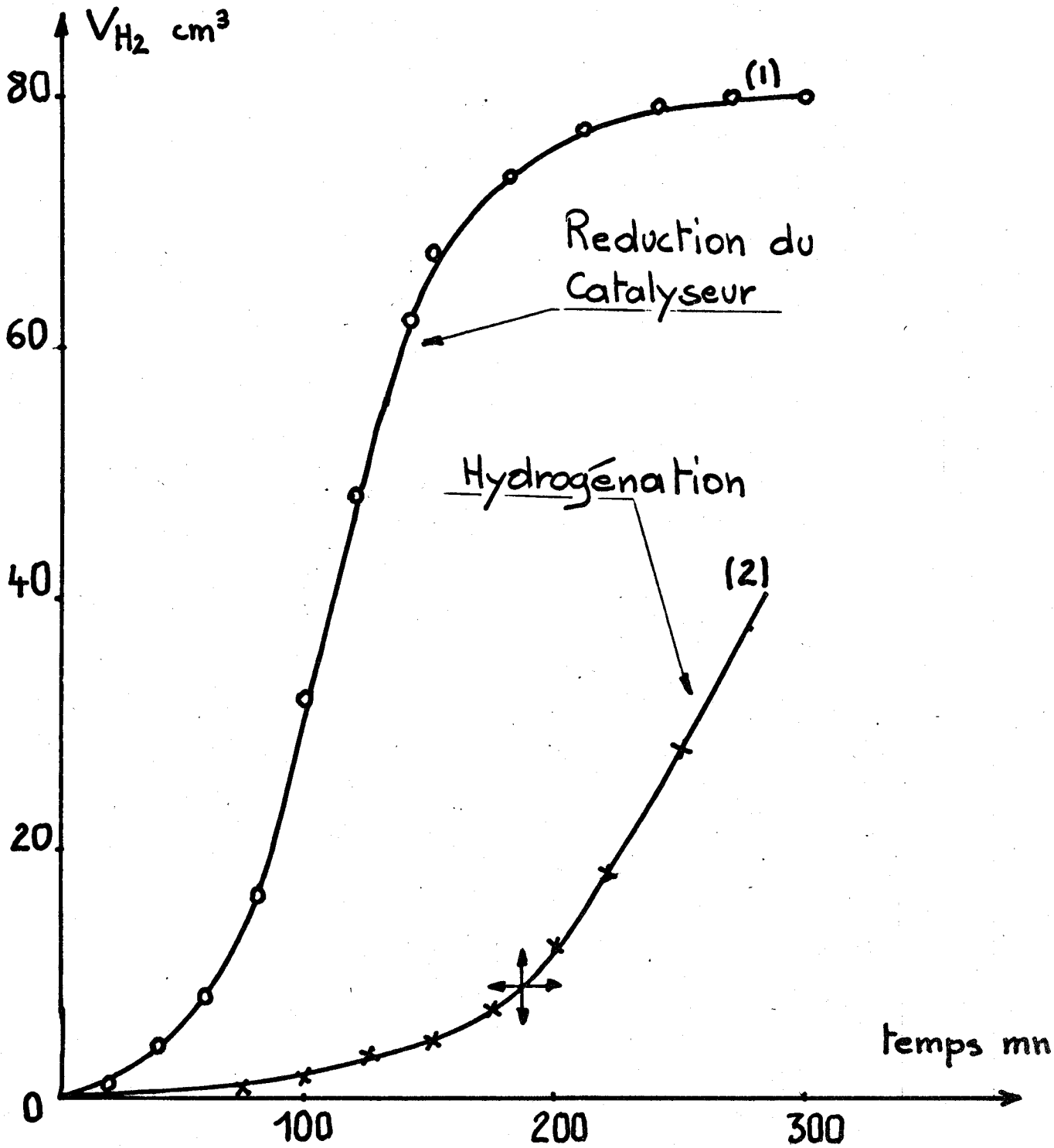
La période d'induction est très courte (48 mn) et correspond toujours au même volume d'hydrogène absorbé  $V_a$ . On ne peut plus rien dire de l'activité du catalyseur car la vitesse d'hydrogénation est alors très élevée et est probablement limitée par des processus de transport de matière.

Nous constatons donc que le volume d'hydrogène nécessaire pour activer le catalyseur est indépendant de la température.

Le choix définitif de notre température de travail (140°C) est largement conditionné par l'exploration rapide que nous venons de voir : c'est à 140°C que la démarcation entre réduction du catalyseur et hydrogénation du substrat organique est la plus nette. (Courbe 4).

# FIG 10

Catalyseur T970



## B - PREREDUCTION DU CATALYSEUR -

Les essais précédents montrent à l'évidence la nécessité d'une réduction du catalyseur. Il n'est certainement pas nécessaire que cette réduction soit faite en présence du polyène à hydrogéner, encore que Dufau (6) pense que le substrat pourrait intervenir dans l'étape de réduction du catalyseur.

En conséquence, nous avons cherché à comparer les comportements :

- du catalyseur frais réduit en présence du myrcène (paragraphe A),
- du catalyseur, préalablement réduit in situ, sous solvant et sous hydrogène dans les conditions habituelles et ne recevant sa charge de substrat myrcène qu'après sa propre saturation en hydrogène.

### 1° - Volume de réduction totale -

Le catalyseur est mis en suspension dans la décaline pure et agité sous atmosphère d'hydrogène. Il absorbe de l'hydrogène.

La figure (10) permet de comparer les courbes d'absorption :

- courbe (1) : sous solvant sans diène
- courbe (2) ; en présence de diène (cf. paragraphe A)

L'absorption commence avec une pente faible, sinon nulle, et va en s'accélégrant. La vitesse maximum d'absorption atteint environ  $1,5 \text{ cm}^3$  d'hydrogène par minute et par gramme de catalyseur. L'absorption d'hydrogène est finalement limitée par un palier de saturation.

Une telle courbe d'allure sigmoïde ressemble fort à celles présentées par W.D. Bond (23) lors de la réduction sous hydrogène d'oxydes de cuivre de différentes provenances. Pour cet auteur, la vitesse initiale de la réduction est limitée par la lenteur de la désorption de l'eau.

L'influence d'un traitement de dessiccation de l'échantillon de solide est en effet déterminante sur la phase de démarrage de la réduction comme on peut le voir sur la figure (11) :

- la courbe (1) concerne un catalyseur n'ayant subi aucun traitement préalable,
- la courbe (2) représente le comportement d'un catalyseur préalablement séché in situ par balayage d'azote sec à  $140^\circ\text{C}$  durant 18 heures avant introduction de la décaline.

Le traitement de séchage préalable a considérablement accéléré la réduction initiale.

FIG 11

Catalyseur T970

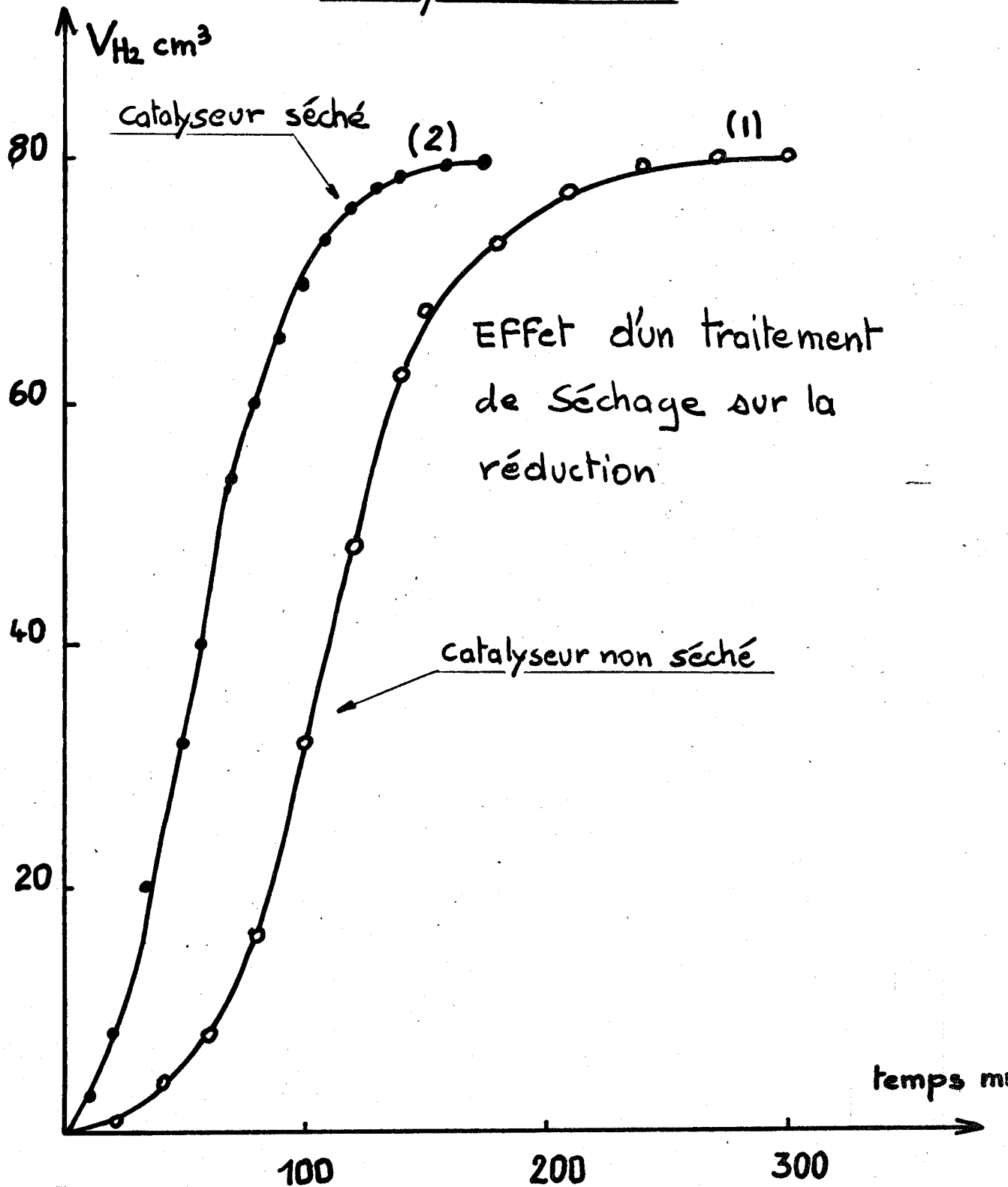


FIG 12

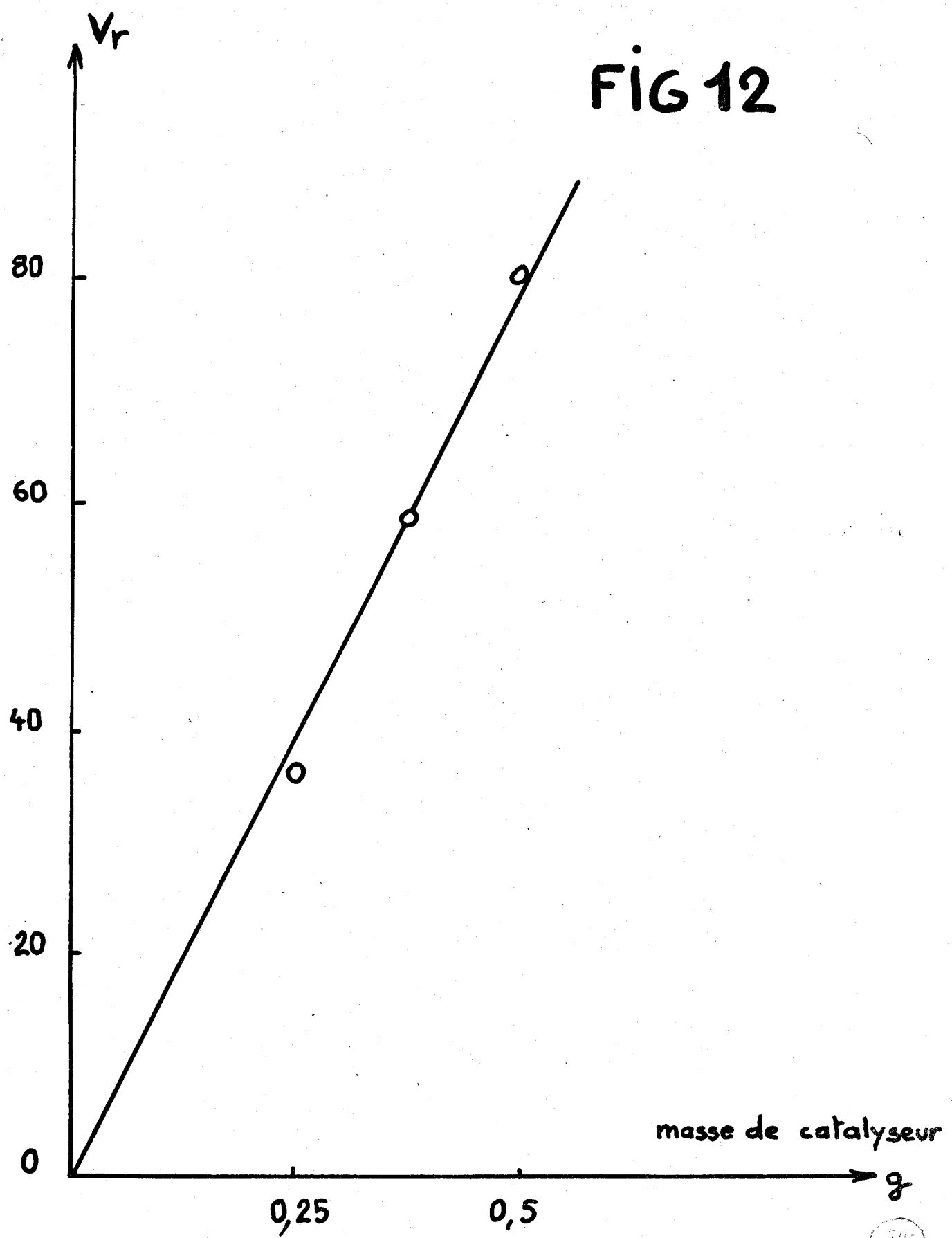
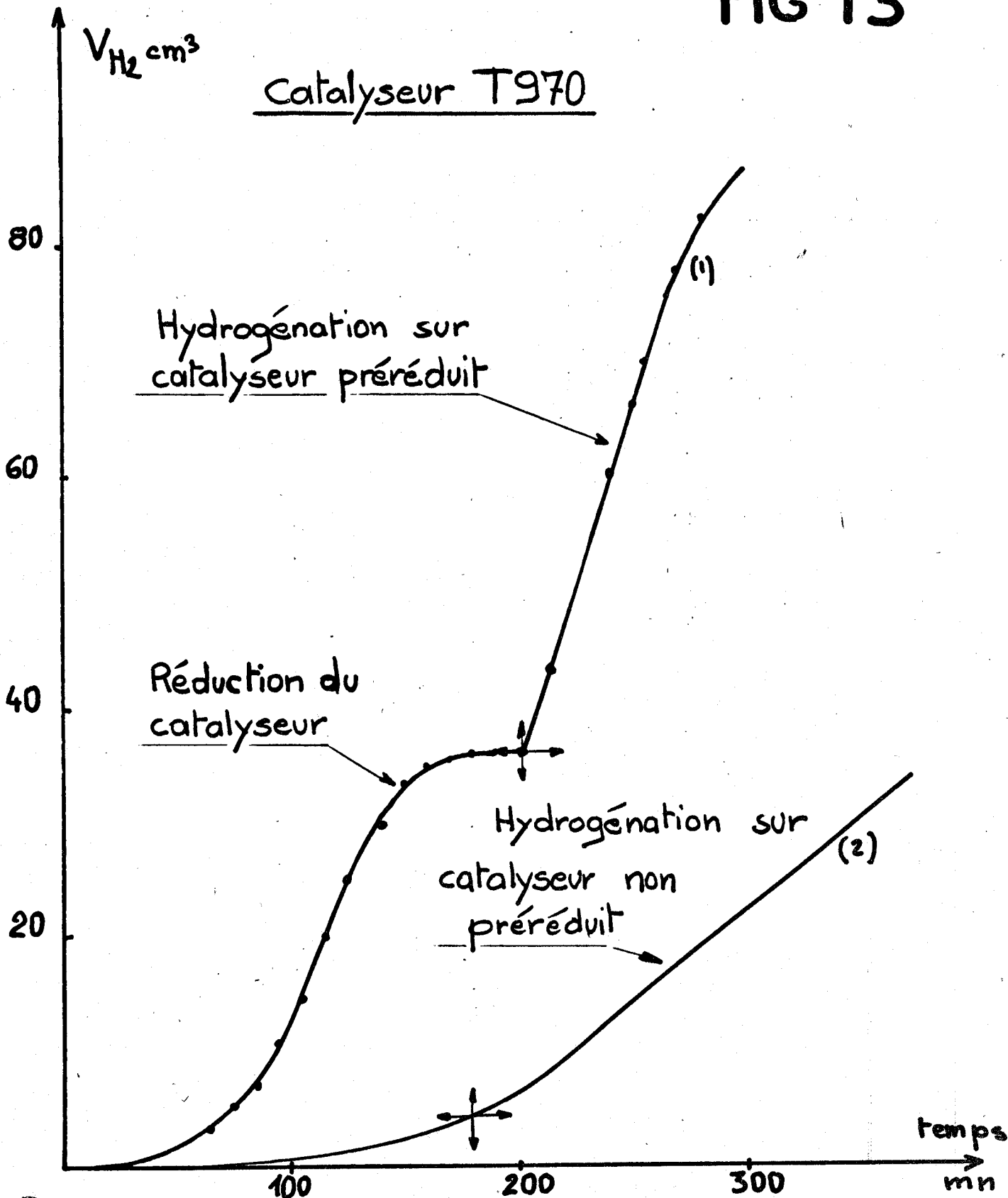




FIG 13



La hauteur du palier de saturation (volume de réduction "totale" dans nos conditions expérimentales) est proportionnelle à la masse de l'échantillon de catalyseur (Fig. 12 ).

Ramené à 1g de prise d'essai, ce volume de réduction est

$$V_r = 160 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ CNTP}$$

soit 7,05 m.moles H<sub>2</sub>/g de catalyseur

Ce volume est plus de 9 fois supérieur au volume d'activation V<sub>a</sub>.

### 2° - Hydrogénation du myrcène sur catalyseur préréduit -

Durant l'essai décrit à la figure (13), on réduit sous décaline pure 0,25g de catalyseur. La saturation étant atteinte, on injecte une charge de myrcène : l'hydrogénation démarre immédiatement sans période d'induction, avec sa vitesse maximum (courbe (1)).

A titre de comparaison, la courbe (2) rappelle l'allure de l'hydrogénation du myrcène sur une prise d'essai identique mais non préréduite.

La préréduction a multiplié l'activité du catalyseur par un facteur 4.

En anticipant sur les résultats de la troisième partie, dans laquelle nous commenterons le cours de la réaction "organique" et la distribution des produits observés, nous pouvons affirmer que le catalyseur préréduit présente la même sélectivité que le catalyseur réduit in situ.

### 3° - Réductions partielles -

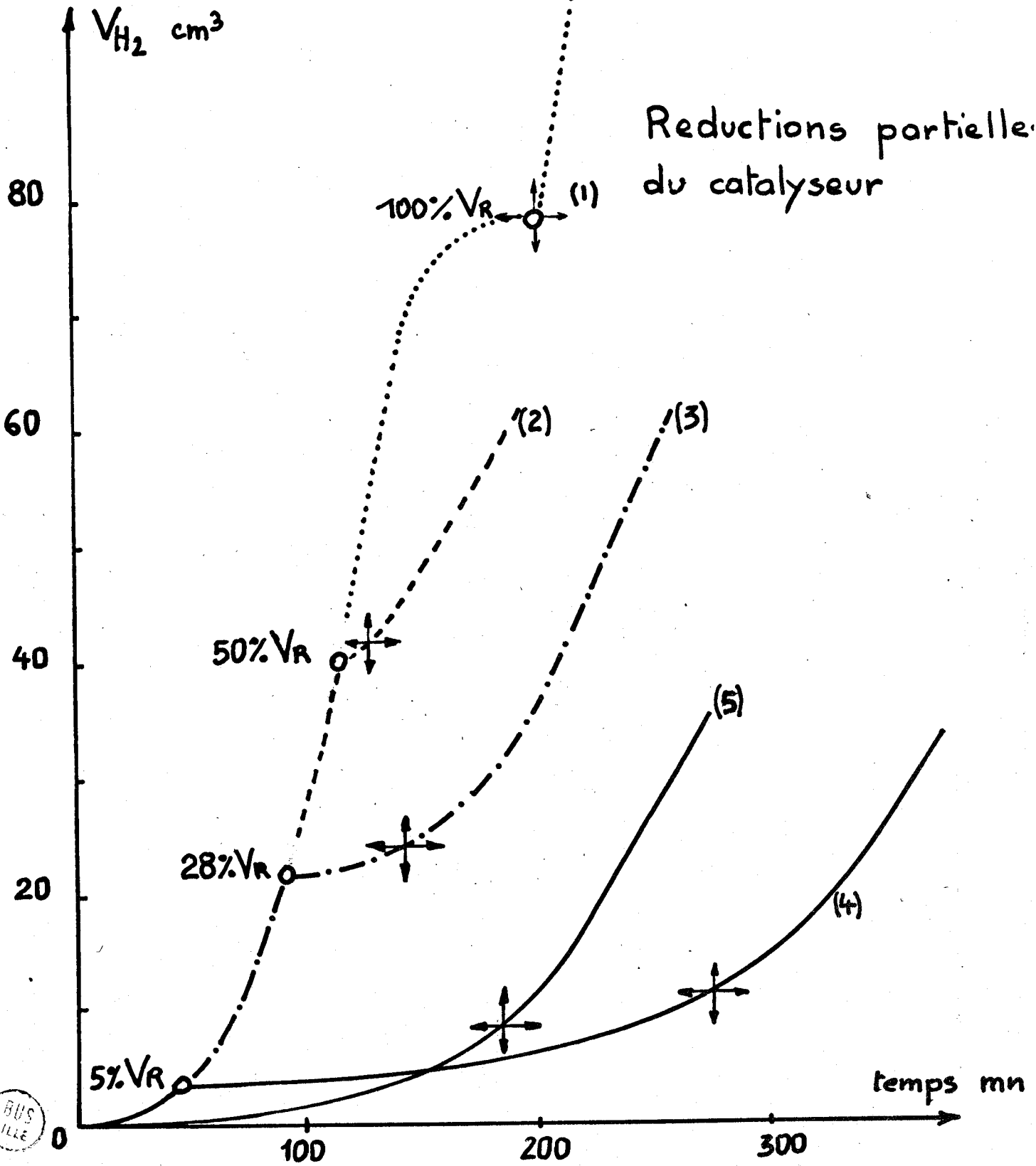
La réduction "totale" du catalyseur correspond à un volume V<sub>r</sub>, neuf fois plus élevé que le volume d'activation V<sub>a</sub>.

Nous avons constaté précédemment que le catalyseur réduit "à coeur" est quatre fois plus actif et présente la même sélectivité que le catalyseur réduit en présence du polyène.

Existe-t-il un "seuil" de préréduction à partir duquel le catalyseur est actif ?

Pour répondre à cette question, nous commençons une préréduction d'un échantillon de catalyseur et nous l'interrompons par injection d'une charge de myrcène.

# FIG 14



BUS  
LILLE

La figure (14) résume nos observations pour plusieurs essais de ce type :

Outre les essais n° 1 et n° 5 qui représentent respectivement les cas déjà rencontrés d'une hydrogénation sur un catalyseur totalement préréduit (B-2°) et d'une hydrogénation sur un catalyseur frais (A), nous présentons les résultats obtenus sur des prises d'essais partiellement réduites :

- courbe (2) : préréduction à 50% de  $V_r$
- courbe (3) : préréduction à 28% de  $V_r$
- courbe (4) : préréduction à 5% de  $V_r$

La courbe (4) se singularise puisqu'elle montre une période d'induction (240 mn) plus longue que celle que l'on observe sur un catalyseur non pré-traité (185 mn). Ce fait très curieux a déjà été exposé par Dufau (4) : dans certains cas, une préréduction partielle est plutôt néfaste que bénéfique.

Les courbes (2) et (3) s'expliquent fort bien, à condition d'admettre que la préréduction affecte à la fois la "masse" du solide sans développer ses propriétés catalytiques et certains "sites" privilégiés où est localisée l'activité. Sans myrcène les deux réductions s'effectuent de front. En présence de myrcène, seule la réduction "utile" au développement du catalyseur a lieu.

Si l'on s'en tient à une explication de ce type, il faut reconnaître que le substrat polyénique interfère fortement avec la réduction du solide : pour s'en convaincre, il suffit de constater le brutal coup d'arrêt dans l'absorption d'hydrogène à l'instant où on injecte le myrcène.

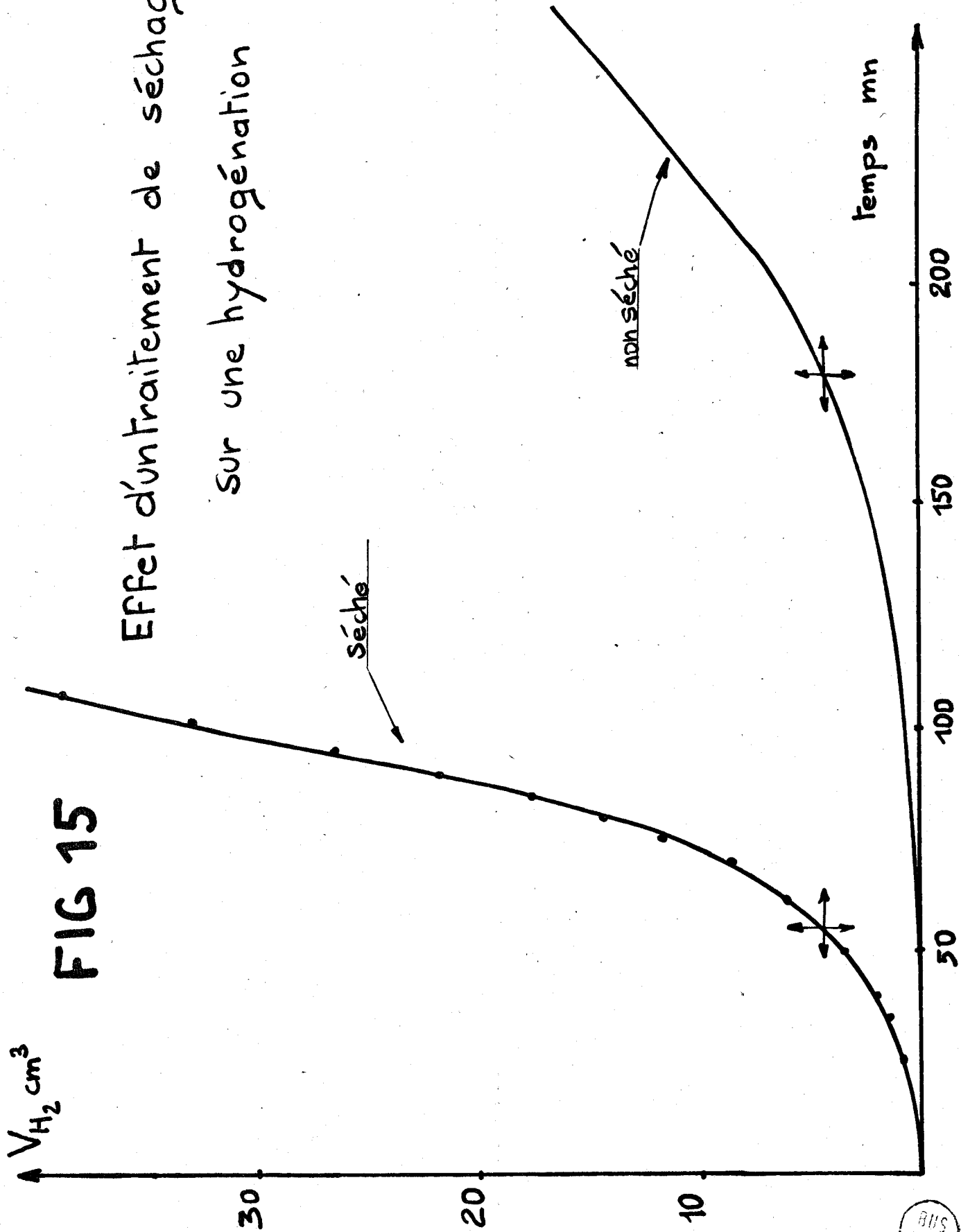
La durée exceptionnelle de la période d'induction de la courbe (4) est plus difficile à expliquer. Nous pensons qu'il pourrait s'agir encore d'un phénomène lié à la lenteur de la désorption de l'eau de réduction.

En effet, le traitement de séchage sous azote, qui s'est déjà montré déterminant sur la vitesse de réduction du solide, s'avère encore plus efficace sur la durée de la période d'induction. La figure (15) permet de comparer les périodes d'induction sur un catalyseur non séché (185 mn) et sur un catalyseur préalablement séché : la durée de la période d'induction est ramenée à 55 mn.

Par la suite, toutes nos prises d'essai de catalyseur subiront un traitement de séchage in situ de 18 heures sous balayage d'azote à 140°C.

FIG 15

Effet d'un traitement de séchage  
sur une hydrogénation



## C H A P I T R E I I

-----

### C A T A L Y S E U R S C O P R E C I P I T E S

L'étude du catalyseur industriel décrite au chapitre précédent ne pourra jamais mener à des conclusions très élaborées car nous ignorons tout du mode de fabrication de ce catalyseur.

Une équipe voisine de la notre a fabriqué une série de coprécipités d'oxydes de chrome et de cuivre qui, après séchage et recuit sous azote, ont été soumis à divers examens physicochimiques : étude morphologique et cristallographique par microscopie et diffraction électroniques (10), comportement thermogravimétrique sous atmosphère oxydante ou réductrice (12) : nous avons pu disposer de certains de ces solides correspondant à des rapports atomiques Cu/Cr cuivre sur chrome de valeur 0,5 ; 1 ; 1,5.

#### A - RESULTATS -

Le tableau (II) regroupe les principaux résultats obtenus sur cette série de coprécipités et permet de les comparer à ceux que donne le catalyseur industriel (chapitre I) dans les mêmes conditions.

Les valeurs numériques portées dans ce tableau résultent de la série des figures n° 16 à 24, et de mesures d'aires spécifiques par adsorption d'azote\*.

\* Nous remercions Mme C. GUELTON pour les mesures de B.E.T. de nos échantillons.

N° de préparation	Cu/Cr	A V A N T				A P R E S				$\Delta V$
		B.E.T. : $\theta_{mn}$	$V_a$ : $v \text{ cm}^3/g$	$V_r$ : $v \text{ cm}^3/g$	B.E.T. : $\theta'_{mn}$	$V_a$ : $v' \text{ cm}^3/g$	$V_r$ : $v' \text{ cm}^3/g$	$V_r$ : $v' \text{ cm}^3/g$		
66	1	51	32	152	20	70	0	4,0	124	28
88	1	150	56	178	17	70	0	4,0	124	54
T 970	1,01	49	17,6	160	20	75	17,2	4,5	128	32
109	0,5				85	65	6	5,2	63	
100	1,5	28	32	200	17	inactif	inactif	0	170	30

Tableau III



Hydrogénation sur 0,25g de catalyseur non recuit

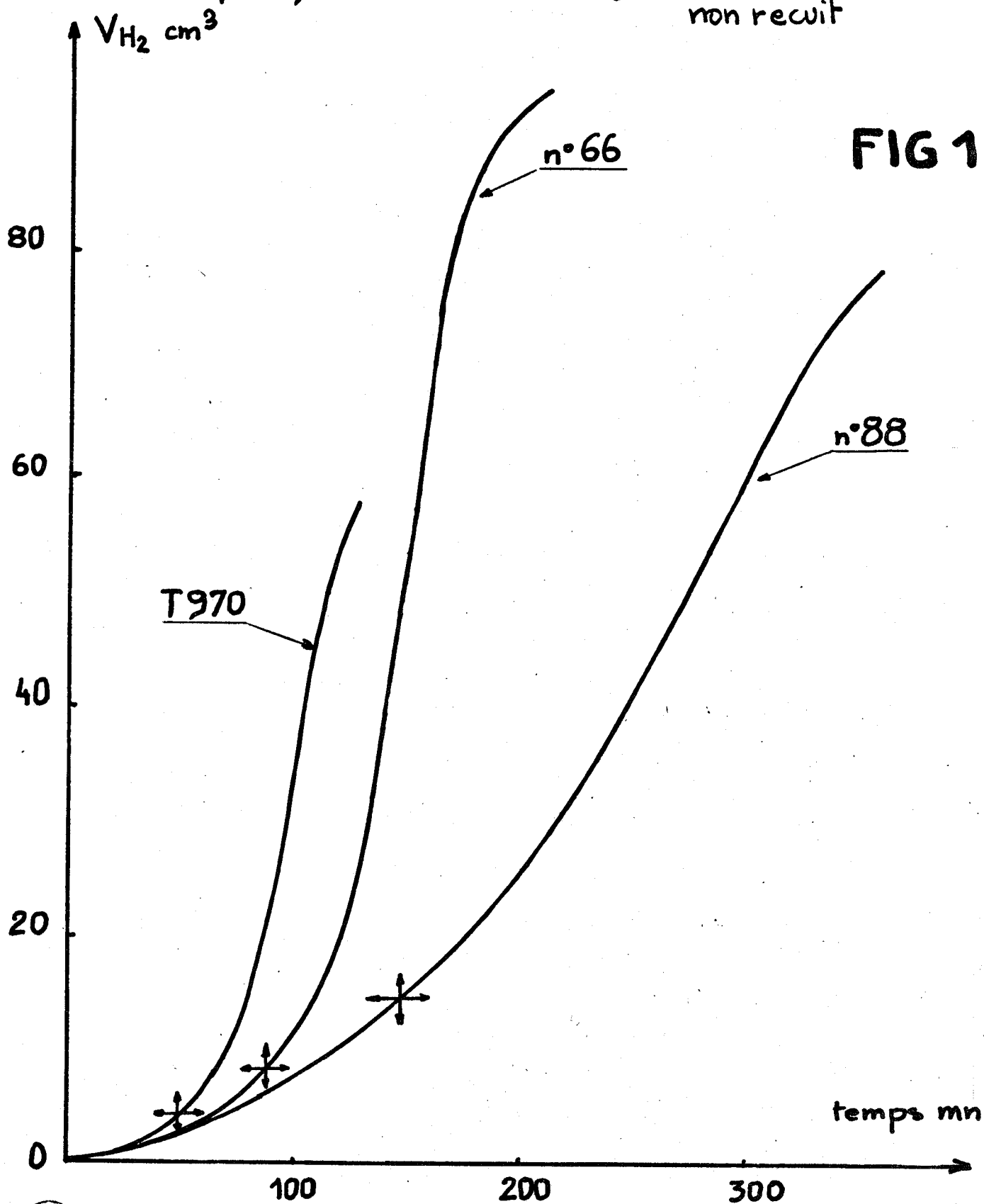
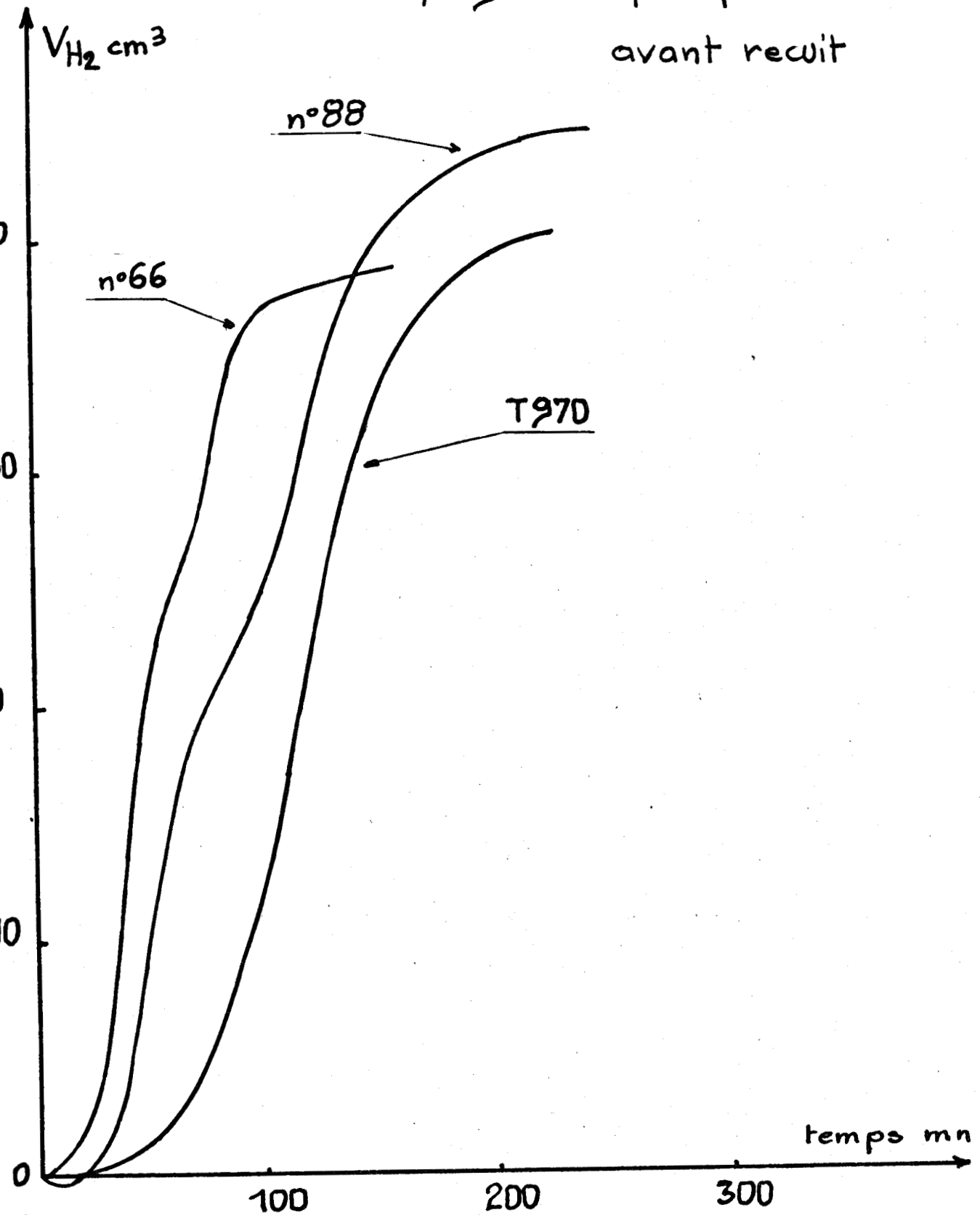


FIG 16



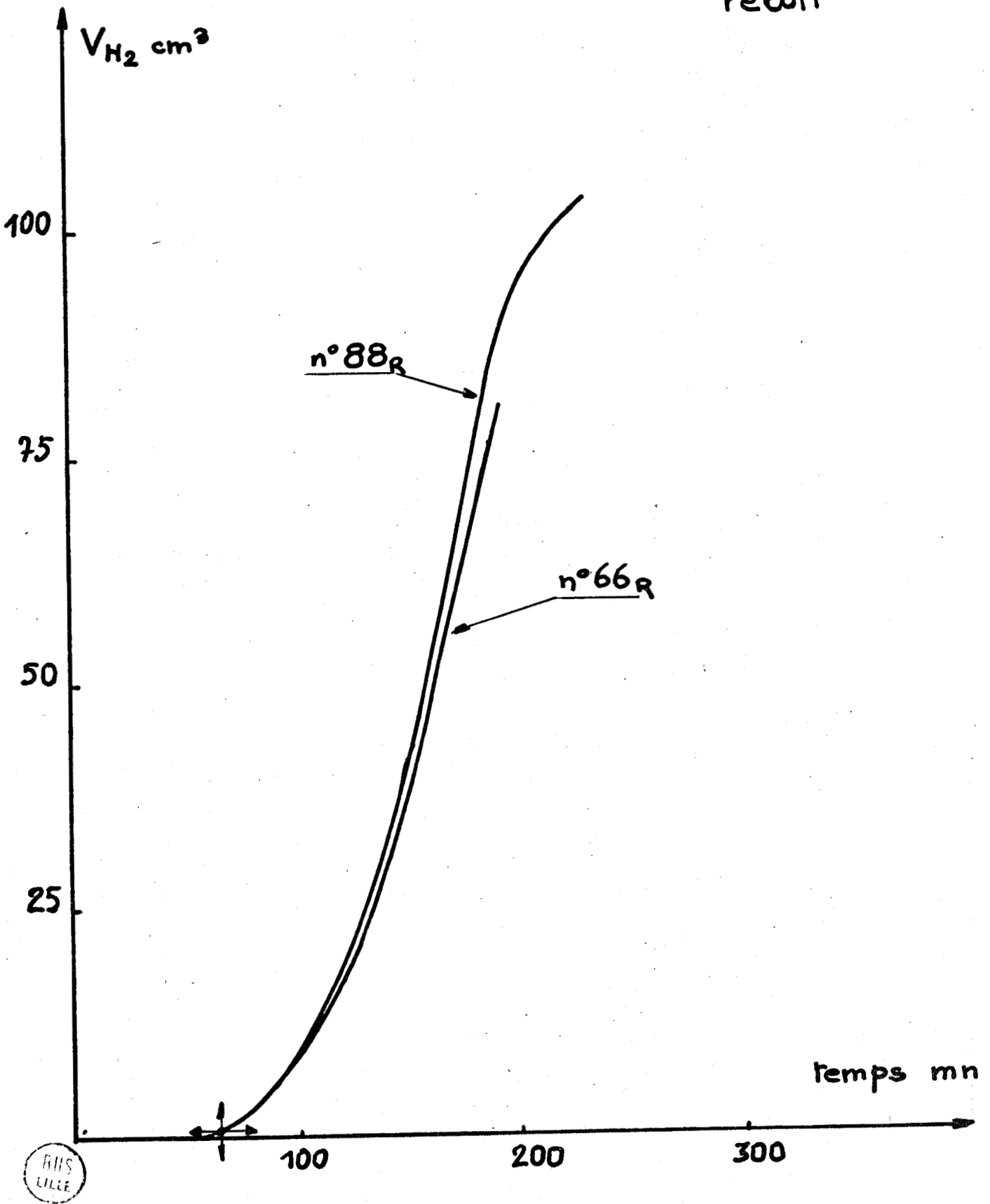
FIG 17

Réduction de 0,25g de coprécipité  
avant recuit



# FIG 18

Hydrogénation sur 0,25g de catalyseur recuit



# FIG 19

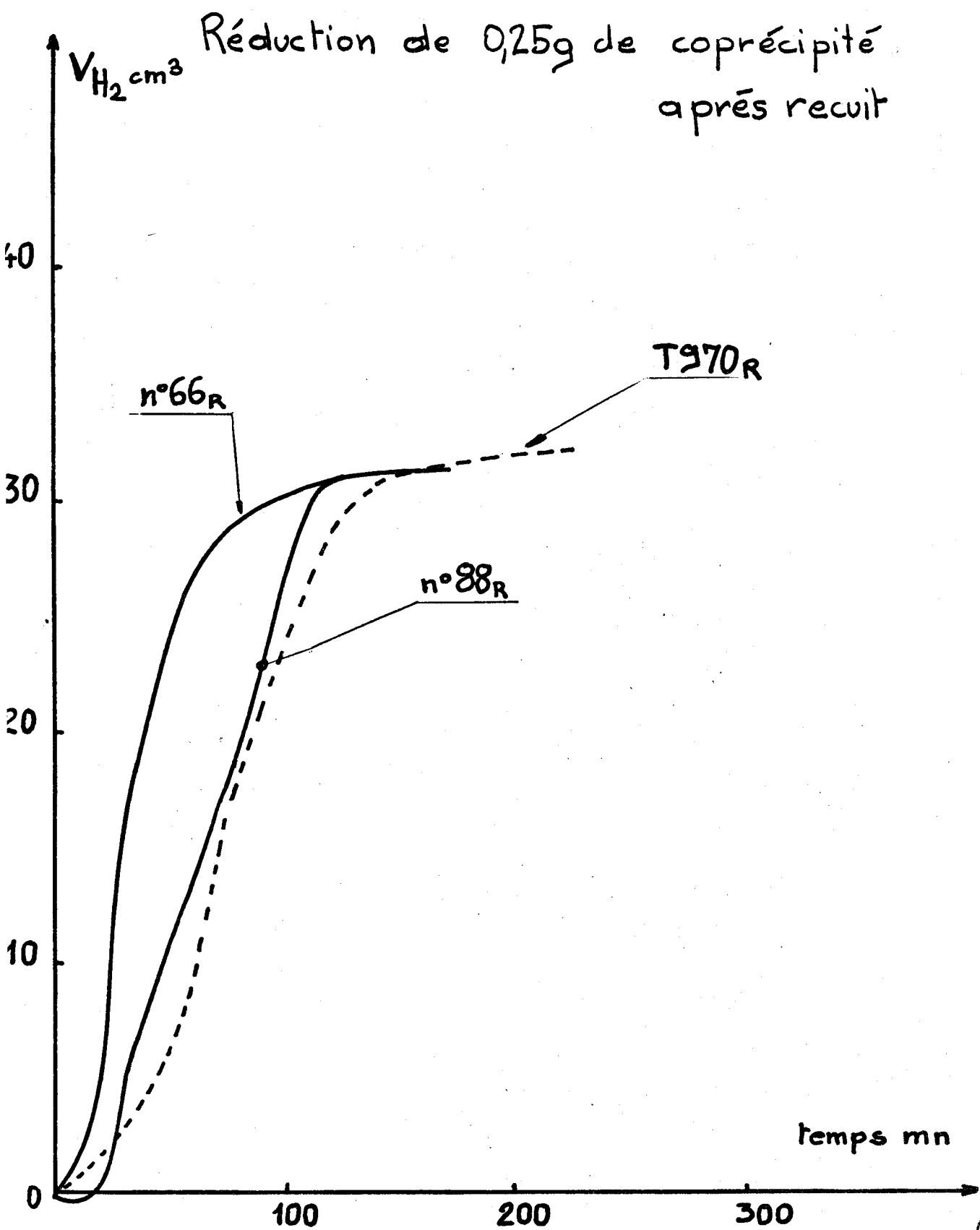
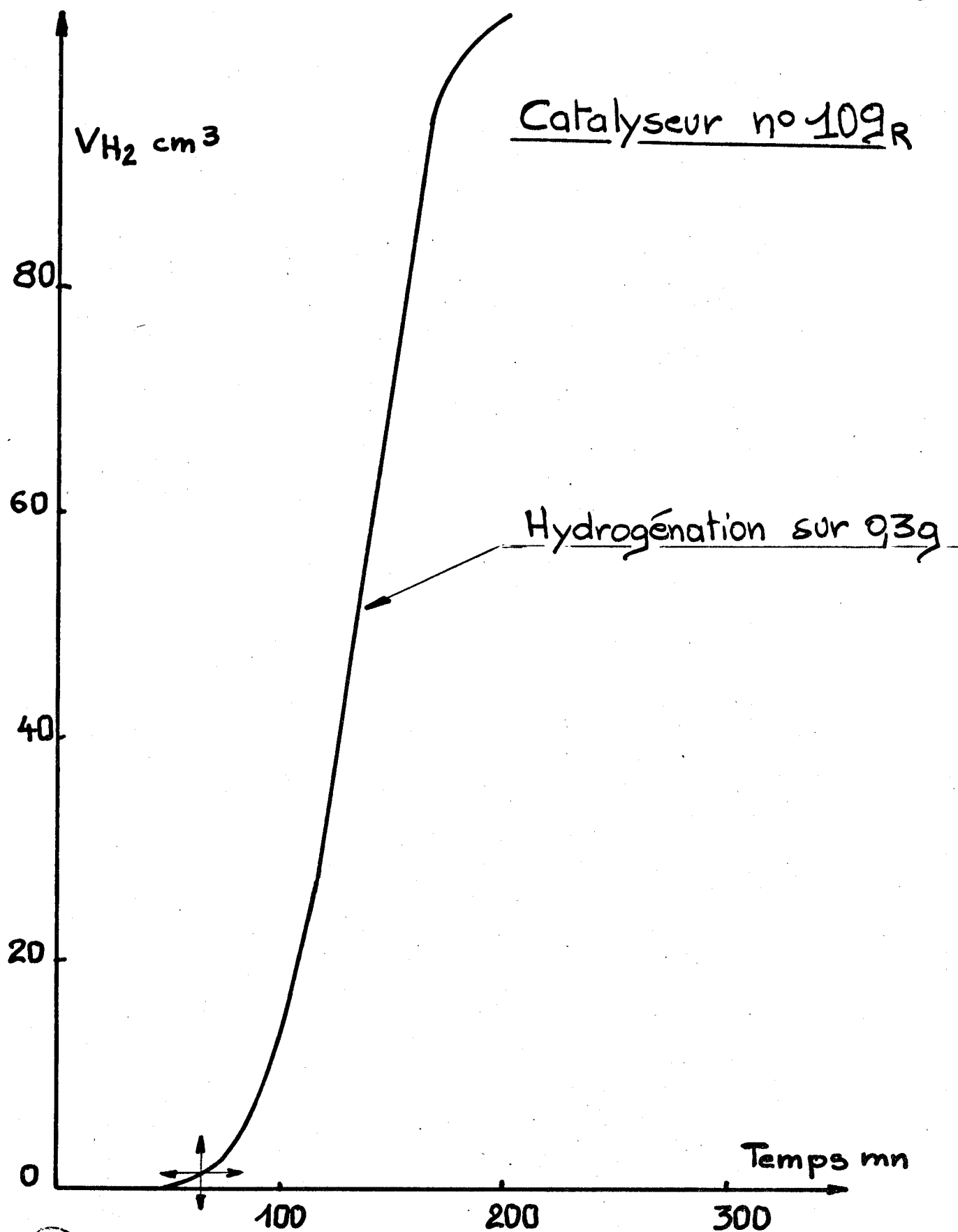


FIG 20



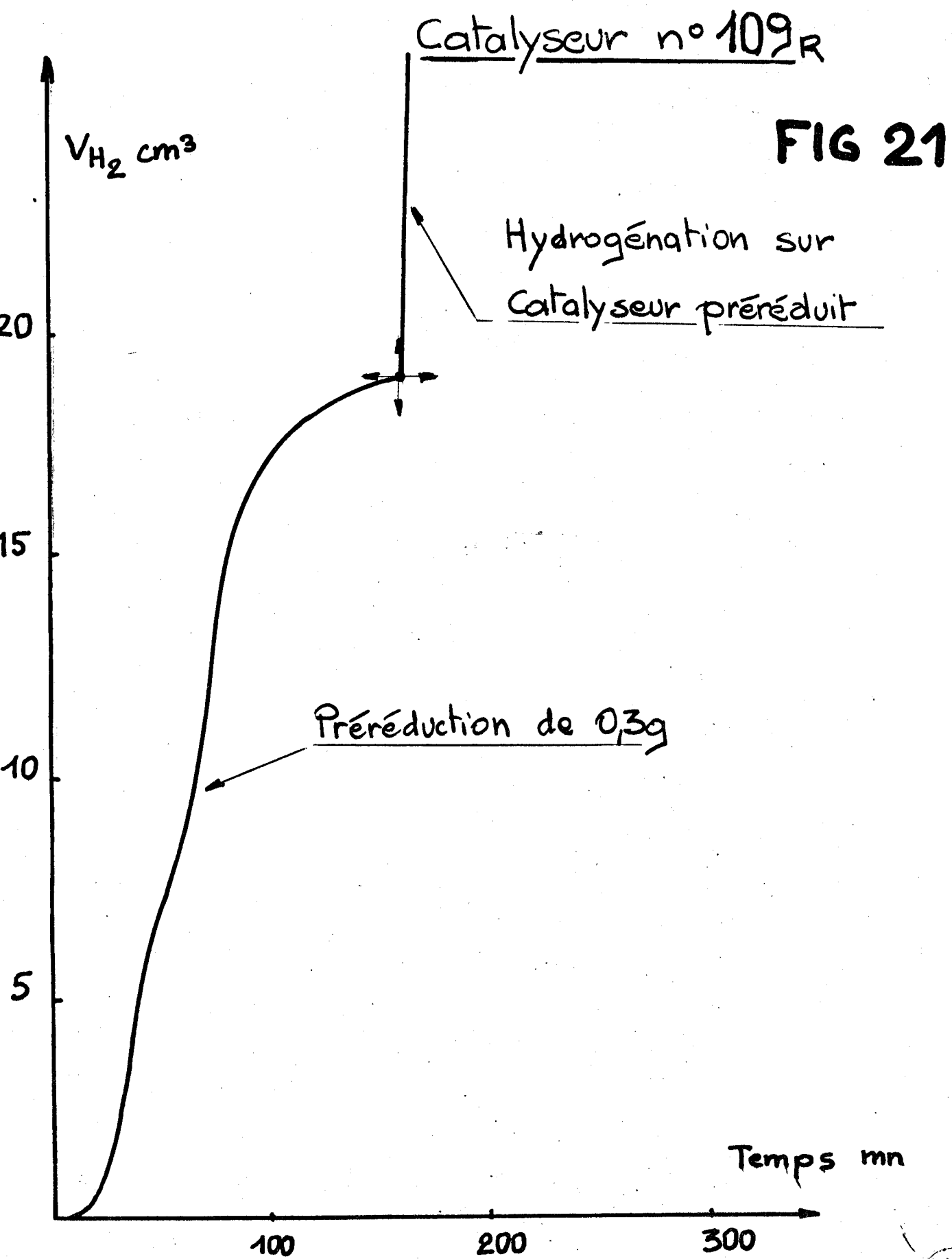


FIG 22

Hydrogénation sur 0,25g de catalyseur n° 100.

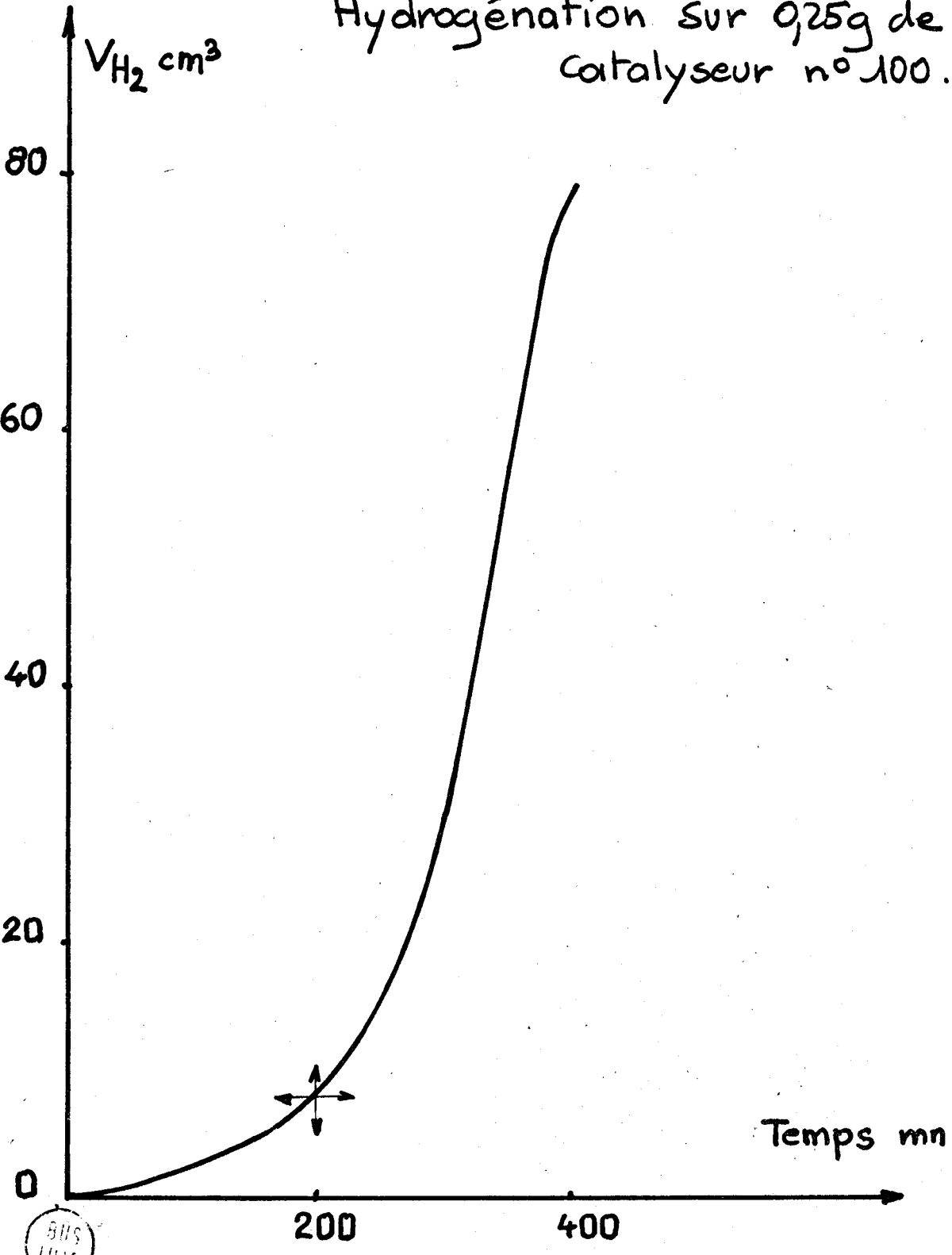


FIG 23

Réduction de 0,2g de coprécipité n°100

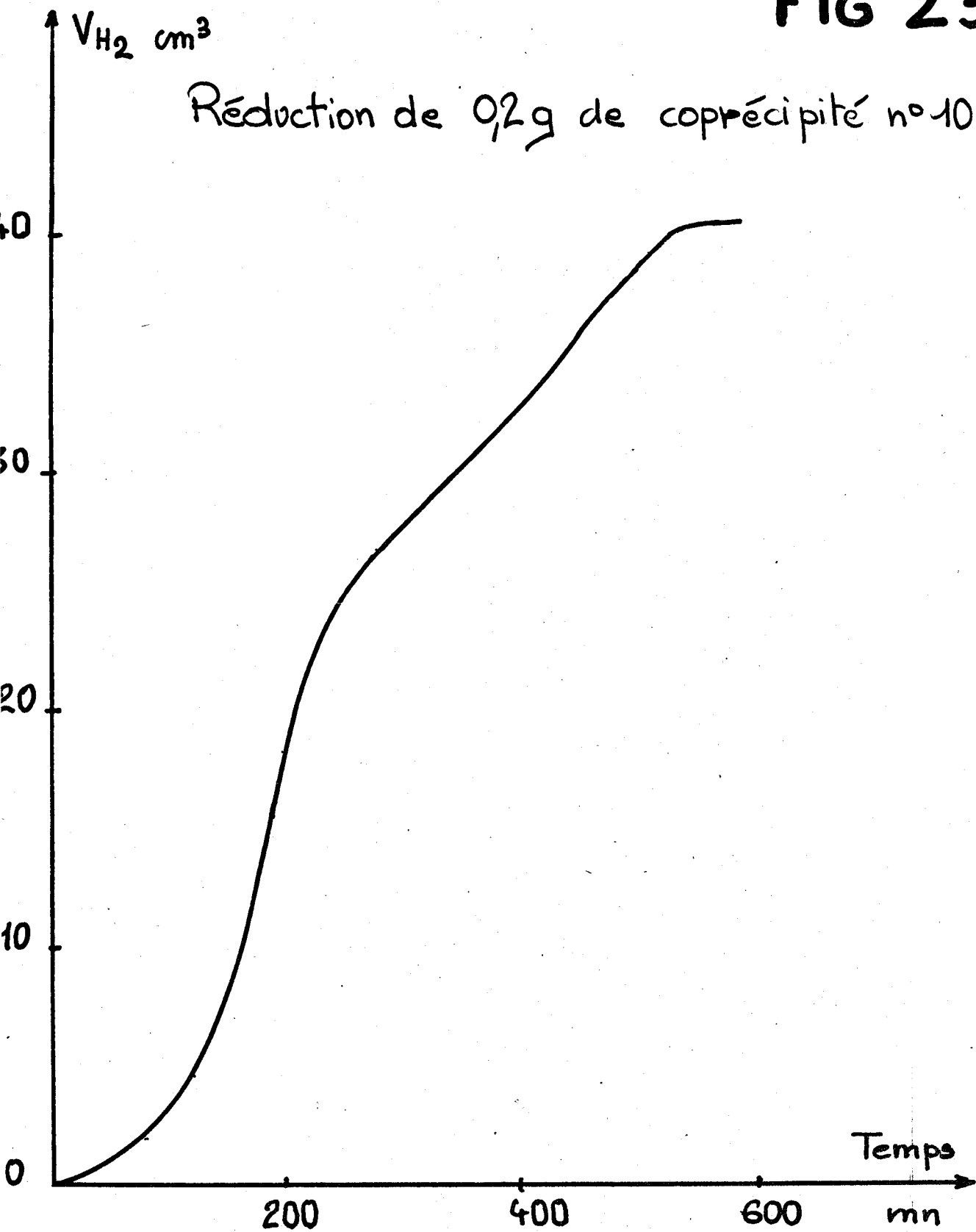
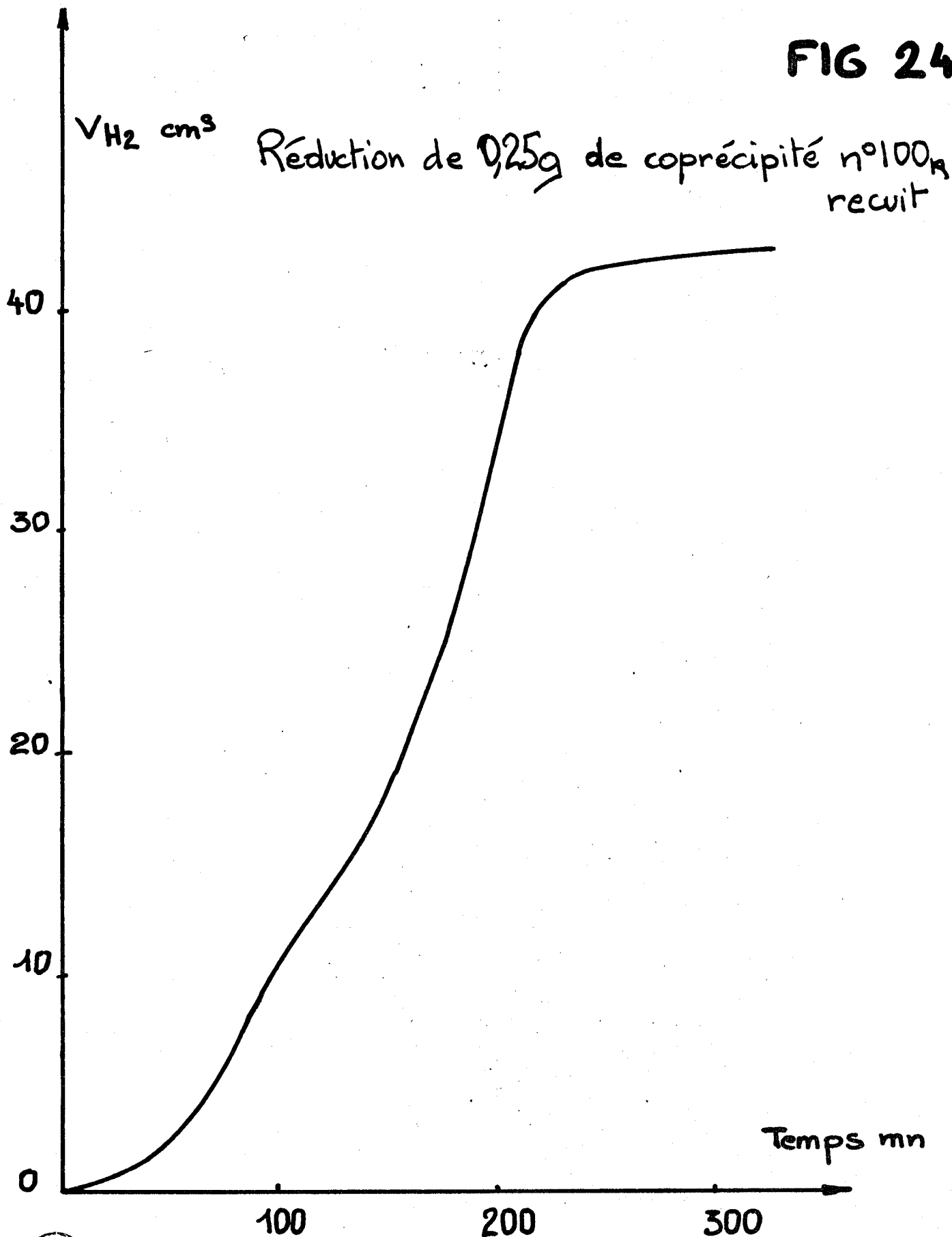


FIG 24





Les solides étudiés ont été obtenus par coprécipitation de solutions de nitrate de cuivre et de chrome par l'ammoniaque. Le caractère oxydant de l'ion nitrate entraîne inévitablement qu'une certaine proportion du chrome se retrouve au degré d'oxydation six (chromates). Les chromates peuvent être décomposés thermiquement à partir de 370°C et un recuit de quatre heures sous azote à 500°C suffit pour les détruire complètement (12).

Chaque fois que cela est possible, nous menons donc notre étude :

- sur le catalyseur avant recuit et susceptible de contenir une proportion notable de chromates,
- sur le catalyseur après recuit de quatre heures sous azote à 500°C et réputé exempt de chromates.

Afin de réunir les éléments de comparaison entre les coprécipités et le catalyseur industriel, ce dernier est soumis lui aussi au traitement de recuit à 500°C, bien qu'a priori rien ne nous permet de suspecter qu'il contient des chromates.

Chaque essai comporte :

- Une hydrogénation du myrcène dans la décàline à 140°C, sous la pression atmosphérique et sur l'échantillon de catalyseur préalablement séché 18 heures sous azote.
- Une réduction du catalyseur dans la décàline à 140°C, hors présence de tout substrat hydrogénable.

Les comportements des différents coprécipités sont qualitativement comparables à celui du catalyseur industriel décrit au chapitre I.

L'hydrogénation du myrcène montre :

- une période d'induction de durée  $\theta_{mn}$  variable suivant la préparation,
- un "volume d'activation" ( $V_a$  cm<sup>3</sup> d'hydrogène rapporté au gramme) que le catalyseur doit nécessairement absorber avant de devenir actif et qui correspond à la fin de la période d'induction,
- une vitesse globale moyenne (après la période d'induction) d'absorption d'hydrogène qui est chiffrée par  $v$  en cm<sup>3</sup> d'hydrogène par minute et par gramme de catalyseur.

Nous nous réservons de discuter la sélectivité des catalyseurs étudiés dans une prochaine partie . Cette sélectivité est dans tous les cas comparable à celle que donne le catalyseur industriel.

La réduction du solide sans myrcène aboutit à un palier de saturation qui permet de définir  $V'_r$  volume nécessaire pour réduire totalement un gramme de solide.

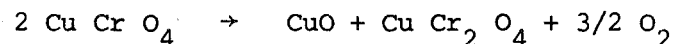
La dernière colonne du tableau  $\Delta V = (V_r - V'_r)$  permet de comparer les volumes de réduction après et avant recuit du catalyseur.

## B - INTERPRETATION -

### 1° - Recuit et décomposition des chromates -

L'examen des deux premières lignes du tableau III (catalyseurs issus des préparations n° 66 et 88) montre que deux coprécipités préparés suivant le même protocole et en principe identiques, sont en fait quantitativement différents avant recuit.

L'effet du recuit sur ces catalyseurs est très spectaculaire : il tend à standardiser les deux préparations. La perte de masse lors d'un tel recuit a été interprétée par Walter comme la destruction des chromates initialement présents dans les coprécipités selon :

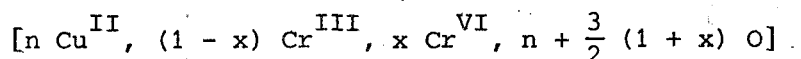


En notant :

x : la fraction des atomes de Cr initialement au degré six

n : le rapport atomique Cu/Cr

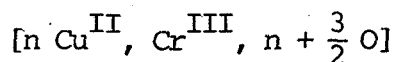
la formule générale d'un motif de catalyseur avant recuit est :



et sa masse

$$M = 76 + 24 x + 79,5 n$$

Le recuit fournit un motif de formule générale :



et de masse

$$M' = 76 + 79,5 n$$

ce qui correspond à la perte de  $\frac{3x}{4} O_2$  par motif, soit à une perte relative de masse en thermogravimétrie de :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{24 x}{76 + 24 x + 79,5 n}$$

On tire x de cette relation :

$$x \approx \frac{\Delta M}{M} (3,17 + 3,31 n)$$

Ainsi, pour le solide n°66, pour lequel  $n = 1$ ,

$$x \approx 6,48 \frac{\Delta M}{M}$$

la perte relative de masse observée par Walter entre 400 et 500°C peut être évaluée à 2,4% (thèse Walter, figure I).

$$x = 0,15$$

Le solide n°66 contiendrait, selon la mesure thermogravimétrique, environ 15% de ses atomes de Cr au degré d'oxydation six.

Avec notre technique volumétrique :

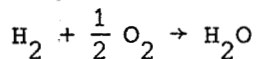
- Avant recuit, 1g de catalyseur nécessite  $V_r \text{ cm}^3$  d'hydrogène pour sa réduction totale, soit pour un motif de masse M :

$$V = M V_r$$

- Après recuit, le volume de réduction rapporté au gramme de prise d'essai n'est plus que  $V'_r$  soit pour un motif de masse M' :

$$V' = M' V'_r$$

- La différence  $V - V'$  correspond au volume d'hydrogène nécessaire pour réduire  $\frac{3x}{4}$  moles d'oxygène selon :



soit  $\frac{3x}{2}$  moles ( $33.600 x \text{ cm}^3$  CNTP)

$$M V_r - M' V'_r = 33.600 x$$

En posant  $\Delta V = V_r - V'_r$  différence des volumes de réduction avant et après recuit (rapportés au gramme de catalyseur), il vient :

$$x = \frac{(3,17 + 3,31 n) \Delta V}{1400 - V_r}$$

Pour le solide n°66, pour lequel  $n = 1$

$$x = 6,48 \frac{\Delta V}{1400 - V_r}$$

nous observons un  $\Delta V = 28 \text{ cm}^3$  pour  $V_r = 152 \text{ cm}^3$  avant recuit :

$$x = 0,145 \pm 0,04$$

La technique volumétrique est en excellent accord avec la technique thermogravimétrique : le solide n°66 comporte initialement 15% environ de ses atomes de Cr au degré d'oxydation six.

Cet accord des deux techniques va plus loin puisqu'il fournit un argument de plus pour étayer la démonstration de Walter : la perte de masse observée au-delà de 400°C correspond bien à la décomposition d'un oxyde supérieur, oxyde réductible à 140°C par l'hydrogène.

Nous regrettons de n'avoir pu pousser plus loin les comparaisons entre les deux méthodes car nous ne possédons pas les thermogrammes de recuit des solides n°88 et 100, ni d'indication sur leur teneur initiale en chromates.

Selon notre technique volumétrique, ces teneurs seraient :

- pour le catalyseur n°88 ( $n = 1$ )  $x = 0,28 \pm 0,04$
- pour le catalyseur n°100 ( $n = 1,5$ )  $x = 0,20 \pm 0,06$

Le catalyseur industriel accuse un  $\Delta V$  assez important avant et après recuit. Il serait pourtant prématuré d'attribuer ce  $\Delta V$  à la présence de chromates (d'autres oxydes supérieurs, en particulier ceux du manganèse, peuvent exister dans ce catalyseur).

## 2° - Volume d'activation et teneur initiale en chromates -

Nous venons de voir que le recuit des coprécipités a pour effet de décomposer les chromates initialement présents.

Pour les catalyseurs n°66 et 88 nous constatons que la décomposition des chromates s'accompagne de l'annulation du volume d'activation :  $V'_a = 0$ .

Le solide n° 109 (dont nous ne possédons qu'un échantillon déjà recuit) montre lui aussi un volume d'activation très faible :  $V'_a = 6 \text{ cm}^3$ .

Nous remarquons par ailleurs que pour tous les coprécipités :

$$\Delta V = V_r - V'_r \approx V_a \quad \{$$

Le volume d'activation correspond donc au volume  $\Delta V$  nécessaire pour réduire les chromates.

L'interprétation qui vient naturellement à l'esprit est qu'un catalyseur coprécipité qui contient des chromates n'est actif pour l'hydrogénation du myrcène qu'après réduction complète du chrome initialement au degré six.

La correspondance entre disparition des chromates par réduction et apparition de l'activité catalytique pourrait accréditer l'idée que les chromates inhibent cette activité et sont seuls responsables de la période d'induction.

Cette explication n'est pas satisfaisante car, en bonne logique, tout catalyseur recuit exempt de chromates et qui présente un volume d'activation nul, doit être actif d'emblée, sans période d'induction.

Le catalyseur industriel semble ne pas être touché, du point de vue volume d'activation, par le recuit et se distingue de ce fait des coprécipités.

Pour ce catalyseur, le volume d'activation doit être attribué à autre chose que des chromates. Il y a pour cela au moins deux raisons :

- le volume d'activation est le même après et avant recuit ( $V_a = V'_a \neq 0$ ), ce qui est incompatible avec l'instabilité thermique des chromates,
- le  $\Delta V = V_r - V'_r$ , qui mesure la quantité d'oxydes thermiquement instables, ne correspond pas au volume d'activation, contrairement à ce qui se passe pour les coprécipités.

Si chromates il y avait dans ce catalyseur, il faudrait supposer :

- soit qu'ils sont anormalement stables thermiquement ( $\Delta V$  doit alors être entièrement attribué à la décomposition d'autres oxydes),
- soit qu'ils sont détruits par recuit et dans ce cas l'égalité  $V_a = V'_a$  est purement fortuite ou elle est le résultat d'un mécanisme de décomposition thermique difficilement concevable.

Il est plus vraisemblable que tout en étant exempt de  $Cr^{VI}$ , ce catalyseur contient d'autres espèces oxydées (oxydes de Mn) responsables de  $V_a$  et  $\Delta V$ .

### 3° - Période d'induction -

Les coprécipités recuits n'absorbent plus d'hydrogène ( $V'_a \approx 0$ ) pour devenir actifs. Ils présentent cependant encore une période d'induction d'une durée supérieure à une heure.

Plusieurs processus se déroulent donc simultanément durant la période d'induction :

- Des processus consommateurs d'hydrogène : réduction des chromates dans les coprécipités non recuits, réduction d'autres oxydes supérieurs dans le catalyseur industriel.
- D'autres phénomènes lents qui ne nécessitent pas d'hydrogène et qui sont probablement liés à la désorption de l'eau.

Plusieurs faits expérimentaux militent en faveur d'une durée de période d'induction conditionnée par l'eau adsorbée :

- Nous avons vu (Fig. 15), au chapitre I, qu'un séchage une nuit sous azote raccourcit la période d'induction de 180 à 55 mn. Ce traitement est si efficace que nous l'appliquons depuis systématiquement à chacun de nos échantillons de catalyseurs.
- Les catalyseurs recuits présentent des périodes d'induction relativement courtes. Non seulement ils ne contiennent plus potentiellement l'eau de réduction des chromates, mais, effet secondaire du recuit, ils viennent de subir un traitement de séchage poussé et leur teneur en eau d'humidité est limitée aux reprises qu'ils ont pu faire lors de leurs manipulations à l'air (pesée, ...).

Le problème de la durée de la période d'induction et de la désorption de l'eau (eau de constitution, d'humidité ou de réduction) sera au centre de nos préoccupations lors de la discussion de nos résultats.

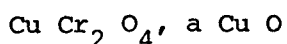
#### 4° - Stoechiométrie de la réduction "à coeur" -

Les volumes  $V_r$  qui figurent dans le tableau III, représentent les quantités maximum d'hydrogène que sont capables d'absorber nos catalyseurs dans nos conditions expérimentales.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux que Walter (12) a obtenus par thermogravimétrie sous atmosphère réductrice. Il faut noter cependant que, si en travaillant sous hydrogène, Walter a été considérablement gêné par la brutalité et l'exothermicité de la réduction, nous ne connaissons pas d'ennuis de cet ordre, probablement parce que nous opérons en suspension dans un liquide bon caloporteur.

##### a) Coprécipités :

Pour exprimer la stoechiométrie globale de réduction des solides étudiés nous ne retenons que les solides recuits, débarrassés de leurs chromates initiaux et choisissons de les représenter par une formule globale de forme dualistique :



qui fait apparaître de manière tout à fait arbitraire :

- une partie "chromite de cuivre"  $\text{Cu Cr}_2 \text{O}_4$
- un "excès" de  $a\text{CuO}$  par rapport à la structure chromite.

Cette manière de décrire les solides est partiellement justifiée par le fait que le solide n° 109 recuit ( $\text{Cu/Cr} = 0,5$ ) nous a été confié comme étant bien représentatif d'un chromite pur (diagramme de rayons X).

FIG 25

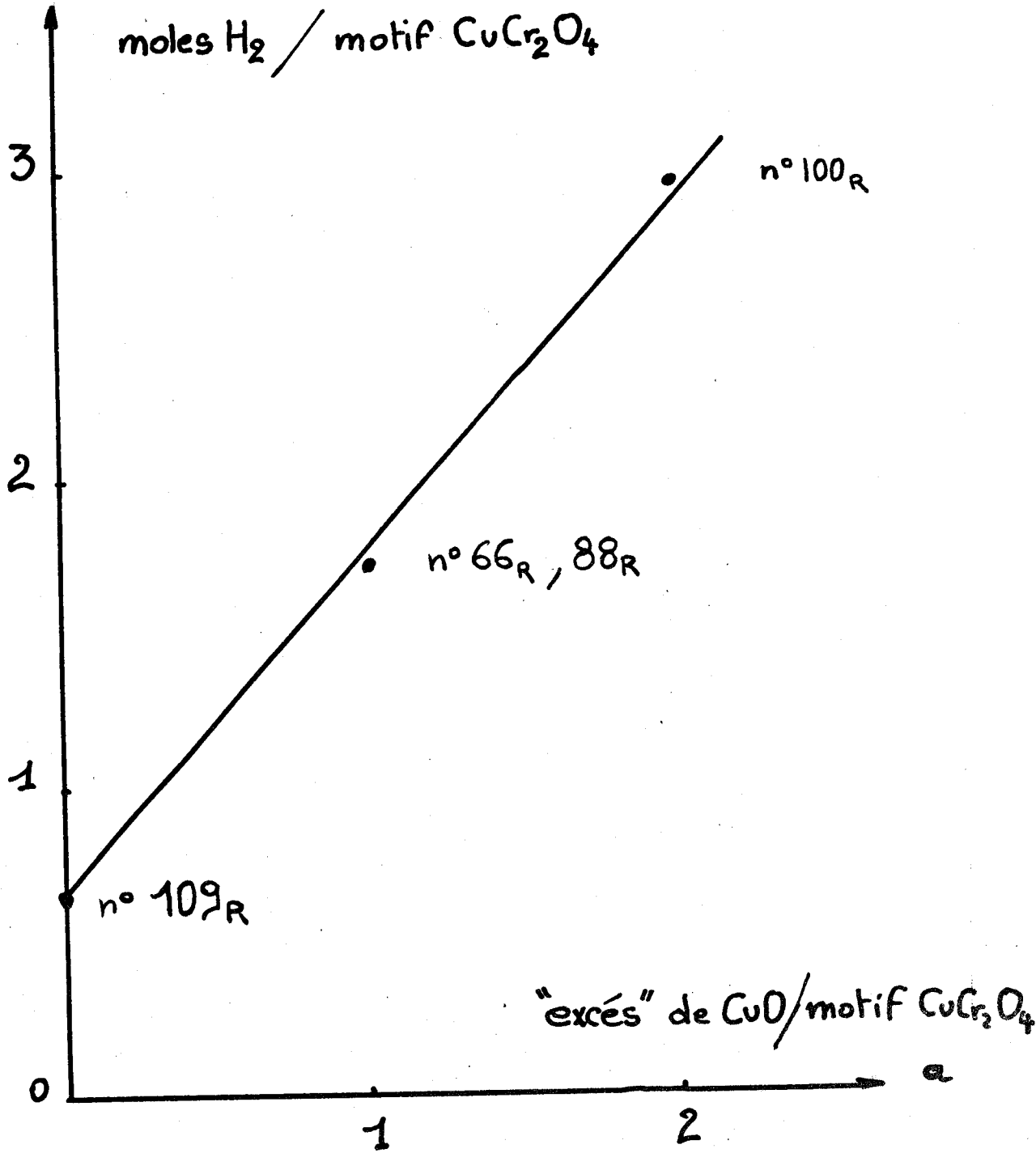




Tableau n° IV

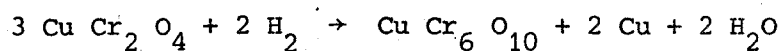
Préparation n°	Cu/Cr	a	$V'_r$ cm <sup>3</sup> /g	$V'_r$ cm <sup>3</sup> /motif
109	0,5	0	63	0,65
66 - 88	1	1	124	1,72
100	1,5	2	170	2,96

Le tableau IV est traduit graphiquement par la droite de la figure (25) : nombre de moles d'hydrogène consommé en fonction de a qui est "l'excès" de CuO par rapport à la structure "chromite pur" (le tout ramené à un motif chromite).

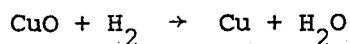
La droite a pour pente 1,07 et pour ordonnée à l'origine sensiblement 2/3.

Ceci serait conforme à une stoechiométrie de réduction qui s'écrirait globalement :

- Pour un "chromite pur" :



- Pour le "CuO en excès" :



Il est bien entendu qu'en proposant cette stoechiométrie globale de réduction nous ne cherchons nullement à accréditer l'idée d'une dichotomie des catalyseurs en deux phases distinctes  $\text{ Cu Cr}_2 \text{ O}_4 + \text{ CuO}$ . D'ailleurs, et nous avons pu le vérifier expérimentalement, un CuO pur préparé par précipitation de  $\text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$  par  $\text{ NH}_4\text{OH}$  ne se réduit pas dans nos conditions.

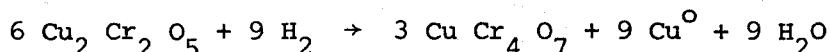
Nous constatons, comme Walter, l'existence de deux types d'ions  $\text{ Cu}^{+2}$  dans le solide initial :

- certains apparaissent comme "libres" et complètement réductibles en Cu métallique,
- d'autres sont plus intimement liés au réseau cristallin et ne sont pas réductibles.

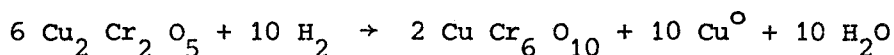
Nous apportons de plus un argument supplémentaire à la non existence (sauf intermédiaire cinétique fugace) d'ions  $\text{Cu}^+$  libres, la stoechiométrie de réduction de  $\text{CuO}$  accusant plutôt un excès de consommation d'hydrogène.

Walter a étudié la réduction de plusieurs échantillons de coprécipités de rapport  $\text{Cu/Cr} = 1$  à différentes températures. Il conclut qu'en-dessous de  $210^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire dans le domaine de stabilité de la phase cristallographique particulière dénommée "phase X", les trois quarts du cuivre sont réduits à l'état métallique.

La stoechiométrie globale qu'il propose serait donc :



Celle que nous proposons en diffère peu puisqu'elle peut s'écrire :



Etant donnée la grande différence entre la technique gravimétrique utilisée par Walter et la nôtre, on ne peut être que satisfait d'une si bonne concordance : les deux stoechiométries ne diffèrent que de 10%. Pour expliquer cet écart, on peut tout aussi bien imaginer que la technique gravimétrique est hypothéquée par une mauvaise élimination de l'eau de réduction (stoechiométrie par défaut) ou que la technique volumétrique est faussée par des fuites d'hydrogène (stoechiométrie par excès). Quoi qu'il en soit, les deux techniques s'accordent pour affirmer que les catalyseurs, après réduction, sont composés de cuivre métallique sur un support complexe composé d'oxydes de cuivre et de chrome de rapport  $\text{Cu/Cr}$  :

$$\frac{1}{6} < \text{Cu/Cr} < \frac{1}{4} \quad (\text{rapports atomiques})$$

Certes, cette incertitude expérimentale est faible, mais elle est encore trop grande pour fournir une appréciation précise de ce qu'est la véritable phase active de nos catalyseurs :



ou

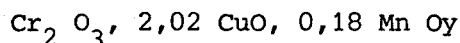


Nous laisserons à la cristallographie le soin de préciser si il y a deux ou trois motifs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par ion  $\text{Cu}^{+2}$  dans l'unité structurale du support catalytique stable à la réduction. Le coprécipité de la préparation n° 109 recuit et réduit nous semble tout indiqué pour répondre à cette question.

b) Catalyseur industriel :

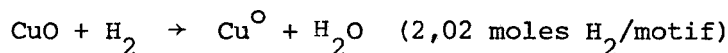
La réduction "à coeur" du catalyseur industriel nous oblige à reconnaître qu'une fois encore ce catalyseur se distingue des coprécipités.

Sans préjuger en aucune sorte de sa structure, la formule brute de ce solide peut s'écrire :

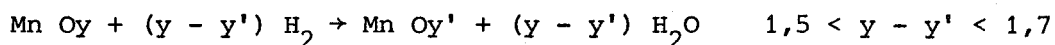


(masse du "motif"  $M \approx 324\text{g}$ , selon la valeur de  $y$ )

Avant recuit, il absorbe  $V_r = 160 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$ , soit 2,31 moles par motif. Il y a là non seulement de quoi réduire tout le  $\text{Cu}^{+2}$  selon :



mais il reste encore 0,29 mole  $\text{H}_2$  disponible pour la réduction au moins partielle des oxydes de manganèse :



En l'absence de chromates réductibles (voir Chapitre II - B - 2°) la réduction du Girdler T 970 avant recuit correspond donc :

- à la réduction totale du  $\text{Cu}^{+2}$  en  $\text{Cu}^0$
- à la diminution d'environ trois degrés d'oxydation des oxydes de manganèse.

On peut remarquer d'ailleurs que l'hydrogène utilisé à la réduction des oxydes de manganèse (0,29 mole/motif soit  $19 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) correspond assez bien au volume d'activation observé en cours d'hydrogénation du myrcène :  $V_a = 17,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Après recuit le volume de réduction est considérablement abaissé :

$$V'_r = 128 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$$

soit  $1,84 \text{ mole H}_2/\text{motif}$

Le volume d'activation  $V'_a = 17,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  n'a pas changé, ce qui laisse penser qu'aucun oxyde de Manganèse n'a été touché par le recuit.

La bilan de l'hydrogène nécessaire à la réduction d'un motif de catalyseur après recuit s'établit comme suit :

- 0,29 mole  $\text{H}_2$  pour réduire les oxydes de Mn
- 1,55 mole  $\text{H}_2$  pour réduire le reste, c'est-à-dire le  $\text{Cu}^{+2}$

$$\frac{1,55}{2,02} = 0,76 \approx \frac{3}{4}$$

Nous en concluons que 1/4 du  $\text{Cu}^{+2}$  a été épargné par la réduction (alors qu'avant recuit, c'est la totalité du  $\text{Cu}^{+2}$  qui était réduite).

Le recuit a donc profondément modifié le solide initial : d'un oxyde complexe dans lequel tout le cuivre était réductible il a formé une toute autre structure dans laquelle nous retrouvons deux sortes de cuivre, une partie réductible, l'autre non.

Nous remarquons que le rapport cuivre (ayant échappé à la réduction sur chrome) :

$$\frac{\text{Cu}^{+2}}{\text{Cr}^{+3}} = \frac{1}{4} \quad (\text{rapport atomique})$$

correspond une fois encore à une structure déjà rencontrée pour les coprecipités :



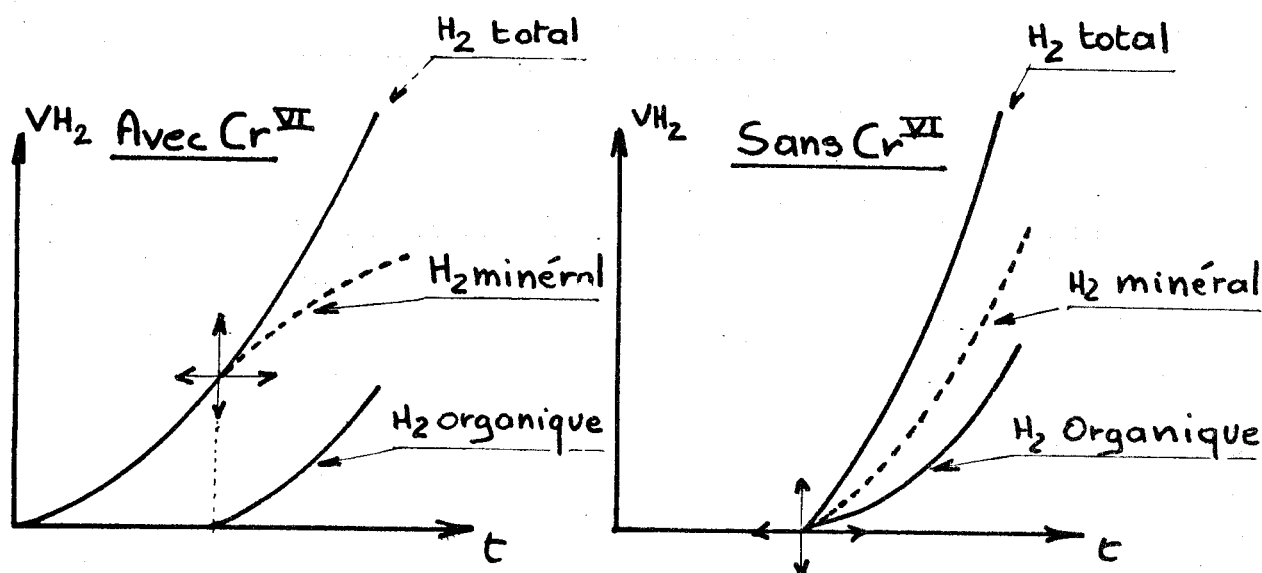
##### 5° - Activité et sélectivité des catalyseurs -

L'activité des différents échantillons pour l'hydrogénation du myrcène est indiquée dans le tableau (III) par la vitesse maximum de consommation d'hydrogène après la période d'induction :  $v \text{ cm}^3/\text{mn}$  par gramme de catalyseur.

Les chiffres portés dans le tableau doivent être exploités avec prudence car ce sont des chiffres bruts non corrigés pour tenir compte :

- de la présence du poison qui souille le substrat myrcène (voir chapitre I),
- de l'hydrogène consommé par le catalyseur pour sa propre réduction ; en comparant la consommation expérimentale d'hydrogène à la consommation calculée d'après la composition chromatographique des produits organiques formés, nous constatons

en effet que la "réduction organique" n'arrête pas la "réduction minérale" du solide. Quelques tentatives ont été faites pour départager ces deux types de réduction. La complexité des produits organiques formés (voir 3ème partie), l'imprécision de nos dosages chromatographiques, la polymérisation de certains substrats... rendent difficile l'estimation de "l'hydrogène organique". Il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de faire un bilan précis du partage de l'hydrogène consommé entre solide minéral et substrat organique. Les indications grossières que nous avons, et à qui nous n'accordons pas la valeur de résultats, peuvent se schématiser de la manière suivante :



La réduction du solide se poursuit après le démarrage de l'hydrogénation organique.

Dans ces conditions, il serait présomptueux de tenter d'établir une corrélation entre activité et aire spécifique mesurée par la méthode B.E.T.. Remarquons simplement qu'après recuit les catalyseurs de rapport Cu/Cr = 1 (coprécipités et catalyseur industriel) se trouvent "standardisés" au point de vue aire spécifique et activité.

Une mention spéciale doit être faite du catalyseur n° 100 très riche en cuivre. Il montre une activité médiocre avant recuit. Son comportement après recuit à 500°C est très déconcertant :

- Sous décaline pure il est encore réductible (assez lentement) et fournit, lorsqu'il est totalement réduit, un catalyseur médiocrement actif :  $6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{mm/g}$  (à titre de comparaison les

autres échantillons présentent, dans les mêmes conditions, des activités de 12 à 18 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/mm/g).

- En présence de myrcène, il ne se réduit pas et reste inactif (pas d'absorption d'hydrogène au cours de plusieurs essais d'une durée de plus de 6 heures).

Nous en concluons que c'est la présence du polyène qui bloque la réduction de ce solide riche en Cu.

En anticipant sur les résultats de la troisième partie de notre travail, nous pouvons nous étonner de trouver toujours la même sélectivité pour tous les échantillons de catalyseurs étudiés :

- quel que soit le rapport Cu/Cr,
- que l'échantillon soit préréduit ou activé en présence du substrat,
- qu'il contienne ou non des chromates initiaux ou d'autres oxydes supérieurs (manganèse).

L'ensemble de nos résultats montre que les catalyseurs recuits et réduits aboutissent à une composition définie qui pourrait être le support d'une phase active cuivre réduit. Mais ces catalyseurs sont déjà actifs et sélectifs avant que la dite phase soit elle-même organisée (voir en particulier le catalyseur industriel avant recuit). Faut-il en déduire que la phase active est relativement indifférente à la nature du support ?

### C H A P I T R E    I I I

-----

#### D I S C U S S I O N

Il est évident que tous les "solides", dont nous venons de décrire le comportement, ne méritent le nom de "catalyseur" qu'après un traitement de réduction.

Leurs remarquables propriétés de sélectivité dans l'hydrogénation de polyènes (voir partie suivante) ne sont initialement que des potentialités qui ne se développent qu'au cours d'un traitement approprié :

- Les conditions expérimentales dans lesquelles nous menons nos hydrogénations sont justement propices à un tel développement. La "période d'induction" et le "volume d'activation" sont le reflet de cette nécessaire "mise en condition" du catalyseur.
- Les substrats polyinsaturés (ici le myrcène et ses homologues) jouent un rôle dans cette étape de réduction du solide. La présence du substrat ralentit le phénomène global de réduction et semble l'orienter vers une réduction "utile", par opposition à ce qu'on pourrait appeler la réduction "à coeur" du solide.
- La présence de substrat organique insaturé n'est cependant pas nécessaire pour que les solides étudiés manifestent leur tendance à se réduire en absorbant de l'hydrogène. Tous ces solides sont réductibles sous atmosphère d'hydrogène.

La technique volumétrique, que nous avons utilisée au cours de l'étude dont nous rendons compte, présente, à nos yeux, beaucoup d'avantages. Le principal est que la réduction "organique" (hydrogénation du substrat) suit tout naturellement la réduction "minérale" du solide. Le solide est étudié dans les conditions mêmes où son activité catalytique se développe et peut être exploitée. Dans l'hypothèse où les particularités de réduction rentiraient sur les propriétés catalytiques (activité et surtout sélectivité), nous serions en mesure d'en établir immédiatement la corrélation puisque les deux types d'informations proviennent de la même expérience.

En outre, cette technique est facile à mettre en oeuvre, peu dispendieuse en appareillage et peut être considérée comme complémentaire de la technique thermogravimétrique de Walter.

Pour discuter les résultats que nous venons d'exposer, nous nous appuyerons sur les hypothèses suivantes :

- 1° - Pour être actif, le "site" catalytique doit être préalablement réduit.
- 2° - Cette réduction est fortement inhibée par l'eau (de constitution, d'humidité ou de réduction).
- 3° - Elle est encore efficacement inhibée par un substrat polyénique hydrogénable.
- 4° - La réduction des chromates, (quand ils existent) est une réaction relativement lente.
- 5° - Les sites réduits n'adsorbent pas l'eau et n'adsorbent le substrat polyénique que dans la mesure où ils sont accessibles aux grosses molécules, c'est-à-dire disposés en surface.

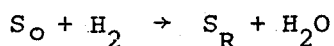
Certaines de ces hypothèses, telle la première, s'imposent par évidence. Les autres seront commentées et justifiées au moment où nous les appellerons dans notre discussion. Aucune d'elles n'est suffisante à elle seule pour expliquer tout ou partie de nos résultats. Elles constituent dans leur ensemble le "jeu minimum d'hypothèses" par lequel nous prétendons expliquer la majorité des faits expérimentaux observés.



Afin de faire nettement la part des motifs du solide qui sont directement exposés en surface et peuvent participer à l'acte catalytique et des motifs internes qui, tout en étant réductibles, sont inaccessibles aux molécules organiques, nous distinguerons :

S les "sites" ou motifs superficiels  
 et M les "motifs" internes du grain de catalyseur

Initialement, ces sites ou motifs sont sous forme oxydée. Nous les noterons  $S_O$  et  $M_O$ . Lorsqu'il existe des chromates (ou oxydes de manganèse), certains de ces sites ou motifs se trouvent à un degré d'oxydation supérieur, ce que nous symboliserons par  $S_{OO}$  et  $M_{OO}$ . Au cours de l'activation du catalyseur, les réactions de réduction du solide seront schématisées par des équations simples telles que :



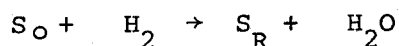
où  $S_R$  représente le "Site Réduit" (N.B. : de telles équations simplifiées ne prétendent pas décrire la stoechiométrie de la réduction ; elles symbolisent l'absorption d'une certaine quantité d'hydrogène et la formation corrélative d'une certaine quantité d'eau).

#### A - REDUCTION DU SOLIDE EN L'ABSENCE DE SUBSTRAT HYDROGENABLE -

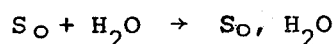
Walter (12) considère que les solides étudiés sont rigoureusement exempts d'eau après un traitement de séchage de 24 heures sous azote à 120°C. C'est certainement aussi le cas de nos échantillons qui ont tous été traités 18 heures sous azote à 140°C.

On peut donc estimer qu'initialement le grain de catalyseur expose sur toute sa surface utile des sites oxydés nus  $S_O$  (et éventuellement  $S_{OO}$ ).

De tels sites, non protégés, sont réductibles :



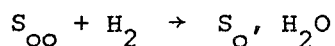
L'eau de réduction s'adsorbe sur les sites  $S_O$  voisins :



et bloque leurs possibilités de réduction (hypothèse 2). Cet effet inhibiteur de l'eau dans la réduction d'un chromite de cuivre a déjà été décrit, en parti-

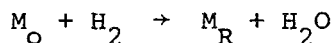
culier par Miya (4). Le même effet avait été précédemment mis en évidence par Bond (23) dans la réduction de CuO.

Les chromates de surface, si ils existent, évoluent directement vers un site "bloqué" :



Ainsi donc, très vite, dès que quelques "fenêtres" de réduction (sites  $S_R$ ) sont ouvertes sur la surface du grain, la réduction superficielle se trouve bloquée par l'eau de réduction adsorbée.

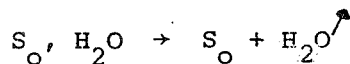
L'attaque de l'hydrogène va néanmoins se poursuivre, à travers les "fenêtres" de réduction, en progressant vers l'intérieur du grain de catalyseur, en direction de motifs oxydés qui eux ne sont pas bloqués par l'eau :



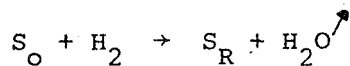
L'eau de réduction interne migre vers la surface où elle contribue à consolider le blocage de la réduction superficielle.

Ainsi donc, le grain de catalyseur se réduit de l'intérieur, la majorité de sa surface restant sous forme oxydée hydratée  $S_O, H_2O$ . Cette réduction des motifs internes consomme de l'hydrogène sans aucun profit pour le développement de l'activité catalytique.

Ce n'est que tout à fait en fin de réduction, quand la presque totalité du volume interne du grain aura été réduite, que la progression de la zone réduite percera (de l'intérieur vers l'extérieur) de nouvelles "fenêtres" dans la surface. La "source interne d'eau" se tarissant, la désorption lente de l'eau de surface :



permettra à la surface de se réduire à son tour :



Selon ce processus, la surface est réduite en dernier lieu, ce qui peut expliquer qu'une pré-réduction partielle n'apporte rien ou presque du point de vue activité catalytique (voir figure n° 14)..

## B - REDUCTION EN PRESENCE DE POLYENE HYDROGENABLE -

Le phénomène le plus insolite qu'il nous faut expliquer est l'existence de la période d'induction. Dufau signale ce phénomène lors de l'hydrogénation du pipérylène (pentadiène-1,3) sur le catalyseur industriel. Lui-même et Adjakly le retrouvent en hydrogénant du pentadiène-1,4 et de l'isoprène. Nous confirmons le fait dans des conditions différentes en étudiant des substrats polyéniques de la série des terpènes acycliques (myrcène, ocimène et produits de filiation).

Cette période d'induction existe aussi bien pour les coprécipités de Mme Wrobel que pour le catalyseur industriel.

Dès les premières observations de cette période d'induction, il était naturel de penser que le "retard" à l'activité d'un catalyseur oxydique placé sous atmosphère réductrice est lié à la nécessaire réduction de certains sites. On sait depuis Adkins (2) que les catalyseurs du type "chromite de cuivre" doivent être activés par l'hydrogène.

Du point de vue expérimental, cette affirmation ne peut être vérifiée que dans la mesure où on est capable de suivre quantitativement la consommation d'hydrogène en cours d'hydrogénation. Ceci est délicat quand on travaille sous pression (mesures précises de faibles différences de pression), mais devient abordable quand on opère sous pression atmosphérique (volumétrie directe). Notre technique volumétrique montre sur ce point précis sa supériorité sur toute autre méthode d'étude de la réduction du solide : elle s'accompagne de la "réaction indicatrice" qui permet de déterminer le "seuil de réduction" à partir duquel le solide devient actif.

Deux cas sont à distinguer :

- Le solide ne contient pas initialement de chromates et la période d'induction ne s'accompagne d'aucune absorption d'hydrogène (coprécipités recuits à 500°C).
- Le solide contient des chromates, la période d'induction est plus longue que dans le cas précédent et correspond à la consommation du volume d'hydrogène nécessaire pour réduire les chromates. Le catalyseur industriel dans lequel les chromates sont remplacés par des oxydes de manganèse de degré élevé se rattache plus ou moins à ce cas.

1° - Il n'y a pas de chromates initiaux -

Apparemment, il ne se passe rien pendant plus d'une heure : ni absorption d'hydrogène, ni a fortiori apparition de produits hydrogénés.

Si nous postulons, comme auparavant, que le catalyseur est exempt d'eau de constitution ou d'humidité, nous ne pouvons pas expliquer ce long "temps mort" par un blocage des sites sous forme  $S_O, H_2O$ .

Notre hypothèse n°3 s'impose donc : les sites oxydés sont bloqués par le substrat polyénique P :



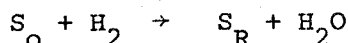
Si toutefois nous avons affaire à un échantillon de catalyseur mal séché (comme dans nos toutes premières expériences), une partie des sites est aussi bloquée sous forme  $S_O, H_2O$  puisque la durée de la période d'induction est sensible à l'état de dessiccation du catalyseur.

Nous bâtirons cependant notre raisonnement sur un catalyseur primitivement "sec", dont pratiquement tous les sites sont bloqués par le polyène sous forme  $S_O, P$ .

La réduction de la surface ne peut avoir lieu que sur la faible proportion de sites  $S_O$  laissés nus par le jeu de l'équilibre :

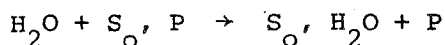


Cette réduction



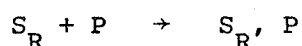
ne correspond pas à une consommation d'hydrogène volumétriquement décelable.

L'eau de réduction s'adsorbe sur un site voisin :



en déplaçant le polyène qui y est adsorbé.

Le site réduit  $S_R$  est immédiatement occupé par le polyène :



et, ainsi protégé, ne laisse pas s'ouvrir de "fenêtre" par laquelle pourrait progresser la réduction interne du solide (et s'accélérer la consommation d'hydrogène).

Le processus catalytique est déjà amorcé avec l'apparition des premiers sites  $S_R$ . Cependant, les produits d'hydrogénation du substrat P ne sont pas encore détectables par analyse chromatographique (pas plus que l'hydrogène de réduction de la surface n'est mesurable volumétriquement). L'apparition des produits d'hydrogénation du substrat est subordonnée au nombre de sites réduits  $S_R$  qui ont été développés.

A mesure que le nombre de sites  $S_R$  augmente, le nombre de sites  $S_O$ ,  $H_2O$  bloqués par l'eau augmente aussi et la réduction de la surface est ralentie (réaction inhibée par son produit).

En résumé, et par comparaison avec la réduction du solide en l'absence de polyène, le rôle de ce dernier est :

- de ralentir globalement la réduction de la surface en occupant les sites oxydés,
- d'interdire la réduction interne (correspondant à une consommation d'hydrogène en relation stoechiométrique avec la masse du catalyseur) en occupant les sites réduits.

L'apparition d'un nombre de sites réduits, suffisant pour que la vitesse d'hydrogénation du substrat polyénique devienne mesurable, correspond à une consommation d'hydrogène très faible, en relation stoechiométrique avec le nombre de sites superficiels réduits. La durée nécessaire (période d'induction) est gouvernée par la lenteur de la désorption de l'eau, eau d'humidité (si elle existe) ou eau de réduction.

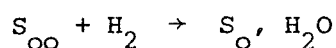
Dans le raisonnement qui précède, nous n'avons pas fait intervenir l'empoisonnement d'une fraction du catalyseur par le substrat. L'empoisonnement ne peut en effet expliquer à lui seul la période d'induction (dont la durée serait alors proportionnelle au rapport substrat sur catalyseur). Il est cependant évident que le poison contenu dans le substrat, en inactivant les premiers sites  $S_R$  produits, vient encore retarder l'éveil de l'activité catalytique.

Quand, à la fin de la période d'induction, les produits d'hydrogénation du substrat organique apparaissent de façon notable, la surface est loin d'être totalement réduite. Beaucoup de sites sont encore bloqués sous forme  $S_O$ ,  $H_2O$ . Peu à peu ils seront libérés de leur eau, réduits et pourront manifester leur activité hydrogénante. Cette phase d'accélération de la réaction organique est encore gouvernée par le départ de l'eau, départ qui n'est plus compensé par l'arrivée de l'eau de réduction interne (rôle protecteur du polyène).

Il ne faut cependant pas exagérer le rôle du polyène dans le blocage de la réduction interne. Ce blocage n'est pas parfait (nous savons que la réduction du solide se poursuit après démarrage de l'hydrogénation organique). La réduction interne, lente mais réelle, sera encore source d'eau susceptible de migrer en surface et limiter le développement de l'activité catalytique.

## 2° - En présence de chromates initiaux -

Le processus précédemment décrit est quelque peu compliqué par la réduction des chromates :



La fin de la période d'induction correspond à un volume d'activation qui représente le volume d'hydrogène nécessaire à la réduction des chromates. Cette constatation nous a longtemps égarés en nous faisant croire à un effet inhibant du chrome VI.

Les chromates, quand ils existent, ont certes un effet négatif sur le développement de l'activité catalytique, en ce sens qu'ils génèrent en se réduisant des sites  $S_O, H_2O$  bloqués par l'eau de réduction.

En présence de polyène, leur réduction s'achève au moment de l'éveil de l'activité catalytique, bien avant que la réduction du solide n'ait dépassé la réduction de surface : nous devons en conclure que ces chromates sont en totalité en surface du grain de catalyseur.

Leur présence dans les catalyseurs coprécipités a pu être rapprochée de l'existence de la phase cristallographique particulière "X" qui constitue l'essentiel de ces solides.

Leur localisation en surface du grain peut-elle être d'une utilité quelconque pour expliquer la stabilisation de la phase X ? (modification de l'énergie de surface des cristallites ?).

La réduction des chromates de surface est, dans tous les cas, une réaction assez lente (hypothèse 4°), dont la vitesse est du même ordre de grandeur que celle de la désorption de l'eau de réduction.

Le catalyseur industriel s'apparente aux coprécipités : des oxydes de manganèse de degré élevé ( $MnOy$ ) tiennent la place des chromates :

- Ils se réduisent sous hydrogène ( $V_a$ ) durant la période d'induction, ce qui indique leur localisation superficielle. Cette réduction correspond approximativement à 3 degrés d'oxydation.
- Ils jouent peut être un rôle dans la formation de la phase particulière (1/4 de cuivre dissimulé à la réduction) qui s'élabore durant le recuit à 500°C.
- Contrairement aux chromates, ils sont stables thermiquement ( $V_a' = V_a$ ).

## C - CONCLUSION -

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la réduction du solide catalytique en nous servant de la réaction organique comme d'un témoin d'activité.

Nous aboutissons aux conclusions suivantes :

- Les solides étudiés ne sont pas d'emblée actifs. Ils sont activés par réduction.
- La réduction du solide est fortement inhibée par l'eau produite.
- En présence de polyène hydrogénable, la réduction du solide affecte d'abord la surface en développant l'activité catalytique.
- En l'absence de substrat insaturé elle pénètre au contraire à l'intérieur du solide en épargnant la surface qui reste protégée par l'eau de réduction.

Nous confirmons ou précisons certaines informations concernant la constitution même des solides :

- Ils admettent, sans changement notable de leurs propriétés catalytiques, une assez large distribution de compositions (rapports Cu/Cr de 0,5 à 1,5).

- Ils peuvent contenir initialement des chromates localisés à la surface des grains. Ces chromates sont réduits dans les conditions d'emploi des catalyseurs.
  - La phase catalytiquement active est constituée d'une matrice  $\text{CuO}$ , 2 ou 3  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  stable à la réduction, accompagnée de cuivre à l'état métallique.
-



TROISIEME PARTIE

--0000000--0000000--

M É C A N I S M E D ' H Y D R O G É N A T I O N

Initialement notre choix s'est porté sur le substrat myrcène :



7-méthyl. 3-méthylène 1-6 octadiène

pour la raison que nous avons exposée dans la première partie de ce travail : c'est un corps peu volatil qui se prête fort bien à des manipulations à température relativement élevée (140°C). Cette condition de faible volatilité était indispensable pour procéder par volumétrie directe de l'hydrogène sous pression normale.

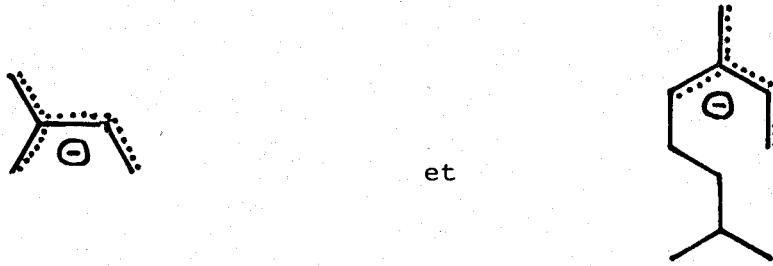
Dufau et Adjakly ont étudié la sélectivité du catalyseur Girdler T. 970 sur des substrats beaucoup plus légers (pentadiènes et hexadiènes). Compte tenu de la volatilité de ces substrats, ils étaient obligés de travailler dans un appareillage fermé (autoclave) ne permettant pas de suivre la consommation d'hydrogène. Ils ont cependant pu mettre en évidence la remarquable sélectivité du catalyseur dans l'hydrogénation de diènes conjugués (pentadiènes-1,3 ; isoprène) ou conjugables "en un pas" (pentadiènes-1,4).

Par contraste, l'activité est faible si ce n'est nulle, lors de l'hydrogénation de monoènes ou de diènes à doubles liaisons isolées (hexadiène -1,5).

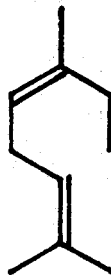
Les particularités structurales du myrcène doivent permettre directement des comparaisons de ce type : la molécule présente à la fois un système diénique conjugué (séquence isoprénique) et une double liaison isolée.

Pour expliquer l'identité des produits obtenus par hydrogénation des pentadiènes-1,3 et 1,4, Adjakly (21) a proposé un mécanisme réactionnel invoquant l'adsorption d'un anion pentadiényl formé par dissociation d'un proton en position allylique ou biallylique.

En transposant cette théorie à la série de l'isoprène et du myrcène, les anions correspondants seraient :



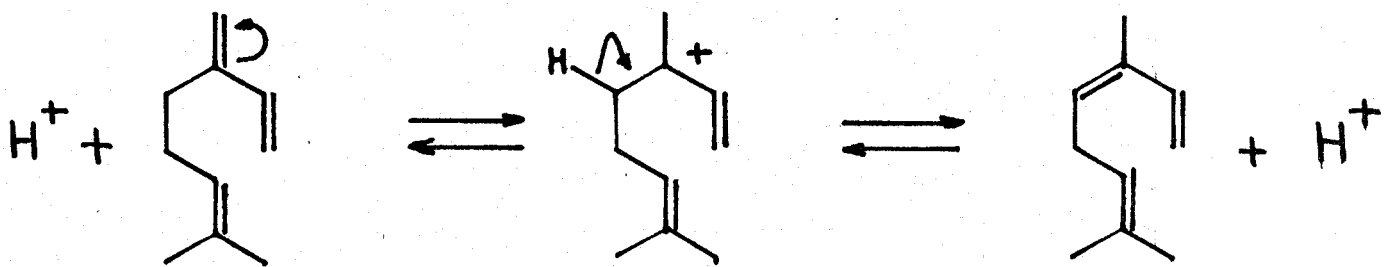
et l'un des intermédiaires possibles de l'hydrogénation du myrcène sur chromite pourrait être le diène :



diméthyl-2,6 octadiène-2,5

La mise en évidence de ce diène dans les produits de réaction est bien sûr notre préoccupation majeure. Remarquons cependant que ce diène peut aussi être formé par un autre mécanisme, qui n'invoque pas les propriétés "basiques" du catalyseur, mais ses propriétés "acides". Capable de déprotomer un diène sur une position allylique, le catalyseur, sorte de "banque de protons", peut aussi protoner réversiblement les doubles liaisons : c'est ainsi que le pentadiène-1,3 cis s'isomérisé en pentadiène-1,3 trans au cours de son hydrogénation.

Par le jeu d'une protonation suivie de déprotonation (mécanisme par carbocation adsorbé), le myrcène est capable de s'isomériser en ocimène :



Nous ne pouvons donc exclure, a priori, la participation de l'ocimène (cis, trans) en cours d'hydrogénation du myrcène. Des chemins réactionnels passant par l'ocimène pourraient expliquer directement la présence de diméthyl-2,6 octadiène-2,5 dans les intermédiaires.

Il nous semble intéressant de doubler notre étude de l'hydrogénation du myrcène par celle de ses isomères ocimènes cis et trans.

Dans cette troisième partie de l'exposé de notre travail nous aborderons successivement les points suivants :

- Identification des principaux produits intermédiaires d'hydrogénation du myrcène et de l'ocimène.
- Hydrogénation du myrcène sur les différents catalyseurs "chromite de cuivre".
- Hydrogénation de l'ocimène sur Girdler T 970.
- Discussion du mécanisme d'hydrogénation et de la phase catalytique.



-----

## C H A P I T R E I

-----

# I D E N T I F I C A T I O N D E S I N T E R M E D I A I R E S D E R E A C T I O N S

Etant donné la complexité des mélanges réactionnels que nous avons à résoudre, il n'est pas possible d'envisager l'identification de tous les pics chromatographiques que nous observons.

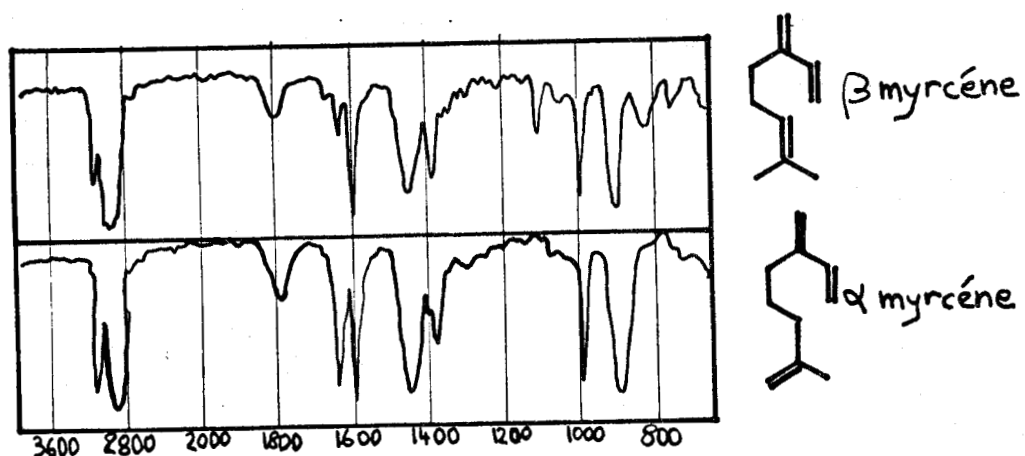
Nous nous attachons aux principaux d'entre eux et cherchons à leur attribuer sinon une structure développée précise, au moins un degré d'insaturation (diène, monoène), et à retenir sur chacun le maximum d'informations utiles pour l'interprétation de nos résultats. Les méthodes classiques en chimie organique : séparation (distillation, chromatographie, etc...) des différents constituants du mélange et identification de chaque fraction pure (méthodes spectroscopiques), si elles étaient possibles ici, s'avèreraient sans doute longues, fastidieuses et non rentables.

Nous leur préférons une technique, moins rigoureuse certes, mais beaucoup plus rapide, basée sur l'étude de l'évolution du mélange d'hydrocarbures insaturés en cours d'hydrogénation sur catalyseurs métalliques (24).

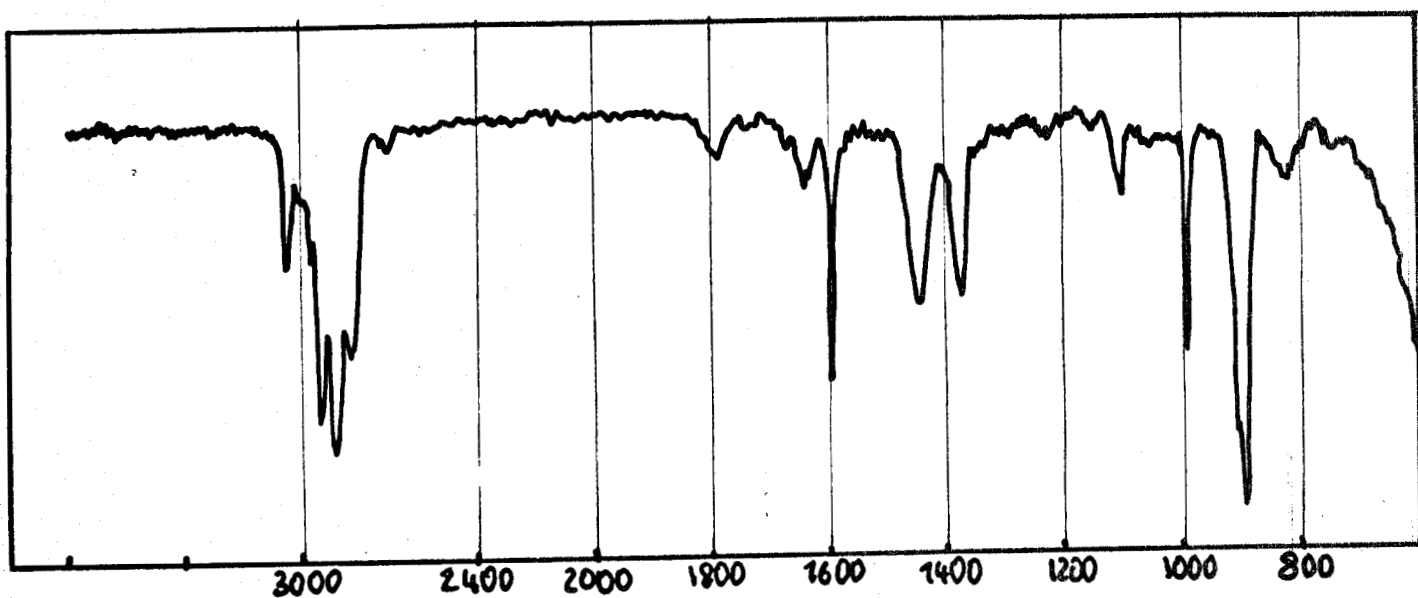
Dans ce qui suit, les pics chromatographiques sont désignés par un numéro qui correspond à leur ordre d'éluion dans le chromatogramme de complexité maximum.

# Spectres IR du myrcène

FIG 26



Spectre du myrcène commercial.

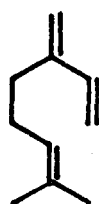


## A - SUBSTRAT DE DEPART -

## 1° - Le myrcène -

Nous possédons du myrcène commercial (Aldrich) qui donne un pic unique (pic n° 11) dans nos conditions chromatographiques.

Le myrcène naturel est, comme la plupart des monoterpènes acycliques, sous la forme  $\beta$  :

myrcène  $\beta$ 

(forme isopropyliène)

myrcène  $\alpha$ 

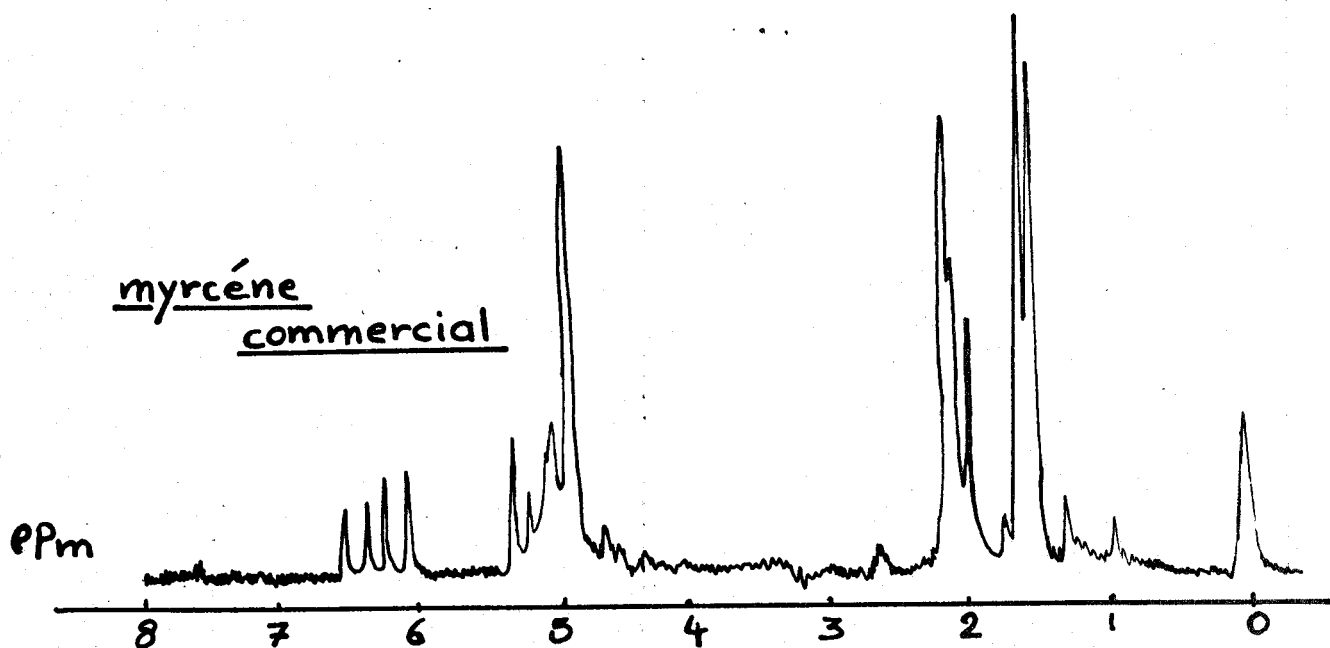
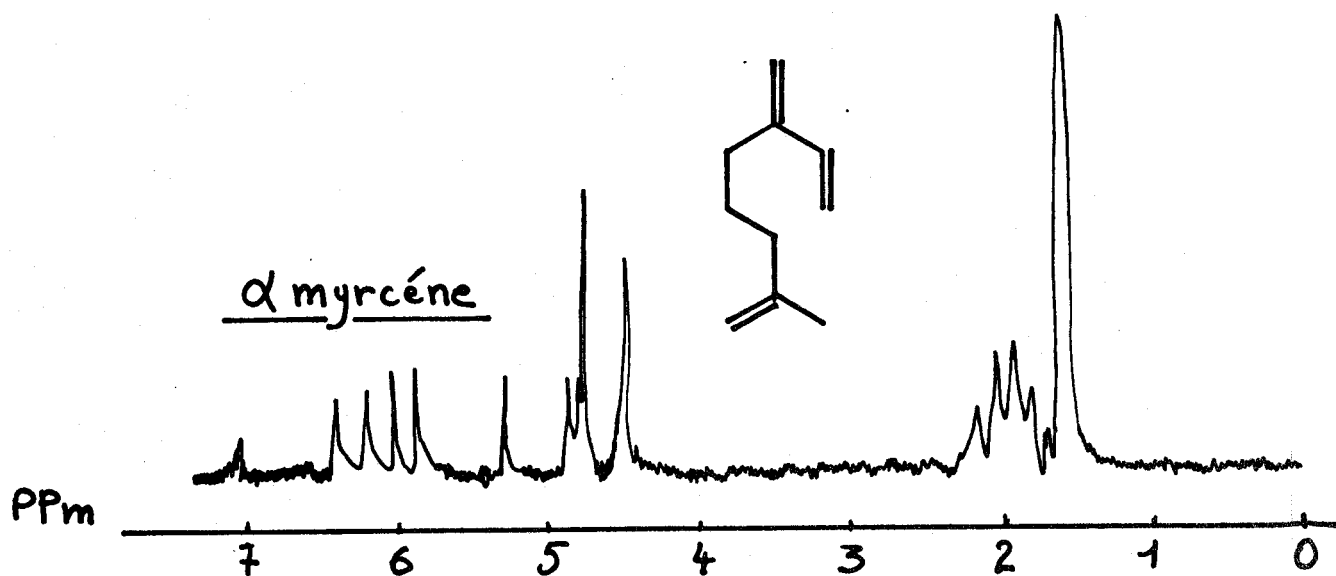
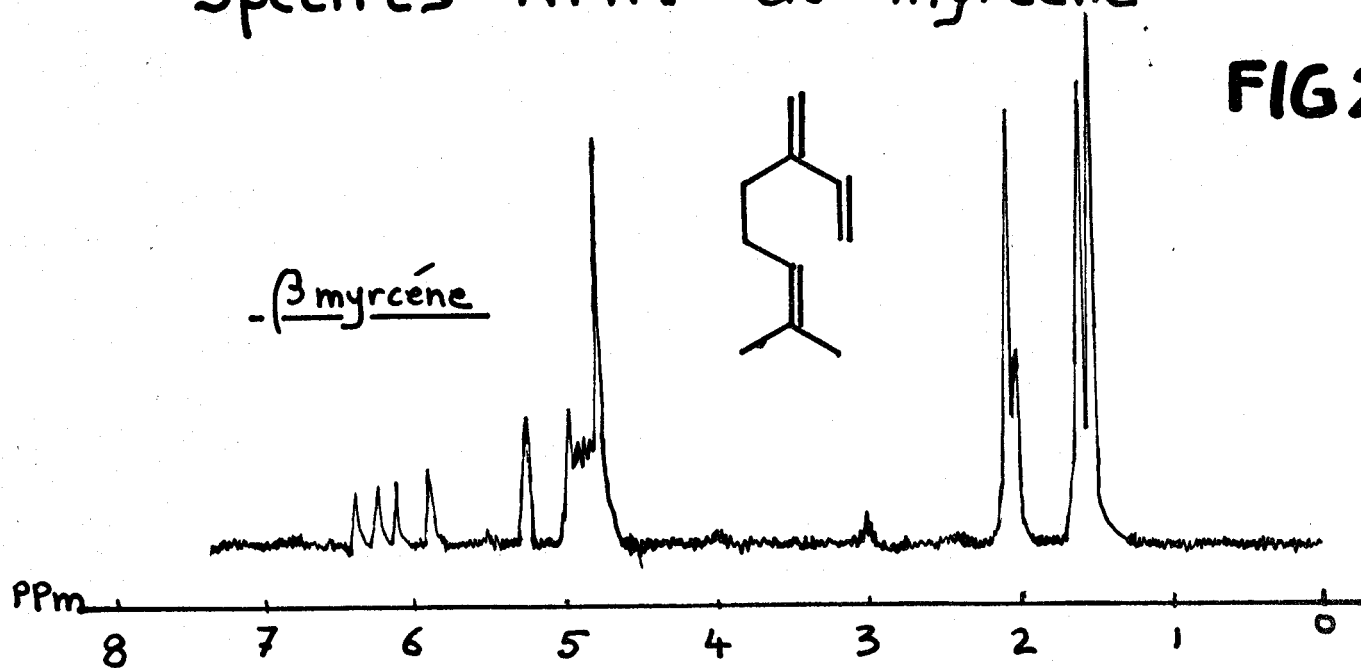
(forme isopropényle)

Les spectres infra-rouge et de R.M.N. du proton du produit commercial sont comparés à la série de spectres publiés par G. Ohloff et collaborateurs (25) :

- Le spectre infra-rouge est caractéristique du myrcène forme  $\beta$ , en particulier par la raie :  $\nu_{C=C}$   $1640 \text{ cm}^{-1}$ , d'intensité beaucoup plus faible que celle de la raie correspondante du myrcène  $\alpha$  et par la présence d'une raie à  $1110 \text{ cm}^{-1}$  (totalement absente du spectre du myrcène  $\alpha$ ). Figure (26)
- Le spectre de R.M.N. est encore plus démonstratif : le signal à  $\delta = 4,52$  (proton vinylique de la forme  $\alpha$ ) est absent, tandis que le signal à  $\delta = 4,90$  (forme  $\beta$ ) est bien visible. L'allure générale du spectre est par ailleurs très caractéristique de la forme  $\beta$ , comme on peut le voir à la figure (27).

# Spectres RMN du myrcène

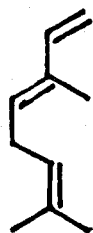
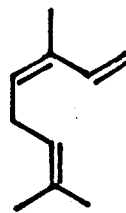
FIG 2



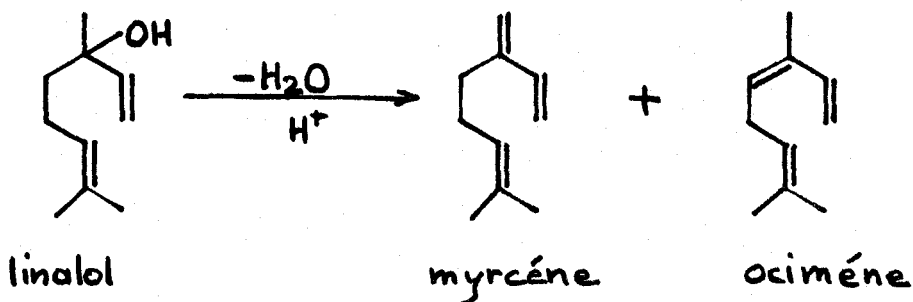


## 2° - L'ocimène -

Outre la possibilité d'isomère  $\alpha, \beta$ , l'ocimène présente de plus l'isomérisie cis-trans :

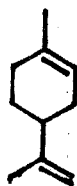
trans  $\beta$  ocimènecis  $\beta$  ocimène

L'ocimène, non commercial, est préparé (voir partie expérimentale) par déshydratation du linalol (Aldrich) :



Le produit brut de déshydratation présente 4 pics à la chromatographie :

- Le pic n° 11 qui s'identifie au myrcène  $\beta$  par comparaison des temps de rétention.
- Le pic n° 22 qui peut être attribué au limonène :

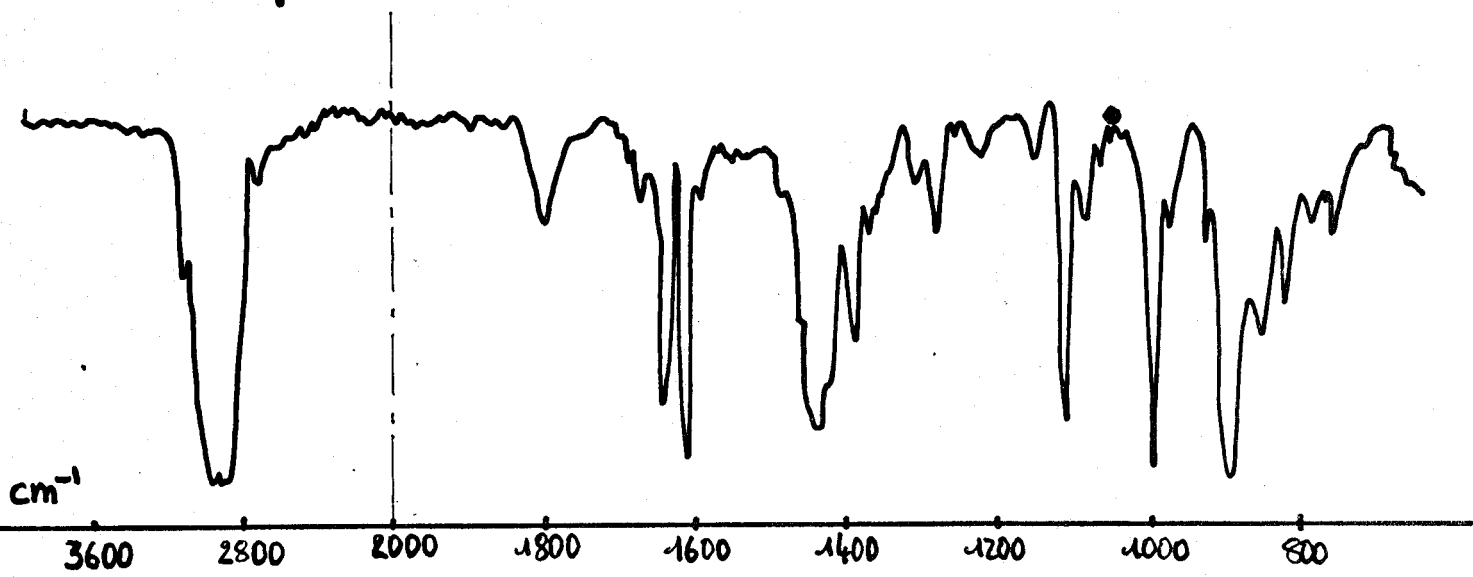


limonène

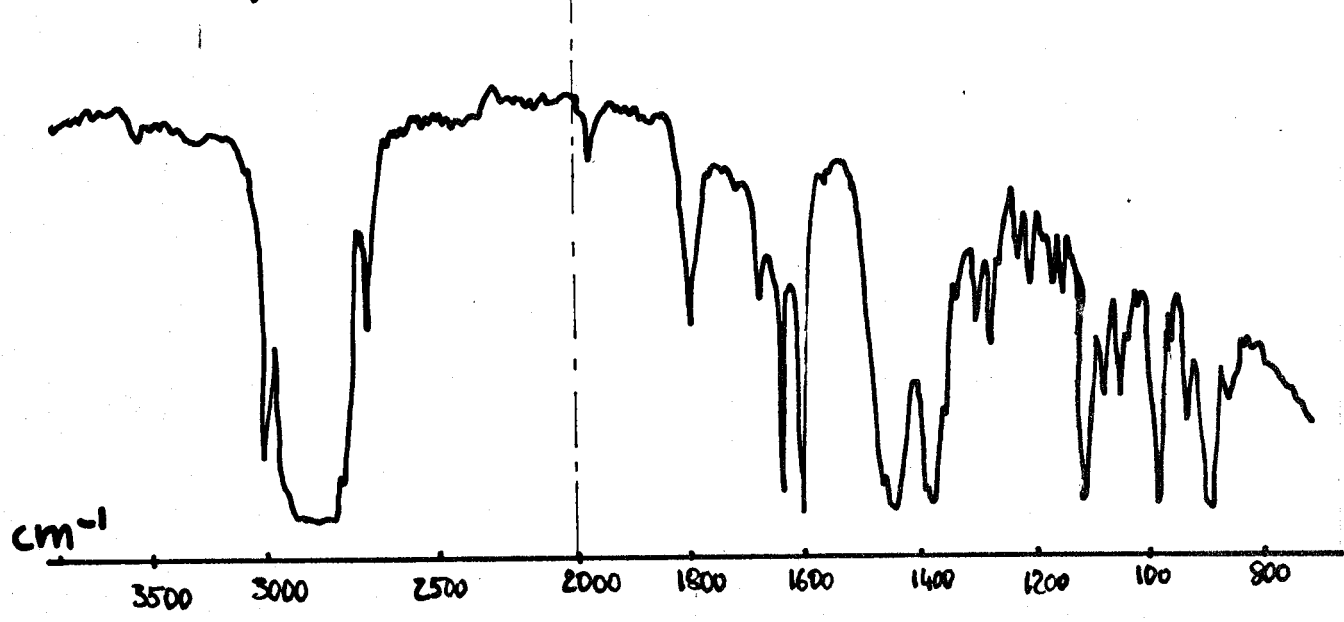
terpène monocyclique, par comparaison avec un échantillon authentique (chromatographie ; spectre infra-rouge et R.M.N.). Ce produit résulte d'une réaction de cyclisation.

- Les pics n° 21 et 23 qui peuvent correspondre à deux formes de l'ocimène recherché (sur quatre possibles).

Spectre IR du  $\beta$ -trans-Ocimène

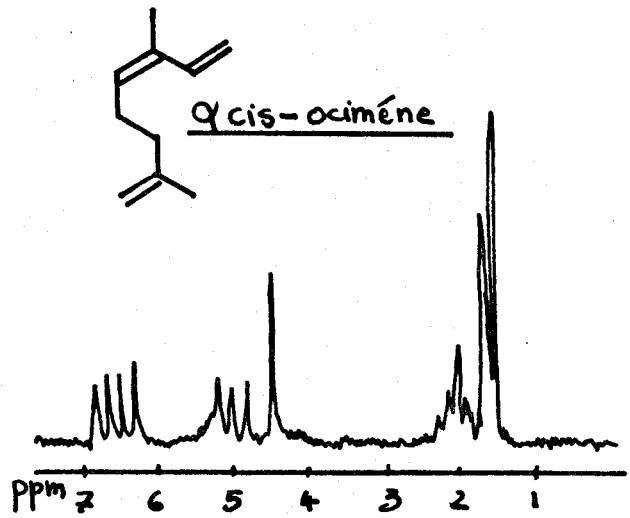
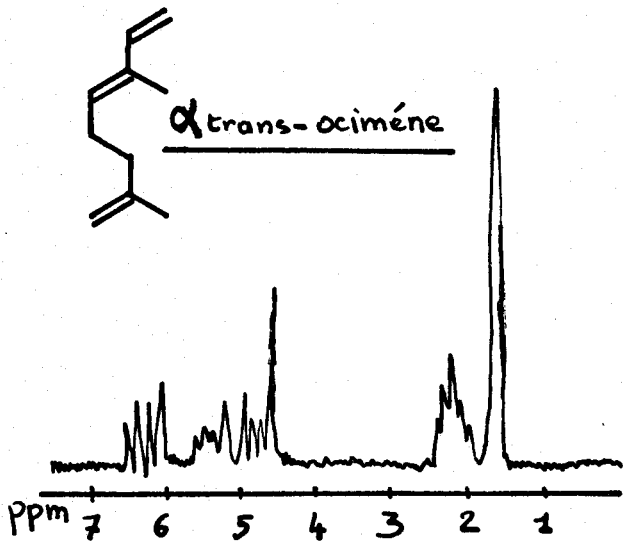
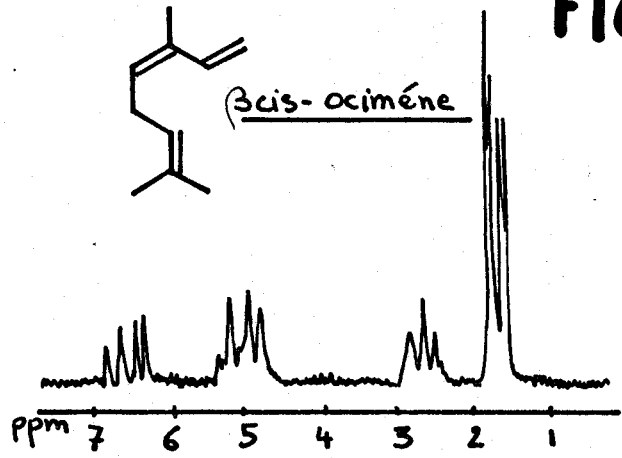
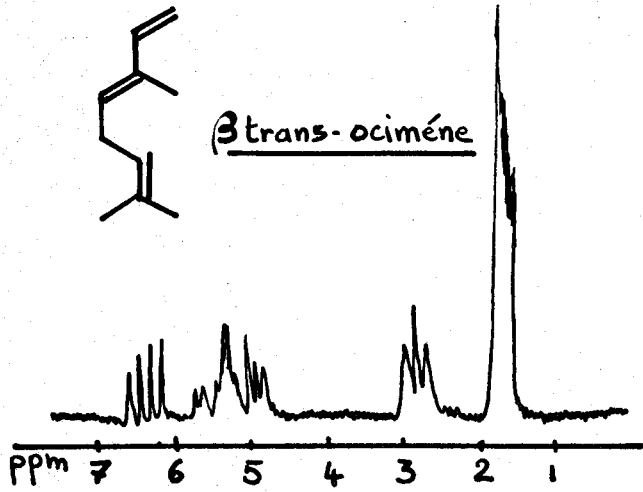


Spectre IR de l'ocimène n° 23

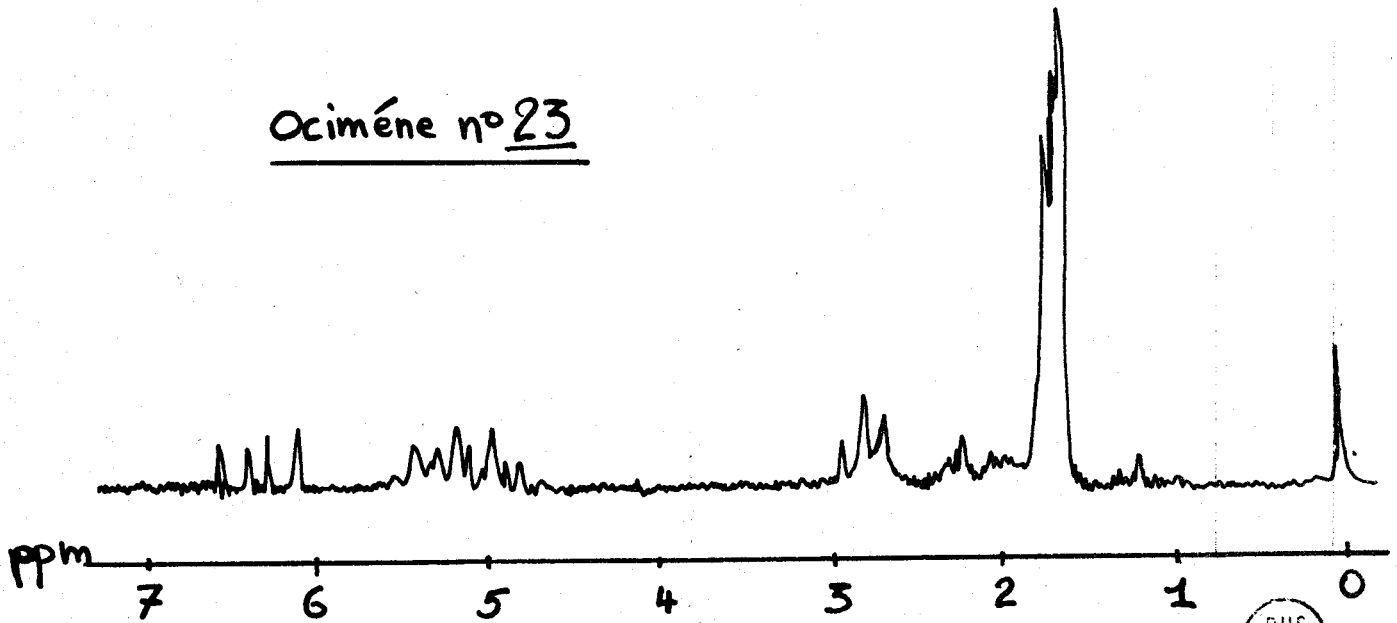


# Spectres RMN des Ocimènes

FIG 29

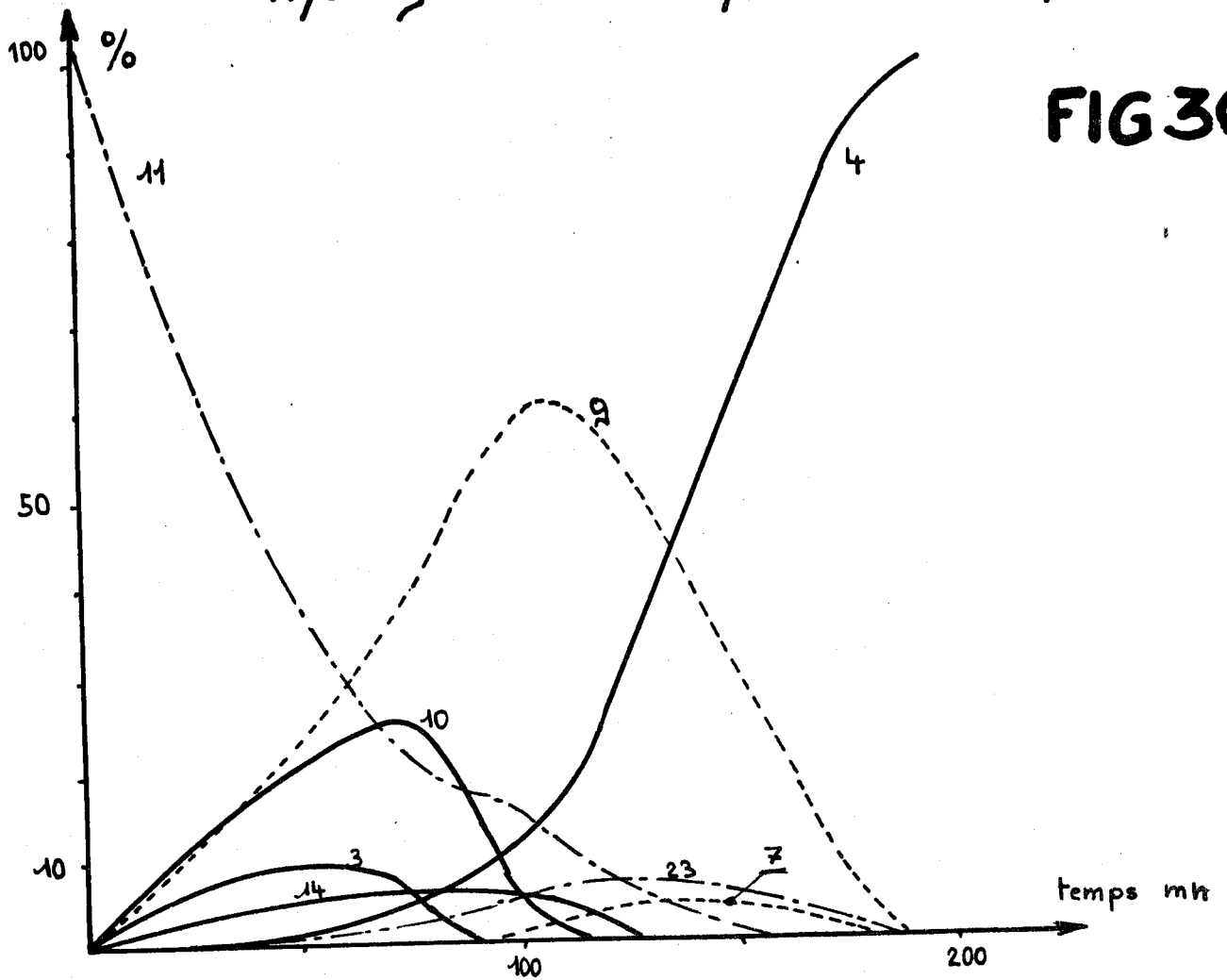


Ocimène n° 23

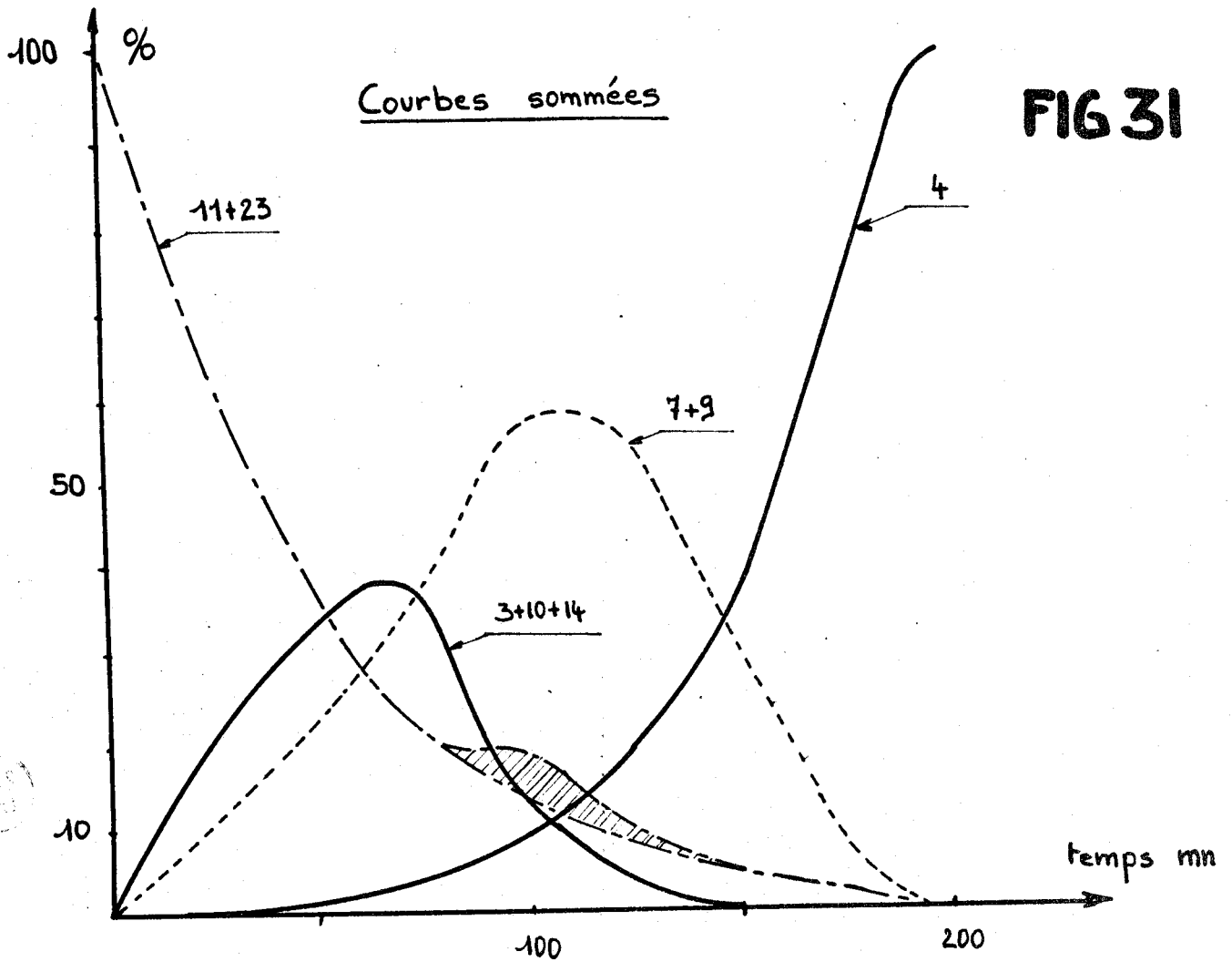


# Hydrogénation du myrcène sur Pt/SiO<sub>2</sub>

## FIG 30



## FIG 31



Le produit n° 23 peut être obtenu suffisamment pur par chromatographie préparative.

- Son spectre infra-rouge ne nous apprend pas grand chose, sauf qu'il s'agit bien d'une des formes de l'ocimène. Les quatre spectres de l'ocimène publiés par G. Ohloff sont en effet très semblables et rien ne permet de distinguer avec certitude les formes  $\alpha$  et  $\beta$ , sauf peut être l'intensité des raies :

$$\nu_{C=C} \text{ à } 1600 \text{ et } 1640 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Figure (28)}$$

- Son spectre de R.M.N. par contre est en tous points conforme à celui de l'ocimène  $\beta$  trans, notamment par l'absence de signal à  $\delta = 4,6-4,7$  ppm (signal vinylique caractéristique des formes  $\alpha$ ) (voir figure (29)).

Nous concluons que le pic n° 23 représente bien une forme  $\beta$  de l'ocimène, très probablement la forme trans.

Le produit n° 21 est obtenu parallèlement au produit n° 23 par chromatographie préparative et est certainement encore de l'ocimène, mais probablement un mélange de plusieurs formes : son spectre R.M.N. ne peut pas s'interpréter simplement par comparaison avec les spectres des formes pures. La présence d'un signal à  $\delta = 4,7$  ppm, caractéristique des  $\alpha$  ocimènes cis et trans, fait penser que le mélange peut contenir une certaine proportion de forme  $\alpha$ .

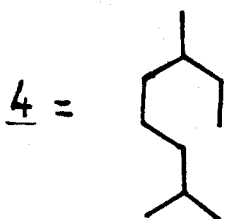
## B - HYDROGENATION DU MYRCENE SUR Pt/SiO<sub>2</sub> -

Le mode opératoire et les conditions sont décrites dans la partie expérimentale.

Les résultats sont représentés à la figure (30) : pourcentage des différents pics chromatographiques en fonction du temps.

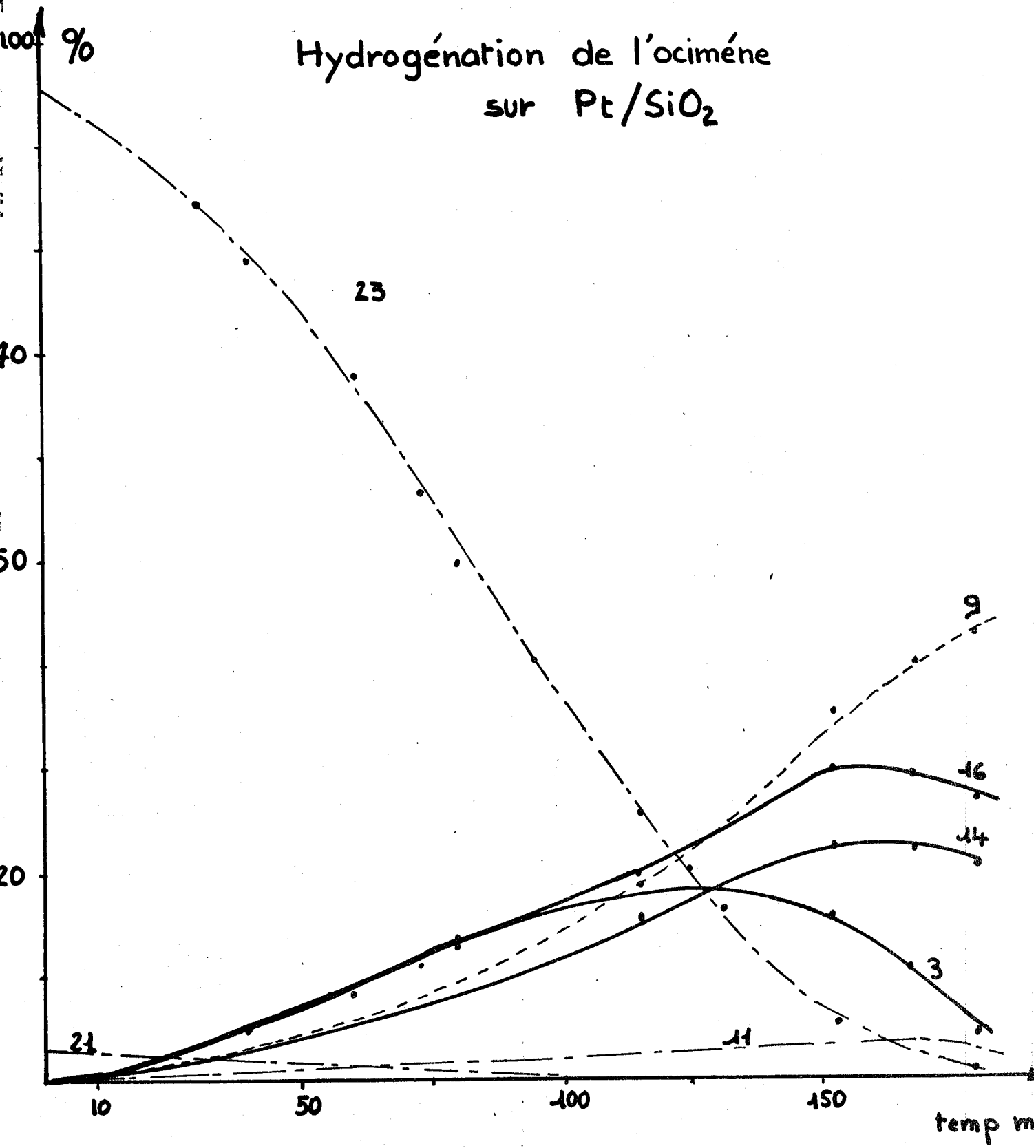
Deux pics sont identifiés d'emblée sans ambiguïté. Il s'agit :

- du pic n° 11 : c'est le myrcène de départ,
- du pic n° 4 : il apparaît lentement, puis augmente rapidement pour rester seul présent en fin de réaction ; c'est l'hydrocarbure saturé correspondant au squelette du myrcène :



diméthyl 2,5 octane

FIG 32



Les autres pics importants peuvent être classés en deux groupes :

- les pics n° 3, 10 et 14 qui passent par un maximum avant 90 minutes,
- les pics n° 7, 9 et 23 qui passent par un maximum après 100 minutes.

La localisation des maxima dans le temps permet d'avancer quelques hypothèses sur le degré d'insaturation des produits :

- les pics 3, 10 et 14 seraient des diènes (premier stade de l'hydrogénation),
- les pics 7 et 9 seraient des monoènes (dihydrogénation),
- le pic 23 que nous avons déjà identifié à l'une des formes de l'ocimène  $\beta$  doit sa culmination tardive à sa formation par isomérisation du triène de départ.

Sur ces hypothèses nous bâtissons les courbes de la figure (31) en regroupant les pics par familles : (pourcentages cumulés) :

- triènes 11 et 23
- diènes 3, 10 et 14
- monoènes 7 et 9
- saturé 4

Dans l'ensemble, l'allure générale des courbes est conforme à notre attente : le maximum des monoènes correspond au point d'inflexion de la décroissance des diènes et à l'accélération de l'apparition du saturé.

Un accident sur la courbe de décroissance des triènes nous indique qu'une structure diène ou monoène est confondue chromatographiquement avec l'un des triènes 11 ou 23 (aire hachurée).

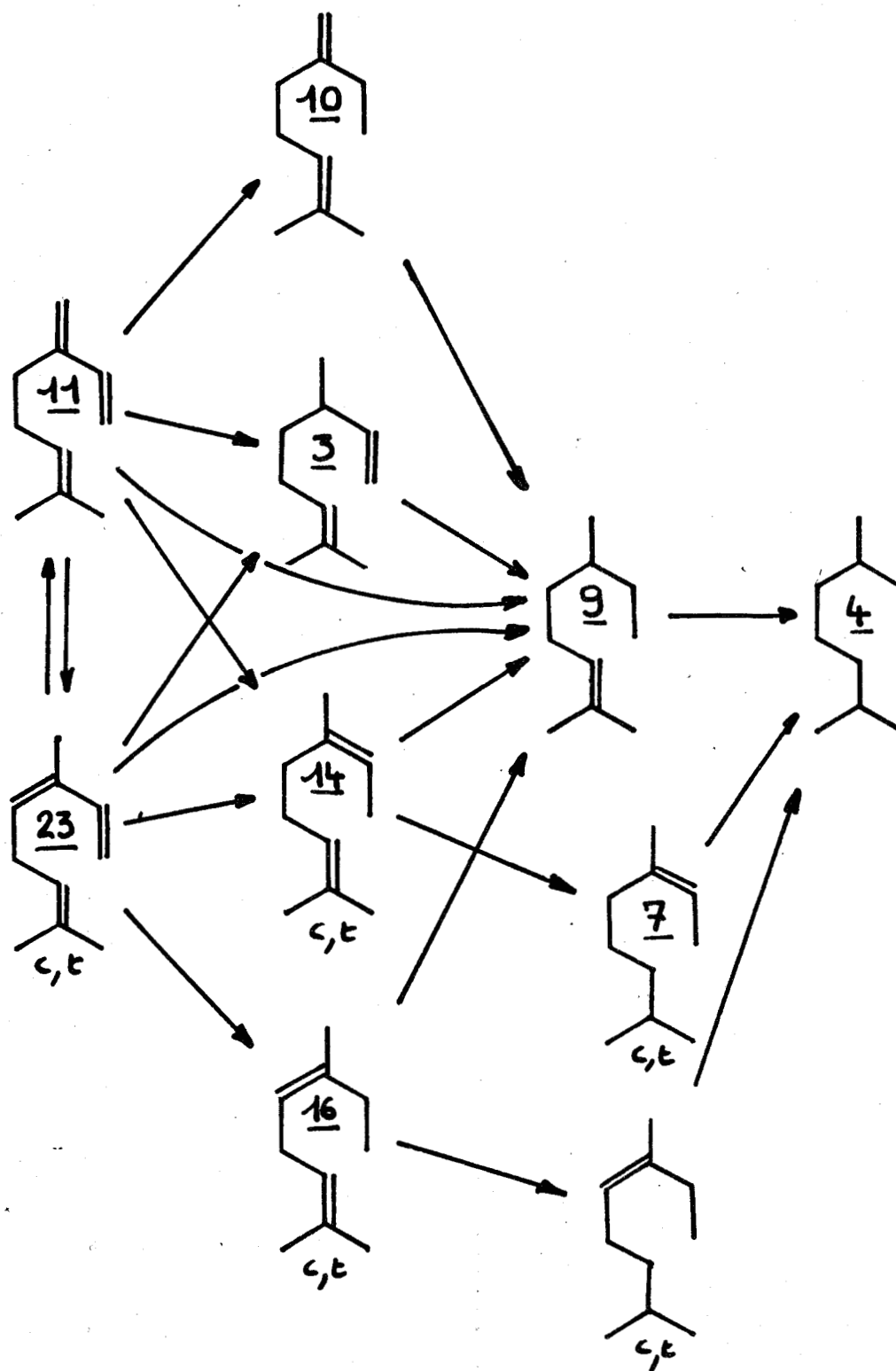
### C - HYDROGENATION DE L'OCIMENE SUR Pt/SiO<sub>2</sub> -

Le produit n° 23 (ocimène  $\beta$ ) est soumis à l'hydrogénation sur Pt/SiO<sub>2</sub>. Il donne (figure (32)) initialement quatre produits principaux en proportions sensiblement égales. Il s'agit des pics n° 3, 9, 14 et 16. Il se forme parallèlement un peu de myrcène (pic n° 11).

Les pics n° 3, 14 et 16 passent par un maximum alors que le pic n° 9 croît encore. Le pic n° 16 est un diène tout comme les pics n° 3 et 14. Le maxi-

# Schéma réactionnel de l'hydrogénation sur Platine

FIG 33





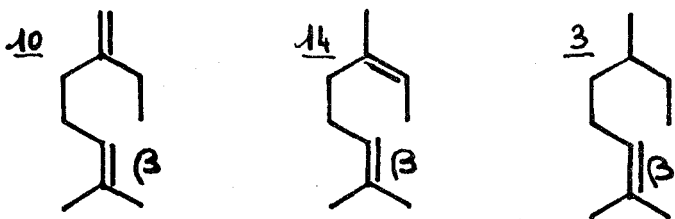
mum de 3 est obtenu bien avant ceux de 14 et 16, ce qui traduit (règle de Lebedeff) une structure de double liaison moins substituée. (26) (27)

D - SCHEMA REACTIONNEL DE L'HYDROGENATION SUR PLATINE -

Le schéma de la figure (33) résume les principaux chemins possibles de l'hydrogénation du myrcène et de l'ocimène sur platine et propose des structures attribuables aux principaux pics chromatographiques :

- \* Les triènes (pics 11, 23 et accessoirement 21) s'isomérisent l'un dans l'autre en cours d'hydrogénation sur platine. Cette isomérisation est lente, mais cependant toujours décelable.
- \* Les diènes principaux (pics 3, 10, 14 et 16) se sont vus attribuer les structures proposées par application des arguments suivants :

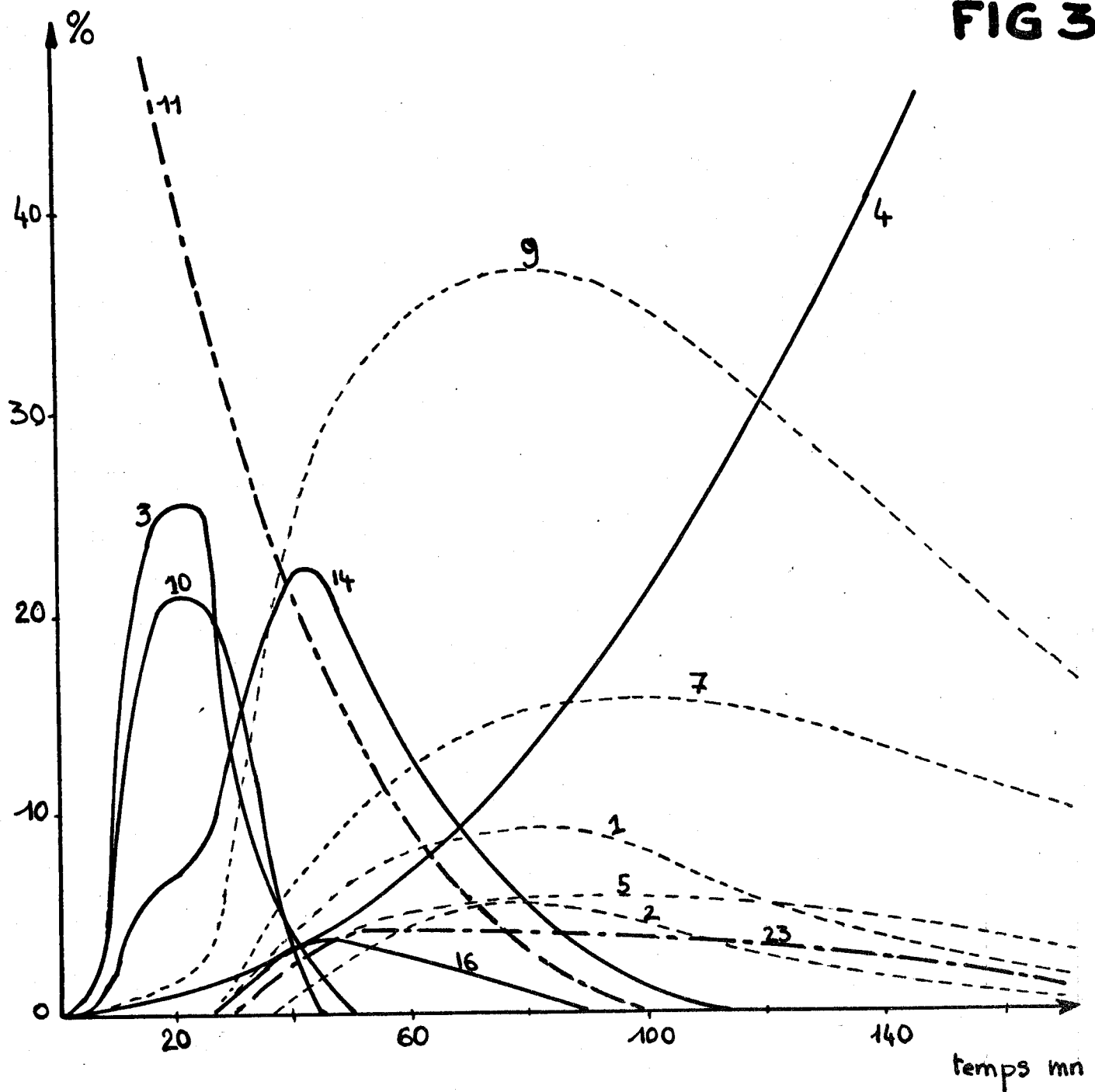
- D'après leur origine : la structure proposée pour le pic n° 10 est celle d'un produit spécifique de l'hydrogénation du myrcène. Elle ne peut être obtenue directement (sauf isomérisation) à partir de l'ocimène. De la même manière, la structure du pic n° 16 est en filiation directe avec celle de l'ocimène et non avec celle du myrcène. Par contre, la structure proposée pour le pic n° 3 découle aussi bien de l'un ou de l'autre triène.
- Le système conjugué (séquence isoprénique) est touché le premier par l'hydrogénation (26). Il s'ensuit que les structures proposées pour les quatre diènes principaux gardent intacte leur double liaison en position  $\beta$  :



L'hydrogénation du système conjugué peut conduire, en outre, à une addition 1,4 (pic n° 14, produit commun des deux triènes).

# Hydrogénation du myrcène sur Pd/C

FIG 34



- Conformément à la règle de Lebedeff, la double liaison la plus facilement touchée par l'hydrogénation est la moins substituée (26). Les diènes les plus abondants dans les produits d'hydrogénation correspondent aux structures les plus substituées.

\* Les monoènes : le monoène n° 9 est prépondérant :

- Conformément à la règle de Lebedeff c'est le produit quasi exclusif de l'hydrogénation des structures n° 10 et 3.
- Il peut encore provenir de l'hydrogénation des structures n° 14 et 16 (à côté d'autres monoènes).
- Il peut aussi résulter directement de la dihydrogénation de la séquence conjuguée, sans désorption intermédiaire d'aucun diène, ce qui explique qu'il est formé en proportions importantes dès le départ (pente non nulle à l'origine de temps).

#### E - HYDROGENATION DU MYRCENE SUR PALLADIUM -

Le palladium est connu comme un catalyseur sélectif pour l'hydrogénation de polyènes, bien que beaucoup plus isomérisant que le platine. (28)

Un essai d'hydrogénation du myrcène en présence de Pd/C (figure 34) montre en effet une très grande diversité de produits intermédiaires.

L'évolution du mélange vérifie cependant les attributions de structures proposées :

- Les premiers produits qui apparaissent sont les diènes n° 3 et 10 qui s'isomérisent rapidement en diènes n° 14 et 16. Dans leur ensemble ces diènes culminent à environ 70% du mélange, ce qui confirme la sélectivité intéressante du Pd.
- Parmi les monoènes, les pics 9 et 7 restent les plus importants. La part de dihydrogénation directe de la séquence conjuguée est moins forte que sur platine (pente à l'origine faible) ; le produit n° 9 se forme surtout aux dépens des diènes n° 3 et 10. A côté de ces monoènes principaux n° 7 et 9 figurent toute une série de corps dont nous n'avons représenté que les plus abondants : pics n° 1, 2 et 5.

F - CONCLUSION -

La méthode d'identification rapide des produits d'hydrogénation du myrcène et de l'ocimène que nous venons de décrire ne permet sans doute pas d'affirmer sans réserve les structures des différents intermédiaires.

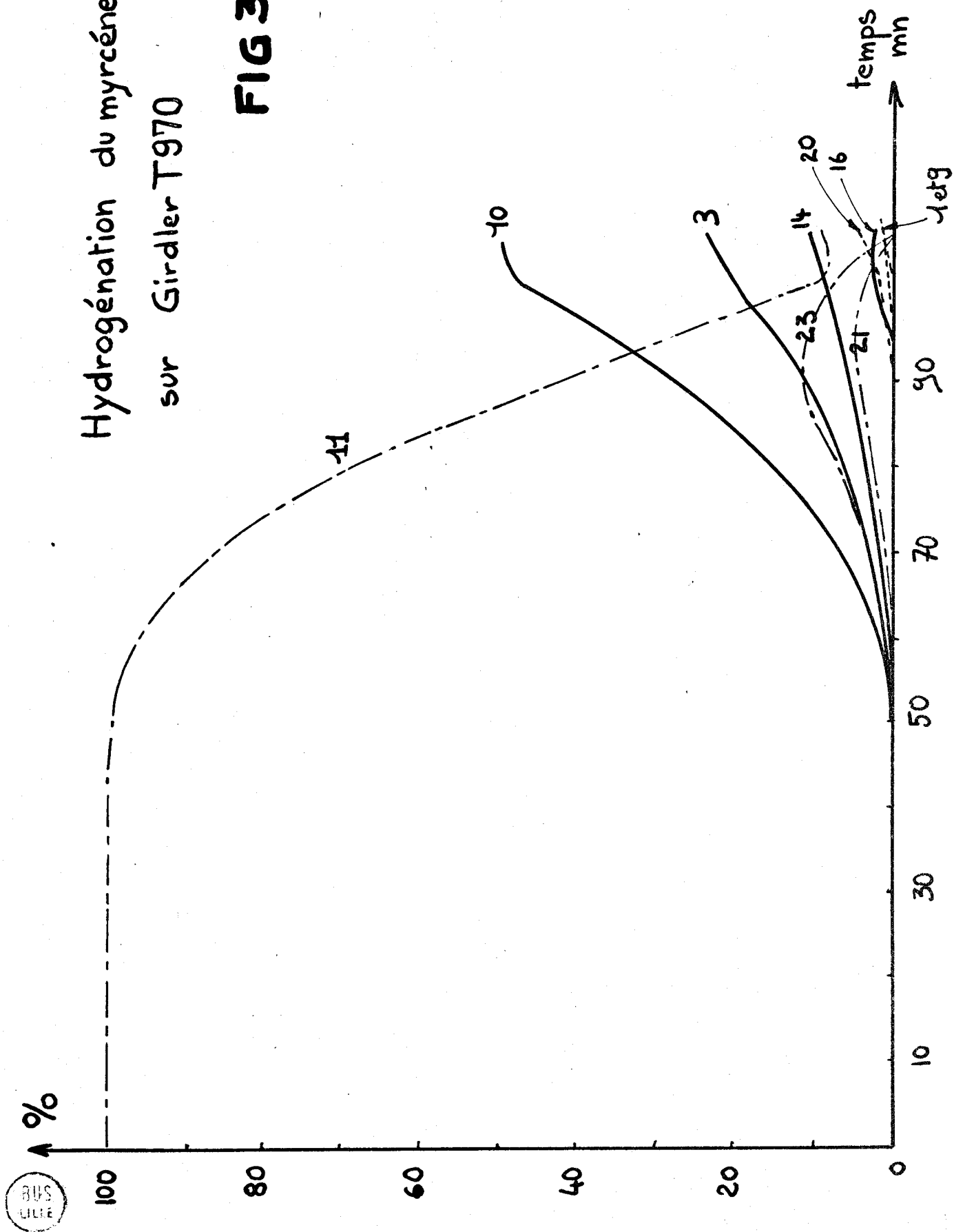
Elle suffit cependant pour attribuer avec le minimum d'ambiguïté une structure à chacun des principaux produits dont nous aurons par la suite à nous préoccuper.

Ces structures, et les pics chromatographiques auxquels elles correspondent, sont résumées en planche hors texte.

-----

Hydrogénation du myrcène  
sur Girdler T970

FIG 35



C H A P I T R E   I I

-----

H Y D R O G E N A T I O N   D U    $\beta$    M Y R C E N E

S U R   " C H R O M I T E   D E   C U I V R E "

A - CATALYSEUR GIRDLER NON TRAITE -

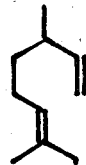
Les courbes de la figure (35) montrent l'évolution du myrcène sur le catalyseur industriel n'ayant subi aucun autre traitement que le séchage sous azote.

On voit apparaître intermédiairement les deux formes séparables de l'ocimène (pics n° 21 et 23) qui atteignent 15% à leur maximum.

Les premiers produits d'hydrogénation sont les diènes :



10 qui culmine à 50%



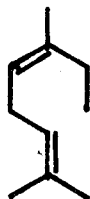
3 qui culmine à 25%



14 qui culmine à 10%

Ces diènes sont ceux qui résultent de l'hydrogénation du système isoprénique conjugué et leurs proportions respectent la règle de Lebedeff, la part d'hydrogénation-1,4 (diène n° 14) étant la plus faible.

Tout à fait à la fin de la disparition des triènes, on voit se former le diène n° 16 :



16 maximum 2%

On ne peut pas préciser si ce diène provient de l'hydrogénation de l'ocimène (produit d'isomérisation) ou si il est issu directement du myrcène selon le mécanisme proposé par Adjakly.

A côté de ces produits dont l'identification ne pose pas de problème, nous trouvons deux pics non identifiés :

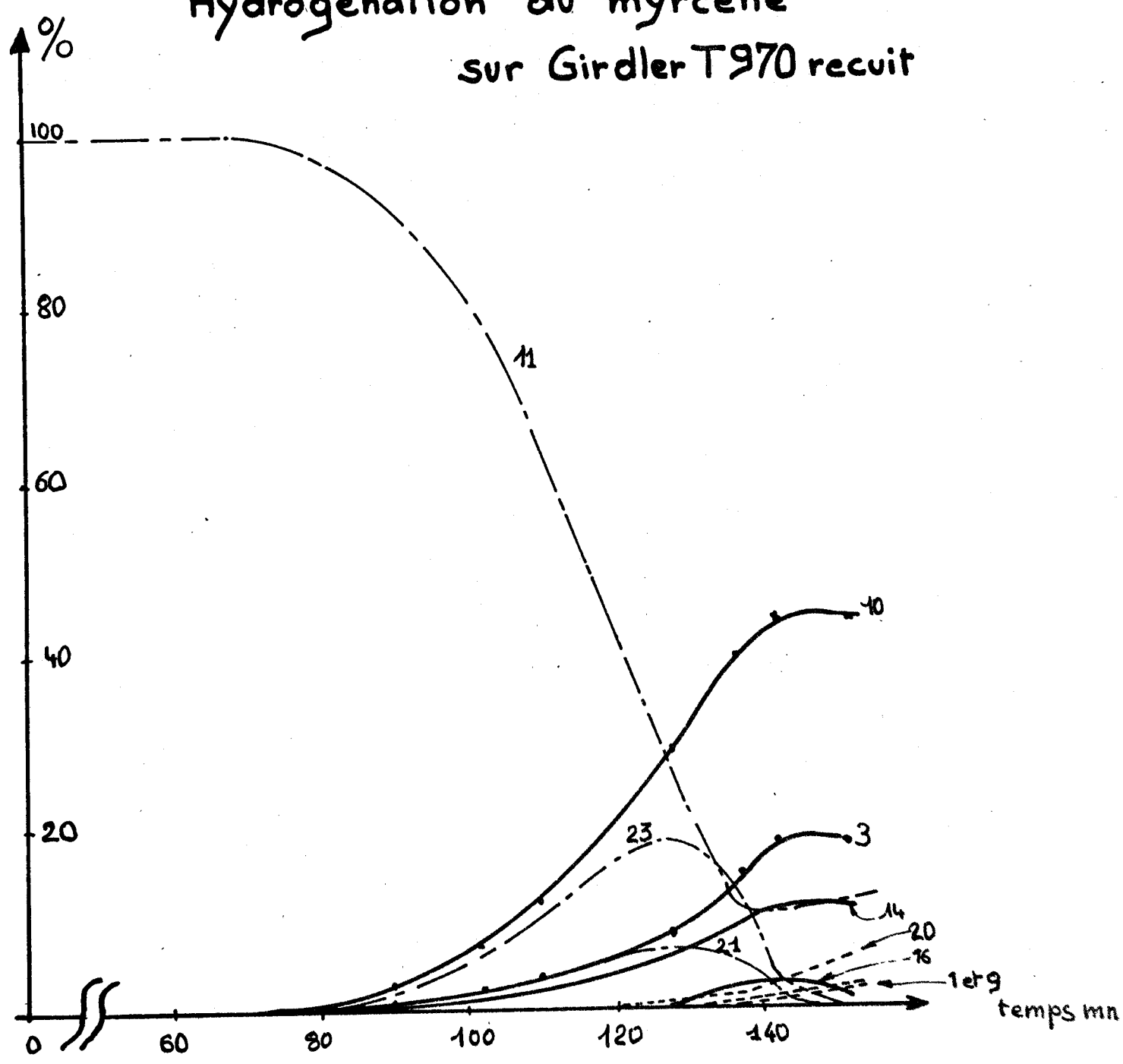
- le pic n° 20 (maximum 4%) dont nous verrons plus loin qu'il est un produit primaire de l'hydrogénation de l'ocimène (sans aucun doute un diène),
- le pic n° 12 (maximum 8%) nous le désignons ainsi pour le distinguer du myrcène (pic n° 11), mais en fait ces deux produits ne sont pas séparés chromatographiquement comme nous avons déjà eu l'occasion de le remarquer. La présence de ce produit 12 explique l'allure anormale de la décroissance du myrcène qui semble n'être jamais totalement consommé.

Le fait le plus remarquable est cependant l'excellente sélectivité du catalyseur : les seuls monoènes présents à la disparition des triènes sont les produits n° 1 et 9 et ils ne dépassent pas ensemble 2% du mélange. Sous réserve que le produit n° 12 soit un diène (par exemple l'une des formes cis ou trans des diènes n° 14 ou 16), l'hydrogénation du myrcène sur le catalyseur Girdler forme plus de 98% de diènes.

Signalons qu'une fois atteint le maximum des diènes, l'évolution du système devient extrêmement lente : les diènes n° 3, 10 et 14 apparaissent comme totalement inertes à l'hydrogénation.

FIG 36

# Hydrogénation du myrcène sur Girdler T970 recuit





## B - CATALYSEUR GIRDLER RECUIT -

Bien que le recuit du catalyseur Girdler n'influe pas sur le volume d'activation, nous avons vu à la deuxième partie qu'il a pour effet de dissimuler une partie du  $\text{Cu}^{+2}$  à la réduction, en organisant une nouvelle phase de composition définie.

On pourrait donc s'attendre à observer des sélectivités différentes entre :

- le catalyseur non traité (solide "non organisé")
- le catalyseur après recuit à  $500^{\circ}\text{C}$  sous azote (solide "organisé" dont une partie du  $\text{Cu}^{+2}$  est devenue irréductible).

La comparaison des courbes de la figure (36) (hydrogénation du myrcène sur le catalyseur Girdler recuit) avec celles de la figure (35) présentée plus haut (catalyseur non traité) montre qu'il n'y a aucune différence sensible de la sélectivité avant ou après recuit. Le catalyseur recuit semble simplement favoriser un peu plus l'isomérisation du substrat triénique (pics n° 21 et 23 de l'ocimène plus importants).

Si le recuit a modifié la masse du solide, les propriétés catalytiques de la surface ne sont pratiquement pas affectées.

## C - CATALYSEUR GIRDLER REDUIT -

Nous avons remarqué (seconde partie) qu'une préréduction sous hydrogène de l'échantillon de catalyseur :

- supprime la période d'induction
- multiplie par 4 environ l'activité globale.

Du point de vue sélectivité, ce traitement n'amène pas de modification sensible (comparer la figure (37), hydrogénation du myrcène sur catalyseur réduit et la figure (35),

A la disparition totale des triènes, les monoènes ne sont présents qu'à l'état de traces indosables.

La réduction "à coeur" du catalyseur n'a pas modifié les propriétés catalytiques de la surface.

FIG 37

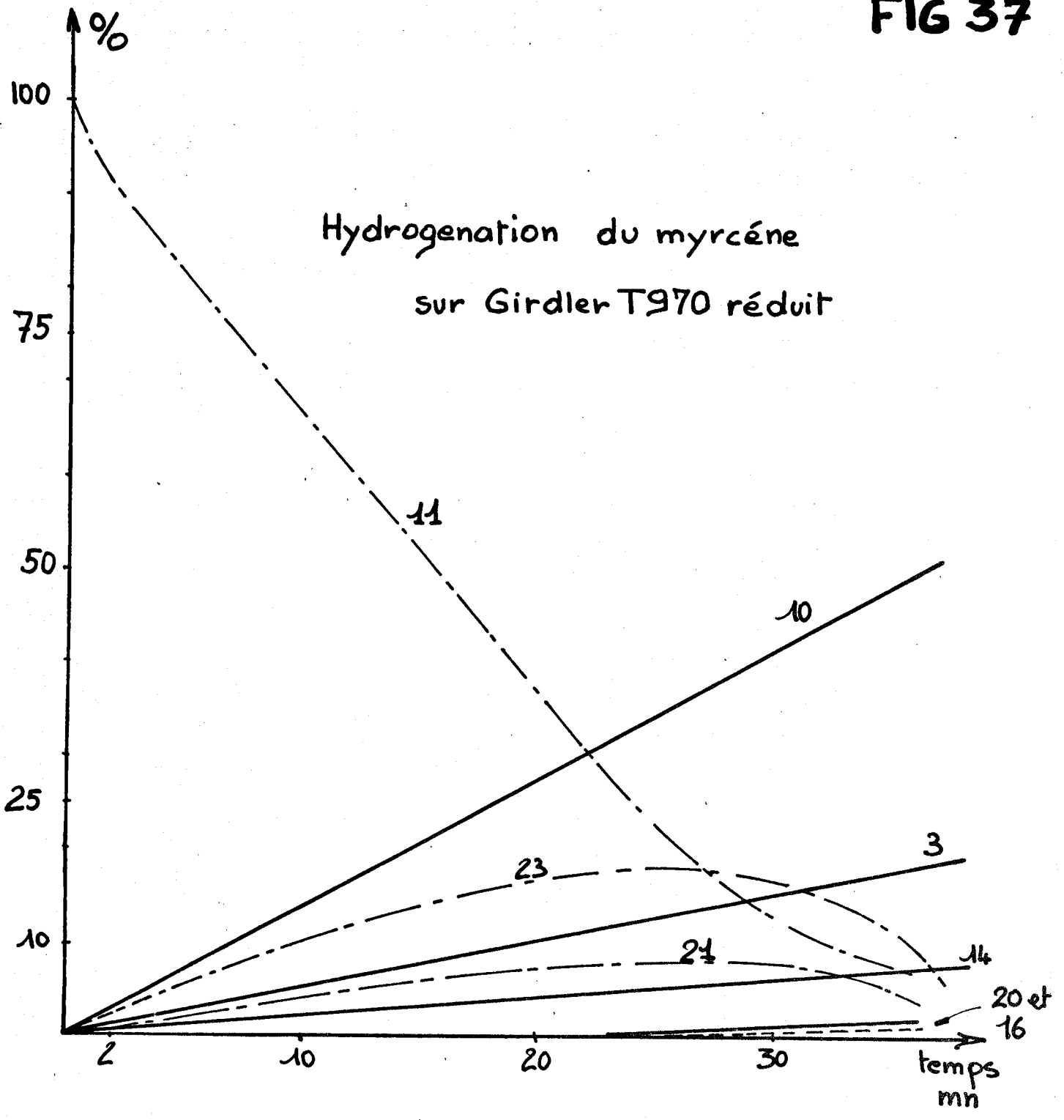
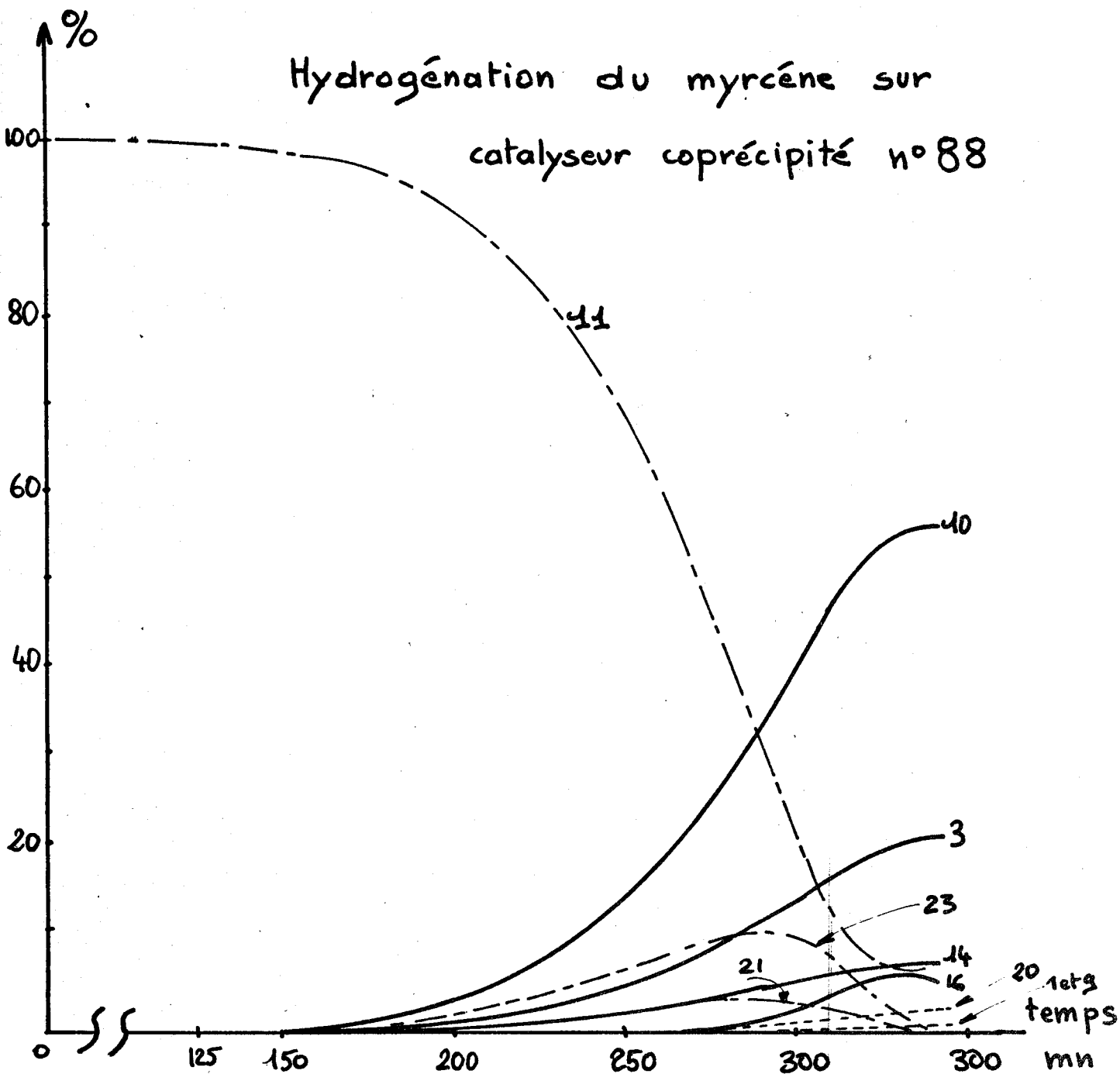


FIG 38



D - CATALYSEURS COPRECIPITES -

La série de coprécipités qui nous a été confiée et dont la réduction a été étudiée à la deuxième partie est ici examinée des points de vue :

- de sélectivité pour la production de diènes à partir du  $\beta$  myrcène,
- de distribution des principaux produits d'hydrogénation.

1° - Sélectivité -

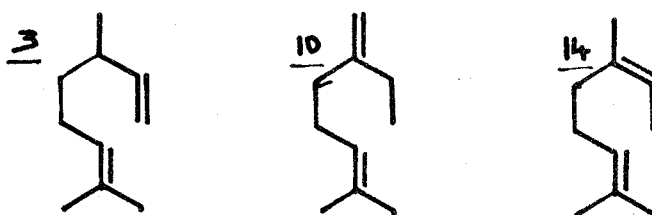
Tous les échantillons de catalyseurs étudiés, quel que soit leur rapport Cu/Cr, qu'ils soient ou non recuits ou préréduits sous hydrogène, montrent toujours la même excellente sélectivité pour la production de diènes.

A la disparition des triènes (myrcène de départ et ocimènes produits par isomérisation), on ne détecte jamais plus de 1 à 2% de monoènes.

Comme pour le catalyseur industriel, l'évolution des produits devient extrêmement lente dès qu'il n'y a plus de triènes à consommer : la sélectivité des catalyseurs apparaît comme une inaptitude à hydrogéner les diènes formés.

2° - Distribution des produits -

La figure (38) montre une évolution typique du myrcène sur un catalyseur coprécipité. Comme pour le catalyseur industriel, les principaux produits primaires de l'hydrogénation du myrcène sur les catalyseurs coprécipités sont les diènes :



On remarquera qu'aucun de ces diènes n'est conjugué ou directement conjuguable, ce qui (d'après Adjakly) expliquerait leur inertie vis-à-vis de l'hydrogénation en monoène (sélectivité).

A côté de ces diènes principaux apparaît toujours le diène :

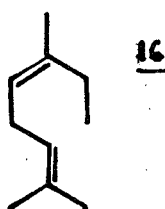




Tableau n° V

	Maximum d'ocimènes	A la disparition des triènes		
		<u>10</u>	<u>14</u>	<u>3</u> autres (12,16...)
N° 66	14%	58	7	24
N° 88	16%	57	8	22
T 970	15%	50	10	23
Catalyseurs non traités				
N° 66	19%	54	5	24
N° 88	21%	56	6	24
T 970	26%	50	12	21
Catalyseurs réduits				
N° 66	13%	71	6	15
N° 88	16%	70	5	15
T 970	26%	56	9	22

(maximum 4 à 5%), qui lui est conjugable en un pas et susceptible de s'hydrogéner : il est sans doute responsable de l'apparition des quelques % de monoènes que l'on peut détecter. Rien ne permet de connaître la provenance de ce diène n° 16 : il peut résulter de l'hydrogénation des ocimènes produits par isomérisation ou être un produit direct de l'hydrogénation du myrcène (mécanisme proposé par Adjakly).

Le tableau (V) permet de comparer les catalyseurs n° 66 et 88 avec le catalyseur industriel. Ces trois catalyseurs possèdent le même rapport Cu/Cr = 1.

Le maximum d'ocimènes qui apparaissent en cours d'hydrogénation du myrcène rend compte du pouvoir isomérisant de l'échantillon de catalyseur. Les principaux diènes n° 10, 14 et 3 sont mesurés à leur maximum, c'est-à-dire à la disparition des triènes (myrcène, ocimènes).

Les "autres produits" sont principalement constitués des diènes n° 12 (non identifié, pic confondu avec celui du myrcène) et n° 16 (diène conjugable en un pas).

Aucune différence significative apparaît sur ce tableau entre les échantillons de provenance ou de traitement différents. Les écarts constatés sont d'ailleurs de l'ordre de grandeur de la reproductibilité des essais. Seule la préréduction des catalyseurs coprécipités 66 et 88 semble avoir un effet assez net sur l'orientation vers la production du diène n° 10 aux dépens des diènes n° 3 et autres (accroissement du produit le plus conforme à la règle de Lebedeff).

Le tableau (VI) permet de comparer les distributions de produits obtenus sur trois coprécipités de rapports Cu/Cr différents. On peut voir qu'une très large variation des proportions de Cu dans le solide n'entraîne pratiquement pas de variation de la sélectivité.

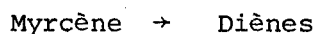
Tableau n° VI

Catalyseur	Cu/Cr	Maximum ocimènes	à la disparition des triènes			
			<u>10</u>	<u>14</u>	<u>3</u>	autres
109 recuit	0,5	18	50	4	27	19
66 recuit	1	19	54	5	24	17
100 recuit réduit*	1,5	20	58	7	24	11

\* Le catalyseur n° 100 recuit est inactif si il n'est pas préréduit.

E - CONCLUSION -

Tous les catalyseurs étudiés se caractérisent par leur excellente sélectivité pour la réaction :



Ils sont pourtant largement différents :

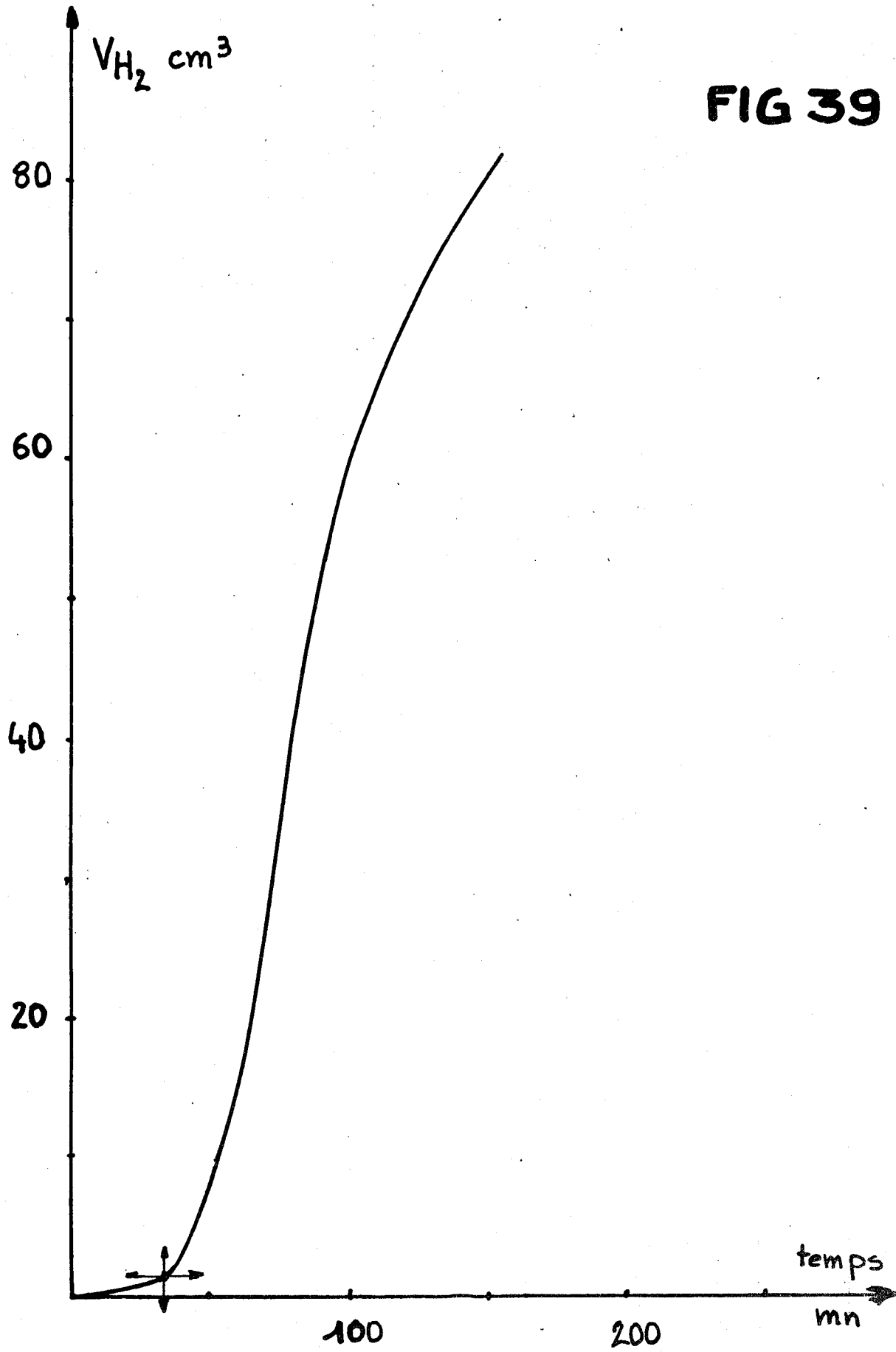
- de par leur origine : catalyseur industriel ou coprécipités,
- de par leur composition : rapport Cu/Cr, présence ou absence de Mn, de Cr<sup>VI</sup>,
- de par les traitements qu'ils ont pu subir : recuit, réduction,
- de par leur structure.

Le cuivre du catalyseur industriel non recuit est totalement réductible. Le cuivre des coprécipités et du Girdler recuit est partiellement protégé de la réduction : ces catalyseurs diffèrent par leur structure cristalline.

Nous en concluons que les remarquables propriétés de sélectivité des "chromites de cuivre" pour l'hydrogénation des polyènes sont dues à des sites catalytiques qui peuvent exister ou se développer à la surface de solides de natures largement différentes.

---

FIG 39



BUS  
LILLE



## C H A P I T R E    I I I

-----

### H Y D R O G E N A T I O N   D U   B   O C I M E N E

### S U R   C A T A L Y S E U R   I N D U S T R I E L

L'ocimène que nous hydrogénons est un mélange obtenu par chromatographie préparative contenant :

- 87% de l'isomère n° 23
- 10% des isomères n° 21
- 3% d'un produit non encore identifié qui correspond au pic chromatographique n° 20.

#### A - ABSORPTION D'HYDROGENE -

La figure (39) montre l'absorption d'hydrogène en fonction du temps, en présence de 200 mg de catalyseur Girdler séché, dans les conditions opératoires habituelles.

La période d'induction est très courte :  $\theta = 35$  mn

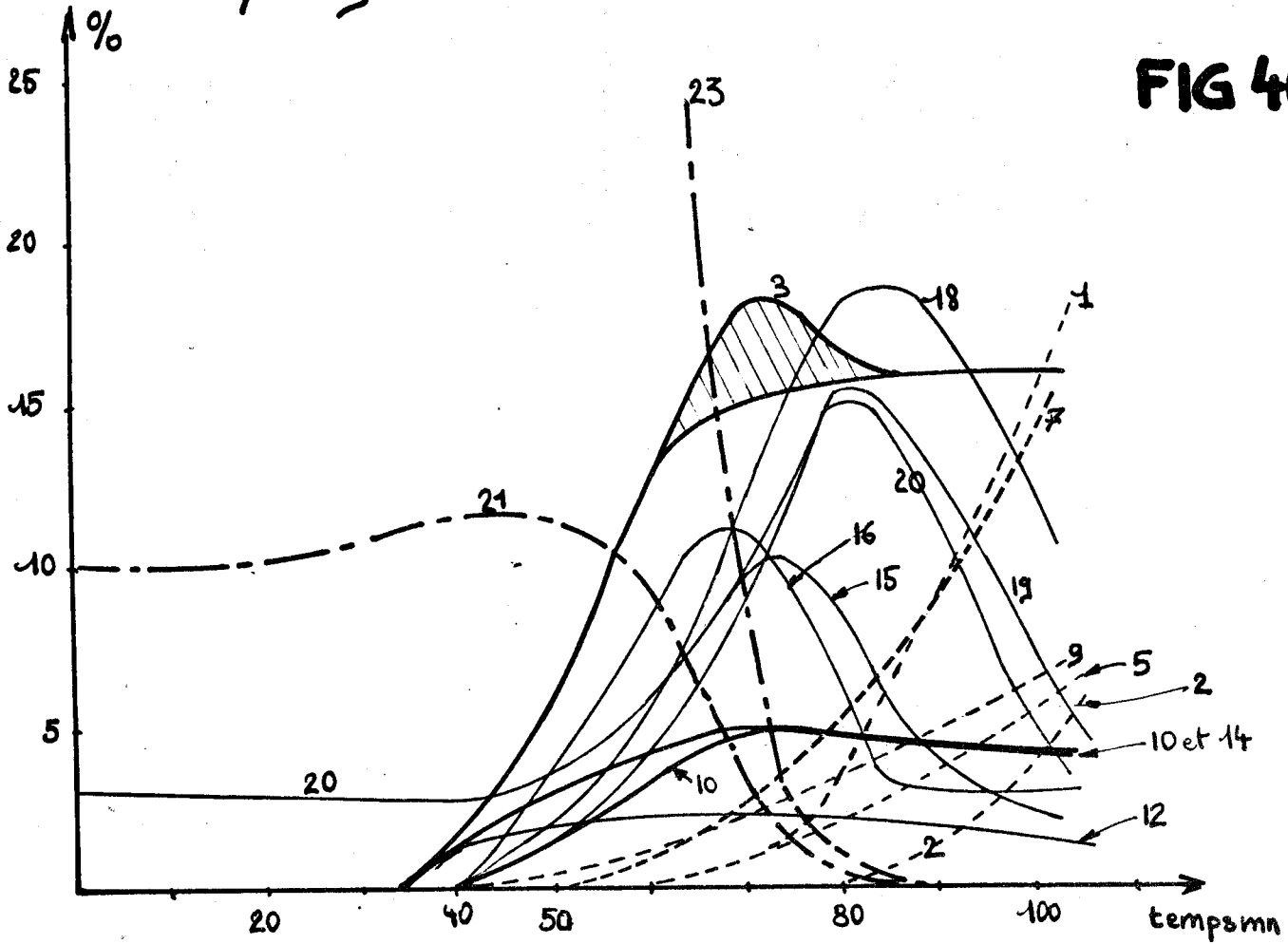
Elle correspond à un volume d'activation faible :

$$v_a \approx 5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$$

trois fois moins que les volumes d'activation habituellement observés avec le myrcène.

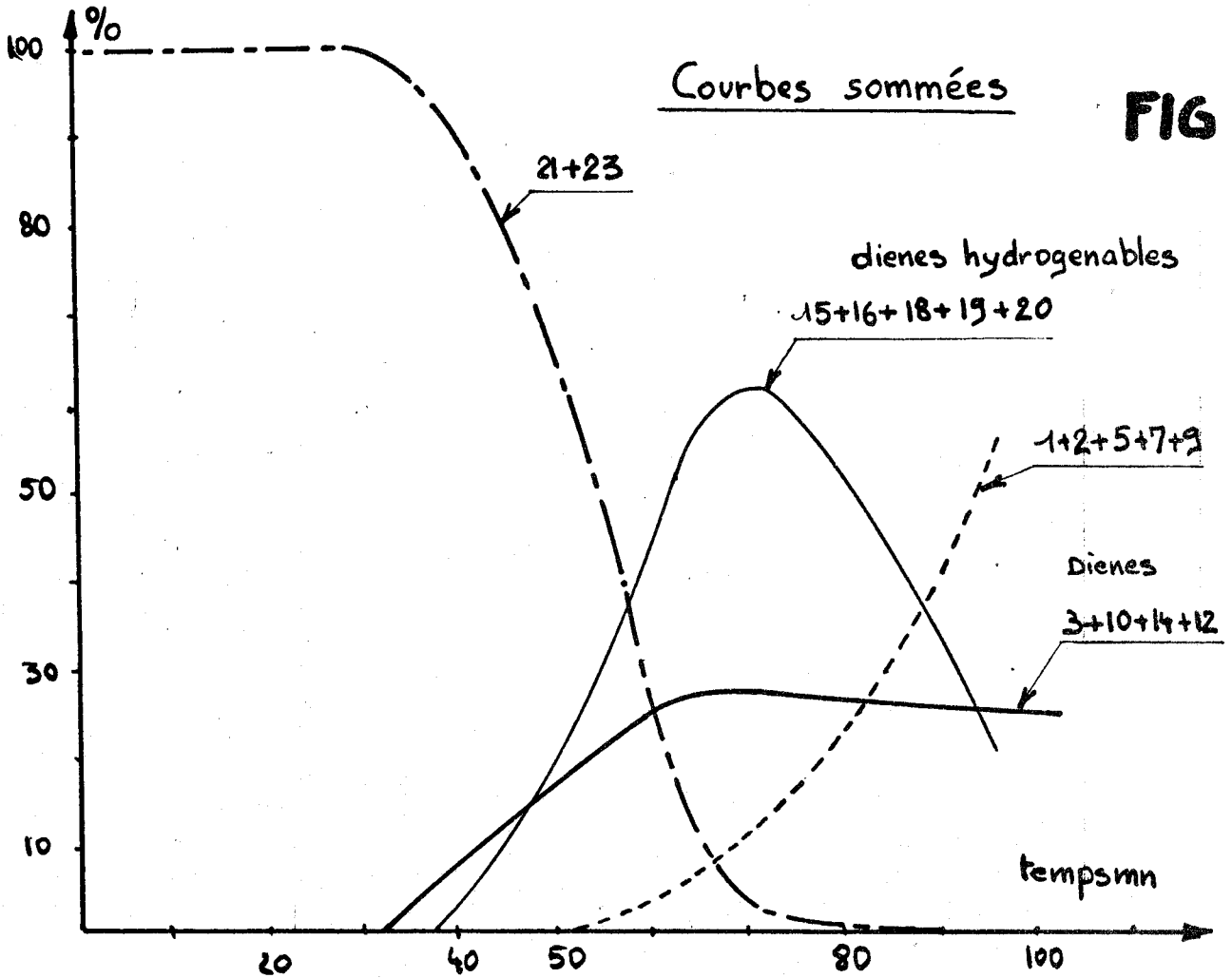
# Hydrogénation de l'ocimène sur Girdler T970

FIG 40



## Courbes sommées

FIG 41



L'activité est assez élevée ( $10 \text{ cm}^3/\text{mn}$  et gramme de catalyseur) par rapport aux valeurs habituellement observées avec le Myrcène (de l'ordre de  $4 \text{ cm}^3/\text{mn.g}$ ).

## B - EVOLUTION DES PRODUITS -

La complexité des produits d'hydrogénation est visible sur les courbes de la figure (40). Il ne se forme pas moins de 14 produits différents dont le plus abondant n'excède pas 18%. Suivant notre méthode habituelle, nous regroupons les différents produits en familles selon leur degré d'insaturation :

### 1° - Triènes -

Les ocimènes n° 21 et 23 (notons en passant la faible isomérisation 21 → 23 en cours d'hydrogénation).

### 2° - Diènes -

Nous en voyons de deux types :

\* Ceux qui passent par un maximum aigü entre 70 et 85 mn et dont l'hydrogénation commence donc avant la disparition totale des triènes : ils sont représentés par les pics n° 15, 16, 18, 19 et 20.

Remarquons que parmi ces 4 pics, seul le pic n° 16 a déjà été reconnu comme un diène, les autres sont soit observés pour la première fois (n° 15, 18, 19), soit non identifiés avec certitude (cas de 20). Leur nature diénique ne saurait cependant faire de doute : leur disparition coïncide avec l'apparition de monoènes (voir plus loin).

\* Ceux qui, une fois formés (maximum vers 70 mn), n'évoluent plus ou presque : ce sont les pics n° 3, 10, 14 et 12.  
Levons tout de suite l'ambiguïté de 12 : cela pourrait être du myrcène (pic n° 11 confondu), mais nous savons que le myrcène s'hydrogénerait dans ces conditions. L'isomérisation ocimène → myrcène est donc négligeable (l'isomérisation inverse ne l'est pourtant pas).

Les pics n° 3, 10 et 14 sont déjà identifiés comme étant les diènes produits primaires de l'hydrogénation de la séquence

isoprénique du myrcène et leur évolution est extrêmement lente sur le catalyseur. L'allure assez curieuse de l'évolution du pic n° 3, qui passe par un maximum avant <sup>de</sup> se stabiliser, pourrait faire hésiter sur la catégorie dans laquelle le ranger. Nous pensons que le pic n° 3 cache en fait une deuxième structure qui s'apparenterait à la première série (diènes hydrogénables) et serait responsable de l'aire hachurée (figure 40).

### 3° - Monoènes -

Ce sont tous les autres pics : 1, 2, 5, 9, 7. Chacun d'entre eux a déjà été reconnu comme représentant un monoène par hydrogénation sur Pt ou Pd.

La figure (41) représente l'évolution des différentes familles de produits : les courbes mettent bien en évidence la différence de comportement entre :

- Les diènes hydrogénables (15, 16, 18, 19, 20 auxquels il faut ajouter une certaine partie du pic n° 3).
- Les diènes non hydrogénables (3, 10, 14, 12 dont il faut déduire la partie du pic n° 3 responsable de la crête au-dessus du palier).

Contrairement à ce qu'on a observé lors de l'hydrogénation du myrcène (catalyseur très sélectif), les monoènes apparaissent très vite avec un retard très faible sur les diènes. A la disparition des triènes (maximum des diènes) la distribution des produits est :

- 85% de diènes
- 15% de monoènes
- pas de saturé détectable.

La sélectivité pour la formation de diènes apparaît comme médiocre, contrastant avec l'excellente sélectivité observée à partir du myrcène sur le même catalyseur dans les mêmes conditions.

## C H A P I T R E   I V

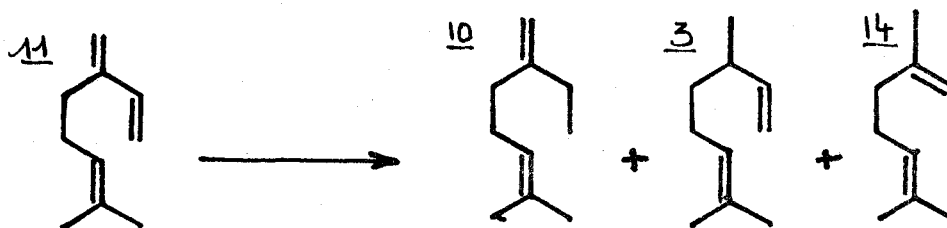
-----

### D I S C U S S I O N

#### A - MECANISME DE L'HYDROGENATION -

Le fait le plus marquant est la différence de comportement du myrcène et de l'ocimène.

1° - Le myrcène s'hydrogène sur chromite de cuivre en donnant presque exclusivement des diènes. En fait, seule la séquence isoprénique conjuguée s'hydrogène :



Les trois produits primaires sont les diènes 10, 3 et 14 qui n'évo-  
luent pas, même après la disparition complète du myrcène. Ces diènes ne sont ni  
conjugués, ni conjugables en un pas. Ils ne possèdent pas de position biallyli-  
que. Leur inertie vis-à-vis de l'hydrogénation sur chromite de cuivre est à  
rapprocher de celle d'un diène comme le biallyle : (29)



Vus du catalyseur, de tels corps ne sont pas considérés comme de véri-  
tables diènes, mais apparaissent comme des "doubles monoènes". Les deux doubles

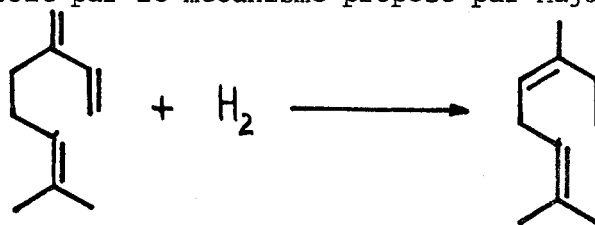
liaisons occupent des positions trop éloignées pour donner lieu au type d'adsorption originale qui prévaut pour les diènes conjugués ou directement conjuguables.

Un quatrième produit est le diène 16 :

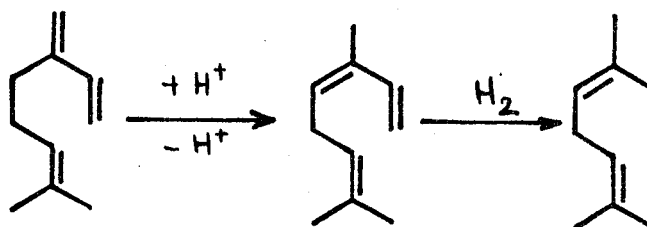


qui peut se former :

- soit par le mécanisme proposé par Adjakly :



- soit par isomérisation intermédiaire en ocimène :



Ce produit 16 (maximum 2%) est en trop faible proportion pour que nous nous sentions autorisés à choisir entre l'une ou l'autre voie.

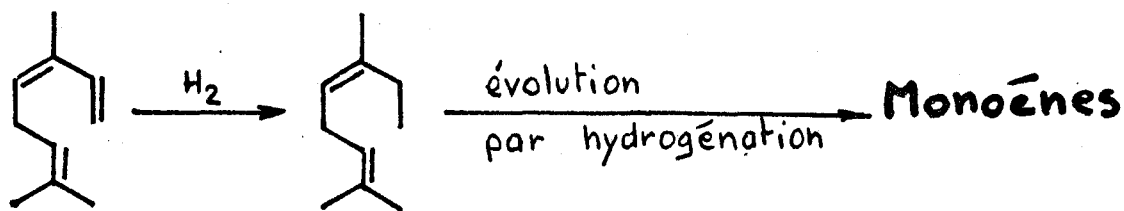
Quoi qu'il en soit, et c'est la différence fondamentale avec les diènes 3, 10 et 14, le diène 16 s'hydrogène. Il est, remarquons le, conjugable en un pas. Il comporte une position biallylique et en ce sens est tout à fait comparable au pentadiène-1,4 :



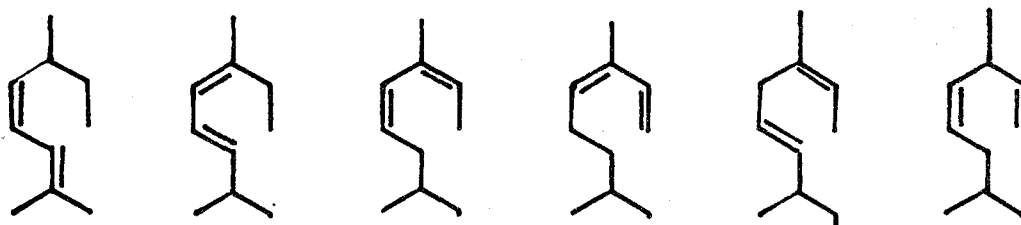
qui entre en compétition avec le pentadiène-1,3  $C = C - C = C - C$  et donne les mêmes produits que lui (21).

Cette possibilité d'évolution du diène 16 par hydrogénation explique sans doute les quelques pourcents de monoènes qu'on observe en fin d'hydrogénation du myrcène (la sélectivité n'est pas absolue).

2° - L'ocimène  $\beta$  se comporte tout différemment : il donne d'emblée des monoènes. Ceci n'a rien d'étonnant si on remarque que, parmi ses produits primaires d'hydrogénation, figure le diène 16 conjugable en un pas :



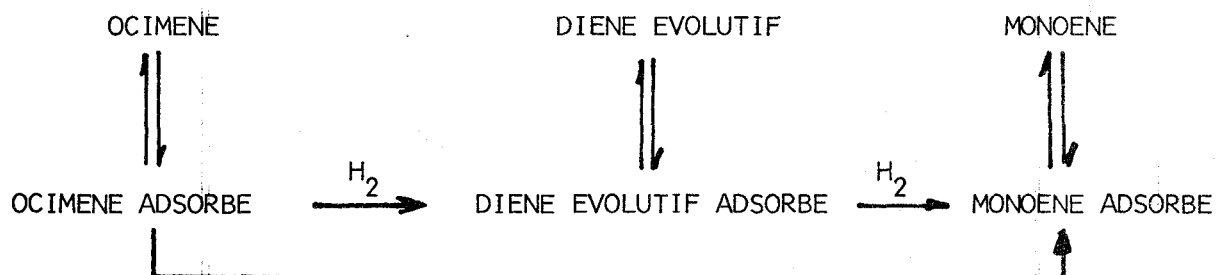
Mais le diène 16 n'est pas le seul diène "évolutif" (par opposition aux diènes 3, 10 et 14 qui, comme nous le vérifions une fois de plus, sont rebelles à l'hydrogénation). D'autres diènes 15, 18, 19 et 20 sont aussi capables de s'hydrogéner en monoènes : il ne peut s'agir que de diènes conjugués ou directement conjuguables à choisir parmi toutes les structures diéniques possibles et non encore attribuées :



(sans oublier les isomères cis-trans !)

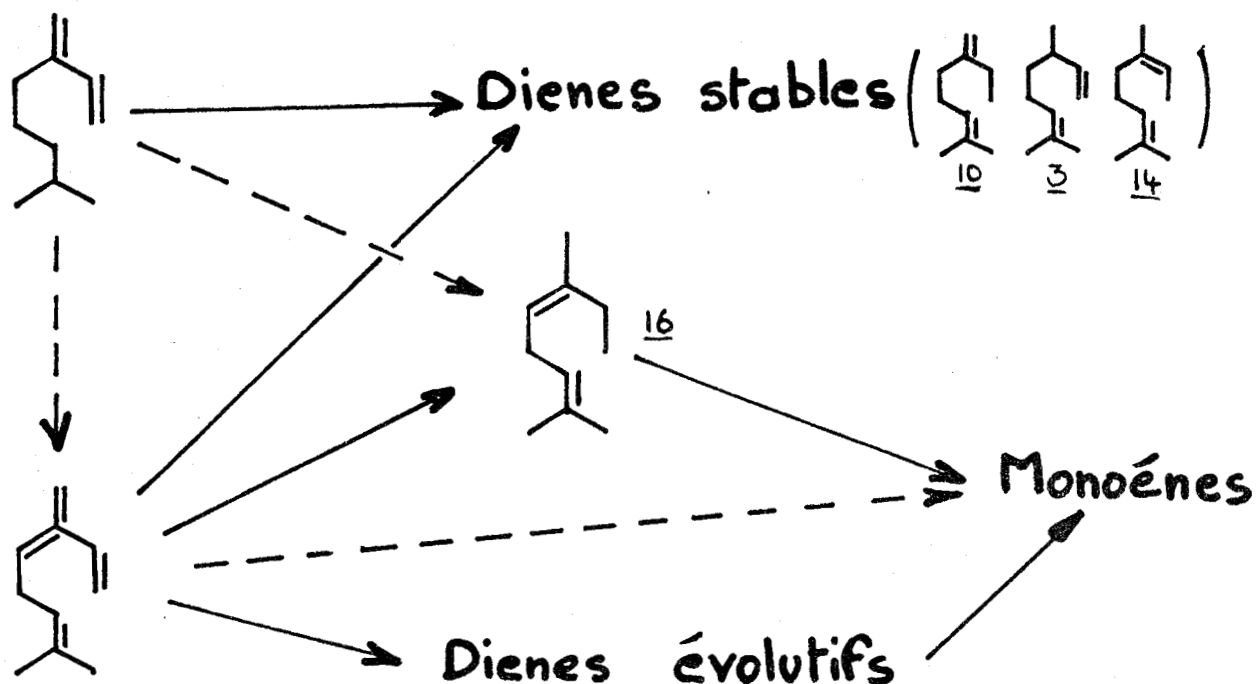
Nous en concluons que l'adsorption de l'ocimène sur chromite de cuivre permet, après addition de deux atomes d'hydrogène, la désorption d'une foule de diènes conjugués ou conjuguables.

La désorption de ces diènes "évolutifs" n'est d'ailleurs pas inéluctable, puisque des monoènes sont déjà présents avant même que la disparition totale de l'ocimène : nous nous heurtons ici au dilemme classique du "mécanisme rateau".



L'ocimène adsorbé fixe-t-il 4H en une seule fois (hypothèse selon laquelle la vitesse de désorption du diène est faible) ou en deux étapes distinctes avec désorption intermédiaire d'un diène hydrogénable ?

3° - Si nous nous en tenons strictement aux faits, nous pouvons dresser le schéma réactionnel suivant :



- Les diènes "stables" ne sont ni conjugués, ni conjuguables et n'évoluent pas sur le catalyseur.
- Les diènes "évolutifs" sont capables de s'hydrogéner en monoènes (ils peuvent même être hydrogénés avant même de se dérober).
- Le diène 16 joue un rôle tout particulier : c'est le seul diène "évolutif" que l'on peut détecter dans les produits d'hydrogénation du myrcène.

On peut se poser les questions suivantes :

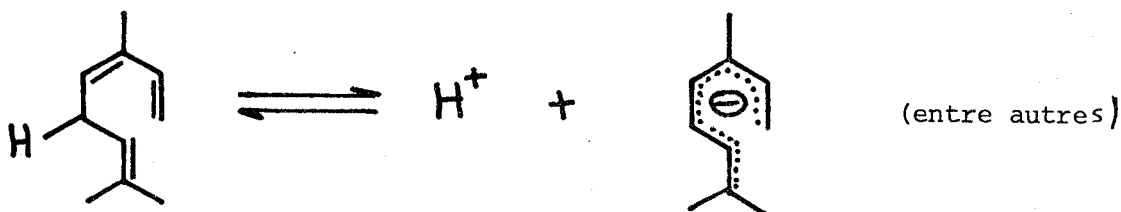
- Pourquoi y-a-t'il une si grande différence de comportement entre le myrcène et l'ocimène ? Le premier conduit principalement à des diènes stables, le deuxième à des diènes hydrogénables et même directement à des monoènes.



- Comment se fait-il que, parmi les diènes stables issus de l'ocimène, figure le produit 10 dont la double liaison méthylénique ne peut résulter d'une hydrogénation directe ?

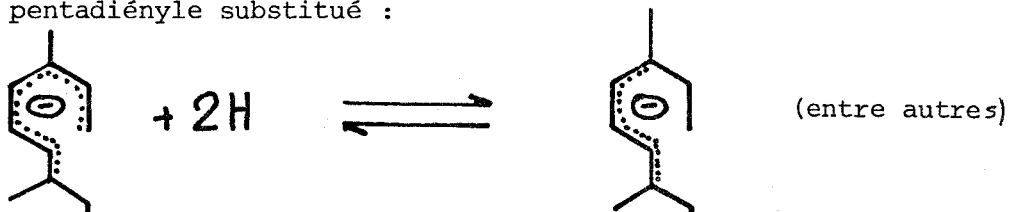
Le mécanisme proposé par Adjakly, généralisé des diènes aux triènes, est susceptible d'interpréter l'ensemble de nos résultats et de répondre à nos questions. Ce mécanisme postule la dissociation d'un proton en position allylique (cas d'un diène conjugué) ou biallylique (cas d'un diène-1,4 conjugable en un pas). Il en résulte une espèce adsorbée qui est un anion pentadiényle résonnant.

Généralisé aux triènes qui nous préoccupent, le mécanisme d'Adjakly permet de prévoir le comportement "anormal" (sélectivité médiocre) de l'ocimène  $\beta$ .

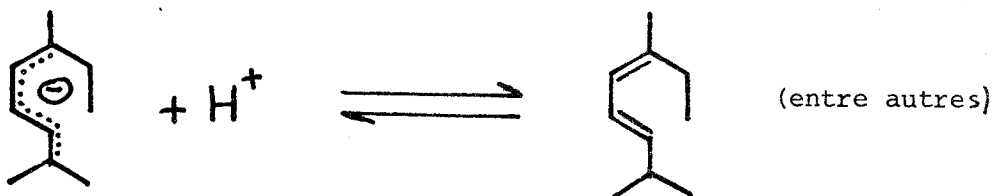


La dissociation d'un proton en position biallylique permet la formation d'un anion heptatriényle adsorbé, dont la charge est délocalisée sur 7 carbones et dont la stabilité est encore mieux assurée que celle d'un anion pentadiényle.

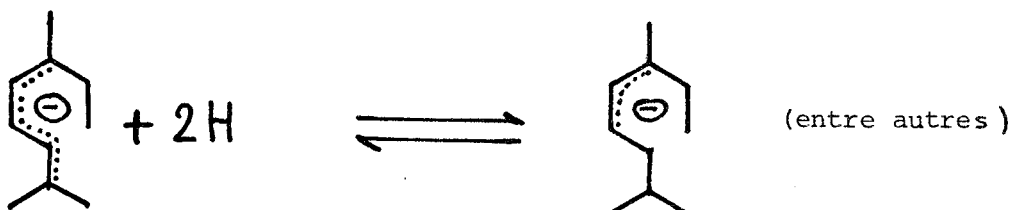
L'addition de deux atomes d'hydrogène à l'anion heptatriényle conduit à un anion pentadiényle substitué :



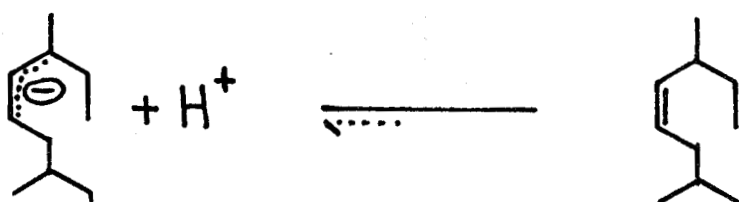
Le nouvel anion formé est peut-être assez "basique" pour récupérer un proton adsorbé sur le catalyseur et se désorber en diène "évolutif". Par exemple :



Il se peut aussi qu'il ne manifeste qu'une tendance faible à refixer un proton, préférant évoluer par hydrogénation en anion allylique. Par exemple :

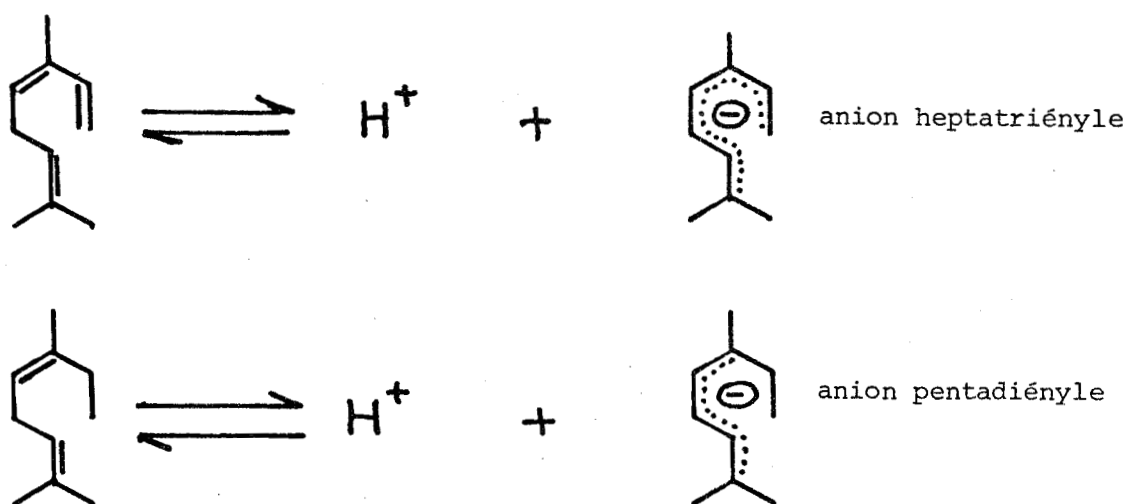


L'anion allylique n'est plus suffisamment stable ("basicité" accusée). Il est protoné et se désorbe en monoène :



C'est donc en termes de "basicités" comparées des anions heptatriényle et pentadiényle vis-à-vis de la basicité du catalyseur, que la sélectivité Triènes → Diènes → Monoènes est posée.

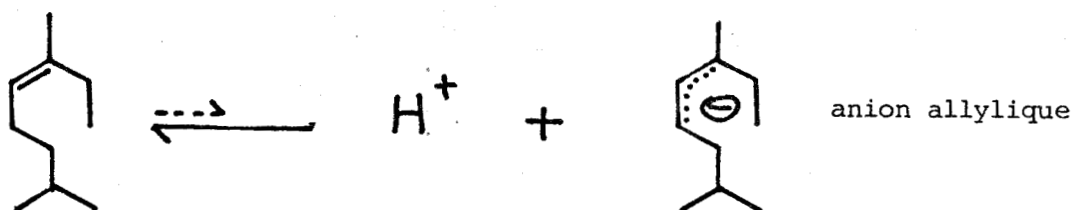
Le passage direct triène conjugué (ocimène β)-monoène est le reflet des forces comparables des couples acido-basiques :



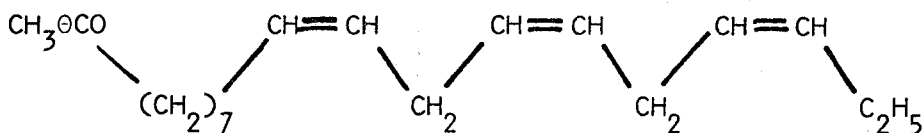
Vis-à-vis du couple catalyseur-catalyseur protoné :



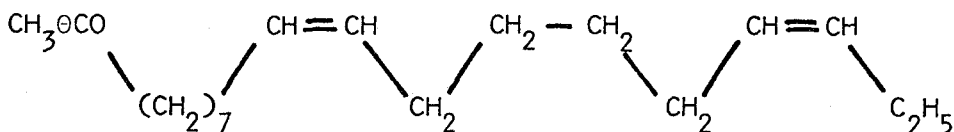
L'impossibilité d'hydrogéner les monoènes est liée de même manière à la faible ionisation :



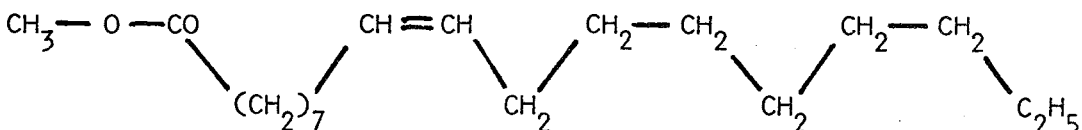
Le passage direct triène à monoène sur chromite de cuivre a été décrit par Mounts et Dutton (13) lors de l'hydrogénation du linoléate de méthyle :



qui, parallèlement à l'isolinoléate :



diène non conjugué incapable de s'hydrogéner, donne directement de l'oléate (monoène) :



On retrouve dans cet exemple à la fois l'impossibilité d'hydrogéner un diène dont les doubles liaisons sont très distantes (diène non évolutif) et la possibilité de passer directement du triène au monoène lorsque toutes les doubles liaisons sont conjuguées en un pas.

Un tel comportement est expliqué par Koritala (15) par une conjugaison préalable à l'hydrogénation.

Adjakly a montré, preuves cinétiques à l'appui, que l'hypothèse de la conjugaison préalable n'est pas satisfaisante ; l'hypothèse de l'intermédiaire commun entre diène conjugué et conjugué, plus vraisemblable, l'a conduit à proposer son mécanisme par anion adsorbé. On peut examiner ce que l'hypothèse de la conjugaison préalable pourrait expliquer de l'hydrogénation de l'ocimène :

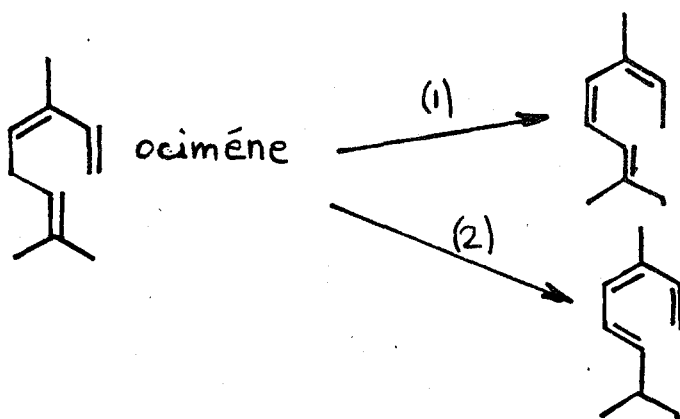
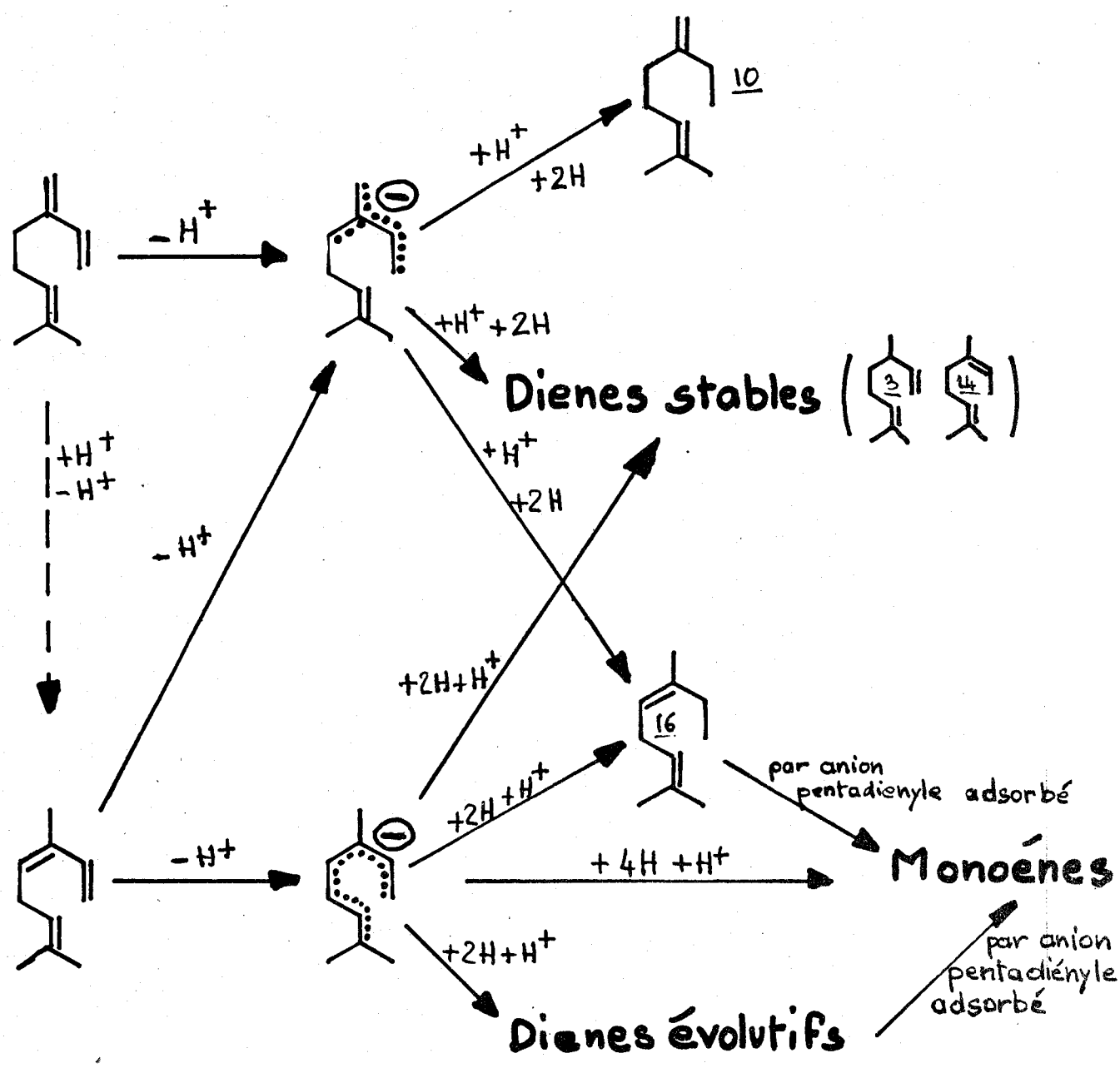


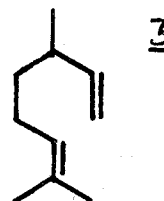
FIG 42



La conjugaison de l'ocimène, si elle avait lieu, pourrait procéder de deux façons :

- Voie (1) : le système diénique conjugué migre en bloc.
- Voie (2) : la double liaison en  $\beta$  migre seule.

Aucun des deux intermédiaires triènes totalement conjugués ne pouvait expliquer simplement la présence du diène 3 :



dans les produits d'hydrogénation. Cette hypothèse est donc à rejeter.

Conformément au mécanisme proposé par Adjakly, nous pouvons donc imaginer les étapes représentées à la figure (42). Selon ce schéma, le myrcène n'a qu'une possibilité d'adsorption sous forme d'un anion pentadiényle substitué. La double liaison en position  $\beta$  ne participe pas à l'adsorption. Les produits d'hydrogénation sont des diènes stables, à l'exclusion du diène 16 qui est capable d'évolution.

L'ocimène  $\beta$  présente concurremment deux possibilités d'adsorption :

- Une forme anion pentadiényle identique à celle donnée par le myrcène.
- Une forme anion heptatriényle substitué, qui lui est propre, dans laquelle la double liaison en position  $\beta$  participe à la structure résonnante et qui conduit par hydrogénation à des diènes conjugués ou conjuguables capables d'évoluer en monoènes. Cette forme anion heptatriényle peut encore donner les diènes stables 3 et 14 et même directement des monoènes par tétra-addition d'hydrogène.

En conclusion, les hypothèses mécanistiques proposées par Adjakly expliquent bien l'ensemble de nos observations expérimentales. Cela est de nature à conforter la crédibilité du mécanisme par anions adsorbés en apportant de plus quelques arguments supplémentaires en défaveur du mécanisme par conjugaison préalable.

## B - NATURE DES SITES ACTIFS -

En reprenant nos conclusions partielles (2ème Partie, Chapitre III-C et 3ème Partie, Chapitre II-E), ainsi que la proposition de mécanisme réactionnel que nous venons de décrire (3ème Partie, Chapitre IV-A), la phase active de notre catalyseur se présente de la façon suivante :

- Elle admet, sans changement notable de ses propriétés catalytiques, une assez large distribution de compositions Cu/cr.
- Elle est constituée de cuivre métallique sur un support complexe de formule  $\text{CuO}$ , 2 ou 3  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (coprécipités et catalyseur industriel recuit).
- La sélectivité vis-à-vis de l'hydrogénation des polyènes est peu affectée par la structure du support (catalyseur industriel avant recuit aux coprécipités ou à lui-même après recuit).
- Le "site actif" doit être capable à la fois :
  - . de dissocier le polyène en anion et proton et d'adsorber les deux ions,
  - . d'activer la molécule d'hydrogène.

Le rôle joué par le "support" est assez ambigu. Le cuivre supporté sur alumine est bien connu pour sa sélectivité dans l'hydrogénation des polyènes : Bond et Wells (30) signalent 100% de butènes lors de l'hydrogénation de butadiène-1,3, avec un ordre nul par rapport à l'hydrocarbure et ordre un par rapport à l'hydrogène. L'absence de proton allylique dans le butadiène-1,3 exclu totalement un mécanisme par anions adsorbés tel que nous le proposons.

Taghavi (31) (32) hydrogène sur  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  du cyclopentadiène avec une sélectivité infinie en cyclopentène et avec les mêmes conclusions cinétiques que Wells (ordre nul par rapport à l'hydrocarbure aux pressions moyennes et ordre un par rapport à l'hydrogène).

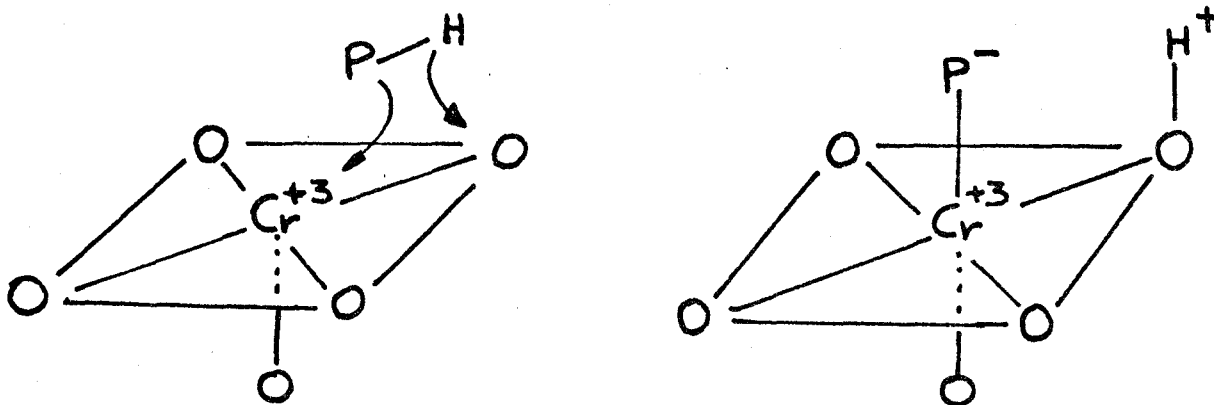
Il semble donc bien que :

- La sélectivité observée est le fait du métal cuivre, indépendamment de la nature du support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou phase Cu, Cr, O complexe).
- L'hydrogène est peu adsorbé sur ces catalyseurs et réagit plutôt par un mécanisme de type Rideal.

Il est donc bien difficile de concilier :

- Le mécanisme par anion-proton que nous proposons et qui est indubitablement lié à la présence d'oxydes de chrome.
- La sélectivité qui semble devoir être attribuée au métal cuivre, indépendamment de la nature du support.

Le site actif du "chromite de cuivre" est probablement très complexe. Il doit s'agir de cuivre très dispersé, en étroite interaction avec des sites oxydique capables de provoquer l'adsorption d'un couple d'ions. Par exemple : (voir ref. (26), page 19)



où P<sup>-</sup> est l'anion polyène résonnant.

Le cuivre jouerait alors le rôle de "porte d'entrée" en activant l'hydrogène. Ce rôle assez accessoire du métal ne le prédispose cependant pas à conditionner la sélectivité.

La forte adsorption de l'eau sur le catalyseur, avec inhibition de l'activité catalytique, n'est pas non plus en mesure de nous éclairer sur la nature intime des sites :

- l'eau est adsorbable sur oxyde de chrome (4) (12) avec formation d'hydroxyles de surface,
- mais elle est tout aussi adsorbable sur cuivre (23) dont elle perturbe fortement la réduction de l'oxyde.

Les particularités de réduction du catalyseur "chromite de cuivre", en présence ou en l'absence de polyène hydrogénable, montrent bien que polyène et eau sont adsorbés compétitivement sur les mêmes sites.

C - CONCLUSION -

L'hydrogénation de terpènes acycliques sur "chromite de cuivre" peut s'expliquer par un mécanisme anion polyényle-proton adsorbés, comme l'hydrogénation du pipérylène.

Les produits d'hydrogénation du pipérylène ne peuvent s'expliquer que par une forme adsorbée impliquant les 5 carbones de la molécule : de même l'hydrogénation de l'ocimène ne s'explique bien que par intervention d'une espèce adsorbée sur 7 carbones contigus.

Cette adsorption d'un type particulier nécessite un site complexe constitué du métal Cu en interaction avec le support oxyde de chrome sans que nous puissions préciser les rôles respectifs du métal et du support.

-----



C O N C L U S I O N   G É N É R A L E

--0000000--0000000--

Notre travail s'inscrit dans le prolongement de travaux antérieurs que Dufau et Adjakly ont menés dans notre laboratoire sur la sélectivité d'un "chromite de cuivre" industriel dans l'hydrogénation de polyènes.

Nous avons pu comparer ce catalyseur à une série de coprecipités Cr, Cu, O préparés et étudiés du point de vue physicochimique par Mme Wrobel et Walter au sein d'une équipe voisine.

Aucune différence fondamentale ne distingue le catalyseur industriel des catalyseurs coprecipités sur le plan des propriétés catalytiques.

La technique que nous utilisons est des plus simples. Elle consiste à suivre par volumétrie directe la quantité d'hydrogène consommée tant par la réduction du solide minéral (le catalyseur), que par l'hydrogénation "organique" du polyène.

Le choix des substrats terpènes acycliques (myrcène et ocimène  $\beta$ ) nous est dicté par leur facilité d'obtention, leur faible volatilité dans nos conditions expérimentales et leurs particularités structurales qui les apparentent aux matières premières (pipérylène, pentadiène-1,3 et isoprène) utilisées par nos prédécesseurs.

- La stoechiométrie de l'hydrogène consommé nous permet d'affirmer que ces catalyseurs fonctionnent à l'état réduit. Après un traitement de recuit convenable, une partie du  $\text{Cu}^{+2}$  échappe à la réduction et participe à une phase oxyde de chrome-oxyde de cuivre complexe qui constitue le support du cuivre réduit au degré d'oxydation zéro. La désorption de l'eau est l'étape déterminante de la réduction. Ces constatations rejoignent tout à fait les données de la littérature, ainsi que les observations thermogravimétriques de Walter. Nous insistons plus particulièrement sur le cours différent que prend la réduction en présence ou en l'absence de substrat polyénique hydrogénable. Un polyène adsorbé protège le catalyseur de la réduction "à coeur" et oriente celle-ci vers l'activation de la sur-

face. Sans polyène protecteur, la surface est empoisonnée par l'eau et la réduction progresse vers l'intérieur du solide.

- L'analyse des produits de la réaction organique est énormément compliquée par la multiplicité des intermédiaires et des produits de la réaction. Les plus significatifs d'entre eux peuvent être identifiés par des techniques simples basées surtout sur les vitesses comparées de leur hydrogénation sur Pt ou Pd et s'appuyant sur quelques données spectroscopiques. L'étude comparative des produits issus de l'hydrogénation du myrcène  $\beta$  (essentiellement des diènes inertes vis-à-vis de l'hydrogénation) et de l'ocimène  $\beta$  (dans lesquels figurent non seulement des diènes hydrogénables mais déjà des monoènes) montre que l'ocimène  $\beta$  peut s'hydrogéner en partie sur 7 carbones contigus. Une telle espèce peut s'expliquer par l'extension aux triènes du mécanisme anion polyényle-proton adsorbés proposé par Adjakly pour l'hydrogénation du pentadiène.

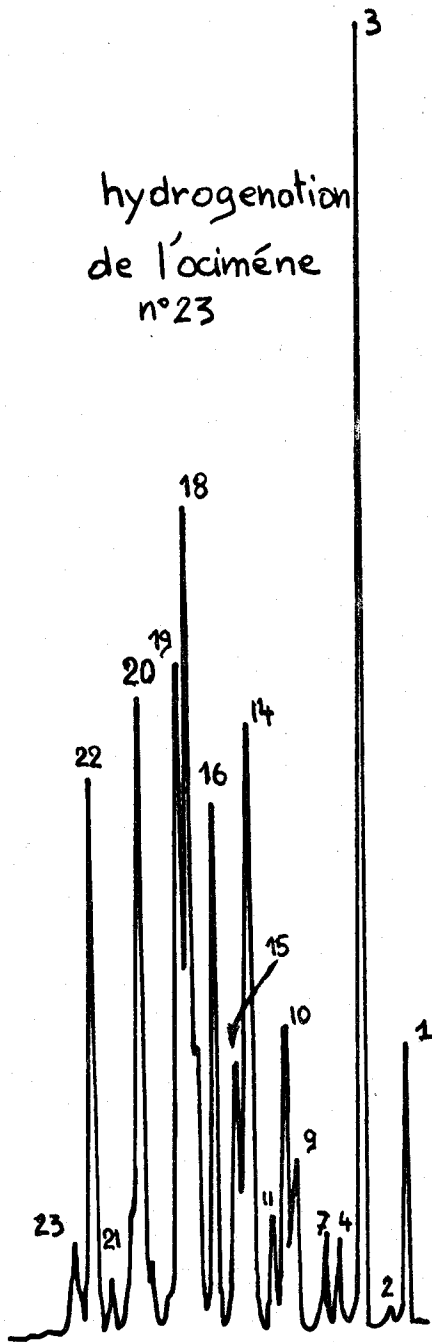
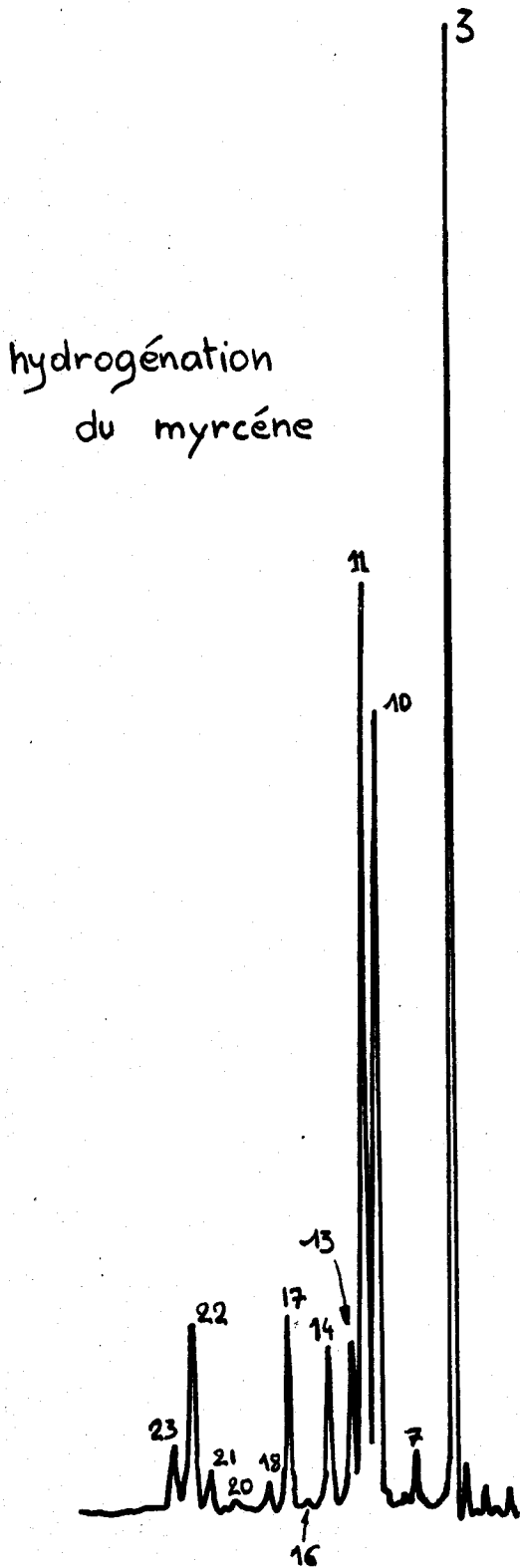
- La nature des sites actifs de ces catalyseurs reste assez mystérieuse. La propriété de sélectivité semble appartenir au cuivre métallique, l'adsorption des substrats sous forme d'une paire anion-proton nécessite probablement l'intervention du support oxyde de chrome complexe. Il s'agit sans doute là d'un effet d'interaction métal-support particulièrement étroit.

-----

PARTIE EXPÉRIMENTALE

--0000000--0000000--

# Chromatogrammes d'Hydrogénation



## A - HYDROGENATIONS SUR CATALYSEURS METALLIQUES -

Ces hydrogénations (voir 3ème Partie) nous permettent d'identifier les pics chromatographiques observés, aux produits de réaction (24).

Nous utilisons deux catalyseurs :

- Le platine sur silice ( $\text{Pt/SiO}_2$ ) est fabriqué au laboratoire par une méthode décrite par Vandenneuvel (33).
- Le palladium sur charbon ( $\text{Pd/C}$ ) est un catalyseur commercialisé chez "Merck". Il contient 10% de palladium.

Nous utilisons ces deux catalyseurs sous pression atmosphérique à température ambiante, dans l'appareillage décrit en première partie de ce travail. Les hydrogénations sont suivies par mesure d'hydrogène absorbé et analyses chromatographiques de prélèvements de catalysat.

## B - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES -

Les échantillons prélevés en cours de réaction sont rapidement analysés par chromatographie en phase gazeuse, sur un appareil "GIRDEL, série 75" à détection à ionisation de flamme, équipé d'une colonne capillaire squalane de 100 mètres, dans les conditions suivantes :

- . Température de colonne :  $T_c = 90^\circ\text{C}$
- . Pression d'azote :  $P_{N_2} = 1,8 \text{ bar}$
- . Température de l'injecteur :  $T_i = 250^\circ\text{C}$
- . Perte de charge : 0,8
- . Volume injecté : 0,15 à 0,25  $\mu\text{l}$

Vu la complexité des chromatogrammes (dont on peut se faire une idée sur l'exemple de la figure 43), il est impossible d'établir un étalonnage.

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 :

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

Expression dans laquelle :

- % A représente le pourcentage molaire du constituant A
- $h_A$  représente la hauteur du 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  $t_A$ .

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

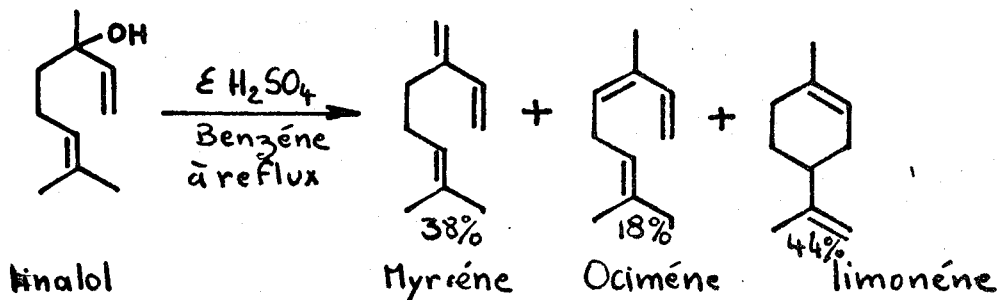
C - PRODUITS -

a) L'ocimène est obtenu par déshydratation du linalol sur acide sulfurique à reflux dans le benzène, avec distillation de l'azéotrope eau-benzène à mesure de sa formation.

La réaction donne quatre produits :

- le myrcène 11
- les ocimènes 21 et 23
- le limonène 22

tel que :



Après lavage à l'eau bicarbonatée, on fractionne le mélange par distillation afin d'appauvrir totalement en myrcène certaines fractions. Celles-ci ne comprenant plus que du limonène et de l'ocimène sont injectées en chromatographie préparative sur colonne à 20%  $\beta\beta'$ -oxydipropionitrile, 20', 3/8" sur chromosorb W 45/60 dans les conditions suivantes :

- filament 150 mA
- température du collecteur : 125°C
- température du four : 95°C
- température de l'injecteur : 157°C
- débit du gaz porteur : 100 ml/mn

On sépare ainsi l'ocimène 21, 23, et le limonène. La pureté de ces produits est d'environ 90%.

L'identification du limonène est faite par son spectre I.R..

Les différents ocimènes sont identifiés par leur spectre R.M.N. et I.R. (voir troisième partie).

Les hydrogénations sont effectuées sur de l'ocimène fraîchement préparé.

b) Le myrcène est disponible commercialement sous forme d'un liquide coloré comprenant de nombreuses impuretés. Nous le "purifions" par deux distillations successives sous pression réduite ( $Eb_{11} = 52^{\circ}C$ ).

Ce myrcène bidistillé contient toujours des impuretés décelables à la chromatographie. Il en présente trois principales (5% chacune environ) non hydrogénables sur "chromite de cuivre". L'une de ces impuretés est du limonène.

---



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

--0000000--

- (1) H. ADKINS  
"Reactions of hydrogen with organic compounds", Univ. of Wisconsin Press, Madison, Wis. 1937.
- (2) H. ADKINS, E.E. BURGOYNE et M.J. SHNEIDER  
*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) K.H. GHARDA et C.M. SLIEPCEVICH  
*Ind. Engng. Chem.*, 1960, 52, 417.
- (6) G. DUFAU  
*Thèse de Spécialité, Lille*, 1974, n° 435.
- (7) E.E. RACHKOWSKII et G.K. BORESKOV  
*Kinetika i Kataliz*, 1970, 11, 1249.
- (8) J.D. STROUPE  
*J. amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 569.
- (9) I. RABES et R. SCHENCK  
*Z. Elektrochem.*, 1948, 52, 37.  
*Chem. Abstr.*, 1949, 43, 6336.
- (10) G. WROBEL, P. WALTER et J.P. BEAUFILS  
*C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C*, 1976, 283, 335.
- (11) A. D'HUYSSER, A. LUCHETTI, G. WROBEL et J.P. BONNELLE  
*J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, Vol. 2, 1977, 609-614.

- (12) P. WALTER  
*Thèse de Spécialité, Lille, 1977, n° 652.*
- (13) T.L. MOUNTS et H.J. DUTTON  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1967, 44, 67.*
- (14) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1973, 50, 310.*
- (15) S. KORITALA, R.O. BUTTERFLIED et H.J. DUTTON  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1973, 50, 317.*
- (16) S. KORITALA et C.R. SCHOLFIELD  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 262.*
- (17) S. KORITALA  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 463.*
- (18) S. KORITALA et E. SELKE  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1971, 48, 222.*
- (19) E. KIRSCHNER et E.R. LOWREY  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 237.*
- (20) E. KIRSCHNER et E.R. LOWREY  
*J. amer. Oil Chemists' Soc., 1970, 47, 467.*
- (21) F.S. ADJAKLY  
*Thèse de Docteur Ingénieur, Lille, 1976, n° 184.*
- (22) G. WROBEL  
*Communication personnelle.*
- (23) W.D. BOND  
*J. Phy. Chem., 1962, 66, 1573.*
- (24) R. MAUREL et M. PECQUE  
*C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C, 1969, 268, 568.*
- (25) G. OHLOFF, J. SEIBL et E.sz. KOVATS  
*Ann., 1964, 675, 83.*
- (26) J.E. GERMAIN  
*Catalytic Conversion of Hydrocarbons, p. 74 et 75.*

- (27) B.A. KAGANSKII, I.V. GOSTUNSKAYA, N.I. POPOVA et N.B. DOBROSERDOVAL  
*Vestnik. Moskov. Univ. Ser. Mat. ; Mekh. ; Astron. ; Fiz ; Khim.*, 1958, 13, 207.  
*Chem. Abstr.*, 1959, 53, 11192.
- (28) M. PECQUE  
*Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Poitiers, 1969,*  
n° C.N.R.S. A0 3229.
- (29) F.S. ADJAKLY  
*D.E.A. Lille, 1973.*
- (30) G.C. BOND et P.B. WELLS  
*Adv. Catalysis, 1954, 15, 194.*
- (31) G. PAJONK, M.B. TAGHAVI et S.J. TEICHNER  
*Bull. Soc. Chim.*, 1975, 983.
- (32) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER  
*Bull. Soc. Chim.*, 1978, 285.
- (33) VAN DENHEUVEL  
*Anal.*, 1956, 28, 362.
-

# TABLE DES MATIÈRES

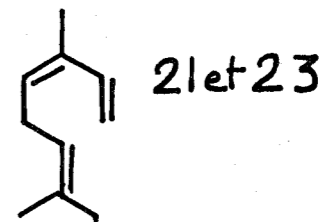
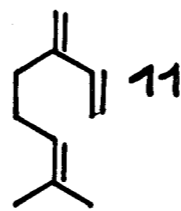
--0000000--0000000--

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> : TECHNIQUES ET APPAREILLAGE.....	6
A - APPAREILLAGE.....	6
B - CATALYSEURS.....	6
C - PRODUITS.....	8
D - PROTOCOLE OPERATOIRE.....	9
<u>DEUXIEME PARTIE</u> : RÉDUCTION DU CATALYSEUR.....	12
. CHAPITRE I : CATALYSEUR INDUSTRIEL.....	13
A - HYDROGENATION DU MYRCENE.....	13
B - PREREDUCTION DU CATALYSEUR.....	19
. CHAPITRE II : CATALYSEURS COPRÉCIPITÉS.....	22
A - RESULTATS.....	22
B - INTERPRETATION.....	25
. CHAPITRE III : DISCUSSION.....	37
A - REDUCTION DU SOLIDE EN L'ABSENCE DE SUBSTRAT HYDROGENABLE.....	39
B - REDUCTION EN PRESENCE DE POLYENE HYDROGENABLE.....	41
C - CONCLUSION.....	45

.../...

<u>TROISIEME PARTIE</u> : MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION.....	47
CHAPITRE I : IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES DE RÉACTION.....	50
A - SUBSTRATS DE DEPART.....	51
B - HYDROGENATION DU MYRCENE SUR Pt-SiO <sub>2</sub> ....	53
C - HYDROGENATION DE L'OCIMENE SUR Pt-SiO <sub>2</sub> ..	54
D - SCHEMA REACTIONNEL DE L'H <sub>2</sub> SUR Pt-SiO <sub>2</sub> ..	55
E - HYDROGENATION DU MYRCENE SUR Pd-C.....	56
F - CONCLUSION.....	57
CHAPITRE II : HYDROGÉNATION DU β MYRCENE SUR CHROMITE.	58
A - CATALYSEUR GIRDLER NON TRAITE.....	58
B - CATALYSEUR GIRDLER RECUIT.....	60
C - CATALYSEUR GIRDLER REDUIT.....	60
D - CATALYSEURS COPRECIPITES.....	61
E - CONCLUSION.....	64
CHAPITRE III : HYDROGENATION DU β OCIMENE SUR CATALY- SEUR INDUSTRIEL.....	65
A - ABSORPTION DE L'HYDROGENE.....	65
B - EVOLUTION DES PRODUITS.....	66
CHAPITRE IV : DISCUSSION.....	68
A - MECANISME DE L'HYDROGENATION.....	68
B - NATURE DES SITES ACTIFS.....	76
C - CONCLUSION.....	78
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	79
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	81
A - HYDROGENATION SUR CATALYSEURS METALLIQUES	81
B - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.....	81
C - PRODUITS.....	82
BIBLIOGRAPHIE.....	84

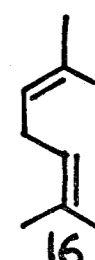
## Trienes



$\beta$ myrcène

$\beta$ cimène

## Dienes



20, 19, 18, 15

12, pic confondu avec 11

## Monoènes



1, 2, 5

## Saturé

