

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE Génie chimique.

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

SUJET

ETUDE CINÉTIQUE
DE LA RÉACTION
D'ISOMÉRIISATION DU
CYCLOHEXANE.

Proposé par :

V. Ventchourine

Etudié par :

M. Douani

Dirigé par :

V. Ventchourine

PROMOTION : Juin 1985.

-oOo- D E D I C A C E S -oOo-

/e dédie cet humble travail à :

Mes parents , mes frères et sœurs qui ont su donner les meilleurs d'caux mêmes en me permettant de poursuivre régulièrement mes études.

Tout camarade ayant contribué à la mise au point du présent fascicule. Qu'ils trouvent, à travers ces quelques lignes, l'expression de ma profonde sympathie.

*** M. DOUANI ***

-oOo- R _ E _ M _ E _ R _ C _ I _ E _ M _ E _ N _ T _ S -oOo-

//(-) _ u terme de ce travail, je remercie vivement Monsieur
V. V A K E T C H O U R I N E , Maître de Conférences à l'Ecole Nationale
Polytechnique d'El-Harrach pour ses conseils qu'il m'a prodigués ainsi que
pour les discussions labirieuses que nous avons entretenu ensemble.

Que Monsieur R. B E L A B B E S , Professeur à l'E.N.P qui a
accepté de présider ce Jury, reçoive mes remerciements les plus anticipés.

Qu'il me soit permis de remercier également Mme A. M E F T I ,
Mme S. C H A R C H A R I , M. A. T Y C Z K O W S K I , et M. B. B E N N I K O U S
d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

/SIGNES UTILISES /

- r : vitesse de la réaction .
- R : constante des gaz parfaits.
- X : Taux de conversion du cyclohexane.
- X_e : " " " " " " " " à l'équilibre.
- t : temps.
- T : température.
- K : constante de vitesse
- M = $\frac{C_A}{-C_{BO}}$ / rapport des concentrations initiales.
- E_a : energie d'activation de la réaction directe.
- () : NUMerotation des elements composant une installation ,ou
des relations citées.
numerotation des références bibliographiques.

Classification des tableaux //

- Tableau A_I produits chimiques utilises
- Tableau A_{II} Influence de la concentration sur le hauteur du pic.
- Tableau A_{III} Variation de la concentration du cyclohexane à T=68°C.
- "3 A_{IV} " " " " " " " " " T= 72°C.
- " " A_V " " " " " " " " " T= 75°C
- " A_{VI} " " " " " " " " " T= 79,6 °C.
- Tableau A_{VII} Verification de la loi cinetique par la méthode différentielle/
- T Tableau A_{VIII} Etude cinétique de la réaction inverse.
- Tableau B_I détermination de l'energie d'activation.
- Tableau B_{II} Calcul d'incertitudes .
- Tableau C_I Influence de la concentration du catalyseur sur K, \bar{X}_0 T=75°C
 $C_{cat} = 0,695 \text{ mole/l}$
- Tableau C_{II} : " " " " " " " " " $C_{cat} = 1,39$
 Mole/l.
- Tableau C_{III} : " " " " " " " " " $C_{cat} = 1,737 \text{ mole/l.}$

/ Classification des figures /

Fig 1 Test de l'équation de vitesse par la méthode intégrale d'analyse.

Fig 2 Procédure générale de test d'une équation de vitesse par la méthode différentielle.

Fig 3 Courbe potentielle pour des processus:

— Non catalytique

— Catalytique homogène

Fig 3" Schéma du procédé technologique d'isomérisation du n-pentane en iso-pentane.

Fig 4 Appareillage utilisé

Fig 5 Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

Fig 6 Schéma d'un détecteur à ionisation de flamme.

Fig 7 chromatogrammes d'un échantillon avec les deux détecteurs . . .

Fig 8 courbes d'étalonnage pour les deux constituants .

Fig 9 Analyse des résultats expérimentaux par la méthode intégrale.

Fig 10 Vérification de la loi cinétique (méthode différentielle)

Fig 11 Etude cinétique de la réaction inverse .

Fig 12 Influence de la température sur la constante de vitesse.

Détermination de l'énergie d'activation E_a

Fig 13 Influence de la concentration du catalyseur sur K ET K_0 .

Fig 14 Influence de la concentration du catalyseur sur K_0 .

الموضوع: دراسة حركية لتماكب السكالكوكسيلات
المبايخص: ان تماكب السكالكوكسيلات على شكل سلاسل مستقيمة بل متباينة في الطول
طرقه تحويل المواد الهيدروكربونية ذات السلسلة الخطية
مخصص هذه العملية في تحسين هذه الاحتمالية الى سلاسل متفرعة
يتاح في صميم الموضوع الذي هو تصدق الدراسة في كيمياء التماثل
الكيميائي الذي يدرس وتوجد في جامعة (تونس) في مختبر تحليل
مناخ التفاعل بواسطة جهاز كروماتوغرافي من الجاهز P.E.F. 21

Sujet: ETUDE CINÉTIQUE DE L'ISOMÉRISATION DU CYCLOHEXANE.

RESUME:

Les reactions d'isomerisation occupent une place particulièrement importante dans les procédés de traitement des hydrocarbures à chaîne linéaire. Le processus consiste à obtenir leurs analogues à chaîne ramifiée.

L'objet du sujet est de suivre l'évolution de la réaction en présence d'un catalyseur acide de Lewis. L'analyse des produits est réalisée sur un chromatographe de type P.E. F.21.

SUBJECT: KINETICS STUDIES OF CYCLOHEXANE ISOMERISATION.

Abstract: The isomerisation reactions occupy an important place particularly in the behavior and treatment of the straight chain hydrocarbons. This process consists to obtain their analogous chain.

Object of this project is to pursue the reaction evolution faced to the catalyst's Lewis and this product is analysed by a gas fitting called chromatograph type p.E.F.21

/ SOMMAIRE /

I. INTRODUCTION.....

II. PARTIE THEORIQUE.

II 1 Objet de la cinétique chimique.

II2 Notions fondamentales de cinétique chimique.

II.2.1. Vitesse d'une réaction chimique .

II.2.2. Ordre et molécularité.

II.2.3. Influence de la température....

Loi d'arrhénius.

II.3. Classification des réactions.

II.3.1. Réactions irréversibles.

II.3.2. Réactions opposées .

II.3.3. Réactions en chaînes.

II.4. Mécanisme réactionnel.

II.4.2. Principes généraux guidant le choix d'un mécanisme .

II.5. Méthodes expérimentales d'établissement d'une loi cinétique.

II.5.1. Méthode intégrale.

II.5.2. Méthode différentielle.

II.5.3. Méthode de détermination de la constante de vitesse.

II.6. Catalyse homogène. °.

II.6.1.

II.6.1. MODE d'activation.

II.6.2. Schéma général de la catalyse homogène.

II.6.3. catalyse nucléophile et électrophile .

II.7. Aperçu sur les procédés industriels d'isomérisation des H.C.

PARTIE EXPERIMENTALE.

III.1. Réalisation des expériences.

III .1.1. Appareillage utilisé.

III .1.2. Mode opératoire .

III .2. Méthodes expérimentales de détermination des paramètres

cinétiques ;

III.2.1. Principes généraux de la chromatographie.

III.2.2. Schéma de principe d'un chromatographique.

III.3.2. Informations apportées par un tracé chromatographique.

III.3. produits chimiques utilisés et préparation des solutions.

III.3.1. Solution d'acide chlorhydrique.

III.3.2. solution de carbonate de soude.

III.4. Etude expérimentale.

III. Choix de la colonne chromatographique et établissement de la courbe d'étalonnage.

III.4.2. Etude cinétique de la réaction;

III.4.3. Loi de vitesse réactionnelle.

III.4.4. Vérification de la loi cinétique par la méthode différentielle.

III.4.4. Etude cinétique de la réaction inverse.

III.4.5. Vérification de la loi d'Arrhenius.

Détermination de l'énergie d'activation.

III.5. Calcul d'incertitudes.

III.6. Influence de la concentration du catalyseur.

III.7. Proposition d'un mécanisme réactionnel.

III.8. Interprétation des résultats.

IV. Conclusion.

V. Références bibliographiques.

VI. Annexe.

L'humanité connaît le pétrole depuis les temps reculés, on l'employa comme matière incendiaire. Dès le XVIII^e siècle, le "pétrole lampant" est utilisé pour éclairer les maisons et les rues. Les années 1950 ont été marquées par la découverte de très riches gisements de pétrole dans la région du Golf-persique, par l'accélération de la production et de la transformation dans le monde entier. En 1980, la production mondiale en pétrole a atteint 2800 millions de tonnes (↑). Au cours des dernières décennies, la pétrochimie a pris un virage caractérisé par la multiplication et la mise au point de certains procédés de traitement afin de subvenir aux besoins de l'industrie.

L'intérêt accru que le pétrole suscite en sa qualité de la matière première pour la synthèse organique est à l'origine d'une étude approfondie de sa composition et ses propriétés.

Avec l'avènement du moteur à explosion, l'essence devient le produit le plus précieux. La demande accrue sur l'essence détermine la construction de nouvelles raffineries, ainsi que la mise au point de procédés permettant une extraction plus poussée des fractions essence.

Si l'évaluation de la demande en essence possédant certaines propriétés ("composition fractionnée, tension de vapeur, indice d'octane, stabilité chimique etc...") continue, il sera donc indispensable de faire appel à des procédés de traitement complémentaires. Parmi, on note ceux qui visent la production d'isoparaffinés obtenus soit par alkylation, soit par isomérisation.

Les carburants (essences) sont ~~composés~~ composés de fractions pétrolières à point d'ébullition ~~par~~ bas et moyen, ainsi que de produits légers de transformation secondaire.

La caractéristique principale d'une essence est son indice d'octane défini comme unité conventionnelle de mesure du pouvoir antidétonant, numériquement égale au pourcentage volumique de l'iso-octane (triméthyl - 2,2,4 pentane). Dans son mélange avec l'heptane, qui a un pouvoir antidétonant équivalent à celui de l'essence testée dans les conditions normales de l'essai.

Le rendement d'un moteur à explosion augmente avec le taux de compression. Lorsque les constructeurs d'automobiles augmentent ce paramètre, ils se heurtèrent au phénomène du cliquetis : le moteur fait entendre des chocs de sonorité métallique dus à une explosion prématurée d'une partie du mélange, ce qui entraîne la perte d'une certaine quantité d'énergie.

La constitution chimique du carburant influence fortement le cliquetis. On améliore l'indice d'octane d'une essence en y ajoutant, en proportions relativement

élevées (jusqu'à 25 %) de l'alcool , du benzène;

Actuellement , On emploie certains composés organométalliques tel que le tétraéthyl du plomb (T.T.E.P) qui joue le rôle de catalyseurs négatifs au cliquetis . La présence d'hydrocarbures à chaîne ramifiée (moins longue) augmentent considérablement l'indice d'octane .

Les réactions d'isomérisation possèdent un intérêt particulièrement important du fait que les produits obtenus ont une haute réactivité ainsi que ceux - ci - sont à chaîne ramifiée plus ou moins longue . C'est dans ce sens qu'on s'est penché sur l'étude cinétique d'une réaction - type (cyclohexane \rightleftharpoons méthylcyclopentane) afin d'établir la loi cinétique de la transformation et de fournir des données ~~en~~ cinétiques et thermodynamiques approchées aux procédés similaires exploités à l'échelle industrielle . (U, I, III)

-3-
II - Partie théorique.

- Objet de la cinétique chimique :

La cinétique chimique est une branche de la chimie -physique qui s'occupe des lois régissant la vitesse des transformations chimiques; ainsi qu'ex les différents facteurs influant sur cette vitesse au cours du temps (I^{er}). Le facteur vitesse échappé à la thermodynamique celle-ci était développée bien avant la cinétique chimique. Le facteur nous indique si une réaction chimique peut ou non se produire dans telles ou telles conditions de température et de pression.

-La loi de vitesse d'une réaction est une conséquence de son mécanisme. Il en résulte que l'étude de la vitesse est, ~~une~~ en fait; intimement liée à l'analyse du mécanisme réactionnel; de sorte que la cinétique chimique désigne la discipline physico-chimique moderne qui étudie à la fois la vitesse et le mécanisme des réactions chimiques.

L'enjeu est considérable, car la cinétique chimique affirme son importance de deux points de vue :

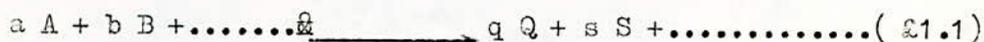
- Sur le plan de la connaissance pure, tout d'abord l'élucidation du mécanisme des réactions chimiques constitue un des objectifs essentiels de la chimie - physique contemporaine
- L'importance pratique de la cinétique chimique n'est pas moindre, car l'étude de la vitesse et du mécanisme des réactions chimiques fournit des données fondamentales pour les industries chimiques et parachimiques. (2nd)
C'est en effet, pour concevoir et calculer une installation d'industrie chimique la connaissance parfaite du mécanisme de la réaction à exploiter constitue l'étape primordiale; sinon des résultats néfastes peuvent surgir lors du passage du stade laboratoire à l'échelle industrielle -

Notions fondamentales de la cinétique chimique :

- Vitesse d'une réaction chimique ;

A température donnée, la vitesse d'une réaction homogène est définie comme étant la variation du nombre de moles (due à la réaction) du réactif ou du produit, par unité de temps du mélange réactionnel.

- Considérons la réaction totale de la forme générale :



- Supposons qu'à un instant t de la réaction, les nombres de moles soient

n_A pour A, n_B pour B, n_Q pour Q, n_S pour S,

Pendant un intervalle de temps dt, ces nombres de moles vont varier respectivement de dn_A, dn_B,, dn_Q; dn_S,

Bien évidemment, ces variations sont proportionnelles aux coefficients de l'équation stoechiométrique :

$$-\frac{dn A}{a} = -\frac{dn B}{b} = \dots = +\frac{dn Q}{q} = \frac{dn s}{s} = \dots = d\lambda \quad (1.2)$$

λ est appelé le degré d'avancement de la réaction.

(le signe (-) correspond au fait que pour les réactifs $dn_i < 0$)

La vitesse totale de la réaction est exprimée par la relation :

$$r = \frac{d\lambda}{dt} \dots \dots \dots ()$$

ce qui est équivalent à :

$$r = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dn A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn B}{dt} = \dots = \frac{1}{q} \cdot \frac{dn Q}{dt} \quad (1.3)$$

de façon générale, la vitesse d'une réaction est rapportée à l'unité de volume du système réactionnel (). Cette quantité intensive est vitesse spécifique de la réaction ou simplement la vitesse de la réaction. Par exemple,

$r_i = \frac{1}{V} r$ est la vitesse spécifique de la transformation du constituant i : c'est un débit molaire spécifique de la transformation chimique. On a donc :

$$r_i = -\frac{1}{a \cdot V} \cdot \frac{dn A}{dt} \dots \dots \dots (1.4)$$

ou

$$r_i = -\frac{1}{a \cdot V} \frac{d(C_A \cdot V)}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{a} \cdot \frac{d}{dt} (\ln V) \dots \dots \dots (1.5)$$

Où C_A désigne la concentration molaire de C_A (K/mole / m³) Lorsque la densité d'un mélange réactionnel demeure quasiment constante, l'équation précédente

(VI) se réduit à :

$$r_i = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} \dots \dots \dots (1.6)$$

Dans ce cas, il suffit de suivre la variation de la concentration afin d'obtenir la loi de vitesse de la réaction (VII).

- Ordre et molécularité :

Pour des conditions expérimentales imposées (T, P nature du milieu, etc.....)

la vitesse à un instant donné n'est fonction que des concentrations instantanées des constituants du mélange réactionnel. L'équation décrivant cette relation est appelée équation cinétique (VIII).

Expérimentalement et conformément à la loi d'action de masse on constate que la vitesse de la réaction s'exprime souvent par la relation :

$$r = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots \dots \dots (1.7)$$

Le facteur de proportionnalité est appelé constante de vitesse de la réaction.

Par définition, il est indépendant des quantités de réactifs, mais dépend de certaines variables qui influent sur la vitesse de la réaction. (VII)

Si le passage des réactifs s'effectue en une seule étape, sans qu'apparaissent des composés intermédiaires, la réaction est dite élémentaire.

En parallèle; on définit la molécularité d'une réaction élémentaire par la somme des coefficients stoechiométriques affectant les réactifs (X).

Lorsque la correspondance entre l'équation stoechiométrique et l'équation de la vitesse n'a pas lieu, la réaction en question est non élémentaire. En réalité, elle s'effectue dans une suite de réactions élémentaires. (X).

D'après l'équation (1.8) le concept de l'ordre d'une réaction est défini par :

$$n = a + b + \dots \dots \dots (1.9)$$

Ainsi la réaction est :

d'ordre a par rapport à A
d'ordre b par rapport à B.

et d'ordre global (total) égal à n.

Puisque l'ordre d'une réaction référé à l'expression de vitesse établie empiriquement, il peut prendre des valeurs entières ou fractionnaires.

Au passage, on note que le degré d'avancement d'une réaction est intimement lié à une quantité xi dite taux de conversion. Il est défini comme étant la fraction du réactif qui a participé à la transformation chimique.

Ainsi, pour la réaction (1.1) le taux de conversion de l'espèce A est :

$$x_A = \frac{(N_A)_0 - N_A}{(N_A)_0} \dots \dots \dots (1.10)$$

L'intégration de l'équation (1.2) donne, après avoir tenu compte des conditions initiales : $x = 0, n_i = (n_i)_0$

$$n_i - (n_i)_0 = \nu_i (x - 0) \dots \dots \dots (1.11)$$

et pour un réactif A on a : $N_A - (N_A)_0 = -a x$.

D'où la relation entre le taux de conversion et le degré d'avancement d'une réaction :

$$x_A = \frac{a}{n_A} \dots \dots \dots (1.12) \text{ (IX)}$$

Pour un système réactionnel $(n_A)_0$ évaluant à volume constant V, la concentration d'un réactif A s'écrit :

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{(N_A)_0 (1 - x_A)}{V} = C_{A0} (1 - x_A) \dots \dots (1.13)$$

Par contre, si on envisage le cas où la densité du mélange réactionnel varie au cours du temps, on définit un facteur ϵ_A par :

$$\epsilon_A = \frac{V_{A=0} - V_{A=x}}{V_{A=0}}$$

qui tient compte de la susceptibilité de sa dilatation (resp compressibilité). Tout en supposant que le volume du système change de façon linéaire avec le taux de conversion soit :

$$V = V_{x_A=0} (1 + \epsilon_A x_A) \dots \dots \dots (1.14)$$

où

$V_{x_A=0}$: est le volume initial du système
 x_A : taux de conversion du réactif A.

L'expression de la concentration instantanée en fonction de ces paramètres est :

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} (1 - X_A)}{V_0 (1 + \epsilon_A X_A)} = C_{A0} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \right) \quad (1.15)$$

- Influence de la température . / loi d'Arrhenius .

Dans la majorité des cas , la vitesse d'une réaction chimique croît avec la température . Cette relation a été établie empiriquement par Arrhenius .

Elle lie la constante de vitesse à la température et pour expression :

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{E_a}{R t^2} \dots \dots \dots (1.16)$$

où ,

- K : constante de vitesse
- E_a : énergie d'activation de la réaction
- T : température absolue .
- R : constante des gaz parfaits .

L'énergie d'activation E_a est interprétée comme l'excès d'énergie au dessus de la moyenne, à température donnée , afin que les molécules réagissent entre elles pour donner les produits de la réaction :

L'intégration de l'équation (1.16) fournit :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{Rt}$$

ou encore $K = A e^{-E_a / RT} \dots \dots \dots (1.17)$

où A est appelé facteur de fréquence (préexponentiel) qui est la valeur de K quand la température tend vers l'infini .

Conformément à cette équation, le tracé graphique de lnk en fonction de 1/T est une droite de pente égale à (-E_a/R.) Cette caractéristique est utilisée expérimentalement pour la détermination de l'énergie d'activation d'une réaction

On souligne que pour certaines réactions telles que celles de reconstitution des radicaux, des atomes, E_a est quasiment nulle, par contre , pour une réaction composée , E_a est une quantité résultante des énergies d'activation des réactions élémentaires constituant le mécanisme supposé.

1.3. Classification des réactions :

La grande majorité des réactions chimiques s'effectue suivant des mécanismes comportant une suite de plusieurs réactions élémentaires . Les réactions qui se déroulent spontanément dans deux ~~sens~~ sens-direct et inverse- à vitesse différentes sont dites réactions réversibles. Ce type de réactions est caractérisé par l'égalisation, après un certain temps , de la vitesse des réactions directes et inverses, et un état d'équilibre chimique est atteint.

En effet, les réactions chimiques sont réversibles, mais certaines d'entre elles s'effectuent dans le sens de l'épuisement quasi-total des réactifs . De telles réactions sont dites irréversibles. (IV)

1-3-1 - Les réactions irréversibles.

- Comme il a été dénoté que la vitesse d'une réaction chimique est liée aux concentrations instantanées des réactifs .

La loi cinétique de disparition de A d'après la réaction irréversible :



Peut s'exprimer par la relation suivante :

$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots$

Il s'ensuit que la réaction est d'ordre α par rapport à A; et d'ordre β par rapport à B.

Le tableau ci-dessous donne les bilans massiques différentiels ~~aux~~ et les solutions intégrées pour quelques cas fréquents rencontrés en pratique. Les équations différentielles ont un caractère tout à fait général . Si la température et le volume réactionnel ne demeurent pas constants ($\Delta V \neq 0$) au cours du temps, il faudra tenir compte de ces variations lors de l'intégration de l'expression différentielle. Aussi les formes intégrées ne sont valables qu'avec les limitations suivantes:

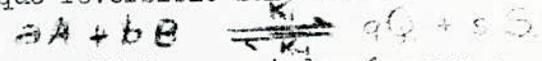
- Isotherme dans tous les cas .
 - Isochore dans le cas où les réactions ne sont pas d'ordre 1
- (XII) (. . .)

Réactions opposées:

- Comme il a été précédemment mentionné, on rappelle que pour ce type de réactions, la réaction directe et la réaction inverse ont lieu simultanément. Les composés sont à la fois des réactifs et des produits (III).

Pour établir les lois cinétiques, on introduit la notion du taux de conversion à l'équilibre x_{Ac} calculable à partir des données thermodynamiques de la constante d'équilibre .

Soit la réaction chimique réversible suivante :



Les conditions d'équilibre chimique sont données par :

- la constance d'enthalpie libre à température et pression constantes.
- la chaleur de réaction ΔH^0 est donnée par l'équation de Vant hott :

$\ln K / T = \Delta H^0 / RT^2$

A l'équilibre, la vitesse de formation de chaque constituant est nulle soit

$-\frac{dC_A}{dt} = 0$ soit $K \cdot C_A^a \cdot C_B^b - K_{-1} \cdot C_Q^q \cdot C_S^s = 0 \dots 1.18$

Cas	schema reactionne	Ordre.	différentielle	Intégrée.
-1	$A \rightarrow \text{produits}$	0	$-\frac{dC_A}{dt} = K$	$C_{A0} - C_A = Kt$ pour $t < \frac{C_{A0}}{K}$.
-2	$A \rightarrow \text{produits}$	1	$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \left(\frac{1}{1-x_A} \right) = Kt.$
-3	$A+B \rightarrow \text{produits}$	$2(M+1)$	$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A \cdot C_B$	$\ln \frac{1-x_B}{1-x_A} = \ln \frac{M-x_B}{M(1-x_A)} = (C_{B0} - C_{A0})Kt$
-4.	$2A \rightarrow \text{produits}$	$2(M-1)$	$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \cdot \frac{x_A}{1-x_A} = Kt.$
-5.	$A+2B \rightarrow \text{produits}$	$2(M+2)$	$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A \cdot C_B$	$\ln \frac{C_B \cdot C_{A0}}{C_A \cdot C_{B0}} = \ln \frac{M-2x_A}{M(1-x_A)} = C_{A0}(M-2) \cdot Kt$
		$2(M-2)$	-----	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{x_A}{1-x_A} = 2Kt.$
-6	$A+B+D \rightarrow \text{produits}$	3	$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_D$	$\frac{1}{(C_{A0}-C_{B0})(C_{A0}-C_{D0})} \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{A0}-C_{B0})(C_{D0}-C_{A0})} \ln \frac{C_{B0}}{C_B}$ $+ \frac{1}{(C_{A0}-C_{A0})(C_{D0}-C_{B0})} \cdot \ln \frac{C_{D0}}{C_D} = Kt \dots$
-7	$A+2B \rightarrow \text{produits}$	$3(M+2)$	$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A \cdot C_B^2$	$\frac{(2C_{A0}-C_{B0})(C_{B0}-C_{A0})}{C_{B0} \cdot C_B} + \ln \frac{C_B \cdot C_{A0}}{C_{A0} \cdot C_A} = (2C_{A0}-C_{B0}) \cdot Kt$
		$3(M-2)$	" " " "	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 8Kt.$

D'OU $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_A C_B C_R \dots}{C_{A_0} C_{B_0} \dots} \dots (1.19)$

Les cas les plus simples qu'on peut concevoir sont:

- 1 Réaction réversible du 1er ordre.
- 2 réaction du 2ème ordre

Pour les réactions réversibles dont l'ordre est supérieur à deux, on note que l'intégration de l'équation de vitesse pose des problèmes extrêmement compliqués. La recherche de la loi cinétique et l'analyse des données expérimentales font appel à la méthode différentielle d'analyse de traitement des données. (Cette partie fait l'objet d'un prochain sous-titre).

Le tableau ci-dessus récapitule les principales équations fréquemment rencontrées dans la pratique.

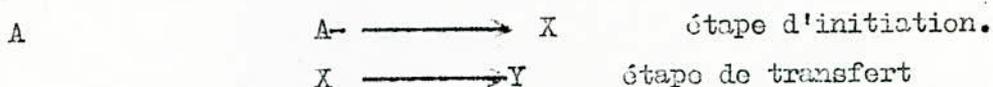
cas	schéma réactionnel	ordre	Bilan cinétique	
			r	S
1	$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R$	1-1	$r_A = -k C_A + k C_R$	$-\ln(1 - X_A / X_{A0}) = \frac{M+1}{M+X_0} k_1 t$
2	$A+B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R+S$	2-2	$r = k C_A C_B - k C_R C_S$	$\ln \frac{X_{A0} - (2X_{A0}-1)X_{A0}}{X_{A0} - X_A} = 2k_1 \frac{1-X_{A0}}{X_{A0}} t$
3	$2A \rightleftharpoons R+S$	2-2	$r = k C_A^2 - k C_S C_R$	
4	$2A \rightleftharpoons 2R$	2-2	$r = k C_A^2 - k C_R^2$	IDEM
5	$A + B \rightleftharpoons 2R$	2-2	$r = k C_A C_B - k C_R^2$	Conditions initiales: $C_{A0} = C_{B0} \quad C_{S0} = C_{R0} = 0$

Les réactions en chaîne sont des réactions chimiques dont le mécanisme comporte un ensemble de processus élémentaires constituant un cycle c'est-à-dire qu'elles s'effectuent grâce à des espèces chimiques qu'elles recréent. (X). En général, elles sont susceptibles d'être accélérées ou retardées par des traces de substances appelées: promoteurs ou inhibiteurs.

Le mécanisme le plus simple des réactions en chaîne qu'on peut adopter s'écrit ainsi:

Les réactions d'initiation:

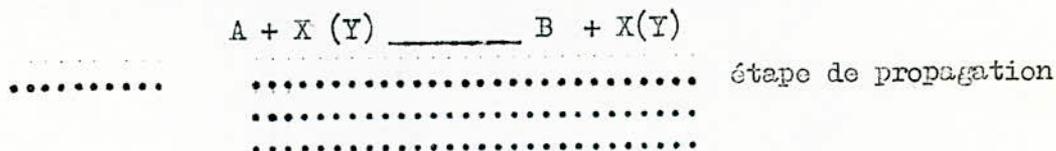
Elles permettent la création des premiers centres actifs qui peuvent être formés in-situ ou bien injectés dans le système. La réaction d'initiation des chaînes n'est pas forcément constituée d'un seul acte chimique élémentaire; il est possible d'avoir des réactions consécutives, équilibrées etc....



Les réactions de transfert sont des réactions intermoléculaires donc bimoléculaires.

Les réactions de propagation:

Sur la base du principe de la conservation des valences, une équation de propagation est représentée par l'équation chimique:

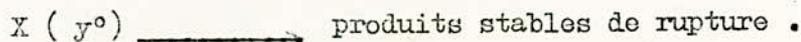


Les réactions en chaîne, les plus courantes sont généralement exothermiques. Par suite du principe de micro réversibilité, il en résulte que la réaction inverse est négligeable par rapport à la réaction de propagation à la température ordinaire ($E - 1 = E 1 - H 1$). Par contre, quand la température s'élève la constante de vitesse de la réaction inverse croît plus rapidement que celle de la propagation, si bien que l'on peut atteindre une température au dessus de laquelle il n'est plus possible de négliger la réaction inverse.

- Les réactions de rupture:

Les réactions de rupture entraînent la disparition des centres actifs. Le processus de rupture se produit par désactivation du composé lors des collisions avec un corps susceptible d'accepter l'énergie d'excitation du centre actif et de le dégrader sous forme thermique.

L'addition d'un centre actif sur une molécule pour former un composé incapable de propager la chaîne constitue également un cas de rupture.



Ces trois de réactions élémentaires déterminent la vitesse nette de la réaction (transformation) chimique. Et comme les intermédiaires sont instables et très réactifs, le principe de l'état quasi-stationnaire constitue une bonne approximation.

MECANISMES REACTIONNELS.

La considération de la suite des étapes par lesquelles le système réactionnel s'achemine de l'état initial vers l'état final et des composés intermédiaires qui peuvent éventuellement se former est à l'appui de l'interprétation de la vitesse.

Le mécanisme d'une réaction décrit en détail le chemin que suit la réaction. Sa connaissance parfaite permet de choisir les conditions opératoires adéquates pour amener une réaction thermodynamiquement possible à évoluer vers

les produits souhaités. Pour certaines réactions, le passage des réactifs aux produits finals se fait en un seul acte chimique : On dit alors que le mécanisme est simple ; il se réduit à un seul processus élémentaire. Mais la plupart des réactions chimiques mettent, au contraire, en œuvre plusieurs processus élémentaires concomitants et le mécanisme est dit complexe. Ces réactions sont en 2 types :

— Les réactions en séquence fermée (cas des réactions en chaînes et des réactions catalytiques).

— Les réactions en séquence ouverte (cas des réactions par stades). (v)

8 PRINCIPES GENERAUX GUIDANT LE CHOIX DES MECANISMES :

Ces principes peuvent être résumés ainsi :

— Principe de la plus grande simplicité des réactions ; d'après lequel, dans un acte élémentaire, le nombre de particules réagissantes est égal à un, deux et très rarement trois. Le principe du "moindre changement de structure", qui s'énonce comme suit : "tout regroupement chimique de quelque importance doit se produire par une suite de réactions élémentaires qui ne mettent chacune en jeu qu'une modification minimale" (Muller 1856).

En effet, le mécanisme s'une étape élémentaire consiste en en :

- Soit rupture ou formation d'une seule liaison.
- Soit rupture d'une liaison avec formation simultanée d'une autre.
- Soit rupture et formation de deux liaisons (ce qui est déjà beaucoup plus rare par ce que beaucoup moins probable.)

Ces trois de réactions élémentaires déterminent la vitesse nette de la réaction (transformation) cinique. Et comme les intermédiaires sont instables et très réactifs, le principe de l'état quasi-stationnaire constitue une bonne approximation.

MECANISMES REACTIONNELS.

La considération de la suite des étapes par lesquelles le système réactionnel s'achemine de l'état initial vers l'état final et des composés intermédiaires qui peuvent éventuellement se former est à l'appui de l'interprétation de la vitesse.

Le mécanisme d'une réaction décrit en détail le chemin que suit la réaction. Sa connaissance parfaite permet de choisir les conditions opératoires adéquates pour amener une réaction thermodynamiquement possible à évoluer vers

les produits souhaités. Pour certaines réactions, le passage des réactifs aux produits finals se fait en un seul acte chimique : On dit alors que le mécanisme est simple ; il se réduit à un seul processus élémentaire. Mais la plupart des réactions chimiques mettent, au contraire, en œuvre plusieurs processus élémentaires concomitants et le mécanisme est dit complexe. Ces réactions sont en 2 types :

— Les réactions en séquence formée (cas des réactions en chaînes et des réactions catalytiques).

— Les réactions en séquence ouverte (cas des réactions par stades). (v)

PRINCIPES GENERAUX GUIDANT LE CHOIX DES MECANISMES :

Ces principes peuvent être résumés ainsi :

— Principe de la plus grande simplicité des réactions ; d'après lequel, dans un acte élémentaire, le nombre de particules réagissantes est égal à un, deux et très rarement trois. Le principe du "moindre changement de structure", qui s'énonce comme suit : "tout regroupement chimique de quelque importance doit se produire par une suite de réactions élémentaires qui ne mettent chacune en jeu qu'une modification minimale" (Muller 1856).

En effet, le mécanisme d'une étape élémentaire consiste en en :

- Soit rupture ou formation d'une seule liaison.
- Soit rupture d'une liaison avec formation simultanée d'une autre.
- Soit rupture et formation de deux liaisons (ce qui est déjà beaucoup plus rare par ce que beaucoup moins probable.)

3 - Principe de la microréversibilité :

Dans une transformation réversible, le chemin suivi par la réaction directe est dans le même détail microscopique que celui qui est suivi par la réaction opposée (dans le sens contraire). (VIII)

4 - Principe énergétique : entre plusieurs réactions possibles endothermiques, seule la réaction moins endothermique a la plus grande probabilité d'avoir lieu.

- Principe de l'état quasi-stationnaire de Bodenstein

On utilise ce principe pour la détermination de la concentration des intermédiaires actifs afin d'établir la loi cinétique d'une transformation chimique. Le principe formule qu'après un certain temps de l'amorcement du processus, et au cours

d'un intervalle fini de temps, la concentration de l'intermédiaire actif-quasi-molécule actif - devient constante on a :

où X_1 est l'intermédiaire considéré. (IV)

$$\frac{dX}{dt} = 0 \quad \dots (1.20)$$

Méthodes expérimentales d'établissement d'une loi cinétique :

L'établissement d'une loi cinétique se réduit à traiter les données expérimentales de sorte qu'on aboutit à un modèle cinétique compatible avec celles-ci. Le problème consiste à déterminer tous les paramètres intervenant dans l'expression de l'équation de vitesse, à savoir :

- 1) l'ordre de réaction qui est une conception purement expérimentale
- 2) la constante de vitesse
- 3) l'énergie d'activation.

Autrement dit établir une fonction

Deux méthodes générales sont à envisager et permettent d'y arriver.

Méthodes intégrales:

Ces méthodes d'analyse estiment toujours une équation particulière de vitesse à tester en procédant par son intégration puis par comparaison à la courbe expérimentale $C =$

Si l'ajustement est insatisfaisant, une autre équation de vitesse est à proposer afin de la tester de nouveau.

La procédure générale peut être résumées comme suit :

- On suggère un mécanisme de ~~disparait~~ disparition d'un réactif A. Il en découle que l'expression de vitesse peut s'écrire de la forme suivante :

$$-r = \frac{-dC}{dt} = f(K, C) \quad \dots (1.21)$$

Comme la constante de vitesse est indépendante de la concentration des réactifs,

nous avons :

$$-r = \frac{-dC}{dt} = K \cdot f(C) \quad \dots (1.22)$$

- L'équation () est une équation différentielle à variables séparables, ce qui nous permet de l'écrire comme suit :

$$\frac{-dC}{f(C)} = K dt ; ; \dots$$

A présent, $f(C)$ peut être exprimée explicitement en termes de C A

L'intégration analytique ou graphique donne :

$$-\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = \int_0^t K dt = K t \quad \dots (1.23)$$

- On voit que la fonction de concentration est proportionnelle au temps dont l'allure est une droite de pente égale à K pour l'équation en question (voir la fig 1).

A partir des résultats expérimentaux, les valeurs numériques de l'intégrale () sont calculées et dressées graphiquement en fonction du temps la fig 1

- Voir si ces données coïncident avec une ligne droite passant par l'origine
- Dans ces conditions, l'équation particulière de vitesse ainsi que le mécanisme proposé sont testés satisfaisants, sinon ils sont rejetés et une autre équation doit être présentée afin d'être testée tout en suivant les mêmes démarches.

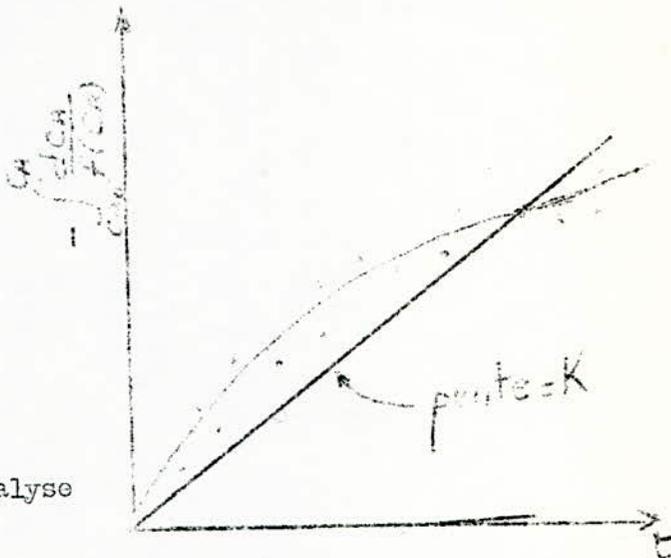


Fig 1

est d'une équation de vitesse par la méthode intégrale d'analyse

Méthodes différentielles:

Les méthodes différentielles d'analyse s'occupent directement de l'équation différentielle de vitesse afin d'être traitée par un test, tout en évaluant les termes impliqués dans l'équation $\frac{dC}{dt}$. L'équation retenue est ajustée par les résultats expérimentaux.

L'analyse de l'équation de vitesse complète :

Les points suivants résument globalement la méthode d'analyse. Suppose un mécanisme et déterminer l'équation de vitesse correspondante. Par analogie à la méthode intégrale; l'équation est de la forme:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = f(KC)$$

ou

$$-r = -\frac{dC}{dt} = K \cdot f(C) \quad (1.24)$$

- Tracer l'allure de la courbe concentration-temps à partir des résultats expérimentaux.
- Dresser une courbe moyenne passant par les points où la densité est maximale ()
- Déterminer la pente de cette courbe aux valeurs appropriées de concentration. Ces pentes, $\frac{dC}{dt}$, représentent les vitesses de réaction pour ces compositions.
- Evaluer $f(C)$ pour chaque composition.
- Ce dernier point consiste à tracer l'allure de la courbe $(\frac{dC}{dt})$ en fonction de $f(C)$ (fig 2b). Si la courbe obtenue est une droite passant par l'origine; alors l'équation de vitesse est compatible avec les données expérimentales.
- Sinon, une autre équation découlant d'un certain mécanisme est à tester de nouveau.

- la figure 2 . suivante illustre la procédure . -13-

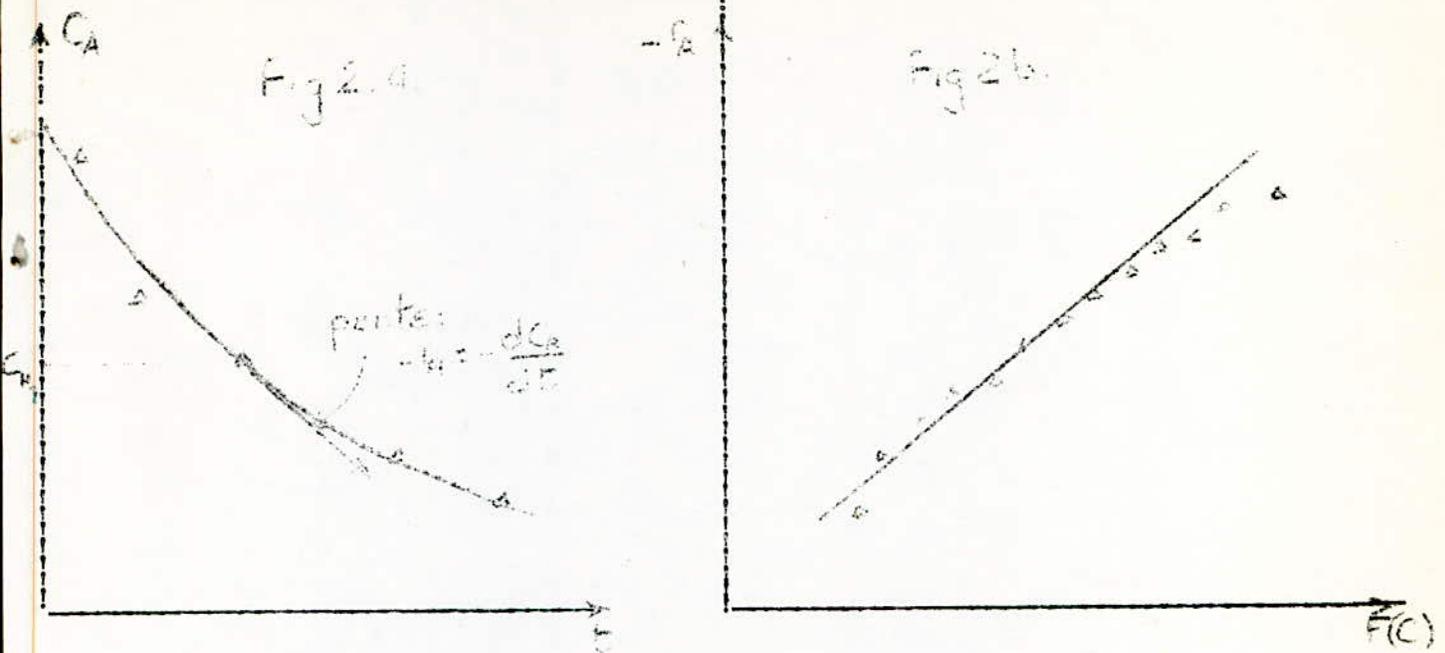


fig 2 - Procédure générale de test d'une équation de vitesse de type : $-r = f(C)$
par la méthode différentielle d'analyse .

Une simple comparaison entre les deux méthodes d'analyse des données nous permet de déceler les différences suivantes :

.La méthode intégrale est préconisée, vu sa simplicité, pour l'étude des réactions élémentaires, car elle présente, dans ces conditions, certains avantages par rapport à la méthode différentielle .

L'inconvénient majeur réside dans le cas où l'ordre de réaction dépend des concentrations instantanées ou du degré de transformation.

La méthode intégrale nécessite une présupposition d'un mécanisme (et par suite la loi cinétique) ce qui n'est pas obligatoire quand on s'adresse à la méthode différentielle. Les deux méthodes se complètent mutuellement . (XI) .

- Methodes de détermination de la constante de vitesse :

I - Estimation de l'ordre de grandeur de E a.

Dans de nombreux cas, à température ordinaire, quand la température augmente de $10^\circ K$, la constante de vitesse K est multiplié par un facteur allant de 1,5 à 3 .

Pour caractériser cette relation, on introduit un paramètre dit coefficient de température de la vitesse de réaction γ défini par

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} \dots \dots \dots (1.25)$$

-L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation correspondante :

$$E_a \approx \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)}$$

En général, les grandeurs d'activation (E_a,) sont déterminées avec une précision médiocre (5% environ) car le domaine de température dans lequel on peut effectuer les mesures avec une même technique de mesure des vitesses est relativement étroit .

II- Méthode de l'égalité des concentrations initiales.

La seconde méthode envisage le déroulement de la réaction avec des concentrations égales de réactifs .

L'expression de la vitesse de réaction s'écrit ;

$$r = K \cdot C_A \cdot C_B = A \exp \left(- \frac{E a}{R T} \right) \cdot C_A \cdot C_B$$

$$\text{soit} \quad \ln r = \ln A C_A \cdot C_B - \frac{E a}{R T}$$

$$\text{d'où} : \quad E a = - R \left(\frac{\Delta \ln r}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \dots \dots \dots 1.26$$

. Modes d'activation:

Pour réaliser une réaction chimique à une vitesse convenable, on dispose de divers moyens d'activation:

Température, catalyseurs et inducteurs, énergie lumineuse, énergie électrique. Remarquons que l'influence de la température se superpose inévitablement à l'action des autres moyens d'activation.

Dans notre cas, nous allons traiter seulement l'activation par catalyseurs. On appelle catalyse positive l'accélération sélective d'une réaction chimique sous l'action d'une substance dite catalyseur, qui agit sur la vitesse d'une réaction chimique sans pour autant subir un quelconque changement chimique permanent. La présence d'un catalyseur n'a aucune influence sur les conditions d'équilibre, une fois celui-ci est atteint. Dans la mesure où le catalyseur peut participer à la réaction, l'équation totale des vitesses doit compter des termes catalytiques (XIV)

Du fait qu'il accélère la réaction, un catalyseur permet de réaliser la réaction pratiquement à une température plus basse; l'équilibre peut alors être plus favorable (cas des réactions équilibrées exothermiques) et, en outre on peut souvent éviter ainsi que les réactifs et ~~par~~ les produits ne commencent à se dégrader.

-Recourir à la catalyse peut aussi un autre intérêt. Lors qu'au départ d'un système chimique donné, plusieurs réactions sont thermodynamiquement possibles, un catalyseur peut avoir une action sélective en ~~activant~~ plus particulièrement ~~une~~ une, un catalyseur peut donc offrir la possibilité d'orienter l'évolution du système dans une voie déterminée, celle-ci pouvant d'ailleurs être fonction du catalyseur empl.

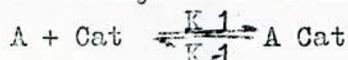
-Schéma général de la catalyse homogène -

Dans une catalyse homogène, le catalyseur et les substances réagissantes constituent une seule phase, par contre dans une catalyse hétérogène, les réactifs et le catalyseur sont présents dans le système réactionnel dans des états physiques différents. IL ya également des réactions qui sont principalement initiées sur la surface d'un catalyseur, puis elles se poursuivent en phase homogène.

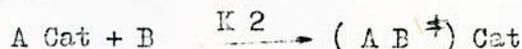
Pour les réactions qui, se déroulent en présence d'un catalyseur homogène, il convient de suggérer la formation de composés intermédiaires entre le catalyseur et les réactifs.

Le mécanisme le plus simple de l'action d'un catalyseur (Cat) sur le système formé de A et de B constituant un mélange monophasique peut être représenté par le schéma suivant ;

- La formation d'un intermédiaire (A Cat) qui résulte d'une réaction réversible entre le catalyseur et l'un des réactifs soit A .



- La formation d'un complexe activé résultant de l'action de l'intermédiaire sur le second réactif .



- La formation du produit et la régénération du catalyseur



La théorie du complexe activé formule que la vitesse d'une réaction est principalement déterminée par la vitesse de décomposition du complexe activé en produits soit :

$$\frac{dC}{dt} = k_3 C(A B^{\ddagger}) \cdot \text{Cat} \dots (1.27)$$

Conformément au principe de l'état quasi-stationnaire de Bodenstein, la vitesse de formation du complexe activé est déterminée par :

$$\frac{dC}{dt} (A B^{\ddagger}) \text{ Cat} = k_2 C(A \text{ Cat}) \cdot C_B - k_3 C(A B^{\ddagger}) \text{ Cat} = 0$$

d'où
$$C(A B^{\ddagger}) \text{ Cat} = \frac{k_2 \cdot C(A \text{ cat}) \cdot C_B}{k_3} \dots (1.28)$$

Puisque la réaction de formation de l'entité intermédiaires A Cat est réversible, et conformément au principe de Bodenstein, nous avons:

$$\frac{dC}{dt} A \text{ cat} = k_1 C \cdot C_{\text{cat}} - k_{-1} C_{\text{cat}} - k_2 C_{\text{Acat}} \cdot C_B = 0$$

ce qui donne :
$$C_{\text{Acat}} = \frac{k_1 \cdot C \cdot C_{\text{cat}}}{k_{-1} + k_2 C_B} \dots (1.29)$$

L'expression finale de l'équation de vitesse est obtenue par substitution de

$C(A B^{\ddagger}) \text{ Cat}$ par son équivalent, nous aurons :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C \cdot C_{\text{cat}}}{k_{-1} + k_2 C_B} \dots (1.30)$$

L'analyse de l'expression ci-dessus montre que la vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur. Un tel résultat est bien confirmé expérimentalement.

Si la constante de vitesse de décomposition de l'intermédiaire en réactifs excède considérablement la constante de vitesse de formation du complexe activé, c'est à dire $K_1 \gg K_2$ d'où

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C_A \cdot C_E \cdot C_{cat}}{K_1} \dots (1.31)$$

L'intermédiaire ainsi formé est dit intermédiaire d'Arrhénius.

Si le cas inverse est envisagé, c'est à dire lorsque $K_{-1} \ll K_2$; l'expression de la vitesse de réaction se réduit à :

$$\frac{dC_c}{dt} = -K_1 \cdot C_c \cdot C_{cat} \dots (1.32)$$

- L'intermédiaire formé est appelé, dans le présent cas, l'intermédiaire de VAN'T HOFF.

On en conclut que l'étape de formation de l'intermédiaire constitue l'étape limitante de la réaction.

La présence d'un catalyseur confère aux intermédiaires des chemins accessibles avec une énergie d'activation moindre. Ce ci se répercute par une augmentation de la vitesse. Comme l'illustre le diagramme fig

- l'abaissement de l'énergie potentielle est l'une des caractéristique cruciale dans un processus catalytique.

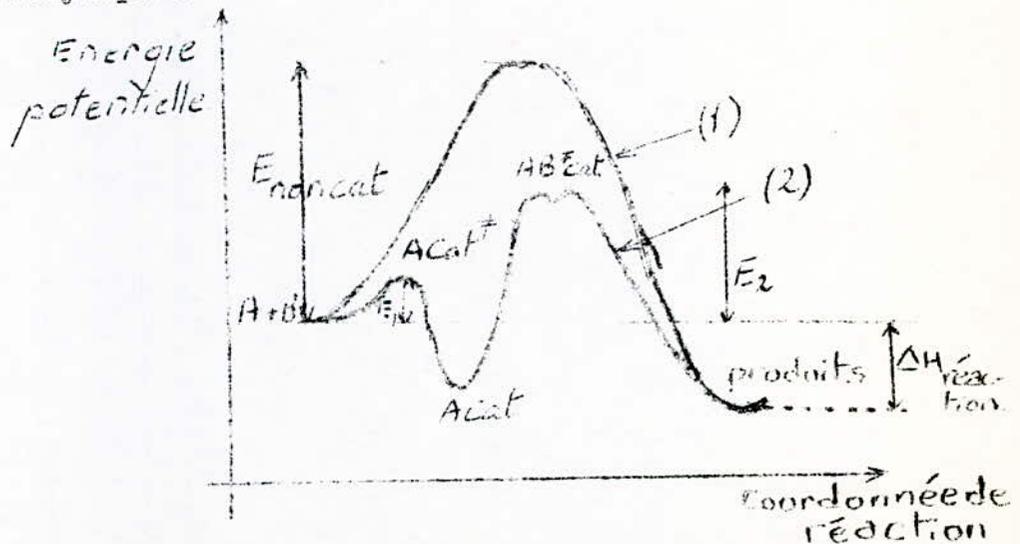


fig. Courbe potentielle pour des processus.

- 1) non catalytique
- 2) catalytique homogène.

On note le résultat suivant :



L'une des parties importantes de la catalyse homogène est la catalyse acido-basique .

Les acides et les bases catalysent un grand nombre de réactions en solution: hydrolyse, isomérisation, étherification décomposition , etc.....

Ce genre de catalyse acide est caractérisé essentiellement par le transfert d'un proton d'un catalyseur à un réactif et la catalyse basique, en revanche par la cession d'un proton d'un réactif au catalyseur.

Catalyse nucléophile et électrophile :

Les acides et les bases de Lewis sont définis comme étant des substances qui sont capables de capturer (resp; céder) un doublet électronique pour la formation d'une liaison ~~covalente~~ ~~covalente~~ dative (II).

Les acides de Lewis sont en général des composés contenant des éléments de la 3^o colonne du tableau périodique (Bore, Aluminium ,.....:lacune électronique) Surtout si ces atomes électropositifs, sont liés à des éléments électro-négatifs (halogènes) et possèdent, donc de surcroît une charge partielle positive .

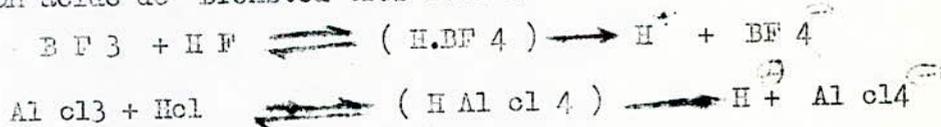


L'atome du métal porteur d'une orbitale vacante peut être un élément de transition .

ex : Fe; cl 3, Zn cl 2, Sn cl 2 , Sn cl 4

On appelle la particule porteuse d'un doublet libre (resp. orbitale vacante) l'agent nucléophile (resp; électrophile) . Ils sont dénommés ; en chimie organique, les catalyseurs de Craft- Friedel .

L'action d'un acide de Lewis sur les molécules donneuses de protons; produit très souvent , un acide de Brønsted très fort .



- En pratique , la présence de l'eau ou d'autres substances cédantes de protons n'est jamais exclus complètement et les propriétés des acides de Lewis peuvent être celles de l'acide de Brønsted. On verra que ce type de catalyseurs nécessite toujours de tels co-catalyseurs (XVI).

Le mode d'activation de ces catalyseurs reste encore non élucidé. Certaines théories montrent que leur action catalytique est la ~~première~~ conséquence de la formation d'une paire d'ions , pour laquelle le catalyseur, dans le cas échéant combiné à un co - catalyseur, forme l'anion et la combinaison organique polarisable susceptible le cation par fixation d'un proton (XVI)

II - A perçu sur les procédés industriels d'isomérisation des hydrocarbures./

L'isomérisation est une réaction chimique que vise la modification de la structure d'une substance tout en gardant le poids moléculaire intact .
Deux isomères présentent généralement des propriétés physico-chimiques totalement différentes. La réaction en question met en jeu le déplacement d'une double liaison, la ramification du composé par formation de chaînes latérales, cyclisation ou décyclisation.

ex: n-butane iso-butane
 n-butylène iso-butylène
 amylène cyclopentane.

L'isomérisation, ainsi que toutes les opérations pétrochimiques, visent l'amélioration des propriétés des hydrocarbures. La conversion des hydrocarbures linéaires en isomères ramifiés est un procédé industriel important qui est mis en jeu dans le but d'augmenter l'indice d'octane des produits pétrochimiques. Cette opération est généralement réalisée par des catalyseurs déposée par-dessus du platine (pt)- (Burch, 1979; Weisz, 1962; Anderson, 1975; Chevalier et al. 1976) (XVII) ou en présence des catalyseurs de Lewis liés à des co-catalyseurs appropriés.

Le gaz provenant du cracking et de pyrolyse des fractions pétrolières lourdes constitue la source principale du n-butane qui ne possède qu'un nombre limité de débouchés.

Le traitement par isomérisation afin d'obtenir l'isobutane dont le domaine d'utilisation est considérablement large- Les procédés de traitement sont groupés en deux classes suivant le type de catalyseur qu'ils utilisent à savoir :

A. Procédés en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'Aluminium ; Ils sont les plus nombreux et les plus anciens , mais la plupart d'entre eux sont été élaborés pour l'isomérisation du n-butane en isobutane .

B. Procédés d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseurs d'hydrogénation sur support " Acide ".

Ces procédés sont récents et spécialement mis au points pour le traitement d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques C₅, C₆, et même C₇.

Afin d'élucider les deux procédés, on va traiter l'isomérisation du n-butane et du n-pentane .

L'isomérisation en phase vapeur est un processus hétérogène, dans lequel le n-butane passe à travers une couche d'Al₂O₃, déposée sur Al₂O₃, bentonite, comme support .

La réaction en question est activée par l'introduction des vapeurs de HCl, et l'isomérisation s'effectue sous les conditions suivantes : t° = 100 : 125 C° et sous une pression de 12 : 18 atm - La teneur en HCl dans le mélange réactionnel est de 12 à 20 % molaire .

La vitesse spatiale (volume) (v.v.H) du n-butane est de $0.8-11h^{-1}$ (cas où le n-butane est en phase liquide) . Le rendement du catalyseur est de 40 : 42 l d'isobutane /kg d'Al cl 3.

Il est démontré expérimentalement, qu'en l'absence des oléfines, utilisés comme initiateurs, la réaction de l'isomérisation du n-butane ne peut avoir lieu . Seule une faible quantité est suffisante pour amorcer la réaction (0.58% en masse d'oléfine permet d'atteindre un rendement de 65,6 % en iso-butane) . Une concentration peu élevée en oléfines est accompagnée de réactions parasites (polymérisation, formation de résines inhibant la réaction principale .). Pour améliorer le processus, on opère par recyclage . Le taux de conversion atteint une valeur de 98% de la transformation . A la sortie du réacteur , la composition massique approximative des produits est la suivante :

- Hydrocarbure :	C ₁ - C ₃ :	iso-butane 50
	n-butane 48.6	H.C C ₅ ⁺

L'inconvénient majeur du procédé réside dans le fait que l'opération de renouvellement du catalyseur et de la charge nécessitent un temps excessivement long .

En phase liquide, le catalyseur Al cl 3 est utilisé conjointement en solution dans Sb cl₃ à l'état fondu (bas point de fusion formant un eutectique à T = 55 C°). La réaction est activée, comme au paravant, par la vapeur de Hcl . Le chlorure d'antimoine Sbcl₃ absorbe les gaz dégagés au cours de la première étape (nC₄+Hcl) puis le processus se développe entièrement en phase liquide homogène .

On voit sur la fig , le schéma technologique d'une installation d'isomérisation du n-butane en iso-pentane en phase liquide présente des similarités frappantes avec la réaction d'isomérisation du n-butane, à la seule condition est que la première (Isomérisation du n - c 5) nécessite une pression d'hydrogène élevée afin que les réactions parasites n'aient pas lieu .

D'après le schéma, la matière première passe préalablement à travers les colonnes I contenant de l'alumine (Al₂ O₃) afin de la sécher . A la sortie, le teneur en vapeur d'eau ne doit pas dépasser 10⁻³%. Au niveau de l'absorbeur(3) le n-pentane absorbe des constituants actifs à partir du catalyseur utilisé .

Ce catalyseur empoisonné est éliminé au niveau de la partie inférieure de l'absorbeur .

La réaction qui se déroule au sein du réacteur (4) ne peut avoir lieu qu'après un traitement de la charge et qui consiste à mélanger le n-pentane avec un courant de chlorure d'hydrogène et d'hydrogène (Ces deux substances sont en perpétuelle circulation dans les conduites de l'installation) .

Il se forme un mélange de composition 1-2 % molaire d'hydrogène et de 8% molaire de Hcl .

Le catalyseur (sous forme complexe $AlCl_3 \cdot HCl$) est introduit par la partie inférieure du réacteur , en revanche les produits de la réaction sortent en tête de ce dernier . Ces derniers produits de la réaction empruntent une colonne de distillation où l'iso-pentane et les produits volatils se débarrassent du catalyseur entraîné .

La quantité piégée est recyclée dans l'installation au niveau de l'absorbeur . Après avoir été traité au niveau du condenseur , les produits volatils et l'isopentane sont récupérés à l'état liquide dans le réservoir (9) . Les gaz riches en hydrogène sont envoyés, dans les conduites à fin qu'on s'en serve dans le recyclage , par un compresseur .

Dans la colonne de séparation (11) , l'isopentane se libère de l'acide chlorhydrique qui se trouve à l'état vapeur en suspension dans le mélange .

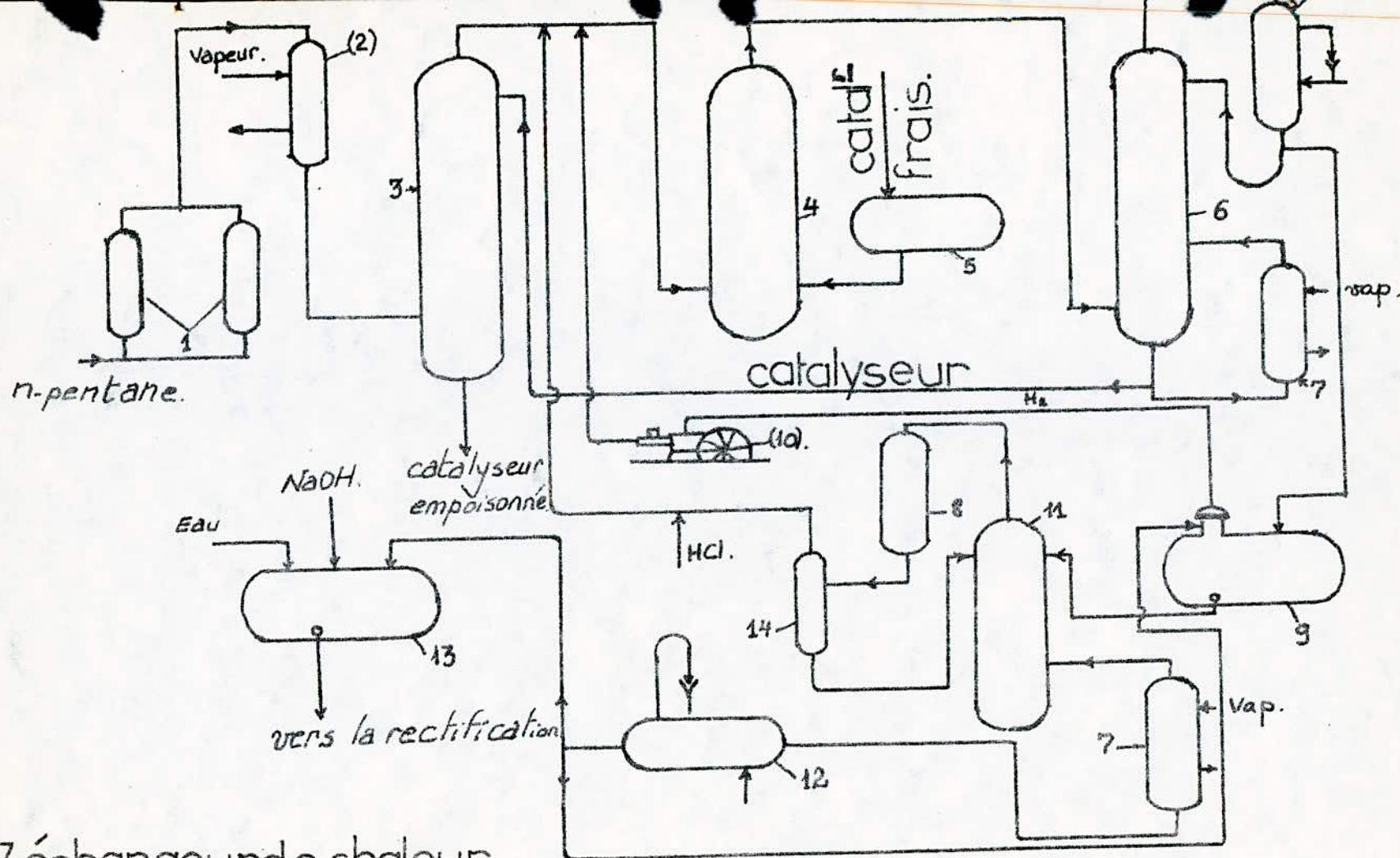
En fin, l'isopentane est lavé par une solution de soude et d'eau dans le but de le stocker dans des réservoirs appropriés .

Les résultats du fonctionnement de l'installation industrielle sont les suivants :

T ° C dans le réacteur	80 - 90 °C pour le n-butane 80 - 100 °C pour le n-pentane
Pression au sein du réacteur	20 atm
Temps de séjour	12 min
Rapport ($\frac{V \text{ catalyseur}}{V \text{ n-pentane}}$)	1:1

Le processus réalisé à basse température donne un rendement élevé en isomères et évite considérablement la corrosion des appareils utilisés .

Le rendement atteint 80% au cours d'un cycle ce qui permettra d'utiliser un nombre minimum d'appareils pour l'ensemble du traitement . (XXII) .



23

- 2.7 échangeur de chaleur
 - 3. absorbeur
 - 4. réacteur
 - 5. 9. 13. réservoir pour récupération.
 - 6. 11. colonne de distillation
 - 8. 12. condenseur
 - 10. compresseur
- fig 3. Schéma de procédé d'isomérisation de n-C₅ en iso-C₅

Le mécanisme de l'isomérisation des hydrocarbures reste encore moins élucidé . Les différentes théories préconisent un mécanisme de réactions en chaîne, car le problème essentiel consiste à la formation du carbocation.

La théorie la plus usuelle et la plus récente formule que le carboration prend naissance à partir des hydrocarbures insaturés initialement présents dans le mélange réactionnel introduits comme impuretés , agissent comme initiateurs en formant les premiers carbocations par simple fixation de protons.

(XV)

III- ETUDE EXPERIMENTALE

III-1 Réalisation des expériences :

III-1-1 Appareillage utilisé : L'ensemble du montage est représenté schématiquement par la figure 4. Il comprend essentiellement deux parties, à savoir :

-1°) Partie sur la figure 4a réservée à la saturation de la masse du catalyseur par l'acide chlorhydrique.

-2°) Partie sur la figure 4b représente la partie la plus importante où se déroule la réaction.

La première partie (fig.4a) dont l'intérêt est limité se compose de :

1°) une ampoule contenant de l'acide sulfurique concentré (95%).

2°) Un erlenmeyer renferme de l'acide chlorhydrique concentré (37%). La vapeur de ce dernier est produite par addition goutte à goutte de l'acide sulfurique contenu dans l'ampoule (1).

3°) Le barboteur qui, contenant de H_2SO_4 (95%), reçoit les vapeurs dégagées de l'erlenmeyer afin de les dessécher par utilisation des propriétés hydrophiles de l'acide fort en question. Pour s'assurer de l'élimination de toute trace de vapeur d'eau, la vapeur sortante du barboteur (3) traverse la colonne (4) de chlorure de calcium anhydre ($CaCl_2$).

Enfin, la vapeur issue de cette colonne est introduite au sein du ballon, au travers de l'une des trois sorties.

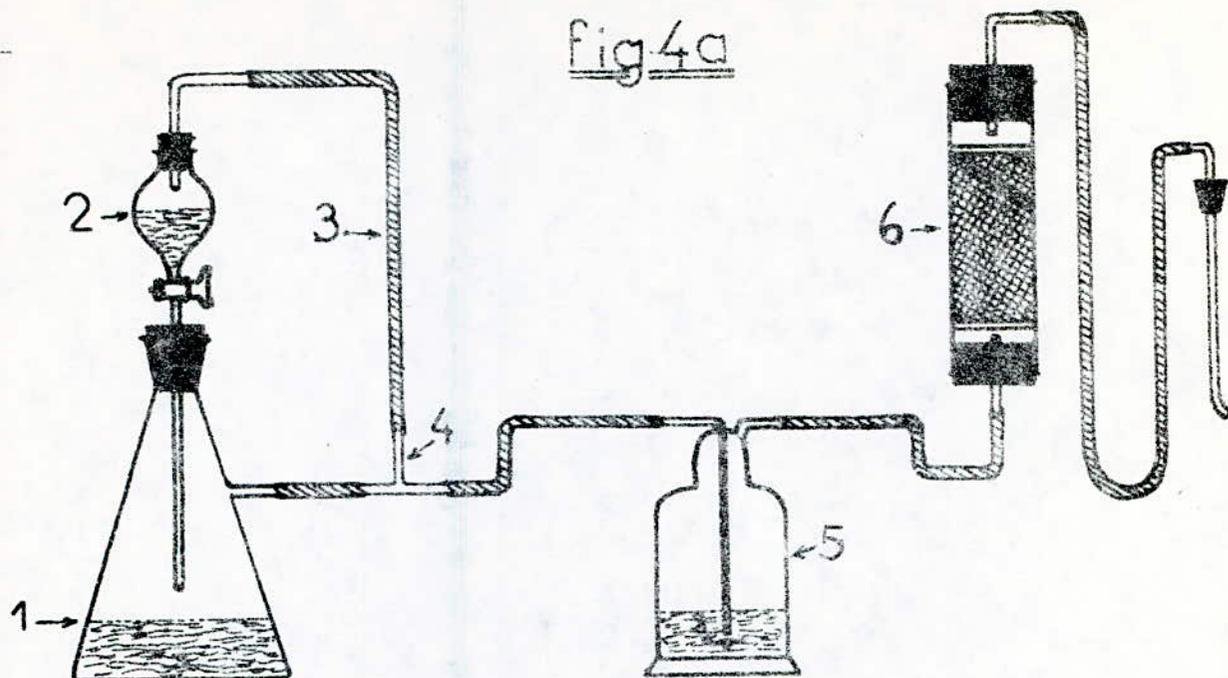
Parallèlement, la partie essentielle comprend :

1°) Un bac contenant de l'eau de chauffage dont la température désirée est maintenue par un système-thermomètre à contact et une résistance chauffante relié à un bloc de régulation.

2°) Un ballon à 3 sorties plongé dans (1) et contenant le mélange réactionnel.

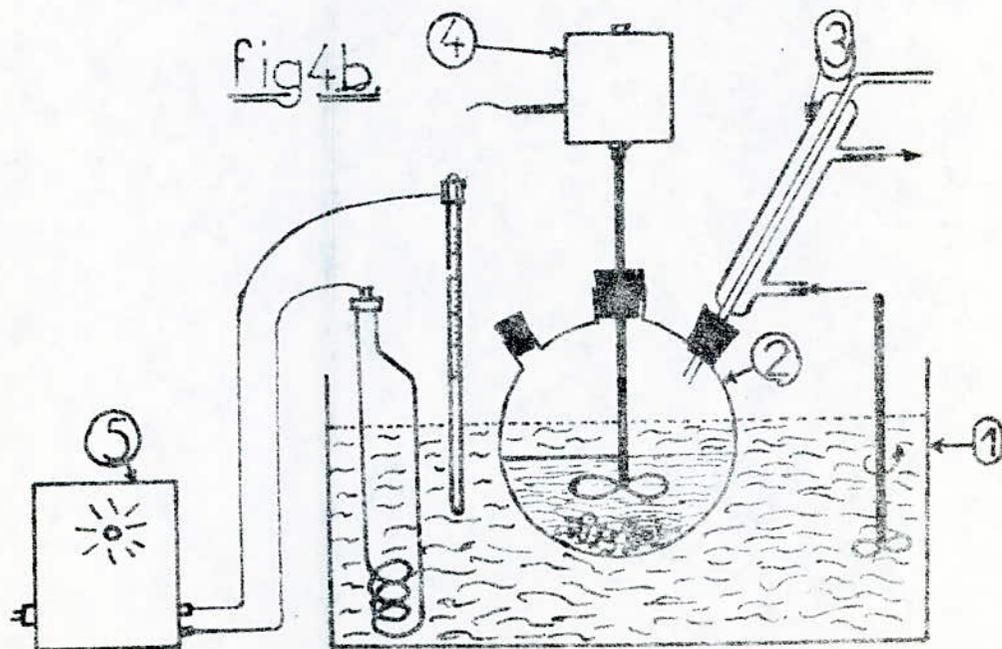
3°) Un réfrigérant à reflux placé dans l'un des trois cols du ballon et permet l'évacuation de la vapeur de HCl non absorbée ou qui peut se former éventuellement au cours de la réaction.

4°) Un agitateur électrique qui, par rotation, augmente la vitesse de diffusion des molécules du réactif vers les sites localisés à la surface du grain du catalyseur et homogénéise la température du mélange réactionnel.

fig 4a

1. erlenmeyer
2. ampoule

3. raccord. 5. barboteur.
4. tube en T. 6. colonne à CaCl_2

fig 4b

1. bac
2. ballon à 3
sorties

3. réfrigérant à reflux.
4. agitateur électrique.

fig 4 APPAREILLAGE UTILISÉ.

II-1-2. Mode opératoire:

Dans un ballon de 500ml, on introduit respectivement du chlorure d'aluminium et du cyclohexane pur. Le système qui assure la saturation de la masse du catalyseur par la vapeur d'acide chlorhydrique est mis en marche par ouverture du robinet du ballon contenant l'acide sulfurique concentré.

Le fonctionnement de l'installation et le dégagement de la vapeur d'acide chlorhydrique sont marqués par le barbotage de la vapeur au sein du barboteur.

Lapériode de saturation du catalyseur en co-catalyseur (vapeurs d'HCL) est d'une demi-heure, et au cours de cette première phase la vitesse de l'agitation est relativement faible.

Les vapeurs non absorbées sont évacuées à travers le réfrigérant à reflux où circule un courant d'eau froide.

Après saturation la température du bain est établie par la mise en marche du système de chauffage.

Une fois la température choisie étant atteinte, une très faible quantité du promoteur (produit insaturé : heptène) est introduite.

Les prélèvements d'un volume de 2 ml sont effectués au moyen d'une propipette toutes les demi-heures.

Le volume de chaque prélèvement doit être faible afin de ne pas fausser l'équilibre qui règne au sein du mélange réactionnel.

La quantité ainsi soutirée est traitée par un solvant extracteur constitué de : 5 ml de HCL (5%), 5ml de Na_2CO_3 (5%) et de 5ml d'eau distillée. Le solvant en question est destiné à la séparation de la phase organique.

Après une agitation énergique, le mélange se scinde en deux phases distinctes : organique et aqueuse et qui sont séparées par simple décantation.

La phase organique ainsi récupérée est déshydratée par introduction de quelques grains de chlorure de calcium (CaCl_2) dans le tube à essai.

Il est intéressant de noter que nous avons effectué l'ensemble de nos expériences dans l'intervalle de température (60 -80°C) tout en maintenant la vitesse d'agitation constante et sous une pression voisine de la pression atmosphérique (750 -770mm Hg)

L'échantillon récupéré est analysé par chromatographie en

Toutes les méthodes d'analyse font appel à des mesures directes ou indirectes de molarités. Elles constituent deux grandes parties, à savoir:

- 1°) Méthodes chimiques
- 2°) Méthodes Physiques

III-2-1 Méthodes chimiques en milieu liquide: Ce sont des opérations analytiques qui consistent à placer le milieu réactionnel dans un thermostat, et à intervalles de temps T_1, T_2, T_3, \dots régulièrement espacés ou non, on effectue des prélèvements du mélange réactionnel et on procède au dosage de l'un des constituants. Ce-ci permet de connaître soit directement, soit indirectement, les molarités des constituants aux instants t_1, T_2, t_3, \dots et ainsi tracer par continuité les courbes du type $\Theta_A = F(T)$ nécessaires pour déterminer la vitesse.

Ces méthodes présentent certains inconvénients. Parmi, on note:

Le blocage total du déroulement de la réaction au sein des prises d'essai est douteux, d'où le suivi de l'évolution de la réaction demeure très difficile.

Elles sont longues et ne donnent pas des résultats immédiats. La vitesse calculée est une vitesse moyenne. (XX)

III- 2-2 Méthodes physiques

Les mesures physiques sont souvent effectuées par simple lecture sur un appareil d'une grandeur physique reliée par une relation connue à la ou aux molarités que l'on veut déterminer. EN principe, toute propriété physique qui varie au cours de la réaction peut servir à en suivre le cours.

Cependant, il y a lieu de remarquer que certaines d'entre elles peuvent donner des résultats ambigus car leurs données sont plus souvent des résultantes d'effets complexes et imprévus.

En revanche, les méthodes physiques présentent des avantages doubles : (XX)

- d'une part, comme on ne touche pas au mélange réactionnel, l'équilibre établi n'est plus perturbé.

- D'autre part, la mesure de la grandeur physique est instantanée et, de ce fait, on pourra mesurer une vitesse constantanée.

Pendant toute la durée de l'expérimentation, on a procédé d'une méthode d'analyse chromatographie en phase gazeuse qui n'est autre qu'une méthode physique basée sur l'étude de la répartition des produits sur le phase stationnaire (phénomène de physisorption) et phénomène de partage)

Il est intéressant de signaler qu'en l'absence du catalyseur, la réaction ne peut pas avoir lieu, d'où l'avantage de la méthode qui se résume dans la possibilité de garder les prises au cours de longue durée sans utiliser des moyens afin de stoper l'évolution de la réaction.

III - 3-1 Principes généraux de la chromatographie /

La séparation d'un mélange en ses différents constituants est le but de toute chromatographie. Le phénomène utilisé ou les procédés utilisés varient selon les types de méthodes choisies, mais toutes celles-ci ont en commun un certain nombre de principes.

1°) Les composés se répartissent dans deux phases non ou très peu miscibles jusqu'à l'établissement d'un équilibre. Cette partition dépend des propriétés de chaque composé vis à vis des phases considérées.

2°) Le renouvellement continu de la phase mobile, remet en cause cet équilibre et entraîne par une succession d'autres équilibres la migration des substances tout au long de la phase stationnaire.

3°) La séparation des différents composés tient au fait que chaque constituant migre avec une vitesse qui lui est propre.

En chromatographie en phase gazeuse, on distingue deux types de phénomènes qui peuvent avoir lieu, et ceci dépend essentiellement de l'état physique de la phase stationnaire. Lorsque cette dernière est à l'état liquide, il s'agit d'une chromatographie de partage telle qu'elle fût mise au point par James et Martin en 1952, par contre lorsque la phase stationnaire est solide, il s'agit d'une chromatographie d'absorption. (XIX).

III- 3-2 Schéma de principe d'un chromatographie en phase gazeuse :

Le schéma de principe d'un chromatographie en phase gazeuse classique fait l'objet de la figure 5.

Comme dans les autres types de chromatographie, la colonne (4) constitue la partie la plus importante où s'effectue la séparation des différents constituants. Elle est généralement fabriquée du verre ou de l'acier inoxydable, remplie d'une phase stationnaire caractérisée par sa polarité. Sa longueur dépend du domaine de son utilisation. Pour certaines colonnes dites capillaires, la longueur atteint plusieurs mètres (150) mais leur diamètre n'excède pas quelques dixièmes de millimètres (0.2 - 0.5mm). Dans tels cas, la phase stationnaire est directement déposée sur la paroi interne de la colonne elle-même.

Elle est alimentée par un gaz vecteur de la bouteille (1) généralement très pur et inerte vis-à-vis des substances à analyser. On emploie souvent H_2 , N_2 , mais rarement le dioxyde de carbone, l'argon, l'air. Le débit de ce dernier est mesuré à l'aide d'un débitmètre (2) ou de vanne à double étage. Le gaz porteur est introduit en tête de colonne ainsi que le mélange à doser. Le soluté est préalablement volatilisé au sein de la chambre d'injection (3) qui se trouve dans un milieu où règne une température supérieure à celle de la colonne. Après un certain temps, il en sort suivant un régime gaussien. La colonne est reliée à un système de détection (5) qui est destiné à déterminer la répartition des constituants dans la colonne. Le passage d'un constituant provoque une perturbation qui sera amplifiée (6) puis transmise afin d'être enregistrée (7).

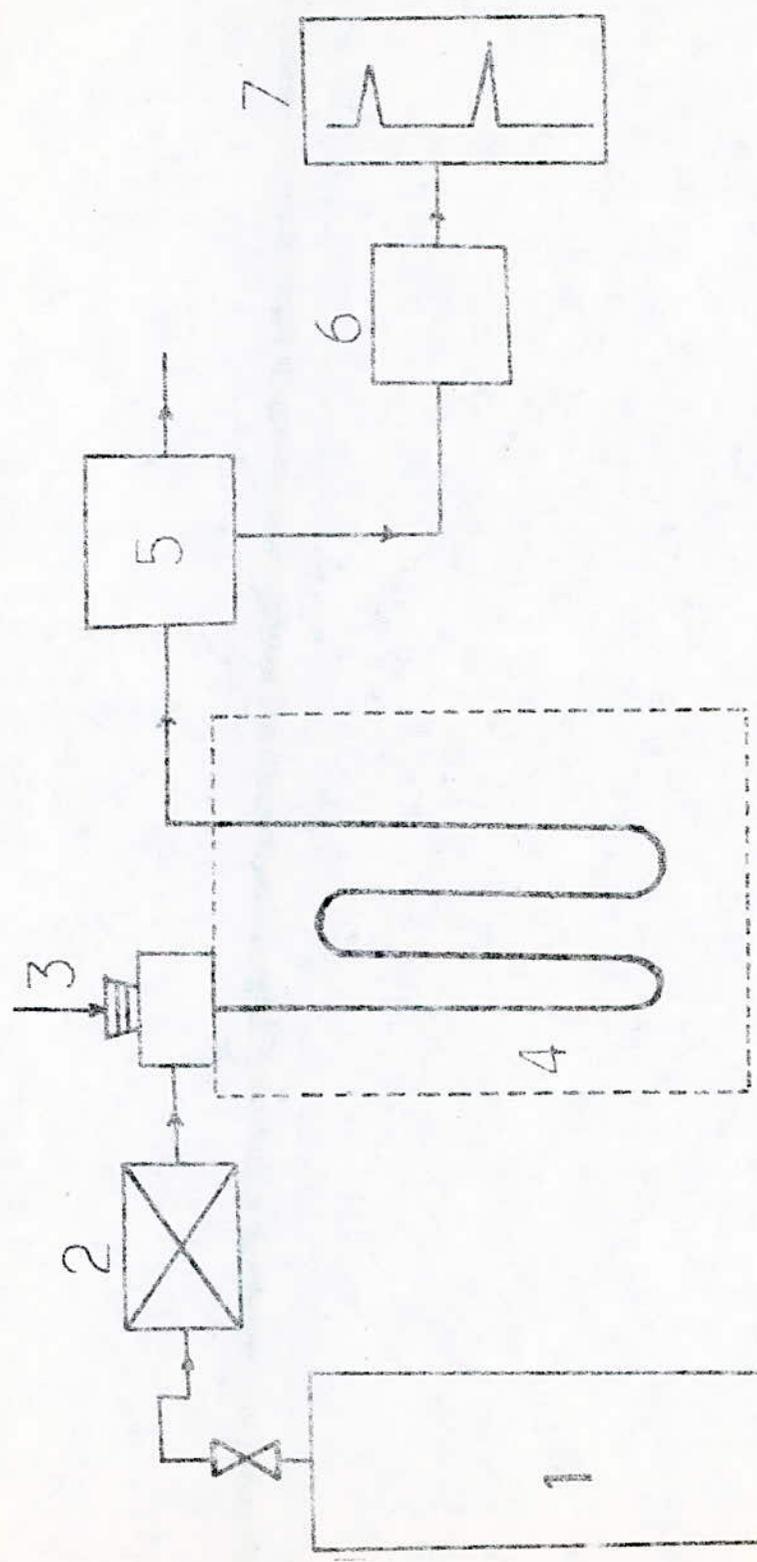


FIG.5 SCHEMA D'UN CHRO-
MATOGAPHE EN PHASE
GAZEUSE

- 1 bouteille degaz vecteur
- 2 débitmètre
- 3 chambre d'injection
- 4 colonne séparative
- 5 détecteur
- 6 amplificateur
- 7 enregistreur

Le détecteur initialement utilisé est du type : cellule de conductibilité thermique ou catharomètre dont le principe de fonctionnement est le suivant : La température prise par un fil fin (platine, tungstène ou thermistance) parcouru par un courant d'intensité constante dépend de la nature du gaz qui l'entoure.

Si tous les autres facteurs sont fixés, la résistance de ce fil sera elle aussi soumise à la composition du milieu gazeux.

Il suffit d'intercaler ce fil dans un pont de Wheatstone. Le pont équilibré quand l'élément sensible baigne dans le gaz vecteur, enregistrera les variations de compositions dues à la présence des solutés. (voir schéma du détecteur à catharomètre).

Le passage des constituants à travers la cellule de mesure engendre un déséquilibre dans le circuit électrique qui est lié à un galvanomètre. Cette perturbation d'équilibre est amplifiée puis transmise par un système électronique complexe pour être enregistrée afin de donner le chromatogramme.

Faute de ce type de détecteur, nous avons fait abstraction de l'étalonnage déjà fait, et nous étions contraints à utiliser un second type d'appareil chromatographique en phase gazeuse dont la détection a lieu par ionisation de flamme.

Le principe de fonctionnement est :

Une flamme d'hydrogène brûlant dans l'air (ou l'oxygène) produit quelques ions. La présence dans cette flamme d'un produit tel qu'un hydrocarbure augmente considérablement le nombre d'ions. Ce courant d'ions est collecté par une électrode (1) portée à un potentiel de 100 à 300 volts : il est ensuite amplifié et enregistré. Ce courant d'ions est proportionnel à leur nombre. (Fig 6a).

Normalement, quand le gaz vecteur est seul peu d'ions sont formés et le courant dit courant de base est peu important. Il est annulé par une contre intensité avant son amplification (c'est le réglage du zéro).

Le brûleur étant en acier inoxydable joue lui-même souvent le rôle d'électrode collectrice et repousse ou attire les ions selon la polarisation à laquelle il est soumis.

Le détecteur initialement utilisé est du type : cellule de conductibilité thermique ou catharomètre dont le principe de fonctionnement est le suivant : La température prise par un fil fin (platine, tungstène ou thermistance) parcouru par un courant d'intensité constante dépend de la nature du gaz qui l'entoure.

Si tous les autres facteurs sont fixés, la résistance de ce fil sera elle aussi soumise à la composition du milieu gazeux.

Il suffit d'intercaler ce fil dans un pont de Wheatstone. Le pont équilibré quand l'élément sensible baigne dans le gaz vecteur, enregistrera les variations de compositions dues à la présence des solutés. (voir schéma du détecteur à catharomètre).

Le passage des constituants à travers la cellule de mesure engendre un déséquilibre dans le circuit électrique qui est lié à un galvanomètre. Cette perturbation d'équilibre est amplifiée puis transmise par un système électronique complexe pour être enregistrée afin de donner le chromatogramme.

Faute de ce type de détecteur, nous avons fait abstraction de l'étalonnage déjà fait, et nous étions contraints à utiliser un second type d'appareil chromatographique en phase gazeuse dont la détection a lieu par ionisation de flamme.

Le principe de fonctionnement est :

Une flamme d'hydrogène brûlant dans l'air (ou l'oxygène produit quelques ions. La présence dans cette flamme d'un produit tel qu'un hydrocarbure augmente considérablement le nombre d'ions. Ce courant d'ions est collecté par une électrode (1) portée à un potentiel de 100 à 300 volts : il est ensuite amplifié et enregistré. Ce courant d'ions est proportionnel à leur nombre. (Fig 6a).

Normalement, quand le gaz vecteur est seul peu d'ions sont formés et le courant dit courant de base est peu important. Il est annulé par une contre intensité avant son amplification (c'est le réglage du zéro).

Le brûleur étant en acier inoxydable joue lui-même souvent le rôle d'électrode collectrice et repousse ou attire les ions selon la polarisation à laquelle il est soumis.

Ce type de détecteur est actuellement le plus employé car il peut déceler pratiquement tous les composés combustibles (organiques). Il est insensible aux molécules minérales possédant un potentiel d'ionisation élevé telles que H_2O , C_0 , CO_2 , N_2 .

Sa sensibilité est approximativement trois fois plus importante que celle du catharomètre et elle diminue avec les groupements halogènes, amines, hydroxylés;.....

Son inconvénient majeur est d'être destructif.

Le schéma électrique équivalent du détecteur à ionisation de flamme est représenté sur la fig 6b). (XIX et XX).

III. 3.3. Informations apportées par le tracé chromatographique.

Elles sont obtenues à partir de grandeurs aisément mesurables sur le tracé chromatographique.

- d : distance entre le début de la chromatographie et le maximum du pic
- W : la base est en grande partie située.
- S : Surface comprise entre l'axe des abscisses et la courbe de Gauss.
- t_r : temps de rétention est le temps écoulé entre l'introduction du soluté dans la colonne et le moment où la substance est à sa concentration maximale. Du temps, il est aisé de passer au volume de rétention V_r qui lui est proportionnel.

La caractéristique principale d'une colonne, pour des conditions imposées est son efficacité vis à vis de la substance .

L'efficacité est définie par son nombre de plateaux théoriques N calculé à partir du tracé chromatographique par la relation.

$$N = 16 \left(\frac{d}{W} \right)^2$$

La connaissance de la longueur de la colonne, nous permet d'accéder au calcul de la hauteur équivalente au plateau théorique (H.E.P.T) et qui est définie par :

$$H.E.P.T. = \frac{L}{N} .$$

electrode
brûleur polarisé
colonne separative
enregistreur

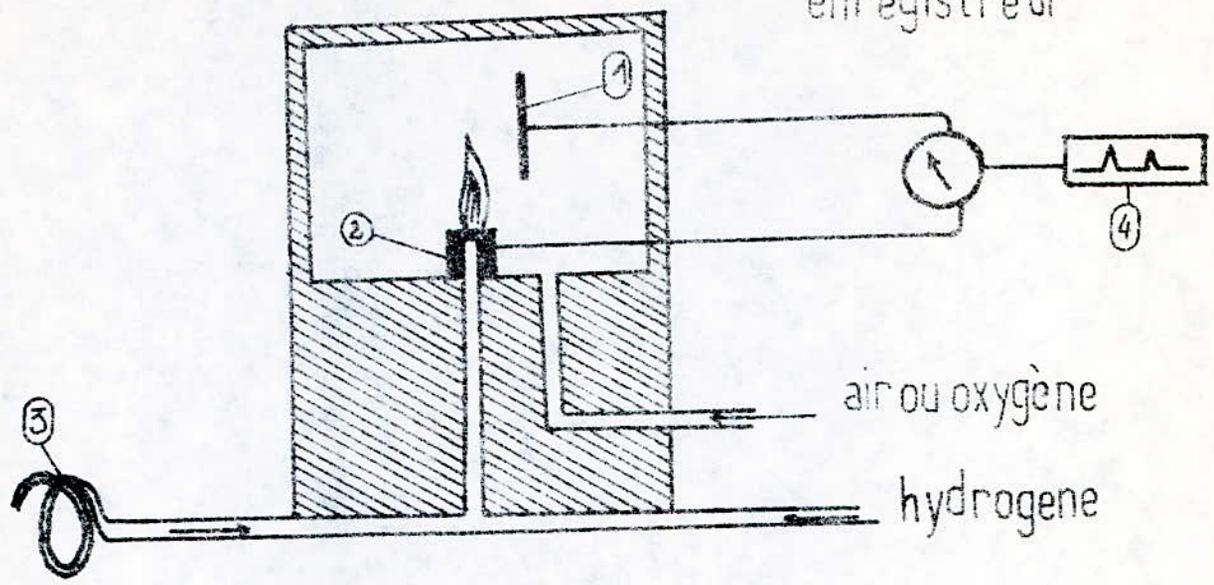


fig6a DETECTEUR A IONISATION DE FLAMME

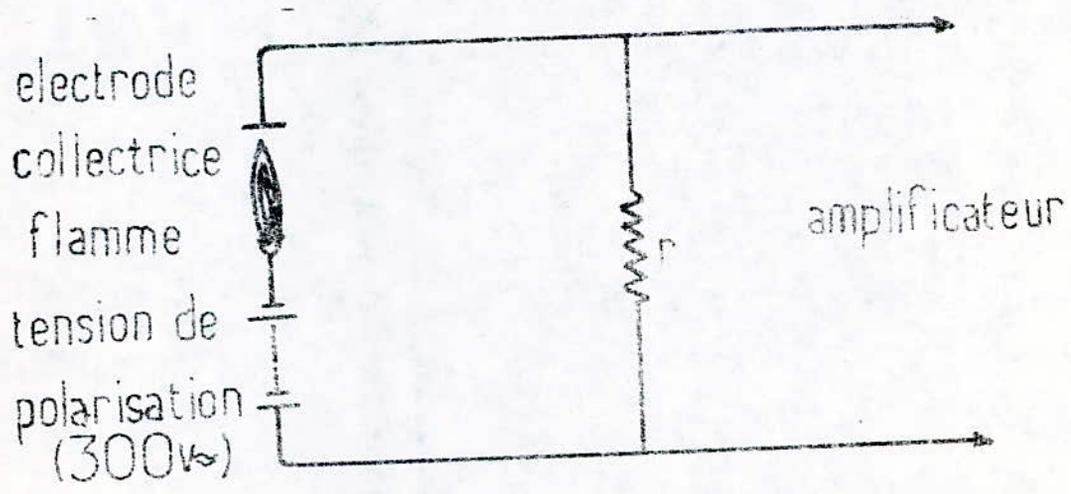
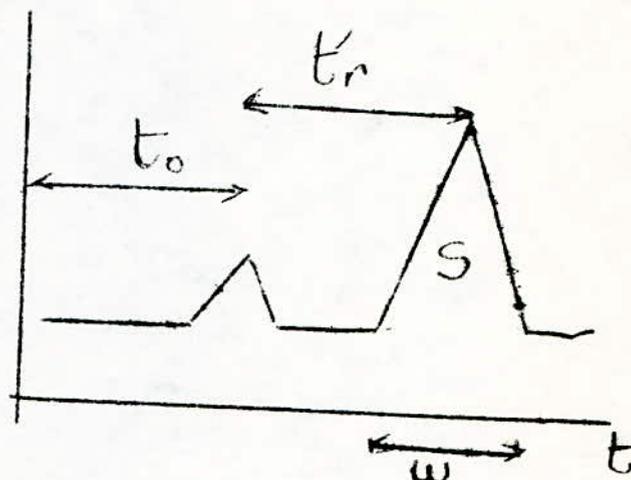


fig6 b: SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT AU F.I.D.

Une colonne est d'autant plus efficace que le nombre de plateaux théoriques est plus grand, et par conséquent son H.E.P.T est plus faible.

t_r' est le temps de rétention réduit
de rétention réduit défini par :

$$t_r' = t_r - t_0$$



- Analyse quantitative :

La surface du pic chromatographique (ou parfois sa hauteur H lorsqu'il est étroit) est proportionnelle à la quantité de substance injectée. La détermination de cette surface s'effectue par un intégrateur de manière automatique (par le planimètre dans le cas présent) ou par simple mesure de la hauteur et de la largeur du pic et application de la formule ($S = 0.627 Hw$) permet donc de connaître après étalonnage préalable la concentration de la substance dans l'échantillon injecté.

Cet étalonnage s'effectue par injection des solutions dont la concentration de chacun des constituants est connue avec une précision assez appréciable. L'aire des différents pics est tracée en fonction de concentration du constituant afin d'établir la courbe d'étalonnage.

La quantité de la substance injectée est reliée au volume injecté par la relation usuelle :

$$Q_i = C_i V.$$

Il y a proportionnalité entre l'aire du pic et la quantité injectée selon

$$Q_i = K_i S_i = C_i V.$$

où K_1 est la constante de proportionnalité entre la concentration et la surface du pic.

- Ce procédé se heurte à l'irrégularité des injections dont les volumes sont extrêmement faibles (quelques μl).

Il peuvent être reproductibles rigoureusement mais une incertitude existe toujours sur le volume exact injecté.

Pour éliminer cette source d'erreurs, on a recours à la méthode dite de l'étalon interne. Le choix de ce dernier est souvent difficile. En effet il doit avoir un comportement chromatographique très semblable à celui du composé à doser : faible écart entre les temps de rétention, et absence de l'interférence avec les substances éventuellement présentes.

III.4 Produits Chimiques Utilisés et la préparation des Solutions pour la mise en expérience.

Les produits chimiques utilisés ainsi que leurs propriétés physico-Chimiques sont récapitulés dans le tableau suivant :

Produits Chimiques	Formule chimique	Masse moléculaire (g)	Densité	Température d'ébullition (°C)	Point de fusion T _f (°C)
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,16	0,78	80,7	-6,5
Méthylcyclopentane	C ₆ H ₁₂	84,16	0,748	71,8	-142,4
Carbonate de soude	Na ₂ CO ₃	105,99	—	—	851
Acide chlorhydrique	H Cl	36,46	—	-85	-111
Chlorure d'Aluminium	Al Cl ₃	133,34	—	182,7 ^{752mm Hg} (Sublimation 178)	194 ^{5,2Atm}
Chlorure de Calcium	CaCl ₂	110,99	—	160	772

En ce qui concerne la solubilité dans l'eau, nous notons que les hydrocarbures isomères utilisés sont insolubles dans l'eau, par contre le chlorure de calcium est soluble dans l'eau froide à 0 °C (59.5 %).

III.4.1 Solution d'acide chlorhydrique : Après avoir déterminé la concentration de la solution-mère d'acide chlorhydrique concentré (37 %) de densité 1,19, on procède par dilution de cette dernière afin d'avoir la solution de concentration désirés. Le volume nécessaire pour cette opération est calculable par la relation $No1.V1 = No2.V2$

4.2 Solution de carbonate de sodium : 5 %

En considérant la masse volumique de l'eau comme constante et égale à l'unité, la solution est préparée par dissolution de 5 grammes de Na_2CO_3 dans 95 ml d'eau distillée.

Les solutions préparées ainsi que de l'eau distillée servent d'un solvant extracteur permettant l'élimination de toute trace de catalyseur, qui se trouve en suspension dans la prise d'essai.

1.5 RESULTATS EXPERIMENTAUX :

1.5.1 Choix de la colonne séparative et établissement de la courbe d'étalonnage.

Pour le choix de la colonne commode à la séparation des constituants, nous avons procédé par test et comparaison des grandeurs de rétention sous différentes conditions opératoires. Il s'est avéré difficile, voire impossible d'utiliser les chromatogrammes obtenus afin d'identifier les différents constituants présents dans le mélange vu l'interférence entre les grandeurs de rétention sur un large intervalle pour les colonnes suivantes :

- 1) Colonne en acier inoxydable, de longueur $l = 243,84$ cm à 5 % en squalane H.P. La phase stationnaire étant du Chromosorb W (White). La vécaux-tacides, traitée au diméthyl chlorosilane (D.M.C.S)
- Les conditions opératoires sont :
- Température du détecteur : 200°C
 - Température de la chambre d'injection : 150°C
 - Un courant de filament égal à : 110 m.A
 - Un pression d'entrée du gaz vecteur (Helium) est de : 1,4 bar.

Des résultats analogues sont obtenus pour la colonne APIEZON L tout en faisant varier la température du four dans un large domaine de températures renfermant les températures d'ébullition des deux constituants purs.

Par contre, le couplage des colonnes suivantes a donné des résultats meilleurs et qui peuvent être exploités expérimentalement (Fig 70).

APIEZONL de longueur $l = 243.84$ cm
SE 30 (10 %) de longueur $l = 1.50$ cm
Gaz vecteur est de l'hélium.

La température du four est fixée à 65°C , alors que les autres conditions sont gardées intactes, sauf le courant du filament qui prend la valeur de 90 mA.

Ensuite d'appareil, nous avons changé le mode de détection. Les résultats précédents nous ont permis d'établir vite les conditions opératoires optimales.

Le détecteur est à ionisation de flamme alimenté par un courant gazeux composé de l'hydrogène et de l'air reconstitué. Le gaz vecteur utilisé est de l'azote. La colonne séparative étant formée par couplage des deux colonnes suivantes :

APIEZON.L de longueur $l = 243.84$ cm
S.E. 30 (3 % en masse) de longueur égale à la précédente température de la colonne est de 60°C .

Les pics sont représentés sur la Fig 7b

Dans les conditions instituées, nous notons que l'injection de solutions dont la concentration de chacun des composés est par faitement connue présente, sur le tracé chromatographique, deux pics distincts de surface (la hauteur lorsque le pic est étroit) proportionnelle à la concentration en produit correspondant.

L'identification du composé est facilitée par comparaison du temps de rétention.

La concentration du constituant i est calculée en appliquant la relation suivante :

$$C_i = \frac{(m_i/m_i)}{V_i + V_j} \times 1000 \text{ (molc/l)}$$

où (m_i/m_i) désigne le nombre de moles du constituant i contenu dans le volume $(V_i + V_j)$ ml.

(FIG: 7) CHROMATOGRAMMES DE SOLUTION
(20% cyclohexane, 80% methylcyclopentane) AVEC LES
DEUX DÉTECTEURS.

37

fig 7b
volume 0.5 μ l
detecteur f.i.d.

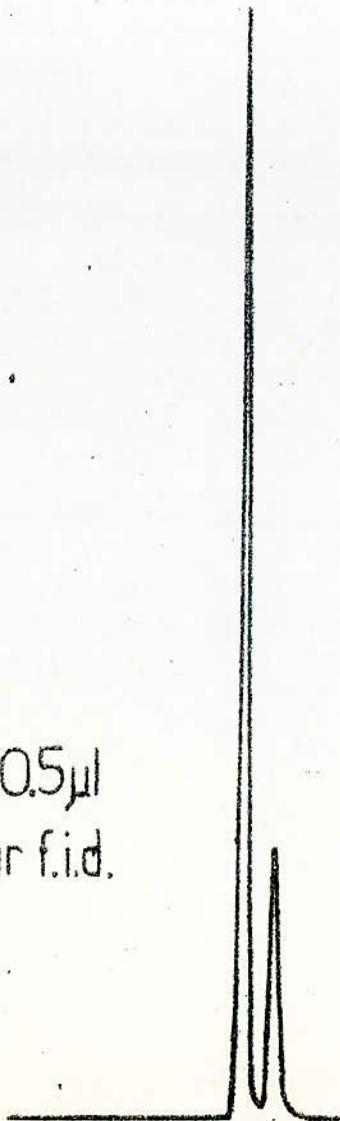
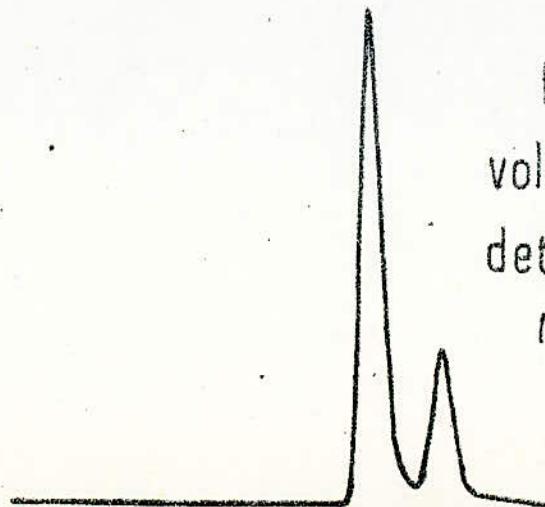


fig 7a
volume 3 μ l
detecteur à catharo-
mètre



La relation ci-dessus demeure valable tant qu'on ne présume pas une contraction ou une dilatation du volume final. L'ensemble des résultats est affiché sur les tableaux A1, A2.

Influence de la concentration sur la hauteur du pic

Pour le méthyl.cyclopentane : tableau A1

Zvol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Cf. vol	0	0,888	1,777	2,666	3,555	4,444	5,332	6,221	7,110	7,999	8,888
H (cm)	0	1,25	2,70	4,10	5,5	6,92	8,32	9,73	11,13	12,50	14,85

Pour le cyclohexane : tableau A2

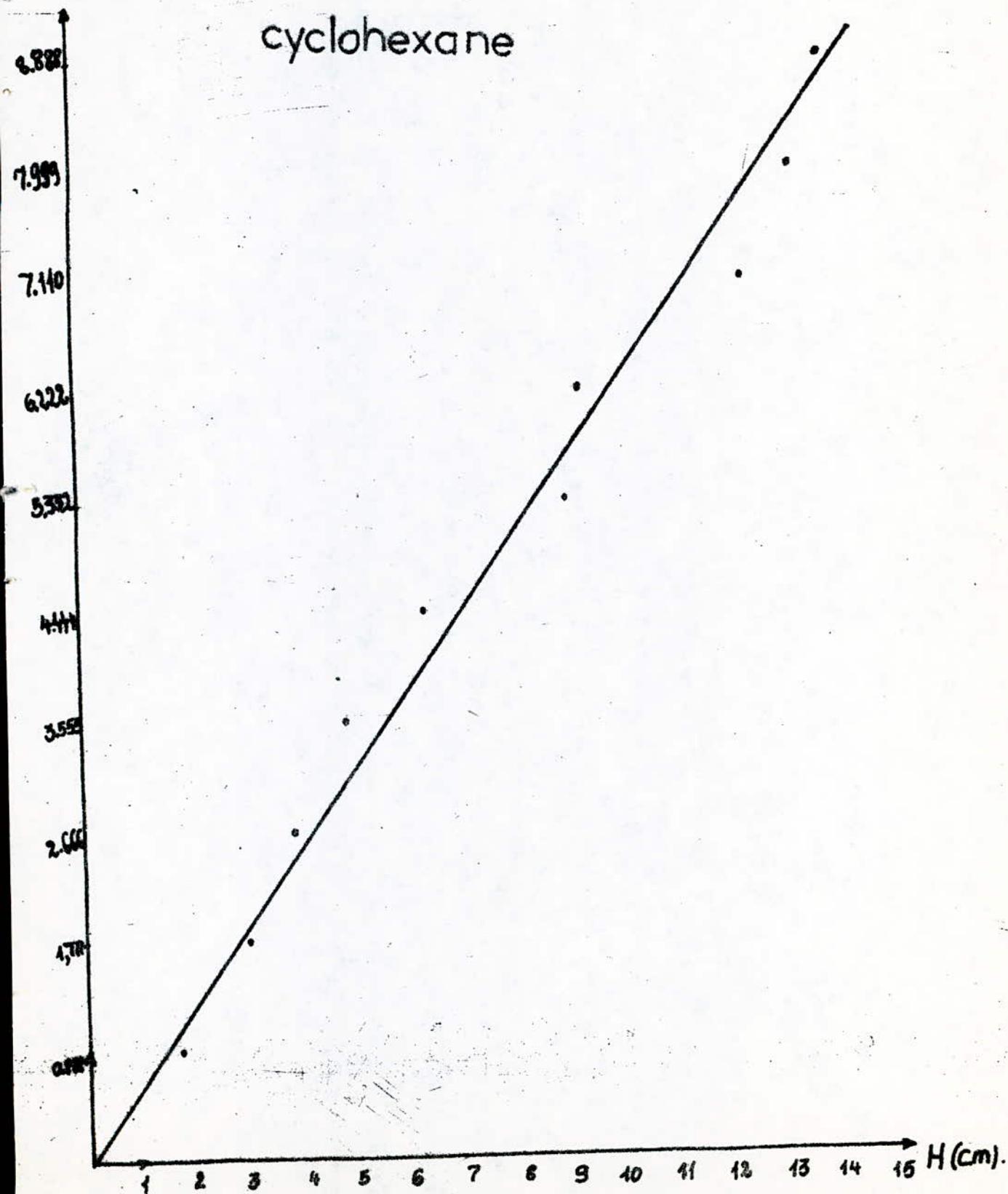
Zvol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Cmol/l	0	0,977	1,954	2,931	3,907	4,884	5,861	6,837	7,814	8,791	9,768
H (cm)	0	1,25	2,95	3,9	4,85	5,8	6,75	7,7	8,65	9,6	10,55

Les courbes d'étalonnage font l'objet des figures 8 et 9

Courbe d'étalonnage

cyclohexane

c (mole/l).



C (mole/l).

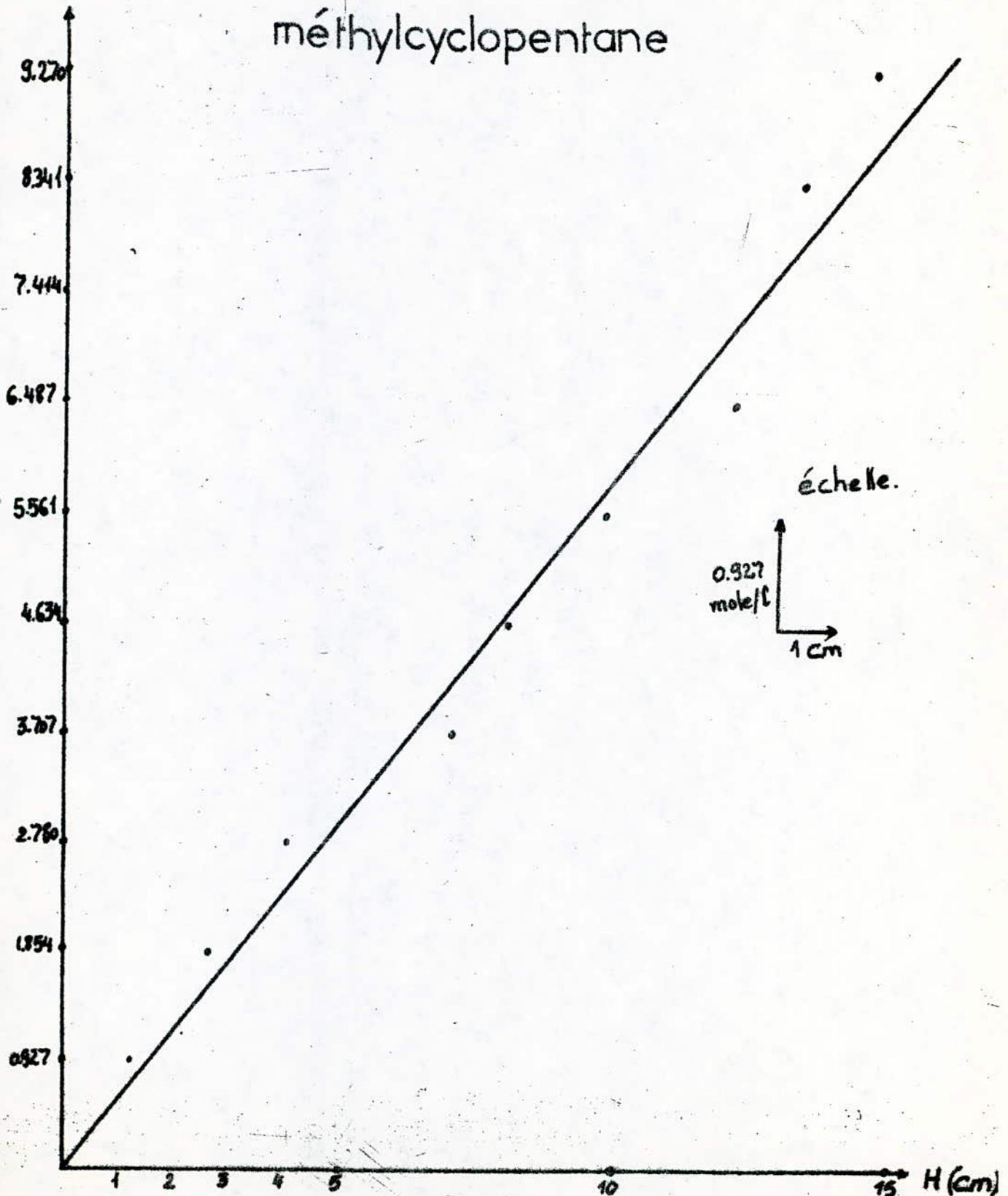
COurbe d'étalonnage
méthylcyclopentane

fig.8

III 5 A ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION :

Nous avons poursuivi le déroulement de la réaction en présence d'un catalyseur de Crafts-Friedel (acide de Lewis) à différentes températures dans un intervalle relativement restreint afin d'étudier sa cinétique en phase liquide.

Une étude introductive consiste en premier lieu à déterminer l'ordre de la réaction directe et celui de la réaction indirecte, les constantes d'équilibre-thermodynamique, et à la vérification de la loi empirique d'Arrhénius. Ces résultats nous permettent de proposer un mécanisme réactionnel compatible avec l'ordre précédemment déterminé.

L'ensemble est complété par l'étude de l'influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse de la réaction à une température donnée.

III 5 A1 LOI DE VITESSE RÉACTIONNELLE.

La réaction est initiée par l'introduction des produits insaturés dans le but de former le carbocation qui, à son tour, participe à la réaction de propagation de la chaîne. Cette étape essentielle consiste à produire la carbocation sur l'homocycle (cyclohexane) qui, thermodynamiquement instable (carbocation secondaire) tend à la formation du carbocation tertiaire plus stable. Cette stabilité est due à la présence de groupements électrodonneurs ($-OH_3$) qui tendent à combler le déficit électronique du carbocation.

Ce passage ne pouvait être effectué que par réduction du nombre d'atomes de carbone formant le cycle.

Pour la détermination de l'ordre de la réaction directe et inverse, nous avons procédé des deux méthodes d'analyse des données expérimentales mentionnées dans la partie II.

La méthode intégrale, consiste, comme elle était énoncée, à examiner les différentes lois sous leurs formes intégrées pour une série de données expérimentales à température constante.

Seul le mécanisme dont la loi de vitesse fournit une droite de pente égale à la constante de vitesse et qui ne dérive pas au cours du temps est retenu.

En vertu du fait qu'au cours de différentes expériences, le taux de conversion est resté relativement faible, ce qui nous a incité à négliger la réaction inverse.

III 5 A1.1.1 TRAITEMENT DE LA REACTION DIRECTE PAR LA METHODE INTEGRALE :

Soit la réaction chimique globale.



à l'instant initial ($t=0$) la concentration en méthyl-cyclopentane est nulle, après un intervalle de temps t les concentrations des réactifs et des produits sont respectivement $C_0(1-x)$ et $C_0 x$. Supposons que la réaction directe est d'ordre 1, alors l'équation de vitesse de la réaction s'exprime par la relation :

$$-\frac{dC_0}{dt} = K \cdot C_0 \dots\dots\dots(3.1)$$

L'intégration de l'équation (3.1) tout en tenant compte des conditions initiales donne :

$$\ln \frac{C_0^0}{C_0^t} = Kt$$

Le traitement des résultats expérimentaux au moyen de cette relation, montre que ceux-ci semblent correspondre mieux aux variations observées. Nous devons alors que la réaction directe est cinétiquement d'ordre 1.

Le tracé graphique représentatif de $\text{Ln } \frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^t} = f(t)$ est une droite passant par l'origine des coordonnées et de pente égale à la constante de vitesse K.

La concentration instantanée en cyclohexane dans la prise d'essai est déterminée par la mesure de la hauteur du pic chromatographique et nous nous référons à chaque fois à la courbe d'étalonnage précédemment établie.

Afin de négliger la réaction inverse, on a procédé par étude cinétique de la réaction directe qui s'est déroulée à basse température. L'ensemble de résultats est affiché sur les tableaux A III, A VI et les courbes représentatives de

$$\text{Ln } \frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^t} = f(t) \text{ sur la fig 9}$$

III 5 A.1.12 VERIFICATION DE LA LOI CINETIQUE PAR LA METHODE DIFFERENTIELLE.

Au cours du traitement des données expérimentales, nous avons remarqué une augmentation du taux de conversion lorsque la température croit. Cette constatation prévue par la thermodynamique nous a incité à traiter les résultats expérimentaux obtenus à température basse par la méthode différentielle, parallèlement à la méthode intégrale dans le but de confirmer le résultat ci-dessus établi.

Tableau: A₁₁ Analyse des résultats
expérimentaux: (méthode intégrale).

$$C_{cat} = 1,04 \text{ mole/l} \quad T = 68^\circ \text{C}$$

t (mn)	h (cm)	C (mole/l)	$\ln c_0/c_t$
00	16,50	10,40	0,000
30	15,835	10,00	0,039
60	15,40	9,70	0,070
90	14,90	9,40	0,101
120	14,45	9,10	0,133
150	14,00	8,80	0,167
180	13,50	8,50	0,202
210	13,00	8,20	0,238
240	12,50	8,05	0,256

Tableau A. Analyse des résultats
expérimentaux: (méthode intégrale).

$$C_{cat} = 1,04 \text{ mole/l} \quad T = 72^{\circ}\text{C}$$

t(mn)	h(cm)	C mole/l	$\ln c_0/c_t$
00	15,20	9,58	0,000
30	14,60	9,20	0,040
60	14,00	8,80	0,084
90	13,40	8,45	0,125
120	12,85	8,10	0,167
150	12,40	7,80	0,205
180	11,80	7,45	0,251
210	11,25	7,10	0,299
240	10,85	6,85	0,335

Tableau A_v Analyse des résultats
expérimentaux: (méthode intégrale)

$$C_{\text{cat}} = 10,4 \text{ mole/L} \quad T = 75^\circ\text{C}$$

t (mn)	h (cm)	C (mole/l)	$\ln c_0/c_t$
0	16,40	10,33	0,000
30	15,58	9,82	0,096
60	14,82	9,35	0,100
90	14,25	8,98	0,140
120	13,60	8,57	0,187
150	12,75	8,04	0,250
180	12,20	7,68	0,296
210	11,60	7,30	0,348
240	10,90	6,88	0,406

Tableau A_x Analyse des résultats
expérimentaux: (méthode intégrale).

$$C_{cat} = 1,04 \text{ mole/l} \quad T = 79,6^\circ\text{C}$$

t (mn)	h (cm)	C (mole/l)	$\ln C_0/C_t$
00	15,60	9,79	0,000
30	14,70	9,28	0,054
60	13,70	8,64	0,125
90	12,85	8,10	0,189
120	12,00	7,60	0,253
150	11,35	7,15	0,314
180	10,65	6,70	0,379
210	10,00	6,30	0,440
240	9,40	5,90	0,506

Analyse des données expérimentales (méthode intégrale).

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = f(t)$$

$$C_{\text{cat}} = 1,04 \text{ mole/litre.}$$

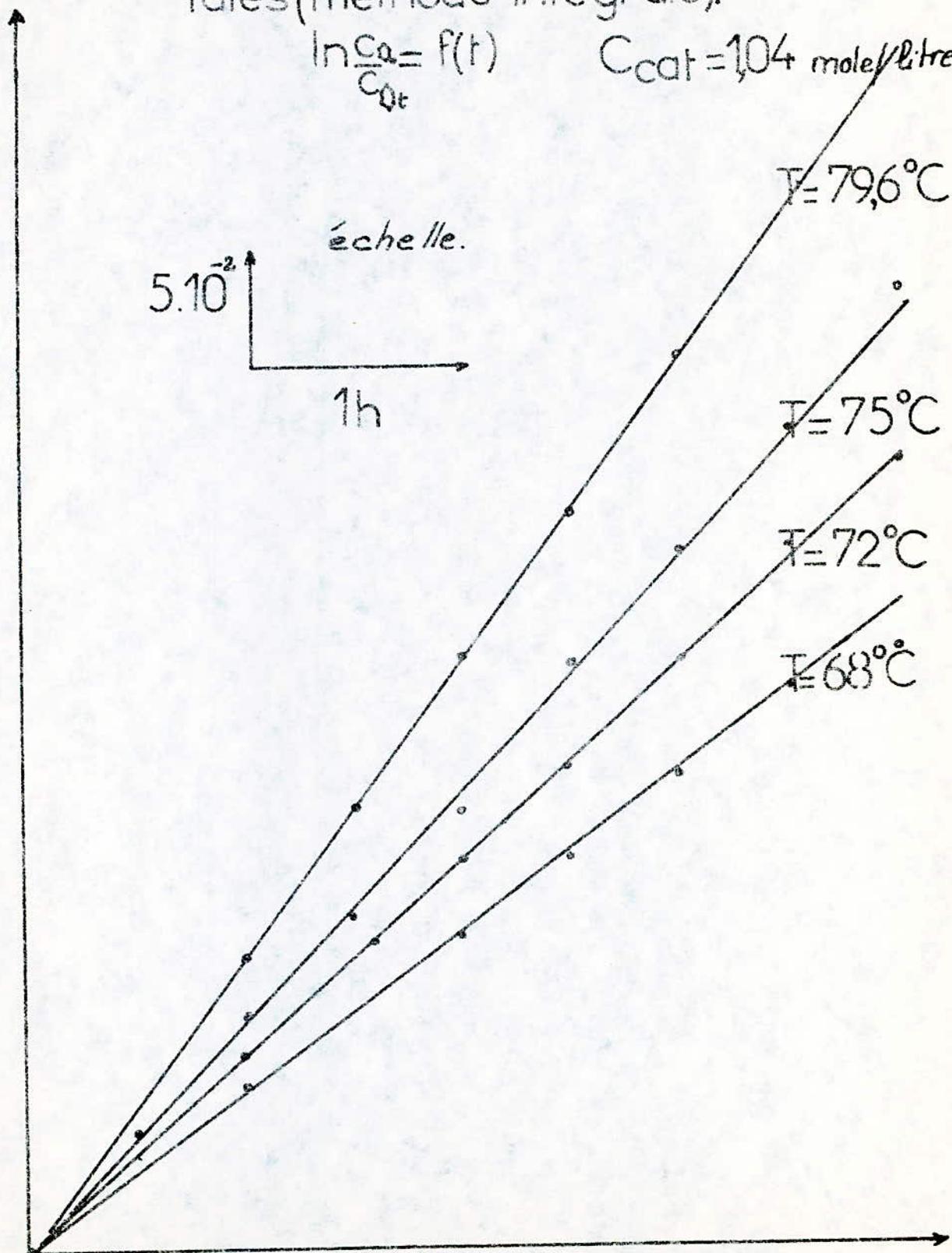


fig: 9

Vérification de la loi cinétique par
la méthode différentielle(I).

$C_0 = f(t)$

$T = 683^\circ\text{C}$

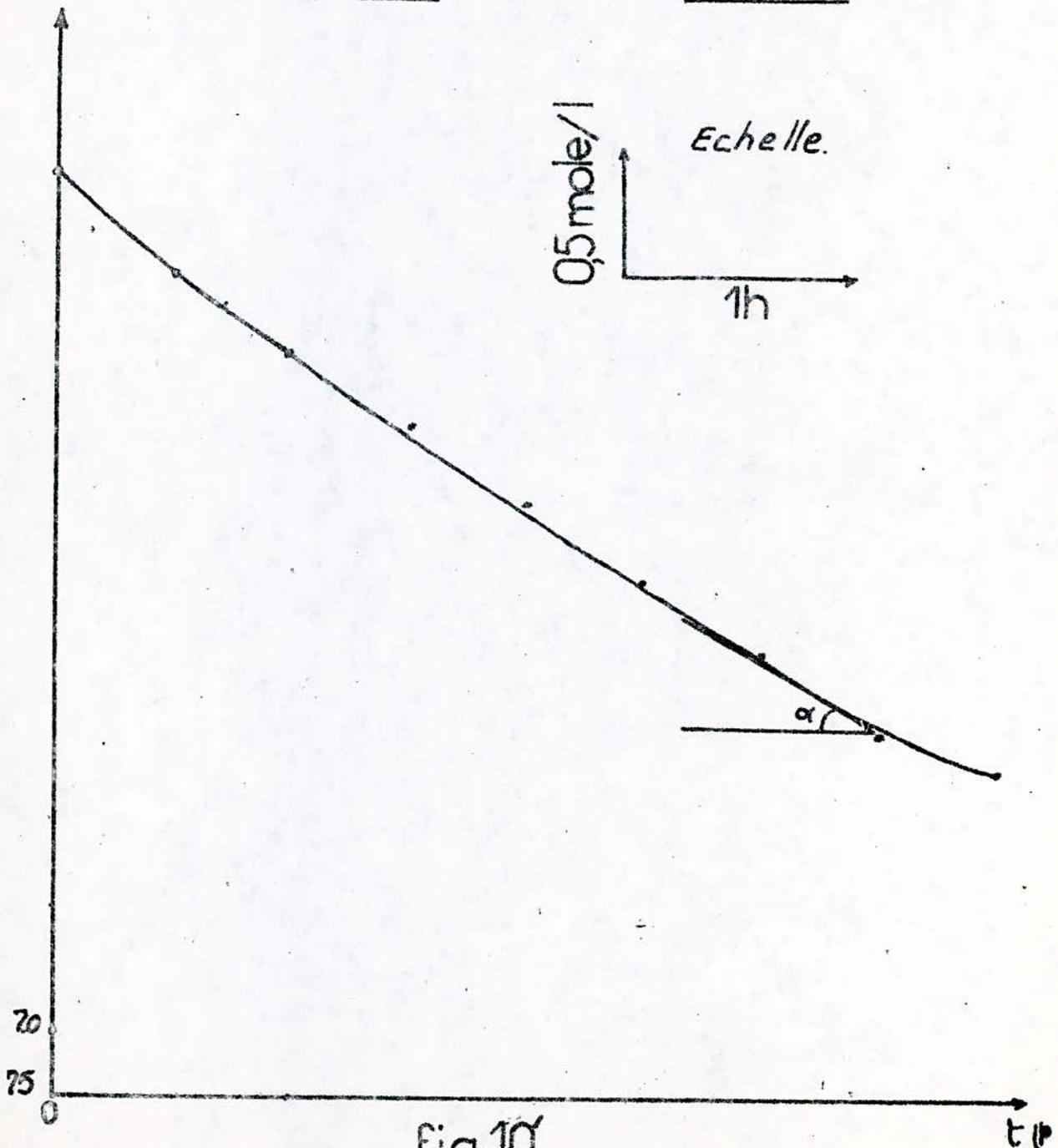


fig 10'

Tableau A_{VI} Vérification de la loi
cinétique par la méthode différentielle. $C_{cat} = 1,04 \text{ mole/l}$ $T = 68^\circ\text{C}$

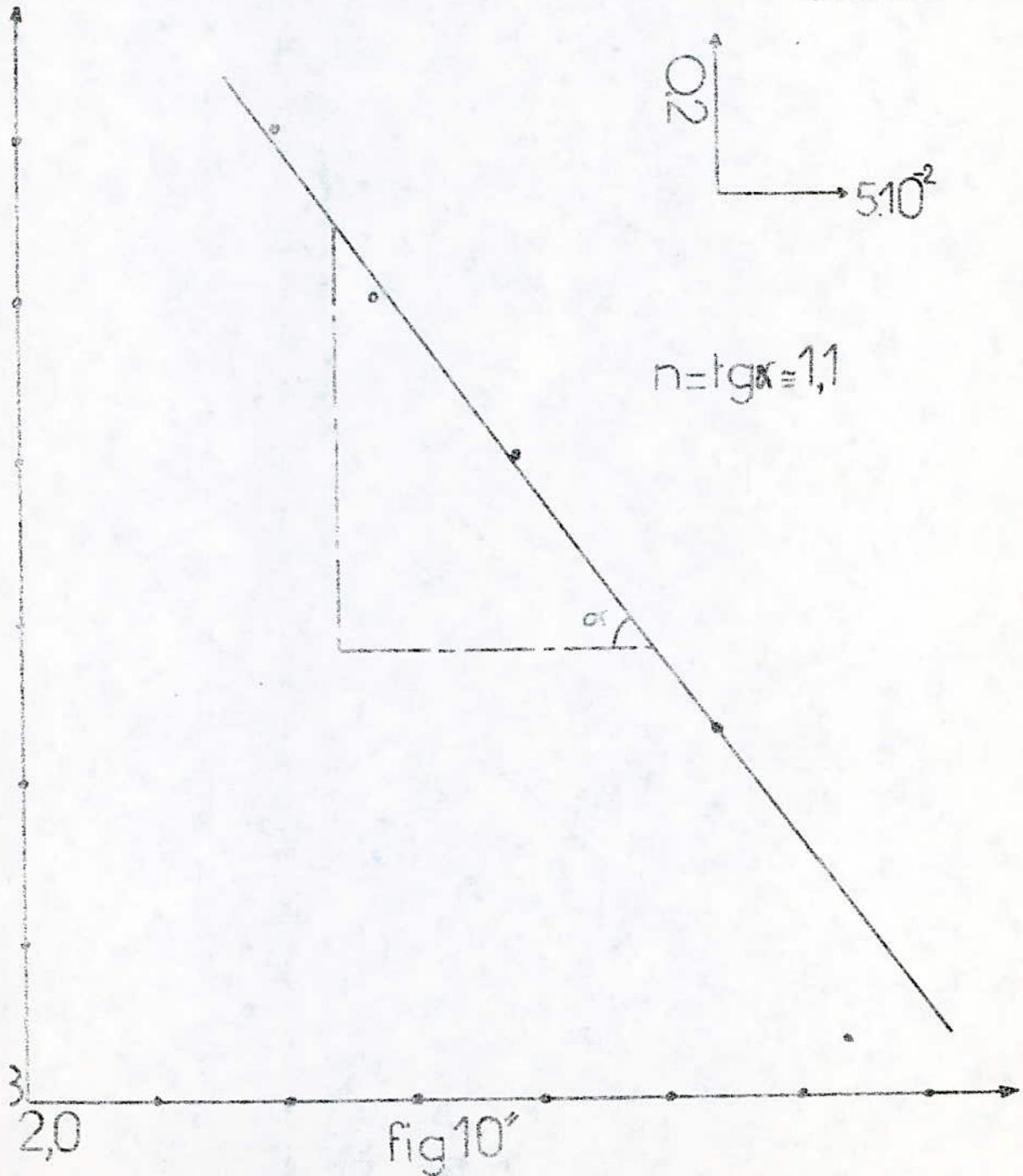
C(mole/l)	r(mole/lh)	ln C	$10^3 \ln r$
10,20	0,729	2,322	-316
9,70	0,660	2,272	-415,5
9,00	0,605	2,197	-502
8,50	0,573	2,140	-557
8,20	0,547	2,104	-603

Vérification de la loi cinétique par la méthode différentielle (II)

$$-\ln r = f(\ln C_0)$$

$$T = 68^\circ\text{C}$$

Echelle.



Le principe de la méthode en question était déjà mentionné. En pratique, le problème se pose presque toujours dans l'opération qui consiste à dresser correctement les tangentes aux points convenables (Fig 10 a)

Les pentes ainsi calculées, mesurent, à signe près, les vitesses instantanées de la réaction directe.

Soit n l'ordre de la réaction directe et négligeons la réaction inverse. L'expression de la vitesse s'écrit :

$$r = - \frac{dc_0}{dt} = k_1 c_0^n$$

L'équation de la vitesse pourrait être linéarisée si on prend les logarithmes des deux membres. Alors :

$$\ln r = \ln k_1 + n \ln c_0$$

L'analyse mathématique montre que la courbe $\ln r = f(\ln c_0)$ est une droite de pente égale à l'ordre de la réaction directe soit : n . (Fig 10 b)

L'allure de la courbe est une droite mais certaines anomalies ont surgi du fait de la concentration est déterminée évasivement car nous considérons le volume du mélange réactionnel invariable au cours de toute la réaction. Par conséquent, la vitesse de la réaction est calculée toujours avec une incertitude plus ou moins grande.

La pente de la courbe dressée sur la figure 10 b est de $n = 1,1$. De cette façon, nous voyons que les deux méthodes d'analyse se complètent mutuellement et affirment que la réaction directe est cinétiquement d'ordre 1 avec une erreur plus ou moins acceptable.

III.5A.1.2 ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION INVERSE :

Pour réaliser expérimentalement cette partie du travail, nous sommes contraints de prendre certaines précautions tout en partant d'un mélange réactionnel constitué du méthylcyclopentane représentant le réactif et du catalyseur acide.

Dans des conditions identiques à l'étude de la réaction directe, nous effectuons la réaction en question et l'ensemble des résultats obtenus expérimentalement est ajusté et testé par la méthode intégrale d'analyse montre que la réaction ci-étudiée est également une réaction cinétiquement d'ordre 1. "un".

Faute de réactif, nous nous limités à l'étude de la réaction à une température bien déterminée.

Les résultats du calcul sont dressés sur le tableau A VIII et la figure représentative de la courbe ajustée par la méthode des moindres carrés est sur fig 11.

Nous notons que la vitesse initiale de la réaction est relativement grande puis elle s'amortit jusqu'à atteindre l'étape d'équilibre marquée par la constance de la concentration des produits et des réactifs.

L'expression cinétique de la vitesse globale de la réaction peut s'écrire, en tenant compte de l'ordre de la réaction directe et de la réaction opposée, comme suit :

$$r = K_1 CO - K_2 1CO_2$$

Une étude complète nécessite l'établissement de la constante d'équilibre thermodynamique de ainsi que le calcul de la chaleur de la réaction. Nous constatons que le taux de conversion du méthyl-cyclopentane est élevé même à basse température en présence du catalyseur utilisé . Ce ci explique la tendance du cyclohexane à l'aromaticité (par déshydrogénation) plus qu'à l'isomérisation en formant la chaîne latérale constituée du groupement méthyle d'une part, et que le catalyseur employé favorise la réaction à la température opposée .

Tableau A_{VII} Analyse et étude cinétique
des données expérimentales de la
réaction opposée $T=69^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{cat}}=104 \frac{\text{mole}}{\text{l}}$

t(mn)	h(cm)	C_d (mole/l)	$\ln(C_0/C_d)$
00	16,75	9,70	0,000
30	15,10	8,75	0,103
60	13,55	7,85	0,212
90	12,95	7,50	0,257
120	12,25	7,10	0,312
150	11,00	6,40	0,416
180	10,20	5,90	0,497
210	9,00	5,20	0,623
240	8,90	5,15	0,633

Etude cinétique de la réaction opposée (méthode intégrale).

$$\ln \frac{C_{\alpha_0}}{C_{\alpha_t}} = f(t) \quad T = 69^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{cat}} = 1,04 \text{ mole/l.}$$

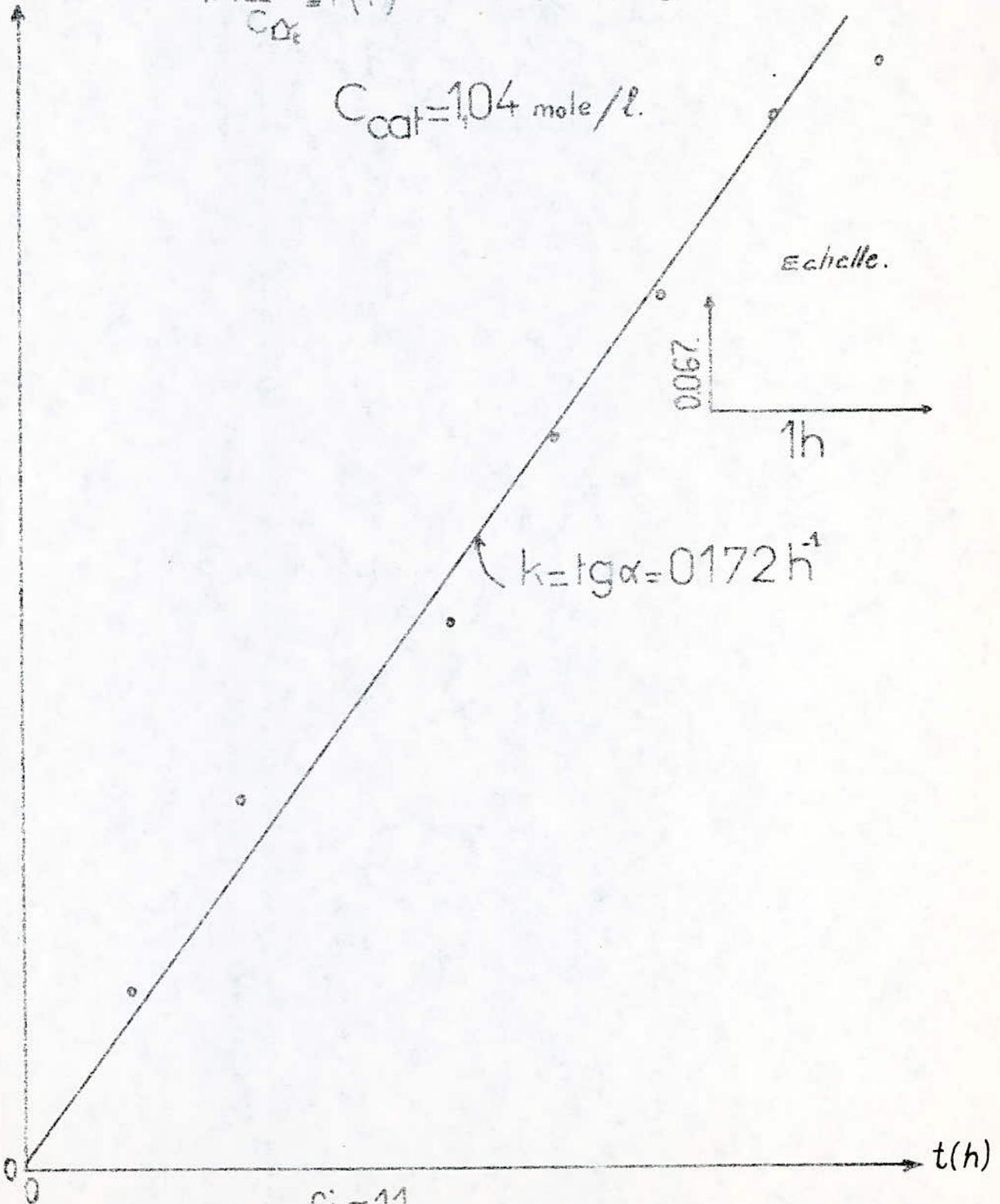


fig11

III 6 VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA LOI D'ARRHENIUS :

III 6.1- DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

Le principe du calcul consiste à porter le logarithme de la constante de vitesse déterminée à différentes températures en fonction de l'inverse de la température soit :

$$\ln K = \ln A - E_a/RT$$

Si la courbe obtenue est une droite, nous disons que les données expérimentales vérifient aisément la loi d'Arrhenius, et l'énergie d'activation est calculable par mesure de la pente de cette droite.

Le facteur préexponentiel peut être également déduit par extrapolation de cette droite : c'est l'exponentiel de l'ordonnée à l'origine.

L'ensemble des résultats est récapitulé dans le tableau BI et la courbe en question est sur la figure 12.

Nous avons : $\frac{E_a}{R} = 6,38 \cdot 10^3 \text{ K} = E_a \cdot 53,06 \text{ KJ/mole.}$

et $\ln A = 12,514 \Rightarrow A = 1,436 \cdot 10^7 \text{ h}^{-1}$

Ce facteur préexponentiel dit parfois facteur stérique est la constante de vitesse à température infinie pratiquement non atteinte. Il tient compte de la probabilité d'avoir une réaction avec un certain genre stérique.

III.7. CALCUL D'INCERTITUDES :

Comme toute mesure expérimentale ne peut pas échapper aux erreurs qui sont, le plus souvent, dues à la non uniformité des paramètres impliqués dans le processus d'une part et à l'expérimentateur lui-même d'autre part, nous avons estimé l'erreur commise sur la détermination des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation

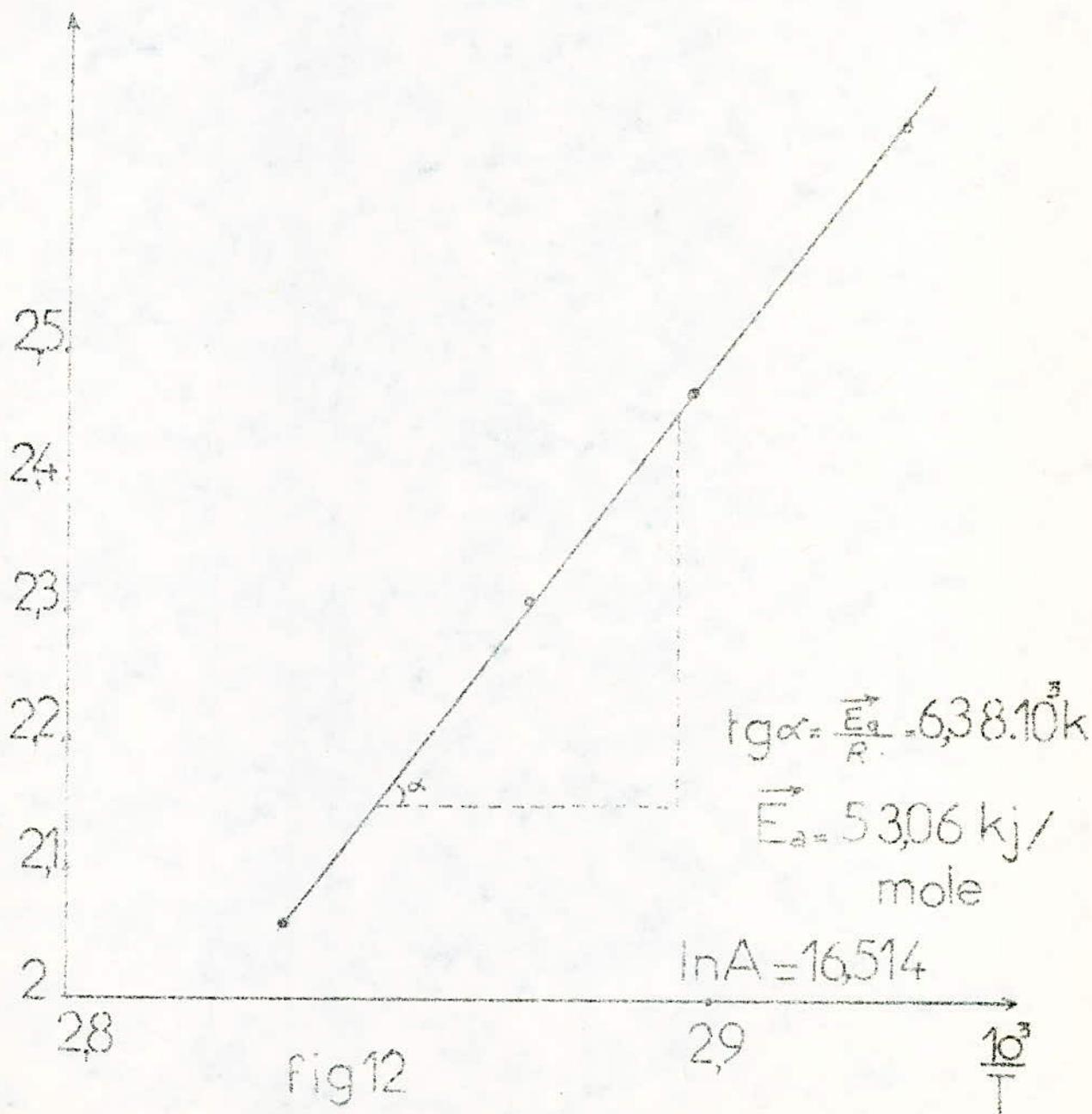
.../...

TABLEAU B_I
 DETERMINATION DE L'ÉNERGIE
 D'ACTIVATION

T °C	68	72	75	79,6
T K	341,15	345,15	348,15	352,75
10 ³ /T K ⁻¹	2,931	2,897	2,872	2,835
10 ³ K (h ⁻¹)	682	834,0	980	126,0
-Ln k	2,683	2,483	2,32	2,07

Influence de la température sur la constante de vitesse k.

Détermination de \vec{E}_a . $-\ln k = f(1/T)$.



Nous ne pouvons pas, en effet prétendre maîtriser, à tout instant, l'importance des intractions intermodéculaires ou des liaisons entre les atomes, l'énergie du système à chaque stade de son évolution et la vitesse à laquelle toutes les transformations élémentaires s'effectuent.

III.7.1 ESTIMATION DES ERREURS COMISES SUR LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE :

Etant donné que l'expression analytique la concentration instantanée au temps, la constante de vitesse de la réaction directe s'écrit :

$$K = \frac{1}{T} \ln \left(\frac{C_0^o}{C_0^t} \right)$$

La concentration en produits et en reactifs étant proportionnelle à la hauteur du pic chromatographique correspondant. L'expression de K est : $K = \frac{1}{T} \ln \frac{H^o}{H^t}$

Le calcul d'incertitude s'effectue par calcul de la dérivée logarithmique des deux membres ; nous avons :

$$\frac{dK}{K} = -\frac{dt}{T} + \frac{d(\ln \frac{H^o}{H^t})}{\ln (H^o/H^t)}$$

En considérant les termes impliqués dans l'équation ci-dessus en valeur absolue, et tenons compte du fait que : $\ln y = \frac{dy}{y}$ et parallèlement assimilons les quantités différentielles aux incertitudes absolues nous avons :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta T}{T} + \left(\frac{\Delta H^o}{H^o} + \frac{\Delta H^t}{H^t} \right) \frac{1}{\ln H^o/H^t}$$

L'expression dans laquelle :

$\Delta T = 2 \text{ ms}$ ($\frac{1}{3}$ h) incertitude absolue relative au temps au bout duquel les traces du catalyseur sont éliminées de la prise l'essai afin de bloquer définitivement le déroulement de la réaction.

$H^o, H^t = 3 \cdot 10^2$ en incertitude absolue commise sur la détermination de la hauteur du pic chromatographique . (Hauteur initiale et hauteur à l'instant t correspondantes au cyclohexane).

H^o, H^t : Hauteurs du pic variables pour les différentes expériences

En remplaçant Δt_t et ΔH par les valeurs respectives, l'expression finale pour formule:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{1}{30 t} + \frac{0.03}{\ln \frac{H_0}{Ht}} \left(\frac{1}{H_0} + \frac{1}{Ht} \right).$$

Pour chacune des valeurs de t et oHt , les valeurs moyennes de l'incertitude absolue et l'incertitude relative sur la valeur de la constante de vitesse déterminée sont données, pour chaque température, dans le tableau Dg.

III. 7.2 - Estimation des erreurs commises sur la valeur calculée de l'énergie d'activation E_a .

Rappelons la relation d'Arrhenius qui formule l'influence de la température sur la constante de vitesse; elle s'exprime analytiquement par :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

d'où : $E_a = RT \ln \left(\frac{A}{K} \right)$. A : est le facteur préexponentiel.

En faisant appel à la théorie de calcul des incertitudes basée sur le calcul de dérivée logarithmique, nous avons l'expression :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_a}{E_a} &= \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta \ln (A/K)}{\ln (A/K)} \\ &= \frac{\Delta T}{T} + \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta K}{K} \right) \frac{1}{\ln \left(\frac{A}{K} \right)}. \end{aligned}$$

Dans laquelle :

$\frac{\Delta T}{T}$ est l'erreur relative commise sur la température lue sur le thermomètre. Elle est estimée à 5%.

ΔK , ΔA , incertitude absolue sur le calcul de la constante de vitesse et le facteur préexponentiel à la température T .

Considérons l'égalité de ces deux erreurs. La relation donnant l'expression de l'incertitude relative sur l'énergie d'activation s'écrit :

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = 0.05 + \frac{\Delta K}{K} \cdot \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{A} \right) / \ln \left(\frac{A}{K} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{A} \ll 1.$$

L'ensemble de calcul effectué est affiché sur le tableau Dg.

La valeur moyenne calculée $\left(\frac{\Delta E_a}{E_a} \right)_{\text{moy}} = 3.329$ soit

$$\Delta E_a = \pm \frac{3.329}{2.1} = 1.76 \text{ KJ/mole}$$

Tableau B_{II}

CALCUL D'INCERTITUDE SUR:

- 1) Constante de vitesse

T °C	68	72	75	79,6
10 ³ k (K')	68,20	84,00	98,00	126,0
($\frac{\Delta k}{k}$) _{moy} %	5,90	5,74	5,19	4,58
10 ³ Δk (K')	±4024	±4821	±5102	±5771

- 2) Energie d'activation

T °C	68	72	75	79,6
10 ³ k (K')	68,20	84,00	98,00	126,0
($\frac{\Delta k}{k}$) _{moy} %	5,90	5,74	5,19	4,58
($\frac{\Delta E_a}{E_a}$) %	3,57	3,52	3,26	2,96

III-8. L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR.

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse de la réaction, nous choisissons une température relativement grande à laquelle le taux de conversion est peu important et par la suite varions la concentration du catalyseur dans le mélange réactionnel.

A la température $T = 75^{\circ}\text{C}$, et dans des conditions identiques à celles établies précédemment, nous réalisons l'ensemble des expériences et les résultats obtenus sont traités par la méthode intégrale d'analyse.

D'après ce nombre limité d'expériences nous tentons d'explicitier l'influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse ainsi que sur le taux de conversion à l'équilibre. Les résultats expérimentaux ainsi que leur analyse sont affichés sur les tableaux: C, $\%C$, $\%C$ et les figures correspondantes sont données par la figure

Le calcul montre que pour des concentrations croissantes, la constante de vitesse et le taux de conversion augmentent proportionnellement et l'équilibre thermodynamique est rapidement atteint pour des concentrations élevées en catalyseur. Ce résultat prévu par la théorie de la catalyse homogène nous informe que la constante de vitesse calculée diffère de sa valeur réelle; elle est le produit de la constante de vitesse réelle par un paramètre fonction de la concentration du catalyseur et que le taux de conversion désiré est affleuré au cours d'un temps plus court. Cette relation pourvue d'une grande importance pour les procédés de traitement car le facteur économique et le facteur temps jouent le rôle particulièrement

III.9. PROPOSITION D'UN MECANISME REACTIONNEL.

Par rapport à la catalyse acide fréquemment rencontrée dans l'industrie pétrolière, le mode d'activation des catalyseurs de Crafts-Friedel est intimement lié à leurs structures électroniques, qui en présence de l'orbitale vacante peuvent capter des protons de leurs co-catalyseurs afin de les céder à leur tour aux produits insaturés introduits intentionnellement dans le but de susciter les premiers carbocations.

Nous adoptons un mécanisme hypothétique simple qui envisage le passage des réactifs par une série de réactions élémentaires dont les entités participant à la réaction sont chargées positivement et créées par transfert d'un ion hydruure.

Tableau C_r: Influence de la concentration du catalyseur sur X_e, K.

$$T = 75^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{cat}} = 0,695 \text{ mole/l}$$

t mn	h cm	C mole/l	$\ln C_0/C_t$
00	15,50	9,85	0,000
30	14,80	9,40	0,047
60	14,20	9,00	0,090
90	13,55	8,60	0,136
120	13,25	8,40	0,159
150	12,75	8,10	0,196
180	12,15	7,70	0,245
210	11,60	7,35	0,293
240	11,00	7,00	0,342

Tableau C_{II}: Influence de la concentration du catalyseur sur X_e, K .

$$T = 75^\circ\text{C} \quad C_{\text{cat}} = 1,39 \text{ mole/l}$$

t mn	h cm	C mole/l	$\ln c_0/c_t$
00	14,10	8,90	0,000
30	13,30	8,40	0,058
60	12,70	8,00	0,107
90	12,15	7,65	0,151
120	11,40	7,20	0,212
150	10,80	6,80	0,269
180	10,30	6,50	0,314
210	9,70	6,10	0,378
240	9,20	5,80	0,428

Tableau C_{III}: Influence de la concentration du catalyseur sur X_e, K .

$$T = 75^\circ\text{C} \quad C_{\text{cat}} = 1,737 \text{ mole/l.}$$

t(mn)	h(cm)	Cmole/l	$\ln c_0/c_t$
0	15,40	9,80	0,000
30	14,70	9,30	0,052
60	13,90	8,75	0,113
90	13,15	8,30	0,166
120	12,70	8,00	0,203
150	11,80	7,45	0,274
180	11,20	7,05	0,330
210	10,50	6,60	0,395
240	10,00	6,35	0,435

$$\ln \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} - X_e}$$

Influence de la concentration

du catalyseur sur k , X_e .

$$\ln \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} - X_e} = f(t), \quad T = 75^\circ\text{C}$$

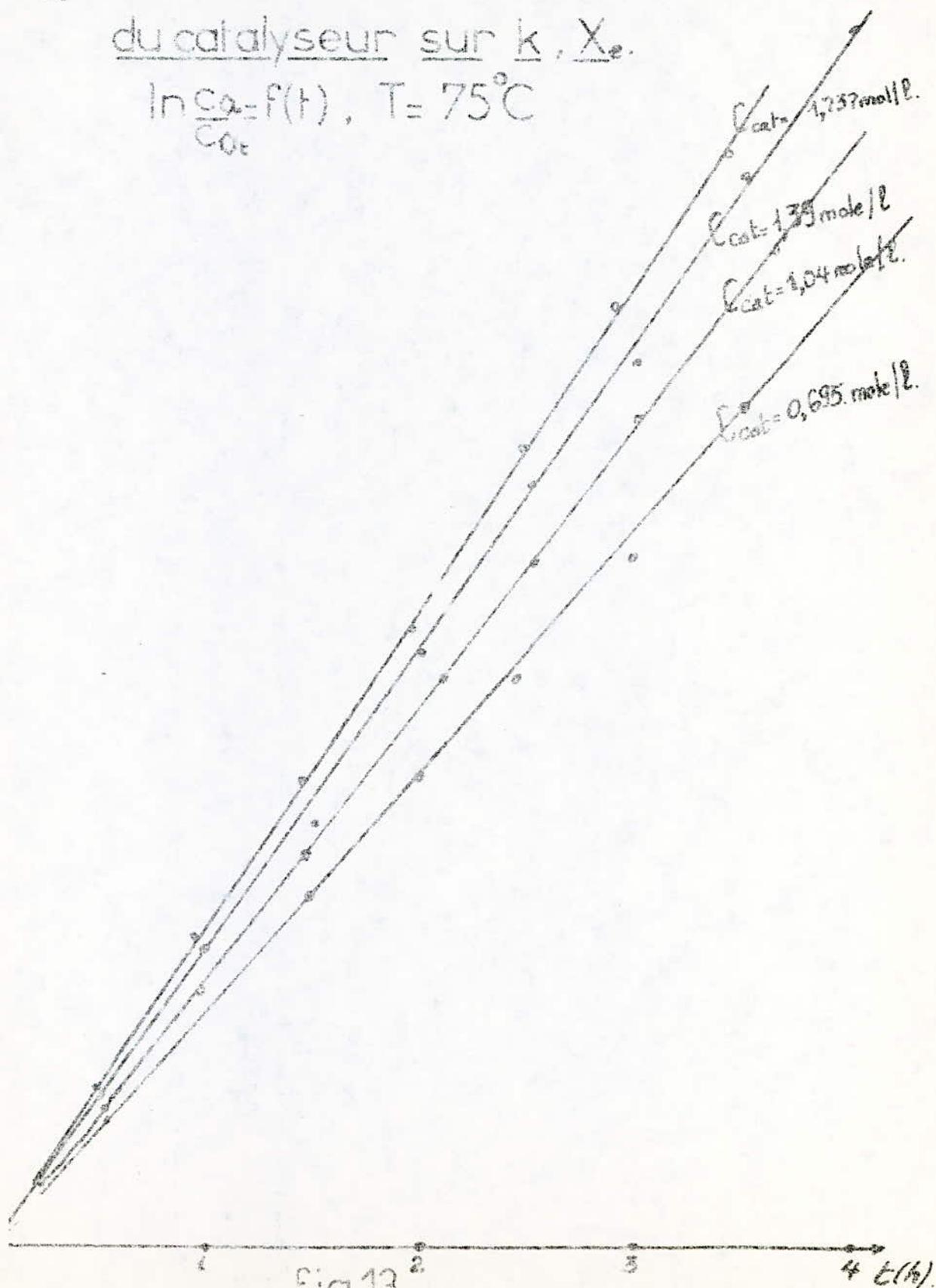


fig.13.

Influence de la concentration
du catalyseur sur le taux de con-
version $X = f(C_{cat})$ $T = 75^{\circ}C$

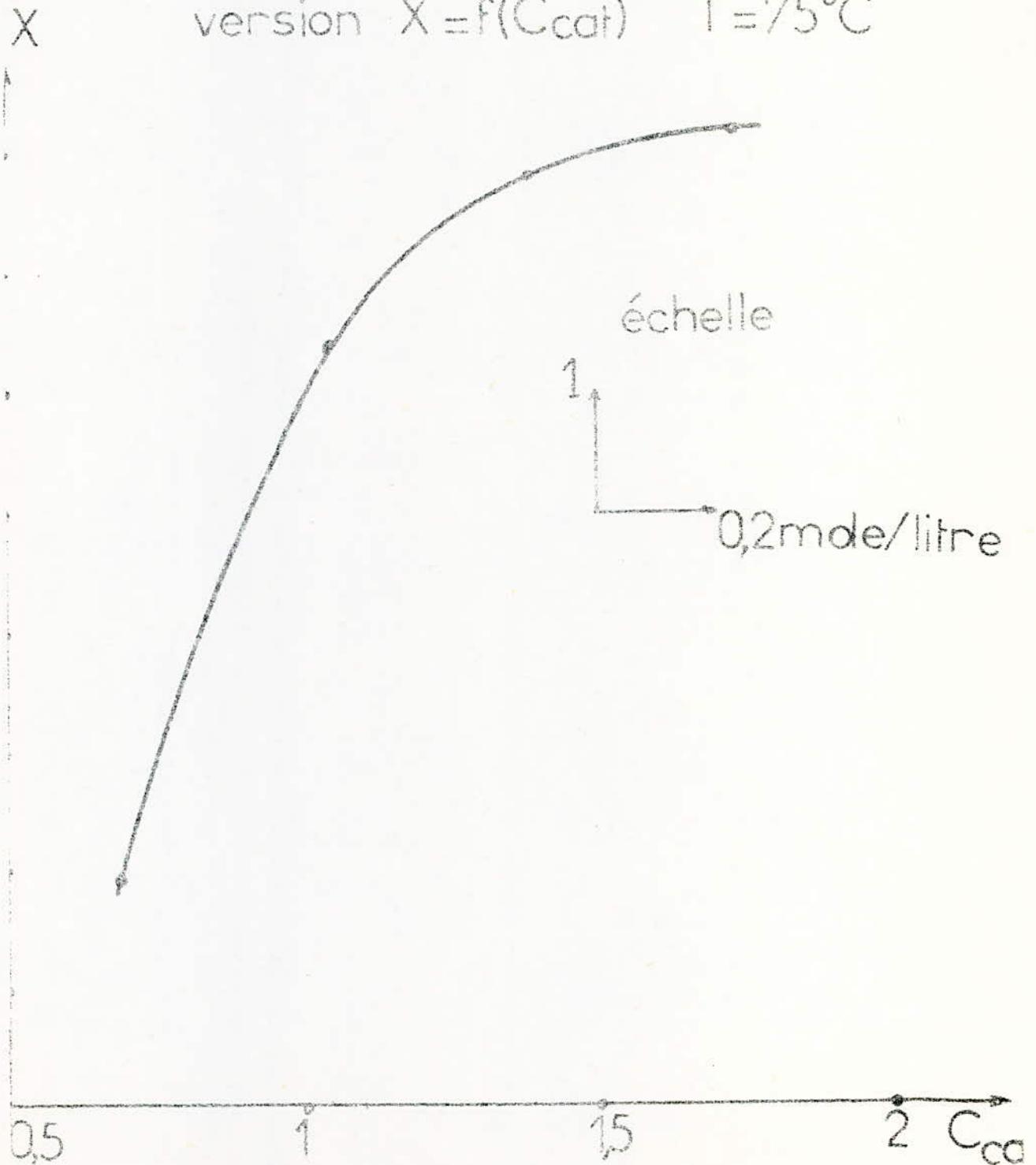
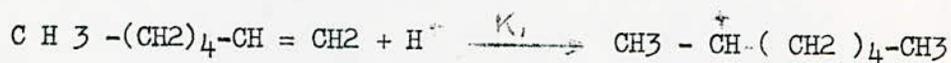


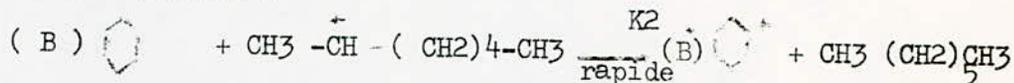
fig:14

Ces derniers amorcent la réaction d'isomérisation. Nous avons :



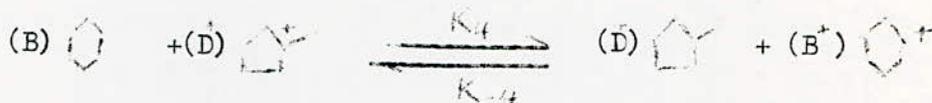
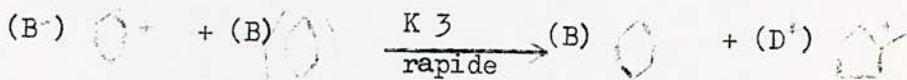
La formation du carbocation secondaire est conforme à la règle de Markovnikoff. Ces carbocations sont extrêmement labiles et leur stabilité - croît dans l'ordre suivant: primaire < secondaire < tertiaire. Ils sont stabilisés par fixation d'un ion hydrure du cyclohexane présent dans le mélange avec une concentration élevée très élevée.

La réaction ainsi notée s'écrit :



Ce dernier carbocation porté par le cyclohexane est stabilisé par isomérisation pour donner naissance à un carbocation plus stable, sous l'effet inductif donneur du groupement méthyle d'une part, et suite à la diminution de la tension de Baeyer dans le cycle d'autre part.

Alors, nous avons:



Ainsi, se poursuit la réaction de propagation de la chaîne jusqu'à atteindre le stade d'équilibre marqué par une rupture de chaîne. Cette dernière a lieu par absorption de tous les sites actifs (carbocations): C'est la réaction entre les carbocations de même espèce, ou transfert d'un proton d'un carbocation au catalyseur pour sa régénération.



La formation de carbocations tertiaires stables aurait pour résultat une accumulation d'iso-structures.

En vertu des hypothèses sus-citées, on peut appliquer successivement au complexe $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ et au complexe C_5H_9^+ la méthode des concentrations quasi-stationnaires.

La vitesse de la réaction globale de formation du méthylcyclopentane est donnée par :

$$r = \frac{dc}{dt} = K_4 \cdot C_{\text{C}_5\text{H}_9^+} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_{10}} - K_{-4} \cdot C_{\text{C}_5\text{H}_9} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_{10}^+}$$

Cherchons à exprimer la concentration de chacun des trois constituants électriquement chargée, en fonction de celles des réactifs ou des produits

nous porteurs de charge. Des considérations ci-mentionnées, il en découle :

$$\frac{d C_A^+}{dt} = K_1 \cdot C_R = C_{H^+} - K_2 C_B \cdot C_{RH^+} = 0 \dots\dots\dots (1)$$

d'où $C_{RH^+} = \frac{K_1 \cdot C_R}{K_2 C_B} = \frac{C_H}{K_2 C_B} \dots\dots\dots ()$

La concentration de catalyseur ainsi que celle de l'agent promoteur sont considérées cp comme constantes au cours de toute la réaction

d'où $C_{RH^+} = \frac{K_1}{C_B} \dots\dots\dots (2)$ avec $K_I = \frac{K C_R = CH^+}{K_2}$

de façon analogue, nous avons :

$$\frac{d C_{B^+}}{dt} = K_2 \cdot C_{RH^+} \cdot C_B - K_3 C_B \cdot C_{B^+} + K_4 C_{D^+} \cdot C_B - K_{-4} C_D \cdot C_{B^+} = 0 \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{d C_{D^+}}{dt} = K_3 \cdot C_B \cdot C_{B^+} - K_{-4} C_D \cdot C_{B^+} - K_4 \cdot C_D \cdot C_B = 0 \dots\dots\dots (4)$$

L'addition des deux équations précédentes membre à membre donne :

$$K_2 C_{RH^+} C_B = K_3 C_{B^+} \dots\dots\dots (5)$$

d'où $C_{B^+} = \frac{K_2 C_B C_{RH^+}}{K_3} \dots\dots\dots (5')$

En substituant C_{RH^+} par sa valeur équivalente dans l'expression mentionnée ci-après, il appert que :

$$C_{B^+} = \frac{K_2 K_I}{K_3} \dots\dots\dots (5'')$$

La concentration de l'entité C_{D^+} est déterminée par substitution de C_{B^+} par sa valeur dans l'équation (4).

$$K_4 C_B C_D = K_3 C_B \cdot \frac{K_I K_2 + K_{-4} C_D}{K_3} \cdot \frac{K_I K_2}{K_5}$$

où encore $C_{D^+} = \left(\frac{K_{-4} C_D + K_3 C_B}{K_4 \cdot C_B} \right) \cdot \frac{K_I K_2}{K_5}$

Etant donné que la concentration en cyclohexane est toujours très grande d'une part, il le faible taux de conversion à température légèrement élevée, d'autre part et comme la réaction (3) est suffisamment rapide d'où nous pouvons adapter l'hypothèse simplificatrice suivante :

$$K_3 C_{B^+} \gg K_{-4} \cdot C_D$$

Il s'ensuit alors : $C_{D^+} = \frac{K_3 \cdot K_2 \cdot K_I}{K_4 \cdot K_5}$

L'équation de vitesse de la réaction globale s'écrit :

$$r = K_4 \cdot C_B \cdot \frac{K_2 \cdot K_I \cdot K_3}{K_4 \cdot K_5} - \frac{K_5 \cdot K_2 \cdot K_4}{K_3} \cdot C_D = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot K_I}{K_5} \cdot C_B - \frac{K_5 \cdot K_2 \cdot K_4}{K_3} \cdot C_D = K C_B - K_{-1} C_D$$

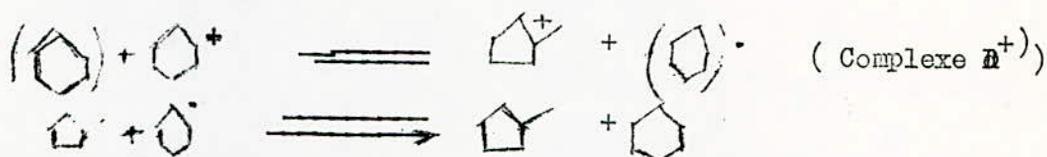
En effet, nous voyons que les constantes de vitesse individuelles sont fonction des termes catalytiques, et qu'elles sont également fonction de k_3, k_4 qui constituent les constantes de vitesse de la réaction directe (3) et de la réaction inverse (4) qui est relativement lente.

8 INTERPRÉTATION DES RESULTATS

La catalyse acide est un mode d'activation qui met en jeu le proton très labile qui peut se fixer sur des structures portantes des doublets libres dans le but d'initier la réaction de propagation de la chaîne. Nous signalons que la réaction en question ne se déroule pas en absence d'impuretés (produits insaturés, halogénures d'hydrocarbures, etc.....).

En présence de promoteurs, la réaction est vite amorcée pour déclencher la réaction de propagation de la chaîne. La réaction directe est contrebalancée par la réaction opposée d'où une étude détaillée est nécessaire pour accomplir le travail.

En fait, les données expérimentales obéissent à une loi cinétique qui concorde avec le mécanisme précédemment proposé. Ce dernier traduit l'ordre "un" déterminé expérimentalement pour chacune des deux réactions (réaction directe et réaction inverse).



Suivant ce mécanisme, le carbocation initialement produit par libération d'un ion hydrure, passe en fait de l'hybridation Sp^3 à l'hybridation Sp^2 caractérisé par sa structure plane. L'instabilité du cycle à six atomes de carbone permet la réduction du nombre d'atomes de carbone constituant le cycle afin d'obtenir un carbocation tertiaire plus stable, ainsi que la diminution des tensions de Baeyer au sein du cycle. Cette étape constitue une réaction irréversible évoluant dans le sens de formation du méthylcyclopentane. Il est intéressant de signaler que le produit de la réaction est un additif aux carburants pour les moteurs à explosion vu son pouvoir antidétonant élevé.

Quant à l'aspect énergétique, l'énergie d'activation de la réaction directe est la résultante des énergies d'activation des différentes réactions élémentaires composant le mécanisme. Celles-ci sont difficiles à évaluer du fait que la durée de vie des entités chargées est extrêmement faible. La valeur de E_a donne une idée sur la taille de la barrière qu'il faut franchir par les molécules afin de donner lieu à la réaction envisagée.

Ainsi la réaction de formation de l'entité chargée  se transforme rapidement et réversiblement en cyclohexane.

Une étude de l'influence de la concentration du catalyseur, à température constante, montre que le taux de conversion varie linéairement pour des concentrations inférieures à 1,2 mole de $AlCl_3$ par litre de cyclohexane.

Et au-delà, le degré de transformation demeure quasiment constant ce qui préconise, à l'échelle industrielle, l'utilisation d'une installation rentable tout en opérant dans la première tranche de la courbe $X=f(C_{cat})$.

Faute de différents types de catalyseur d'isomérisation, une étude comparative de l'activité et de la sélectivité différentielle nous s'est avérée impossible. La seconde tranche où $X=f(C_{cat})$ n'est plus linéaire nous incite à envisager l'accroissement de l'importance de la réaction inverse. Pratiquement, et comme il a été mentionné, les concentrations élevées vont à l'encontre de la production des structures ramifiées.

Au passage, nous constatons que la séparation de l'échantillon injecté en ses différents constituants est due au caractère peu polaire de la phase stationnaire contenue dans la colonne chromatographique. Etant donné que les constituants ont des températures d'ébullition très voisines ce qui a causé énormément de problèmes au cours de l'établissement des conditions opératoires. Nous suggérons à propos de ce point, l'utilisation d'une colonne de silicone grise à 15 % en masse soit S.E 30 (15 % en masse) dont la phase stationnaire est caractérisée par sa basse constante diélectrique (peu polaire) sous une température de colonne voisine de 60 °C et un débit en gaz vecteur égal à 1.4 bar.

CONCLUSION

Pour cette étude cinétique que nous avons réalisée, les différentes parties suivantes s'imposent :

- 1 - Choix de la méthode d'analyse et des conditions opératoires
- 2 - Recherche de la loi de vitesse réactionnelle (directe et opposée).
- 3 - Vérification de la loi d'Arrhenius
- 4 - Etude de l'influence de la concentration du catalyseur sur le taux de conversion
- 5 - Proposition d'un mécanisme réactionnel régissant la réaction globale et compatible avec les résultats expérimentaux

L'évolution de la réaction d'isomérisation du cyclohexane était suivie en présence d'un catalyseur acide (Acide de Lewis) qui, en présence du co-catalyseur, possède une activité particulièrement importante.

Nous signalons au passage, que l'ensemble des expériences sont réalisées dans un intervalle de température restreint (68 - 80 C), avec des concentrations en catalyseur comprises dans le domaine (0,695 - 1,137 mole/l) et sous pression atmosphérique régnant dans le laboratoire.

L'introduction d'impuretés en tant qu'hydrocarbure insaturé en faible quantité au sein du mélange réactionnel nous s'est avérée indispensable pour l'amorçage de la réaction.

Les produits de la réaction prélevés chaque demi-heure sont analysés par une méthode physico-chimique d'analyse dite chromatographique en phase gazeuse.

Le choix des conditions opératoires optimales ainsi que la colonne séparative étaient établis suite à une série de essais qui nous a permis de mettre au point et à deux reprises la séparation effective des deux pics chromatographiques correspondants à chacun des deux constituants. L'avantage du détecteur ultra sensible (F.I.D) est sa sensibilité extrême, aux hydrocarbures et non aux produits minéraux ce qui montre la possibilité de son application dans un large domaine. Sa stabilité est rapidement atteinte.

La loi cinétique a été d'abord établie suite à l'étude de l'influence des différents paramètres sur la variation de la concentration au cours du temps (TC^0 , concentrations du catalyseur, etc..)

Cette loi était retrouvée par le calcul à partir du mécanisme proposé tout en tenant compte des considérations thermodynamiques et structurales simplificatrices et en appliquant parallèlement le principe des concentrations quasi stationnaires aux intermédiaires actifs.

Nous avons pu vérifier la validité de la loi empirique d'Arrhenius au moyen des données expérimentales. Cette loi constitue la base des calculs de la cinétique chimique.

Le fait que les constantes de vitesse figurent dans l'expression de la loi cinétique de la réaction (directe et opposée) sont fonctions de la concentration du catalyseur montre de façon univoque que la vitesse de la réaction croît proportionnellement à la concentration ainsi que le taux de conversion au bout d'un temps fini (avant l'équilibre). Aux températures élevées, les produits de la réaction se trouvent à l'état vapeur ce qui élucide la nature de difficultés qui ont surgi au cours de leur récupération. La réaction d'isomérisation mérite d'être étudiée vu son importance, et d'être exécutée dans le laboratoire pour pouvoir exploiter à profit la réaction en question à l'échelle industrielle afin de synthétiser le produit utilisé comme carburant pour les moteurs à explosion.

PROPOSITIONS /

Nous proposons à l'ensemble des étudiants, en projet de fin d'études, de suivre de suivre cette étude dans le but de fournir des renseignements suffisamment précis aux unités de transformation des hydrocarbures. Le travail doit porter essentiellement sur:

- Etude de l'influence de la nature du catalyseur
- Etude de la réaction inverse à différentes températures dans le but de déterminer les grandeurs thermodynamiques concernant le problème posé et de vérifier le résultats obtenus.
- Les résultats pourront être exploités dans les unités industrielles de transformation des hydrocarbures à chaîne ramifiée (isomérisation).

/ Bibliographie /

- 1-Journal american-"UN STATICAL YEAR BOOK3"
- 2-Chimie du pétrole et du gaz par V.Proskouriakov et A.Drabkine
Edit Mir1981
- 3-Chimie organique 13eme editon A.DeBock Bruzelles 1979
- 4 4-Chemical kinotios and catalysis Par G.M.Panchenkov et V.P. Lobedov
Edition Mir 1976
- 5- Centre de documentation Cinetique chimique:Généralités PAR
Michel et Guy-Marie Côme -depart de chimie-physique des réactions
associées au C.N.R.S.
- 6- Precis de chimie
- 7-Chemical reactor-analysis and design.
- 8- Cinetique chimique Par P.Morlaes et J.C.Morlaes EDITION
VULBERT 1981
- 9 -Chemical engineering kinotios -3eme édition Mo Graw Hill 1981
- 10-Cinetique et dynamique chimiques
- 11-Chemical reaction engineering par Levenspiel
- 12- Les réacteurs chimiques conception/calcul/mise en oeuvre
Par Tranbouze, H.Van Landgehem, J.P.Wauquier Flition Gohnip 1984
- 13-Cinétique des reactions en chaines par
Louis -Rene sochet edition Dunod 1971
- 14-Chimie physique Cours et problèmes tome 1
Mc Graw hill 1982
- 15-Catalytic conversion of hydrocarbons par J.E.Germain
Edition Academic Press . 1969
- Chimie organique Par K.Winnacker et L.KUehler 2 ome partie
Edition Eyrolles
- 17- The canadian Journal of chemical engineering Volume 82
Juin 1984
- 18- Chimie generale cinétique chimique par G.Pannotier et
P.Souchay edition Masson 1964

19- Abrege de chimie analytique .Tome 2 méthodes de séparation par
Mahuzier et M.Hamon Edition MASSON 1978.

20- Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse par J.BUZON

W.Guichard ,J.Lebbe,A.PREVOT J SERPINET,J.TRANCHAND edition Masson 19

21-La chromatographie et ses applications par Alain BERTHILLIER

Edition DUNOD 1972

22-Technologie de la synthèse organique par ukelson.I. (en russe).

Edition moscou 1968

A N N E X E

L'application de la méthode des moindres carrés à l'analyse des données expérimentales.

Le diagramme de régression de y en fonction de x est formé des points moyens conditionnels (x_i, y_i) Il donne une idée la façon dont varié en moyenne la variable y , dite dependante.

Lorsque le diagramme de regression est linéaire ou approximativement linéaire, onpeut s'efforcer de rechercher l'"quation de la droite s'y a justivement Cette droite de regressoin est déterminée par la méthode des moindres carrés? Si l'équation de la droite est :

$$Y = a + b.x$$

et si on dispose d'une série de valeurs observés $(x_i; y_i)$ la somme des carrés des écarts à minimiser est :

$$\sum_{i=1}^n (y_i - Y(x_i))^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a - b x_i)^2$$

Les valeurs x_i y_i étant connues, cette somme est uniquement fonction des paramètres a et b . Le minimum peut donc être déte minée en connulant les dérivées partieïles par rapport à a et par rapport à b on a :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n (y_i - a - b x_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^n \{ x_i (y_i - a - b x_i) \} &\implies \begin{cases} a n + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i \end{cases} \end{aligned}$$

En effectuant la détermination des equations de regression à l'aide des formules, les qui viennent d'être données, on accorde implicitement une même importance à chacune des experiences réalisées . Cette façon de faire ne peut se justifier que si ces points sont tous connus avec une même précision. Pour chaque experience, ces formules sont appliquées pour ajuster la courbe de traitement par la méthode intégrale d'analyse . Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants:

Annexe

Concentration constante: $C_{cat} = 1,042 \frac{\text{mole}}{\text{litre}}$

T_c	68	72	75	79,6
$\sum_{i=1}^n t_i$ (h)	183	183	183	183
$\sum_{i=1}^n t_i^2$	51	51	51	51
$\sum_{i=1}^n t_i \ln C_c$	3,3837	4,2783	5,0683	6,372
$\sum_{i=1}^n \ln C_c$	1,206	1,506	1,779	2,260
$10^2 P(t)$	$6,50t + 0,40$	$8,44t - 0,14$	$10,07t - 0,37$	$12,34t + 0,43$

Température constante: 75°C

C_{cat}	0,695	1,042	1,39	1,737
$\sum_{i=1}^n t_i$ (h)	183	183	183	183
$\sum_{i=1}^n t_i^2$	51	51	51	51
$\sum_{i=1}^n t_i \ln C_c$	4,254	5,0683	5,836	5,591
$\sum_{i=1}^n \ln C_c$	1,508	1,779	1,917	1,9683
$10^2 P(t)$	$8,25t + 0,25$	$10,07t - 0,37$	$13,50t - 5,71$	$11,03t - 0,19$

