

N° d'ordre
45

50376
1965
13

50376
1965
13

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(Mention : Chimie de la Houille)

par

Gilbert FOLLET

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES



Effets Parasites dans l'oxydation catalytique
du Benzène en Anhydride Maléïque

soutenue à Lille, le 30 Octobre 1965.

M. M. J.E. GERMAIN

Président

R. MAUREL

M. BLANCHARD

Examineurs

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

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 : TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie.
M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.

Professeurs :

- MM. BACCHUS, Astronomie Calcul Numérique.
- BECART, Physique
- BLOCH, Psychophysiologie
- BERKER, Mécanique des Fluides
- BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie Industrielle
- BONTE, Géologie Appliquée
- BOUISSET, Physiologie Animale
- BOURIQUET, Botanique
- CELET, Géologie
- CORSIN, Paléobotanique
- DECUYPER, Mathématiques
- DEDEKER, Professeur associé Mathématiques
- DEFRETIN, Biologie Marine
- DEHORS, Physique Industrielle
- DELATTRE, Géologie
- DELEAU, Géologie
- DELHAYE, Chimie
- DESCOMBES, Calcul Différentiel et Intégral
- GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
- GERMAIN, Chimie Générale et Organique
- GLACET, Chimie
- GONTIER, Mécanique des Fluides
- HEIM DE BALZAC, Zoologie
- HOCQUETTE, Botanique Générale et Appliquée
- LEBEGUE, Botanique
- Mme LEBEGUE, Physique
- 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
MENESSIONIER, 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
SCHILTZ, 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 Générale & Organique
BLANCHARD, Chimie de la Houille
BOILLET, Physique Générale
BOUGHON, Mathématiques
PUI TRONG LIEU, Mathématiques
CHASTRETTE, Chimie
COMBET, Mathématiques
CONSTANT, Physique
DANZE, Géologie
DEVRAINE, Chimie Minérale
Mme DRAN, Chimie de la Houille
MM. FOURET, Physique
GAVDRET, Physique Théorique
HERZ, Mathématiques
HUARD DE LA MARRE, Calcul Numérique
LACOMBE, Mathématiques
MAES, Physique
MONTARIOL, Chimie
MORIAMEZ, Physique
MOUVIER, Chimie
NGUYEN PHONG CHAU, Physique
PANET, Physique et Electricité Industrielles
RAUZY, Mathématiques
SAASA, Physique
SEGARD, Chimie Biologique
TUDO, Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT, Calcul des probabilités
VAZARD, Botanique
VIDAL, Physique Industrielle

Conseiller d'Administration Universitaires : M. JARRY

Attaché Principal : M. FACON

Attachés d'Administration : M. COLLIGNON
M. LEROY
M. JANS

En hommage

à

Monsieur le Professeur J. E. GERMAIN
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de
Chimie de Lille.

A la mémoire de mon père.
Que j'aurais tant aimé connaître

A ma grand-mère

A ma mère

Témoignage de gratitude.

A ma Femme

Toute mon Affection

Ce travail fut effectué au Centre de Carbochimie
de la Faculté des Sciences de Lille.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement
à Monsieur le Professeur J. E. GERMAIN qui a assuré la direction
de nos recherches avec un soin et une compétence que je
n'oublierai jamais.

Qu'il me soit aussi permis de le remercier pour la
confiance qu'il a manifestée à mon égard en m'offrant un poste
d'assistant dans son Service.

Je suis très honoré de la présence de Messieurs
les Professeurs MAUREL & BLANCHARD dans ce Jury. Je les
remercie vivement, ainsi que Monsieur BEAUFILS, pour l'intérêt
qu'ils ont toujours porté à nos séminaires.

Je remercie enfin tous mes camarades de Laboratoire
pour l'esprit d'équipe et l'amitié qu'ils ont su faire régner dans notre
Service.

PLAN

INTRODUCTION

Chapitre I

PARTIE EXPERIMENTALE

- I- Rappel du montage de Mayeux
- II- Modifications pour l'introduction de l'AM.
- III- Catalyseurs

Chapitre II

COMPLEMENTS à l'OXYDATION CATALYTIQUE du BENZENE

- I- Influence de la dilution de la charge catalytique
- II- Effets de parois du réacteur
- III- Rôle du support Alumine

Chapitre III

CINETIQUE de l'OXYDATION CATALYTIQUE de l'AM

- I- Effets de parois du réacteur
- II- Rôle du support alumine
- III- Cinétique de l'oxydation de l'AM sur le cata n°9
- IV- Comparaisons avec les données de la littérature

Chapitre IV

ESSAIS d'OBTENTION d'une PAROI INERTE

- I- Essais de passivation de l'acier inox
- II- Recherche d'une paroi inerte

Conclusions

INTRODUCTION

L'anhydride maléïque est une matière première dans la fabrication des polyesters.

Depuis 1933 on l'obtient industriellement par une oxydation catalytique du benzène en phase vapeur.

Il a fallu toutefois attendre 1952 pour trouver les premiers résultats concernant la cinétique de la réaction : ceux du Suédois Hammar (1).

En 1962, Ioffe et Lioubarskii (2) publient une étude détaillée de l'influence des différents facteurs intervenant dans la réaction : température ; benzène, oxygène, gaz carbonique, oxyde de carbone eau et anhydride maléïque.

D'autres travaux que nous ne pouvons tous citer parurent entre temps (3), (4), (5).

La même étude commença en nos laboratoires vers 1960.

Monsieur Mayeux (6) mettait au point un appareillage destiné à suivre d'une façon entièrement continue et automatique l'oxydation catalytique du benzène en phase vapeur.

En 1964 Monsieur Gaschka (7) expose les premiers résultats cinétiques obtenus sur le catalyseur de base $V_2O_5-MnO_3$ supporté par alumine. Entre autre, il a déterminé l'influence des pressions partielles de benzène et d'oxygène, ainsi que les effets de température.

Benzène	Oxygène	CO ₂	Energie d'activation K cal/mole
$P_{O_2} = 159$	$P_B = 9,5$		de 380° à 400°C E=23,5
$5,06 < P_B < 15,2$	$24 < P_{O_2} < 243$		de 400 ° à 450°C E=16,7
$1 < \text{ordre} < 0$	$1 < \text{ordre} < 0$	ordre 0	cata dilué à 50 %

Toutes les pressions sont exprimées en mmHg.

Il nous fut alors demandé de mettre au point un montage permettant une introduction contrôlée de l'anhydride maléïque.

La raison est qu'il restait à déterminer :

a) l'influence de l'anhydride maléïque sur la vitesse de la réaction d'oxydation du benzène, qui selon Ioffe aurait un effet inhibiteur.

b) La cinétique de l'oxydation du maléïque seul en l'absence de benzène.

Seule cette deuxième étude sera abordée ici car d'autres problèmes ont ralenti la marche de nos recherches :

- les effets de parois dans l'oxydation du benzène et du maléïque.

- le rôle de l'alumine utilisée pour diluer le catalyseur.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

Le montage de base utilisé pour l'étude qui suit est toujours celui de Mayeux.

Pour suivre l'oxydation du benzène nous l'avons repris tel qu'il était. Seul le système d'alimentation a été modifié pour étudier l'oxydation de l'anhydride maléïque.

A- RAPPEL du MONTAGE de MAYEUX (6)

Sans reprendre la description complète de l'appareillage et des techniques opératoires il est toutefois nécessaire d'en rappeler les principales caractéristiques.

La réaction d'oxydation du benzène étant extrêmement rapide il s'impose d'utiliser une méthode dynamique.

L'étude est effectuée sur un réacteur intégral.

La figure 1 schématise l'ensemble de l'appareillage. Nous y trouvons successivement :

1°- Système d'épuration

L'air - d'abord dépoussiéré - est aspiré par un petit compresseur. Le gaz carbonique et les vapeurs condensables sont retenus dans des tours à potasse et à gel de silice.

Deux tubes, l'un rempli de charbon actif, l'autre de tamis moléculaire (Linde A) éliminent les dernières traces,

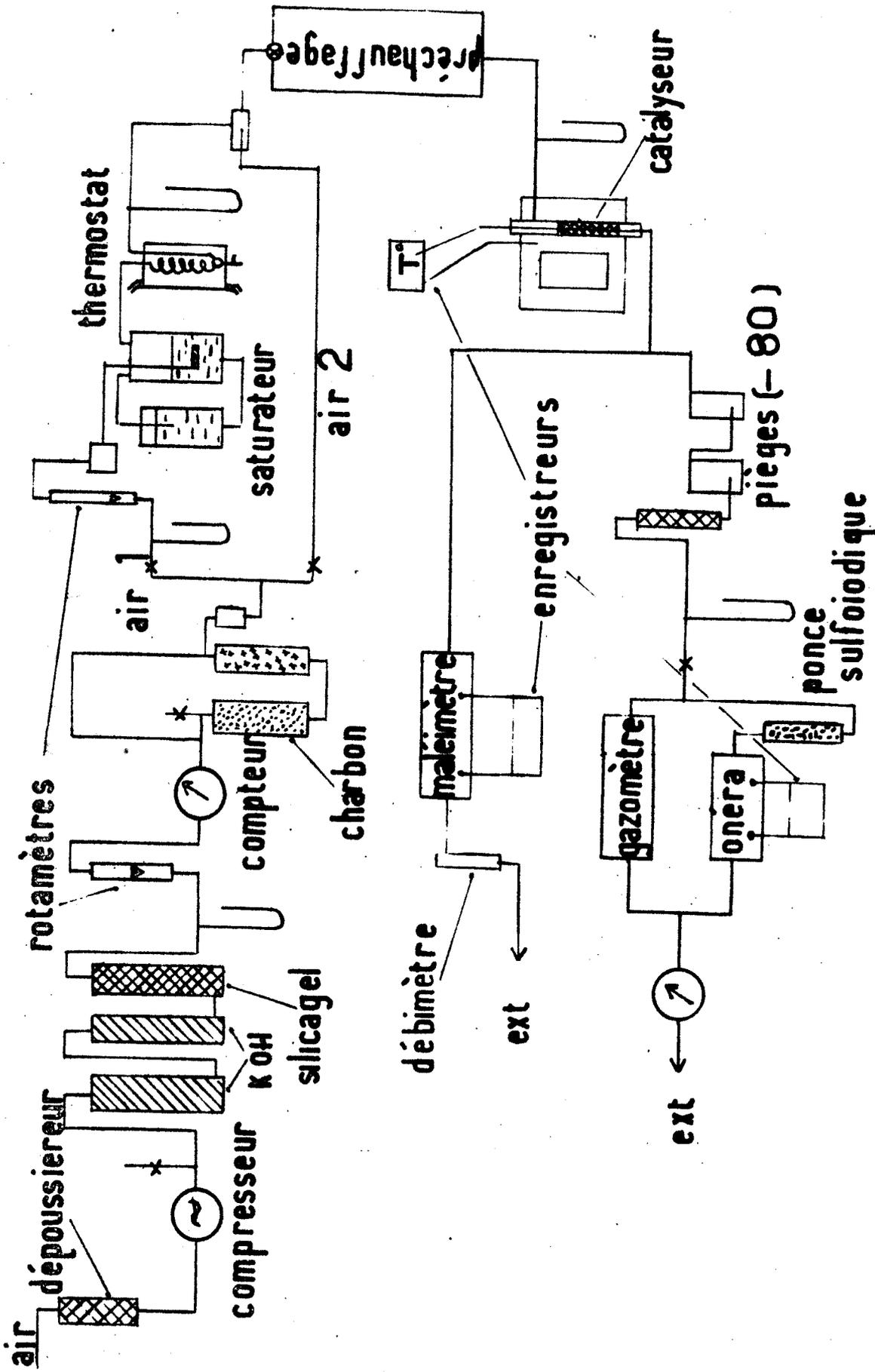


fig. 1 SCHEMA DE L'APPAREIL



2°- Système d'alimentation

Le débit d'air, réglé par une fuite et mesuré par un compteur à gaz sec est alors envoyé dans deux circuit :

a) Un circuit primaire contenant un thermostat-saturateur à niveau constant dont le principe est bien connu (8).

Le débit d'air primaire est mesuré par un rotamètre.

Le débit de benzène est réglé par la température du thermostat et le débit d'air primaire.

b) Un circuit secondaire qui sert à ajuster la dilution

Air
Benzène .

Le mélange air primaire-air secondaire est réalisé dans un venturi.

3°- Le réacteur (Fig.2)

C'est un tube cylindrique en inox ($\varnothing = 14$ mm
($l = 500$ mm.

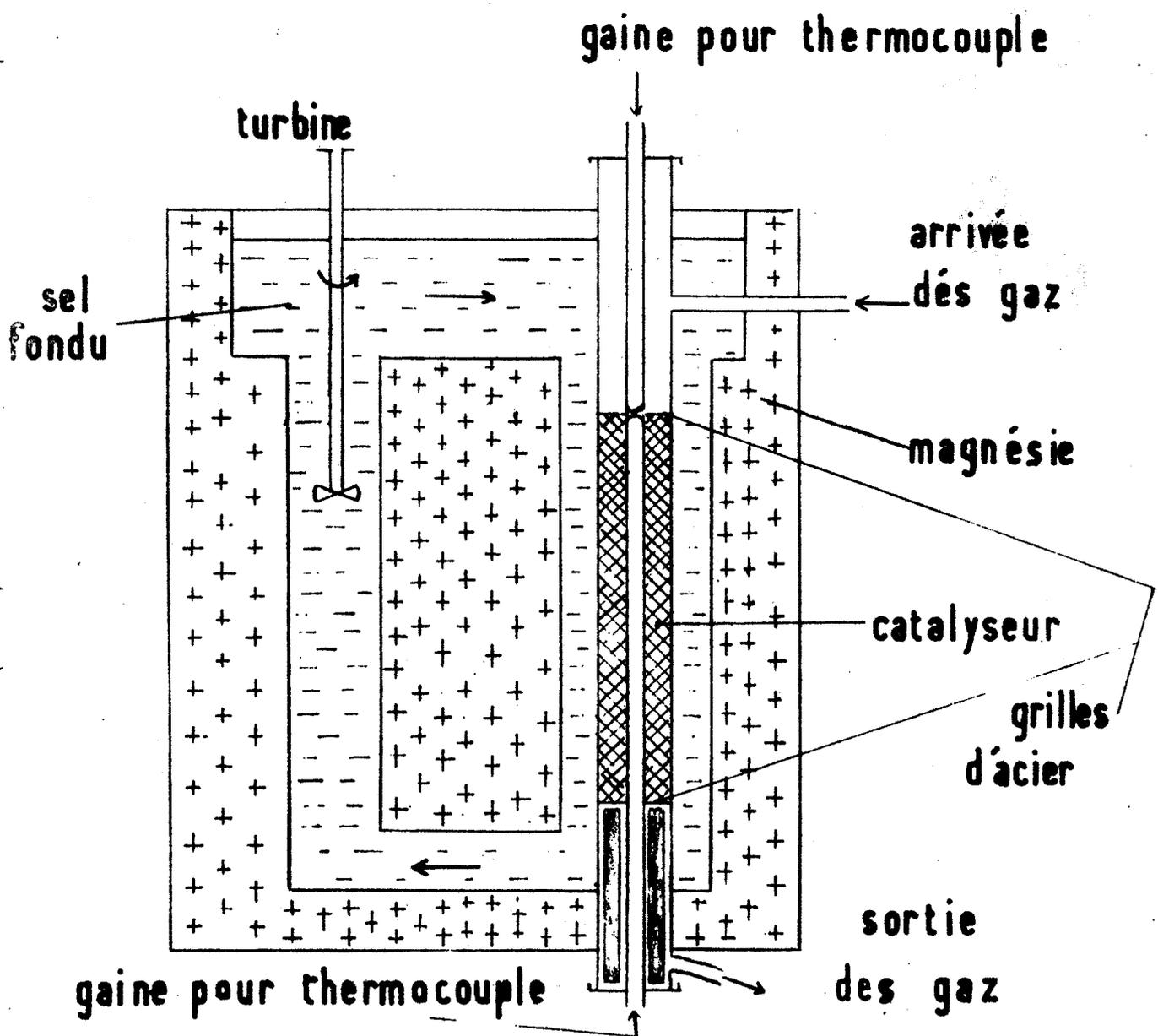
Un circuit de préchauffage peut être éventuellement utilisé.

Le réacteur plonge dans un bain de sel fondu : sel Houghton n°275.

KNO ₃	53 %
NaNO ₃	7 %
NaNO ₂	40 %

Ce sel fond à 149°C il est stable jusque 570°C.

Le bain a la forme d'un U, une turbine de circulation donne au sel fondu une vitesse linéaire très élevée le long



REACTEUR

Fig 2



de la paroi externe du réacteur : ce qui augmente le coefficient de transfert de chaleur. De par sa conception le réacteur est aussi isotherme que possible. Les essais de Gaschka (7) l'ont déjà confirmé.

Le profil de température est mesuré par un thermocouple chromel-alumel logé dans une gaine traversant toute la longueur du réacteur.

Un régulateur-type Sensilab- maintient la température désirée à $\pm 2^\circ$.

La charge de catalyseur est maintenue entre deux grilles en inox.

On dispose ainsi d'un espace libre de 88 cm^3 .

4°- Dosage des Produits de la réaction

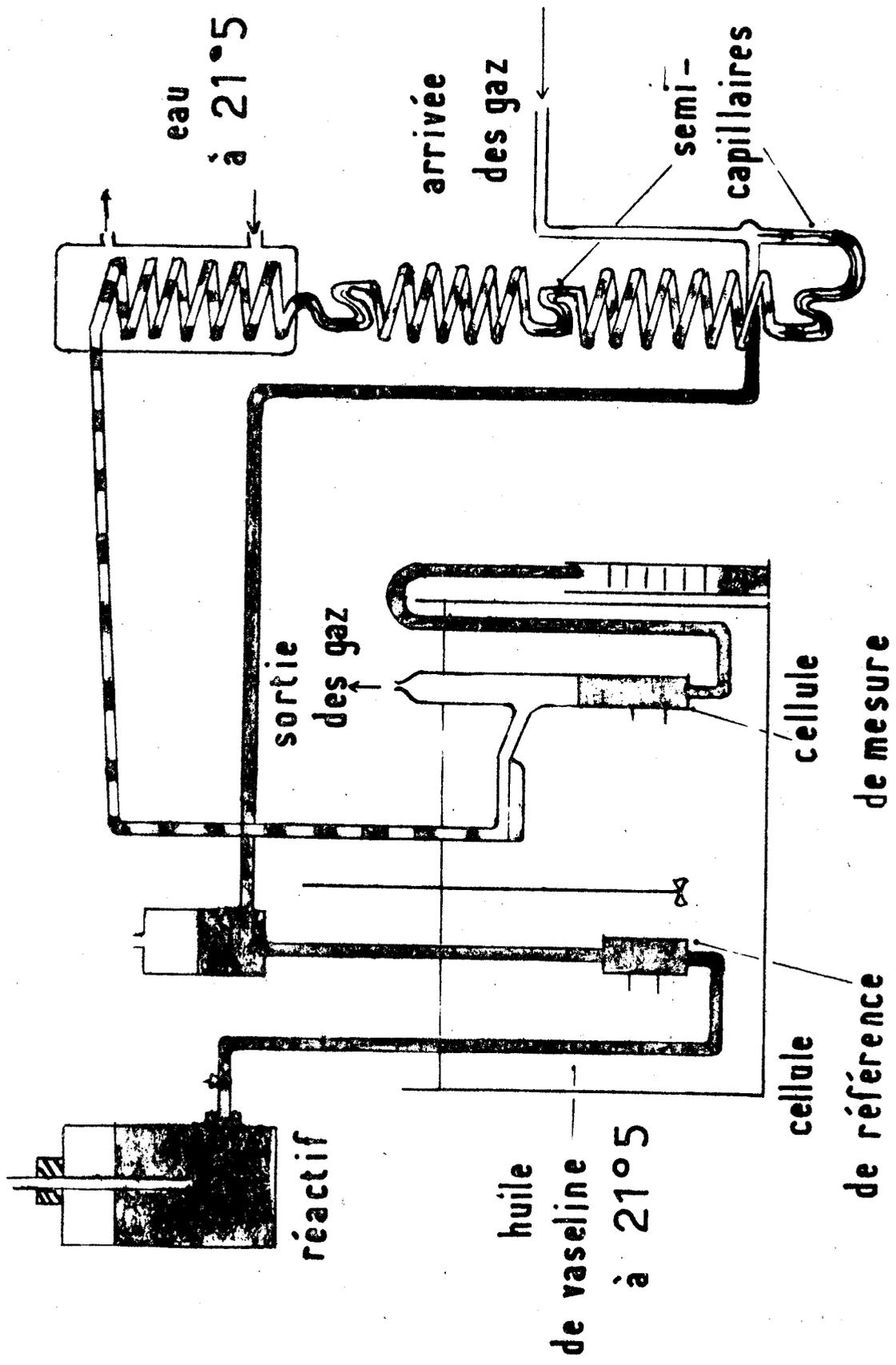
Les seuls produits importants sont l'anhydride maléique (AM), CO et CO_2 . La quinone ne dépasse pas 1 % même pour les faibles temps de contact.

A) Dosage de l'anhydride maléique.

L'AM est dosé par conductimétrie à l'aide d'un "maléïmètre" dont le fonctionnement ressort de la figure (3)

Une fraction des gaz encore chauds se mélange intimement dans le serpentín avec le réactif (eau distillée contenant 0,33 g/l NaCl)

Le débit de réactif est mesuré. Il est maintenu constant par le vase de Mariote. Le réactif traverse d'abord une cellule de référence. Après dissolution de l'AM il passe dans la



MALEIMETRE

fig. 3



cellule de mesure.

Les deux cellules de conductibilité - immergées dans un bain thermostaté d'huile de vaseline - sont incorporées dans un pont de Wheatstone. Un enregistreur mesure le déséquilibre du pont. Une courbe d'étalonnage permet de convertir les mV en mg AM/l de réactif.

Le débit de gaz traversant le "maléimètre" est mesuré par un débitmètre à bulles. Il faut le maintenir constant.

Le dosage de l'AM est donc continu. Un contrôle rigoureux à la soude est toujours possible.

B) Dosage de CO et CO₂

l'AM cristallise dans un piège à air. L'eau de la réaction, le benzène en excès sont retenus dans un piège maintenu à -80 ° C (glace carbonique + acétone).

En fait on dose (CO + CO₂) après oxydation à froid sur ponce sulfiodique de CO en CO₂.

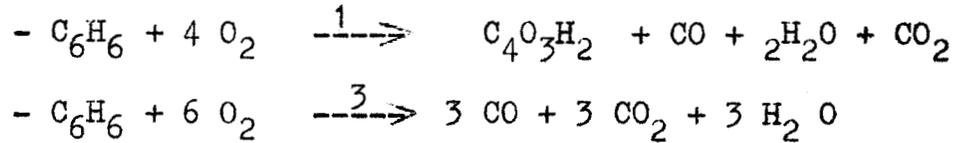
Les gaz traversent alors un analyseur de gaz à rayons infra rouges (Onéra type 80).

L'enregistrement est continu. Une courbe d'étalonnage donne directement le % (CO + CO₂) dans les gaz de sortie.

Remarque : Pour les compositions trop faibles ou trop fortes un gazomètre est prévu qui permet de doser séparément par gravimétrie CO et CO₂ (absorption sur ascarite).

5°- Expression des résultats.

Deux réactions parallèles expriment l'oxydation du benzène :



La réaction 1 est toujours accompagnée d'une réaction parasite qui consomme du maléïque :



- En fait, les rapports CO_2 / CO ne sont jamais égaux à 1

Le principe de la manipulation est de déterminer les TTU, TTG et Rt en fonction du temps de contact.

a) $\text{TTU} = \frac{\text{Benzène transformé en AM}}{\text{Benzène introduit}}$ c'est le taux de transformation utile.

b) $\text{TTG} = \frac{\text{Benzène consommé}}{\text{Benzène introduit}}$ c'est le taux de transformation global, il définit l'activité du catalyseur

c) $\text{Rt} = \frac{\text{Benzène transformé en AM}}{\text{Benzène consommé}} = \frac{\text{TTU}}{\text{TTG}}$

Ce que nous appelons rendement mesure la sélectivité du catalyseur.

En fait nous entendrons par sélectivité : le rendement initial en AM défini par le rapport des vitesses $\frac{V_1}{V_1 + V_3}$ quand $\delta \rightarrow 0$

DETERMINATION des TTU, TTG et Rt

- La détermination du TTU est directe : il suffit de connaître

1°- Le débit horaire du benzène introduit : il dépend du débit d'air primaire et de la température du saturateur.

2°- le débit horaire du maléïque formé : cette indication est fournie par le "maléïmètre".

En fait le maléïmètre donne la concentration en AM dans le réactif il faut donc mesurer les débits horaires du réactif et du gaz ayant traversé la cellule de mesure.

- On ne peut déterminer directement le TTG : on ne dose pas le benzène non oxydé.

- Toutefois, le rendement est facilement accessible : on en déduira le $TTG = \frac{TTU}{Rt}$

Un rapide calcul montre que $Rt = \frac{6}{r + 4}$

en appelant r le rapport des débits molaires de (CO+CO₂) et de l'AM

Le doseur ONERA donne directement le % de (CO + CO₂). En mesurant la quantité de gaz le traversant, la détermination de r, Rt puis TTG est immédiate.

CALCUL du TEMPS de CONTACT

$$\delta = \frac{V}{F} \cdot \frac{273 P}{T \left(1 + \frac{1}{a}\right)}$$

(v = volume libre du lit catalyti-
que en litre
F = débit d'air sec exprimé à 0° C
sous 1 atm. en litre/seconde
p = pression moyenne dans le lit
catalytique (en atm.)
a = dilution $\frac{\text{air}}{\text{benzène}}$

B- MODIFICATIONS POUR L'INTRODUCTION DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE1°- MONTAGE (fig 4)

La seule modification importante consiste en la mise au point d'un thermostat-saturateur adapté à l'introduction de l'AM.

AM (PF = 53° C (Handbook of chemistry and Physics
 (PE = 202° C 44th Edition)

Tableau des pressions partielles en fonction de la température

T°C	44,°	78,7	95	111,8	135,8
PmmHg	1	10	20	40	100

Nous avons retenu la température de 95° C (P = 20 mm Hg

L'air primaire est saturé en AM : il faut maintenir le saturateur entre 150 et 160° C. Un cordon chauffant réglé par un potentiomètre suffit.

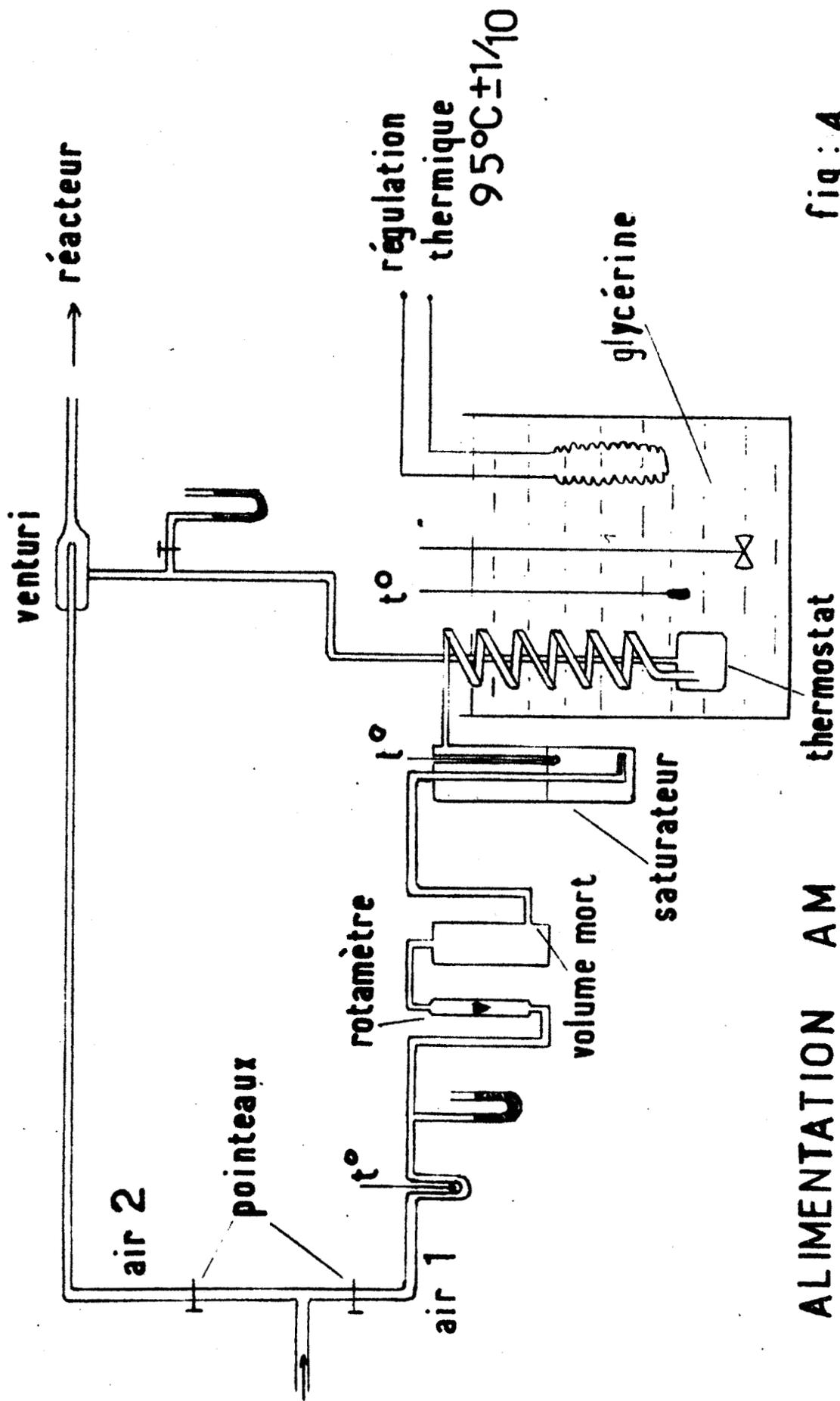


fig : 4

ALIMENTATION AM



Le thermostat constitué par un serpentín en verre est plongé dans un bain de glycérine maintenu à 95°C.

La température du bain est maintenue constante au 1/10ème ° par l'intermédiaire d'un relai et d'un système électronique classique (thyatron).

Les conduites en verre pyrex reliant le saturateur au réacteur sont maintenues à une température voisine de 120°C.

Contrôle du thermostat-saturateur.

Il suffit de brancher le maléimètre à la sortie du saturateur.

Les conditions opératoires sont celles utilisées pour effectuer une manipulation.

Le contrôle est effectué pour des débits d'AM variant entre 2 et 10 g/h.

Débits en 10^2 . moles AM/h

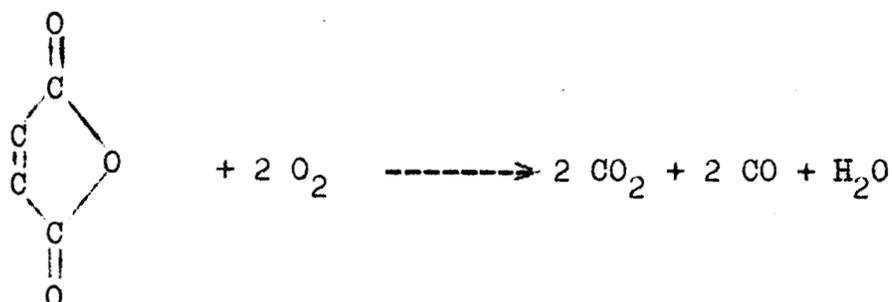
Maléique prévu	2,21	3,09	3,51	4,63	6,25	8,35	10,85
Maléique effectivement introduit	2,19	3,12	3,46	4,58	6,30	8,30	11,1
Ecart (%)	-1%	+1	-1,5	-1,1	+0,8	-0,5	+2

L'écart observé entre, dans le domaine d'erreur des expériences comme viendra le confirmer le calcul d'erreur.

2°- PRINCIPE de la MANIPULATION. CALCULS.

Nous voulons suivre l'oxydation de l'AM. et plus précisément nous voulons déterminer l'influence de la pression partielle d'AM.

La réaction essentielle est, - nous le vérifierons, - une oxydation de l'AM en CO_2 et CO .



en fait le rapport CO_2 sur CO est toujours différent de 1.

La quantité d'AM introduit est connue.

Le maléïmètre permet de doser le maléïque restant.

CO_2 et CO sont dosés par l'appareil infra-rouge ou par gravimétrie.

On peut ainsi définir et atteindre le taux de transformation de deux façons différentes :

$$\begin{array}{l} \text{TTU} = \text{TTG} = \tau \\ \text{avec } \text{TTU} = \frac{\text{AM transformé en } (\text{CO} + \text{CO}_2)}{\text{AM introduit}} \\ \text{et } \text{TTG} = \frac{\text{AM consommé}}{\text{AM introduit}} \end{array}$$

TTU et TTG sont directement accessibles.

$$TTU = \frac{\% (CO_2 + CO) \cdot D_{air}}{4 \cdot D_{AM}} \quad \left\{ \begin{array}{l} D_{Air} = \text{Débit air en moles/h} \\ D_{AM} = \text{Débit AM en moles/h} \end{array} \right.$$

$$TTG = \frac{AM \text{ introduit} - AM \text{ recueilli}}{AM \text{ introduit}} \quad \begin{array}{l} AM \text{ introduit ou recueilli} \\ \text{exprimés en moles/h} \end{array}$$

A partir de TTU ou TTG, on définit la vitesse de la réaction

C'est le nombre de moles d'AM consommées par heure.

$$v = TTG \cdot AM \text{ introduit ou } \boxed{v = TTU \cdot D_{AM}}$$

On parlera aussi d'activité spécifique et d'activité intrinsèque.

- Activité spécifique : Le nombre de moles d'AM consommées par heure et par gramme de catalyseur

- Activité intrinsèque : le nombre de moles d'AM consommées par heure et par m^2 de surface

- Temps de contact : défini comme pour l'oxydation du benzène (p 10) mais on néglige le terme $\frac{1}{a}$ car $a > 100$

- Calculs d'erreurs

a) Erreur sur v définie à partir de TTU

$$v = \% \frac{(CO + CO_2) \times D_{air}}{4}$$

$$\frac{\Delta v}{v} \leq \frac{\Delta(\% CO_2)}{\% CO_2} + \frac{\Delta(D_{Air})}{D_{Air}}$$

$$\leq \frac{2}{100} + \frac{2}{100} \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta v}{v} \leq 4 \%$$

b) Erreur sur TTU

$$\frac{\Delta(\text{TTU})}{\text{TTU}} \leq \frac{\Delta(\% \text{CO}_2)}{\% \text{CO}_2} + \frac{\Delta(D_{\text{Air}})}{D_{\text{Air}}} + \frac{\Delta(D_{\text{AM}})}{D_{\text{AM}}}$$

$$\leq \frac{2}{100} + \frac{2}{100} + \frac{2}{100} = 6 \%$$

c) Erreur sur v définie à partir de TTG

$$v = \text{AM introduit} - \text{AM recueilli} = M_i - M_r$$

$$\frac{\Delta v}{v} \leq \frac{\Delta M_i}{v} + \frac{\Delta M_r}{v}$$

$$\text{or TTG} = \tau = \frac{M_i - M_r}{M_i} = \frac{v}{M_i} \quad \longrightarrow \begin{cases} v = \tau \cdot M_i \\ v = \frac{\tau \cdot M_r}{1 - \tau} \end{cases}$$

$$\frac{\Delta v}{v} \leq \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{\Delta M_i}{M_i} + (1 - \tau) \frac{\Delta M_r}{M_r} \right\}$$

$$\frac{\Delta M_r}{M_r} = \frac{4}{100}$$

$$\text{Pour } \tau = 0,5 \quad \frac{\Delta v}{v} = 8 \%$$

C- CATALYSEUR

Le seul catalyseur utilisé pour cette étude est notre catalyseur n° 9. C'est un dépôt d'oxydes de vanadium ($V_2O_5 - V_2O_4$) et de molybdène M_oO_3) sur grains d'alumine.

Nous utilisons une alumine α électrofondue, donc pratiquement sans porosité. (Réf Alumine Norton SA 203). Le diamètre des grains est compris entre 1,6 et 2,5 mm.

I- Préparation du catalyseur (6) et (7)

a) Préparation de l'oxyde de vanadium à partir de vanadate d'ammonium.

Dans une capsule en porcelaine chauffée au bain-marie, on introduit :

- 2,5 l d'eau distillée
- 80 g de métavanadate d'ammonium.

Pour dissoudre il faut agiter 1 heure à 70°C

Verser lentement - en maintenant à 70° - la solution nitrique.

- { 60 cc d'eau distillée
- { 600 cc d'acide nitrique concentré ($d = 1,42$)

A la fin de l'addition le papier congo doit virer au bleu, sinon on rajoute quelques cc de la solution nitrique.

On porte à l'ébullition pendant une demi-heure. Le papier congo permet encore de contrôler l'excès d'acide nitrique.

On refroidit à 30°C tout en agitant pour maintenir la suspension du précipité, puis on filtre.

On lave alors le gateau de V_2O_5 jusqu'à neutralité des eaux de lavage - 8 à 10 lavages par 300 cc d'eau distillée sont nécessaires. Sécher à l'étuve à 100-120°C.

b) Préparation du catalyseur.

Dans une capsule de quartz de 250 mm, on introduit 1550 cc HCl RP et 312 g d'oxyde de vanadium.

Par chauffage modéré en trois heures, la dissolution est complète. Une goutte de solution évaporée sur une plaque de porcelaine doit laisser une tache bleue.

On ajoute 94 g d'acide molybdique et on concentre le liquide à mi-volume par une douce ébullition (3 heures).

On ajoute alors :

(300 cc d'éthanol (96° pur)
{	300 cc HCl
(300 cc d'eau distillée

puis 2.500 gr d'alundum en grains.

On agite avec une palette et évapore à sec. Vers la fin de l'opération il faut intensifier le brassage, des vapeurs blanches de chlorure d'ammonium se dégagent.

On doit chauffer jusqu'à disparition complète de ces vapeurs (200°c).

Après refroidissement, le catalyseur est tamisé pour éliminer les fines. Il se présente sous forme de grains de 1,6 à 2,5 mm de couleur verte et contenant environ 8% d'oxydes de vanadium.

Les principaux oxydes obtenus sont : $V_2O_5 - V_2O_4 - MoO_3$

II- Dosage du catalyseur

1) Dosage de V_2O_5 (6)

On réduit V^{5+} à l'état de V^{4+} en milieu acide (H_2SO_4 , H_3PO_4) par le sel de Mohr en présence de diphénylamine sulfonée comme indicateur

2) Dosage de V_2O_4 (9)

On oxyde V^{4+} à l'état de V^{5+} en milieu acide (H_2SO_4) ($1,5 < pH < 2$) et à chaud ($t^\circ = 50^\circ C$) par une solution de permanganate titrée.

3) Dosage de MnO_3 (10)

On réduit Mn^{6+} à l'état de Mn^{3+} par une colonne de Jones (zinc amalgamé).

La solution est ensuite recueillie dans une solution de sel ferrique et titrée par le permanganate.

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

Remarque 1

Nous avons dosé V_2O_5 et V_2O_4 dans l'oxyde de vanadium obtenu à partir du métavanadate d'ammonium :

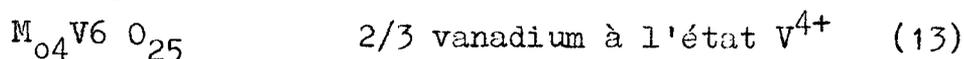
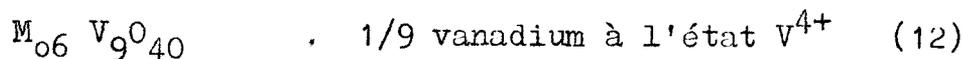
$$\left\{ \begin{array}{l} \% V_2O_5 = 98,5 \\ \% V_2O_4 = 1,7 \end{array} \right.$$

Remarque 2

Simard et Stéger (II) ont montré que V_2O_5 et V_2O_4 n'étaient pas les seuls oxydes présents. Ils ont trouvé un oxyde

de formule $V_2O_{4,34}$ ($V_{12}O_{26}$)

Pour des catalyseurs plus riches en M_o ($\frac{M_o}{V} = \frac{2}{3}$) plusieurs formules globales sont proposées selon le pourcentage de vanadium à l'état V^{4+}



Résultats : pourcentages pondéraux.

	Al_2O_3	V_2O_5	V_2O_4	M_oO_3	$\frac{V_{4+}}{V \text{ total}}$	% molaire de M_oO_3 des oxydes
CATA n° 7	87,44	8,17	1,71	2,68	17,3	25,3
CATA n° 8	87,96	7,72	1,59	2,73	17,1	24,6
CATA n° 9	86,92	8,74	1,70	2,64	16,3	24

Les catalyseurs sont encore caractérisés par leur aire spécifique.

Monsieur Bonnelle a effectué ce travail dans nos laboratoires par la méthode B.E.T. gravimétrique (thermobalance).

CATA n° 8 $1,79 \text{ m}^2/\text{g}$

CATA n° 9 $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$

Support alumine $0,34 - 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

CHAPITRE IICOMPLEMENTS A L'OXYDATION CATALYTIQUE DU BENZENEI- INFLUENCE de la DILUTION de la CHARGE CATALYTIQUE

Monsieur Gaschka avait montré que la sélectivité était spécifique du catalyseur. Indépendamment des pressions partielles de benzène et oxygène, elle restait voisine de 70 %.

L'étude cinétique fut effectuée avec un catalyseur dilué à 50 % à l'aide de support.

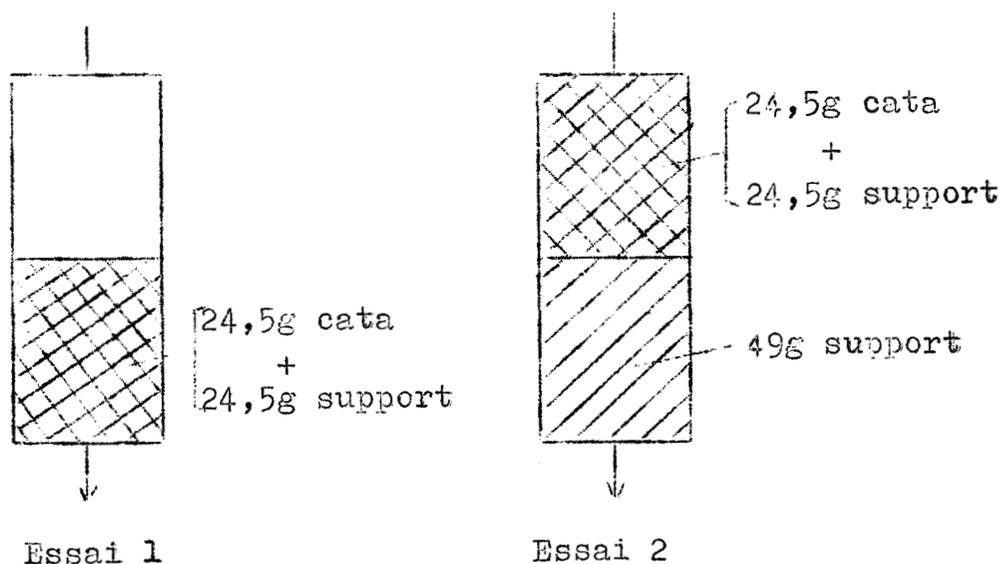
En modifiant la dilution du catalyseur, l'activité et la sélectivité étaient modifiées comme le montre le tableau suivant

% de catalyseur (en poids)	TTU maximum	Activité mole benzène/h.g	Sélectivité
68,5	57,5	1,110 . 10 ⁻³	70
50	56	1,059 . 10 ⁻³	70
25	39	0,970 . 10 ⁻³	55

Des considérations thermiques peuvent expliquer les différentes activités, en effet la température du lit catalytique croît avec la concentration en catalyseur.

Toutefois, la sélectivité ne devrait pas varier, sauf si le diluant est catalytiquement actif.

L'expérience suivante va le confirmer



Dans un premier essai le réacteur contient le catalyseur dilué à 50 % (24,5 g cata + 24,5 g Support).

Dans un second essai, une autre prise du même catalyseur est aussi diluée à 50 % (24,5 g cata + 24,5 g Support), mais la partie inférieure du réacteur contient 49 g Support.

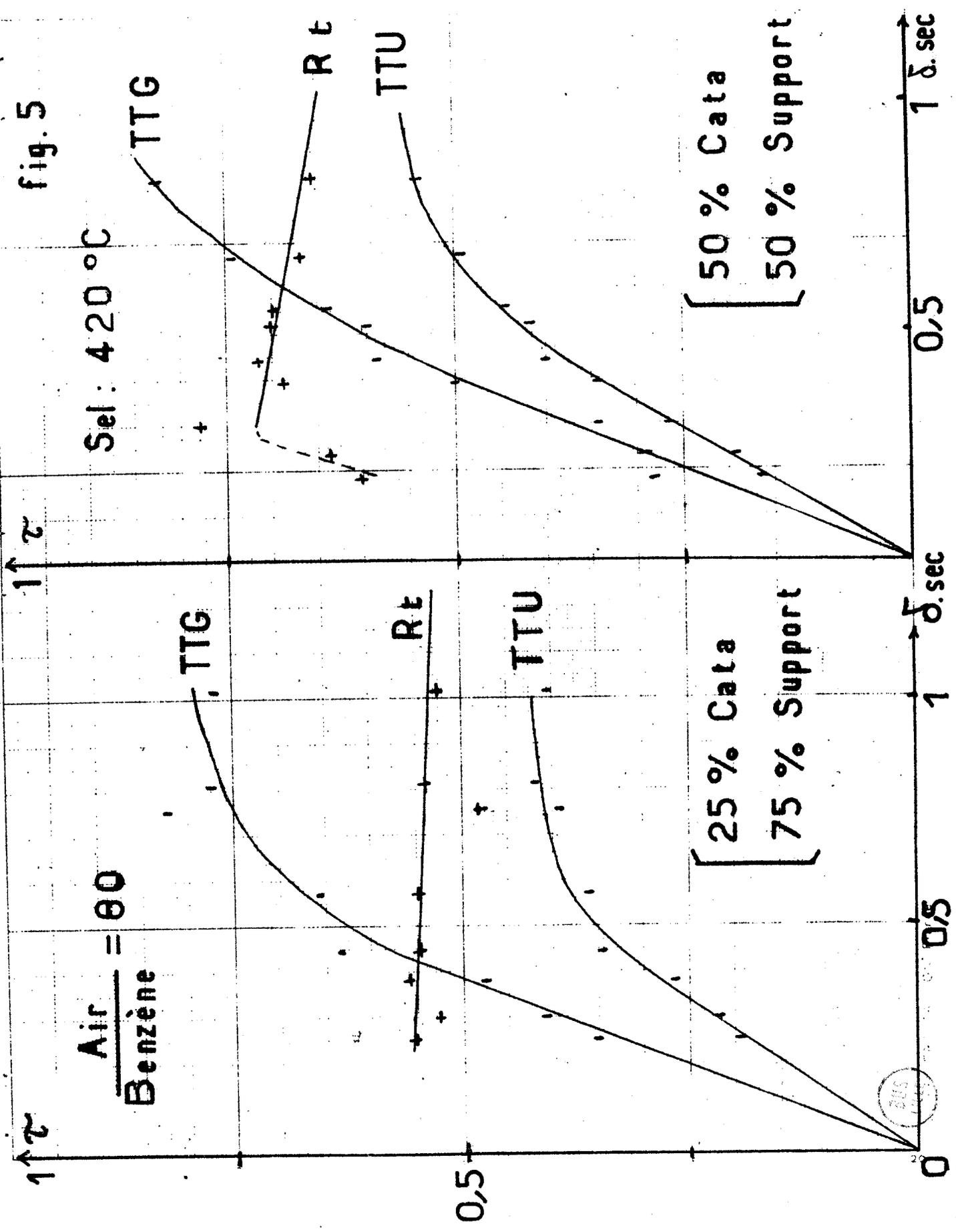
Une telle répartition doit mettre en évidence le rôle du support.

De plus, lors des deux essais nous devons obtenir le même gradient de température le long du lit catalytique, donc la même activité.

Conditions opératoires :

- Température du sel : 420°C
- Rapport $\frac{\text{Air}}{\text{Benzène}} = 80$
- Catalyseur n° 9
- Une prise de catalyseur neuve dans les deux cas.

fig. 5



Résultats

La figure (5) montre l'évolution des TTG, TTU et Rt en fonction du temps de contact.

	Activité spécifique moles/h.g	TTU maximum	Sélectivité
Essai 1	$1,01 \cdot 10^{-3}$	56 %	70
Essai 2	$1,01 \cdot 10^{-3}$	42 %	55

Remarque : Calcul de la sélectivité

On porte sur un graphique TTU en fonction de TTG. Par extrapolation quand $TTG = 1$ le TTU exprime la sélectivité (voir fig.6).

a) L'activité exprimée en moles de benzène consommées par heure et par gramme de catalyseur reste constante pour les deux dilutions.

Le support serait donc inerte vis à vis de l'oxydation du benzène.

b) La sélectivité "chute" encore comme l'avait observé Gaschka.

L'oxydation du maléïque serait donc favorisée par le support.

100 TTU.

Fig:6

+ Essai 1

• Essai 2

→ S = 70%

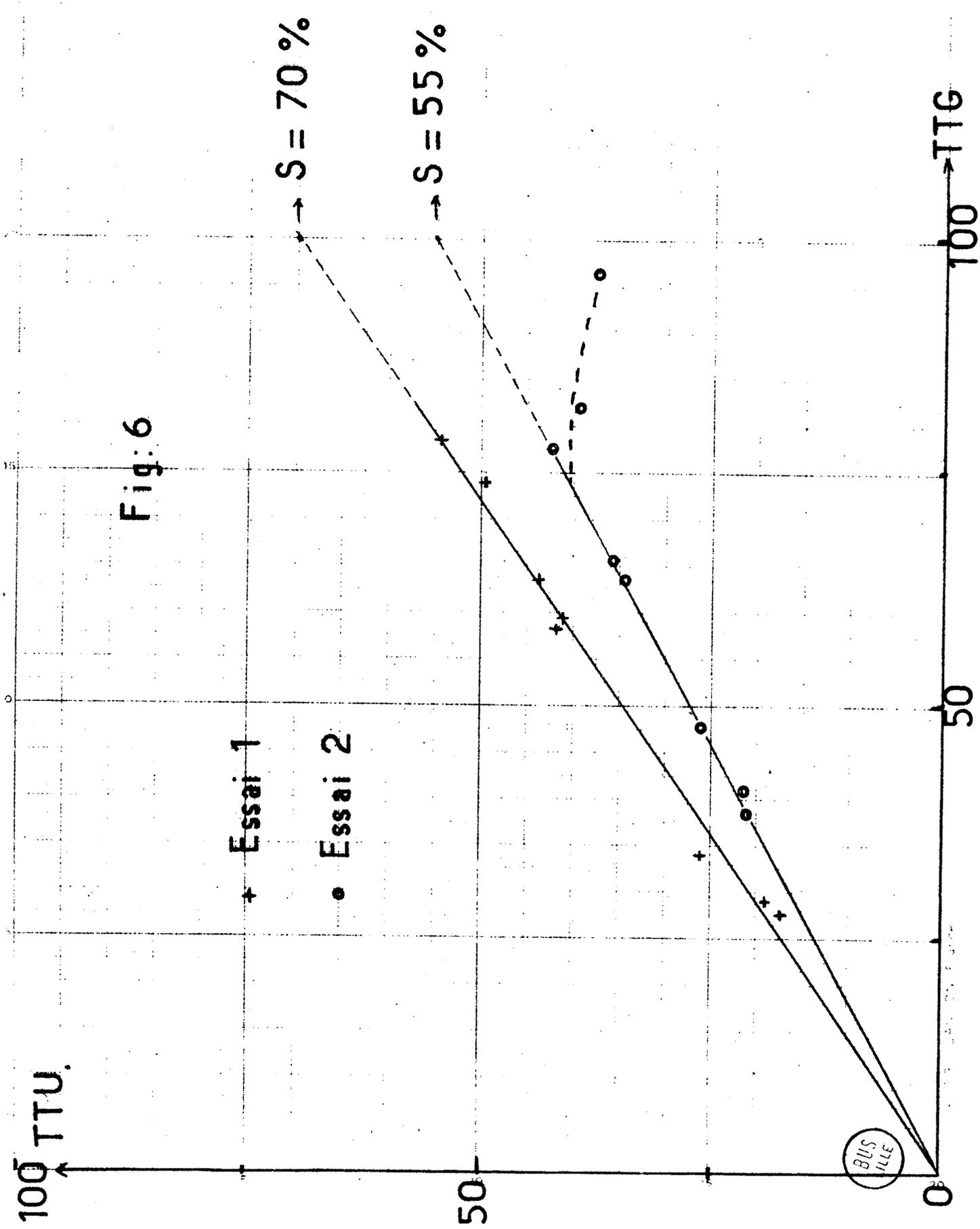
→ S = 55%

100 TTG

50

0

BUS
VILLE



Une étude directe par injection contrôlée de maléïque sur le support viendra confirmer ce résultat.

Remarque théorique

Il faut noter que le fait de consommer du maléïque sur le support ne suffit pas à expliquer la baisse de sélectivité.

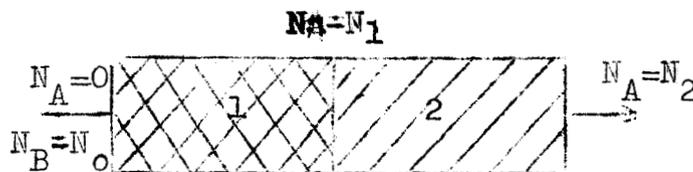
Le calcul suivant montre que la sélectivité resterait constante si la réaction d'oxydation du maléïque sur le support était d'ordre 1.

On peut imaginer que le réacteur est formé de deux réacteurs en série :

- Réacteur 1 : contenant le catalyseur dilué à 50 %
- Réacteur 2 : contenant le support seul

Seul le réacteur 1 sert pour la première expérience

Pour étudier la 2ème expérience on utilise les réacteurs (1) + (2)



Nous utilisons pour le calcul les conventions suivantes :

- Indice A pour le maléïque
- Indice B pour le benzène.

N : débits en moles/heure

F : débit total gazeux en litre par heure. Il est constant

(A) ou (B) concentration en moles/litre

$$\text{d'où } N_B = F (B) \quad N_A = F (A)$$

à l'entrée de (1)

$$\left\{ \begin{array}{l} N_A = 0 \\ N_B = N_0 \\ (B)_0 \text{ et } F \text{ sont connus } (F \neq \text{Cte}) \\ N_0 = F (B)_0 \end{array} \right.$$

$$\text{à la sortie de (1)} \quad N_1 = N_0 \cdot (TTU)_1$$

$$\text{à la sortie de (2)} \quad N_2 = N_0 \cdot (TTU)_2$$

Pour un élément de volume dV du réacteur 2 :

$$- d N_A = v \cdot dV \quad (1)$$

Si la réaction d'oxydation du maléïque est d'ordre n ,
la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k(A)^n = k \left(\frac{N_A}{F} \right)^n$$

en reportant dans (1), il vient : $- d N_A = k \frac{N_A^n}{F^n} \cdot dV$

$$\text{soit } - \frac{dN_A}{N_A^n} = \frac{k dV}{F^n}$$

En intégrant à l'ensemble du réacteur (2) :

$$\int_{N_1}^{N_2} - \frac{dN_A}{N_A^n} = \frac{k \cdot V}{F^n} \quad (2)$$

Si $n = 0$

l'expression (2) devient : $N_1 - N_2 = kV$

$$\text{soit : } N_0 \left[\begin{array}{l} (TTU)_1 - (TTU)_2 \\ (TTU)_1 - (TTU)_2 \end{array} \right] = kV.$$

$$= \frac{kV}{F(B)_0}$$

En se rappelant que $Rt = \frac{TTU}{TTG}$ il vient :

$$Rt_1 - Rt_2 = \frac{kV}{F(B)_0} \cdot \frac{1}{TTG}$$

Si $\frac{1}{F} \rightarrow 0$ $F(B)_0 \cdot TTG \rightarrow$ activité du cata = A
et le rendement se confond avec la sélectivité S

$$\text{d'où } S_2 = S_1 - \frac{kV}{A}$$

Dans ce cas la sélectivité est bien modifiée.

Si $n = 1$

l'expression 2 devient : $\text{Log } \frac{N_1}{N_2} = \frac{kV}{F}$

$$\text{Soit } \text{Log } \frac{(TTU)_1}{(TTU)_2} = \frac{kV}{F}$$

$$\text{d'où } \frac{(TTU)_1}{(TTU)_2} = e^{\frac{kV}{F}}$$

$$\text{Si } \frac{1}{F} \rightarrow 0 \quad e^{\frac{kV}{F}} \rightarrow 1$$

$$\frac{(TTU)_1}{(TTU)_2} \rightarrow 1$$

$$\frac{Rt_1}{Rt_2} \rightarrow 1 \quad \text{alors } \underline{S_2 = S_1}$$

Dans ce cas la sélectivité resterait constante, même si l'alumine détruit le maléique.

CONCLUSION :

L'ordre de la réaction d'oxydation du maléïque sur le support ne peut être 1.

Il est nul ou fractionnaire entre 0 et 1.

II- EFFETS de PAROIS du REACTEUR dans l'OXYDATION du BENZENE

Il s'agit avant tout d'une vérification.

Nous savons déjà que le benzène résiste très bien au cracking.

On peut de même exclure la possibilité d'une réaction homogène en phase gaz dans le réacteur vide.

A 610°C Donald et Grover (14) ont montré que la conversion du benzène n'atteint que 0,5 % en CO, les autres intermédiaires décelables n'existent qu'à l'état de traces (0,05 en phénol).

Nous allons vérifier ici, dans des conditions moins sévères, que le réacteur en inox ne favorise aucune réaction de surface.

Montage expérimental.

Le taux de transformation s'avère si faible qu'on ne peut plus utiliser le conductimètre pour doser les acides formés.

A la sortie du réacteur nous branchons un simple piège à carboglace. (-80°).

Le gaz carbonique formé est dosé par gravimétrie : nous faisons des prises de gaz de 10 l. CO_2 est absorbé par de l'amiante sodée.

Les essais durent 2 heures. Dans la trappe on recherche les produits éventuels tels que anhydride maléïque, quinone, phénol.

Conditions opératoires.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sel } 420^{\circ}\text{C} \\ \frac{\text{Air}}{\text{Benzène}} = 80 \end{array} \right.$$

On suit le taux de transformation du benzène en fonction du temps de contact des gaz dans le réacteur vide.

Le volume libre est ici le volume du réacteur soit 88 cm^3

Le débit d'air est réglé pour les différents essais entre 40 et 65 Nl/h. ; au delà le taux de transformation n'est plus mesurable.

Résultats

1°- Il ne se forme pas de maléïque, ni aucun autre acide décelable.

2°- Les quinones et CO sont à l'état de traces.

3°- La réaction essentielle est une oxydation du benzène en CO_2

Il faut toutefois préciser que le taux de transformation du benzène en CO_2 (TTU) n'atteint que 0,5 % pour le temps de contact maximum de 2,9 sec.

Conclusion

L'effet des parois sur le benzène est tout à fait négligeable dans la détermination des activités catalytiques.

Remarque

L'utilisation du réacteur est normalement prévue avec un circuit de préchauffage.

Ce circuit, - non représenté sur la figure, - est plongé dans le bain de sel.

Il constitue un volume mort très important (1.438 cm^3) et peu accessible.

L'utilisation du circuit de préchauffage a donné les mêmes résultats en ce qui concerne la composition des produits.

Toutefois le taux de transformation atteint ici 3 %.

Effet de Parois ? Réaction homogène ? Nous n'en savons rien.

Par la suite ce circuit de préchauffage ne sera pas utilisé.

III- ROLE du SUPPORT ALUMINE dans l'OXYDATION du BENZENE

Rappelons qu'il s'agit d'une alumine α électrofondue, donc pratiquement sans porosité. (Alumine Norton SA 203.)

L'aire spécifique est de l'ordre de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cette alumine a un double rôle dans la catalyse maléïque :

a) Rôle de support

Le dépôt de phase active sur alundum confère au catalyseur de remarquables qualités thermique et mécanique.

Il n'était pas dans notre intention d'étudier l'effet de support c'est-à-dire l'influence du support sur la formation de la phase active, donc sur l'activité du catalyseur. Une telle étude ne pourrait être effectuée qu'en suivant les différents stades d'élaboration du catalyseur.

b) Rôle de diluant catalytique

Le catalyseur supporté est généralement dilué à 50 % en poids à l'aide d'alumine.

Cette précaution permet - outre l'obtention de faibles temps de contact - un abaissement considérable du "mur de chaleur".

L'étude précédente vient de montrer que le support, - par la suite nous entendrons toujours par là le diluant, - intervenait nécessairement dans l'oxydation de l'anhydride maléïque. Il semble par contre n'avoir aucune action sur le benzène.

Nous allons d'abord vérifier directement ce dernier résultat.

Partie expérimentale.

Nous conservons le montage déjà utilisé pour étudier l'effet de parois.

Les produits sont "trappés" dès la sortie du réacteur dans un piège à carboglace.

Le gaz carbonique est toujours dosé par infra-rouge ou gravimétrie.

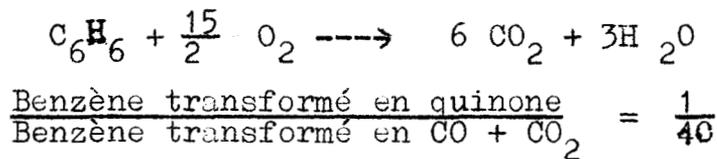
Conditions opératoires :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sel } 420^{\circ}\text{C} \\ \frac{\text{Air}}{\text{Benzène}} = 80 \\ \text{Charge introduite : } 88 \text{ cm}^3 \text{ support seul} \end{array} \right.$$

Résultats

Il ne se forme pas d'anhydride maléïque, ni aucun autre acide. On observe des traces de quinone et d'oxyde de carbone.

La réaction principale est une oxydation du benzène en gaz carbonique :



Le taux de transformation reste inférieur à 0,6 % pour le temps de contact maximum accessible avec notre appareillage : 2,1 sec. (pour un débit d'air total égal à 30 Nl/h)

Conclusion

Ces résultats sont identiques aux précédents.

L'écart entre l'activité des parois et celle des (parois + support) entre dans le domaine d'erreur des expériences.

Avec ou sans catalyseur le support n'est donc nullement responsable de l'oxydation du benzène.

Ce résultat vient d'être confirmé par une récente publication (12) : des essais à blanc effectués, jusqu'à 420° sur alundum n'ont fait apparaître aucune réaction.

En résumé, nous avons montré dans ce chapitre que l'alundum utilisé comme diluant catalyse l'oxydation totale du maléïque, mais n'a aucun effet dans celle du benzène, ce qui explique la baisse de la sélectivité lorsque le catalyseur est fortement dilué de support.

CHAPITRE IIICINETIQUE de l'OXYDATION CATALYTIQUE de l'ANHYDRIDE MALEIQUE

L'anhydride maléïque n'est pas l'étape finale de l'oxydation du benzène.

La réaction secondaire consomme une partie du maléïque :



Notre étude cinétique se limitera à la détermination de l'ordre par rapport au maléïque.

Pour nous placer dans des conditions identiques à celles de l'oxydation du benzène il faut utiliser le catalyseur de base $V_2O_5 - MoO_3$ dilué à 50 % avec le support alumine.

Le problème se complique d'un effet des parois qui, ici ne sera pas négligeable.

Nous verrons le rôle du support dans l'oxydation du maléïque.

PRINCIPE de l'ETUDE CINETIQUEa) Méthode des vitesses initiales

Nous utilisons la méthode classique des vitesses initiales. A température constante, pour une dilution Air donnée - ce qui fixe la pression partielle d'AM, on mesure le ^{AM} taux de transformation du maléïque en fonction du temps de contact.

Chaque manipulation donne une vitesse v exprimée en moles AM consommées par heure.

La vitesse initiale, - normalement extrapolée à temps de contact nul, - est ici la moyenne des vitesses obtenues pour les points situés sur la partie rectiligne de la courbe $\tau = f(\delta)$

On répète l'opération pour différentes pressions partielles à la même température.

Si n est l'ordre de la réaction

$$v = k p^n$$

n est la pente de la droite $\log v = f(\log p)$

b) Cas particulier de notre étude cinétique

L'activité obtenue sera toujours une activité globale due au catalyseur, au support et aux parois.

Nous utilisons le catalyseur dilué avec le support.

Pour ce, il est nécessaire de faire, au préalable, une série d'essais à blanc pour déterminer l'activité des parois en fonction de la pression partielle d'AM

Une étude isolée est prévue pour déterminer le rôle du support seul.

PARTIE EXPERIMENTALE

Il s'agit d'injecter l'anhydride maléïque.

Nous utilisons le montage de Mayeux modifié.

Nous avons déjà défini les TTU et TTG, le principe de la manipulation et des dosages (Chap. I page 12).

I- EFFET des PAROIS du REACTEUR

Le réacteur propre et vide est maintenu à 420°C. On a éliminé toute trace de catalyseur par lavage à l'acide sulfurique dilué, puis rinçage à l'eau.

La dilution $\frac{\text{Air}}{\text{AM}}$ est fixée à 150 ; la pression partielle d'AM est alors voisine de 5mm Hg, c'est le maximum obtenu lors de l'oxydation du benzène sur le catalyseur n° 9.

Les débits varient de 50 à 150 NL/ heure. On porte sur un même graphique TTU et TTG en fonction du temps de contact.

a) Mise en évidence.

Le réacteur consomme dans ces conditions $0,94 \cdot 10^{-2}$ moles AM par heure. Les courbes TTU et TTG sont expérimentalement confondues. L'activité est constante dans la zone de débits utilisés.

On ne peut admettre un tel résultat sans en connaître la cause.

Il faut d'abord éliminer l'hypothèse d'une mauvaise alimentation de l'AM. Le principe du thermostat-saturateur est applicable à l'injection de l'AM : nous l'avons vérifié.

Il s'agit alors de savoir si nous avons affaire à un effet de parois ou à une réaction homogène en phase gaz.

Il existe un moyen bien simple de régler le problème : augmenter la surface de contact gaz-parois. L'activité doit croître s'il s'agit d'un effet de parois.

Pour cette expérience le réacteur est rempli de grains d'inox de composition identique à celle du réacteur. Les conditions opératoires restent les mêmes : sel à 420°C dilution 150.

La consommation en maléïque passe alors de 0,94 à $2,48 \cdot 10^{-2}$ moles AM par heure. Le taux de transformation atteint 90 % pour un temps de contact inférieur à la seconde.

L'effet de parois est manifeste. Nous reviendrons plus tard sur son origine.

Remarque

Nous pouvons comparer les activités intrinsèques du réacteur et des grains.

Il s'agit du même inox : 18-10 sans molybdène, à bas pourcentage de carbone. (Réf. Ugine NS 22 S)

Nous connaissons la surface interne du réacteur :
 $2,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$

Il suffit de calculer l'aire spécifique des grains. On les assimile à des petits cylindres dont on calcule la surface, il ne reste plus qu'à compter environ 300 grains et les peser.

L'aire spécifique ainsi déterminée est de l'ordre de $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{g}$. Le réacteur contenait 347 g Inox.

	Surface en m^2	Activité en moles AM/h	Activité intrinsèque moles AM/ hm^2
Réacteur	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$0,94 \cdot 10^{-2}$	0,355
Grains	$15,3 \cdot 10^{-2}$	$2,48 - 0,94 = 1,54 \cdot 10^{-2}$	0,10

L'écart ne change rien aux conclusions déjà tirées. D'abord l'aire spécifique n'est connue que très approximativement, et surtout ces grains obtenus par cisailage présentaient de nombreuses arêtes vives : l'état de surface est alors très différent.

b) Etude en fonction de la pression partielle d'anhydride maléïque

Nous nous proposons de faire une série d'essais à blanc (réacteur vide) pour les pressions partielles qui nous intéressent.

La température du réacteur est maintenue à 420°C .

Résultats1) Activité

Dilution	P_{AM} en mm Hg	Activité en moles AM/heure
150	5,06	$1 \cdot 10^{-2}$ --> Activité intrinsèque = 0,378
180	4,22	$0,920 \cdot 10^{-2}$
250	3,04	$0,753 \cdot 10^{-2}$
300	2,53	$0,665 \cdot 10^{-2}$

Remarque Pour la dilution 150 nous avons conservé la valeur $1 \cdot 10^{-2}$ qui correspond à une étude plus détaillée que la précédente (paragraphe a)

2) La réaction

Expérimentalement TTU et TTG sont toujours confondus. L'écart observé est assez faible pour entrer dans le domaine d'erreur des expériences.

Pour ces différentes pressions partielles, le rapport $\frac{CO_2}{CO}$ reste voisin de 12.

En conclusion, la réaction essentielle est bien une combustion du maléïque principalement en CO_2

II- ROLE du SUPPORT ALUMINE

Cette étude - isolée - avait pour but de vérifier directement, - par injection d'anhydride maléïque, - le rôle catalytique du support dans l'oxydation du maléïque.

Le support est toujours l'alumine α électrofondue.

Le calcul nous a montré (Chap. précédent) que la réaction ne pouvait être d'ordre 1.

Si l'ordre est zéro, la vérification est rapide : la vitesse doit rester constante indépendamment des pressions partielles d'AM.

Conditions opératoires

{ Sel : 420°C
 { Réacteur chargé de 88 cm³ support
 { Dilution variable

Résultats

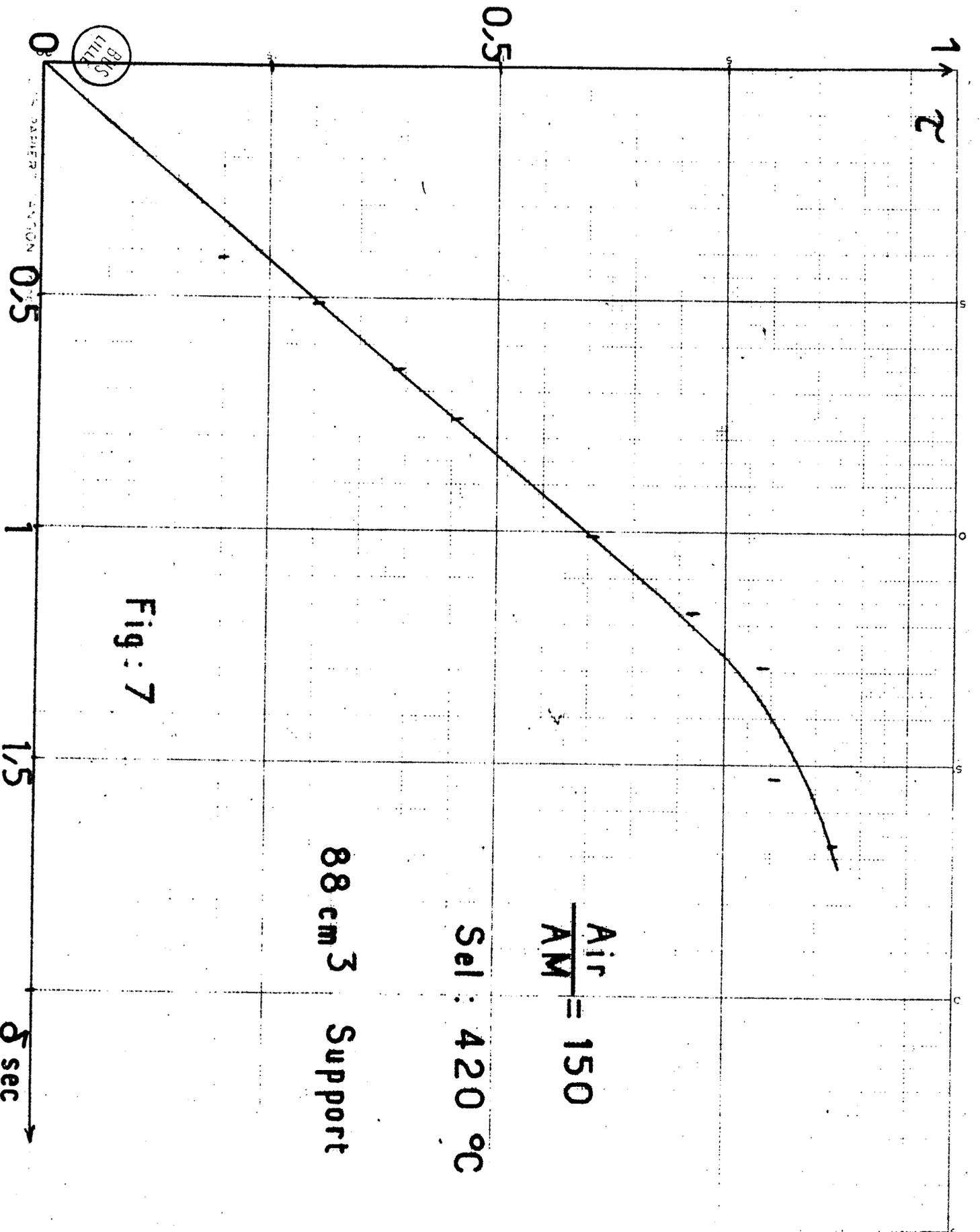
a) Dilution 150

La réaction essentielle est toujours une oxydation de l'AM en CO₂.

Le rapport $\frac{CO_2}{CO}$ reste supérieur à 30

La figure (7) montre l'évolution du taux de transformation en fonction du temps de contact.

Dilution	vmoles/h	Activité spécifique moles/h.g	Activité intrinsèque moles/h.m ²
150	0,18.10 ⁻²	0,18 .10 ⁻⁴	0,36.10 ⁻⁴



Dans ce tableau, nous avons retranché l'activité due aux parois. ($v = 1 \cdot 10^{-2}$ moles/h)

On peut comparer les activités intrinsèques du support alumine et de l'acier inox constituant les parois.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Support} & a = 0,36 \cdot 10^{-4} \text{ moles/h m}^2 \\ \text{Parois} & a = 0,378 \text{ moles/h m}^2 \end{array} \right.$$

$\frac{a \text{ Parois}}{a \text{ support}} \approx 10.000$

b) Autres dilutions

Les essais furent effectués dans l'ordre suivant, sur la même charge de support.

Dilution	v moles/h
150	$0,18 \cdot 10^{-2}$
180	$0,51 \cdot 10^{-2}$
130	$0,79 \cdot 10^{-2}$

Il en ressort que l'activité de l'alumine augmente au cours du temps.

Nous n'avons pas trouvé d'explication valable pour interpréter ce phénomène.

Conclusion

Ces résultats montrent bien le rôle catalytique du support

L'évolution du solide ne permet pas de préciser l'ordre

Il n'était pas dans notre intention d'approfondir la recherche cinétique avec l'alumine.

III- CINÉTIQUE de l'OXYDATION de l'AM sur le CATA n° 9

Le montage et les conditions opératoires sont toujours les mêmes : sel à 420°C.

Le réacteur contient { 49,5 g cata n° 9
{ 49,5 g support

Résultats

1°- Réaction

Il s'agit toujours d'une oxydation de l'AM en CO et CO₂ sans intermédiaires stables. En effet :

a) TTU = TTG

L'écart expérimental entre dans le domaine d'erreur des expériences.

b) La seule erreur possible serait de doser avec l'AM d'autres acides.

En fait, la courbe de neutralisation du mélange (recueilli à la sortie du réacteur) tracée au pH mètre est rigoureusement identique à celle d'une solution étalon de maléïque.

C) Chromatographie.

Enfin, une étude par chromatographie confirme encore que le produit solide recueilli à la sortie du réacteur ne contient que l'anhydride maléïque n'ayant pas réagi.

Nous avons estérifié ce produit par la méthode classique méthanol + H₂ SO₄ (15)

L'opération effectuée sous reflux dure vingt quatre heures.

L'étude sur chromatographie en phase gaz (colonne di n décyl phtalate sur chromosorb R à 15 % en poids) met en évidence un seul pic intéressant : pic 3 (fig 8)

- pic 1 : chloroforme servant de solvant aux **esters**
- pic 2 : impureté du chloroforme (éthanol)
- pic 3 : maléate de méthyle.

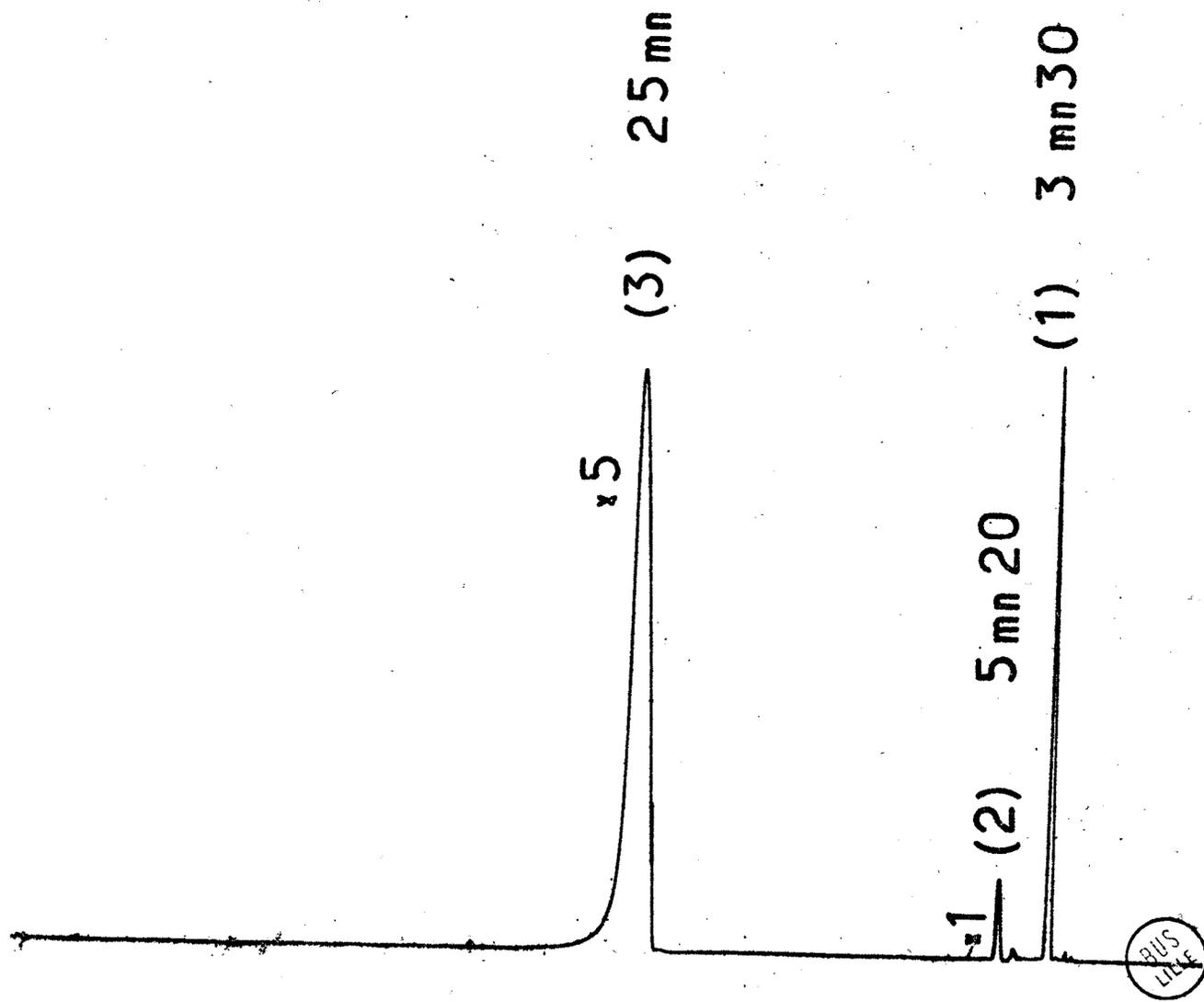
La bibliographie (16) confirme que ce pic correspond bien au maléate : le mode opératoire suivi pour estérifier ne permet pas la formation du fumarate de méthyle.

2°- Activités

Le tableau suivant donne les différentes activités du (catalyseur + support) pour les dilutions étudiées.

L'effet de parois est déjà retranché pour chaque dilution

Fig. 8



Dilution	($10^2 \cdot v$) en moles AM/h	Activité spéci- fique (m/h.g. 10^4)	Activité intrinsèque $10^4 \cdot m/h \cdot m^2$
150	0,425	0,86	0,536
180	0,285	0,576	0,36
250	0,241	0,487	0,304
300	0,196	0,396	0,247

Nous avons porté sur une même courbe - fig (9) - les activités (en moles AM/h) du (cata + parois), des parois seules et enfin l'activité du catalyseur obtenue par différence. En abscisse la pression partielle d'AM

Nous constatons que la courbe du bas est une droite: la vitesse d'oxydation du maléïque est proportionnelle à la pression partielle d'AM.

Conclusion

La réaction d'oxydation de l'AM sur le catalyseur $V_2O_5-M_2O_3$ dilué à 50 % à l'aide d'alumine est d'ordre 1 par rapport à l'anhydride maléïque.

IV- COMPARAISONS AVEC les DONNEES de la LITTERATURE

Nous n'avons trouvé aucune référence concernant les effets de parois et de support dans l'oxydation du maléïque.

$10^2 \cdot V$ moles AM/h

fig: 9

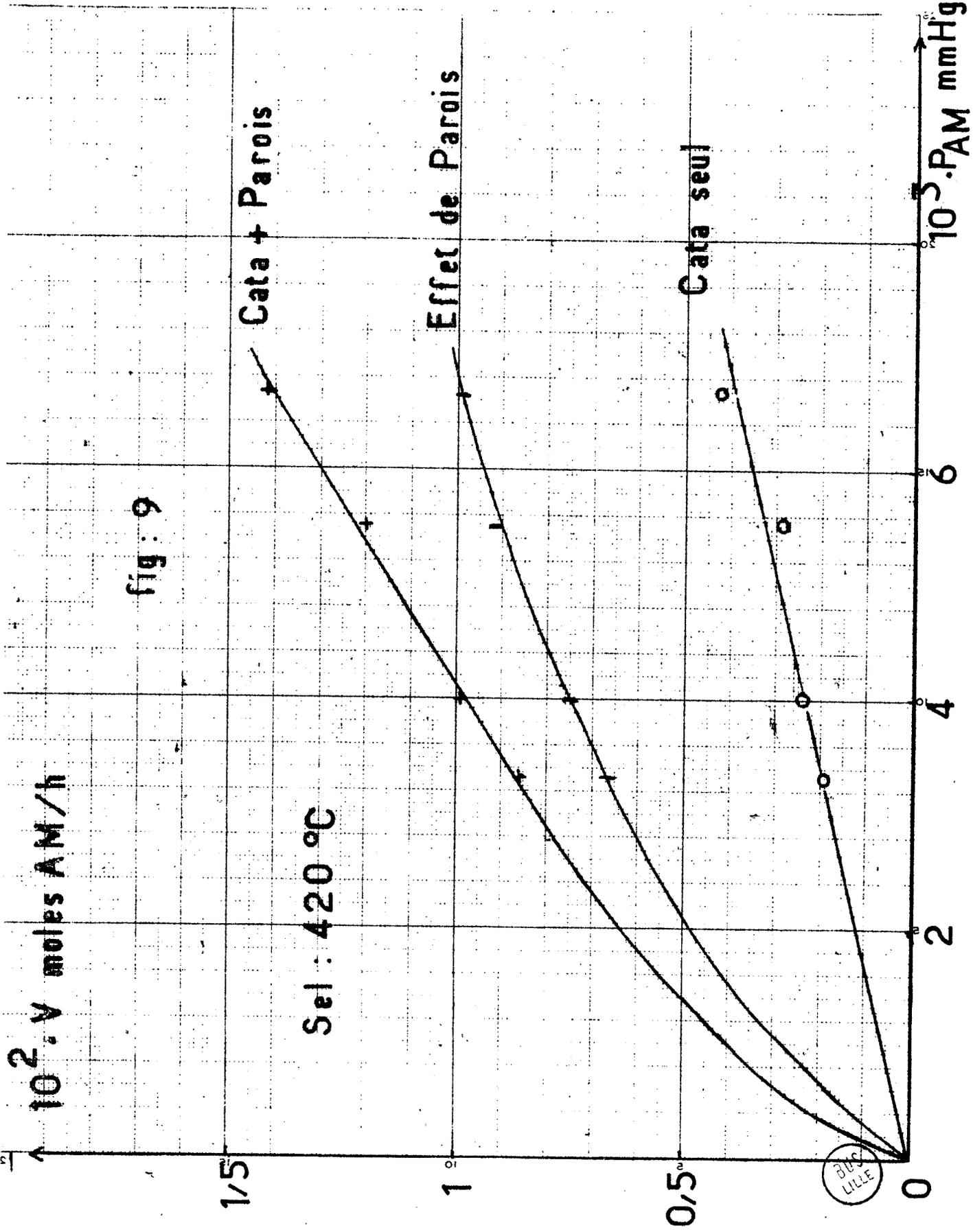
Sel: 420 °C

Cata + Parois

Effet de Parois

Cata seul

$10^5 \cdot P_{AM}$ mmHg



Par contre l'étude cinétique de l'oxydation catalytique de l'AM a déjà fait l'objet de plusieurs publications.

Une étude complète a été effectuée par Ioffe (17) à l'aide d'un réacteur différentiel.

Il utilise le catalyseur de base $V_2O_5 - MoO_3$ promu par l'anhydride phosphorique.

Le tableau suivant (fig10) représente l'ensemble de ses résultats cinétiques. Toutes les pressions sont exprimées en mm Hg.

AM	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
360 à 460°	420°	420°	420°	420°
P _{O₂} = 120	P _{AM} = 6	P _{AM} = 6	P _{AM} = 6	P _{AM} = 6
1,53 < P _{AM} < 13,6	20,4 < P _{O₂} < 320	34 < P _{CO₂} < 366	25,5 < P _{CO} < 405	15,3 < P _{H₂O} < 264
Ordre 1	Ordre 0	Ordre 0	Ordre 0	Ordre 0

Hammar, Steger et Holsen ont étudié l'influence de l'anhydride maléique ainsi que les effets de la température.

Auteur	Catalyseur	Ordre par rapport AM	Energie d'activation (Kcal par mole)
Hammar (17)	$V_2O_5-M_2O_3$	1	28 ± 4
Holsen (17)	V_2O_5	1	8 -9 de 325 à 375°C 13 -14 de 275 à 450°C
Steger (17)	$V_2O_5-M_2O_3$ Ag_2O	0	16
Notre tra- vail	$V_2O_5-M_2O_3$ sur alumine	1 $P_{O_2} = 159$ mm Hg $2,53 < P_{AM} < 5,06$ mmHg	
Ioffe (17)	$V_2O_5-M_2O_3$ + P_2O_5 sur corindon	1 $P_{O_2} = 120$ mm Hg $1,53 < P_{AM} < 13,6$ mm Hg	12,5

Remarque

Holsen observe une cassure sur le graphique d'Arrhénius $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ vers 375°.

Il explique ce résultat par un début de pyrolyse de l'anhydride maléïque.

En présence de benzène le résultat serait différent

- Ioffe obtient l'ordre 0,78 par rapport AM
- Butler et Weston (18) trouvent que l'oxydation du maléïque est négligeable jusque TTG = 25 %.

En résumé, nous avons montré dans ce chapitre que :

- les parois d'acier inoxydable du tube à catalyse ont une activité considérable dans la destruction de l'AM ;

- l'alundum est aussi actif mais dans un rapport 10.000 fois plus faible par unité de surface ;

- le catalyseur n° 9 $V_2O_5-MoO_3$ déposé sur alundum a une activité à peine supérieure à l'alundum

CHAPITRE IV

ESSAIS d'OBTENTION d'une PAROI INERTE

L'effet des parois de l'acier inoxydable est trop important pour continuer notre étude cinétique.

L'idée première était de trouver une méthode chimique simple et rapide permettant de passiver la surface interne du réacteur

En fait le plus efficace sera d'utiliser un autre réacteur conçu à partir d'un métal que l'on sait inerte vis à vis de l'oxydation de l'anhydride maléïque.

I- ESSAIS de PASSIVATION de l'INOX

1- Méthode chimique

Un brevet belge (19) paru en 1964 nous apprenait que deux méthodes de passivation par dépôt donnaient des résultats satisfaisants dans le cas des aciers doux.

L'un ou l'autre procédé appliqué à l'oxydation catalytique du propylène en acroléine abaisse considérablement l'effet catalytique du fer.

a) Revêtement de phosphate métallique

Avant d'appliquer le procédé au réacteur et son circuit de préchauffage nous allons l'essayer sur des grains d'inox.

Nous connaissons déjà l'activité intrinsèque de ces grains déterminée à 420°C pour la dilution $\frac{\text{Air}}{\text{AM}} = 150$ (Cf Chap. III)

Après l'essai de passivation, les grains : 30 cm³, sont à nouveau introduits dans le réacteur ; on mesure alors la nouvelle activité dans les mêmes conditions que précédemment.

Mode opératoire

Les grains sont immergés dans une solution d'acide phosphorique à 25 % en volume.

L'opération dure 3 heures à température ambiante, ou bien une demi-heure à 60°C.

Résultats

Par réaction chimique avec la surface on obtiendrait un revêtement de phosphate de fer.

En fait pour l'inox utilisé le dépôt est irrégulier ou instable car : l'activité n'est pratiquement pas modifiée :

	Avant traitement	Après traitement
Activité intrinsèque des grains (moles AM/h. M2)	0,1	0,088

La méthode est abandonnée.

b) Revêtement d'antimoine métallique

Le procédé est toujours appliqué à des grains d'inox.

Mode opératoire

Solution aqueuse contenant { 7% en poids de trioxide d'anti-
moine
(50% de soude

Les grains restent immergés une demi-heure à 150°C.

Résultats

Les grains sont devenus **gris foncé** : il y a dépôt.

Lors des premiers essais dans le réacteur à 420°C, la passivation est totale ; l'activité des grains est nulle. On n'observe que l'effet de parois du réacteur.

En fait le dépôt n'est pas stable : à chaque manipulation l'activité des grains augmente jusqu'à atteindre sa valeur initiale avant traitement.

On pourrait espérer un résultat meilleur en augmentant l'épaisseur du dépôt. Il est toutefois peu probable que l'on puisse maintenir une passivation totale et stable dans le temps.

L'application du procédé au réacteur et circuit de préchauffage serait une opération trop longue et hasardeuse pour espérer la renouveler régulièrement avec succès.

2°- Méthode électrochimique

La cause de l'effet de parois est probablement la présence de traces de fer abandonnées en surface lors de l'usage de l'acier inoxydable.

Un polissage électrolytique permettrait sinon d'éliminer le fer en surface, au moins d'obtenir une surface lisse que l'on sait bien moins active.

Principe et mode opératoire

Le polissage électrolytique de l'inox est une opération courante.

Nous avons utilisé une méthode mise au point dans le service de Mr Le Professeur Montariol.

La pièce à polir est montée en anode dans un bain contenant

- Acide acétique : 1500 cc.
- Acide perchlorique à 65 % : 600 cc.

Tension continue : 30 à 40 volts

Densité de courant : 12 A/ dm²

L'opération dure une minute.

Il suffit de remuer légèrement la pièce, la quantité d'électrolyte permet de maintenir la température inférieure à 25°C.



Pour des raisons techniques nous avons choisi - comme pièce à polir - une tige d'inox cylindrique. (L = 50 cm : ϕ = 10 mm).

La qualité de l'inox est toujours celle du réacteur(NS 22S)

La cathode idéale est dans ce cas un cylindre coaxial dont la surface est au moins cinq fois supérieure à celle de l'anode

Résultats

La pièce ainsi polie est d'un brillant parfait. L'observation au microscope ne laisse plus trace des défauts mécaniques dus à l'étirage. Toutefois, même après plusieurs essais, il est impossible d'empêcher la formation de "trous" microscopiques dus à un arrachement exagéré de matière ; mais leur densité sur la tige reste très faible.

Influence du polissage électrolytique sur l'activité catalytique de l'inox

Les conditions opératoires restent les mêmes :

Sel : 420° C

$\frac{\text{Air}}{\text{AM}} = 150$

La tige non polie est d'abord introduite dans le réacteur.

L'activité mesurée est une activité globale : effet de paroi + tige.

L'effet de paroi est connu pour ces températures et dilutions, on obtient par différence l'activité de la tige.

Après polissage la même tige est essayée dans le réacteur. La nouvelle activité est mesurée dans les mêmes conditions.

	Tige non polie	Tige polie
Activité (en moles AM/h)	$0,36 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \cdot 10^{-2}$
Activité intrinsèque moles AM/h . m ²	0,23	0,121

Conclusions

a) L'activité intrinsèque de la tige est plus faible que celle du réacteur.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Réacteur : } A = 0,378 \text{ moles AM/h} \cdot \text{m}^2 \\ \text{Tige : } A = 0,23 \text{ moles AM/h} \cdot \text{m}^2 \end{array} \right.$$

Il s'agit pourtant du même inox NS 22S sans M₀

Il existe en fait deux causes d'erreur pour expliquer cet écart :

1°- Imprécision sur l'activité de la tige ; cette activité est la différence de deux mesures indépendantes ;

2°- La gaine du thermocouple était supprimée pour introduire la tige

b) Après polissage électrolytique l'activité de l'inox a baissé de moitié.

Ici encore le résultat n'est pas suffisant pour envisager un polissage électrolytique du réacteur.

II- RECHERCHE d'une PAROI INERTE

Nous avons d'abord pensé à un métal noble. Avant de la déposer sur la surface interne du réacteur, il importait de vérifier son efficacité.

Les essais sont réalisés avec l'argent : dépôt d'Ag sur carborundum (catalyseur formol).

Une charge de 44 cm^3 est introduite dans le réacteur. Nous maintenons les conditions habituelles : Sel : 420°C
 $\frac{\text{Air}}{\text{AM}} = 150$

Le résultat est contraire à ce que l'on attendait : le taux de transformation du maléïque atteint 95 % pour un temps de contact inférieur à la seconde.

Remarque : Le résultat n'est pas surprenant si on se rappelle que l'argent est, - à cette température, - un catalyseur d'oxydation de l'éthylène.

Essais avec l'aluminium.

Dans les conditions d'oxydation du benzène, un réacteur en aluminium ne pourrait que se recouvrir d'une pellicule d'alumine.

L'activité intrinsèque de l'alumine est, - nous l'avons vu, - négligeable devant celle de l'inox.

Les essais sont effectués avec des grains d'aluminium. Ce sont de petits cylindres obtenus par découpage de tiges ($\phi = 2\text{mm}$, $l = 2\text{ mm}$)

La surface accessible représentée par l'ensemble des grains est $0,104\text{ m}^2$. Le calcul a déjà été effectué pour les grains d'inox.

Conditions opératoires

Sel : 420° C

$\frac{\text{Air}}{\text{AM}} = 150$

Le réacteur contient 67 cm^3 de grains d'aluminium.

Résultats :

L'activité observée est toujours l'activité totale : parois en inox + grains d'alu. Il faut retrancher l'effet de parois.

Nous comparerons l'activité de l'aluminium à celle de l'inox

	Activité en moles AM/h	Activité intrinsèque m/h . m ²
Réacteur vide	$1 \cdot 10^{-2}$	$37,8 \cdot 10^{-2}$
Réacteur + alu	$1,16 \cdot 10^{-2}$	
Alu seul	$0,16 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$

On voit que le rapport des activités intrinsèques

$$\frac{\text{Inox}}{\text{Alu}} = 25$$

En fait, l'écart entre l'activité du réacteur vide et l'activité du réacteur chargé d'aluminium est à peine supérieur au domaine d'erreur des expériences.

Il est plus que probable que $\frac{-\text{Inox}}{\text{Alu}} \geq 25$

Un réacteur en aluminium conviendrait, l'effet des parois sera alors négligeable devant la réaction catalytique.

Essais avec le duralumin Réf : AU 4G

Les conditions opératoires sont toujours les mêmes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sel : } 420^{\circ}\text{C} \\ \frac{\text{Air}}{\text{AM}} = 150 \end{array} \right.$$

charge introduite dans le réacteur : $0,0837 \text{ m}^2$ grains de duralumin

Résultats

	v moles AM/h	Activité intrinsèque moles AM/h/ m ²
Réacteur + duralumin	1,11	
Duralumin seul	0,11	$1,31 \cdot 10^{-2}$

Le rapport $\frac{\text{Inox}}{\text{Dural}} = 29$

On ne peut conclure que le Dural est plus inactif que l'alu

Il s'agit là d'un ordre de grandeur.

Seule la construction d'un réacteur en aluminium ou duralumin permettra de déterminer avec précision l'effet de paroi.

Les résultats sont suffisamment encourageants pour mettre en oeuvre une telle construction.

CONCLUSIONS

Les effets de parois du réacteur en acier sont négligeables vis-à-vis de l'oxydation catalytique du benzène.

Il en est de même pour le support de catalyseur : l'alumine électrofondue.

Par contre ces mêmes parois et le "support" favorisent l'oxydation de l'anhydride maléïque, l'acier inox étant environ 10.000 fois plus actif que l'alundum.

La réaction d'oxydation de l'anhydride maléïque sur catalyseur $V_2O_5-MoO_3$ dilué à 50 % à l'aide d'alumine est d'ordre 1 par rapport au maléïque.

Pour supprimer les effets de parois sur l'anhydride maléïque, nous préconisons l'utilisation d'un réacteur en aluminium (ou duralumin).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G.B. Hammar. Svensk Kemisk Tidskrift, 1952, 5, 165.
- 2 - I.I. Ioffe et A. G. LIOUBARSKI, Kin. i. Kat ; 1962, 3, 261.
- 3 - J.N. Holsen, Thèse, Washington University, 1954
- 4 - P. Mars, Thèse, Université de Delft, 1958
- 5 - J.K. Dixon, J. E. Longfield, Catalysis, Vol. 7, p. 183.1960
(P.H. Emmet ; éd.)
- 6 - A. Mayeux, Thèse, Université de Lille 1963.
- 7 - F. Gaschka, Thèse, Université de Lille 1964.
- 8 - J.E. Germain, J. Bigourd, J.P. Beaufiles, B. Gras et L. Ponsolle
Bull. 1961, p 1504
- 9 - L. Ducret, Ann. chim. Acta, 1947, 1, 135
- 10 - L. Ducret, Bull., 1945, 10, 334
- 11 - G.L. Simard, J.F. Stager, R.J. Arnott et A. Siegel, Ind Engng
Chem. 1955, 47, 1424
- 12 - B. Dmuchowsky, M. C. Freerks, E.D. Pierron, R.H. Munch et F.B.
Zienty, J. Catalysis, 1965, 4, 291
- 13 - R.H. Munch; P.D. Pierron, J. Catalysis, 1964, 3, 406
- 14 - Donald et Grover, Spécial suppl. to Chem. Engng. 1954, 3
- 15 - Y. Moreaux, Thèse, Université de Lille, 1964
- 16 - John R. Long (to Wingfoot Corp) Brevet US, 1945, 2, 370, 055
- 17 - I.I. Ioffe et A. Lioubarski, Kin. i. Kat, 1963, 4, 294
- 18 - J.D. Butler et B.G. Weston, J. Catalysis, 1963, 2, 8
- 19 - Distillers Co Ltd (par F.C. Newman et C.J. Brown)
Brevet Belge, 1963, 633024

