55376
1959
3

55 376
1959
3

N° d'ordre
102

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond MAUREL
Ancien élève de l'École Normale Supérieure,
Agrégé de l'Université.

1re THÈSE : ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES CYCLANIQUES DIFFICILEMENT AROMATISABLES.

2e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 OCT. 1959

devant la Commission d'Examen

MM. H. LEFEBVRE, *Président.*
J. E. GERMAIN, J. ROIG } *Examinateurs*

PARIS-LILLE
IMPRIMERIE TAFFIN-LEFORT

1959

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen :

M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée et Chimie de la Houille.

Assesseur :

M. ROUELLE, Professeur de Physique et Électricité industrielles.

Doyens honoraires :

M. CHATELET. M. PRUVOST.

Professeurs honoraires :

MM. ARNOULT
BÉGHIN
CAU
CHAPELON
CHAUDRON
CORDONNIER
DECARRIÈRE
DEHORNE
DOLLÉ
FLEURY
P. GERMAIN
LAMOTTE
LELONG
Mme LELONG
MM. MAZET
A. MICHEL
NORMANT
PARISELLE
PASCAL
PAUTHENIER
PRÉVOST
WIEMANN
ZAMANSKY

Professeurs :

MM. BONNEMAN, Chimie et Physico-chimie industrielles.
BROCHARD, Physique.
CORSIN, Paléobotanique.
DECUYPER, Mathématiques générales.
DEHEUVELS, Analyse Supérieure et Calcul des Probabilités.
DEHORS, Physique industrielle.
Mlle DELWAULLE, Chimie minérale.
MM. DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral.
DUPARQUE, Géologie et Minéralogie.
J. GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique.
HEIM DE BALSAC, Zoologie.
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée.
KAMPE DE FÉRIET, Mécanique des Fluides.
KOURGANOFF, Astronomie.
PARREAU, Mathématiques.
POITOU, Algèbre supérieure.
ROIG, Physique générale.
WATERLOT, Géologie houillère.

Professeurs sans chaire :

MM. BONTE, Géologie appliquée.
DEFRETIN, Zoologie.
DELATTRE, Géologie.
GLACET, Chimie.
LEBÈGUE, Chimie agricole et Botanique. P. C. B.
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides.
PÉREZ, Physique P. C. B.
SAVARD, Chimie générale.

Maîtres de conférences :

MM. ARNAL, Physique.
CERF, Mathématiques.
Mlle CHAMFY, Mathématiques.
MM. HEUBEL, Chimie.
HOUILLON, Zoologie.
LEBRUN, Radioélectricité et électronique.
Mlle MARQUET, Mathématiques.
MM. MARION, Chimie.
MONTREUIL, Chimie biologique.
ROSEAU, Mathématiques.
TILLIEU, Physique théorique.
TRIDOT, Chimie appliquée.
WERTHEIMER, Physique.

Mme BOUCHEZ, *Secrétaire.*

A mes Parents

A ma Femme

A Monsieur J. E. GERMAIN,

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,

qui a inspiré ce travail, et n'a cessé de me guider avec une amicale attention.

Hommage de mon attachement et de ma gratitude.

Ce travail a été effectué en partie au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, en partie au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il me soit parmis ici de rendre hommage à la mémoire de M. le Pr Georges Dupont, Directeur de l'École Normale Supérieure, qui a éveillé mon intérêt pour la Chimie, et a bien voulu m'accepter comme Agrégé-Préparateur.

Je tiens à remercier M. le Pr A. Kirrmann, Directeur adjoint de l'École Normale Supérieure, pour la bienveillance avec laquelle il m'a permis d'utiliser toutes les ressources de son Laboratoire, et M. R. Dulou, qui m'a fait profiter quotidiennement de son expérience et de ses conseils éclairés.

Je remercie également MM. les Professeurs de la Faculté des Sciences de Lille, qui m'ont toujours réservé un accueil bienveillant, et spécialement M. le Doyen H. Lefebvre, et M. J. Roig, qui ont bien voulu faire partie de ce jury, Mlle M.-L. Delwaulle, et M. Ch. Glacet, qui ont manifesté pour mon travail un intérêt constant.

Je ne veux pas oublier mes camarades de Laboratoire, trop nombreux pour être tous nommés. Qu'ils sachent combien j'ai apprécié leurs fréquents témoignages d'amitié.

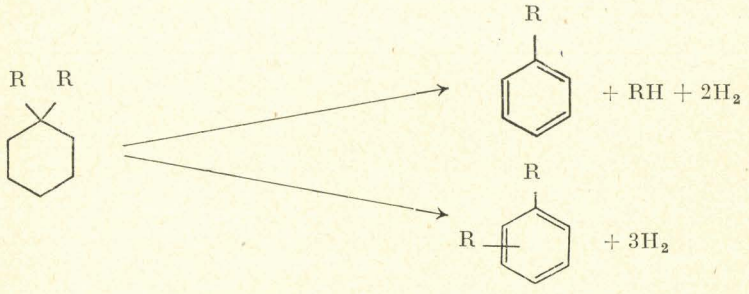
INTRODUCTION

On sait, depuis Sabatier [97], que l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques est une réaction réversible. La réaction inverse, l'aromatisation des hydrocarbures cyclohexaniques, se produit au contact des mêmes catalyseurs, nickel [97], platine, palladium [117], lorsqu'on élève la température, pour déplacer l'équilibre vers les aromatiques.

Cette réaction présente un grand intérêt pour la synthèse des hydrocarbures aromatiques au laboratoire [34, 35, 40] et, industriellement, dans les procédés de « reforming » catalytique [41]. La transformation des produits naturels (terpènes, polyterpènes, stérols, etc...) en aromatiques, simplifie la recherche de la structure du squelette hydrocarboné ; sur ce sujet, une mise au point a été faite par Plattner [90]. Enfin, la réaction n'est possible, en principe, que si le cyclane de départ peut être obtenu par hydrogénation d'un aromatique. C'est là un moyen de séparer, ou de doser, les « hydroaromatiques » dans les mélanges d'hydrocarbures tels que les fractions légères des pétroles [89, 93, 112, 113, 118, 120, 121, 126].

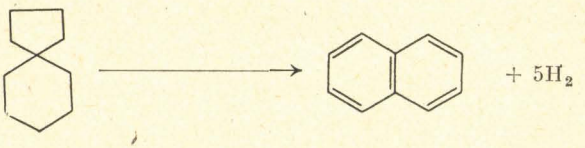
On doit à Zelinskii la mise au point et les premières applications de cette méthode analytique, qu'il a justifiée en montrant que les hydrocarbures cyclohexaniques contenant un carbone quaternaire [119, 127], et les hydrocarbures cyclopentaniques ou cycloheptaniques [117, 118] ne sont pas aromatisés à 300° C.

Les produits naturels contiennent souvent des carbones quaternaires. Leur aromatisation est tout de même possible ; elle est seulement plus difficile, et ne devient notable qu'au delà de 300°. Elle nécessite une rupture de liaison carbone-carbone, et l'élimination, ou la migration de l'un des radicaux liés au carbone quaternaire :



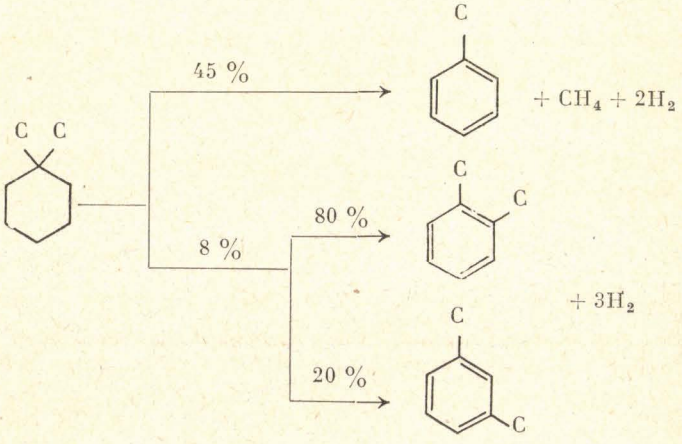
De nombreux cyclohexanes à carbone quaternaire ont été préparés spécialement, et aromatisés, pour savoir quelle est la réaction prépondérante [90]. C'est généralement l'élimination de l'un des radicaux,

sauf dans le cas d'un spiranne [21, 66, 67, 72, 99, 100] qui donne, après isomérisation, un aromatique polynucléaire :

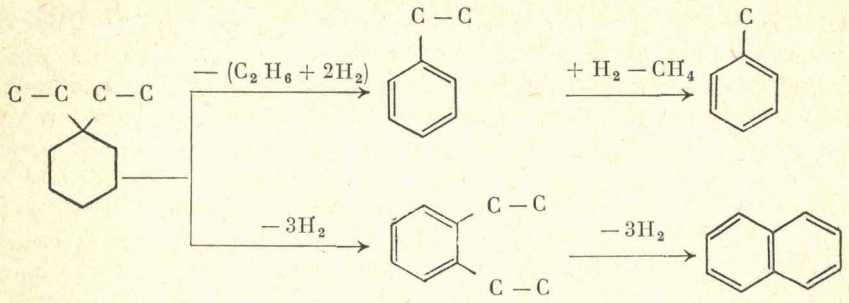


Bien que cela n'ait pas été clairement formulé, le support du catalyseur semble avoir une influence sur sa sélectivité. Adkins et coll. [2, 3, 4] avaient déjà noté que l'isomérisation, sur nickel, est plus importante si le métal est déposé sur kieselguhr. Linstead et Thomas [69] ont fait la même remarque pour le platine et le palladium, sur amiante ou sur charbon, le premier support donnant des catalyseurs plus isomérisants. Pines, Jenkins et Ipatieff [87] ont montré que l'addition d'un halogénure organique au triméthyl-1,1,3 cyclohexane, provoque son isomérisation, sur platine-alumine, et que le catalyseur demeure ensuite isomérisant, même après réactivation par l'oxygène.

Jusque là, l'isomérisation paraissait assez simple, la migration se faisant seulement sur le carbone voisin. Avec des analyses plus fines, les travaux récents de Kazanskii, Khromov, et coll. [54, 60, 63, 80], publiés alors que notre travail était en cours, ont montré que le catalysat est un mélange extrêmement complexe. Ainsi, le diméthyl-1,1 cyclohexane donne du m-xylène, en plus des produits « normaux » : toluène et o-xylène.



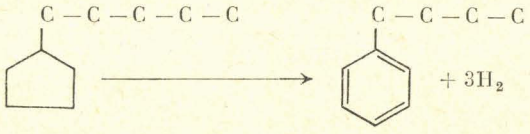
On obtient de même, à partir du diéthyl-1,1 cyclohexane, de l'éthylbenzène et de l'o-diéthylbenzène, produits « normaux », accompagnés de toluène (formé probablement par hydrogénolyse de l'éthylbenzène), et de naphtalène (résultant d'une déshydrocyclisation).



Le méthyl-1 éthyl-1 cyclohexane donne 74 % d'aromatiques contenant, entre autres, de l'o-xylène et du m-xylène. Le mécanisme de leur formation n'est pas évident.

Généralement, les cyclopentaniques ne sont pas aromatisés. Sur platine, on peut les déshydrogéner en cyclopentènes, vers 500° C [81]. Certains catalyseurs isomérisants sont cependant à même de les transformer en benzéniques, à température plus basse. Pines et Ipatieff [86] ont obtenu 85 % de toluène à partir de l'éthylcyclopentane contenant du chlorure de n-propyle, sur platine-alumine, à 330° :

Margolis et Makarova [71] ont transformé le n-pentylcyclopentane en n-butyl benzène (Rdt : 13 à 16 %) sur palladium-amiante, à 330° :



Bien que Khromov et coll. [60], faisant passer le méthyl-1 éthyl-1 cyclopentane sur platine-charbon, en présence d'hydrogène, à 320°, aient aussi observé une aromatisation importante, parallèlement à la réaction principale d'hydrogénolyse, on peut penser que les cyclopentaniques sont plutôt hydrogénolysés, dans les conditions où l'on pourrait espérer les aromatiser [58, 122, 124].

Notons enfin que les cycloheptaniques paraissent s'aromatiser plus facilement [33, 61, 111], mais la réaction n'est pas simple [59, 62]. Il faut prendre des précautions pour préparer les azulènes, et un essai de synthèse de l'heptalène a échoué [45].

Cette revue rapide des travaux antérieurs, où nous n'avons cité que les références les plus typiques, montre que la réaction n'est pas simple avec les hydrocarbures difficilement aromatisables. Si l'on a pu croire

le contraire, le plus souvent, c'est que les moyens d'analyse étaient insuffisants. L'aromatisation est toujours accompagnée d'élimination et d'isomérisation, et l'isomérisation ne donne pas un produit unique.

Nous avons repris cette étude pour tenter de préciser le mécanisme de ces réactions complexes, et l'effet du mode de préparation du catalyseur sur son activité et sa sélectivité. Nous nous sommes limité à l'emploi du platine, qui a été le plus utilisé depuis Zelinskii. Nous avons choisi d'étudier d'abord le cas des hydrocarbures cyclohexaniques portant un carbone quaternaire. Ce choix était heureux : comme nous le verrons, c'est dans ce cas que la réaction principale est la plus facile, et que les réactions secondaires ont le moins d'importance.

Nous avons d'abord fait une étude cinétique de la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane sur platine-alumine (1re partie). Le phénomène étant ainsi précisé, nous avons étudié l'influence du support sur la réaction d'isomérisation du même carbure. Cela nous a conduit à admettre que l'aromatisation se fait par l'intermédiaire d'un éthylénique, hypothèse qui est également valable pour les cyclopentaniques et les bicycliques (2e partie). Enfin, l'étude de la déshydrogénation d'un cyclohexanique simple nous a montré que cette oléfine — si tant est qu'il s'en forme — n'existe alors qu'à une concentration beaucoup plus faible.

PREMIÈRE PARTIE

Étude cinétique de la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane sur platine-alumine

CHAPITRE I

Expériences préliminaires

Kazanskii et Liberman [54] ont étudié en détail la déshydrogénation du diméthyl-1,1 cyclohexane, sur platine-charbon, à 300°.

Le rendement en aromatiques est à peu près proportionnel au temps de contact : 40 % pour 50 mn, 51 % pour 68 mn.

Les aromatiques contiennent du toluène (élimination) et des xylènes (isomérisation), dans le rapport de 5 à 1.

On ne trouve que de l'o- et du m-xylène, et pas de p-xylène, ni d'éthylbenzène. L'o-xylène, produit par migration d'un méthyle sur le carbone voisin, est le produit le plus abondant (80 %).

Il nous a paru nécessaire de préciser ces résultats par une étude plus serrée de la variation du taux de transformation et du taux d'isomérisation, en fonction de la température et du temps de contact.

Après une synthèse laborieuse du diméthyl-1,1 cyclohexane, nous avons préféré utiliser le triméthyl-1,1,3 cyclohexane, dont la préparation est facile, en grandes quantités, à partir de l'isophorone, produit commercial.

Comme catalyseur, nous avons choisi le platine-alumine, qui, d'après Ipatieff [47, 48] donne également peu d'isomérisation, et qui est susceptible d'être réactivé par traitement à l'oxygène.

1) Appareillage

Comme les auteurs précédents, nous avons travaillé à pression normale, avec un réacteur en continu, dans lequel le catalyseur est maintenu à température constante (fig. 1).

Le liquide est injecté à une vitesse connue à l'aide d'un dispositif à seringue dont le piston est poussé à une vitesse uniforme et réglable par un moteur synchrone à démultiplication variable. Le carbure est vaporisé et préchauffé avant de rencontrer le catalyseur. A la sortie

du four, un réfrigérant condense le catalysat liquide. On mesure le débit des gaz, que l'on recueille éventuellement.

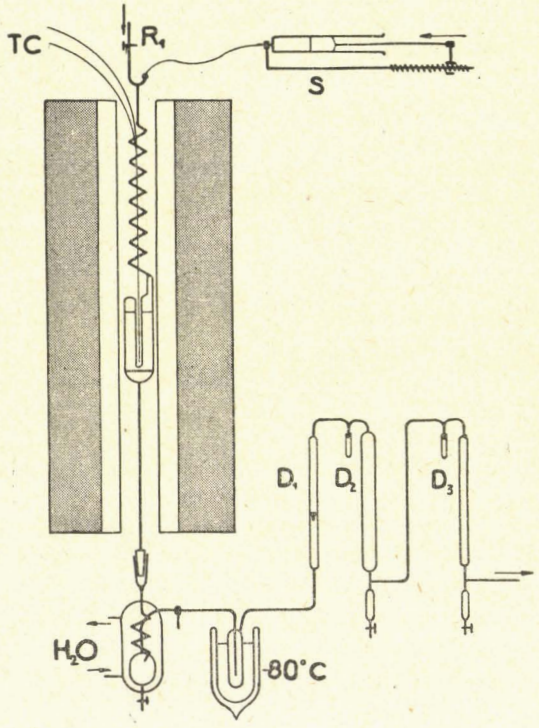
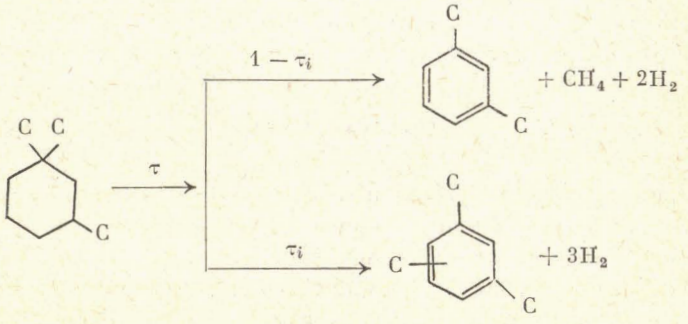


FIGURE 1.
Schéma de l'appareillage :
D_1 : Débitmètre à bille.
D_2, D_3 : Débitmètres à bulle.

2) MÉTHODE DE MESURE

La réaction s'écrit :



Nous désignerons par τ le taux de déshydrogénation, $(0 < \tau < 1)$ et par τ_i le taux d'isomérisation. $(0 < \tau_i < 1)$.

1 mole d'hydrocarbure donne ainsi, après réaction, un catalysat composé de :

$1 - \tau$ moles d'hydrocarbure n'ayant pas réagi.

τ moles d'aromatiques, comprenant :

$\tau\tau_i$ moles d'aromatiques en C_9 (isomérisation),

$\tau(1 - \tau_i)$ moles de xylène (élimination).

Il se dégage 3τ moles de gaz, composées de :

$\tau(2 + \tau_i)$ moles d'hydrogène,

$\tau(1 - \tau_i)$ moles de méthane.

On voit que la mesure du débit des gaz et l'analyse de leur teneur en méthane permettent d'atteindre τ et τ_i.

Nous avons généralement calculé τ d'après le débit de gaz. Le débitmètre utilisé (à bulle de savon) permet une mesure assez précise du débit moyen pour un intervalle de temps de l'ordre de 2 minutes. Pour déterminer τ_i nous n'avons que rarement utilisé l'analyse des gaz. En effet, on ne peut prélever un échantillon de gaz que lorsque l'appareil a été soigneusement purgé. Cela nécessite une expérience assez longue, pendant laquelle la baisse d'activité du catalyseur peut être importante. D'autre part, on ne peut pas ainsi connaître la composition des aromatiques en C_9. Il faut pour cela faire une analyse des liquides, qui donne aussi bien τ et τi.

L'analyse des liquides a été effectuée par chromatographie en phase vapeur, après étalonnage avec des mélanges de composition connue. Les valeurs ainsi obtenues ont toujours été en accord avec les mesures faites sur les gaz : l'écart sur τ n'a jamais dépassé $\pm$ 0,03.

3) Catalyseur

Dans quelques expériences préliminaires, nous avons pris, comme catalyseur, une alumine en billes (3 à 5 mm), contenant 5 % de son poids de platine, déposé par imprégnation. Nous avons remarqué que l'activité est meilleure, en moyenne, pour une même quantité de platine, si la dimension des grains d'alumine est plus faible. Ceci est probablement dû aux phénomènes de diffusion. Nous avons choisi finalement une alumine en poudre, passant entre les tamis 20 et 21 (0,08 — 1 mm).

La littérature indique en général une teneur en platine de 5 à 10 % en poids [86, 88]. Nous avons trouvé que l'activité spécifique est meilleure pour une teneur plus faible, voisine de 1 %.

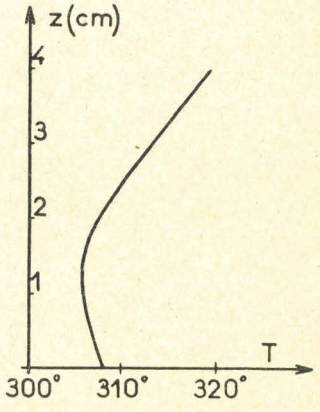
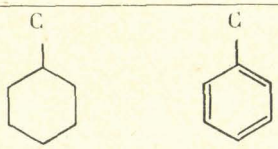
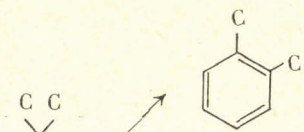
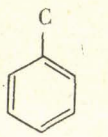


Figure 2.
Profil de température dans le lit de catalyseur.

La réaction de déshydrogénation est endothermique (Tableau 1).

TABLEAU 1

Réaction	ΔH^o à 600 °K calculé d'après (8)
$+ 3H_2$	52,3 Kc
 $+ 3H_2$	51,4 Kc
 $+ 3H_2$	50,5 Kc
 $+ CH_4 + 2H_2$	38,6 Kc

La température baisse au cours de la réaction et n'est pas uniforme dans le lit du catalyseur (fig. 2). Pour atténuer cet effet, nous avons favorisé les échanges thermiques, en diluant le catalyseur de la même alumine qui est utilisée comme support. Nous avons, de plus, diminué la quantité de catalyseur, et, proportionnellement, la vitesse d'injection, pour abaisser le rendement horaire, tout en conservant un taux de transformation de l'ordre de 20 à 50 %. Dans les mesures cinétiques, la baisse de température n'a jamais dépassé 2°, vers 320° C.

La température est mesurée, à 1° près, au fond du réacteur. D'après la courbe précédente, c'est à peu près la température moyenne du catalyseur.

CHAPITRE II

L'encrassement du catalyseur

1) Le phénomène d'encrassement

Ayant mis au point la méthode expérimentale, nous avons voulu entreprendre une étude cinétique. Nous avons remarqué d'abord que l'activité du catalyseur ne demeure pas constante, mais décroît rapidement avec le temps (fig. 3). Nous avons pu faire les observations suivantes :

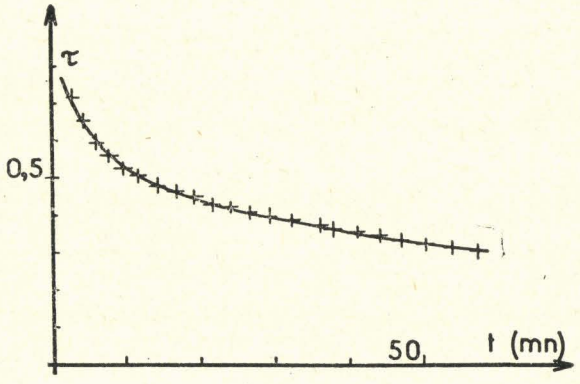


Figure 3.
Variation du taux de transformation avec le temps,
à température et vitesse de liquide constantes (300°, 6,1 cm³/h).

a) Le taux de transformation τ, à température et vitesse d'injection constantes, décroît régulièrement jusqu'à zéro et n'atteint pas un palier. La variation de τ en fonction du temps suit la loi hyperbolique :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + et \qquad \tau_0, e, = \text{ctes (fig. 4)}$$

b) Le catalyseur reprend son état initial par réactivation à l'oxygène. A la suite de nombreux essais, nous avons choisi les conditions suivantes : passage d'oxygène à 250° pendant 2 heures, puis, après purge à l'azote, passage d'hydrogène à la même température pendant deux heures. Si la température est inférieure à 200°, la réactivation est incomplète. Si elle dépasse 300°, le catalyseur subit une transformation irréversible et perd de son activité.

c) Pendant le passage de l'oxygène, il se dégage du gaz carbonique et de l'eau, que nous avons pu doser par absorption sur anhydrone et ascarite. La désactivation du catalyseur se produit donc par dépôt de

produits hydrocarbonés peu volatils. C'est le phénomène que Sabatier [96] a désigné sous le nom d'*encrassement* du catalyseur.

d) L'importance du dépôt augmente avec la durée du fonctionnement, et sa composition évolue avec le temps et l'atmosphère gazeuse.

Nous avons étudié un catalyseur contenant 180 mg de platine, déposé sur alumine (teneur : 2 %), encrassé par déshydrogénation à 300°.

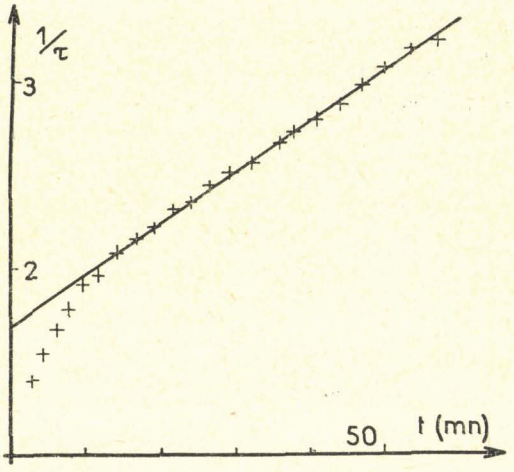


Figure 4.
Variation de $1/\tau$ en fonction du temps (données de la fig. 3).

Après 3 heures de réaction, et une nuit sous azote, la réactivation libère 1,58 10^{-3} moles de CO_2, et 0,89 10^{-3} moles de H_2O, soit 1,7 atomes de carbone pour 1 atome de platine. La formule du dépôt serait : $(CH_{0,56})_n$.

Après 1 h 30 mn de déshydrogénation, on a trouvé 1,2 atomes de carbone par atome de platine, et, comme formule, $(CH_{0,3})_n$.

Toujours après 1 h 30 mn, mais en laissant ensuite le catalyseur sous hydrogène, le dépôt est moins abondant (0,5 atomes de carbone par atome de platine) et plus riche en hydrogène : $(CH_{0,9})_n$.

Bien que le dépôt soit très important, par rapport à la quantité de platine, le catalyseur est loin d'être totalement encrassé : après 3 h de déshydrogénation, le rendement est passé seulement de 80 à 50 %.

e) Cette évolution du dépôt, lorsqu'il est maintenu sous hydrogène, ou sous azote, se retrouve sur l'activité du catalyseur, dans les expériences suivantes :

On trace une courbe d'encrassement (taux de transformation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane en fonction du temps) pendant 1 h. On laisse ensuite le catalyseur sous hydrogène pendant 5 à 12 h., puis on reprend la déshydrogénation. La deuxième courbe d'encrassement

n'est pas dans le prolongement de la première (fig. 5). Le traitement à l'hydrogène a libéré une partie de la surface encrassée, et réactivé partiellement le catalyseur. On peut répéter indéfiniment cette expérience, mais la réactivation n'est jamais complète (fig. 5), la limite étant pratiquement atteinte après deux heures sous hydrogène.

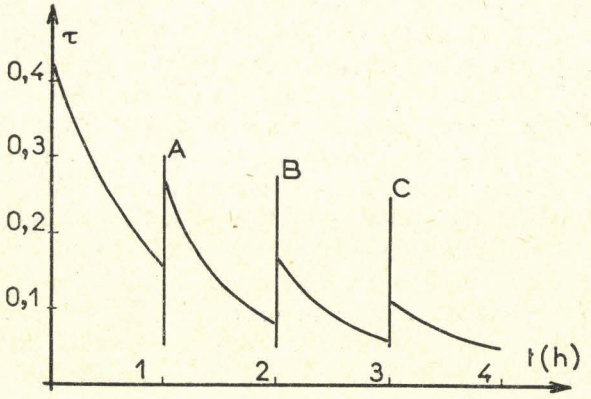


FIGURE 5.

Réactivations partielles par l'hydrogène.
— A : 12 heures sous hydrogène.
— B : 9 heures sous hydrogène.
— C : 12 heures sous hydrogène, puis 2 heures sous azote.

Si le catalyseur est maintenu sous azote, son activité continue de décroître après le tracé de la première courbe d'encrassement, et la deuxième courbe débute plus bas (fig. 6). Le dépôt formé peut donc évoluer, en atmosphère neutre, en occupant une partie de la surface restée libre, mais cette transformation est réversible : un traitement à l'hydrogène annule l'effet de l'azote (3e courbe, fig. 6). Au contraire, le dépôt traité à l'hydrogène ne peut plus se modifier : un passage d'azote après l'hydrogène est sans effet sur l'activité du catalyseur (4e courbe, fig. 5).

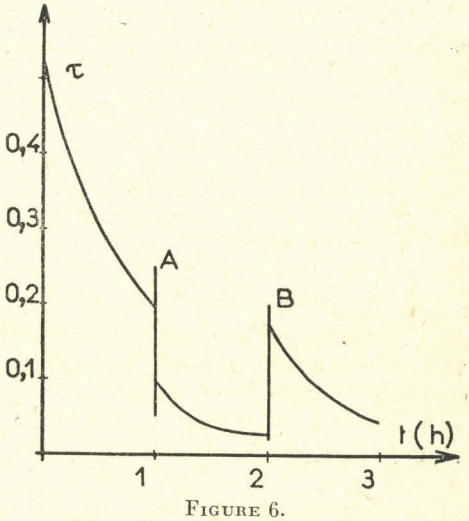


FIGURE 6.
Désactivation par l'azote.
— A : 2 heures sous azote.
— B : 12 heures sous hydrogène.

f) L'encrassement ne paraît pas dû à une impureté contenue dans l'hydrocarbure de départ : celui-ci a été préparé par diverses

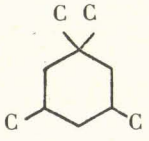
méthodes, purifié de diverses façons (voir partie expérimentale) et les divers échantillons nous ont toujours donné la même vitesse d'encrassement.

Il ne se manifeste pas seulement dans la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane : nous l'avons observé par la suite avec tous les carbures difficilement aromatisables. Nous l'avons provoqué aussi par passage de carbures aliphatiques sur le catalyseur : après le tracé d'une première courbe d'encrassement pendant une heure, le catalyseur est maintenu sous hydrogène pendant au moins deux heures. Son activité peut alors être estimée d'après les expériences précédentes (fig. 5). On fait passer un hydrocarbure non aromatisable pendant une heure. Après ce traitement, la désactivation du catalyseur est complète : il a perdu toute activité pour la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane. Nous avons, par exemple, obtenu ce résultat avec l'heptane.

D'après Jenkins et Rideal [50], le dépôt qui se forme sur nickel en présence d'éthylène a la formule brute de l'acétylène : $(CH)_n$. Nous avons cherché si l'encrassement ne serait pas caractéristique des carbures possédant l'enchaînement — CH_2-CH_2 —, susceptible de donner une liaison acétylénique. Il n'en est rien : nous avons préparé dans ce but le diméthyl-2,4 pentane :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

qui ne présente pas cet enchaînement ; il produit un encrassement total dans les conditions ci-dessus. Du reste, le tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexane,



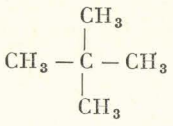
dont la formule ne présente pas non plus de groupement — CH_2-CH_2 —, donne, par déshydrogénation, une vitesse d'encrassement comparable à celle du triméthyl-1,1,3 cyclohexane.

Dans tous les cas, l'encrassement est partiellement réversible par traitement à l'hydrogène. Il est d'ailleurs moins rapide, au cours de la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane, si le carbure est injecté en présence d'hydrogène, comme le montrent les courbes d'encrassement de la figure 7.

Le méthane est le seul hydrocarbure pour lequel nous ayons trouvé que l'encrassement est totalement réversible sous hydrogène ; il se produit aussi plus lentement. Après déshydrogénation pendant une heure, et stabilisation du dépôt par un séjour de deux heures sous hydrogène, le passage de méthane pendant une heure provoque un encrassement incomplet, qui disparaît au cours de la déshydrogénation

suivante, sous l'effet de l'hydrogène produit dans la réaction (fig. 8).

Nous avons alors préparé du néopentane :



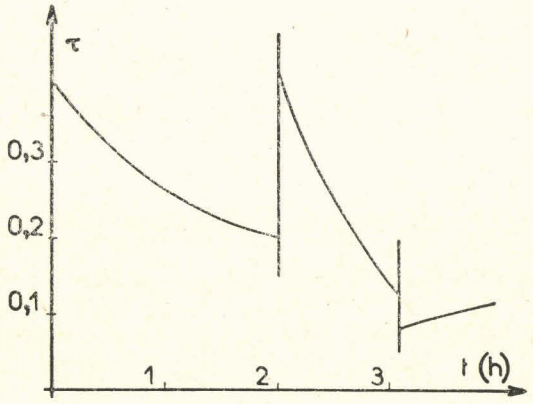


FIGURE 7.

1re courbe : triméthyl-1,1,3 cyclohexane, dilué d'hydrogène (5 moles H_2 par mole de carbure).

2e courbe : carbure seul.

3e courbe : carbure en présence d'hydrogène (même rapport).

On pouvait attendre que ce carbure se comporte comme le méthane, puisqu'il ne comporte que des carbones primaires. Ce n'est pas le cas :

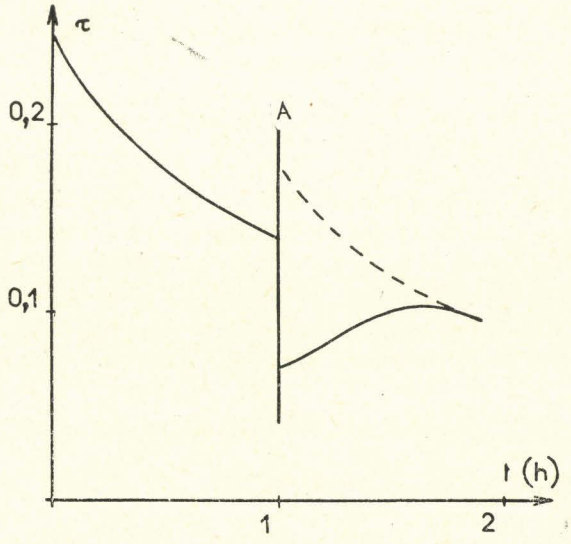


FIGURE 8.

-- A : 2 heures sous hydrogène, puis 1 heure sous méthane

comme les autres aliphatiques, il provoque en une heure une désactivation totale.

Enfin, l'encrassement est beaucoup plus rapide avec les éthyléniques, comme l'avaient noté Shuikin et coll. [103]. C'est ce que montre la courbe de la figure 9, tracée par déshydrogénations successives du saturé et de l'éthylénique de même structure :

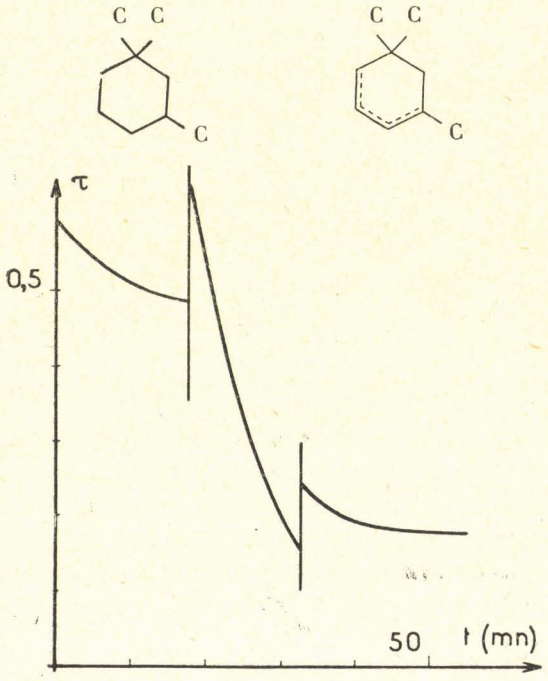


Figure 9.

1re courbe : Déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane.
2e courbe : Déshydrogénation de l'éthylénique.
3e courbe : Déshydrogénation du saturé.

Ces remarques nous ont conduit, après d'autres auteurs [42, 92], à supposer que l'encrassement se fait par polymérisation à la surface du catalyseur. Cette hypothèse explique, en effet, qu'il se produise avec tous les hydrocarbures, sauf le méthane, et que sa vitesse soit plus élevée avec les oléfines, plus faible en présence d'hydrogène. Elle nous a permis, en outre, de rendre compte de la forme des courbes d'encrassement.

2) Cinétique de l'encrassement

Il n'est pas douteux que l'encrassement est un phénomène général pour toutes les réactions de contact des hydrocarbures, qui, pour cette raison, sont faites industriellement sous pression d'hydrogène, ou en présence de vapeur d'eau.

On l'a signalé, par exemple :

— Dans la réaction d'échange $C_2H_6 — D_2$ sur Ni [76].

— Dans la chimisorption de l'éthylène sur Pd [104] ou Ni [57].

— Dans l'hydrogénation de l'éthylène sur Ni [50, 98].

— Dans l'hydrogénation du propyne sur Ni, Pt, Pd [18].

— Dans la déshydrogénation des alcools sur Cu [31].

— Dans la déshydrogénation des carbures sur Pt ou Pd [35].

Mais sa cinétique a été rarement étudiée.

Herington et Rideal [42] ont trouvé une loi exponentielle pour la diminution d'activité des catalyseurs de déshydrocyclisation des paraffines, tels que l'oxyde de chrome sur alumine. Plus récemment, Pozzi et Rase [92] ont obtenu une loi hyperbolique analogue à la nôtre pour la désactivation du nickel-alumine dans l'hydrogénation de l'isobutène. Ces auteurs interprètent l'encrassement par une réaction de polymérisation des hydrocarbures adsorbés sur la surface active, selon une loi du second ordre. Mais leurs calculs conduisent uniquement à une loi exponentielle. En reprenant les mêmes hypothèses, nous avons pu justifier la loi hyperbolique.

La vitesse de polymérisation est, à chaque instant, proportionnelle au nombre de paires de molécules adsorbées sur des sites voisins. Désignons par N_0 le nombre initial de sites sur la surface active, et par N_t le nombre de sites non encombrés par les polymères à l'instant t. Le carbure adsorbé occupe une fraction θ constante des sites actifs : au total θN_t sites. θ serait par exemple donné par l'isotherme de Langmuir.

Les n voisins d'un site quelconque se répartissent en :

$n(N_0 — N_t)/N_0$ bloqués par les polymères,

$n\theta N_t/N_0$ occupés par des molécules d'hydrocarbure.

Le nombre de paires de molécules adsorbées sur des sites voisins est donc :

$$\frac{n}{2}\theta^2\frac{N_t^2}{N_0},$$

et la vitesse de disparition des sites actifs par polymérisation est :

$$-\frac{dN_t}{dt} = k\theta^2\frac{N_t^2}{N_0}$$

La surface (N_t) diminue selon la loi hyperbolique :

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{N_0} + \frac{k\theta^2}{N_0}t.$$

Pour que la variation de τ soit de la même forme, il faut et il suffit qu'il existe une relation linéaire entre les inverses de τ et de N_t :

$$\frac{1}{\tau} = a + \frac{b}{N_t}.$$

Une telle relation n'a pas de justification théorique. mais c'est une approximation ajustable par deux coefficients : elle doit être correcte dans un large intervalle de valeurs de τ. Expérimentalement, nous l'avons vérifiée, par exemple, pour une variation de τ de 5 à 30 %, t atteignant 3 heures.

L'interprétation précédente rend compte de la forme de la courbe d'encrassement, mais risque de donner une idée fausse de l'état du catalyseur encrassé. En effet, nous avons montré ci-dessus que le dépôt est susceptible d'évoluer :

— sous hydrogène, en libérant une partie de la surface encrassée,

— sous azote, en occupant une partie de la surface restée libre.

Il est d'autre part trop important pour qu'on puisse admettre qu'il constitue une seule couche sur la surface du catalyseur. On a trouvé, en effet, ci-dessus, qu'il contient plus d'un atome de carbone par atome de platine, c'est-à-dire beaucoup plus d'atomes de carbone que d'atomes de platine exposés à la surface des cristallites, et ceci bien avant que la désactivation du catalyseur soit complète.

Le phénomène d'encrassement n'est donc pas aussi simple, et la polymérisation que nous avons admise ci-dessus n'en constitue probablement que la première étape.

CHAPITRE III

Influence de la concentration en platine

La loi d'encrassement que nous avons établie nous permet de caractériser un catalyseur par la valeur des deux constantes τ_0 et e dans des conditions données de température et de temps de contact.

TABLEAU 2

Catal. n°	Teneur en Pt	τ_0	$e(mn^{-1})$
1	0,1 %	0,33	0,076
2	0,2 %	0,35	0,041
3	0,35 %	0,36	0,050
4	0,5 %	0,50	0,008
5	0,56 %	0,44	0,021
6	0,82 %	0,49	0,018
7	1 %	0,57	0,012
8	1 %	0,58	0,014
9	1 %	0,45	0,014
10	1,4 %	0,59	0,013
11	2 %	0,49	0,016
12	3 %	0,60	0,013
13	5 %	0,42	0,024
14	7,2 %	0,33	0,25
15	10 %	0,24	0,20

Nous avons voulu étudier l'effet de la teneur en platine sur l'activité et la vitesse d'encrassement des catalyseurs platine-alumine, dans la réaction de déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane : dans certains cas, l'activité ou la sélectivité varient sensiblement avec la teneur en platine [36, 65].

Le tableau 2 contient les valeurs de τ_0 et e pour une série de catalyseurs préparés selon le même mode opératoire et essayés dans les mêmes conditions.

On les a préparés en imprégnant l'alumine avec une solution d'acide chloroplatinique, les quantités utilisées déterminant la teneur en platine sur le support. Les catalyseurs utilisés dans les essais sont obtenus en mélangeant de l'alumine imprégnée de platine et de l'alumine vierge dans des proportions telles que tous les catalyseurs contiennent finalement la même quantité d'alumine (22,5 g) et la même quantité de platine (22,5 mg). Le platine est ainsi dispersé sur le support avec une teneur différente dans chaque cas, mais tous les catalyseurs occupent le même volume, utilisent la même surface pour les échanges thermiques, et présentent la même perte de charge au cours des essais.

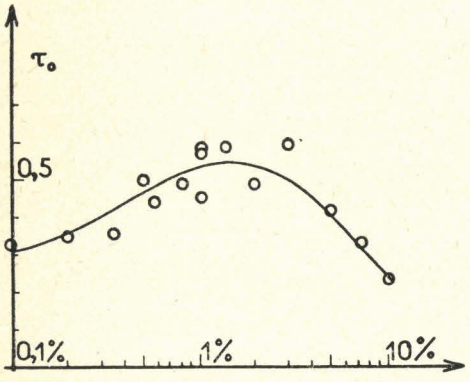


FIGURE 10.
Activité des catalyseurs platine-alumine en fonction de la teneur en platine.

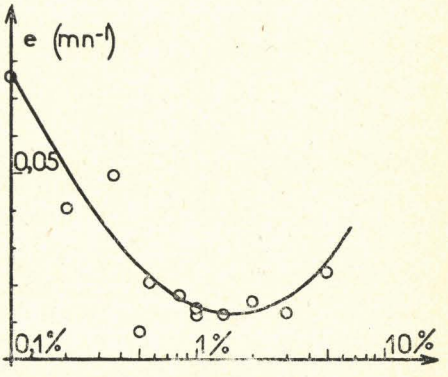


FIGURE 11.
Coefficient d'encrassement des catalyseurs platine-alumine, en fonction de la teneur en platine.

L'activité, pour une même quantité de platine, passe par un maximum vers 1 % (fig. 10) ; c'est la teneur que nous avons adoptée. Le coefficient d'encrassement e présente un minimum dans la même région (fig. 11). De façon générale, les catalyseurs les plus actifs sont les moins empoisonnables. Cela peut être simplement dû au fait que la vitesse d'encrassement diminue lorsque la teneur en hydrogène augmente dans la phase gaz.

Les valeurs obtenues sont assez dispersées : malgré la simplicité apparente de cette préparation de catalyseurs, il est très difficile de la reproduire exactement. Quand nous avons voulu obtenir plusieurs catalyseurs identiques, nous les avons préparés et réduits en un seul lot.

CHAPITRE IV

Cinétique de la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane

Nous avons choisi, parmi les précédents, le catalyseur n° 5, d'activité moyenne. Ce catalyseur contenait 22,5 mg de platine, déposé sur 4 g d'alumine. Il avait été dilué de 18,5 g d'alumine.

TABLEAU 3

N°	T(°C)	S(cm³/h)	τ	$\Delta\tau$	$\text{Log}\frac{1}{1-\tau} - 0{,}75\,\tau$	Log k	$10^3/T$	1/S
1	319	6,1	0,410	0,009	0,220	+ 0,295	1,689	0,164
6	320	6,1	0,427	0,013	0,237	+ 0,367	1,686	0,164
9	320	6,1	0,426	0,013	0,236	+ 0,363	1,686	0,164
14	320	6,1	0,418	0,013	0,234	+ 0,357	1,686	0,164
7	319	10,7	0,329	0,011	0,152			0,094
8	323	17,2	0,218	0,010	0,082			0,058
10	322	10,7	0,34	0,03	0,160			0,094
11	320	4,0	0,532	0,006	0,362			0,25
2	308	6,1	0,283	0,007	0,120	— 0,308	1,721	0,164
3	299	6,1	0,207	0,005	0,077	— 0,760	1,748	0,164
4	287	6,1	0,159	0,006	0,054	— 1,112	1,786	0,164
5	330	6,1	0,575	0,007	0,424	+ 0,951	1,658	0,164
12	302	6,1	0,233	0,005	0,090	— 0,594	1,739	0,164
13	291	6,1	0,168	0,004	0,058	— 1,040	1,773	0,164

Le tableau 3 résume les essais effectués à diverses températures et à diverses vitesses de passage. Chaque valeur est obtenue par extrapolation à l'origine à l'aide d'une courbe d'encrassement. Les numéros correspondent à l'ordre chronologique des essais. L'imprécision indiquée sur τ résulte d'une estimation lors de l'extrapolation graphique.

La première série de mesures (n^{os} 1, 6, 9, 14) montre que le catalyseur reprend bien son activité initiale après chaque réactivation.

La deuxième série (n^{os} 7, 8, 10, 11) donne la variation du taux de transformation avec la vitesse d'injection du carbure, à température constante.

Dans l'hypothèse d'une réaction hétérogène du premier ordre cinétique, la loi de variation du taux de conversion avec la vitesse d'injection S doit être de la forme : [52, 95]

$$\text{Log}\frac{1}{1-\tau} - a\tau = \frac{k}{S}.$$

Cette loi est convenablement vérifiée, à 320° C, par les données des première et deuxième séries, en prenant :

$$a = 0{,}75 \qquad k = 1{,}4$$

(avec les unités employées ici) (fig. 12).

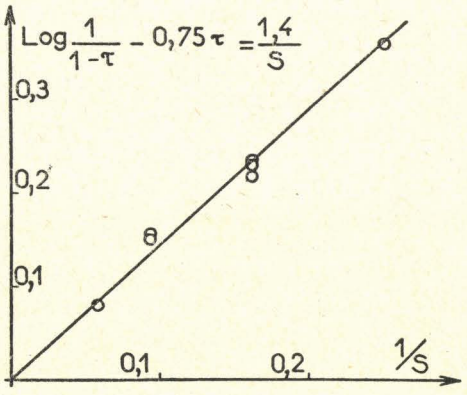


FIGURE 12.

La valeur $a = 0{,}75$ est donnée par la théorie pour une réaction de décomposition en phase gaz, donnant 4 moles pour une mole, si les gaz sont peu adsorbés sur le catalyseur.

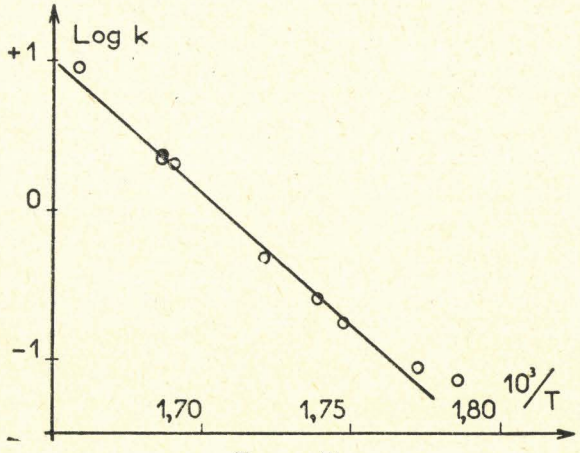


FIGURE 13.

L'équation précédente nous permet de calculer la constante de vitesse k aux diverses températures, à partir des résultats de la troisième série (nos 2, 3, 4, 5, 12, 13). Le graphique d'Arrhénius, Log k, 1/T, conduit à l'énergie d'activation approchée : E = 36 kcal (fig. 13).

Avec ces valeurs de a et E, nous pouvons corriger les points des

deux premières séries, qui ne correspondent pas tous à T = 320° C, selon la formule :

$$d\tau = \frac{E}{RT^2} \frac{\text{Log}\dfrac{1}{1-\tau} - a\tau}{\dfrac{1}{1-\tau} - a} dT.$$

Après cette correction, nous avons repris la détermination de a par la méthode des moindres carrés, et obtenu :

$$a = 0{,}77.$$

Cette nouvelle valeur a été à son tour utilisée pour calculer k aux diverses températures, dans la troisième série d'essais. Le graphique d'Arrhénius ainsi corrigé donne une valeur de l'énergie d'activation E = 34,2 kcal. (moindres carrés) si voisine de la précédente qu'une nouvelle itération ne nous a pas semblé indispensable.

La déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane est donc une réaction du premier ordre cinétique. L'énergie d'activation est supérieure d'une vingtaine de kilocalories à celle de la déshydrogénation des cyclohexanes sans carbones quaternaires, qui donnent 12 à 18 kcal. [12, 13, 14, 15, 19, 109].

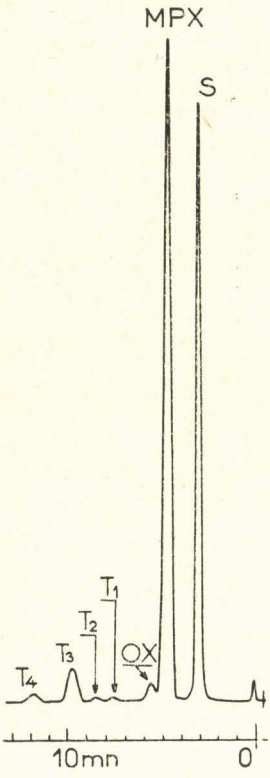


FIGURE 14.
Déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane, sur platine-alumine, à 320°.
S = Carbure saturé de départ.
MPX = m-xylène.
OX = o-xylène.
T_1 = m- ou p-éthyltoluène.
T_2 = mésitylène, ou o-éthyltoluène.
T_3 = pseudocumène.
T_4 = hémimellitène.
La sensibilité, au passage des aromatiques en C_9, peut être multipliée par 32.

Le résultat ci-dessus a été obtenu par la seule mesure du débit de gaz, et intéresse la réaction globale de déshydrogénation, qui comporte en fait deux réactions parallèles :

— Déshydrogénation avec élimination de méthane.

— Déshydrogénation avec isomérisation.

L'analyse des liquides montre que le catalysat a une composition relativement simple ; il comprend :

— du triméthyl-1,1,3 cyclohexane qui n'a pas réagi,

— du m-xylène, résultant de la réaction d'élimination,

— des aromatiques en C_9, formés par isomérisation.

A la chromatographie en phase vapeur, sur phtalate de nonyle, ces derniers se répartissent en quatre pics (fig. 14) qui sont, respectivement :

— m- et p-éthyltoluène,

— mésitylène et o-éthyltoluène,

— pseudocumène,
— hémimellitène.

La composition d'un catalysat typique est donnée par le tableau 4. On remarque que la déméthylation est la réaction prépondérante. Parmi les aromatiques en C_9, le pseudocumène et l'hémimellitène sont les produits principaux. Il n'y a pas de cumène, ni de n-propylbenzène.

TABLEAU 4.

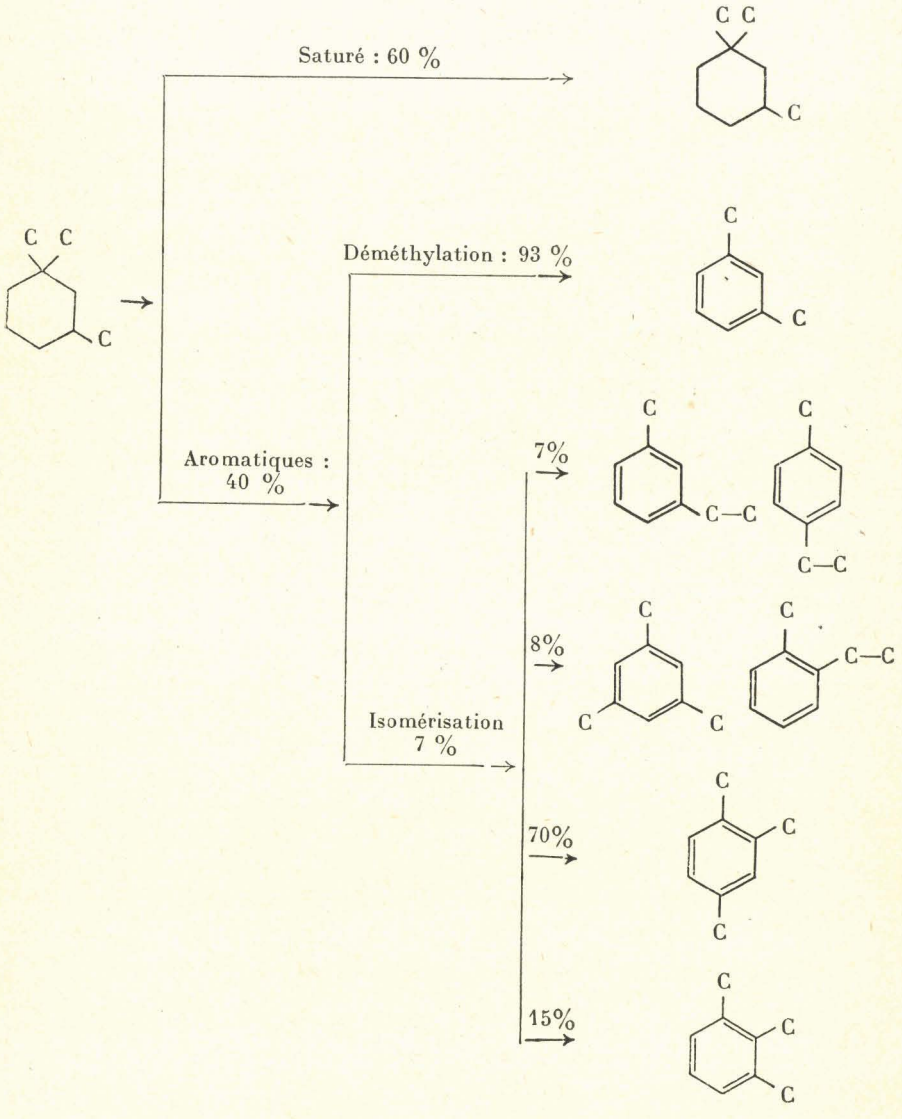


TABLEAU 5

Courbe n°	Fraction n°	τ	τ_i
1	1	0,353	0,071
	2	0,313	0,065
	3	0,285	0,062
	4	0,264	0,063
	5	0,245	0,058
6	1	0,362	0,070
	2	0,320	0,065
	3	0,289	0,062
	4	0,263	0,056
	5	0,244	0,056
14	1	0,366	0,071
	2	0,311	0,068
	3	0,276	0,063
	4	0,262	0,058
	5	0,242	0,060

TABLEAU 6

Courbe n°	Fraction n°	τ	τ_i
7	1	0,206	0,054
	2	0,170	0,053
	3	0,144	0,054
	4	0,119	0,049
	5	0,097	0,045
8	1	0,093	0,044
	2	0,062	0,038
	3	0,042	0,030
	4	0,033	0,027
	5	0,023	0,022
	6	0,015	0,015
	7	0,011	0,008
10	1	0,229	0,058
	2	0,191	0,053
	3	0,163	0,052
	4	0,132	0,051
	5	0,110	0,047
	6	0,091	0,043
11	1	0,490	0,085
	2	0,442	0,079
	3	0,401	0,073
	4	0,369	0,071
	5	0,346	0,066
	6	0,326	0,064

TABLEAU 7

Courbe n°	Fraction n°	τ	τ_i
2	1	0,250	0,074
	2	0,226	0,067
	3	0,201	0,060
	4	0,187	0,058
	5	0,177	0,054
	6	0,161	0,054
3	1	0,213	0,077
	2	0,174	0,066
	3	0,150	0,060
	4	0,134	0,054
	5	0,126	0,052
	6	0,113	0,048
4	1	0,151	0,073
	2	0,122	0,065
	3	0,107	0,058
	4	0,095	0,052
	5	0,089	0,050
	6	0,082	0,048
	7	0,074	0,045
5	1	0,478	0,071
	2	0,415	0,066
	3	0,374	0,062
	4	0,339	0,059
12	1	0,213	0,074
	2	0,178	0,068
	3	0,165	0,051
	4	0,152	0,062
	5	0,140	0,055
13	1	0,142	0,076
	2	0,123	0,069
	3	0,110	0,060
	4	0,100	0,056
	5	0,093	0,054
	6	0,089	0,051

Nous avons déterminé le taux d'isomérisation τ_i par chromatographie en phase vapeur, sur chacune des fractions liquides recueillies lors du tracé des courbes d'encrassement précédentes. Les valeurs obtenues sont données dans les tableaux 5, 6 et 7, pour les trois séries. Elles permettent de tracer les courbes de la figure 15, qui donnent l'évolution de la composition de la phase gaz avec le taux de transformation.

La courbe de la figure 16 représente la variation de τ_i en fonction de τ à la température de 320° C (tableaux 5 et 6).

Les points obtenus à diverses vitesses se placent sur une même courbe : à une température donnée, le taux d'isomérisation ne dépend que de τ ;

sa valeur est la même, si l'on obtient la même conversion, à vitesse élevée sur un catalyseur neuf, ou à vitesse faible sur un catalyseur encrassé. L'encrassement n'a donc pas d'influence directe sur l'isomérisation.

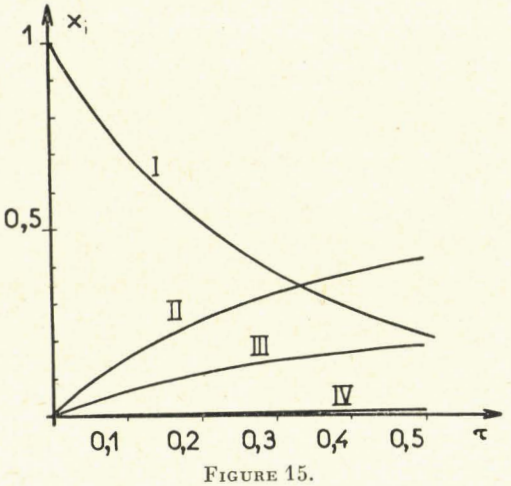


FIGURE 15.

Fractions molaires en phase gaz, en fonction du taux de conversion.
I : triméthyl-1,1,3 cyclohexane.
II : hydrogène.
III : m-xylène, méthane.
IV : aromatiques en C_9.

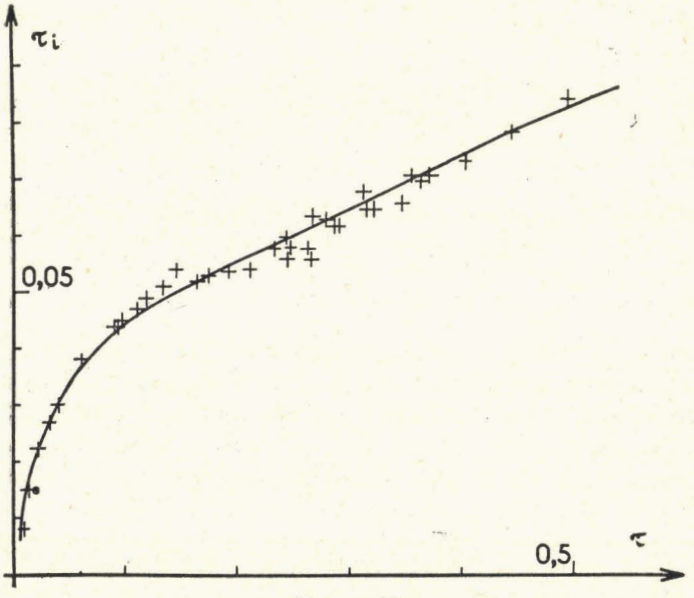


FIGURE 16.

Variation du taux d'isomérisation avec le taux de conversion.

Si les deux réactions parallèles d'élimination et d'isomérisation suivaient la même cinétique, τ_i ne devrait pas varier avec τ. Elles ne suivent

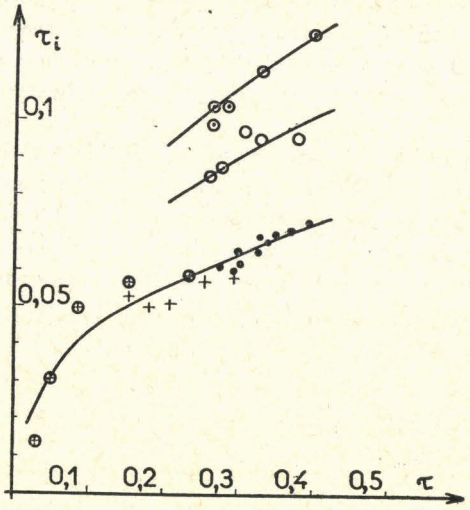


FIGURE 17.

$\tau_i = f(\tau)$ à 320° C.
● : carbure seul.
+ : 1 mole N_2 par mole de carbure.
⊕ : 2 moles N_2 » »
◯ : 1,2 moles H_2 » »
⊙ : 2,6 moles H_2 » »

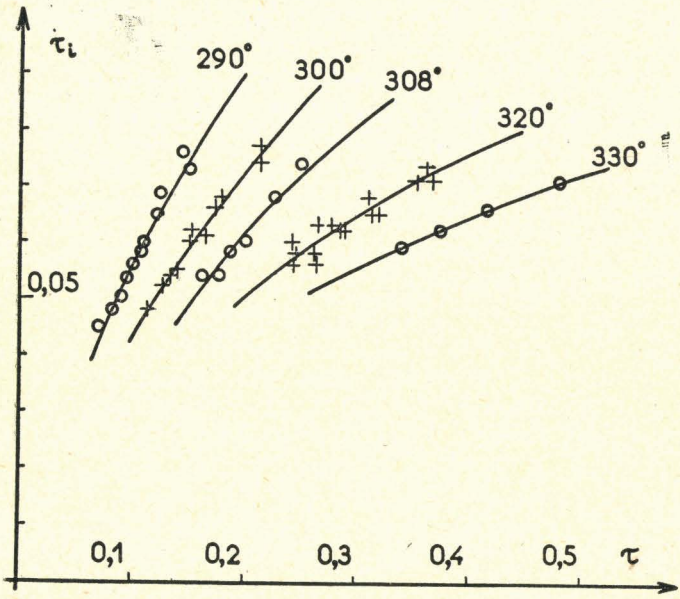


FIGURE 18.

Influence de la température sur le taux d'isomérisation.

donc pas la même cinétique. La forme ascendante de la courbe de la figure 16 s'explique simplement en admettant que l'isomérisation est favorisée par l'hydrogène : il s'en produit dans la réaction.

Nous avons vérifié que cette hypothèse est correcte en effectuant la déshydrogénation sous courant d'hydrogène et sous courant d'azote, à 320°. Les points obtenus sont reportés sur la figure 17, où l'on voit que :

— la dilution par un gaz inerte ne change pas la relation entre τ_i et τ,

— l'isomérisation augmente en présence d'hydrogène.

Les valeurs du tableau 7 nous permettent d'amorcer le tracé d'un réseau de courbes analogues à celle de la figure 16. La figure 18 montre que l'isomérisation diminue lorsque la température croît.

En résumé, l'encrassement du catalyseur, la vitesse d'injection, la pression partielle de l'hydrocarbure (dilution par l'azote), n'ont pas d'influence directe sur le taux d'isomérisation, qui ne dépend que de la pression partielle d'hydrogène et de la température.

Nous avons estimé que l'étude classique de la cinétique ne nous donnerait d'autres résultats qu'au prix d'une amélioration laborieuse de la précision expérimentale, et nous avons alors attaqué le problème par une autre voie.

DEUXIÈME PARTIE

Mécanisme de l'isomérisation des hydrocarbures difficilement aromatisables

CHAPITRE I

Triméthyl-1,1,3 cyclohexane

Les catalyseurs platine-alumine à diverses teneurs préparés auparavant, ont donné des courbes $\tau_i = f(\tau)$ qui présentent toujours l'allure de la figure 16, mais ne permettent pas d'affirmer que l'isomérisation varie dans un sens déterminé avec la teneur en platine ; celle-ci n'a que peu d'importance.

Mais on peut penser [2, 3, 4, 69, 87] que l'isomérisation est favorisée par les supports acides, si elle se fait par un mécanisme ionique. Nous avons préparé un catalyseur au platine, supporté sur silice-alumine. Sa préparation est identique à celle du platine-alumine. Il contient également 22,5 mg de platine (à une teneur de 1,6 %), et il est dilué de 10 g d'alumine, pour atténuer l'abaissement de température.

Le tableau 8 donne le résultat des premiers essais de déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane sur ce catalyseur, effectués avec une vitesse de 6,1 cm³/h. :

— Le catalyseur est extrêmement actif, par rapport au platine-alumine : la déshydrogénation est complète à 310°, et il faut réduire la température jusqu'à 250° pour que la conversion ne soit que de 50 %.

— La loi d'encrassement est la même (fig. 19).

— Le catalyseur est réactivable par l'oxygène, dans les mêmes conditions que le platine-alumine.

TABLEAU 8

DÉSHYDROGÉNATION DU TRIMÉTHYL-1,1,3 CYCLOHEXANE SUR PLATINE-SILICE-ALUMINE

COURBE N°	T (°C)	τ_0	e(mn^{-1})	OBSERVATIONS
1	310	1,00	0,003	Catal. neuf.
2	280	0,84	0,004	1re réactivation courbe fig. 19.
3	282	0,80	0,005	5e réactivation.
4	245	0,43	0,013	8e réactivation.
5	282	0,80	0,005	9e réactivation.

La composition du catalysat est différente : il contient peu de xylène, la réaction d'isomérisation est prépondérante. Entre 250 et 300° C,

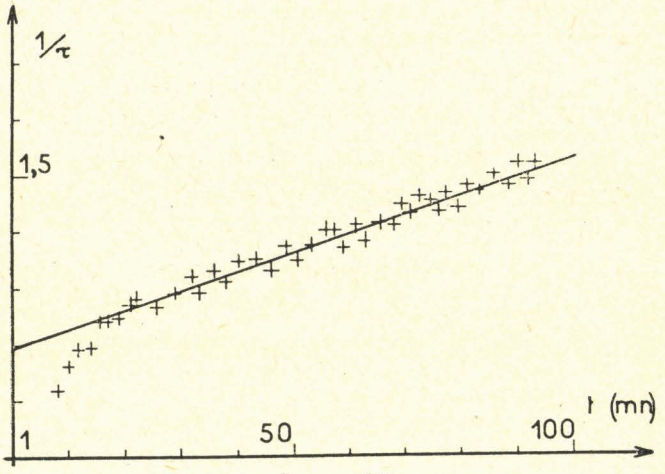
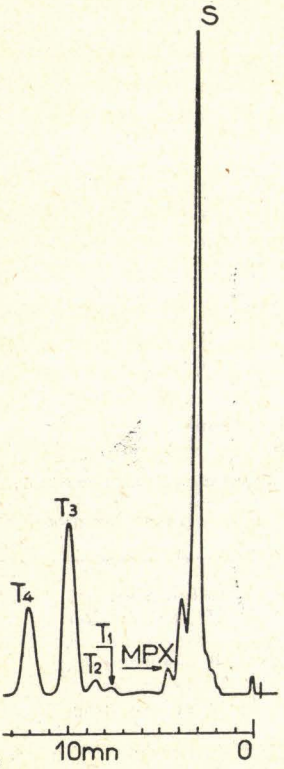


FIGURE 19.
Courbe d'encrassement du catalyseur platine-silice-alumine par déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane.
T = 280° C, $\tau_0 = 0{,}84$, $e = 0{,}004\ mn^{-1}$.



la réaction de déshydrogénation des cyclohexanes est équilibrée, et la fraction saturée du catalysat comprend des cyclohexanes correspondant aux aromatiques en C_9. Le carbure de départ non transformé est ainsi accompagné d'un grand nombre d'isomères (fig. 20).

Les carbures aromatiques en C_9 donnent les mêmes pics à la chromatographie en phase vapeur (fig. 20), dans des proportions légèrement différentes de celles du platine-alumine. Nous avons calculé, d'après les valeurs des fonctions thermodynamiques [8]

FIGURE 20.
Déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane sur platine-silice-alumine, à 250°.
S = carbure saturé de départ.
MPX = m- ou p-xylène.
T_1 = m- ou p-éthyltoluène.
T_2 = mésitylène, ou o-éthyltoluène.
T_3 = pseudocumène.
T_4 = hémimellitène.

les pourcentages correspondant à l'équilibre. L'écart est dans le même sens pour les deux catalyseurs (tableau 9).

TABLEAU 9

Répartition des aromatiques en C_9.
Aromatisation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane

T	Aromatique	Pt/Al_2O_3	Pt/SiO_2-Al_2O_3	Mélange	Équilibre thermod.
245°	m-, p-Et-Tol.		2 %	6 %	15 %
	mésitylène o-éthyl-toluène		6 %	10 %	25 %
	pseudocumène.		57 %	63 %	50 %
	hémimellitène		35 %	21 %	10 %
310°	m-, p-Et-Tol.	7 %	8 %	13 %	20 %
	mésitylène o-éthyl-toluène	8 %	14 %	17 %	22 %
	pseudocumène.	70 %	60 %	54 %	48 %
	hémimellitène	15 %	18 %	14 %	10 %

Ceci suggère que l'isomérisation se fait selon le même mécanisme sur les deux catalyseurs, l'acidité du support agissant seulement sur l'importance relative des deux réactions parallèles.

Nous avons voulu savoir s'il était nécessaire que les centres acides soient au contact du platine. A la suite d'expériences analogues, faites par Weiss, Hindin et coll. [44, 114] nous avons essayé, comme catalyseur, un simple mélange de platine-alumine et de silice-alumine, en poudres.

Ce nouveau catalyseur s'est montré tout à fait comparable au platine-silice-alumine : l'isomérisation est prépondérante, la répartition des aromatiques en C_9 garde la même allure (tableau 9), l'activité est seulement un peu plus faible (tableau 10).

TABLEAU 10

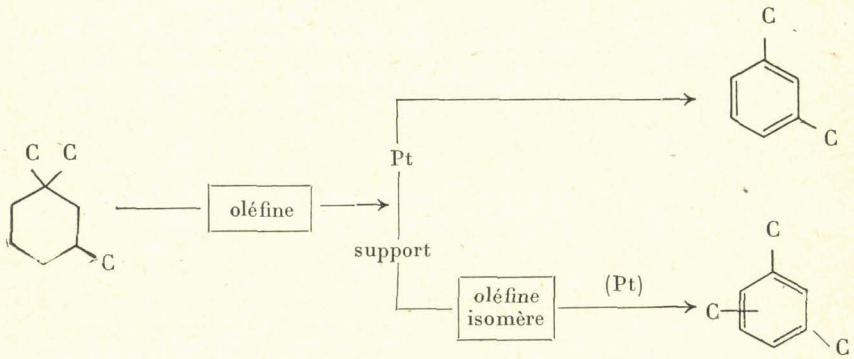
Taux de transformation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane

T	Pt/Al_2O_3	Pt/SiO_2-Al_2O_3	Mélange
250° C	0	0,43	0,24
310° C	0,23	1,00	0,75

L'isomérisation se fait donc sur le support, indépendamment du platine. Nous avons vérifié que les hydrocarbures saturés ne sont pas isomérisés sur silice-alumine (même temps de contact) à 250°, et ne le sont que très peu à 320°.

Par contre, les éthyléniques s'isomérisent très rapidement dès 250°, dans les mêmes conditions.

Nous sommes ainsi conduit à admettre que l'isomérisation se fait par l'intermédiaire d'une oléfine, selon le schéma suivant :



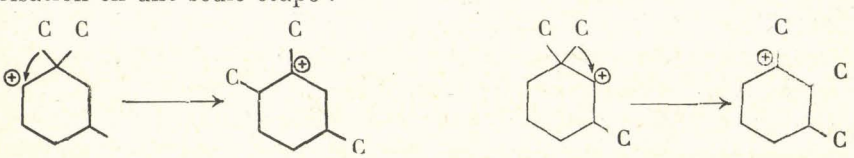
Un mécanisme analogue a été proposé par Mills [75] pour l'aromatisation du méthylcyclopentane. La formation intermédiaire d'une oléfine dans les réactions d'isomérisation des hydrocarbures sur les catalyseurs bifonctionnels est admise par de nombreux auteurs [25, 77, 83, 84].

Toutefois, ce mécanisme exige que l'oléfine diffuse en phase gaz, pour passer du métal au support. On devrait la retrouver dans le catalysat. A notre connaissance, on ne l'a jamais mise en évidence, jusqu'ici, dans cette réaction, sur les catalyseurs métalliques. Nous avons échoué également.

En fait, sa concentration doit être très faible, en présence d'hydrogène. Un calcul approché, à partir des données thermodynamiques connues [8] pour le mélange cyclohexane, cyclohexène, benzène, nous a montré que la fraction molaire du cyclohexène dans les liquides serait inférieure à 10^{-5}, dans les conditions de la déshydrogénation, entre 250 et 320°. Si l'on admet que la concentration limite d'oléfine est du même ordre, dans le cas du triméthyl-1,1,3 cyclohexane, il n'est pas étonnant qu'elle passe inaperçue, l'essai au permanganate que nous avons pratiqué ne nous permettant de trouver les oléfines que si leur fraction molaire dépasse 10^{-3}.

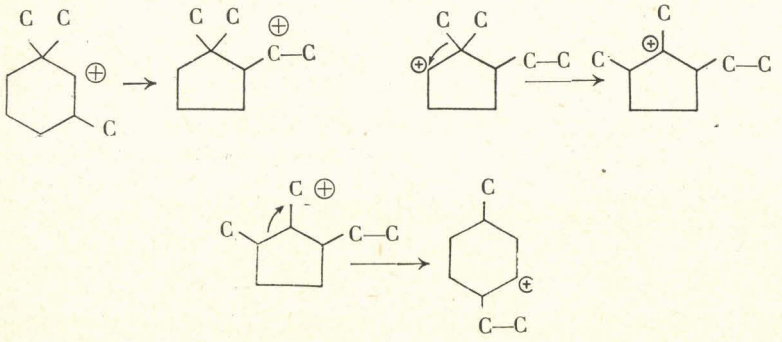
Le mécanisme ci-dessus permet d'expliquer certaines particularités de la réaction, notamment la répartition des aromatiques en C_9 (tableau 9).

Le pseudocumène et l'hémimellitène peuvent être produits par isomérisation en une seule étape :



Les carboniums nécessaires sont du type « néopentylique » (voisins d'un carbone quaternaire). On sait que l'isomérisation est particulièrement facile dans ce cas [94]. Ces aromatiques sont les produits principaux.

La formation des autres aromatiques en C_9 nécessite plusieurs étapes d'isomérisation, par exemple les suivantes :



Pour arriver aux éthyltoluènes, il faut obligatoirement faire intervenir un carbonium primaire, plus difficile à former [26 *b*]. Cela explique que ces aromatiques soient en proportion plus faible qu'à l'équilibre thermodynamique.

Le tableau 9 montre que la proportion de ces produits « secondaires » augmente quand on passe du platine-silice-alumine au mélange de platine-alumine et de silice-alumine, où les centres acides sont plus éloignés des centres de déshydrogénation. C'est que l'oléfine peut alors réagir plusieurs fois avant de revenir, par diffusion, sur le platine.

Pour un même catalyseur, ce pourcentage augmente avec la température : c'est que l'énergie d'activation de la diffusion est faible, et que la vitesse d'isomérisation augmente plus vite que la vitesse de diffusion.

On explique de la même façon que le rapport des quantités de pseudocumène et d'hémimellitène se rapproche de la valeur théorique à l'équilibre quand on passe du platine-silice-alumine au mélange de platine-alumine et de silice-alumine, et quand on élève la température (tableau 11).

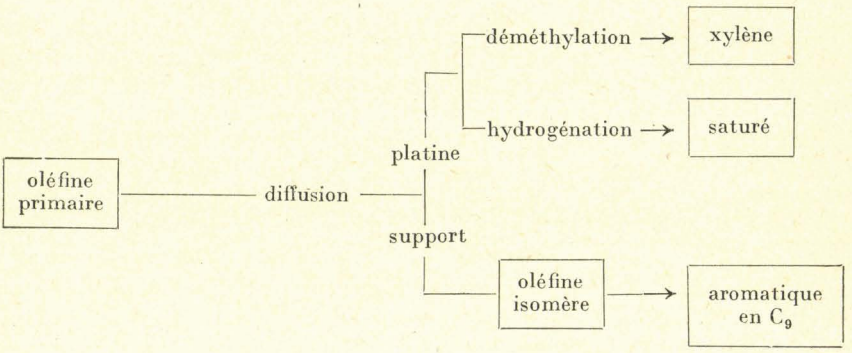
TABLEAU 11

RAPPORT PSEUDOCUMÈNE-HÉMIMELLITÈNE DANS L'AROMATISATION DU TRIMÉTHYL-1,1,3 CYCLOHEXANE

T	PLATINE-SILICE-ALUMINE	MÉLANGE Pt/Al_2O_3 ET SiO_2-Al_2O_3	ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE
245°	1,6	3,0	5,0
310°	3,3	3,9	4,8

Sur platine-alumine, nous avons montré que l'isomérisation diminue quand on élève la température (fig. 18). C'est qu'il intervient une étape de diffusion en phase gaz, dont l'énergie d'activation est faible, par rapport à celle de la réaction parallèle de déméthylation.

L'isomérisation augmente avec la pression d'hydrogène (fig. 16 et 17). Cela s'explique si l'on considère les étapes du schéma suivant :



Une molécule d'oléfine, en phase gaz, peut se diriger vers le support ou vers le platine. Cette orientation ne dépend pas de la pression d'hydrogène. Toute molécule réagissant sur le support se transforme finalement en un aromatique en C_9. Mais, sur le platine, la vitesse d'hydrogénation augmente avec la pression d'hydrogène, ce qui diminue l'importance relative de la déméthylation, et favorise indirectement la réaction d'isomérisation.

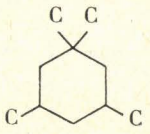
En résumé, on explique toutes les particularités de la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane, sur platine supporté, en admettant la formation d'une oléfine intermédiaire, susceptible de s'aromatiser directement, avec déméthylation, ou après isomérisation sur le support du catalyseur. Il est probable que cette oléfine est aussi à l'origine de l'encrassement du catalyseur.

CHAPITRE II

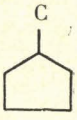
Autres hydrocarbures difficilement aromatisables

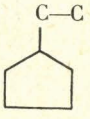
Nous avons pensé que le mécanisme précédent pourrait s'appliquer à d'autres cas où l'aromatisation ne peut pas se faire directement. Pour le vérifier, nous avons préparé :

— des hydrocarbures cyclohexaniques à carbone quaternaire :

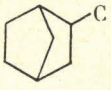


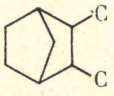
— des hydrocarbures cyclopentaniques :

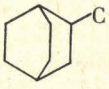




— des hydrocarbures bicycliques :







et nous les avons comparés, par passage, dans les mêmes conditions (6,1 cm³/h, 250 ou 310° C), sur trois catalyseurs :

platine-alumine,
platine-silice-alumine,
platine-alumine, mélangé de silice-alumine.

Dans tous les cas, le mélange de platine-alumine et de silice-alumine donne des résultats très différents de ceux du platine-alumine, et identiques à ceux du platine-silice-alumine. Son activité est seulement un peu plus faible (tableaux 13 et 14).

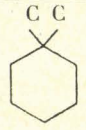
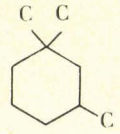
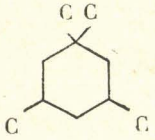
1) Cyclohexaniques a carbone quaternaire.

Les deux carbures cyclohexaniques à carbone quaternaire que nous avons préparés se comportent de la même façon que le triméthyl-1,1,3 cyclohexane. L'encrassement, notamment, suit la même loi.

Le tableau 12 donne la conversion initiale et le coefficient d'encrassement, pour chacun de ces carbures, sur un catalyseur de chaque type. Les écarts ne sont pas significatifs. Tout au plus peut-on remarquer, sans pouvoir l'expliquer, que la vitesse d'encrassement augmente avec la masse moléculaire du carbure. Aucune fraction de catalysat ne contient d'oléfine (test au permanganate).

TABLEAU 12

CYCLOHEXANES A CARBONES QUATERNAIRES

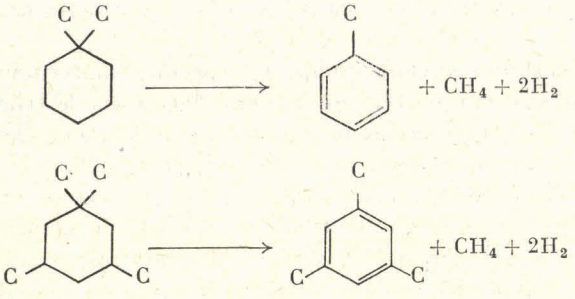
	PLATINE-ALUMINE (320°)		PLATINE-SILICE-ALUMINE (250°)		PLATINE-ALUMINE ET SILICE-ALUMINE (280°)	
	τ_0	$e(mn^{-1})$	τ_0	$e(mn^{-1})$	τ_0	$e(mn^{-1})$
	0,35	0,05	0,21	0,005	0,32	0,02
	0,49	0,04	0,215	0,005	0,34	0,04
	0,40	0,06	0,22	0,05	0,14*	

* Le tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexane, sur ce catalyseur, a été hydrogénolysé, avec formation de produits légers (fig. 22). Cette réaction consomme de l'hydrogène, et le calcul du taux de transformation d'après le débit de gaz donne une valeur trop faible.

Les figures 21 (diméthyl-1,1 cyclohexane) et 22 (tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexane) représentent les chromatogrammes de la première fraction de catalysat, correspondant dans chaque cas aux 6 premières minutes de la courbe d'encrassement (environ 500 mg de liquide).

a) *Platine-alumine.*

Sur ce catalyseur, le produit principal résulte de la réaction de déméthylation :



Dans ce dernier cas, le mésitylène est accompagné de pseudocumène, résultant vraisemblablement d'une déméthylation de tétraméthylbenzène (voir 3e partie).

L'o-xylène est le constituant principal des aromatiques en C_8 du diméthyl-1,1 cyclohexane. Pour le tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexane, on ne décèle que le tétraméthyl-1,2,3,5 benzène. (Signalons toutefois

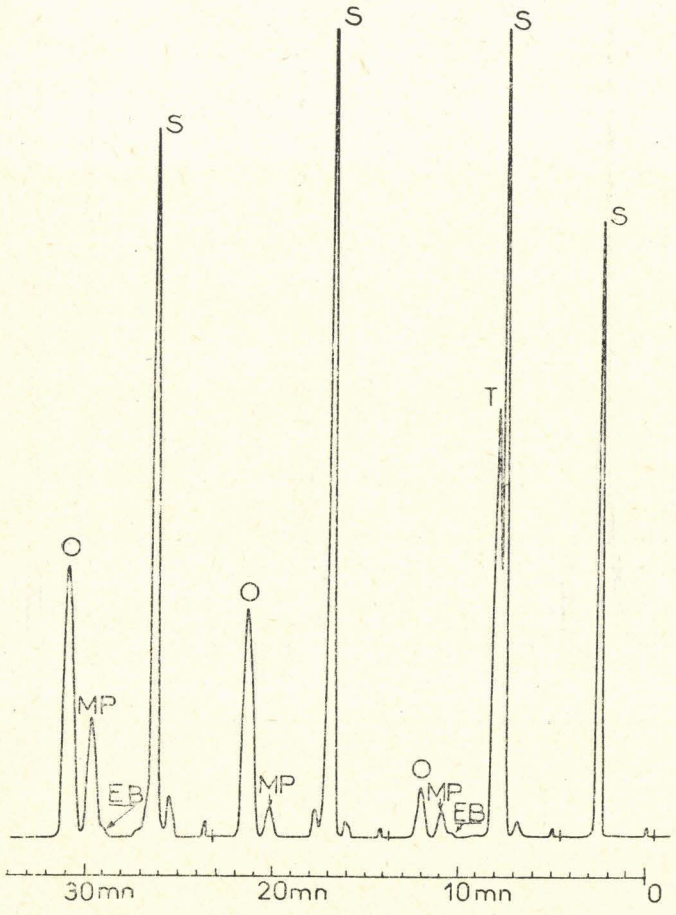


FIGURE 21.

Aromatisation du diméthyl-1,1 cyclohexane.
1er chrom. : produit de départ.
2e chrom. : catalysat du platine-alumine (320°).
3e chrom. : catalysat platine-silice-alumine (250°).
4e chrom. : catalysat mélange (280°).
S = produit de départ.
T = toluène.
EB = éthylbenzène.
MP = m- ou p-xylène.
O = o-xylène.
Les pics non notés n'ont pas été identifiés.

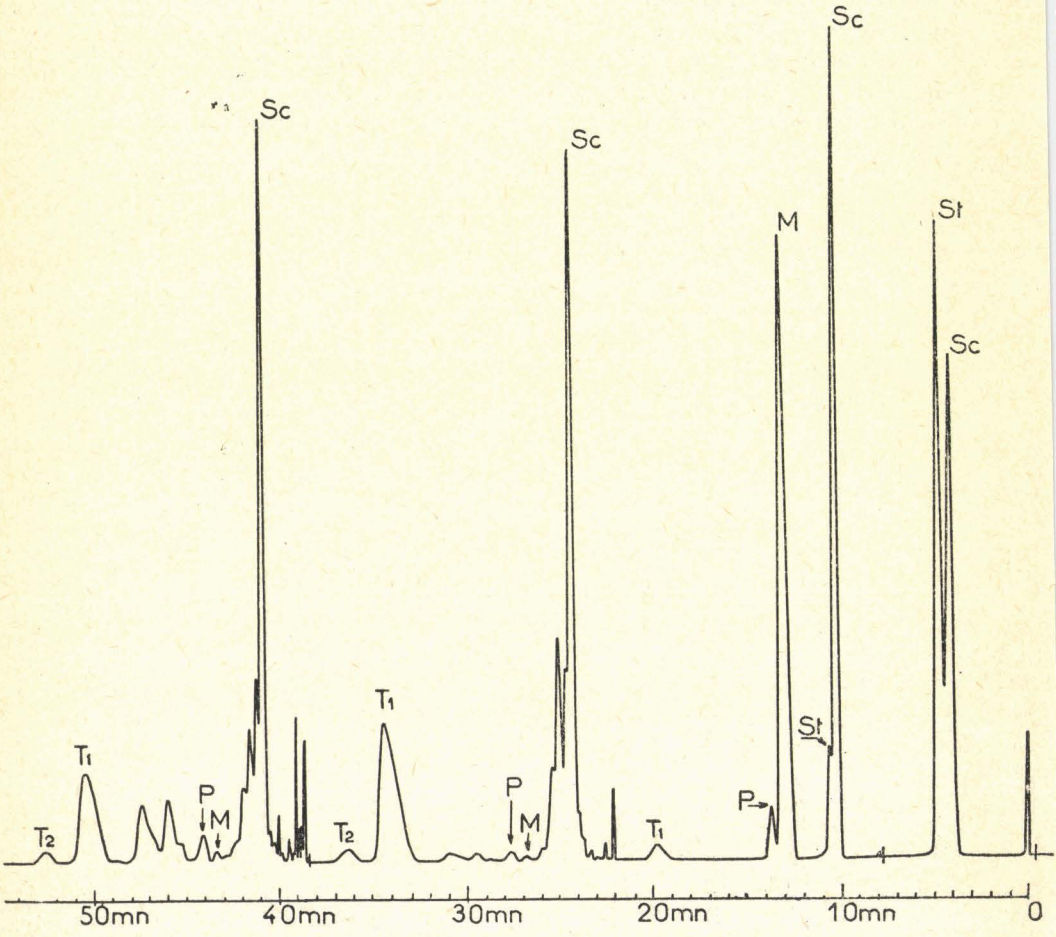


FIGURE 22.

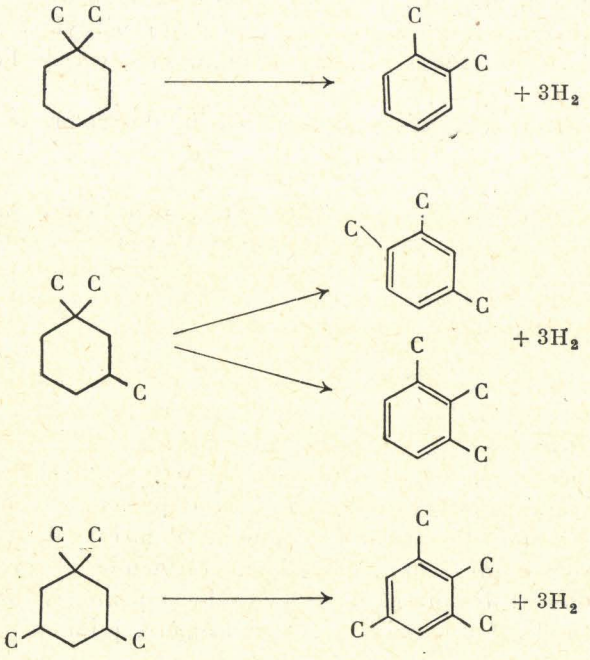
Aromatisation du tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexane.

1er chrom. : produit de départ.
2e chrom. : catalysat du platine-alumine (320°).
3e chrom. : catalysat platine-silice-alumine (250°).
4e chrom. : catalysat mélange (280°).

S_c = saturé de départ (cis).
S_t = saturé de départ (trans).
M = mésitylène.
P = pseudocumène.
T_1 = tétraméthyl-1,2,3,5 benzène.
T_2 = tétraméthyl-1,2,3,4 benzène.

qu'il sort, à la chromatographie en phase vapeur sur phtalate de nonyle, en même temps que le tétraméthyl-1,2,4,5 benzène).

Ainsi, dans les trois cas, les produits principaux de l'isomérisation sont ceux qu'on obtient par une seule étape : migration d'un méthyle sur le carbone voisin :



b) *Catalyseurs acides.*

Sur platine-silice-alumine, et sur le mélange de platine-alumine et de silice-alumine, le produit de déméthylation est en faible quantité. Sur le chromatogramme du diméthyl-1,1 cyclohexane, le toluène, qui est mal séparé du saturé, n'est même pas décelable. Dans le cas du tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexane, le pseudocumène est plus abondant que le mésitylène, ce qui prouve que les aromatiques en C_9 prennent surtout naissance dans des réactions secondaires (dismutation, hydrogénolyse, voir 3e partie).

Les aromatiques les plus abondants sont en C_8 (1er cas) et C_{10} (2e cas), et on remarque que la proportion des produits secondaires augmente quand on passe du platine-silice-alumine au mélange de platine-alumine et de silice-alumine.

Le saturé qui n'a pas réagi est isomérisé, comme l'était le triméthyl-1,1,3 cyclohexane.

2) Cyclopentaniques

a) *Platine-alumine.*

Les hydrocarbures cyclopentaniques ne s'aromatisent pas de façon sensible sur platine-alumine. Dans les conditions habituelles (22,5 mg de Pt, 320° C, 6,1 cm^3/h), la conversion initiale du méthylcyclopentane en benzène, estimée d'après les chromatogrammes, est de l'ordre de 0,5 %.

Mais ici, le catalysat contient une oléfine, car il décolore le permanganate.

Nous avons utilisé l'essai suivant : dans un petit tube à essais, une goutte de catalysat est dispersée, par agitation, dans 10 gouttes d'une solution aqueuse de MnO_4K à 0,01 %. La solution doit se décolorer en moins de 15 secondes. L'essai devient négatif si la fraction molaire du méthylcyclopentène dans le méthylcyclopentane est inférieure à 10^{-3}.

Cette oléfine est visible à la chromatographie en phase vapeur (fig. 23). Sa concentration est de l'ordre de 5 %. Le pic correspondant disparaît par hydrogénation du catalysat sur platine à froid.

Son temps de rétention est celui du méthyl-1 cyclopentène. Nous avons pu montrer que c'est bien le seul cyclopentène présent, en comparant un chromatogramme obtenu sur une colonne de nitrate d'argent dans le diéthylèneglycol, qui sépare particulièrement bien les oléfines, à celui d'un échantillon contenant les trois méthylcyclopentènes [38]. Il est remarquable qu'il se forme uniquement cet isomère, qui n'est pas le plus stable [38].

Les mêmes observations ont été faites avec l'éthylcyclopentane : la formation de toluène est négligeable ; le catalysat contient une oléfine, qui décolore le permanganate et qui est visible à la chromatographie (concentration environ 3 %). Son temps de rétention est celui de l'éthyl-1 cyclopentène.

Le noyau cyclopentanique s'ouvre facilement sur platine en présence d'hydrogène [58, 80, 122, 124]. Le rendement initial de l'hydrogénolyse atteint 50 % sur un catalyseur à 22,5 mg de platine, à 320° C, avec une vitesse d'injection de 6,1 cm^3/h, et une pression partielle d'hydrogène égale à 0,5 atm. Cette réaction se produit toujours, au début des expériences, tant que le réacteur n'est pas totalement purgé. Elle donne trois carbures aliphatiques [36] que l'on ne trouve que dans la première fraction de catalysat (fig. 23).

b) *Catalyseurs acides.*

Sur le platine-silice-alumine et le mélange de platine-alumine et de silice-alumine, l'aromatisation se produit dès 250° C. Le catalysat ne contient plus d'oléfine à une concentration décelable au permanganate

ou visible à la chromatographie. On doit toujours supposer, néanmoins, qu'il s'en produit intermédiairement, mais en présence d'hydrogène l'équilibre est déplacé et sa concentration est plus faible.

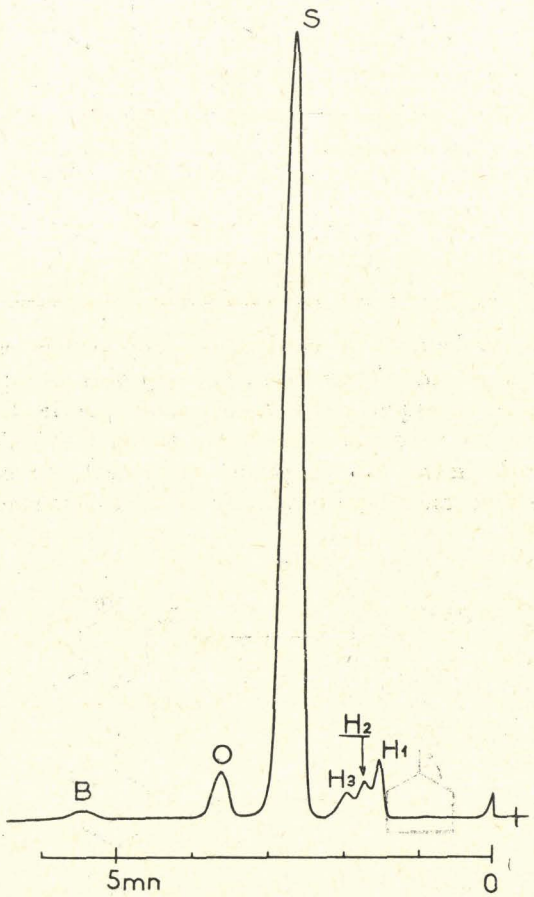


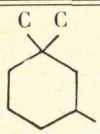
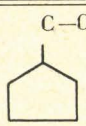
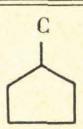
FIGURE 23.

Catalysat du méthylcyclopentane sur platine-alumine (320°).
H_1, H_2, H_3 = produits d'hydrogénolyse.
S = méthylcyclopentane.
O = méthyl-1 cyclopentène.
B = benzène.

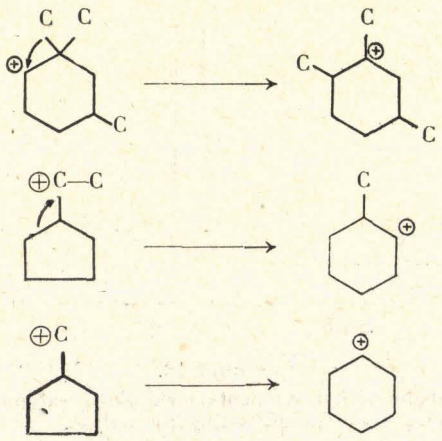
Les valeurs du taux de conversion initial, mesurées d'après le débit d'hydrogène, par extrapolation à l'origine, sont réunies dans le tableau 13. Elles sont en fait sous-estimées : les chromatogrammes montrent que l'hydrogénolyse n'est pas négligeable, lorsque la conversion est forte, et que la pression partielle d'hydrogène est, par suite, élevée. Cette réaction consomme de l'hydrogène, ce qui diminue le débit de gaz à la sortie du réacteur.

TABLEAU 13

TAUX D'AROMATISATION DES CYCLOPENTANIQUES

T	CATALYSEUR			
250° C	Pt/SiO_2-Al_2O_3	0,43	0,32	0,06
	mélange	0,24	0,22	0,06
310° C	Pt/SiO_2-Al_2O_3	1,00	0,90	0,30
	mélange	0,75	0,70	0,24
	Pt/Al_2O_3	0,23	0	0

Bien que ces valeurs soient ainsi toutes trop faibles, elles montrent que l'éthylcyclopentane s'aromatise beaucoup plus vite que le méthylcyclopentane, et presque aussi rapidement que le triméthyl-1,1,3 cyclohexane. A notre connaissance, cette particularité n'avait pas été signalée précédemment. On l'explique facilement, en considérant la structure des carboniums qui conduisent à un cyclohexane par isomérisation :



Dans le premier cas, le carbonium est secondaire, et le carbone voisin, quaternaire.

Dans le deuxième cas, le carbonium est aussi secondaire mais le carbone voisin est tertiaire ; l'isomérisation est moins facile [94].

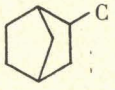
Dans le troisième cas, le carbonium est primaire, et se forme plus difficilement [26 *b*].

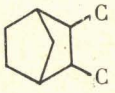
On a signalé des exemples de différences dans les vitesses d'isomérisation de carbures de structures voisines, qui pourraient s'expliquer de la même façon [24, 26 *a*].

3) Bicycliques

a) *Platine-alumine.*

Sur platine-alumine, à 320°, les hydrocarbures bicycliques de la série [2.2.1] :



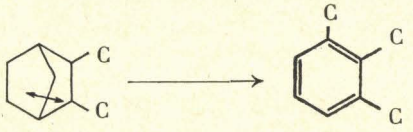


ne s'aromatisent pas plus que les cyclopentaniques.

Kazanskii, Zelinskii et coll. [53, 123, 125] avaient déjà observé, sur platine-charbon, l'inertie de certains hydrocarbures de cette série, qui ne s'aromatisent pas, mais sont coupés par l'hydrogène, comme les cyclopentaniques.

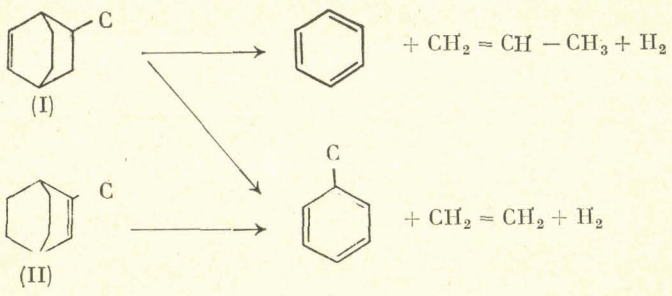
Nous avons observé que l'hydrogénolyse est moins rapide ici que pour les cyclopentanes : lorsque cette réaction se fait à 50 % sur le méthylcyclopentane, le diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane ne donne que 15 %.

En augmentant la sensibilité du détecteur de l'appareil à chromatographie, nous avons pu déceler les aromatiques, en faible quantité. Ainsi, le diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane donne environ 2 % de triméthylbenzènes : hémimellitène (90 %) et pseudocumène (10 %). Bien que l'aromatisation soit trop faible pour être utilisable, on remarquera la parenté évidente entre les structures du produit de départ et de l'aromatique le plus abondant :



De même le méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane donne des xylènes, mais avec un rendement encore plus faible (environ 0,5 %). L'essai au permanganate sur les catalysats est alors positif, mais l'oléfine présente, probablement mal séparée du saturé, n'est pas visible à la chromatographie.

Le méthyl-2 bicyclo [2.2.2] octane s'aromatise plus facilement : le rendement est de l'ordre de 10 % à 320° C. Le catalysat contient des aromatiques en C_9 (principalement du pseudocumène) et du toluène et du benzène, dont Kazanskii et Plate [55] ont expliqué la formation par la réaction inverse de la synthèse diénique. Cela constitue une preuve supplémentaire de la formation primaire d'une oléfine (I) ou (II), dont la concentration demeure faible, car l'essai au permanganate donne un résultat négatif.



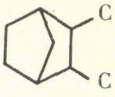
Nous avons observé que le toluène est beaucoup plus abondant que le benzène, ce qui pourrait indiquer que l'oléfine (II) se forme de préférence. Comme le méthylcyclopentane et l'éthylcyclopentane donnent exclusivement les méthyl-1 et éthyl-1 cyclopentènes, nous pouvons avancer l'hypothèse que les oléfines les plus substituées se forment le plus rapidement. Cette hypothèse expliquerait aussi que le diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane, qui peut donner une liaison éthylénique bitertiaire, réagisse plus vite, sur tous les catalyseurs (tableau 14), que le méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane.

b) *Catalyseurs acides.*

Sur le platine-silice-alumine, et sur le mélange de platine-alumine et de silice-alumine, l'aromatisation des bicycliques est plus rapide, et se fait à température plus basse (tableau 14). Mais le catalysat s'avère extrêmement complexe.

TABLEAU 14

TAUX D'AROMATISATION DES CARBURES BICYCLIQUES

T	CATALYSEUR		
250°	Pt/SiO_2-Al_2O_3		0,09
	mélange	0,04	0,07
320°	Pt/SiO_2-Al_2O_3	0,13	0,27
	mélange	0,10	0,20

Le saturé est abondamment isomérisé. A titre d'exemple, le chromatogramme du catalysat du diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane (fig. 24) sur platine-silice-alumine, à 250°, montre que le saturé non transformé est accompagné d'une importante quantité d'isomères. Le taux de transformation, mesuré d'après le débit de gaz, est trop faible pour que ces pics représentent des aromatiques ; ils n'ont pas d'ailleurs les temps de rétention voulus. Ce ne sont pas non plus des oléfines (le cata-

lysat ne décolore pas le permanganate), ni des produits d'hydrogénation des aromatiques en C_9, qui sont en quantité bien trop faible.

Cette isomérisation ne se produit pas sur les constituants du catalyseur, pris séparément (platine-alumine, ou silice-alumine). Elle dénonce la présence d'une oléfine intermédiaire, qui se forme sur le platine (le test au permanganate est positif sur le catalysat du platine-alumine) et s'isomérise sur le support acide, en donnant des hydrocarbures bicycliques des séries [2.2.2], [3.2.1], et [3.3.0], comme l'ont montré tout récemment J. E. Germain et M. Blanchard [39].

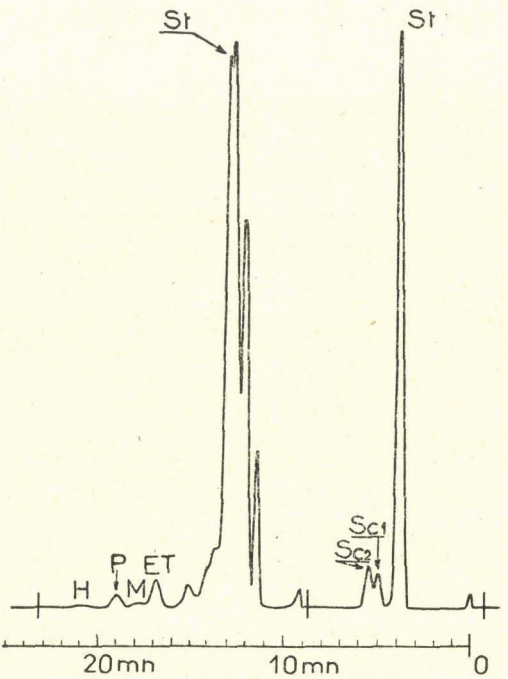


Figure 24.

Diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane.
1° chrom : carbure de départ (S_t : trans, S_{c_1} : cis exo, S_{c_2} : cis endo).
2° chrom. : après passage sur platine-silice-alumine (250°)
ET = m- ou p-éthyltoluène.
M = mésitylène ou o-éthyltoluène.
P = pseudocumène.
H = hémimellitène.
Les pics non notés n'ont pas été identifiés.
Pour le dosage des aromatiques en C_9, la sensibilité peut être multipliée par 32.

Les aromatiques en C_9 du diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane, donnent à la chromatographie les quatre pics habituels, le premier (m- ou p-éthyltoluène) étant le plus abondant (fig. 24). On observe encore que la proportion de l'aromatique le plus abondant, qui, ici n'est pas thermodynamiquement le plus stable, diminue quand on passe

du platine-silice-alumine au mélange, et quand on élève la température (tableau 15). L'interprétation doit être la même (diffusion).

TABLEAU 15

Répartition des aromatiques en C_9.
Aromatisation du diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane

T	Aromatique	Pt/SiO_2-Al_2O_3	Mélange
250°	m- ou p-éthyltoluène	55 %	50 %
	mésitylène ou o-éthyltoluène	10 %	11 %
	pseudocumène	30 %	33 %
	hémimellitène	5 %	6 %
320°	m- ou p-éthyltoluène	48 %	41 %
	mésitylène ou o-éthyltoluène	12 %	13 %
	pseudocumène	30 %	35 %
	hémimellitène	10 %	11 %

Une étude complète de la déshydrogénation de ces bicycliques nécessiterait l'identification de tous ces isomères, et l'étude séparée de leur déshydrogénation. Nous n'avons fait ici que quelques observations préliminaires, mais elles justifient la généralisation du mécanisme précédent à tous ces cas d'hydrocarbures difficilement aromatisables.

TROISIÈME PARTIE

Étude de l'aromatisation d'un cyclohexanique simple

L'aromatisation des cyclohexaniques simples, qui peuvent être obtenus par hydrogénation des aromatiques, se fait très facilement. Si l'on fait passer l'hydrocarbure, à raison de 6,1 cm^3/h, sur un catalyseur platine-alumine à 22,5 mg de platine, on obtient, à toute température, la quantité d'aromatique correspondant à l'équilibre thermodynamique. En conservant la même vitesse d'injection, nous avons dû prendre un catalyseur à 2 mg de platine, pour que l'équilibre ne soit pas atteint.

Le mécanisme de cette réaction a été l'objet de nombreuses controverses, depuis que Balandin [9, 10, 11, 110] a proposé la théorie dite des multiplets : sur les catalyseurs métalliques, la déshydrogénation se ferait en une seule étape, par élimination simultanée des six atomes d'hydrogène. L'hydrogénation des aromatiques suivrait le chemin inverse : addition simultanée de six atomes d'hydrogène à une molécule adsorbée à plat sur la surface (principe de réversibilité microscopique).

Cette théorie explique que les catalyseurs d'hydrogénation des aromatiques et de déshydrogénation des cyclohexaniques se classent en deux catégories :

— Des catalyseurs métalliques (Ni, Pt, Pd, etc...) Ce sont tous des métaux qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées, ou hexagonal, le paramètre cristallin étant compris dans des limites telles que la face où l'arrangement est hexagonal convienne pour l'adsorption du benzène. Ces catalyseurs hydrogènent les aromatiques à température peu élevée, et déshydrogènent les cyclohexanes dès que la réaction est thermodynamiquement possible (température supérieure à 200° C). Les produits de ces réactions ne contiennent pas d'oléfines.

— Des catalyseurs semi-conducteurs (oxydes de chrome, de molybdène, etc...) dont la surface ne présente pas l'arrangement hexagonal précédent (sextets). Ils n'hydrogènent pas les noyaux aromatiques à basse température, et n'aromatisent les cyclohexanes qu'au delà de 400° C. Cette déshydrogénation se fait par l'intermédiaire d'une oléfine, que l'on retrouve dans le catalysat [43].

Taylor [105], puis Ya Kagan et coll. [51] ont critiqué la théorie de Balandin : ils soulignent notamment que la déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène, et l'hydrogénation du benzène en cyclohexadiène sont peu probables, d'après les valeurs des fonctions thermodynamiques, aux températures où agissent les catalyseurs métalliques, et que l'absence de ces oléfines est donc normale.

En opérant avec un catalyseur mixte, où le métal est accouplé à un support isomérisant, nous avons pu mettre en évidence les oléfines, à des concentrations très faibles, par leurs réactions d'isomérisation. Cette technique est certainement plus sensible que toutes les méthodes de recherche des éthyléniques sur le catalysat, puisque le pourcentage de l'oléfine dans les liquides est déterminé par la concentration stationnaire qu'elle atteint dans les gaz, en tant qu'intermédiaire de réaction, et prend, au maximum, la très faible valeur permise par la thermodynamique, tandis que la concentration des produits d'isomérisation va croissant lorsque la durée de réaction augmente.

Il était intéressant d'appliquer cette méthode à la déshydrogénation des hydroaromatiques. Nous avons choisi d'utiliser le triméthyl-1,2,4 cyclohexane, qui, en s'aromatisant, donne du pseudocumène, et, s'il y a isomérisation, un mélange d'aromatiques en C_9 que nous avons déjà analysé ci-dessus, par chromatographie en phase vapeur.

Sur le mélange de platine-alumine et de silice-alumine, à 240° C, la déshydrogénation est limitée par l'équilibre. On trouve une conversion $\tau = 0{,}5$. Le pseudocumène obtenu est accompagné des autres triméthylbenzènes :

mésitylène	3 %
pseudocumène ...	95 %
hémimellitène ...	2 %

Il n'y a que des traces d'éthyltoluènes (méta ou para) dont le dosage est impossible, et moins de 1 % de xylènes.

A 300° C, la déshydrogénation est plus complète ($\tau = 0{,}95$). Le catalysat contient des aromatiques en C_8, C_9, et C_{10}. Nous n'avons pas cherché à en faire l'analyse complète, qui eût demandé de longs étalonnages. D'après l'aire des pics sur les chromatogrammes, les pourcentages seraient :

Aromatiques en C_8 ...	3 %
Aromatiques en C_9 ...	95 %
Aromatiques en C_{10} ...	2 %

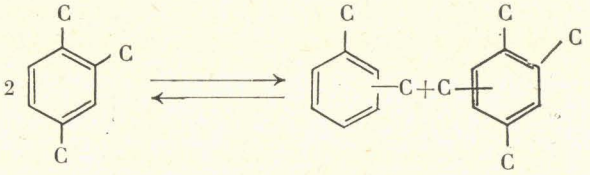
et, parmi les aromatiques en C_9 :

m- ou p-éthyltoluène	3 %
mésitylène ou o-éthyltoluène ...	10 %
pseudocumène	76 %
hémimellitène	11 %

Le platine-silice-alumine donne des résultats semblables : à 310°, $\tau = 0{,}99$.

Aromatiques en C_8 : 4 %, en C_9 : 93 % ; en C_{10} : 3 %.
Aromatiques en C_9, dans le même ordre que plus haut :
3 %, 13 %, 70 %, 14 %.

L'isomérisation est nette, mais elle s'accompagne d'une dismutation :



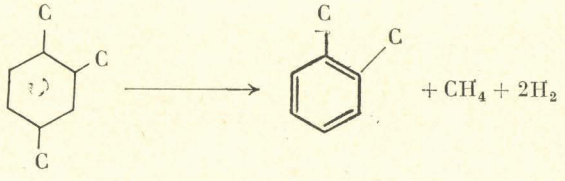
qui se fait sur le support acide par un mécanisme ionique : substitution d'un noyau aromatique par un carbonium [16, 37, 70, 78, 107]. La même réaction, intramoléculaire, conduit à une isomérisation du pseudocumène, mais ne peut fournir que des méthylbenzènes. Nous l'avons vérifié en faisant passer du pseudocumène sur silice-alumine, et sur les catalyseurs qui en contiennent ; ils donnent tous le même résultat : à 320°, avec la même vitesse de passage, le pseudocumène se transforme en un mélange qui contient approximativement 75 % de triméthylbenzènes, dont :

mésitylène	12 %
pseudocumène ...	75 %
hémimellitène	13 %

et 25 % de xylènes et tétraméthylbenzènes, produits de dismutation, dont le pourcentage diminue, si l'on travaille en présence de 3 moles d'hydrogène par mole de carbure, pour reproduire les conditions de la déshydrogénation : la dismutation est bimoléculaire ; elle est défavorisée par rapport à l'isomérisation, monomoléculaire, lorsque la pression partielle du carbure décroît. Il n'y a pas trace de m- ou p-éthyltoluène, ce qui vérifie qu'ils ne peuvent pas se former à partir du pseudocumène.

Ils ne proviennent pas non plus d'une impureté du carbure de départ : celui-ci, passé sur platine-alumine, à 320°, donne du pseudocumène, souillé seulement de mésitylène (moins de 1 %).

Nous avons remarqué à cette occasion que l'aromatisation du triméthyl-1,2,4 cyclohexane sur platine-alumine, à 320°, s'accompagne d'une déméthylation :



Le catalysat obtenu pendant les 4 premières minutes (300 mg environ) contient 13 % d'o-xylène, et 1 % de m- ou p-xylène. L'activité du catalyseur diminue très vite pour cette réaction : la deuxième fraction (même quantité) ne contient plus que 6 % de xylènes. Cette déméthylation n'est presque plus sensible (environ 1 %) à 250°. Elle explique que les xylènes soient plus abondants que les aromatiques en C_{10} dans les catalysats du

platine-silice-alumine et du mélange, alors qu'ils devraient se former en quantités équivalentes, par dismutation. Elle peut aussi rendre compte de la formation d'une trace d'o-xylène dans la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane sur platine-alumine (fig. 14).

Les éthyltoluènes ne peuvent donc se former que par isomérisation du carbure saturé. Jusqu'à présent nous avions admis qu'une telle isomérisation se faisait par l'intermédiaire d'une oléfine, car les saturés ne réagissent que lentement. Mais ici, le rendement en éthyltoluènes est nul à 240°, et faible à 310° : nous avons pu montrer que l'isomérisation directe du saturé suffit à rendre compte de leur formation, par l'expérience suivante :

Nous avons pris un catalyseur contenant la même quantité de platine et de silice-alumine que le mélange précédemment utilisé, mais le platine-alumine et le silice-alumine ont été disposés en deux couches superposées, isolées l'une de l'autre par une couche d'alumine. Les vapeurs d'hydrocarbure rencontrent d'abord le silice-alumine, et peuvent s'isomériser, mais sans qu'il se forme d'oléfine, puis elles passent sur le platine, où la déshydrogénation se produit, sans autre isomérisation, et sans dismutation des aromatiques. Après quelques expériences de déshydrogénation du triméthyl-1,2,4 cyclohexane sur ce catalyseur, à 310°, le réacteur a été agité, afin de mélanger intimement les deux parties, acide, et métallique, et le même hydrocarbure a été injecté, dans les mêmes conditions.

La composition des aromatiques en C_9 est donnée par le tableau suivant :

Aromatique	Catalyseur en couches	Mélange
m- ou p-éthyltoluène	1 %	0,5 %
mésitylène ou o-éthyltoluène	2 %	7 %
pseudocumène	95 %	84 %
hémimellitène	2 %	8,5 %

Si la formation des éthyltoluènes était due à l'isomérisation d'une oléfine intermédiaire, on ne devrait pas en trouver lorsque le platine-alumine et le silice-alumine sont séparés. Or il y en a, et leur proportion diminue, au contraire, quand on mélange les deux constituants du catalyseur. C'est la preuve qu'ils se forment exclusivement par isomérisation directe du saturé. Celui-ci se transforme moins dans le deuxième cas, parce qu'il séjourne moins longtemps au contact du silice-alumine, du fait de la déshydrogénation, et de la dilution par l'hydrogène.

En conclusion, nous ne dirons pas qu'il ne se forme pas d'oléfines au cours de la déshydrogénation des hydroaromatiques. Nous pouvons seulement affirmer que leur pression partielle dans la phase gaz est beaucoup plus faible que dans le cas des hydrocarbures difficilement aromatisables.

QUATRIÈME PARTIE

Partie expérimentale

CHAPITRE I

Déshydrogénation catalytique

1) Préparation des catalyseurs

a) *Imprégnation.*

On prépare une solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 1 % de platine, en dissolvant 5 g de chlorure de platine à 400 millièmes dans 195 g d'eau. Le support du catalyseur est mis dans un bécher, pesé, et lavé à l'eau. Après décantation, on ajoute une quantité calculée de la solution d'acide chloroplatinique. On évapore l'eau jusqu'à sec, au bain de sable, en agitant constamment, surtout à la fin, pour obtenir une imprégnation uniforme. Le bécher est alors placé à l'étuve, à 100°, pendant au moins 4 heures, Le catalyseur est introduit dans le réacteur, et mis au four, sous courant d'hydrogène. Le chauffage du four est réglé de sorte que la température monte régulièrement de 50° par heure, jusqu'à 250°. On poursuit la réduction à cette température pendant au moins une heure. Le catalyseur ainsi préparé peut être utilisé tel quel, ou après avoir été dilué d'alumine, afin de favoriser les échanges thermiques.

b) *Supports.*

Alumine :

Nous avons utilisé une alumine activée (Péchiney) préparée par calcination de l'hydrargillite, et contenant, d'après le fournisseur, les impuretés suivantes :

Na_2O	0,3 %	Ti	0,005 %
Fe	0,02 %	P	0,003 %
Si	0,02 %	V	0,001 %

Sa surface est de 280 m^2/g. (*).

Silice-alumine :

Le silice-alumine utilisé est un catalyseur industriel, pastillé, contenant 6 % d'alumine, et 2 % d'eau. Nous l'avons broyé et tamisé avant l'imprégnation et la réduction, qui se font comme pour l'alumine. Sa surface est de 250 m^2/g (*).

(*) M. Ponsolle (Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lille) a bien voulu déterminer pour nous ces aires spécifiques, par la méthode B. E. T. Nous l'en remercions vivement.

L'alumine a été prise en grains de 2 à 5 mm, ou, plus fréquemment, en poudre, passant entre les tamis 20 et 21 (0,08-0,1 mm) comme le silice-alumine. La préparation des catalyseurs en poudre est peu reproductible (voir 1re partie). Les écarts sont encore plus grands avec l'alumine en billes. Ils proviennent sans doute des différences dans la répartition du platine sur le support, au moment de l'évaporation. En brisant un grain de ce catalyseur, on s'aperçoit que la partie centrale ne contient pas de platine. Sa concentration réelle sur le rapport dépend alors de l'épaisseur de la couche externe, qui est seule imprégnée : 0,2 à 0,5 mm.

De plus, le platine déposé à une certaine profondeur est moins accessible aux molécules d'hydrocarbure, qui doivent diffuser dans les pores du grain d'alumine. Les catalyseurs en grains sont moins actifs. A titre d'exemple, un catalyseur en poudre, contenant 22,5 mg de platine, à 1 %, aromatise le triméthyl-1,1,3 cyclohexane avec un rendement de 43 % à 320°, pour une vitesse d'injection de 6,1 cm³/h. Un catalyseur en grains contenant 320 mg de platine, à 1 %, donne 36 %, pour 27 cm³/h. En calculant la constante de vitesse k, relative à 1 mg de platine, d'après l'équation cinétique trouvée, (1re partie), on obtient $k = 0{,}0625$ pour le catalyseur en poudre, et $k = 0{,}0125$ pour le catalyseur en billes, qui est donc 5 fois moins actif.

c) *Appareillage* (fig. 1).

Le réacteur est constitué par un tube de pyrex, de diamètre 20 mm et de hauteur 10 cm, dans lequel le catalyseur en poudre est maintenu par un verre fritté. Pour introduire ou remplacer le catalyseur, le tube est coupé au-dessous de la spirale, les deux parties étant ressoudées après remplissage. Le thermocouple, gainé de pyrex, passe dans l'axe de la spirale de vaporisation et de préchauffage.

Le lit de catalyseur est disposé au centre du four. Celui-ci a 75 cm de longueur, et son profil de température, pris à 270°, montre que la température est uniforme, à 1° près, dans une région de 30 cm.

L'appareil de régulation du four (Sensilab, Brion-Leroux, Paris) détermine la puissance moyenne du chauffage en fonction de l'écart entre la température choisie et la température réelle. Le four doit avoir une inertie suffisante, pour que les oscillations de température, dues au cycle de chauffage (période : 40 secondes) soient complètement amorties au niveau du réacteur. Dans notre cas, la température reste rigoureusement constante, à la précision de lecture du thermocouple (1°) au cours d'une expérience (1 heure), mais il est difficile de se fixer à l'avance, avec la même précision, la température à atteindre, à cause des variations de la tension du secteur au cours de la journée.

Le liquide est injecté dans le four à l'aide d'un appareil à perfusion continue (Appareil Heuwing-Braun, modèle simple, B. Braun, Melsungen, Allemagne). Celui-ci permet d'obtenir, avec une seule seringue, 6 vitesses d'injection, dont les valeurs relatives sont :

1 — 1,75 — 2,80 — 4,40 — 7 — 12,5

Avec un jeu de trois seringues, (5, 20, 60 cm^3), on dispose de 18 vitesses, de 2,3 cm^3/h à 220 cm^3/h.

La seringue est prolongée par un tube en chlorure de polyvinyle, (Ø = 0,5 mm, long. : 30 cm), et une aiguille hypodermique. La tête du réacteur est fermée par un doigt de gant en caoutchouc, à travers lequel on pique l'aiguille. Une membrane de néoprène empêche le liquide d'entrer en contact avec le caoutchouc, éliminant le risque d'empoisonnement du catalyseur par des composés sulfurés. L'aiguille touche la paroi de verre : cela évite la formation de gouttes, et assure une régularité parfaite de l'injection.

L'hydrogène et l'azote sont purifiés, avant d'entrer dans le réacteur, par passage sur du cuivre réduit à 350°, puis sur chlorure de calcium et potasse. L'oxygène est simplement desséché.

A la sortie du réacteur, un réfrigérant condense le catalysat, et un débitmètre à bille, gradué pour l'hydrogène (0,01 à 0,3 l/mn) indique l'ordre de grandeur du débit de gaz. La trappe à — 80° C sert uniquement à protéger la bille, qui s'oxyde rapidement si l'on ne prend pas cette précaution. Le débit est déterminé de façon plus précise par la vitesse de déplacement d'une bulle de savon dans un tube calibré. Nous avons utilisé deux tubes en série : le premier, d'une section de 2 cm^2, convient pour des débits de 4 cm^3/mn à 30 cm^3/mn (vitesse de la bulle : 2 cm/mn à 15 cm/mn), le second, (section : 0,3 cm^2), pour des débits de 1,5 à 6 cm^3/mn (vitesses : de 5 à 20 cm/mn).

d) *Déshydrogénations.*

Le catalyseur étant sous hydrogène, robinet R_1 fermé, seringue en marche, on pique l'aiguille à travers la membrane à l'instant t_1. Le débit indiqué par le débitmètre à bille correspond d'abord à la purge de la spirale de préchauffage, puis il augmente, au moment où les vapeurs de carbure atteignent le catalyseur (instant t_2). Enfin la première goutte de catalysat est condensée à l'instant t_3. (ordres de grandeur $t_2 - t_1 = 2$ mn, $t_2 - t_1 = 5$ mn.)

Pour le tracé des courbes d'encrassement par mesure du débit des gaz, l'instant initial est t_2. Pour les mesures sur les liquides, il faut prendre t_2. Comme t_2 et t_2 varient avec la vitesse d'injection. le volume du réacteur, la température, et la masse moléculaire du carbure, ils sont à déterminer pour chaque expérience. Nous avons tracé les courbes d'encrassement en prenant l'instant t_1 comme origine, la valeur de la conversion initiale étant obtenue par extrapolation à $t = t_2 - t_1$. Une correction analogue est effectuée pour reporter sur les courbes les valeurs obtenues par analyse des liquides.

e) *Analyses par chromatographie en phase vapeur.*

Nous avons utilisé un appareil Griffin Mk II, et un appareil Perkin-Elmer m^{le} 154 C, le premier travaillant sous vide, et le second sous

pression. Les analyses les plus nombreuses ont été effectuées sur l'appareil Perkin-Elmer, muni de son dispositif d'injection à pipuettes calibrées et avec de l'hélium comme gaz éluant.

— *Analyse qualitative.*

Une colonne de phtalate de nonyle, déposé sur brique (Silocel C 22, Ets Grosdemouge, Paris) a permis d'effectuer la majorité des analyses nécessaires. Elle retarde les aromatiques par rapport aux saturés de même point d'ébullition, et sépare les produits de même structure, si leurs points d'ébullition sont différents. L'analyse des catalysats contenant des carbures en C_9 et C_{10} a été faite à 150° C, température à ne pas dépasser avec le phtalate de nonyle. Avec une colonne de 1 m de longueur, et de diamètre 4 mm, un débit d'hélium de 40 cm_3/mn (perte de charge : 1,4 atm.), on obtient les temps de rétention donnés par le tableau 16. L'analyse des hydrocarbures jusqu'en C_9 demande ainsi 15 mn. Pour les mélanges en C_6, C_7 et C_8, la température est choisie de façon que le dernier produit sorte après environ 10 mn, avec la même pression d'hélium à l'entrée.

Analyse quantitative.

La courbe obtenue par enregistrement d'un chromatogramme représente la variation, en fonction du temps, de la concentration de produit étranger dans le gaz éluant. L'aire des pics est alors proportionnelle à la quantité de produit. Le coefficient de proportionnalité dépend de la nature de chaque constituant, et doit être déterminé au préalable, par étalonnage.

En prenant comme mesure de l'aire des pics le produit de la hauteur mesurée sur le papier, par la largeur à mi-hauteur, mesurée en secondes, au cours de l'enregistrement, nous avons montré que le coefficient à affecter à chaque pic n'est pas constant, mais varie avec la quantité de produit [73]. L'aire corrigée A_c, proportionnelle au nombre de moles de chaque constituant, se calcule à partir de l'aire mesurée A par une formule du type :

$$A_c = a + bA$$

a, b = constantes, à déterminer pour chaque produit.

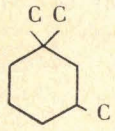
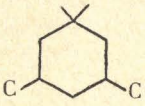
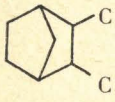
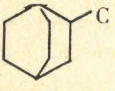
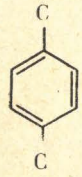
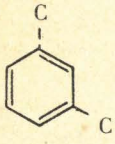
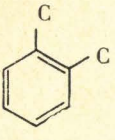
Cette méthode, après mise au point, donne des résultats précis et reproductibles : plusieurs analyses de vérification, faites sur un même mélange étalon ont toutes donné les titres exacts à $\pm$ 0,3 % près. Mais la mesure de la largeur des pics au chronomètre est fastidieuse. Nous avons préféré déterminer les coefficients de correction a_1, a_2, a_3... à appliquer à la hauteur des pics h_1, h_2, h_3... pour que les hauteurs corrigées $h_{ic} = a_i.h_i$ soient proportionnelles au nombre de moles de chaque constituant :

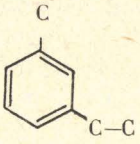
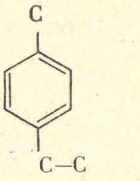
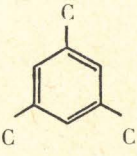
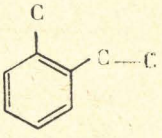
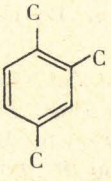
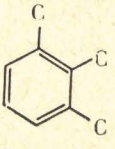
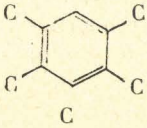
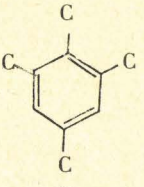
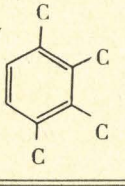
$$x_i = \frac{h_{ic}}{\sum_i h_{ic}},$$

(x_i = fraction molaire du constituant i).

TABLEAU 16

Temps de rétention des divers hydrocarbures dans les conditions de l'analyse par chromatographie en phase vapeur

Formule	Eb :	Temps de rétention
	134°,5	3 mn 5 s
 cis :	152°,5	4 mn 5 s
trans :	156°,5	4 mn 50 s
 trans :	41° (20 mm)	4 mn 15 s
cis, exo	53° (25 mm)	5 mn 35 s
cis, endo	50°,5 (20 mm)	6 mn 5 s
	156°	6 mn 45 s
	138°,4	5 mn
	139°,1	5 mn
	144°,2	6 mn

Formule	Eb :	Temps de rétention
	161°,5	8 mn 20 s
	162°,3	8 mn 20 s
	164°,7	9 mn 15 s
	165°	9 mn 15 s
	169°,3	11 mn 15 s
	176°,1	13 mn 15 s
	195°,4	22 mn 30 s
	197°,2	22 mn 30 s
	205°	26 mn 30 s

Ici encore, le coefficient a_i n'est pas constant, mais varie avec la hauteur h_i, et il faut déterminer au préalable la courbe $h_{ic} = f(h_i)$ à l'aide d'une série de mélanges de composition connue. De telles courbes sont reproduites sur la figure 25 pour le triméthyl-1,1,3 cyclohexane, et le m-xylène.

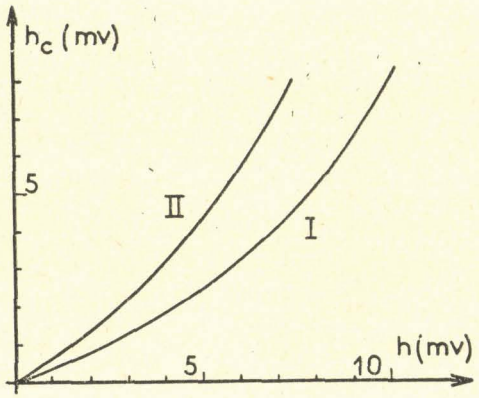


FIGURE 25.

Chromatographie en phase vapeur,
Courbes d'étalonnage :
I : triméthyl-1,1,3 cyclohexane.
II : m-xylène.

Elles sont établies à l'aide d'une série de mélanges où le titre de l'un des constituants demeure constant, tandis que la proportion des autres varie régulièrement. Le pic du produit de référence garde une hauteur h_1 à peu près constante. On lui attribue le coefficient de correction $a_1 = 1$, et on calcule, pour chaque mélange étalon, les hauteurs corrigées h_{ic} des autres pics, à partir des fractions molaires connues x_i :

$$h_{ic} = \frac{x_i}{x_1} h_1,$$

ce qui permet de tracer les courbes d'étalonnage (fig. 25) pour tous les constituants autres que premier.

Celui-ci peut être un produit qui ne se trouve pas dans les mélanges à doser, et qu'on introduit seulement comme intermédiaire pour les étalonnages, mais il est difficile d'obtenir que le pic correspondant garde une hauteur rigoureusement constante. Nous avons préféré le choisir parmi les produits à doser, et déterminer ensuite sa courbe d'étalonnage, par la même méthode, à l'aide d'une deuxième série de mélanges dans lesquels c'est un deuxième pic qui garde une hauteur à peu près constante. On peut alors reprendre les chromatogrammes de la première série, et tenir compte de la variation du coefficient a_1 avec la hauteur h_1, pour tracer des courbes d'étalonnage plus précises.

L'étalonnage est fait de la même façon, si on utilise les aires, et non la hauteur des pics. Mais, dans le premier cas, la formule de correction est simple, et les coefficients a et b varient peu avec la température et le

débit de gaz éluant ; ils peuvent être déterminés une fois pour toutes. Dans le deuxième cas, au contraire, la courbe d'étalonnage, qui n'est pas représentable par une équation simple, est très sensible à une variation du temps de rétention, sous l'effet de la température, ou du vieillissement de la colonne par élution progressive de la phase fixe. Les dosages réalisés par mesure de la hauteur des pics sont par suite moins précis (reproductibilité : $\pm$ 1 % pour $x_i = 50$ %), mais ils sont plus rapides, et c'est cette méthode que nous avons utilisée en général.

Dans tous les cas où il n'était pas nécessaire de connaître avec précision la composition des mélanges, nous avons supposé que les aires des pics sont proportionnelles au nombre de molécules, et pris pour mesure de l'aire, le produit de la hauteur par le temps de rétention. Cette méthode est justifiable théoriquement [85] pourvu que les conductivités thermiques des diverses vapeurs soient comparables. C'est le cas, notamment, pour les aromatiques en C_9 [74].

CHAPITRE II

Synthèses d'hydrocarbures

1) Remarques générales

Nous nous sommes longtemps demandé si la chute d'activité des catalyseurs n'était pas imputable à la présence d'impuretés dans les hydrocarbures, et nous nous sommes appliqué à les purifier soigneusement.

Ils sont préparés, en général, à partir de dérivés oxygénés :

— cétones, par réduction de Wolff-Kishner [108], ou hydrogénation en alcools.

— alcools, par déshydratation en éthyléniques, puis hydrogénation.

Nous avons remarqué que la déshydratation des alcools est rarement complète, et que la distillation est impuissante à séparer totalement les alcools en $C_7 - C_{10}$ des hydrocarbures correspondants : ils s'entraînent mutuellement, et le produit obtenu réagit sur le sodium.

La déshydratation des alcools a été effectuée, soit par passage sur alumine, à 400°, soit par distillation sur sulfate acide de potassium. L'éthylénique contient beaucoup moins d'alcool lorsqu'il est préparé par la deuxième méthode, que nous avons, pour cette raison, utilisée le plus souvent. Le produit de déshydratation sur alumine doit subir une première purification par entraînement à la vapeur d'eau : l'alcool se concentre dans les fractions de queue, les fractions de tête étant comparables aux produits de déshydratation par le bisulfate.

On peut éliminer les dernières traces d'alcool :

— par distillations répétées sur sodium,

— par percolation sur gel de silice (Silica gel Davison 28-200 mesh) dans les conditions utilisées pour la séparation des hydrocarbures (chromatographie de déplacement, élution par l'éthanol).

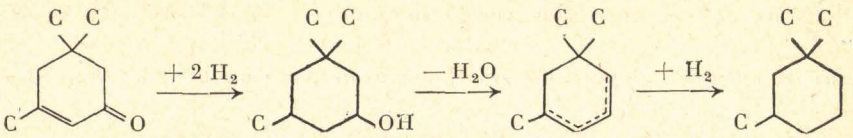
Nous avons noté à cette occasion que le gel de silice prend une légère coloration brune, même par passage d'un produit supposé exempt d'alcool, après plusieurs distillations sur sodium. Ce phénomène ne se produit pas lors d'une deuxième percolation. Il est dû, probablement à la présence d'une impureté, qui disparaît en se fixant sur le gel de silice. C'est pourquoi nous avons systématiquement terminé les préparations d'hydrocarbures par distillation sur sodium, puis percolation sur gel de silice.

A partir des cétones, la méthode de réduction de Wolff-Kishner, par les hydrazones ou les semicarbazones, donne d'emblée un produit pur, qui distille à point fixe, ne réagit pas sur le sodium, et ne colore pas le gel de silice. Nous avons remarqué que le rendement est meilleur, si on opère rapidement, sans former d'abord l'hydrazone par une longue ébullition à reflux. La préparation est alors simple et rapide mais plus onéreuse que l'hydrogénation catalytique, et nous ne l'avons utilisée que pour obtenir des quantités de produit relativement faibles.

2) Cyclohexaniques a carbone quaternaire

a) *Triméthyl*-1,1,3 *cyclohexane.*

Par hydrogénation de l'isophorone :



On hydrogène, sur nickel de Raney, 250 g d'isophorone, avec 100 cm³ d'alcool, dans un autoclave d'un litre, à agitateur intérieur électromagnétique. T = 120°, durée : 5 h.

Pour éviter la cristallisation du produit (mélange de cis et de trans, fondant vers 40°), l'autoclave est ouvert à 50° et on filtre rapidement sur büchner. Le solvant est évaporé, puis le triméthyl-1,1,3 cyclohexanol-5 distillé sous vide (Eb_{40} : 100-105°), essentiellement pour éliminer les dernières traces de nickel en suspension.

L'alcool est déshydraté, soit par passage sur alumine à 400° (injection dans le tube à l'état fondu), soit par distillation sur sulfate acide de potassium. Le triméthyl-1,1,3 cyclohexène (mélange d'isomères) est redistillé :

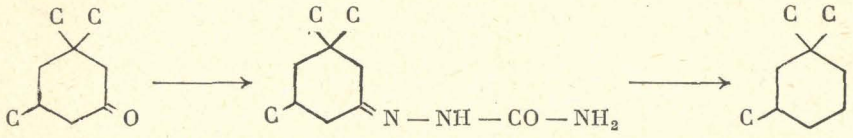
Eb : 130°, n_D^{20} : 1,4400.

puis hydrogéné à l'autoclave, à 100°, sans solvant, à l'aide de nickel de Raney conservé sous cyclohexane.

Le triméthyl-1,1,3 cyclohexane (Eb : 134°,5, n_D^{20} : 1,4305) est puri-

fié, après distillation, par entraînement à la vapeur d'eau, redistillation sur sodium, et percolation sur gel de silice. Le rendement à partir de l'isophorone est de 60 %. La chromatographie en phase vapeur, sur phtalate de nonyle, montre que le produit de cette préparation contient environ 0,5 % d'une impureté inséparable par distillation, et qui doit être un carbure aliphatique provenant d'une impureté de l'isophorone.

— *Par décomposition d'une semicarbazone :*



Pour s'assurer que l'impureté précédente n'était pas à l'origine de l'encrassement du catalyseur, nous avons préparé du triméthyl-1,1,3 cyclohexane pur, par décomposition de la semicarbazone de la triméthyl-1,1,3 cyclohexanone-5.

On a utilisé un cœur de distillation de triméthylcyclohexanone commerciale (Eb_{120} : 125°) pour préparer la semicarbazone selon la procédure habituelle [101], mais avec un excès de cétone. 150 g de chlorhydrate de semicarbazide ont donné 147 g (rdt : 55 %) de semicarbazone, après 5 recristallisations dans l'alcool. Le point de fusion demeure constant à 204° (Beilstein : 202 à 207°) après la troisième recristallisation.

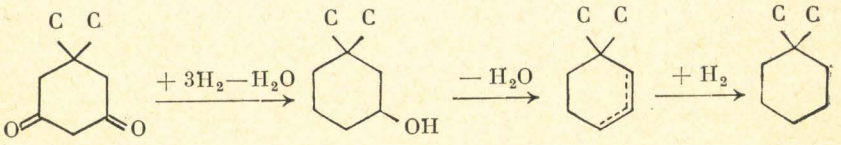
Un essai de décomposition de la semicarbazone, par fusion avec de la potasse, selon Cook et Linstead [27] a échoué : on a recueilli seulement la cétone de départ. Nous avons alors traité la semicarbazone par une solution de potasse dans le diéthylèneglycol, comme pour la décomposition des hydrazones [46] :

Dans un ballon de 1 litre, adapté à une colonne à distiller, on chauffe progressivement le mélange de 350 g de diéthylèneglycol, 60 g de potasse, et 75 g de semicarbazone (0,37 mol.) Quand la température du ballon atteint 140°, il se produit un violent dégagement d'ammoniac. La distillation commence vers 180°. On coupe le chauffage vers 300°, soit après environ 1 heure. Le distillat est lavé à l'eau et séché sur chlorure de calcium (rdt : 70 %). Le produit obtenu contient environ 0,5 % d'impuretés légères (chromatographie en phase vapeur) qui se rassemblent dans les têtes de distillation. Le pic parasite, qui apparaissait dans les chromatogrammes de la préparation précédente est absent.

Le carbure ainsi obtenu, passé sur platine-alumine, a donné les mêmes produits que le carbure précédent, avec le même taux de conversion, et la même vitesse d'encrassement. Nous avons alors continué de le préparer selon la première méthode, plus rapide, et moins onéreuse, pour de grandes quantités.

b) *Diméthyl-1,1 cyclohexane.*

Le gemdiméthylcyclohexane a été préparé à partir de la diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (dimédone) :

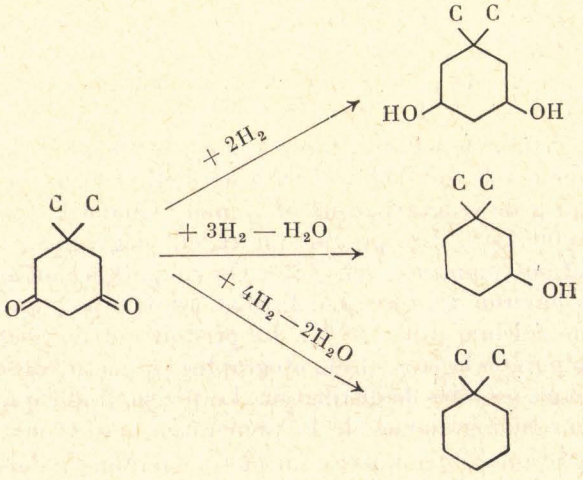


La dimédone est préparée par action du malonate d'éthyle sodé sur l'oxyde de mésityle [102]. Le rendement est de 82 % après recristallisations dans l'acétone.

Divers essais d'hydrogénation de cette β-dicétone, par la méthode de Wolff-Kishner [108], ou catalytiquement, sous pression, ont donné de faibles rendements. Nous avons finalement adopté la méthode de Wibaut et Gitsels [116], mais en opérant avec du platine platiné :

Dans une fiole à hydrogéner, on dissout 140 g de dimédone (1 mole) dans 600 cm³ d'alcool. On ajoute 500 mg de platine d'Adams [1] et 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et pur. Après une heure d'agitation sous hydrogène, on ajoute 50 mg d'acide chloroplatinique. L'hydrogène se fixe à la vitesse maximum de 3 litres à l'heure. La réaction est terminée après absorption de 3 moles.

L'hydrogénation ne s'arrête pas au diol, elle continue jusqu'au monoalcool, et fournit du carbure :



Après séparation du platine, on neutralise la solution alcoolique par la potasse, et on essore le chlorure de potassium formé. L'éthanol est distillé, à la pression atmosphérique. Il entraîne la carbure (15 g, Rdt : 13 %), que l'on récupère par lavage du distillat à l'eau salée.

Le monoalcool restant dans le ballon est distillé sous vide : Eb_6 : 65°, rdt : 67 %. Les queues de distillation, constituées en majeure partie par le diol, n'ont pas été récupérées.

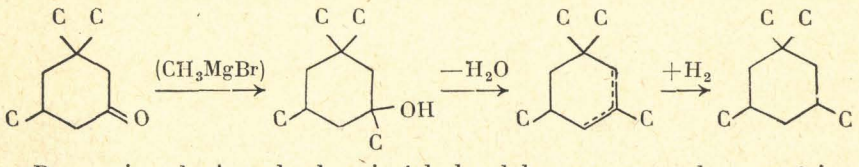
Le diméthyl-1,1 cyclohexanol-3 a été déshydraté par passage sur alumine à 400°. Le diméthyl-1,1 cyclohexène (mélange d'isomères) est obtenu avec un rendement de 80 %.

	Eb : 116°	n_D^{20} : 1,4430
Ref. 32 :	Eb : 117°	n_D^{20} : 1,4435

Il est hydrogéné à l'autoclave, sans solvant, avec du nickel de Raney conservé sous cyclohexane. Le saturé subit la purification habituelle : entraînement à la vapeur, distillation sur sodium, percolation sur gel de silice.

	Eb : 118°	n_D^{20} : 1,4300
Ref. 22 :	Eb : 119°,6	n_D^{20} : 1,42898

c) *Tétraméthyl-*1,1,3,5 *cyclohexane.*



Par action de 1 mole de triméthylcyclohexanone sur le magnésien du bromure de méthyle (1,2 atomes de Mg), on obtient le tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexanol-5, qu'on déshydrate directement par le sulfate acide de potassium. L'éthylénique obtenu (rdt : 90 %) a les constantes suivantes :

Eb : 146—147° n_D^{20} : 1,4468

Après hydrogénation sur nickel de Raney, le saturé subit la purification habituelle :

Eb : 154—156° n_D^{20} : 1,4370

Le produit est un mélange d'isomères cis et trans, pour lesquels Chiurdoglu et Maquestiau [23] donnent les constantes suivantes :

Cis ...:	Eb : 152°,4—152°,5	n_D^{20} : 1,43187
Trans :	Eb : 156°,4—156°,5	n_D^{20} : 1,43698

Ces isomères sont séparés par chromatographie en phase vapeur sur phtalate de nonyle (tableau 16, fig. 22). Le mélange obtenu contient environ 40 % de cis et 60 % de trans.

3) Cyclopentaniques.

Le méthylcyclopentane et l'éthylcyclopentane ont été obtenus par action de la cyclopentanone, préparée elle-même à partir de l'acide

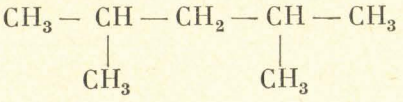
adipique [106], sur les magnésiens des bromures de méthyle et d'éthyle, hydrolyse par la glace et l'acide sulfurique, déshydratation de l'alcool tertiaire par le bisulfate de potassium, et hydrogénation des éthyléniques sur nickel de Raney, à l'autoclave. Les produits sont purs à la chromatographie en phase vapeur sur phtalate de nonyle.

Méthylcyclopentane	: Eb : 72°	n_D^{20} : 1,4100
Ref. 32	: Eb : 71°,9	n_D^{20} : 1,4099
Éthylcyclopentane	.: Eb : 103°	n_D^{20} : 1,4200
Ref. 32	: Eb : 103°,4	n_D^{20} : 1,4197

4) Aliphatiques.

Les hydrocarbures aliphatiques ont été utilisés pour les études d'encrassement. Le méthane et l'heptane étaient des produits commerciaux. Le diméthyl-2,4 pentane a été préparé comme exemple de carbure ne présentant pas l'enchaînement $-CH_2-CH_2-$, et le néopentane, parce qu'il ne présente que des carbones primaires.

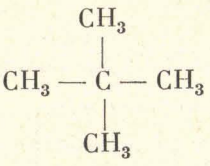
a) *Diméthyl-2,4 pentane.*



Préparation par action du bromure de méthylmagnésium sur la méthyl, isobutyl, cétone, hydrolyse par la glace et l'acide sulfurique, déshydratation sur sulfate acide de potassium. Le diméthyl-2,4 pentène (Eb : 82°, n_D^{20} : 1,4020, rdt : 88 %) est hydrogéné sur nickel de Raney, sous pression, à 100°. Le saturé, après rectification et purification, est pur à la chromatographie.

	Eb : 80°	n_D^{20} : 1,3820
Ref. 32 :	Eb : 80°,8	n_D^{20} : 1,3824

b) *Néopentane.*



Il a été préparé selon [115], par addition goutte à goutte de 2 moles de chlorure de tertiobutyle [79] à 2,2 moles de bromure de méthylmagnésium, dans le toluène, à 60°. On laisse reposer une nuit, puis on hydrolyse l'excès de magnésien, et on porte l'éther à reflux pendant 1 heure. Le gaz qui se dégage à travers le réfrigérant ascendant au cours de ces opérations, est condensé par des trappes successives, maintenues dans la glace, le mélange glace-sel, et enfin le mélange neige carbonique-acétone.

Le contenu des diverses trappes est distillé sur une colonne à remplissage, le réfrigérant à reflux étant à 15°, jusqu'à la température d'ébullition de l'éther. Le gaz qui s'échappe du réfrigérant est condensé dans une trappe à — 80°, puis purifié par passage dans des laveurs successifs à acide sulfurique, brome, potasse, puis dans un tube de séchage contenant de l'amiante sodée. On obtient ainsi 30g (rdt : 21 %) d'un produit fondant à — 21°.

Il est redistillé sur une colonne à remplissage métallique de 30 cm, soigneusement calorifugée, le réfrigérant à reflux et les récepteurs étant maintenus à — 20° (bains d'acétone, refroidis par addition de petites quantités de neige carbonique). Le thermomètre marquait 11° alors que le point d'ébullition est de 9° [115].

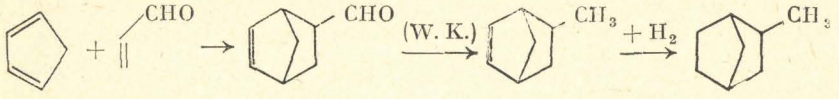
On a recueilli 4 fractions, de points de fusion :

— 25° — 21°,5 — 19°,5 — 19°

La dernière fraction, ayant le point de fusion voulu [115], a été supposée pure, et utilisée pour les études d'encrassement. Elle a été introduite dans une seringue de l'appareil à perfusion, à — 15° C, et injectée en laissant l'ébullition se produire, à la température du laboratoire. Le produit recueilli à la sortie du réacteur avait le même point de fusion.

5) Bicycliques.

a) *Méthyl-2 bicyclo* [2.2.1] *heptane.*



— Formyl-5 bicyclo [2.2.1] heptène-2.

Dans un tricol de 5 litres, muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, et d'un réfrigérant ascendant, contenant 300 cm³ d'éther, 4 moles d'acroléine, et quelques grains de pierre ponce, on ajoute goutte à goutte une solution de 4 moles de cyclopentadiène dans un égal volume d'éther. Il faut chauffer légèrement pour faire démarrer la réaction, qui peut ensuite devenir violente, si l'agitation n'est pas assez énergique. L'addition terminée (1 h 30 mn), on laisse reposer une nuit. Après évaporation de l'éther, on obtient l'aldéhyde avec un rendement de 85 %.

Eb_{21} : 71—74° n_D^{19} : 1,4890
Ref. 123 : Eb_{20} : 71—72° n_D^{19} : 1,4886

— Méthyl-5 bicyclo [2.2.1] heptène-2 [123].

L'aldéhyde précédent est transformé en hydrocarbure par la méthode de Huang Minlon [46] : dans un ballon d'un litre, surmonté d'une petite colonne à distiller, on met 400 g de diéthylèneglycol, 60 g de potasse en pastilles, 61 g (0,5 mol.) d'aldéhyde, et 50 g d'hydrate d'hy

drazine à 98 %. On chauffe progressivement. Vers 100°, la potasse se dissout et la température monte rapidement à 130° dans le ballon. On laisse distiller immédiatement. On s'arrête à 200°, après 1 h 30 mn. Le distillat est lavé à l'eau et séché sur chlorure de calcium (rendement : 85 à 90 °/₀). Il distille à point fixe :

Eb : 115° n_D^{20} : 1,4600
Ref. 123 : Eb : 115°,5—117° n_D^{18} : 1,4606

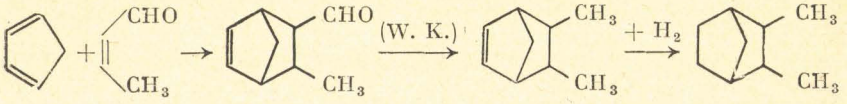
— Méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane.

Obtenu par hydrogénation de l'éthylénique précédent sur nickel de Raney, sous pression, à 100°.

Eb : 124°,5 n_D^{20} : 1,4537
Ref 123 : Eb : 125—126°,5 $n_D^{20,5}$: 1,4535

L'éthylénique et le saturé ci-dessus peuvent exister sous les formes endo et exo. D'après les règles de Alder [7, 64] le composé endo doit être prédominant. En fait chacun des produits ci-dessus ne donne qu'un pic à la chromatographie en phase vapeur sur phtalate de nonyle.

b) *Diméthyl*-2,3 *bicyclo* [2.2.1] *heptane.*



— Formyl-5 méthyl-6 bicyclo [2.2.1] heptène-2.

Cet aldéhyde est préparé selon Diels et Alder [29] par chauffage, à l'autoclave, d'un mélange de 3 moles d'aldéhyde crotonique et de 3 moles de cyclopentadiène, pendant 4 heures à température supérieure à 100°, dont 1 h 30 mn à la température maximum de 150°.

A la distillation, on recueille en tête 0,8 moles d'aldéhyde crotonique qui n'a pas réagi. Les fractions suivantes (Eb : 70 à 79°) sont constituées par l'aldéhyde ci-dessus, plus ou moins souillé de dicyclopentadiène.

— Diméthyl-5,6 bicyclo [2.2.1] heptène-2 (isosantène [6], ou parasantène [17].

Cet hydrocarbure a été préparé avec un rendement de 90 % à partir de l'aldéhyde correspondant, par réduction selon la méthode de Huang Minlon (mode opératoire ci-dessus). Le dicyclopentadiène est alors éliminé par chauffage avec de l'anhydride maléique et décantation de la couche huileuse ainsi formée.

Eb : 130 n_D^{20} : 1,4555

— Diméthyl-2,3 bicyclo [2.2.1] heptane. (dihydrosantène [5]).

Le saturé a été obtenu par hydrogénation de l'éthylénique, sur nickel de Raney, à 100°, sous pression.

Eb : 142 — 143° n_D^{20} : 1,4530

Les deux hydrocarbures précédents peuvent exister sous les trois

formes : cis endo, cis exo, et trans. Les isomères purs ont été préparés par Alder et Roth [5, 6], qui donnent les constantes suivantes :

Éthylénique :	endo cis :	Eb_{50} : 61°,5	
	exo cis .:	Eb_{50} : 61°,4	
	trans ...:	Eb_{50} : 53°	
Saturé	: endo cis :	Eb_{26} : 50°,5	n_D^{20} : 1,4643
	exo cis .:	Eb_{25} : 53°	n_D^{20} : 1,4596
	trans ..:	Eb_{20} : 41°	n_D^{20} : 1,4512

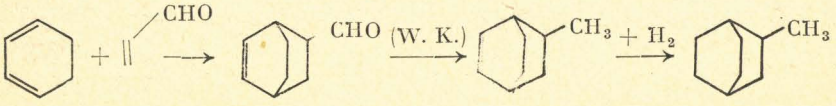
Les constantes de nos produits se rapprochent de celles des isomères trans. C'est ceux que l'on doit s'attendre à obtenir de préférence, si la synthèse diénique est une addition cis [7, 64] à l'aldéhyde crotonique, qui se trouve en majorité sous la forme trans.

A la chromatographie en phase vapeur sur phtalate de nonyle, l'éthylénique donne trois pics, dont les temps de rétention relatifs sont : 1, 1,23, 1,39 et les hauteurs relatives : 100, 1,3, 2,2 ; d'où les pourcentages approximatifs : 95,5 %, 1,5 %, 3 %.

Nous pouvons attribuer au premier isomère, le plus abondant la configuration trans, et aux autres la configuration cis, le dernier, le plus abondant des deux étant le cis endo que la synthèse diénique fournit de préférence. Les temps de rétention se classent alors dans l'ordre des températures d'ébullition.

De même, le saturé donne trois pics (fig 24) de temps de rétention relatifs : 1, 1,32, 1,43, et de hauteurs relatives : 100, 6, 7,5, d'où les pourcentages : 84 %, 7 %, 9 %. Pour les mêmes raisons, nous attribuerons au produit qui passe en tête à la chromatographie la configuration trans, aux suivants, dans l'ordre, les configurations cis exo et endo. Les pourcentages des divers isomères sont différents pour l'éthylénique et le saturé. Cela peut être dû à une épimérisation au contact du nickel, au cours de l'hydrogénation [20].

c) *Méthyl-2 bicyclo* [2.2.2] *octane.*



— Formyl-5 bicyclo [2.2.2] octène-2.

Cet aldéhyde a été préparé selon Diels et Alder [30] et Kazanskii et Plate [55, 56], par réaction du cyclohexadiène et de l'acroléine, en quantités équimoléculaires, à l'autoclave, à 100°, pendant 4 heures. Le rendement est de 64 % après distillation, et récupération de 21 % de produits de départ, recyclables.

	Eb_{18} : 89-90°	n_D^{20} : 1,4995
Ref. 30 .....:	Eb_{12} : 84-85°	
Ref. 55 et 56 :	Eb_{20} : 90-92°	n_D^{20} : 1,4990

— Méthyl-5 bicyclo [2.2.2] octène-2.

Préparé avec un rendement de 90 %, par réduction de l'aldéhyde précédent selon la même méthode.

	Eb : 147-147°,5	n_D^{20} : 1,4770
Ref. 55 :	Eb : 148-149°	n_D^{20} : 1,4763

A la chromatographie en phase vapeur (phtalate de nonyle) ce carbure donne deux pics mal séparés (rapport des temps de rétention : 1,07). Le premier représente environ 75 % du total. D'après les règles de Alder [7] ce serait l'isomère endo.

— Méthyl-2 bicyclo [2.2.2] octane.

Obtenu par hydrogénation du précédent sur nickel de Raney, sous pression, à 100°. Le produit est pur à la chromatographie.

	Eb : 156°	F. : 33°
Ref. 55 :	Eb : 157-158°	F. : 33-34°

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude de l'aromatisation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane sur platine-alumine nous a montré la généralité du phénomène d'encrassement du catalyseur, qui se produit au contact de tous les hydrocarbures, et nous a conduit à découvrir que le taux de conversion décroît avec le temps selon une loi hyperbolique.

Cette loi nous a permis, dans une première partie, d'étudier la réaction du point de vue cinétique, bien que la variable principale — l'activité du catalyseur — ne soit ni constante, ni reproductible. Nous avons mis au point pour cela un dispositif expérimental permettant d'effectuer de nombreuses mesures de rendement avant que le catalyseur soit complètement encrassé. La chromatographie en phase vapeur est venue, à point nommé, nous permettre de préciser ces mesures par des analyses précises sur de très faibles quantités de liquides. Si cette méthode n'avait pas été connue, ce travail aurait dû être fait à une autre échelle, les analyses et les synthèses auraient demandé beaucoup plus de temps.

La réaction suit globalement une loi cinétique du premier ordre, mais celle-ci cache un mécanisme plus complexe : il se produit deux réactions parallèles — élimination et migration de l'un des méthyles quaternaires — qui ne suivent pas la même cinétique.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes attaché à déterminer les facteurs qui favorisent la réaction d'isomérisation. Le support du catalyseur, par son acidité, joue un rôle déterminant, même s'il ne contient pas de platine, mais est simplement mélangé à un catalyseur peu isomérisant : la migration est alors la réaction principale, et l'aromatisation peut se faire à une température beaucoup plus basse.

Nous avons montré que le support n'attaque pas le carbure saturé, mais isomérise une oléfine intermédiaire qui se forme d'abord sur le métal. Nous avons vérifié que ce mécanisme est valable pour tous les hydrocarbures difficilement aromatisables que nous avons préparés et étudiés : cyclohexaniques à carbone quaternaire, cyclopentaniques, et bicycliques. L'oléfine intermédiaire n'est décelable directement que si la pression d'hydrogène est faible, c'est-à-dire si l'aromatisation se fait mal. Mais cela suffit à montrer qu'elle existe, dans les limites imposées par la thermodynamique, à ces températures relativement basses, et cela permet de considérer que les phénomènes d'isomérisation dénoncent sa présence.

Nous avons enfin montré (3e partie) que cette méthode de détection des oléfines, malgré sa sensibilité, ne permet pas de déceler la présence d'un cyclohexène, qui, s'il existe, doit se former en quantité beaucoup plus faible, au cours de la déshydrogénation des hydroaromatiques.

La théorie des sextets de BALANDIN reste donc jusqu'à ce jour inattaquable sur le plan expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Adams, V. Voorhees, R. L. Shriner, *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, New York, 1932, T. **1** (coll.), p. 463.
[2] H. Adkins, J. W. Davis, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2955.
[3] H. Adkins, D. C. England, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2958.
[4] H. Adkins, G. F. Hager, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2962.
[5] K. Alder, W. Roth, *Ber.*, 1954, **87**, 161.
[6] K. Alder, W. Roth, *Ber.*, 1955, **88**, 407.
[7] K. Alder, G. Stein, *Angew. Chem.*, 1937, **50**, 510.
[8] American Petroleum Institute, Research Project 44 : *Selected values of properties of hydrocarbons.*
[9] A. A. Balandin, *Z. phys. Chem.*, 1929, **B2**, 289.
[10] A. A. Balandin, *Z. phys. Chem.*, 1929, **B3**, 167.
[11] A. A. Balandin, *Advances in Catalysis*, Academic Press, Inc., NewYork, 1958, T. **10**, p. 96.
[12] A. A. Balandin, A. M. Rubinstein, *Z. phys. Chem.*, 1933, **167A**, 431.
[13] A. A. Balandin, N. I. Shuikin, *Chem. Abstr.*, 1935, **29**, 6130-8.
[14] A. A. Balandin, N. A. Vasiunina, *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 2310-*c*.
[15] A. A. Balandin, Yu K. Yur'ev, *Chem. Abstr.*, 1934, **28**, 7127-9.
[16] N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij : Brevet Brit. 791.318, *Chem. Abstr.*, 1958, **52**, 16287-*g*.
[17] S. Beckmann, R. Bamberger, *Ann. Chem.*, 1951, **574**, 76.
[18] G. C. Bond, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 651.
[19] J. M. Bridges, G. Houghton, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 1335.
[20] R. L. Burwell Jr, *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 895.
[21] D. N. Chatterjee, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 414.
[22] G. Chiurdoglu, P. J. C. Fierens, C. Heukart, *Bull. Soc. chim. belges*, 1950, **59**, 140.
[23] G. Chiurdoglu, A. Maquestiau, *Bull. Soc. chim. belges*, 1954, **63**, 357.
[24] F. G. Ciapetta, *Ind. Engng. Chem.*, 1953, **45**, 159.
[25] F. G. Ciapetta. R. M. Dobres, R. W. Baker, *Catalysis*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958, T. **6**, p. 495.
[26] F. E. Condon, *Catalysis*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958, T. **6**, *a* : p. 49, *b* : p. 114.
[27] A. H. Cook, R. P. Linstead, *J. chem. Soc.*, 1934, 946.
[28] O. Diels, K. Alder, *Ann. Chem.*, 1928, **460**, 98.
[29] O. Diels, K. Alder, *Ann. Chem.*, 1929, **470**, 82.
[30] O. Diels, K. Alder, *Ann. Chem.*, 1930, **478**, 137.
[31] B. N. Dolgov, V. V. Mazurek, V. A. Krol, *Chem. Abstr.*, 1959, **53**, 837-*c*.
[32] G. Egloff, *Physical constants of hydrocarbons*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1939.
[33] N. V. Elagina, N. D. Zelinskii, *Chem, Abstr.*, 1943, **37**, 616-1.
[34] B. B. Elsner, H. E. Strauss, *J. chem. Soc.*, 1957, 583-588.
[35] B. B. Elsner, H. E. Strauss, E. J. Forbes, *J. Chem. Soc.*, 1957, 578.
[36] F. G. Gault, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 1620.

[37] B. G. Gavrilov, M. M. Visnevskaya, *Chem. Abstr.*, 1958, **52**, 1739.
[38] J. E. Germain, M. Blanchard, *Bull. Soc. chim.*, 1958, 1000.
[39] J. E. Germain, M. Blanchard, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 3301.
[40] J. E. Germain, J. Montreuil, P. Koukos, *Bull. Soc. chim.*, 1959, 115.
[41] V. Haensel, *The chemistry of petroleum hydrocarbons*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955, T. **2**, p. 189.
[42] E. F. G. Herington, E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 1945, **184A**, 434.
[43] E. F. G. Herington, E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **190A**, 289.
[44] S. G. Hindin, S. W. Weller, G. A. Mills, *J. phys. Chem.*, 1958, **62**, 245.
[45] D. H. S. Horn, W. S. Rapson, *J. chem. Soc.*, 1949, 2421.
[46] Huang Minlon, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 2487.
[47] V. N. Ipatieff, H. Pines : Brevet U. S. 2.394.691, *Chem. Abstr.*, 1946, **40**, 3132-5.
[48] V. N. Ipatieff, H. Pines, R. C. Olberg, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1709.
[49] V. N. Ipatieff, H. Pines : Brevet U. S. 2.435.443, *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 2617-*c*.
[50] G. I. Jenkins, E. K. Rideal, *J. chem. Soc.*, 1955, 2490.
[51] M. Ya Kagan, *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 426-*f*.
[52] M. Ya Kagan, N. A. Schleglova, *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 1313-c.
[53] B. A. Kazanskii, N. G. Chernova, *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 1298-8.
[54] B. A. Kazanskii, A. L. Liberman, *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 4537-*b*.
[55] B. A. Kazanskii, A. F. Plate, *Chem. Abstr.*, 1935, **29**, 6224-2.
[56] B. A. Kazanskii, P. I. Zabezenskaya, *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 1544-*i*.
[57] C. Kemball, H. S. Taylor, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 345.
[58] S. I. Khromov, *Chem. Abstr.*, 1937, **31**, 4653.
[59] S. I. Khromov, E. S. Balenkova, *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 11305-*e*.
[60] S. I. Khromov, E. S. Balenkova, B. A. Kazanskii, *Chem. Abstr.*, 1959, **53**, 2149-*h*.
[61] S. I. Khromov, E. I. Pik, P. A. Akishin, L. M. Nikitina, *Chem. Abstr.*, 1953, **47**, 3251-*c*.
[62] S. I. Khromov, I. M. Kuznetsova, E. S. Balenkova, *Chem. Abstr.*, 1957, **51**, 9505-*c*.
[63] S. I. Khromov, E. S. Balenkova, E. D. Treshchova, *Chem. Abstr.*, 1958, **52**, 6209-*d*.
[64] M. C. Kloetzel, *Organic Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1949, T. **4**, p. 10.
[65] Ya P. Lapin, A. V. Frost, *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 4027-*i*.
[66] M. Levitz, D. Perlman, M. T. Bogert, *J. org. Chem.*, 1941, **6**, 105.
[67] M. Levitz, M. T. Bogert, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 1719.
[68] M. Levitz, M. T. Bogert, *J. org. Chem.*, 1943, **8**, 253.
[69] R. P. Linstead, S. L. S. Thomas, *J. chem. Soc.*, 1940, 1127.
[70] G. M. Mamedaliev, Yu. G. Mamedaliev, A. V. Topchiev, *Chem. Abstr.*, 1959, **53**, 1192-*f*.
[71] E. I. Margolis, L. I. Makarova, *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 200-*g*.
[72] C. S. Marvel, L. A. Brooks, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2630.
[73] R. Maurel, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 3357.
[74] A. E. Messner, D. M. Rosie, P. A. Argabright, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 230.
[75] G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, *Ind. Engng. Chem.*, 1953, **45**, 134.

[76] K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 1795.
[77] C. G. Myers, G. W. Munns, *Ind. Engng. Chem.*, 1958, **50**, 1727.
[78] D. V. Nightingale, J. M. Shackelford, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 5767.
[79] J. F. Norris, *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, New York, 1932, T. **1** (coll.), p. 144.
[80] S. S. Novikov, S. I. Khromov, T. S. Nazarova, *Chem. Abstr.*, 1957, **51**, 15423-*c*.
[81] K. Nozaki : Brevet U. S. 2.765.355, *Chem. Abstr.*, 1957, **51**, 5824-*g*.
[82] J. R. Nunn, W. S. Rapson, *J. chem. Soc.*, 1949, 825-1051.
[83] A. A. Petrov, S. R. Sergienko, A. L. Tsedilina, M. P. Teterina, A. N. Kislinskii, G. D. Gal'pern, *Chem, Abstr.*, 1958, **52**, 17083-*h*.
[84] A. A. Petrov, S. R. Sergienko, A. L. Tsedilina, A. N. Kiislinskii, G. D. Gal'pern, *Bulletin analytique du C. N. R. S.*, 1959, **20**, 372941.
[85] C. Phillips, *Gas chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London, 1956, p. 63.
[86] H. Pines, V. N. Ipatieff ; Brevet U. S. 2.706.208, *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 2665-*f*.
[87] H. Pines, E. F. Jenkins, V. N. Ipatieff, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 6226.
[88] H. Pines, R. C. Olberg, V. N. Ipatieff, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 533.
[89] H. Pines, A. W. Shaw, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 1474.
[90] P. A. Plattner, *Newer methods of preparative organic chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1948, p. 21.
[91] H. Pommer, *Angew. Chem.*, 1950, **62A**, 281.
[92] A. L. Pozzi, A. F. Rase, *Ind. Engng. Chem.*, 1958, **50**, 1075.
[93] H. C. Rampton, *Anal. chem.*, 1949, **21**, 1377.
[94] E. E. Royals, *Advanced organic chemistry*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1956, p. 272.
[95] M. I. Rozengart, *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 6249-*c*.
[96] P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, 2e édition, Béranger, Paris, 1920, p. 38.
[97] P. Sabatier, A. Mailhe, *C. R. Acad. Sci.*, 1903, **137**, 240.
[98] G. C. A. Schuit, L. L. Van Reijen, *Advances in Catalysis*, Academic Press, Inc., New York, 1958, T. **10**, p. 299.
[99] S. C. Sen Gupta, D. N. Chatterjee, *Science and Culture*, 1951, **17**, 93.
[100] S. C. Sen Gupta, D. N. Chatterjee, *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 279-*i*, et 3364-*h*.
[101] R. L. Shriner, R. C. Fuson, *The systematic identification of organic compounds*, 3e édition, John Wiley and Sons, New York, 1948, p. 170.
[102] R. L. Shriner, H. R. Todd, *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, New York, 1943, T. **2**, (coll.), p. 200.
[103] N. I. Shuikin, S. S. Novikov, E. D. Tulupova, *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 4437-*a*.
[104] S. J. Stephens, *J. phys. Chem.*, 1958, **62**, 714.
[105] H. S. Taylor, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 627.
[106] J. F. Thorpe, G. A. R. Kon, *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, New York, 1932, T. **1** (coll.), p. 192.
[107] V. V. Tishchenko, S. G. Chepurina, *Chem. Abstr.*, 1958, **52**, 4520-*e*.

[108] D. Todd, *Organic Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1949, T. **4**, p. 379.
[109] A. A. Tolstopyatova, L. A. Keyfits, V. V. Patrikeev, *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 4339-*i*.
[110] B. M. W. Trapnell, *Advances in Catalysis*, Academic Press, Inc., New York, 1951, T. **3**, p. 1.
[111] M. B. Turova Pollack, P. L. Rappoport, *Chem. Abstr.*, 1944, **38**, 1214-1.
[112] M. B. Turova Pollack, N. D. Zelinskii, G. R. Gasan Zade, *Chem. Abstr.*, 1943, **37**, 1702-9.
[113] Ch. Walling, J. Persach, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 5819.
[114] P. B. Weisz, E. W. Swegler, *Science*, 1957, **126**, 31.
[115] F. C. Whitmore, G. H. Fleming, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 3803.
[116] J. P. Wibaut, H. P. L. Gitsels, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 577.
[117] N. D. Zelinskii, *Ber.*, 1911, **44B**, 3121.
[118] N. D. Zelinskii, *Ber.*, 1912, **45**, 3675.
[119] N. D. Zelinskii, *Ber.*, 1923, **56**, 1716.
[120] N. D. Zelinskii, *Ber.*, 1923, **56B**, 1718.
[121] N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii, *Ber.*, 1931, **64B**, 2265.
[122] N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii, *Chem. Abstr.*, 1935, **29**, 153-4..
[123] N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii, A. F. Plate, *Ber.*, 1933, **66B**, 1415
[124] N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii, A. F. Plate, *Ber.*, 1935, **68B**, 1869.
[125] N. D. Zelinskii, R. V. Levina, *Ann. Chem.*, 1929, **476**, 60.
[126] N. D. Zelinskii, Yu. K Yur'ev, *Chem. Abstr.*, 1931, **25**, 4112.
[127] N. D. Zelinskii, K. Packendorff, E. G. Khokhlova, *Ber.*, 1935, **68B**, 98.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

1re PARTIE : Étude cinétique de la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane 13

Chapitre 1. — Expériences préliminaires 13

Chapitre 2. — L'encrassement du catalyseur 17

Chapitre 3. — Influence de la concentration en Pt 24

Chapitre 4. — Cinétique de la déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane 26

2e PARTIE : Mécanisme de l'isomérisation des hydrocarbures difficilement aromatisables 35

Chapitre 1. — Triméthyl-1,1,3 cyclohexane 35

Chapitre 2. — Autres hydrocarbures difficilement aromatisables 41

3e PARTIE : Étude de l'aromatisation d'un cyclohexanique simple 53

4e PARTIE : Partie expérimentale 57

Chapitre 1. — Déshydrogénation catalytique 57

Chapitre 2. — Synthèses d'hydrocarbures 63

CONCLUSION GÉNÉRALE 73

BIBLIOGRAPHIE 74

BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Applications chimiques de la résonance paramagnétique nucléaire.

Vu et approuvé :
Lille, le 1er juillet 1959 :
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
H. LEFEBVRE.

Vu et permis d'imprimer :
Lille, le 2 juillet 1959 :
LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LILLE,
G. DEBEYRE.

Imprimerie TAFFIN-LEFORT, à Lille (France). — 32-7-59.
Dépôt légal : 3e trim. 1959 *Imprimé en France*