

N° d'ordre 5

50.376
1961
1

50376

1961

1

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR 3^{ME} CYCLE

(Chimie de la Houille)

par

J. - M. COGNION

Licencié ès Sciences

OXYDATION DES N-PARAFFINES EN ALCOOLS



Soutenue à Lille, le

devant la Commission d'Examen :

M. J.-E. GERMAIN, *Président*

M^{lle} M.-L. DELWAULLE
M. Ch. GLACET

} *Examineurs*

Doyen Honoraire :

M. PRUVOST

Professeurs Honoraires :

M.M. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, LANOTTE, LELONG, Mme LELONG, M.M. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen et professeur :

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

Assesseur :

M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité Industrielles

Professeurs :

M.M. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-chimie industrielles

BOITE, Géologie appliquée

CORSIN, Paléobotanique

DECUYPER, Mathématiques

DEFRETIN, Zoologie

DEHEUVELS, Analyse supérieure et Calcul des Probabilités

DEHORS, Physique industrielle

DELATTRE, Géologie

Mlle DELWACQUE, Chimie minérale

M.M. DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral

DURCHON, Zoologie

GABILLARD, Radioélectricité et Electronique

M.M. J.E. GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique

GLACET, Chimie

HEIM DE BALSAC, Zoologie

HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée

KAMPE DE FERRET, Mécanique des Fluides

KOURGANOFF, Astronomie

LEBEGUE, Botanique

LEBRUN, Radioélectricité et Electronique

MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides

PARREAU, Mathématiques

POITOU, Algèbre supérieur

ROIG, Physique générale

ROSEAU, Mécanique rationnelle et expérimentale

WATERLOT, Géologie Houillère

Professeurs sans chaire :

M.M. HEUBEL, Chimie

Mlle MARQUET, Mathématiques

M.M. MONTREUIL, Chimie biologique

M.M. PEREZ, Physique

SAVARD, Chimie générale

TILLIEU, Physique

TRIDOT, Chimie appliquée

Maîtres de Conférences :

M.M. BUISSET, Physiologie animale

CERF, Mathématiques

Mlle CHAMFY, Mathématiques

M.M. GONTIER, Mécanique des Fluides

GUILBERT, Physique

Mlle LENOBLE, Physique

M.M. LINDER, Botanique

M.M. LUCQUIN, Chimie minérale

LURCAT, Physique

MARION, Chimie

MAUREL, Chimie

POLVECHE, Géologie

SCHAELLER, Zoologie

VIVIER, Zoologie

WERTHEIMER, Physique

Secrétaire : Mme BOUCHEZ.

A MON MAITRE,

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN.

A MES PARENTS.

A MA FEMME.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, qui a bien voulu diriger notre travail.

Nous sommes reconnaissant à Mademoiselle le Professeur M.L. DELWAULLE, pour les nombreux spectres infra-rouge qu'elle nous a permis de faire dans son laboratoire.

Nous remercions également Monsieur le Professeur GLACET, qui a aimablement accepté de juger notre travail.

INTRODUCTION

Depuis 1868 où P. BOLLEY et TUCHER (1) préparaient des acides gras en oxydant des paraffines par l'air, l'oxydation des carbures de hauts poids moléculaires a fait l'objet de nombreuses études et de nombreux brevets.

Mais il fallut attendre 1884 pour que soit déposé le premier brevet (2) de préparation industrielle des acides gras par oxydation en phase liquide par l'air des paraffines.

C'est dans les années où la demande en matières grasses s'est brusquement accrue en même temps que la production de paraffines lourdes (Paraffines Fischer Tropsh) que l'on a vu naître de nombreuses réalisations industrielles de ce procédé. L'oxydation des paraffines par l'air a donc initialement été dirigée uniquement vers la formation d'acides gras. Ces oxydations avec ou sans catalyseurs conduisent à des produits de poids moléculaires plus faibles que ceux des carbures de départ : l'oxydation avec formation d'acides se fait avec rupture du squelette carboné. Les techniques et les catalyseurs employés sont très variés. On trouve, dans le livre de WITKA (3) un résumé complet et l'importante bibliographie sur l'oxydation des paraffines par l'air en acides gras.

La production d'alcools de hauts poids moléculaires par oxydation par l'air de paraffines est beaucoup plus délicate que la préparation d'acides gras. Les difficultés rencontrées pour limiter l'oxydation au stade alcools ont fait adopter un procédé indirect qui consiste à hydrogénéraler les acides gras. Les alcools obtenus par ce procédé sont des alcools primaires.

Afin d'éviter ce procédé long et coûteux, on a cherché, ces dernières années, à passer directement des carbures aux alcools. Cette opération n'est possible que si l'on dispose d'un moyen pour orienter l'oxydation vers la formation d'alcools et de protéger les alcools formés contre une oxydation plus poussée.

Dès 1928, l'emploi des acides borique, phosphorique, acétique, formique, propionique, benzoïque et maléique était préconisé par la Riebel'sche Montanwerke (4). Ces acides employés en très faible quantité, insuffisante pour une estérification complète des alcools formés, jouent un rôle inhibiteur d'une oxydation plus poussée.

L'addition d'acides et principalement d'acide borique, comme agent estérifiant, semble n'apparaître qu'en 1934 (5)(6)(7).

En 1944, des auteurs japonais (8) ont oxydé par l'air des paraffines en présence de permanganate (0,1 %) et d'acide borique (5 %) à 200°C. Ils signalent la formation d'un fort pourcentage d'alcools et ont identifié la nature des alcools obtenus par l'oxydation d'un carbure pur : le tricosane ($C_{23}H_{48}$). Les alcools obtenus sont des alcools secondaires en C_{23} (9).

Plus récemment, un brevet français (10) signale l'emploi des acides borique, phosphorique, acétique, benzoïque et de leurs anhydrides en présence de sels alcalins ou d'oxyde de magnésium ou de cobalt. Ces auteurs signalent la possibilité, pour ces corps, de ne pas agir uniquement en proportions stoechiométriques ; ils orienteraient préférentiellement la réaction vers la formation d'alcools.

Une étude approfondie des conditions d'oxydations des paraffines en phase liquide par l'air en présence d'acide borique a été faite par SCIPIONI (11).

Nous avons eu connaissance de travaux récents, effectués en U.R.S.S. par BASKIROV et ses collaborateurs (12), sur des carbures purs : le n-tridécane, le n-tétradécane, le n-pentadécane et le n-héxadécane, qui ont été oxydés en présence de 5 % d'acide borique par un mélange azote-oxygène à faible teneur d'oxygène. Ces auteurs ont également publié des travaux sur la nature et la structure des alcools obtenus : les alcools obtenus sont des alcools secondaires de même squelette carboné que le carbure de départ (13).

Les traitements de séparation des produits obtenus varient avec les auteurs. Le problème délicat restant la séparation alcools-carbures. De nombreuses méthodes sont proposées :

- extraction des alcools par un solvant (alcool méthylique, isopropanol) (14)(10)(15) ;
- distillation en présence de polyols (16) ;
- distillation des carbures du mélange alcoolates de sodium-carbures (17).

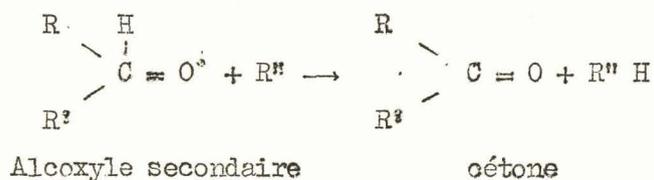
La séparation esters boriques -- carbures par distillation est plus facile ; c'est le procédé adopté par (8) et (12).

A côté du rôle estérifiant de l'acide borique, certains auteurs lui attribuent un rôle secondaire. Le brevet français, dont nous avons déjà parlé (10), prétend que l'acide borique oriente l'oxydation vers la formation d'alcools. CHERTIKOV (18), dans une étude du rôle des additifs dans l'oxydation des paraffines par l'air, attribue un double rôle à l'acide borique : formation de borates stables et orientation de la décomposition des hydroperoxydes en alcools.

MECANISME DE L'OXYDATION DES CARBURES PAR L'AIR

L'oxydation des hydrocarbures par l'air est une réaction radicalique. La formation initiale d'hydroperoxyde a été mise en évidence dans des cas particuliers où ces composés sont isolables. C'est ainsi que

secondaires. Il y a formation de cétones et d'aldéhydes de mêmes squelettes que les carbures de départ :



Capture d'un hydrogène

Il y a formation d'alcools primaires, secondaires ou tertiaires qui ont le même squelette que le carbure de départ :



Ces différents mécanismes expliquent l'obtention d'alcools et de cétones de même squelette carboné que les carbures de départ. C'est le cas d'oxydation ménagée en présence d'acide borique. La nature des alcools obtenus dépend donc de la position de l'hydrogène attaqué. Cette attaque semble se faire plus facilement sur les hydrogènes des carbones tertiaires et secondaires que sur les hydrogènes des carbones primaires. WALSH (19) précise que l'attaque se fait uniquement sur les hydrogènes tertiaires ; en l'absence de carbones tertiaires, l'attaque se fait préférentiellement sur les carbones secondaires, avec une légère attaque des hydrogènes des carbones primaires. Il faut donc envisager dans l'oxydation de carbures linéaires, la formation importante d'alcools secondaires et d'une faible quantité de primaires. BENTON et WIRTH ont montré que, dans l'oxydation du n-décane, l'attaque se faisait préférentiellement sur les carbones secondaires qui possèdent tous la même réactivité (20).

Signalons, cependant, deux brevets russes sur la préparation directe d'un fort pourcentage d'alcools primaires par oxydation par l'air de paraffines en présence de sels de manganèse ou de potassium des acides naphthéniques (14)(21).

Modifiant le montage proposé par SCIPIONI (11), nous avons repris l'oxydation d'un mélange de carbures linéaires liquides en présence d'acide borique. Une étude systématique des conditions d'oxydation a été faite. La structure et la nature des produits obtenus ont été déterminées par chromatographie et par spectrographie infra-rouge.

I. OXYDATION

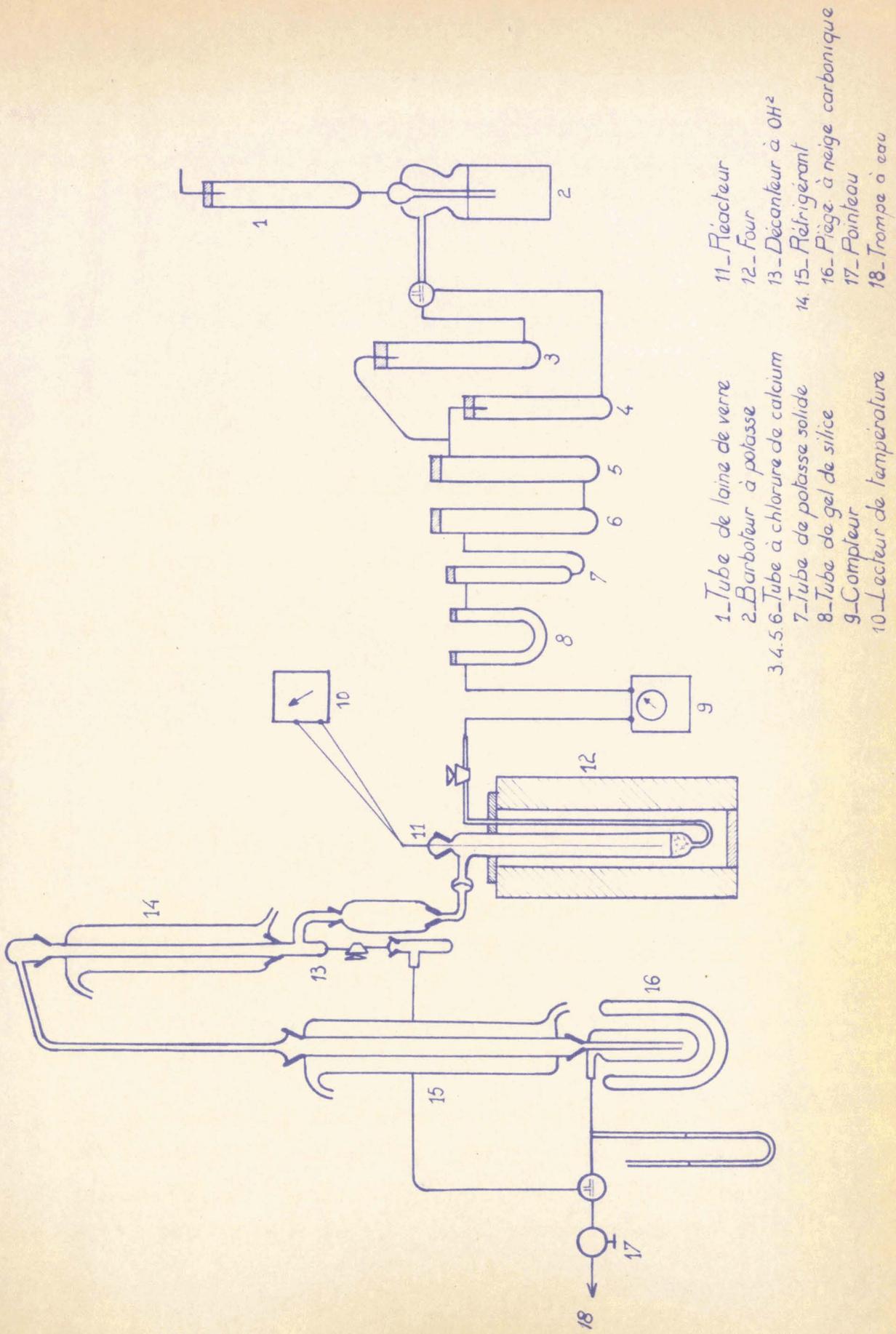
Le mélange d'hydrocarbures employé est un produit d'extraction par l'urée. Ce mélange ne contient donc que des carbures linéaires. Il nous a été fourni avec les caractéristiques suivantes :

Densité à 15°C	0,771
Distillation : P.I.	220°C
5 %	228°C
50 %	251°C
95 %	278°C
P.F.	285°C

Son analyse chromatographique sera précisée ultérieurement. Signalons, dès maintenant, qu'il est formé de carbures de longueur de chaîne de 6 à 18 carbones, les pourcentages des carbures les plus légers étant très faibles.

A. APPAREIL

Le montage employé est schématisé sur la figure n° I. Les carbures sont oxydés dans un tube en pyrex de 80 cm de haut et de 40 mm de diamètre, chauffé électriquement par un four. Le courant d'air arrive à la base du réacteur, qui contient une couche de 3 à 4 cm de billes de verre destinées à répartir le courant gazeux dans toute la section.



- 1. Tube de laine de verre
- 2. Barboteur à potasse
- 3. Tube à chlorure de calcium
- 4. Tube de potasse solide
- 5. Tube de gel de silice
- 6. Compteur
- 7. Lecteur de température
- 8. Réacteur
- 9. Four
- 10. Décanteur à OH^2
- 11. Réfrigérant
- 12. Piège à neige carbonique
- 13. Pointeau
- 14. Trompe à eau

Fig 1 - Schéma du montage d'oxydation -

Avant sa mise en contact avec le carbure, l'air traverse toute une série de tubes purificateurs : laine de verre pour les poussières, potasse pour le gaz carbonique, gel de silice pour les matières organiques et chlorure de calcium pour l'eau. Le montage spécial des tubes de chlorure de calcium 3 et 4 permet, au cours de l'oxydation, un changement rapide du tube de tête qui se sature rapidement.

Entre le décanteur à eau et la sortie d'air du réacteur, existe un volume cylindrique calorifugé au cordon d'amiante. Ce volume est absolument nécessaire, les abondantes mousses qui se forment dans le réacteur y viennent mourir et n'envahissent pas le réfrigérant à reflux. Une décantation correcte de l'eau d'oxydation est ainsi possible.

Un deuxième réfrigérant, suivi d'une trappe à neige carbonique-acétone (16), arrête éventuellement les carbures et la vapeur d'eau qui ont franchi le premier réfrigérant.

La température est repérée par un couple fer-constantan. Le courant d'air, obtenu par une trompe à eau, traverse également un compteur à gaz sec, qui détermine le volume et le débit gazeux.

B. TECHNIQUE

Le réacteur contenant les carbures est amené à la température choisie pour l'oxydation et l'acide borique chimiquement pur, pilé et séché, est ajouté. Il est indispensable que l'addition de l'acide borique soit faite dans la zone de réaction et que le courant gazeux soit immédiatement ouvert après l'addition. Nous avons constaté, dans des essais effectués avec l'acide borique ajouté à froid, que ce dernier ne joue aucun rôle. Nous l'avons retrouvé collé sur le fond du réacteur formant un magma très solide avec les billes de verre. Pour les mêmes raisons, il est prudent, dans le cas d'une réaction qui ne consomme pas totalement l'acide borique, de vider le réacteur à chaud. Le brevet français (10) prétend que l'acide borique, au début de la réaction, se déshydrate et que, quel que soit le mode d'agitation, il se colle sur les parois du

réacteur; phénomène que nous n'avons pas constaté avec notre mode opératoire.

Lorsque la réaction est terminée, le produit brut est filtré et l'acide borique non consommé est essoré et séché à l'étuve. Le poids d'hydrocarbures dans les pièges 15 et 16 est considéré comme non oxydé. Cette masse varie suivant les conditions d'oxydation entre 7 et 25 grammes pour une masse de 250 grammes de départ dans le réacteur.

La masse d'eau recueillie en 13 est toujours faible. Elle varie suivant le degré de l'oxydation entre 4 et 20 grammes. Il est très important d'éliminer l'eau du réacteur afin d'éviter l'hydrolyse des borates.

C. ANALYSE ET TRAITEMENT DES PRODUITS BRUTS

Afin de caractériser le degré et la spécificité de l'oxydation, nous avons pris sur le produit brut une série d'indices chimiques. Ces mêmes indices nous ont permis de suivre la séparation et d'obtenir certaines caractéristiques des produits obtenus.

1. Indice d'acidité libre (23)

On pèse avec précaution 1 g environ de produit à étudier, dans une fiole de 250 cm³ et ajoute 50 cm³ d'alcool éthylique. Un léger chauffage est parfois nécessaire pour faciliter la dissolution. On ajoute ensuite quelques gouttes de phénol phtaléine et titre avec une solution décimale de potasse éthylique jusqu'à coloration rose.

L'indice d'acidité libre exprimé en mg de potasse par gramme de produit est donné par :

$$I.A = \frac{A \times N \times 56.1}{p}$$

p : poids de l'échantillon.

A : nombre de cm³ de potasse alcoolique.

N : titre de la solution de potasse alcoolique.

2. Indice de saponification (24)(25)

La saponification est faite par la potasse méthylique normale. Après réaction totale, le mélange est titré par une solution normale d'acide sulfurique. La différence entre l'essai sur l'échantillon et sur le mélange mesure l'indice de saponification. Il s'exprime en mg de potasse par gramme d'échantillon.

Le produit (environ 1 g) est pesé avec précision dans un Erlenmeyer de 250 cm³ à rodage mâle n° 3. On ajoute ensuite 25 cm³ de méthanol et 25 cm³ de potasse méthylique normale. Le mélange est soumis, sous un réfrigérant à reflux, à une douce ébullition pendant 3 heures. Un essai à blanc est fait dans les mêmes conditions. On titre ensuite l'excès de potasse par l'acide sulfurique normal.

L'indice de saponification est donné par :

$$I.S. = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{p}$$

A : nombre de cm³ de solution normale d'acide sulfurique pour l'essai à blanc.

B : nombre de cm³ de solution normale d'acide sulfurique pour l'essai sur l'échantillon.

N : titre de la solution sulfurique.

p : poids de l'échantillon.

3. Indice d'esters

L'indice d'esters est la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acidité libre :

$$I.E. = I.S. - I.A.$$

4. Indice d'hydroxyle

La phtalilation est faite par un mélange de pyridine et d'anhydride phtalique. Après un temps de réaction convenable, le mélange est titré par une solution aqueuse de soude. Une correction doit être faite pour l'acidité ou la basicité du corps de départ.

Un poids connu d'échantillon (environ 1 g) est introduit dans un Erlenmeyer de 250 cm³ à rodage mâle n° 3. On ajoute 25 cm³ du mélange phtalilant (14 g d'anhydride phtalique dans 100 cm³ de pyridine pure) et quelques billes de verre. Le contenu de l'Erlenmeyer est porté à reflux, sous un réfrigérant, pendant 1 heure. Le réfrigérant est alors rincé à la pyridine. 50 cm³ de soude aqueuse 0,5 N sont ajoutés à la pipette dans le mélange et l'on titre à la burette avec la soude 0,5 N en présence de phtaléine du phénol en solution pyridinique.

Un essai à blanc est fait dans les mêmes conditions.

L'indice d'hydroxyle est donné par :

$$I.OH = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{p}$$

A : nombre de cm³ de soude aqueuse
N/2 pour l'essai à blanc.

B : nombre de cm³ de soude aqueuse
N/2 pour l'essai sur l'échantillon.

N : titre de la solution aqueuse de soude.

p : poids de l'échantillon.

Cette méthode a été essayée sur des alcools linéaires voisins de ceux que nous avons obtenus. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	I.OH théorique	I.OH mesuré
N-Décanol 1	355	350
N-Décanol 2	355	355
N-Tétradécanol 2	262	264
N-Dodécanol 2	301	296

5. Indice d'hydroxylamine

La possibilité d'obtenir des cétones ou des cétoles au cours de l'oxydation nous a conduit à expérimenter une méthode de dosage du

groupe fonctionnel : C = O.

L'indice d'hydroxylamine exprimé en mg de potasse par gramme de produit définit la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine qui entre en réaction avec un gramme de ce produit.

Les solutions employées sont les suivantes :

- a. 35 g de chlorhydrate d'hydroxylamine
160 cm³ d'eau
complété à 1 litre avec de l'alcool éthylique.
- b. soude aqueuse N/2
- c. hélianthine aqueuse à 1/1000 ou bleu de bromophénol.

Dans une fiole, on introduit la prise d'essai exactement pesée (environ 1 g), 25 cm³ de la solution a et quelques gouttes de réactif coloré. On laisse 20 minutes bouché, en agitant de temps en temps et l'on titre ensuite par la soude aqueuse N/2. Un essai à blanc est fait dans les mêmes conditions.

L'indice d'hydroxylamine est donné par :

$$I_{CO} = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{p}$$

A et B : nombres de cm³ de soude employés respectivement pour l'essai à blanc et pour l'échantillon.

p : poids de l'échantillon.

N : titre de la solution aqueuse de soude.

Cette méthode a donné les résultats suivants :

	I _{CO} théorique	I _{CO} mesuré
Acétone	964	924
Décanone 2	360	356

Sur le produit brut sortant du réacteur, il n'a pas été possible de mesurer l'indice d'hydroxyle. Des essais faits sur le borate

d'anyle nous ont confirmé que l'anhydride phtalique déplace l'acide borique de ses esters. Nous pourrions, cependant, affirmer qu'il n'existe pas d'alcools libres dans les produits obtenus.

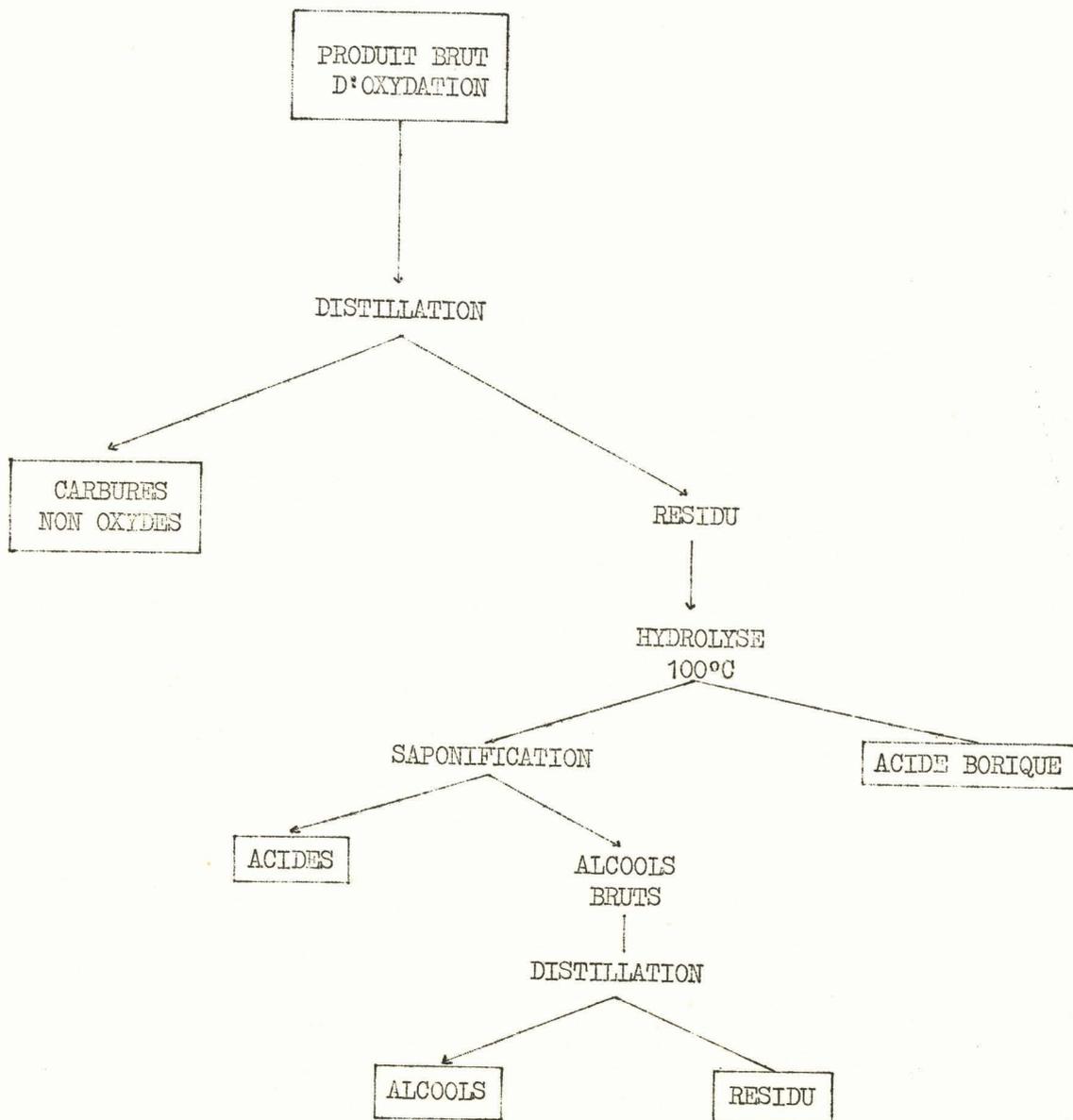
6. Traitement du produit brut

La complexité du mélange d'hydrocarbures employé a été à l'origine de nombreuses difficultés dans le traitement de séparation et dans l'analyse des produits obtenus. Nous avons adapté le mode de séparation de BASKIROV (12) à nos échanges.

Le traitement du produit brut est résumé dans le tableau ci-contre. Les carbures non oxydés sont séparés, par distillation sous vide, des alcools sous forme d'esters boriques. Cette distillation faite sous 1 mm de mercure s'est toujours effectuée dans un intervalle de température de 60 à 120°C. Ce distillat a été caractérisé par les indices d'hydroxyle, de saponification et d'hydroxylamine que nous avons toujours trouvés nuls, l'acidité libre variant suivant le degré d'oxydation entre 6 et 50. L'indice de réfraction pris à 20°C sur le carbure de départ étant 1,4300, l'indice de ce distillat s'est toujours trouvé dans l'intervalle 1,4300 et 1,4313.

Les esters boriques formant le résidu brun et épais de distillation, sont décomposés par l'eau bouillante. La solution aqueuse d'acide borique obtenue par décantation est évaporée à sec et l'acide borique récupéré pesé.

Le concentré d'alcools restant est alors saponifié par une solution éthylique normale de potasse dans le but de décomposer les esters organiques qui s'y trouvent. Trois heures à reflux avec un volume équivalent de potasse alcoolique sont nécessaires. Après distillation de l'alcool éthylique, un lavage à l'eau enlève, sous forme de sels de potassium, les acides gras qui sont ainsi séparés des alcools que l'on extrait à l'éther. Les extraits étherés sont alors lavés à l'eau et séchés sur sulfate de sodium. L'éther est chassé et les alcools distillés sous la pression réduite de 1 mm de mercure.



- Traitement du produit brut d'oxydation -

La solution aqueuse des sels des acides gras est alors acidifiée par l'acide chlorhydrique. Les acides ainsi libérés sont extraits à l'éther et récupérés après distillation du solvant.

La mesure de l'indice d'hydroxyle faite sur les alcools obtenus après distillation a donné des valeurs comprises entre 180 et 240. Nous montrerons, par la suite, que ces alcools contiennent encore des carbures et que l'indice d'hydroxyle des alcools purs est d'environ 250. Afin de calculer correctement le taux d'oxydation et le rendement en alcools et de pouvoir comparer les différentes oxydations entre elles, nous avons dû faire les calculs rectificatifs suivants.

$$\text{le taux d'oxydation} = \frac{\text{masse d'hydrocarbures oxydés}}{\text{masse d'hydrocarbures de départ}}$$

$$\text{masse d'hydrocarbures oxydés} = M - (m_1 + m_2 + m_3)$$

M : masse de carbures mise dans le réacteur.

m_1 : masse de carbures distillés.

m_2 : masse de carbures piégés.

m_3 : masse de carbures dans les alcools (valeur calculée).

Les différents rendements pondéraux ont été exprimés comme ci-dessous :

- rendement en alcools en % :

$$\frac{\text{masse d'alcools d'I.OH 250}}{\text{masse de carbures oxydés}}$$

- rendement en résidu en % :

$$\frac{\text{masse de résidu de distillation des alcools}}{\text{masse de carbures oxydés}}$$

- rendement en acides en % :

$$\frac{\text{masse d'acides}}{\text{masse de carbures oxydés}}$$

7. Détails d'une oxydation et du traitement du produit brut obtenu

Nous donnons, ici, dans les détails, la suite des opérations effectuées au cours d'une oxydation et du traitement du produit brut obtenu.

Conditions de l'oxydation

Hydrocarbures	: 250 grammes
Température	: 160-170°C
Acide borique	: 5 % en poids : 12,5 g
Débit	: 150 litres/heure
Durée	: 4 heures 45
Volume d'air	: 750 litres (2 litres par g de carbure)

L'acide borique est ajouté aux carbures lorsque la température atteint 160°C ; le courant gazeux est envoyé immédiatement après cette addition.

Dès que l'oxydation est terminée, on effectue les pesées suivantes :

Eau décantée	: 12,5 g
Carbures trappés et piégés	: 8,5 g
Masse de produit brut	: 246,5 g

Le produit brut sortant du réacteur est alors filtré afin de séparer l'acide borique non consommé :

Poids d'acide borique essoré et séché	: 1,5 g
---------------------------------------	---------

Après les mesures d'indice de saponification (60) et d'acidité libre (18), le filtrat est distillé sous 1 mm :

Poids soumis à la distillation	: 235,5 g
Température du ballon	: 90-150°C
Température au sommet de la colonnes	: 63-118°C
Poids distillé	: 153,5 g
Poids du résidu	: 83 g

Les caractéristiques du distillat sont les suivantes :

n_D^{20}	: 1,4302
Acidité libre	: 11
Indice de saponification	: 8
Indice d'esters	: 0
Indice d'hydroxyle	: 0
Indice d'hydroxylamine	: 0

Les caractéristiques du résidu sont les suivantes :

Indice d'acidité libre : 34

Indice de saponification : 165

Le résidu brun et épais est alors traité de la façon suivante :

- un lavage à l'eau à 80-90°C (100 cm³) répété 4 à 5 fois, détruit les esters boriques et libère les alcools. Les eaux de lavage sont alors évaporées à sec et l'acide borique récupéré est pesé : 10 g.

Le concentré d'alcools est alors mis à reflux pendant 3 heures avec 80 cm³ de potasse alcoolique normale, afin de détruire les esters organiques. Après distillation de l'alcool éthylique, le produit est repris par 200 cm³ d'eau et les alcools sont extraits à l'éther (5 fois 50 cm³). Après lavage à l'eau des extraits étherés et séchage sur sulfate de sodium, l'éther est chassé à la pression atmosphérique et les alcools distillés sous vide.

Poids d'alcools bruts	: 62 g
Poids distillé	: 56 g (Eb/Imm 84-157°C)
Poids du résidu goudronneux	: 5 g
Indice d'hydroxyle du distillat	: 190

La solution aqueuse des sels de potassium des acides gras est acidifiée par 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Les acides libérés sont extraits à l'éther (3 fois 50 cm³). Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est chassé et les acides sont récupérés : 7 g.

Bilan

250 g de carbures mis dans le réacteur donnent :

170 g de carbures

60 g d'alcools d'indice d'hydroxyle 190

7,5 g d'acides gras

5 g de résidu

8 g de carbures ont été perdus au cours de l'oxydation.

Ce bilan est rectifié par calculs, selon les formules de la

Carbures oxydés	: 58 g
Rendements pondéraux	
Alcools (I.OH : 250)	: 80 %
Acides	: 7,5 %
Résidu	: 8,5 %

D. ETUDE SYSTEMATIQUE DES CONDITIONS D'OXYDATIONS

Nous avons étudié l'influence de nombreux facteurs (température, pourcentage d'acide borique, débit d'air, durée, volume d'air) sur l'oxydation (évaluée par les indices pris sur le produit brut) et sur le rendement en alcools. Toutes ces études nous ont montré que, si l'on veut obtenir un rendement appréciable, les différents facteurs ne peuvent sortir de limites parfois très étroites et que le taux de réaction atteint rapidement une limite que l'on ne peut dépasser.

1. Température

Il s'agissait de déterminer la température pour laquelle l'oxydation, tout en restant limitée à la formation d'alcools, se fait avec un taux minimum.

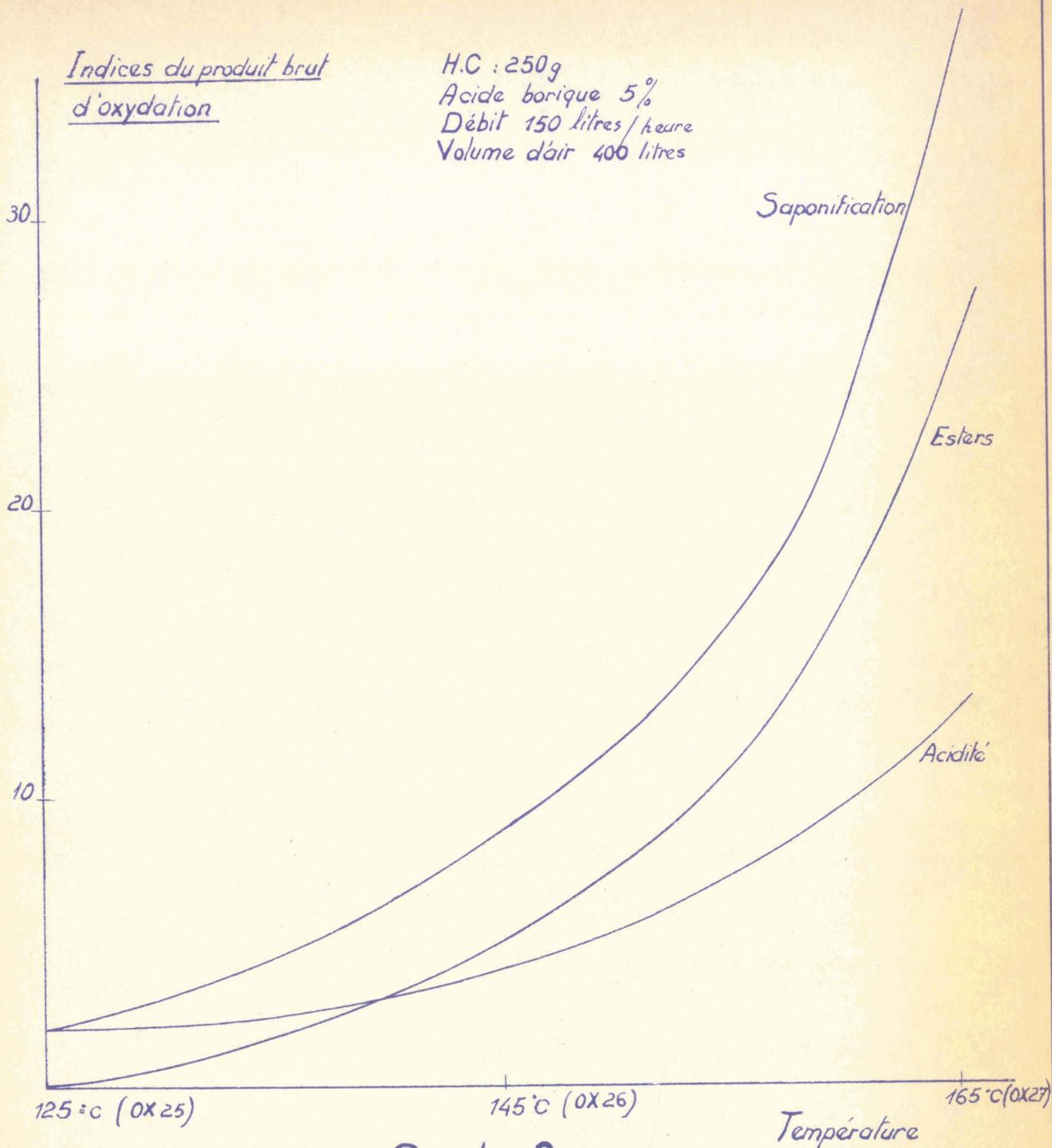
Tous les autres facteurs restant fixés aux valeurs suivantes :

Masse de carbures	: 100 g
Acide borique	: 5 % en poids
Volume d'air	: 400 litres
Débit	: 100 litres/heure
Durée	: 4 heures

nous avons fait quatre oxydations à des températures différentes. Les variations des indices du produit brut figurent sur le tableau ci-dessous et sur la courbe n° 2.

Indices du produit brut
d'oxydation

H.C : 250g
Acide borique 5%
Débit 150 litres/heure
Volume d'air 400 litres



Courbe 2

Influence de la température sur
les indices du produit brut

	OX 25	OX 26	OX 27	OX 28
Température	125°C	145°C	165°C	175°C
I.A.	2	4	13	
I.S.	0	9	36	
I.E.	0	5	23	

L'oxydation n° 28 n'a pu être effectuée totalement. De fortes mousses, la formation importante d'eau et les montées brusques de température nous ont obligé à arrêter rapidement cette oxydation incontrôlable.

Il apparaît donc une zone de température très étroite où l'oxydation ménagée et contrôlable est possible. Tous les essais suivants seront donc faits dans l'intervalle de température de 160-170°C.

2. Acide borique

En estérifiant rapidement les alcools formés, l'acide borique les protège contre une oxydation plus poussée. Il semble donc que l'acide borique ne joue aucun rôle dans la formation des produits d'oxydation. Nous avons, cependant, mis en évidence un phénomène de freinage de l'oxydation par l'acide borique. Ce fait important, qui a pour effet de limiter fortement le taux d'oxydation, rend l'oxydation plus lente et plus ménagée. Cette propriété pourrait être rapprochée du rôle catalytique que certains auteurs, (10) et (18), attribuent à l'acide borique qui orienterait préférentiellement la réaction vers la formation d'alcools.

Ce phénomène de freinage a été mis en évidence par trois oxydations faites dans les mêmes conditions avec des pourcentages d'acide borique différents. Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous et les variations des indices du produit brut sont représentées sur la courbe n° 3.

	OX 23	OX 20	OX 24
Acide borique	0	5 %	10 %
I.A.	112	28	18
I.S.	204	83	31
I.E.	192	60	13

Le pourcentage d'acide borique à employer est donc très limité. Nous adopterons, pour les essais suivants, la valeur de 5 % afin d'obtenir un taux d'oxydation appréciable.

3. Volume d'air

Toutes les autres conditions restant fixes :

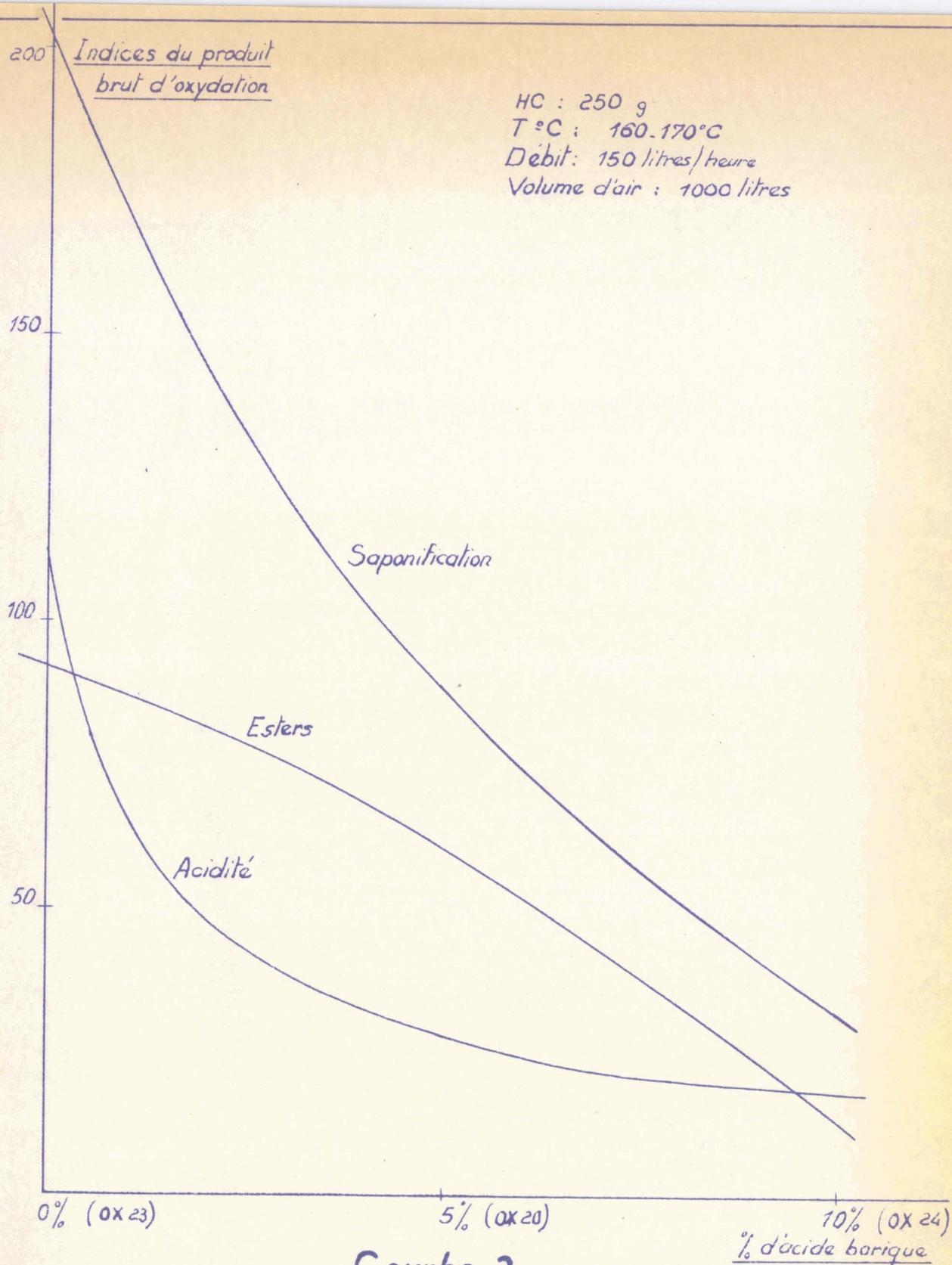
- Acide borique : 5 % en poids
- Volume d'air : 800 litres
- Débit : 150 litres/heure
- Durée : 5 heures 40 minutes
- Température : 165-170°C

la variation de la masse de carbure dans le réacteur ne modifie pas le taux d'oxydation et le rendement en alcools, acides et résidu. Cette conclusion est tirée de deux oxydations faites sur 100 g et 300 g de carbures :

	OX 32	OX 33
Masse de carbures	100 g	300 g
Alcools (I.OH : 250)	60 %	59 %
Acides	26,5 %	22,5 %
Résidu	13 %	15,5 %
Taux d'oxydation	0,15	0,12

Indices du produit
brut d'oxydation

HC : 250 g
T °C : 160-170 °C
Débit : 150 litres/heure
Volume d'air : 1000 litres



Courbe 3

Influence de la quantité d'acide borique
sur les indices du produit brut

Le volume d'air considéré comme agent oxydant ne joue donc aucun rôle. Le volume d'air à faire passer dans le réacteur étant toujours très important et fortement en excès pour l'oxydation obtenue, le rôle agitateur de l'air semble dès maintenant plus important que son rôle oxydant. Nous justifions, ici, l'emploi par BASKIROV (12) d'un mélange azote-oxygène à très faible teneur en oxygène.

Les alcools obtenus par ces oxydations ont les caractéristiques suivantes :

	Distillation	I.OH	n_D^{20}
OX.32	85 - 119°C/1mm	218	I.4460
OX.33	87 - 155°C/1mm	235	I.4469

La quantité de carbures à mettre dans le réacteur est pourtant limitée par le volume des mousses formées. Dans les conditions où nous avons opéré, il est bon avec notre montage de ne pas remplir le réacteur au-dessus de 50 cm (sa hauteur totale étant 80 cm). Dans le cas d'un remplissage plus fort, le volume offert aux mousses à la sortie du réacteur devrait être augmenté, ce qui rendrait plus difficile l'enlèvement de l'eau d'oxydation.

4. Durée de l'oxydation (débit constant)

Sur trois oxydations à durée variable, nous avons mis en évidence les variations linéaires des indices du produit brut. Ces trois oxydations ont été faites dans les conditions suivantes :

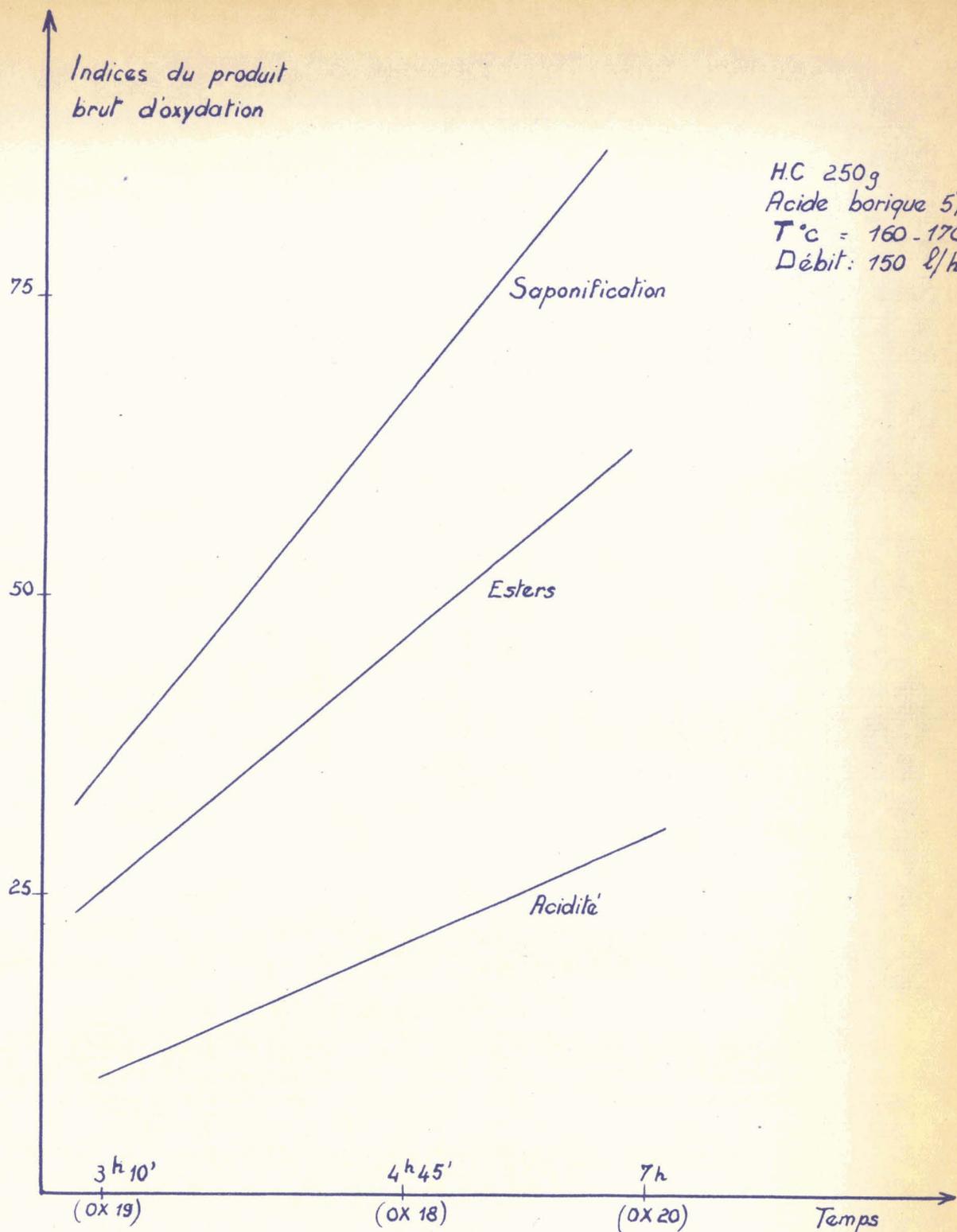
Température : 160-170°C
Acide borique : 5 % en poids
Carbures : 250 g
Débit : 150 litres/heure

Le débit d'air restant constant, la même agitation est maintenue dans les trois oxydations. L'augmentation de la durée à débit constant entraîne

bien une augmentation du volume d'air, mais ce volume d'air ayant peu d'importance, nous pouvons déduire de cette série d'oxydations l'influence du facteur temps. La courbe n° 4 et le tableau ci-dessous rassemblent les résultats obtenus :

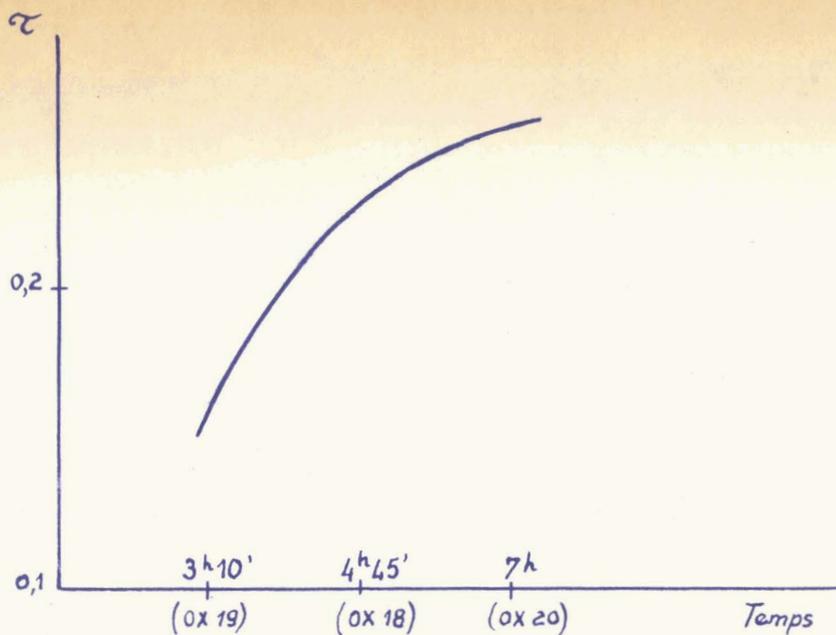
	OX. 19	OX. 18	OX. 20
Durée de l'oxydation	3 h 10'	4 h 45'	7 h
Volume d'air en litres/g de carbures	2	3	4
I.A.	10	18	28
I.S.	35	60	88
I.E.	25	42	60
Alcools I.OH 250	80 %	80 %	71 %
Acides	8 %	7,5 %	12 %
Résidu	8 %	8,5 %	18 %
Taux d'oxydation	0,16	0,23	0,26

Les courbes n° 5 montrent que la croissance du taux d'oxydation avec la durée accuse un ralentissement assez net. Il semble que l'oxydation qui démarre assez vite soit rapidement freinée. Le rôle des esters boriques, comparable à celui de l'acide borique, auxquels on peut attribuer ce freinage, sera précisé ultérieurement. Une chute brusque du rendement en alcools est observée pour OX.20 (longue durée). Cette oxydation a été poussée au-delà de la limite de consommation totale de l'acide borique mis en présence. Le déficit en acide borique se traduit donc par une baisse du rendement en alcools en faveur des acides et des résidus.



- Courbe N° 4 -

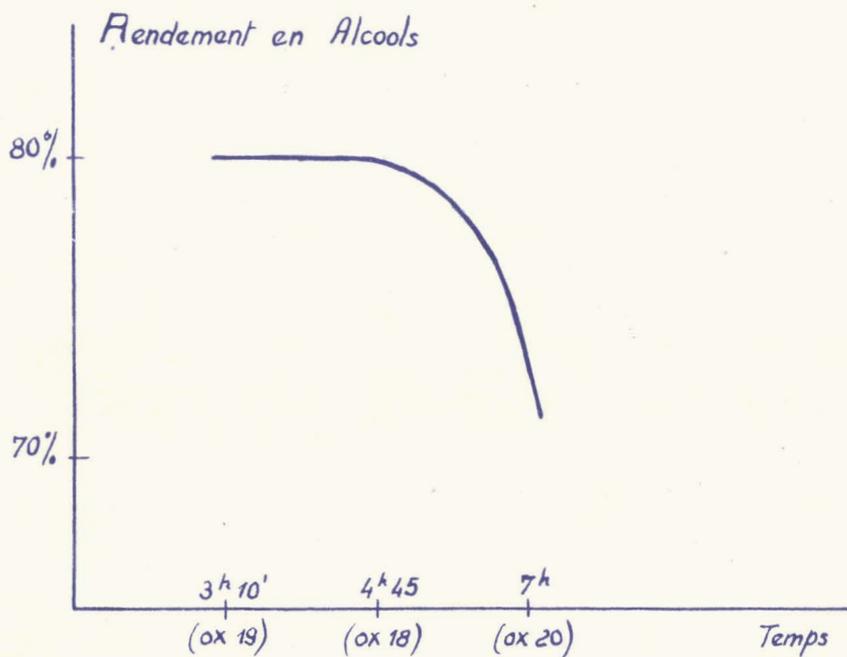
- Influence de la durée d'oxydation
sur les indices du produit brut -



HC 250g
 Acide borique 5%
 T °C: 160. 170
 Débit 150 litres/heure

- Influence de la durée d'oxydation sur le taux d'oxydation -

Courbes N°5



- Influence de la durée d'oxydation sur le rendement en Alcools -

Les produits obtenus, traités comme nous l'avons indiqué, ont fourni des alcools aux caractéristiques suivantes :

	Distillation	I.OH	²⁰ _D n _D
OX. 18	84 - 157°C/1 mm	190	I.4430
OX. 19	79 - 149°C/0,8 mm	190	I.4437
OX. 20	89 - 145°C/1 mm	230	I.4455

La durée de réaction est donc un facteur important que l'on a intérêt à limiter au temps nécessaire à la consommation de l'acide borique.

5. Débit gazeux (durée constante)

L'influence de l'agitation a été déterminée sur trois oxydations faites à durée constante, mais à débit variable.

Conditions : Carbures : 250 g
 Acide borique : 5 % en poids
 Température : 160-170°C
 Durée : 7 heures

Ces oxydations ont été comparées par leurs taux d'oxydation, et leurs rendements en alcools, acides et résidu. Les résultats obtenus sont les suivants :

	OX. 34	OX. 20	OX. 35
Débit en litres/heure	75	150	150
Alcools (I.OH : 250)	55 %	71 %	52 %
Acides	25 %	12 %	27 %
Résidu	12,5 %	18 %	9 %
Taux d'oxydation	0,25	0,26	0,31

Les variations du taux d'oxydation et du rendement en alcools sont représentées sur les courbes n° 6. Une augmentation de l'agitation amène une augmentation du taux d'oxydation, mais le rendement en alcools passe par une valeur maximum pour une valeur moyenne de l'agitation (débit de 150 litres/heure).

L'agitation trop faible du mélange carbures-acide borique semble être responsable du mauvais rendement en alcools au cours des manipulations à faible débit (OX.34 : 75 litres/heure).

Les alcools obtenus à partir de ces oxydations ont les caractéristiques suivantes :

	Distillation	I. ₂ O _H	²⁰ _D n _D
OX.34	90 - 140°C/1 mm	220	I.4489
OX.20	89 - 145°C/1 mm	230	I.4455
OX.35	80 - 160°C/1 mm	218	I.4470

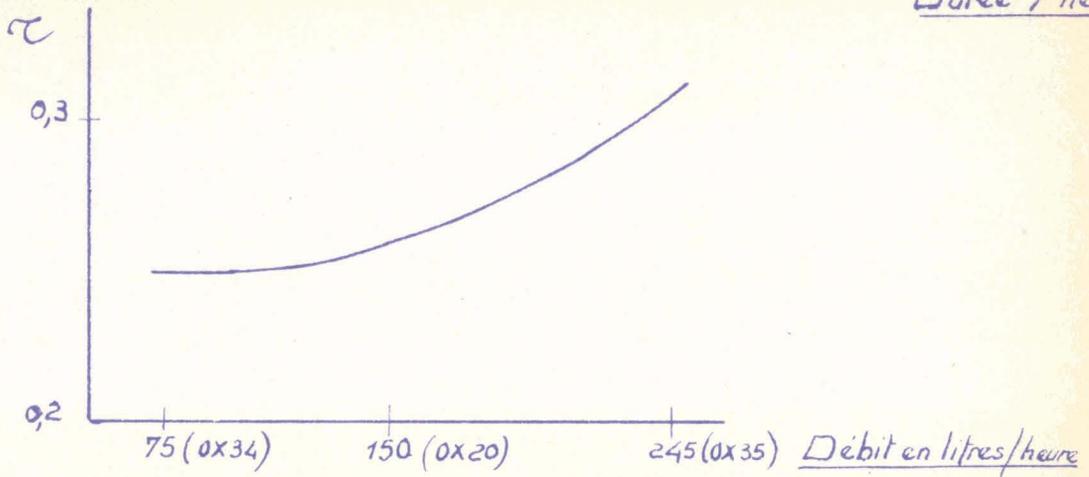
6. Débit gazeux et durée (volume d'air constant)

Une série de trois oxydations à débit variant et à volume d'air constant nous a donné la somme des influences des facteurs temps et agitation. Ces oxydations ont été faites dans les conditions suivantes :

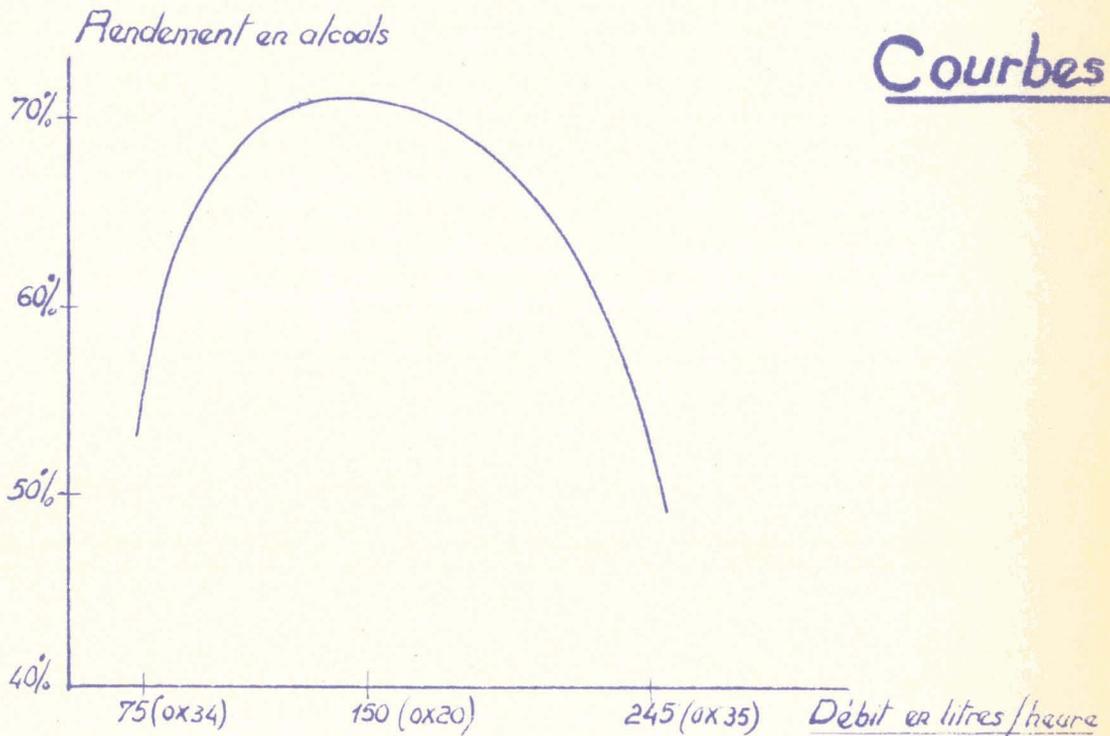
Carbures : 250 g
Acide borique : 5 %
Température : 160-170°C
Volume d'air : 1000 litres

Les résultats obtenus sont les suivants. Ils figurent également sur les courbes n° 7 et n°8.

H.C. 250 g
Acide borique 5%
T°C 160°-170°
Durée 7 heures



Influence du débit sur
le taux d'oxydation



Courbes 6

Influence du débit sur
le rendement en alcools

	OX. 22	OX. 20	OX. 21
Débit en litres/heure	120	150	200
I. ₂ A.	55	28	24
I. ₂ S.	165	88	65
I. ₂ E.	110	60	41
Alcools (I. ₂ OH : 250)	39 %	71 %	62 %
Acides	40 %	12 %	17 %
Résidu	22 %	18 %	19 %
Taux d'oxydation	0,38	0,26	0,17

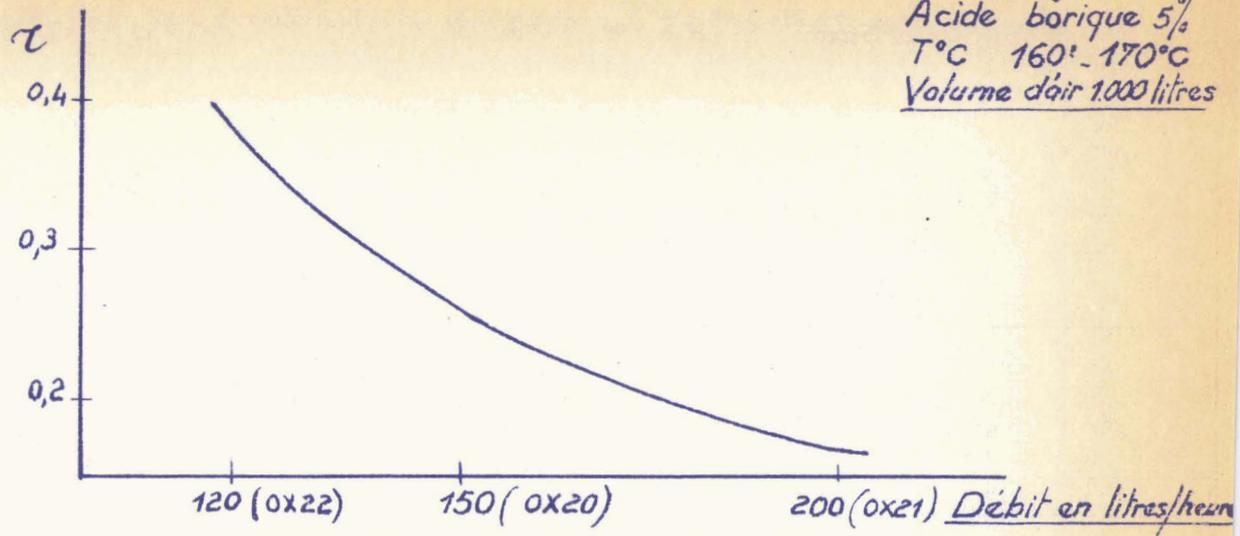
Nous constatons une diminution rapide du taux d'oxydation avec le débit. Ce fait, normalement attendu, est dû à une diminution du temps d'oxydation. Le fait plus important est le maximum par lequel passe le rendement en alcools pour un débit d'air moyen.

Une certaine valeur du débit est donc à respecter. Un débit trop grand (durée de réaction courte) diminue rapidement le taux d'oxydation et le rendement en alcools ; un débit trop faible favorise, par une mauvaise agitation et une durée de réaction trop longue, la formation de produits acides et goudronneux.

Les caractéristiques des produits obtenus avec ces oxydations sont les suivantes :

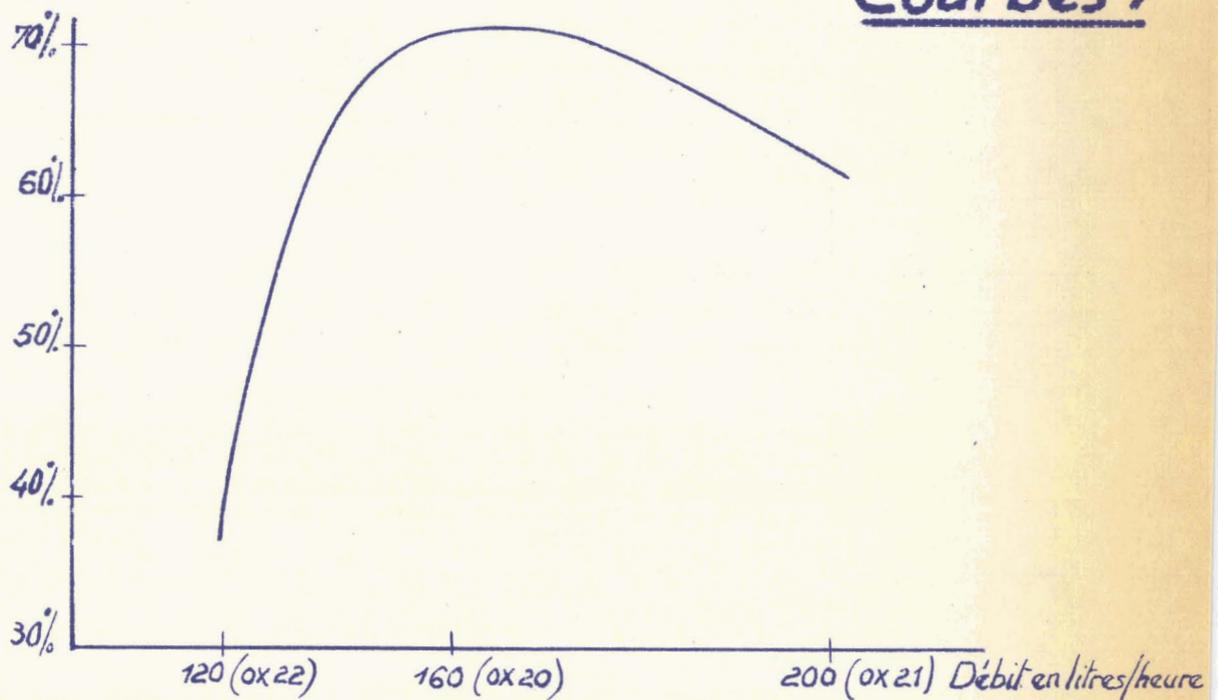
	Distillation	I. ₂ OH	n_D^{20}
OX. 22	82 - 170°C/1 mm	230	I. ₂ 4457
OX. 20	89 - 145°C/1 mm	230	I. ₂ 4455
OX. 21	82 - 158°C/1 mm	238	I. ₂ 4452

H.C 250 g
Acide borique 5%
T°C 160° - 170°C
Volume d'air 1.000 litres

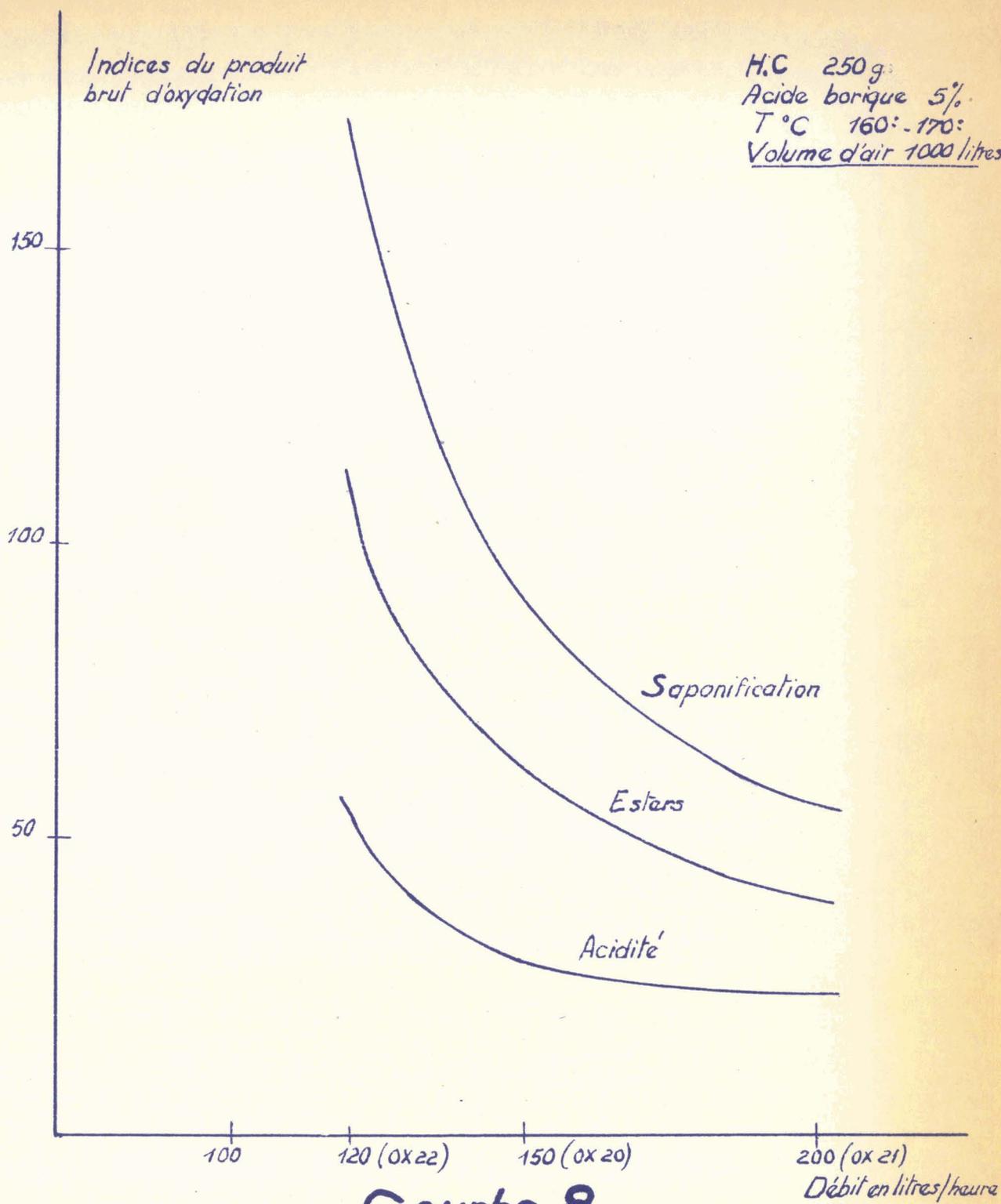


Influence du débit sur
le taux d'oxydation

Courbes 7



Influence du débit sur
le rendement en alcools



Courbe 8

Influence du débit sur les indices du produit brut

7. Addition d'acide borique au cours de l'oxydation

Un trop grand pourcentage d'acide borique ralentissant fortement l'oxydation, nous avons pensé que les esters boriques ne joueraient pas le même rôle et qu'il serait possible, grâce à une addition fractionnée de l'acide borique, d'obtenir un taux d'oxydation important avec un bon rendement en alcools. Nous avons donc fait une oxydation dans les conditions suivantes :

Masse de carbures : 250 g
Température : 165-170°C
Débit gazeux : 150 litres/heure
Acide borique : 5 % en poids.

Après le passage de 1000 litres d'air, le courant gazeux a été coupé afin de permettre les opérations suivantes :

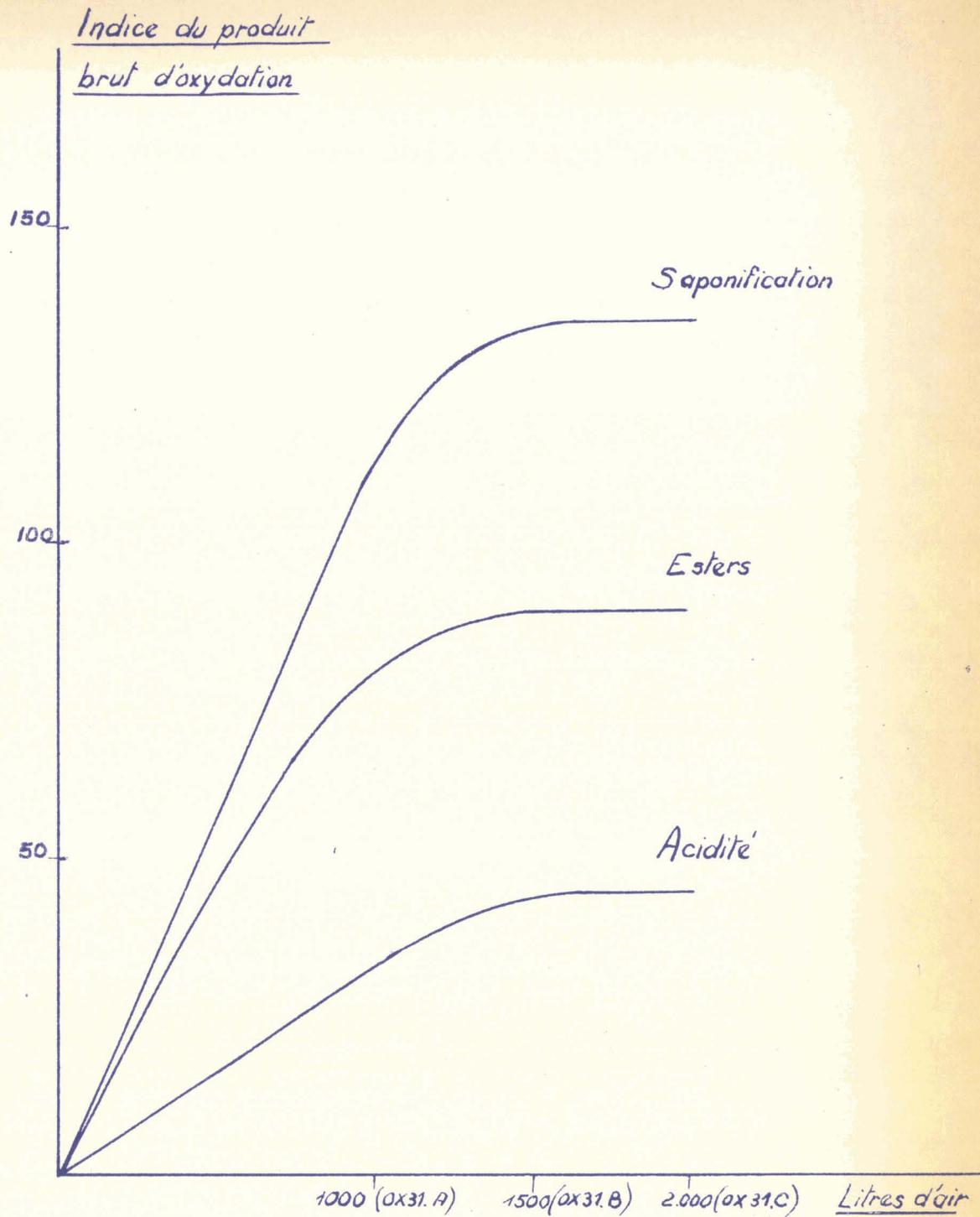
- séchage et recyclage des carbures trappés
- prélèvement de quelques grammes de produit pour la mesure des indices
- addition de 6,5 g d'acide borique.

Nous avons constaté, après cette première partie (OX.31/A) de l'oxydation, que la totalité de l'acide borique était consommée.

Après passage de 500 litres d'air, les mêmes opérations ont été faites et nous avons constaté une consommation incomplète de l'acide borique. Une troisième addition d'acide borique (6,5 g) a été faite et l'on a terminé l'oxydation après un deuxième passage de 500 litres d'air.

Les résultats obtenus sont les suivants ; ils figurent également sur la courbe n° 9.

	Volume d'air	Poids d'acide borique	I.A.	I.S.	I.E.
OX.31/A	1000 L	12,5 g	32	112	80
OX.31/B	500 L	6,5 g	45	134	89
OX.31/C	500 L	6,5 g	43	132	89



Courbe 9

Oxydation n° 31

Les esters boriques limitent donc l'oxydation comme nous l'avions prévu.

Les alcools obtenus dans cette oxydation avec un rendement de 65 % avaient un indice d'hydroxyle de 214 et un indice de réfraction de I_D^{20} 1,4480. Le taux d'oxydation atteignait la valeur limite de 0,28.

E. ESTERS BORIQUES

Sur chaque résidu de distillation des produits bruts d'oxydation, composé essentiellement d'esters boriques, nous avons pris les indices d'acidité et de saponification.

Au cours du traitement de ce résidu, nous avons noté le poids d'acide borique récupéré et fait le rapport suivant pour chaque manipulation :

$$R = \frac{\text{Poids d'acide borique}}{\text{Poids d'alcools d'I.OH 250}}$$

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

	I.A.	I.S.	Poids d'acide borique	Poids d'alcools I.OH 250	R
OX. 18	34	165	10 g	42,5 g	0,235
OX. 19	34	168	6,5	27,5	0,237
OX. 20	40	240	11	43	0,257
OX. 21	44	230	8,5	25,2	0,337
OX. 22	45	250	11,5	34,5	0,335
OX. 24	62	210	5,5	17,5	0,312
OX. 27	37	165	2	8,75	0,228
OX. 32			3	7,9	0,380
OX. 33			5,5	14,5	0,225
OX. 34			9	32,5	0,276
OX. 35			11,5	40	0,285

Valeur moyenne de R : 0,28.

Nous avons déjà signalé que les alcools purs obtenus avaient un indice d'hydroxyle de 250 environ, ce qui correspond à une longueur moyenne de chaîne de 15 carbones et à une masse moléculaire de 222.

Si l'on fait le rapport :

$$\frac{\text{Masse moléculaire de l'acide borique}}{222}$$

on trouve qu'il est égal à 0,28.

Ces valeurs nous permettent de supposer que les esters boriques qui se forment au cours de l'oxydation, sont des monoesters et que les acides gras formés jouent un rôle très faible dans l'estérification des alcools.

F. CONCLUSIONS SUR L'OXYDATION

Cette étude systématique de l'influence de chaque facteur sur l'oxydation nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La zone de température dans laquelle on peut opérer est très étroite, l'intervalle de 160-170°C nous est imposé.

- L'acide borique et les esters boriques freinant considérablement l'oxydation lorsqu'ils atteignent un certain pourcentage, limitent fortement le taux d'oxydation. La valeur maximum d'acide borique à ajouter aux carbures est d'environ 5 % en poids.

- Le volume d'air (limité par la quantité d'acide borique à consommer) et le débit moyen à respecter semblent fixés aux valeurs suivantes :

Volume : 3 litres d'air par gramme de carbures

Débit : 600 litres par heure et par kg de carbures.

La température, la durée et l'agitation sont les facteurs principaux, le débit n'intervenant que par l'agitation.

L'oxydation OX. 18, qui réunit les meilleures conditions :

Température	: 160-170°C
Acide borique	: 5 %
Débit	: 150 litres /heure sur 250 g de carbures
Durée	: 5 heures
Volume	: 600 litres/heure et par kg de carbures

donne effectivement le meilleur rendement en alcools (80 %) avec un taux d'oxydation de 0,23.

Le rôle catalyseur que l'on attribue parfois à l'acide borique semble ne pas exister. Le fait que nous n'avons pas trouvé d'alcools libres dans les produits d'oxydation et la chute du rendement en alcools dès que l'acide borique est consommé nous le prouvent. Cependant, en freinant l'oxydation, l'acide borique la rend plus contrôlable et plus ménagée; la formation d'alcools qu'il estérifie rapidement peut-être favorisée par ce fait. Les alcools formés sont sous forme de monoesters boriques de formule : $\text{BO}_3\text{H}_2\text{R}$.

II. ANALYSE DES CARBURES DE DEPART ET DES PRODUITS OBTENUS

BASKIROV et ses collaborateurs ont montré, dans des travaux déjà signalés (13), que l'oxydation par un mélange azote-oxygène à faible teneur en oxygène du tridécano, du tétradécano, du pentadécano et de l'hexadécano conduisait à des alcools linéaires de même longueur de chaîne. Nous avons, par un moyen totalement différent, vérifié ce fait.

Une analyse du mélange du carbure de départ a été faite par chromatographie en phase vapeur. La nature et la structure des alcools ont été déterminées par chromatographie en phase liquide, par analyse chimique et par spectrographie infra-rouge.

A. SYNTHESES

Ces analyses et ces séparations chromatographiques ont nécessité la préparation d'échantillons de carbures et d'alcools présents dans nos mélanges.

1. Dodécano et tétradécano

Ces deux carbures linéaires ont été obtenus par hydrogénation catalytique à froid sur platine d'ADAMS des oléfines correspondantes;

provenant de la B.D.H. Ces hydrogénations, qui ont consommé approximativement les quantités théoriques d'hydrogène ont été faites sur 4 grammes environ de carbure avec 0,3 à 0,4 g de catalyseur.

Les différentes valeurs des indices de réfraction mesurés sont les suivantes :

Dodécène-1	: 1,4314	Tétradécène-1	: 1,4370
Dodécane	: 1,4240	Tétradécane	: 1,4310

La pureté de ces corps a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur.

2. Dodécanol-2 et tétradécanol-2

Ces deux alcools secondaires ont été obtenus à partir des oléfines précédemment employées. Une addition de l'acide sulfurique, suivie d'une hydrolyse libère l'alcool que l'on extrait à l'éther.

Tétradécanol-2

On mélange les réactants :

20 g de tétradécène-1
10 g d'acide sulfurique (densité : 1,83)

à 0°C et on laisse lentement revenir à la température ambiante. On ajoute alors 200 cc d'eau distillée à 0°C. Le mélange d'aspect laiteux se sépare en deux couches après 1 heure à reflux. Après refroidissement, on extrait à l'éther. Les extraits étherés sont lavés par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, puis séchés sur sulfate de soude. On distille l'éther sous pression atmosphérique, puis l'alcool sous vide réduit. Les caractéristiques du produit obtenu sont les suivantes :

Ebullition	: 101°C/0,7 mm de mercure
n_D^{20}	: 1,4435
Indice d'hydroxyle	: 264 (indice théorique 262)
Rendement	: 70 %.

Dodécanol-2

Le même mode opératoire est employé avec 30 g de dodécène et 15 g d'acide

sulfurique. Les propriétés de l'alcool obtenu sont :

Ebullition :	: 96°C/1,5 mm de mercure
n_D^{20}	: 1,4390
Indice d'hydroxyle :	: 296 (indice calculé 300)
Rendement	: 70 %

3. Décanol-2

La pyrolyse de l'acétate du décanol-1 nous a donné l'oléfine correspondante qui, après addition de l'acide sulfurique, a donné par hydrolyse le décanol-2.

Acétate du décanol-1

120 g de décanol et 150 g d'anhydride acétique (double de la quantité théorique) sont soumis à une douce ébullition sous un réfrigérant à reflux pendant 10 heures. L'excès d'anhydride et l'acide formé sont alors chassés par distillation et l'acétate distillé sous pression réduite :

Ebullition/17 mm :	: 126°C
n_D^{20}	: 1,4271
Rendement	: 90 %

Pyrolyse de l'acétate

L'acétate est pyrolysé à 520°C dans un réacteur rempli de verre pilé ou de laine de quartz. La vitesse de passage (50 g à l'heure dans un réacteur de 105 cm³) est réglée par une ampoule à robinet. Les produits sortants sont récupérés dans un piège réfrigéré. Un lavage à l'eau et par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium enlève l'acide acétique formé. On extrait ensuite à l'éther. Les extraits étherés sont lavés à l'eau et séchés sur sulfate de sodium. Après distillation de l'éther, le carbure formé est séparé de l'acétate non pyrolysé par distillation (Eb/760 : 166°C - n_D^{20} : 1,4214). Le taux de conversion atteint 30 % ; le rendement : 85 %.

La pureté du carbure obtenu a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur. Son temps de rétention sur 2 mètres de colonne de brique pilée imprégnée de di-nonyl phtalate est 7 minutes 45 secondes à 149°C.

Décanol-2

La préparation du décanol-2 à partir de l'oléfine correspondante a été faite par le mode opératoire employé pour la préparation du tétradécanol et du dodécanol.

Les propriétés de l'alcool obtenu sont les suivantes :

Ebullition/1 mm 2	: 71°C
n_D^{20}	: 1,4342
Indice d'hydroxyle mesuré	: 355
Indice calculé	: 355
Rendement	: 85 %

4. Décanone-2

La décanone a été obtenue par oxydation sulfochromique à froid du décanol-2. L'alcool (27,5 g) est ajouté goutte à goutte dans un bécher où le mélange oxydant (37 g de bichromate de potassium, 32 g d'acide sulfurique et 190 g d'eau) est soumis à une forte agitation. La réaction se produit à froid ; elle se maintient pendant toute sa durée (2 heure 30) à une température voisine de 35-40°C. On termine ensuite par un léger chauffage (55°C) au bain marie. La cétone formée est extraite à l'éther. Les extraits étherés sont lavés à l'eau et par une solution aqueuse de carbonate de sodium, puis séchés sur sulfate de soude. Après évaporation du solvant, la cétone est distillée sur sodium (Eb 61,5-62,5°C/1,8 mm - n_D^{20} : 1,4250. - Rendement : 50 %).

L'indice d'hydroxyle du produit obtenu est nul et l'indice d'hydroxylamine mesuré est de 356 (indice calculé : 360).

B. COMPOSITION DU MELANGE DE CARBURES

Le mélange de carbures linéaires employé a été analysé par chromatographie en phase vapeur sur appareil PERKIN-ELMER M.154 B. Les chromatogrammes ont été enregistrés sur appareil PHILIPS ou MECI.

Les colonnes employées ont les caractéristiques suivantes :

Longueur : 2 mètres

Diamètre : 4 mm

Le garnissage est constitué de brique pilée (Module AFNOR 23-24) imprégnée de silicones E.301 de GRIFFIN et GEORGE. Le pourcentage de silicones est de 20 % en poids. La quantité importante de solvant à employer pour dissoudre les silicones rend difficile la préparation du garnissage qu'il faut obtenir avec le maximum d'homogénéité possible. Avant leur emploi, ces colonnes sont soumises à 1 kg d'azote sous 50°C pendant 24 heures.

La figure n° 10 représente un chromatogramme obtenu dans les conditions suivantes :

Gaz éluant : hélium ; pression 0,5 kg

Température : 224°C

Volume injecté : 0,02 cm³

Deux des composants ont été identifiés comme étant le dodécane et le tétradécane par leur temps de rétention (mesuré du sommet du pic de l'air au sommet du pic considéré) et par l'injection d'un mélange des hydrocarbures et de carbures échantillons.

Ordre de sortie des pics	Temps de rétention	
1	2' 4"	
2	3' 6"	
3	5'	
4	7' 12"	
5	10'	
6	14'	
7	20'	DODECANE
8	27' 37"	
9	39' 12"	TETRADECANE
10	56' 24"	
11	1 h 18'	
12	1 h 48' 24"	
13	2 h 30'	

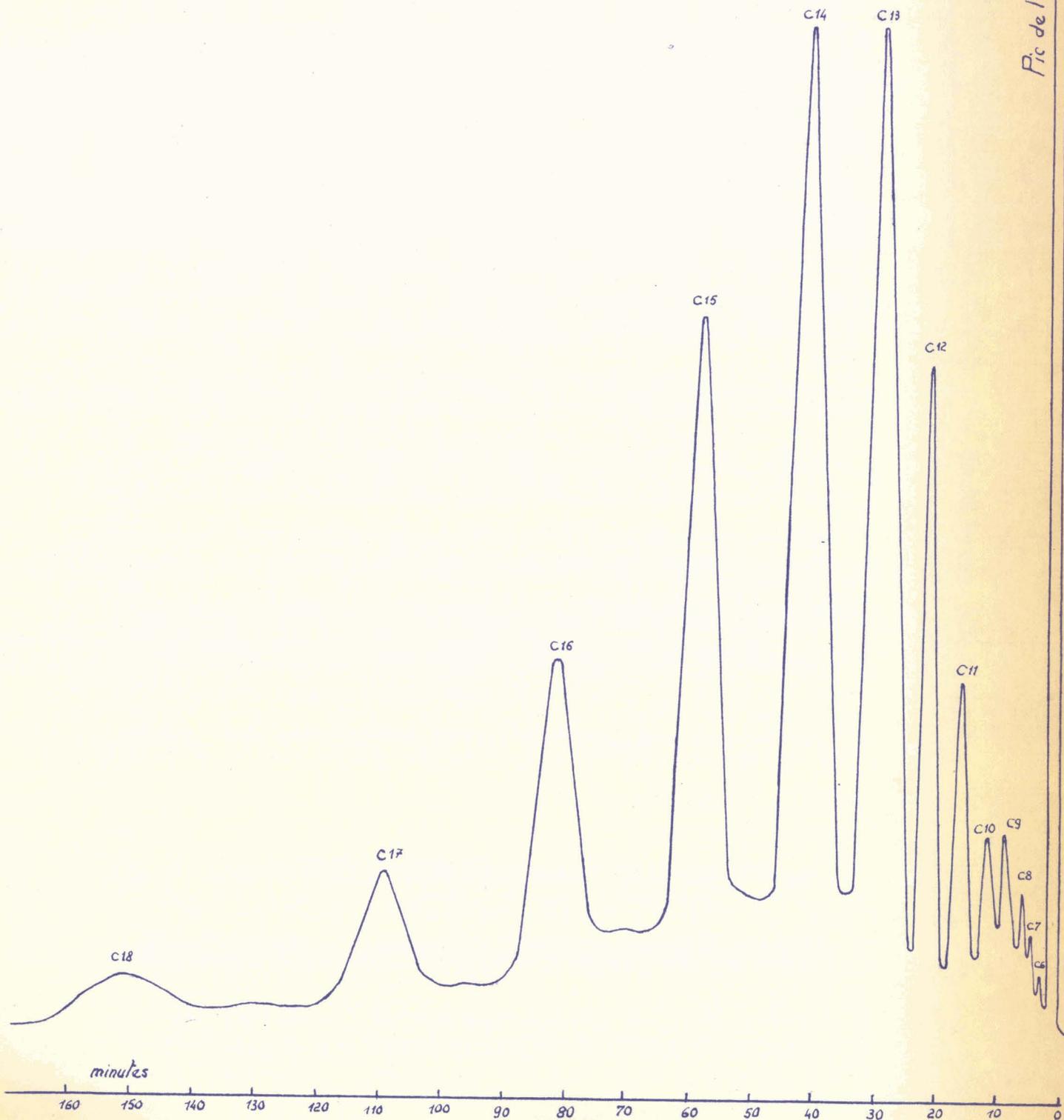


Figure N° 10

Le mélange de carbures nous a été fourni comme ne contenant que des carbures linéaires saturés. Les différents composants du mélange étant classés par point d'ébullition sont donc classés par longueur de chaîne croissante.

Afin de déterminer la nature des autres composants, nous avons employé la relation linéaire, valable dans une série homologue, entre le logarithme du temps de rétention et la longueur de chaîne (29) et (30).

Sur la droite obtenue (Courbe n° 11) avec les deux points du dodécane et du tétradécane, les logarithmes des différents temps de rétention donnent une série de valeurs entières pour longueur de chaîne des différents composants de notre mélange. Nous avons donc oxydé un mélange d'hydrocarbures de longueur de chaîne variant de 6 à 18 carbones. On remarquera, sur le chromatogramme, un léger épaulement entre chaque pic important, dû vraisemblablement à des traces de carbures branchés.

Le pourcentage de ces différents composants a été déterminé par calcul fait sur le chromatogramme. Nous avons appliqué la relation vérifiée par HANS DORFF (31) sur de nombreux carbures.

$$C = khT$$

C : concentration du composant
considéré

h : hauteur du pic correspondant

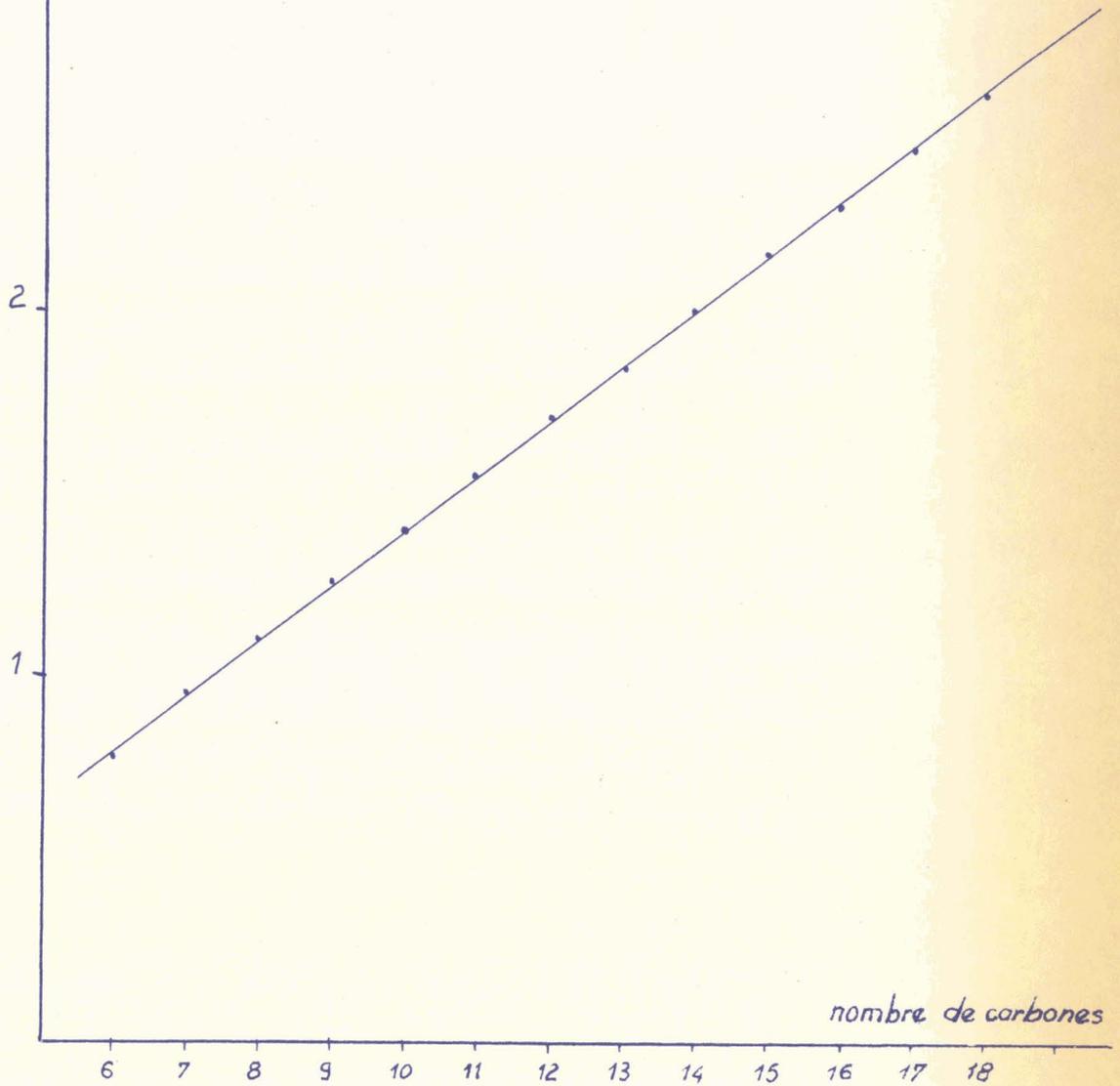
T : temps de rétention correspondant.

HANS DORFF a vérifié, pour de nombreux carbures, que le temps de rétention est proportionnel à la demi-largeur du pic. La formule proposée représente donc à un facteur de proportionnalité près la surface du pic.

La concentration de chaque composant est donc donnée par :

$$C \text{ (en \%)} = \frac{h \times T \times 100}{\Sigma h T}$$

Logarithme
du temps de rétention



- Courbe n°11 -

Le tableau suivant rassemble calculs et résultats :

N° du pic	Longueur de chaîne	h (en mm)	T (en mm)	h × T	100 hT/ΣhT
1	6	9	6	54	0,06
2	7	17	9	153	0,2
3	8	25	12,5	312	0,4
4	9	37	18	666	0,8
5	10	35	25	875	1
6	11	62	35	2170	2
7	12	119	50	5950	7
8	13	179	69	12351	15
9	14	179	98,5	17631	21
10	15	128	141	18048	21,5
11	16	78	195,5	15249	18
12	17	27	271	7317	9
13	18	9	375	3375	4
				84150	100

Ces résultats ont permis de déterminer la longueur moyenne de chaîne qui est de 15,5 carbones, la masse moléculaire moyenne de 206. Si les alcools obtenus ont la même longueur de chaîne, leur poids moléculaire est de 222 pour un indice d'hydroxyle de 250.

C. STRUCTURE DES ALCOOLS

La déshydratation des alcools, suivie d'une hydrogénation des oléfines obtenues nous a fourni un mélange de carbures saturés linéaires que nous avons trouvés identiques aux carbures de départ. L'identification

a été faite par chromatographie en phase vapeur et par spectrographie infra-rouge des deux carbures.

1. Déshydratation des alcools

Il est indispensable que cette déshydratation se fasse sans isomérisation squelettale. La pyrolyse des acétates est impossible : l'intervalle de distillation des carbures couvrant partiellement l'intervalle de distillation des acétates, il est difficile de séparer carbures formés et acétates non pyrolysés. Nous avons donc déshydraté les alcools sur sulfate acide de potassium. Nous avons, toutefois, tenu à vérifier que cette méthode n'amène pas, pour nos alcools, une isomérisation. Cette vérification a été faite sur le décanol primaire.

Déshydratation du Décanol-1

On chauffe à 130-150°C un mélange de 10 g de décanol et de 2,5 g de sulfate acide de potassium. Comme il s'agit d'un alcool primaire lourd, la déshydratation est longue et difficile et la faible quantité d'eau formée ne suffit pas à entraîner tout le carbure.

Après décantation de l'eau, les phases organiques réunies (8 g) sont séchées sur chlorure de calcium et distillées. La fraction de tête (Eb/760 mm : 155-165°C - Poids : 6 g - n_D^{20} : 1,4321) est passée à la chromatographie en phase vapeur.

Le carbure obtenu est trouvé identique à celui obtenu par pyrolyse de l'acétate. Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Colonnes	: longueur 2 m - diamètre 4 mm
Garnissage	: Squalane (20 %) sur brique pilée (modules afnor : 23-26)
Gaz éluant	: hélium 0,5 kg
Volume injecté	: 0,01 cm ³
Temps de rétention	: 2: 55"

Déshydratation des alcools d'oxydations

Le même mode opératoire est employé avec les produits et dans les conditions suivantes :

26 g d'alcools (origine OK.21 - indice d'hydroxyle : 238 -
 n_D^{20} : 1,4452 - Eb/1 mm : 82-158°C)

7 g de sulfate acide de potassium

Après 1 heure 30 à 150°-160°C, le produit devenu jaune pâle, filtré, séché sur chlorure de calcium, est distillé. 22 g donnent 1 g de résidu et 21 g de distillat : Eb 66-130°C/1 mm - n_D^{20} : 1,4455 - indice d'hydroxyle : 188.

La déshydratation est donc incomplète. On la reprend dans les conditions suivantes :

produit obtenu précédemment	: 18 g
sulfate de potassium	: 8 g
température	: 150°C
pression	: 60 mm d'azote
durée	: 12 heures

Le produit filtré, séché, est distillé ; on obtient 2 g de résidu et 11,5 g de distillat (Eb 65-130°C/1 mm).

On a purifié ce produit par passage sur une colonne d'alumine (alumine PROLABO pour chromatographie - hauteur : 330 mm - diamètre : 20 mm) avec élution par l'éther de pétrole. La sortie des produits de la colonne a été suivie par les variations d'indice de réfraction. L'éther de pétrole est ensuite chassé et le carbure récupéré.

Un premier passage de 11 g de produit donne 9,5 g aux caractéristiques suivantes :

indice d'hydroxyle	: 44
n_D^{20}	: 1,4405

Un deuxième passage fournit le carbure pratiquement exempt d'alcools :

indice d'hydroxyle	: 2
n_D^{20}	: 1,4379

Hydrogénation des oléfines obtenues

3,7 g ont été hydrogénés sur platine d'ADAMS à froid (0,4 g). Un empoisonnement du catalyseur que nous avons dû remplacer deux fois au cours de l'hydrogénation, rend difficile la mesure exacte du volume d'hydrogène

absorbé. Ce volume, environ 360 cm^3 , présente un déficit dû à la présence dans les alcools de carbures saturés (environ 5 % soit 1,5 g).

L'indice de réfraction de ce carbure est de 1,4315 tandis que celui du carbure de départ est de 1,4306).

2. Chromatographie

Nous avons comparé, par chromatographie, les carbures saturés obtenus (Figure n° 12) aux carbures de départ (Figure n° 13). Le dodécane et le tétradécane ont été identifiés à nouveau dans ces deux mélanges.

Ces deux chromatogrammes ont été obtenus dans les conditions suivantes :

colonnesaux silicones déjà employées
pression d'hélium : 2 kg
température : 202°C

Une différence existe dans les pics de tête (carbures de C_6 à C_{11} qui représentent 4,5 % du mélange) qui provient de la distillation de l'éther de pétrole après passage sur alumine des oléfines correspondantes.

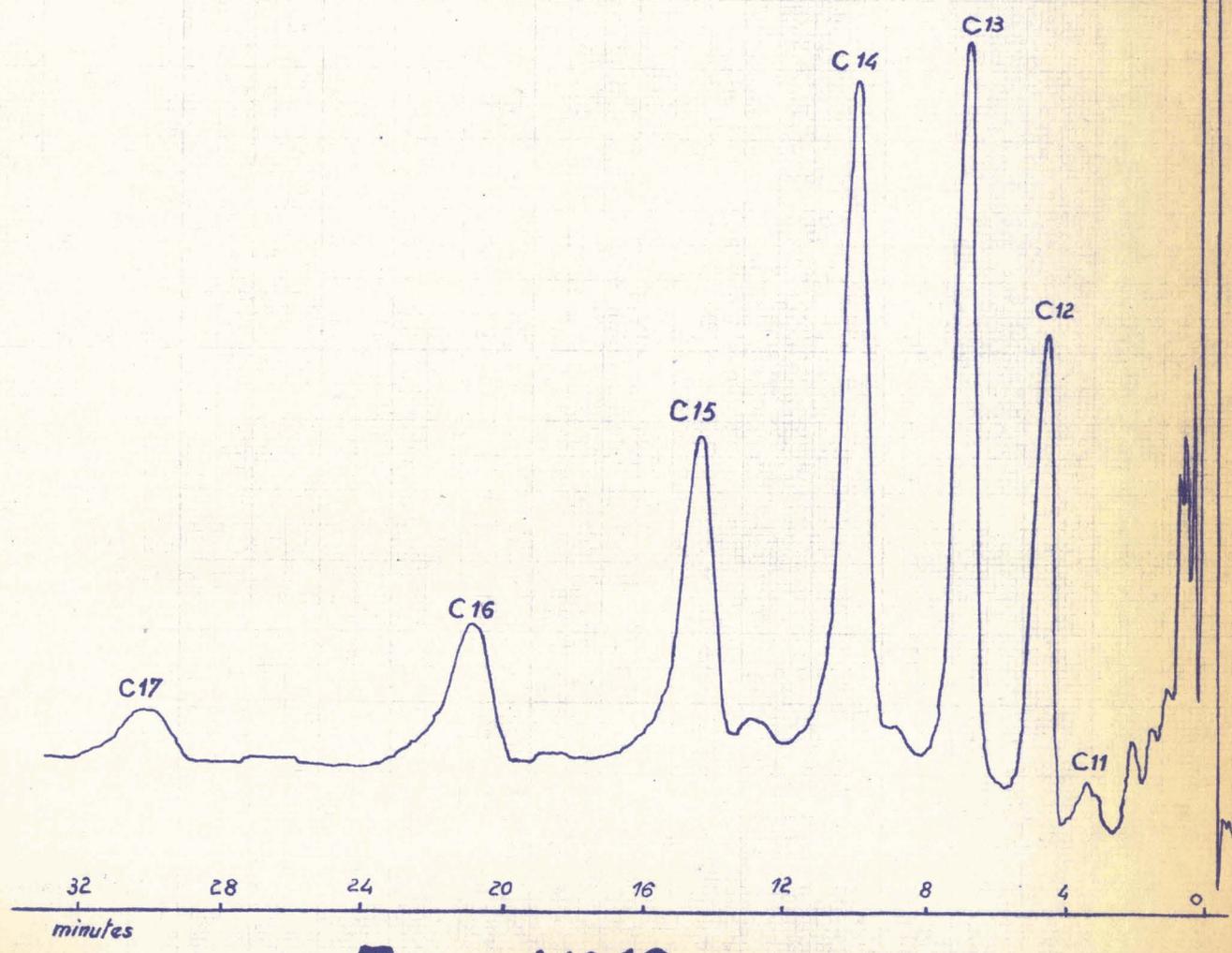
La concordance des chromatogrammes pour les carbures de C_{12} à C_{13} montre nettement l'identité des deux mélanges de carbures. Les temps de rétention étant identiques, on peut exprimer la concentration de chaque constituant par la hauteur du pic correspondant. Le tableau ci-dessous compare ainsi les différentes concentrations.

Nombre de carbones	Temps de rétention		Hauteur du pic		Hauteur du pic/S	
	H.C.O.	H.C.A.	H.C.O.	H.C.A.	H.C.O.	H.C.A.
12	4' 44"	4' 45"	10	6,1	0,2	0,18
13	6' 42"	6' 42"	15,3	10,3	0,31	0,31
14	10' 8"	10' 7"	13,1	9,7	0,27	0,28
15	14' 46"	14' 47"	6,9	4,7	0,14	0,14
16	21' 20"	21' 17"	2,4	2	0,05	0,05
17	29' 45"	29' 43"	0,8	0,8	0,016	0,02
		S =	48,5	33,6		

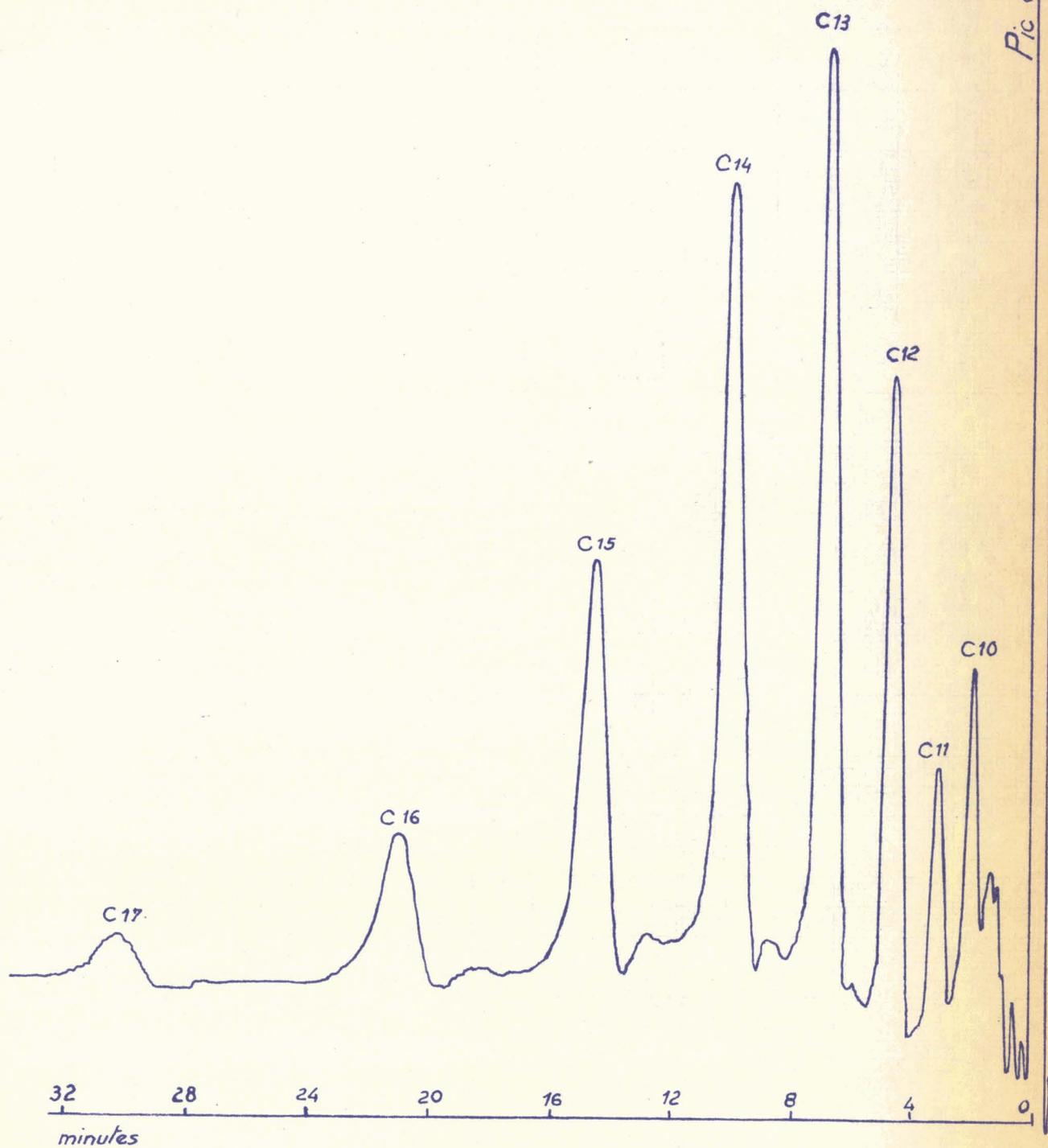
H.C.O. : hydrocarbures oxydés.

H.C.A. : hydrocarbures provenant des alcools.

Pic de l'Air



— Figure N°12 —



- Figure N°13 -

L'identité de ces deux "carbures" est donc prouvée pour les constituants représentant 95 % des mélanges.

Les alcools obtenus ont le même squelette linéaire que les hydrocarbures de départ ; 95 % du mélange est formé d'alcools entre C_{12} et C_{17} , dans les mêmes proportions relatives.

III. CHROMATOGRAPHIE SUR ALUMINE DES ALCOOLS OBTENUS

Nous avons mis en évidence, grâce à la chromatographie en phase liquide sur alumine, la présence de carbures et de cétones dans les fractions d'alcools obtenus.

Nous avons ensuite expérimenté une séparation chromatographique d'alcools primaires et secondaires que nous avons appliquée aux alcools d'oxydations.

La mise au point de ces chromatographies a nécessité une série d'essais d'adsorption et d'élution d'échantillons de carbures, de cétone, d'alcools primaire et secondaire sur des aluminés de force d'adsorption différente.

A. PREPARATION DE L'ALUMINE POUR CHROMATOGRAPHIE (32)

L'alumine de départ est l'alumine technique PROLABO pour chromatographie calibrée entre les modules AFNOR 19-24. Cette alumine est portée au four à moufle à 500°C environ, pendant une heure. Cette température peut être supérieure à 500°C mais toutefois, il faut prendre soin de ne pas dépasser 800°C où commence la transformation de l'alumine γ en alumine α non adsorbante.

Après refroidissement, l'alumine est lavée pendant 2 à 3 heures par de l'acide chlorhydrique concentré. Ce traitement élimine les impuretés et augmente sa capacité d'adsorption. On reprend ensuite par une grande quantité d'eau et on élimine les fines qui restent en suspension dans l'eau de lavage. On essore ensuite sur filtre l'alumine et lave à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat. Il est important que tous les ions Cl soient éliminés.

L'alumine est ensuite séchée lentement à l'étuve à 100°C. Quand le produit commence à être sec, on en prélève une petite quantité sur laquelle on fait les essais d'adsorption des colorants de BROCKMANN afin d'en déterminer la force d'adsorption.

B. STANDARDISATION DE L'ALUMINE POUR CHROMATOGRAPHIE

La force d'adsorption d'une alumine a été définie par BROCKMANN (33) en déterminant le degré d'adsorption de certains colorants types. Ceux-ci sont, dans l'ordre d'adsorption croissante :

Azobenzène - p.méthoxy.azobenzène - Jaune du Soudan -

Rouge du Soudan - p.amino.azobenzène - p.hydroxy.azobenzène.

On fait une série de mélanges de colorants dans l'ordre indiqué :

Mélange I : azobenzène + p.méthoxy.azobenzène

Mélange II : p.méthoxy.azobenzène + Jaune du Soudan

Mélange III : Jaune du Soudan + Rouge du Soudan

Mélange IV : Rouge du Soudan + p.amino.azobenzène

Mélange V : p.amino.azobenzène + p.hydroxy.azobenzène.

Pour cela, on pèse 20 mg de chaque colorant et l'on dissout le mélange dans un mélange de 10 cm³ de benzène sec et de 40 cm³ d'éther de pétrole sec.

Les essais sont faits avec 2 cm³ du mélange colorant sur une colonne d'alumine de 1 cm de diamètre et de 25 mm de hauteur. On emploie 4 cm³ d'éluant composé de benzène (1 partie) et d'éther de pétrole (4 parties). L'aspect de la colonne et la force correspondante de l'alumine sont résumés dans le tableau ci-après.

Force	I	II	II	III	III	IV	IV	V
Mélange	I	I	II	II	III	III	IV	V
Partie supérieure de la colonne	M.A. jaune		J.S. orange		R.S. rouge		A.A. jaune	H.A.
Partie inférieure de la colonne	A. jaune	M.A. jaune	M.A. jaune	J.S. orangé	J.S. jaune orangé	R.S. rouge	R.S. rouge	A.A.
Filtrat		A. jaune		M.A. jaune		J.S. orangé		

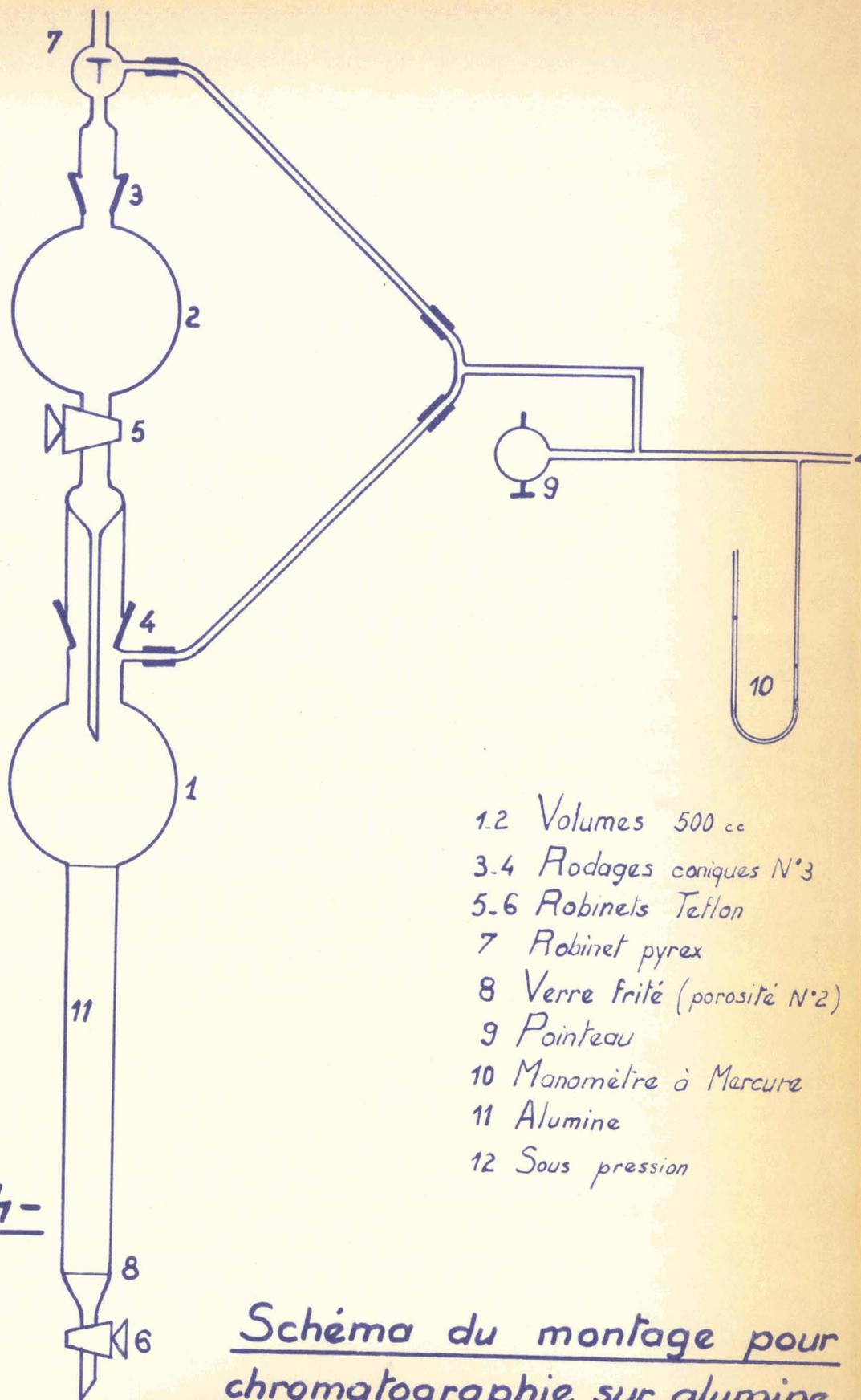
Abréviations : A. : azobenzène M.A. : p.méthoxy,azobenzène
 J.S. : Jaune du Soudan A.A. : p.amino,azobenzène
 R.S. : Rouge du Soudan H.S. : p.hydroxy,azobenzène

C. APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

Le montage employé est schématisé ci-contre (Figure n° 14). L'emploi de robinets en téflon est justifié par l'entraînement facile des graisses de silicones par les éluants employés. Un montage spécial permet le changement d'éluant en laissant la colonne sous pression d'azote. Les fractions sont recueillies dans des tubes à essais en pyrex sur un collecteur de fractions Pari Labo, qui règle par le nombre de gouttes le volume de chaque fraction.

Remplissage de la colonne

La colonne est toujours tassée à sec et l'alumine est introduite en une seule fois. Lorsque la colonne est tassée, on tire à la trompe à eau par le robinet inférieur, 10 minutes environ avant d'envoyer le premier éluant. On continue à tirer à la trompe jusqu'à ce que la colonne soit complètement mouillée. Ce procédé évite tout détassage de colonne. La colonne est ensuite prête à recevoir l'échantillon.



-FIGURE N°14-

Schéma du montage pour chromatographie sur alumine

D. IDENTIFICATION DES FRACTIONS

De nombreuses difficultés sont apparues pour l'analyse des fractions. Seule une évaporation lente sous vide à basse température nous a donné des résultats convenables. Chaque fraction est mise dans un petit ballon taré que l'on monte sur un évaporateur rotatif SASM. Le chauffage se fait au bain-marie. Après évaporation totale de l'éluant, on détermine le poids de produit dans chaque fraction.

Le chromatogramme peut être ainsi tracé. Toutes les fractions constituant un pic sont rassemblées et identifiées.

Identification par spectres infra-rouge

Cette identification a été faite par comparaison aux spectres obtenus sur les échantillons obtenus :

Spectre n° 1 : décanol-1

Spectre n° 2 : décanol-2

Spectre n° 3 : tétradécanol-2

Spectre n° 4 : décanone-2

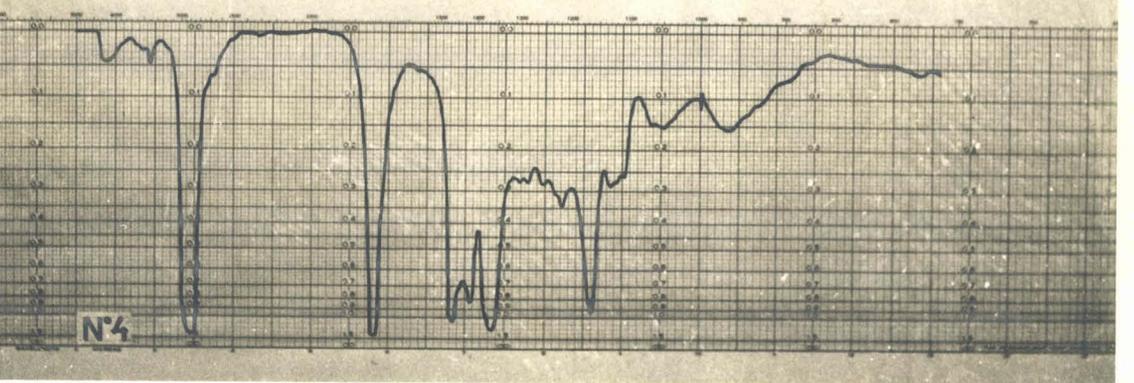
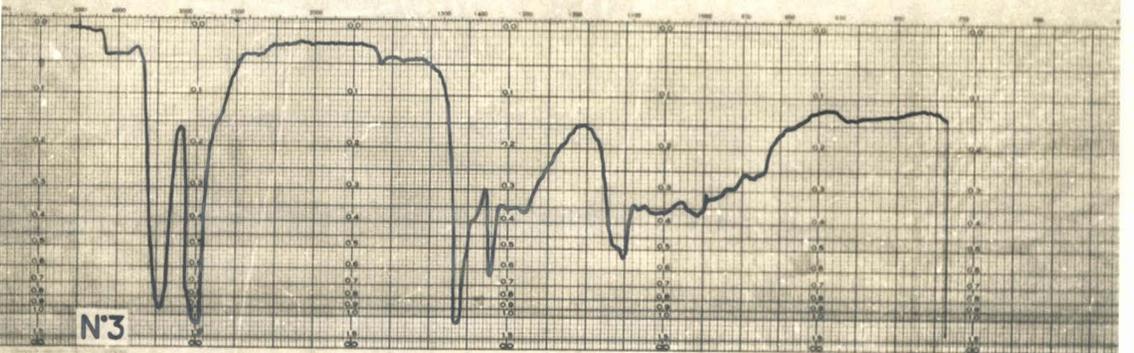
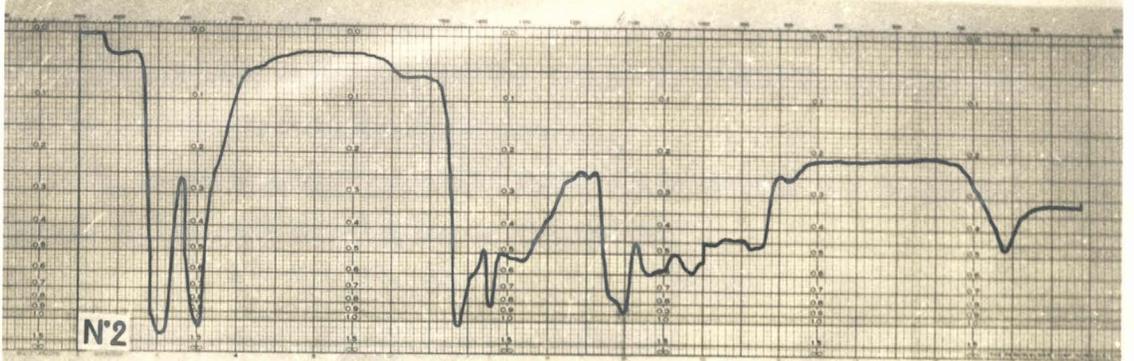
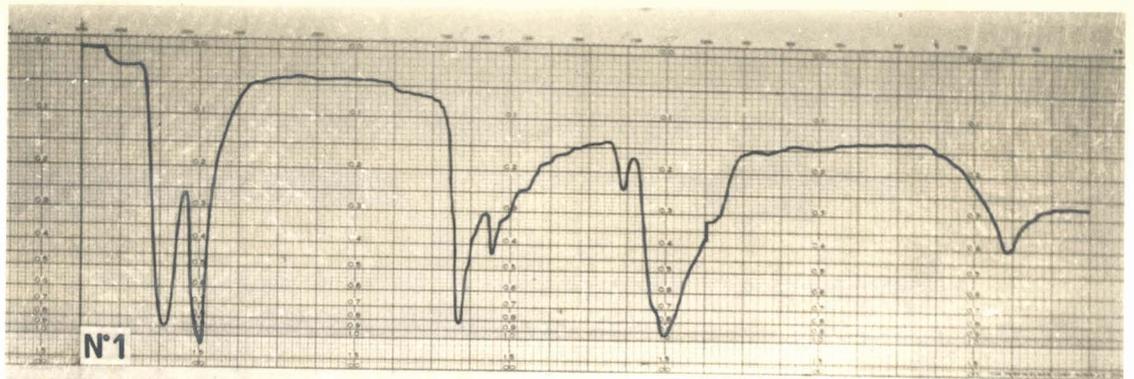
et grâce aux renseignements bibliographiques (35).

Pour les alcools, nous avons disposé à côté des infra-rouges, d'un deuxième procédé pour différencier alcool primaire et secondaire :

Test à la N-bromo succinimide (34)

A trois gouttes d'alcool, on ajoute 2 cm³ d'une solution de 2 gouttes de brome dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone. Lorsque la dissolution est faite, on ajoute 15 à 30 mg de N-bromosuccinimide ; on porte ensuite à 77-80°C (légère ébullition) au bain-marie.

Les alcools primaires donnent une coloration jaune persistante ; les alcools secondaires, une coloration orangée qui disparaît rapidement. La solution reste claire pendant l'ébullition ; au refroidissement, un précipité orangé apparaît, qui reste en suspension dans le liquide.



Nous avons vérifié ce procédé sur les décanols primaire et secondaire avant de l'appliquer aux fractions de chromatographie.

E. CHROMATOGRAPHIE DES ALCOOLS D'OXYDATION

Une première chromatographie sur Alumine I de BROCKMANN nous a permis de séparer les alcools obtenus en trois fractions :

1. Une fraction de carbures
2. Une fraction de produits contenant les groupes fonctionnels C = O et OH
3. Une fraction alcools.

Caractéristiques de la colonne

Alumine I de BROCKMANN : 280-290 grammes
Hauteur : 700 mm
Diamètre : 20 mm

Caractéristiques des alcools chromatographiés

Poids : 10 g
Indice d'hydroxyle : 220
Origine : Oxydations n° 20, n° 24, n° 31

Eluant : Ether de pétrole

Les alcools restant sur la colonne sont récupérés par le méthanol. Quatre chromatographies ont été faites. La Figure n° 16 représente un des chromatogrammes obtenus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après (p. 62).

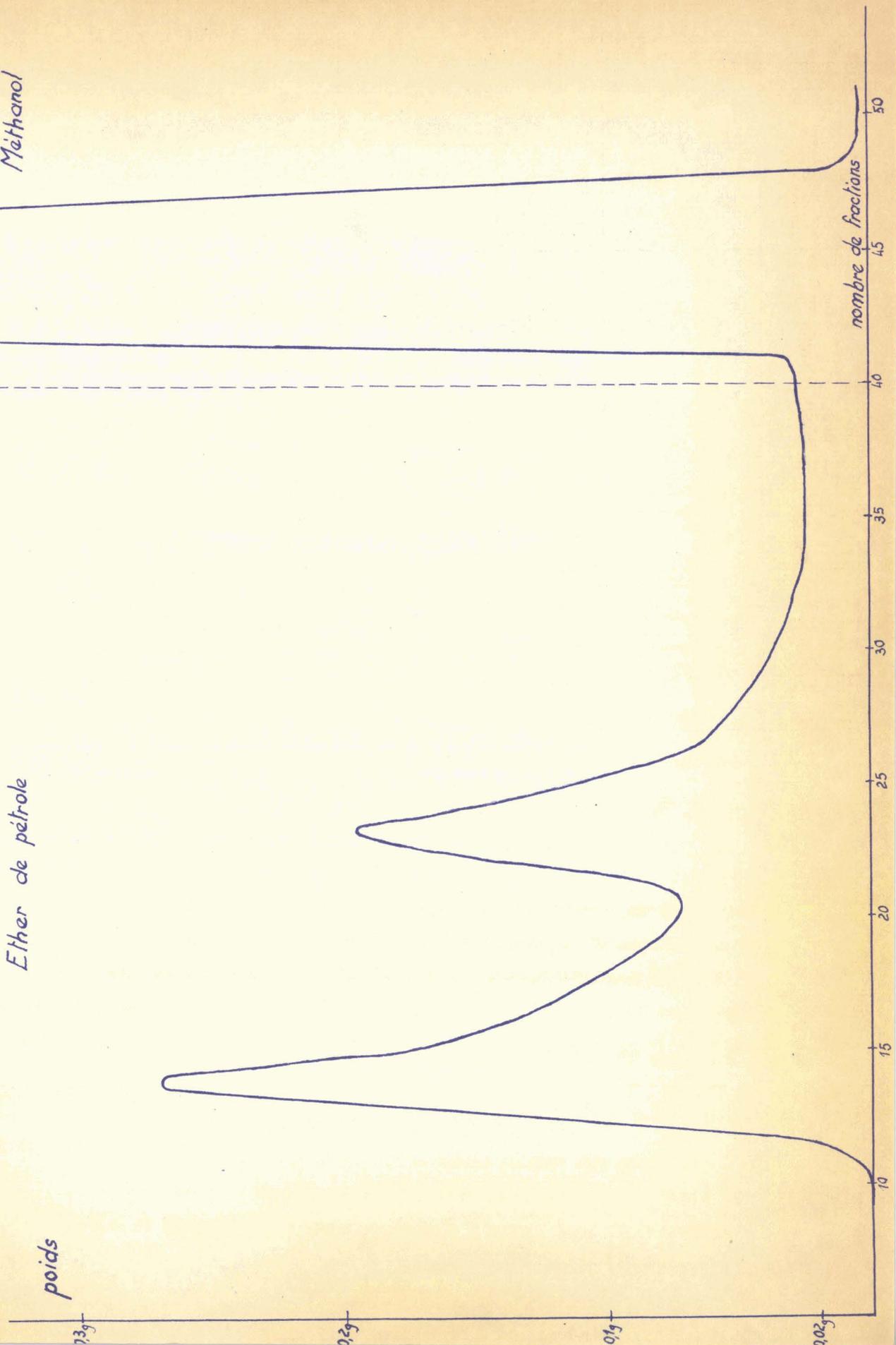
L'identification des différents pics a été faite par spectrophotographie infra-rouge :

- 1er pic : hydrocarbures
- 2e pic : le spectre infra-rouge montre des groupes fonctionnels C = O et OH
- 3e pic : alcools.

Figure N°16

Ether de pétrole

Méthanol



N° Chromatographie	5/175	7/177	8/180	8/181
Ether de pétrole				
Eb.	35-60°C	40-66°C	40-66°C	40-66°C
Volume	400 cm ³	400 cm ³	350 cm ³	300 cm ³
1er pic				
Poids	1 g	1,2 g	1,3 g	1,2 g
n_D^{20}	1,4390	1,4390	1,4374	1,4390
2e pic				
Poids	0,8 g	0,9 g	1,2 g	0,7 g
n_D^{20}	1,4436	1,4422	1,4433	1,4431
3e pic				
Poids	8 g	7,5 g	8 g	8,2 g
n_D^{20}	1,4474		1,4461	1,4468
Volume des fractions	15 cm ³	15 cm ³	10 cm ³	10 cm ³

Les spectres infra-rouge des alcools chromatographiés et des différentes fractions obtenues sont représentés sur la Figure 17.

Spectre n° 5 : alcools bruts chromatographiés

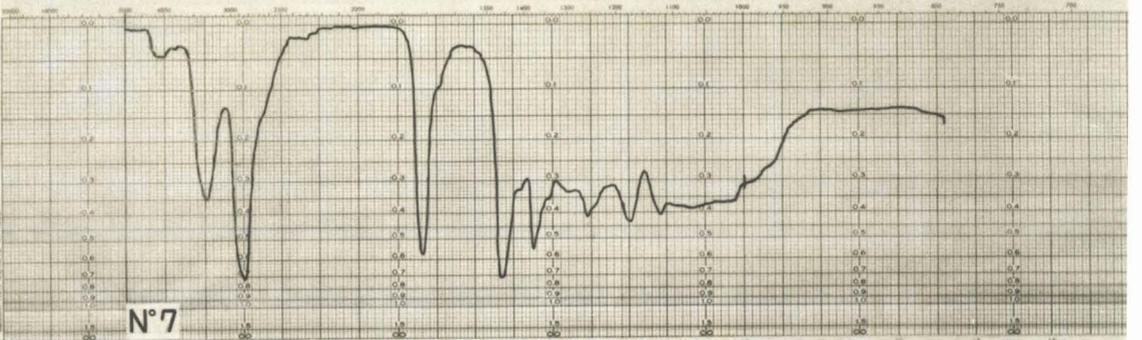
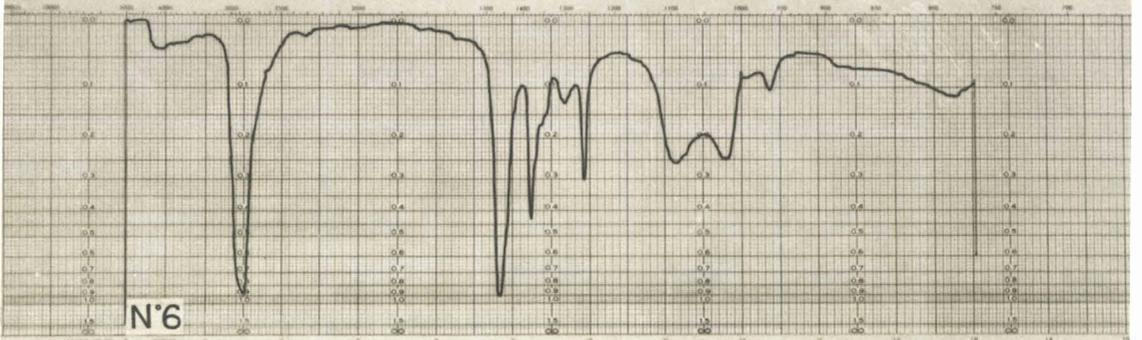
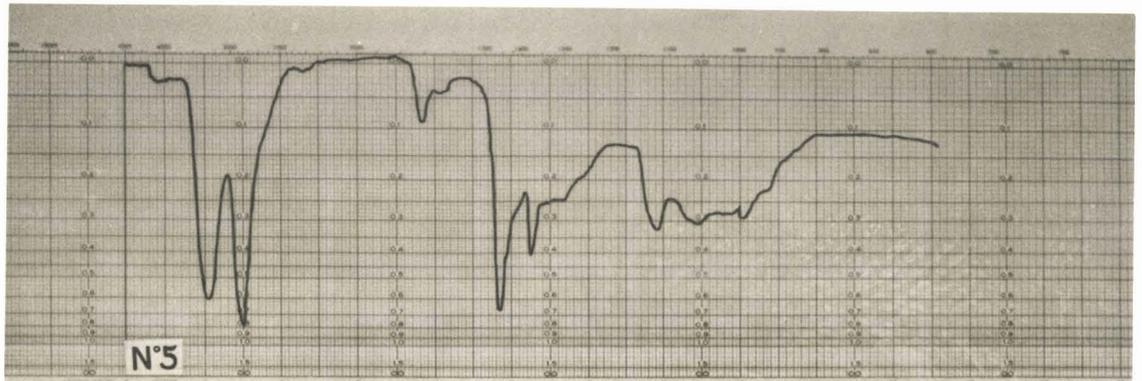
Spectre n° 6 : 1er pic (hydrocarbures)

Spectre n° 7 : 2e pic

Spectre n° 8 : 3e pic (alcools)

Les alcools chromatographiés ont un indice d'hydroxyle de 220. Le pourcentage moyen de carbures trouvé est de 12 %/o. En ne tenant pas compte de la faible quantité de produits à groupe fonctionnel C = O, on peut calculer l'indice OH des alcools purs que l'on trouve une fois de plus égal à 250. Ce qui prouve que l'oxydation se fait bien sans rupture de la chaîne carbonée.

La mesure de l'indice hydroxyle sur le troisième pic donne une valeur de 250 ce qui est légèrement supérieur (4 %/o) à la valeur attendue.



Comparaison des spectres infra-rouge des différents carbures

- I : hydrocarbures de départ
- II : Hydrocarbures provenant de l'hydrogénation des oléfines obtenues par déshydratation des alcools
- III : Hydrocarbures séparés des alcools par chromatographie.

Le tableau ci-dessous donne la position des différentes bandes d'absorption :

I	II	III
2850 cm^{-1}	2850 cm^{-1}	2850 cm^{-1}
	1720 (a)	
1470	1470	1470
1380	1380	1380
1300	1300	1300
	1260 (b)	1260 (b)
	1090 (c)	1090 (c)
	1025 (d)	1025 (d)

Les carbures I et II ont été trouvés chromatographiquement identiques. La bande (a) peut être attribuée à une liaison C = O. Les bandes (b), (c) et (d) peuvent être attribuées à des carbures aromatiques lourds présents à l'état de traces dans les carbures de départ. Le test à la formolite donne bien des traces d'aromatiques dans I et une coloration plus forte pour II et III.

F. SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE DES ALCOOLS PRIMAIRES ET SECONDAIRES

L'alumine employée est une alumine légèrement moins adsorbante que les précédentes : Alumine II de BROCKMANN. Deux éluants sont ici nécessaires : le tétrachlorure de carbone et le chloroforme.

1. Séparation du décanol-1 et du décanol-2

Les caractéristiques de la colonne sont toujours les mêmes :

Diamètre : 20 mm
Hauteur : 700 mm
Poids d'alumine : environ 300 g.

Le mélange des décanols (6 g de décanol.2 - 4 g de décanol.1) est déposé au sommet de la colonne trempée avec le premier éluant : le tétrachlorure de carbone. On fait ensuite passer successivement 400 cm³ de tétrachlorure de carbone et 500 cm³ de chloroforme. La durée totale de la chromatographie est d'environ 20 heures. La pression d'azote au sommet de la colonne est toujours la même: environ 20 cm de mercure. Les fractions de 999 gouttes sont d'environ 12 cm³. Les fractions sont évaporées sur l'évaporateur rotatif à 35-40°C/100 mm. Le chromatogramme obtenu est représenté sur la Figure n° 18.

La qualité de la séparation a été vérifiée par le test à la N-bromo succinimide, qui a donné d'excellents résultats et par spectrographie infra-rouge. La fraction d'alcool secondaire (1er pic élué par le tétrachlorure de carbone) a un spectre infra-rouge identique au décanol-2 de départ. Tandis que la deuxième fraction (alcool primaire) présente aux infra-rouges des traces de secondaires. Les spectres sont représentés sur la Figure n° 19 :

Spectre n° 9 : 1er pic (décanol-2)

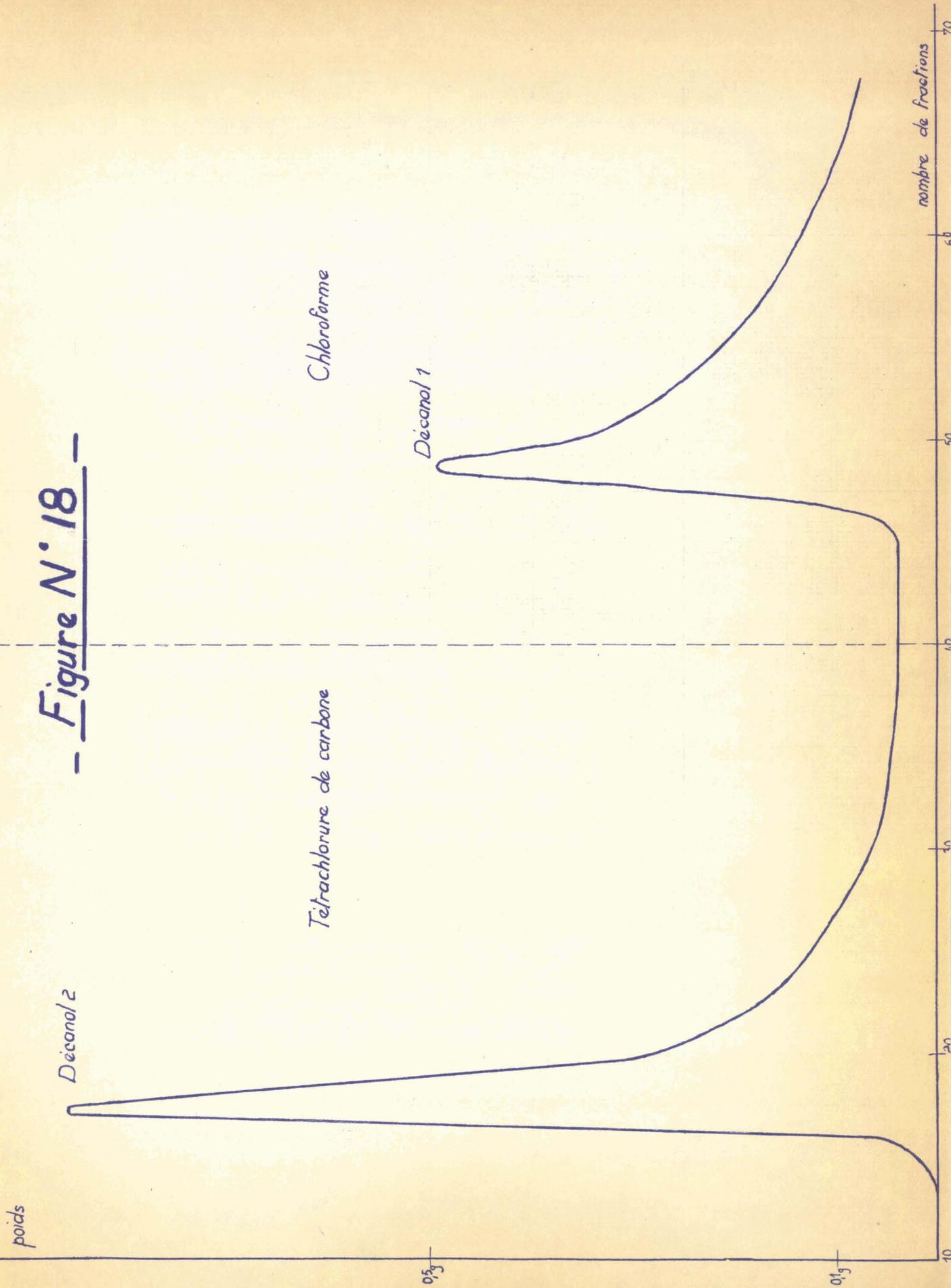
Spectre n°10 : 2e pic (décanol-1)

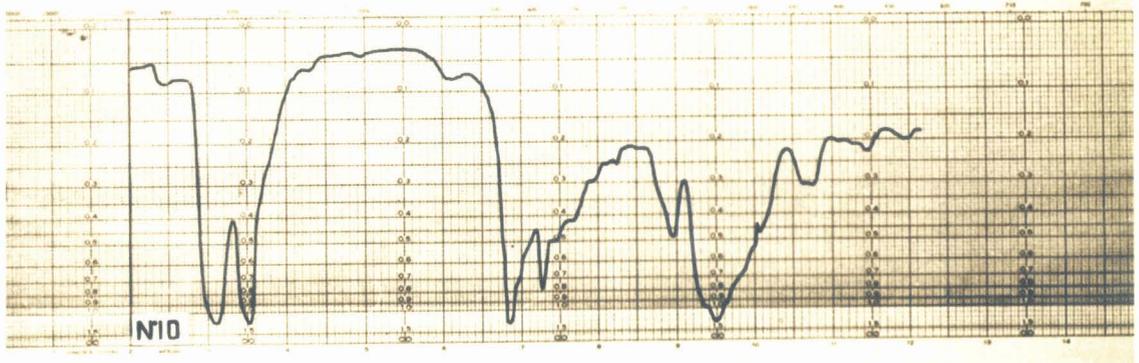
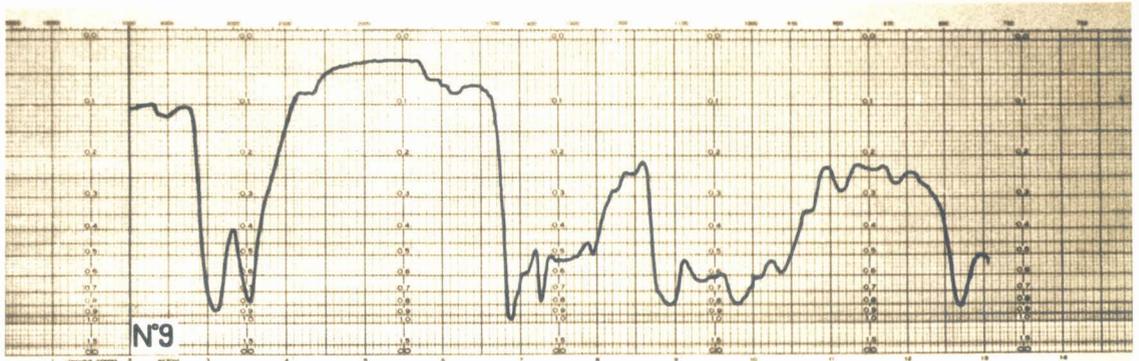
Le poids d'alcools secondaires récupéré est de 5,8 g soit 96 %/o. Le poids d'alcool primaire récupéré est de 3,3 g soit 87 %/o. Le chromatogramme n'est pas complètement terminé, une récupération meilleure de l'alcool primaire peut être obtenue si l'on augmente légèrement la quantité de chloroforme.

2. Application aux alcools d'oxydation de la séparation chromatographique Alcool primaire - Alcool secondaire

Nous avons appliqué aux alcools d'oxydation la méthode employée pour séparer les décanols primaire et secondaire. La complexité du mélange

Figure N° 18





conduit à un chromatogramme beaucoup moins simple que celui obtenu avec les décanols (Figure n° 20).

8 grammes d'alcools provenant des chromatographies précédentes ont été chromatographiés dans les conditions suivantes :

Colonne : diamètre 20 mm - hauteur 700 mm
 Alumine II : 300 g
 Tétrachlorure de carbone : 300 cm³
 Chloroforme : 500 cm³
 Fractions : 999 gouttes (12 cm³)

La première fraction du premier pic cristallisant a été isolée. Les positions des bandes d'adsorption des spectres infra-rouges figurent dans le tableau ci-dessous. Les spectres sont représentés sur la Figure n° 21 :

Spectre n° 11 : 1ère fraction du premier pic
 Spectre n° 12 : 1er pic
 Spectre n° 13 : 2e pic
 Spectre n° 14 : 5e pic

Les spectres des fractions représentant les pics n° 3 et 4 sont identiques au spectre du 2e pic.

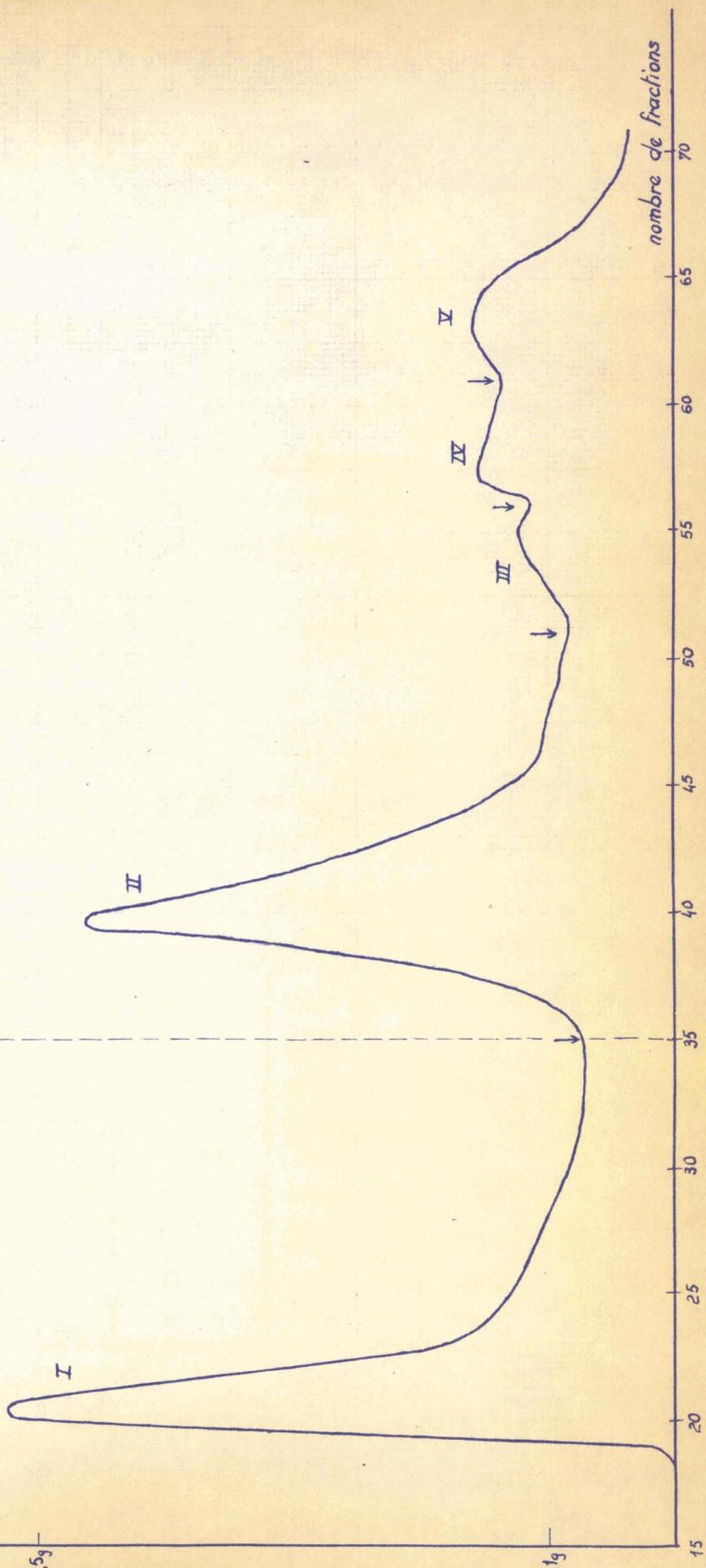
1ère fraction du 1er pic	1er pic	2e pic	3e pic	4e pic	5e pic
3300 cm ⁻¹	3300 cm ⁻¹	3300 cm ⁻¹	3300 cm ⁻¹	3300 cm ⁻¹	3300 cm ⁻¹
2850	2850	2850	2850	2850	2850
1720	1720	1720	1720	1720	1720
(forte)	(faible)	(très faible)	(très faible)	(très faible)	(importante)
1460	1460	1470	1470	1470	1470
1380	1380	1380	1380	1380	1380
1110	1110	1110	1110	1110	1110
-	-	-	-	-	1050

poids

Figure N° 20

Tétrachlorure de
carbone

Chloroforme



nombre de fractions

15

20

25

30

35

40

45

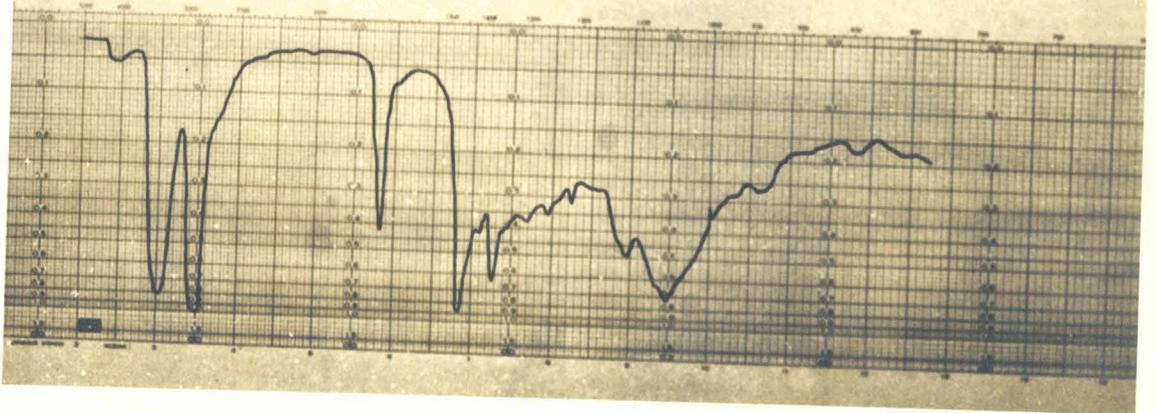
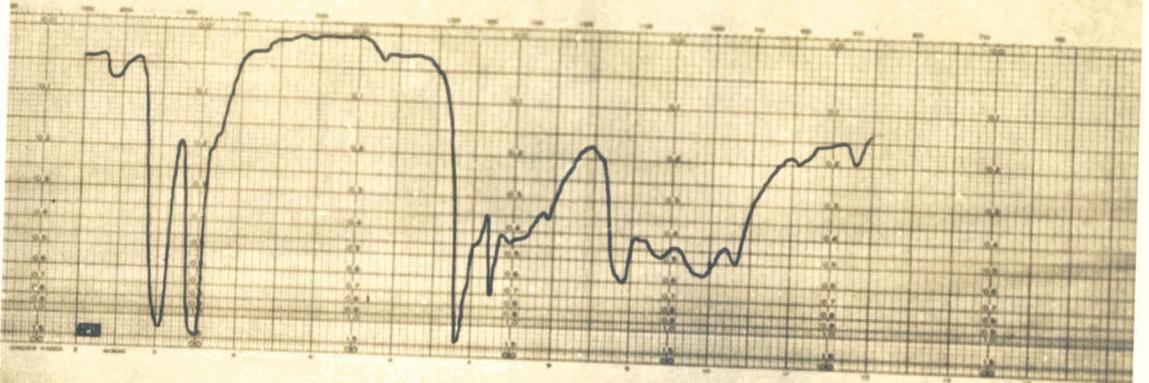
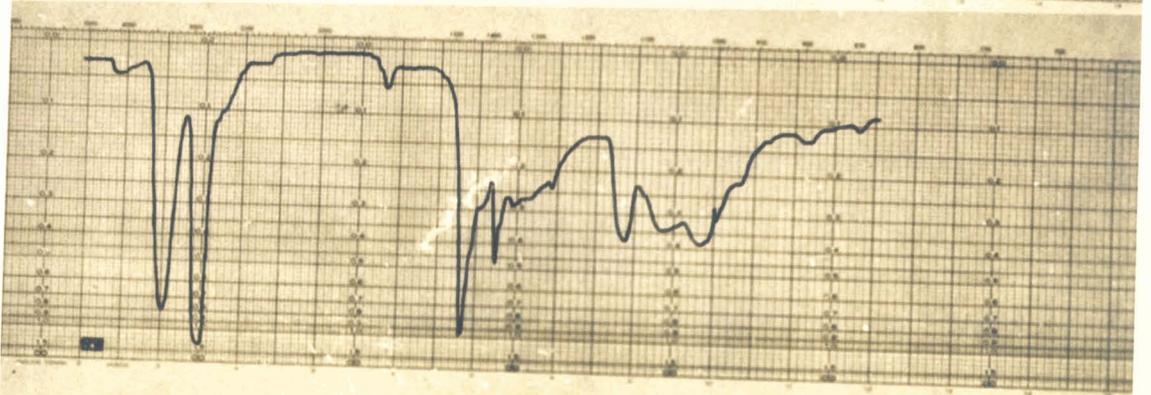
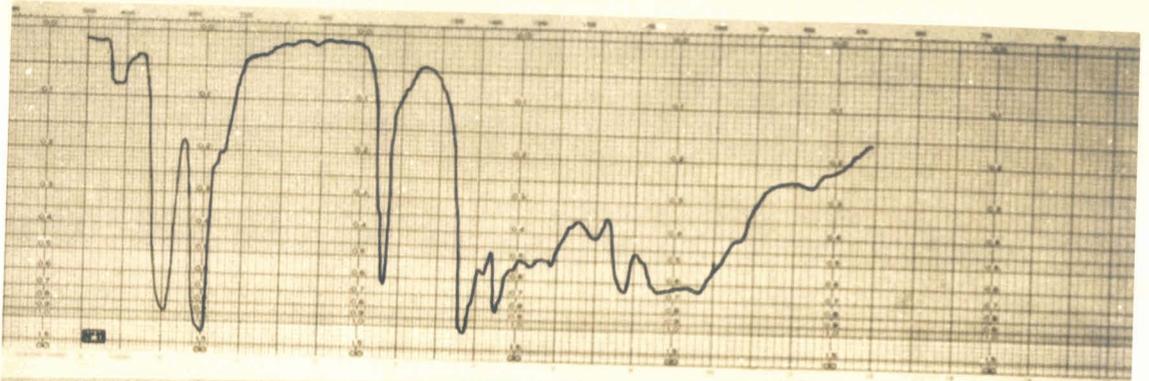
50

55

60

65

70



Les poids des différentes fractions sont les suivants :

1ère fraction 1er pic	: 0,5 g	
1er pic	: 2,7 g	
2e pic	: 2,8 g	
3e pic	: 0,65 g	Total : 7,7 g
4e pic	: 0,6 g	
5e pic	: 1 g	

la bande d'absorption à 1720 cm^{-1} est caractéristique des liaisons $C = O$,
la bande d'absorption à 1110 cm^{-1} est caractéristique des alcools secondaires,
la bande d'absorption à 1050 cm^{-1} est caractéristique des alcools primaires.

La double chromatographie des alcools d'oxydation a mis en évidence l'existence de composés à groupe fonctionnel $C = O$ qui semblent être de deux natures.

1. composés à groupe fonctionnel $C = O$ élués par l'éther de pétrole (1ère chromatographie). On peut penser que ce sont les mêmes produits que l'on retrouve dans les premières fractions du premier pic de la deuxième chromatographie.

2. composés à groupe fonctionnel $C = O$ élués par le chloroforme en queue de la deuxième chromatographie.

La présence du groupe OH secondaire dans le premier groupe de composés nous amène à penser qu'il s'agit d'un mélange alcools secondaires et de cétones.

La composition du deuxième groupe, qui possède des groupes fonctionnels OH primaires et secondaires, nous fait penser à des cétoles :

- cétoles secondaires et cétoles primaires
- cétoles secondaires et alcools primaires
- cétoles primaires et alcools secondaires.

La faible quantité de produits récupérée ne nous a pas permis de résoudre le problème. Signalons toutefois le faible pourcentage de ces produits.

IV. CHIMIE DES ALCOOLS

Les alcools obtenus ne sont pas purs. Leurs indices d'hydroxyle varient entre 190 et 230, ce qui correspond à une pureté de 76 à 92 %; La principale impureté étant des carbures. Leur indice de réfraction varie suivant leur pureté entre 1,4460 et 1,4480. Il en est de même pour leur point d'ébullition qui se situe toujours dans l'intervalle 80-160°C/1 mm. La densité d'un mélange d'alcools d'indice d'hydroxyle de 220 est de 0,825 à 20°C.

L'étude chimique des alcools obtenus s'est limitée à la formation des sulfates et des acétates.

A. SULFATES DES ALCOOLS

Les sulfates ont été préparés selon E.E. DREGER (36). On prépare un mélange à 0°C de 40 g d'acide acétique R.P. et de 25 g d'acide chlorosulfurique fraîchement distillé. Les alcools (origine : OX.22 - I.OH : 220 - n_D^{20} : 1,4467 - 34 g) y sont ajoutés lentement en agitant et en ayant soin de ne pas dépasser 5°C. On maintient environ 30 minutes en dessous de cette température. Une coloration brune apparaît. Le mélange est alors versé sur 120 g de glace pilée et on y ajoute 120 cm³ de butanol. On neutralise avec une solution 2 N de bicarbonate de sodium puis sature en sels inorganiques par du bicarbonate solide. On sépare par

décantation la couche butanolique qui contient les sulfates, tandis que la phase aqueuse est extraite 4 fois par 50 cm³ de butanol. En concentrant la phase butanolique (34-37°C/50 mm), l'eau est entraînée et les sels minéraux qui précipitent sont enlevés par filtration. On continue alors la distillation du butanol sous 40 à 50 mm de mercure; vers la fin de la distillation, on ajoute 1500 cm³ d'eau distillée et l'on continue la distillation jusqu'à ce que tout le butanol soit entraîné par l'eau (38°C/50 mm). Le pH est alors ajusté à 7 et les produits non sulfatés sont extraits à l'éther. La solution aqueuse des sulfates est concentrée par distillation de l'eau sous 50 mm puis à l'étuve à vide à 80°C.

Les sulfates obtenus sont en solution aqueuse, marron, épaisse et visqueuse (72 %). Le dosage a été fait par entraînement de l'eau par le benzène, sur une prise d'essai de 4 g environ.

Les produits non sulfatés - 10 g pour 33 g d'alcools - ont été analysés. Par lavage à l'eau, nous en avons encore extrait une quantité de sulfates inférieure à 0,5 gramme.

L'indice d'hydroxyle de ces produits atteint encore 44, ce qui correspond à 2 g d'alcools d'indice d'hydroxyle de 250.

La distillation donne :

Butanol (Eb/760 : 120°C - n_D^{20} : 1,4019)
Poids inférieur à : 0,5 g
Coeur (Eb/1 mm : 78-122°C - n_D^{20} : 1,4436)
Poids : 8 g
Résidu goudronneux : 1,5 g

L'hydrogénation catalytique sur platine d'ADAMS à froid de 7 g du coeur consomme 175 cm³ environ d'hydrogène, ce qui correspond à 2 g de carbures non saturés de masse moléculaire 200 (longueur de chaîne : 15 carbones). L'indice d'hydroxyle des alcools employés étant de 220, on peut calculer la masse de carbures saturés qu'ils contenaient au départ : 4 g environ.

La composition des produits non sulfatés s'établit donc ainsi :

Alcools non sulfatés	: 20 %
Carbures présents dans les alcools	: 40 %
Carbures non saturés provenant de la déshydratation des alcools	: 20 %
Produit goudronneux	: 15 %

Le rendement de la sulfatation atteint 80 %, 7 % des alcools ne sont pas sulfatés, 7 % des alcools sont déshydratés et 5 % se retrouvent en produits goudronneux.

B. ACETATES DES ALCOOLS

20 g d'alcools (indice d'hydroxyle : 220 - n_D^{20} : 1,4460 - Eb/1 mm : 85-160°C) sont mis à reflux avec 25 g d'anhydride acétique pendant 10 heures. Le produit obtenu est lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium et distillé sous vide. (Eb/1 mm : 91-160°C - n_D^{20} : 1,4360 - Poids distillé : 19 g).

Le spectre infra-rouge est conforme aux indications données par la littérature. L'estérification est complète.

V. CONCLUSIONS

L'oxydation par l'air en présence d'acide borique d'un mélange d'hydrocarbures linéaires conduit à des alcools secondaires de même squelette carboné que les carbures de départ. Le taux d'oxydation reste toujours faible (moins de 30 %), mais le rendement en alcools peut atteindre 70 %.

Nous avons déterminé l'influence des principaux facteurs sur le taux d'oxydation et le rendement en alcools.

La composition du mélange de carbures employé a été déterminée par analyse chromatographique en phase vapeur.

La structure des alcools a été déterminée par une étude de carbures saturés : la déshydratation des alcools et l'hydrogénation des oléfines obtenues fournissent un mélange de carbures saturés identique aux carbures de départ.

La chromatographie en phase liquide sur alumine et la spectrographie infra-rouge ont mis en évidence dans les alcools obtenus la présence de carbures, de composés à fonction cétone et de composés à groupe fonctionnel OH primaire. Le pourcentage de ces deux composés restant très faibles.



VI. BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. BOLLEY et TUCHER.- J. Prakt. Chem. 1868, 103, 479.
- (2) Brevet Allemand n° 32.705 (1884).
- (3) F. WITTKA.- Gewinnung der hoeren Fettsauren durch Oxydazion der Kohlenwasserstoffe. J.A. Barth, Leipzig, 1940.
- (4) Brevets Allemands n° 552.886 (1928), n° 581.238 (1929) et n° 652.541 (1930).
- (5) Brevet Allemand n° 552.886 (19 Avril 1934).
- (6) Brevet Allemand n° 564.396 (20 Avril 1934).
- (7) Brevet Américain n° 1.947.989 (20 Février 1934).
- (8) HIROZO NOBORI, NOGUCHI, NAKAGUIA.- Chem. Abstr. 1948, 42, 6738.
- (9) HIROZO NOBORI.- Chem. Abstr. 1948, 42, 6738.
- (10) Brevet Français n° 1.166.679 (23 Juin 1958).
- (11) A. SCIPIONI.- Anal. Chem. Acta. 1949, 39, 311.
1950, 40, 135.
- (12) BASKIROV, KAIZOLKIN, SOKOVA et ANDREYVA.- Khim. Nauka. i. Prom. 1956, 1, 273-81.
- (13) BASKIROV, KAIZOLKIN, SOKOVA et ANDREYVA.- Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1958, 119, 705-707.
- (14) Brevet Russe n° 564.360 (11 Janvier 1957).
- (15) KAWAI et NOBORI.- Chem. Abstr. 1948, 42, 6737.
- (16) Brevet Allemand n° 968.890 (3 Avril 1948). - Chem. Abstr. 1959, 54, 1412.

- (17) Brevet Allemand n° 919.887 (8 Novembre 1954).
- (18) Y.B. CHERIKOV.- Chem. Abstr. 1959, 53, 13986.
- (19) HARTMANN et SEIBERTH.- Helv. Chem. Acta 1932, 15, 1390.
- (20) WALSH.- Trans. Faraday Soc. 1946, 42, 269.
- (21) BENTON et WIRTH.- Nature 1953, 171, 269.
- (22) Brevet Russe n° 112.641 (15 Août 1959). - Chem. Abstr. 1959, 53, 4131.
- (23) T.P. HILDITCH.- Chimie industrielle des corps gras et des cires, Hermann et Cie, Paris, 1942, T.I, p.46.
- (24) H.G. STONE.- Determination of organic compounds, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., Londres, 1956, p.100.
- (25) M. PESEZ et P. POIRIER.- Méthodes et réactions de l'analyse organique, Masson et Cie, Paris, 1952, T.I, p.180.
- (26) W.F.D. BRYANT, J. MITCHELL et D.M. SMITH.- J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 3504.
- (27) M. PESEZ et P. POIRIER.- Méthodes et réactions de l'analyse organique, Masson et Cie, Paris, 1952, T.I, p.178.
- (28) Brevet Américain n° 1.947.989 (20 Février 1934).
- (29) A.T. JAMES et A.J.P. MARTIN.- Bio. Chem. 1951, 50679.
- (30) N.H. RAY.- J. Appl. Chem. 1954, 4, 21.
- (31) HANSDORFF.- Presented at Symposium Instrument Society of America, Los Angeles, Septembre 1955. Cité par COURTENAY Phillips.- Gas Chromatography, 1956.
- (32) DUPONT, DULOU et VILKAS.- Bull. 1948 (5), 15, 785.
- (33) BROCKMANN.- Berichte, 1941, 74, 73.
- (34) KRUSE, KEN, GRIST, THOMAS.- An. Chem. 1954, 1319.
- (35) L.J. BELLAMY.- The infra-red spectra of complex molecules.- Methuen, Londres, p.96-131.
- (36) E.E. DREGER, I.E.C., 1944, 610.



TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
<u>I. OXYDATION ..</u>	
A. Appareil	7
B. Technique	9
C. Analyse et traitement des produits bruts	10
1. Indice d'acidité libre	11
2. Indice de saponification	11
3. Indice d'esters	11
4. Indice d'hydroxyle	11
5. Indice d'hydroxylamine	13
6. Traitement du produit brut	14
7. Détails d'une oxydation et du traitement du produit brut	16
D. Etude systématique des conditions d'oxydation	19
1. Température	19
2. Acide borique	21
3. Volume d'air	23
4. Durée	24
5. Agitation	28
6. Débit gazeux et durée	29
7. Addition d'acide borique au cours de l'oxydation	34
E. Esters boriques	36
F. Conclusions	37
<u>II. ANALYSE DES CARBURES DE DEPART ET DES PRODUITS OBTENUS</u>	
A. Synthèses	
1. Dodécane et tétradécane	39
2. Dodécanol-2 et tétradécanol-2	40
3. Décanol-2	41
4. Décانونe-2	42
B. Composition du mélange de carbures	42
C. Structure des alcools	47
1. Déshydratation	48
2. Chromatographie	50

III. <u>CHROMATOGRAPHIE SUR ALUMINE DES ALCOOLS</u>	
A. Préparation de l'alumine pour chromatographie	54
B. Standardisation de l'alumine pour chromatographie	55
C. Appareillage et technique	56
D. Identification des fractions	58
E. Chromatographie des alcools	60
F. Séparation chromatographique des alcools primaires et secondaires	64
1. Séparation du décanol-1 et du décanol-2	65
2. Application aux alcools d'oxydation	65
IV. <u>CHIMIE DES ALCOOLS</u>	
A. Sulfate des alcools	72
B. Acétates des alcools	74
V. <u>CONCLUSION</u>	75
VI. <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	76

° °



TITRE DE LA THESE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR
DE 3^e CYCLE (CHIMIE DE LA HOUILLE)

OXYDATION DES N-PARAFFINES EN ALCOOLS

Vu et Approuvé.

Lille, le 17 Décembre 1960.

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES
DE LILLE,

H. LEFEBVRE.

Vu et Permis d'Imprimer.

Lille, le 20 Décembre 1960.

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE DE LILLE,

G. DEBEYRE.