Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 15 (1933)

Artikel: Étude de l'oxydation catalytique de l'acénaphtène en solution [suite et fin]

Autor: Duckert, Roger

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740593

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

ÉTUDE

DE

L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ACÉNAPHTÈNE EN SOLUTION

PAR

Roger DUCKERT

(Suite et fin).

Résultats expérimentaux

Nous avons groupé nos expériences en cinq catégories:

1. Essais d'oxydation à la pression atmosphérique.
2. Essais d'oxydation sous pression, sans catalyseur.
3. Essais d'oxydation sous pression, catalyseur: oxydes d'azote.
4. Essais d'oxydation sous pression, catalyseurs: oxydes de métaux lourds.
5. Essais d'oxydation sous pression, catalyseurs « mixtes ».

Reprenons chacune de ces catégories:

1. *Essais d'oxydation à la pression atmosphérique.*

Comme point de comparaison, des essais à la pression atmosphérique s'imposaient: il était en effet nécessaire de vérifier que l'acénaphtène ne s'oxyde pas sensiblement dans ces conditions.

2. *Essais d'oxydation sous pression, sans catalyseur.*

Différentes recherches faites à propos des moteurs à explosion (P. Mondain-Monval et B. Quauquin (30)) montrent que les hydrocarbures, et d'une façon générale les carburants, s'autoxydent sous l'action de la chaleur dans une atmosphère d'oxygène comprimé. Il était donc important de se rendre compte si l'acénaphtène ne se comportait pas de façon analogue, et quelles étaient la nature et les proportions des produits d'oxydation formés.

Nous avons en outre fait une étude de l'action de divers dissolvants sur l'oxydation.

3, 4 et 5. *Essais d'oxydation sous pression, avec catalyseurs.*

Le premier catalyseur auquel nous avons recouru est constitué par les oxydes d'azote qui ont fait l'objet de nombreux brevets. La caractéristique de ce catalyseur est qu'il se trouve à la fois dissous dans la solution et dans la phase gazeuse qui surmonte cette solution. Après avoir constaté la médiocre influence des oxydes d'azote sur l'oxydation de l'acénaphtène, nous avons étudié l'action catalytique des oxydes de métaux lourds des 5me, 6me, 7me et 8me groupes du système périodique des éléments, préconisés par la Selden C^{o} (Jaeger) pour l'oxydation de l'anthracène, du naphtalène et de l'acénaphtène en phase gazeuse. Ces métaux présentent plusieurs stades d'oxydation possibles.

Comme nous n'obtenions pas, avec ces derniers catalyseurs, de rendements supérieurs à ceux donnés par les oxydes d'azote, nous avons cherché la cause de ces résultats peu satisfaisants et nous sommes arrivé aux conclusions suivantes:

Les oxydes d'azote ne marquent leur action catalytique dans la phase liquide que lorsque le dissolvant employé peut en dissoudre une certaine quantité; c'est ce qui se produit avec l'eau et l'acide acétique qui, d'autre part, sont désavantageux pour nos expériences. Dans le cas de dissolvants tels que les chlorobenzènes, les oxydes d'azote n'ont plus guère d'action

catalytique que dans la phase gazeuse, vu leur faible solubilité dans ces liquides.

Or, il n'y a que très peu d'acénaphtène dans la phase gazeuse.

Les oxydes des métaux lourds, par contre, n'ont d'influence que sur l'acénaphtène dissous. Nous pouvions donc faire l'hypothèse qu'un catalyseur constitué par un oxyde de métal lourd associé à des oxydes d'azote aurait une action catalytique supérieure à celle des deux composants pris séparément, vu que, quel que soit le dissolvant, ils peuvent exercer simultanément leur action dans les deux phases gazeuse et liquide. Ce fut en effet le cas, et notre hypothèse s'est vérifiée.

Nous avons donc appelé *catalyseur mixte*, un catalyseur exerçant son action simultanément dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, tels les nitrates de métaux lourds (possédant plusieurs degrés d'oxydation) qui, à chaud, dégagent des oxydes d'azote à la façon du nitrate de nickel, $Ni(NO_3)_2$, et sont en même temps un apport de métal lourd.

* * *

1. Essais d'oxydation a la pression atmosphérique.

(Tableau I.)

Nous avons procédé à quelques oxydations à la pression atmosphérique pour nous rendre compte du comportement de l'acénaphtène vis-à-vis de l'oxygène, et justifier la nécessité de l'emploi d'un autoclave et le travail sous pression.

Nous avons fait quelques essais dans l'acide acétique et le dichlorobenzène sans catalyseur, et quatre expériences avec ce dernier dissolvant en présence de catalyseur. Il est à noter que des substances génératrices d'oxydes d'azote ajoutées au système réactionnel au commencement de l'opération ne peuvent donner des résultats comparables à ceux que l'on obtient en autoclave dans les mêmes conditions de température: en effet, dans l'appareil utilisé pour le travail à la pression atmosphérique, les oxydes d'azote sont entraînés par l'oxygène,

et leur concentration dans la phase gazeuse décroît rapidement.

Nous consignons nos observations dans le tableau I. Ces expériences ont été faites dans l'appareil décrit à la page 257.

TABLEAU I.

OXYDATIONS A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.
Débit d'O_2: 5 l/h.

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	T. (température)	Durée	Catalyseur	R. (rendement)
	gr	cm³	°	h.		%
1	5	150 CH_3CO_2H	105	6	—	0
2	5	100 $C_6H_4Cl_2$	175	4	—	< 1
3	5	50 $C_6H_4Cl_2$	175	3	V_2O_5	2
4	5	100 $C_6H_4Cl_2$	175	3	$(NH_4)_2MoO_4$	2
5	5	100 $C_6H_4Cl_2$	175	3	$Na_2U_2O_7$	2
6	5	100 $C_6H_4Cl_2$	175	3	$Mn(NO_3)_2$ + HNO_3	1

En l'absence de catalyseur, il n'y a ni oxydation ni résinification. En présence de catalyseur, il n'y a oxydation et résinification que si l'opération est faite dans le dichlorobenzène qui, vu son point d'ébullition, permet de travailler à 175°, soit à une température de 54° supérieure à celle que l'on peut atteindre avec l'acide acétique.

Les rendements sont très faibles, car la température est peu élevée, et l'acénaphtène sublime dans les parties froides de l'appareil, où il ne peut plus prendre part à la réaction.

L'emploi d'autoclave est rendu nécessaire pour quatre raisons:

a) Empêcher la sublimation de l'acénaphtène hors de la zone de réaction;

b) Supprimer les pertes de dissolvant;

c) Permettre de travailler à des températures supérieures au PE. du dissolvant;

d) Permettre d'avoir de fortes concentrations d'oxygène, en introduisant ce gaz comprimé dans l'autoclave.

2. Essais d'oxydation sous pression, sans catalyseur.

(Tableaux II à IV.)

Nous allons mettre en évidence la nécessité de l'emploi de catalyseur, et déterminer l'influence du dissolvant sur l'oxydation.

a) *Nécessité de l'emploi de catalyseur.* (Tabl. II et III.)

En nous reportant au n° 13, tabl. III, nous constatons que le rendement maximum en produits d'oxydation est de 5,5% de la

TABLEAU II.

Oxydations sous pression, sans catalyseur.

Influence du dissolvant.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.	%
7	10	—	21	200	6	**1**
8	10	100 H_2O	20	200	6	**1**
9	5	50 CH_3CO_2H	35	250	1	**3**
10	10	100 C_6H_5Cl	17	200	6	**3,5**
11	5	50 $C_6H_4Cl_2$	12	200	6	**4,5**

TABLEAU III.

Oxydations sous pression, sans catalyseur.

Influence de la température.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	R.
	gr	cm₃	kg/cm²	°	h.	%
12	10	50 C_6H_5Cl	15	150	6	**1**
10	10	100 C_6H_5Cl	17	200	6	**3,5**
11	5	50 $C_6H_4Cl_2$	12	200	6	**4,5**
13	5	50 $C_6H_4Cl_2$	23	250	1	**5,5**

quantité théorique d'acide naphtalique qui peut se produire. Nous pouvons donc conclure que l'oxydation sans catalyseur est dépourvue d'intérêt. Il est nécessaire de faire des essais d'oxydation catalytique.

b) *Influence du dissolvant sur l'oxydation.* (Tabl. II et IV.)

L'influence du dissolvant sur le comportement même de l'oxydation est de très grande importance: le dissolvant, quel qu'il soit, empêche presque totalement la carbonisation et diminue dans de fortes proportions la résinification.

Dans les oxydations sans dissolvant, la carbonisation est toujours forte dès que la température dépasse 150° et que l'opération est prolongée pendant quelques heures. Le degré de carbonisation dépend évidemment de la concentration en oxygène, et si la quantité de ce gaz est suffisante, il se produit une combustion plus ou moins rapide et étendue. Il peut y avoir même de fortes explosions, comme cela a été le cas pour notre expérience n° 15, au cours de laquelle le manomètre de l'autoclave a éclaté. Les conditions de cette expérience étaient les suivantes:

10 gr $C_{12}H_{10}$, pas de dissolvant;
Pression initiale de O_2: 40 kg/cm²;
Température: 150°;
Pression maintenue à 50 kg/cm²;
Durée: 2 h.;
Explosion à 155° et 52 kg/cm².

Avec la pression initiale de 40 kg/cm² de O_2 nous avions plus d'une molgr, soit à la pression atmosphérique, 25 l de O_2. La combustion complète de l'acénaphtène se fait suivant l'équation:

$$C_{12}H_{10} + {}^{29}/_{2}\,O_2 = 12\,CO_2 + 5\,H_2O$$

Dans le cas de 10 gr de l'hydrocarbure, la combustion exige quinze fois moins d'oxygène, soit 22 l. Nous voyons donc que la combustion totale était possible.

Un dissolvant bien choisi permettra de travailler à de hautes

températures, sans qu'il y ait une trop grande destruction d'acénaphtène, ce qui amènera une augmentation des rendements, comme nous le verrons plus loin. La limite d'élévation de la température est donnée, pour chaque dissolvant, par la tension de vapeur du dissolvant, qui ne devra pas être supérieure à la pression tolérée par l'appareil.

Le dissolvant devra pratiquement satisfaire à deux conditions:

a) Résister à l'action de l'oxygène sous pression;

b) Ne pas avoir une tension de vapeurs trop élevée à de hautes températures (300°).

Nous avons étudié les dissolvants suivants:

H_2O , CH_3CO_2H , CCl_4 , C_6H_5Cl , 1-2-$C_6H_4Cl_2$, 1-4-$C_6H_4(OH)Cl$, 1-2-$C_6H_4(NO_2)Cl$.

Le tétrachlorure de carbone, le parachlorophénol et l'orthonitrochlorobenzène sont inemployables, car l'oxygène sous pression les attaque, avec formation de phosgène ($COCl_2$) dans le cas du tétrachlorure de carbone.

Ces décompositions provoquent de fortes élévations de pression:

Dissolvant	Pression initiale d'O_2	Pression	Température
	kg/cm²	kg/cm²	°
CCl_4	8	65	190
1-4-C_6H_4OHCl. . .	3	30	350
1-2-$C_6H_4NO_2Cl$ . .	4	300	300

L'eau ne dissout pas l'acénaphtène et ne peut donc être qu'un milieu d'émulsion, à condition d'agiter l'autoclave; elle a à la fois l'avantage d'être indifférente à l'action de l'oxygène et le désavantage d'exercer une action antioxygène. Nous avons résumé dans notre tableau IV quatre expériences qui montrent nettement l'influence défavorable de l'eau.

TABLEAU IV.

Oxydations sous pression, sans catalyseur.

Influence défavorable de l'eau.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.	%
8	10	100 H_2O	20	200	6	**1**
14	10	100 H_2O	27	250	6	**1**
11	5	50 $C_6H_4Cl_2$	12	200	6	**4,5**
13	5	50 $C_6H_4Cl_2$	23	250	1	**5,5**

L'acide acétique, excellent dissolvant, ne nous a pas donné de résultats très supérieurs à ceux de l'eau. Nous pensons qu'il faut attribuer ce phénomène au fait suivant: les vapeurs d'acide acétique extrêmement corrosives attaquent fortement les parois de fer de l'autoclave et les joints de plomb; l'oxygène intervient alors pour oxyder ces métaux, ce qui diminue sa concentration dans l'autoclave.

Les dissolvants qui nous ont donné les meilleurs résultats sont le monochlorobenzène et l'orthodichlorobenzène, qui nous ont permis de travailler sans difficultés à 300°. Ils ont d'ailleurs été mentionnés dans les brevets de la Worms AG., EP. 156540 (26). C'est dans ces dissolvants que nous avons obtenu les plus hauts rendements d'oxydation.

Nous ajouterons une remarque, que nous aurons l'occasion de faire maintes fois: la température est un facteur primordial dans ces réactions d'oxydation. Plus la température est élevée, plus les rendements en produits d'oxydation sont grands. Il est regrettable que la résinification, elle aussi, progresse, comme nous l'avons constaté, dans le même sens que les rendements d'oxydation.

Au cours de ces expériences nous avons obtenu, comme produits d'oxydation, de l'acide naphtalique et de l'acénaphtènequinone, cette dernière en très faibles proportions.

3. Essais d'oxydation sous pression, catalyseur: oxydes d'azote.

(Tableaux V à X.)

Nous avons fait une quarantaine d'expériences qui nous ont permis de faire une étude systématique de l'action catalytique des oxydes d'azote dans l'oxydation de l'acénaphtène.

Il n'est pas nécessaire de rappeler en détail l'action catalytique bien connue de ces oxydes d'azote, qui a été mise à profit dans maintes réactions d'oxydation de la chimie industrielle (fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb, par exemple). Il existe aussi de nombreux brevets dans le domaine de la chimie organique, sur les oxydations d'hydrocarbures en phase gazeuse, avec les oxydes d'azote comme catalyseur, donnant des résultats intéressants non seulement au point de vue scientifique, mais encore au point de vue industriel.

Dans le cas d'oxydations en phase dissoute, qui nous occupe, la catalyse par les oxydes d'azote n'a pas encore été étudiée, comme cela ressort de notre bibliographie sur ce procédé appliqué à l'anthracène.

a) *Action catalytique des oxydes d'azote.* (Tabl. V.)

La présence d'oxydes d'azote augmente nettement le pourcentage des produits d'oxydation. Tandis que, sans catalyseur, nous avions atteint le rendement maximum de 5,5% (tabl. III, n° 13), en présence d'oxydes d'azote nous sommes parvenu à 15% (tabl. V, n° 20). Cette augmentation a son importance; considérons, en effet, le taux d'oxydation: il a, à peu de chose près, triplé du fait de la présence des oxydes d'azote.

Nous sommes donc bien en droit de dire que les oxydes d'azote ont une action catalytique déterminée sur l'oxydation de l'acénaphtène.

TABLEAU V.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Action catalytique des oxydes d'azote.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
7	10	—	21	200	6	—	**1**
16	5	—	16	200	1	$NaNO_2$	**7**
14	10	100 H_2O	27	250	6	—	**1**
17	10	100 H_2O	38	250	6	$NaNO_2$	**4**
10	10	100 C_6H_5Cl	17	200	6	—	**3 5**
18	5	50 C_6H_5Cl	21	200	6	$NaNO_2$	**6,5**
13	5	50 $C_6H_4Cl_2$	23	250	1	—	**5,5**
19	5	50 $C_6H_4Cl_2$	26	250	1	$NaNO_2$	**9**
9	5	50 CH_3CO_2H	35	250	1	—	**3**
20	5	50 CH_3CO_2H	39	250	1	$NaNO_2$	**15**
14	10	100 H_2O	27	250	6	—	**1**
21	5	50 H_2O	43	250	6	$C_5H_{11}NO_2$	**9**
12	10	50 C_6H_5Cl	15	150	6	—	**1**
22	10	100 C_6H_5Cl	15	150	6	$C_5H_{11}NO_2$	**4,5**

b) *Influence de la nature chimique des corps générateurs d'oxydes d'azote.* (Tabl. VI.)

Nos expériences ne nous ont pas permis de constater une influence caractéristique de la nature chimique du corps générateur d'oxydes d'azote, sur l'action catalytique de ces oxydes, pourvu que ces générateurs ne possèdent pas dans leur molécule d'atome métallique lourd. Nous examinerons dans notre dernier chapitre sur les catalyseurs « mixtes » le cas des nitrates de métaux lourds qui est tout à fait spécial.

TABLEAU VI.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la nature chimique du générateur d'oxydes d'azote.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
19	5	50 $C_6H_4Cl_2$	26	240	1	$NaNO_2$	**9**
41	5	50 $C_6H_4Cl_2$	20	230	2	HNO_3	**7**
23	5	50 $C_6H_4Cl_2$	27	250	1	$C_5H_{11}NO_2$	**8**
24	5	50 $C_6H_4Cl_2$	27	300	1	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**9**
25	5	50 C_6H_5Cl	15	150	6	$NaNO_2$	**4**
22	10	100 C_6H_5Cl	15	150	6	$C_5H_{11}NO_2$	**4,5**
26	5	50 C_6H_5Cl	17	200	6	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**4,5**

Nous avons étudié les générateurs d'oxydes d'azote suivants:

$NaNO_2$, en présence de CH_3CO_2H ou de HNO_3.
HNO_3 concentré (D = 1,52).
$C_5H_{11}NO_2$ nitrite d'isoamyle.
$C_6H_5NO_2$ et $C_6H_5NO_2$ + Cu.

Le nitrobenzène, sauf en présence de cuivre, n'a aucune action catalytique (tabl. VII). D'ailleurs, jusqu'à présent, ce liquide a été employé comme dissolvant et non comme catalyseur (Worms AG. (26)).

TABLEAU VII.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Cas du nitrobenzène.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
27	5	50 C_5H_6Cl	17	200	6	$C_6H_5NO_2$	**1,5**
26	5	50 C_5H_6Cl	17	200	6	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**4,5**

Le nitrite d'amyle a été breveté l'an dernier par l'I.G. (J. Binapfl) (31) comme catalyseur dans l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques.

C'est la Worms AG. (26) qui a breveté l'acide nitrique et le nitrite de sodium comme catalyseur dans l'oxydation de l'anthracène en solution.

c) *Influence de la température.* (Tabl. VIII.)

Nous pouvons appliquer au cas de l'oxydation en présence d'oxydes d'azote, ce que nous avons dit à propos des oxydations sans catalyseur.

TABLEAU VIII.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la température.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
28	5	—	14	150	2	$NaNO_2$	**4**
16	5	—	16	200	1	$NaNO_2$	**7**
29	10	100 H_2O	9	100	6	$NaNO_2$	**0**
30	10	100 H_2O	13	150	6	$NaNO_2$	**< 1**
31	10	100 H_2O	22	200	6	$NaNO_2$	**1**
17	10	100 H_2O	38	250	6	$NaNO_2$	**4**
32 [1]	20	200 CH_3CO_2H	8	125	6	$NaNO_2$	**0**
33 [1]	20	200 CH_3CO_2H	12	160	6	$NaNO_2$	**3**
20	5	50 CH_3CO_2H	39	250	1	$NaNO_2$	**15**

La température joue un rôle de premier ordre: plus elle est élevée, plus les rendements en produits d'oxydation augmentent. Et de nouveau nous constatons un accroissement de la résinification avec l'élévation de température.

Notons aussi que la pression suit la température dans ses variations et peut, par conséquent, exercer une influence sur

[1] Ces deux essais ont été faits dans l'autoclave A_1.

l'oxydation. Mais nous croyons pouvoir affirmer que c'est l'élévation de température qui est cause des augmentations de rendement; car la pression dans l'autoclave est donnée surtout par le dissolvant qui dilue l'oxygène par ses vapeurs. La concentration de l'oxygène, elle, si elle diminue dans la phase gazeuse, reste la même par rapport à la totalité de l'acénaphtène introduit dans la réaction. Par contre, la pression initiale d'oxygène, qui détermine la concentration de ce gaz par rapport à la totalité de l'acénaphtène, joue un rôle prépondérant, comme nous l'avons vu dans le cas des oxydations sans catalyseur.

Nous n'avons pas étudié ce facteur dans le cas d'oxydation avec les oxydes d'azote comme catalyseurs; d'ailleurs l'augmentation de la pression initiale d'oxygène favorise la carbonisation et peut provoquer des explosions.

Dans nos expériences nous avons introduit dans notre autoclave une quantité d'oxygène telle que 95% de l'acénaphtène pouvaient être transformés intégralement en acide naphtalique, dans le cas d'expériences faites sur 5 gr d'hydrocarbure (voir p. 260).

d) *Influence du dissolvant.* (Tabl. VIII et IX.)

Nous pouvons encore tirer les mêmes conclusions que dans le cas de l'oxydation sans catalyseur: le dissolvant, quel qu'il soit, empêche la carbonisation de l'acénaphtène et en diminue la résinification.

Nous avons étudié les dissolvants:

$$H_2O \ , \quad CH_3CO_2H \ , \quad C_6H_5Cl \ , \quad 1\text{-}2\text{-}C_6H_4Cl_2 \ .$$

En ce qui concerne l'action particulière de chaque dissolvant, elle n'a pas été modifiée par la présence du catalyseur; nous ne répéterons donc pas ce que nous avons déjà dit à propos des oxydations sans catalyseur (cf. p. 350), et nous nous bornerons à donner le tableau IX, dans lequel on remarque facilement, d'après les rendements, l'influence de chaque dissolvant.

Rappelons cependant les conditions auxquelles doivent satisfaire les dissolvants pour être utilisés dans nos expériences.

TABLEAU IX.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence du dissolvant.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm²

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
16	5	—	16	200	1	$NaNO_2$	**7**
31	10	100 H_2O	22	200	6	$NaNO_2$	**1**
33 [1]	20	200 CH_3CO_2H	12	160	6	$NaNO_2$	**3**
18	5	50 C_6H_5Cl	21	200	6	$NaNO_2$	**6,5**
19	5	50 $C_6H_4Cl_2$	26	240	1	$NaNO_2$	**9**
34	5	—	19	200	1	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**4**
35	10	100 H_2O	18	200	6	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**2**
36	5	50 CH_3CO_2H	30	250	1	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**2**
26	5	50 C_6H_5Cl	17	200	6	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**4,5**
24	5	50 $C_6H_4Cl_2$	27	300	1	$C_6H_5NO_2$ + Cu	**9**
37	5	—	11	150	1	$C_5H_{11}NO_2$	**2**
22	10	100 C_6H_5Cl	15	150	6	$C_5H_{11}NO_2$	**4,5**

Le dissolvant devra:

a) Résister à l'action de l'oxygène sous pression;

b) Ne pas avoir une tension de vapeur trop élevée à hautes températures (300°).

Nous devons ajouter: *c*) Résister à l'action du catalyseur.

Cette dernière condition a une importance toute spéciale, les oxydes d'azote ayant une activité chimique très marquée; nous n'avons cependant pas constaté de nitration au cours de nos expériences, si bien que les oxydes d'azote que nous introduisions dans notre autoclave jouaient leur rôle de catalyseur et n'étaient pas éliminés par réactions secondaires.

[1] Cet essai a été fait dans l'autoclave A_1.

e) *Influence de la durée d'oxydation.* (Tabl. X.)

La durée d'oxydation est un facteur très important dans le cas où l'on travaille sans dissolvant, car la carbonisation est d'autant plus grande que l'opération dure plus longtemps (tabl. X, nos 16 et 38).

TABLEAU X.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la durée d'oxydation.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
38	5	—	18 à 30	200	6	$NaNO_2$	Combustion
16	5	—	16	200	1	$NaNO_2$	**7**
39	10	100 $C_6H_4Cl_2$	32	250	6	$C_5H_{11}NO_2$	**5**
23	5	50 $C_6H_4Cl_2$	27	250	1	$C_5H_{11}NO_2$	**8**
40	5	50 $C_6H_4Cl_2$	32	250	6	$NaNO_2$	**11,5**
19	5	50 $C_6H_4Cl_2$	26	250	1	$NaNO_2$	**9**

Si l'on opère dans un dissolvant, le facteur durée ne semble jouer qu'un rôle tout à fait secondaire. En effet, les variations dans le pourcentage des produits d'oxydation sont faibles (1-3%), que l'opération dure 1 ou 6 heures. Cette variation ne se fait d'ailleurs pas toujours dans le sens d'une élévation des rendements, et nous pensons que la durée n'en est pas la cause, mais bien plutôt les variations dans les conditions opératoires difficilement reproductibles exactement. La résinification, elle, s'accroît toujours avec la durée d'oxydation.

f) *Produits d'oxydation.*

La présence des oxydes d'azote ne provoque pas la formation d'un dérivé d'oxydation plutôt qu'un autre; nous avons recueilli

de l'acide naphtalique et de l'acénaphtènequinone tout comme dans nos opérations sans catalyseur; la quinone n'est qu'en très petites proportions, ce qui rend son identification assez difficile.

4. Essais d'oxydation sous pression, catalyseurs: oxydes de métaux lourds.

(Tableaux XI à XVI.)

Nous avons fait une étude comparative de l'action catalytique de divers oxydes ou sels de métaux lourds. Notre intention était d'essayer les catalyseurs proposés pour l'oxydation de l'anthracène et de l'acénaphtène en phase gazeuse. La plupart des éléments métalliques ont été étudiés, à l'exception des alcalins et alcalino-terreux. Nous avons fait un choix, en nous basant sur les brevets de A. O. Jaeger et R. Norton, de la Selden C° (20 et 21), et de G. Bailey et A. Craver, de la Barrett C° (17), qui relèvent le fait que ce sont les éléments des 5, 6 et 7me groupes du système périodique qui ont la plus grande activité catalytique.

Nous avons étudié des métaux des groupes indiqués en choisissant ceux qui présentent plusieurs stades d'oxydation possibles:

5me groupe: Ti, Zr, Sn, Ce, Pb, Th.
6me groupe: As, Sb, Bi, V.
7me groupe: Cr, Mo, W, U.

A cette liste, nous avons ajouté Mn, le seul élément du 8me groupe à caractère nettement métallique, et qui ne soit pas trop rare, ainsi que Fe, Ni, Co du 9me groupe.

Nous avons employé ces métaux sous la forme de leurs oxydes, ou sous celle de sels de leurs acides, en les prenant toujours à leur stade d'oxydation maximum.

Ils étaient introduits dans l'autoclave à l'état pulvérulent dans la proportion de 1 à 2% de la quantité d'acénaphtène.

Pour pouvoir faire une étude comparative de ces différents

catalyseurs, nous avons fixé des conditions opératoires très strictes, que nous indiquons ici:

Conditions générales:

Autoclave: A_2.
Agitation durant toute la durée de l'opération, sauf dans le cas d'oxydations sans dissolvant.
Acénaphtène: 5 gr.
Dissolvant: 50 cm^3.
Quantité d'oxygène: 1600 cm^3.
Pression initiale d'oxygène: 8 kg/cm^2.
Durée d'oxydation: 1 h.
Catalyseur: 1-2%.

Conditions spéciales:

1er essai:	Pas de dissolvant	Température: 200°
2me essai:	Dissolvant: H_2O	Température: 250°
3me essai:	Dissolvant: $C_6H_4Cl_2$	Température: 300°
4me essai:	Dissolvant: CH_3CO_2H	Température: 250°

Le 4me essai n'a été fait qu'avec quelques catalyseurs qui avaient donné de bons résultats dans les trois premières expériences, et cela parce que l'acide acétique à haute température et sous pression attaque très énergiquement l'autoclave et en particulier les pointeaux, ce qui rend l'exécution de ces oxydations assez difficile.

Le tableau XI résume les expériences que nous avons faites avec les oxydes, et le tableau XII celles faites avec des sels alcalins des acides des métaux lourds.

a) *Action catalytique des oxydes de métaux lourds.* (Tabl. XI et XII.)

Les catalyseurs métalliques que nous avons étudiés ne donnent pas de meilleurs résultats que les oxydes d'azote; le rendement maximum est 15% dans les deux cas, et ce chiffre est plutôt une exception, la moyenne étant de 8% environ.

Nous retrouvons le même accroissement des rendements d'oxydation par rapport aux expériences faites sans catalyseur (augmentation moyenne de 7% pour les catalyseurs

TABLEAU XI

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS: OXYDES DE MÉTAUX LOURDS.

Action du catalyseur.

Autoclave A_2. — 5 gr $C_{12}H_{10}$. — 50 cm³ dissolvant. — Pression initiale O_2: 8 kg/cm²
Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H_2O				$C_6H_4Cl_2$				CH_3CO_2H			
	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.
		kg/cm2	°	%		kg/cm2	°	%		kg/cm2	°	%		kg/cm2	°	%
TiO_2 . . .	42	20	200	**2**	43	48	250	**3**	44	39	300	**3**				
ZrO_2 . . .	45	20	200	**4**	46	32	230	**5**	47	37	300	**10**				
SnO_2. . .	48	24	210	**6**	49	47	250	**5**	50	32	300	**8**				
CeO_2. . .	51	23	200	**5**	52	48	250	**2**	53	36	300	**4**				
PbO_2. . .	54	23	210	**1,5**	55	41	250	**4**	56	39	300	**6**				
ThO_2. . .	57	18	190	**6**	58	40	250	**9**	59	36	300	**11**				
BiO_2 . . .	60	17	190	**5**	61	48	250	**2**	62	45	310	**12**				
As_2O_5 . .	63	24	210	**2**	64	44	250	**6**	65	30	300	**1**				
V_2O_5. . .									66	60	320	**12**	67	39	250	**3**
CrO_3 . . .	68	21	200	**4**	69	45	250	**6**	70	39	300	**10**				
MoO_3 . .					71	48	250	**6**	72	38	300	**12**				
WO_3 . . .	73	18	190	**4**					74	42	300	**5**	75	30	230	**2**
W_3O_8. . .	76	20	200	**6**	77	40	250	**6,5**								
Fe_2O_3 . .	78	21	200	**3**	79	38	230	**2**	80	35	300	**9**				
Ni_2O_3. . .	81	22	200	**10**	82	47	250	**2**	83	31	290	**6**				
Co_2O_3 . .	84	20	200	**3**	85	48	250	**2**	86	32	290	**3**				

TABLEAU XII.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS: ANIONS DE MÉTAUX LOURDS.

Action du catalyseur.

Autoclave A_2. — 5 gr $C_{12}H_{10}$. — 50 cm³ dissolvant. — Pression initiale O_2: 8 kg/cm²
Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H_2O				$C_6H_4Cl_2$				CH_3CO_2H			
	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.
		kg/cm2	°	%		kg/cm2	°	%		kg/cm2	°	%		kg/cm2	°	%
NH_4VO_3 .	87	22	200	**6**	88	41	240	**8**	89	38	300	**12**				
$H_2K_2Sb_2O_7$	90	21	200	**4,5**	91	41	240	**5,5**	92	39	300	**8**				
K_2CrO_4 .									93	38	300	**8**				
$(NH_4)_2MoO_4$	94	18	190	**6**	95	41	240	**6,5**	112	25	270	**6**				
Na_2WO_4 .					96	45	250	**12**	97	45	310	**3**				
$Na_2U_2O_7$.	98	23	200	**8**					99	37	300	**15**	100	39	250	**3**
$KMnO_4$. .	101	17	190	**5**	102	48	250	**10**	103	38	300	**11**				

actifs). Le taux d'oxydation est également triplé. Un certain nombre des oxydes que nous avons étudiés n'ont amené aucun changement dans le résultat de l'oxydation, et dans les conditions de nos expériences, n'ont marqué aucune action qualifiable de catalytique. Ce sont les oxydes:

$$TiO_2 \ , \quad CeO_2 \ , \quad PbO_2 \ , \quad As_2O_5 \ , \quad WO_3 \ , \quad Co_2O_3 \ .$$

Il est intéressant de remarquer que les trois premiers oxydes ci-dessus font partie du 5me groupe des éléments, et que leur compagnon SnO_2 ne donne guère de résultats plus satisfaisants. Ce 5me groupe ne renferme donc pas d'éléments intéressants pour nos oxydations à l'exception du thorium.

Les oxydes de Th, V et Mo ainsi que les vanadates, molybdates, uranates et permanganates se sont montrés les plus actifs de nos catalyseurs; ce sont précisément ces corps qui ont été le plus recommandés dans les brevets d'oxydation catalytique.

b) *Influence du dissolvant.* (Tabl. XI et XII.)

Les meilleurs rendements ont été obtenus dans l'orthodichlorobenzène; dans l'eau, les résultats sont le plus souvent peu satisfaisants, et dans le cas d'opérations sans dissolvant, ils ne sont plus du tout intéressants.

Nous avons relevé quelques exceptions: Ni_2O_3 (tabl. XI, n°s 81, 82 et 83) a donné, dans une opération sans dissolvant, un rendement de 10% tandis que son activité a été à peu de chose près nulle dans les autres expériences.

Na_2WO_4 et As_2O_5, contrairement à tous nos autres catalyseurs, ont donné de meilleurs résultats dans l'eau que dans l'orthodichlorobenzène (tabl. XI, n°s 64 et 65, tabl. XII, n°s 96 et 97). Nous ne pouvons donner d'explication de ce phénomène que dans le cas de As_2O_5.

Nous rappellerons ici une des conditions que doit remplir un dissolvant pour être utilisable: résister à l'action du catalyseur.

Or, l'orthodichlorobenzène se combine avec As_2O_5 et lors de la distillation du dissolvant, il se produit un fort dégagement de dérivés arséniés reconnaissables à leur odeur.

Les quelques essais que nous avons faits dans l'acide acétique n'ont donné que de très mauvais rendements (tabl. XI, nos 67, 75 et tabl. XII, no 100). Nous pensons que ce fait est dû principalement à ce que l'oxygène est fixé par le fer de l'autoclave attaqué par les vapeurs d'acide acétique.

c) *Influence de la durée d'oxydation.* (Tabl. XIII.)

Ce facteur, comme nous l'avons déjà vu, est défavorable à l'oxydation. Il provoque surtout la carbonisation (tabl. XIII, nos 106 et 107) ou la résinification de l'acénaphtène. L'augmentation de la durée d'expérience dans les opérations avec dissolvant ne joue pas un très grand rôle (tabl. XIII, nos 105, 89, 108 et 75); mais il y a des exceptions (tabl. XIII, nos 104 et 96) dues, nous le pensons, à l'impossibilité qu'il y a de reproduire exactement certaines conditions expérimentales.

TABLEAU XIII.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS: OXYDES ET ANIONS DE MÉTAUX LOURDS.

Influence de la durée d'oxydation.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
104	5	50 H_2O	42	250	6	Na_2WO	**4**
96	5	50 H_2O	45	250	1	Na_2WO_4	**12**
105	5	50 $C_6H_4Cl_2$	30	300	3	NH_4VO_3	**12**
89	5	50 $C_6H_4Cl_2$	38	300	1	NH_4VO_3	**12**
106[1]	20	—	15	250	6	Fe	*Combustion*
107[1]	20	—	12	150	4	Fe	*Combustion*
108	5	50 CH_3CO_2H	36	260	7	WO_3	**3**
75	5	50 CH_3CO_2H	30	230	1	WO_3	**2**

[1] Ces deux opérations ont été faites dans l'autoclave A_1.

d) *Oxydations en solution alcaline.* (Tabl. XIV.)

Nous avons fait trois opérations en solution de soude caustique à 10%, en suivant les indications que H. Schrader donne pour l'anthracène (25).

Les catalyseurs étudiés ont été $(NH_4)_2MoO_4$, V_2O_5 et WO_3. Il est intéressant de constater que la résinification a été plus faible que dans toutes nos opérations précédentes, exécutées dans les mêmes conditions de pression et de température.

Les rendements sont assez faibles, sauf dans le cas de WO_3, qui dans nos autres expériences s'était montré peu actif (tabl. XIV, n° 111).

TABLEAU XIV.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS: OXYDES ET ANION DE MÉTAUX LOURDS.

Oxydations en solution alcaline.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
109	5	50 NaOH aq. 10%	45	250	1	$(NH_4)_2MoO_4$	**4**
110	5	50 NaOH aq. 10%	45	250	1	V_2O_5	**2**
111	5	50 NaOH aq. 10%	48	260	1	WO_3	**10**

e) *Produits d'oxydation.*

Nous avons de nouveau constaté la présence de l'acide naphtalique et de l'acénaphtènequinone.

Lorsque les rendements d'oxydation sont élevés, il est possible de séparer une quantité de quinone égale aux 10% de la totalité des produits d'oxydation. La quinone se présente surtout dans les opérations faites en présence de catalyseurs tels que le molybdène, le tungstène ou l'uranium.

5. Essais d'oxydation sous pression, catalyseurs « mixtes ».

(Tableaux XV à XVIII.)

Dans l'introduction à l'exposé de nos expériences, nous avons dit ce que nous entendions par *catalyseurs mixtes*, et nous avons donné les considérations d'ordre théorique qui nous ont fait entreprendre ce dernier chapitre (cf. p. 344 et 345).

Nous indiquerons tout d'abord les conditions expérimentales, pour les oxydations consignées dans le tableau XV, essais comparatifs sur l'action du catalyseur.

Autoclave: A_2.
Agitation durant toute l'opération.
Acénaphtène: 5 gr (n° 123: 10 gr).
Dissolvant: 50 cm^3 (n° 123: 100 cm^3).
Pression initiale d'oxygène: 8 kg/cm^2.
Durée: 1 h (n°s 120 et 123: 6 h).
Catalyseur: 1-2%.

Pour les conditions de température, cf. page 359.

Nous n'indiquerons les conditions expérimentales des essais relevés dans les tableaux XVI à XVIII que dans ces tableaux, car elles sont essentiellement variables.

a) *Action du catalyseur.* (Tabl. XV.)

Nous remarquons que les rendements d'oxydation sont en moyenne assez élevés comparativement à ceux obtenus précédemment; nous atteignons 20%. Nous parvenons donc à quadrupler le taux d'oxydation en prenant $Mn(NO_3)_2$ comme catalyseur. La résinification est toujours considérable. Aux nitrates que nous avons étudiés, nous avons ajouté le nitrite cobaltico-sodique, qui, comme tous les nitrites de métaux lourds, répond à notre définition du catalyseur mixte.

b) *Influence du dissolvant.* (Tabl. XV et XVI.)

Nous ne répéterons pas ce que nous avons déjà dit à propos des trois autres procédés d'oxydation. L'orthodichlorobenzène

TABLEAU XV.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.

Action du catalyseur.

Autoclave A_2. — $C_{12}H_{10}$: 5 gr. — Dissolvant: 50 cm³. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm². — Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H_2O				$C_6H_4Cl_2$			
	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.
		kg/cm²	°	%		kg/cm²	°	%		kg/cm²	°	%
$Th(NO_3)_4$. . .									113	41	300	**10**
$V(NO_3)_5$ ou $V_2O_5+10HNO_3$									114	45	300	**13**
$BiONO_3$. . . .									115	57	310	**12**
$UO_2(NO_3)_2$ . .									116	35	280	**7**
$Mn(NO_3)_2$. . .					117	60	270	**10**	118	37	300	**20**
$Fe(NO_3)_3$. . .	119	23	200	**2**	120	48	250	**7**	121	31	260	**13**
$Ni(NO_3)_2$. . .									122	40	300	**4**
$CoNa_3(NO_2)_6$.					123	20	200	**5**				

est le dissolvant qui nous a permis d'obtenir les meilleurs rendements, comme précédemment, et c'est pour cette raison que nous avons fait ces derniers essais presque uniquement dans ce dissolvant.

Une série d'expériences que nous avons faites avec le nitrate de fer, $Fe(NO_3)_3$, complète notre tableau XV et permet d'intéressantes comparaisons (tabl. XVI).

TABLEAU XVI.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.

Influence du dissolvant.

Autoclave A_2. — Pression initiale d'O_2: 8 kg/cm².

N°	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr	cm³	kg/cm²		h.		%
119	10	—	23	200	1	$Fe(NO_3)_3$	**2**
120	5	50 H_2O	48	250	6	$Fe(NO_3)_3$	**7**
124	10	100 C_6H_5Cl	16	200	6	$Fe(NO_3)_3$	**4**
125	5	50 $C_6H_4Cl_2$	30	250	6	$Fe(NO_3)_3$	**11**

c) *Influence de la durée d'oxydation.*

Comme nous l'avons déjà vu plusieurs fois, il n'est pas possible de tirer une conclusion de nos essais. Deux opérations faites dans les mêmes conditions de pression et de température ont donné des résultats assez semblables; 11% pour une durée de 6 heures et 13% pour une durée de 1 heure. Le catalyseur était dans ce cas le nitrate de fer $Fe(NO_3)_3$ (cf. tabl. XVI, n° 125 et XV, n° 121.)

TABLEAU XVII.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.

Influence de la température.

Pression initiale d'O_2: pour A_2: 8 kg/cm²; pour A_3: 15 kg/cm².

N°	Autoclave	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
		gr	cm³	kg/cm²	°	h.		%
117	A_2	5	50 H_2O	60	270	1	$Mn(NO_3)_2$	**10**
126	A_3	1	4 H_2O	120	320	1	$Mn(NO_3)_2$	**0**
118	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	37	300	1	$Mn(NO_3)_2$	**20**
127	A_3	1	4 $C_6H_4Cl_2$	100	340	1	$Mn(NO_3)_2$	**0**

d) *Influence de la température et de la pression.* (Tabl. XVII.)

Nous avons cherché, en premier lieu, à nous rendre compte jusqu'à quelle température les rendements s'accroissaient, et nous sommes arrivé à la conclusion que, dans nos expériences systématiques, les rendements augmentaient jusqu'à la température de 300°, et qu'au delà la carbonisation détruisait tout l'acénaphtène.

Nous pouvons donc dire que, dans les conditions générales adoptées pour les essais comparatifs entre catalyseurs, le rendement de 20% en produits d'oxydation était un maximum (tabl. XV, n° 118).

Ces conditions étaient celles que nous avons données pages 358 et 359, pour les essais faits dans l'autoclave A_2. Pour les fortes

pressions et les hautes températures nous avons utilisé l'autoclave spécial A_3.

Les conditions expérimentales sont indiquées soit à la page 260, soit dans les tableaux XVII et XVIII.

e) *Influence de la pression initiale d'oxygène.* (Tabl. XVIII).

Nous avons pu constater que, plus la pression initiale d'oxygène est élevée, plus la résinification est grande. Nous avons déjà vu que dans certains cas (en l'absence de dissolvant) il y avait carbonisation et même combustion explosive. Nous avons donc fait des essais dans des conditions aussi inoffensives que possible: la pression initiale d'oxygène permettait l'introduction dans l'autoclave d'une quantité de ce gaz inférieure de 50% à celle nécessaire à transformer la totalité de l'acénaphtène en acide naphtalique. Nous n'avons pas dépassé la température de 150° pour éviter des élévations brusques de la pression. Les résultats donnés dans le tableau XVIII montrent nettement que les rendements, dans ces conditions spéciales, sont inférieurs à ceux obtenus dans les conditions générales (tabl. XV).

TABLEAU XVIII.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.

Influence de la pression initiale d'oxygène.

N°	Autoclave	$C_{12}H_{10}$	Dissolvant	P. initiale O_2	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
		gr	cm³	kg/cm²	kg/cm²	°	h.		%
113	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	8	41	300	1	$Th(NO_3)_4$	**10**
128	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	5	18	250	2	$Th(NO_3)_4$	**15**
114	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	8	45	300	1	$V(NO_3)_5$ ou	**13**
129	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	5	32	300	1	$V_2O_5 + 10HNO_3$	**15**
130	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	3	44	310	3	$Mn(NO_3)_2$	**24**
118	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	8	37	300	1	$Mn(NO_3)_2$	**20**
131	A_2	5	50 $C_6H_4Cl_2$	15	18	150	3	$Mn(NO_3)_2$	**8**
132	A_3	1	4 $C_6H_4Cl_2$	40	53	150	4	$Mn(NO_3)_2$	**5**

Nous avons fait d'autres essais avec de faibles pressions initiales d'oxygène, 5 kg/cm² pour 5 gr d'acénaphtène, et bien que la quantité d'oxygène ait été inférieure de plus de 50% à celle que nécessite la transformation de l'hydrocarbure en acide naphtalique, nous avons obtenu de bons rendements et même le maximum absolu de 24% (tabl. XVIII, nº 130). Dans ces opérations la température était élevée, 300°, comme dans le cas de nos expériences comparatives sur les divers nitrates de métaux lourds.

Nous pouvons donc dire qu'il y a et une température optimum (environ 300°, pour les opérations faites dans l'orthodichlorobenzène) à laquelle correspond une pression bien déterminée, et une pression initiale d'oxygène optimum (3 à 5 kg/cm²) qui permettent d'atteindre les plus hauts rendements d'oxydation.

Il est intéressant de relever le fait que le nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2$ a toujours eu une activité catalytique supérieure à celle de tous les catalyseurs que nous avons étudiés, et c'est pourquoi nous l'avons employé dans des oxydations catalytiques spéciales.

f) *Produits d'oxydation.*

Nous avons identifié l'acide naphtalique et l'acénaphtènequinone; ce dernier corps se forme dans la proportion maximum de 10% des produits d'oxydation.

CONCLUSIONS

1. L'étude de la bibliographie de l'oxydation de l'acénaphtène (comparée à celle de l'anthracène) nous montre que deux procédés d'oxydation n'ont pas encore été étudiés:

L'oxydation électrolytique.
L'oxydation en phase dissoute par l'oxygène sous pression.

2. La méthode de Graebe et Gfeller pour la séparation des produits d'oxydation de l'acénaphtène, ne peut pas s'appliquer au cas où il reste de fortes quantités de l'hydrocarbure non attaquées.

Nous proposons l'extraction de l'acide naphtalique par l'acide chlorhydrique à 15% bouillant, qui empêche l'acénaphtène de passer à l'état colloïdal.

3. En solution, l'acénaphtène ne subit aucune attaque de la part de l'oxygène à la pression atmosphérique. La présence d'un catalyseur amène la formation de très faibles quantités d'acide naphtalique (<2%).

4. En l'absence de dissolvant, l'acénaphtène est carbonisé par l'action de l'oxygène sous pression. Il ne se forme que très peu d'acide naphtalique (à 200°, au maximum 5% de la quantité théorique).

5. Le facteur température est le plus important: plus la température est élevée, plus le rendement d'oxydation est grand; la résinification suit aussi la même progression. Il existe cependant une température au-dessus de laquelle il n'y a plus oxydation, mais uniquement carbonisation de l'acénaphtène.

6. L'action du dissolvant consiste à empêcher la carbonisation de l'acénaphtène. Les dissolvants les mieux appropriés à nos expériences ont été le chlorobenzène et l'orthodichlorobenzène. Ils nous ont permis de travailler à 300° et d'atteindre le rendement maximum de 24%.

7. L'augmentation de la durée d'oxydation au delà de 1 heure n'a pas d'influence très appréciable sur les rendements; cette augmentation détermine généralement une plus forte résinification de l'acénaphtène.

8. L'augmentation de la pression initiale d'oxygène n'est que défavorable, et ne provoque que carbonisation ou explosion. Il y a une pression initiale d'oxigène optimum (3-5 kg/cm^2), qui permet d'atteindre les plus hauts rendements d'oxydation (24%) par diminution de la résinification.

9. L'action catalytique des oxydes d'azote n'est pas très considérable. L'augmentation des rendements d'oxydation atteint 10%. Le taux d'oxydation se trouve triplé. Rendement maximum: 15% ($NaNO_2$). Les oxydes d'azote ont une action catalytique prépondérante dans la phase liquide.

10. La nature chimique des corps générateurs d'oxydes d'azote n'exerce pas d'influence sur l'action catalytique de ces oxydes.

11. Les oxydes de métaux lourds ou les sels alcalins de leurs acides à leur plus haut degré d'oxydation, n'ont pas d'action catalytique supérieure à celle des oxydes d'azote. Rendement maximum: 15% ($Na_2U_2O_7$). Ces catalyseurs n'ont d'action que dans la phase liquide.

12. Les nitrates de métaux lourds, *catalyseurs mixtes*, peuvent exercer une action dans les phases liquide et gazeuse, car ils dégagent des oxydes d'azote en milieu acide ou non et sont un apport de métal lourd. Nous avons obtenu le rendement maximum de 24% ($Mn(NO_3)_2$).

13. Le nitrate de manganèse, $Mn(NO_3)_2$ s'est montré le plus actif de nos catalyseurs et nous a permis d'obtenir les meilleurs rendements d'oxydation (24%).

14. Les produits d'oxydation qui se forment sont l'acide naphtalique et l'acénaphtènequinone, ce dernier ne se formant qu'en faibles proportions (10% de la quantité totale des produits d'oxydation).

15. L'acénaphtène, malgré sa chaîne —CH_2—CH_2—, est assez difficilement oxydable. En présence d'oxygène sous pression, il est résinifié très considérablement dès 150° et ne s'oxyde que peu même en présence de catalyseurs. Sa molécule est la plupart du temps détruite dès qu'elle est attaquée par l'oxygène. A de hautes températures, et sous de fortes pressions d'oxygène, l'acénaphtène se carbonise ou fait explosion.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. M. Berthelot, *Ann. chim.* (4) *12*, 226 (1867); *Bl.* (2) *7*, 282 (1867); *Bl.* (2) *8*, 245 (1867); *C. r. 65*, 507 (1867); *A. Suppl. 5*, 372 (1867).
2. C. Graebe, *A. 163*, 364 (1872); *B. 5*, 15 (1872).
3. F. Quincke, *B. 20*, 609 (1887).
4. Gesellschaft für Teerverwertung, DRP. 277110 (1913). *C. 1914*, II, 597.
5. D. F. Gould, Barrett C°, EP. 172937 (1921); *C. 1922*, II, 700. AP. 1481197 (1922); *C. 1924*, II, 1633. EP. 206484 (1923); *C. 1924*, II, 1633. FP. 571908 (1923); *C. 1924*, II, 1633.
6. A. Behr et W. A. van Dorp, *B. 6*, 60 (1873); *A. 172*, 266 (1874).
7. E. Bamberger et M. Philip, *B. 20*, 237 (1887).

8. C. Graebe, *B. 20*, 657 (1887).
9. C. Graebe et E. Gfeller, *B. 25*, 653 (1892); *A. 276*, 1 (1893).
10. C. Graebe et M. Leonhardt, *A. 290*, 217 (1896).
11. M. Blumenthal, *B. 7*, 1092 (1874).
12. A. Behr et W. A. van Dorp, *B. 6*, 753 (1873); *A. 172*, 276 (1874).
13. R. Marquis, *C. r. 182*, 1227 (1926).
14. J. Walter, DRP. 168291 (1904); *C. 1906*, I, 1199.
15. M. Dennstedt et F. Hassler, DRP. 203848 (1907); *C. 1908*, II, 1750.
16. J. Weiss et C. Down, Barrett C°. AP. 1377354 (1920); *C. 1921*, IV, 513. EP. 165076 (1921); *C. 1922*, II, 1140.
17. G. Bailey et A. Craver, Barrett C°, AP. 1439500 (1920); *C. 1924*, I, 2823.
18. I. G. Farbenindustrie, DRP. 428088 (1921); *C. 1926*, II, 1101; DRP. 441163 (1922); *C. 1927*, I, 2136.
19. H. Lewis, National Aniline and Chemical C°, AP. 1649833 (1921); *C. 1928*, I, 846.
20. A. O. Jaeger, Selden C°, FP. 649292 (1927); *C. 1929*, II, 1220; EP. 296071 (1927); *C. 1929*, I, 1723; EP. 318617 et 8 (1929); FP. 680100 et 680541 (1929); *C. 1930*, I, 3357.
21. A. O. Jaeger et R. Norton, Selden C°, AP. 1844390, 1 et 2 (1932); *C.A. 26*, 1947 (1932).
22. Badische Anilin und Soda Fabrik, DRP. 268049 (1909); *C. 1914*, I, 200.
23. Griesheim Elektron, DRP. 283213 (1913); *C. 1915*, I, 863; DRP. 284083, 4 et 284179 (1914); *C. 1915*, I, 1289.
24. Meister, Lucius und Brüning, DRP. 292681 (1914); *C. 1916*, II, 208.
25. H. Schrader, *C. 1921*, I, 537.
26. Worms AG., EP. 156538 (1921); *C. 1921*, II, 1065; FP. 528560 (1920), et 25137 (1921); Schwz. P. 91564 (1920); DRP. 350494 (1920).
EP. 169145 (1921); *C. 1922*, II, 145; Holl. P. 7521 (1920); Schwed. P. 54021 (1921); AP. 1466683 et 1467258 (1923).
Holl. P. 5401 (1919); *C. 1921*, II, 560; EP. 156215 (1918).
EP. 156540 (1921); *C. 1921*, IV, 262; FP. 406245 (1918); 406777 et 8 (1919), 528373 (1920); Schwz. P. 84262 (1919); et 91090 (1920); Schwed. P. 48662 et 53744 (1920), 54835 (1921).
27. I. G. Farbenindustrie, FP. 676826 (1929); *C. 1930*, I, 3831; EP. 331100 (1929); *C. 1930*, II, 2186.
28. C. E. Senseman et O. A. Nelson, *Ind. eng. Ch. XV*, 521 (1923).
29. A. Fontana et F. M. Perkin, *C. 1904*, II, 708.
30. P. Mondain-Monval et B. Quauquin, *Ann. Ch. 15*, 309 (1931).
31. J. Binapfl, I. G. Farbenindustrie, DRP. 537434 et 539476 (1929); *C. 1932*, I, 1000.