Photochimie

V. Application industrielle des synthèses photochimiques

par Martin Fischer
(*BASF Aktiengesellschaft*, 67 *Ludwigshafen/Rhein Hauptlaboratorium*)

Un grand nombre de réactions photochimiques connues à ce jour a trouvé une application sous une forme ou une autre. Je me propose uniquement d'exposer dans cet article l'utilisation préparative des synthèses photochimiques. Il n'est pas possible, ici, d'aborder dans le détail d'autres aspects importants de ces réactions, par exemple la photographie, la photopolymérisation et la photoréticulation, la photopolymérisation et la photodégradation des matières plastiques, le blanchiment optique de fibres et la luminescence en chimie. Il est évident que la synthèse photochimique d'un produit industriel n'est envisagée que si on ne peut utiliser les moyens de synthèse habituels généralement plus avantageux. (Exemple : Vitamine D 3 à partir de la déhydrochlorestérine). Dans de nombreux cas limites (par exemple, l'oxime de la cyclohexanone à partir du cyclohexane), on ne peut choisir entre une réaction à l'aide de la lumière ou un procédé de production non photochimique qu'après avoir minutieusement examiné les nombreux paramètres qui influencent la synthèse.

1. Sources de lumière et frais d'irradiation

La rentabilité de presque toutes les photosynthèses dépend évidemment de la disponibilité du partenaire de réaction qu'est la lumière. Grâce au perfectionnement des lampes à mercure à bonne capacité de rendement, on est parvenu au cours des deux dernières décennies à faire de notables progrès dans le domaine de l'obtention, à bas prix, de lumière d'une certaine longueur d'ondes.

1a. Lampes à mercure à haute pression.

Les sources les plus répandues dans les photosynthèses industrielles sont des lampes à mercure à haute pression (1) (Fig. 1) pouvant atteindre une consommation de 60 KW. Ces tubes à décharge émettent le spectre de raies caractéristique du Hg. La figure 2 montre l'émission de lumière d'une lampe à mercure de 40 KW que l'on trouve dans le commerce au prix de 3 500 F, (en ordonné des watts sur l'échelle de gauche et des quanta molaires/h

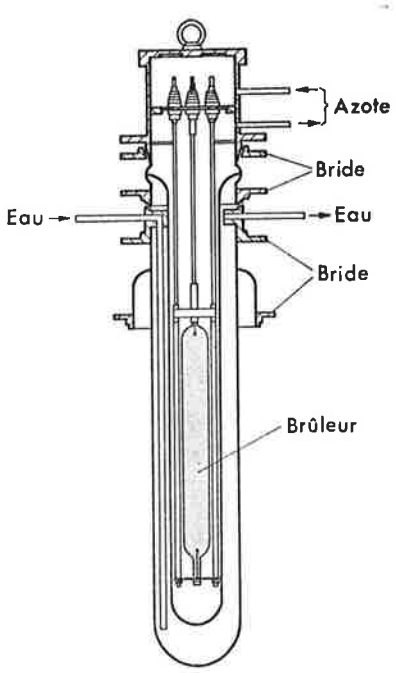


Figure 1.
Lampe de 40 kW avec son manchon de refroidissement.

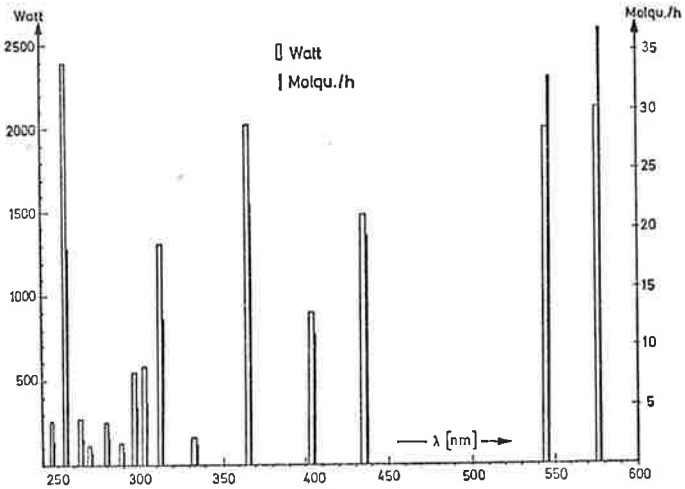


Figure 2.
Émission lumineuse d'une lampe à mercure de 40 kW.

sur l'échelle de droite). On peut, par exemple, en conclure que l'exploitation limitée au domaine des longueurs d'onde comprises entre 310 à 370 nm d'une telle lampe, permettra de synthétiser 26,1. φ de produit de réaction par heure. (φ = rendement quantique en produit). Pour φ = 0,8 et à un poids molaire de 120, correspondent 20 tonnes par an.
Dans cet exemple, on prévoit 1,42 F/kg de frais d'électricité et 0,23 F/kg pour l'amortissement de la lampe (voir également le tableau 1).

1b. Lampe à mercure à haute pression dopée

Par addition d'halogénures métalliques, on obtient un affaiblissement de l'intensité des raies du mercure en particulier dans la région des courtes longueurs d'ondes et l'apparition de longueurs d'ondes caractéristiques du métal. Les raies d'émission les plus fortes obtenues par dopage à l'iodure de thallium ou à l'iodure de gallium sont respectivement de 535 et de 417 nm (Figure 3).
Si l'on calcule les frais de la photo-oximation du cyclohexane décrite ci-dessous, au moyen d'une lampe de 40 KW dopée à l'iodure de thallium, on atteint les sommes de 0,35 F pour les frais d'électricité et de 0,10 F pour l'amortissement de la lampe par kg d'oxime de la cyclohexanone (φ = 0,8, λ 400-550 nm). Comparé aux chiffres précédents, le

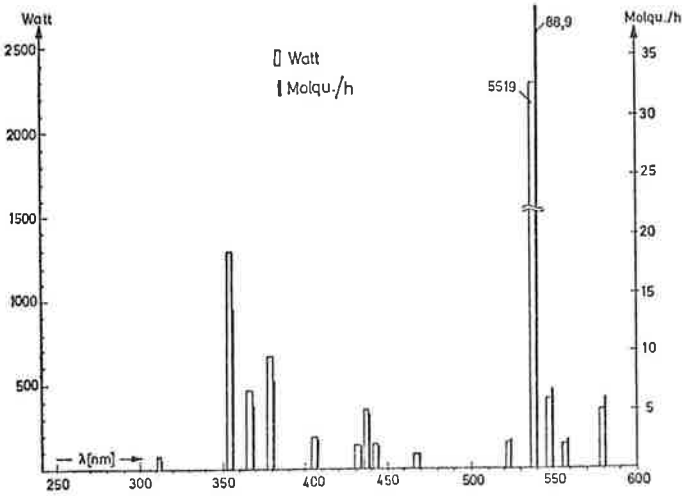


Figure 3.
Émission lumineuse d'une lampe à mercure à haute pression, de 40 kW, dopée à l'iodure de thallium.

résultat est plus avantageux : il est dû au fait que les quanta de lumière des grandes longueurs d'onde sont moins chers que ceux des courtes longueurs d'onde puisque l'énergie qu'ils renferment est plus petite. Dans le tableau 1 figurent d'autres indications sur le coût de l'irradiation.

Tableau 1.

Coût de l'irradiation.

Coûts	TQ 40 055.200 (1)	SCAM 40 kW-thallium (2)
Énergie électrique (3) (F/h)	3,52	3,52
Amortissement de la lampe (4) (F/h)	0,58	0,56
Somme globale des frais de fabrication (F/h)	4,10	4,08
Frais par jour (5) 254 nm (F/quanta/mole)	0,23	(6)
Frais par jour 265-313 nm (F/quanta/mole)	0,10	(6)
Frais par jour 366 nm (F/quanta/mole)	0,18	(6)
Frais par jour 405-436 nm (F/quanta/mole)	0,14	0,46
Frais par jour 536 nm (F/quanta/mole)	(6)	0,05
Frais par jour 546-579 nm (F/quanta/mole)	0,06	0,27

(1) Fabricant : Quarzlampen GmbH, Hanau.
(2) Fabricant : Compagnie Électro-Mécanique, Établissements S.C.A.M., Paris.
(3) kWh : 0,088 F.
(4) Prix d'une lampe de rechange/temps de service en heures.
(5) Lorsqu'on exploite des domaines de spectres plus grands, les frais par quanta/mole sont bien plus bas que dans les cas ci-dessus.
(6) Pas d'émission.

1c. Lampe à mercure à basse pression

Pour des rayonnements U.V. de courtes longueurs d'onde, on peut utiliser, outre les lampes à haute pression, des lampes à mercure à basse pression rayonnant 30 % environ de l'énergie électrique captée, sous forme de lumière monochromatique de longueur d'onde 254 nm. Le degré d'efficacité relativement élevé de ces lampes est obtenu par un volume 20 fois supérieur à celui des lampes à haute pression. On réalise des photoréactions nécessitant peu de lumière, par exemple des réactions de radicaux, avec des lampes à fluorescence de très faible intensité (tubes phosphorescents).

1d. Refroidissement de la lampe

Pour exploiter à fond le rayonnement de la lumière, il faut plonger la lampe par le haut dans le milieu réactionnel (Figure 4). Pour éliminer la chaleur de la lampe (notamment les rayons I.R.), on pourvoit le brûleur d'une enveloppe réfrigérante d'eau à double paroi (Figure 1). Pour éviter l'encrassement du réfrigérant, par exemple par formation d'algues, il faut que l'eau réfrigérante soit mise en circuit fermé et contre-réfrigérée par un échangeur de chaleur. Un cycle réfrigérant fermé permet, en outre, d'éliminer le rayonnement de lumière de longueurs d'ondes non désirées par des additifs absorbant la lumière (par exemple le nitrite de sodium) que l'on ajoute à l'eau réfrigérante.

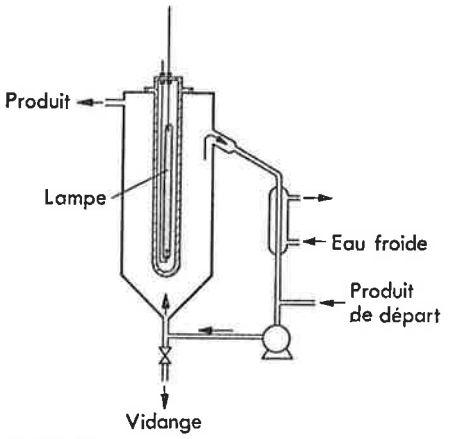


Figure 4.
Installation d'une lampe à immersion.

2. Photoréacteurs

L'adaptation d'une synthèse photochimique de laboratoire à l'échelle industrielle est réalisable le plus simplement par agrandissement de l'appareillage des lampes à immersion utilisées dans les laboratoires. La capacité que peut atteindre un réacteur est évidemment limitée par la capacité des sources de lumière disponibles de nos jours. Pour l'élaboration d'un projet de réaction photochimique industrielle, il faut tenir compte des points suivants :

2a. Source de lumière

Il faut choisir la source de rayonnement de façon que les fréquences d'émission correspondent le plus précisément possible aux fréquences d'absorption des produits de départ de la photoréaction. On peut éliminer les rayonnements U.V. de courtes longueurs d'onde en ajoutant des additifs absorbant la lumière à l'eau réfrigérante des lampes ou en utilisant des tubes réfrigérants en verres possédant des plages absorbantes de longueurs d'onde bien définies (par exemple Solidex : environ 280 nm).

2b. Sensibilisation

Lorsque l'utilisation d'un sensibilisateur est possible il doit absorber afin que l'on puisse pleinement exploiter la lumière de grande longueur d'onde, peu chère, et si possible les longueurs d'ondes les plus élevées (au maximum 550 nm).

2c. Décomposition

S'il est impossible d'éviter une décomposition photolytique des produits réactionnels (à cause des spectres d'absorption correspondants), il faut voir jusqu'à quel degré de décomposition la réaction est encore possible.

2d. En continu ou en discontinu ?

Une irradiation continue, pendant laquelle le photoréacteur reçoit un courant constant de produits de départ et évacue une partie correspondante de la solution exposée, est seul réalisable lorsque les produits réactionnels peuvent être séparés en continu, sans grandes difficultés, des produits réactionnels non transformés.

2e. Capacité

On peut calculer la capacité que l'on peut atteindre avec une lampe donnée à partir des quanta absorbés par heure, du rendement quantique et du rendement en produit (voir précédemment).

2f. Répartition de l'intensité de la lumière dans le photoréacteur

Selon la formule : $d = 1/\varepsilon . c$[cm],
il est possible de trouver l'épaisseur de la couche d dans laquelle 90 % de la lumière d'une longueur d'onde adéquate sont absorbés (ε = coefficient d'extinction molaire, c=concentration en moles l^{-1}). Dans le cas d'un rayonnement U.V., cas qui se présente relativement souvent, l'épaisseur d du fluide entre le réfrigérant de la lampe et la paroi du réacteur est inférieure à 0,1 cm. Cette couche doit être maintenue aussi petite que possible. Pour un débit trop turbulent, il faut utiliser une pompe de circulation afin de garantir un échange rapide dans la couche de fluide au contact du réfrigérant de la lampe. Si l'épaisseur de la couche de fluide est trop petite pour assurer une grande absorption de lumière il est possible de remédier à cette situation en revêtant la paroi interne du photoréacteur d'une surface réflectrice, de telle sorte que la lumière que la solution a laissé passer, soit à nouveau guidée vers le système de réaction.

2g. Élimination de l'énergie de rayonnement et de la chaleur de réaction

La température, dans le photoréacteur, peut être maintenue constante par pompage de la solution de réaction à travers un réfrigérant (Figure 4) ou en équipant le réacteur lui-même de surfaces réfrigérantes.

2h. Sécurité

Les lampes à mercure à haute pression (600-800 °C), activées par haute tension peuvent être une source

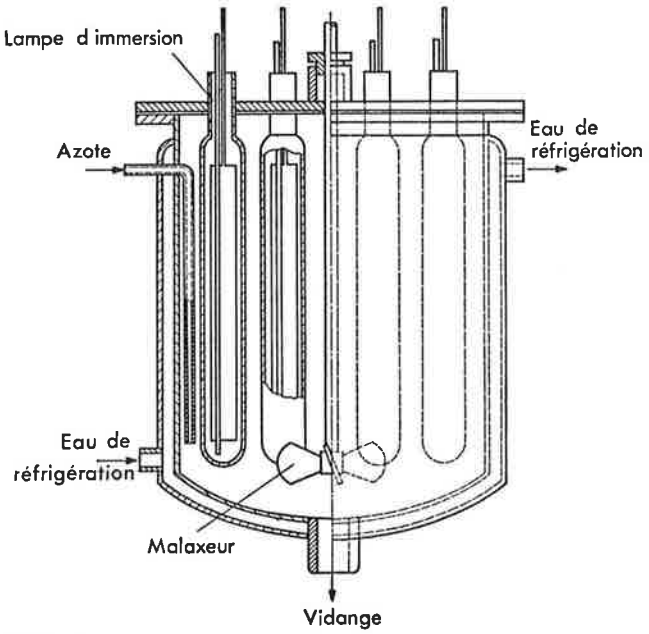


Figure 5.
Réacteur à plusieurs lampes pour photoréactions en phase fluide homogène (tiré de « Kirk-Othmer », volume 15, page 347).

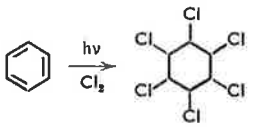
d'incendie pour les vapeurs de solvants organiques. Afin de réduire les risques, on utilise la lampe en atmosphère d'azote et on prévoit un arrêt automatique en cas de défection. Il faut également tenir compte du fait que les tubes réfrigérants des lampes ne doivent être exposés qu'à des pressions moyennes venant du mélange réactionnel ainsi que du liquide réfrigérant.
Si le rayonnement d'une seule lampe ne suffit pas pour un procédé photochimique à grande échelle, on se servira d'un réacteur à plusieurs lampes, tel qu'il est esquissé sur la figure 5. Pour assurer un malaxage suffisant, on utilise un mélangeur monté au centre de l'appareil [disposition géométrique des lampes, voir (2)].

3. Réactions radicalaires induites par irradiation

Les premières synthèses photochimiques réalisées dans l'industrie furent des réactions radicalaires, en particulier des chlorations, sulfochlorations et sulfoxydations. La lumière sert d'agent pour la génération des radicaux. L'induction photochimique des processus radicalaires, comparée à l'utilisation de générateurs de radicaux thermo-instables (peroxydes ou composés azoïques) présente l'avantage d'atteindre des vitesses de réaction suffisantes même à basses températures. On peut éviter plus facilement les réactions secondaires. Étant donné que par quantum de lumière absorbée, dans des conditions industrielles, plusieurs centaines ou même plusieurs milliers de molécules rentrent en réaction, des sources de lumière relativement faibles sont suffisantes. Pour des réactions en chaîne radicalaires une forte densité de rayonnement n'est pas rentable car la présence, en concentration croissante, de générateurs de radicaux nouvellement formés, augmente la probabilité de rupture de chaîne par recombinaison.

3a. Photochloration

On induit la photochloration par dissociation photochimique du chlore en atomes qui donnent naissance à des chaînes de réactions soit par substitution d'hydrogène, soit par addition sur des doubles liaisons. Est d'importance fondamentale dans l'industrie, la chloration de benzène en plusieurs hexachlorohexanes stéréoisomères parmi lesquels l'isomère γ trouve une application répandue comme agent insecticide sous le nom de Gammexan (Lindan).



Comparée à la chloration thermique du benzène, la chloration photochimique présente l'avantage suivant : on peut opérer à basse température favorisant ainsi la formation de l'isomère γ désiré. Le réacteur à serpentins (3) (Figure 6) équipé de lampes fluorescentes, développé par la Ethyl Corporation est particulièrement bien adapté pour la synthèse du Gammexan.
Pour contrôler efficacement la température, on fait circuler la quantité nécessaire de la solution de réaction dans les deux premiers tiers des serpentins. Une partie du liquide circule dans les derniers segments de tuyau dans lesquels le chlore dissous est largement consommé jusqu'à élimination totale. Stauffer a également décrit une synthèse en continu de Gammexan (4).

Chez Phillips Petroleum, on réalise la photochloration industrielle des paraffines normales (de C_{11} à C_{14}) par

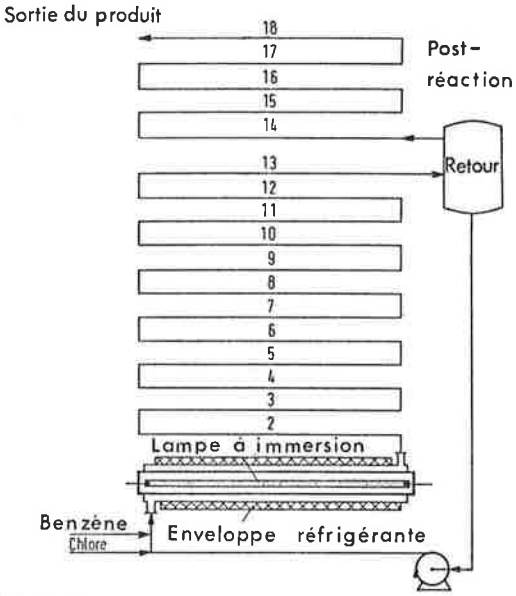


Figure 6.
Réacteur à serpentins pour réactions photochimiques de radicaux.

mélange de monochlorures dans un réacteur à deux étapes (5). La réaction photochimique a lieu dans des tubes de verre Vycor de 7,6 cm de diamètre et 1,5 m de long ; ces tubes sont exposés à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (7,5 kW). Un réflecteur cylindrique en aluminium poli assure une bonne exploitation de la lumière. La capacité du photoréacteur est de 2 000 tonnes par an environ.

D'autres réactions importantes sur le plan industriel sont la synthèse du trichloro-1,1,1 éthane à partir du dichloro-1,1 éthane (6)

$$CH_3CHCl_2 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} CH_3CCl_3$$

et la chloration du toluène en chlorures de benzyle et de benzale et, surtout, en benzotrichlorure (7).

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} C_6H_5CCl_3$$

3b. Sulfochlorations et sulfoxydations photochimiques

L'action du chlore et de l'anhydride sulfureux sur les hydrocarbures aliphatiques donne la réaction suivante initiée par la photolyse du chlore

$$\begin{aligned} Cl_2 &\xrightarrow{h\nu} 2\,Cl^\bullet \\ RH + Cl^\bullet &\longrightarrow R^\bullet + HCl \\ R^\bullet + SO_2 &\longrightarrow RSO_2^\bullet \\ R-SO_2^\bullet + Cl_2 &\longrightarrow RSO_2Cl + Cl^\bullet \end{aligned}$$

Le groupement sulfochlorure est réparti statistiquement sur la chaîne carbonée. Les sulfochlorures aliphatiques à chaîne longue préparés industriellement sont utilisés comme produits auxiliaires pour le tannage, comme détergents après saponification, comme plastifiants après estérification par des phénols, comme agents émulsifiants après réaction avec l'ammoniaque, comme agents anti-corrosifs et, après transformation, comme produits auxiliaires dans l'industrie textile et l'industrie du papier (8). En plus des acides sulfoniques d'hydrocarbures à longue chaîne utilisés comme détersifs, agents d'émulsions, de mouillage ou de flottation, on obtient également les acides sulfoniques

$$RH + SO_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{h\nu} RSO_3H_\bullet$$

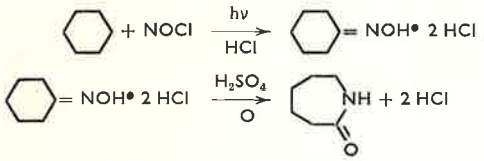
par sulfoxydation de paraffines (9) en l'absence de chlore.

La Société Farbwerke Hoechst utilise une installation de sulfoxydation pour la production de 12 000 tonnes par an d'acides sulfoniques aliphatiques (10).
Parmi les autres réactions radicalaires induites par la lumière, d'intérêt industriel, on citera les additions d'hydrogène sulfuré, de mercaptans et de bisulfite de sodium aux oléfines à double liaison terminale :

$$RCH = CH_2 + R'SH \longrightarrow RCH_2CH_2SR'$$
$$RCH = CH_2 + NaHSO_3 \longrightarrow RCH_2CH_2SO_3Na$$

4. Photo-oximation

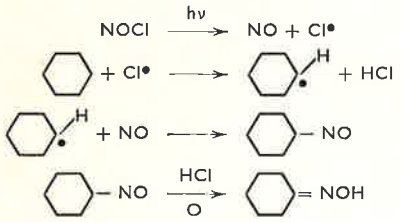
Lorsqu'on expose à la lumière une solution de chlorure de nitrosyle dans du cyclohexane, on obtient un bon rendement en oxime de la cyclohexanone (11), transformable en ε-caprolactame grâce à la réaction de Beckmann. L'exécution industrielle de cette importante synthèse photochimique, qui permet à la société japonaise Toyo Rayon de produire 135 000 tonnes par an de caprolactame (12), est brièvement exposée dans la suite du présent article.



Le chlorure de nitrosyle, indispensable à la réaction photochimique, est obtenu à partir de l'ammoniac et d'air par l'intermédiaire de N_2O_3 et de l'acide nitrosylsulfuré

$$2\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow N_2O_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 \longrightarrow 2\,HNOSO_4 + H_2O$$
$$HNOSO_4 + HCl \longrightarrow NOCl + H_2SO_4$$

Pour effectuer la réaction photochimique, on introduit simultanément le chlorure de nitrosyle et l'acide chlorhydrique dans le cyclohexane. L'action photochimique consiste à dissocier le chlorure de nitrosyle en molécule d'oxyde d'azote et en atome de chlore qui capture immédiatement un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure en formant HCl. Le radical cyclohexyle obtenu réagit avec NO pour donner du nitrosocyclohexane qui lui-même est transformé en oxime en présence d'acide chlorhydrique :



Le chlorhydrate de l'oxime de la cyclohexanone, obtenu par addition de HCl, étant insoluble dans le cyclohexane, se présente sous forme de fines gouttelettes en suspension.
L'une des difficultés majeures pour adapter la photo-oximation à l'échelle industrielle est qu'une partie du chlorhydrate d'oxime se sépare à la surface du réfrigérant de la lampe et forme un revêtement opaque à la lumière qui arrête la photoréaction. Des examens approfondis ont montré que la formation de cette pellicule sur la lampe est bien plus lente lorsque la lumière de la lampe à vapeur de mercure est filtrée pour ne conserver que les radiations de grandes ondes, que lors d'une exposition à la lumière de courtes longueurs d'onde (12).
Pour un service de longue durée en continu, il est cependant indispensable de nettoyer la lampe tous les deux ou trois jours en la rinçant à l'acide sulfurique concentré. Pour ce faire, il n'est pas indispensable d'interrompre la réaction, puisque l'acide sulfurique étant, de toute façon, nécessaire à la transposition de Beckmann ultérieure, ne gêne pas.
Étant donné qu'une seule lampe à mercure de 60 kW peut produire au maximum 24 kg d'oxime par heure (environ 180 tonnes par an), il faut, pour une synthèse rentable en oxime de la cyclohexanone, utiliser des photoréacteurs équipés d'un grand nombre de lampes. Les figures 7 et 8 montrent un réacteur à plusieurs lampes testé chez Toyo Rayon. Au sortir des ouvertures du circuit de distribution, les gaz réactionnels NOCl et HCl pénètrent dans la zone extérieure du réacteur en forme de cuve (12, 13). Par la pression des gaz, le mélange circule selon le principe de la pompe mammouth. Les chlorhydrates d'oximes se séparent dans la partie inférieure ; ils peuvent alors s'écouler et être soumis à la transposition de Beckmann. L'écartement entre les lampes est de 40 cm. A cause du caractère corrosif des réactifs entrant en jeu, le photoréacteur doit être en titane.

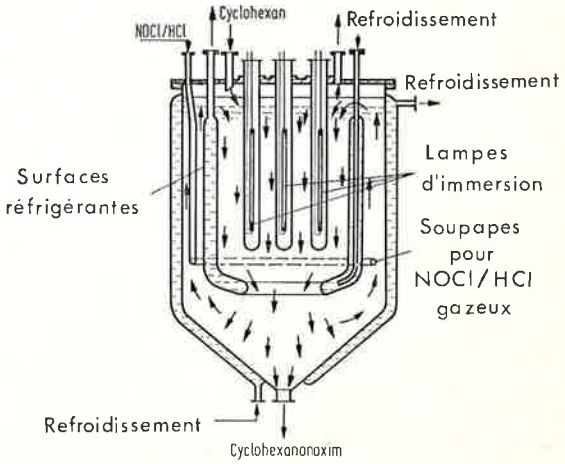


Figure 7.
Réacteur pour la photo-oximation, coupe transversale.

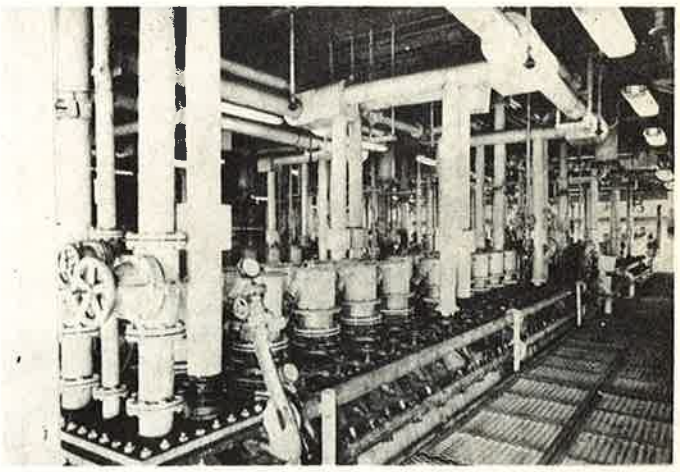
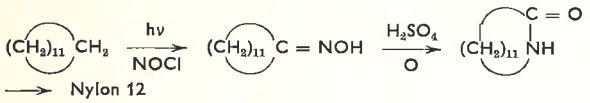


Figure 8.
Photographie d'un réacteur de photo-oximation.

Le rendement en caprolactame (> 80 %) par rapport au cyclohexane est supérieur à celui du procédé conventionnel à base de cyclohexane (66 %) qui comporte en plus une deuxième étape chimique, à savoir l'oxydation en cyclohexanone. Pour la production d'une tonne de caprolactame selon le procédé de photonitrosation, il faut 0,93 tonne de cyclohexane, 0,82 tonne d'ammoniac et 1,72 tonnes d'oléum et d'acide sulfurique. Comme produit secondaire, il n'y a que le sulfate d'ammonium (2,3 tonnes contre 4,5 tonnes pour le procédé conventionnel), de telle sorte que le problème inhérent à la formation des

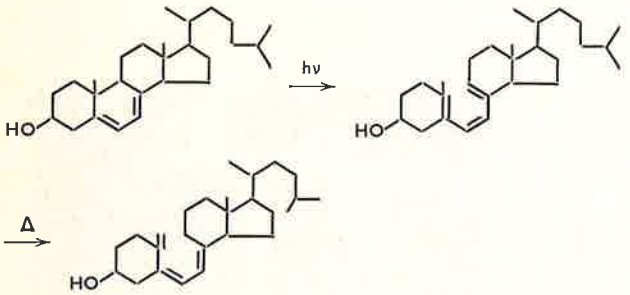
sels est de moindre importance (14). Bien que les dépenses en énergie électrique atteignent près de 3 000 kW par tonne de caprolactame, ce qui à vrai dire est beaucoup, les frais d'électricité représentent moins de 10 % des frais de fabrication (tarifs 1973).

La photo-oximation du cyclododécane a pris, ces derniers temps, une importance industrielle. La lactame de la laurine obtenue par la transposition de Beckmann de l'oxime de la cyclododécanone sert de monomère dans la fabrication du Nylon 12, qui est de plus en plus utilisé comme matière plastique spéciale. Une installation produisant 8 000 tonnes de la lactame de la laurine par an a été mise en service il y a deux ans par Aquitaine-Total-Organico à Lacq (14). ATO et Toyo Rayon projettent en outre des installations de photo-oximation du cyclododécane au Japon.



5. Photosynthèse de la vitamine D 3

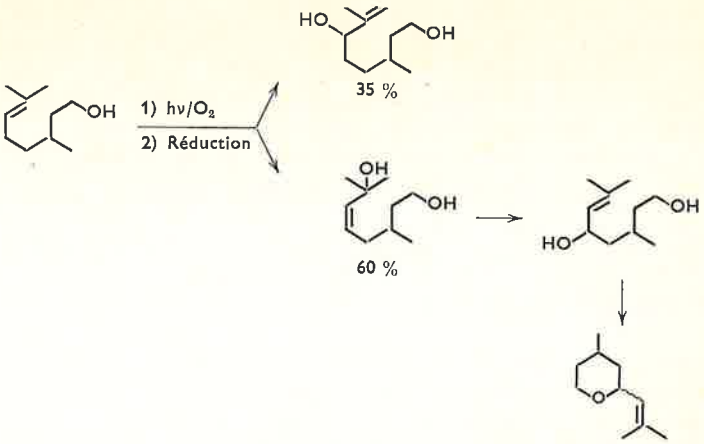
Par exposition de la 7-déhydrocholestérine à la lumière U.V. de longueur d'onde 275-300 nm, le cycle cyclohexadiénique du stéroïde s'ouvre pour donner la pré-vitamine D 3 (16). Lorsqu'on chauffe à 50 °C environ, ce triène conduit à la vitamine D 3 par réarrangement thermique 1,7 d'hydrogène. La source de lumière utilisée pour la photoisomérisation est constituée par des brûleurs à vapeur de mercure haute pression non dopés, combinés à des solutions filtrantes (5 % d'acétate de plomb) (17). On obtient les meilleurs rendements (30-60 %) en utilisant l'éther ordinaire exempt de peroxydes comme solvant.



Malheureusement, la pré-vitamine D 3, dont le spectre d'absorption est superposable à celui de la 7-déhydrocholestérine, est elle-même photosensible et son rendement quantique de disparition est supérieur à celui de sa formation. Pour maintenir une transformation de la pré-vitamine D 3 dans des limites acceptables, force est d'interrompre l'irradiation de la 7-déhydrocholestérine pour 30-50 % de conversion et d'isoler la pré-vitamine. Le plus grand producteur de vitamines D 3 est Philips-Duphar.

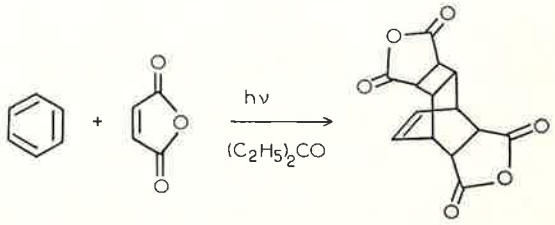
6. Photo-oxydation (18)

Par photo-oxygénation sensibilisée (rose Bengale) du citronellol, on obtient un mélange de deux hydroperoxydes isomères, réductibles en alcools correspondants par le bisulfite (19). Le produit principal mène, en solution acide, par transposition allylique et déshydratation à un mélange des deux oxydes de rose stéréoisomères utilisés en parfumerie; Firmenich (Suisse) et Dragoco (R.F.A.) effectuent cette photo-oxydation sensibilisée à l'échelle industrielle.

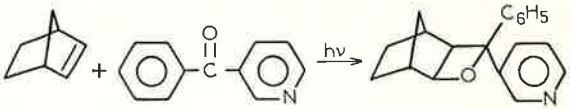


7. Développements futurs de la photochimie industrielle

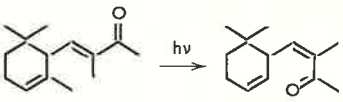
On peut s'attendre à ce que l'essor extraordinaire pris par la photochimie scientifique durant les deux dernières décades, mène à une application industrielle croissante des connaissances photochimiques. De nombreux brevets prouvent que la synthèse de composés cyclobutaniques présente un intérêt tout particulier. C'est ainsi que l'addition sensibilisée de l'anhydride maléique au benzène, conduit à un double anhydride (20) à partir duquel on peut fabriquer des pellicules et des revêtements thermiquement stables (21).



On a également examiné de près la mise en valeur industrielle de l'addition des composés carbonylés aux oléfines suivant la réaction de Paterno-Büchi (22). L'oxétane obtenu à partir de la benzoyl-3-pyridine et du norbornène possède une bonne activité contre le mildiou (23).



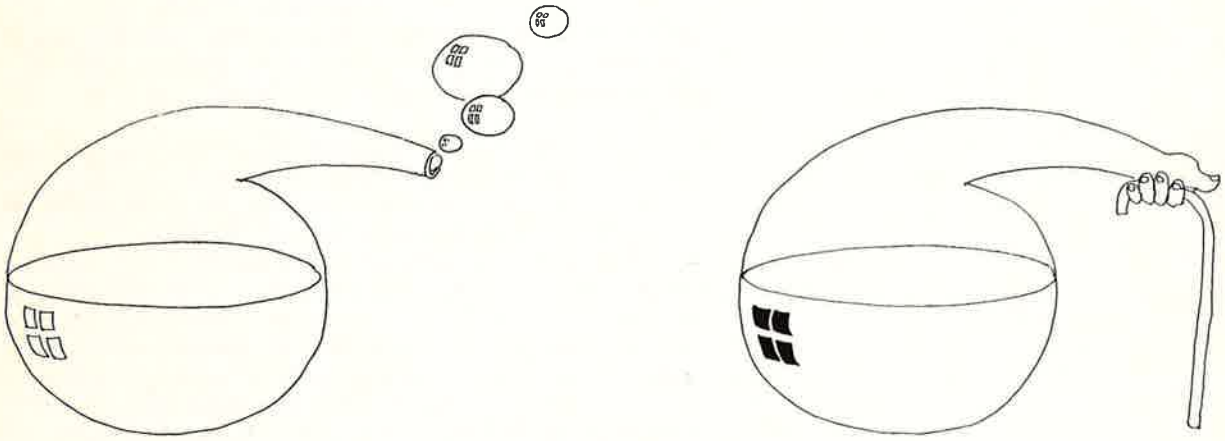
On utilise, enfin, l'isomérisation E — Z de la 2-méthylionone E en parfumerie (24).



Ces quelques exemples montrent qu'à l'avenir les synthèses photochimiques serviront vraisemblablement à la production de produits hautement affinés difficilement accessibles par les méthodes traditionnelles. En ce qui concerne les brevets sur les synthèses photochimiques, voir (25).

Bibliographie

(1) J. F. Waymouth, Electric Discharge Lamps, *The M.I.T. Press*, Londres, 1971.
(2) A. E. Cassano, P. L. Silveston et J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 1967, **59**, 18.
(3) L. J. Governale et J. T. Clarke, *Chem. Eng. Progress*, 1956, **52** (7), 281.
(4) *Chem. Eng.*, 1954, **61** (10), 338.
(5) T. Hutson Jr. et R. S. Logan, *Chem. Eng. Progress*, 1972, **68** (5), 76.
(6) A. Antonini, *U.S.-Pat.* 1.390.388, 1965.

(7) W. H. Shearon Jr., H. E. Hall et J. E. Stevens Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 1812.
(8) F. Asinger, *Die petrolchemische Industrie*, Akademie-Vlg., Berlin, 1971, p. 731.
(9) *Ibid.*, p. 750.
(10) *Chemische Industrie*, 1965, **17**, 505; 1968, **20**, 673.
(11) M. Pape « *Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe* » *Fortschritte chem. Forschung*, 1967, **7**, 559.
(12) G. A. Turner, *Inform. Chim.*, Mai-Juin 1970, **9**, 51; P. Hulme et P. E. Turner, *Chem. Process. Eng.*, Novembre 1967, p. 96.
(13) Toyo Rayon, Deutsche Auslegeschrift 1.299.600, 1964.
(14) P. Hulme, *Chemie-Anlagen und Verfahren*, Décembre 1967, p. 21; M. Taverna et M. Chiti, *Hydrocarbon Processing*, Novembre 1970, p. 137.
(15) *Inform. Chimie*, Mars-Avril 1970, **8**, 47.
(16) G. M. Sanders, J. Pot et E. Havinga, *Fortschritte Chem. Naturstoffe*, 1969, **27**, 131.
(17) Kirk-Othmer, *Bd.*, **21**, p. 565.
(18) Pour de plus amples détails, se reporter à J. Rigaudy, *L'actualité chimique*, avril 1974.
(19) G. Ohloff, E. Klein et G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 578.
(20) G. O. Schenck et R. Steinmetz, *Tetrahedron letters*, 1960, p. 1.
(21) *Chevron Research*, U.S. 3.472.749, 1967.
(22) Pour une discussion de la réaction, voir J. Kossanyi et B. Furth, *L'actualité chimique*, mars 1974.
(23) Union Carbide, *Deutsche Offenlegungsschrift* 1.620.640, 1966.
(24) Firmenich, *Deutsche Offenlegungsschrift* 1.518.869, 1965.
(25) B. Albertson, *Chemical Process Review n° 36*, Photochemical Processes.

CORNUES DE ZAÜ