

**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 15 (1933)  
  
**Artikel:** Recherches sur l'action catalytique des oxydes d'azote dans l'oxydation de l'acénaphène par l'oxygène sous pression  
**Autor:** Paillard, H. / Duckert, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-740609>

### **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:** 22.02.2026

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

façon certaine. Il est même possible que les sections non maciées paraissant correspondre à l'orthose appartiennent en réalité à un microcline sans macles visibles, comme nous l'avons déjà observé dans les gneiss du Simplon <sup>1</sup>.

*Genève, Laboratoire de Minéralogie  
de l'Université.*

**H. Paillard et R. Duckert.** — *Recherches sur l'action catalytique des oxydes d'azote dans l'oxydation de l'acénaphène par l'oxygène sous pression.*

L'acénaphène (I), extrait du goudron de houille, présente dans sa molécule un noyau susceptible d'être facilement oxydable.

En 1874, Behr et van Dorp <sup>2</sup> s'occupent de cette réaction, mais c'est à Graebe et à ses élèves <sup>3</sup> que l'on doit une étude complète de l'oxydation de l'acénaphène à l'aide du permanganate de potassium ou du bichromate de sodium ou de potassium, ainsi que la détermination de la constitution des dérivés obtenus. Le tableau suivant en donne un résumé: (voir tableau page suivante)

La bisacénaphtylidènedione (II), l'acénaphènequinone (III), et l'acide ou l'anhydride naphthalique (IV) offrent un certain intérêt pour la préparation de colorants. Aussi, en 1922, divers industriels, en particulier la Selden Co <sup>4</sup> et la Barrett Co <sup>5</sup> ont breveté un procédé d'oxydation catalytique de l'acénaphène (et d'autres carbures aromatiques) en phase gazeuse. Les produits qui prennent naissance dans ces conditions (température

<sup>1</sup> M. GYSIN. *Les Mines d'or de Gondo*, page 26. Matér. Géol. Suisse, série géotech., XV<sup>e</sup> livraison.

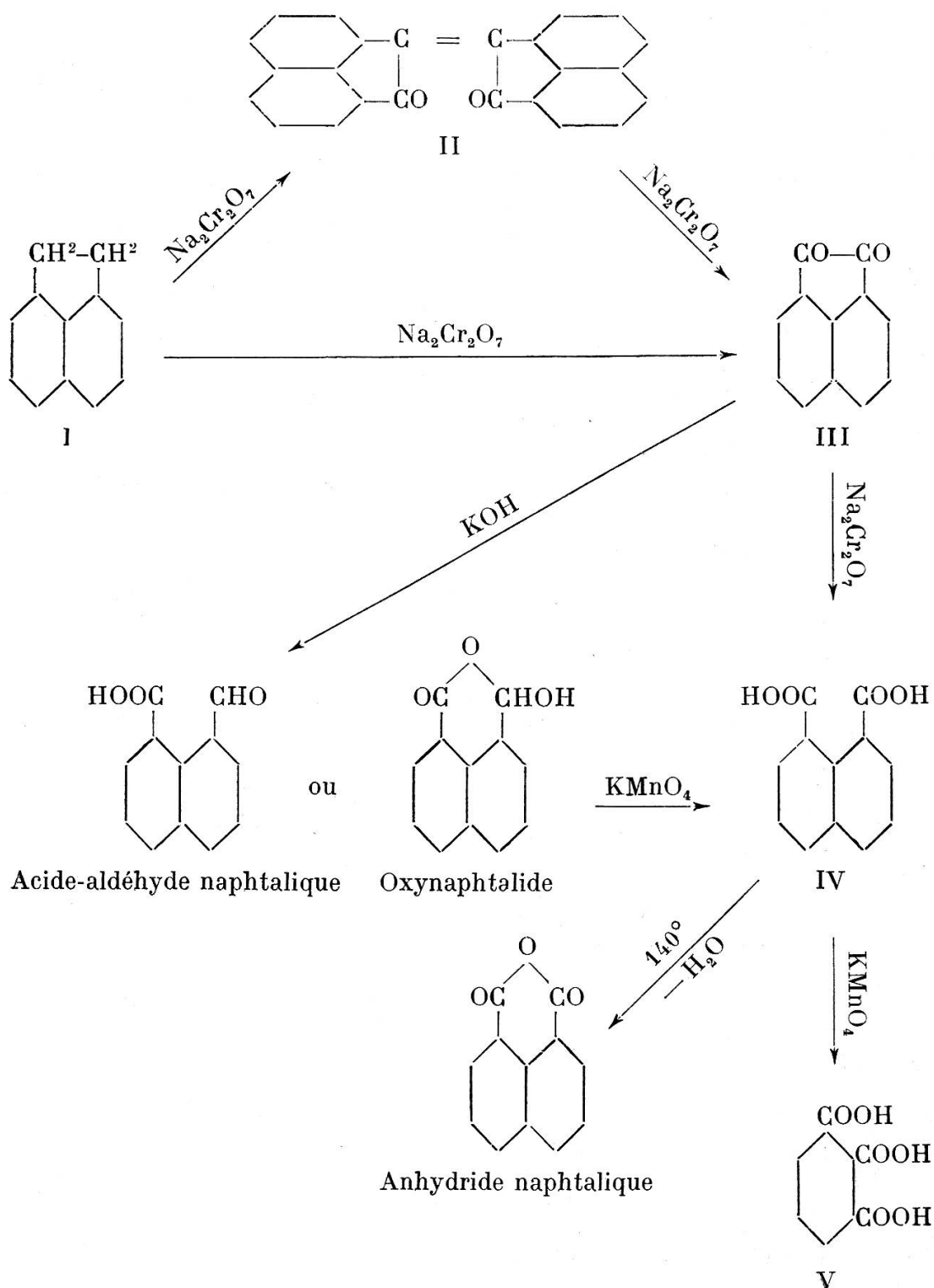
<sup>2</sup> A. 172, 263, 1874.

<sup>3</sup> B. 20. 657. 1887, et 25. 652. 1892; A. 276. 1. 1893, et 290. 217. 1896.

<sup>4</sup> EP. 296071, 1927 (C. 1930, I. 1723). EP. 318617 et 318618, 1929 (C. 1930, I. 3357). AP. 1844390, 1844391 et 1844392, 1932 (Ch. Abstracts 1932, 1947).

<sup>5</sup> EP. 165076, 1921 (C. 1922, II. 1140). AP. 1439500, 1920 (C. 1924, I. 2823).

de 300°) sont presque uniquement l'acénaphtènequinone et l'anhydride naphtalique, en proportions que l'on peut faire varier largement en modifiant les différents facteurs du mode



opératoire (température, nature du catalyseur, débit d'air et de carbure) <sup>1</sup>. Dans certains cas, l'oxydation peut aller jusqu'à l'acide hémimellique (V), l'acide maléique ( $\text{CO}_2\text{H} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ ) et leurs anhydrides, avec destruction plus ou moins complète du noyau benzénique <sup>2</sup>.

Un autre procédé catalytique appliqué à la transformation de l'anthracène en anthraquinone est l'objet, entre autres, de brevets de la Badische <sup>3</sup>, et consiste à travailler avec l'hydrocarbure dissous dans un dissolvant tel que l'acide acétique, dans une atmosphère d'oxygène comprimé; comme catalyseur, on a préconisé les oxydes d'azote introduits sous la forme de nitrite de sodium ou même de nitrites organiques <sup>4</sup>.

Il était donc intéressant d'étendre cette dernière méthode à l'acénaphène et de comparer les résultats obtenus à ceux observés en phase gazeuse.

Nos premières recherches ont donc porté sur l'oxydation de cet hydrocarbure à l'état fondu ou dissous, par l'oxygène sous pression en présence de différents nitrites ou autres corps producteurs d'oxydes d'azote.

Les points suivants ont fait l'objet d'étude systématique:

Influence du catalyseur,  
Influence de la température,  
Influence du dissolvant,  
Influence de la durée d'oxydation,  
Influence de la pression d'oxygène.

#### *Conditions d'expérience.*

Nous avons fait ces oxydations en autoclave d'acier chauffé électriquement et muni à l'intérieur d'une gaine en verre pyrex pour éviter tout contact des produits de réaction avec le fer.

<sup>1</sup> DRP. 428088, 1921 (C. 1926, II. 1101) et DRP. 441163, 1922 (C. 1927, I. 2136).

<sup>2</sup> EP. 165076 et AP. 1439500 Barrett. EP. 318617 et 318618 Selden.

<sup>3</sup> DRP. 268049, 1909 (C. 1914, I. 200).

<sup>4</sup> DRP. 256623, 1911, MLB. (C. 1913, I. 973). EP. 156215, 1918, Worms (C. 1921, II. 962). EP. 156538, 1921, Worms (C. 1921, II. 1065). EP. 169145, 1921, Worms (C. 1922, II. 145).

L'appareil était monté sur une secoueuse permettant une agitation pendant toute la durée de l'opération.

Acénaphène . . . . .	10 g.
Dissolvant . . . . .	100 cm <sup>3</sup>
Pression d'oxygène . . .	8 Kg/cm <sup>2</sup>
Catalyseur . . . . .	1-5 %

L'analyse a été faite de la façon suivante:

Extraction de l'acide naphthalique par le carbonate de sodium et précipitation de cet acide par l'acide chlorhydrique.

Extraction de la quinone par le bisulfite de sodium, suivie de la destruction de la combinaison bisulfite par l'acide sulfurique.

### *Résultats expérimentaux.*

#### *1. Influence du catalyseur.*

L'acénaphène liquéfié ou dissous se carbonise et résinifie considérablement par l'action de l'oxygène sous pression. Il ne se forme que très peu d'acide naphthalique. Rendement maximum 5%.

La présence d'oxydes d'azote comme catalyseur n'augmenta pas fortement le pourcentage des produits d'oxydation; cette augmentation varie entre 4 et 7% au plus.

Le taux d'oxydation se trouve par contre doublé.

Par exemple, à 250°, dans l'orthodichlorobenzène, sans catalyseur nous avons obtenu 5% de produits d'oxydation.

Avec comme catalyseur

NO <sub>2</sub> et Fe . . . . .	13 %
NaNO <sub>2</sub> . . . . .	11 %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> et Cu . . . . .	9 %

La nature chimique du corps générateur d'oxydes d'azote n'influe pas sur l'action catalysante des dits oxydes, à condition de ne pas posséder d'atome de métal lourd dans sa molécule.

Nous avons étudié:

NaNO<sub>2</sub> (en présence de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H ou HNO<sub>3</sub>),  
HNO<sub>3</sub> concentré,  
C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, nitrite d'isoamyle,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, nitrobenzène,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> et Cu.

Dans le cas où le corps générateur d'oxydes d'azote contient des atomes métalliques lourds dans sa molécule, il faut tenir compte, dans le calcul des rendements, que les oxydes d'azote et le métal lourd exercent leur action catalytique simultanément, d'où une activité plus grande du catalyseur complexe.

Par exemple  $\text{NaNO}_2$  avec  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{CoNa}_3(\text{NO}_2)_6$ .

## 2. *Influence de la température.*

Nous pouvons dire, nous basant sur nos expériences, que c'est le facteur primordial:

Plus la température est élevée, plus le rendement en produits d'oxydation est élevé aussi, mais encore plus la résinification est grande.

C'est ici qu'interviennent deux facteurs secondaires, mais très importants: le dissolvant et la durée d'oxydation.

## 3. *Influence du dissolvant.*

Le dissolvant quel qu'il soit, empêche presque totalement la carbonisation de l'acénaphène et diminue fortement la résinification.

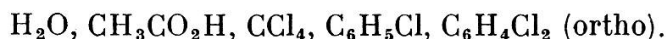
Par exemple, à  $250^\circ$  sans dissolvant, il y a carbonisation complète et dégagement de  $\text{CO}_2$ . Avec un dissolvant, on n'observe qu'une simple résinification.

En conséquence, un dissolvant bien choisi permettra d'opérer à plus haute température ce qui amènera une augmentation des rendements d'oxydation. La limite est donnée, pour l'élévation de la température, et pour chaque dissolvant, par la tension de vapeur de ce dissolvant à la température considérée.

Le dissolvant devra pratiquement satisfaire à deux conditions:

- a) Résister à l'action de l'oxygène et du catalyseur;
- b) Ne pas avoir une tension de vapeur trop élevée à de hautes températures ( $300^\circ$ ).

Nous avons étudié les dissolvants suivants:



Le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ) est inemployable car l'oxygène sous pression le détruit avec formation de phosgène ( $\text{COCl}_2$ ) et forte élévation de pression ( $40 \text{ kg/cm}^2$ ).

L'eau ne dissolvant pas l'acénaphène, ne peut être qu'un milieu d'émulsion, à condition d'agiter l'autoclave. Le seul avantage de l'eau réside dans son indifférence à l'action de l'oxygène.

L'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) excellent dissolvant, a l'inconvénient d'être très corrosif.

Les dissolvants les mieux adaptés à nos recherches sont le monochlorbenzène et l'orthodichlorbenzène, permettant de travailler à  $300^\circ$ , ce qui nous a permis d'obtenir le rendement maximum de 13%.

#### 4. *Influence de la durée d'oxydation.*

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 est plus longue.

Si l'on opère avec un dissolvant, le facteur durée ne semble jouer qu'un rôle peu important. En effet, les variations du pourcentage des produits d'oxydation sont très faibles (1 à 2%) que l'opération dure une ou six heures.

#### 5. *Influence de la pression d'oxygène.*

L'augmentation de la pression d'oxygène ne provoque qu'une plus forte carbonisation de l'acénaphène et peut amener une combustion explosive, dans les conditions suivantes:

Pas de dissolvant, température  $150^\circ$ , pression d'oxygène  $50 \text{ kg/cm}^2$ .

### *Conclusions.*

L'étude de l'action catalytique des oxydes d'azote, dans l'oxydation de l'acénaphène par l'oxygène sous pression, nous permet de déduire les conclusions suivantes:

1. En solution, l'acénaphène ne subit aucune action de la part de l'oxygène à la pression atmosphérique.

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

3. L'action catalytique des oxydes d'azote est très faible. L'augmentation du rendement en produits d'oxydation est de 4 à 7%. Le taux d'oxydation est par contre doublé.

4. La nature chimique du corps générateur d'oxydes d'azote n'exerce aucune influence sur l'action catalytique de ces oxydes.

5. Le facteur température est le plus important. Plus la température est élevée, plus le rendement d'oxydation est grand. La limite est donnée par la température à laquelle le mélange fait explosion.

6. L'action du dissolvant consiste à éviter la carbonisation de l'acénaphène. Des dissolvants tels que le monochlorbenzène et l'orthodichlorbenzène permettent de travailler à une température de 300° et d'atteindre le rendement d'oxydation maximum, soit 13%.

7. La durée d'oxydation n'a pas d'influence appréciable sur les rendements.

8. L'augmentation de la pression d'oxygène n'est que défavorable, et ne provoque que carbonisation ou explosion.

9. Les produits d'oxydation obtenus sont l'acide naphthalique et l'acénaphènequinone, ce dernier ne se formant qu'en faibles proportions.

10. L'acénaphène malgré sa chaîne  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  est difficilement oxydable, et lorsqu'il est attaqué, il l'est la plupart du temps si profondément que cette attaque équivaut à une destruction de la molécule.

\* \* \*

Des essais sont en cours avec d'autres catalyseurs: nous nous proposons également de reprendre l'étude de quelques-uns des produits d'oxydation.