

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN M. DEFRETIN

ASSESEURS M. HEUBEL

M. LEBRUN

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	P. GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERIET	PAUTHENIER
CAU	LAMOTTE	ROIG
CHAPPELON	LELONG	RSEAU
CHAUDRON	KOURGANOFF	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	A. MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS	Chimie Générale
BECART	Physique
BLOCH	Psychophysiologie
BONTE	Géologie Appliquée
BOUGHON	Mathématiques

MM. BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie Générale
CONSTANT	Radioélectricité
CORSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEDECKER	Mathématiques
DEFRETIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
DEHORS	Physique Industrielle
DELATTE	Géologie Générale
DELEAU	Géologie et Minéralogie
DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
DESCOMBES	Mathématiques
DURCHON	Zoologie
FOURET	Physique
GABILLARD	Radioélectricité
GLACET	Chimie Organique
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Zoologie
HEUBEL	Chimie Minérale
HOCQUETTE	Botanique
LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M. LEBRUN	Radioélectricité
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	I.U.T.
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET	Mathématiques
MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématiques
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM.	GOUDMAND	Chimie Physique
	GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie Animale
	GUILLAUME	Botanique
	HANGAN (Associé)	Mathématiques
	HENRY	Physique AMIENS
	HERZ	Calcul Numérique
	HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS
	LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale
	LACOSTE	Botanique
	LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LEHMANN	Mathématiques
Mme	LEHMANN	Mathématiques
	LOUCHEUX	Chimie
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie AMIENS
	MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
	PANET	Electromécanique
	PARSY	Mathématiques AMIENS
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie Biologique
	TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
	VAILLANT	Mathématiques
	VIDAL	Physique Industrielle
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

M. L E G R O S

En hommage,

à Monsieur le Professeur BLANCHARD

Professeur à la FACULTE des SCIENCES de POITIERS.

A ma femme : Toute ma tendresse.

A mon fils.

A mes Parents : sans leurs sacrifices et leur soutien constant,
ce travail n'aurait pu être mené à bien,
qu'ils soient assurés de toute mon affection.

A mes Beaux-parents : qu'ils soient remerciés de leur compréhension.

A tous les miens.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire
de Chimie Organique Appliquée et Chimie de la Houille de la FACULTE des
SCIENCES de LILLE.

Monsieur BLANCHARD a inspiré et dirigé ce
travail avec un intérêt constant : qu'il soit assuré de mon respect et de
ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur BEAUFILS de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce Jury.

Je remercie également Monsieur LABLACHE-COMBLIER et Monsieur BASSERY d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous mes camarades de Laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée, qu'ils croient à toute mon amitié.

Que tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette Thèse trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

INTRODUCTION

--:--:--:--:--:--:--

Bien que beaucoup de travaux aient été consacrés à l'étude de l'oxydation catalytique des oléfines, le mécanisme en est encore mal connu.

L'oxydation du propène C_3H_6 (1) (2) (3) (4) en acroléine, a vérifié l'hypothèse de l'intervention d'un complexe allylique adsorbé, mais dans le cas des butènes, un travail récent⁽⁵⁾ a montré l'intervention d'un mécanisme moins simple puisqu'il se forme de la méthylacroléine, composé carbonylé dont le squelette est différent de celui de l'oléfine initiale.

L'oxydation de butène marqué nous a donc semblé utile pour préciser ce mécanisme. Après avoir essayé divers réacteurs métalliques, pour pouvoir maîtriser la réaction fortement exothermique, nous avons dû conserver un réacteur en pyrex. Il a fallu ensuite préparer l'hydrocarbure marqué puis mettre au point la séparation de tous les produits et

leur dégradation, pour déterminer la répartition de la marque.

C'est ce plan que nous adopterons pour présenter nos résultats.

--:--:--:--:--:--:--

CHAPITRE I
=====

ETUDE DES REACTEURS METALLIQUES

A - Montage expérimental et définition
des grandeurs utilisées.

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage utilisé est celui mis au point par J.C. DELGRANGE pour l'étude de l'oxydation du butène.⁽⁶⁾

Il se compose de trois parties :

- le circuit d'alimentation air et butène.
- le four et le réacteur.
- le circuit de récupération des produits d'oxydation.

1) Circuit d'alimentation.

a - Air : On utilise de l'air comprimé en bouteilles.

Le débit réglé par une vanne de précision, est mesuré avec un compteur sec et sa constance contrôlée par un rotamètre.

b - butène : Comme pour l'air le débit de butène est réglé par vanne de précision puis mesuré par un débitmètre à bulle de savon et contrôlé aussi par un rotamètre.

L'hydrocarbure est séché dans un tube à potasse avant de rejoindre le circuit d'air dans le mélangeur.

La température du flux gazeux et la pression sont mesurées respectivement par un thermomètre et un manomètre à mercure.

2) Four et Réacteur.

a - Le four : Il est constitué d'une caisse en acier inoxydable contenant 21 kg de sel Houghton Nr 275. Ce sel fond à 149°C et reste stable jusqu'à 70°C .

Le chauffage est assuré par deux colliers chauffants d'une puissance totale de 1 KW sous 220 volts

b - Le réacteur : Que le réacteur employé soit métallique ou en pyrex, sa conception reste toujours la même : les gaz ayant traversés le circuit de préchauffage, pénètrent dans la chambre catalytique dans laquelle plonge un thermocouple permettant de suivre les variations de température.

3) Circuit de récupération des produits.

Un condenseur à eau placé à la sortie du réacteur arrête les acides et le formol.

A la suite du condenseur deux pièges à azote liquide trappent les aldéhydes et les butènes.

DEFINITION DES GRANDEURS UTILISEES.

a - T T U : C'est le taux de transformation utile défini par le rapport entre le nombre d'atomes-gramme de carbone sous forme d'acide maléique et le nombre d'atomes-gramme de carbone sous forme de butène envoyé.

b - T T G : C'est le taux de transformation globale défini par le rapport :

$$T T G : \frac{\text{quantité de butène oxydé}}{\text{quantité de butène introduit}}$$

Le butène isomérisé étant compté comme produit de la réaction.

c - Vitesse spécifique : C'est le rapport $\frac{N}{F}$ où M est la masse de matières actives du catalyseur exprimée en gramme, c'est à dire la quantité d'oxydes de molybdène et de vanadium et F le débit d'hydrocarbure exprimé en mole par heure. La vitesse spécifique s'exprime en g.h. mole⁻¹.

d - Activité : L'activité est la pente à l'origine de la courbe du TTG en fonction de la vitesse spécifique, elle s'exprime en mole g⁻¹h⁻¹.

e - Sélectivité : La sélectivité d'un catalyseur pour un produit déterminé est la pente à l'origine du TTU de ce produit en fonction du TTG

g - Dilution : La dilution est le rapport :

$$D = \frac{\text{débit d'air en NL/h}}{\text{débit de butène en NL/h}}$$

B - Réacteur en acier inoxydable

Lors d'une première étude (6), la comparaison entre réacteur en pyrex et réacteur en acier inoxydable avait montré que l'acier par suite de son meilleur coefficient de transfert de chaleur permettait une stabilisation relativement rapide de la température du lit catalytique : cet avantage pouvait être intéressant pour une étude nécessitant l'emploi de butène marqué au carbone I4, la quantité d'hydrocarbure marqué mis à notre disposition étant assez limitée.

Cette étude avait également mis en évidence les effets de paroi de ce type de réacteur : une partie de l'hydrocarbure de départ et des produits formés dans l'oxydation était oxydée en anhydride carbonique.

De plus, le catalyseur quittait assez rapidement son support inerte. On avait émis l'hypothèse que ce défaut pouvait être éliminé en remplaçant la grille métallique supportant le catalyseur par un disque en acier inoxydable fritté permettant une meilleure diffusion du mélange gazeux à l'entrée de la chambre catalytique. Nous avons donc repris cette étude après avoir effectué cette modification.

Toutes les manipulations dont les résultats sont rassemblés dans le tableau I, ont été effectuées sur le catalyseur IX de FOLLET⁽⁷⁾.

On introduit dans la chambre catalytique 10,1 grammes de V_2O_5/MoO_3 à 13,28 % d'oxydes soit une masse active de 1,33 grammes. On dilue cette charge avec 8,6 grammes d' Al_2O_3 inerte NORTON.

Le tableau I nous montre que pour une série de manipulations effectuées dans les mêmes conditions opératoires les résultats ne sont pas reproductibles ; nous observons des variations importantes dans les proportions relatives des acides et des aldéhydes ce qui a pour conséquence de rendre impossible une étude comparative des sélectivités avec le réacteur en pyrex.

D'autre part, le tube de sortie du réacteur se recouvre rapidement d'une couche brunâtre soluble en partie dans les solvants organiques ce qui démontre la formation de résines, cette formation de résines peut expliquer l'impossibilité devant laquelle nous nous trouvons de boucler le bilan carbone par le dosage de l'ensemble des produits d'oxydation.

Le déficit en carbone atteint jusqu'à 20 % du butène introduit.

Enfin, après une dizaine de manipulations nous n'observons plus aucun phénomène d'oxydation même par élévation de la température du lit catalytique obtenue en élevant la température du four.

On constate aussi, en vidant le réacteur que toute la masse active a quitté le support.

En conclusion, nous constatons que, malgré le remplacement de la grille par un fritté, les effets de parois du réacteur sont toujours aussi importants. Ce type de réacteur ne pouvait donc pas être utilisé dans cette étude. Nous l'avons donc abandonné pour faire les mêmes essais sur un réacteur en acier inoxydable chemise d'aluminium.

TABLEAU RECAPITULATIF SUR LE REACTEUR EN ACIER INOXYDABLE

MANIPULATION	13	14	15	17	18
TEMPERATURE	408-2	410-398	411-400	416-410	406-390
DILUTION	31	35	32	32,2	29,7
M masse active en g.					
F débit butène en moles/heures	12,5	13,5	12,95	12,65	11,6
C ₄ H ₈ oxydé	64	70,6	66	73,8	63,7
C ₄ H ₈ isomérisé	8,85	4,8	6,6	5,6	9,7
CO	26,82	29,6	25,4	30,2	20,6
CO ₂	13,82	14,9	14	16,8	16,3
Acide acétique	2,34	3,2	3,34	8,5	2,5
Acide maléïque	4,95	5,58	4,57	8,5	2,5
Aldéhydes	0,52	7,64	0,5	-	8,27
BILAN	84,75	90,32	80,81	81,70	83,97
TTG					
CO	42	42	38,4	41	32,3
CO ₂	21,6	21	31,2	22,8	25,7
Acide acétique	3,67	4,6	5,07	9,2	3,94
Acide maléïque	7,75	7,9	6,95		
Aldéhydes	1,15	10,7	0,76	-	13

BUS
LILLE

TABLEAU I

C - Réacteur en acier inoxydable chemisé
d'aluminium

Nous employons la même charge catalytique qu'avec le réacteur en acier inoxydable.

Comme pour le réacteur précédent nous avons effectué une série de manipulations destinées à vérifier la reproductibilité des mesures. Quatre manipulations effectuées dans les mêmes conditions ont confirmées cette reproductibilité ; de plus , le bilan carbone étant cette fois bouclé, il était possible d'entreprendre une étude comparative valable avec le réacteur en pyrex.

Pour une dilution constante $D = 34 \pm 1,5$ la variation de la vitesse spécifique donne les résultats consignés dans le tableau II.

Des courbes :

$$T T U = f (T T G)$$

et

$$T T G = f \left(\frac{M}{F} \right)$$

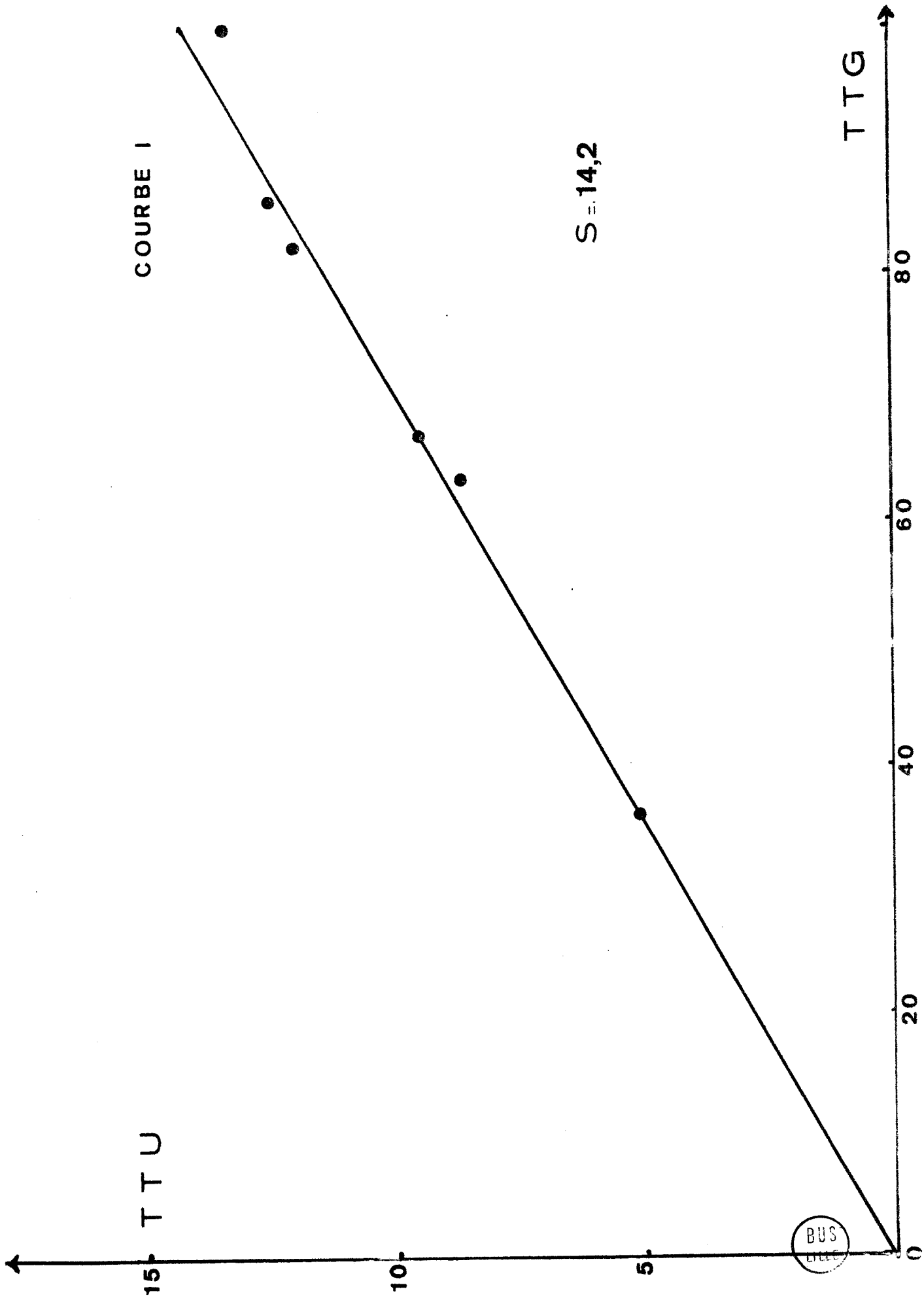
on mesure par les pentes à l'origine, respectivement la sélectivité en acide maléique et l'activité, ce qui permet d'établir la comparaison avec le réacteur en pyrex.

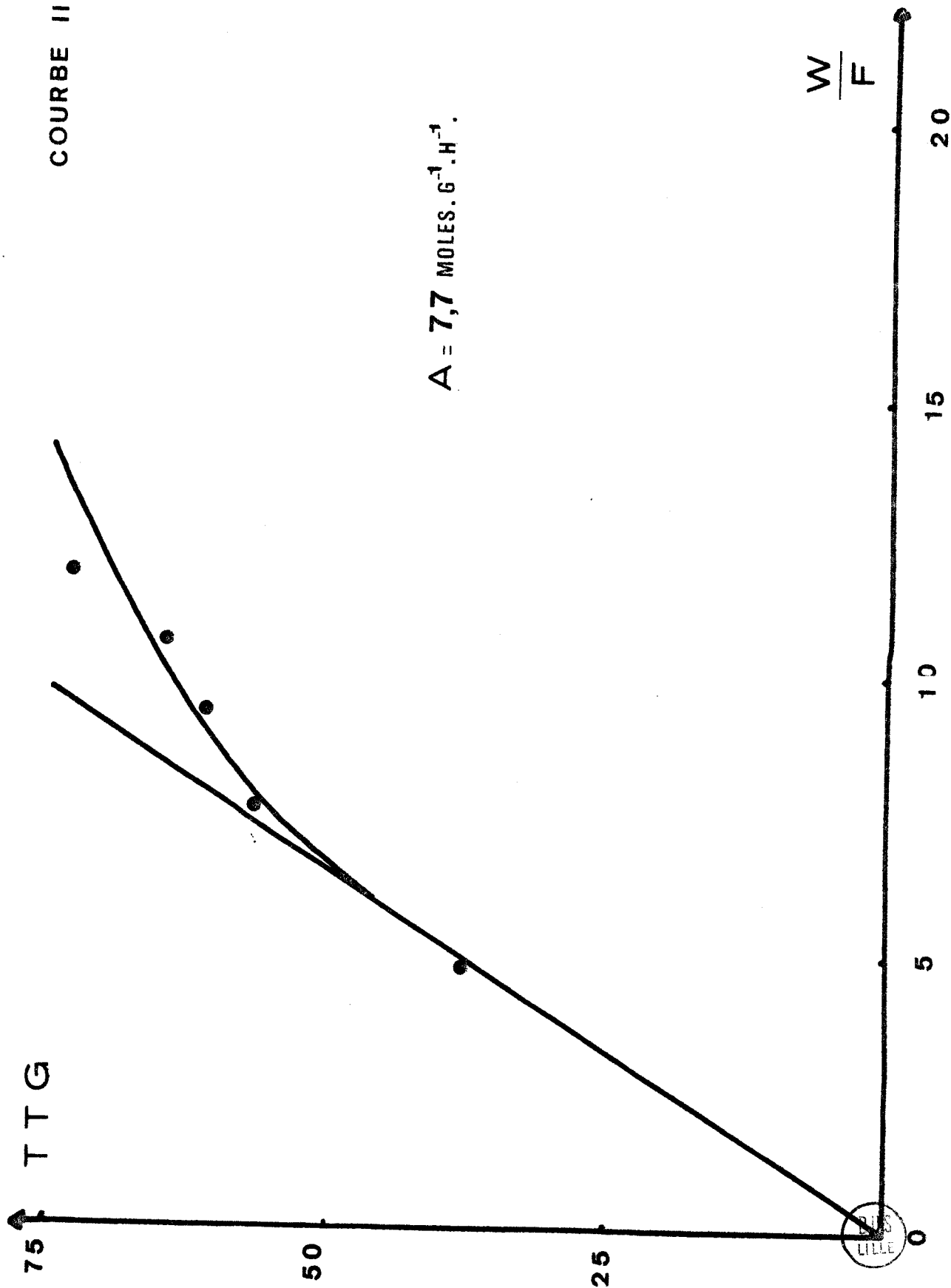
REACTEUR EN ACIER INOXYDABLE CHEMISE D'ALUMINIUM

: CATALYSEUR n° III (NR IX de FOLLET)	:	:	:	:	:	:
: 7,5 cc Ir_2O_3 : 9,1 g	:	:	:	:	:	:
: 7,5 cc $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{M}_2\text{O}_3$: 10,1 g à 13,28 % d'oxyde	:	:	:	:	:	:
: soit 15 cc et 1,3,4, g de masse active	:	:	:	:	:	:
: MANIPULATION	: 30	: 29	: 28	: 23	: 26	:
: TEMPERATURE	: 405-0	: 406-2	: 406-2	: 406-4	: 406-5	:
: DILUTION	: 34,8	: 34,4	: 34,2	: 32,4	: 35	:
: $\frac{M}{F}$ = masse active en g. débit butène en moles/heure	: 8	: 8,82	: 10,7	: 12,55	: 15	:
: C_4H_8 oxydé	: 63,5	: 65	: 82,2	: 85,5	: 93,15	:
: C_4H_8 isomérisé	: 3,3	: 3,7	: 4,95	: 4,3	: -	:
: CO	: 27,3	: 30,5	: 41,1	: 42,7	: 49,2	:
: CO_2	: 11,05	: 12,3	: 15,55	: 17,7	: 19,75	:
: Acide acétique	: 4,98	: 4,48	: 5,92	: 6,55	: 5,48	:
: Acide maléïque	: 8,72	: 9,5	: 12,1	: 12,60	: 13,4	:
: Aldéhydes	: 6	: 4,9	: 4,42	: 3,02	: 2,62	:
: BILAN	: 94,55	: 95,08	: 96,90	: 96,87	: 96,1	:
: TTG sans isomérisation	: 63,7	: 66,8	: 82,3	: 86	: 98,8	:
: TTG avec isomérisation	: 66,9	: 70,5	: 86,6	: 90	: -	:
: CO	: 43	: 45,7	: 50	: 49,8	: 49,8	:
: CO_2	: 16,8	: 18,6	: 18,9	: 20,6	: 20	:
: Acide acétique	: 7,82	: 6,72	: 7,2	: 7,63	: 5,55	:
: Acide maléïque	: 13,7	: 14,2	: 14,7	: 14,70	: 13,55	:
: Aldéhydes	: 9,45	: 7,36	: 5,38	: 3,52	: 2,61	:

TABLEAU II







	PYREX	ACIER CHEMISE D'ALUMINIUM
ACTIVITE mole h ⁻¹ g ⁻¹	6,5	7,7
SELECTIVITE	18	14,2

Ce type de réacteur a donc une activité plus forte et une sélectivité en acide maléique plus faible que le réacteur en pyrex.

Etude des effets de parois. Tableau III

Afin de vérifier la stabilité de la paroi d'aluminium, nous avons fait une manipulation en remplissant la chambre catalytique de MoO_3 pur déposé sur alumine inerte. L'analyse, révèle des traces d'aldéhydes, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique alors que la même manipulation dans un réacteur en pyrex ne donne lieu à aucune oxydation.

Après un lavage à l'acide sulfurique et remplissage de la chambre catalytique avec des billes de verre, l'analyse met de nouveau en évidence la présence d'aldéhydes, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique.

Le lavage à l'acide a donc certainement activé la paroi du réacteur ce qui rend impossible l'emploi de ce type de réacteur pour cette étude ; en effet, à chaque changement de catalyseur il est nécessaire de laver le réacteur avec un acide pour éliminer toute trace du catalyseur précédent.

Ces résultats nous ont obligé à abandonner les réacteurs métalliques et à continuer notre étude en utilisant un réacteur en pyrex.

REACTEUR ACIER INOXYDABLE CHEMISE ALUMINIUM

	MoO ₃	7,5 cc =	Billes de verre
	11,9 g à 11,2 % soit		diamètre : 4 mm
	1,33 g de masse active		volume : 7,5 cc
MANIPULATION	32		33
TEMPERATURE	400		399
DILUTION	32,4		33,4
M / F	18,85		19,25
BUTENE OXYDE	20,4 %		32,8
BUTENE ISOMERISE	0		0
CO	2,25		6,14
CO ₂	6,15		17,15
Acide acétique	0,74		0
Acide maléïque	0		0
Aldéhydes	5,36		traces
BILAN	95,10		90,49
TTG sans isomérisation:	18,6		32,8
TTG avec isomérisation:	18,6		32,8
CO	12,1		18,65
CO ₂	33,3		52,2
Acide acétique	4		0
Acide maléïque	0		0
Aldéhydes	28,9		traces

TABLEAU 111



CHAPITRE II

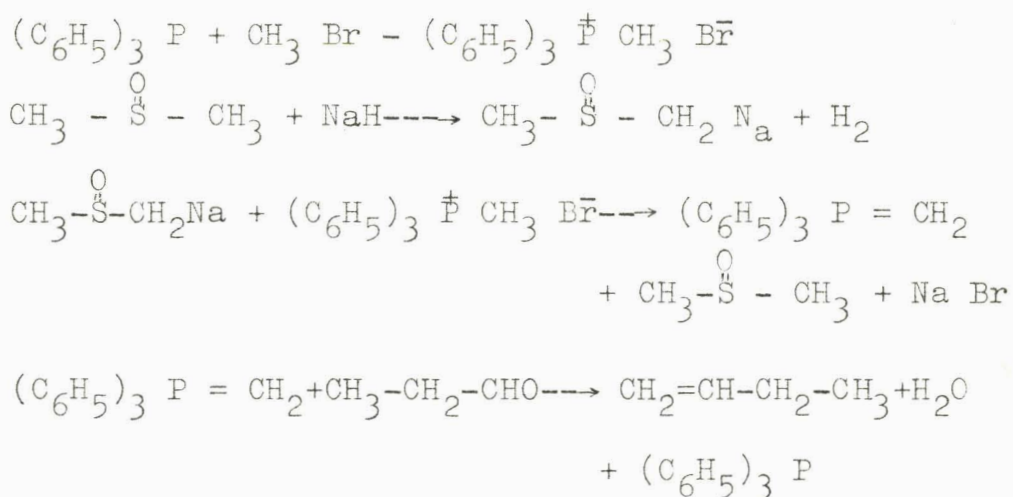
=====

SYNTHESES DU BUTENE

Pour l'étude du mécanisme de l'oxydation du butène, il nous fallait mettre au point une synthèse du butène marqué au carbone I4 sur le carbone en bout de chaîne.

A - SYNTHESE DU BUTENE - I - ^{14}C - I

Dans un premier temps, nous avons essayé par la méthode de WITTIG (8) la synthèse du butène ^{14}C - I suivant la réaction :



Cette méthode de synthèse a toujours donné de mauvais rendements à cause du diméthylsulfoxyde pas assez purifié, aussi sommes nous passés à la synthèse du butène I- ^{14}C -4 en faisant réagir le magnésien de l'iodure de méthyl marqué au carbone I4 sur le bromure d'allyle.

B - SYNTHESE DU BUTENE I - ^{14}C - 4 (9)

a) préparation de l'iodure de méthyl magnésium



On purge pendant deux heures un tricol à fond plat muni d'une ampoule à brome, d'un condenseur à eau et d'une entrée d'azote.

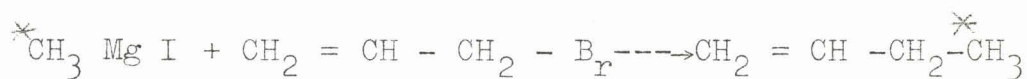
On introduit 2,8 g de magnésium sec en ruban, 17 g d'éther sec et un grain d'iode.

Sous agitation magnétique constante et à température ambiante on introduit goutte à goutte par l'ampoule à brome 22,7 g d'iodure de méthyl ^{14}C fourni par le C.E.A.

La décoloration de l'iode et le reflux de l'éther indique le démarrage de la réaction.

Après addition de la totalité de l'iodure de méthyl on continue à agiter pendant une heure puis on laisse reposer une nuit.

b) Formation de l'éthylénique.



On filtre sur laine de verre l'iodure de méthyl magnésium obtenu précédemment dans un deuxième tricol préalablement purgé à l'azote. Sous courant d'azote on chasse l'éther en chauffant jusqu'à 100° C. puis on refroidit vers 70° C.

A la sortie du ballon on place un condenseur Dewar rempli de glace pilée suivi d'un piège à glace carbonique.

Au moyen d'une ampoule à brome on introduit dans le ballon 12,7 g de bromure d'allyle par fraction de quelques gouttes toutes les trente secondes car la réaction est assez violente.

En fin d'addition on augmente le débit d'azote pour entraîner tout le butène formé.

On distille le contenu du piège à glace carbonique pour éliminer les traces d'éther entraînées.

Une analyse chromatographique du gaz à température ambiante permet de constater l'absence de tout autre hydrocarbure.

Pour plusieurs synthèses le rendement en hydrocarbure a toujours été de l'ordre de 55 %.

Le butène marqué ainsi synthétisé est stocké en bouteille métallique.

CHAPITRE III

=====

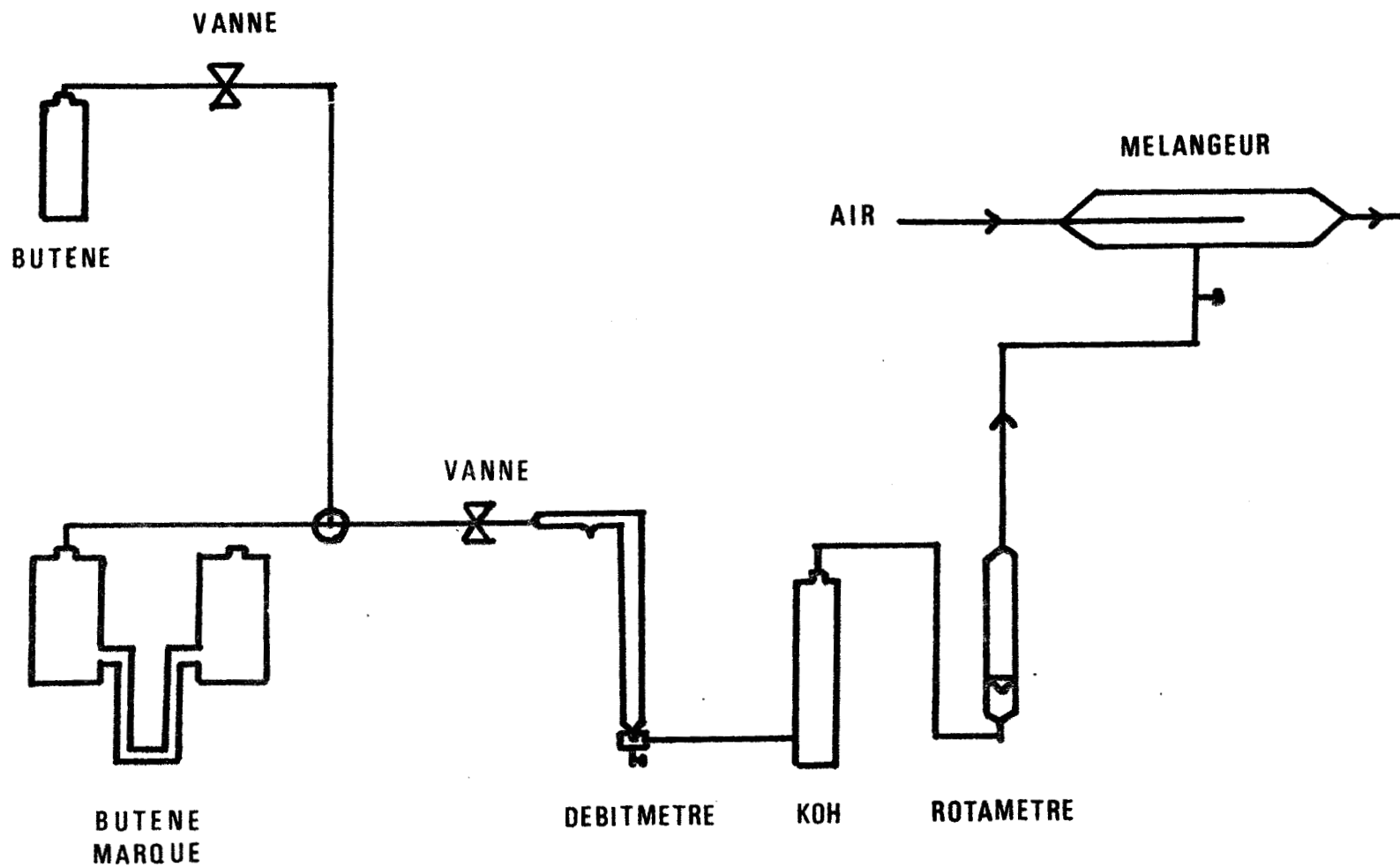
OXYDATION DU BUTENE I-^IC-4

a) Modifications du montage expérimental

- Circuit d'alimentation (fig. I)

Nous avons vu, au chapitre précédent, les raisons qui nous ont amenés à abandonner les réacteurs métalliques et à adopter le réacteur en pyrex. Ce réacteur ayant un mauvais coefficient de transfert de chaleur, une période de trois heures est nécessaire pour obtenir le palier de température, il n'était pas question d'utiliser du butène marqué pendant toute cette période.

Nous avons donc monté en parallèle deux alimentations de butène différentes.



ALIMENTATION BUTENE



FIG. 1

Pendant toute la première partie de la manipulation, jusqu'à l'obtention du palier de température, nous employons du butène non marqué et dès que la température reste stable à 400° C nous remplaçons ce butène par du butène marqué.

- Circuit de récupération des produits (figII)

A la sortie du condenseur à eau le flux gazeux est divisé en deux parties :

a) Circuit primaire.

Ce circuit, composé de deux pièges à azote liquide, trappe les aldéhydes d'oxydation, le butène - I non oxydé et les butènes - 2 formés par isomérisation.

b) Circuit secondaire.

Il est chargé de séparer et de récupérer l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique.

Il est composé successivement :

- d'un piège à glace carbonique qui trappe les butènes.

- d'un barboteur à NaOH qui arrête l'anhydride carbonique.

- d'un tube à driérite qui sèche le flux gazeux.

- d'un tube à amiante sodée qui arrête l'anhydride carbonique restant.

CIRCUIT DE RECUPERATION

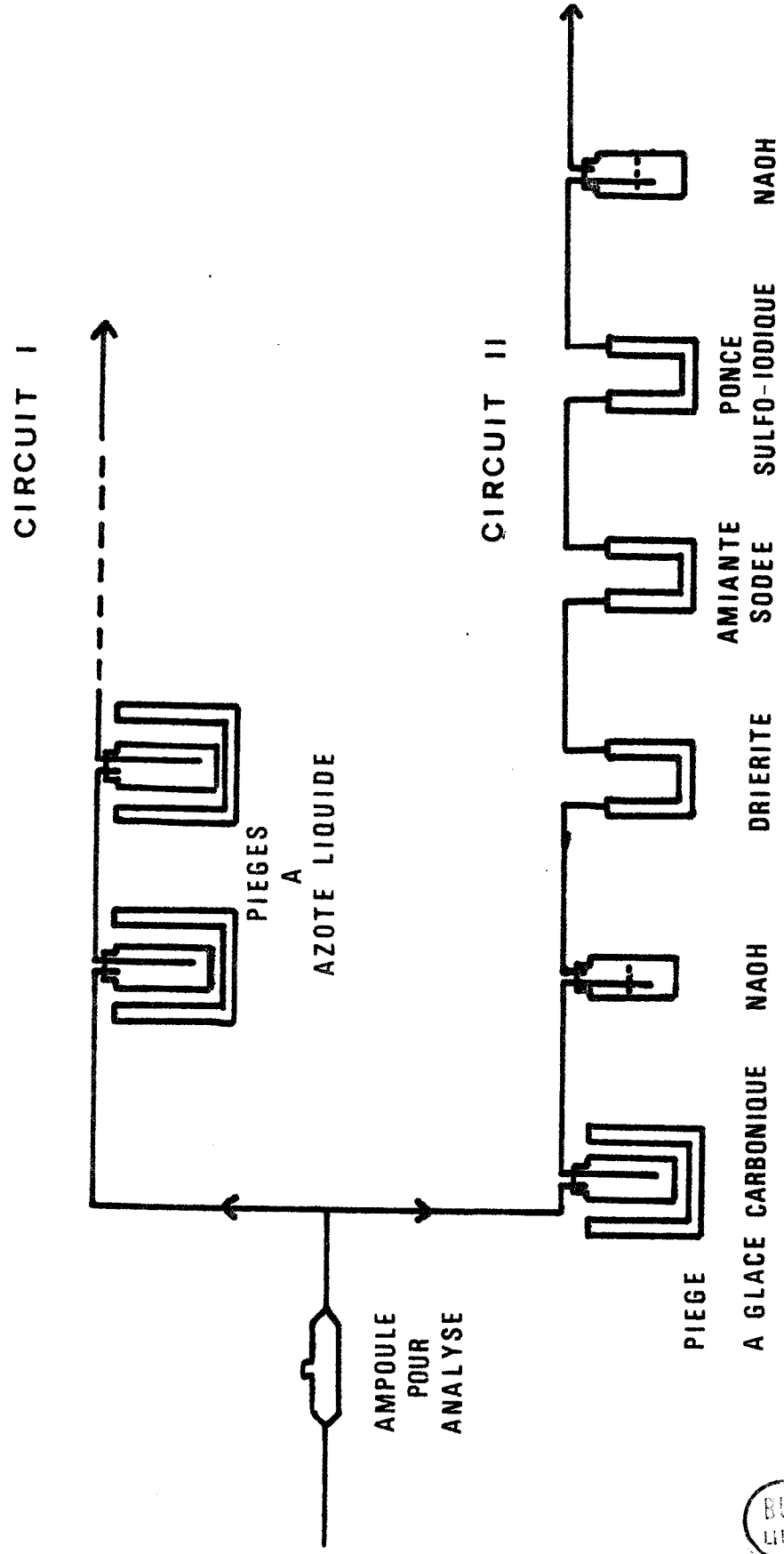


FIG. 11

La température jusqu'à 390°C.
courant d'air comprimé dans le réacteur, on élève
maintenu à 200° C, et tout en faisant passer un
Le réacteur est introduit dans le four

est diluée avec 15 grammes d'alumine NORTON inerte.
0,52 gramme de masse active. La charge catalytique
4 grammes de catalyseur no III à 13 % d'oxydes soit
On introduit dans la chambre catalytique

b) Oxydation du butène.

vide pendant une nuit.
lave avec 250 cc d'eau dégazée et on sèche sous
ture ambiante, on filtre le précipité sur fritte, on
On laisse revenir la solution à tempéra-

carbonique sous forme de carbonate de baryum.

chlorure de baryum on précipite l'anhydride

Par addition goutte à goutte d'une solution de

de chlorure d'ammonium 0,5 M, puis porté à ébullition.

barboteurs à soude est additionné d'un volume égal

En fin de manipulation, le contenu des

l'anhydride carbonique ainsi formé.

- d'un barboteur à NaOH qui arrête

nique.

transforme l'oxyde de carbone en anhydride carbo-

- d'un tube à ponce sulfo-iodique qui

On règle alors le débit d'air à 75,1 Nl/h et le débit de butène à 2,8 Nl/h : une brutale augmentation de la température du lit catalytique indique le démarrage de la réaction. La température atteint 565°C et une période de trois heures est nécessaire pour obtenir le palier de température à 400° C. A cet instant, on remplace le butène inactif par le butène marqué et on met en place le circuit de récupération des produits.

c) Séparation des produits d'oxydation.

I) Séparation des produits du condenseur à eau.

Au chapitre I nous avons vu que le condenseur à eau arrêtaient les acides maléique et acétique ainsi que le formol, qu'il faut ensuite séparer.

La solution aqueuse de ces trois produits est évaporée sous vide ; le résidu d'évaporation est recristallisé dans un mélange acétone-éther de pétrole 20/80 de façon à isoler l'acide maléique

F = 128 - 130° C

Litt. (12) : 130° C

Ces cristaux jaunissent rapidement à la lumière ; pour stabiliser nos produits nous avons donc décidé d'hydrogéner l'acide maléique en acide succinique⁽¹⁰⁾

Après avoir préréduit 0,1 gramme de platine d'ADAMS dans 5 ml d'alcool absolu, on ajoute l'acide maléique et 20 ml d'alcool absolu : en une heure la quantité théorique d'hydrogène est fixée. On filtre le mélange réactionnel pour éliminer le catalyseur puis la solution est évaporée sous vide : on obtient 0,210 gr d'acide succinique.

F 183 - 184° C

Litt.⁽¹²⁾ : 185° C

La solution provenant de l'évaporation sous vide est neutralisée par une solution de soude et concentrée sous vide, l'acide acétique est alors isolé sous forme de son sel de sodium. Le liquide récupéré dans l'évaporation précédente est traité par 5 ml d'une solution alcoolique de dimédone (diméthyl -2-5-cyclohexanedione). A ébullition, la dimédone du formol précipite ; après filtration sur fritté et recristallisation dans un mélange eau éthanol 20/80 le dérivé est pur

F : 189° C

Litt.⁽¹²⁾ : 189° C

2) Séparation et récupération des dérivés carbonylés et des butènes.

Le contenu des pièges à azote liquide du circuit principal est additionné de deux ml de toluène, et ramené à température ambiante. Les gaz qui distillent barbotent dans un piège contenant de la 2-4 DNP di-nitro phényl hydrazine qui trappe les aldéhydes entraînés par l'azote. A la sortie du piège à 2-4 DNP on place un piège à glace carbonique qui trappe les butènes. La distillation étant terminée le contenu du piège à glace carbonique est redistillé et analysé par chromatographie en phase gazeuse. Ce mélange de butènes est stocké en ampoule à gaz en vue de leur dégradation ultérieure. La séparation des aldéhydes en solution dans le toluène reste le problème le plus délicat de la séparation des produits de l'oxydation du butène et devra être améliorée.

Les aldéhydes et la cétone identifiés sont par ordre de sortie en chromatographie en phase gazeuse sur colonne Rhéoplex :

Le Formol
L'Acétaldéhyde
Le Propanal
L'Acroléine
La Méthacroléine
La Méthyl éthyl cétone

Nous avons vu que le formol a été isolé à partir de la solution aqueuse du condenseur à eau.

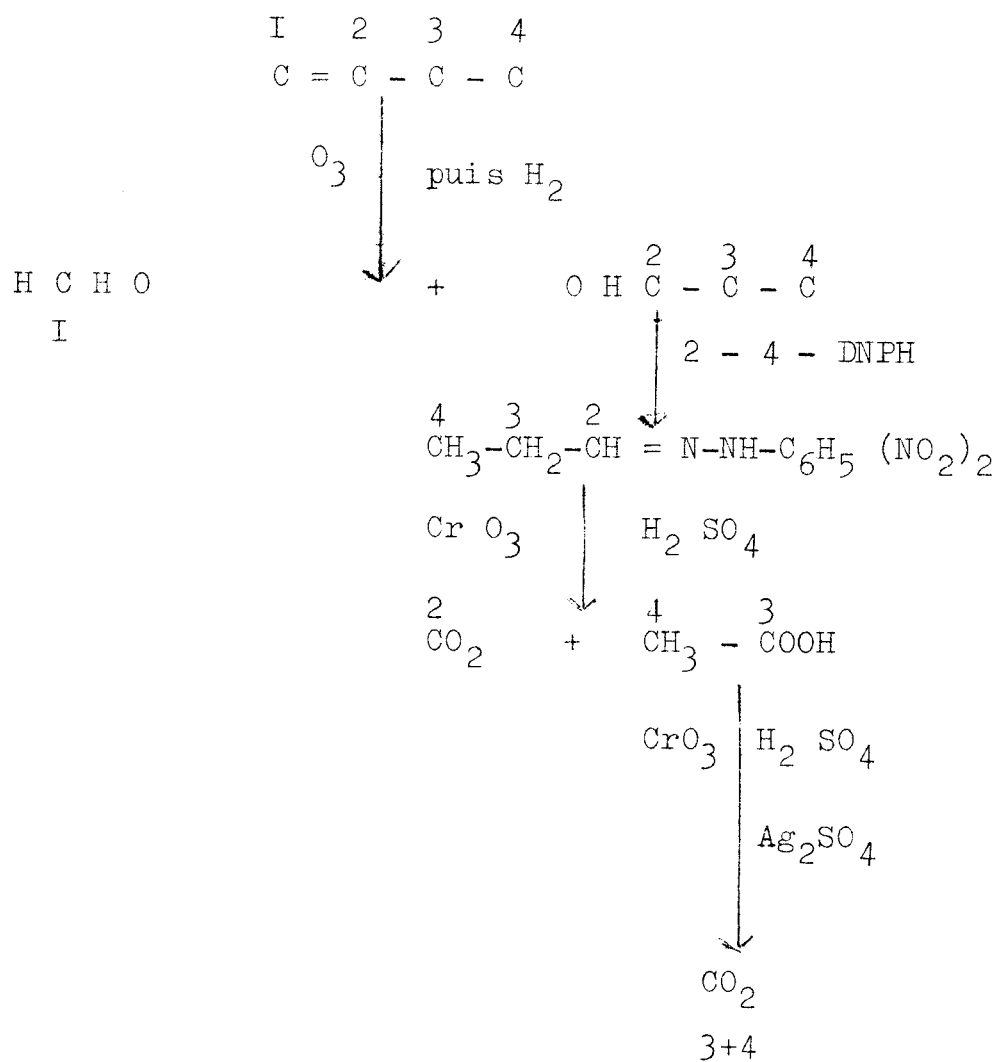
Après plusieurs essais de séparation par chromatographie préparative en phase gazeuse assez décevante, nous avons tenté la séparation par chromatographie en phase liquide sur une colonne d'alumine neutre, du mélange 2-4 dinitrophényl hydrazones de ces aldéhydes. Cette séparation s'est toujours révélée impossible ; cette impossibilité pouvant s'expliquer par le fait que ces composés ont le même groupement fonctionnel et surtout ne différant que de quelques atomes de carbone.

Au stade actuel nous n'avons pu isoler que la méthacroléine et la méthyl-éthyl-cétone.

La méthacroléine est immédiatement hydrogénée sur platine ADAMS en isobutyraldéhyde pour éviter la polymérisation qui est très rapide.

d) Dégradation des produits.

- vérification de la position de la
marque dans l'hydrocarbure de synthèse.



- Ozonolyse réductrice du butène I C_4H_8

1 litre de butène I C_4H_8 est introduit dans un piège à glace carbonique contenant de l'acétate d'éthyle. Dans ce mélange on fait barboter un courant d'ozone. Le temps théorique d'ozonolyse étant écoulé l'ozonide est hydrogéné sur Igr de palladium déposé sur carbonate de calcium préalablement préréduit dans l'acétate d'éthyle.

Le rendement de toutes les ozonolyses réductrices effectuées sur le butène n'a jamais dépassé 45 %.

La réduction terminée et après avoir purgé à l'azote pour éliminer l'excès d'hydrogène on chauffe légèrement la solution dans un ballon à fond rond surmonté d'une colonne Vigreux : le formol se polymérise sur la colonne, on reprend par de l'eau, on ajoute 5 ml d'une solution alcoolique de dimédone et on porte à l'ébullition : la dimédone du formol précipite immédiatement, on filtre sur fritté puis on recristallise deux fois dans un mélange éthanol-eau (80-20). F : 188-189° C.

Litt. (10) : 189° C

Après avoir séparé le formol, on concentre la solution de propanal en éliminant par distillation.

une partie de l'acétate d'éthyle. Au 20 ml de solution on ajoute 100 ml d'eau distillée et 5 ml d'une solution de 2-4 DNP. On agite fréquemment la solution, la précipitation complète de la propionaldéhyde se fait après une période de trois semaines.

Le précipité est lavé à l'eau puis recristallisé dans un mélange éthanol-eau (85/15).

F : 152-154°C

Litt.⁽¹⁰⁾: 155° C.

- Dégradation de la 2-4 DNP de la propionaldéhyde.⁽¹⁾

86 mg (0.36mM) de dérivé cristallisé sont introduits dans un ballon à fond plat et on ajoute 50 ml d'acide sulfurique 6N. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant une heure. On distille ensuite 20 ml de liquide auxquels on ajoute quatre grammes d'anhydride chromique, on introduit goutte à goutte 16 ml d'acide sulfurique concentré après avoir purgé l'installation pendant une heure pour éliminer toute trace d'anhydride carbonique. L'addition de l'acide sulfurique étant terminée, on porte à reflux pendant une heure puis on augmente le débit d'azote pour entraîner tout l'anhydride carbonique formé.

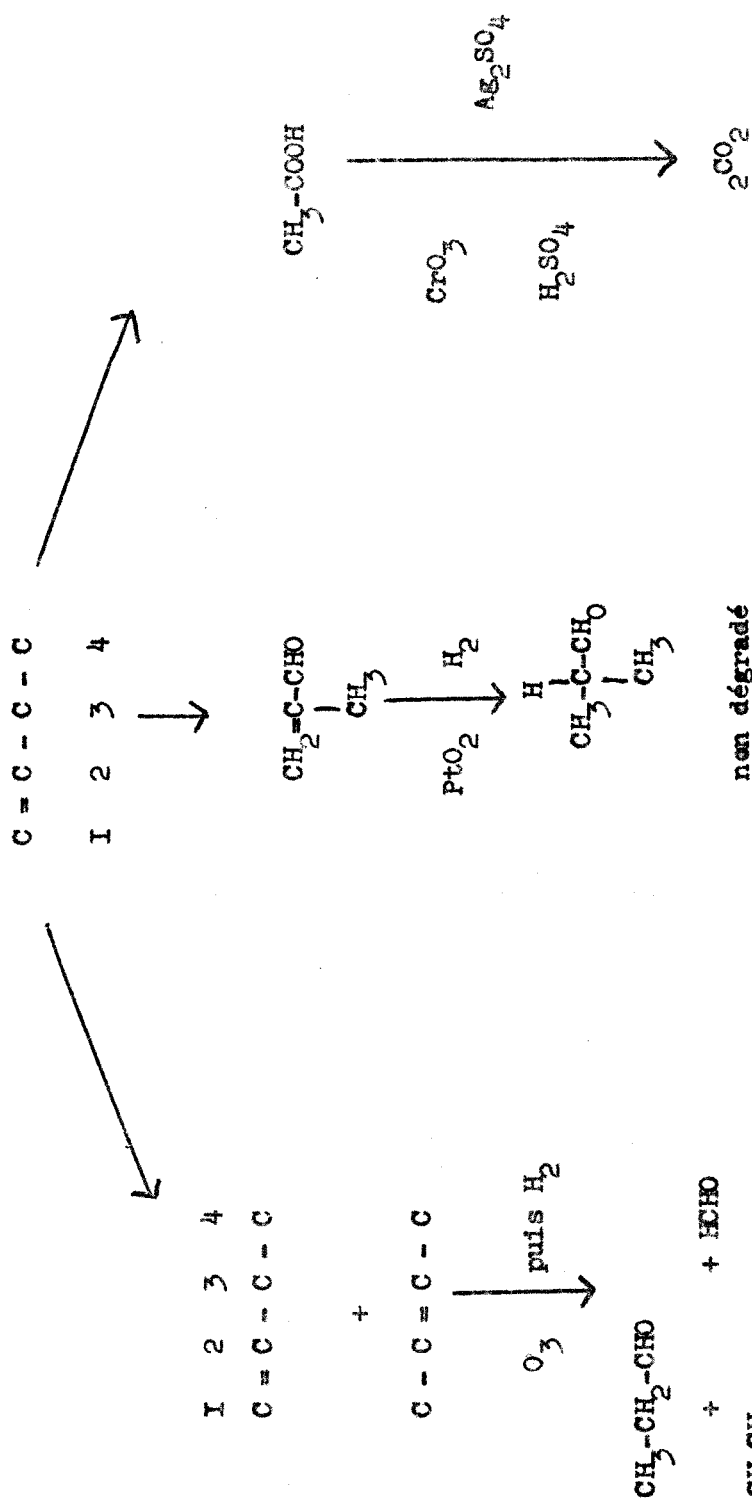
L'anhydride carbonique est absorbé par une solution 0,5 N de soude.

La manipulation étant terminée on ajoute 50 ml d'une solution de chlorure d'ammonium 0,5 N au contenu du barboteur à soude et on porte à l'ébullition et on ajoute 50 ml d'une solution 0,15 M de chlorure de baryum : on laisse revenir à température ambiante. Le carbonate de baryum est filtré sur fritté, abondamment lavé à l'eau dégazée puis à l'acétone et séché à l'étuve pendant une nuit.

Le rendement en carbonate de baryum est de 69 %.

La suite de la dégradation qui consistait en une oxydation de l'acide acétique en anhydride carbonique n'a pu être menée à bien.

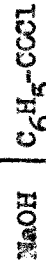
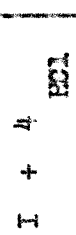
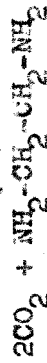
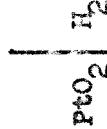
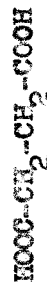
- Dégradation des produits d'oxydation
(tableau pages suivantes).



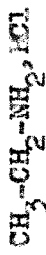
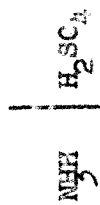
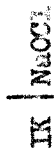
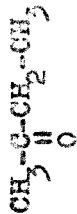
DEGRADATION DES PRODUITS D' OXYDATION



C = C - C - C
I 2 3 4



2 + 3



1 + 2



Dégradation du butène I non oxydé

Comme précédemment la dégradation est effectuée par ozonolyse réductrice, mais par suite de la faible quantité de produit nous n'avons pu dépasser le premier stade de la dégradation ; seul le formol a été isolé suivant la méthode décrite ci-dessus.

Dégradation de l'acide succinique par la réaction de SCHMIDT.⁽¹¹⁾

- Préparation d'une solution chloroformique d'acide azothydrique à partir d'azothydruure de sodium.

Dans un ballon à fond plat muni d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on fait une pâte avec 6,5 gr d'azothydruure de sodium et 7 ml d'eau chaude. On ajoute alors 40 ml de chloroforme et le mélange est refroidi à 0°C. Tout en agitant on ajoute goutte à goutte 3 ml d'acide sulfurique : la température du mélange réactionnel ne doit pas dépasser 10°C.

L'addition d'acide sulfurique étant terminée on continue à agiter pendant une heure, puis on sépare le phase organique par décantation.

On dose cette solution chloroformique d'acide azothydrique : 5 ml de solution normale de soude en présence de phénol phtaléine, puis on ajuste la solution chloroformique à N.

- Décarboxylation de l'acide succinique.

Dans un ballon à fond plat muni d'une agitation magnétique de deux ampoules à brome et d'une entrée d'azote on introduit 0,837 g d'acide succinique (5,7mM), 12 ml de la solution chloroformique d'acide azothydrique (12mM) ; dans la première ampoule à brome : 6 ml d'acide sulfurique concentré, dans la deuxième ampoule 6 ml de la solution d'acide azothydrique.

A la sortie du ballon on place deux barboteurs à baryte. Après avoir purgé toute l'installation pendant deux heures on introduit une solution saturée de baryte dans les barboteurs puis sous agitation et à température ambiante on introduit goutte à goutte l'acide sulfurique contenu dans la première ampoule ensuite on chauffe à 45° C pendant 4 heures. A mi-réaction, on ajoute les 6 ml d'acide azothydrique contenus dans la deuxième ampoule à brome.

Après 4 heures de chauffage le dégagement d'anhydride carbonique dans les barboteurs à baryte est terminé. On tire sous vide la solution de baryte, on lave quatre fois le carbonate de baryum à l'eau dégazée puis à l'acétone. Le carbonate est séché une nuit à l'étuve.

Le rendement en carbonate de baryum est de 50,3 %

- Récupération de l'éthylène-diamine.

L'éthylène-diamine est isolée sous forme de chlorhydrate d'éthylène diamine.

Le mélange réactionnel précédent est refroidi dans la glace ; on ajoute 30 ml d'eau et on décante ; on lave plusieurs fois la phase organique à l'eau.

La phase aqueuse obtenue est alcalinisée avec de la soude. On évapore à sec la solution aqueuse en recueillant le distillat dans 5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique normale. Quand le ballon est sec, on refroidit, on ajoute 20 ml d'eau et on évapore à sec une nouvelle fois. Cette opération est répétée tant que le distillat est basique. Pendant toute cette manipulation on vérifie fréquemment que le contenu du ballon récepteur reste acide.

Quand toute l'éthylène diamine a été entraînée on évapore à sec le contenu du récepteur pour obtenir le chlorhydrate d'éthylène diamine.

- Transformation du chlorhydrate d'éthylène diamine en dérivé dibenzoylé.

Le chlorhydrate d'éthylène diamine étant très hygroscopique et non recristallisable il était nécessaire de le transformer en un dérivé facile à purifier par recristallisation. Dans un erlenmeyer on introduit 0,2 gr de chlorhydrate d'éthylène diamine, 10 ml d'une solution de soude à 10 % et 1 gr de chlorure de benzoyle : on triture jusqu'à l'obtention d'une poudre qu'on filtre sur fritté et qu'on lave abondamment à l'eau. On recristallise trois fois dans un mélange éthanol-eau 80/20.

Rendement : 8 %

F : 250-252°C.

Litt. (12) : 249°C.

Dégradation de la méthyl éthyl cétone⁽¹⁰⁾

- Déméthylation par la réaction de l'iodoforme.

Dans un ballon à fond plat muni d'une agitation magnétique on introduit 0,387 gr (5,37mm) de méthyl éthyl cétone, 3 gr d'iodure de potassium et 40 ml d'eau distillée.

Par une ampoule à brome on ajoute goutte à goutte une solution à 5 % d'hypochlorite de sodium jusqu'à cessation de la formation du précipité jaune d'iodoforme.

On filtre le précipité, on le lave plusieurs fois à l'eau et on le recristallise dans l'alcool méthylique.

F : 121° C.

Litt.⁽¹⁰⁾: 119° C

- Récupération de l'acide propionique.

La solution filtrée précédemment est acidifiée avec de l'acide sulfurique concentré : elle prend une coloration rouge due à l'iode que l'on élimine en ajoutant une solution d'hyposulfite de sodium.

L'acide propionique est extrait à l'éther, on évapore sous vide la plus grande partie de l'éther on reprend par l'eau et on chasse l'éther restant par un léger chauffage puis on neutralise l'acide

propionique par une solution N/10 de soude.

- Décarboxylation de l'acide propionique par la réaction de SCHMIDT.

Le mode opératoire est le même que pour la décarboxylation de l'acide succinique.

La décarboxylation est effectuée sur 99 mg d'acide. Nous obtenons 46,4 mg de carbonate de baryum soit un rendement de 27 %.

L'éthyl amine est isolée sous forme de dérivé monobenzoylé.

F : 67° C

Nous n'avons pu nous fier aux résultats de cette dégradation, car le produit obtenu (F = 102) ne correspond pas au dérivé attendu. Son analyse est actuellement en cours.

Dégradation de l'acide acétique provenant de l'oxydation du butène.

Après avoir purgé à l'azote pendant une heure un ballon à fond plat muni d'une ampoule à brome et d'un condenseur à eau suivi d'un barboteur à soude on introduit 150 mg d'acétate de sodium, 2 g d'anhydride chromique et 200 mg de sulfate d'argent.

Sous agitation magnétique on ajoute 15 ml d'acide sulfurique concentré. L'addition de l'acide sulfurique étant terminé on porte à reflux pendant trois heures. L'anhydride carbonique formé, entraîné par le courant d'azote, est absorbé par la solution de soude 0,5 N du barboteur.

Après trois heures de reflux on augmente le courant d'azote pour entraîner tout l'anhydride carbonique formé. Sa conversion en carbonate de baryum est effectuée suivant la méthode habituelle.

CHAPITRE IV

=====

RESULTATS

A - APPAREIL DE MESURE

Il est constitué de :

- une chambre d'ionisation
- un électromètre

a) La chambre d'ionisation

Il s'agit d'un condensateur à armatures cylindrique coaxiales entre lesquelles on crée un champ électrostatique en leur imposant une différence de potentiel continue de 180 V.

Le rayonnement β émis par la désintégration du ^{14}C ionise le gaz entre les électrodes, lui communiquant ainsi une conductivité proportionnelle au nombre d'ions formés, donc à l'intensité du rayonnement.

b) L'électromètre

Le courant qui passe entre les électrodes est mesuré par un électromètre à condensateur vibrant.

L'électromètre est couplé à un enregistreur (PHILIPS type PR 2210 u 21) dont le déplacement de l'aiguille déclenche et arrête un chronomètre au 10^e de seconde entre deux ordonnées constantes.

On en déduit la vitesse de charge :
vitesse de déplacement de la plume proportionnelle à l'activité.

BRUIT DE FOND

Malgré 5 rinçages à l'anhydride carbonique inactif entre les mesures la chambre d'ionisation conserve une activité que l'on détermine par la vitesse de charge après l'avoir remplie d'anhydride inactif.

Ce bruit de fond se retranche de la vitesse de charge mesuré après une combustion de produit radio-actif.

LE STANDARD

Dans une chambre d'ionisation se trouve une substance de radio-activité constante.

On affecte chaque vitesse de charge nette d'un terme correctif égal au rapport de l'activité

du standard avant la mesure, à la moyenne de son activité prise sur plusieurs mois : on élimine ainsi l'influence de tous les facteurs extérieurs sur les mesures.

FACTEUR DE CALIBRATION

Bien que la valeur absolue des activités ne soit pas nécessaire pour les calculs il est utile, ne serait-ce que pour des raisons de sécurité, de la connaître.

Une substance de l'activité connue permet de déterminer le facteur de proportionnalité et la vitesse de charge.

Activité = vitesse de charge x facteur de calibration.

ACTIVITE SPECIFIQUE

Le nombre de désintégrations par seconde (une Curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde) est proportionnel au nombre de molécules actives dans la chambre (réaction d'ordre I) donc à la masse de substance considérée d'où l'activité spécifique molaire :

$$A = \frac{\text{activité} \times \text{masse molaire}}{\text{poids de substance}}$$

COMBUSTION

La substance radio-active dont on veut déterminer l'activité est introduite dans la chambre d'ionisation sous forme de CO_2 .

La combustion est effectuée sur une micro-grille HERMAN MORITZ, essentiellement constituée par un tube en quartz traversant deux fours.

Le produit est introduit entre les fours dans une nacelle de platine.

Le four mobile entre en fonctionnement après l'introduction de la nacelle, vient progressivement la recouvrir tandis que sa température monte jusqu'à 650° environ.

Il volatilise le composé étudié.

La combustion a lieu sur quartz pilé (26/29 Afnor), dans le gros four qui se trouve à 800° dès le début de l'opération.

Le CO_2 est aspiré à la sortie du tube dans la chambre d'ionisation : (P. initiale = 10^{-3} mm de Hg).

Un courant d'oxygène mesure le transport des vapeurs, leur combustion et le rinçage du four.

Le débit d'oxygène est déterminé de telle façon que la chambre (250 cm^3) soit remplie en 30 mn.

ACTIVITE DU CARBONATE DE BARYUM

Nous avons vu que le gaz carbonique produit dans une réaction se récupère et se conserve sous forme de carbonate de baryum.

L'anhydride carbonique est introduit dans la chambre d'ionisation par attaque, à l'acide sulfurique concentré, du carbonate de baryum.

B - RESULTATS

Le mode opératoire précédemment décrit, d'abord mis au point sur des produits inactifs, a été utilisé pour commencer la dégradation des produits marqués.

a) Nous avons vérifié que dans le butène I-^I₄C-4 de synthèse, la radio-activité était bien localisée sur le C 4. Il ne nous a pas été possible avec l'installation dont nous disposions de déterminer l'activité globale du gaz : nous admettrons qu'elle est égale à celle de l'acide maléique. Nous supposons donc que ce dernier n'est pas formé par condensation de fragments plus légers.

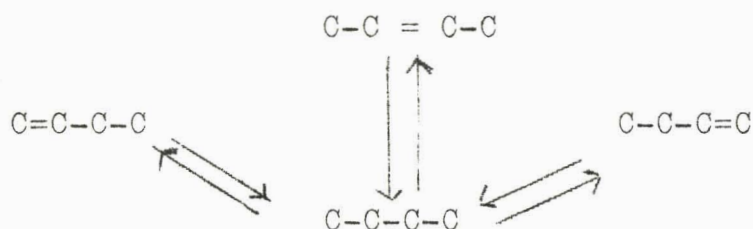
C= C-C-C	I+2+3+4	I	2+3+4	2
1 2 3 4				
ACTIVITE mC/M	2,9437	0	0,287 (a)	0,0024
% D'ACTIVITES				

(a) Mesure faite après dilution avec du propanal inactif

Le formol d'ozonolyse est inactif ; quant au propanal, nous avons dû le diluer pour l'isoler, par chromatographie préparative, ce qui explique la faible valeur de l'activité.

Néanmoins, on constate que le C 2 est pratiquement inactif (moins de 1 %) soit 15 fois le bruit de fond.

b) Le butène non oxydé ("récupéré") est, par contre marqué sur C 1, ce qui est normal, puisqu'il y a formation de butène 2



C= C-C-C	I+2+3+4	I	2+3+4	2
1 2 3 4				
ACTIVITE mC/M	2,9437	0,2786	-	-
% D'ACTIVITE	-	9,46	-	-

Le temps nous a manqué pour mesurer une éventuelle marque en C 2 qui montrerait l'intervention d'un complexe adsorbé différent de l'allylique classique.

c) La dégradation partielle de la méthyl éthyl cétone est moins intéressante, ou tout au moins, apporte moins de renseignements sur le mécanisme, essentiellement à cause de l'isomérisation du butène 1 en butène 2.

En effet, on peut supposer que cette cétone se forme par oxydation directe de la double liaison en un oxyde instable qui se réarrange ensuite en composé carbonylé, cette oxydation pouvant se faire aussi bien sur le butène 1 que sur les butènes 2.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$	I+2+3+4	I	3	4
Activité m C/M	-		0,00049 0,007	0,0457 (a) 0,650 (b)
% D'ACTIVITE	-		0,25	22

(a) dilué.

(b) non dilué

d) Plus inattendue est la répartition (6%) sur les carbones 2 et 3 de l'acide maléique.

L'analyse a confirmé la pureté du produit.

	C	H	O	N
% calculé	71,64	5,97	11,94	10,44
% trouvé	70,10	6,01	12,45	9,92

Nous ne pouvons actuellement que formuler des hypothèses pour rendre compte de ce résultat.

I) L'éthanal d'oxydation se crotonise et l'aldéhyde obtenue s'oxyde. Ce mécanisme semble cependant peu probable.

HOOC - CH ₂ -CH ₂ -COOH	I+2+3+4	I+4	2+3
1 2 3 4			
ACTIVITE m C/M	0,5295(a) 2,9437(b)	0,1919	0,0035
% D'ACTIVITE		72,48	6,1

e) Quant aux valeurs trouvées pour les produits plus légers, elles sont pour l'instant inexploitable tant que les produits supérieurs n'auront pas été totalement dégradés.



	ACTIVITE	% D'ACTIVITE
Oxydation de l'acide acétique en ba CO ₃	0,4407 mC/M	15
Formol.....	1,3267	45
Anhydride carbonique.....	0,1687	5,73
Oxyde de carbone.....	0,4940	16,78

CONCLUSION

--:--:--:--:--:--:--

Après des études préliminaires portant sur le choix du réacteur, nous avons mis au point les méthodes permettant la séparation des produits d'oxydation du butène 1 et la dégradation de deux des trois produits en C₄, la méthyl éthyl cétone et l'acide maléique.

Nous avons ensuite étudié les produits d'oxydation d'un butène 1 ¹⁴C - 4 de synthèse et montré que l'Acide Maléique se formait par deux chemins réactionnels, l'un faisant intervenir le complexe allylique et l'autre un intermédiaire cyclique. C'est en effet cette dernière hypothèse qui nous a semblé la plus vraisemblable pour rendre compte d'une répartition de la marque sur les carbones 2 et 3 de l'Acide Maléique.

BIBLIOGRAPHIE

--:--:--:--:--:--:--:--

- (1) F.L.J. SIXMA, E.F.J. DUYNSTEE and J.L.J.P. HENNEKENS
Rec. Trav. chim. 1963, 82 page 90I
- (2) W.M.H. SACTLER,
Rec. Trav. chim. 1963, 82 page 248
- (3) H.H. VOGEL, C.D. WAGNER and D.P. STEVENSON
J. Catalysis 1963, 2 page 58
- (4) C.R. ADAMS and T.J. JENNINGS
J. Catalysis 1963, 2 page 63
- (5) J.C. DELGRANGE. Thèse en cours.
- (6) J.C. DELGRANGE.
Thèse Université de Lille 1965
- (7) Y. FOLLET.
Thèse Université de Lille 1965
- (8) J.G. ATKINSON, M.H. FISHER, D. HARLEY,
A.T. MORSE, R.S. STUART, E. SYNNESE
Can. J. chem. 1965, 13

(9) A. MURRAY and D. LLOYD WILLIAMS.

Organic Synthese with isotopes.
Part I, P.811

(10) VOGEL PRACTICAL Organic chemistry

(11) Roberts SAUNDERS

J. Am. chem. Soc. 1954, 76, page 4 509

(12) HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 44th edition.

-:-:-:-:-

