

EUR 3496 f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

LIBRARY

**PREPARATION DE MOLECULES MARQUÉES PAR
IRRADIATION GAMMA**

Rapport final

par

R. CONSTANT, R. LECOCQ, F. PROVOOST et P. VASILESCU
(C.E.N.)

1967



Rapport préparé par le C.E.N.
Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire, Mol - Belgique

Contrat Euratom N° 085-64-11 RISB

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privatifs;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4e page de couverture

au prix de FF 10.—

FB 100.—

DM 8.—

Lit. 1250

7.25

Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.

Imprimé par Smeets
Bruxelles, juillet 1967

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

EUR 3496 f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**PREPARATION DE MOLECULES MARQUÉES PAR
IRRADIATION GAMMA**

Rapport final

par

R. CONSTANT, R. LECOQ, F. PROVOOST et P. VASILESCU
(C.E.N.)

1967



Rapport préparé par le C.E.N.
Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire, Mol - Belgique

Contrat Euratom N° 085-64-11 RISB

RESUME

Sous l'influence de l'irradiation gamma du mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, on constate la formation de diverses substances, qui peuvent être séparées en trois phases : la phase condensable à -78°C , contenant une vingtaine de produits avec différentes fonctions organiques, la phase non condensable à -78°C qui contient comme principaux produits formés l'éthane et l'oxyde de carbone, et la phase polymère du type « polycétène ».

Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse pour l'identification et pour le dosage des produits formés, condensables et non condensables à -78°C . On a eu recours à la spectroscopie infrarouge pour l'analyse de la fraction polymère. Lors de l'utilisation de $^{14}\text{CO}_2$, on a détecté les composés marqués à l'aide d'une chambre d'ionisation associée à l'appareil de chromatographie.

Parmi toutes les substances formées au cours de la radiolyse du système $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, deux d'entre elles présentent un intérêt particulier : l'acétone et la méthyl-éthyl-cétone, qui représentent à elles seules environ 70 % de la phase condensable à -78°C .

A partir de cette observation, nous avons étudié l'influence de certains paramètres (rapport molaire, pression, dose totale absorbée, température, présence d'additifs solides ou gazeux) sur la radiolyse du mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, en autoclave ou en ampoules de

Il a été possible d'améliorer les rendements de formation des cétones; ceux-ci croissent en effet dans l'ordre des techniques d'irradiation reprises ci-dessous :

- irradiation en phase homogène : basse pression (< 20 atm),
- irradiation en phase homogène : pression élevée (> 40 atm),
- irradiation en présence d'additifs solides (basse pression),
- irradiation en présence d'additifs gazeux (pression élevée).

On a obtenu un rendement optimum en acétone et en méthyl-éthyl-cétone en irradiant à la température ambiante et à une dose de 10 Mrads un mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ (rapport molaire : 13) à une pression partielle de 40 atm et en présence de 50 % de xénon.

D'autre part, lors de considérations sur le mécanisme de formation et de radiolyse de l'éthane et de l'acétone, on a pu montrer que la radiolyse de ce dernier composé est fort importante. La possibilité d'application de cette étude à la production de l'acétone est suggérée par irradiation du mélange $^{14}\text{CO}_2 - \text{CH}_4$.

TABLE DES MATIERES

I. Introduction	5
II. Partie expérimentale	7
1. Technique opératoire	7
1.1. Produits	5
1.2. Remplissage de la bombe et des ampoules	10
1.3. Irradiations en présence de faibles quantités d'acétone ou de CO	10
1.4. Récupération des produits de la radiolyse	11
1.5. Irradiations Dosimétrie. Expression des rendements	11
1.6. Irradiations dans un autoclave métallique	12
1.7. Spectroscopie infra-rouge	12
2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse	13
2.1. Conditions expérimentales	13
2.2. Chambre à ionisation associée au chromatographe	16
2.3. Analyse qualitative des produits formés	17
2.4. Analyse quantitative	18
3. Analyse de la fraction polymère par spectroscopie infra- rouge	18
III. Résultats et discussion	23
1. Influence de la pression	23
2. Influence de la dose	24
3. Influence du rapport molaire $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$	25
4. Irradiations en présence de $^{14}\text{CO}_2$	25
5. Influence de la température	25
6. Influence des additifs gazeux	26
6.1. Gaz rares	26
6.2. Oxyde de carbone	30
6.3. Ethane	30
6.4. Ethylène	31
7. Influence des additifs solides	31
7.1. Nature de l'additif	32

7.2. Emploi de silicagels d'origines différentes	33
7.3. Traitement préalable du silicagel	33
7.4. Influence de la quantité de silicagel	34
7.5. Rapports molaires $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ et $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 / \text{SiO}_2$	35
8. Essais pour éviter la radiolyse des produits formés	35
9. Quelques considérations sur le mécanisme de la radiolyse	36
10. Quelques considérations sur les rendements obtenus par différents systèmes d'irradiation	41
IV. Conclusions	44
V. Bibliographie	46
VI. Tableaux et figures	49

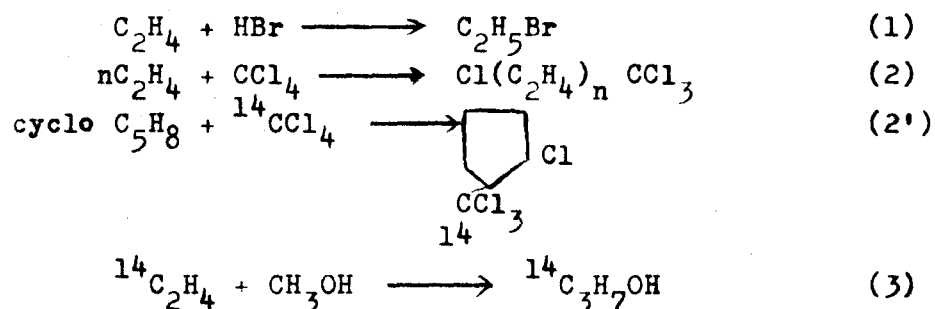
PREPARATION DE MOLECULES MARQUEES PAR IRRADIATION GAMMA⁺

I. INTRODUCTION

Ce rapport décrit les recherches effectuées dans le cadre du Contrat EURATOM - CEN, n° 085/64/11 RISB, dont le but est d'étudier la possibilité de préparer certaines molécules marquées par irradiation gamma de mélanges gazeux de composés marqués simples et peu coûteux.

On peut diviser les réactions chimiques initiées par irradiations en deux catégories : les réactions à G élevé et les réactions à G faible ($G < 10$). Dans la première catégorie apparaissent surtout les réactions en chaîne (exothermiques) qui peuvent conduire à des produits de base intéressants en vue de synthèses ultérieures.

Parmi les exemples suivants, le premier est déjà en exploitation :



Les réactions à G faible (endothermique et exothermique) ne sont actuellement rentables en production chimique que dans des cas bien particuliers : irradiations dans des réacteurs chiminucéaire et un marché favorable (4).

Cependant, dans le domaine de la production des molécules marquées, les critères économiques sont nécessairement

⁺Manuscrit reçu le 22 mai 1967

beaucoup moins sévères car le prix de vente est spécifiquement élevé et il croit très rapidement avec la complexité du composé. Nous nous sommes attachés à l'étude du couple $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ qui, sous l'influence du rayonnement, conduit à travers des réactions à G faible, à la production de divers composés dont les principaux sont : des cétones (acétone et méthyl-éthyl-cétone), des esters (acétate d'éthyle), l'éthane et l'oxyde de carbone.

La littérature est assez peu abondante sur ce domaine et la majorité des études ont toutes une portée extrêmement limitée (5) (6) (7).

Nous avons poursuivi, après une première étude d'orientation (8) l'examen de l'influence de certains paramètres (dose totale absorbée, pression, température, présence d'additifs) sur la radiolyse du mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, afin de déterminer la nature et le rendement des principaux produits formés. Une connaissance plus approfondie du mécanisme de la réaction et de l'influence de ces paramètres devrait en effet permettre de mettre au point des méthodes simples et rentables pour la production de certaines molécules marquées.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Technique opératoire

1.1. Produits

1.1.1. Gaz

Tous les gaz utilisés ont été fournis par la S.A. "L'Air Liquide".

Méthane CH₃8 (99,98 %)

Anhydride carbonique N48 (99,9985 %)

Oxyde de carbone N40 (99,99 %)

Ethane CH₃5 (99,95 %)

Argon N48 (99,998 %)

Krypton N45 (99,995 %)

Xenon N45 (99,995 %)

Ethylène CH₃5 (99,95 %)

1.1.2. Additifs solides

1.1.2.1. Préparations et caractéristiques

- Silicagel CS 1/174 et CS 1/184 (14 - 20 mesh)

Le silicagel a été formé par précipitation de silicium sous forme d'hydroxyde, lavé, séché et calciné (500°C). Le degré d'hydratation dépend du mode et de la température de préparation.

Cet additif a une structure microporeuse, et la surface spécifique, déterminée par la méthode BET est de 625 m²/g. Le volume des pores est de 0,32 ml/g (9).

- Silicagel ORCL (50 - 100 mesh)

Ce produit est préparé par Organic Research Chemicals Ltd.

- LMS 5A (Linde Molecular Sieves) (14 - 20 mesh)

Est un alumino silicate de calcium préparé par Union Carbide.
La surface spécifique est de $365 \text{ m}^2/\text{g}$ (9).

- ZnO et MgO

Cette préparation a été décrite par LUNSFORD (10). De la poudre de MgO ou ZnO p.a. en suspension dans l'eau est bouillie pendant 3 heures environ, jusqu'à la formation d'une pâte ; on en fait des granules avec une seringue hypodermique, qu'on chauffe à 100°C . Ces granules sont ensuite dégazés sous haut vide.

Le volume propre de ces additifs a été déterminé à partir de leur densité.

La surface spécifique de l'oxyde de zinc est de $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$ (9) ; elle n'est pas exactement connue pour l'oxyde de magnésium. Comme il s'agit ici de poudres fines non microporeuses, la surface est donc très probablement de l'ordre de 1 à $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

- Silice dopée par oxyde de fer ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

12 g de silicagel CS 1/174 sont mélangés avec 10 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, dissous dans 50 ml H_2O . Après 24 heures de contact, on filtre le mélange, on sèche le solide pendant 24 heures à 100°C , puis on le calcine 24 heures à 500°C , dans un four. De cette façon, l'additif contient environ 2 moles % de fer, et sa surface reste semblable à celle du support de silicagel (11).

1.1.2.2. Emploi des additifs

Tous les additifs sont pesés, puis soigneusement dégazés dans les ampoules de quartz mêmes. Les températures sont citées dans les tableaux.

1.1.2.3. Adsorption du CO_2 , du CH_4 et de l'acétone à basse pression

Afin de comparer les différents additifs, on a mesuré le pouvoir d'adsorption du CO_2 et du CH_4 à basse pression.

Le tableau VI donne les résultats obtenus.

La fig. 1 représente le montage expérimental utilisé. On introduit dans le volume V_1 soit une pression de 40 cm Hg de CO_2 , soit 13,4 cm Hg de méthane. Les résultats d'adsorption exprimés en % de moles de gaz sont calculés à partir de la pression résiduelle obtenue après avoir ouvert les robinets a et b afin de mettre le gaz en contact avec l'additif. L'adsorption de l'acétone en petite quantité (10^{-4} moles) est de 100 % pour les quatre additifs à la température du laboratoire.

1.1.2.4. Adsorption du CO_2 et du CH_4 à pression élevée

On a déterminé l'isotherme d'adsorption du CO_2 , du CH_4 et des mélanges de CO_2/CH_4 de rapports 3/1 et 1/3 sur le silicagel CS 1/184 (fig. 2) dégazé à 400°C pendant 48 h.

Pour le CO_2 , on obtient une courbe sigmoïde qui correspond généralement à une adsorption en couches multi-moléculaires. L'important accroissement constaté à partir de 5 kg/cm^2 est très probablement dû au phénomène de condensation capillaire qui vient s'ajouter à celui de l'adsorption (12).

L'adsorption de CH_4 augmente progressivement avec la pression.

Pour le mélange ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 3/1$), la courbe a la même allure que celle du CO_2 pur, et pour le rapport ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/3$), l'allure du méthane pur.

On a essayé de déterminer la composition de la phase adsorbée à haute pression. Après avoir rapidement détendu le mélange, on récupère le gaz par chauffage et on l'analyse. La composition de la phase adsorbée vaut respectivement 90/1 et 3/1 pour les mélanges CO_2/CH_4 de départ 3/1 et 1/3. La composition de la phase gazeuse vaut respectivement 1/4 et 1/2. On voit que les compositions des deux phases sont très différentes de celle du mélange introduit et que le CO_2 est beaucoup plus fortement adsorbé que le CH_4 .

1.2. Remplissage de la bombe et des ampoules

La rampe à vide utilisée est représentée schématiquement par la fig. 1. On fixe la bombe en E, les ampoules de quartz en M. La quantité de gaz introduite est déterminée en mesurant sa pression dans le volume connu V_1 . Il est ensuite condensé dans l'ampoule (ou la bombe) refroidie à l'azote liquide à travers un piège A ou H refroidi à -78°C destiné à retenir les vapeurs de mercure.

1.3. Irradiation des ampoules contenant de faibles quantités d'acétone ou d'oxyde de carbone

L'introduction dans les ampoules en quartz de petites quantités d'acétone ($< 15 \mu\text{moles}$) s'est révélée assez délicate. A la suite de nombreux essais, on a finalement utilisé la méthode suivante : après avoir convenablement dégazé l'acétone par distillations répétées sous vide, on en introduit une pression de 3 cm Hg dans l'ampoule A de volume connu (fig. 3). On ferme le robinet, puis on plonge la partie b dans de l'azote liquide et on scelle le capillaire en X. Afin d'éviter la décomposition de l'acétone sous l'effet de la chaleur, il est important de laisser refroidir le scellage de l'ampoule avant de la retirer de l'azote liquide. Comme on utilise une pression constante, la quantité d'acétone adsorbée sur les parois de l'ampoule est proportionnelle à son volume. Un étalonnage ultérieur doit permettre d'en tenir compte.

L'ampoule remplie est introduite dans les ampoules en quartz et son break-seal est cassé après le remplissage avec le mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

L'introduction de faibles quantités d'oxyde de carbone est réalisée par une technique analogue : on introduit dans l'ampoule à break-seal de volume connu (fig. 3), une pression d'oxyde de carbone inférieure à 1 atm. et on scelle en X.

II

1.4. Récupération des produits de la radiolyse

On fixe l'ampoule ou la bombe irradiée en E (fig. 1). Les produits qui s'y trouvent sont détendus à travers le piège H refroidi à -78°C vers un piège B refroidi à -196°C . Les gaz résiduels sont pompés de DE vers B au moyen de la pompe Toepler.

Les produits condensés en H sont distillés dans une ampoule à deux break-seals (fig. 4) fixée en I et refroidie à l'azote liquide. Ils représentent la phase condensable à -78°C .

Les gaz condensés en B sont homogénéisés avec la pompe Toepler. Une fraction connue de ces gaz est introduite dans l'ampoule (fig. 4) fixée en J. Ils constituent la phase non condensable à -78°C . Dans le cas d'irradiation de mélanges contenant du $^{14}\text{CO}_2$, celui-ci est récupéré en faisant barboter le gaz dans un flacon contenant une solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (8).

Les ampoules contenant un additif solide sont chauffées progressivement jusque 400°C , et maintenues à cette température pendant 2 h. Tout le CO_2 , tout le CH_4 , et une grande partie de l'acétone sont déjà récupérés à 200°C . Nous avons vérifié qu'il était possible de récupérer toute l'acétone par chauffage jusque 400°C , et qu'elle n'était pas décomposée dans ces conditions. La fraction polymère reste dans l'ampoule ou la bombe.

1.5. Irradiations - Dosimétrie - Expression des rendements

Les irradiations ont été effectuées en système statique, au moyen d'une source de ^{60}Co de 2 000 curies (γ -Cell AECL 220). Les flux atteignent respectivement $1,4 \cdot 10^5$ rads/heure et $2,3 \cdot 10^5$ rads/heure pour l'autoclave et les ampoules.

La dosimétrie a été réalisée au moyen du dosimètre de Fricke ($G = 15,6$).

Les irradiations à haut flux ($5,6$ à $17,8 \cdot 10^5$ rads/h) ont été faites dans les puits de désactivation d'éléments combustibles du BR.2. Le flux était mesuré juste avant et après l'irradiation avec un dosimètre au Cr (13).

Par suite de la dispersion des résultats obtenus, ces irradiations ont été provisoirement abandonnées.

G_{gaz} est calculé en tenant compte uniquement de l'énergie absorbée par le système ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$).

G_{app} est calculé en tenant compte de l'énergie absorbée par le système ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{additif}$).

1.6. Irradiation dans un autoclave métallique.

L'autoclave "Parr" (fig.5) en acier inoxydable a un volume de 23 ml et est muni d'une vanne à pointe. Il est adapté à la rampe par un rodage métallique B 14. Les remplissages se font par refroidissement de l'autoclave dans l'azote liquide. D'après le constructeur, ces refroidissements ne changent pas les propriétés mécaniques de l'autoclave.

La pression dans l'autoclave a été calculée en utilisant la formule des gaz parfaits.

1.7. Analyse par spectroscopie infra-rouge.

Le but de cette analyse est d'identifier les principaux groupements fonctionnels ou unités structurales par l'examen du spectre d'absorption infrarouge de la fraction polymère séparée après l'irradiation du mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

La fraction polymère augmente proportionnellement avec la dose; on obtient 2,4 mg pour une dose de $8 \cdot 10^7$ rads, pour le mélange $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 3/1$ (irradiation en ampoule de quartz).

Le polymère, produit visqueux brunâtre, est dissous dans la diméthyl-formamide. La solution est déposée et évaporée sur une face fraîchement polie d'un cristal de chlorure de sodium (fig.11)

On procède de la façon suivante : une solution, la plus concentrée possible, est déposée goutte à goutte à l'aide d'une seringue au centre du cristal de chlorure de sodium. Il est préférable de concentrer le polymère (~ 3 mg) sur une petite surface plutôt que de le répartir sur toute la partie du cristal balayée par le faisceau lumineux. On chauffe à l'aide d'une lampe infrarouge de 250W afin d'accélérer l'évaporation du solvant. Quand tout le polymère est déposé, on continue à évacuer le solvant sous vide. Le cristal est alors monté dans une cellule démontable et fixé au spectromètre.

L'ensemble de la technique a été préalablement mis au point avec un polymère dont le spectre est connu.

On a utilisé un spectrographe Perkin-Elmer (modèle 21) double faisceau dans la région spectrale comprise entre 2,5 et 15 μ (4 000 et 650 cm^{-1}). La fig.12 représente le spectre obtenu.

2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

La phase condensable à -78°C ainsi que la phase non condensable à -78°C sont examinées par chromatographie en phase gazeuse. Le système d'injection est discuté en (8).

2.1. Conditions expérimentales.

2.1.1. Appareil de chromatographie avec détection à ionisation par flamme.

Le chromatographe utilisé est le Perkin-Elmer 116 E

(détection par katharomètre) qui a été modifié en ajoutant un détecteur à ionisation par flamme. Cette modification a fortement augmenté la sensibilité nous permettant ainsi de séparer une vingtaine de substances.

2.1.2. Analyse de la phase condensable à -78°C

Les conditions de travail du chromatographe utilisant le détecteur à ionisation par flamme pour l'analyse de la phase condensable à -78°C ont été les suivantes :

A. colonne A :

- acier inoxydable (2 m, ϕ i 4,5 mm, ϕ e 6 mm),
- remplissage : 25 % de n-décylphtalate et
75 % de célite 545, avec une granulation de 60 - 100 mesh,
- température colonne : 125°C ,
- pression hydrogène : $0,5 \text{ kg/cm}^2$,
- pression air : $1,1 \text{ kg/cm}^2$,
- pression hélium : $0,9 \text{ kg/cm}^2$,
- débit hélium : 50 ml/min.

B. colonne W :

- acier inoxydable (2 m, ϕ i 4,5 mm, ϕ e 6 mm)
- remplissage : 10 % carbowax 1 500 sur
90 % teflon
35 - 60 mesh
- température colonne : 125°C ,
- pression hydrogène : $0,5 \text{ kg/cm}^2$,
- pression air : $1,1 \text{ kg/cm}^2$,
- pression hélium : $1,8 \text{ kg/cm}^2$,
- débit hélium : 50 ml/min.

2.1.3. Analyse de la phase non condensable à -78°C

L'analyse poursuit un but triple : - mettre en évidence le plus grand nombre de produits formés pendant l'irradiation,

- étudier leur action éventuellement inhibitrice sur la formation de substances telles que l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone etc,

- sera également déterminée, la consommation d'anhydride carbonique et de méthane.

L'analyse est faite par chromatographie en phase gazeuse, utilisant le katharomètre. Le méthane, l'éthane, l'anhydride carbonique et éventuellement l'éthylène et le krypton sont analysés sur une colonne de silicagel dans les conditions suivantes :

Colonne d'acier inoxydable (2 m, ϕ 4 mm)

- remplissage : Silicagel 60 - 180 mesh, (préalablement activé à 250°C sous vide)
- température colonne : 50°C,
- pression hélium : 1,2 kg/cm²,
- débit hélium : 30 ml/min.

L'oxyde de carbone s'analyse sur la colonne L.M.S. 5A. Elle permet également de déterminer la quantité de méthane et d'éthane.

Colonne d'acier inoxydable (3 m, ϕ 4 mm),

- remplissage : alumino silicate de calcium : L.M.S. 5A (Linde Molecular Sieves) granulation 14 - 20 mesh (préalablement activé à 250°C sous vide),
- température colonne : 100°C
- pression hélium : 0,5 kg/cm²
- débit hélium : 30 ml/min

L'analyse de la phase non condensable sur ces deux colonnes (silicagel et L.M.S. 5A) donne la possibilité d'obtenir une double détermination pour le méthane et l'éthane, ce qui constitue un contrôle sur les analyses.

Les fig. 6 et 7 donnent des exemples des chromatogrammes obtenus.

2.2. Chambre à ionisation associée au chromatographe.

2.2.1. Montage expérimental.

L'analyse de produits marqués obtenus à partir du mélange $^{14}\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ est effectuée au moyen d'une chambre à ionisation (Cary 5010) associée au chromatographe. La fig.8 représente le schéma du montage expérimental.

La chambre à ionisation C est placée dans un four chauffé à 140°C . L'électrode centrale E se trouve à un potentiel de 45 Volts par rapport à la sphère métallique C (275cm^3).

Afin que toute substance introduite dans la chambre soit, dans la mesure du possible, évacuée avant que la substance suivante n'y arrive, un courant d'argon réglable est envoyé en 6. Argon de rinçage et gaz porteur sont éliminés en 4 où on mesure le débit total.

Ce débit total est choisi en fonction du pouvoir séparateur qu'on veut obtenir. Il va en effet de soi que l'intensité du courant circulant entre la sphère et l'électrode centrale sera d'autant plus faible que le débit de l'argon de rinçage est plus élevé.

2.2.2. Etalonnage de la chambre à ionisation.

La chambre à ionisation a été étalonnée au moyen de différentes substances marquées au ^{14}C (méthanol, acétate d'éthyle- $2\text{-}^{14}\text{C}$, anhydride carbonique, mélange méthanol + acétate d'éthyle). On a également utilisé plusieurs types de colonnes : A, W; silicagel, colonne vide ainsi que plusieurs débits d'argon.

La réponse de la chambre à ionisation ne dépend pas de la nature du produit analysé, sauf dans le cas de l'anhydride carbonique passant sur une colonne de silicagel, cas dans lequel on mesure une activité trop faible. Il semble que ce phénomène résulte d'un échange isotopique entre le $^{14}\text{CO}_2$ analysé et le CO_2 non actif adsorbé préalablement sur la colonne.

Si la réponse de la chambre à ionisation dépend du débit total, il semble bien qu'elle dépende aussi de la façon dont le produit marqué se comporte dans le chromatographe. Il est apparu que ce comportement pouvait être exprimé en fonction de la largeur à mi-hauteur des pics obtenus. Nous avons établi que la réponse de la chambre d'ionisation pouvait être exprimée par la relation:

$$h = 98\ 000 - 58\ d - 54\ 000\ t_1$$

où h est la hauteur du pic en $\text{cm}/\mu\text{Ci}$, pour une sensibilité de l'électromètre de 1 mV

d est le débit total en ml/min

t_1 est la largeur à mi-hauteur du pic du chromatographe en minutes.

Cette relation a été vérifiée pour des valeurs de d comprises entre 400 et 900 et des valeurs de t_1 comprises entre 0,15 et 0,6.

2.3. Analyse qualitative des produits formés.

La fig. 9 donne un exemple d'un chromatogramme obtenu en analysant la phase condensable à -78°C . Nous avons tenté d'identifier tous les produits (une vingtaine).

Dans une série homologue, il existe une relation linéaire entre le logarithme du temps de rétention d'un produit séparé par chromatographie gazeuse et le nombre d'atomes

de carbone de la molécule. En se basant sur cette relation et sur le temps de rétention des produits actuellement identifiés, on a pu séparer les produits en deux grandes classes: cétones et esters. L'identification par série est faite en comparant les temps de rétention relatifs (temps de rétention de l'acétone = 1) des produits obtenus sur deux colonnes de polarités différentes utilisées à la même température. Ce procédé (14) permet d'éliminer les variations dues à toutes les autres variables (pression, débit). On a injecté sur les colonnes A et W la phase condensable obtenue à partir d'une même irradiation. Ces résultats sont représentés sur la fig.10.

L'identification des esters ainsi que celle des produits ayant des temps de rétention assez élevés semble beaucoup plus difficile.

2.4. Analyses quantitatives.

La réponse du détecteur à ionisation par flamme dépend du débit total (colonne + chambre d'ionisation). D'autre part, il est apparu que son fonctionnement n'était pas très reproductible. Par conséquent, il semble plus sûr de faire un étalonnage rapide de ce détecteur après chaque analyse de la fraction condensable à -78°C . Les produits dans la phase non condensable sont détectés par le katharomètre. Une simple courbe d'étalonnage de la quantité injectée par rapport à la surface du pic est employée pour la détermination quantitative du CO_2 et du CH_4 . La quantité d'éthane, de propane et de CO est déterminée par rapport à la surface de CH_4 et / ou de CO_2 en se basant sur les réponses relatives molaires (15) de chacun de ces produits.

3. Analyse de la fraction polymère par spectroscopie infrarouge

Les fréquences des principales bandes d'absorption observées sont données dans le tableau suivant:

<u>Fréquences (cm⁻¹)</u>	<u>Intensités</u>
950	t t f
1 090	t f
1 245	t t f
1 380	F
1 455	t t f
1 610	F
1 710	F
2 950	f
3 400	F

F : forte, f : faible, t f : très faible. t t f : très très faible

Le polymère ne peut contenir que les éléments suivants : carbone, hydrogène et oxygène. L'identification des bandes d'absorption est basée sur l'étude des tableaux de corrélation spectre-structure (4) et par la comparaison avec les spectres d'absorption d'un certain nombre de polymères possibles (5) (6) (7) (8).

Analyse des fréquences observées.

a) 950 et 1 090 cm⁻¹

Le groupement C-O-C absorbe dans l'intervalle 1 030 - 1 124cm⁻¹ (3). Mc. Murray et coll.(9) ont attribué à la vibration du groupement ester une fréquence d'absorption de 948 cm⁻¹. Nous attribuons donc les fréquences de 950 et 1 090 cm⁻¹ au groupement C-O-C.

b) 1 245 cm⁻¹

D'après A.O. Diallo (5) qui a analysé le spectre du polymère du sous-oxyde de carbone, une bande d'absorption située à 1 255 cm⁻¹ est une indication de la présence de la liaison carbone-oxygène, dans laquelle le carbone n'est pas saturé. Par analogie, on peut supposer que la bande observée à 1 245 cm⁻¹ dans notre spectre correspond à la vibration du motif structural = C-O-.

c) 1 400 - 2 000 cm⁻¹

La région spectrale comprise entre 1 400 et 2 000 cm⁻¹ est considérée comme celle des doubles liaisons.

L'étude de certains polymères a permis d'établir que le domaine spectral compris entre 1 400 et 1 650 cm⁻¹ est celui où apparaissent les bandes d'absorption des groupements non saturés carbone-carbone. D'après L.J. Bellamy (10) les fréquences comprises entre 1 705 et 1 725 cm⁻¹ correspondent à la vibration du groupement -CH₂-CO-CH₂-.

Les fréquences observées à 1 380, 1 455 et 1 650 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations de liaisons non saturées carbone-carbone. Les bandes situées à 1 380 et 1 610 cm⁻¹ caractérisées par une intensité forte, indiquent un phénomène de conjugaison, tandis que la bande située à 1 710 cm⁻¹ provient de la vibration des groupements carbonyle, C=O.

d) 2 950 cm⁻¹

L.J. Bellamy a montré également que la fréquence de 2 960 cm⁻¹ correspond au groupe méthyle (C-CH₃). Dans le spectre du copolymère éthylène-CO, on trouve aussi une bande d'absorption à 2 900 cm⁻¹ qui est attribuée au groupement C-CH₃.

D'autre part, A.O. Diallo suppose que les fréquences de 2 945 et 2 857 cm⁻¹ sont caractéristiques du groupement -CH₂-.

Comme la fréquence à 2 950 cm⁻¹ est plus voisine de 2 960 cm⁻¹ nous supposons que celle-ci correspond au groupe C-CH₃.

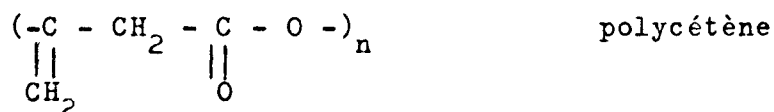
e) 3 400 cm⁻¹

L'existence d'une bande d'absorption dans la région de 3 μ (3 400 cm⁻¹) est due à une vibration de valence du radical -OH, ou à la vibration d'une liaison intramoléculaire établie entre l'hydrogène du groupe -CH₂- et la fonction carbonyle (C=O).

Les unités structurales que nous attribuons aux différentes fréquences observées ainsi que la comparaison entre le spectre d'absorption et ceux d'un certain nombre de polymères connus, nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

1. Les polymères étudiés présentent des fréquences caractéristiques des groupements contenant de l'oxygène. L'hypothèse d'une structure du type polyéthylène est donc exclue.
2. Le spectre du polymère de sous oxyde de carbone ne contient pas de bandes d'absorption de fréquences supérieures à $2\ 315\text{ cm}^{-1}$, de plus ce polymère ne contient pas d'hydrogène. L'hypothèse d'une structure de sous oxyde de carbone est donc également exclue.
3. Les polymères étudiés ne sont ni du type polyformaldéhyde, ni du type polyacétaldéhyde, parce que ceux-ci ne présentent pas de fréquences caractéristiques du carbone non saturé ($C = C$, $O - C = C$).
4. Les spectres du polycétène et du copolymère éthylène-CO d'une part et les spectres des polymères étudiés d'autre part, présentent de grandes analogies.

Les structures de ces polymères sont les suivantes :



5. Les spectres de polymères de polyéthylène et d'éthylène - CO contiennent des bandes d'absorption à 800 et 720 cm^{-1} , caractéristiques du groupement $-\text{CH}_2-$. De telles fréquences n'ont pas été observées, la présence d'un polymère de même structure que l'éthylène/CO paraît douteuse.

6. L'existence de bandes d'absorption dans le domaine compris entre 1 380 et 1 610 cm^{-1} suggère fortement la présence de liaisons carbone-carbone non saturées, compatible avec la structure du polycétène.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Le travail a été principalement consacré :

- à l'étude de la formation de l'éthane et de l'oxyde de carbone (phase non condensable à -78°C)
- à l'étude de la formation de l'acétone et de la méthyl-éthyl-cétone (phase condensable à -78°C)
- à l'étude de la radiolyse de l'acétone.

Cette limitation est amplement justifiée par le fait que ces deux derniers composés représentent respectivement 60 % et 15 % de la phase condensable à -78°C , soit 75 % du total à eux seuls.

Sauf indication spéciale, les expériences ont été effectuées sur un mélange binaire $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (rapport molaire 3 : 1.)

Nous avons étudié l'incidence des paramètres suivants sur la radiolyse du mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$:

- influence de la pression
- influence de la dose
- influence du rapport molaire CO_2/CH_4
- influence de la température
- influence des additifs gazeux
- influence des additifs solides
- protection des produits formés

1. Influence de la pression

Nous avons fait varier la pression entre 22

($0,914 \cdot 10^{-3}$ moles/cm³) et 130 atmosphères ($5,31 \cdot 10^{-3}$ moles/cm³), à la température de 30°C et pour une dose de 10 Mrads.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I et les figures 13 et 14 ; ils permettent de tirer les conclusions suivantes :

- a) entre 30 et 40 atm. il y a une augmentation brusque de la vitesse de formation pour l'acétone, l'éthane et l'oxyde de carbone,
- b) entre 20 et 60 atm. le rendement en méthyl-éthyl-cétone augmente,
- c) à des pressions supérieures à 40 atm. les expériences montrent une diminution du rendement en acétone, éthane et oxyde de carbone,
- d) dans le domaine des pressions utilisées, la pression de 40 atm. ($1,65 \cdot 10^{-3}$ moles/cm³) est un paramètre optimum pour la formation de l'acétone.

Compte tenu de ces résultats, l'étude ultérieure des autres paramètres en phase homogène a été faite à la pression de 40 atm.

2. Influence de la dose absorbée

L'étude de l'effet de la dose absorbée a été suivie jusqu'à une dose de 33 Mrads pour les irradiations en bombe (pression 40 atm. approx. $1,65 \cdot 10^{-3}$ moles/cm³) et jusqu'à 100 Mrads pour les irradiations en ampoules de quartz (pression 20 atm., $0,9 \cdot 10^{-3}$ moles/cm³) - voir tableau II et figures 15 et 16.

En examinant les courbes de l'acétone et de la méthyl-éthyl-cétone, il semble bien qu'on a une formation normale jusqu'à 50 Mrads. Les courbes de formation de

l'acétone et de la méthyl-éthyl-cétone se ressemblent très fort et on peut s'attendre à un optimum de G_{gaz} dans les deux cas.

En conclusion on voit que l'augmentation de la dose a un effet très favorable pour les produits contenant une fonction cétone et surtout pour la formation de l'acétone.

3. Influence du rapport molaire CO_2/CH_4

La figure 14 montre la variation du rendement en acétone en fonction du rapport molaire CO_2/CH_4 . Le rendement passe par un maximum pour un mélange contenant 75 % de CO_2 .

4. Irradiation en présence de $^{14}\text{CO}_2$

Une ampoule contenant du $^{14}\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ a été irradiée. L'activité spécifique de l'acétone et de la méthyl-éthyl-cétone formés est la même que celle du $^{14}\text{CO}_2$ de départ (150 $\mu\text{Ci}/\text{mmoles}$).

5. Influence de la température d'irradiation

Nous avons fait varier la température de radiolyse entre 0° et 100°C à la pression de 40 atm. Pour des irradiations à des températures supérieures à 25°C on

a placé la bombe dans un four, et pour la température de 0°C dans un Dewar rempli de glace.

Le tableau III et les figures 18 et 19 montrent la formation de l'acétone, de la méthyl-éthyl-cétone, de l'éthane et de l'oxyde de carbone en fonction de la température. Nous remarquons que les rendements en acétone et méthyl-éthyl-cétone passent par un maximum à 30°C. Les valeurs des G portées sur le diagramme d'Arrhénius (fig. 18 et 19) ne se placent pas sur une droite, mais sur une courbe, ce qui pourrait correspondre à une modification du mécanisme de la réaction quand la température augmente. La diminution du rendement en acétone et en méthyl-éthyl-cétone quand la température dépasse 30°C peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de radiolyse de ces deux produits. Ceci est confirmé par l'apparition d'une substance solide dans l'autoclave irradié dont la quantité augmente avec la température et qui est très probablement du polycétène. Dans la littérature (21) il est d'ailleurs prouvé qu'on forme du cétène par radiolyse de l'acétone à température élevée. Pour l'éthane, on obtient un maximum à la température de 50°C, tandis que la formation de l'oxyde de carbone ne dépend pas de la température au-dessus de la température ambiante.

6. Influence des additifs gazeux

6.1. Gaz rares

Différents auteurs (5) (22) (23) ont montré l'effet accélérateur de certains gaz rares dans les processus chimiques initiés par rayonnements. Diverses théories ont été avancées pour expliquer ces phénomènes. Ils n'interviennent en tout cas pas chimiquement dans la formation ou la destruction des produits et on est généralement d'accord pour admettre

un phénomène de transfert d'énergie absorbée par l'additif vers les espèces moléculaires qui jouent un rôle dans la réaction.

Les effets des gaz rares ajoutés au système $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ ont été étudiés principalement pour le krypton, le xenon et l'argon. Les expériences ont été faites sur un mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ (rapport molaire 3 : 1) à pression partielle de 40 atm., température de 30°C et pour une dose de 10 Mrads. Les résultats sont donnés dans le tableau IV et les figures 20 et 21. Les rendements des produits formés sont calculés en tenant compte de l'énergie absorbée par le mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

6.1.1. Influence de l'argon

Les expériences effectuées n'ont pas mis en évidence un effet favorable de l'argon. On a trouvé une diminution du rendement en acétone et méthyl-éthyl-cétone.

6.1.2. Influence du krypton

La présence du krypton dans le mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ modifie le rendement de radiolyse, conduisant à un important accroissement des rendements en produits cétoniques.

6.1.3. Influence du xenon

Les irradiations en présence du xenon rencontrent l'effet le plus favorable parmi les gaz rares utilisés. Pour une fraction électronique de 0,3 ; le rendement en acétone est augmenté de 30 % en présence de krypton, il est plus que doublé en présence de xenon. Néanmoins, quand la fraction électronique augmente, il semble bien que les rendements tendent vers une valeur maximum qui est à peu près la même dans les deux cas.

Les résultats obtenus en présence des gaz rares conduisent aux conclusions générales suivantes :

- a) le rendement en produits cétoniques dépend de la nature du gaz rare utilisé ; ainsi le rendement radiochimique pour ces produits augmente du krypton au xenon ; en présence de krypton (25 % moles) le G (acétone) est de 0,43 et en présence d'une même quantité de xenon il est de 0,82 ;
- b) les quantités de produits formés augmentent en fonction de la quantité de gaz rare utilisé et il existe une valeur de saturation plus rapidement atteinte pour le xenon que pour le krypton ;
- c) l'efficacité de l'additif est d'autant plus grande que son potentiel d'ionisation est faible.

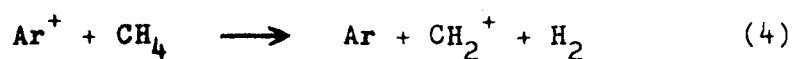
6.1.4. Importance des ions CH_4^+

Le xenon est un gaz additionnel intéressant parce que son potentiel d'ionisation est inférieur à celui du méthane et de l'anhydride carbonique, cette valeur étant respectivement de 12,1 13,0 et 13,8 eV. Les potentiels d'ionisation de l'argon et du krypton sont respectivement de 15,8 et 14,0 eV (24).

La présence d'argon ou de krypton dans le système contenant du méthane conduit aux réactions suivantes (25) :



MEISELS, HAMILL et WILLIAMS (26) ont attribué les différences entre l'argon et le krypton dans la radiolyse du méthane aux différences de transfert de charge de ces deux gaz rares, qui sont illustrés par les réactions (1) (2) et (3). C.E. MELTON (27) propose en plus que la différence entre ces deux gaz rares puisse être expliquée par la formation d'ions CH_2^+ , d'après la réaction :



V. CERMAK et Z. HERMAN (28) utilisant un spectromètre de masse modifié ont trouvé que l'abondance relative des ions produits dans le mélange méthane-argon est : $\text{CH}_4^+ : \text{CH}_3^+ : \text{CH}_2^+ = 2,0 ; 79,0 ; 19,0$. Dans le mélange méthane-krypton l'abondance relative des mêmes ions est : $64,5 : 35,0 : 0,5$.

Ces résultats montrent que pour l'argon la réaction principale est (1), avec contribution de la réaction (4). En présence de krypton, la réaction principale est (2) avec contribution de la réaction (3).

Le transfert de charge du xenon vers le méthane est différent de celui de l'argon et du krypton (28). L'abondance des ions formés est la suivante : $\text{CH}_4^+ : \text{CH}_3^+ : \text{CH}_2^+ = 97,0 ; 2,5 ; 0,5$. Donc, la réaction principale qui apparaît alors est très probablement du type :



Les expériences effectuées en présence du xenon ont donné le plus grand rendement radiochimique pour l'acétone et la méthyl-éthyl-cétone, ces valeurs étant respectivement de 0,86 et 0,18 (tableau III).

Nous supposons donc que ce sont les ions CH_4^+ qui favorisent le plus la formation de l'acétone.

6.2. Oxyde de carbone

Ces expériences ont été faites dans des ampoules en quartz utilisant le système ternaire $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$, pour une pression calculée de 20 atm. à la température ambiante et pour une dose de 16 Mrads. Les résultats sont donnés dans le tableau V.

L'irradiation de ce mélange montre un effet inhibiteur sur la formation des produits pour de fortes concentrations en CO (> 50 %) et une diminution du nombre de produits formés (15 produits au lieu de 20).

Les expériences effectuées en présence d'une petite quantité de CO (0,4 à 0,9 %) montrent une augmentation en produits cétoniques. Ainsi, jusqu'à 0,9 % de CO le G pour l'acétone augmente de 2,5 fois et pour la méthyl-éthyl-cétone de 1,5 fois.

Aucune investigation n'a été menée dans le domaine compris entre 1 et 50 % de CO.

6.3. Ethane

Les expériences ont été conduites dans les mêmes conditions que celles discutées au paragraphe 6.2. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.

6.3.1. Système ternaire $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$

On voit que la présence de petites quantités d'éthane a un effet favorable sur la formation des cétones homologues comme la méthyl-éthyl-cétone et la diéthyl-cétone. Le rendement passe par un maximum pour une certaine concentration en éthane. Cette concentration est fonction de la cétone envisagée.

6.3.2. Système binaire $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$

Alors que le rendement en acétone reste le même que dans l'ampoule de référence, les rendements en méthyl-éthyl-cétone et diéthyl-cétone sont fortement augmentés.

6.4. Ethylène

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII. On voit que de petites quantités d'éthylène n'influencent pas la formation de l'acétone, mais augmentent la formation de la méthyl-éthyl-cétone et du propane. Des quantités plus grandes accroissent le rendement en alcanes et en oléfines et inhibent la formation des cétones.

7. Influence des additifs solides

Plusieurs auteurs (11) (28) (29) (30) ont montré l'effet accélérateur de certains additifs solides dans des processus chimiques initiés par rayonnement. On est généralement d'accord pour admettre un phénomène de transfert d'énergie absorbée par l'additif vers les molécules se trouvant dans le voisinage de celui-ci, mais il existe plusieurs hypothèses pour expliquer le mécanisme de ce transfert (29) (30).

Nous avons expérimenté des additifs de diverses compositions chimiques (ZnO, MgO, SiO₂, alumino silicate de Ca: LMS 5A) et de structures différentes (microporeuse et non microporeuse). Le plus efficace d'entre eux (silicagel) a été étudié de façon plus approfondie afin de trouver les meilleures conditions pour la formation de l'acétone et de la méthyl-éthyl-cétone.

7.1. Nature de l'additif

Les résultats de l'influence de différents additifs de structures physiques spécifiées (microporeux ou poudres) sur la formation de l'acétone, de la méthyl-éthyl-cétone, de l'éthane et de l'oxyde de carbone sont rassemblés dans le tableau VIII. Le choix de l'additif est basé sur leur effet positif dans la radiolyse du CO₂ ou du CH₄.

À première vue, il semble bien que l'additif microporeux (grande surface spécifique) qui adsorbe et le CO₂ et le CH₄ à peu près dans les mêmes proportions est le plus efficace quant à la formation des cétones, éthane et oxyde de carbone. Les additifs comme LMS 5A et MgO adsorbent très facilement le CO₂, mais comme l'échange à la surface est difficile entre CO₂ et CH₄, leur action est moins prononcée.

L'adsorption n'est pas le seul facteur à considérer. C'est ainsi que l'adsorption sur ZnO et SiO₂ est de valeur comparable, alors que la vitesse de formation des produits est fortement différente. La nature et/ou la structure de l'oxyde peut jouer un rôle. Le SiO₂ est microporeux, tandis que le ZnO est une poudre à faible surface spécifique.

Si l'on compare les pourcentages des surfaces des pics du chromatogramme mesurant les cétones pour différents additifs, on voit apparaître pour certains additifs, là où la formation des cétones est faible, des pics correspondant à d'autres produits, très probablement des esters. Ceci pourrait être l'indication d'une certaine sélectivité.

7.2. Emploi de silicagels d'origines différentes

Les ampoules B 133 et B 151 contenaient deux silicagels (CS 1/174) et (CS 1/184) préparés de la même façon. Les résultats furent très semblables, tandis que les ampoules B 141 et B 143 contenaient un silicagel d'une autre origine ayant une granulométrie plus fine. Les rendements furent plus faibles (tableau IX).

Dans l'essai B 134, on a employé le silicagel dopé à l'oxyde de fer. L'oxyde de fer est un catalyseur fréquemment employé pour la synthèse de l'acétone par oxydation des alcanes. Dans notre cas, l'oxyde de fer semble annuler l'effet favorable du silicagel pur pour les cétones.

La formation du CO et de l'éthane n'est pas fortement influencée.

Remarquons également une augmentation du rendement d'autres produits (probablement des esters).

7.3. Traitement préalable du silicagel

7.3.1. Influence de la température de dégazage

La température de dégazage a une influence sur le degré de déshydratation du silicagel. Un chauffage de 48 heures jusque 400°C sous vide poussé le déshydrate presque totalement ; si l'on compare B 123 avec B 133 (tableau IX), on voit que l'influence n'est importante que pour la formation de l'oxyde de carbone et de l'éthane. Elle est faible pour l'acétone.

7.3.2. Silicagel réutilisé

Le silicagel employé dans l'essai B 123 (tableau VIII)

a été utilisé de nouveau après un dégazage de 48 h à 400°C sous vide pour l'irradiation B 132 et le silicagel sortant de B 132a à son tour servi pour l'irradiation B 138. Le silicagel de l'ampoule B 133 à de son côté été employé une deuxième fois dans l'irradiation B 139. On remarque une variation assez importante dans les résultats. Il faut en tout cas tenir compte du fait qu'une fraction du polymère formé (probablement même la plus grande partie de celui-ci) reste fixée sur l'additif. Ceci pourrait expliquer la dispersion des résultats.

7.3.3. Activation du silicagel par irradiation préalable

On sait que les propriétés d'un isolant (silice et alumine par exemple) peuvent être considérablement modifiées par l'irradiation γ et conduire à des changements d'effets catalytiques importants (31). Du silicagel dégazé sous vide à 400°C a d'abord été irradié dans une ampoule de quartz, munie de deux "break-seals". Le mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ a été introduit immédiatement après ; on a ensuite irradié l'ampoule ainsi préparée. Le CO_2 adsorbé sur le silicagel préirradié a été mesuré selon la technique décrite en 1.1.2.3. Le pouvoir d'adsorption sous ces conditions est faiblement diminué (-20 %). Les rendements des produits formés varient suivant l'additif. Pour l'un d'entre eux, (CS 1/174) l'effet est favorable pour les cétones. Une forte diminution de la quantité de CO est à noter. Il y a trop peu de résultats pour en déduire des conclusions définitives.

7.4. Influence de la quantité de silicagel CS 1/174

Le tableau X montre l'influence de la quantité de silicagel en présence d'une quantité constante de mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ de rapport 3/1. Le nombre de moles de mélange adsorbé sur l'additif est en première approximation proportionnel au poids

de celui-ci, autrement dit, la pression qui règne dans l'ampoule est inversement proportionnelle aux poids de l'additif. En analysant les figures 22 et 23, et le tableau X, on voit que G_{gaz} de tous les produits est une fonction croissante de la masse de l'additif présent dans l'ampoule, c'est-à-dire, de la quantité totale de gaz adsorbé.

7.5. Influence du rapport molaire CO_2/CH_4 et du rapport molaire $\frac{\text{CO}_2 + \text{CH}_4}{\text{SiO}_2}$

L'influence du rapport molaire CO_2/CH_4 est représenté dans le tableau XI et les figures 24 et 25, pour une quantité constante de CO_2 dans les ampoules. Le parallélisme avec les résultats obtenus en phase homogène est frappant. Pour un rapport molaire $\frac{\text{CO}_2 + \text{CH}_4}{\text{SiO}_2}$ de 0,09, on obtient également un maximum au voisinage du rapport molaire CO_2/CH_4 de 3/1 (fig.24).

Si l'on augmente le rapport $\frac{\text{CO}_2 + \text{CH}_4}{\text{SiO}_2}$ (fig. 25)

le rendement diminue (B 144). L'augmentation de la pression provoque très probablement une condensation de CO_2 dans les pores, ce qui entraînerait évidemment une diminution extrêmement importante de la vitesse de la réaction ne fut ce que par suite de la très faible concentration en CH_4 . Un tel effet de pression et condensation pourrait également être la cause de la diminution du rendement dans le cas de mélanges riches au CH_4 (B 153 et B 154).

8. Essais pour éviter la radiolyse des produits formés

Afin d'éviter la radiolyse des produits cétoniques, on a irradié deux ampoules dans le montage expérimental représenté par la figure 26. On peut facilement calculer que le

flux dans la partie protégée est diminué d'un facteur 50. Une ampoule contenait une petite quantité de silicagel, l'autre ampoule sans silicagel a servi de référence. De cette façon, on pensait absorber les produits dans l'additif dès qu'ils étaient formés, afin d'éviter leur radiolyse. On peut en effet montrer que l'adsorption est extrêmement rapide.

Pour pouvoir comparer les irradiations des ampoules protégées B 147 et B 148 (1,21 Mrads) avec celles des ampoules B 136 et B 124, qui ont reçu des doses différentes (2,7 Mrads), les rendements des essais B 136 et B 124 ont été ramenés à la même dose de 1,21Mrads en se basant sur les résultats obtenus antérieurement pour l'effet de la dose (tableau XII).

Dans les deux cas, (B 147 et B 148), on constate un accroissement du rendement en acétone et méthyl-éthyl-cétone. Aucune modification n'a été observée pour l'éthane et l'oxyde de carbone. On peut en conclure que le rôle de l'additif paraît double : il agit tout d'abord comme moyen de transfert d'énergie, mais en même temps il protégerait de la radiolyse les produits formés et adsorbés à sa surface.

L'augmentation du rendement dans l'ampoule sans additif pourrait être due à l'entraînement des cétones par le polymère formé et le fait que les rendements en éthane et oxyde de carbone ne sont pas changés pourrait être alors expliqué par le fait que ces gaz ne sont pas adsorbés par l'additif ou entraînés par le polymère.

9. Quelques considérations sur le mécanisme de la radiolyse

La radiolyse du système $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ est un phénomène extrêmement complexe. Il suffit, pour s'en convaincre, de se rappeler qu'il a été possible de séparer une vingtaine de pro-

duits dans la phase condensable. Néanmoins, elle possède une caractéristique remarquable : les trois quarts des produits se trouvant dans la phase condensable sont représentés par 2 cétones seulement : l'acétone (60 %) et la méthyl-éthyl-cétone (15 %). Il a donc semblé utile d'examiner surtout le cas de l'acétone du point de vue de sa formation et de sa radiolyse.

9.1. Vitesse de formation de l'éthane et de l'acétone en fonction du rapport molaire CO_2/CH_4

L'étude de la vitesse de formation de l'acétone et de l'éthane en fonction du rapport molaire CO_2/CH_4 a été faite à 60 atm., à 30°C et pour une dose abs. de 10 Mrads. La pression de 60 atm. a été choisie parce que la vitesse de la réaction varie peu avec la pression.

9.1.1. L'éthane

Le rendement en éthane calculé par rapport à l'énergie absorbée par le méthane est représenté en fonction du titre et de la fraction électronique du CO_2 (rapport entre le nombre d'électrons du CO_2 et le nombre total d'électrons dans le système) sur les figures 27 et 28. Il obéit à l'équation empirique suivante :

$$G_{\text{éthane}} = 3,7 + 20,8 x_{\text{CO}_2}^2$$

où x_{CO_2} est le titre du CO_2 dans le système

Une influence aussi marquée de la concentration en CO_2 permet de conclure à un transfert d'énergie appréciable du CO_2 vers le méthane.

9.1.2. L'acétone

Le rendement en acétone en fonction du titre du CO_2 dans le système est représenté sur la fig. 17. Ce rendement est proportionnel à la vitesse de formation ; toutefois, il faut remarquer que, la vitesse étant une fonction de la dose, les points expérimentaux représentent des vitesses moyennes.

Le rendement en acétone calculé par rapport à l'énergie absorbée par le système $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ obéit à l'équation empirique suivante :

$$G_{ac} = 2,5 \cdot x_{\text{CO}_2}^3 \cdot x_{\text{CH}_4}$$

Cette équation n'est valable que pour la pression particulière de 60 atm.

L'importance considérable du facteur $x_{\text{CO}_2}^3$, beaucoup plus élevé que ne le laisserait supposer la stoechiométrie de la réaction ($\text{CO}_2 + 2\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), attire les remarques suivantes :

- il a été montré que l'addition de faibles quantités de CO favorise la réaction (voir plus loin). On peut supposer que la production de CO est une fonction croissante de la concentration en CO_2 , ceci pourrait expliquer l'effet favorable anormalement élevé d'une forte concentration en CO_2 ;
- par analogie avec la formation de l'éthane, le rôle du transfert d'énergie du CO_2 vers le CH_4 semble important.

9.2. Vitesse de radiolyse de l'acétone

La vitesse de radiolyse de l'acétone a été déterminée en irradiant un certain nombre d'ampoules en quartz contenant un mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ (rapport molaire 3/1) additionné de quantités connues d'acétone. Les irradiations ont été faites à 20 atm. et 30°C dans des ampoules en quartz et à une dose de 15 Mrads.

Faisons les hypothèses suivantes : - la vitesse de radiolyse de l'acétone introduite dans le système est indépendante de la dose reçue et est proportionnelle à la quantité d'acétone ;

- la radiolyse de l'acétone introduite et sa formation à partir du mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ sont indépendants

$$\frac{dx}{dD} = - a' x \quad (1)$$

où x est la quantité d'acétone introduite dans l'ampoule subsistant après une dose D et a' est une constante.

En intégrant (1) on obtient

$$x = x_0 e^{-a'D} \quad (2)$$

où x_0 est la quantité d'acétone introduite dans l'ampoule

Si x' est la quantité d'acétone formée après une dose D de 15 Mrads, on aura :

$$X = x' + x_0 e^{-a'D} \quad (3)$$

où X est la quantité d'acétone récupérée après la radiolyse.

Si on porte x en fonction de x_0 , on doit obtenir une droite dont la pente sera $e^{-a'D}$.

Seuls quelques essais d'orientation ont pu être effectués.

Néanmoins, on peut supposer que la demi-vie de l'acétone correspond à une dose de 5 Mrads environ. Si on pouvait éviter la radiolyse de l'acétone formée, il serait possible de doubler le rendement en acétone après une dose de 15 Mrads (voir § 8). Le gain serait sensiblement plus élevé pour des doses supérieures et taux de conversion faible.

9.3. Rôle du cétène dans la radiolyse

Le cétène est très probablement formé au cours de la radiolyse. Or, par suite de l'existence d'une double liaison $C = C$ dans sa molécule, on pourrait lui attribuer une grande réactivité, et même un rôle dans la formation de l'acétone :



C'est pourquoi on a procédé à l'irradiation de 3 ampoules contenant respectivement 5, 10 et 20 % de cétène et 95, 90 et 80 % de CH_4 à la pression totale de 20 atm. Le cétène a été préparé par pyrolyse de l'acétone à $700^\circ C$ selon la méthode décrite par DI MARCO (32) et purifié par distillation sous vide. Une analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré qu'il contenait malheureusement une assez grande quantité d'impuretés (C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 et C_3H_8).

Il a néanmoins été possible de tirer quelques conclusions de ces irradiations :

- le cétène polymérise presque quantitativement ,
- on ne retrouve, dans le chromatogramme de la phase condensable du système méthane-cétène irradié que très peu de pics observés dans le système $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$.

Il semble donc bien que le cétène ne joue pas un rôle important lors de la formation des produits au cours de la radiolyse du mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$. Il a été aussi montré (21) qu'on pouvait synthétiser du cétène par radiolyse de l'acétone entre 200 et 400°C. Il est donc très probable que le cétène est un produit de décomposition de l'acétone. Ceci est confirmé par la diminution du rendement en acétone à 100°C. L'aspect peu encourageant de ces essais n'a pas semblé justifier la poursuite de cette étude.

9.4. Influence du CO

Il a été montré que l'addition de faibles quantités de CO augmente le rendement en acétone. Etant donné que la quantité de CO augmente en fonction de la dose (tableau II) il pourrait y avoir une relation entre l'accroissement du rendement en acétone et l'accumulation de CO dans le système irradié. Cette interprétation est compatible avec l'existence d'un temps d'induction.

10. Quelques considérations sur les rendements obtenus dans les différents systèmes d'irradiation

Le tableau XIII représente les rendements optima actuellement obtenus pour trois systèmes :

- irradiation en phase homogène (essais sous pression élevée - 40 atm. dans un autoclave "Parr") ,

- irradiation en présence d'additifs solides (silicagel) ,
- irradiation en présence d'additifs gazeux (xénon).

On peut comparer les résultats en fonction du rendement radiochimique G et fonction du rendement chimique. Nous exprimons ce dernier en nombre de moles de CO_2 transformé en acétone. Il a été calculé par rapport au CO_2 , parce que le CO_2 est le facteur déterminant dans la chaîne de préparation de l'acétone à partir de $^{14}\text{CO}_2$.

Afin de permettre de comparer les résultats de plusieurs systèmes ayant reçu des doses différentes, ceux-ci ont été extrapolés à doses identiques (fig. 29).

On a pu améliorer le rendement de 4 façons différentes :

- protection de l'acétone formée par blindage ,
- emploi d'additifs solides ,
- augmentation de la pression ,
- emploi d'additifs gazeux.

La combinaison de ces deux derniers facteurs a, jusqu'à présent, donné les meilleurs résultats qui permet d'atteindre un rendement radiochimique voisin de 1,8, ce qui correspond à 0,45 % de CO_2 transformé en acétone pour une dose de 50 Mrads. On peut espérer pouvoir encore améliorer le rendement en combinant la pression et l'emploi d'additifs gazeux, soit avec l'emploi d'additifs solides, soit avec la protection de l'acétone formée par adsorption sur du silicagel placé dans un blindage.

La rentabilisation de la méthode de préparation sera entre autre basée sur la récupération du $^{14}\text{CO}_2$ n'ayant pas réagi. Il a été montré dans les essais employant le $^{14}\text{CO}_2$

qu'au total 0,50 % de CO_2 était consommé, pour une dose de 50 Mrads : 0,3 % dans le polymère, 0,045 % dans l'acétone, 0,01 % en méthyl-éthyl-cétone, et 0,11 % en CO, le restant se trouvant localisé de façon non déterminée.

On voit qu'environ 1/10 du CO_2 consommé est transformé en acétone. Ce rapport est une fonction croissante du rendement en acétone, car la quantité de CO_2 transformée en polymère n'augmente pas avec la même vitesse. Les chances de rentabilisation de la synthèse de l'acétone marquée au carbone-14 sont donc réelles.

V. CONCLUSION

En considérant les résultats déjà acquis au stade actuel de l'étude, on est arrivé aux conclusions suivantes :

1. On peut espérer un rendement radiochimique au moins égal à 2 pour l'acétone. Ce résultat pourrait être atteint au cours de l'irradiation d'un mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ (3/1), en présence de 50 % moles de xénon, en autoclave "Parr".

En irradiant un mélange de 30 millimoles de $^{14}\text{CO}_2$ et de 10 millimoles de CH_4 , à une dose de 50 Mrads, on obtient 8,5 mg ou 148 micromoles d'acétone ayant la même activité spécifique que le $^{14}\text{CO}_2$ de départ. On obtient également de la méthyl-éthyl-cétone (≈ 1 mg) et du ^{14}CO ; 4 % du $^{14}\text{CO}_2$ sont polymérisés - Ces résultats suggèrent la possibilité d'une application pratique de cette méthode en vue d'obtenir de l'acétone marquée ($^{14}\text{C}_2$) à partir d'un mélange $^{14}\text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

2. Il est apparu que la vitesse de radiolyse de l'acétone est importante. Cette perte peut être réduite de plusieurs façons :
 - adsorption de l'acétone sur du silicagel protégé par un blindage ;
 - irradiation du mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ en présence d'additifs gazeux et solides ;
 - irradiation du gaz en circuit fermé de façon à récupérer les produits formés au fur et à mesure de leur formation.

Cette irradiation en circuit fermé présenterait plusieurs avantages :

- la radiolyse de l'acétone serait presque complètement évitée ;
- le taux de conversion du CO_2 pourrait certainement être augmenté ;
- possibilité d'extraction continue de certaines substances inhibitrices, ou d'addition d'autres, pouvant favoriser la réaction (ex : CO).

3. Les résultats obtenus actuellement et les avantages inhérents à l'irradiation en circuit fermé conduisent à conclure à l'intérêt de l'étude de l'irradiation en boucle avec séparation continue par chromatographie en phase gazeuse.

V BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.E. HARMER et al
Industrial Uses of large Radiation Sources,
Vol. II, pag. 205, I.A.E.A. 1963
- (2) C. DAVID et P.A. GOSSELAIN
Tetrahedron, 18, 639-651 (1962)
- (2') A. SCHWARZ
KFK - 317, 1965
- (3) B.N.L. - 847 (A-S-18)p. 78 (1964)
- (4) M. STEINBERG
Advances in Nuclear Science and Technology - Chemonuclear
reactor and chemical processing
vol. 1, p.261 "Academie Press" (1962)
- (5) F. CACACE, G. CIRANNI et E. PASSAGNO
Annali di Chimica, 50 (1960)
- (6) E.P. KALYAZIN, H.M. BARANOVA
Neftekhimiya, 4, 275-279, (1964)
- (7) C.N. TURTON
Second United Nations International Conference on the Peaceful
Uses of Atomic energie, A/Conf. 15/P/284
- (8) Eur. 2203 f
R. CONSTANT, C. FALLAIS, F. PROVOOST
- (9) C. MECHELYNCK-DAVID, F. PROVOOST
Int.. Journ. of Appl. Rad. and Isotopes
10, 191-197 (1961)
- (10) J.H. LUNSFORD, J.P. JAYNE
Journ. of Phys. Chem.
69, 2182 (1965)
- (11) P.L. LEVINS, E.I. HEIBA, D.D. McRITCHIE
NYO 10025
- (12) J.E. GERMAIN
Catalyse Hétérogène p. 25
Dunod - Paris (1959)

- (13) M. DE PROOST et al CEN-MCL
Communication non publiée
- (14) S. DAL NOGARE, R.G. JUVET, Jr
Gas-Liquid chromatography, Theory and Practice
p. 245
Interscience Publishers (1962)
- (15) A.E. MESSNER, D.M. ROSIE, P.A. ARGABRIGHT
Anal.Chem. 31, 230 (1959)
- (16) R.G. WHITE
Handbook of Industrial Infrared Analysis
Plenum Press, New York (1964)
- (17) A.O. DIALLO
J. Chimie Phys., 61, 1409 (1964)
- (18) M. STEINBERG, P. COLOMBO
Industrial uses of large Radiation Source
Conference Proceedings, vol. I, p.121
A.I.E.A. (1963)
- (19) R 122 S.B.A.-P.C.M. et C.E.N. Mol, Belgique
Rapport Interne
- (20) R 127 S.B.A.-P.C.M. et C.E.N. Mol, Belgique
Rapport Interne
- (21) Brevet U.S.A., 2, 693, 412
- (22) J. MAURIN
J.Chem.Phys., 15, 59 (1962)
- (23) VINCENZO AQUILANTI
J. Phys. Chem., 69, 3434 (1965)
- (24) J.W. SPINKS, R.J. WOODS
Introduction to Radiation Chemistry p. 144
John Wiley & Sons, Inc. (1964)
- (25) idem p. 220
- (26) G.G. MEISELS, W.H. HAMILL, R.R. WILLIAMS
J. Phys.Chem., 61, 1456 (1957)
- (27) C.E. MELTON
J.Chem.Phys. 33, 647 (1960)
- (28) R. COEKELBERGHS et al
J. Chimie Phys., 60, 891-98 (1963)
- (28') V. CERMAK et Z. HERMAN
Nucleonics, 19, 106 (1961)

- (29) TOPCHIEV A.V.,
Radiolysis of Hydrocarbon p. 103
Elsevier Publishing Company (1964)
- (30) R. COEKELBERGHS, A. CRUCQ, A. FRENNET
Advances in Catalysis, 13, 55 (1962)
- (31) idem p. 116
- (32) R. 117 S.B.A.-P.C.M. et C.E.N., Mol, Belgique
rapport interne

TABLEAU I

Influence de la Pression

No Exp.	Mélange de Départ		Pres- sion cal- culée atm.	No. moles $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \times$ 10^{-3}	Flux $\times 10^5$ rads/h	Produits formés							
	CO ₂	CH ₄				CH ₃ COCH ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₆		CO	
	No Moles $\times 10^{-3}$	No Moles $\times 10^{-3}$				No moles $\times 10^{-6}$	g	No moles $\times 10^{-6}$	g	No moles $\times 10^{-6}$	g	No moles $\times 10^{-6}$	g
HD ₆	15,51	5,52	22,3	0,914	1,53	0,52	0,065	0,129	0,016	4,4	0,55	2,3	0,30
HD ₉	23,31	8,15	33,4	1,367	1,52	0,96	0,082	0,190	0,016	13,7	1,31	10,4	0,87
HD ₂₇	24,45	8,15	34,6	1,417	1,45	2,01	0,160	0,540	0,043	15,0	1,20	-	-
HD ₂₈	27,03	8,98	38,2	1,565	1,45	3,57	0,260	0,490	0,036	14,0	0,89	-	-
HD ₁₁	27,98	10,95	41,3	1,692	1,51	4,43	0,310	0,520	0,035	27,5	1,92	13,2	0,92
HD ₈	47,32	15,15	66,4	2,724	1,52	3,58	0,150	1,27	0,045	26,8	1,10	-	-
HD ₄	60,28	20,29	85,6	3,503	1,54	9,20	0,292	1,40	0,045	46,0	1,50	9,24	0,30
HD ₅	91,55	30,62	130	5,311	1,50	13,34	0,270	2,23	0,046	64,5	1,33	13,20	0,27

Dose = 10 Mrads
t° irrad. = 30°C

TABLEAU II

Influence de la Dose

No exp.	Mélange de départ		Flux Mrads/h	Dose absorbée Mrads	Produits formés							
	CO ₂	CH ₄			CH ₃ COC ₂ F ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₆		CO	
	No moles x10 ⁻³	No moles x10 ⁻³			No moles x10 ⁻⁶	* ^o) G	No moles x10 ⁻⁶	G	No moles x10 ⁻⁶	G	No moles x10 ⁻⁶	G
HD ₁₂	30,75	11,04	0,151	5,19	1,65	0,20	0,16	0,020	26,2	3,17	-	-
HD ₁₁	27,98	10,95	0,151	9,82	4,43	0,31	0,52	0,035	27,5	1,92	13,16	0,92
HD ₁₀	30,77	10,81	0,152	20,9	14,43	0,46	1,68	0,053	41,4	1,30	20,1	0,60
HD ₂	30,04	9,97	0,153	33,4	29,12	0,57	2,83	0,055	57,4	1,12	25,0	0,48

*^o) G est exprimé en nombre de molécules/100 eV

TABLEAU III

Influence de la Température

No exp.	Mélange de départ		Flux $\times 10^5$ rads/h	Temp. °C	$\frac{1}{T}$ $\times 10^{-3}$	Produits formés							
	CO ₂	CH ₄				CH ₃ COCH ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₆		CO	
	No moles $\times 10^{-3}$	No moles $\times 10^{-3}$				No moles $\times 10^{-6}$	g	No moles $\times 10^{-6}$	g	No moles $\times 10^{-6}$	g	No moles $\times 10^{-6}$	g
HD ₁₀	30,74	10,32	1,41	0	3,66	2,28	0,145	0,50	0,031	19,5	1,24	9,37	0,60
HD ₃₀	29,10	9,66	1,3	19	3,42	3,72	0,28	0,51	0,034	20,6	1,54	-	-
HD ₁₁	27,98	10,95	1,51	30	3,30	4,43	0,31	0,52	0,035	27,5	1,92	13,16	0,92
HD ₁₆	30,8	11,4	1,49	50	3,09	2,23	0,14	0,48	0,032	49,3	3,15	14,5	0,93
HD ₁₅	27,87	9,14	1,50	100	2,68	0,74	0,05	0,21	0,014	35,05	2,38	-	-
HD ₃₇	28,70	9,60	1,40	100	2,68	0,80	0,054	0,17	0,012	29,4	2,0	-	-

TABLEAU IV

Influence des Additifs Gazeux

No exp.	Mélange de départ		Additif			Additif %	Frac-tion élec-tro-ni-que	Produits formés							
	CO ₂	CH ₄	Ar	Kr	Xe			CH ₃ COCH ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₆		CO	
	No moles x10 ⁻³	No moles x10 ⁻³	No moles x10 ⁻³	No moles x10 ⁻³	No moles x10 ⁻³			No moles x10 ⁻⁶	G	No moles x10 ⁻⁶	G	No moles x10 ⁻⁶	G	No moles x10 ⁻⁶	G
HD ₁₁	27,98	10,95	-	-	-	-	-	4,43	0,31	0,52	0,035	27,5	1,92	13,2	0,92
HD ₁₇	30,6	10,7	11,79	-	-	28,54	0,22	2,84	0,18	0,94	0,060	52,2	3,31	7,4	0,47
HD ₃₃	28,23	9,59	-	-	3,98	10,5	0,234	7,82	0,54	0,90	0,062	26,4	1,80	traces	-
HD ₂₀	30,35	10,21	-	-	10,14	25	0,415	12,79	0,82	1,4	0,09	10,2	0,66	31,1	2
HD ₃₂	28,52	9,66	-	-	19,01	49,8	0,60	12,54	0,86	2,62	0,18	10,3	0,70	traces	-
HD ₃₅	28,73	9,62	-	9,59	-	25	0,32	6,32	0,43	0,77	0,052	31,01	2,11	traces	-
HD ₃₆	28,62	9,58	-	18,25	-	47,77	0,48	10,58	0,72	1,31	0,09	48,04	3,28	traces	-

TABLEAU V

Influence du CO

No exp.	Mélange de départ			$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$	Produits formés					
	CO ₂	CH ₄	CO		CH ₃ COCH ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₆	
	No moles x 10 ⁻³	No moles x 10 ⁻³	No moles x 10 ⁻³		No moles x 10 ⁻⁶	g	No moles x 10 ⁻⁶	g	No moles x 10 ⁻⁶	g
Réf.	13,43	3,82	-	-	1,1	0,098	0,20	0,018	17,2	1,54
IX	12,58	4,37	0,050	0,004	2,09	0,21	0,32	0,022	8,29	0,815
X	12,32	4,17	0,108	0,009	2,36	0,24	0,315	0,031	5,25	0,53
VIII	8,26	4,14	4,51	0,55	0,02	0,002	0,01	0,001	-	-

- dose absorbée = 15,7 Mrads
 - pression = 20 atm.
 - temp. irrad. = 30°C

TABLEAU VI

Influence de l'éthane

No exp.	Mélange de départ			$\frac{C_2H_6}{CH_4}$	Produits formés					
	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆		CH ₃ COCH ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	
	No moles x10 ⁻³	No moles x10 ⁻³	No moles x10 ⁻³		No moles x10 ⁻⁶	G	No moles x10 ⁻⁶	G	No moles x10 ⁻⁶	G
I	12,28	-	4,16	-	1,12	0,10	0,637	0,058	7,259	0,114
II	12,38	4,22	0,43	0,10	1,49	0,15	1,132	0,113	0,245	0,024
IV	12,53	2,14	2,03	0,95	0,58	0,055	0,70	0,066	0,348	0,033
Réf.	13,43	3,82	-	-	1,1	0,098	0,20	0,018	-	-

- Dose absorbée = 15,7 Mrads
- Pression = 20 atm.
- Temp.irrad. = 30°C

TABLEAU VII

Influence de l'éthylène

N° exp.	Mélange de départ			$\frac{C_2H_4}{CH_4}$	Dose Mrad	Produits formés									
	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄			CH ₃ COCH ₃		C ₂ H ₅ COCH ₃		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈		autres alkanes	oléfines
	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles			moles 10 ⁻⁴	G	moles 10 ⁻⁶	G	moles 10 ⁻⁶	G	moles 10 ⁻⁶	G	moles 10 ⁻⁶	
B 121	11,433	3,824			16,5	1,1	0,12	0,2	0,02	17,2	1,82				
B 129	11,401	3,943	0,044	0,01	16,6	1,4	0,14	1,6	0,02	8,3	0,85	12,3	1,26	prés.	présent
B 128	11,204	3,429	0,457	0,13	16,6	-	-	-	-	5,1	0,53	15,0	1,55	1	présent
B 131	11,043	3,341	0,643	0,20	38,7	-	-	-	-	17,6	0,81	35,0	1,60	0,60	présent

Préssion : 20 atm.
Temp.irrad. : 30°C

TABLEAU VIII

Influence de la nature de l'additif

n° amp.	B 122		B 133		B 151		B 126		B 127		B 124	
Additif	LMS 5A		CS 1/174		CS 1/184		ZnO		MgO		phase homogène	
poids en g*	10,87		10,82		10,10		15,55		10,20			
temp.dégazage °C	200		400		400		400		400			
surface spécifique m ² /g	365		625		~ 600		~ 2,4		1 à 5			
produit formé	Moles x10 ⁻⁶	G gaz	Moles x10 ⁻⁶	G gaz	Moles x10 ⁻⁶	G gaz	Moles x10 ⁻⁶	G gaz	Moles x10 ⁻⁶	G gaz	Moles x10 ⁻⁶	G gaz
CO	24,5	0,67	44,0	2,8	-	-	18,4	1,16	3,9	0,25	13,5	0,97
C ₂ H ₆	15,3	0,42	48,0	3,0	45,0	2,86	8,3	0,52	-	-	18	1,30
CH ₃ COCH ₃	1,77	0,05	12	0,75	11,8	0,75	0,45	0,03	0,32	0,02	3,1	0,22
CH ₃ COC ₂ H ₅	0,1	0,03	3,4	0,21	2,12	0,20	0,03	0,002	0,05	0,003	0,54	0,04
% surface chrom.**	10		61		53		21		20		68	
moles x10 ⁻³ CO ₂	30,17		11,45		11,58		11,07		11,22		11,57	
moles 10 ⁻³ CH ₄	9,87		3,82		3,91		4,09		3,78		3,99	
% CO ₂ adsorb.***	~ 100		20		21		13		100		-	
% CH ₄ adsorb.	18		5		6		4		6		-	

* Ampoule de quartz remplie aux 9/10

** % de la surface du chromatogramme correspondant à l'acétone et à la méthyl-éthyl-cétone

*** Cfr § 1.1.2.3.

Dose 27,8 Mrad - flux 0,245 Mrad/h

TABLEAU IX

Influence de silicagel d'origines différentes

N° amp.	Mélange de départ		Additif			Produits formés							
	moles CO ₂ .10 ⁻³	moles CH ₄ .10 ⁻³	Nature	Poids g(**)	Traitem.	CH ₃ COCH ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₆		CO	
						moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz
B 133	11,452	3,818	CS 1/174	10,82	400°C	12,0	0,75	3,4	0,21	48	3,0	44	2,8
B 151	11,578	3,911	CS 1/184	10,10	400°C	11,8	0,75	2,12	0,14	45	2,86	-	-
B 134	11,823	3,969	CS 1/174 +Fe ₂ O ₃ (5%)	10,6	400°C	2,7	0,16	0,42	0,03	46	2,8	58	3,5
B 141	11,958	4,321	ORCL(*)	10,08	400°C	8,1	0,49	2,1	0,13	44	2,65	16,4	0,98
B 143	23,203	7,778	ORCL(*)	10,18	400°C	8,4	0,27	2,8	0,09	75	2,52	68,2	2,22
B 123	11,414	3,855	CS 1/174	11,86	200°C	11,2	0,70	2,2	0,14	37	2,2	95,0	5,9
B 132	11,408	3,856	add B123	10,45	B123+400°C	16,6	1,20	5,1	0,3	55	3,5	86,0	5,3
B 138	11,755	4,215	add B132	10,25	B132+400°C	8,0	0,46	3,7	0,2	-	-	-	-
B 139	12,023	4,159	add B133	9,89	B133+400°C	11,0	0,67	4,1	0,25	53	3,24	35,5	2,17
B 149	11,530	4,052	CS 1/174	9,95	400°C + 4,62.10 ⁷ rad	21,6	1,38	4,95	0,32	52,7	3,35	15,3	0,98
B 150	13,774	4,189	CS 1/184	8,80	400°C + 4,62.10 ⁷ rad	9,05	0,56	1,37	0,08	38,0	2,35	10,3	0,63

(*) Organic Research Chemicals Ltd. 50/100 mesh
Doses : 2,7.10⁷ rad - flux 2,32.10⁵ rad/h

(**) Les ampoules étaient dans tous les cas remplies d'additif aux 9/10

TABLEAU X

Influence de la quantité de silicagel

N° exp.	Mélange de départ		Additif CS 1/174			Produits formés							
	CO ₂ moles.10 ⁻³	CH ₄ moles.10 ⁻³	poids g	tempér. et temps de dégaz.	% de l'amp. remplie	Phase condensable à -78°C				Phase non condensable			
						CH ₃ COCH ₃		CH ₃ COC ₂ H ₅		C ₂ H ₆		CO	
						moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz
B 124	11,569	3,998	0	-	0	3,1	0,19	0,54	0,04	18,0	1,16	13,6	0,87
B 125	11,208	3,774	0	-	0	3,7	0,22	0,62	0,04	-	-	-	-
B136	11,473	3,947	0,93	400°C-48h	7	4,4	0,29	1,3	0,09	24,3	1,58	11,9	0,78
B135	11,419	4,225	3,95	400°C-48h	30	9,3	0,61	2,8	0,18	31,0	2,02	25,0	1,62
B152	11,688	3,842	4,84	400°C-48h	37	7,7	0,49	2,4	0,15	37,0	2,35	33,5	2,1
B133	11,452	3,818	10,82	400°C-48h	87	12,0	0,75	3,4	0,21	48,0	3,0	44,0	2,8
B123	11,414	3,855	10,89	200°C-48h	87	11,2	0,70	2,2	0,14	37,0	2,3	97	5,9
B132*	11,408	3,856	10,50	400°C-48h	87	16,6	1,20	5,1	0,30	55,0	3,5	86	5,3
B138*	11,755	4,215	10,25	400°C-48h	87	8,0	0,46	3,7	0,21	-	-	-	-
B139*	12,023	4,159	9,90	400°C-48h	87	11,0	0,67	4,1	0,25	53,0	3,2	36	2,2

Dose : 2,7 Mrad - flux 2,3.10⁵

Temp. d'irradiation 30°C

* Silicagel réutilisé

TABLEAU XI

Influence du rapport molaire CO_2/CH_4 en présence de silicagel CS 1/184

N° amp.	Mélange de départ		Additif CS 1/184 poids g	él $\frac{\text{gaz}}{\text{gaz+add}}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4}$	Produits formés							
	CO_2 moles. 10^{-3}	CH_4 moles. 10^{-3}				Phase condensable à -78°C				Phase non condensable			
						CH_3COCH_3		$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$		C_2H_6		CO	
						moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz	moles .10 ⁻⁶	G gaz
B 151	11,578	3,911	10,10	0,055	2,96	11,8	0,75	2,12	0,20	45,0	2,86	-	-
B 154	12,025	7,841	10,51	0,061	1,54	9,9	0,54	1,14	0,06	12,6	6,85	14,2	0,77
B 153	11,691	11,636	9,21	0,075	1,0	6,5	0,33	1,14	0,06	77,5	3,95	10,6	0,54
B 144	46,987	17,277	9,17	0,210	2,88	21,7	0,35	5,1	0,08	123,0	1,95	36,7	0,58

Dose = 27 Mrad
Flux = $2,3 \cdot 10^5$ rads/h
Température = 30°C

TABLEAU XII

Essais de protection des produits formés

N° amp.	Mélange de dép.		Addit. dégaz. à 400°C	Condit. d'irr.	Dose 10 ⁷ rad	Flux 10 ⁵ rad/h	Energie absorbé dans le gaz 10 ²⁰ eV	Produits formés							
	CO ₂ 10 ⁻³	CH ₄ 10 ⁻³						Phase condensable -78°C				Phase non condensable			
								CH ₃ COCH ₃		C ₂ H ₅ COCH ₃		C ₂ H ₆		CO	
								moles 10 ⁻⁶	G gaz	moles 10 ⁻⁶	G gaz	moles 10 ⁻⁶	G gaz	moles 10 ⁻⁶	G gaz
B 147	12,006	4,087	CS 1/17 [*] (0,75 g)	protég.	1,21	1,8	3,3 [*] 3 ^{**}	1,1	0,21 0,22	0,24	0,05	14,8	2,7	3,5	0,66
B147*** extrap.				non prot.	1,21				0,11		0,02		3,1		0,73
B 136	11,474	3,947	CS 1/17 [*] (0,93 g)	non prot.	2,7	2,38	9,22	4,4	0,29	1,3	0,09	24,3	1,58	11,9	0,78
B 148	12,093	4,048	-	protég.	1,21	1,8	2,31	1,3	0,25	0,19	0,04	14,8	2,8	3,7	0,70
B 148*** extrap.				non prot.	1,21				0,07		0,012		2,3		0,75
B 124	11,569	3,998	-	non prot.	2,7	2,46	9,55	3,1	0,19	0,54	0,034	18,0	1,16	13,6	0,86
B 121	11,433	3,824	-	non prot.	1,65	2,20	5,7	1,1	0,12	0,2	0,020	17,2	1,82	7,5	0,79

(*) est tenu compte de la proportion de gaz exposé en flux Y ($\frac{13}{17}$)

(**) en tenant compte de la quantité adsorbée dans le silicagel (fig.)

(***)(blanc, les résultats B 147^{extrap.} sont obtenu en supposant que

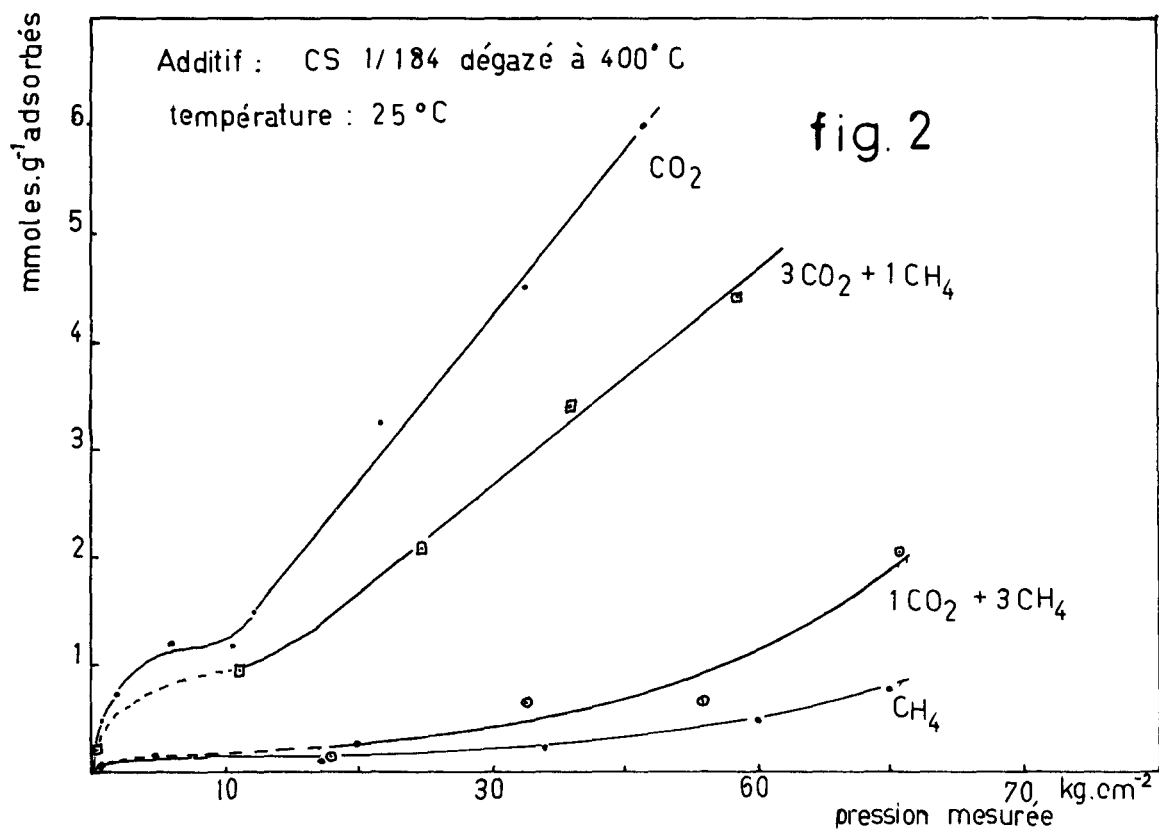
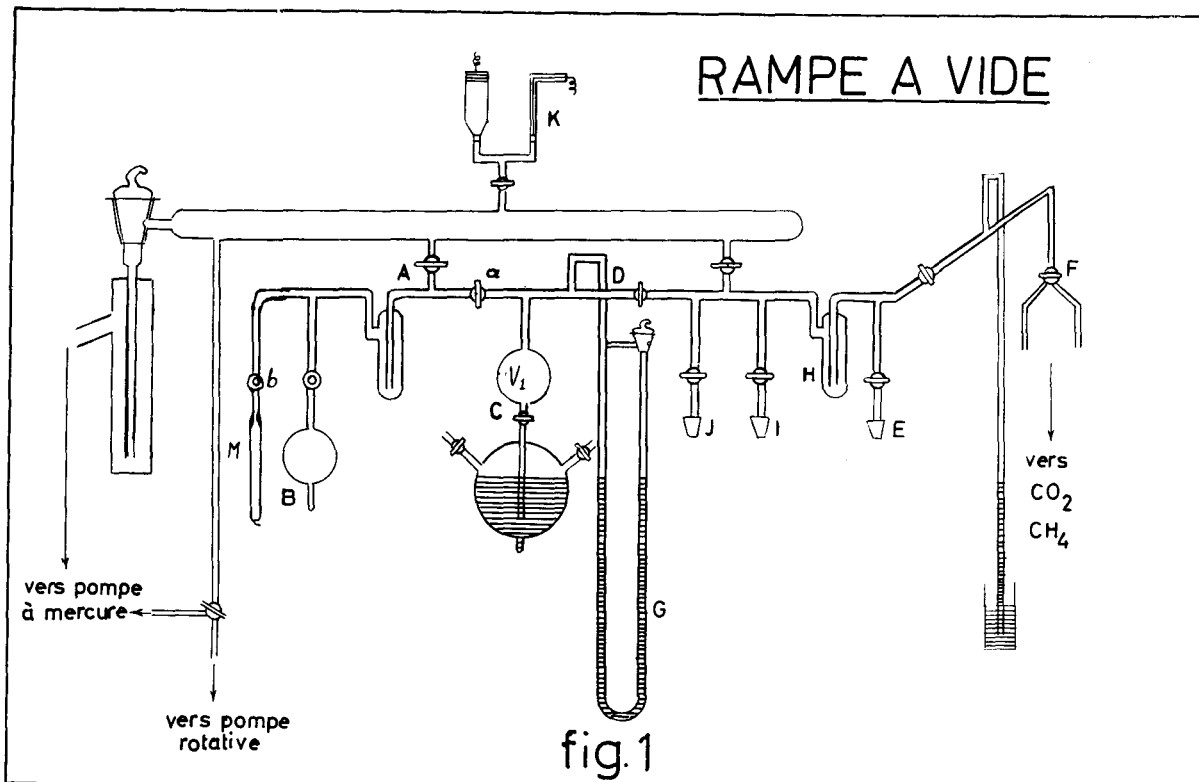
(****) blanc, résultats obtenus par extrapolation des résultats B 121, B 124 à une dose de 1,21 Mrad

$$\frac{G_{B136}}{G_{B127}} = \frac{G_{B147 \text{ extr.}}}{G_{B148 \text{ extr.}}}$$

TABLEAU XIII

Comparaison des rendements pour les différents systèmes d'irradiation

Système	Sans additif HD 11		Additif solide B 151		Additif gazeux HD 32	
	G	% CO ₂ transformé	G	% CO ₂ transformé	G	% CO ₂ transformé
CH ₃ COCH ₃	0,31	0,016	0,75	0,102	0,86	0,044
CH ₃ COC ₂ H ₅	0,035	0,002	0,20	0,018	0,18	0,009
C ₂ H ₆	1,92		2,8		0,70	
CO	0,92	0,047	2,8	0,380	traces	
Dose, Mrad	10		27		10	
flux, 10 ⁵ rads/h	1,5		2,3		1,5	
pression atm.	41		10		60	
additif	-		10 g. CS 1/184		49,8 % mol. xenon	
m.moles CO ₂	27,98		11,58		28,52	
m.moles CH ₄	10,95		3,91		9,66	



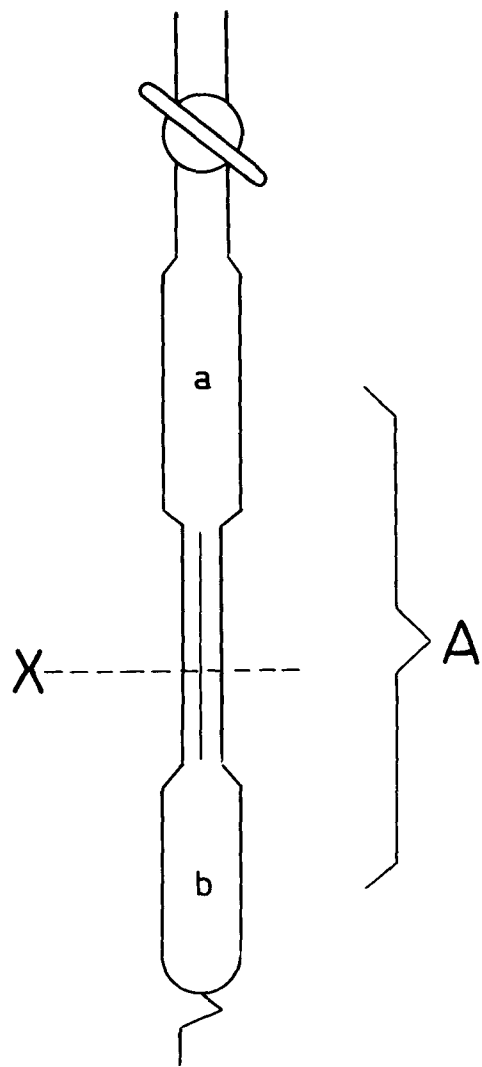
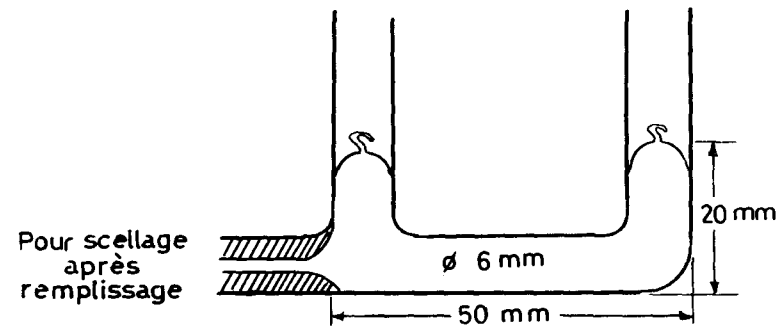


fig.3

PIEGE POUR LA PHASE
CONDENSABLE



AMPOULE POUR LA PHASE
NON CONDENSABLE

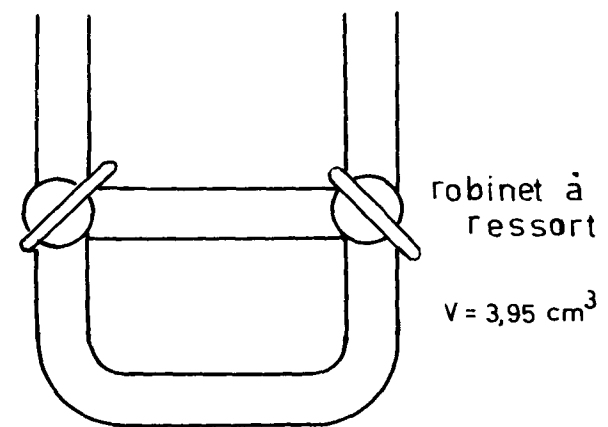


fig.4

AUTOCLAVE, PARR

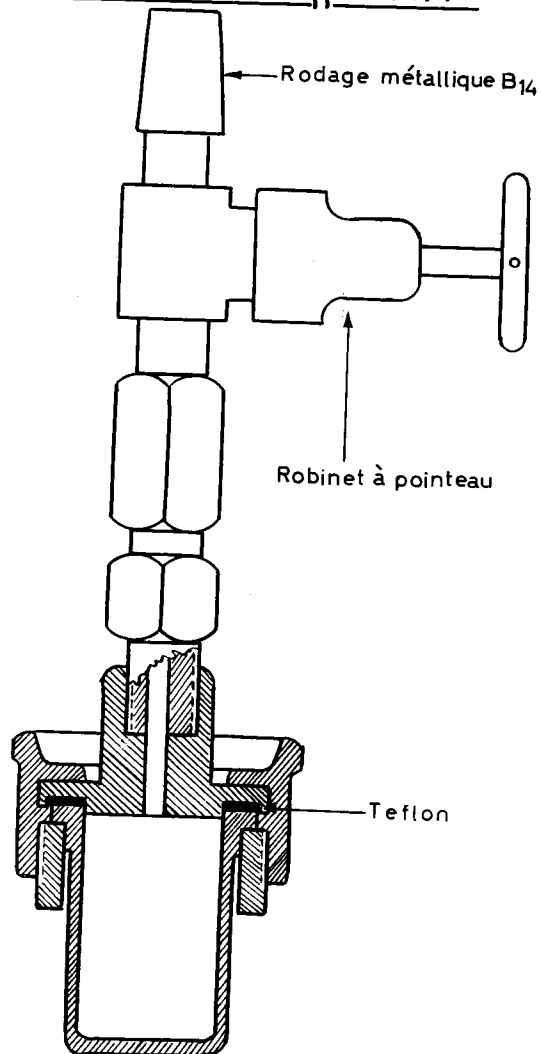


fig. 5

CHROMATOGRAMME TYPE
PHASE NON CONDENSABLE

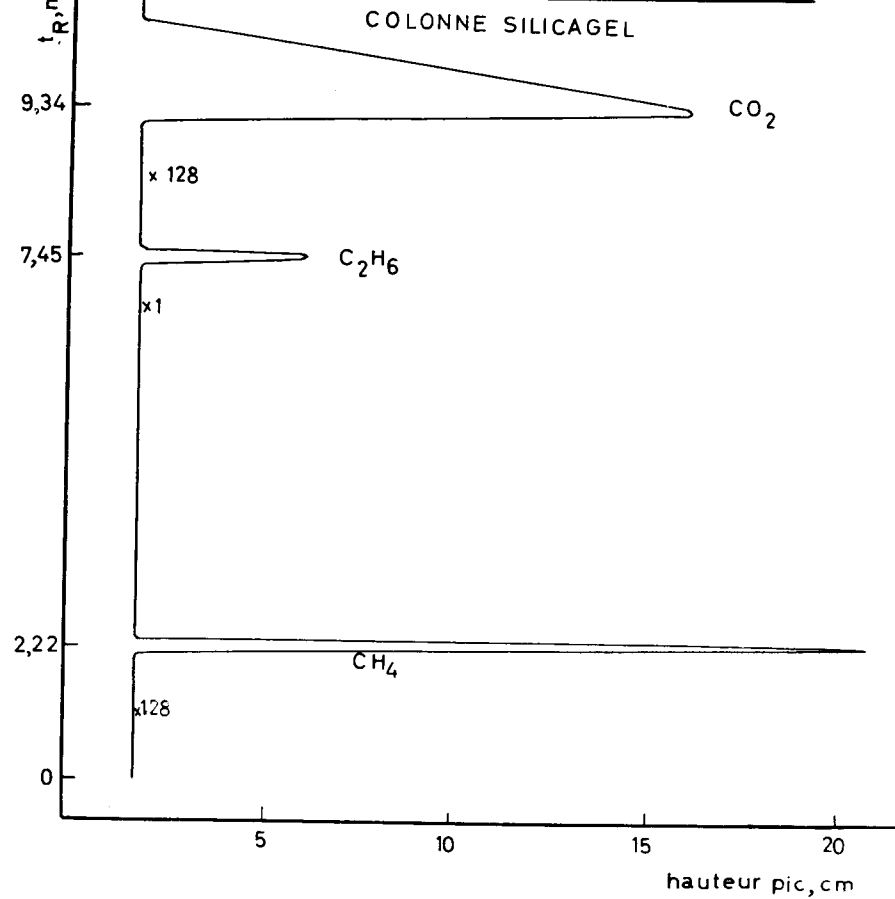


fig. 6

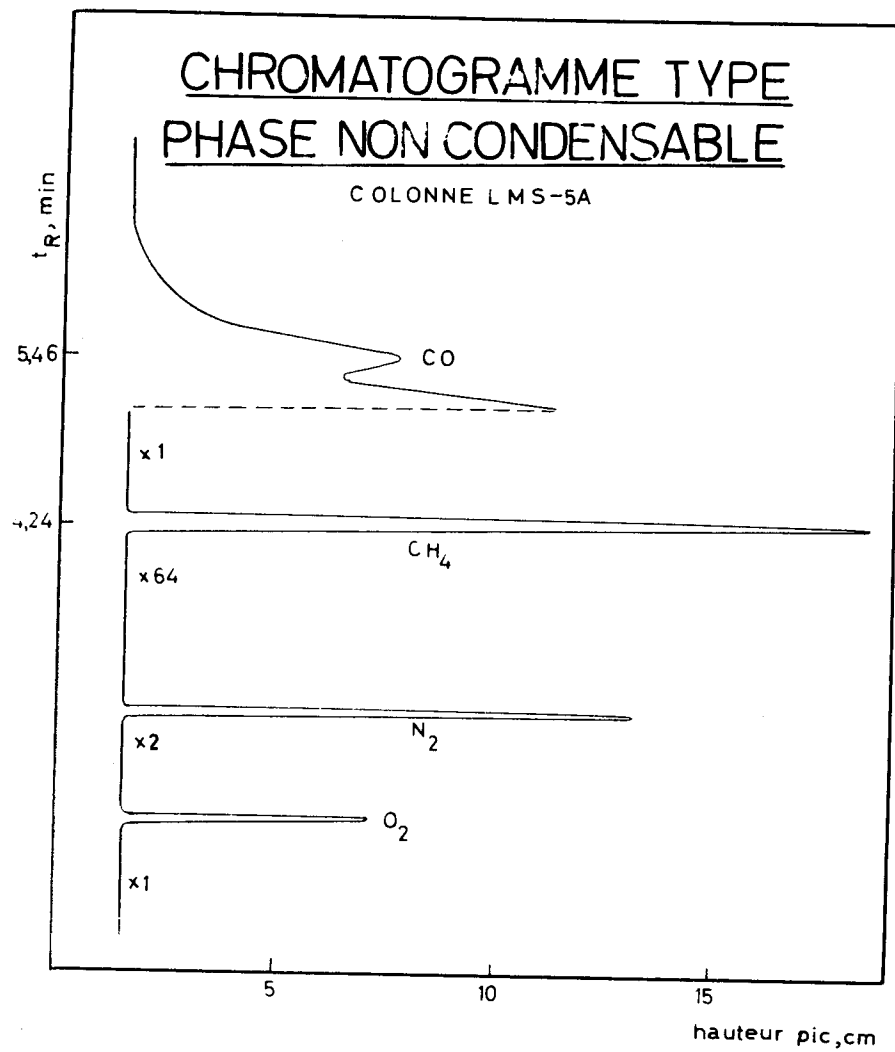
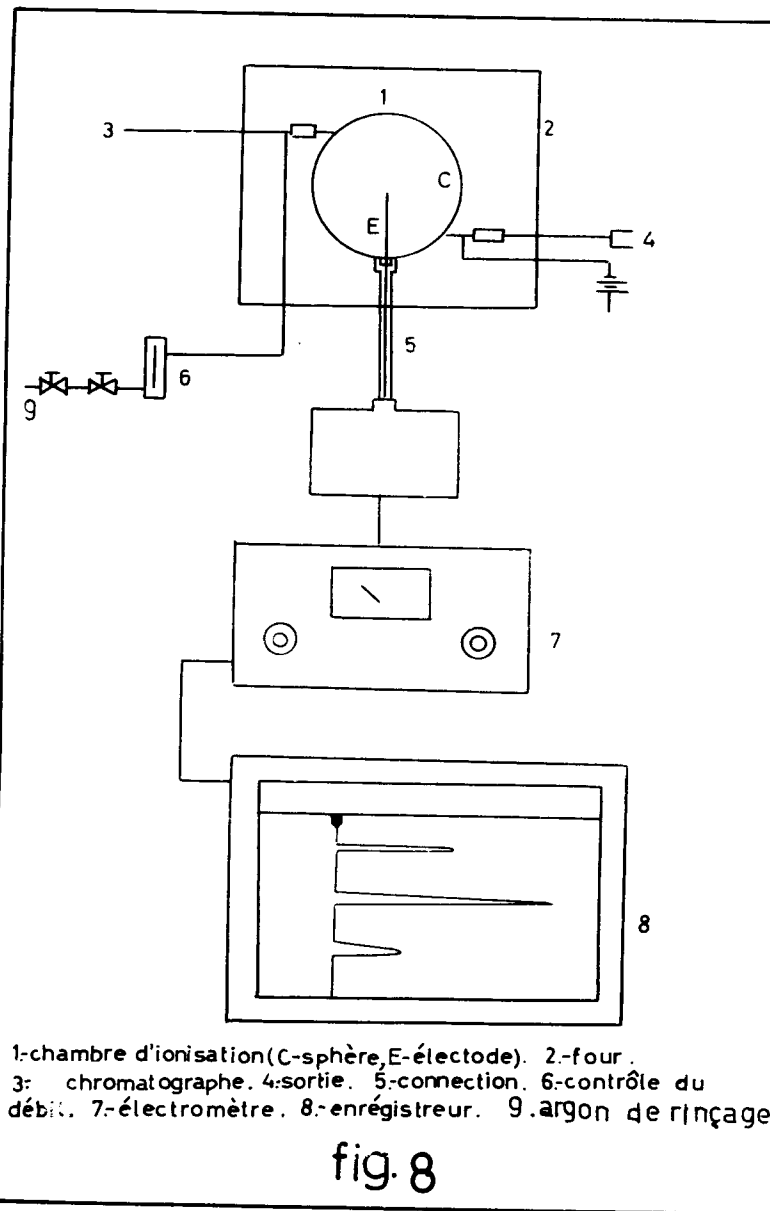
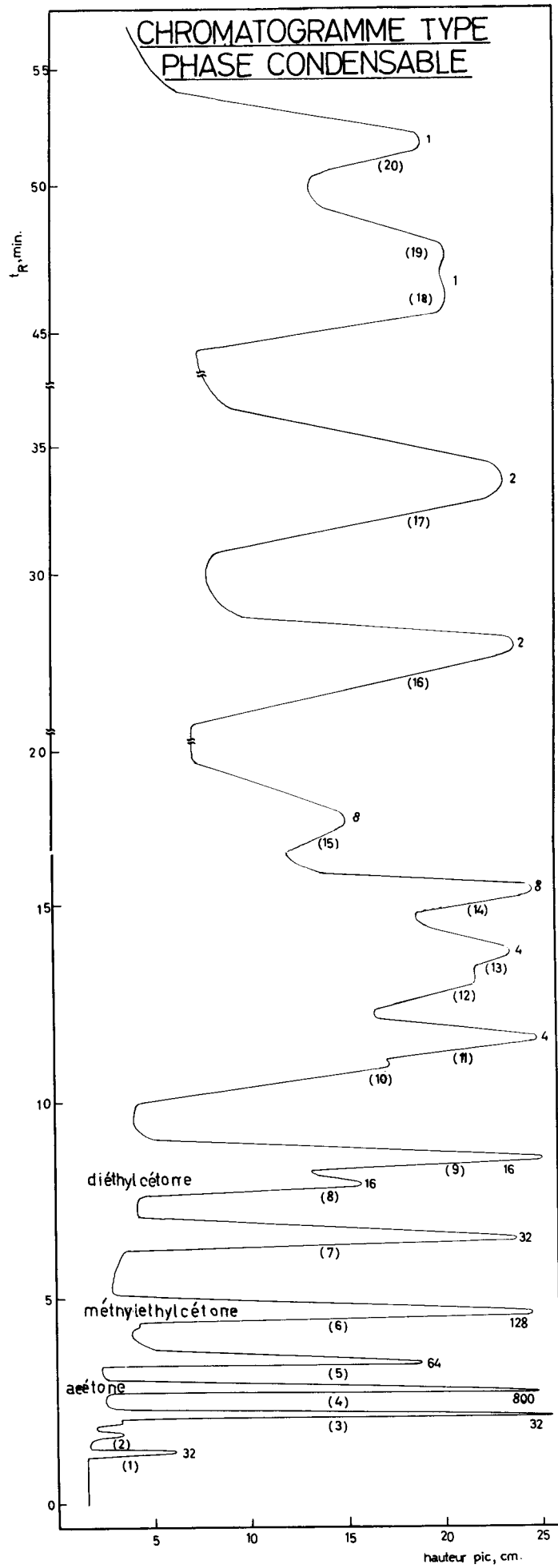


fig 7





CELLULE
DEMONTABLE

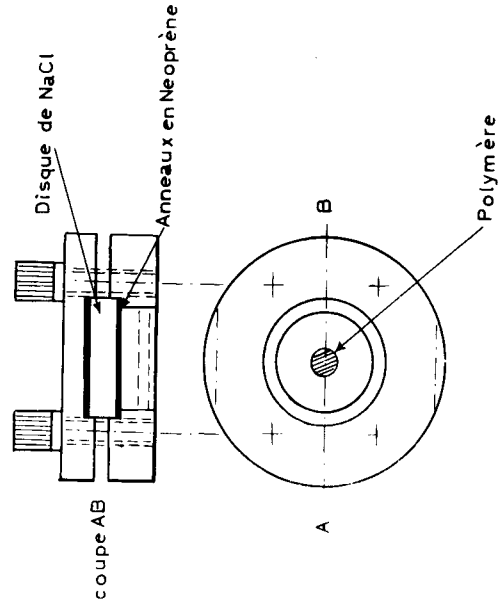
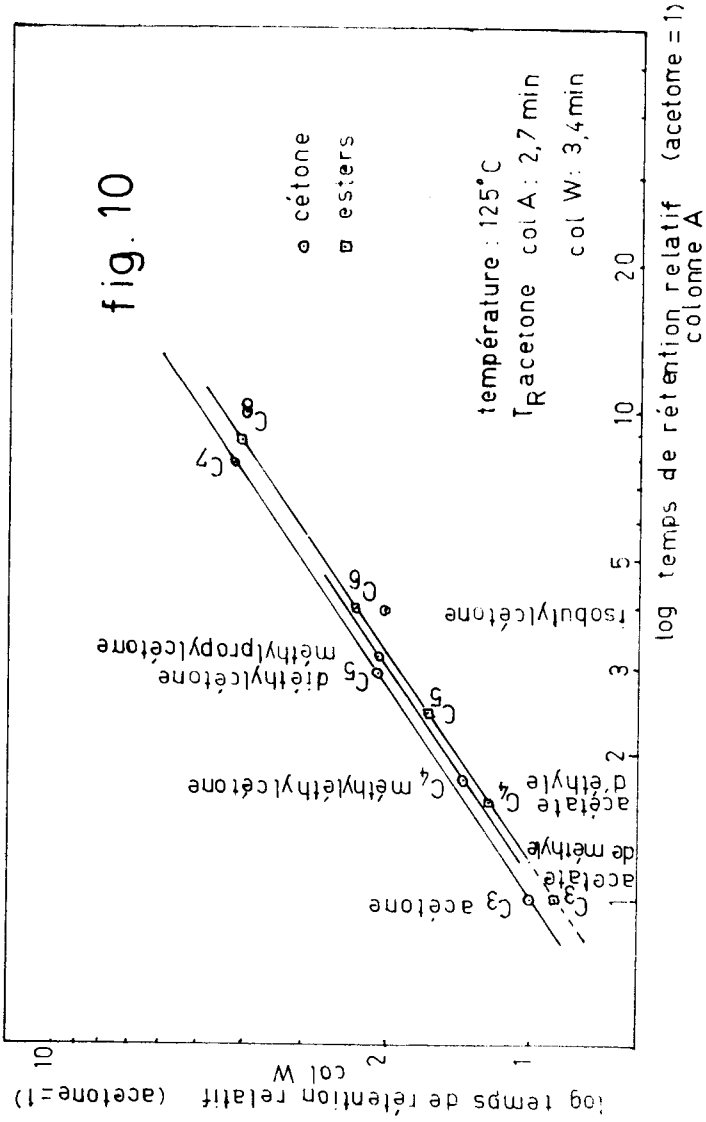


fig.11



SPECTRE INFRAROUGE

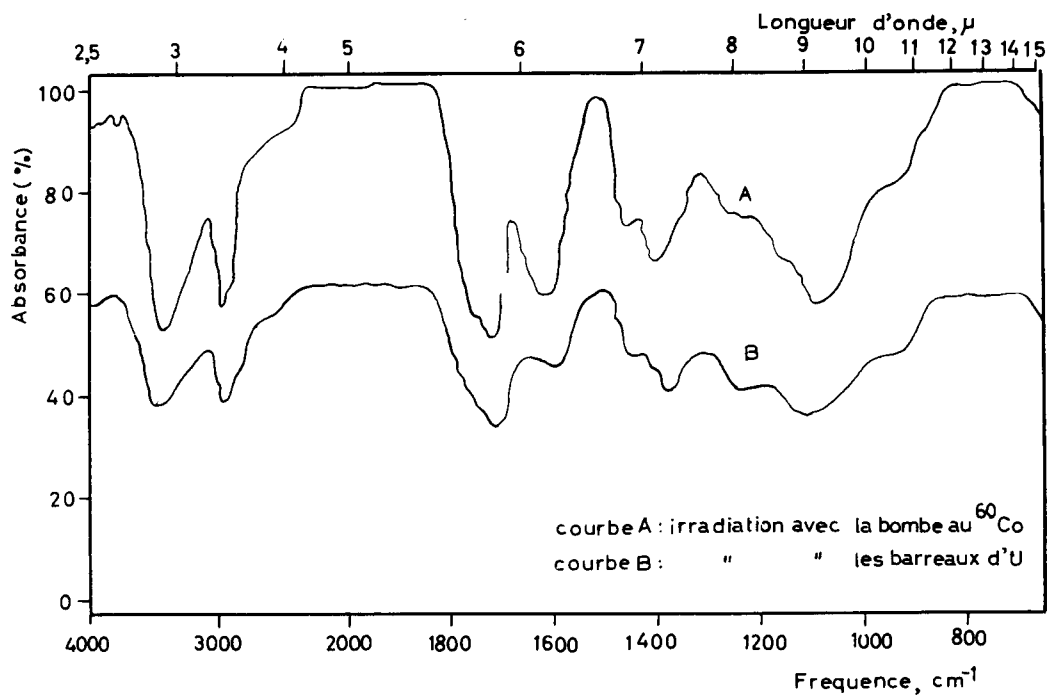


fig.12

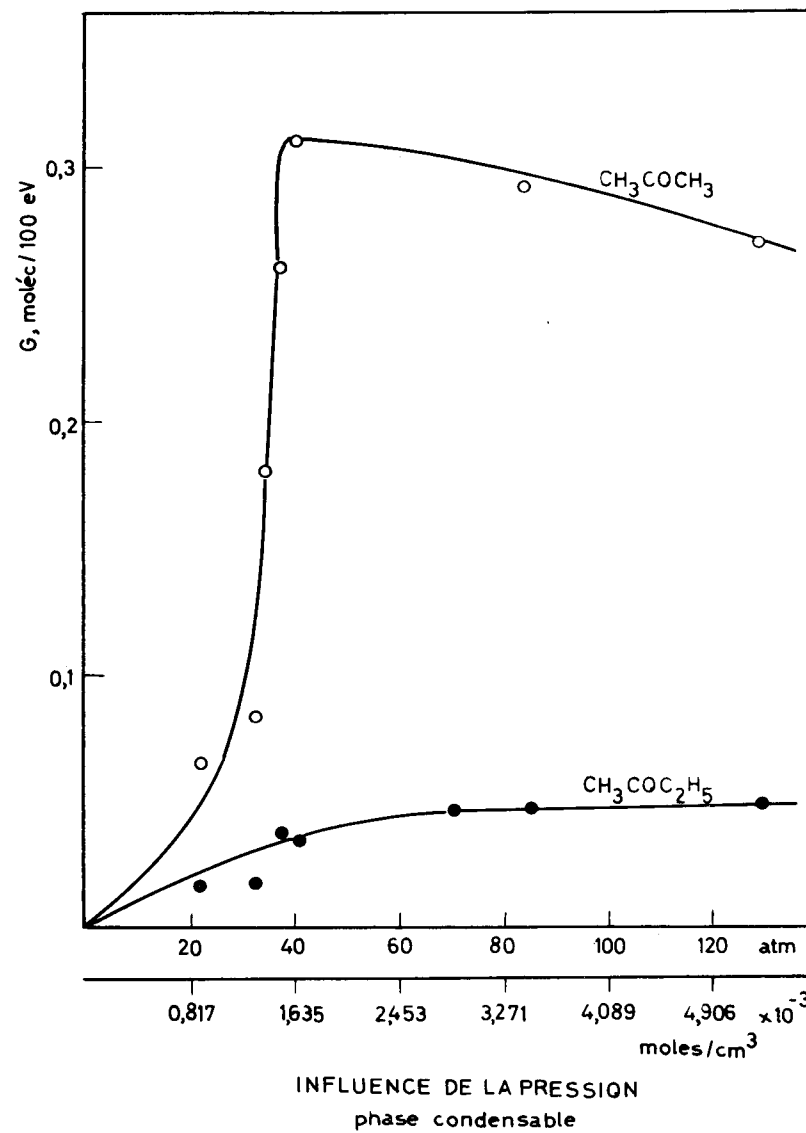
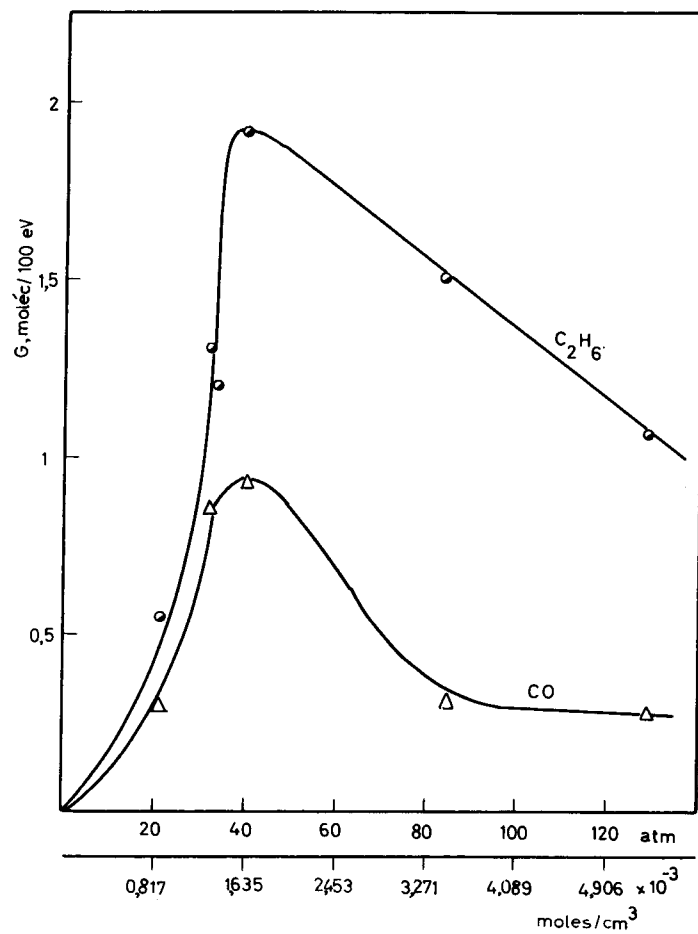


fig.13



INFLUENCE DE LA PRESSION
phase non condensable

fig.14

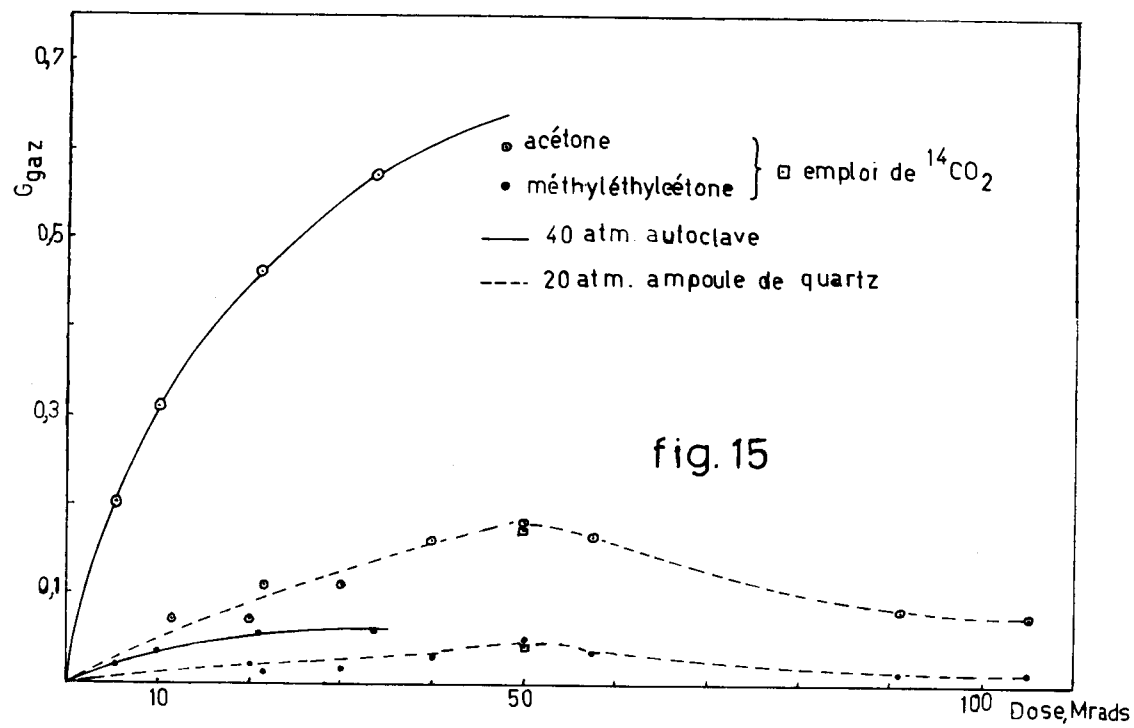
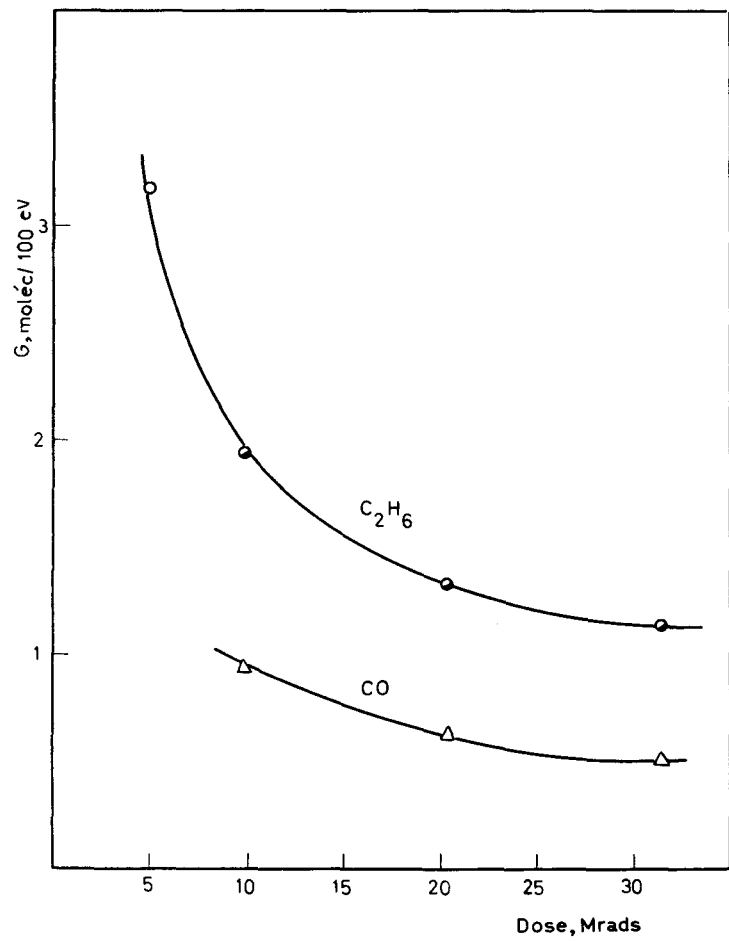
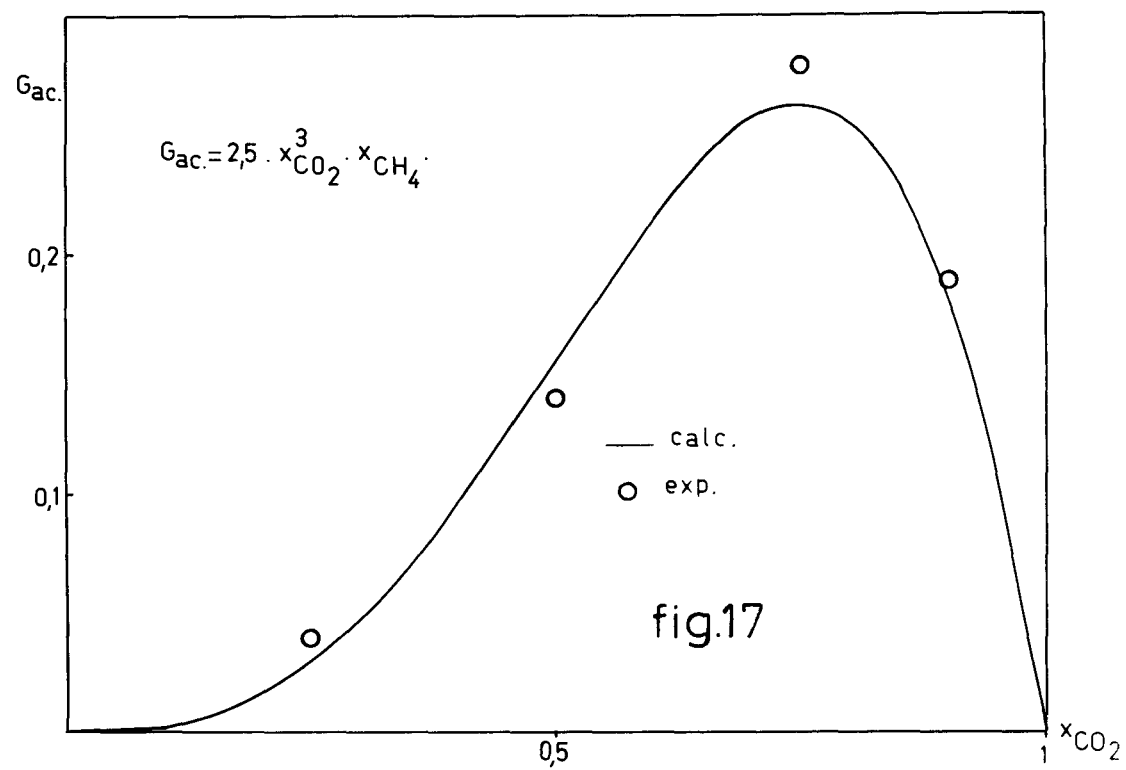


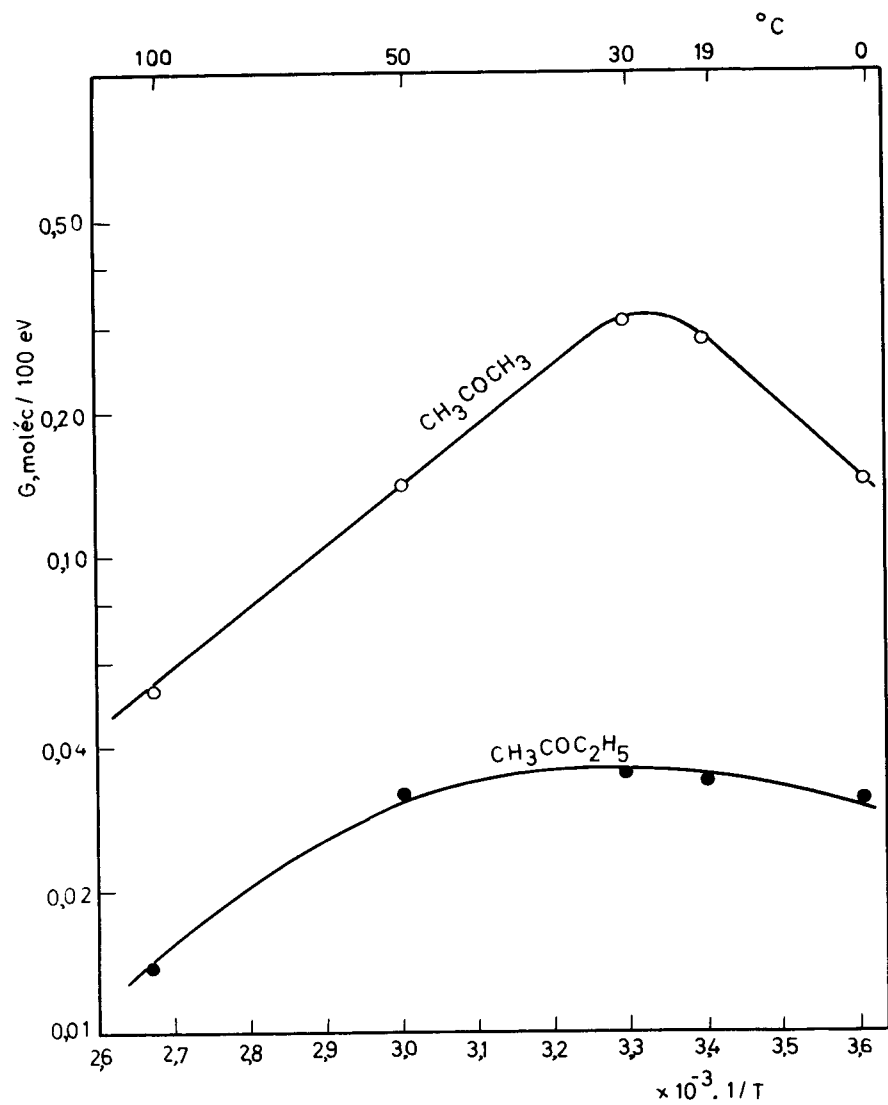
fig.15



INFLUENCE DE LA DOSE
phase non condensable

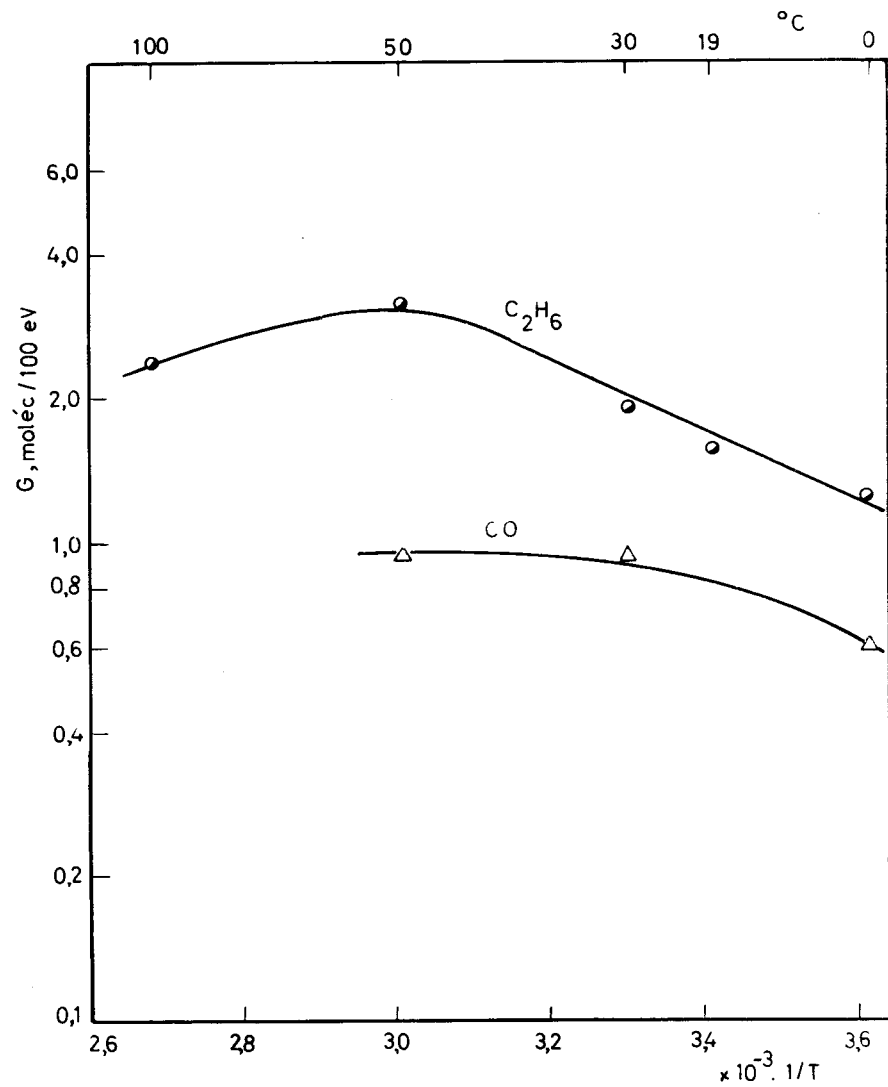
fig.16





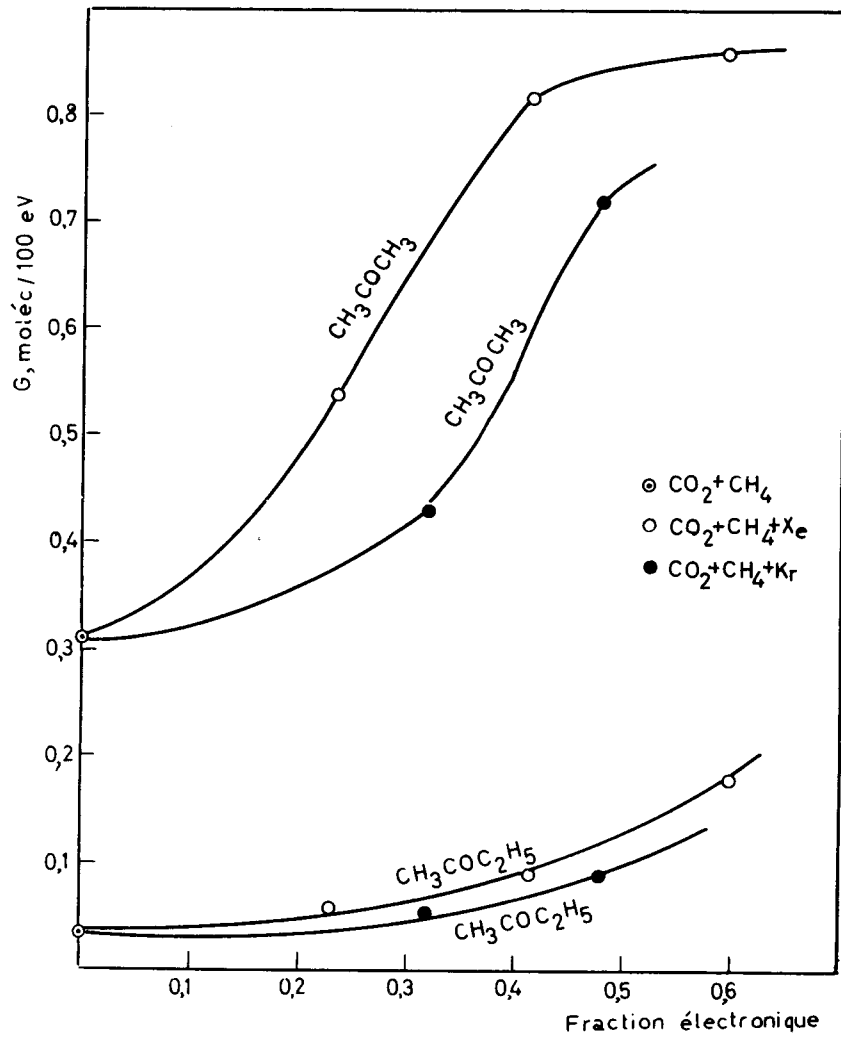
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
phase condensable

fig. 18



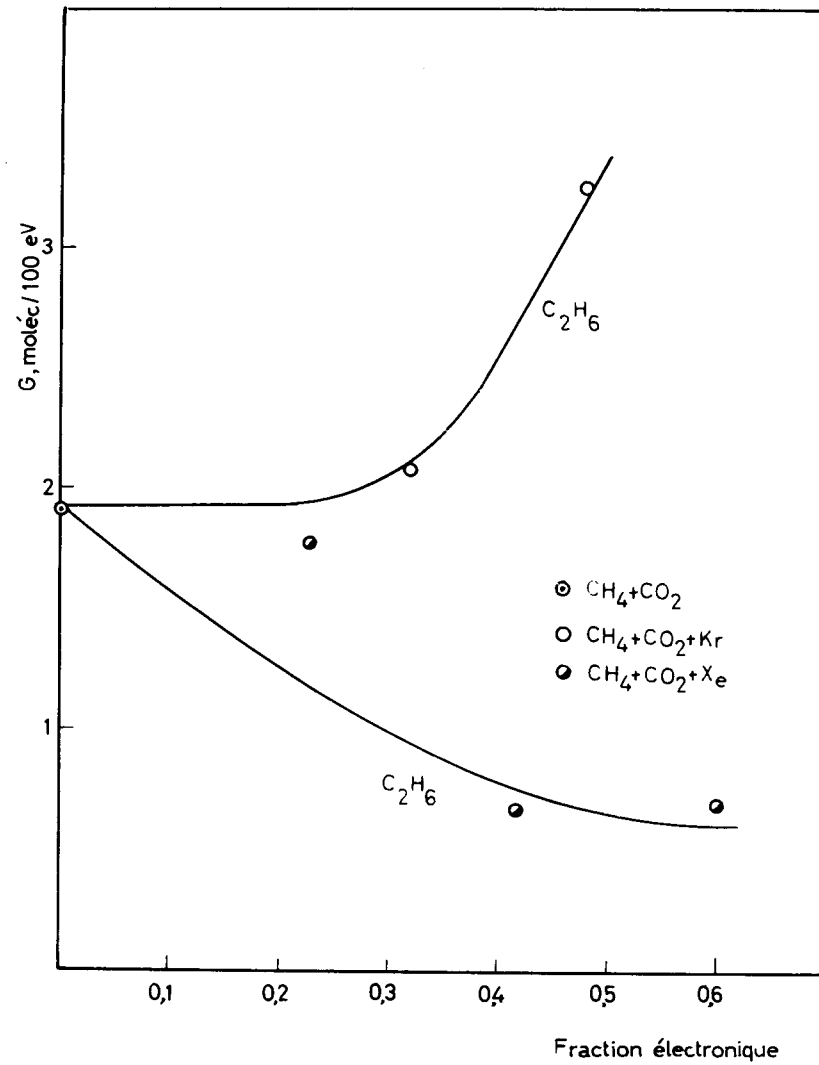
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
phase non condensable

fig. 19



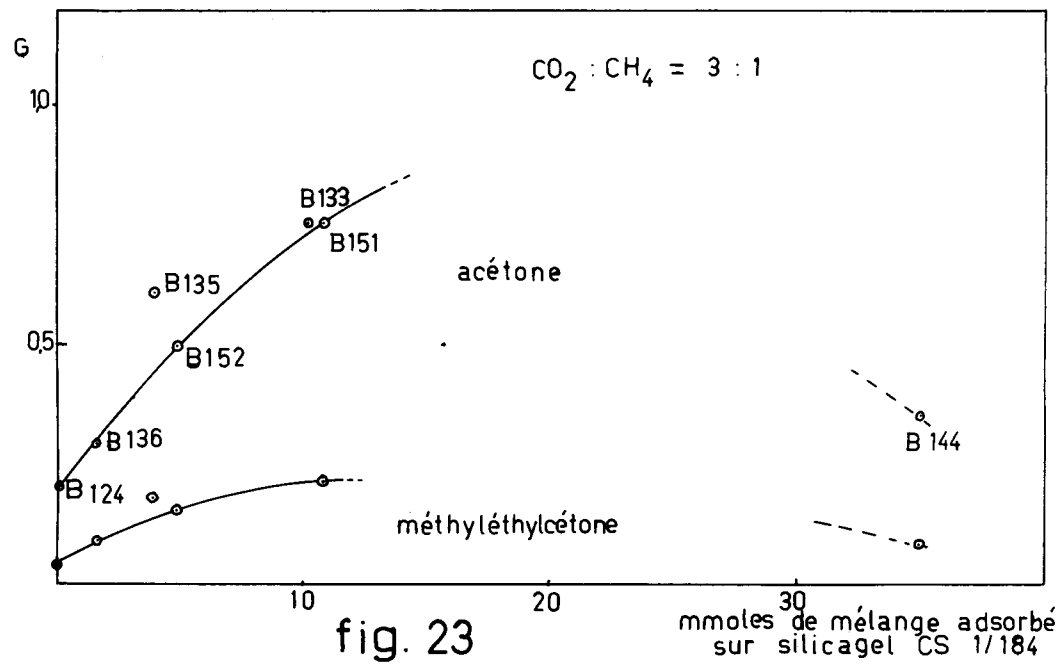
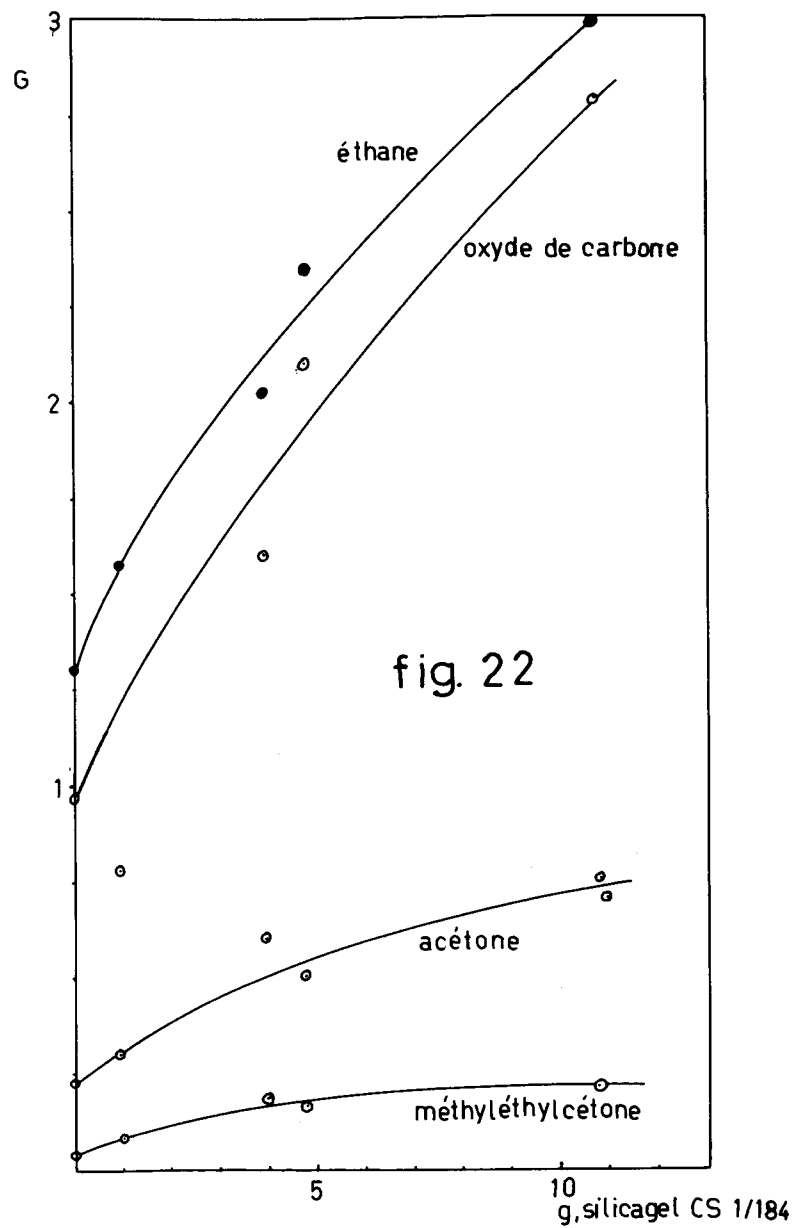
INFLUENCE DES ADDITIFS
phase condensable

fig.20



INFLUENCE DES ADDITIFS

fig.21



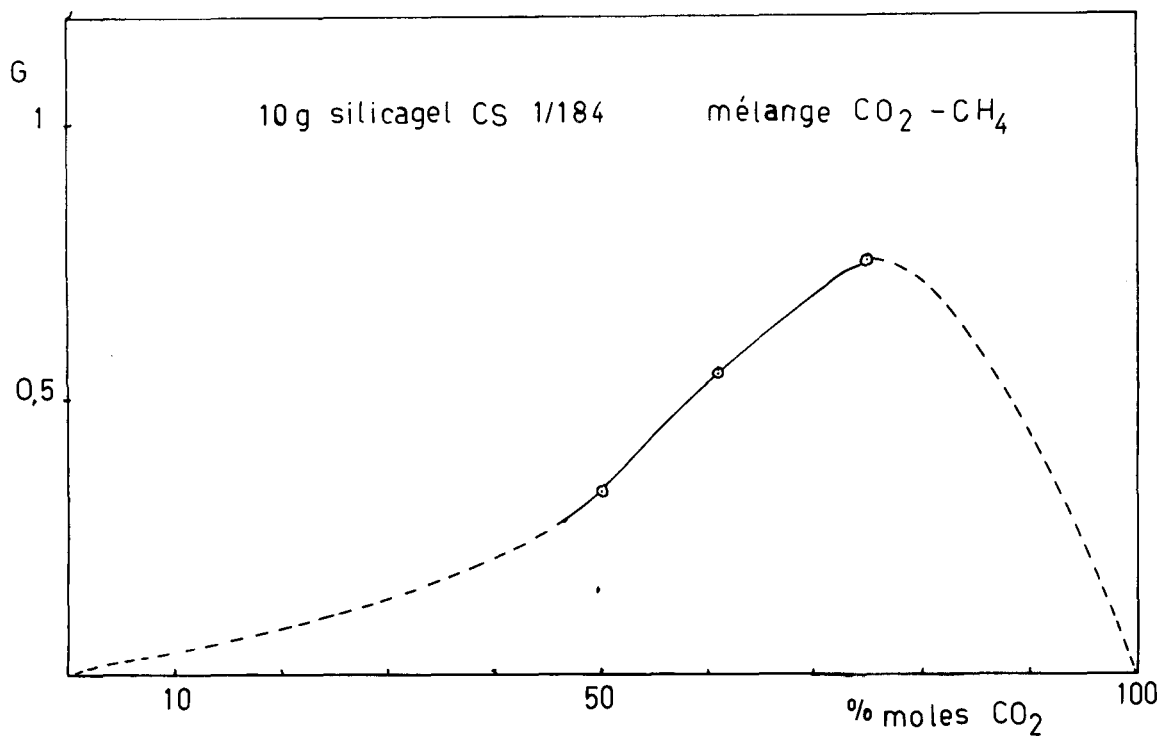


fig. 24

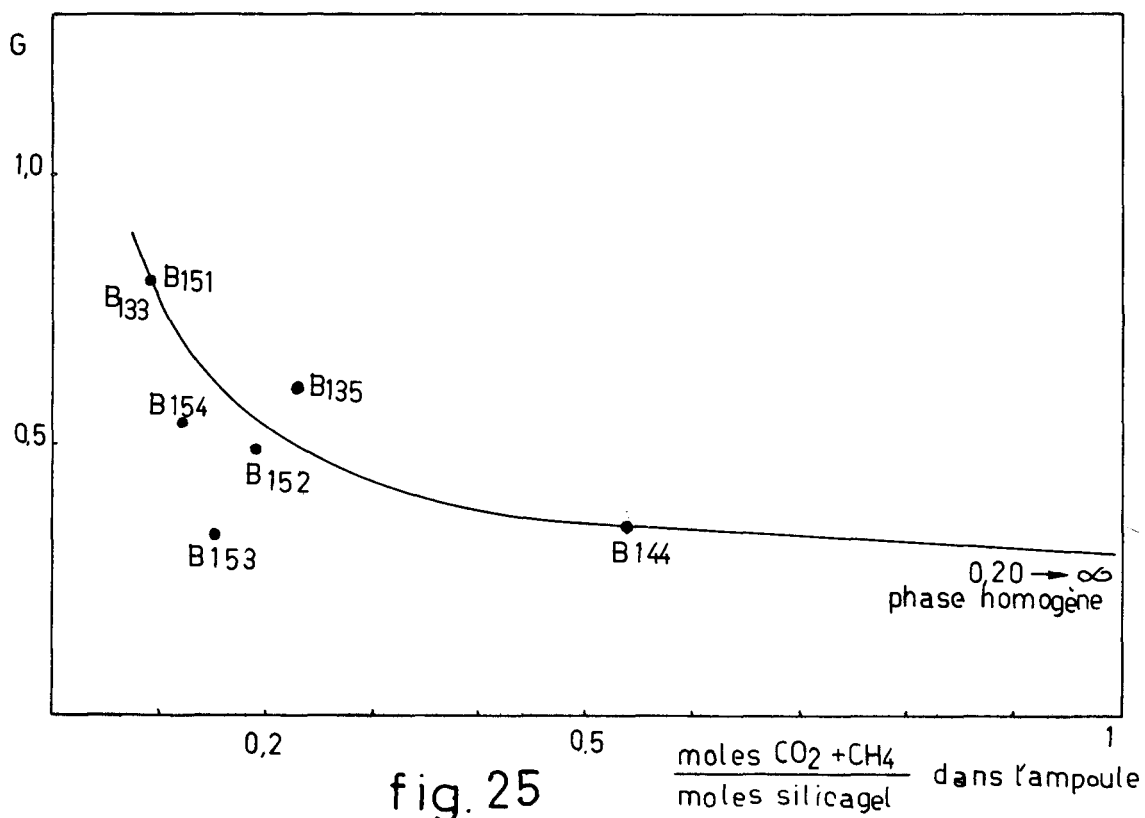


fig. 25

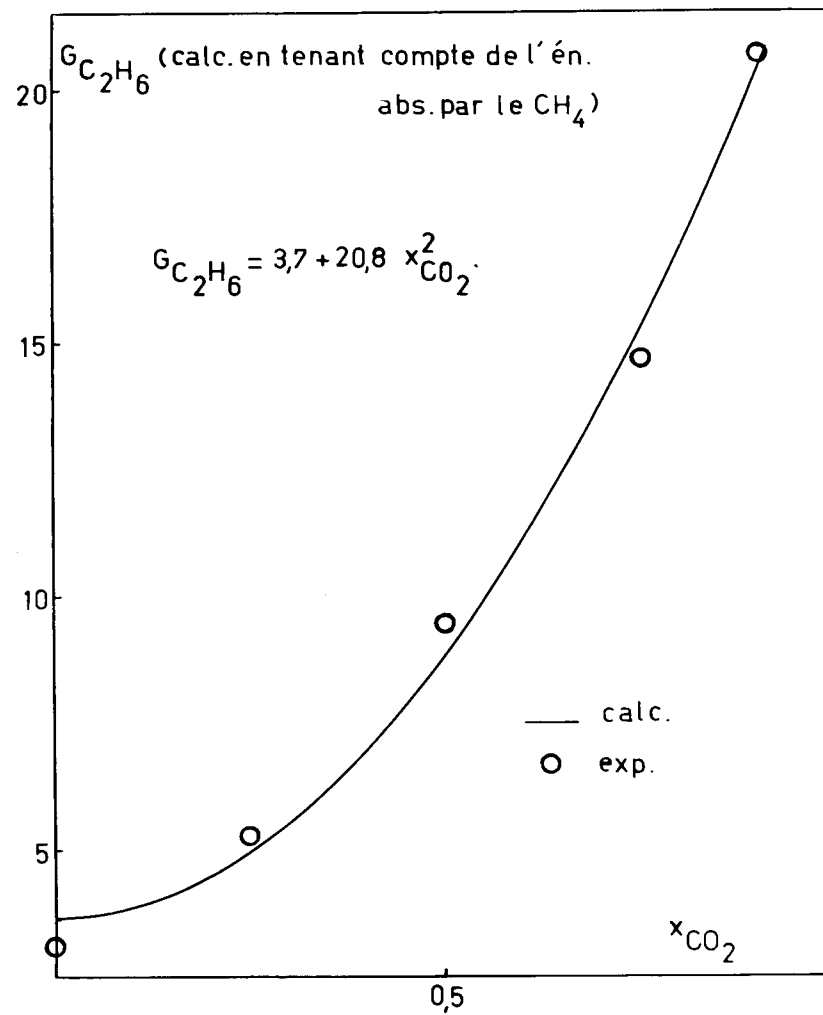
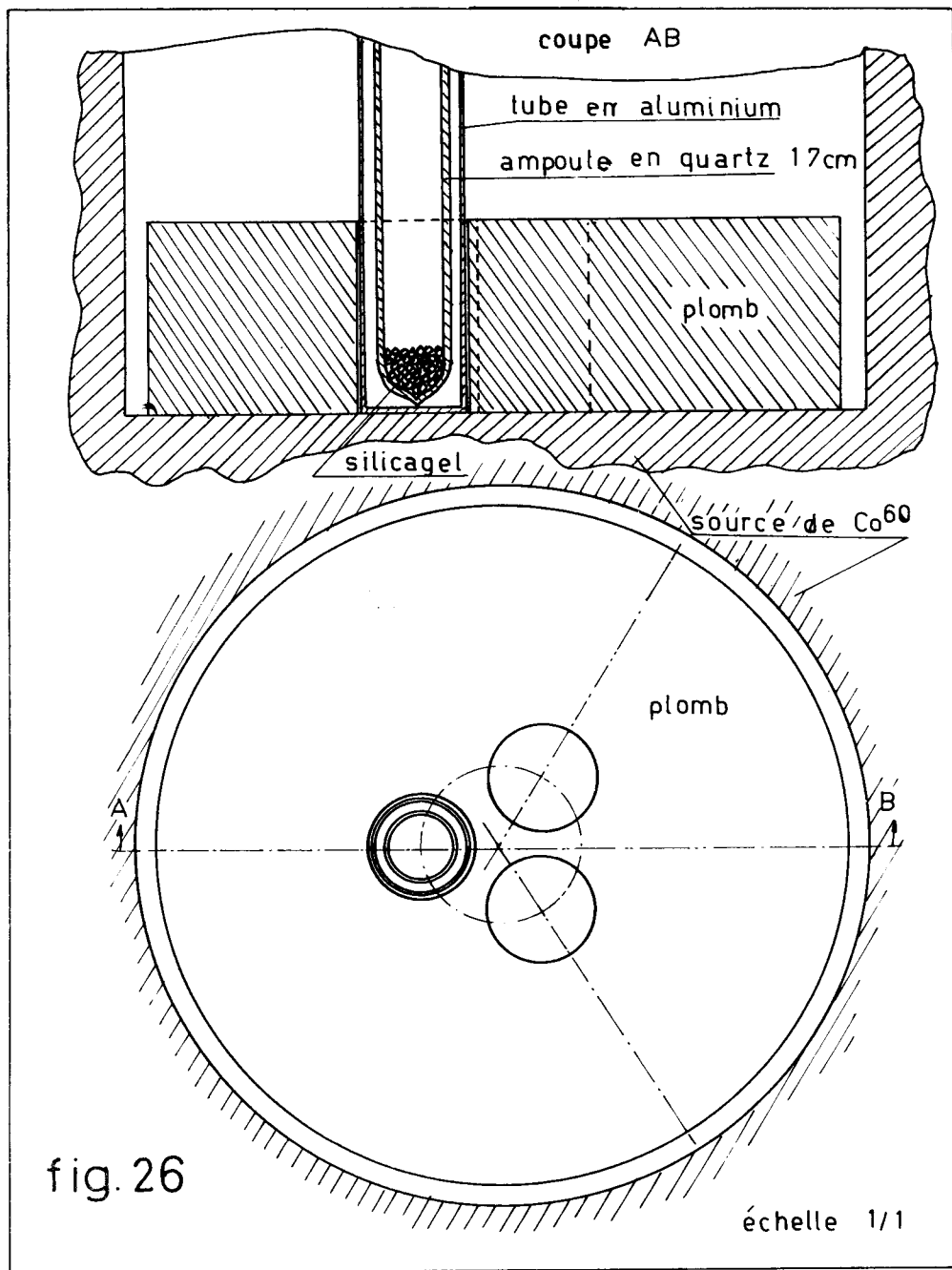


fig. 27

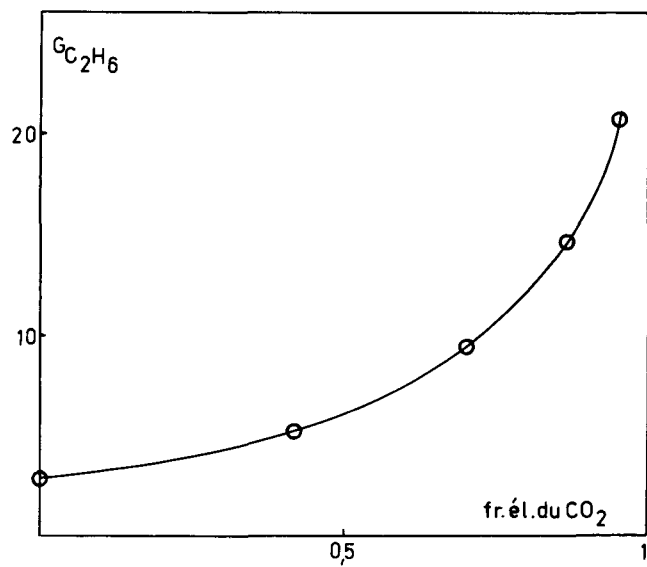


fig. 28

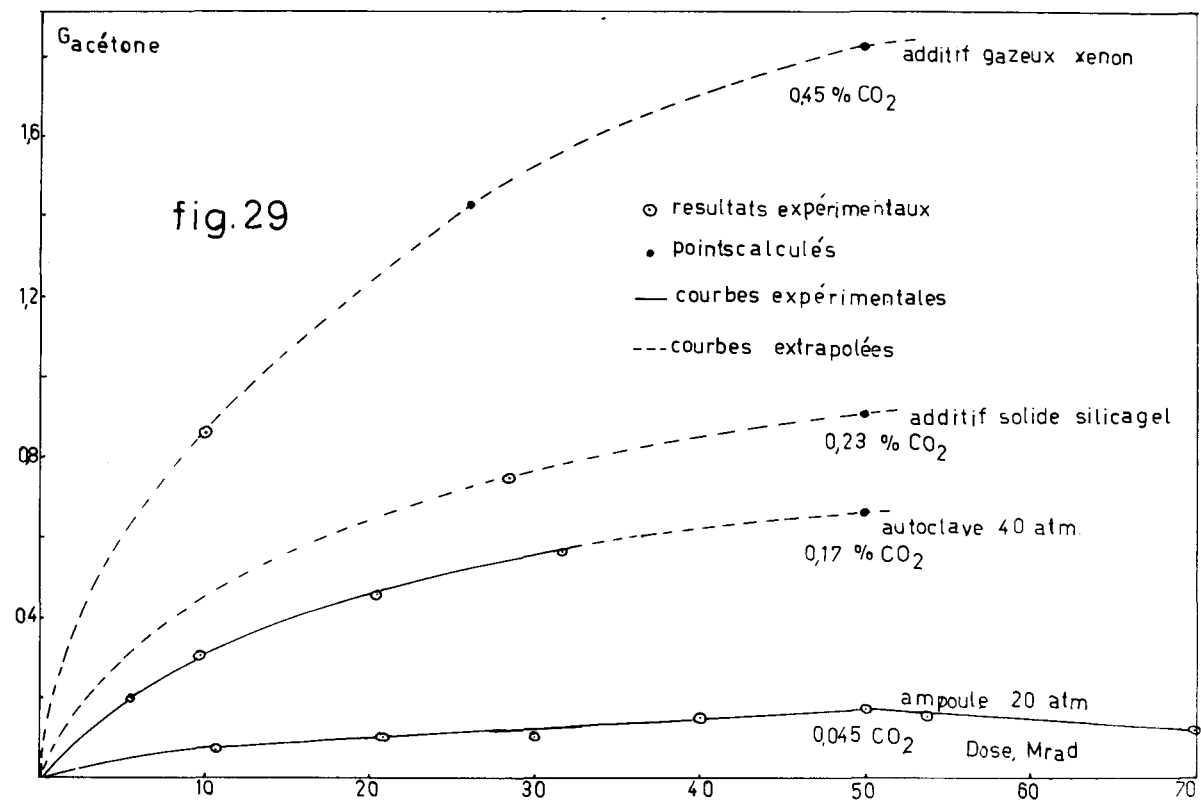


fig. 29

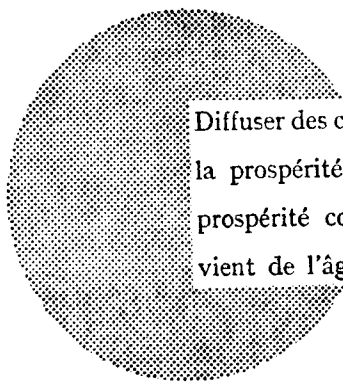
AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports Euratom sont signalés, au fur et à mesure de leur publication, dans le périodique mensuel **EURATOM INFORMATION**, édité par le Centre d'information et de documentation (CID). Pour souscrire un abonnement (1 an : FF 75, FB 750) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Allemagne)

ou à

Office de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la première page de couverture).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTÉS EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)