

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

3/89

وزارة التعليم و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Genie CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Etude Cinétique de la Réaction d'hydratation
et d'isomérisation de L' α .Pinene

1 PLANCHE

Proposé Par :
Pr: R. BELABBES

Etudié par :
F. AIOUACHE

Dirigé par :
Pr: R. BELABBES

PROMOTION : Juin 1989

M E M B R E S D U J U R Y

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*

PRESIDENTE : Mme N. MESBOUA, Maître de Conférences, Chef du
Département -Génie Chimique-à l'E.N.P.

Mme R. DERRICHE, Chargée de Cours

Mme A. MEFTI, Chargée de Cours

Mr R. BELABBES, Professeur

INVITE Mr A. AMAMRIA, Maître de Conférences

R E M E R Ç I E M E N T S .

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Mme MESBOUA qui m'a encouragée tout au long de ce travail, sans oublier l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury.

Ma profonde gratitude va surtout à Mr BELABBES, professeur à l'E.N.P, pour m'avoir guidé tout au long de ce travail et qui par sa présence et sa vigilance , qui a pu surmonter toutes les difficultés rencontrées.

Que Mme DERRICHE, chargée de cours à l'ENP, et Mme MEFTI chargée de cours à l'ENP, soient remerciées pour avoir accepter de faire partie du jury.

Que Mr AMAMRIA, maitre de conférence trouve ici ma reconnaissance pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant notre invitation.

Enfin, que tous ceux et celles qui m'ont aider et soutenu trouvent ici un temoignage de ma reconnaissance.

O D E D I C A C E *O*
- * - * - * - * - * - * - * - * - *

Il est difficile d'oublier de dedier cet humble travail :

- à la mémoire de notre chère enseignante Mme KERBACHI
 - à mes parents qui ont su donner les meilleurs d'eux-mêmes
 - à mes frères et soeurs qui ont donné le maximum d'eux-mêmes pour des encouragements incessants
 - à tous ceux qui me sont chers
 - et à tous ceux qui se donnent la peine de me lire,
- qu'ils trouvent à travers ces quelques lignes griffonnés, l'expression de ma profonde sympathie.

الموضوع: دراسة حركية لتفاعل التحميض والمماكبة ل- α -بينين

الملاحظ:

يتضمن هذا العمل دراسة حركية التحميض والمماكبة ل- α -بينين في وسط حمضي، ودراسة تأثير درجة الحرارة وتركيز حمض على سرعة التفاعل ومردود النواتج.

ركزنا اهتمامنا خاصة لتعيين الشروط الفضلى لدرجة الحرارة وتركيز حمض للحصول على مردود أقصى ل- α -تربينول.

Subject :

Kinetic studie of hydratation and isomerisation réaction of α - pinene.

Synopsis :

The work consists to effect a kinetic study of acid catalysed hydratation and isomerisation of α - pinene, and study the effect of temperature and the products yields.

We have especially interrested to determine the optimum values of temperature and acid concentration of obtain a maximum α - terpineol yields.

Sujet :

Etude cinetique de la réaction d'hydratation et d'isomerisation de l' α - pinene.

Résumé :

Ce travail consiste à effectuer une étude cinetique de la réaction d'hydratation et d'isomerisation de l' α - pinene en milieu acide, et voir l'effet de la température et la concentration d'acide sulfurique sur la vitesse de la réaction et le rendement en produits.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à la détermination des conditions favorables de température et de concentration d'acide pour l'obtention d'un rendement maximum en α - terpineol.

S O M M A I R E

INTRODUCTION.

PARTIE THEORIQUE.

I - Huiles essentielles.

I - 1 - Généralités.....1

I - 2 - Origine des terpenes et propriétés physico-chimiques.....2

I - 3 - Contribution des essences de teribenthine dans la production de l' α - pinene.....5

I - 4 - Hydratation et isomerisation de l' α - pinene.....8

I - 5 - Procédé industriel de fabrication de l' α - terpeneol. à partir des essences de terebenthine (α - pinene).....11

I - 5 - 1 - Hydratation de l'essence de terebenthine en terpene.....11

I - 5 - 2 - Traitement de la terpene brut.....11

I - 5 - 3 - Transformation de la terpene en terpeneol.....11

I - 5 - 4 - Distillation du terpeneol.....12

I - 5 - 5 - Traitement des résidus de fabrication.....12

II - Cinétique chimique.

II - 1 - 1 - Généralités.

II - 1 - 2 - Mécanisme réactionnel.

II - 2 - Méthode expérimentale d'évaluation des paramètres cinétiques.....18

III - Méthode de réponse en surfaces.....19

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - Objectif de notre travail.

II- 1 - 1 - Introduction.....20

II- 1 - 2 - Introduction des résultats.....21

II- 2 - Partie expérimentale.....22

II- 2 - 1 - Appareillage.....22

II- 2 - 2 - Mode opératoire.....22

II- 2 - 3 - Analyse chromatographique.....23

| | |
|---|----|
| II- 3 - Etude cinétique de la réaction d'hydratation et d' isomerisation de l' α - pinene..... | 27 |
| II- 3 - 1 - Loi de vitesse réactionnelle..... | 27 |
| II- 3 - 2 - Vérification de l'équation par la méthode différentielle... | 29 |
| II- 4 - Analyse quantitative..... | 30 |
| III- 1 - Interprétation des résultats..... | 46 |
| III- 2 - Estimation des erreurs commises sur la détermination de... la constante de vitesse..... | 48 |
| IV - conclusion - Perspectives. | 53 |

I N T R O D U C T I O N

La parfumerie moderne est née avec les produits de synthèse, elle peut être définie comme une substitution de composants naturels par des produits synthétiques.

Le coût élevé de certaines huiles essentielles et la différence de qualité d'une récolte à une autre pousseront les grandes maisons de parfumerie à trouver des substituants synthétiques (1).

Ainsi, l'essence de rose fût remplacée par plusieurs de ses constituants : géraniol, citronellol, rhodinol ; et l'essence de jasmin par des esters de l'alcool benzylique ; le lilas par le terpineol ; le muguet par les aldehydes.

Dans un cadre de valorisation des produits naturels nationaux, on s'est intéressé lors de notre travail à la production de l' α - terpineol à partir de l' α - pinene. l' α - terpineol produit de haute valeur ajouté, possédant l'odeur de lilas , est d'une utilisation grandissante dans les parfums de savons, préparations thérapeutiques etc..

Notre choix a été porté sur l' α - pinene vu son abondance dans les essences de terebenthine extraites des bois de pin Algérien "PINUS ALEPENSIS" qui possède un rendement de 95% en α - pinene.

Pour cela, nous aurons à définir en premier lieu des généralités relatives aux huiles essentielles et plus précisément les essences de terebenthine.

Nous nous intéresserons en second lieu à définir la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α - pinene et étudierons les différents paramètres régissant la cinétique réactionnelle et le rendement maximal en α - terpineol.

Nous terminerons notre travail par une proposition d'un mécanisme réactionnel dans le domaine de température et de concentration d'acide sulfurique choisi.

I - HUILES ESSENTIELLES

I - 1 Généralités

Les huiles essentielles extraites des espèces végétales notamment, et animales trouvent des applications fort nombreuses, alimentaires et autres.

Elles font l'objet de très importantes transactions commerciales internationales, et présentent une valeur économique très grande (1)(2).

De composition complexe, les huiles contiennent un nombre important de constituants appartenant en majeure partie à la série des terpenes (monoterpènes et sesquiterpènes hydro carbonés et oxygénés), toutefois, les séries aliphatiques et aromatiques y sont également représentées par les aldehydes, esters, alcools, acides, ethers, cetonas (3)(4).

Les huiles essentielles connues également sous le nom d'huiles volatiles de parfum, sont des substances odorantes, huileuses, volatiles, peu solubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans l'alcool et dans l'ether, incolores ou jaunâtres, inflammables et s'altèrent facilement à l'air en se resinifiant.

A la même température ambiante, toutes les essences sont liquides ou plus ou moins en partie.

L'odeur est particulièrement caractéristique, à tel point qu'un parfumeur ayant une certaine expérience arrive à distinguer dans un mélange les essences qui le composent, ce qui permet de reconnaître la nature d'une essence, c'est que le plus souvent, elle possède l'arôme de la plante ou partie de la plante dont elle est extraite. Les essences fraîchement extraites ont généralement une odeur moins forte que celles qui ont déjà subi, pendant quelques temps l'action de l'oxygène de l'air, d'où il serait permis de conclure que l'oxydation de l'essence ou d'un de ses éléments influe sur la formation, ou du moins sur l'intensité du parfum.

La densité des essences varie entre 0,8 et 1,2 : la plupart d'entre elles sont plus légères que l'eau, avec une densité de 0,85 à 0,98.

La densité varie du reste, pour une même essence suivant l'âge et le mode d'extraction. Les essences vieilles étant plus lourdes que les essences fraîches (3)(4)(5)(6)(7).

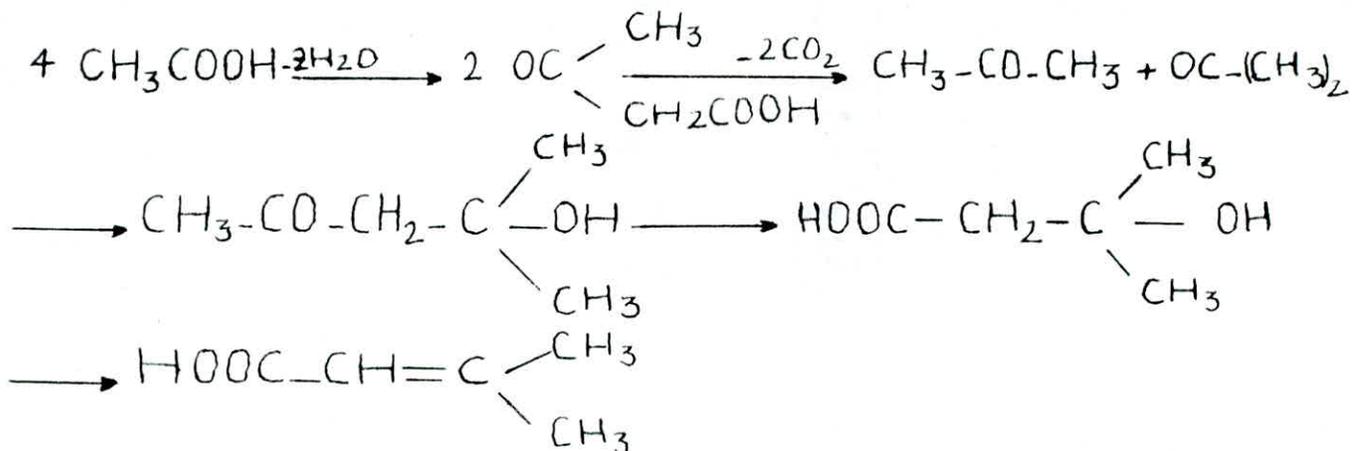
I - 2 Origine des terpenes et propriétés physico-chimiques

En chimie appliquée, un grand nombre de scientifiques a étudié ce domaine important et relatif à la structure des composés complexes des extraits végétaux.

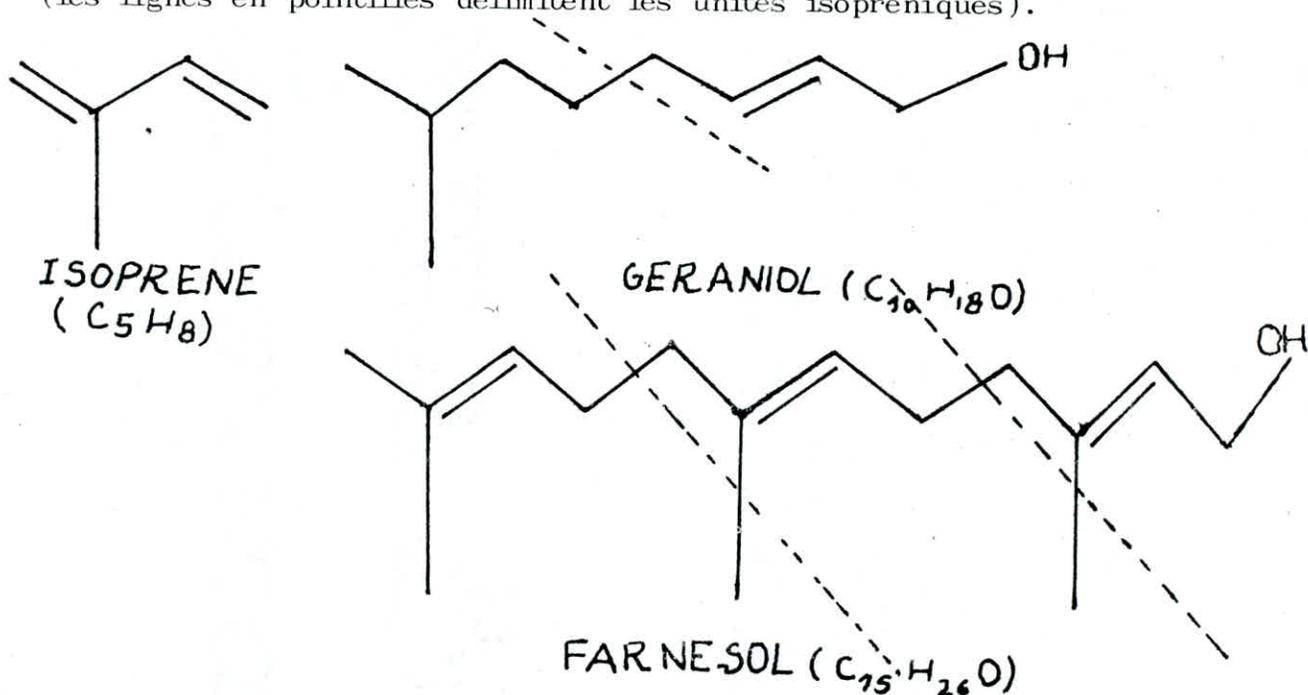
Les hydrocarbures terpeniques sont classés sur proposition de WALLACH dès 1891 en hermiterpenes C_5H_8 , en monoterpènes $C_{10}H_{16}$, en sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$, si-tri-tetraterpènes $(C_{10}H_{16})_n$ avec $n = 2, 3, \dots$ et polyterpènes $(C_5H_8)_n$ (3)(4).

Les terpenes et les acides resiniques peuvent être considérés comme constitués par des unités en C_5 dérivées de la structure de l'isoprene (9)(10).

Biogénétiquement, la substance mere des terpenes est l'acide acétique activé enzymatiquement ou Acetyl - Co enzyme A qui doit se transformer de la manière suivante pour donner le constituant de base ramifié en C_5 (6) de même squelette que l'isoprene (9).



Cette constatation a conduit à la formation de la règle isoprenique, selon laquelle tous les terpenes peuvent être théoriquement décomposés en unités isopreniques, comme le montrent les deux exemples ci-dessous (les lignes en pointillés délimitent les unités isopreniques).

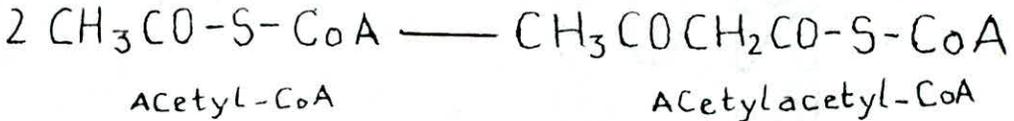


quelques exceptions à la règle isoprenique sont connues ; on pense qu'il s'agit des substances dérivant dans la plante des terpenes "normaux", soit par la perte d'un ou de plusieurs atomes de carbones, soit par une transposition de carbocations.

On sait maintenant, que les terpenes ne sont pas vraiment formés dans la nature à partir de l'isoprene, qui n'a jamais été détecté dans un organisme vivant.

Le véritable précurseur universel de tous les terpenes est l'acide mévalonique qui n'est connu que depuis 1956.

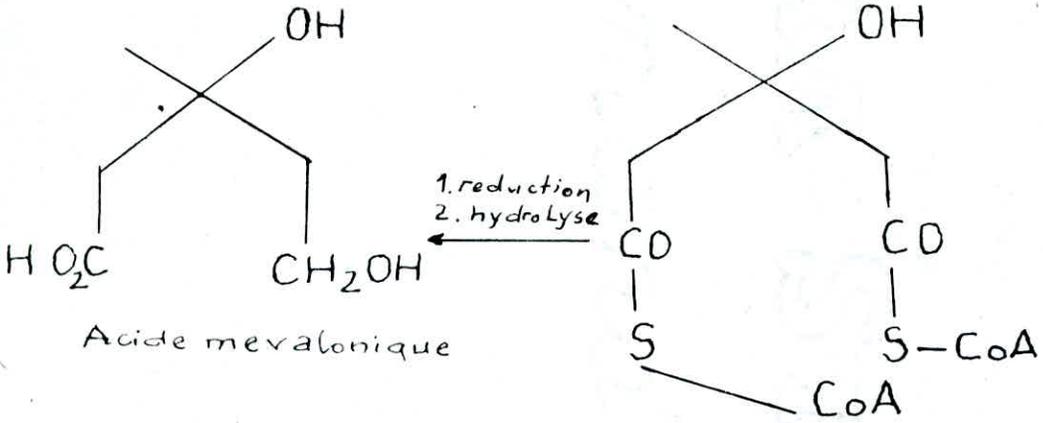
L'acide mévalonique est formé à partir de l'Acetyl-COA "Acetate activé", selon le processus général suivant :



Acetyl-CoA

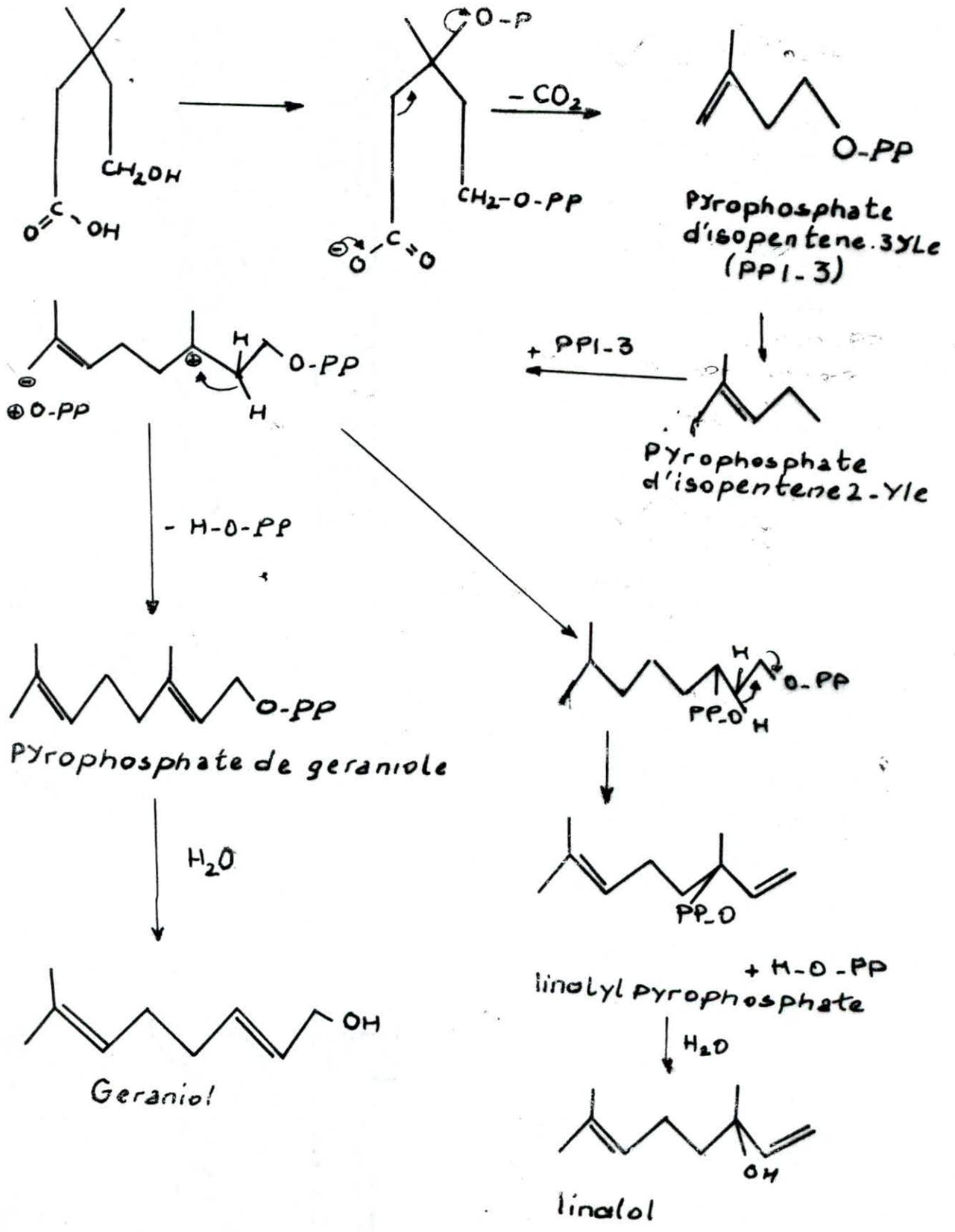
Acetylacetyl-CoA

Acetyl-CoA
(Condensation aldolique)



Dans la biosynthèse des terpenes, l'acide mévalonique est activé enzymatiquement par phosphorylation, une élimination avec decarboxylation donne ensuite le pyrophosphate d'isoprene 3 - Yle. L'isomérisation de celui-ci en phosphate d'isopentene 2 - Yle fournit une molécule de pyrophosphate de geranyle qui peut s'hydrolyser facilement en géraniol. Par voie similaire, on peut également obtenir le linalol.

Exemples de réactions de biosynthèse:
 Formation du Linalol et du Geraniol. fig^{n°} 1



I - 3 Contribution des essences de terebenthine dans la production de l' α - pinene (10)(11).

La principale source de l' α - pinene est l'essence de terebenthine, celle-ci possède un point d'ébullition entre 152°- 180°C à pression atmosphérique.

A coté de l' α - pinene, l'essence renferme d'autres produits terpeniques tels que le β - pinene ou le nopinene en nomenclature courante et une quantité de sesquiterpenes (3 - 5%) ; ces produits s'oxydent généralement à la suite de leur contact avec l'air.

Par ailleurs, le pouvoir rotatoire de l'essence et par la même sa composition dépend de la variété de pins d'où elle est extraite.

L'essence de terebenthine est un liquide incolore, d'odeur pénétrante, très réfringent et doué d'une activité optique, dextrogyre ou lévogyre selon son origine. Elle est insoluble dans l'eau mais miscible en toute proportion dans l'alcool et l'éther.

Du point de vue de leur composition, les essences peuvent être classées de la manière suivante :

- a- les essences riches en α - pinene, c'est le cas notamment des essences dextrogyres de Pin d'ALEP "PINUS HALEPENSIS D'ALGERIE", et de Pin LARICO D'AUTRICHE "PINUS LARICO AUSTRIACA" d'Europe centrale. Ces deux essences arrivent à des pourcentages en α - pinene supérieur à 95%. (5)

D'après "VENES" (12), l'essence extraite possède les caractéristiques physiques suivantes :

- densité : $d_{25}^4 = 0,85 - 0,8568$.
- pouvoir rotatoire : $(\alpha)_D = 46^{\circ},6 - 47^{\circ},6$.
- indice de réfraction : $n_D = 1,4638 - 1,4652$.

La distillation fractionnée de l'essence fournit 80% en volume d'un produit, distillant entre 155°C - 156°C, et possédant les propriétés physiques suivantes :

densité : $d_{25}^4 = 0,8547$.

pouvoir rotatoire : $(\alpha)_D = + 47,2 - 48,4$

indice de refraction : $n_D = 1,4633 - 1,4639$.

b - les essences contenant du pinene et du nopinene :

c'est le cas notamment des essences levogyres de pin long leaf "PINUS PALUSTRIS" des états unis, renfermant 64 à 65% de pinene et 20% de nopinene et enfin des essences levogyres de pin slash "PINUS HETEROPHYLLA" de Cuba et des Etats-Unis contenant 75 à 76% de pinene et 21% de nopinene.

c - les essences contenant outre du pinene, des proportions importantes d'autres terpenes : Nous citerons les essences de pin sylvestre d'Europe, légèrement dextrogyres, contenant 60 à 61% de pinene, 17 à 18% de nopinene et 16 à 17% de carene, et les essences de pin indien "PINUS LONGIFOLIA", légèrement levogyres contenant 25% de pinene, 10% de nopinene, 37 à 38% de carene et 20% de longifolene.

d - les essences pauvres en pinene, comme celle de pin pignon "PINUS PINEA" d'Europe du sud, contenant seulement 16 à 17% de pinene et 75% de limonene.

Les utilisations pratiques des essences de terebenthine usuelles sont dues aux propriétés du pinene et du nopinene, qui peuvent se résumer comme suit :

- l'oxydation à l'air les transforme en un produit visqueux, jaune, neutre chimiquement et qui finit par sécher complètement ; le phénomène est autocatalytique, sa vitesse va en s'accroissant à mesure qu'il se poursuit. Cette propriété confère, à l'essence de terebenthine son emploi dans les peintures et les vernis.

- la fixation d'hydracides est le point de départ de la fabrication artificielle du camphre.
- l'hydratation par les acides dilués se trouve à la base de la fabrication de la terpène et du terpineol.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page, including the words "Terpineol" and "Camphre".

I - 4 Hydratation et Isomerisation de l' α - pinene (16)(17)(18).

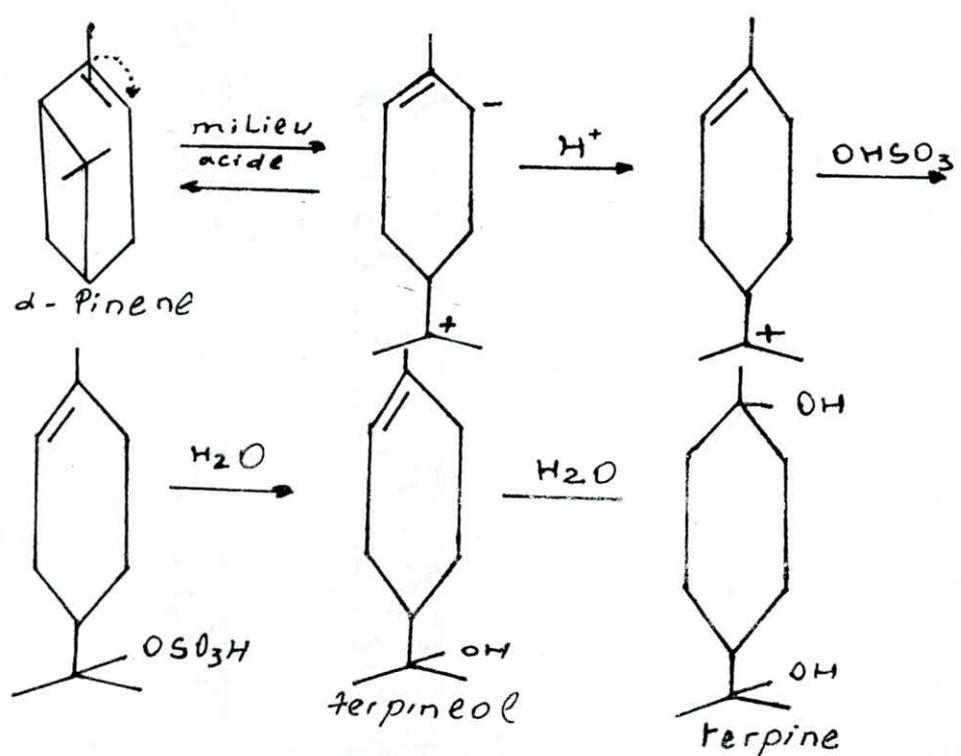
L'hydratation de l' α - pinene en présence d'un acide minérale ou organique dilué, forme deux types de produits :

- la rupture de l'anneau du cyclo butane, conduit à la formation d'alcools monocycliques et diterpenes.
- par réarrangement moléculaire, il se forme des dérivés du camphre et fenchane.

L'abondance des réactions secondaires montre la nécessité de chercher des conditions opératoires selectives, de façon, à favoriser les produits voulus et minimiser la formation des sous-produits.

Plusieurs travaux ont été effectués à ce sujet, les tous premiers commencèrent avec "WALLACH dès 1891". Parmi eux des études cinétiques ont été menées en utilisant des catalyseurs acides (acide sulfurique, acide nitrique, acide benzenesulfonique.....). En milieu homogène et en présence d'un solvant (ex : Acetone), deux types de réactions peuvent avoir lieu :

- a - pour des concentrations d'acide élevées (25 à 50%), l'hydratation du pinene conduit à la formation de la terpine. La terpine une fois séparé et soumis à des températures élevées, se deshydrate pour donner de l' α - terpineol.



mais aussi du β - terpineol, du γ - terpineol, du 1 - 4 cineol, et du 1 - 8 cineol ou encolyptol.

Quand la deshydratation se prolonge d'autres hydrocarbures terpéniques se forment, tels que terpinolène, dipentène, α - terpinène, γ - terpinène

b - pour des concentrations d'acide très faibles, la conversion pinene-terpineol peut avoir lieu. Celle-ci peut être réalisée en milieu homogène ou hétérogène.

selon KHARASCH et REYNOLDS (3), les produits de la réaction ne dépendent pas de la nature de l'acide, à l'exception du borneol qui dépend de la constante d'ionisation de l'acide employé.

- en milieu homogène :

l'hydratation du pinène en présence d'un solvant comme l'acétone conduit aux produits suivants :

α - terpineol, borneol, isoborneol, camphène et β - pinène.

- en milieu hétérogène :

la conversion directe pinene-terpineol peut avoir lieu en l'absence de solvant, celle-ci a été réalisée par "RISTO KERANEN" (18), Ce dernier a travaillé dans un intervalle de température compris entre 100 - 200°C avec une concentration d'acide de 0,001 - 1 mole H^+ /l, et un rapport eau/pinène de 10

Il a remarqué que la conversion du pinène suivait une cinétique du premier ordre, avec une énergie d'activation de 40 à 70 kJoule/mole, et que la constante de vitesse diminuait, lorsque la concentration d'acide et la température prenaient des valeurs très faibles.

Les produits principaux ainsi obtenus sont les suivants :

terpinolène (21 - 42% mole), α - terpineol (0 - 48% mole), dipentène (6 - 27% mole), α - terpinène (1 - 22% mole) et 1 - 8 cineol (0 - 10% mole).

L'ajout des additifs oriente le rendement en produits de la réaction, ainsi la présence d'un amide, arrête la réaction d'estérification du borneol en acetate de bornyl et donne ainsi un bon rendement en limonene.

Selon REIMAN (3), l'addition de l'acide formique anhydre donne un mélange de terpinolene, diterpenes, formate de terpinyle et formate de bornyle, avec l'acide acetique des produits similaires se forment, avec l'acetate de terpinyle en grande proportion..

Avec l'acide benzenesulfonique, le produit majoritaire est l' α -terpineol.

I - 5 Procédé industriel de fabrication de l' α -terpinéol à partir des essences de terebenthine (α -pinene) (19)(20).

Le procédé de fabrication de l' α -terpinéol à partir des essences de terebenthine comporte les étapes suivantes : () :

- hydratation de la terebenthine en terpine
- traitement du terpine brut.
- transformation en α -terpinéol brut.
- distillation du terpinéol.
- traitement des résidus.

I - 5 - 1 Hydratation de l'essence de terebenthine en terpine

Dans une cuve en grés ou aluminium de 300 L de capacité, le mélange de 150 L d'essence de terebenthine et de 100 L d'acide nitrique titrant 17 à 21° beumé et agité mécaniquement à l'acide d'un agitateur en bois. Le choix du bois n'est pas indifférent, il est préconisé d'utiliser du pitchpin de préférence car les autres bois résineux de même que le chêne ne sont pas de longue durée.

ON peut aussi avantageusement substituer l'aluminium au bois, ce métal étant pratiquement inattaquable par l'acide sulfurique. Le degré d'acide varie suivant la température ambiante. En hiver, il est utilisé de l'acide à 21° par contre en été de l'acide à 17°. Au dessus de ce titre (17° beumé), la formation de la terpine est presque nulle.

I - 5 - 2 Traitement de la terpine brut

La terpine essorée et répartie dans les bouquets en bois et brassée avec du carbonate de soude jusqu'à Alcalinité franche. Le point droit doit être vérifié pour éviter la transformation en terpinéol dans l'opération qui va suivre. Cette bouillie alcaline est introduite dans un Alambic en cuivre de chauffage et d'un barbotteur de vapeur.

La terebenthine en excès distille et retourne en fabrication après décantation. On laisse refroidir la masse éssorée et on la lave pour la débarasser de l'excès d'Alcalis ; deux lavages suffisent généralement. On titre après essorage ce degré d'Alcoli restant (en moyenne 0,5 g de carbonate de soude par kilogramme).

1 - 5 - 3 Transformation de la terpine en terpineol

On deshydrate la terpine par un acide etendu (acide sulfurique, phosphorique ou oxalique).

L'acide phosphorique est celui qui convient le mieux pour cette transformation, il donne par une acidité égale un meilleur rendement en terpineol et diminue la formation d'hydrocarbures et produits secondaires.

On emploie une dose de 0,2 à 0,3% ; la non observation de cette acidité dans le sens de l'exagération peut conduire à l'inversion des rendements prévus.

APPAREILLAGE ET MARCHE DE L'OPERATION

On emploie une marmite en fonte doublée de plomb, avec serpentín de chauffage en plomb, tube de barbottage de vapeur, colonne de distillation et réfrigérant à serpentín.

On introduit dans l'appareil d'une capacité de 500 L, 7 à 8 Kg de terpine et l'acide sulfurique nécessaire 2,5 à 3%. On chauffe jusqu'à l'ébullition et l'on entraîne les vapeurs. La deshydratation n'est pas instantanée et n'a pas lieu tant qu'une partie de la terpine n'est pas dissoute dans l'eau bouillante. Quand on bout de 3 à 4 heures, l'entraînement est terminé, les jus de ce dernier sont décantés, et on introduit une nouvelle charge sans vider les eaux.

Toutefois, il est nécessaire de contrôler fréquemment l'acidité. Cette deshydratation est catalytique de sorte que le même acide peut servir un nombre de fois infini.

En pratique, on doit le changer fréquemment, car il se charge de résines. Le terpineol brut, résultant de l'entraînement, doit avoir une densité minimum de 0,925, dans une opération bien conduite.

I - 5 - 4 Distillation du terpineol

Cette opération peut se conduire dans un Alambic en fer ou en cuivre. L'appareil est chauffé par un serpentín immergé et alimenté par de la vapeur à 6 Kg.

L'Alambic est surmenté d'une longue colonne à plateaux ou à anneaux Raschig. On sépare l'eau et le terpinolène jusqu'à 110°C sous un vide de 15mm de mercure. On recueille ensuite des portions intermédiaires, et l'on suit la marche de l'opération par des mesures de densité.

Le terpinéol a une densité variant de 0,935 à 0,937 ; les qualités courantes commerciales accusent des chiffres inférieurs ; 0,830 à 0,935 à 15°C. Le rendement en terpinéol est de 80 à 85%.

I + 4 - 5 Traitement des résidus de fabrication

Les cuves de fabrication de la terpine finissent par ne donner au bout d'un certain temps qu'un rendement très faible, il faut alors renouveler les liquides en contact.

Aussi procède-t-on à plusieurs traitements, parmi eux l'on citera traitement de l'acide et celui des essences résiduaires.

Une autre méthode de préparation du terpineol a été préconisée par "BARBIER et GRIGNARD" (20), le protocole opératoire est le suivant :

On mélange 1 Kg de pinène, 1 Kg d'acide acétique cristallisable, 100cm³ d'Antydride acétique et 100 cm³ d'une solution d'acide benzène-sulfonique à 50%. La température de la réaction est fixée à 70°C.

Au bout de 2 heures de contact, on lave et on distille.

Recueillant la fraction de pinene non consommé passant au dessus de 85°C sous une pression de 15 mm Hg. Quand au residu, il est saponifié et le produit de la saponification est distillé. On recueille ainsi du terpineol avec un rendement de plus de 30%.

II - CINÉTIQUE CHIMIQUE

Les réactions chimiques ne sont pas instantanées, si certaines d'entre-elles le paraissent à cause de leur rapidité. Par exemple la neutralisation d'un acide par une base, d'autres mettent un certain temps pour se produire. Cette différence de temps de réaction favorisent la formation de certains produits par rapport à d'autres (22).

L'importance pratique de la cinétique chimique n'est pas des moindres ; car l'étude de la vitesse et du mécanisme des réactions chimiques fournit des données fondamentales pour l'industrie chimique et para chimique.

Aussi, nous présenterons brièvement quelques généralités et méthodes d'évaluation des paramètres cinétiques relatives à la réaction catalytique de production de l' α -terpineol à partir de l' α -pinène.

II - 1 - 1 Généralités

La thermodynamique étudiant les échanges énergétiques au sein d'un système réactionnel, permet de prévoir si une réaction peut se faire ou non. La variation d'énergie libre nous renseignera sur la position d'équilibre entre les niveaux énergétiques, à l'état initial et l'état final.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = R T \ln K_o$$

- Si $G < 0$, $K_o > 1$: La réaction est exothermique et peut se faire thermodynamiquement.
- Si $G = 0$, $K_o = 1$: Il y a équilibre réactionnel
- Si $G > 0$, $K_o < 1$: La réaction est endothermique et n'est pas possible dans le sens direct voulu.

IL existe deux grandes catégories de réactions, les systèmes homogènes et les systèmes hétérogènes.

Chacune de ces catégories peut encore se subdiviser à son tour selon l'état physique des réactifs.

Un système est dit homogène quand il ne comporte qu'une seule phase pendant toute la durée de son évolution. Il existe des systèmes réactionnels homogènes liquides ou gazeux.

Par contre, un système est dit hétérogène quand les participants appartiennent à des phases différentes et quand il existe une différence de composition entre les diverses parties du système réactionnel.

Nous allons nous intéresser dans notre cas à ce dernier système réactionnel hétérogène en phase liquide, à la réaction catalytique de production de l' α -terpineol à partir de l' α -pinène.

Le catalyseur favorise la succession des actes élémentaires de la réaction avec une énergie d'activation plus faible, sans modifier les conditions thermodynamiques de son rendement. (23)

La constante de vitesse en milieu de la réaction sans catalyseur.

$$K = K_0 + K [H^+]$$
 (1)

K_0 : Constante de vitesse de la réaction sans catalyseur.

$$\text{Si } K_0 \ll K [H^+]$$

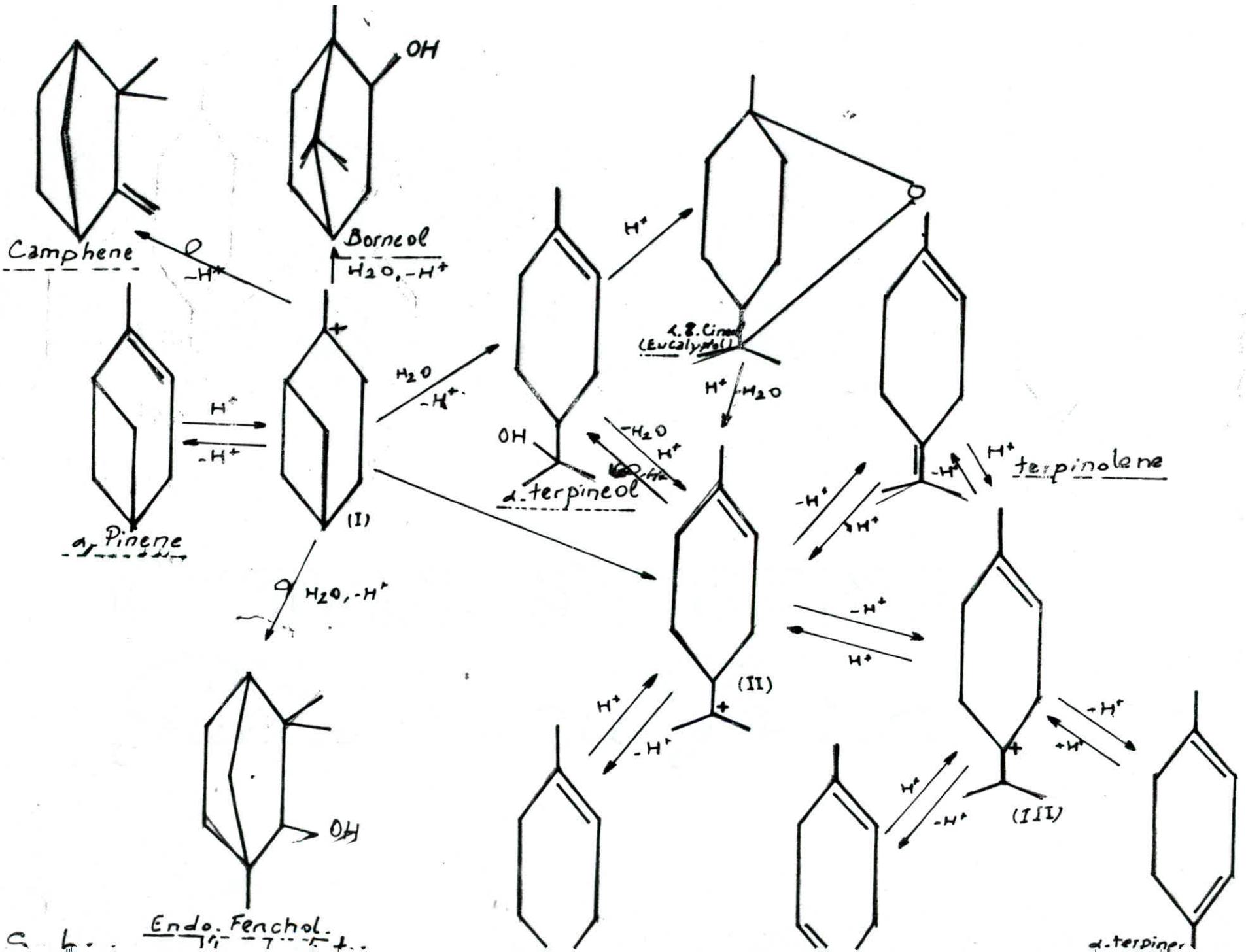
Alors :

$$\text{Log } K = \text{Log } K_1 - \text{PH}$$
 (2)

II - 1 - 2 Mécanisme réactionnel :

La réaction étudiée met en oeuvre plusieurs processus concomittents, nous allons nous intéresser essentiellement à la cinétique de production de l' α -terpinéol qui se trouve en grande proportion par rapport aux autres produits pour de faibles valeurs de conversion de α -pinène.

Le mécanisme réactionnel proposé par "RISTO KARANEN" (18) est le suivant :



Pour la mise en oeuvre de cette cinétique, on a eu recours à la méthode de "BODENSTEIN" ou "LE PRINCIPE DE L'ETAT STATIONNAIRE".

En effet, dans toutes les réactions complexes, la mise en equation de la cinétique réactionnelle se complique rapidement et devient inextricable. Le principe de BODENSTEIN repose sur l'instabilité des produits intermédiaires qui étant très réactifs, se transforment très rapidement. Ainsi à tout moment leur variation reste très faible. Ces hypothèses étant justifiées, on peut admettre dès le début de la réaction :

$$\frac{d [X]}{d T} = 0 \quad (B)$$

Où $[X]$ est la concentration du Centre actif.

La réaction commence par l'attaque d'un proton H^+ sur le centre le plus riche en électrons, et selon le principe de MARKOVNIKOV, il va former une carbocation tertiaire, celui-ci va donner immédiatement l' α - terpinéol. Ceci s'accompagne également de l'ouverture de l'anneau du cyclo-butane, le Para-Menthène formé attirera les ions OH^- de l'eau pour former l' α - terpineol. L' α - terpinéol par isomérisation donnera 1,8 Cinéol (Eucalyptol).

D'après "RISTO KARANEN" (18) pour de faibles valeurs de taux de conversion, le rendement en terpinéol est prépondérant, ce qui laisse à supposer que la vitesse de formation du terpinéol à travers le carbocation I est plus rapide que la réaction de formation du carbocation II. L'EUCALYPTOL se décomposera par deshydratation, et par déprotonation donnera les Para-Menthadiennes.

Ces Para-Menthadiennes sont formés à travers le carbocation II, celui-ci peut être formé du 1,8 cinéol, carbocation I, et l' α - terpinéol.

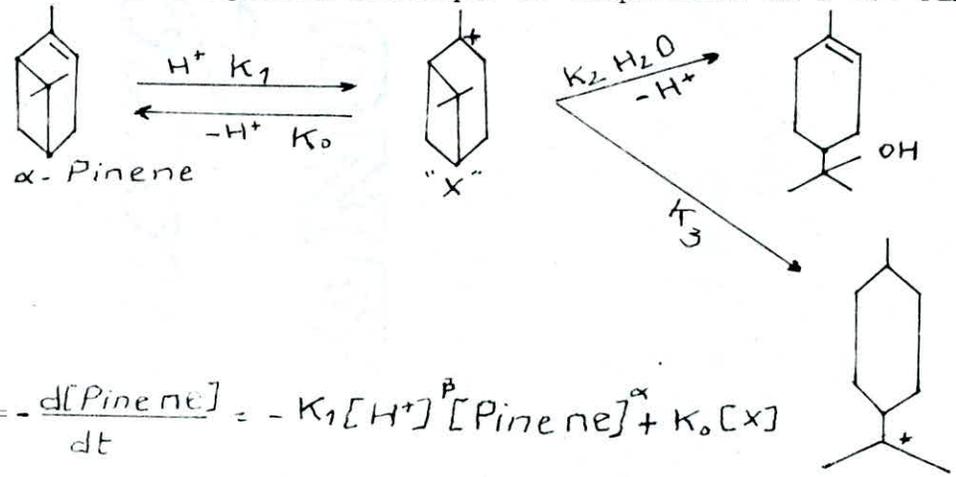
Le carbocation peut être déprotoré, formant le dipentène, le terpinolène, ou bien isomérisée en carbocation III.

Pour des conversions élevées de l' α - pinène, lorsque une grande quantité de carbocation II est formée de l' α - pinène et l' α - terpineol, le dipentène déjà formé réagit à travers le carbocation II pour former le

terpinolene, ce dernier réagit lui aussi à travers le carbocation III pour former l' α et γ - terpinenes.

Le Camphène est formé à travers le réarrangement de WAGNER - WEERWEIN de carbocation I, suivi d'une déprotonation, ainsi il se forme l'endo-Fenchol, le BORNEOL, éventuellement avec une addition d'une molécule d'eau.

En vertu des hypothèses déjà citées et le mécanisme proposé, on peut établir l'équation cinétique de disparition de l' α - Pinene.



$$r = -\frac{d[\text{Pinene}]}{dt} = -k_1 [H^+]^p [\text{Pinene}]^\alpha + k_0 [X]$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_2 [H_2O][X] + k_1 [\text{Pinene}][H^+] - (k_0 + k_3)[X] = 0$$

Avec $k_0 + k_3 = k_{-1}$.

exprimons l'équation (4) en fonction de réactifs stables

$$[X] = \frac{k_1 [\text{Pinene}]^\alpha \cdot [H^+]^p}{k_{-1} - k_2 [H_2O]}$$

$$r = -\frac{d[\text{Pinene}]}{dt} = k_1 [\text{Pinene}]^\alpha [H^+]^p - \frac{k_1 \cdot k_{-1} [\text{Pinene}]^\alpha [H^+]^p}{k_{-1} - k_2 [H_2O]}$$

$$r = -\frac{d[\text{Pinene}]}{dt} = k_1 [\text{Pinene}]^\alpha [H^+]^p \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} - k_2 [H_2O]} \right)$$

en supposant que l'eau se trouve en grande quantité

$$\frac{d H_{20}}{d t} = 0 \quad (9)$$

On posera :

$$K_1 \left(1 - \frac{K_1}{K_1 - K_2 H_{20}} \right) = K' \quad (10), \text{ donc :}$$

$$r = - \frac{d [\text{PINENE}]}{d t} = K' [\text{PINENE}]^{\alpha} [H^{+}]^{\beta} \quad (11)$$

A partir de cette equation cinetique, le travail expérimental se réduit à déterminer l'ordre de la réaction (α), et constante de vitesse :
 $K'' = K' [H^{+}]^{\beta}$.

II - 2 Méthodes expérimentales d'évaluation des paramètres cinétiques

Parmi ces méthodes, notre choix s'est porté sur les méthodes physiques et plus particulièrement sur la chromatographie en phase gazeuse.

En effet, cette dernière présente un double avantage, celui, d'une part de ne pas perturber l'équilibre de la réaction pour des prises d'essais importantes et d'autre part d'effectuer des mesures instantanées permettant aussi de suivre l'évolution tant des réactifs que des produits simultanément.

Il est important de signaler également qu'en absence d'agitation, la réaction d'hydratation de l' α -pinène en α -terpinéol ne peut avoir lieu, ceci à cause de la séparation des phases (aqueuse et organique), ajoutant alors un avantage supplémentaire à notre méthode d'évaluation des paramètres cinétiques car il devient alors inutile de figer la réaction pour prélever nos échantillons.

III - METHODE DE REPONSE EN SURFACES (24)

La méthode de réponse en surface est une technique statistique qui ne nécessite pas beaucoup d'expérience, et donnant des résultats fiables.

Elle consiste à établir des relations entre une série de réponses, et leur évolution avec les paramètres d'entrée. Ces réponses sont en général des spécifications, au rendement, à la viscosité, etc.. et les variables d'entrée sont :
La température, concentration, temps etc...

Cette méthode est avantageuse puisqu'elle permet d'établir l'évolution d'une réponse en fonction de plusieurs paramètres répondant à certaines spécifications, ou à des conditions optima.

Dans le cas d'une fonction à deux variables (ex : (I) et (II), il suffit de fixer la variable (I) et varier la variable (II). Le tracé graphique de la réponse en fonction de la variable (II) donne un extremum, ensuite pour cette valeur de la variable (II) en extremum, on fait varier la variable (I).
Après plusieurs iterations, on localise un extremum pour lequel la variation de la réponse dans les deux directions correspondra au même résultat.

II - 1.1.Introduction

Pour la synthèse de l' α -terpinéol à partir de l' α -pinène sans passer par la terpène (voir le procédé industriel Chapitre I - 5), notre intérêt a porté sur l'étude de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α -pinène en milieu hétérogène.

Il faut signaler à cet égard qu'un nombre d'essai préliminaire a été tenté, et qui n'a pas abouti aux résultats attendus, on les résume dans le tableau suivant :

| Etapas | Produits Utilisés |
|--------|--|
| 1 | - pinène (20 CC) + acide sulfurique 1 mole/L |
| 2 | - pinène (20 CC) + H ₂ SO ₄ (1 mole/L) + KOH (0,01M/L) |

La réaction a été réalisée lorsqu'on a travaillé en milieu alcoolique, à base de ses résultats, **une étude cinétique a été faite**, influence des paramètres opératoires (température et concentration d'acide) sur les constantes cinétiques, constante de vitesse, énergie d'activation.

I.1-2 - Interprétation des résultats

- Etape n° 1 : (eau + pinene + acide sulfurique)

La mise en oeuvre de cette réaction a fait apparaitre une seule phase, alors qu'on devait avoir deux (l'une terpenique et l'autre aqueuse), cela peut être expliqué par l'attaque sévère de l'acide sulfurique sur les molécules du pinene. L'agitation n'était pas suffisante pour disperser complètement les molécules du pinene, d'où un effet stérique encombrant et les protons H^+ de l'acide n'arrive pas à toutes les molécules du pinene.

- Etape n° 2 : (eau + pinene + acide sulfurique + potasse (KOH))

L'ajout de cette base diminue l'attaque sévère de l'acide et formation d'une quantité **plus grande** en eau par neutralisation.

Malgré ces hypothèses, les résultats n'étaient pas ceux attendus, cela est dû à la non solvatation et dispersion des molécules du pinene (le système d'agitation n'est pas efficace).

- Etape n° 3 : (Methanol + eau + pinene + acide + acide sulfurique)

Le solvant augmente le système d'agitation et de dispersion des molécules d'une part, et elles seront solvatées et entourées par les molécules du solvant qui régulara ainsi l'attaque de l'acide.

Par conséquent, pour chaque molécule de pinene, une molécule d'eau est ajoutée, d'où la formation de l' α -terpineol et ses dérivés oxygénés.

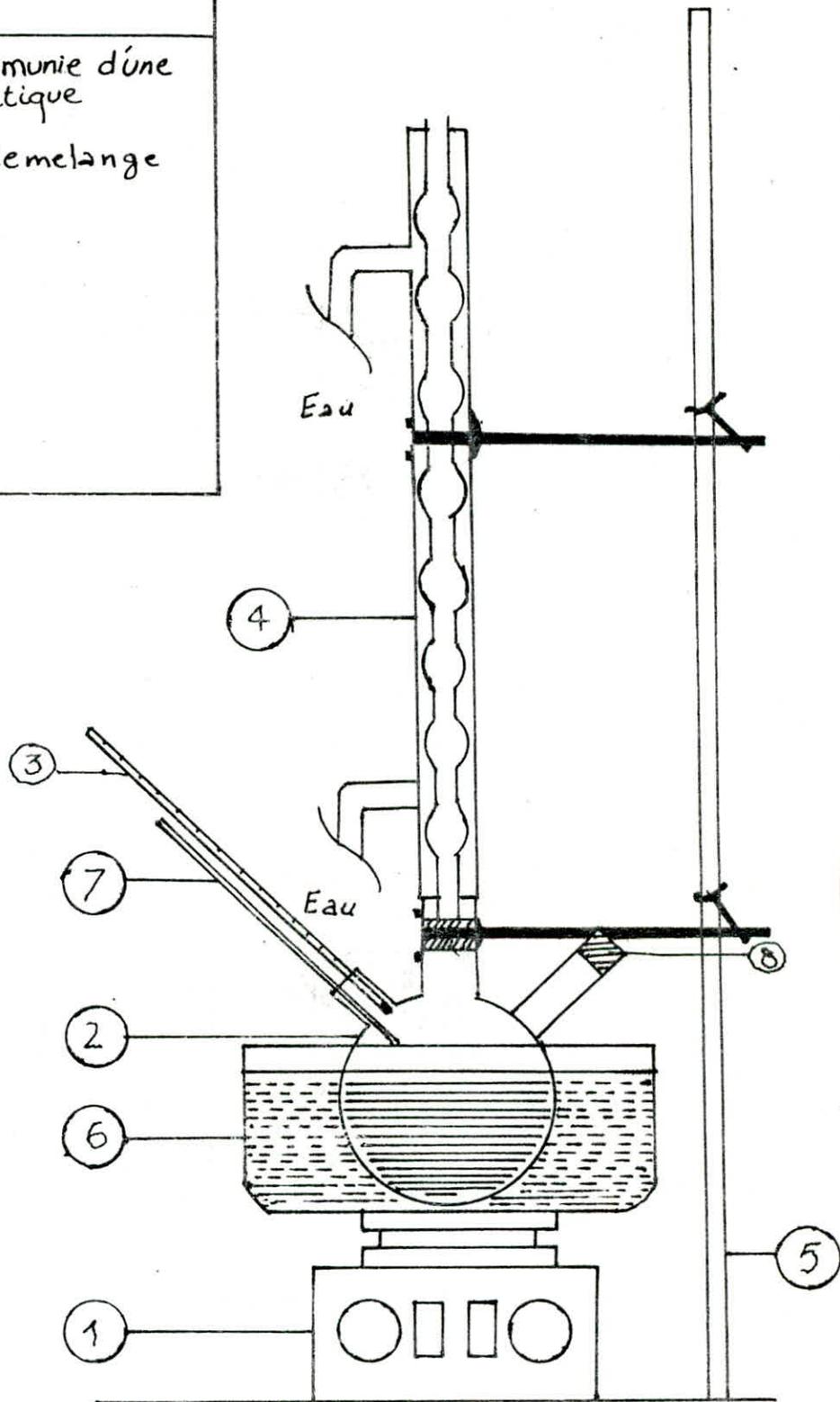
N.B. :

Le choix du solvant a été porté sur le méthanol vu sa polarité qui coincide bien avec les produits polaires du milieu (cineol, terpineol, borneol.....).

La mise en oeuvre de cette réaction a donné des résultats acceptables.

LEGENDE

- 1, Plaque chauffante munie d'une agitation magnétique
- 2, Ballon contenant le mélange réactionnel
- 3, Thermomètre
- 4, Réfrigérant
- 5, Support
- 6, Cristallisateur
- 7, entrée d'Azote
- 8, septum



APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

FIG: 2.

II - 2 Partie expérimentale

II - 2 - 1 Appareillage

L'ensemble du montage expérimental est représenté par la fig n°3

II - 2 - 2 Mode opératoire

Un volume de 20ml de l' α - pinene de pureté analytique, 200 ml d'eau distillée et 40 ml de méthanol sont introduits dans un ballon de distillation sous une atmosphère d'azote.

Le système réactionnel est soumis à un chauffage progressif par régulation automatique de la température. Cette option permet en effet d'éviter l'éventualité de composition de l' α - pinene.

Lorsque la température avoisine 5°C la température de travail des gouttes d'acide sulfurique sont ajoutées au système (la quantité dépend de la concentration voulue) tout en mettant en marche le système d'agitation, celle ci autorise un accroissement de la diffusion des molécules et homogénéisation de la température du mélange.

du catalyseur

Le choix est porté sur l'acide sulfurique à cause de sa grande chaleur de dissolution dans l'eau, ce que augmentera rapidement la température du mélange, d'autre part, on a évité de travailler avec les acides organiques (acide benzenesulfonique, acide acétique) car ils défavorisent les rendements élevés en alcools (α - terpinéol, bornéol..) puisque par esterification plusieurs produits secondaires se forment (ex : dans le cas de l'acide acétique, il y a formation de l'acetate de bornyle, acetate de terpenyle...).

11-2-3. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

L'analyse chromatographique en phase gazeuse, pose le problème du choix de la phase stationnaire la plus appropriée à mettre en oeuvre ainsi que les conditions opératoires les plus adéquates pour une séparation optimale de nos produits.

La polarité de la phase stationnaire doit correspondre à celles des produits considérés ; pour les solutés polaires, une phase polaire est tout indiquée et inversement.

Les phases les plus adaptées pour un mélange terpenique sont : les polyéthylènes glycol s de masse molaire 20.000 g, les graisses de type Apiezon ou les Sicolnestelles que S.E.30', OV.17.

La température de l'injecteur doit être comprise entre 200 et 250°C afin de vaporiser instantanément notre échantillon.

Le facteur important qui reste à fixer est la température du four, celle ci dépend de la nature de l'échantillon injecté.

Une programmation linéaire de température entre 60 - 180°C à raison de 4°C/min permet une bonne séparation des mélanges terpeniques et leurs dérivés oxygénés de manière générale.

En effet, s'agissant de mélanges complexes à constituants doués de volatilités différentes. Les substances légères plus rapides apparaissent à une température relativement basse et les substances lourdes, plus lentes, accélérées au cours de l'opération, avec des temps de rétention et d'analyses réduits, de même que l'on assiste à un affinement des pics, facilitant la séparation et l'évaluation quantitative.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus dans les conditions opératoires générales résumées dans le tableau ci-dessus.

Chromatographe: "PYE-UNICAM" type 304.

injecteur : sans diviseur "PYE UNICAM G200".

Colonne : capillaire en silice fondue.

Longueur: 25 m.

Diamètre interne: 0,25 mm.

Parois internes revêtues de phase stationnaire.

impregnation: POLYETHYLENE glycol.

DETECTEUR : ionisation de flamme.

gaz vecteur : Azote.

Température : injecteur: 200°C.

DETECTEUR: 300°C.

Colonne : 60°C jusqu'à 150°C, programmation de 4°C/min.

Solutés injectés : mélange de terpènes.

Quantités injectés: 0,1 µl pour les étalons des terpènes.

0,2 µl pour les mélanges terpéniques.

Débit de gaz vecteur: 50 ml/min.

Vitesse de déroulement du

Papier : 0,5 cm/min.

| ETALONS | TEMPS DE RETENTION | INDICE DE KOVACS |
|-----------------------------|--------------------|------------------|
| Camphene | 1,88 | |
| α - Pinene | 3,02 | 987 |
| β - Pinene | 4,02 | 1127 |
| Dipentene | 4,43 | 1150 |
| α - Terpinene | 4,94 | 1161 |
| σ - Terpinene | 6,26 | 1248 |
| Cineol 1 - 4 | 5,48 | 1199 |
| Cineol 1 - 8 | 5,54 | 1203 |
| Terpinolene | | 1305 |
| Camphre | | 1507 |
| Linalol | 13,05 | 1509 |
| Borneol | | 1630 |
| α - Terpeneol | 17,51 | 1656 |
| P. Cymene | 6,45 | 1250 |
| <i>terpinene. 1. 4. ol.</i> | | 1570 |

Caractéristiques chromatographiques des étalons sur P.E.G 20M, 60 $\xrightarrow{150^{\circ}\text{c}}$
 4c°/mn

Propriétés physiques des produits utilisés :

| Constituants | pureté % | densité | indice de réfraction | température d'ébullition | pouvoir rotatoire |
|-------------------|----------|---------|----------------------|--------------------------|-------------------|
| α - Pinene | 97 | 0,86 | 1,466 | 154 - 156 | 40 \pm 2° |
| Méthanol | 99,7 | 0,791 | 1,3280 | 64 - 65 | — |
| Acide sulfurique | 98 | 1,83 | — | — | — |

La deuxième étape de notre travail consiste à établir la loi cinétique de disparition de l' α - pinene (ordre de la réaction, constante de vitesse) et influence des différents paramètres opératoires.

II.3. Etude cinétique de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α -pinène

En suivant le mode opératoire déjà cité, nous avons poursuivi l'évolution de la réaction à différentes températures, et pour différentes concentrations d'acides.

L'étude préliminaire consiste à déterminer l'ordre de la réaction, ainsi que sa constante de vitesse, et la vérification de la loi d'empirique d'ARRHENIUS.

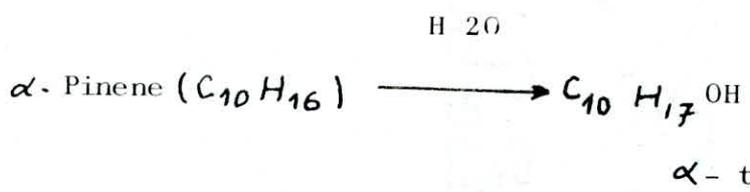
II.3.1 Loi de vitesse réactionnelle

La réaction est initiée par l'introduction d'un acide, dans le but de former le carboration, qui à son tour participe à la réunion de propagation de la chaîne.

Selon l'équation (17), la détermination de l'ordre de la réaction a été effectuée par deux méthodes d'analyses des données expérimentales mentionnées dans la partie théorique

- méthode intégrale
- méthode différentielle

traitement de la réaction par la méthode intégrale :
soit la réaction chimique globale



A l'instant initial ($t = 0$), la concentration en α -terpineol est nulle, en relatif α -pinène : C_0 , après un intervalle de temps t , les concentrations des réactifs et des produits sont respectivement : $C_0(1 - x)$ et $C_0 x$.

L'équation cinétique de disparition de l' α - pinene s'écrit :

$$r = \frac{d [\text{pinene}]}{dt} = K (\text{pinene})^\alpha$$

α : ordre de la réaction
K : constante de vitesse

Supposons que l'ordre de la réaction est égal à 1, alors l'équation (11) prendra la forme suivante :

$$r = - \frac{d (\text{pinene})}{dt} = K (\text{pinene})$$

L'intégration de l'équation (11), tout en tenant compte des conditions initiales donne :

$$\ln \frac{(A)_0}{(A)} = Kt$$

où : $(A)_0$: concentration du pinene à $t = 0$

(A) : concentration du pinene à l'instant donné.

Le traitement des résultats expérimentaux semblent correspondre au mieux aux variations observées. Nous disons alors que la réaction d'hydratation de l' α - pinene est bien du premier ordre.

Ainsi le tracé graphique représentant $\ln \frac{(A)_0}{(A)} = F(t)$ est une droite passant par l'origine et de pente égale à la constante de vitesse.

Les concentrations instantannées en pinene (réactif) ont été déterminées par la surface du Pic (donnée par l'intégrateur), ensuite on se refere à la méthode d'etalon externe déjà énoncée.

L'ensemble des résultats est affiché dans les tableaux (I, jusqu'à X) et les courbes représentatives.

II.3.2. Vérification de l'équation cinétique par la méthode différentielle

Parallèlement à la méthode intégrale dans le but de vérifier les résultats expérimentaux, nous avons utilisé la méthode différentielle de VAN'T HOFF.

Le seul problème de cette méthode c'est le dressement des tangentes aux points convenables.

puisque l'équation de vitesse s'écrit de la forme :

$$r = K (\text{pinene})^n = - \frac{d(\text{pinene})}{dt}$$

la linearisation de cette équation donne :

$$\ln r = \ln K + n \ln (\text{pinene})$$

L'analyse mathématique des résultats expérimentaux montre que l'allure de la fonction : $\ln r = f(\ln (\text{pinene}))$.

est une droite de pente égale à l'ordre de la réaction.

II.4 Analyse quantitative des chromatogrammes

L'analyse quantitative des chromatogrammes a été effectuée par la méthode de l'étalon externe, qui repose sur la proportionnalité : aire du pic - concentration.

Soit : X_e : le pourcentage (composition) du pinene dans l'échantillon étalon.

X : le pourcentage (composition) du pinene dans l'échantillon inconnu.

A : l'aire du pic de pinene sur le chromatogramme de l'échantillon inconnu.

A_e : l'aire du pic du pinene sur le chromatogramme de l'échantillon étalon.

Ainsi :

$$X = \frac{X_e}{A_e} A$$

Cette méthode exige la linéarité : composition \propto f (aire), et le volume injecté, déjà défini, doit être constant pour toutes les opérations.

| | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Temps de réaction (mn) | 0 | 2490 | 2710 | 2740 | 3170 | 3495 | 4010 | 4600 |
| aire de l' α - pinene -7 10 | 13,47 | 8,90 | 7,835 | 7,782 | 7,128 | 6,694 | 6,283 | 2,517 |
| % aire de pinene | 96,782 | 93,749 | 90,603 | 87,54 | 79,107 | 73,121 | 63,582 | 53,232 |
| concentration du α - pinene (mole/L) 10 | 6,18 | 3,577 | 3,595 | 3,278 | 3,278 | 3,071 | 2,882 | 1,155 |
| $\ln \frac{(A_0)}{A}$ | 0 | 0,498 | 0,542 | 0,549 | 0,637 | 0,699 | 0,763 | 1,678 |
| taux de conversion % | 0 | 0,392 | 0,418 | 0,422 | 0,471 | 0,503 | 0,534 | 0,813 |

Température 55°C, concentration d'acide sulfurique 0,1 mole/L.

tableau n° I

| | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| temps de réaction (mn) | 645 | 992 | 1070 | 1298 | 1650 | 2900 | 3000 |
| aire de l' γ - pinene ⁻⁷ 10 | 8,367 | 6,478 | 6,121 | 5,168 | 3,985 | 1,087 | 0,443 |
| % aire de l' α - pinene | 92,809 | 87,875 | 74,573 | 54,729 | 37,393 | 14,653 | 7,09 |
| concentration du pinene (mole/L) ³ 10 | 3,84 | 2,97 | 2,80 | 2,37 | 1,88 | 0,50 | 0,20 |
| $\text{Ln} \frac{(A_0)}{A}$ | 0,476 | 0,732 | 0,789 | 0,958 | 1,218 | 2,517 | 3,413 |
| taux de conversion (%) | 37,91 | 54,91 | 54,57 | 61,63 | 70,42 | 91,88 | 96,71 |

Concentration d'acide sulfurique 0,1 mole/L, température 75°.

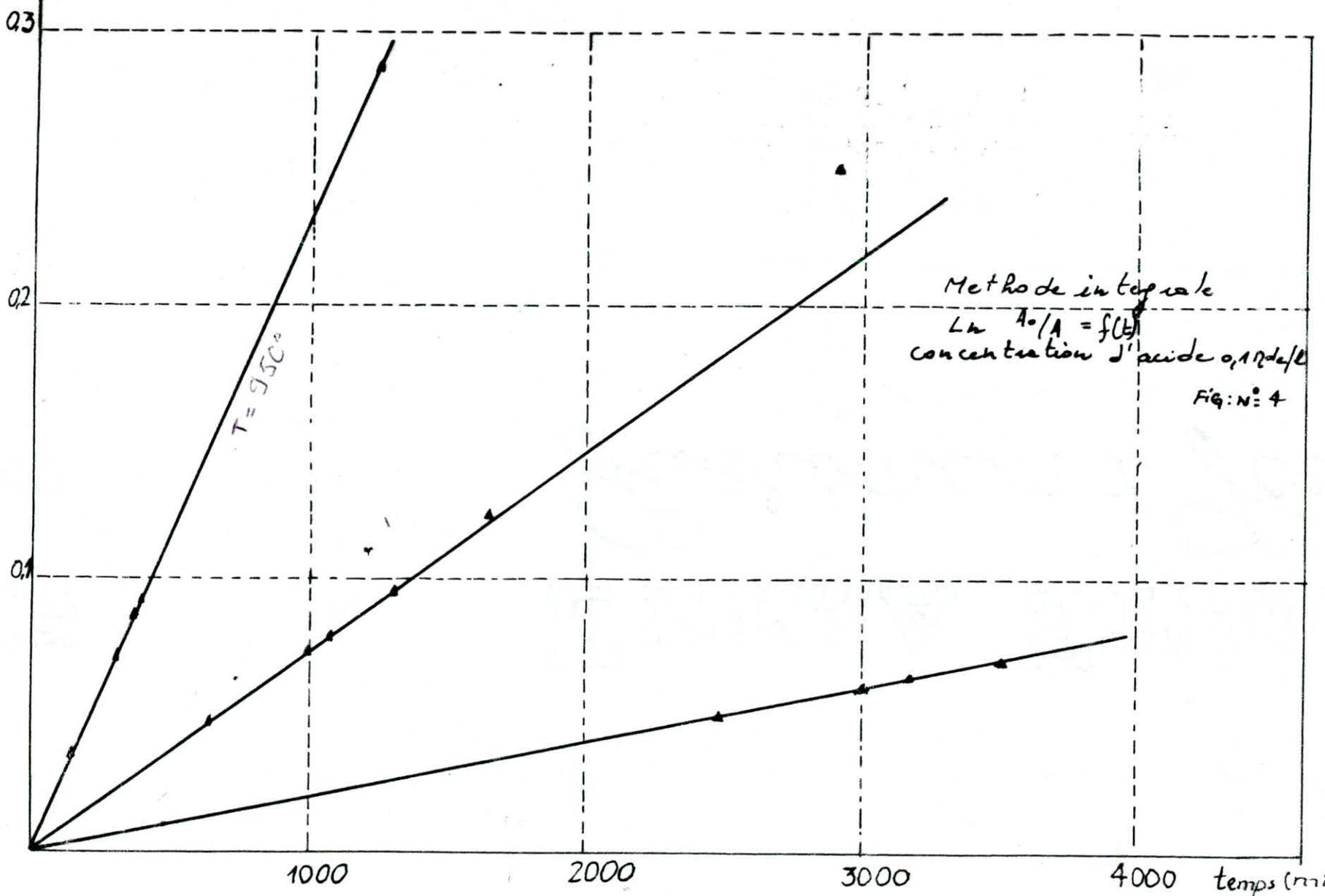
tableau n° II

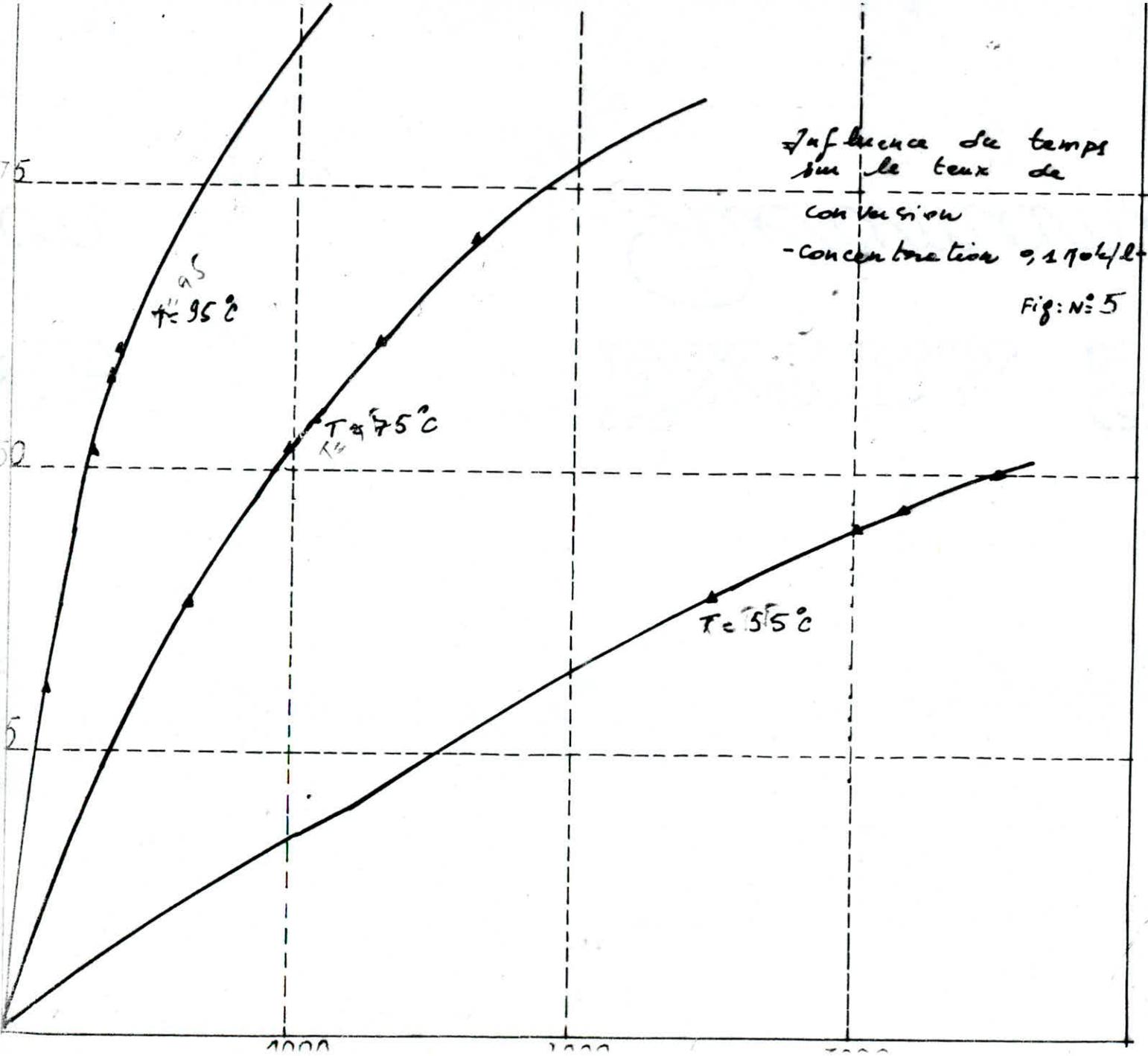
| | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| temps de réaction (mn) | 0 | 153 | 312 | 374 | 395 | 1230 |
| aire de l' α - pinene 10 | 13,47 | 9,352 | 6,512 | 5,652 | 5,381 | 0,767 |
| % aire de pinene | 96,872 | 96,367 | 77,837 | 69,714 | 52,612 | 13,581 |
| concentration du pinene 10^3 (mole/l) | 6,18 | 4,297 | 2,992 | 2,597 | 2,472 | 0,352 |
| en $\frac{(A_0)}{(A)}$ | 0 | 0,365 | 0,727 | 0,869 | 0,918 | 2,865 |
| taux de conversion % | 0 | 30,5 | 51,66 | 58,65 | 60,60 | 94,30 |

Concentration d'acide sulfurique : 0,1 mole/L. Température 95°C

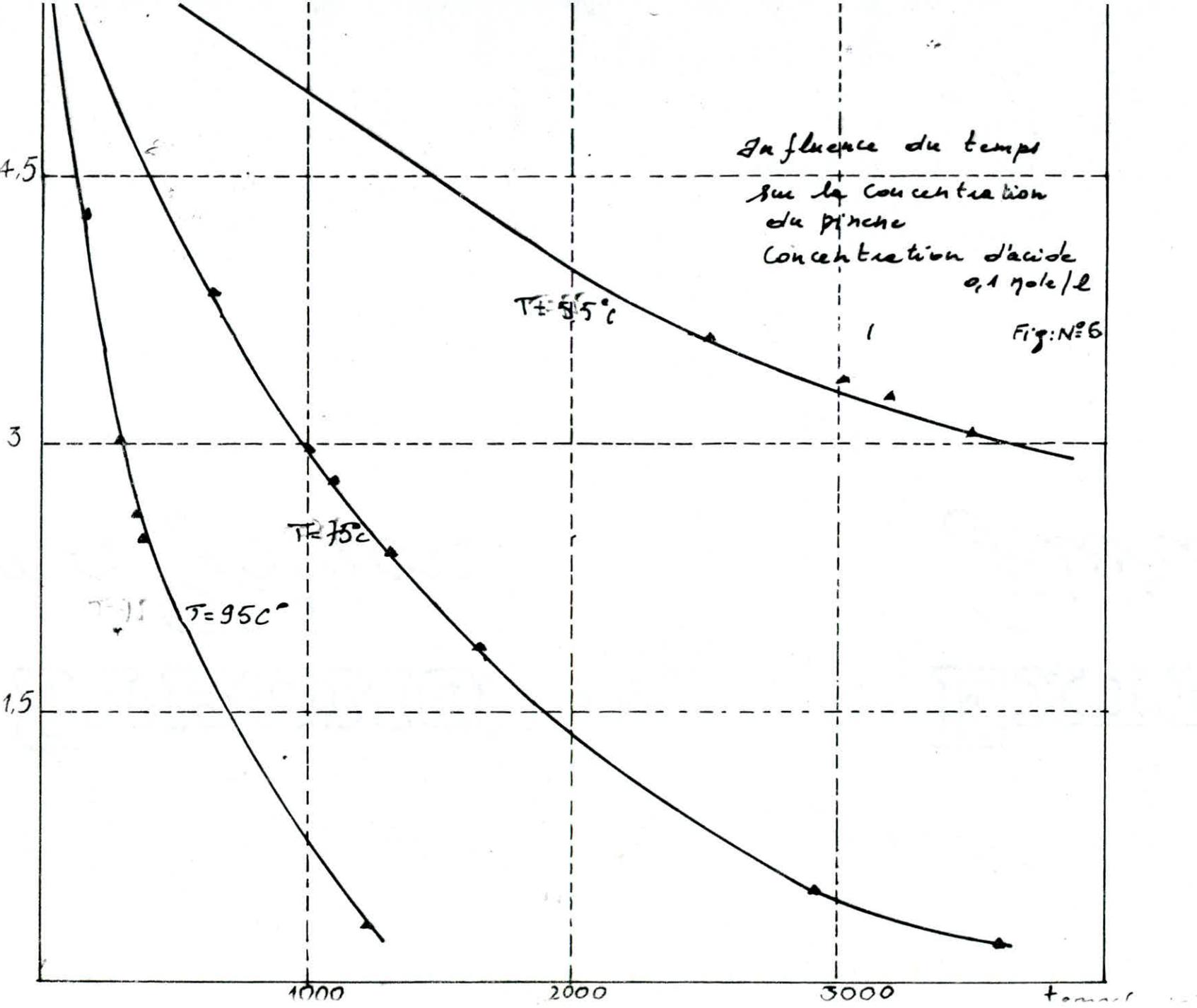
tableau n° III

$\ln \frac{A_0}{A}$





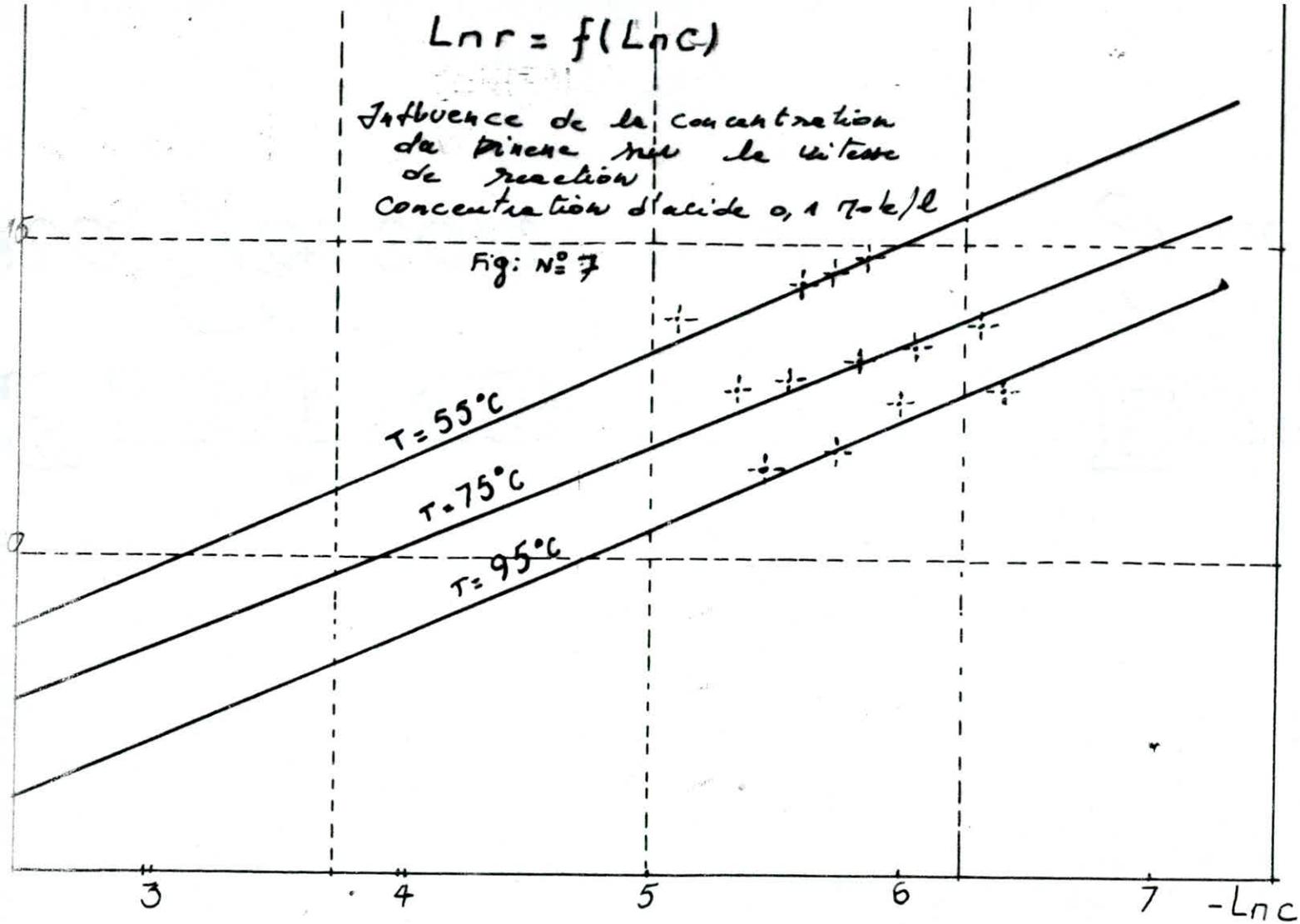
Influence du temps
sur la concentration
de pinche
Concentration d'acide
0,1 mole/l
Fig: N°6



$$\ln r = f(\ln C)$$

Influence de la concentration
de pinene sur la vitesse
de réaction
Concentration d'alide 0,1706/l

Fig: N° 7



| | | | | |
|---|--------|--------|--------|-------|
| temps de réaction (mn.) | 0 | 1650 | 2000 | 7805 |
| aire de pinene ⁻⁷ 10 | 13,47 | 7,46 | 6,55 | 0,81 |
| % aire de pinene | 96,872 | 85,248 | 77,972 | 3,576 |
| concentration du pinene (10^3)(mole/L) | 6,18 | 3,427 | 3,005 | 0,372 |
| taux de conversion% | 0 | 44,56 | 51,36 | 93,96 |
| $\ln \frac{(A_0)}{(A)}$ | 0 | 0,60 | 0,72 | 2,81 |

Température 75°C, concentration d'acide sulfurique : 1 mole/L.

tableau n° **V**.

| | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|
| temps de réaction (mn) | 0 | 11000 | 11300 | 12200 |
| aire de pinene 10^{-7} | 13,47 | 7,508 | 7,364 | 3,688 |
| % aire de pinene | 96,872 | 92,970 | 83,797 | 84,704 |
| concentration du pinene 10^3 (mole/l). | 6,18 | 3,44 | 3,39 | 1,69 |
| $\ln \frac{(A_0)}{(A)}$ | 0 | 0,585 | 0,604 | 1,295 |
| taux de conversion % | 0 | 44,30 | 45,34 | 72,61 |

Concentration d'acide sulfurique : 0,01 mole/L - température : 75°C.

tableau n° V

| | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|
| temps (min) | 0 | 1690 | 2180 |
| aire $\cdot 10^{-7}$ du Pinene | 13,47 | 8,10 | 6,986 |
| % aire du pinene | 96,872 | 90,116 | 78,588 |
| $\ln (A_0) / (A)$ | 0 | 0,509 | 0,656 |
| concentration du pinene (mole/l) | 6,18 | 3,72 | 3,21 |
| taux de conversion (%) | 0 | 39,9 | 48,1 |

Concentration d'acide sulfurique 0,1 Mole/L

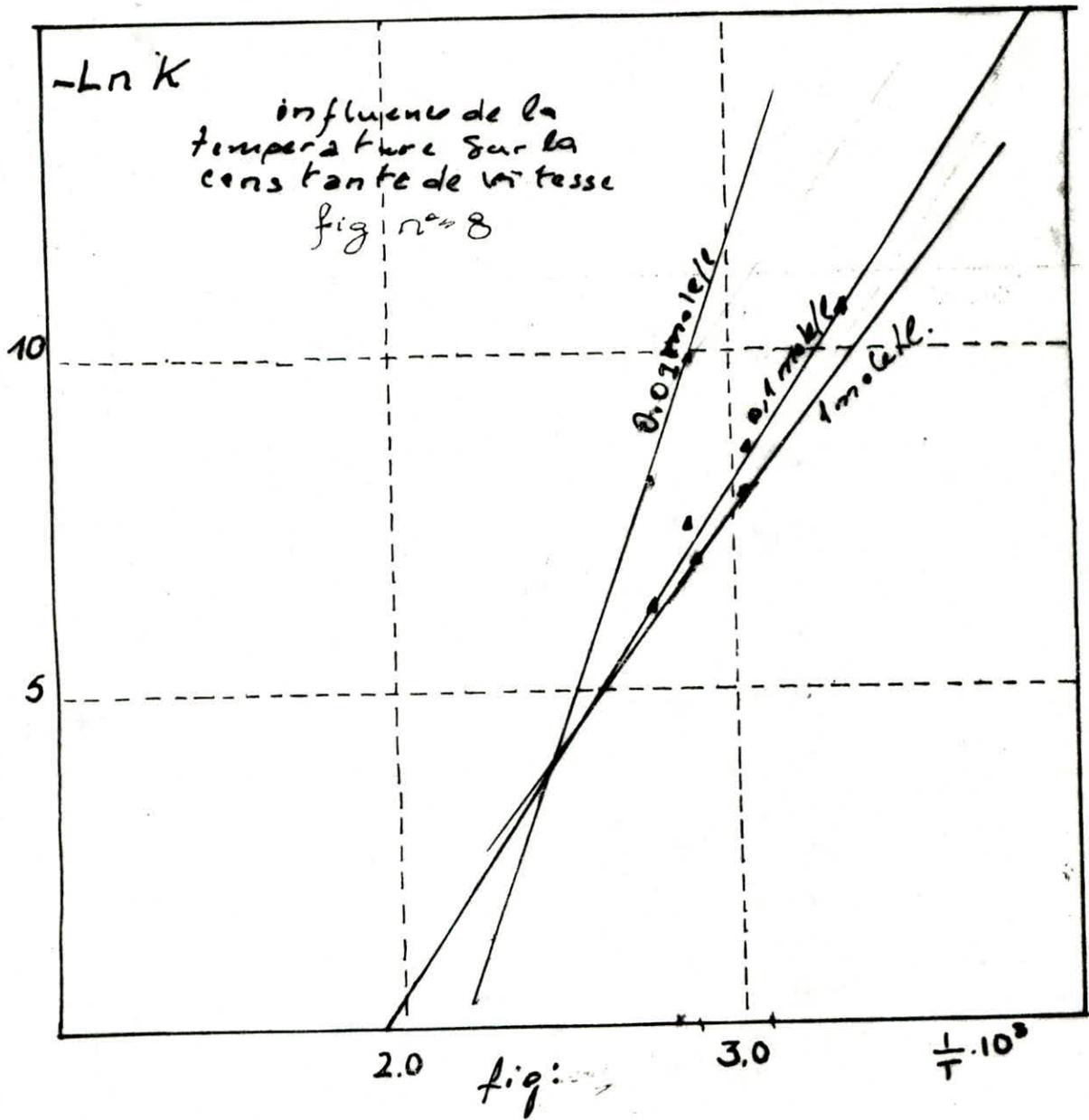
Température 95°C

Tableau n° VI

| | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|
| temps (min) | 0 | 1280 | 1900 |
| aire 10^{-7} du Pinene | 13,47 | 8,42 | 6,69 |
| % aire du Pinene | 96,872 | 93,174 | 84,882 |
| $\ln (A_0)/(A)$ | 0 | 0,47 | 0,70 |
| taux de conversion % | 0 | 37,49 | 50,33 |
| concentration du pinene (mole/l) | 6,18 | 3,86 | 3,10 |

Concentration d'acide 1 Mole/L - Température = 55°C

Tableau n° VII



| | | | | |
|---|--------|-------|-------|--------|
| concentration ⁺³ mole/L 10 | 6,15 | 3,82 | 3,269 | 2,907 |
| vitesse ⁺⁶ 10 ⁿ "mn ⁻¹ moleL ⁻¹ | 1,029 | 0,65 | 0,527 | 0,401 |
| - Ln C | + 5,09 | 5,57 | 5,72 | + 5,84 |
| - Ln r | 13,78 | 14,24 | 14,45 | 14,72 |

Température 55°C, concentration de l'acide sulfurique : 0,1 mole H⁺/L.

tableau n°: VIII

| | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| c (mole) 10^3 | 1,83 | 2,30 | 2,90 | 3,8 | 4,60 | 6,18 |
| $\frac{6}{10}$ (mole/L mn) | 1,20 | 1,60 | 400 | 2,90 | 3,20 | 5,20 |
| $b_n c$ | 6,30 | 6,04 | 5,82 | 5,56 | 5,36 | 5,09 |
| $b_n r$ | 13,60 | 13,32 | 13,11 | 12,74 | 12,64 | 12,16 |

Concentration d'acide sulfurique : 0,1 mole/L. Température 75°C

tableau n°: IX

| | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mole/L) +3 10 | 0,650 | 1,50 | 2,50 | 3,10 | 4,20 |
| +6 10,r (mole/L)mn) | 1,9 | 3,3 | 3,91 | 8,0 | 1,31 |
| ln c | 7,33 | 6,46 | 5,97 | 5,77 | 5,45 |
| ln r | 13,17 | 12,62 | 12,45 | 11,73 | 11,39 |

Concentration d'acide sulfurique 0,1 mole H⁺/L température 95°C

tableau n° X

| | | | | | | | |
|---|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| temps de réaction (min) | 645 | 992 | 1070 | 1298 | 1650 | 2900 | 3000 |
| concentration au pinene en % (air) au temps en | 92,809 | 87,875 | 74,33 | 54,72 | 37,39 | 14,65 | 7,09 |
| taux de conversion % | 37,91 | 54,91 | 54,57 | 61,63 | 70,42 | 91,88 | 96,71 |
| α - terpineol % Produits | 24,37 | 44,49 | 51,74 | 47,09 | 43,45 | 61,36 | 82,58 |
| eucalyptol % Produits | 1,252 | 0,786 | 0,545 | 1,003 | 0,632 | 0,23 | |
| α - terpinene % Produits | 5,70 | 10,47 | 15,52 | 12,72 | 12,00 | 10,78 | 13,986 |
| dipentene % Produits | 1,74 | 2,34 | 3,5 | 6,34 | 2,23 | 3,99 | 5,07 |
| terpinolene % Produits | 7,00 | 19,205 | 23,04 | 26,4 | 28,63 | 25,04 | 25,83 |
| linolol % Produits | 2,777 | 3,200 | 3,507 | 3,79 | 4,4 | 3,328 | 3,04 |
| camphre % Produits | 1,204 | 3,166 | 3,31 | 2,64 | 2,30 | 2,28 | 2,93 |
| borneol % Produits | 0,760 | 0,547 | — | — | 0,2578 | 0,2863 | — |
| p. cymene % Produits | 1,585 | 0,810 | — | — | — | — | — |
| cineol % Produits | 1,115 | 1,01 | 1,027 | 1,43 | 1,151 | 1,721 | 2,10 |

Température 75°C - Tableau XI, Analyse chromatographique de l'évolution de la réaction d'hydratation de Pinene

| | | | | | | | |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| temps de séjour (min) | 0 | 2490 | 2710 | 2740 | 3170 | 3495 | 4010 |
| % aire de pinene | 96,78 | 93,749 | 90,603 | 87,54 | 79,107 | 73,121 | 63,582 |
| taux de conversion% | 0 | 39,2 | 41,8 | 42,2 | 47,1 | 50,3 | 53,4 |
| cineol % Produits | 0 | 1,96 | 1,96 | 1,215 | 1,168 | 1,57 | 1,786 |
| eucalyptol % Produits | 0 | 1,198 | 1,350 | 1,557 | 1,515 | 1,117 | 0,815 |
| α -terpinene % Pro | 0 | — | 1,435 | 2,023 | 3,192 | 12,039 | 10,456 |
| dipentene % Produits | 0 | — | 3,222 | 7,179 | 6,782 | 3,033 | 3,452 |
| terpinolene % Produits | 0 | 10,326 | 18,678 | 21,545 | 25,450 | 27,109 | 32,942 |
| camphre % Produits | 0 | — | 2,355 | 2,564 | 3,648 | 3,901 | 2,116 |
| p.cymene % Produits | 0 | — | 2,315 | 2,706 | 3,138 | 3,565 | 3,122 |
| linalol % Produits | 0 | — | 1,625 | 1,652 | 1,753 | 1,855 | 2,116 |
| - terpineol % Produits | 0 | — | 1,695 | 1,530 | 1,095 | 0,690 | 0,691 |
| - terpineol % Produits | 0 | 15,74 | 29,867 | 32,760 | 40,39 | 32,5 | 29,00 |

Température : 55°C, Concentration d'acide : 0,1 molaire.
 Evolution des produits de la réaction d'hydratation
 de l' α -pinene. Tableau N° 811

| | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Temps de séjour (min). | 153 | 312 | 374 | 395 | 1230 |
| % aire de Pinene | 96,78 | 96,38 | 93,95 | 59,612 | 17,62 |
| Taux de conversion (%) | 0 | 30,5 | 51,66 | 58,65 | 60,6 |
| Cineol % Produits | 0 | 0 | 0 | 1,68 | 2,61 |
| Eucalyptol % Produits | 0 | 0 | 1,267 | 1,29 | 3,60 |
| α -Terpinene % Produits | 0 | 4,467 | 11,63 | 16,47 | 7,54 |
| Dipentene % Produits | | 1,814 | 2,478 | 7,31 | 10,39 |
| Terpinolene % Produits | 0 | 8,614 | 24,16 | 31,94 | 23,17 |
| Camphre % (Pro) | — | — | 2,184 | 1,44 | — |
| Linalol % (Pro) | — | — | — | — | — |
| P. Cymene % (Pro) | — | — | 3,56 | 3,82 | 3,86 |
| - Terpineol % (Pro) | — | — | — | — | — |
| - Terpineol % (Pin) | 0 | 30,96 | 25,85 | 18,44 | 12,45 |

Temperature = 95°C, Concentration d'acide 0,1 mole/l.
 Evolution des Produits de la réaction d'hydratation de l' α -Pinene. Tableau n° VIII.

| | | | |
|---------------------------------|-------|-------|--------|
| temps de réaction (ma) | 11000 | 11300 | 12200 |
| taux de conversion% | 44,3 | 45,34 | 72,61 |
| dipentene % Produits | 3,39 | 142 | 810,62 |
| α - terpinene % Produits | 2,45 | 7,37 | 1,109 |
| cineol 1 - 4 % Produits | 0,55 | 0,568 | 0,35 |
| eucalyptol % Produits | 0,63 | 0,773 | 90,35 |
| terpinolene % Produits | 10,87 | 13,33 | 23,79 |
| p. cyrene % Produits | 0,44 | 0,73 | |
| camphre % Produits | | 2,32 | 0,16 |
| linalol % Produits | 2,23 | 3,55 | 3,55 |
| α - terpineol % Produits | 26,40 | 52,71 | 39,32 |
| camptene % Produits | 7,54 | 0,59 | 0,68 |

+ température 75°C, concentration d'acide 0,01 mole/l.
 Evolution des produits de la réaction d'hydratation de l' α -pinène.
 tableau n° XIV.

| | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| temps de réaction(mn) | 1650 | 2000 | 7815 |
| taux de conversion % | 44,56 | 51,36 | 93,96 |
| dipentene % Produits | 4,346 | 7,798 | 22,100 |
| α - terpinene % Produits | 0,909 | 0,580 | 13,657 |
| cineol % Produits | 1,123 | 0,740 | 2,130 |
| eucalyptol % Produits | 1,630 | 0,580 | 2,000 |
| terpinolene % Produits | 14,011 | 15,600 | 30,82 |
| α - terpineol % Produits | 21,73 | 31,790 | 12,26 |
| camphene % Produits | 3,04 | 3,300 | 0,03 |
| camphre % Produits | | 4,037 | 2,860 |
| linalol % Produits | | 4,11 | 4,919 |
| p.cymene % Produits | 0,35 | 0,36 | 0,27 |

Température 75°C, CONCENTRATION = 1M/L
 Evolution des Produits de la réaction d'hydratation de l' α -Pinène.
 Tableau N° XV

| CONSTITUANTS | INDICE DE KOVATS | CONCENTRATION D'ACIDE | | |
|---------------------|------------------|-----------------------|--------|----------|
| | | 1 | 0,1 | 0,01 |
| TERPINEOL | 1656 | 0 - 37 | 0 - 60 | 0 - 60 |
| TERPINENE-4-OL | 1570 | 0 - 3 | 0 - 5 | 0 - 5 |
| CINEOL | 1199 | 0 - 0,50 | 0 - 1 | 0 - 0,50 |
| EUCALYPTOL | 1205 | 0 - 3 | 0 - 2 | 0 - 3 |
| DIPENTENE | 1150 | 0 - 27 | 0 - 6 | 0 - 11 |
| α -TERPINENE | 1161 | 0 - 7 | 0 - 16 | 0 - 3 |
| CAMPHENE | | 0 - 3 | 0 - 3 | 0 - 2 |
| P-CYME NE | 1250 | 0 - 3 | 0 - 1 | 0 - 0,5 |
| TERPINOLENE | 1305 | 0 - 36 | 0 - 28 | 0 - 30 |
| LINALOL | 1509 | 0 - 5 | 0 - 6 | 0 - 5 |
| γ -TERPINENE | 1248 | — | — | — |
| BORNEOL | 1630 | — | — | — |
| CAMPHE | 1507 | 0 - 3 | 0 - 6 | 0 - 5 |

TEMPERATURE = 75°C

INTERVAL DE VARIATION DU RENDEMENT DES PRODUITS EN
 FONCTION DE LA CONCENTRATION D'ACIDE

Tableau n° XVI

| CONSTITUANTS | INDICE DE KOVATS | TEMPERATURE | | |
|---------------------|------------------|-------------|------|-------|
| | | 55 | 75 | 95 |
| TERPINEOL | 1656 | 0-40 | 0-60 | 0-43 |
| TERPINENE-4-OL | 1570 | 0-3 | 0-5 | 0-5 |
| CINEOL -1-4 | 1199 | 0-1 | 0-1 | 0-2.6 |
| EUCALYPTOL | 1205 | 0-2 | 0-2 | 0-3 |
| DIPENTENE | 1150 | 0-7 | 0-6 | 0-11 |
| α -TERPINENE | 1161 | 0-13 | 0-16 | 0-20 |
| <i>p.cymene</i> | 1250 | 0-5 | 0-1 | 0-3 |
| TERPINOLENE | 1305 | 0-37 | 0-28 | 0-40 |
| LINALOL | 1509 | 0-10 | 0-6 | 0-4 |
| CAMPHENE | | 0-2 | 0-3 | 0-2 |
| β -TERPINENE | 1248 | — | — | — |
| BORNEOL | 1630 | — | — | — |
| CAMPHRE | 1507 | 0-3 | 0-5 | 0-5 |

CONCENTRATION D'ACIDE 0,10 mole/l

INTERVAL DE VARIATION DU RENDEMENT DES PRODUITS EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE

Tableau: n° XVII

Nous notons qu'un fractionnement par distillation a été effectuée pour la phase terpenique obtenue dans les conditions opératoires optimâ (température = 75°C, concentration d'acide sulfurique = 0,1 Mole/L, temps de déroulement de la réaction = 10 heures).

L'analyse du residu obtenu lorsque une température de 180°C a été atteinte, et donna alors les résultats suivants :

- 1 - indice de refraction $\approx 1,4870$
- 2 - le pourcentage aire du terpineol = 34% alors que celui du pinene qui etait avant la distillation égal à 74,33% est devenu à l'etat des traces.
3. l'analyse infrarouge, montre une absorption à une de 3727 ^{cm} correspondante à l'absorption du groupement hydroxyle de l'alcool, ce qui confirme une fois de plus la presence du meterpineol dans le residu de distillation.

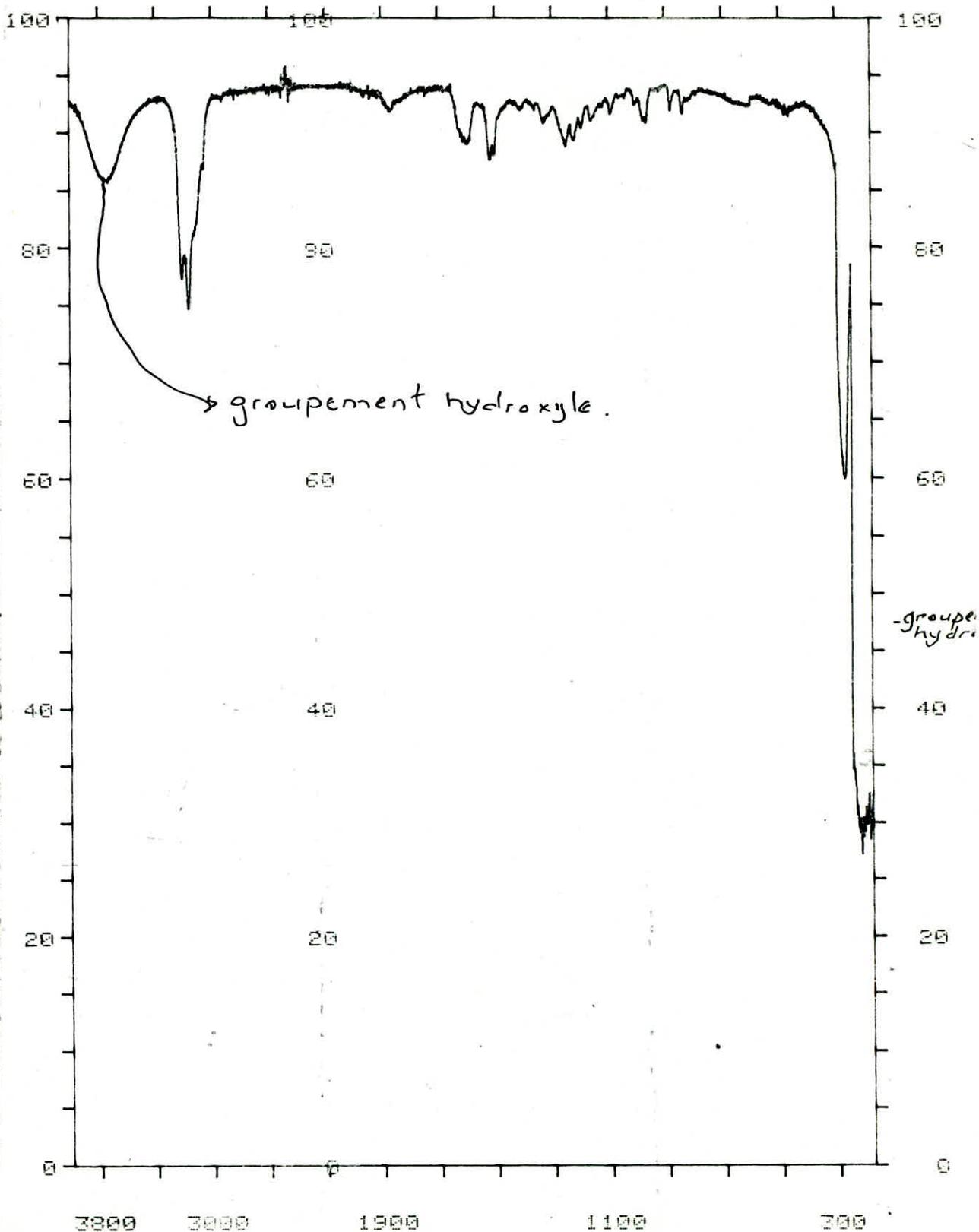


Fig. n° 9.
Analyse infrarouge du résidu de distillation.

1000 1000 1000
 CHANNEL A INJECT 01/06/89 16:10:08

| | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|--------|-----------|
| 1.90 | | | | | |
| 2.57 | | | | | 2.06 |
| | | | 2.44 | 3.32 | 2.99 3.98 |
| | | 4.72 | 4.48 | 4.42 | 3.90 |
| | 5.52 | | | | 4.97 |
| | | 5.98 | 5.94 | | |
| 7.23 | | 6.70 | 6.95 | | 6.45 |
| 7.67 | | | | | |
| 9.15 | | | | 8.87 | 8.42 |
| | 9.47 | | | | |
| | 10.00 | | | | 9.73 |
| | | | 10.45 | | |
| 11.61 | 11.01 | | | | |
| 12.32 | 12.04 | | | | |
| 12.59 | 12.65 | | | | |
| 13.04 | | | | | |
| | 13.95 | | | | |
| 14.69 | | | 14.17 | | 13.77 |
| 15.53 | | | | | 15.04 |
| | 15.99 | | | | |
| | 16.31 | | | | |
| 18.40 | 17.85 | | | | |
| 19.40 | | | | | 17.63 |
| 19.70 | | | | | |
| 20.70 | | | | | |
| 21.82 | 20.76 | | | | |
| 22.64 | | | | | |
| 23.36 | | | | | |
| 24.17 | | | | | |
| 25.17 | 24.93 | | | | |
| 26.07 | 26.03 | | | | |
| 26.69 | 26.56 | | | | |
| 27.11 | | 27.38 | 09 | 110641 | 02 |

| |
|-------|
| 29.16 |
| 30.11 |
| 31.04 |
| 31.53 |
| 32.51 |
| 33.36 |
| 33.87 |
| 35.09 |

01/06/89 16:10:08 CH= "R" PS= 1.

1. METHOD 0. RUN 14 INDEX 14

| AREA% | RT | AREA | BC |
|-------|------|---------|----|
| 0.006 | 1.9 | 3465 | 02 |
| 1.832 | 2.06 | 1074730 | 08 |
| 0. | 2.57 | 203 | 05 |
| 1.349 | 2.9 | 791173 | 02 |
| 1.336 | 2.99 | 783519 | 02 |
| 1.623 | 3.18 | 952163 | 02 |
| 0.3 | 3.32 | 176006 | 02 |
| 1.184 | 3.41 | 694488 | 02 |
| 1.017 | | | |

→ CAMPHENE
 → L.PINENE

Spectra-Physics

| | | | | | |
|----|--------|-------|----------|----|-------------------------------|
| 11 | 0.193 | 4.17 | 113224 | 02 | |
| 12 | 0.286 | 4.22 | 167914 | 02 | |
| 13 | 0.406 | 4.43 | 237963 | 02 | |
| 14 | 0.352 | 4.48 | 206537 | 02 | —————→ Di'pentene. |
| 15 | 20.084 | 4.97 | 11780459 | 02 | —————→ α. terpinene |
| 16 | 0.654 | 5.52 | 383755 | 02 | —————→ Linalol |
| 17 | 0.432 | 5.94 | 253290 | 02 | —————→ Eucalyptol |
| 18 | 0.243 | 5.98 | 142274 | 02 | |
| 19 | 10.314 | 6.45 | 6049704 | 02 | —————→ TERPINOLES |
| 20 | 0.406 | 6.7 | 238247 | 02 | —————→ P. ymense |
| 21 | 0.433 | 6.95 | 254118 | 02 | |
| 22 | 0.026 | 7.23 | 14984 | 02 | |
| 23 | 0.003 | 7.67 | 2016 | 02 | |
| 24 | 7.616 | 8.42 | 4467310 | 02 | |
| 25 | 3.406 | 8.87 | 1997699 | 08 | |
| 26 | 0.003 | 9.15 | 1668 | 05 | |
| 27 | 0.113 | 9.43 | 66062 | 06 | |
| 28 | 1.72 | 9.73 | 1008740 | 08 | |
| 29 | 0.02 | 10. | 11677 | 06 | |
| 30 | 2.661 | 10.45 | 1560837 | 03 | —————→ CAMPHRE |
| 31 | 0.065 | 11.01 | 38110 | 01 | |
| 32 | 0.039 | 11.61 | 22924 | 02 | |
| 33 | 0.014 | 12.04 | 8028 | 03 | |
| 34 | 0.008 | 12.37 | 4453 | 02 | |
| 35 | 0.011 | 12.65 | 6525 | 02 | |
| 36 | 0.016 | 12.69 | 9676 | 02 | |
| 37 | 0.009 | 13.04 | 5145 | 02 | |
| 38 | 2.932 | 13.77 | 1719736 | 08 | —————→ Linalol. |
| 39 | 0. | 13.95 | 268 | 06 | |
| 40 | 0.68 | 14.17 | 398679 | 07 | |
| 41 | 0.003 | 14.69 | 1901 | 06 | |
| 42 | 1.636 | 15.04 | 959435 | 08 | —————→ Terpinene. A. G. O. L. |
| 43 | 0.012 | 15.53 | 7278 | 05 | |
| 44 | 0.229 | 15.99 | 134106 | 06 | |
| 45 | 0.068 | 16.31 | 40045 | 06 | |
| 46 | 34.878 | 17.63 | 20458319 | 02 | —————→ α. terpinene. |
| 47 | 0.144 | 17.85 | 84249 | 02 | |
| 48 | 0.082 | 18.01 | 47871 | 02 | |
| 49 | 0.027 | 18.25 | 15690 | 02 | |
| 50 | 0.022 | 18.39 | 13135 | 02 | |
| 51 | 0.02 | 18.52 | 11612 | 02 | |
| 52 | 0.086 | 18.86 | 50698 | 02 | |
| 53 | 0.015 | 19.06 | 9056 | 02 | |
| 54 | 0.071 | 19.15 | 41841 | 08 | |
| 55 | 0.004 | 19.41 | 2442 | 05 | |
| 56 | 0.001 | 19.55 | 456 | 06 | |
| 57 | 0.003 | 19.66 | 1667 | 06 | |
| 58 | 0.025 | 19.79 | 14434 | 02 | |
| 59 | 0.003 | 19.9 | 1956 | 02 | |
| 60 | 0.011 | 20.09 | 6668 | 03 | |
| 61 | 0.011 | 20.46 | 6674 | 02 | |
| 62 | 0.015 | 20.57 | 8953 | 02 | |
| 63 | 0.126 | 20.76 | 74109 | 02 | |
| 64 | 0.137 | 20.96 | 80534 | 02 | |
| 65 | 0.014 | 21.16 | 7960 | 02 | |
| 66 | 0.085 | 21.46 | 49611 | 08 | |

| | | | |
|---|-----|-----|------|
| température T (C°) | 95 | 75 | 55 |
| terpineol maximal % produits | 38 | 60 | 40 |
| taux de conversion % | 40 | 50 | 47 |
| constante de vitesse $\cdot 10^3$ mn^{-1} | 2,3 | 0,6 | 0,18 |

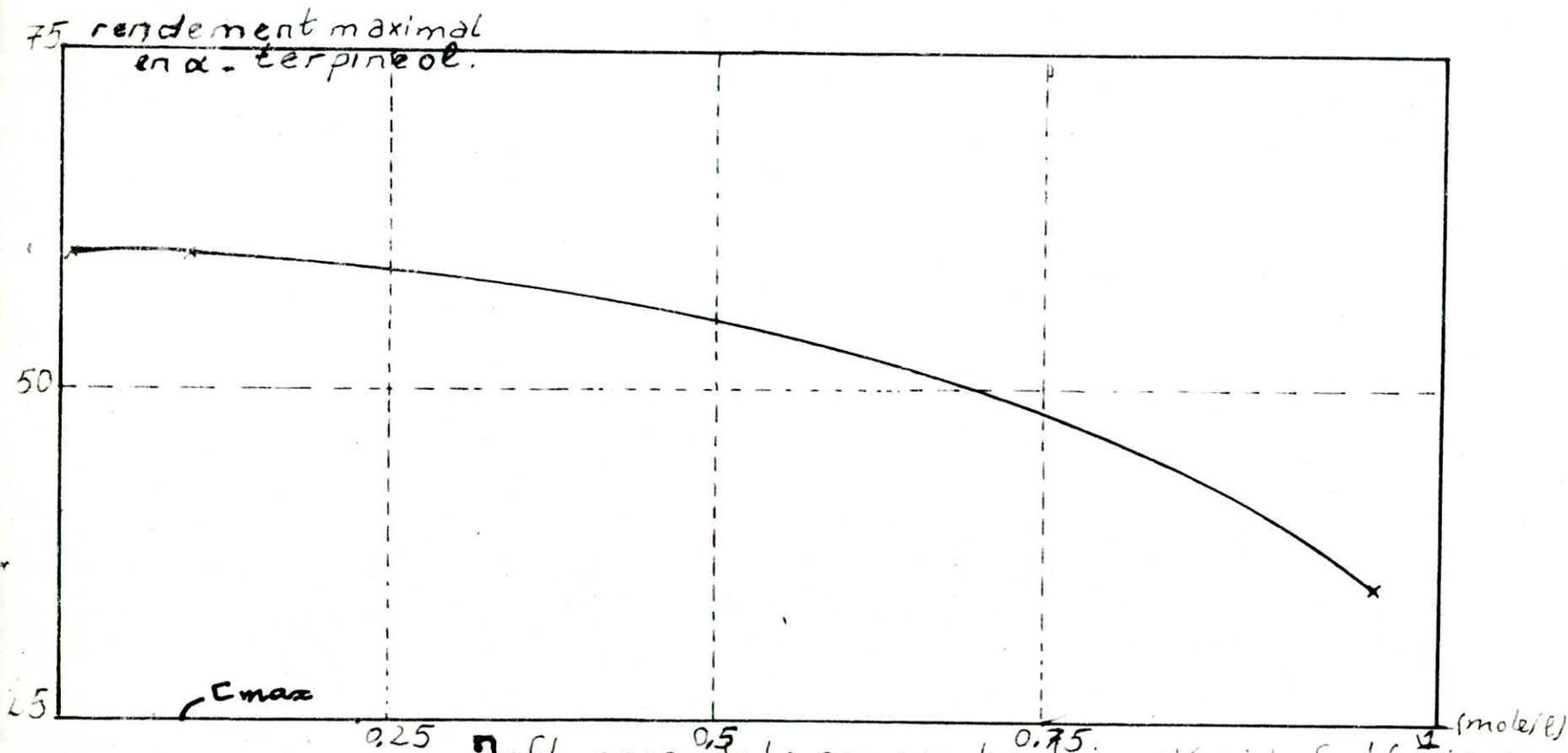
Température : 75°C

Tableau n° ~~XX~~

| | | | |
|---|------|------|------|
| concentration d'acide (mole/L) | 1 | 0,1 | 0,01 |
| terpineol maximal % produits | 35 | 60 | 60 |
| taux de conversion % | 60 | 52 | 52 |
| constante de vitesse 10^3 min^{-1} | 0,98 | 0,60 | 0,05 |

concentration d'acide 0,1 mole/L

Tableau n° ~~XXI~~

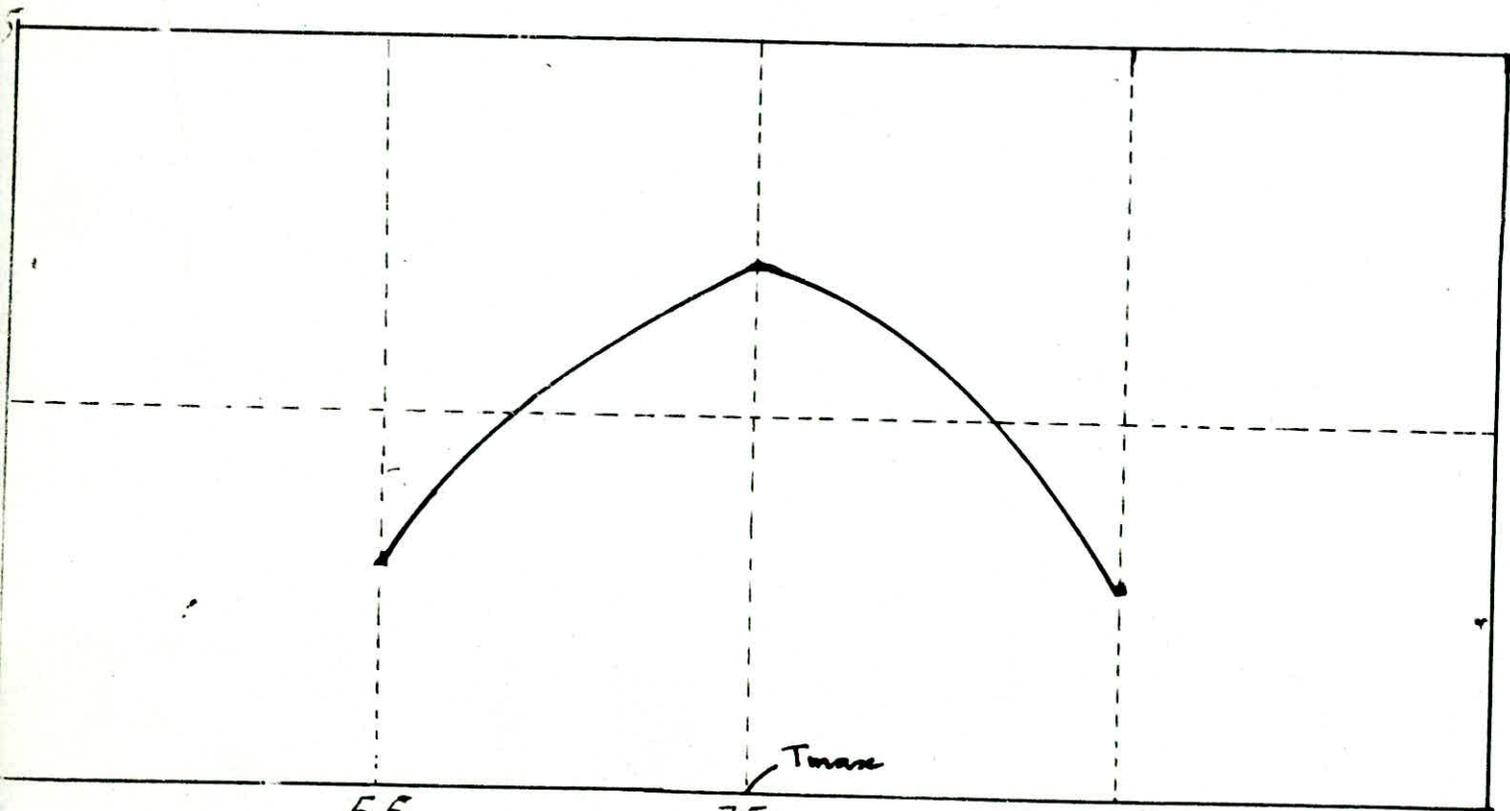


Influence de la concentration d'acide Sulfurique
Sur le rendement maximal en α -terpineol.

fig n°
(temperature = 75°C)

$T_{max} = 75^\circ C$

fig n° 22



55 75 95
Influence de la température sur la concentration
maximal en α -terpineol.
(concentration d'acide 0,1 mole/l).

fig N° 23.

Influence de la concentration d'acide sulfurique sur l'énergie d'activation de la réaction.

| | | | |
|---|--------|--------|--------|
| Concentration d'acide sulfurique (mole/l) | 0,01 | 0,1 | 1 |
| énergie d'activation (Kjoule/mole) | 90,000 | 62,325 | 54,015 |

Le tracé graphique de la constante de vitesse en fonction de la concentration d'acide sulfurique, montre une proportionnalité linéaire, d'après l'équation (12):

$$K'' = K' [H^+]^{\beta}$$

$$\log K'' = \log K' + \beta \log [H^+] \dots (13)$$

temperature = 75°C.

| | | | |
|---|------|------|------|
| Constante de vitesse $10^3 (mn)$ | 0,05 | 0,60 | 0,98 |
| concentration d'acide sulfurique (mole/l) | 0,01 | 0,10 | 1,00 |

Le graphe représentatif de cette équation montre une droite de pente: $\beta = 0,72$.

Alors: la loi cinétique régissant l'hydratation et l'isomérisation de l' α -Pinène s'écrit:

$$r = K' [H^+]^{0,72} [\text{Pinene}]$$

I - 1 - INTERPRETATION DES RESULTATS

Il est à constater que la constante de vitesse augmente dans le même sens que l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique et la température. Cependant, cette variation demeure assez faible lorsque la concentration d'acide sulfurique augmente dans l'intervalle 0,1 - 1 mole H⁺/L.

Par ailleurs, l'énergie d'activation de la réaction est inversement proportionnelle avec la concentration de l'acide sulfurique. Alors l'acide sulfurique agit dans la réaction de synthèse du terpinéol en tant que catalyseur.

Pour tester l'effet de la concentration de l'acide sulfurique et la température du milieu réactionnel sur la distribution du terpinéol, nous avons eu recours à la méthode statistique "METHODE DE REPONSE DES SURFACES" (24).

Dans notre cas, la réponse est le rendement en terpinéol est obtenu à 75°C quand la concentration d'acide était de 0,1 mole H⁺/L.

Par ailleurs, à une température de 75°C, la variation du rendement en α -terpinéol en fonction de la concentration d'acide observait un palier quand on descendait de 0,1 mole H⁺/L à 0,01 mole H⁺/L.

En faisant intervenir le facteur temps, le point optimal correspondait avec une température de 0,1 mole/L et une température de milieu réactionnel de 75°C.

Il est à signaler que nous avons relevé une augmentation en rendement de terpinéol dans l'intervalle de température de 95 - 75°C, ceci s'explique par la diminution de la constante de vitesse de la réaction de formation de l' α -terpinéol, et la réaction de déshydratation du terpinéol est défavorisée à faibles températures.

L'analyse des courbes de distribution des produits de la réaction fig 12 jusqu'à 21 , nous donne un aperçu sur le mécanisme réactionnel.

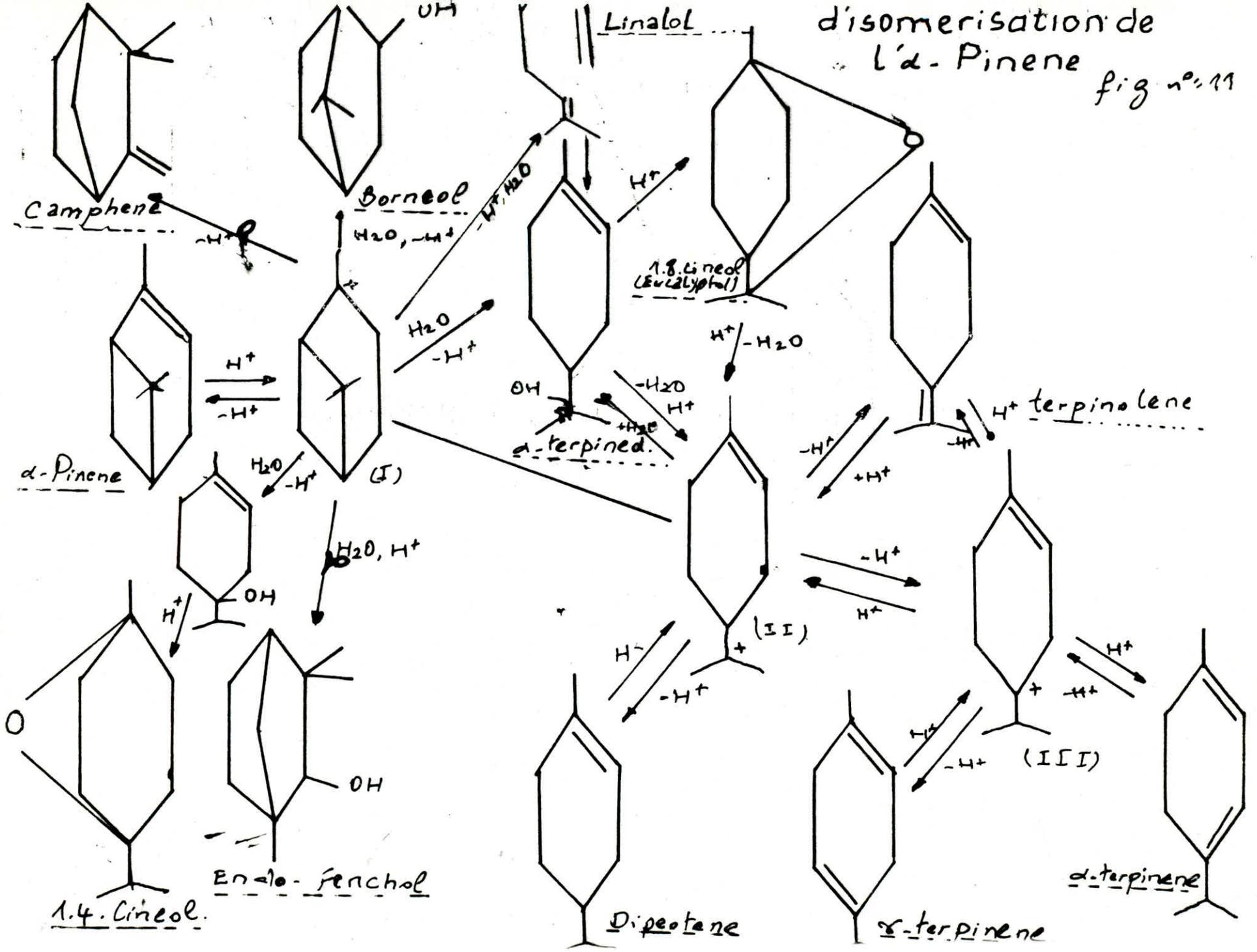
Les courbes d'évolution de l' α -terpinéol, α -terpinene, terpinolene passent par un maximum, ce qui justifie que ce sont des produits intermédiaires. Par ailleurs, le maximum de rendement en α -terpinéol est atteint pour des taux de conversion inférieurs aux autres, ce qui confirme notre hypothèse que la constante de vitesse de formation de l' α -terpinéol est importante, relativement à celles de formation des autres produits.

Les résultats chromatographiques, nous ont permis l'identification de 7 constituants parmi les neuf donnés en bibliographie l' α -terpinéol, eucalyptol, camphène, α -terpinene, terpinolene, dipentène, bornéol. L'endo-fenchol n'a pas été identifié par manque d'étalon, et de données bibliographiques sur ses grandeurs de rétention.

Le bornéol a été trouvé à l'état de traces.

Par conséquent, on proposerait le mécanisme réactionnel trouvé dans la bibliographie (18) avec quelques modifications.

disomerisation de l' α -Pinene fig n° 11



III.2. Estimation d'erreurs commises sur la détermination de la constante de vitesse.

Toute méthode expérimentale n'échappe pas aux erreurs qui sont le plus souvent, dues à la non uniformité des paramètres d'entrée.

La loi cinétique de disparition de l'α-pinène s'écrit :

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = kt,$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A_0]}{[A]}$$

en passant au logarithme neperien

$$\ln k = - \ln t + \ln [A_0] - \ln [A].$$

la dérivée donne

$$\frac{\Delta k}{k} = - \frac{\Delta t}{t} + \frac{\frac{\Delta [A_0]}{[A_0]} + \frac{\Delta [A]}{[A]}}{\ln [A_0] / [A]}$$

en sommant toutes les erreurs:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta [A] (1 + [A] / [A_0])}{\ln [A] / [A_0]}$$

comme les concentrations sont proportionnelles aux aires données par le chromatographe, on remplace les concentrations par les aires.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta A_e (1 + A_x / A_e)}{A_x \ln (A / A_e)}$$

nous supposons l'erreur en volume de la ^{micro}seringue :

$$\Delta V = 0,005 \mu l, \text{ d'où } \Delta A = 0,45 \cdot 10^7 \text{ (U.A).}$$

$$\Delta t = 5 \text{ minutes.}$$

IV. C O N C L U S I O N

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*

Dans cette étude, nous avons réalisé la réaction d'hydratation et d'isomerisation de l' α - pinene et la détermination des conditions opératoires qui favorisent l'obtention d'un rendement maximal en α - terpineol.

Pour cela, nous avons effectué une étude cinétique de la réaction de disparition de l' α - pinene, qui nous a permis la détermination de la loi cinétique et les valeurs optimâ de température et de concentration d'acide sulfurique ($T^{\circ} = 75^{\circ}c$; conc = 0,1 Mole/L tout en travaillant avec un rapport eau - pinene égal à 10 (Vol) afin de déplacer l'équilibre vers la formation de l' - terpineol "PRINCIPE DE LECHATLIER".

Nous avons conclu que la réaction de disparition de l' α - pinene est de premier ordre, avec une énergie d'activation variant de 48 - 90KJ/Mole pour un domaine d'acide variant de 0,01 - 1Mole/L.

Ce rendement maximal en α - terpineol est obtenu aux conditions opératoires optimâ citées précédemment, après 10 heures de mise en oeuvre de la réaction.

Par ailleurs, nous avons utilisé une quantité de solvant (METHANOL) égale à 18,4% (Vol) du volume réactionnel, nous avons alors noté que pour une quantité inférieure, le mélange obtenu est homogène ; alors qu'une quantité très grande aurait influencer sur la vitesse de réaction sous "L'EFFET DE CAGE".

Enfin, nous avons noté la formation de quatre (04) corps non prévu par la théorie, il s'agit de :

- P. Cymene et le Camphre qui se forment suite à la présente de traces d'oxygene dans l'atmosphere d'azote utilisée.
- Cineol 1 - 4 et le Linalol, dérivés du carbocation (Σ) , issu de l' α - Pinene.

P E R S P E C T I V E S S

Pour mieux valoriser les produits nationaux, nous proposons comme perspective d'effectuer une extraction à partir du bois de Pin d'Alep, l'essence de terebenthine ainsi obtenue subira un fractionnement et la portion du pinene sera transformé en α -terpineol dans un réacteur conçu et réalisé sur la base des conditions opératoires optimâ déterminées lors de notre étude.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCE

A. BAALIOUAMER.

"Analyse qualitative et semi quantitative
d'huiles essentielles du citrus Provenant
de la station expérimentale d'arboriculture
de Bou Farik".

thèse de doctorat

1987. USTHB.

Journée D'ETUDES sur les plantes et leurs applications
industrielles organisées les 29 et 30 Octobre 1988 Par
la chambre Nationale de Commerce".

"COMMUNICATION".

J. SIMPSON "The terpenes"

TOME (I)

COMBRIDGE UNIVERSITY
PRESS. 1961-

GUENTHER. TOME II "The essential oils"

ROBERTE. KRIEGER PUBLISHING
COMPANY, 1984

PIERRE. CARRE "Procès de Technologie et chimie
industrielle"

LIBRAIRIE J.B. BAILLIERE
et FILS - 1921.

GILDEMEISTER et HOFFMAN

"huiles essentielles"

tomé I. 1912.

R. SORNET "LA TECHNIQUE INDUSTRIELLE DES
PARFUMS Synthétiques".

-1933 - GAUTHIER-VILLARS et cie

(8) OSKAR-SIMON

"L'industrie des Parfums"

Librairie Polytechnique

G. H. BERANGER

1926.

(9) N. ALLINGER

"chimie organique"

Mc-GRAW-HILL

1983.

(10) J. ROBERTS

"CHIMIE ORGANIQUE
MODERNE

INTER. ed. 1977.

(11) PAUL BAUD

"traité de chimie industrielle"

tomel

ed MASSON - 1932

(12) GAUDE-FOSSE

"Formulaire du chimiste parfumeur et
du Savonnier"

DE FORGES, GIRARDOT et cie
1943

(13) V. GRIGNAD

"TRAITE DE CHIMIE ORGANIQUE"

ed. MASSON 1935.

(14) J. H. PERRY

"CHEMICAL ENGINEERING HANDBOOK"

ed. Mc GRAW HILL

1950

(15)

(16) J. SIMPSON "THE TERPENES"
TOME III
UNIVERSITY CAMBRIDGE
PRESS - 1961 -

(17) J. SIMPSON "THE TERPENES"
TOME III
UNIVERSITY CAMBRIDGE
PRESS - 1961 -

(18) RISTO KARANEN
"CATALYTIC HYDRATATION AND
ISOMERISATION of α -PINENE"
UNIVERSITY PAN. PHU. 1973

(19) R. SORNET
"PARFUMS SYNTHÉTIQUES"
GAUTHIER-VILLARS et Cie
1923

(20) H. TATU
"L'INDUSTRIE MODERNE DES CORPS
GRAS"
J.B. BAILLIÈRE et Fils
1932

(21) S. SOUCHAY
"CHIMIE GÉNÉRALE"
CINÉTIQUE CHIMIQUE
ed. MASSON 1964.

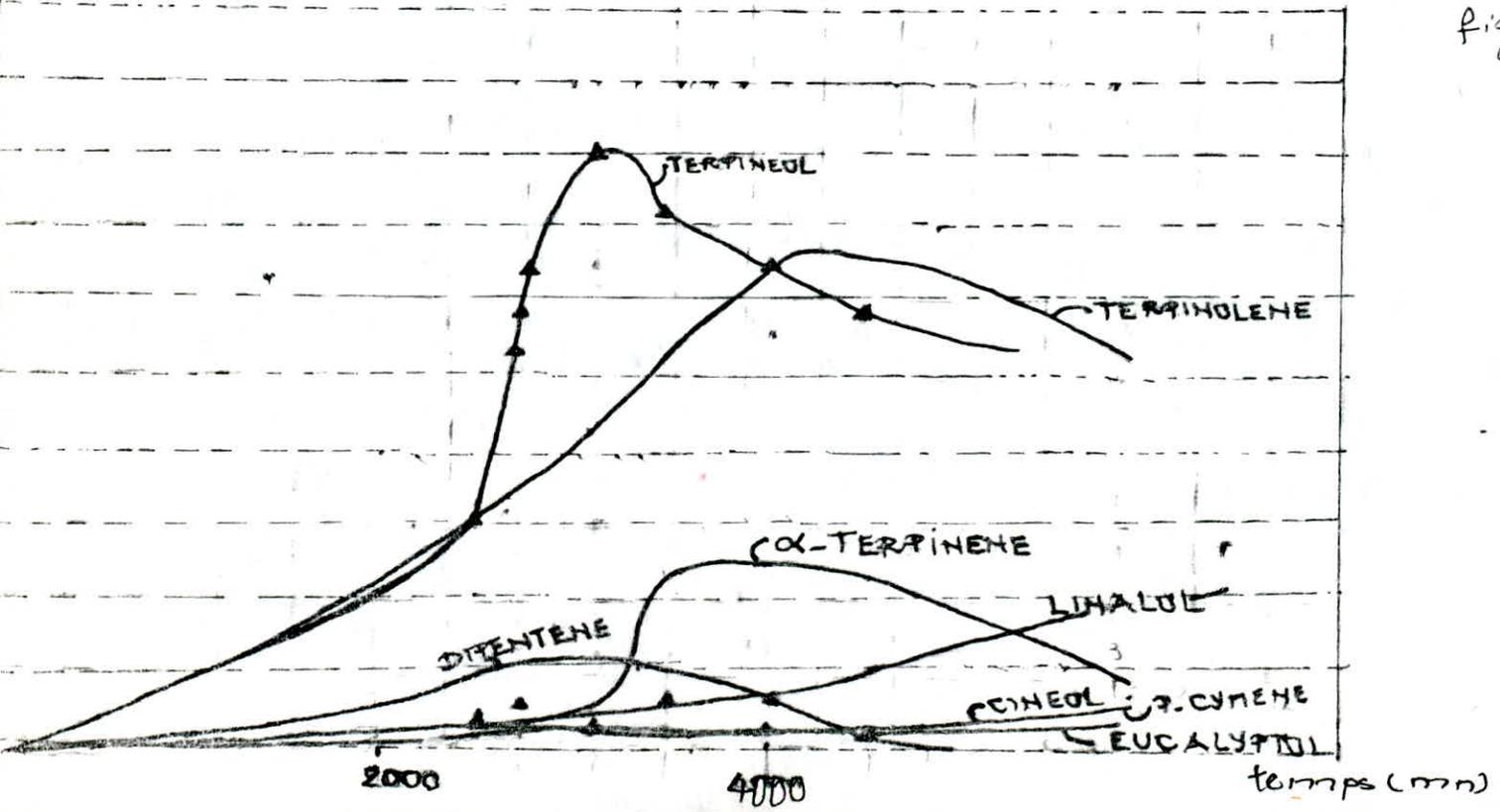
(23) P. HEMMET-SABATIER
Catalogus then and now.
VOL. I.
FRANKLIN PUBLICATION
COMPANY. 1965.

(24) P.E. BOX, J. STEWART HUNTER
"Statistique For experimenters"
ed. JOHN WILLEY 197

VARIATION DES % DES PRODUITS AVEC LE TEMPS
 TEMPERATURE = 55°C CONCENTRATION D'ACIDE EGALÉ À 0,10 mole/l.

fig N° 22

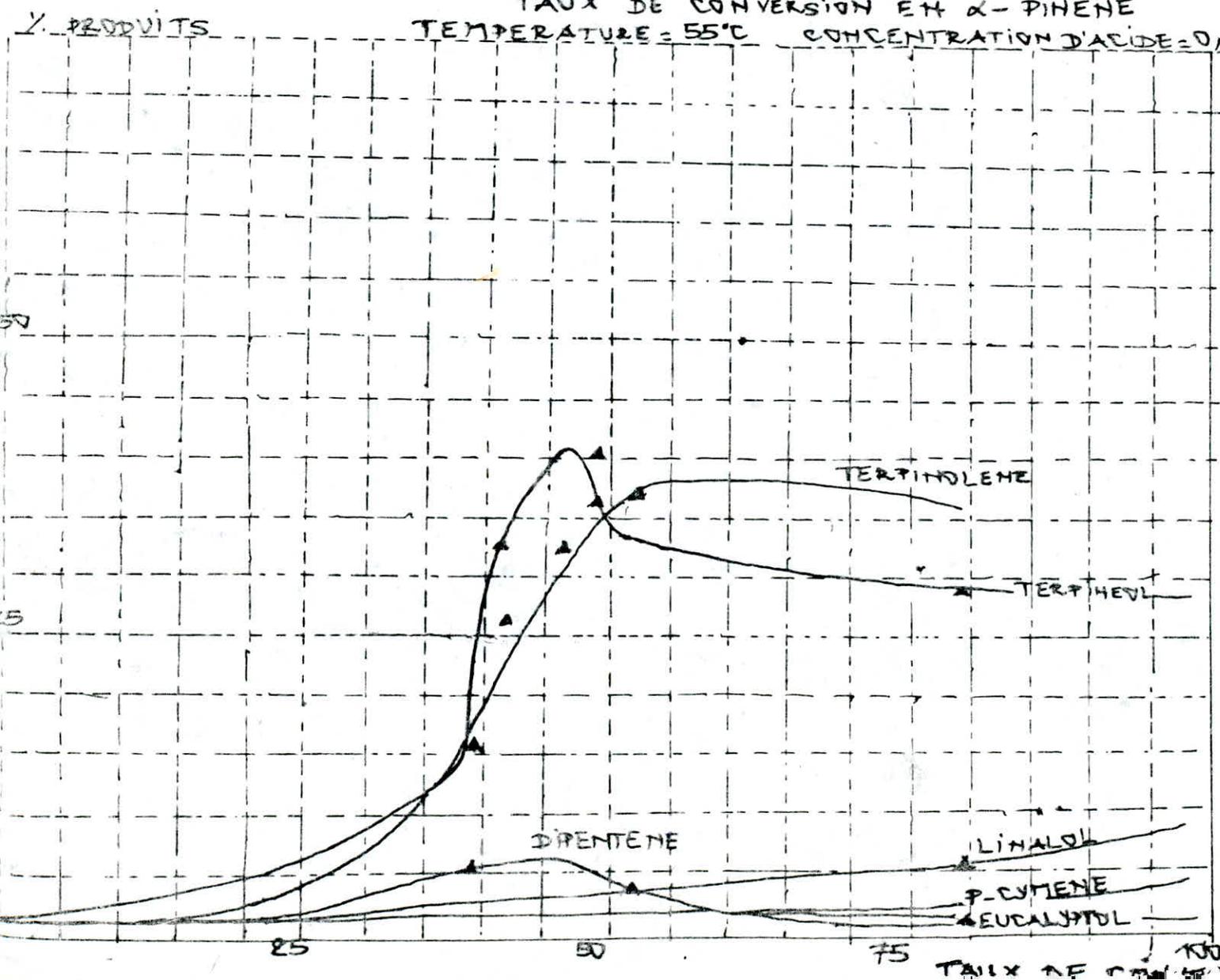
% PRODUITS



VARIATION DES % DES PRODUITS AVEC LE
TAUX DE CONVERSION EN α -PINENE

TEMPERATURE = 55°C CONCENTRATION D'ACIDE = 0,10 mole/l.

fig No 13

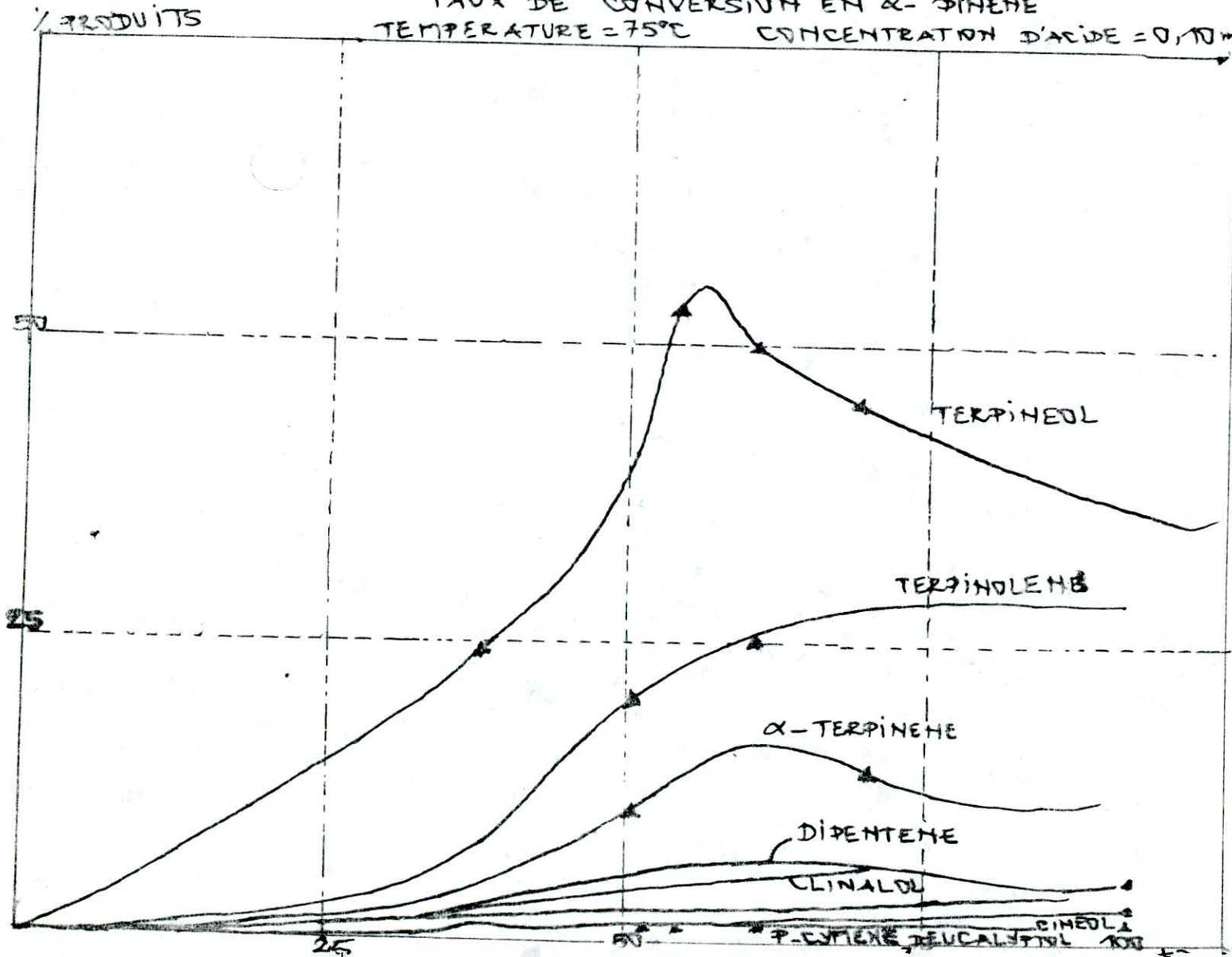


VARIATION DES % DES PRODUITS AVEC LE
TAUX DE CONVERSION EN α -PINENE

TEMPERATURE = 75°C

CONCENTRATION D'ACIDE = 0,10 mole/l.

fig N° 214



VARIATION DES % DES PRODUITS AVEC LE TEMPS
 TEMPERATURE = 75°C
 CONCENTRATION D'ACIDE = 0,10 mole/l.

% PRODUITS

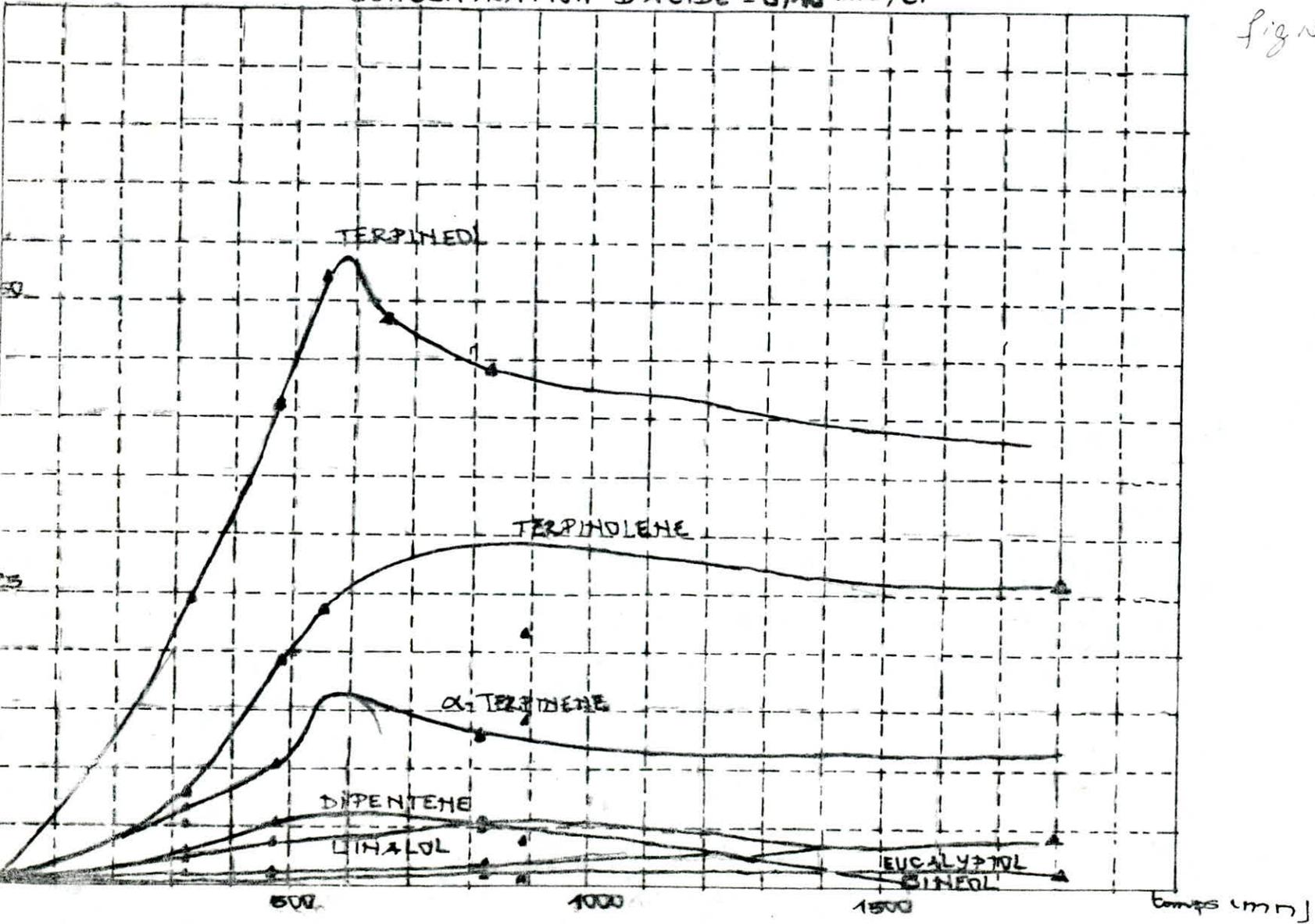


fig N° 15

VARIATION DES % DES PRODUITS AVEC LE TAUX DE
CONVERSION EN α -pinène

TEMPERATURE = 35°C CONCENTRATION D'ACIDE = 0,10 mole/l.

fig N° 12

% PRODUITS

50

25

TERPINEOL

TERPINOLENE

TERPINENE

DIPENTENE

EUCALYPTOL

γ -Cymène

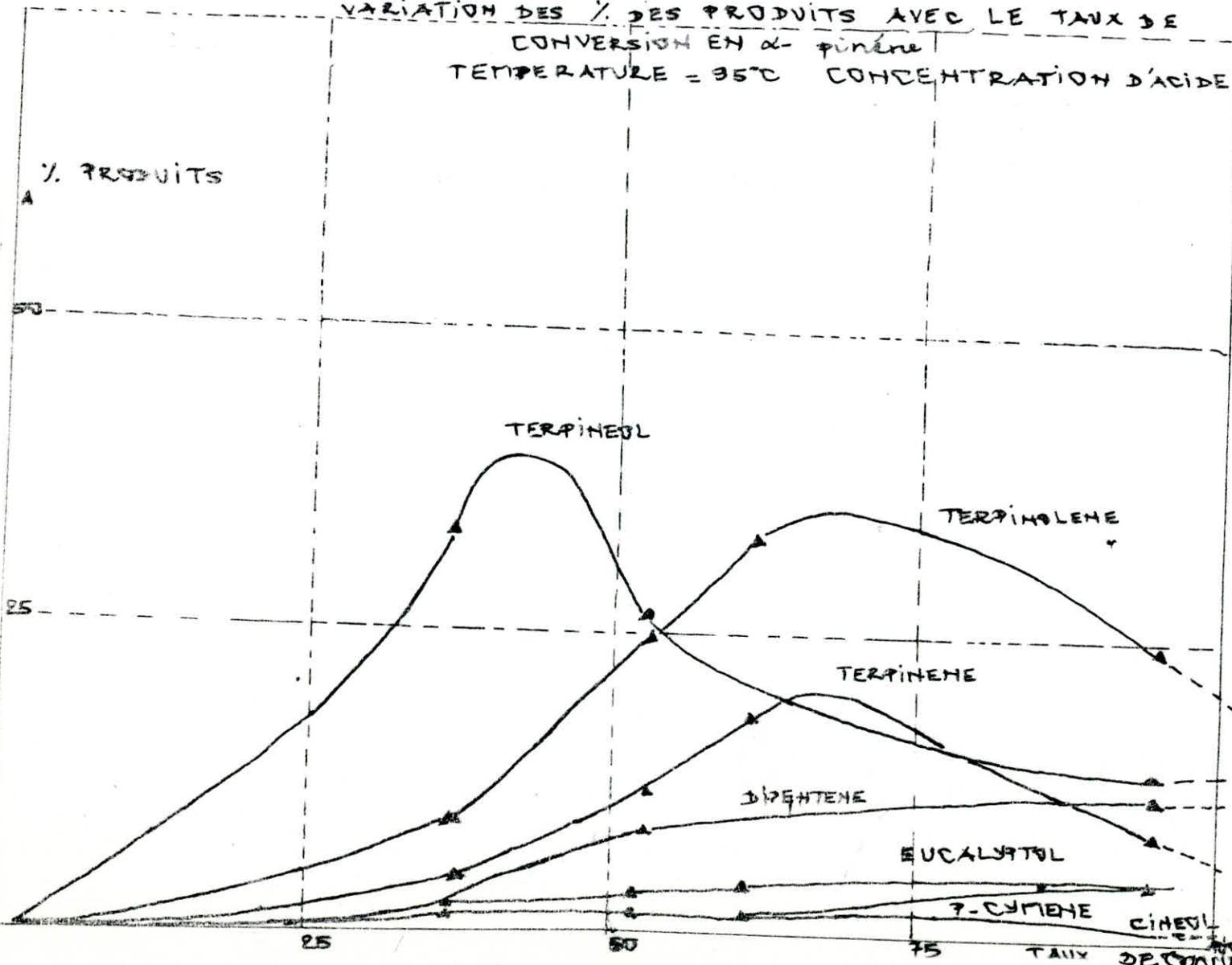
CINEOL

25

50

75

TAUX DE CONVERSION (%)



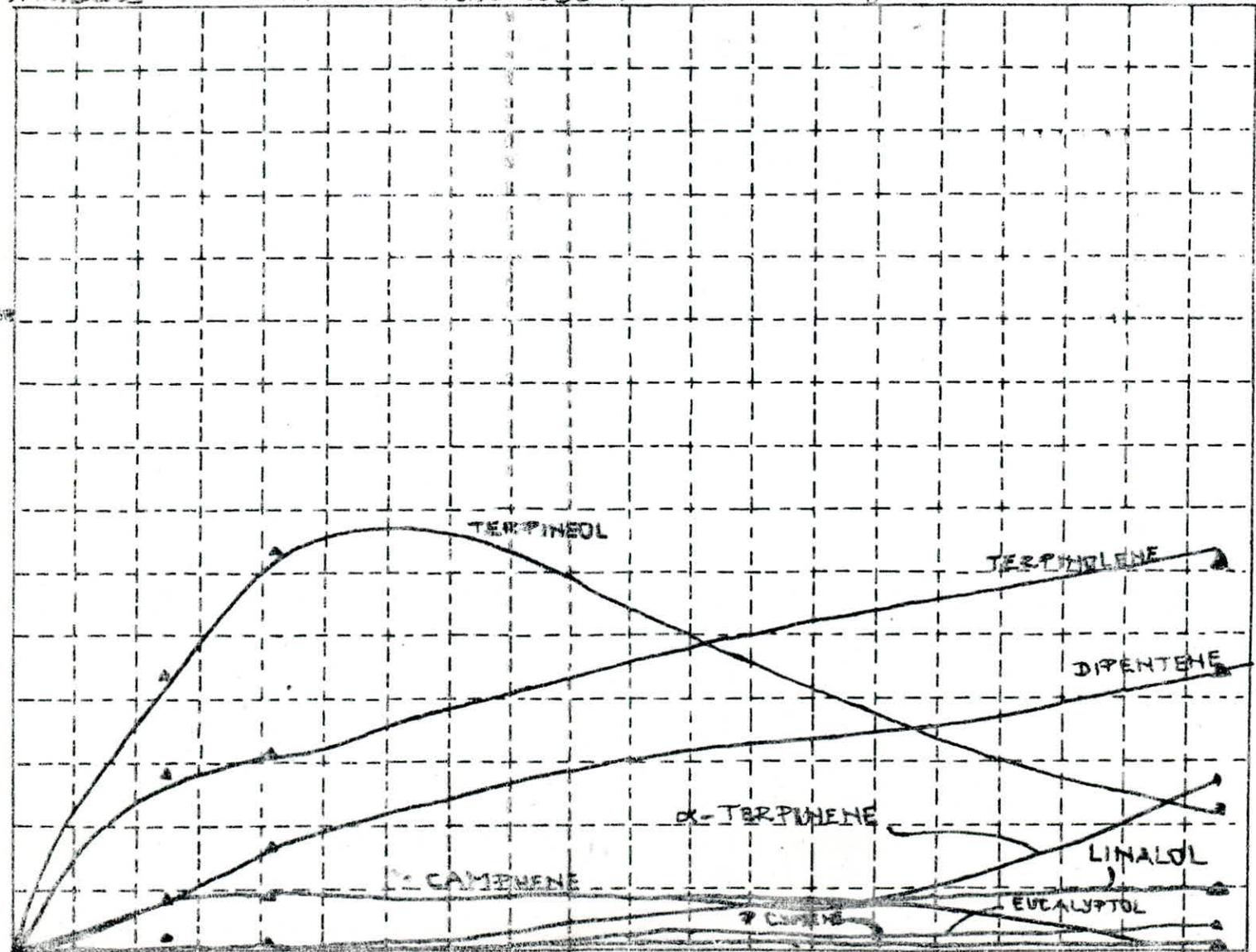
VARIATION % PRODUITS EN FONCTION DU TEMPS

TEMPERATURE = 75°C

CONCENTRATION D'ACIDE 1 mole / l.

fig n° 18

% produits

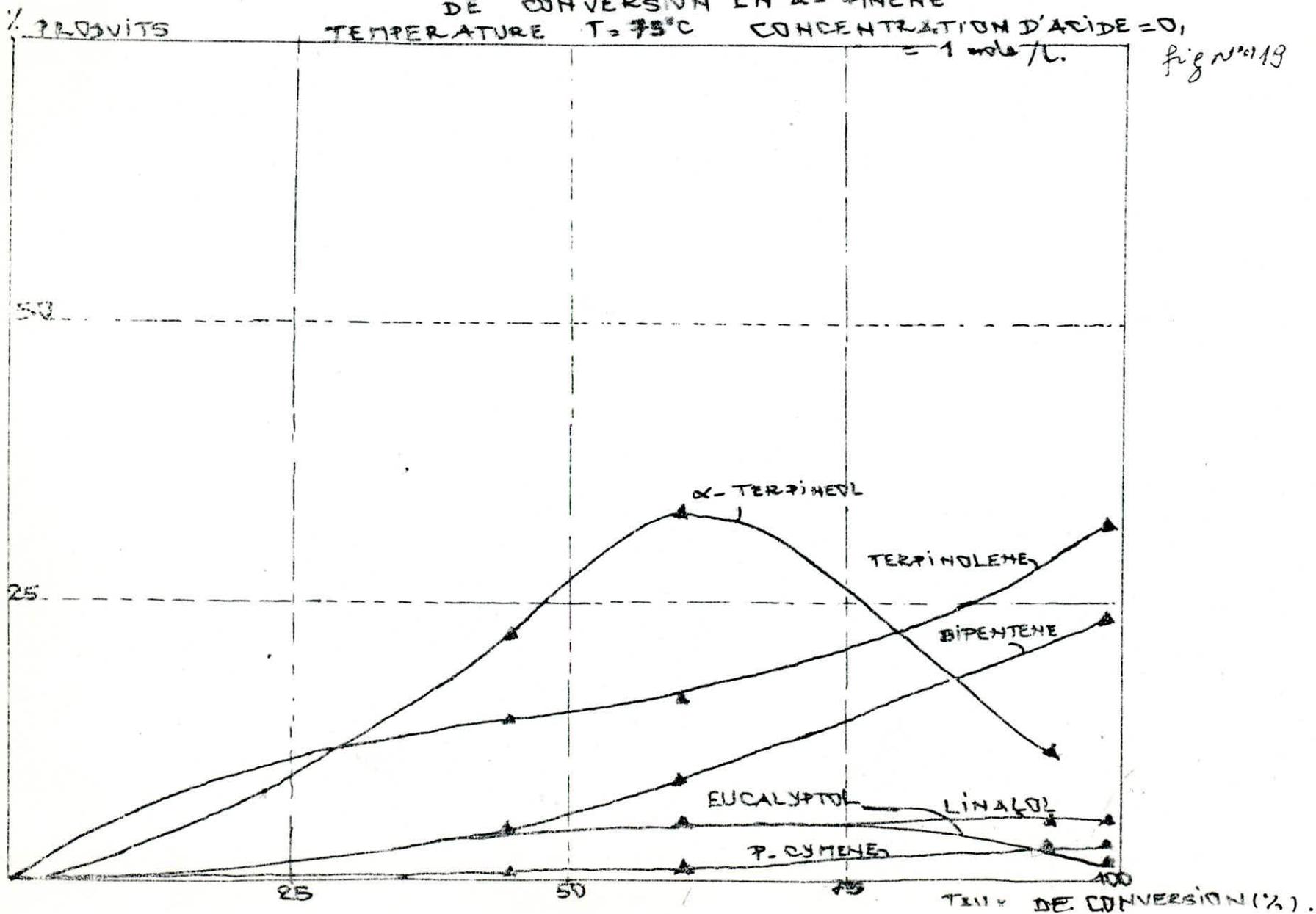


temp (min).

VARIATION DES % DES PRODUITS AVEC LE TAUX
DE CONVERSION EN α -PINENE

TEMPERATURE $T = 75^{\circ}\text{C}$ CONCENTRATION D'ACIDE = 0,
= 1 mole/l.

fig n° 19



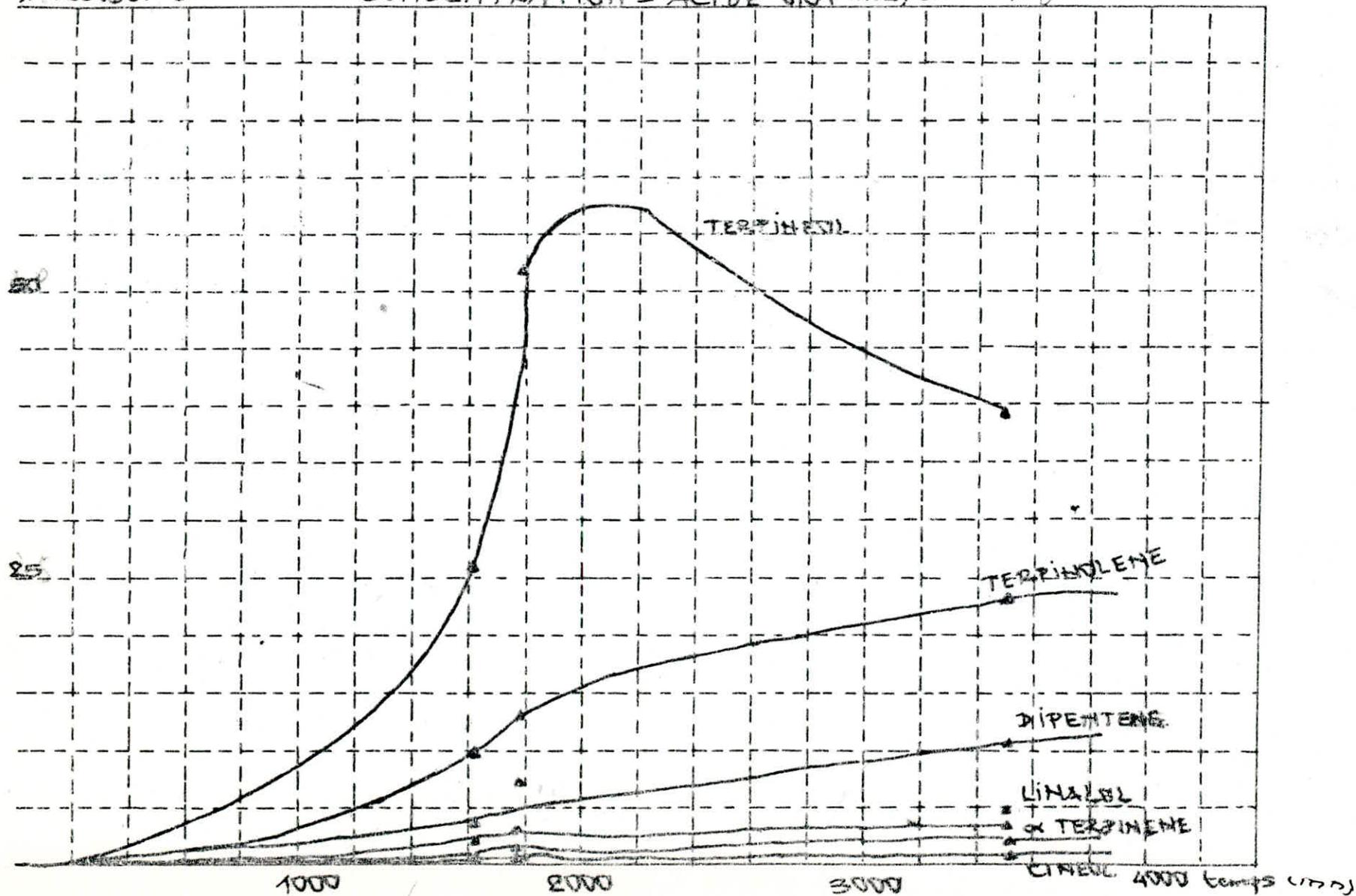
VARIATION DES % PRODUITS AVEC LE TEMPS

TEMPERATURE = 75°C

CONCENTRATION D'ACIDE 0,01 mole/l.

fig N° 20

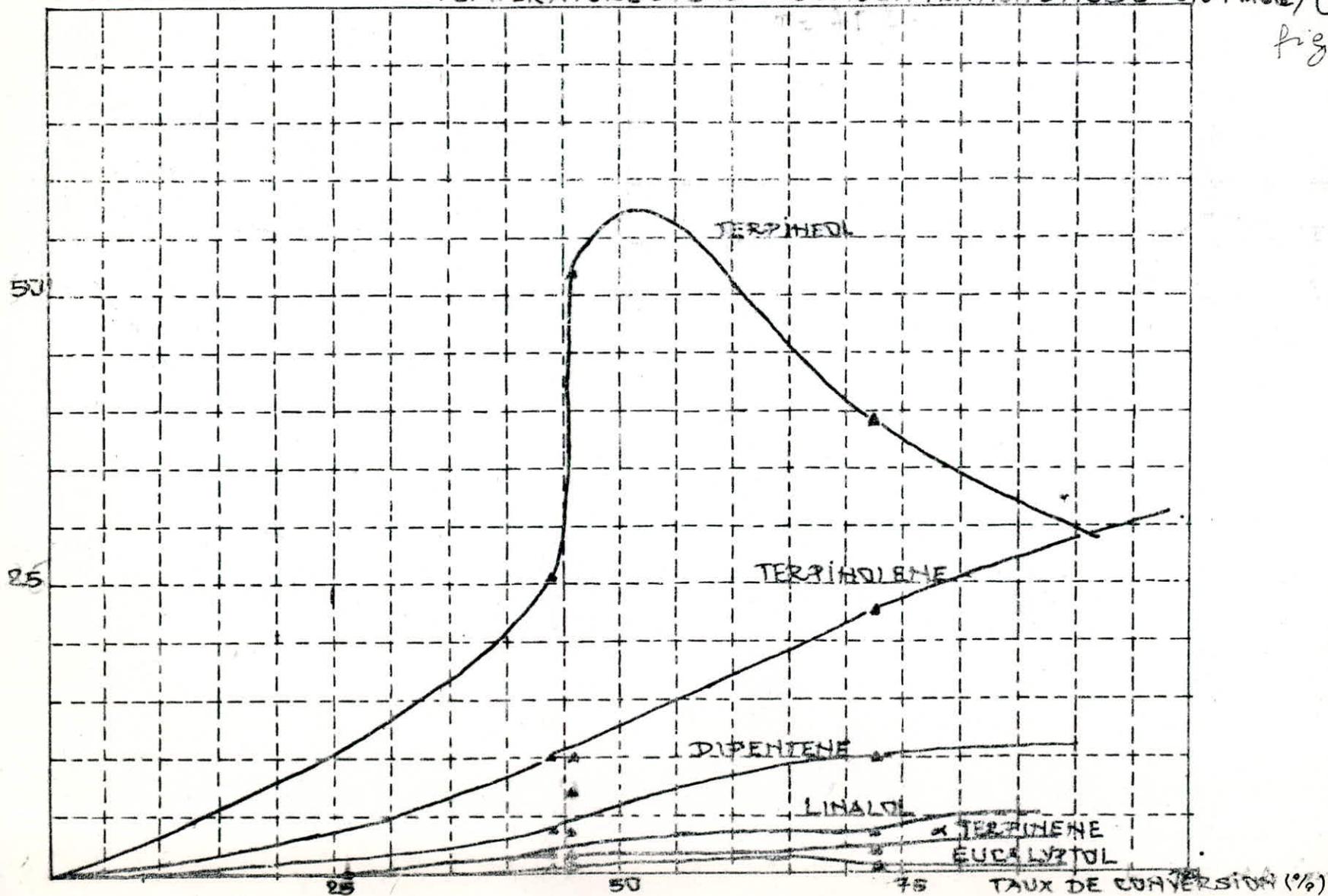
% PRODUITS



% PRODUITS

VARIATION DES % PRODUITS AVEC LE TAUX DE CONVERSION EN α -PINENE
TEMPERATURE = 75°C CONCENTRATION D'ACIDE = 0,01 mole/l

fig n° 21



aire (U.A*) $\cdot 10^{-7}$

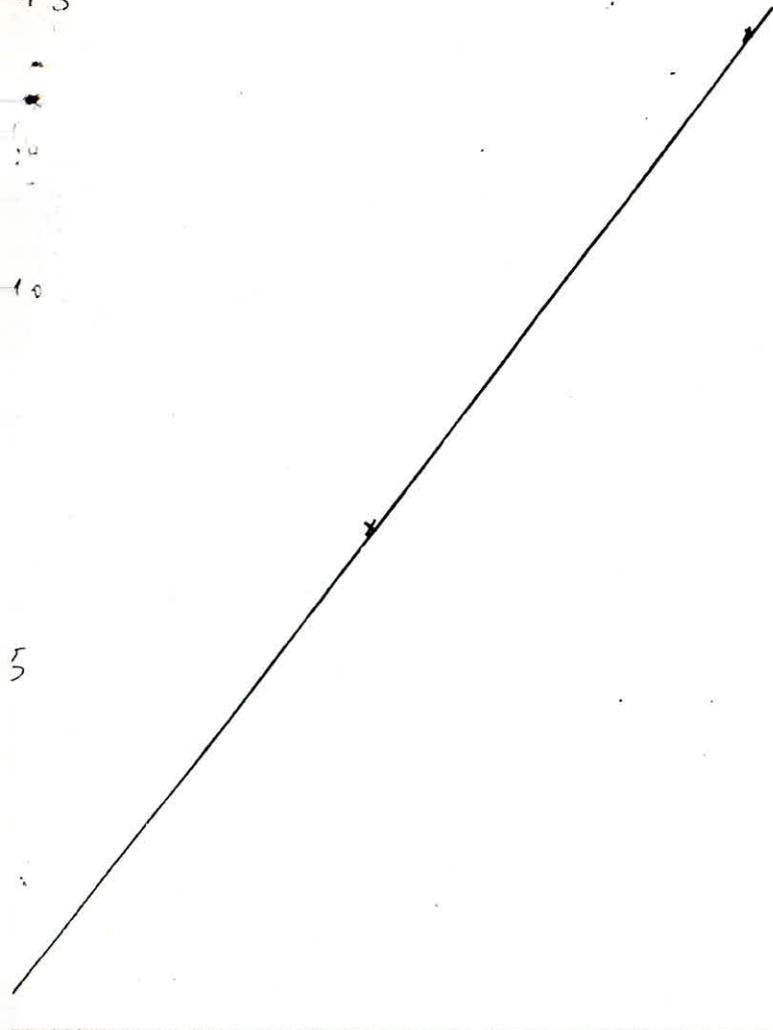
13

10

5

METHODE DES ETALONS
EXTERNÉS

courbe d'étalonnage:
aire - concentration du
Pinene.



U.A: UNITE ARBITRAIRE DE L'INTEGRATEUR

concentration du
Pinene (mole/l) $\cdot 10^3$



| Composé | Formule | masse molaire | couleur forme cristallin - de liquide | Densité | Point de fusion °C | Point de ébullition °C | solubilité | INDICE DE REFRACTIVITE | ANGLE DE DEVIATION | EXISTANCE DANS LA NATURE | ODEUR | MILIEU ACIDE DILUÉ | MILIEU ACIDE ET CHAUFFAGE | UTILISATION |
|--------------------------|-----------------------|---------------|---------------------------------------|---------|--------------------|------------------------|------------|------------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------|--|---------------------------|--|
| CAMPHRE | <chem>C10H16</chem> | 136,24 | Cristallin incolore | 0,822 | 48-49 | 159-160 | T B S | 1,48048 | -8,6 | EXISTE DANS LA NATURE | odeur de camphre | Bonneol. IsoBonneol. | | |
| CINEOL 1-B EUCALYPTOL | <chem>C10H16O</chem> | 154,25 | HUILEUSE | 0,827 | 1,45-1,50 | 176-177 | | 1,454-1,461 | 0 | EXISTE DANS LA NATURE | TERPÈNES | TERPÈNES | | COIFFEURS - QUEL PRÉPARATI - ON |
| BORNEOL | <chem>C10H16OH</chem> | 154,25 | Crist. - blanc | 1,011 | 200,50 | 215 | | | 35° | EXISTE DANS LA NATURE | CAMPHRE | TERPÈNES | | SYNTHÈSE ACÉTATE DE BORNOL (P.C.T) |
| LIMONÈNE (d.l) | <chem>C10H16</chem> | 136,24 | Liquide | 0,842 | -36,50 | 177 | | 1,4745 | ± 106° | EXISTE DANS LA NATURE | ODEUR D'ORANGE | BONNE TECTINE - OL | | COSMÉT. - QUEL PHARMACIE |
| A. PINÈNE | <chem>C10H16</chem> | 136,24 | Liquide coloré | 0,870 | -55 | 154-156 | | 1,4655 | ± 51° | EXISTE DANS LES ESSENCES DE THURBANT | | | | SYNTHÈSE DU CAMPHRE TERPÈNES ESSENTIELS DES ARBRES |
| TERPÈNES | <chem>C10H16O</chem> | 154,25 | Cristallin | 0,836 | 38-40 | 213-221 | | 1,4632 | 3-31° 6-206° | EXISTE DANS L'ORANGE | ODEUR DE LILAS | TERPÈNES LIMONÈNE LINALOL TECTINE | | ESTERES PARFUMS COSMÉT. - QUEL SAVONS |
| DIPTÈNE | <chem>C10H16</chem> | 136,24 | lg. col. | 0,844 | | 176 | | 1,4710 | 0 | EXISTE DANS LA NATURE (ORANGE) | ORANGE LEMON | TECTINE - NE | P. CUMÈNE | SAVONS LE LYMONÈNE |
| TECTINE | <chem>C10H16</chem> | 136,24 | lg. | 0,862 | | 166-167 | | | | EXISTE DANS LA NATURE | LILLA VALLEY | | TERPÈNES ET DIPENTÈNE | SAVONS CINEOL 1-B EUCALYPTOL |
| LINALOL | <chem>C10H16O</chem> | 154,25 | Huileuse - coloré | 0,868 | | 136-200 | | | | | | | | |
| TECTINE | <chem>C10H16</chem> | 136,24 | Liquide | 0,834 | | 161-150 | | 1,4511-1,4673 | -10 +13 | EXISTE DANS LA NATURE | ODEUR DE LEMON | | P. CUMÈNE | SAVONS LE AARINE |
| P. CUMÈNE | <chem>C10H16</chem> | 134,22 | Liquide coloré | 0,857 | | 177-10 | | | | EXISTE DANS LA NATURE | ODEUR DE LEMON | | | SYNTHÈSE DES SAVONS COSMÉT. - QUEL |



P.00389 Annexe

