N° d'ordre 42

50376
1965
10

50376
1965
10

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3me CYCLE

(Chimie de la Houille)

par

MICHEL SUTRE

Licencié ès Sciences

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Étude d'une série de catalyseurs oxyde de vanadium - molybdène pour l'oxydation du benzène

---

Soutenue à Lille le 9 Octobre 1965
devant la Commission d'Examen

M. J.-E. GERMAIN Président

M. R. MAUREL
M. J.-P. BEAUFILS } Examinateurs

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MON MAITRE et PRÉSIDENT DE JURY

Monsieur le Professeur J.-E. GERMAIN

Directeur de l'École Nationale Supérieure
de Chimie de Lille

Nous tenons à vous exprimer nos sentiments de profonde reconnaissance, pour avoir bien voulu nous proposer le sujet de cette étude, suivre avec beaucoup de bienveillance le déroulement de nos travaux et nous permettre d'en exposer les résultats qui font aujourd'hui l'objet de notre thèse.

Nous exprimons nos remerciements à Messieurs les Professeurs R. MAUREL et J.-P. BEAUFILS qui ont bien voulu faire partie du Jury d'examen.

A mes camarades de Laboratoire

En souvenir de la franche cordialité qui régnait au laboratoire de carbochimie.

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens honoraires :

MM. LEFEBVRE, PRUVOST

Professeurs honoraires :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen :

M. TILLIEU	Professeur de Physique

Assesseurs :

M. DURCHON	Professeur de Zoologie
M. HEUBEL	Professeur de Chimie Minérale

Professeurs :

MM. BACCHUS	Astronomie Calcul Numérique
BECART	Physique
BERKER	Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-Chimie Industrielles
BONTE	Géologie appliquée
BOUISSET	Physiologie animale
BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie
CORSIN	Paléobotanique

Professeurs :

MM.	DECUYPER	Mathématiques
	DEDEKER	Professeur associé Mathématiques
	DEFRETIN	Biologie marine
	DEHORS	Physique Industrielle
	DELATTRE	Géologie
	DELEAU	Géologie
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
	GABILLARD	Radioélectricité et Electronique
	GERMAIN	Chimie Générale et Chimie Organique
	GLACET	Chimie
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALZAC	Zoologie
	HOCQUETTE	Botanique Générale et Appliquée
	LEBEGUE	Botanique
	LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale
	MARION	Chimie
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MAUREL	Chimie
	MENESSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique Expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POITOU	Algèbre supérieure Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	ROUELLE	Physique et Electricité Industrielle
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHLLTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse Supérieure
MM.	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

Maîtres de Conférences :

MM. ANDRE	Zoologie
BEAUFILS	Chimie Appliquée
BLANCHARD	Chimie Générale
BLOCH	Psychophysiologie
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DANZE	Géologie
DELHAYE	Chimie
FOUATA	Mathématiques
FOURET	Physique
GAVORET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
LACOMBE	Mathématiques
Mme LEBEGUE	Physique
MAES	Physique
MM. MONTARIOL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
POUZET	Mathématiques
RAUZY	Mathématiques
VAZARD	Botanique

Conseiller d'Administration Universitaire :

M. JARRY

Attaché Principal :

M. FACON

Attachés d'administration :

MM. COLLIGNON, LEROY

Chapitre 1

PRINCIPE

Le but de ce memoire est l'étude de l'oxydation catalytique du benzène en phase vapeur.

Pour effectuer cette réaction, nous avons employé un microréacteur différentiel.

Cet appareil sert à la mesure des activités de catalyseur. L'activité d'un catalyseur s'exprime par la quantité de réactant attaqué à l'heure par ce catalyseur.

Cette activité dépend de la masse de catalyseur. Si on divise l'activité par sa masse, on obtient l'activité spécifique du catalyseur.

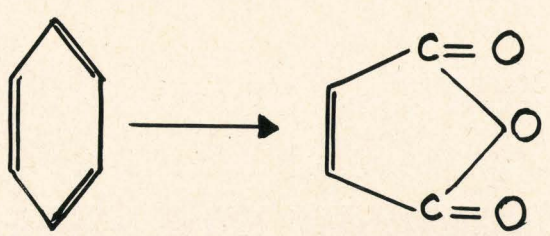
Pour un dépôt de catalyseur très faible, la vitesse de réaction sera très petite et on constate qu'au delà d'un certain débit, l'activité restera constante. C'est ce que l'on appelle le régime de Schwab.

Les principales difficultés dans l'emploi d'un microréacteur sont d'ordre analytique, car le dosage des produits est complexe. En effet ces produits sont très dilués dans le gaz qui sort du réacteur car le taux de transformation est faible.

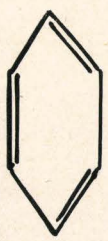
Une autre difficulté vient du fait de la détermination de la masse de catalyseur.

Ici nous mesurerons les activités spécifiques de catalyseurs à base de Vanadium et Molybdène, catalysant l'oxydation du benzène suivant les schémas simplifiés suivants :

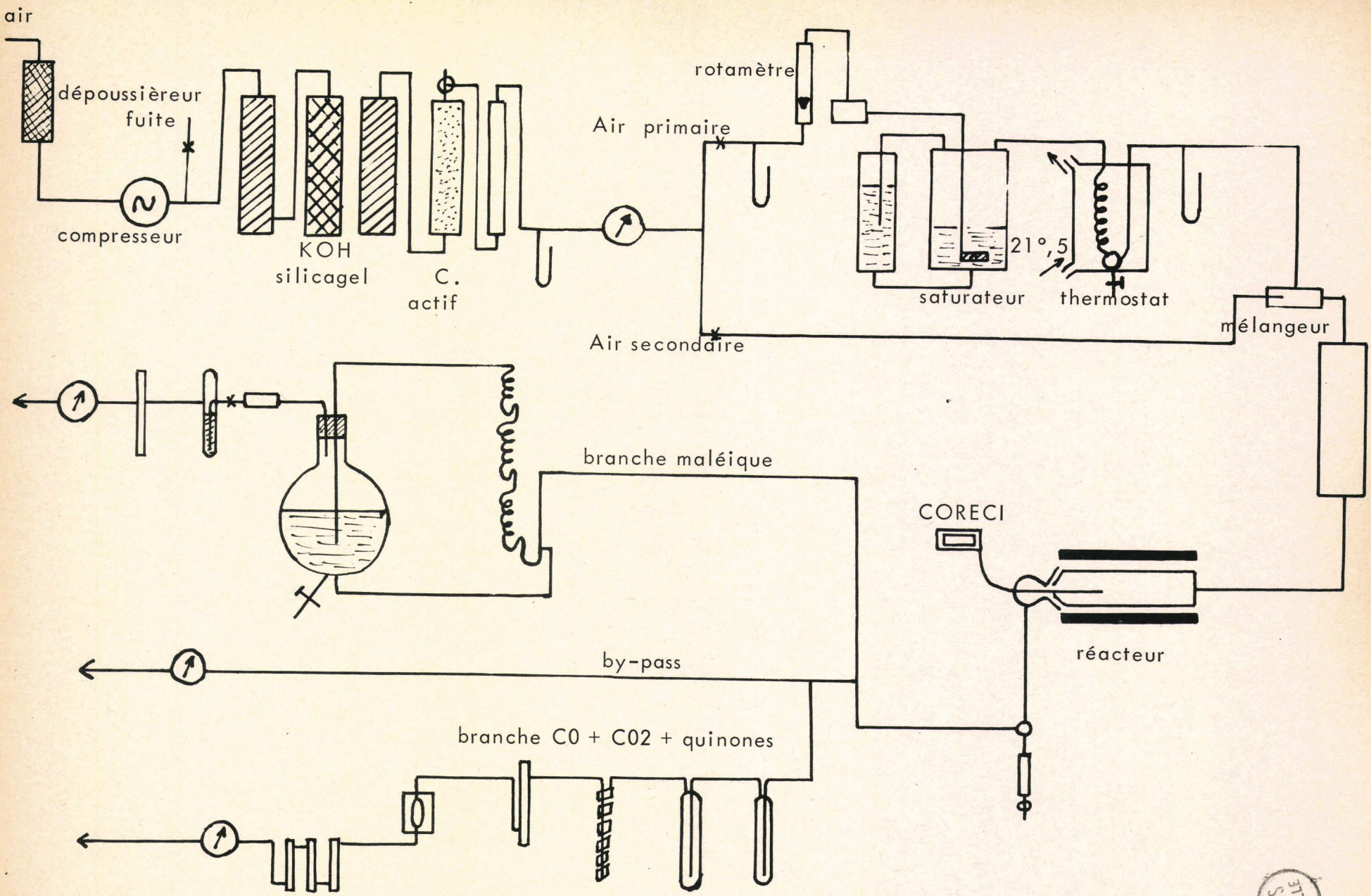
17



27 $\xrightarrow{+O_2}$ CO, CO_2, H_2O

37  $\xrightarrow{+O_2}$

B.U.S. LILLE



SCHEMA DE L'APPAREIL

FIGURE 1

BUS LILLE

Chapitre 2

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage complet est schématisé sur la figure N° 1.

L'appareillage se compose de quatre parties bien distinctes :

- 1) système d'épuration de l'air.
- 2) système d'alimentation du réacteur.
- 3) le réacteur.
- 4) système du dosage des produits sortants à l'aide de divers pièges.

1) - SYSTEME D'EPURATION DE L'AIR

Le principe étant d'oxyder le benzène par l'air, il nous faut prendre l'air extérieur au moyen d'un compresseur (1200 l/h). Cet air contient des impuretés telles que : poussières, gaz carbonique, vapeur d'eau qu'il faut éliminer.

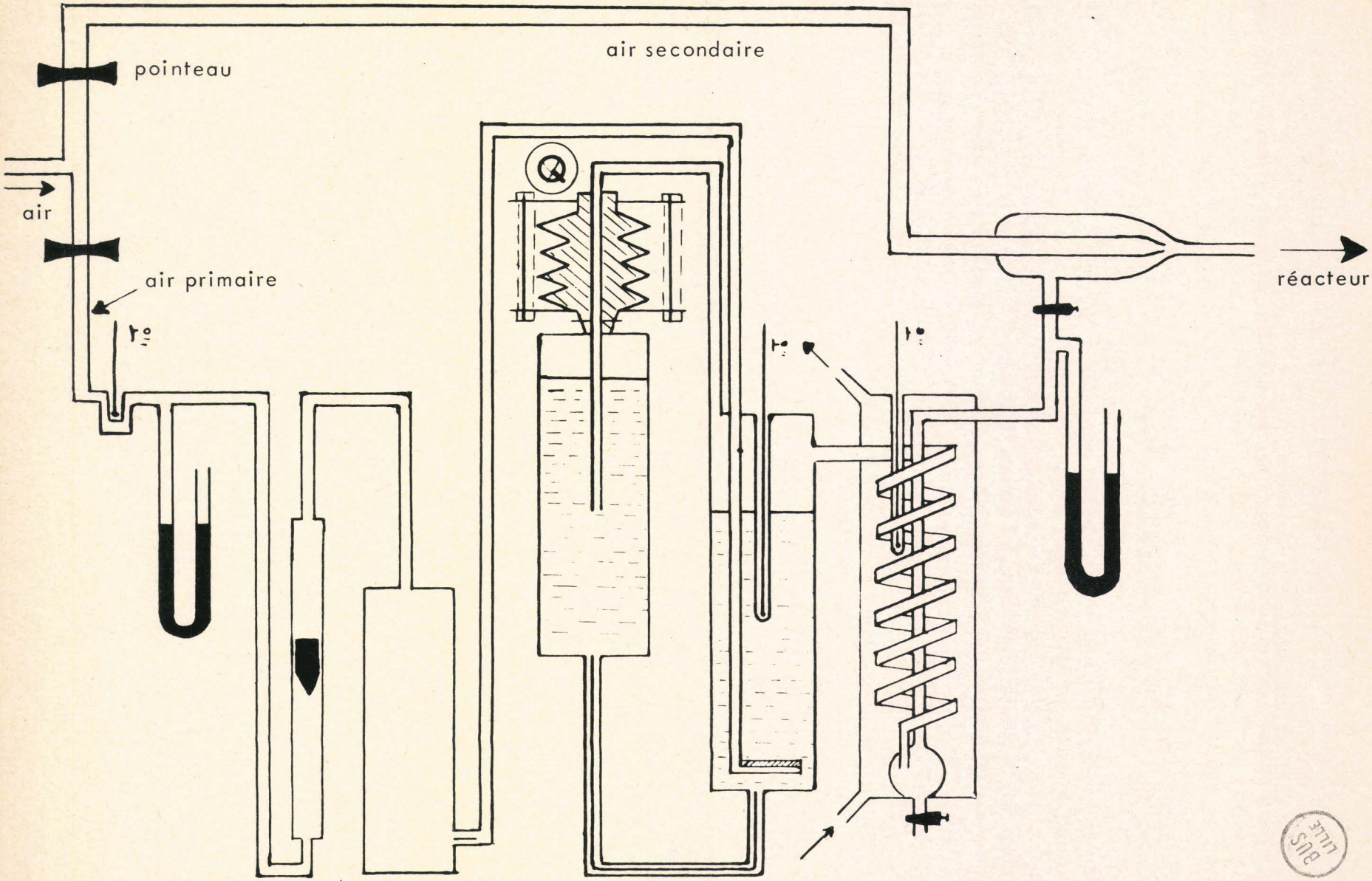
Avant le compresseur, se trouve un dépoussièreur constitué par un tube rempli de laine de verre.

Après le compresseur, nous avons placé une fuite, car le compresseur a un débit trop élevé, puis nous plaçons
- un gros tube à silicagel qui retient les traces d'eau.
- un gros tube à potasse pour éliminer les traces de gaz carbonique.
- et ensuite un tube à silicagel pour éliminer les dernières traces d'eau qui auraient pu se former dans la réaction :

$$CO_2 + 2KOH \longrightarrow CO_3K_2 + H_2O$$

Comme nous travaillons sur un microréacteur différentiel, dont le taux de transformation est de l'ordre de 0,5 %, le gros tube à potasse n'est pas suffisant, aussi avons-nous placé à la suite de ces trois tubes : un tube à charbon actif.

Le charbon actif retient l'eau, le gaz carbonique.



ALIMENTATION

FIGURE 2

Ce tube doit être régénéré assez fréquemment. Pour cela, on isole le tube et on le chautte. Ce tube est ensuite relié à une pompe à vide qui désorbe le charbon actif.

Pour être sûr qu'il n'y ait plus aucune trace de gaz carbonique, nous avons placé à la suite un tube à amiante sodée ou ascarite qui est un absorbeur excellent de gaz carbonique, ce qui nous permet d'être absolument certain de la pureté de l'air qui va entrer en réaction.

Cet air épuré passe dans un compteur qui mesure le volume total. Ce volume est corrigé de la température lue sur le thermomètre et de la pression lue sur le manomètre.

2) - SYSTEME D'ALIMENTATION DU REACTEUR (figure N° 2)

Le réacteur est alimenté par un mélange gazeux (air - benzène)dont le rapport est très souvent fixé à 80. Pour cela, il faut diluer l'air primaire, c'est à dire l'air passant dans le saturateur à benzène par de l'air secondaire.

L'air total est divisé en deux parties à l'aide de vis pointeaux.

Nous utilisons un saturateur de Pilcher (6) dont le niveau de benzène est maintenu constant grâce à un vase de Mariotte. L'air primaire est amené dans le saturateur par un tube plongeant, relié à une plaque frittée. Le saturateur est chauffé à la température d'environ 60°. L'air primaire est ainsi saturé en benzène. Cet air saturé passe ensuite dans un thermostat dont la température est maintenue à 21°,5. On a choisi cette température parce que la pression partielle de benzène est alors de 80 mm. Pour obtenir une dilution air/benzène de l'ordre de 80, il faut jouer, grâce aux vis pointeaux sur les débits air primaire, air secondaire.

- Le débit d'air total est mesuré au départ du système d'alimentation.

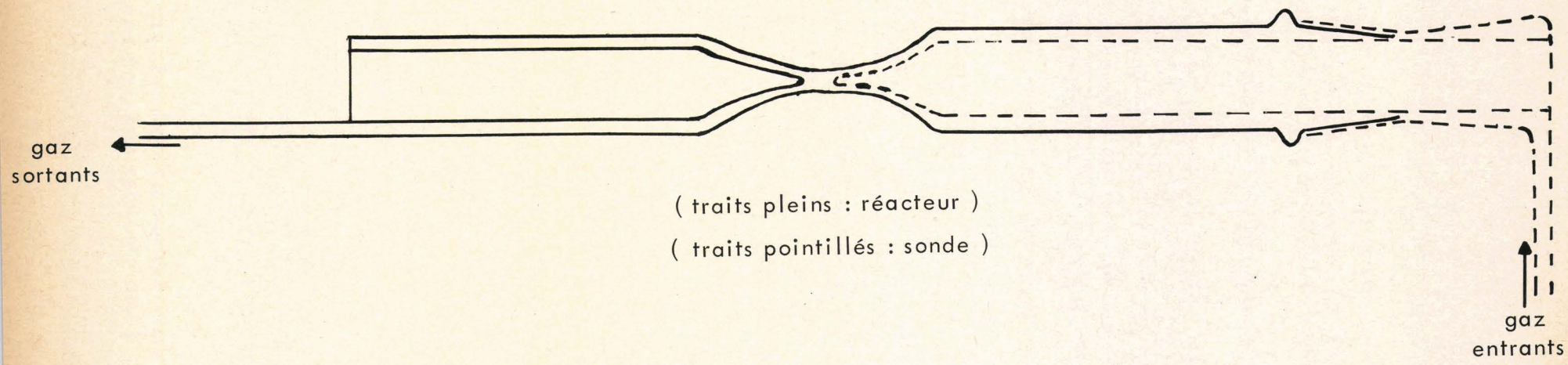
- Le débit d'air primaire est mesuré avant le saturateur grâce à un rotamètre relié à un manomètre et à un thermomètre, pour pouvoir faire les corrections de température et de pression.

A la sortie du thermostat, un manomètre à phtalate mesure la pression de sortie.

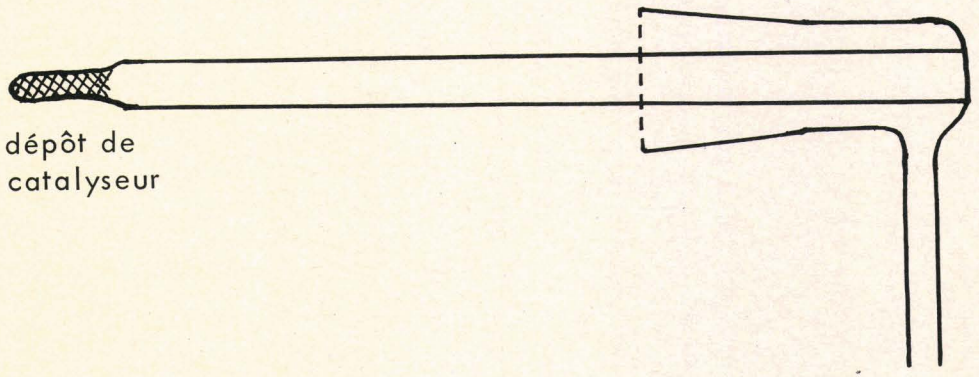
. On peut donc calculer la dilution.

Air primaire et air secondaire se rejoignent dans un mélangeur venturi et pour parfaire le mélange avant de l'envoyer dans le réacteur, on place un volume tampon qui empêche les à-coups et favorise un mélange idéal.

REACTEUR



SONDE



BUS LILLE

FIGURE 3

3) - LE REACTEUR (figure N° 3)

Le courant gazeux air primaire + air secondaire est envoyé dans un microréacteur différentiel en quartz. Il y a un léger préchauffage.

Le réacteur est maintenu à une température rigoureusement constante grâce à un régulateur de température relié à un thermocouple placé à l'intérieur de la sonde. Cette température est très souvent de l'ordre de 420° C.

Le catalyseur sous forme de poudre $V_2O_5 + MoO_3$ est mis en suspension dans du méthanol, puis pulvérisé sur la sonde. Les dépots de catalyseur sont de l'ordre d'une dizaine de milligrammes.

4) - SYSTEME DE DOSAGE DES PRODUITS SORTANTS

Dans la réaction d'oxydation du benzène, il se forme plusieurs produits :

- anhydride maléique
- gaz carbonique
- oxyde de carbone
- quinones

Il faudra donc trois dosages différents pour ces produits :

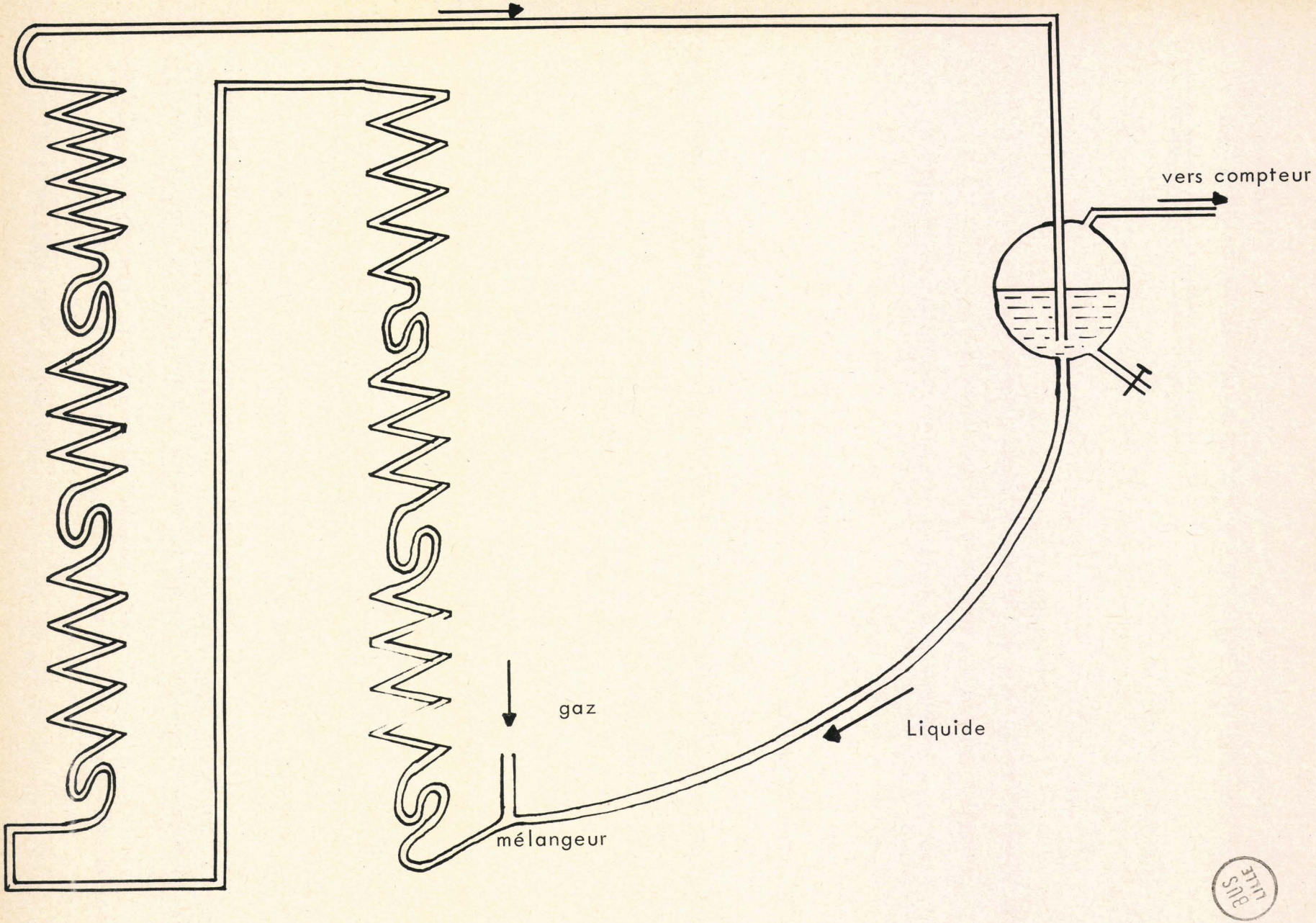
- dosage de l'anhydride maléique
- dosage de l'oxyde de carbone + gaz carbonique
- dosage des quinones

Le mélange sortant du réacteur est divisé en trois branches :

- 1 branche pour le dosage de l'anhydride maléique
- 1 branche pour le dosage de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique et des quinones
- 1 by - pass

1) Dosage de l'anhydride maléique :

Pour éviter des condensations d'anhydride maléique, les conduites sont chauffées jusqu'au piège.



BUS LILLE

MALEIMETRE

FIGURE 4

Le débit de gaz passant dans le maléimètre (voir figure n° 4) est de l'ordre de 4 à 6 Nl/h. Il faut que ce débit soit assez faible pour permettre la formation de bulles d'air et de liquide régulièrement alternées.

Les teneurs en anhydride maléique étant très faibles à cause du taux de transformation de 0,5%, nous avons utilisé un système de recyclage.

Le gaz et le liquide sont amenés à un mélangeur. Le contact liquide - gaz est augmenté par la formation d'un chapelet de bulles obtenu à l'aide d'un capillaire en forme de col de cygne. Le gaz entraine le liquide à intervalles réguliers. Le liquide progressant moins vite que le gaz, on a été amené à mettre en série deux serpentins formés de trois tronçons chacun, ces derniers séparés par un col de cygne pour réobtenir des chapelets de bulle. Le liquide obtenu à la sortie des deux serpentins retourne dans le ballon de départ qui contient 100 cc d'eau distillée.

L'efficacité de ce système a d'ailleurs été démontrée précédemment par Messieurs Mayeux (1) et Gaschka (2).

Au bout de trois heures de manipulation, le liquide est dosé par titrimétrie au moyen de soude N/20 ou N/50, ce qui permet de calculer le nombre de moles d'anhydride maléique formées. Le dosage est effectué à la microburette avec une précision de l'ordre de $^5/_{100}$.

Le gaz passe dans un compteur qui permet de déterminer le volume gazeux qui est passé dans la branche anhydride maléique. Les débits sont mesurés par des compteurs avec une précision de l'ordre de $^1/_{100}$.

2) Dosage des Quinones :

Les quinones sont retenues en même temps que le maléique successivement dans trois pièges différents : piège à glace, puis piège et serpentin plongeant dans un mélange réfrigérant acétone + carboglace (-80°). Au bout de trois heures de manipulation, les pièges sont lavés avec du méthanol pur (préalablement désoxygéné par un courant d'azote) et le mélange méthanol + quinone recueilli est dosé par iodométrie. La précision du dosage est de l'ordre de $^5/_{100}$. La mesure du débit de gaz est obtenu avec une précision de l'ordre de $^1/_{100}$.

Le dosage des quinones s'effectue de la manière suivante :

La benzoquinone libère l'iode d'une solution acide d'iodure de potassium. On titre l'iode avec une solution de thiosulfate de sodium.

Il se passe les deux réactions suivantes :

$$C_6H_4O_2 + 2\,HCl + 2\,KI \longrightarrow C_6H_4(OH)_2 + 2\,KCl + I_2$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$$

On opère avec une solution titrée de thiosulfate de sodium, ce qui permet de déterminer le nombre de moles d'iode libérées, d'où le nombre de moles de benzoquinones formées au cours de la réaction.

3) Dosage " oxyde de carbone + gaz carbonique " :

Les gaz sortant des pièges à quinone sont envoyés sur un four " Orsat" à oxyde de cuivre activé maintenu vers 350° pour que l'oxyde de carbone soit transformé en gaz carbonique suivant la réaction :

$$CuO + CO \longrightarrow CO_2 + Cu$$

A la sortie du four, le gaz passe dans un tube d'anhydride phosphorique arrêtant les traces d'eau qui pourraient encore subsister, puis dans deux tubes à ascarite.

Le débit du gaz est de l'ordre de 10 Nl/h. Les deux tubes sont pesés avant et après la manipulation, ce qui permet de déterminer par gravimétrie le nombre de moles d'oxyde de carbone et gaz carbonique formées. Le dosage gravimétrique nous donne une précision de l'ordre de $^1/_{100}$.

Le gaz passe ensuite dans un compteur, permettant de déterminer le volume gazeux qui est passé dans la branche quinones oxyde de carbone et gaz carbonique. La précision sur le débit de gaz est de l'ordre de $^1/_{100}$.

4) By - Pass :

Cette branche ne comprend qu'un compteur et sert uniquement à envoyer dans le réacteur un flux gazeux assez important pour obtenir le régime de Schwab quelle que soit la température du réacteur.

Le débit de gaz passant dans le by-pass est mesuré avec une précision de l'ordre de $^2/_{1000}$ donc l'erreur sur ce débit est négligeable devant les autres erreurs.

Grâce à la lecture des compteurs des trois branches indiquées ci-dessus, on peut ramener toutes les données fournies par les dosages, au volume gazeux total passant dans le réacteur en une heure.

Chapitre 3

CATALYSEURS

1) - PREPARATIONS

1) Préparation de l'oxyde de vanadium :

L'oxyde de vanadium est obtenu à partir du metavanadate d'ammonium suivant la réaction :

$$2NH_4VO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2NH_4NO_3 + V_2O_5 + H_2O$$

Dans une capsule de porcelaine, on met en solution 80g de metavanadate d'ammonium dans 2,5 l d'eau distillée. On porte à 70° C en agitant pendant une heure environ jusqu'à complète dissolution. On obtient une solution jaune qu'on appellera solution (1).

D'autre part, on prépare une solution qu'on appellera solution (2) formée de 600cc d'eau distillée et de 60cc d'acide nitrique RP. On verse lentement la solution (2) dans la solution (1) en continuant d'agiter et en maintenant la température à 70°C.

Pour vérifier l'acidité de la solution, on fait un test au papier congo qui doit virer du rouge au bleu, sinon on rajoute de l'acide nitrique.

On fait bouillir une demi-heure en vérifiant que la solution reste bien acide grâce au papier congo.

On laisse refroidir à 30°C. On obtient un précipité rouge d'oxyde de vanadium que l'on filtre.

Puis on fait une dizaine de lavages environ avec 300cc d'eau distillée. On sèche à l'étuve vers 100° à 120° C.

2) Préparation de l'oxyde de molybdène (7)

L'oxyde de molybdène est obtenu par action de l'acide nitrique sur le molybdate d'ammonium suivant la réaction :

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O + 6HNO_3 \rightarrow 6NH_4NO_3 + 7MoO_3 + 7H_2O$$

40 g. de molybdate d'ammonium sont dissous dans 500cc d'HNO_3 (6 N). On obtient une solution jaune. On chauffe pendant 3 heures. Quand la solution est bien épaissie, on filtre sur Büchner.

On lave 13 fois par 200cc d'eau distillée.

On obtient une poudre blanche cristallisée en aiguilles très fines : c'est l'hydrate MoO_3 , H_2O .

Cet hydrate est placé dans une étuve à vide P = 15mm Hg pendant 6 heures.
T = 110° C

On a obtenu un produit très pur avec un rendement de l'ordre de 98%.

3) Préparations des catalyseurs oxyde de vanadium -- oxyde de mobyldène.

Nous nous sommes proposés de préparer une série de catalyseurs oxyde de vanadium - oxyde de molybdène, à pourcentages en moles différents. Pour cela, on a choisi la gamme théorique suivante :

$$\frac{MoO_3}{MoO_3 + V_2O_5 + V_2O_4} = 10\%\ 20\%\ 25,\ 27,\ 35,\ 50,\ 65,\ 80,\ 90\%$$

Ces divers pourcentages se sont d'ailleurs révélés inexacts après analyse comme nous le verrons plus loin.

La méthode employée pour préparer ces catalyseurs fut la même pour tous. Nous allons prendre l'exemple du catalyseur à 27% d'oxyde de molybdène .

On prend 3,12g d'oxyde de vanadium auquel on ajoute 100cc d'acide chlorhydrique RP dans une capsule en quartz. On dissout par chauffage, ce qui donne la solution (1')

D'autre part 1,175g de molybdate d'ammonium sont dissous dans 10cc d'eau. La dissolution est lente et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition complète du précipité blanc, ce qui nous donne la solution (2').

On verse la solution (2') dans la solution (1') .

On fait bouillir doucement pendant 3 heures jusqu'à réduction du volume de moitié.

On ajoute alors 3cc d'alcool éthylique. Puis on déssèche et on calcine au four à moufle à 250° C.

Le résidu solide obtenu, c'est à dire le catalyseur est finement broyé.

Ainsi avons-nous pu préparer tous les pourcentages de 0 à 100% par cette méthode.

2) - DOSAGE DES CATALYSEURS

On dose dans les catalyseurs les V^{5+}, V^{4+} et Mo^{6+}

1) Dosage de V^{5+} (3)

On réduit V^{5+} à l'état V^{4+} en solution acide (acide sulfurique et acide phosphorique) par les sels de Mohr en présence de diphenylamine sulfonée.

Les ions Mo 6 + ne gênent pas le dosage.

2) Dosage de V^{4+} (4)

On oxyde V^{4+} à l'état de V^{5+} en milieu acide (acide sulfurique de PH compris entre 1,5 et 2) à chaud ($t° < 50° C$) par une solution de permanganate titrée.

3) Dosage de Mo^{6+} (5)

On réduit Mo^{6+} à l'état de Mo^{3+} par une colonne de jones (zinc amalgamé). La solution est recueillie dans une solution de sel ferrique et titrée par le permanganate.

Les oxydes de vanadium sont réduits en V^{2+} et ensuite réoxydés en V^{5+} par le permanganate.

3) - RESULTATS

Les catalyseurs ont été appelés WS... du nom de Mme Wrobel et moi-même suivi du numéro d'ordre.

Les dosages titrimétriques exprimés en oxydes nous ont donné les résultats figurants dans le tableau ci-après. (Voir page n°33)

D'après ces résultats, on peut voir que cinq catalyseurs sont très réussis, ce sont W S8, W S10, W S12, W S13 et 14. Par contre il apparait que W S9 devrait être refait, ce qui est d'ailleurs confirmé par les résultats obtenus par Mme Wrobel.

4) - AIRES SPECIFIQUES

Cette étude a été faite par Mme Wrobel. (8) Nous pouvons dresser le tableau des résultats suivants.

Désignation des catalyseurs	% en moles de MoO_3	Aire spécifique en m^2/g
W S 1	0%	8,1
W S 6	2,28	9,6
W S 7	14,5	11,9
W S 8	24,3	13,9
W S 9	22,3	8,3
W S 10	33,4	11,9
W S 11	56,5	10
W S 12	66,6	9,75
W S 13	81,5	7,5
W S 14	90,8	8,2
W S 5	100%	8,5

Les compositions des catalyseurs sont définies à $\pm$ 1%.

Les aires spécifiques sont définies à $\pm$ 10%.

Grâce à ces résultats, on peut tracer une courbe des aires spécifiques en fonction du pourcentage en moles de MoO_3 des catalyseurs. (Voir croquis n° 5)

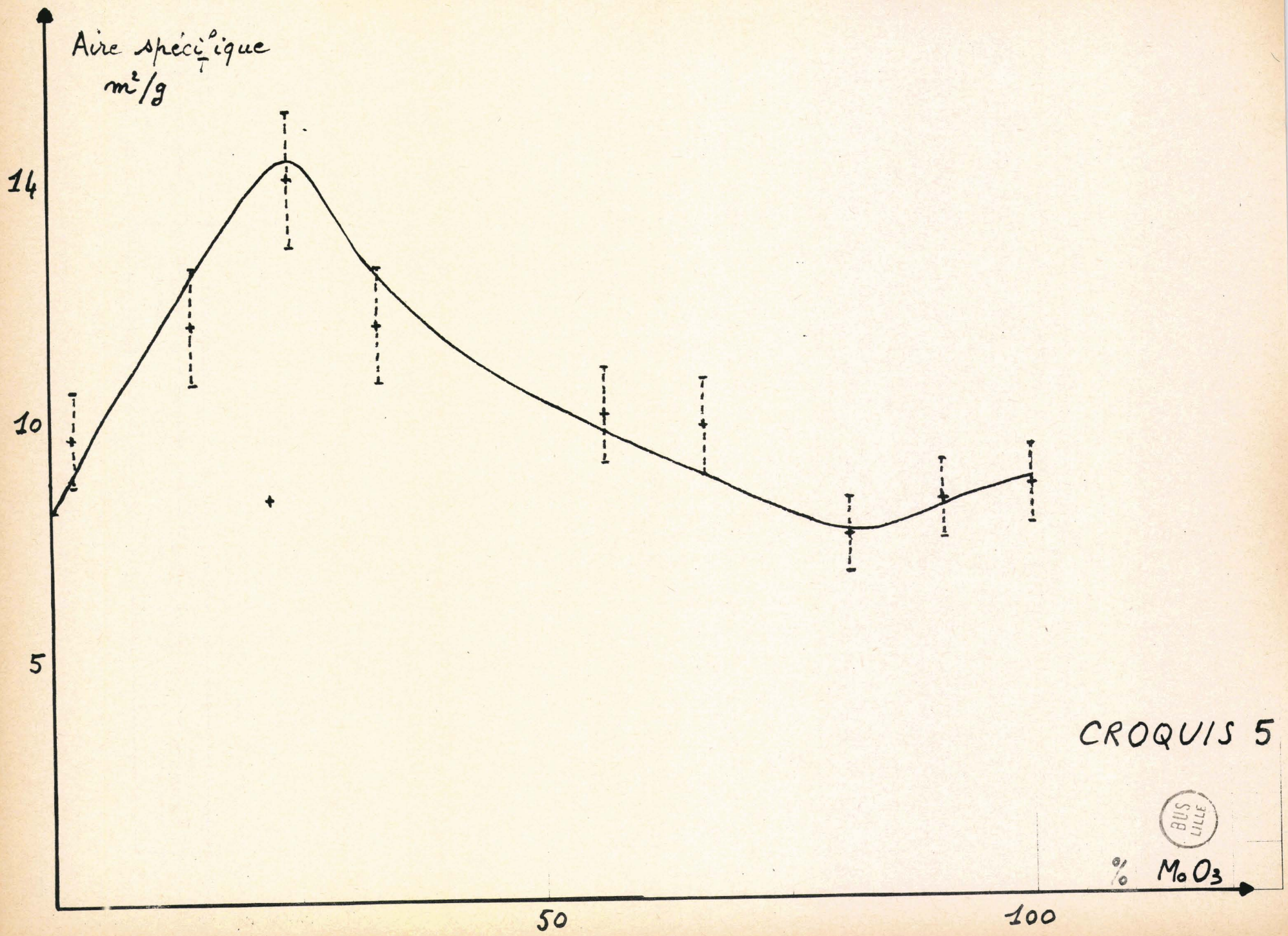
D'après cette courbe, on s'aperçoit que le catalyseur W S 9 est à refaire, car il nous fournit un point totalement aberrant.

On s'aperçoit aussi sur cette courbe que l'aire spécifique maximum est obtenue pour un pourcentage en MoO_3 de l'ordre de 25%.

REMARQUE :

Les oxydes de vanadium V_2O_5 et V_2O_4 ne sont pas seuls dans le catalyseur. Simard et Stegger (9) ont prouvé l'existence d'un oxyde de formule V_2O_{4-34} appelé aussi $V_{12}O_{26}$ déterminé par les rayons X. Dans les catalyseurs on aurait donc un degré d'oxydation compris entre V_2O_5 et V_2O_{4-34}.

Désignation des catalyseurs	% en moles de V_2O_5	% en moles de V_2O_4	$\frac{V_5}{V_4 + V_5}$	% théorique en moles de MoO_3	% en moles de $Mo O_3$ obtenu par dosage
W S 6	90,5	7,22	92,5	10	2,28
W S 7	74	11,5	86,5	20	14,5
W S 8	58,8	16,9	77,7	25	24,3
W S 9	61,7	16	79,4	27	22,3
W S 10	53,2	13,4	80	35	33,4
W S 11	34,4	9,1	79,1	50	56,5
W S 12	23	10,4	68,8	65	66,6
W S 13	10,4	8,1	56,2	80	81,5
W S 14	6,2	3	67,4	90	90,8



CROQUIS 5

BUS LILLE

Chapitre 4

DESCRIPTION - ANALYSE ET RESULTATS D'UNE EXPERIENCE

1) - DESCRIPTION

Le catalyseur maintenu en suspension dans du méthanol est pulvérisé sur la sonde du réacteur. Ce catalyseur est monté en température jusqu'à 420°C. On fait passer un mélange air-benzène de dilution 80 environ pendant vingt quatre heures. Au bout de ce temps, on peut considérer que l'activité du catalyseur est sensiblement stable. On peut donc effectuer une série d'expériences.

On règle le thermostat à 21°,5 et on garnit les pièges de mélange réfrigérant. Les tubes à ascarite sont pesés avant la réaction. On met 100cc d'eau distillée dans le maléimètre. Le saturateur est monté à une température d'environ 60°C. On lance l'air secondaire dans le circuit et on détermine à peu près l'air primaire nécessaire pour la dilution. Le courant gazeux air primaire + air secondaire est envoyé sur le réacteur et ensuite dirigé vers l'extérieur, ce qui permet un réglage correct de la dilution avant la mise en route de l'expérience.

Ensuite nous mettons en circuit les trois branches de dosage, c'est à dire la branche anhydride maléique, la branche quinone + gaz carbonique, et le by-pass. Un dernier petit réglage est nécessaire, car les pertes de charge ne sont pas identiques dans les deux circuits, c'est à dire vers l'extérieur, et vers les trois branches.

2) - ANALYSE DE LA REACTION

1) Produits entrants :

Grâce au premier compteur d'air total, nous pouvons déterminer en tenant compte de la température et de la pression, le débit d'air total en Nl/h.

Le rotamètre, compte tenu des corrections de pression (entrée saturateur, sortie saturateur) et de température, nous fournit le débit de benzène en Nl/h.

Nous pouvons donc en déduire le rapport air/benzène appelé Dilution.

2) Produits sortants :

a) dosage de l'anhydride maléique :

Le dosage s'effectue par la soude N/20 ou N/50, et ensuite on ramène l'expérience à une heure.

b) dosage quinones :

Il se fait par iodométrie comme nous l'avons expliqué précédemment.

c) Dosage gaz carbonique :

Il est obtenu par gravimétrie, c'est à dire que les deux tubes à ascarite sont ramenés à la pression atmosphèrique et pesés sur une balance de précision avant et après chaque expérience de trois heures.

N B

Tous ces dosages sont ramenés à une heure et au volume gazeux intégral passant sur le réacteur.

d) Poids du catalyseur :

Le catalyseur déposé sur la sonde est pesé sur une balance de précision, ce qui permet de déterminer l'activité spécifique de ce catalyseur.

3) - RESULTATS D'UNE EXPERIENCE

De tous ces dosages, nous pouvons déduire le nombre de micromoles d'anhydride maléique, de quinones et de gaz carbonique formées au cours de la réaction.

On note les différents volumes passés dans les trois branches d'où le volume intégral passé sur le réacteur, et par une règle de trois, on ramène les résultats obtenus pour chaque branche au résultat global.

Une expérience dure trois heures.

1) Anhydride maléique :

Par le dosage, on obtient le nombre de micromoles formées en trois heures dans la branche d'anhydride maléique, on ramène ce dosage au volume total passé sur le réacteur et on divise par trois pour avoir le nombre de micro-moles de benzène transformées en anhydride maléique en une heure.

On appellera ce nombre A.M.

2) Quinones :

Par dosage, on obtient le nombre de micromoles de quinones formées. On ramène ce nombre au volume total passé sur le réacteur et on divise par trois pour obtenir le nombre de micromoles de benzène transformées en quinones en une heure.

On appellera ce nombre Q

3) Oxyde de carbone et gaz carbonique :

Par gravimétrie, on obtient le nombre de micromoles d'oxyde de carbone + gaz carbonique formées. Ce résultat est ramené au volume total passé sur le réacteur en trois heures. Comme il se forme 6 moles de ($CO + CO_2$) pour une mole de benzène passant sur le réacteur, il faudra diviser par trois (pour une heure) puis par six pour obtenir le nombre de micromoles de benzène transformées en oxyde de carbone + gaz carbonique en une heure.

On appellera ce nombre C

Le nombre de micromoles de benzène transformées sera donné par :

$$X = AM + Q + C$$

On pourra définir trois rendements :

le rendement en anhydride maléique : $\frac{AM}{X}$

le rendement en quinones : $\frac{Q}{X}$

le benzène oxydé totalement en oxyde de carbone+gaz carbonique : $\frac{C}{X}$

Appelons P le poids de catalyseur.

On peut aussi définir l'activité spécifique du catalyseur, c'est à dire le nombre de moles de benzène transformées par heure et par gramme de catalyseur.

On l'appellera A

On aura : $A = \frac{X}{P}$

Si nous calculons le nombre de moles de benzène envoyé sur le réacteur, nous pouvons en déduire le TTU et le TTG.

$$TTU = \frac{AM}{\text{benzène envoyé sur le réacteur}}$$

$$TTG = \frac{X}{\text{benzène envoyé sur le réacteur}}$$

Ces deux grandeurs T T U et T T G sont comprises en général entre 0 et 1%.

4) - EXEMPLE DE RESULTATS COMPLETS D'UNE EXPERIENCE

Essai n° 142 Cata W S 8

T catalyseur	= 420° C	Rt en A.M	= 63,3 %
Débit d'air entrant	= 61 Nl/h	Rt en quinones	= 3,7 %
Débit de benzène	= 0,772 Nl/h	Benzène oxydé totalement en %	= 33 %
Dilution	= 80	Activité m.moles/h/g de cata	= 15
Poids de catalyseur	= 16,8 mg	T T U	= 0,67%
A.M.	= 160 µm	T T G	= 1,06%
C	= 83,5 µm		
Q	= 9,3 µm		

5) - CALCUL D'ERREURS SUR L'ESSAI N° 142

Avant de commencer l'étude proprement dite des catalyseurs, un calcul d'erreurs permettra de nous faire une idée sur la précision des mesures.

Nous avons : $A = \frac{AM + Q + C}{P}$

1) Précision sur l'anhydride maléique :

$\frac{\Delta AM}{AM}$ est égal à la somme des erreurs sur le dosage et sur les mesures de débit de gaz.

$$\frac{\Delta AM}{AM} = \frac{5}{100} + \frac{1}{100} + \frac{2}{1.000} \# \frac{6}{100}$$

$$\Longrightarrow \Delta AM = \frac{960}{100} = 9,6\ \mu m$$

2) Précision sur les quinones :

$$\frac{\Delta Q}{Q} \# \frac{6}{100} \Longrightarrow \Delta Q = 0,6\ \mu m$$

3) Précision sur C :

$$\frac{\Delta C}{C} \# \frac{2}{100} \Longrightarrow \Delta C = 1,67\ \mu m$$

4) Précision sur l'activité spécifique :

Nous avons : $\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta (AM+Q+C)}{AM+Q+C} + \frac{\Delta P}{P}$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta AM+\Delta Q+\Delta C}{AM+Q+C} + \frac{\Delta P}{P}$$

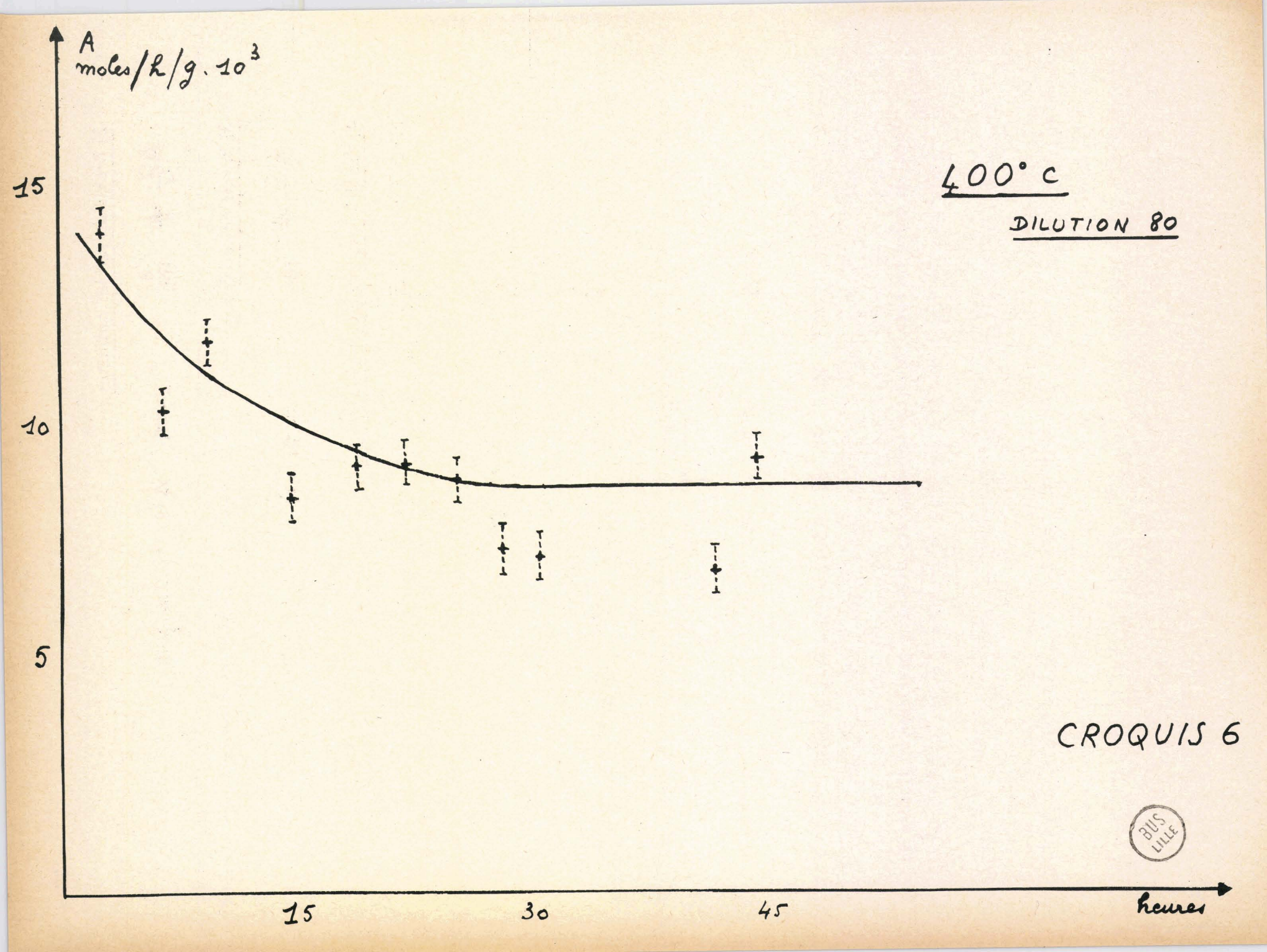
$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{12}{250} + \frac{0,2}{16,8} \# \frac{6}{100}$$

$$\frac{\Delta A}{A} \# \frac{6}{100}$$

$$\Delta A = 0,9 \text{ m.moles}$$

$$14,1 \leq A \leq 15,9 \text{ mmoles/h/g de cata}$$

Donc les activités spécifiques seront mesurées avec une précision de l'ordre de 6/100 .



400° C

DILUTION 80

CROQUIS 6

BUS LILLE

Chapitre 5

ETUDE DE L'OXYDE DE VANADIUM PUR (WS1)

Sur ce catalyseur, nous avons procédé à une longue étude.

Nous avons étudié successivement :

1) - le vieillissement du catalyseur
2) - le régime de Schwab
3) - l'énergie d'activation de la réaction
4) - l'effet de la pression partielle de benzène

1) - VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR

Cette étude a été faite à la température de 400°C avec une dilution de l'ordre de 80.

Nous avons tracé la courbe de l'activité en fonction du temps en heures. (voir croquis n° 6).

Sur cette courbe, on voit que l'activité décroit assez rapidement au départ pour se stabiliser après une période de l'ordre de 24 heures. Ensuite le catalyseur semble demeurer très stable.

Ce vieillissement est obtenu en faisant passer le mélange air-benzène sur le catalyseur déposé sur la sonde. Donc nous pouvons déduire de cette expérience que pour obtenir un catalyseur stable qui ne vieillit plus, il suffit de faire passer sur celui-ci un mélange air-benzène pendant vingt quatre heures.

2) - REGIME DE SCHWAB

Le régime de Schwab consiste à obtenir une activité spécifique indépendante du débit de flux gazeux et qui ne dépendrait uniquement que de la température, c'est ce que nous avons cherché à démontrer dans les trois séries d'expériences suivantes.

1) Température du réacteur = 380° C

La dilution est de 80

La température du réacteur est fixée à 380° C

Le poids de catalyseur est de 4,5 mg

Nous augmentons le débit de 0 à 40 Nl/h, nous pouvons constater que dès que nous dépassons 20 Nl/h, l'activité devient constante.

Donc à 380° C pour un débit supérieur à 20 Nl/h, nous sommes dans le domaine du régime de Schwab.

L'activité spécifique se stabilise au voisinage de 6,3 m.moles/h/g de cata.

(Voir croquis n° 7)

2) Température du réacteur = 400° C

La dilution est de 80

La température du réacteur est fixée à 400° C

Le poids du catalyseur est toujours de 4,5 mg

Au-dessus de 30 Nl/h, nous constatons que nous sommes dans le régime de Schwab.

L'activité spécifique se stabilise au voisinage de 8,7 m.moles/h/g de cata.

(Voir croquis n° 8)

3) Température du réacteur = 420° C

La dilution est de 80

La température du réacteur est fixée à 420° C

Le poids du catalyseur est de 4,5 mg

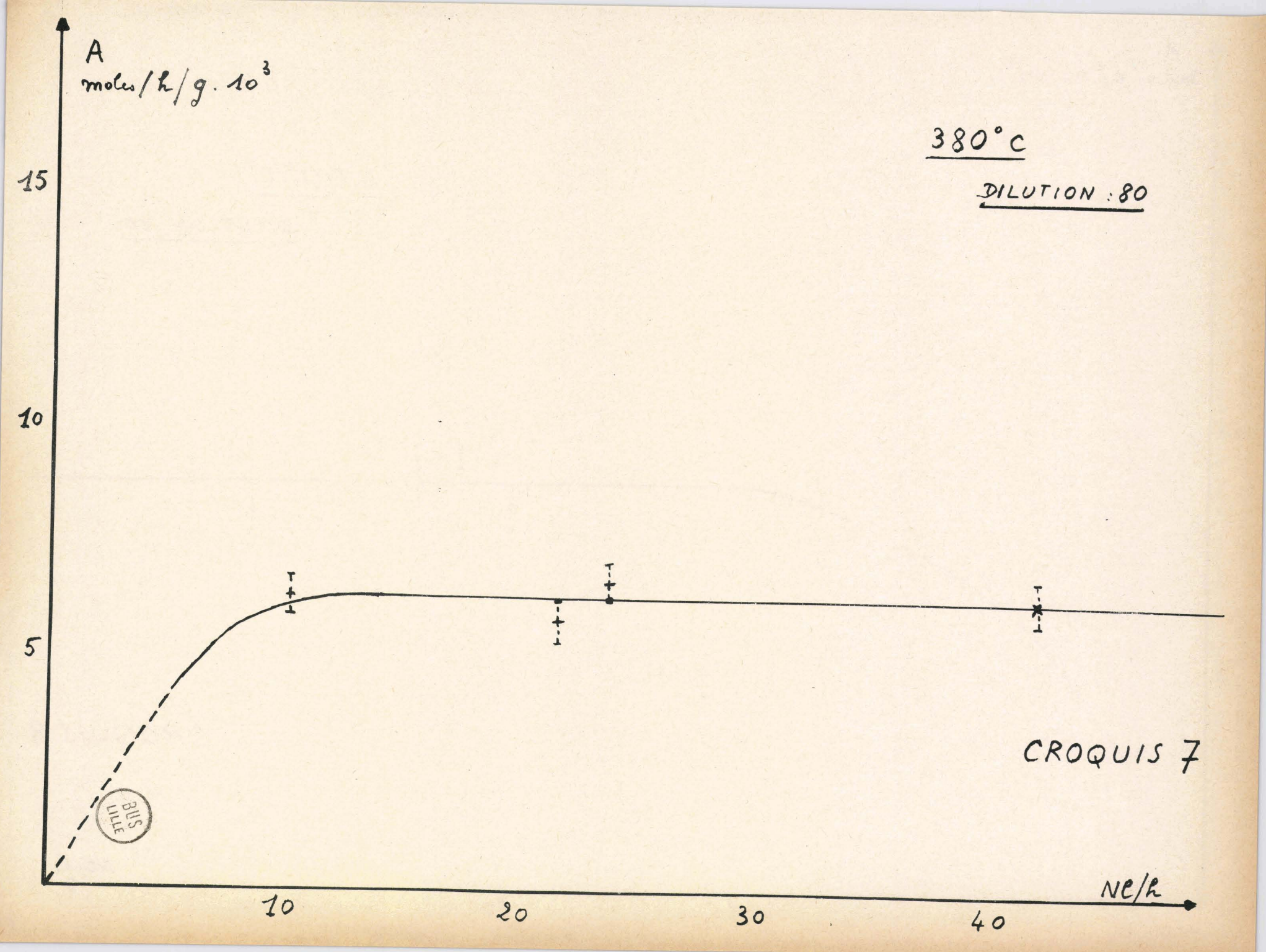
Au-dessus de 50 à 60 Nl/h, nous sommes dans le régime de Schwab.

L'activité spécifique se stabilise au voisinage de 13,5 m.moles/h/g de cata.

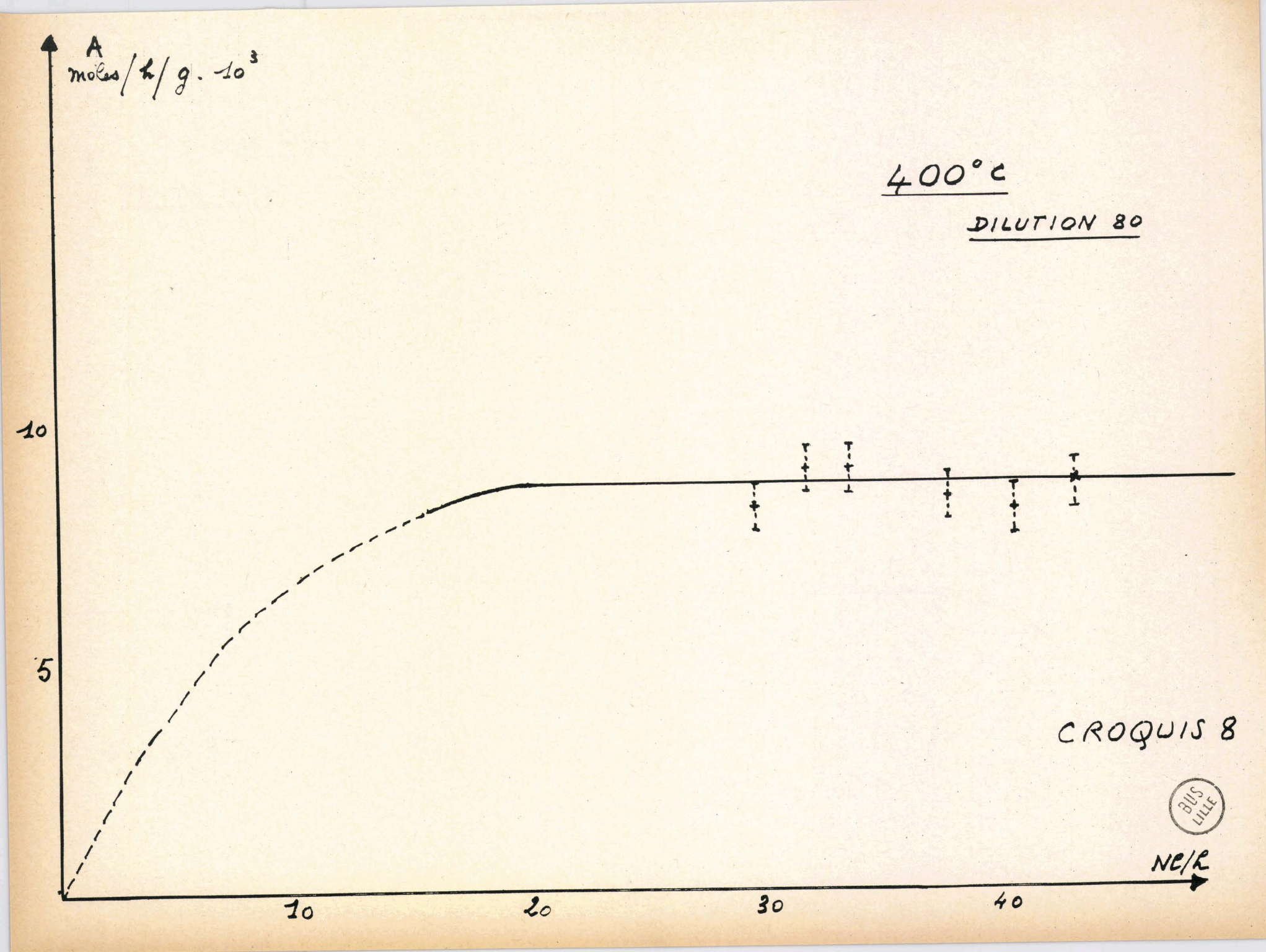
(voir croquis n° 9)

N B

On peut constater que plus la température augmente, plus il faut augmenter le débit pour obtenir le régime de Schwab. Afin de ne plus varier le débit d'air total nous nous sommes placés aux environs de 60 Nl/h pour toutes nos expériences avec les divers catalyseurs que nous allons étudier.

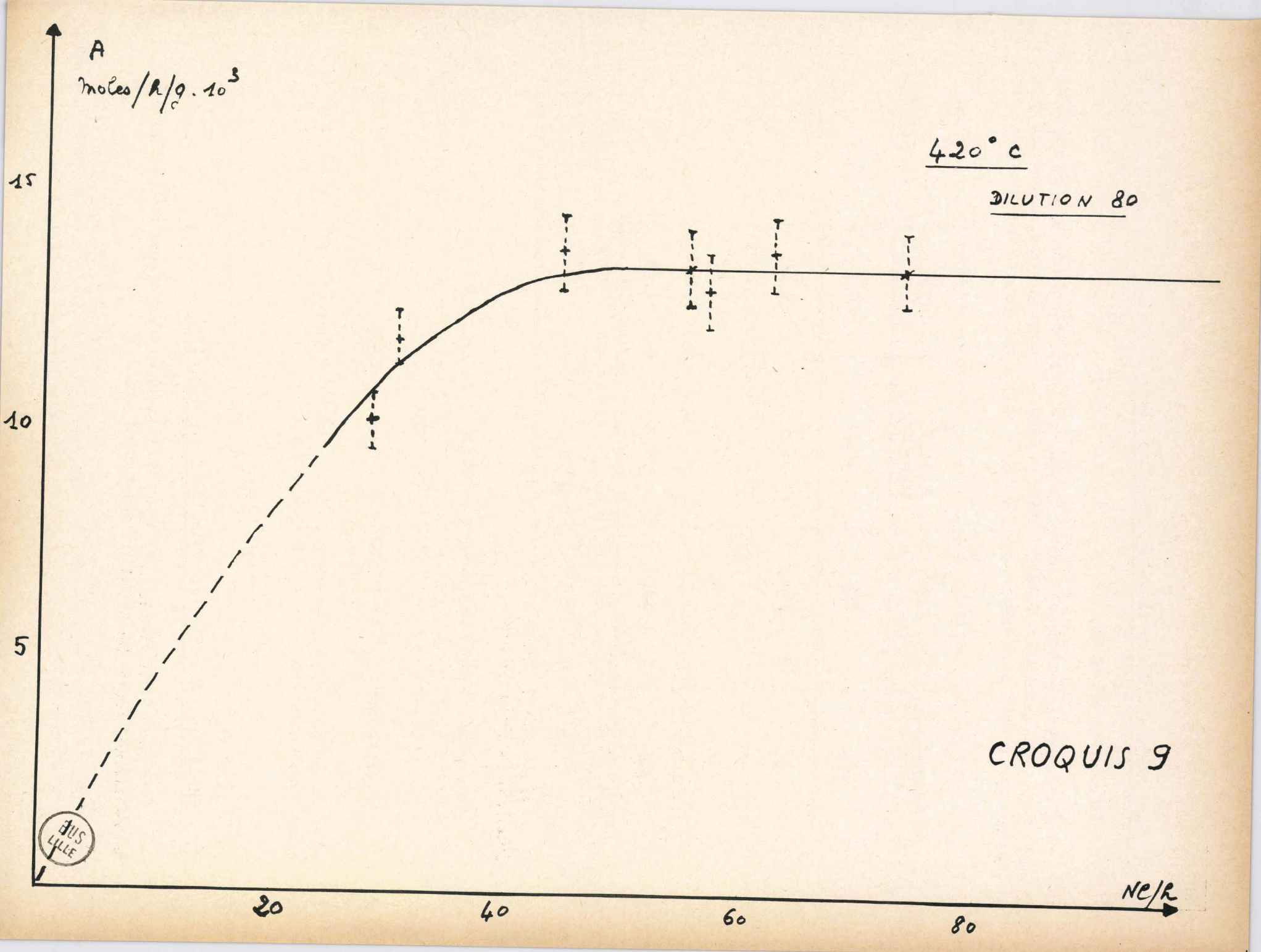


BUS LILLE



CROQUIS 8

BUS LILLE



CROQUIS 9

BUS LILLE

3) - ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION

La dilution est de 80.

Grâce aux trois courbes du régime de Schwab, nous connaissons les trois activités spécifiques du catalyseur à 380° - 400° - 420° C. Ensuite, nous avons fait des expériences à 450° pour déterminer l'activité spécifique à cette température.

Températures	$^1/_T \cdot 10^3$	$A.10^3$ + mole/h/g	log A
380	1,532	6,3	-2,2
400	1,485	8,7	-2,06
420	1,445	13,5	-1,87
450	1,385	20,4	-1,69

Nous pouvons donc en déduire le graphique d'Arrhenius qui nous donnera l'énergie d'activation de la réaction.

Pour cela, il suffit de tracer la courbe.

Log. activité en fonction de $\frac{1}{T}$

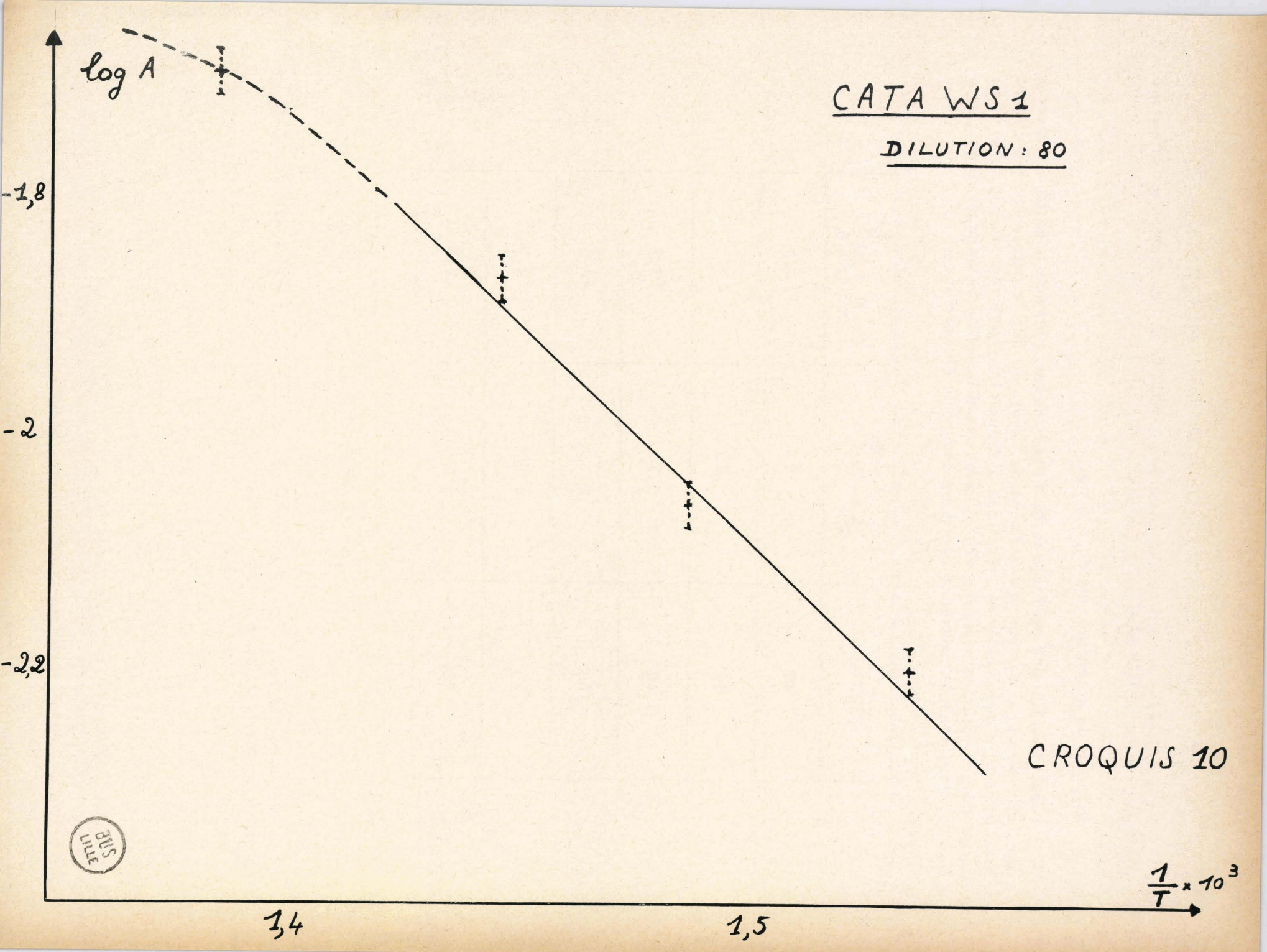
La pente de la courbe est égale à $-\frac{E}{2,303R} = -4$

Ce qui nous donne une énergie d'activation sensiblement égale à 18 kcal et le facteur préexponentiel 7.900 moles/h/g.

(voir croquis n° 10)

4) - EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE DE BENZENE

Pour faire cette étude, nous avons fait varier la pression partielle de benzène en maintenant toutes les autres variables constantes.


log A
CATA WS 1
DILUTION : 80
-1,8
-2
-2,2
1,4
1,5
$\frac{1}{T} \times 10^3$
CROQUIS 10
BIUS LILLE

La température est maintenue constante à 420° C et l'oxydation est effectuée par l'air. (Po = Cre = = 0,2 atm)

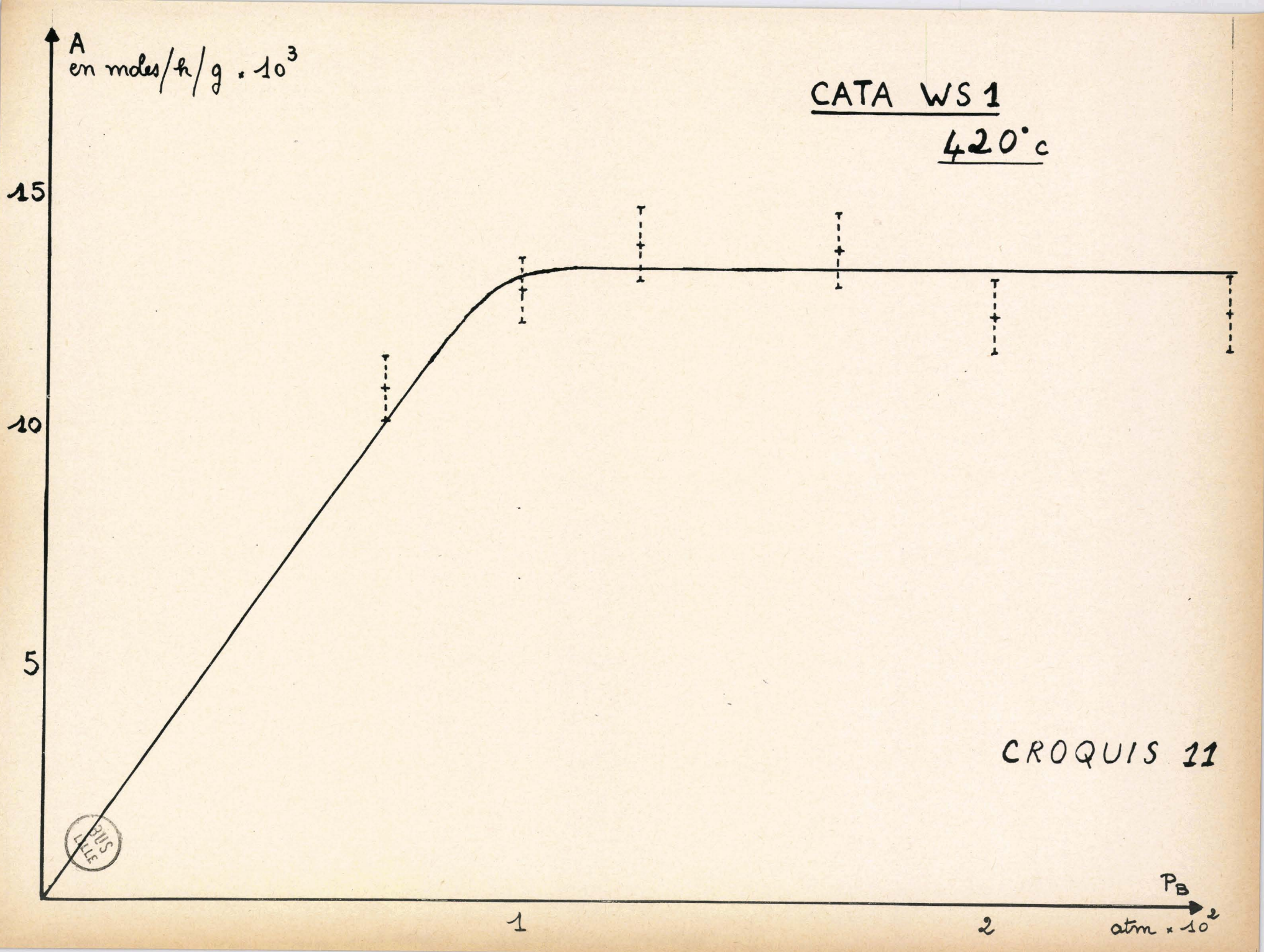
Le poids du catalyseur est de 7,3 mg.

Nous avons fait une première série d'expériences, mais nous nous sommes aperçus que, arrivés à une dilution air/benzène de l'ordre de 50, le catalyseur vieillissait brusquement, d'où son activité spécifique diminuait très fortement. Aussi, après avoir laissé désactiver le catalyseur à 420° C avec une dilution de 50 pendant vingt quatre heures, nous avons recommencé une deuxième série d'expériences.

Dilution	Pb x 10^2 : atm	A x 10^3 mole/h/g
40	2,5	12,6
80	1,25	14
140	0,71	10,9
100	1	13
60	1,67	13,9
50	2	12,5

(Voir croquis n° 11)

On constate sur la courbe que l'activité spécifique est indépendante de la pression partielle de benzène pour une dilution inférieure à 80.


A
en moles/h/g . 10³
CATA WS 1
420°c
15
10
5
1
2
P_B
atm x 10²
CROQUIS 11

Chapitre 6

ETUDE DE L'OXYDE DE MOLYBDENE PUR (WS5)

Sur ce catalyseur, nous avons étudié successivement :

1) l'énergie d'activation
2) l'effet de la pression partielle de benzène

1) - ENERGIE D'ACTIVATION

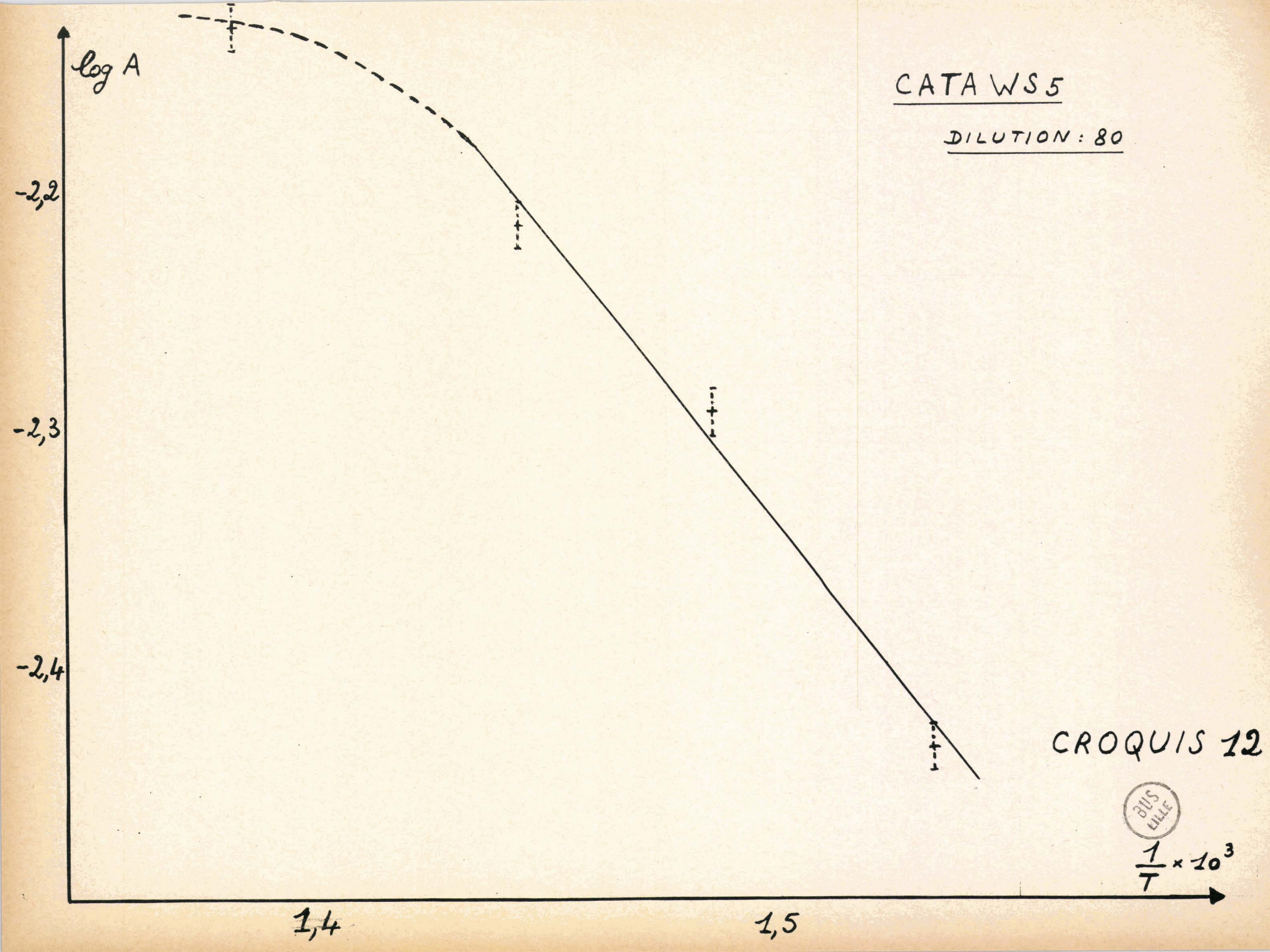
La dilution est de 80.

Le poids de catalyseur est de 15 mg.

Température	$1/T \times 10^3$	$A \times 10^3$ mole/h/g	log A.
380	1,532	3,66	-2,436
400	1,485	5,08	-2,294
420	1,445	6,1	-2,215
450	1,385	7,4	-2,130

Comme précédemment, l'oxydation du mélange air/benzène se fait par l'air. Nous faisons varier la température de 380° à 450° C et nous traçons le graphique d'Arrhenius .

(Voir croquis n° 12)



CATA WS 5

DILUTION : 80

CROQUIS 12

BIUS LILLE

Nous constatons sur la courbe qu'il y a une inflexion dès que la température passe 420° C. Donc le catalyseur se désactive beaucoup plus vite vers 450° C.

Grâce à la pente de la courbe, nous pouvons déterminer l'énergie d'activation qui est voisine de 11,5 kcal, donc plus faible que dans le cas de V_2O_5 pur. Le facteur préexponentiel est de l'ordre de 31 moles/h/g.

2) - EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE DE BENZENE

Comme pour V_2O_5 pur, nous faisons varier la pression partielle de benzène en laissant les autres variables constantes.

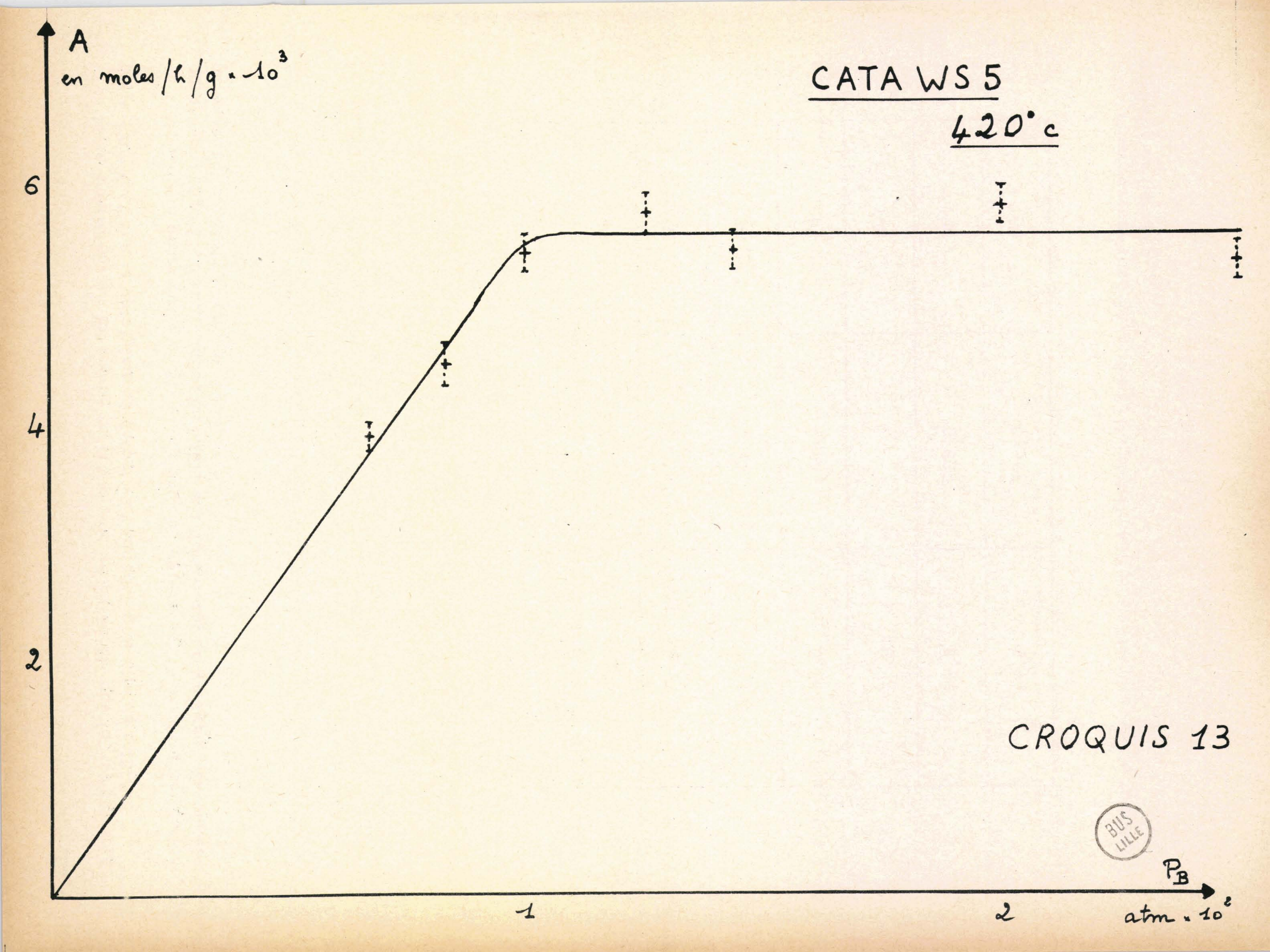
Le poids de catalyseur est de 15 mg.

La température est maintenue à 420° C et l'oxydation effectuée par l'air.

Dilution	Pb x 10^2 atm	A x 10^3 mole/h/g
40	2,5	5,39
50	2	5,83
70	1,43	5,47
80	1,25	5,78
100	1	5,42
120	0,833	4,54
150	0,667	3,92

Nous pouvons tracer la courbe de l'activité spécifique en fonction de la pression partielle de benzène.

(Voir croquis n° 13)



BUS LILLE

On constate sur la courbe que l'activité spécifique est indépendante de la pression partielle de benzène pour une dilution inférieure à 80 comme pour l'oxyde de vanadium pur.

3) - RESULTATS COMPLETS D'UNE EXPERIENCE

ESSAI N° 120 — CATA WS5

T° Catalyseur	= 420° C		
Débit d'air entrant	= 72,4 Nl/h	Rt en quinones	= 48,1%
Débit de benzène	= 0,914 Nl/h	Benzène oxydé totalement en%	= 51,9%
Dilution	= 80	Activité	= 5,78 m.moles/h/g de cata
Poids de catalyseur	= 15 mg	T . T . G .	= 0,29%
C	= 45 µm		
Q	= 41,7 µm		

REMARQUE :

Dans l'oxydation du benzène par l'oxyde de molybdène pur, on constate qu'il n'y a pas de formation d'anhydride maléique.

D'autre part, il se forme environ 50% de quinones.

Nous en reparlerons dans la conclusion de cet ouvrage.

Chapitre 7

ETUDE DU CATALYSEUR V_2O_5 - MoO_3 (W S11)

Le dosage de ce catalyseur nous a donné comme composition en moles :

$V_2O_5 + V_2O_4 = 43,5\%$

$MoO_3 = 56,5\%$

Le poids du dépôt de catalyseur est de 7 mg.

Sur ce catalyseur, nous avons fait les mêmes expériences que sur l'oxyde de vanadium et l'oxyde de molybdène purs, c'est à dire :

1) Energie d'activation

2) Effet de la pression partielle de benzène.

1) - ENERGIE D'ACTIVATION

Nous avons procédé comme pour l'oxyde de vanadium et l'oxyde de molybdène purs, c'est à dire que nous avons tracé le graphique d'Arrhenius.

La dilution est de 80

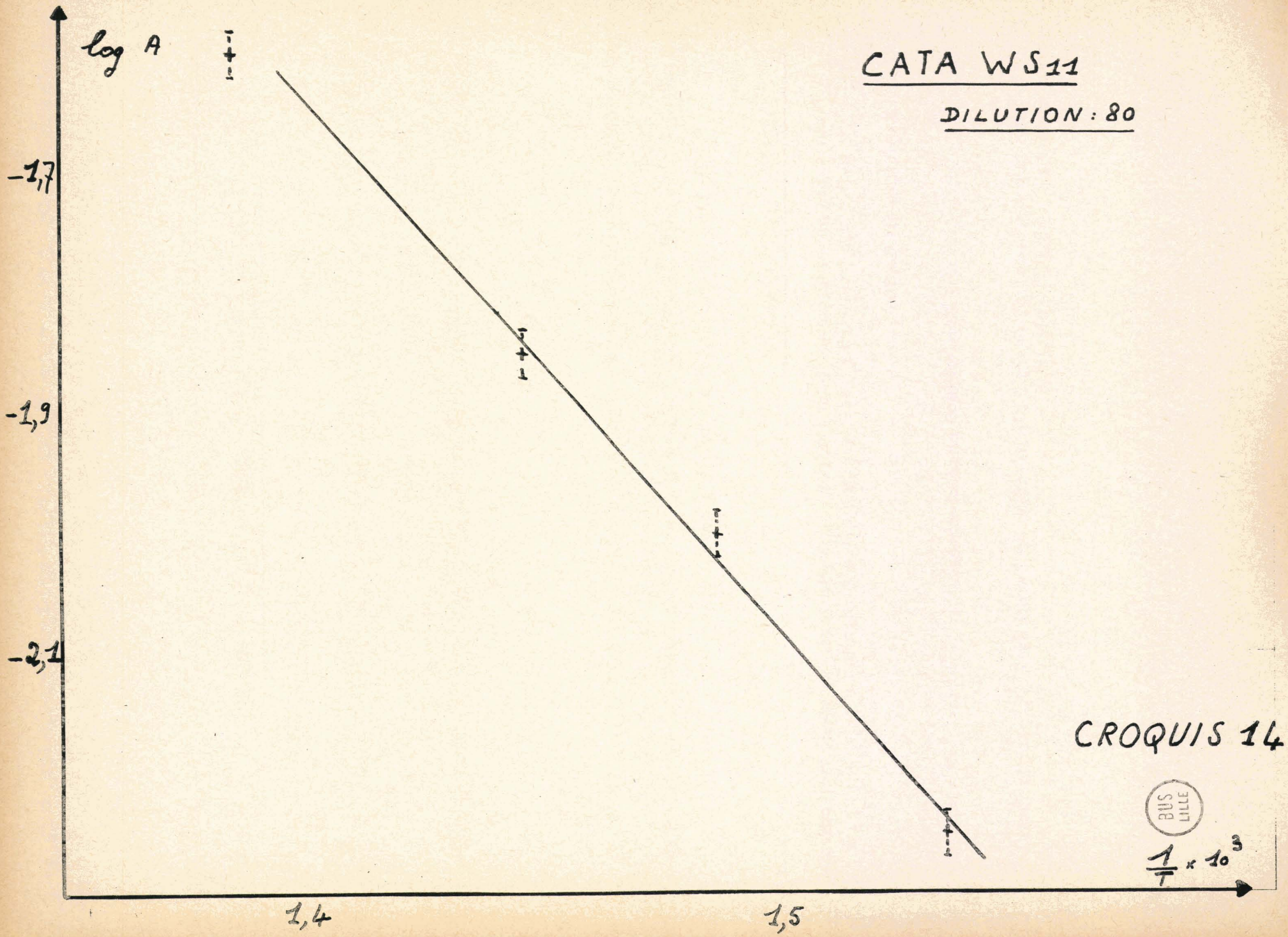
(Voir tableau page ci-après)

Nous avons trouvé une énergie d'activation de l'ordre de 21 Kcal et le facteur préexponentiel 58.000 moles/h/g.

(Voir croquis n° 14)

CATA WS11

DILUTION : 80



CROQUIS 14

BUS LILLE

Températures celsius	$1/T \times 10^{+3}$	$A \times 10^{+3}$ Moles/h/g	log A
380	1,532	5,6	-2,25
400	1,485	10	-2,0
420	1,445	14,1	-1,85
450	1,385	25,1	-1,60

2) - EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE DE BENZENE

Le catalyseur est maintenu à la température de 420° C.

Le poids de catalyseur est de 7 mg.

Comme d'habitude, nous faisons varier la pression partielle de benzène en laissant les autres variables constantes.

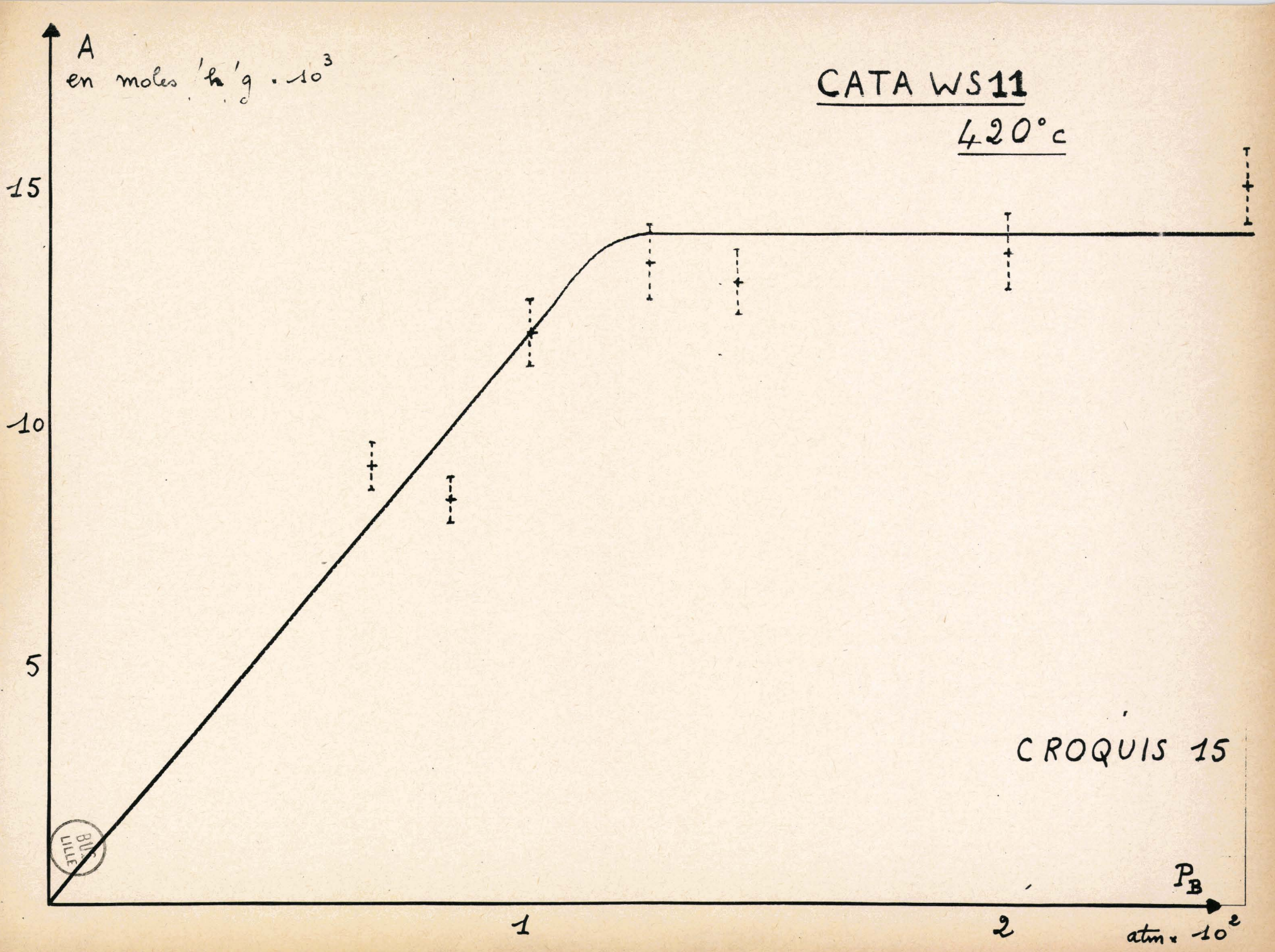
(Voir tableau ci-dessous)

Dilution	$Pb \times 10^{2}$ atm.	$A \times 10^{3}$ moles/h/g
40	2,5	15,1
50	2	13,7
70	1,43	13,1
80	1,25	13,5
100	1	12
120	0,833	8,5
150	0,667	9,2

Nous pouvons construire la courbe de l'activité spécifique en fonction de la pression partielle de benzène.

Cette courbe nous montre que l'activité spécifique est indépendante de la pression partielle de benzène pour une dilution inférieure à 70.

(Voir croquis n° 15)



BU LILLE

Chapitre 8

ETUDE DU CATALYSEUR V_2O_5 - MoO_3 (W S 8)

Le dosage de ce catalyseur nous a donné une composition en moles de :

V_2O_5 + V_2O_4 = 75,7%

MoO_3 = 24,3%

Le poids du dépôt de catalyseur est de 16,8 mg.

Nous avons effectué toujours les mêmes essais sur ce catalyseur, c'est à dire :

1) Energie d'activation

2) Effet de la pression partielle de benzène

1) - ENERGIE D'ACTIVATION

Nous avons suivi la même montée en température du catalyseur (voir tableau)

Températures celsius	$1/T \times 10^3$	$A \times 10^{+3}$ mole/h/g	log A
380	1,532	5	-2,30
400	1,485	10	-2
420	1,445	14,5	-1,84
450	1,385	26,9	-1,57

Nous avons trouvé grâce à la pente du graphique d'Arrhenius , une énergie d'activation de l'ordre de 25 kcal et un facteur préexpotentiel = 1.000.000 moles/h/g.

(Voir croquis n° 16)

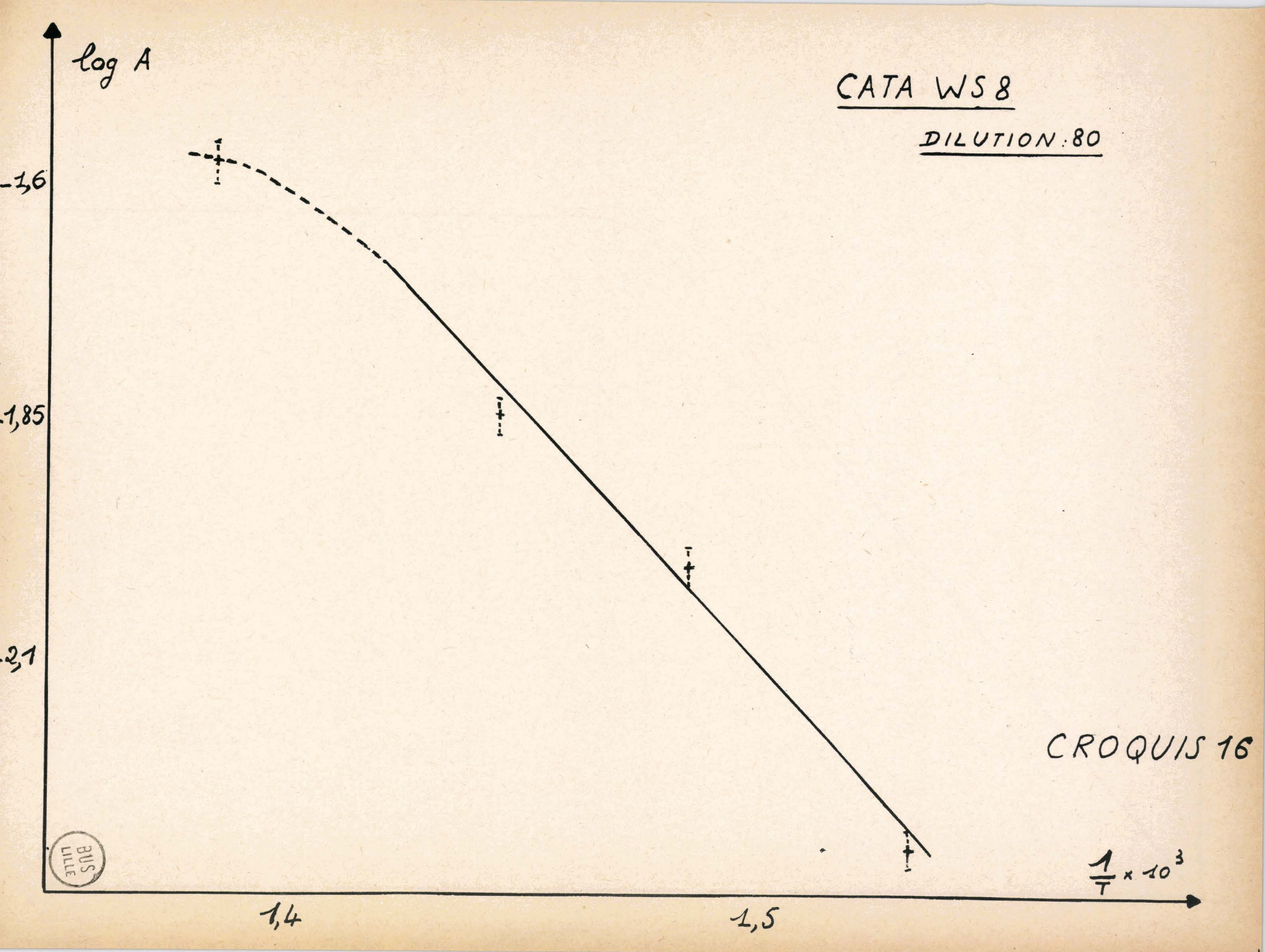
2) - EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE DE BENZENE

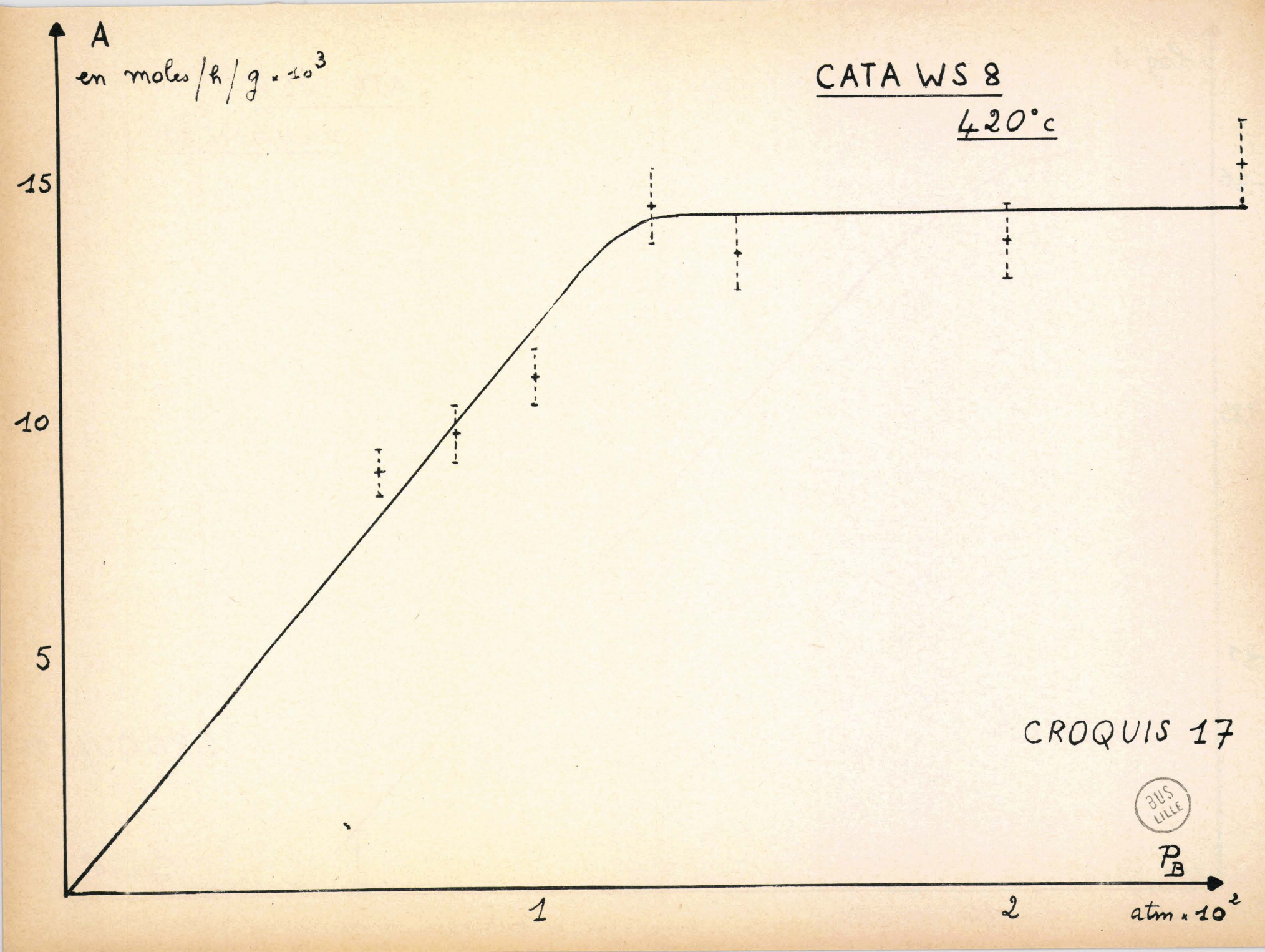
Nous avons procédé comme pour les trois autres catalyseurs précédents.

Dilution	$Pb \times 10^{2}$ atm	$A \times 10^{3}$ moles/h/g
40	2,5	15,3
50	2	13,7
70	1,43	13,5
80	1,25	14,5
100	1	10,9
120	0,833	9,7
150	0,667	8,9

Après avoir tracé la courbe de l'activité spécifique en fonction de la pression partielle de benzène, nous avons constaté que l'activité spécifique de ce catalyseur est indépendante de la pression partielle de benzène pour une dilution air/benzène inférieure à 70.

(voir croquis n° 17)


log A
CATA WS 8
DILUTION : 80
-1,6
-1,85
-2,1
1,4
1,5
$\frac{1}{T} \times 10^3$
CROQUIS 16
BUS LILLE



BUS LILLE

Chapitre 9

CONCLUSION

Avant de tirer des conclusions de cette étude, nous allons commencer par dresser deux tableaux groupant l'activité et la sélectivité pour ces quatre catalyseurs.

1) - ACTIVITES SPECIFIQUE ET INTRINSEQUE

La température est de 420° C.

La dilution est de 80.

Nous appellerons ko le facteur préexponentiel.

Désignation des catalyseurs	% de Mo_3 O_3 en moles	Energie d'activation en K cal	ko moles h g	ko moles h m^2	Activité spécifique moles h g $\cdot 10^3$	Activité intrinsèque moles h $m^2 \cdot 10^3$
WS 1	0%	18	$7,9 \times 10^3$	10^3	14	1,73
WS 8	24,3	25	1000×10^3	$71,9 \times 10^3$	14,5	1,04
WS11	56,5	21	58×10^3	$5,8 \times 10^3$	13,5	1,35
WS 5	100	11,5	31	3,64	5,78	0,68

2) - SELECTIVITES

Désignation du Catalyseur	Sélectivité de l'anhydride maléique	Sélectivité des Quinones	Sélectivité de $CO + CO_2$
WS1	10%	25%	65%
WS8	61	5	34
WS11	20	23	57
WS5	0	48	52

3) - CONCLUSIONS

Si nous examinons le tableau des activités, nous pouvons constater que l'activité spécifique est presque invariable sauf pour l'oxyde de molybdène qui est nettement moins actif.

D'autre part, le tableau des sélectivités nous montre que celles-ci sont très variables.

1) Sélectivité de l'anhydride maléique :

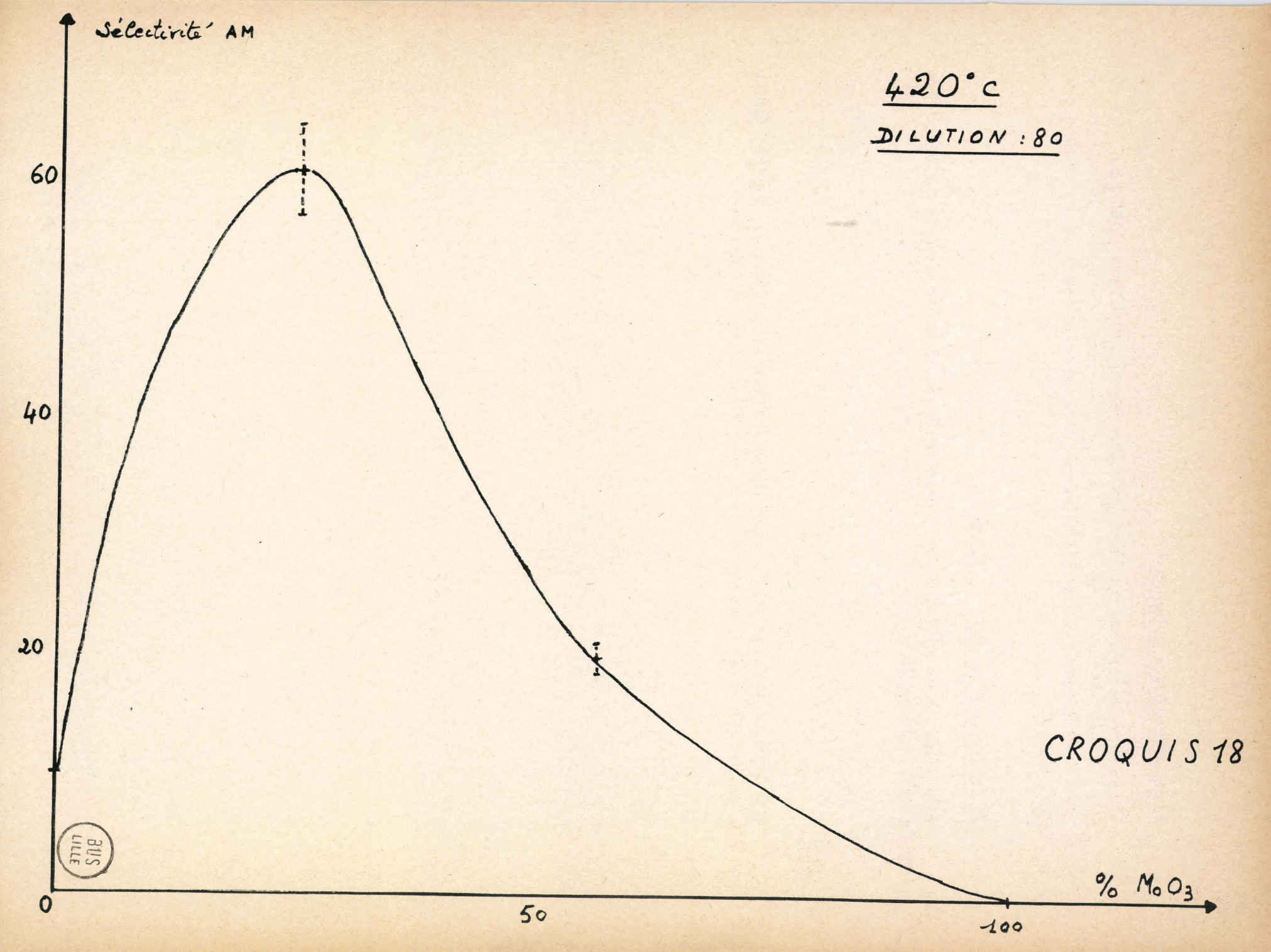
On constate qu'elle passe par un maximum voisin de 60% pour une composition du catalyseur de l'ordre de 25% en moles d'oxyde de molybdène MoO_3

Nous pouvons essayer de tracer un graphique de la sélectivité en anhydride maléique en fonction du pourcentage en moles d'oxyde de molybdène MoO_3 .

(Voir croquis n° 18)

Cette courbe présente un maximum pour 25% en moles d'oxyde de molybdène MoO_3 , ce qui est confirmé par une étude de POP (10) et de IOFFE et LIOURBARSKY (11)

On constate que cette courbe ressemble beaucoup à la courbe n° 5 qui donne l'aire spécifique du catalyseur en fonction du pourcentage en moles d'oxyde de molybdène MoO_3 .


Sélectivité AM
420°C
DILUTION : 80
60
40
20
0
50
100
% $Mo O_3$
CROQUIS 18
BUS LILLE

2) Sélectivité des quinones :

On constate qu'elle est maximum pour l'oxyde de molybdène MoO_3 pur. Ce qui tendrait à confirmer que la formation de quinones dans l'oxydation du benzène en anhydride maléique par l'air est favorisée par la présence d'oxyde de molybdène dans les catalyseurs.

3) Sélectivité de $CO + CO_2$

Elle passe par un minimum pour un pourcentage en moles d'oxyde de molybdène MoO_3 de l'ordre de 25%.

N B

Cette étude devra être suivie par l'essai des autres catalyseurs V_2O_5 - MoO_3 et ensuite par l'essai de divers promoteurs ou initiateurs de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

1 - A. MAYEUX - Thèse 3e cycle Université Lille (1963)

2 - F. GASCHKA - Thèse 3e cycle Université Lille (1964)

3 - L. DUCRET - Anal Chim. Acta 1. 135 (1947)

4 - L. DUCRET - Bull. Soc. Chim. 10. 334 (1943)

5 - C.E.ARMINGTON et A.C. RICE - U.S. Bur. Mines Rept. Investigations n° 3.441 (1939)

6 - J.M. PILCHER - Ind. Eng. Chem. Vol. 47, n° 9, 1744 (1955)

7 - L. MALAPRADE - PASCAL Tome XIV page 656

8 - Mme G. WROBEL - Diplôme d' E.S. Université Lille (1965)

9 - G.L. SIMARD - J.F. STEGER - L.A. SIEGEL - R.J. ARNOTT - Ind. Eng. Chem. 47. 1424 (1955)

10 - G. POP - Baza Timisoara - Stiinte Chimice - Tome VI (1956)

11 - I.I. IOFFE - A.G. LIOUBARSKI - Z.J. EJKOWA - Kin i Kataliz. 3.194 (1962)

TABLE DES MATIERES

		Pages
Chapitre I	PRINCIPE	17
Chapitre II	MONTAGE EXPERIMENTAL	21
Chapitre III	CATALYSEURS	29
Chapitre IV	DESCRIPTION ANALYSE ET RESULTATS D'UNE EXPERIENCE	35
Chapitre V	ETUDE DE V2 05 PUR (WS 1)	41
Chapitre VI	ETUDE DE M0 03 PUR (WS 5)	51
Chapitre VII	ETUDE DE V2 05 - M0 03 (WS 11)	57
Chapitre VIII	ETUDE DE V2 05 - M0 03 (WS 8)	63
Chapitre IX	CONCLUSION	67
	BIBLIOGRAPHIE	71

THÈSE

pour

l'OBTENTION du TITRE de DOCTEUR DE 3me CYCLE

(CHIMIE DE LA HOUILLE)

ÉTUDE D'UNE SÉRIE DE CATALYSEURS OXYDE DE VANADIUM - MOLYBDÈNE POUR L'OXYDATION DU BENZÈNE

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Vu et approuvé,
Lille, le 21 Septembre 1965.
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
de Lille,

Pour le Doyen empêché
L'Assesseur,

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer,
Lille, le 23 Septembre 1965.
Le Recteur
de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE