

50376
1966
26

Année 1966

Ex clau du prêt

50376
1966
26

N° d'ordre : 60

THESE présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L' UNIVERSITE DE LILLE
pour obtenir le titre de
DOCTEUR 3ème CYCLE

Mention : Chimie de la Houille

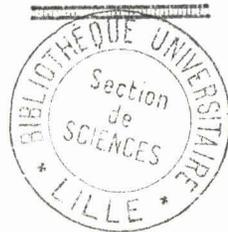
par

JACQUES GARIN

Licencié ès Sciences

Sujet :

DEMETHYLATION DU TOLUENE PAR LA VAPEUR D'EAU EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR



Soutenue le 22 10 1966, devant la Commission d'examen

M. GERMAIN Président
M BeauFils }
M Blanchard } Examineurs

A Mon Maître, Monsieur le Professeur GERMAIN
qui a dirigé et inspiré ce travail,
qu'il trouve ici l'expression de
ma profonde gratitude

A Mes Parents

Je remercie Messieurs
qui ont bien voulu discuter et juger ce travail.

Aux Houillères du Bassin du Nord et du
Pas-de-Calais qui m'ont appuyé matériellement, je
tiens à adresser mes vifs remerciements.

Ceux-ci sont aussi acquis à mes camarades
de Laboratoire et particulièrement à Monsieur DESGUERRE
pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

P L A N

	<u>Page</u>
Introduction	1
Chapitre I - Mode opératoire	2
- Généralités	
- Montage utilisé	
- Analyse des produits	
- Calcul des grandeurs caractérisant la réaction lors d'un essai	
- Estimation de la précision des mesures	
- Normalisation des vitesses expérimentales	
Chapitre II - Etude des catalyseurs (Ni/Al ₂ O ₃) (Ni/K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃)	16
- Généralités	
- Résultats expérimentaux	
- Conclusion	
Chapitre III - Etude du catalyseur (Ni/Cr ₂ O ₃ /K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃)	20
- Généralités	
- Encrassement lors d'essais de longue durée	
- Variation du TTG et du R ^t avec le temps de contact	
- Régénération du catalyseur	
- Conclusion	
Chapitre IV - Etude de la cinétique de la réaction	27
- Principe	
- Etude du catalyseur (Ni/Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	
- Etude du catalyseur (Ni/Cr ₂ O ₃ /K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃)	
- Conclusion	
Conclusion	46

Liste des notations utilisées

m	masse du catalyseur en grammes .
F ₀	le débit de gaz à l'entrée du réacteur .
N ⁰	les flux molaires à l'entrée du réacteur .
n ⁰	nombre d'atomes-grammes de carbone entrant dans le réacteur par unité de temps .
N	les flux molaires à la sortie du réacteur .
n	nombre d'atomes-grammes de carbone sortant du réacteur par unité de temps .
P	les pressions particelles .
V	le volume apparent du catalyseur .
S	le temps de contact .

En outre, nous utilisons les indices suivants :

A	azote .
B	benzène .
E	eau .
T	toluène .
g	produits récupérés dans la phase gaz .
l	produits récupérés dans la phase liquide .
s	carbone déposé sur le catalyseur .

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

Les procédés de désalkylation des hydrocarbures aromatiques sont l'objet de beaucoup d'attention ces dernières années.

Les recherches se sont orientées dans diverses directions. Des procédés purement thermiques, catalytiques, en présence d'hydrogène ou de vapeur d'eau, sous des pressions élevées ou à la pression atmosphérique, ont été expérimentés (1) (2) (3).

La déméthylation du toluène par la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à la pression atmosphérique est étudiée notamment par les Allemands (4), les Français et les Russes (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12).

Les publications sont assez peu nombreuses, les seules études cinétiques connues furent réalisées par Balandin (13).

Au Centre de Carbochimie on s'est aussi intéressé à ce procédé de déméthylation sur divers catalyseurs (Métal/Alumine). En particulier le catalyseur (Nickel/Alumine) a permis de mettre en évidence les effets stabilisateurs de l'oxyde chromique et promoteur du carbonate de potassium (14).

Dans le cadre de cette recherche, nous avons étudié :

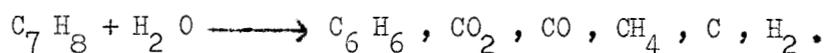
- en premier lieu le comportement d'un catalyseur (Nickel/Oxyde chromique/Carbonate de potassium/Alumine) lors d'essais de longue durée.
- en second lieu la cinétique de la réaction sur les catalyseurs (Nickel/Oxyde chromique/Alumine) et (Nickel/Oxyde chromique/Carbonate de potassium/Alumine).

CHAPITRE I

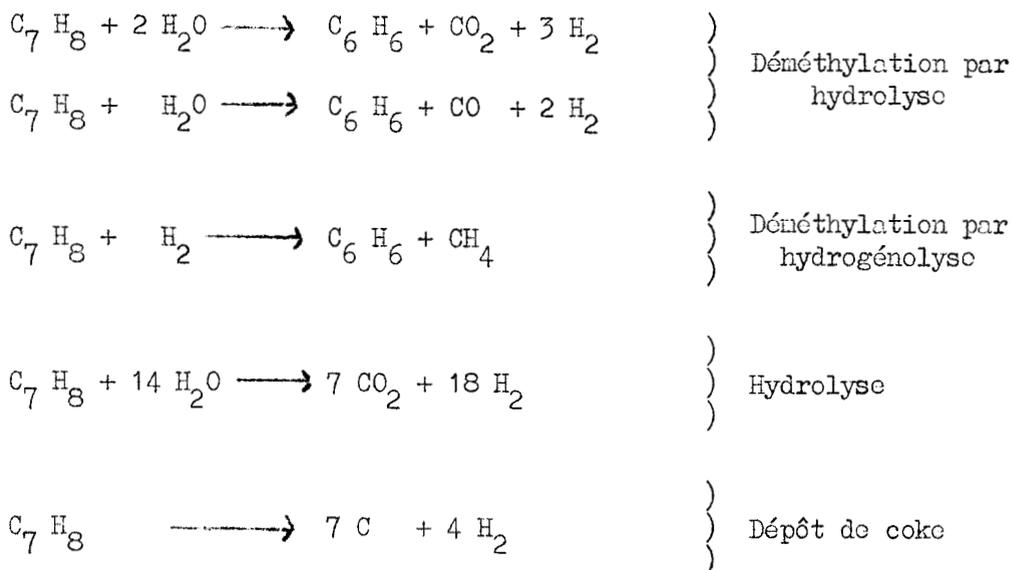
MODE OPERATOIRE

GENERALITESPRODUITS FORMES PAR LA REACTION

Lors de la réaction un certain nombre de produits apparaissent, nous pouvons écrire :

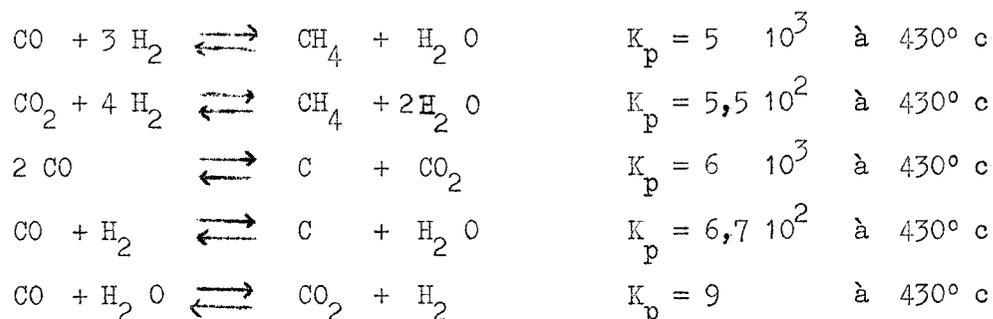


Il est possible de rendre compte de ces divers produits à l'aide des réactions suivantes :



Par les trois premières réactions se forme du benzène qui est le produit intéressant. Les deux dernières diminuent le rendement.

Nous pouvons en outre envisager l'existence d'un certain nombre d'équilibres :



Les K_p sont calculés à partir de valeurs trouvées dans la littérature (15).

Les quatre premières réactions peuvent être considérées comme irréversibles vers la droite et par suite uniquement soumises à la cinétique.

Le dernier équilibre par contre peut être influencé par les variations des pressions partielles (voir page 34).

GRANDEURS CARACTERISANT LA REACTION

1°) Les conditions opératoires sont définies par :

- la température
- la composition du mélange réactionnel, nous posons : $R = \frac{N_E^0}{N_T^0} \quad (1)$
- le débit à l'entrée du réacteur : F_0 ; le temps de contact sera $\tau = \frac{V}{F_0} \quad (2)$

2°) Le bilan de la transformation est donné par :

- le taux de transformation global du toluène : $TTG = \frac{N_T^0 - N_T}{N_T^0} = \tau \quad (3)$
- le taux de transformation utile en benzène : $TTU = \frac{N_B}{N_T^0} \quad (4)$

- le rendement en benzène :

$$R^t = \frac{N_B}{N_T^0 - N_T} \quad (5)$$

- la vitesse globale de réaction ramenée à l'unité de masse du catalyseur :

$$v = \frac{N_T^0 - N_T}{m} \quad (6)$$

Remarques :

La vitesse ainsi définie s'appelle encore activité spécifique du catalyseur.

Le catalyseur n'est pas seulement caractérisé par son activité; sa durée de vie et sa vitesse d'encrassement sont aussi des données fondamentales.

MONTAGE UTILISE

Le montage est schématisé sur la figure 1

PRINCIPE DE L'APPAREILLAGE

L'eau injectée dans un premier vaporisateur (1) en gagne un second (2) où elle entraîne le toluène.

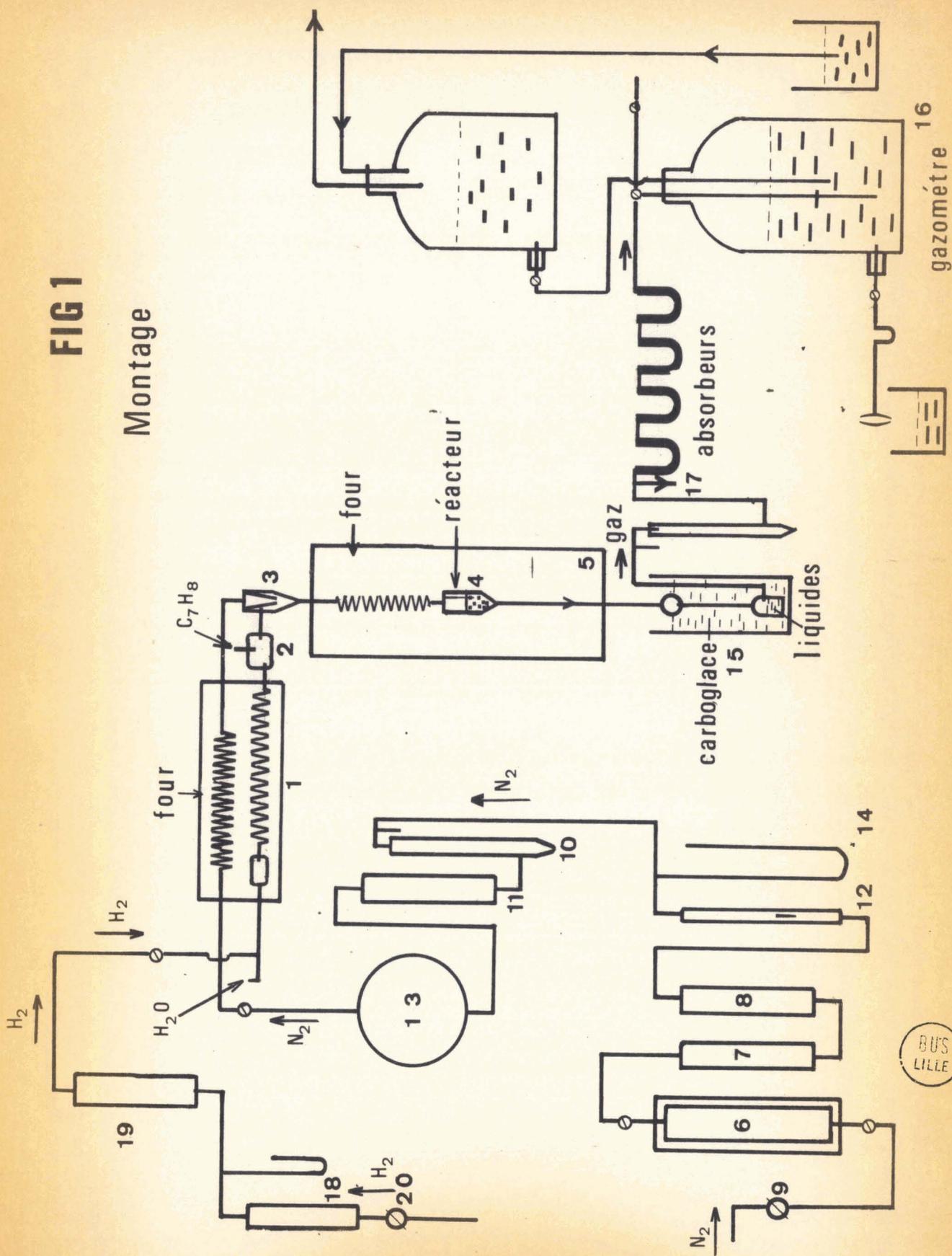
Les réactants sont mélangés à l'azote, qui joue le rôle de diluant inerte, dans un injecteur (3).

Le mélange ternaire obtenu passe dans le réacteur (4) placé dans un grand four (5).

Le chauffage de (2) et (3) est assuré par un cordon chauffant, (1) est placé dans un four porté à 360° c.

FIG 1

Montage



ETUDE DES DIVERSES PARTIES DU MONTAGE1°) Four et réacteura) F o u r

Le four à catalyse a été construit dans les ateliers de l'Institut, sa température est maintenue constante grâce à un régulateur associé à une thermistance.

b) Réacteur

Le réacteur en pyrex est constitué de deux parties :

- un serpentin qui assure le préchauffage.
- un volume portant à sa base une plaque frittée qui supporte le catalyseur.

La seconde partie est entièrement placée dans la région isotherme du four. La température à l'intérieur du lit catalytique est connue par un thermocouple placé dans un puits.

2°) Injection de l'eau et du toluène

Un perfuscur à vitesse variable poussant simultanément plusieurs seringues l'assure. Elle se fait à travers une membrane en caoutchouc.

a) Seringues utilisés

Deux types de seringues sont employés.

Seringues du commerce :

Ce sont deux seringues en verre de même section (diamètre intérieur 28 mm), à joints toriques en caoutchouc, utilisées en position verticale. Le toluène gonflant le caoutchouc, on doit l'isoler du joint par de l'eau.

Seringues métalliques à joints de téflon :

Pour l'une des seringues en verre, nous avons remplacé le joint torique d'origine par un joint en téflon avec gorge centrale gonflable par écrasement. Il est alors possible d'injecter le toluène sans joint d'eau. Il faut signaler que le téflon se contracte en présence du toluène pour atteindre après cinquante heures un état stable.

L'étude de la cinétique de la réaction exige plusieurs seringues de diverses sections. Nous n'en n'avons pas trouvées dans le commerce. Elles furent réalisées en Aluminium avec joints de téflon dans les ateliers de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Leurs diamètres intérieurs sont les suivants : 12, 13, 23, 24 et 33 mm. Les cylindres n'étant pas parfaitement calibrés, nous avons préféré les utiliser en position verticale avec joint d'eau ; les risques de fuites sont moins importants avec l'eau qu'avec le toluène beaucoup plus fluide.

b) Etude de la variation du TTG avec le temps de contact

L'eau et le toluène sont injectés par deux seringues différentes. En variant la vitesse du perfuseur et en ajustant le débit d'azote, P_E et P_T restent constantes mais le temps de contact varie.

c) Etude des ordres partiels

Pour maintenir une pression partielle constante tout en modifiant l'autre, on utilise un second couple de seringues et on procède comme précédemment. La combinaison des diverses seringues nous donne des mélanges pour lesquels R est compris entre 1 et 15. (Plusieurs seringues peuvent servir simultanément pour injecter le même liquide).

3°) Circuit de l'azote

La purification de l'azote est assurée par passage sur :

- du cuivre réduit qui retient les traces d'oxygène (6).
- de la potasse (7) .
- une colonne de charbon actif (8) qui arrête surtout le gaz carbonique et éventuellement d'autres impuretés. Le charbon est régénéré régulièrement: on le chauffe sous vide six heures à 200° c.

Le débit est réglé par une vanne Edwards (9), un débitmètre à bulles (10) suivi d'une colonne desséchante (11) contenant de l'actigel coloré, la mesure. Un rotamètre (12) en surveillance la régularité.

La vaporisation des liquides dont l'injection n'est pas parfaitement régulière entraîne des variations de débit, un volume mort de trois litres (13) augmente la stabilité.

Avant de rejoindre l'injecteur, l'azote est préchauffé. Un manomètre à mercure (14) mesure la surpression.

4°) Récupération des produits

A la sortie du réacteur les produits condensables (eau, toluène, benzène) sont recueillis dans un réfrigérant (15) plongé dans la carboglace. Les tensions de vapeurs de ces trois corps sont négligeables à -80°C .

Les gaz peuvent être récupérés dans un gazomètre (16). Un diviseur de débit permet de n'analyser qu'une fraction connue du flux gazeux.

5°) Circuit de régénération

Les catalyseurs sont régénérés sous courant d'hydrogène. Le gaz est purifié par passage sur un déoxo (18) et une colonne desséchante (19). Le débit est réglé par une vanne dam (20).

ANALYSE DES PRODUITS

L'analyse des produits est simple mais assez longue .

MELANGE BENZENE TOLUENE

Nous employons la chromatographie en phase gaz.

1°) Appareil utilisé

L'analyse est réalisée avec un Perkin Elmer F₂₀ (détecteur à ionisation de flamme) équipé d'une colonne normale de deux mètres contenant du di-n-décylphthalate sur chromosorb R.

2°) Principe de l'analyse

Nous utilisons la méthode d'étalonnage logarithmique.

soit :

- h_B et h_T les hauteurs des pics obtenus sur l'enregistreur.

- n_B et n_T les nombres de moles dans l'échantillon analysé .

La courbe $\log \left(\frac{h_B}{h_T} \right)$ en fonction de $\log \left(\frac{n_B}{n_T} \right)$ est une droite.

A l'aide de mélanges de composition connue préparés par pesée, nous traçons cette droite. La détermination de $\frac{h_B}{h_T}$ pour un échantillon inconnu donne $\frac{n_B}{n_T}$.

3°) Conditions de travail

L'appareil est employé dans les conditions suivantes :

Gaz vecteur	N ₂	Temps de rétention : benzène	5 mn	30 s
Température de la colonne	110° c	toluène	11 mn	10 s
Quantité injectée	0,3 μ l			

ANALYSE DES GAZ

Les gaz sont desséchés par passage sur de l'anhydride.

L'oxyde de carbone s'oxyde en gaz carbonique par la ponce sulfoiodique.

Le gaz carbonique absorbé par l'amiante sodée est dosé par gravimétrie.

Le carbone déposé est brûlé par un mélange oxygène/azote à 3 % d'oxygène; on pèse le gaz carbonique formé.

Le mélange azote/hydrogène/méthane s'analyse par chromatographie en phase gaz. On utilise un Fischer équipé de deux colonnes en série. La première contient de l'Héxaméthyl-phosphore amide à 30 % sur chromosorb P ; la seconde est remplie de tamis moléculaire 13 x. Le gaz vecteur est l'Hélium.

CALCUL DES GRANDEURS CARACTERISANT LA REACTION LORS D' UN ESSAI

Nous procédons à deux types d'expériences .

TRACE DES COURBES D'ENCRASSEMENT

Nous étudions la variation de la fraction molaire en benzène dans la fraction aromatique en fonction du temps.

On mesure;

$$\frac{N_B}{N_T} = a \quad (7) \quad \text{d'où} \quad \frac{N_B}{N_B + N_T} = \frac{a}{a + 1} = c \quad (8)$$

MESURE DES VITESSES DE REACTION

Il suffit de calculer N_B et N_T .

1°) Principe

Nous réalisons un bilan carbone : on écrit qu'il sort autant d'atomes-grammes de carbone qu'il en entre, compte tenu du carbone déposé sur le catalyseur.

$$\text{Cela se traduit par l'équation : } n^o = n_g + n_l + n_s \quad (9)$$

2°) Données expérimentales

$$\text{Nous mesurons : } n^o = a = n_g = n_s$$

Il importe de signaler les valeurs relatives des divers n ; $n_s \neq \frac{n_g}{1000}$

$$n_g = n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4} \quad \text{avec} \quad n_{CH_4} = \frac{5}{1000} \text{ ng}$$

$$\text{donc } n^o \neq n_l + n_{CO} + n_{CO_2}$$

3°) Calcul de N_B et N_T

Donnons les grandes lignes du calcul.

$$n_1 = 6 N_B + 7 N_T \quad (10) \quad \text{ou} \quad n_1 = 6 a N_T + 7 N_T \quad (11)$$

La comparaison de (9) et (11) permet d'exprimer N_T , on en déduit N_B .

$$N_T = \frac{n^0 - (n_g + n_s)}{7 + 6 a} \quad (12) \quad N_B = \frac{n^0 - (n_g + n_s)}{6 + \frac{7}{a}} \quad (13)$$

4°) Remarque

On peut espérer déterminer N_B et N_T par la mesure de a et la pesée après séparation et dessiccation de la fraction aromatique recueillie. Les résultats obtenus sont par défaut : il y a pertes de liquides lors de la récupération (0,25 mg sur 5 g).

PRECISION DES MESURES

Il est intéressant de connaître l'erreur relative avec laquelle sont connus les résultats d'une expérience

PRECISION DES MESURES DIRECTES

Compte tenu de l'appareillage et du mode opératoire, nous admettons que les grandeurs mesurées directement sont connues avec les erreurs relatives suivantes :

Débit d'azote	: $\frac{3}{100}$	a	$\frac{3}{100}$
Débit d'eau	: $\frac{5}{100}$	n_g	erreur négligeable
Débit de toluène	: $\frac{5}{100}$		

ERREURS COMMISES SUR v , TTG, R^t

Pour évaluer les erreurs sur ces grandeurs, nous avons observé les écarts maxima en répétant plusieurs fois la même expérience.

Il apparaît :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{7}{100}$$

$$\frac{\Delta \text{TTG}}{\text{TTG}} = \frac{7}{100}$$

$$\frac{\Delta R^t}{R^t} = \frac{7}{100}$$

CALCUL D'ERREUR SUR C , δ , P .

Nous ne pouvons pas déterminer expérimentalement la précision sur ces grandeurs. Les données précédentes nous permettent de les calculer.

Un calcul simple conduit aux résultats ci-dessous.

$$1^{\circ) \quad \frac{\Delta C}{C} \leq \frac{\Delta a}{a} \left(\frac{1}{a+1} \right)$$

Lorsque a passe de 0 à l'infini, $\frac{\Delta C}{C}$ décroît : de $\frac{3}{100}$, il tend vers 0.

$$2^{\circ) \quad \frac{\Delta \delta}{\delta} \leq \left\{ \frac{\Delta N^{\circ}_T}{N^{\circ}_T} \right\} \frac{N^{\circ}_T}{N^{\circ}_{\text{total}}} + \left\{ \frac{\Delta N^{\circ}_E}{N^{\circ}_E} \right\} \frac{N^{\circ}_E}{N^{\circ}_{\text{total}}} + \left\{ \frac{\Delta N^{\circ}_A}{N^{\circ}_A} \right\} \frac{N^{\circ}_A}{N^{\circ}_{\text{total}}}$$

Nous négligeons les erreurs sur la température et la pression à l'entrée du réacteur. Suivant les conditions opératoires

$$\frac{\Delta \delta}{\delta} \text{ varie de } \frac{3.5}{100} \text{ à } \frac{4.5}{100} .$$

$$3^{\circ) \quad \frac{\Delta P_E}{P_E} \leq \frac{\Delta N_E^{\circ}}{N_E^{\circ}} \left| 1 - \frac{N_E^{\circ}}{N^{\circ}_{total}} \right| + \left(\frac{\Delta N_T^{\circ}}{N_T^{\circ}} \right) \frac{N_T^{\circ}}{N^{\circ}_{total}} + \left(\frac{\Delta N_A^{\circ}}{N_A^{\circ}} \right) \frac{N_A^{\circ}}{N^{\circ}_{total}}$$

En fonction des essais $\frac{\Delta P_E}{P_E}$ est compris entre $\frac{5,5}{100}$ et $\frac{8,5}{100}$.

Nous obtenons un résultat analogue pour P_T .

CONCLUSION

Lors de la mesure de la vitesse le domaine d'erreur est important. Pour y remédier, nous avons repris deux à trois fois un grand nombre d'essais, nous avons alors admis des valeurs moyennes.

NORMALISATION DES VITESSES EXPERIMENTALES

Si nous voulons comparer utilement des vitesses de réaction, elles doivent correspondre à un état bien déterminé de l'encrassement du catalyseur.

Lors des diverses expériences l'état d'encrassement du catalyseur n'étant pas toujours le même, nous devons normaliser les vitesses ainsi mesurées.

PRINCIPE

Pour un état d'encrassement donné le catalyseur a, dans des conditions données (dites conditions standards) une certaine activité que nous caractériserons par le TTG.

Choisissons un état d'encrassement de référence pour lequel dans les conditions standards l'activité est TTG_0 ; pour cet état considérons la courbe TTG en fonction du temps de contact obtenue en opérant avec les pressions partielles des conditions standards, à chaque TTG correspond un temps de contact.

Si lors de la mesure d'une vitesse l'état d'encrassement est tel que dans les conditions standards on a une activité TTG_1 , nous corrigeons la vitesse par la relation:

$$v_{\text{corrigée}} = v_{\text{expérimentale}} \frac{\delta_0}{\delta_1} \quad (14)$$

En effet, si l'encrassement diminue la surface active du catalyseur sans modifier sa nature, il équivaut à une diminution du temps de contact. Les courbes TTG en fonction du temps de contact obtenues dans les conditions standards pour l'état d'encrassement du jour, se déduit par une affinité parallèle à l'axe des temps de contact et de rapport $\frac{\delta_0}{\delta_1}$, de la courbe obtenue pour l'état d'encrassement de référence.

RELATIONS UTILISEES

Dans les domaines où la variation du TTG avec le temps de contact est linéaire (14) peut s'écrire :

$$v_{\text{corrigée}} = v_{\text{expérimentale}} \frac{TTG_0}{TTG_1} \quad (15)$$

La relation $TTG = \frac{a}{a + R^t}$ (16), obtenue par élimination de N_T et N_T^0 entre les expressions $N_T = N_T^0 (1 - TTG)$ et $R^t = \frac{a N_T}{N_T^0 - N_T}$ nous a conduit à :

$$v_{\text{corrigée}} = v_{\text{expérimentale}} \cdot \frac{a_0}{a_1} \cdot \frac{a_1 + R_1^t}{a_0 + R_0^t} \quad (17)$$

Souvent nous avons employé la relation simplifiée :

$$v_{\text{corrigée}} = v_{\text{expérimentale}} \cdot \frac{a_0}{a_1} \quad (18)$$

La valeur de a_1 est connue à 5 % près.

Déterminons l'erreur relative avec laquelle nous pouvons connaître $v_{\text{corrigée}}$ par la relation (17) :

- un calcul simple conduit à :

$$\frac{\Delta v_{\text{corrigée}}}{v_{\text{corrigée}}} \leq \frac{\Delta a_1}{a_1} \left| \frac{a_1 a_o}{a_1 a_o + a_o R_o^t} - \frac{a_1 a_o}{a_1 a_o + a_1 R_o^t} - \frac{R_o^t}{a_o + R_o^t} \right| \quad (19)$$

sachant que $R_1^t = R_o^t$.

- en moyenne nous utilisons les valeurs suivantes : $a_o = 0,05$ $R^t = 0,5$

en outre $\left| \frac{a_1 - a_o}{a_o} \right| \leq \frac{15}{100}$ dans ces conditions (19) devient

$$\frac{\Delta v_{\text{corrigée}}}{v_{\text{corrigée}}} \leq \frac{\Delta a_1}{a_1} \left\{ \frac{R_o^t}{a_o + R_o^t} \right\} \leq \frac{\Delta a_1}{a_1} \cdot 0,9 \quad (20)$$

$$\frac{\Delta v_{\text{corrigée}}}{v_{\text{corrigée}}} \leq \frac{4,5}{100} .$$

L'emploi de la relation (18) entraîne une variation qui s'écrit :

$$v_{\text{corrigée}} - v_{\text{corrigée}1} = v_{\text{expérimentale}} \cdot \frac{a_o}{a_1} \left(\frac{a_1 + R_o^t}{a_o + R_o^t} - 1 \right) \quad (21)$$

- (21) peut s'écrire :

$$\frac{v_{\text{corrigée}} - v_{\text{corrigée}1}}{v_{\text{corrigée}1}} = \frac{\frac{a_1 - a_o}{a_o}}{1 + \frac{R_o^t}{a_o}}$$

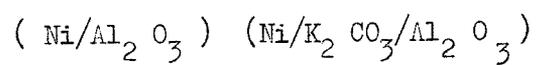
- compte tenu des valeurs données précédemment :

$$\frac{v_{\text{corrigée}} - v_{\text{corrigée}1}}{v_{\text{corrigée}1}} \leq \frac{\frac{15}{100}}{11} \leq \frac{1,5}{100}$$

L'erreur ainsi commise est inférieure à $\frac{4,5}{100}$.

CHAPITRE II

ETUDE DE DEUX CATALYSEURS



Nous avons comparé les catalyseurs E₁₇₄ (Ni/Al₂O₃) et F₁₈₇ (Ni/K₂CO₃/Al₂O₃) puis étudié avec le second l'influence de la température sur la vitesse d'encrassement.

GENERALITES

PREPARATION DES CATALYSEURS

Le support utilisé est l'alumine Péciney Activée de granulométrie 19 - 21 (AFNOR), calcinée à 550° c durant quatre heures, son inactivité a été vérifiée.

L'imprégnation se fait par évaporation à sec au bain de sable, d'une solution aqueuse de nitrate de nickel à 6 molécules d'eau. L'opération dure environ quatre heures.

Le produit obtenu sèche 20 heures à l'étuve à 100° c.

Le nitrate est décomposé en lit statique sous hydrogène.

4 heures à 250° c

1 heure à 300° c

2 heures 30 minutes à 350° c

Ensuite la réduction se fait sous hydrogène en lit fluidisé à 450° c durant 15 heures.

Le catalyseur (Ni/Al₂O₃) obtenu est divisé en deux fractions :

- la première est le catalyseur E₁₇₄ .

- la seconde imprégnée de K₂CO₃ par évaporation à sec donne le catalyseur F₁₈₇.

CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS

E₁₇₄ (Ni/Al₂O₃) - 10 % de nickel en poids

F₁₈₇ (Ni/K₂CO₃/Al₂O₃) - 10 % de nickel en poids

- $\frac{\text{nb atomes de Ni}}{\text{nb atomes de k}} = 5$

Le Nickel est dosé par gravimétrie, après mise en solution par l'acide perchlorique, on le précipite par la diméthylglyoxime à 1 % en solution alcoolique (16).

Pour le potassium on utilise la méthode suivante : le carbonate de potassium est extrait par lavage à l'eau bouillante ; les filtrats sont récupérés et le potassium est précipité sous forme de perchlorate de potassium qu'on pèse après séchage et calcination (17).

APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES

Lors de ces expériences nous n'injectons que l'eau et le toluène, il n'y a pas de gaz porteur.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- poids de la charge catalytique	10 g	R #	6,1
- débits		δ #	1,8 s
	eau		
	2,95 g/h		
	toluène		
	2,45 g/h		

Entre chaque essai le catalyseur est régénéré sous hydrogène à 410° c.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

COMPARAISON DES CATALYSEURS

1°) Encrassement

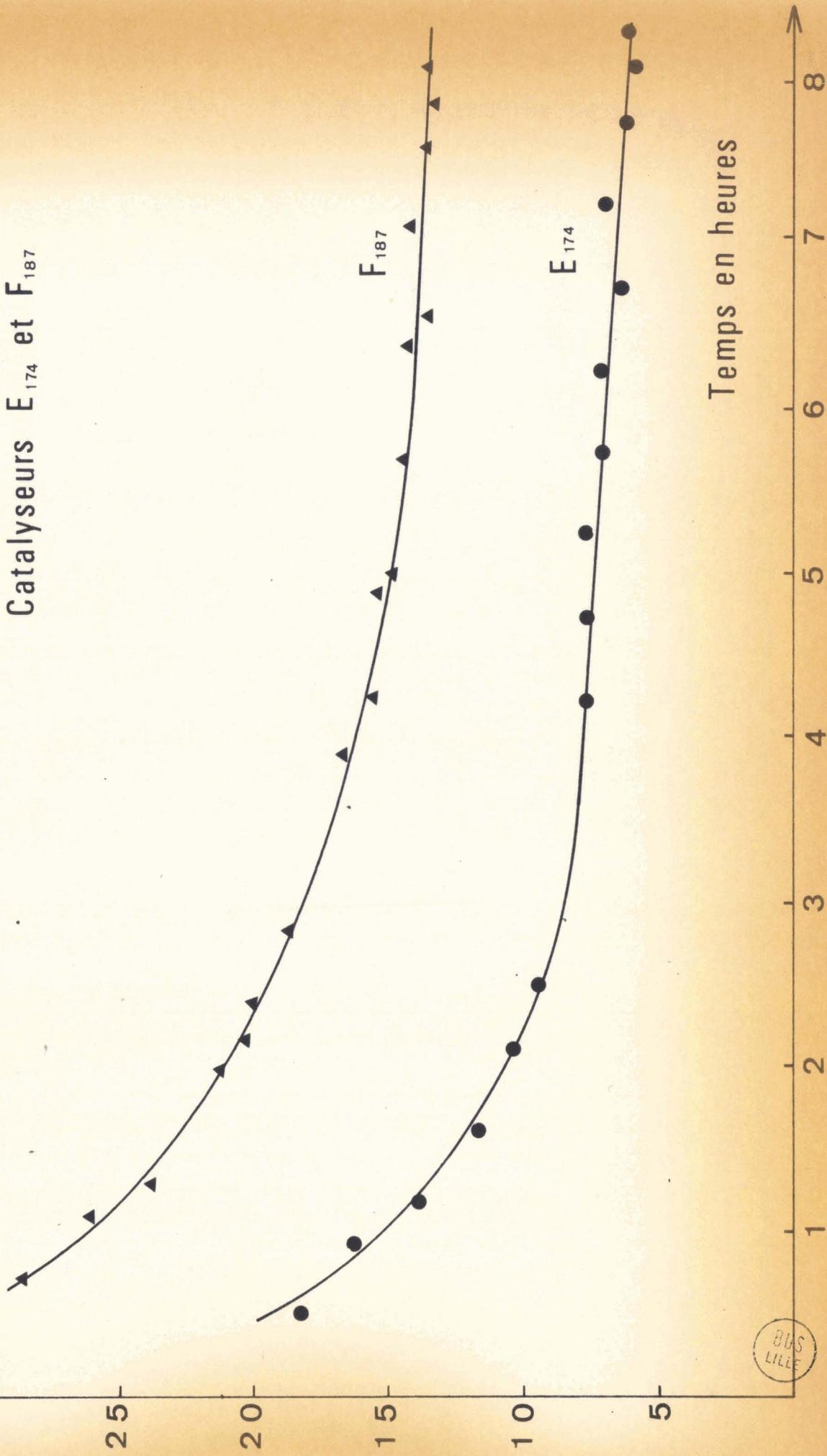
Les essais à 375° c ont duré 8 heures. Nous obtenons les courbes de la figure 2.

Après 3 heures d'expérience, nous remarquons l'existence d'un pseudo-palier pour chaque catalyseur. L'allure générale de la courbe d'encrassement reste la même mais il est net que l'activité du F₁₈₇ est supérieure à celle du E₁₇₄.

FIG 2

Courbes d'encrassement
Catalyseurs E₁₇₄ et F₁₈₇

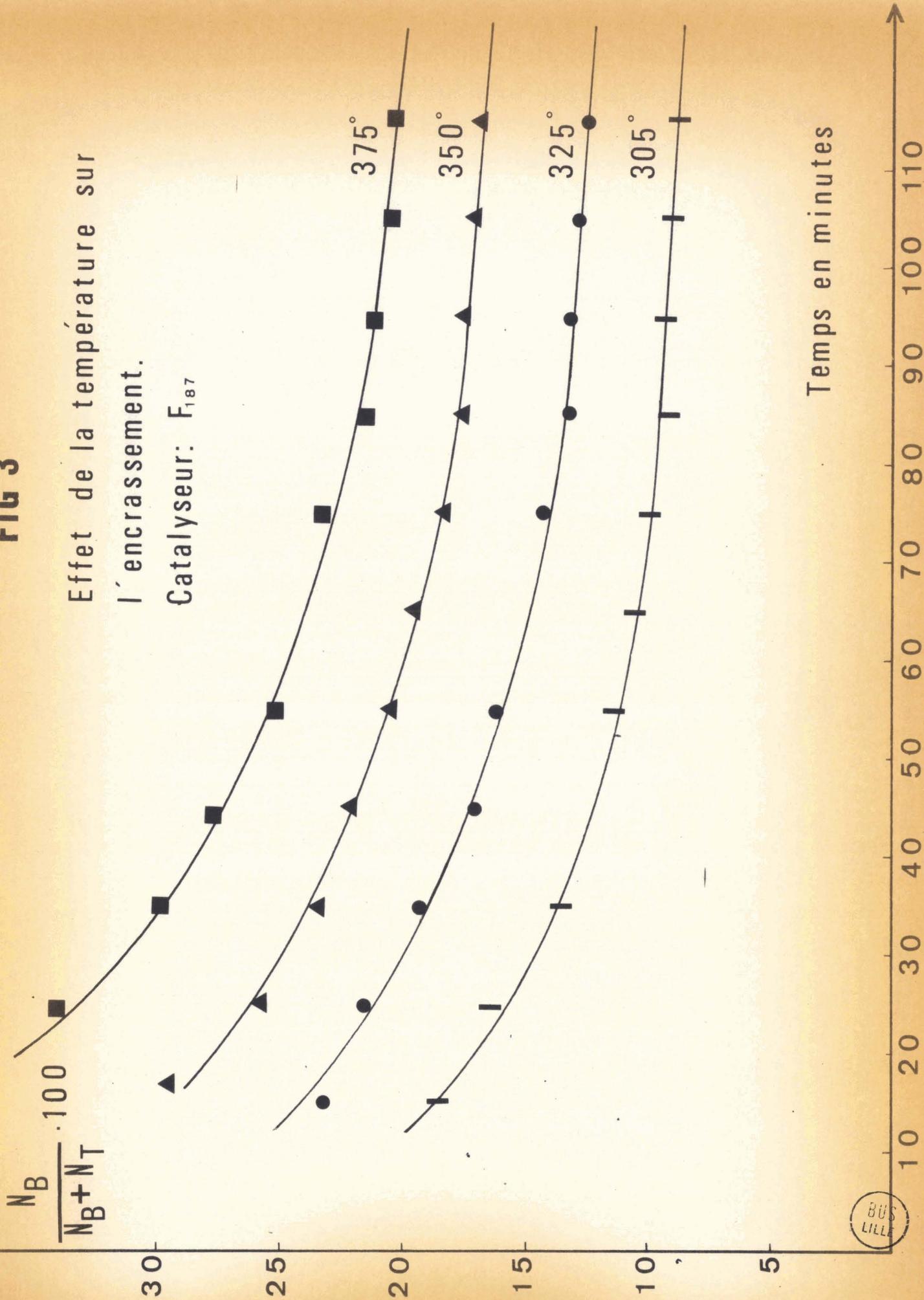
$$\frac{N_B}{N_B + N_T} \cdot 100$$



Temps en heures

FIG 3

Effet de la température sur
l'encrassement.
Catalyseur: F₁₈₇



2°) Vitesse moyenne et rendement

La mesure commence au temps 0 et dure 2 heures.

Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

Non du catalyseur	Température	Vitesse x 10 ⁴ en moles / h. g	Rendement
E ₁₇₄	375° c	5,5	56,5 %
F ₁₈₇	375° c	11,5	71 %

La comparaison des valeurs fait apparaître une amélioration remarquable de l'activité et de la sélectivité pour le catalyseur alcalinisé.

VARIATION DE LA VITESSE D'ENCRASSEMENT AVEC LA TEMPERATURE

Nous avons tracé les courbes d'encrassement du catalyseur F₁₈₇ à diverses températures entre 375° c et 305° c (figure 3).

L'examen du réseau de courbes prouve le peu d'influence de la température sur la vitesse d'encrassement.

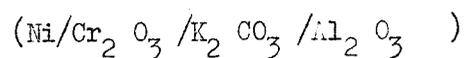
Conclusion

L'étude des catalyseurs E₁₇₄ (Ni/Al₂O₃) et F₁₈₇ (Ni/K₂CO₃/Al₂O₃) met en lumière deux faits importants.

La vitesse d'encrassement ne varie pratiquement pas avec la température.

Le potassium s'avère être un promoteur pour la réaction de déméthylation dans le cas des catalyseurs (Ni/Al₂O₃) ; la vitesse d'encrassement n'est pas modifiée mais l'activité et le rendement augmentent dans de notables proportions. Son influence a été établie pour les catalyseurs (Ni/Cr₂O₃/Al₂O₃) (14) en utilisant le même principe : comparaison des catalyseurs (Ni/Cr₂O₃/Al₂O₃) (G₂₀₆) et (Ni/Cr₂O₃/K₂CO₃/Al₂O₃) (I₂₂₈).

C H A P I T R E III

ETUDE DU CATALYSEUR I₂₂₈

Tandis que l'effet du carbonate de potassium était démontré (14), nous nous sommes engagés dans une autre direction.

Nous avons étudié le comportement du catalyseur I₂₂₈ lors d'essais de longue durée.

La courbe du taux de conversion en fonction du temps de contact déterminée ensuite, nous a appris l'existence d'un ordre global pour la cinétique de la réaction.

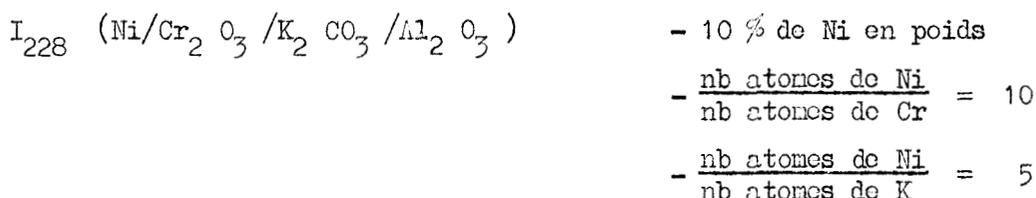
Au cours de ces essais, un certain nombre de faits concernant la régénération sous hydrogène sont apparus.

GENERALITES

PREPARATION DU CATALYSEUR

Nous avons utilisé la méthode qui sert à la préparation des catalyseurs E₁₇₄ et F₁₈₇. La première imprégnation se fait par évaporation à sec d'une solution mixte de nitrate de nickel (II) à six molécules d'eau et de nitrate de chrome (III) à neuf molécules d'eau. Nous obtenons ainsi les catalyseurs G₂₀₆ et I₂₂₈.

CARACTERISTIQUES DU CATALYSEUR



Nous avons déjà vu le principe du dosage du nickel et du potassium (voir page 18). Le chrome (III) est oxydé par l'acide perchlorique à l'ébullition en chromate qu'on dose par le sel de Mohr (18).

ESSAIS DE LONGUE DUREE

Les seringues en verre n'ont pas une capacité suffisante pour permettre ces expériences.

Nous avons essayé deux pompes doseuses : une pompe à soufflets et une pompe Beckmann. Des débits inférieurs à 5 cm³/h étaient souhaitables. Aucune des deux ne convient. La première n'injecte régulièrement qu'à partir de 10 cm³/h, la seconde donne des résultats reproductibles à 20 % près pour un débit de 5 cm³/h, si la quantité injectée dépasse 10 cm³/h la précision est alors de l'ordre de 5 %.

Entre temps les seringues métalliques à joints de téflon ont été réalisées, leur autonomie est suffisante, il n'est pas nécessaire de les recharger la nuit. Nous les avons donc employées pour les essais de longue durée.

CONDITIONS OPERATOIRES ET MONTAGE

Nous n'injectons que l'eau et le toluène.

Poids de la charge catalytique 10 g
 Débits eau 1,8 g/h
 toluène 3,2 g/h

R # 3

Nous avons travaillé à 360° et 402°, les essais durent 70 heures.

COURBE D'ENCRASSEMENT

Les résultats de la figure 4 montrent la décroissance continue de l'activité, aucun palier n'apparaît. L'aspect des deux courbes étant identique, nous vérifions à nouveau que la température est sans effet notable sur la vitesse d'encrassement.

VARIATION DU RENDEMENT AVEC LE TEMPS

Pendant l'essai à 402° c, nous avons mesuré le rendement dans des intervalles de deux heures.

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-après :

Temps en heures	TTG x 100	Rendement
3,5	11,8	82,- %
23	6,9	82 %
44	5,65	84,5 %
68	5,2	83,5 %
82	5,5	85 %

Aux erreurs d'expériences près, le rendement reste constant en fonction du temps.

Remarque

Entre la 68ème et la 82ème heure, il y a eu un arrêt accidentel de la manipulation, ce qui explique la régénération.

$$\frac{N_B}{N_B + N_T} \cdot 100$$

FIG 4

Encrassement de longue durée

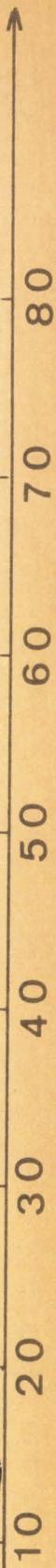
Catalyseur : $I_{2.2.8}$

T 402°

T 360°

Temps en heures

BUS
LILLE



VARIATION DU TTG ET DU R^t AVEC LE TEMPS DE CONTACT

CONDITIONS OPERATOIRES

Poids de la charge catalytique 10 g

R = 3,3

T = 410° c

Nous n'injectons que l'eau et le toluène. Leurs débits sont variables.

Les conditions standards sont définies par les données supplémentaires suivantes :
débit d'eau : 1,8 g/h - débit de toluène : 2,75 g/h.

PRINCIPE D'UNE EXPERIENCE : CORRECTION DU TTG

On procède comme suit :

Dans les conditions standards	2 h 30 mn de désactivation .
Dans les conditions du jour	30 mn d'établissement de régime .
	2 h de bilan .
Dans les conditions standards	30 mn d'établissement de régime .
	30 mn de mesure de $\frac{N_B}{N_T}$.

Le principe de la correction du TTG a déjà été décrit, nous convenons que a_1 est la valeur déterminée lors des 30 mn de mesure de a dans les conditions standards.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1°) Bilan gaz

La composition des gaz varie peu avec le temps de contact, nous pouvons admettre les valeurs moyennes suivantes :

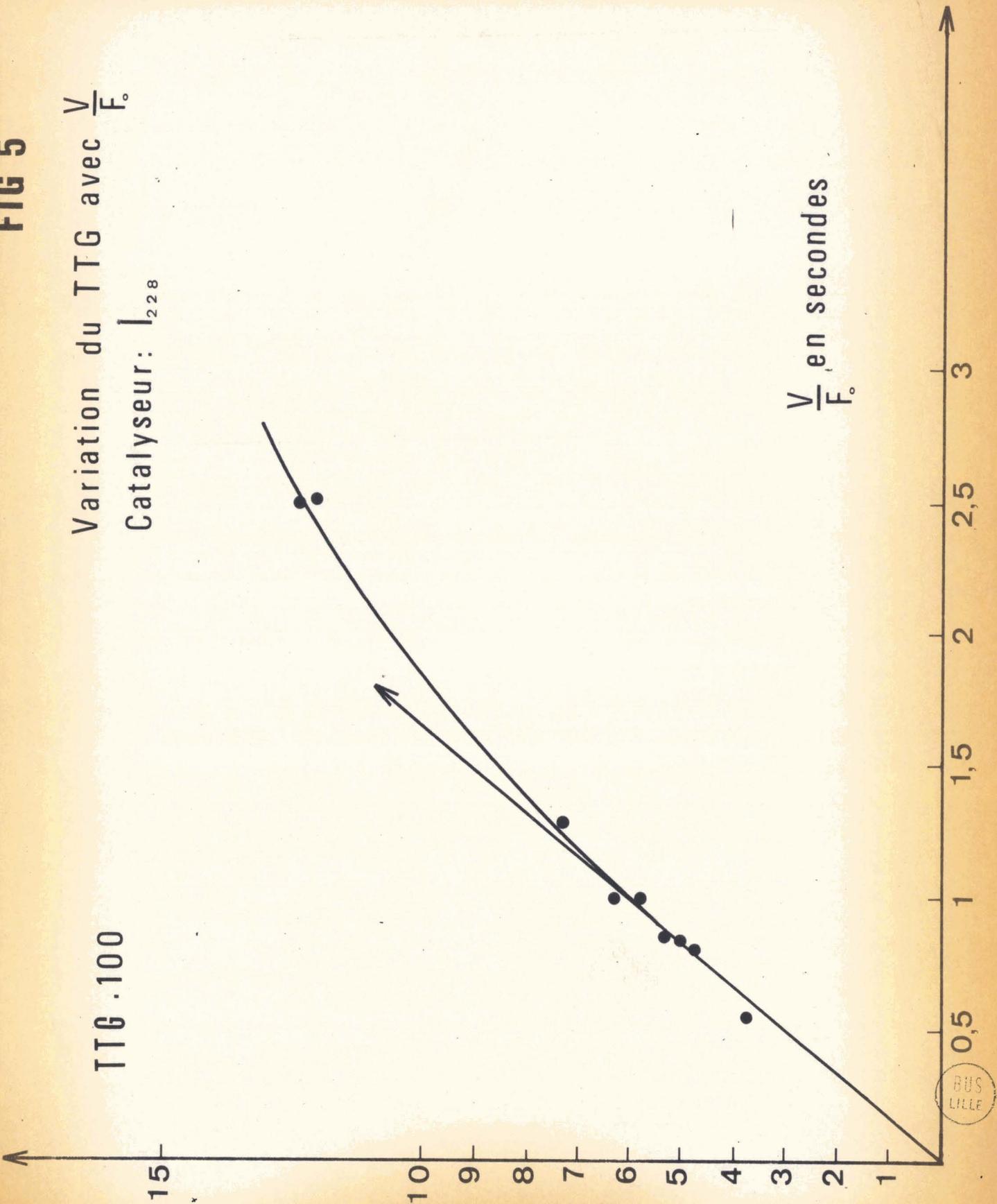
% CO ₂	% CO	% CH ₄	% H ₂
23	0,9	0,1	76

FIG 5

Variation du TTG avec $\frac{V}{F_0}$
Catalyseur: I_{228}

TTG . 100

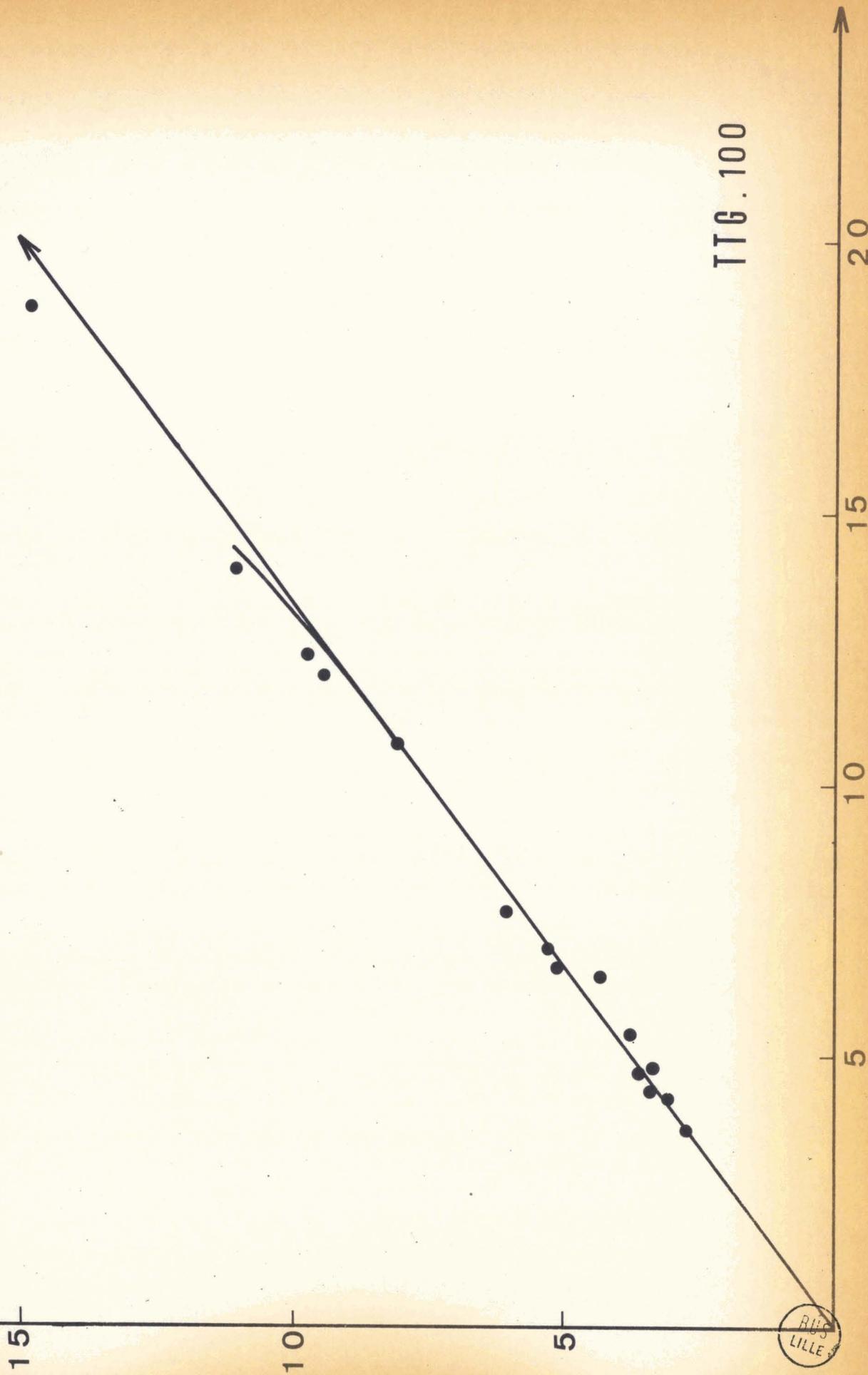
$\frac{V}{F_0}$, en secondes



Sélectivité du catalyseur $I_{2,28}$

TTU . 100

TTG . 100



Lorsque les gaz sont débarrassés du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone, nous obtenons de l'hydrogène presque pur.

2°) Variation du TTG avec le temps de contact

Nous avons représenté graphiquement cette variation figure 5. Elle est linéaire dans le domaine suivant :

TTG x 100	0 à 8
δ	0 à 1,1 s

La vitesse initiale a pour valeur $4,5 \cdot 10^{-4}$ moles /h.g .

L'allure générale de la courbe montre l'existence d'un ordre cinétique global supérieur à 0.

3°) Variation du rendement avec le temps de contact

La courbe du TTU en fonction du TTG est représentée figure 6. La variation est linéaire tant que le TTG n'est pas trop élevé, le rendement est alors constant : 76 %. Ensuite quand le TTG devient supérieur à 0,13 la sélectivité croît très légèrement. Ce résultat peut s'expliquer : en effet, lorsque les temps de contact sont élevés, le rapport R diminue à mesure que les réactants progressent le long du lit catalytique et on sait que le rendement augmente si le rapport R décroît.

REGENERATION

Au cours des essais précédents qui correspondent à 575 h de travail effectif pour le catalyseur, et à 40 régénérations, nous avons constaté un certain nombre de faits.

CONDITIONS DE REGENERATION

Nous régénérons sous hydrogène à 410° c; le débit est d'environ 2 l/h, la durée varie de 12 à 20 h.

EFFICACITE DE LA REGENERATION

Après 220 heures de travail qui représentent 9 manipulations de durées variables, nous avons effectué 18 régénérations après des expériences de 8 heures.

Les valeurs de $\frac{N_B}{N_B + N_T}$ après 5 h 30 mn de désactivation pour chaque essai

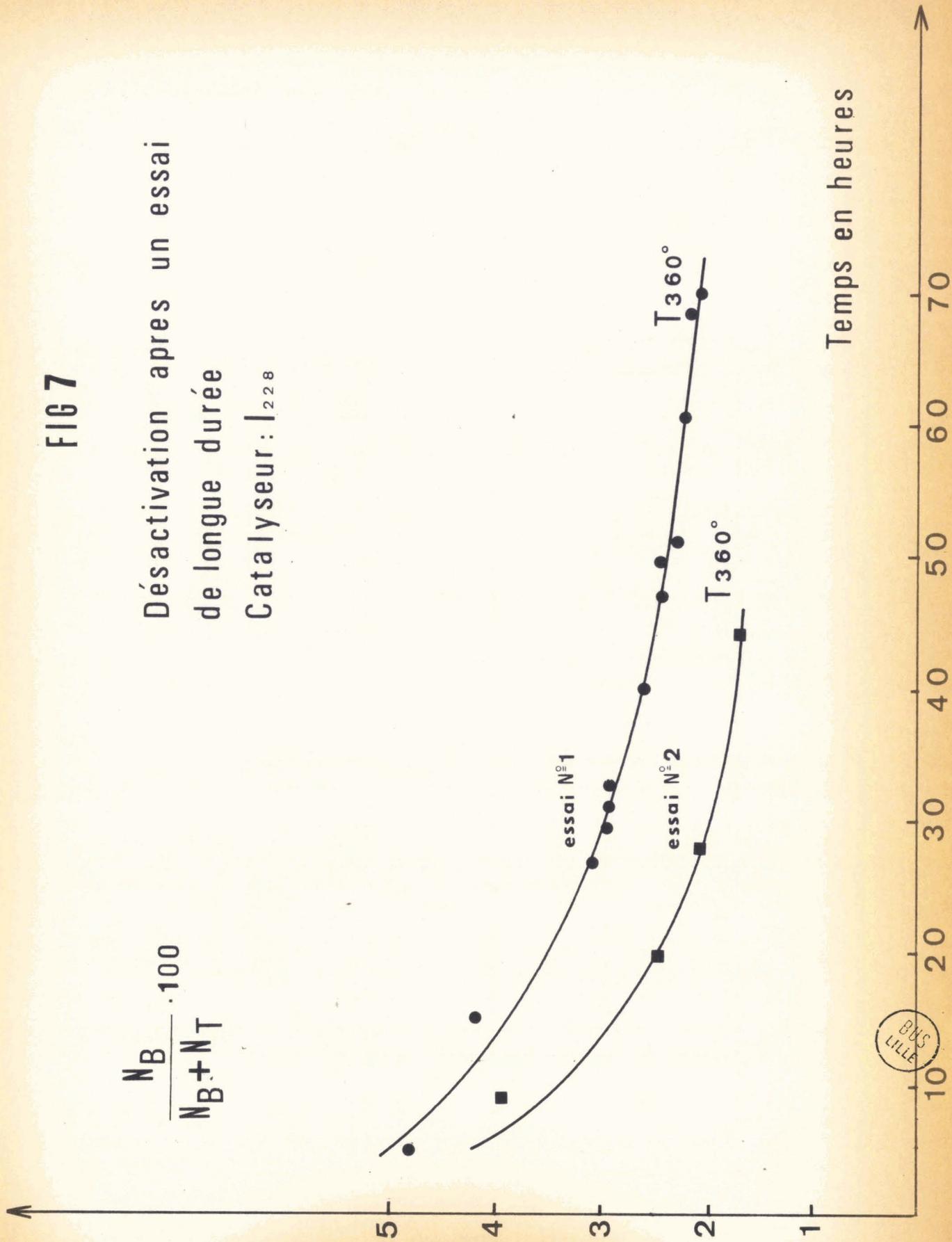
prouvent l'efficacité de la régénération.

Nombre de régénérations	$\frac{N_B}{N_B + N_T}$
9	0,095
10	0,094
11	-
12	0,099
13	0,0865
14	-
15	-
16	0,096
17	0,091
18	0,089
19	-
20	0,091
21	0,086
22	0,088
23	0,0925
24	0,093
25	0,0825
26	0,086

FIG 7

Désactivation apres un essai
de longue durée
Catalyseur: I₂₂₈

$$\frac{N_B}{N_B + N_T} \cdot 100$$



Temps en heures



REGENERATION APRES DES ESSAIS DE LONGUE DUREE

Après des encrassements de 80 h, la régénération n'est pas complète. L'activité diminue. Nous pouvons comparer (figure 7), les résultats relatifs à deux essais successifs à 360° c avec $R = 3,3$, la baisse de l'activité est nette.

DESACTIVATION DU CATALYSEUR

Le catalyseur ayant effectivement travaillé 375 h, l'activité commence à décroître d'un essai à l'autre. Après 200 h supplémentaires d'utilisation, elle a diminué de moitié. A ce moment l'observation de la charge a montré l'état pulvérulent du catalyseur. La désactivation a sans doute une origine mécanique.

Conclusion

L'étude du catalyseur I₂₂₈ nous a permis de mettre au point l'injection avec les seringues à joints de téflon.

Les encrassements de longue durée montrent que l'activité décroît de façon continue mais que la sélectivité reste constante. Il semble que l'encrassement provienne d'un recouvrement progressif de tous les centres actifs du catalyseur sans que leur nature varie.

Nous avons constaté l'efficacité de la régénération sous hydrogène après des essais de huit heures, tant que la désactivation mécanique n'intervient pas.

Par la seconde partie de l'étude nous avons mis en évidence l'existence d'un ordre cinétique global supérieur à 0 pour la réaction. En outre le rendement ne varie pas avec le temps de contact.

C H A P I T R E IV

ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

La cinétique de la déméthylation du toluène par la vapeur d'eau est peu connue.

Il est intéressant de l'étudier sur des catalyseurs déjà utilisés dans le laboratoire pour la même réaction.

Rappelons les raisons qui ont guidé notre choix : l'alcalinisation s'étant révélée efficace, une masse importante de catalyseur de base ($\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) (J_{250}) a été préparée ; plusieurs fractions promues par le carbonate de potassium en proportions variables permirent de déterminer la quantité optimum de promoteur (14). Nous avons étudié la cinétique de la réaction sur le catalyseur de base (J_{250}) et le catalyseur correspondant à la quantité optimum de promoteur (V_{222}).

PRINCIPE

MESURE DES VITESSES DE REACTION

Nous utilisons la méthode des vitesses initiales.

Un mélange réactionnel passe sur le catalyseur à des débits différents ; lorsque ceux-ci sont suffisamment grands la vitesse est constante, elle est caractéristique des pressions partielles des réactants à l'entrée du réacteur.

Pratiquement, nous traçons la variation du TTG en fonction du temps de contact, la pente de la partie rectiligne est proportionnelle à la vitesse initiale puisque l'équation (6) de la page 5 peut s'écrire :

$$v = \frac{\text{TTG}}{S} \cdot \frac{P_T^0}{RT} \cdot \frac{V}{n} \quad \text{avec } P_T^0 \text{ en atmosphère.}$$

DETERMINATION DES GRANDEURS CARACTERISANT LA LOI CINETIQUE

La vitesse de réaction peut être mise sous la forme :

$$v = k P_E^\alpha P_T^\beta \quad k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

avec α et β ordres partiels .

E énergie d'activation .

1°) Mesure des ordres partiels

Nous employons la méthode différentielle de Van't'Hoff.

L'une des pressions partielles restant constante, on fait varier l'autre, la pente de la droite $\log v$ en fonction de $\log P$ donne la valeur de l'ordre.

2°) Mesure de l'énergie d'activation

Nous déterminons à diverses températures la vitesse de réaction dans des conditions bien déterminées, la droite $\log v$ en fonction de $\frac{1}{T}$ a pour pente $-\frac{E}{R}$.

NORMALISATION DES VITESSES DE REACTION

Le principe a déjà été exposé. Pour obtenir des résultats plus précis que dans le cas de l'étude du catalyseur I₂₂₈, nous avons essayé de déterminer la valeur de a_1 au moment de la mesure de la vitesse.

1°) Détermination de a_1

Lors de la mesure de la vitesse, nous traçons la courbe d'encrassement a , en fonction du temps dans les conditions standards, ce qui permet d'interpoler la valeur de a_1 , que nous ne pouvons pas mesurer directement.

2°) Allure des courbes d'encrassement obtenues dans les conditions standards

Nous les examinerons dans divers cas:

a) R et le temps de contact sont constants

Durant toute l'expérience nous sommes dans les conditions standards. La courbe a l'allure déjà rencontrée (figure 2).

b) R est constant, le temps de contact varie

Pendant l'essai, l'injection n'a pas été arrêtée pour changer de seringue.

L'allure de la courbe n'est pas modifiée par les variations du temps de contact (figure 8).

c) R et le temps de contact varient

Nous avons procédé à deux expériences.

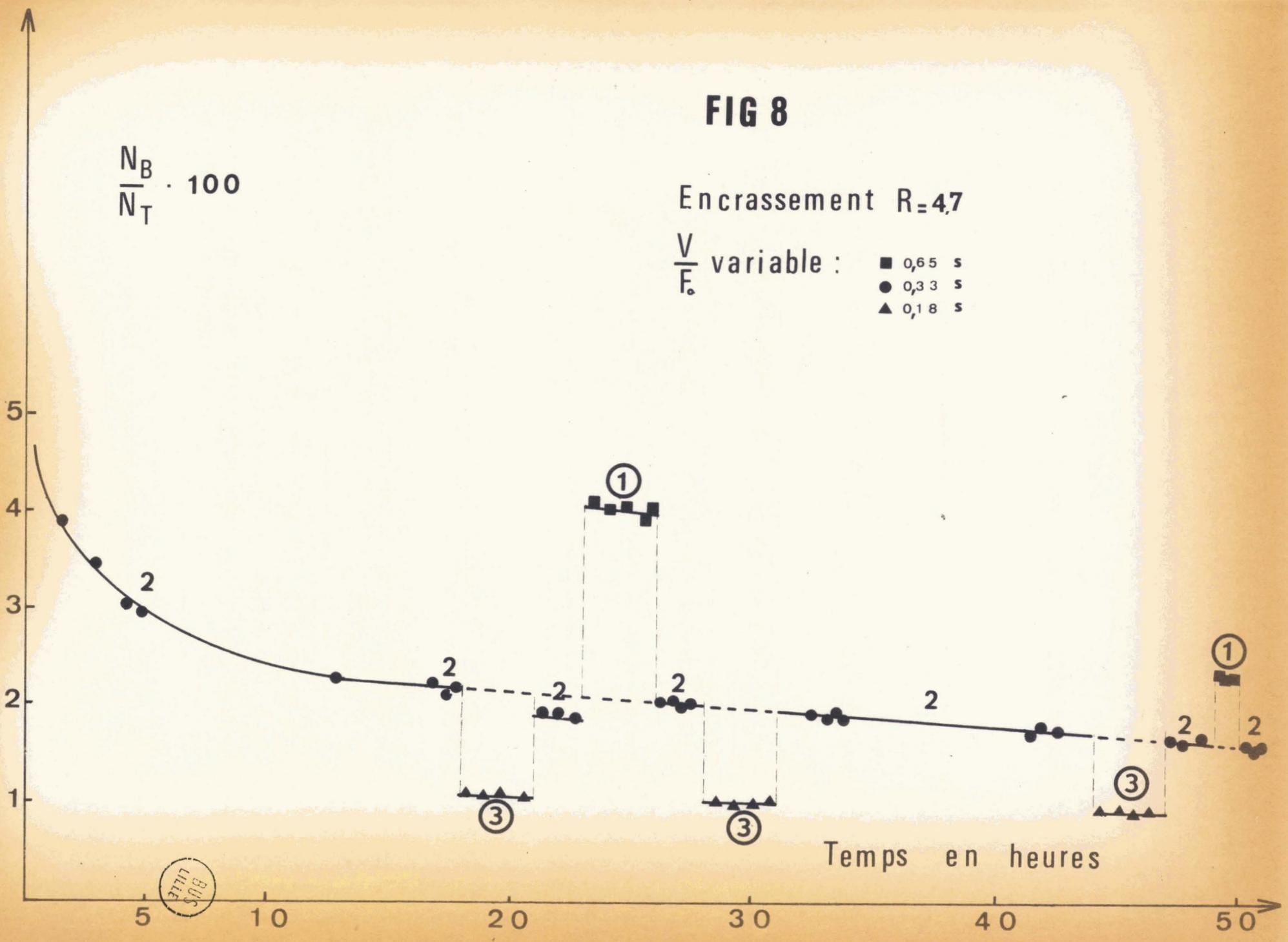
Dans le premier cas, pour modifier R, nous changeons de seringue, ce qui arrête l'injection durant 3 à 5 mn. La courbe d'encrassement standard est perturbée.

FIG 8

$$\frac{N_B}{N_T} \cdot 100$$

Encrassement $R=4,7$

$\frac{V}{F_0}$ variable :
■ 0,65 s
● 0,33 s
▲ 0,18 s



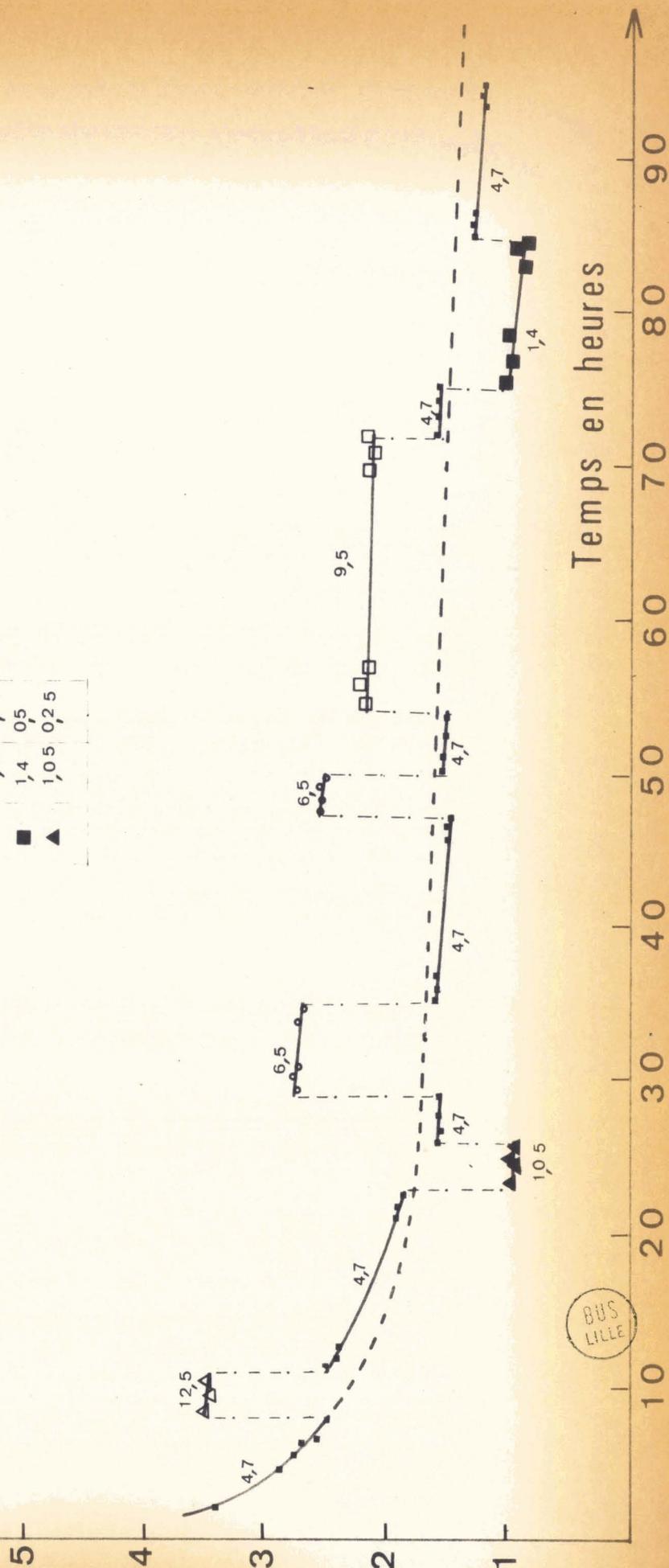
BUS
LILLE
S108

FIG 9

Encrassement R et $\frac{V}{F_0}$ variables

$$\frac{N_B}{N_T} \cdot 100$$

R	$\frac{V}{F_0}$ en s
■	0,35
△	0,25
□	0,25
●	0,45
■	0,5
▲	0,25

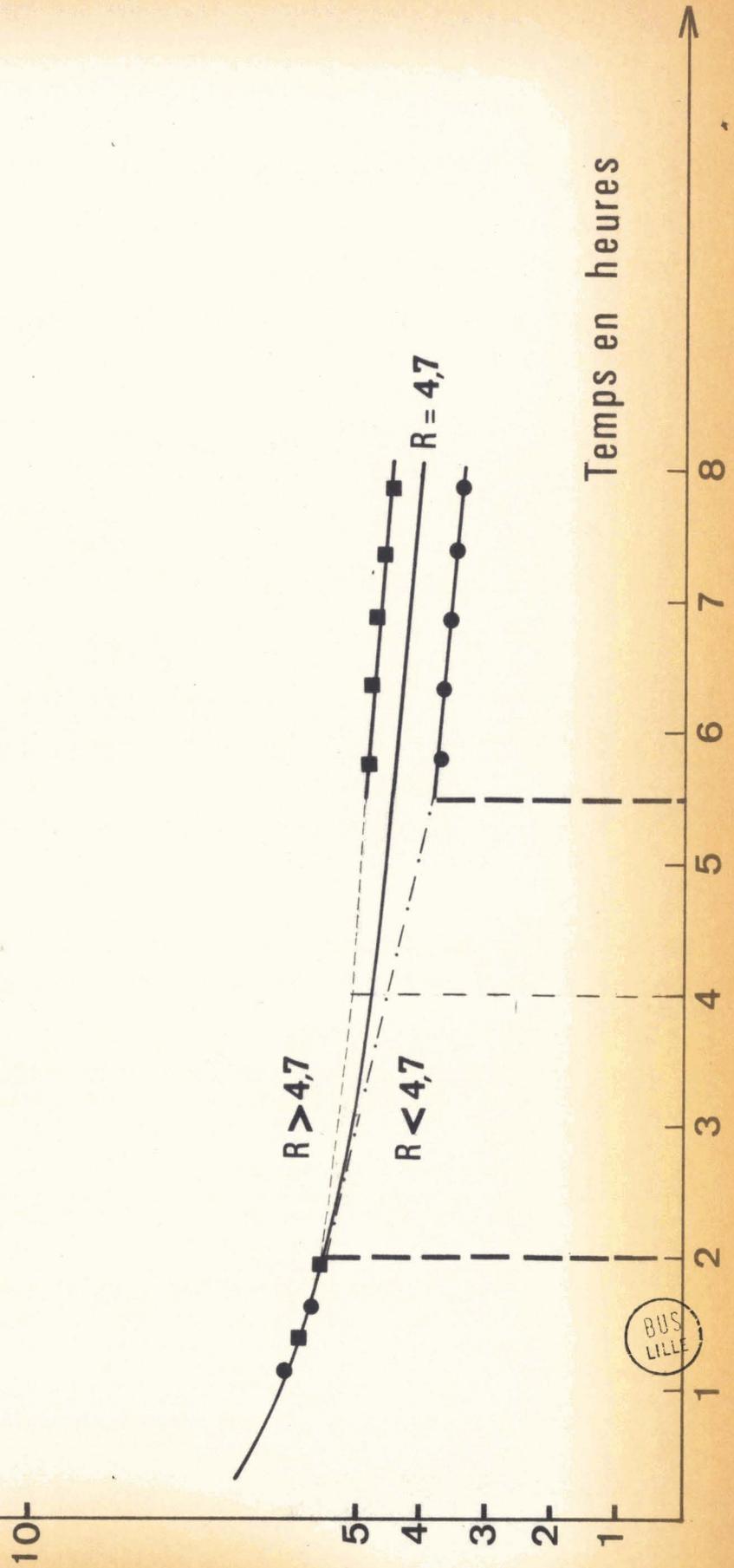


BUS LILLE

FIG 10

Courbes d'encrassement
théoriques

$$\frac{N_B}{N_T} \cdot 100$$



En règle générale après un essai avec :

$R > 4,7$ l'activité est supérieure à celle attendue
(courbe en pointillée)

$R < 4,7$ l'activité est inférieure à celle attendue

On constate même des régénérations du catalyseur.

Pour dégager la nature de ces phénomènes, nous avons utilisé un second perfuseur en série pour éviter les temps morts susceptibles d'être à l'origine des régénérations.

La courbe de la figure 9 obtenue dans ces conditions prouve que si R augmente il y a diminution de la vitesse d'encrassement et régénération partielle du catalyseur.

3°) Tracé de la courbe d'encrassement lors d'une expérience

a) Description d'une manipulation

Nous procédons comme suit :

Dans les conditions standards	1 h d'établissement de régime . 1 h de mesure de a .
Dans les conditions du jour	1 h d'établissement de régime . 2 h de bilan . 30 mn de mesure de a .
Dans les conditions standards	2 h 30 mn de mesure de a .

b) Tracé de la courbe d'encrassement

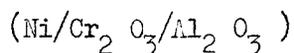
D'après ce qui vient d'être vu, nous pouvons admettre que les courbes d'encrassement ont l'allure représentée par la figure 10.

Mais ne connaissant que les points relatifs aux temps, 1h à 2h et 5 h 30 mn à 8h, il faut se contenter de tracer la courbe intuitivement.

4°) Conclusion

Lorsqu'on étudie la cinétique d'une réaction sur un catalyseur qui s'encrasse, la normalisation des vitesses est un problème difficile.

La méthode utilisée donne des résultats assez satisfaisants, cependant la détermination de a_1 , est délicate.

ETUDE DU CATALYSEUR J₂₅₀CARACTERISTIQUES DU J₂₅₀

Les données sont les suivantes (14) :	- % Ni en poids	= 9,9
	- <u>nb atomes de Ni</u> nb atomes de Cr	=10
	- Aire spécifique	100 m ² /g

Entre chaque essai le catalyseur est régénéré à 410° c sous hydrogène.

Nous avons observé à deux reprises un phénomène irréversible de prise en masse lorsque la température dépasse 480° c.

DETERMINATION DES ORDRES PARTIELS à 435° c1°) Définition des conditions standards

Débits	eau	= 1,8 g/h	P _E	= 0,30 atm	T	= 435° c
	toluène	= 2,95 g/h	P _T	= 0,095 atm	R	= 3,1

2°) Ordre par rapport au toluène

La pression partielle en eau est fixée à 0,30 atm.

L'appareillage nous permet d'utiliser des valeurs de R comprises entre 1,05 et 12,5, la pression partielle du toluène varie de 0,285 atm à 0,024 atm.

Dans chaque cas nous déterminons la vitesse initiale par la courbe du TTG en fonction du temps de contact, le rendement est donné par la pente de la droite TTU en fonction du TTG.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

P_T en atm	vitesse $\cdot 10^4$ en moles /h. g	Rendement
0,285	3,4	54 %
0,135	3,2	51 %
0,097	3,1	48,5 %
0,046	3,2	44 %
0,032	3,5	40,5 %
0,024	3,15	39 %

La courbe $\log v$ en fonction de $\log P_T$ est une droite horizontale, l'ordre par rapport au toluène est $\neq 0$ (P_T (figure 11)).

Balandin (6) trouve un résultat analogue sur un catalyseur Nickel sur Kieselgur à 50 %, avec un excès d'eau $R = 50$.

Comme prévu, la sélectivité diminue si R augmente, le milieu étant alors plus oxydant.

3°) Ordre par rapport à l'eau

La pression partielle en toluène reste constante et a pour valeur 0,046 atm.

Dans cette étude R est compris entre 1,05 et 14,7 ; P_E varie de 0,68 atm à 0,048 atm.

Les vitesses initiales et les rendements sont déterminés comme précédemment.

Remarque

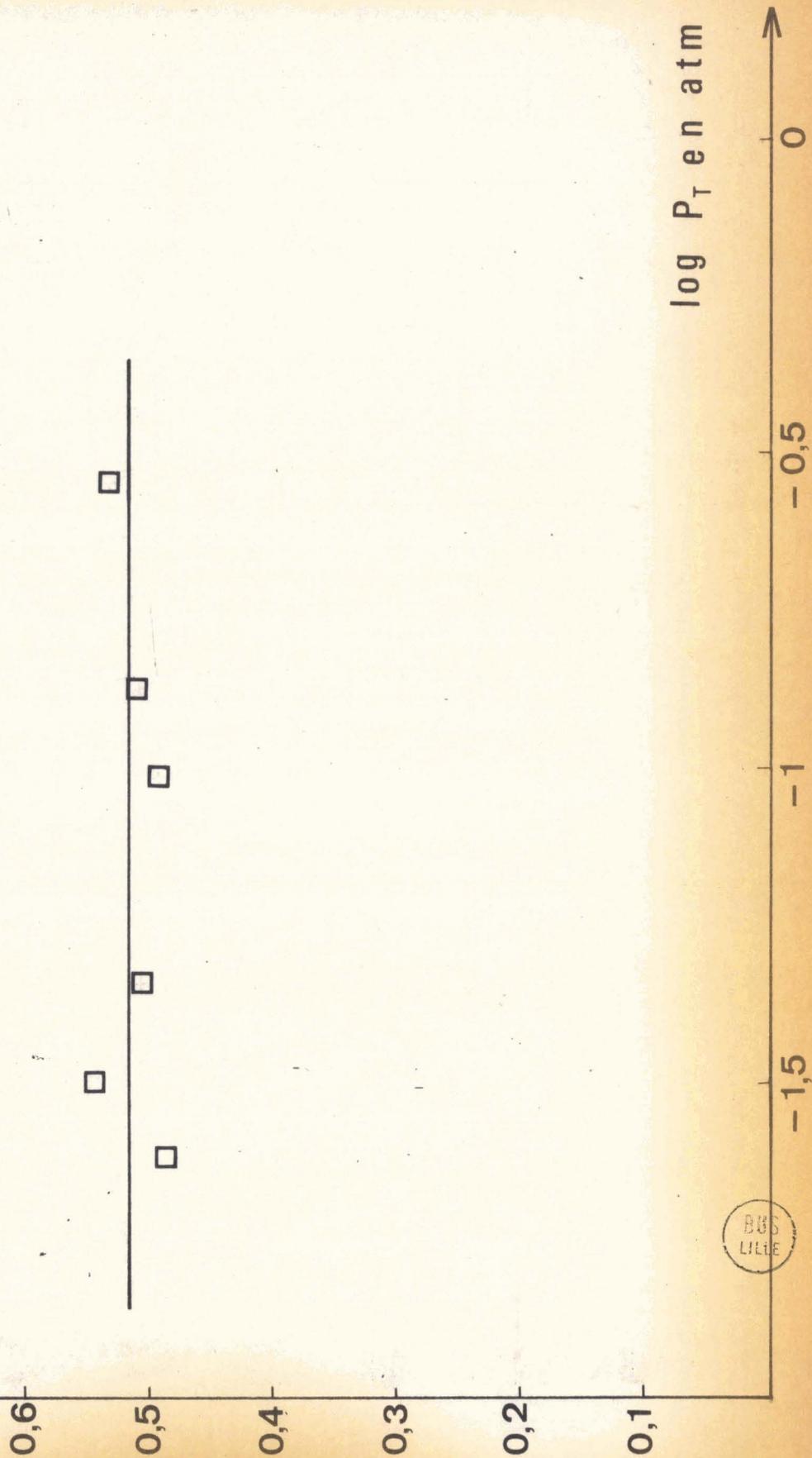
Avant l'étude de cet ordre, nous avons effectué des essais de longue durée, ce qui explique la diminution de l'activité par rapport à celle observée lors de la détermination de l'ordre par rapport au toluène.

FIG 11

$\log v \cdot 10^4$
v en moles/h.g

Ordre par rapport au toluène

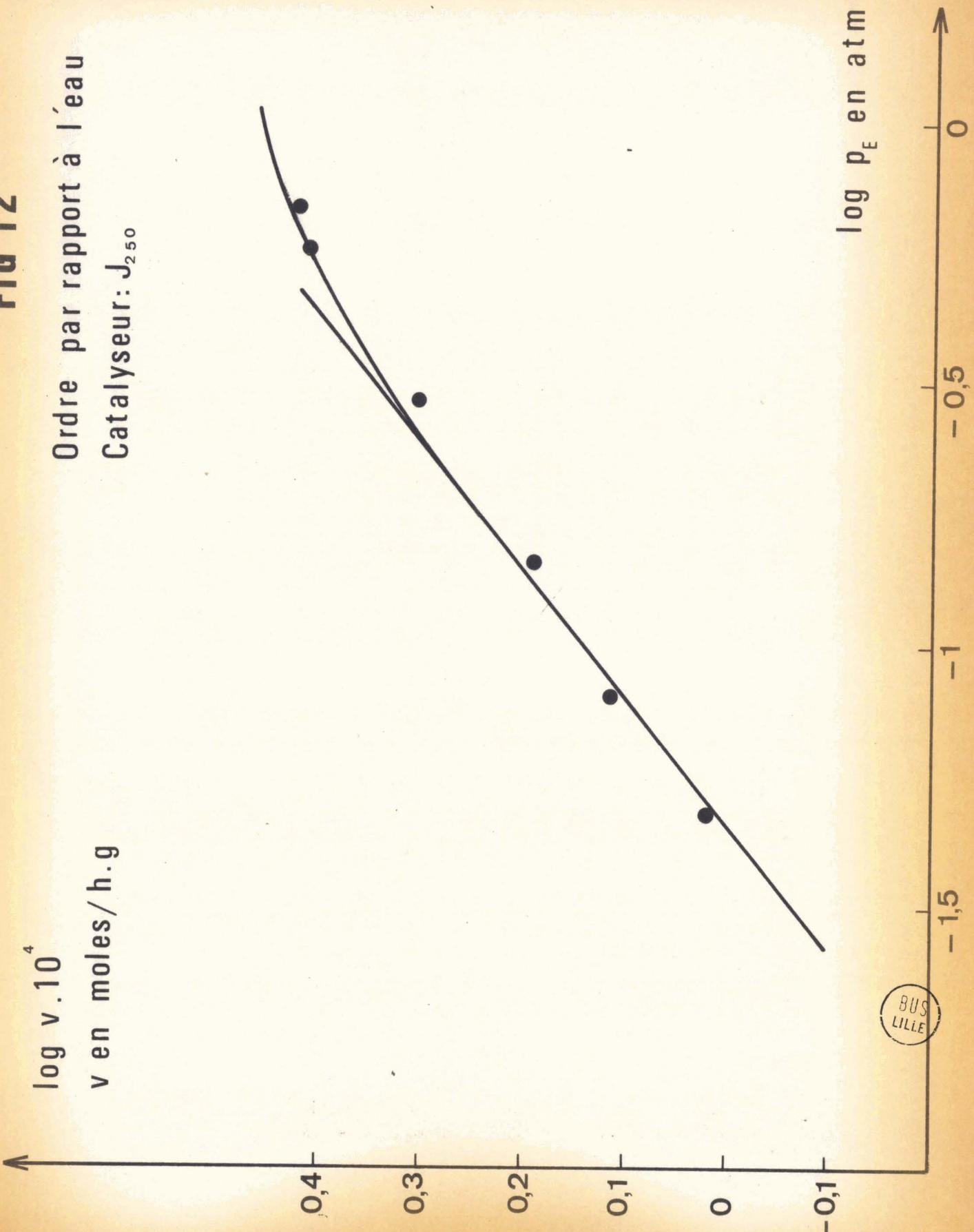
Catalyseur : J_{250}



BUS
LILLE

FIG 12

Ordre par rapport à l'eau
Catalyseur: J_{250}



BUS
LILLE

Les résultats figurent dans le tableau ci-après :

P_E en atm	vitesse 10^4 en moles /h. g	Rendement
0,68	2,65	42 %
0,575	2,6	40,5 %
0,30	2,0	44 %
0,1425	1,55	45,5 %
0,0815	1,3	52,5 %
0,048	1,05	54 %

La courbe $\log v$ en fonction $\log P_E$ est représentée figure 12.

Lorsque P_E est compris entre 0,048 atm et 0,35 atm, c'est une droite de pente $\neq 0,4$ ensuite pour des $P_E > 0,35$ atm la courbe s'incurve, l'ordre diminue.

De nouveau un milieu plus riche en eau abaisse le rendement.

ESTIMATION DES COEFFICIENTS STOICHIOMETRIQUES DE LA REACTION A 435° c

Nous écrivons : $C_7H_8 + \alpha H_2O \rightarrow R^t \cdot C_6H_6 + x CO_2 + y CO + z H_2$
on néglige le méthane et le coke déposé (voir page 10).

A partir des bilans réalisés, nous avons calculé la valeur des divers coefficients.

1°) Grandeurs qui influent sur les coefficients

Nous avons remarqué l'influence de R et P_E .

a) P_E reste constante et R augmente

Dans ce cas nous avons déjà vu que R^t diminue. Les valeurs de α , x , y et z augmentent dans des proportions assez faibles cependant. On note que le rapport $\frac{y}{x+y}$ (% de CO dans le mélange CO + CO₂) reste constant : 0,11.

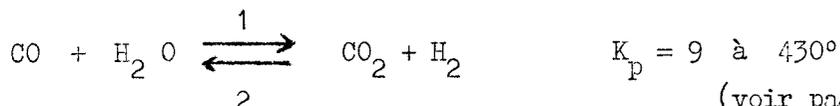
b) P_E croît avec R : P_T est constante

Des faits nouveaux interviennent R^t et y diminuent tandis que x et z augmentent, les variations sont encore assez peu importantes.

Cette fois le rapport $\frac{y}{x + y}$ décroît, le tableau suivant nous donne les valeurs :

R	P_E en atm	% CO dans le mélange CO + CO ₂
1,05	0,048	36
3,10	0,1425	22,5
6,55	0,30	14
12,50	0,575	11

Cette évolution peut s'expliquer en considérant l'équilibre



(voir page 4)
qui s'établit en présence de nickel. On constate en effet que si P_E croît, l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et P_{CO} diminue.

La pression partielle en hydrogène est voisine de 0,1 atm, compte tenu du K_p , nous calculons la valeur théorique de $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ à l'équilibre.

Elle est inférieure à la valeur expérimentale et l'écart augmente avec P_E (voir tableau ci-dessous). L'équilibre n'est donc pas atteint.

P_E en atm	$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ expérimental	$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ calculé
0,048	0,55	0,23
0,1425	0,295	0,078
0,30	0,16	0,037
0,575	0,12	0,0195

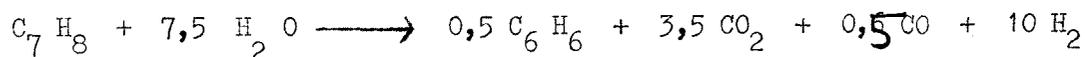
c) Remarque

Lorsque le catalyseur vieillit $\frac{y}{x+y}$ s'élève, mais le rendement reste constant. Pour les conditions standards, nous pouvons établir le tableau suivant :

Durée de travail en heures	% CO dans le mélange CO + CO ₂	Rendement
4	8	49,5
28	9,5	47
62	11,5	48,5
372	15	48

2°) Estimation d'une valeur moyenne des coefficients

Nous avons adoptés les valeurs moyennes suivantes à 435° c.

CALCUL CINÉTIQUE DE LA COURBE : VITESSE EN FONCTION DU TTG

Les courbes vitesse en fonction du TTG sont tracées à partir de la relation $v = k P_E^{0,5}$ pour diverses valeurs de R (figure 13), nous avons pris

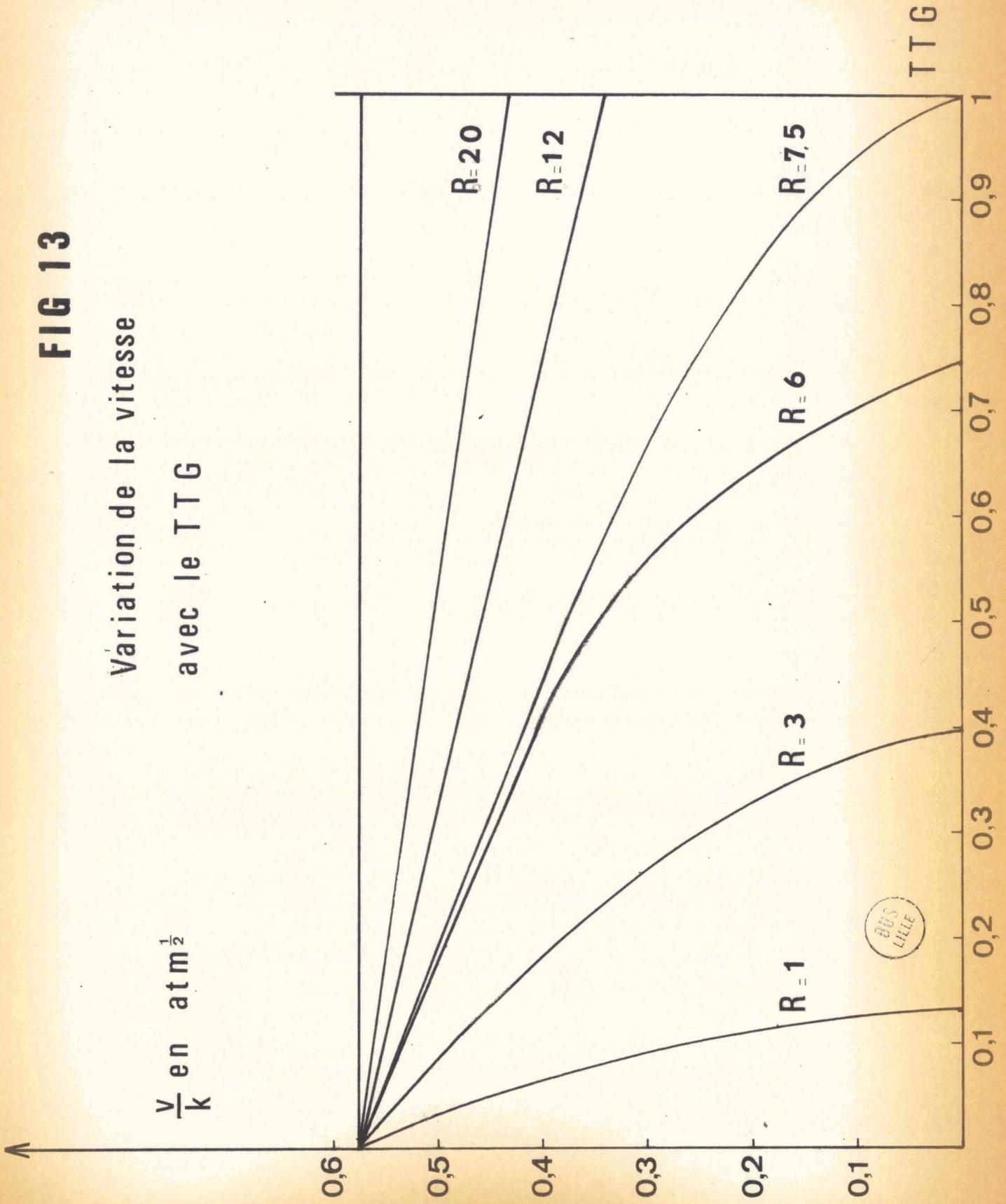
$$P_E^0 = \frac{1}{3} \text{ atm.}$$

Si $R < 7,5$ v s'annule pour TTG < 1 .
 Si $R = 7,5$ v s'annule pour TTG = 1 .
 Si $R > 7,5$ v ne s'annule pas .

Nous en avons déduit les domaines de TTG dans lesquels nous pouvons considérer que les vitesses mesurées sont les vitesses initiales.

FIG 13

Variation de la vitesse
avec le TTG



Le tableau suivant donne les TTG limites pour lesquels la variation de la vitesse est inférieure à 5 %, 10 % et 15 %.

R	TTG limite avec		
	$\frac{\Delta v}{v} = \frac{5}{100}$	$\frac{\Delta v}{v} = \frac{10}{100}$	$\frac{\Delta v}{v} = \frac{15}{100}$
1	1,5	2,5	3,5
3	3,5	7,5	11
6	6,5	13,5	20
7,5	8,5	16,5	23,5
12	13	26,5	40
20	22	45	65

Si R est élevé la vitesse reste voisine de la vitesse initiale dans un vaste domaine.

Nous avons vérifié que les zones, où le TTG varie linéairement avec le temps de contact, correspondent bien aux domaines où compte tenu de la précision des mesures, la vitesse est suffisamment voisine de la vitesse initiale.

DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

1°) Définition des conditions standards ; conditions opératoires

Nous avons déterminé l'énergie d'activation pour une valeur moyenne de R : 6,65. Pour éviter les changements de seringues, les conditions standards ont été modifiées.

Débits	eau = 2,55 g/h	$P_E = 0,30 \text{ atm}$	R = 6,65
	toluène = 1,95 g/h	$P_T = 0,045 \text{ atm}$	T = 435° c

La température varie de 365° c à 480° c.

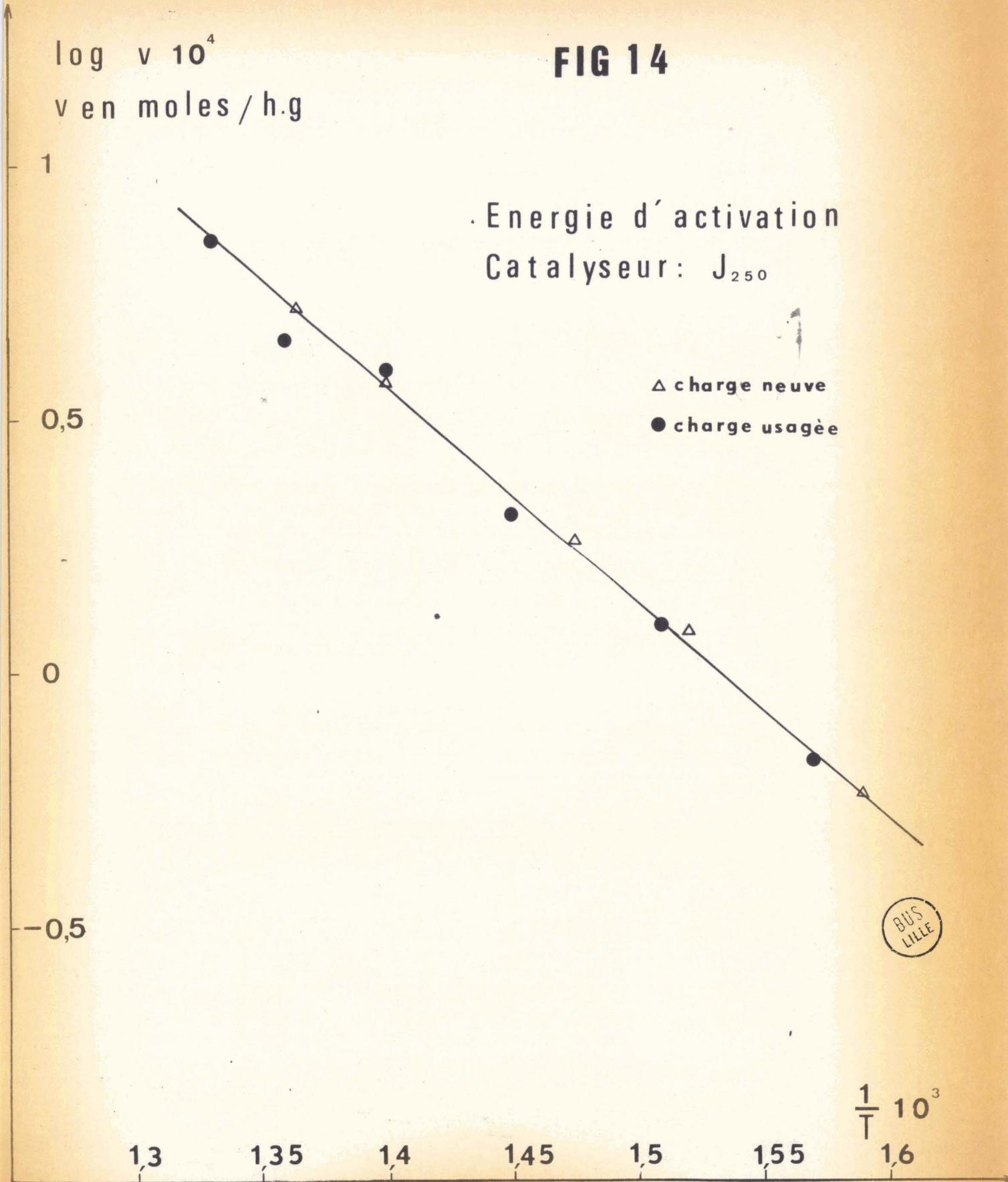
La vitesse d'encrassement variant peu avec la température, les corrections sont assez peu importantes.

FIG 14

$\log v \cdot 10^4$
 v en moles/h.g

Energie d'activation
Catalyseur: J_{250}

Δ charge neuve
 \bullet charge usagée



BUS
LILLE

2°) Valeur de l'énergie d'activation

La charge utilisé a travaillé 175 heures avant le début de ces essais. Les résultats font l'objet du tableau suivant :

T ° c	Vitesse 10 ⁴ en moles /h. g	Rendement
365°	0,67	64,5 %
390°	1,25	55,75%
415°	2,05	51,75%
440°	3,9	46,5 %
460°	4,55	50 %
480°	7,15	45,5 %

La pente de la droite $\log v$ en fonction de $\frac{1}{T}$ conduit à $E = 20 \text{ K cal}$ (figure 14).

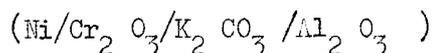
Par les relations $v = \frac{k}{P_E^{0,4}}$ et $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$ nous avons calculé une valeur moyenne du facteur préexponentiel :

$$A = 7,3 \cdot 10^2 \text{ moles/h. g. atm}^{0,4} .$$

Remarque

Nous avons constaté que l'énergie d'activation est la même pour une charge neuve. Les points obtenus dans les mêmes conditions que précédemment se placent sur la droite d'Arrhénius tracée pour la charge usagée.

ETUDE DU CATALYSEUR V₂₂₂



La cinétique de la déméthylation du toluène étant établie pour le catalyseur de base (J₂₅₀), nous l'avons étudiée pour le catalyseur correspondant à la quantité optimum de promoteur. Il a été déterminé que celui-ci doit contenir 2,5 % en poids de potassium (14).

PREPARATION ET CARACTERISTIQUES DU CATALYSEUR

Le catalyseur a été préparé à partir du catalyseur de base (J₂₅₀), on l'appelle V₂₂₂. L'imprégnation se fait par évaporation à sec au bain de sable d'une solution aqueuse de carbonate de potassium.

Le processus opératoire est celui utilisé pour la préparation des autres catalyseurs de la série (14).

Les caractéristiques sont les suivantes :	- % Ni en poids	= 9,9 %
	- $\frac{\text{nb atomes de Ni}}{\text{nb atomes de C}_r}$	= 10 %
	- $\frac{\text{nb atomes de Ni}}{\text{nb atomes de K}}$	= 2,75
	- % K en poids	= 2,5

Les méthodes de dosage ont déjà été indiquées. (voir page 18)

POSITION DU V₂₂₂ DANS LA SÉRIE DES CATALYSEURS ALCALINISÉS

Avant de débiter les études cinétiques, nous avons vérifié que le catalyseur correspond bien au maximum de l'activité.

1°) Principe

Le montage, le mode opératoire et les conditions sont ceux qui ont servi à l'étude de la série de catalyseurs (14).

Rappelons les conditions opératoires :

Poids de la charge catalytique =	10,4	g
Débits	eau	= 2,95 g/h
	toluène	= 2,45 g/h
T		= 410° c
R		= 6

Le bilan dure deux heures après quatre heures de désactivation.

Avant d'entreprendre les expériences sur le V₂₂₂, nous avons obtenu des résultats voisins de ceux déjà établis avec le catalyseur U₄₃₃ (14).

2°) Résultats expérimentaux

Les grandeurs caractérisant le catalyseur V₂₂₂ sont données ci-dessous, nous y ajoutons les valeurs correspondants au catalyseur de base (J₂₅₀) (14).

Catalyseur	TTG.100	TTU.100	Rendement	Vitesse 10 ⁴ en moles/h.g
J ₂₅₀	22,5	14,5	64,5 %	6,0
V ₂₂₂	33,25	21,85	65,75 %	8,85

La comparaison avec les résultats obtenus pour les autres catalyseurs de la série, nous permet de constater que le V_{222} s'intègre bien. Il correspond au maximum d'activité.

Nous observons pour le catalyseur alcalinisé une amélioration faible de la sélectivité et une augmentation importante de l'activité.

VALEUR DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

Les conditions opératoires sont celles employées lors de la détermination de l'énergie d'activation du J_{250} .

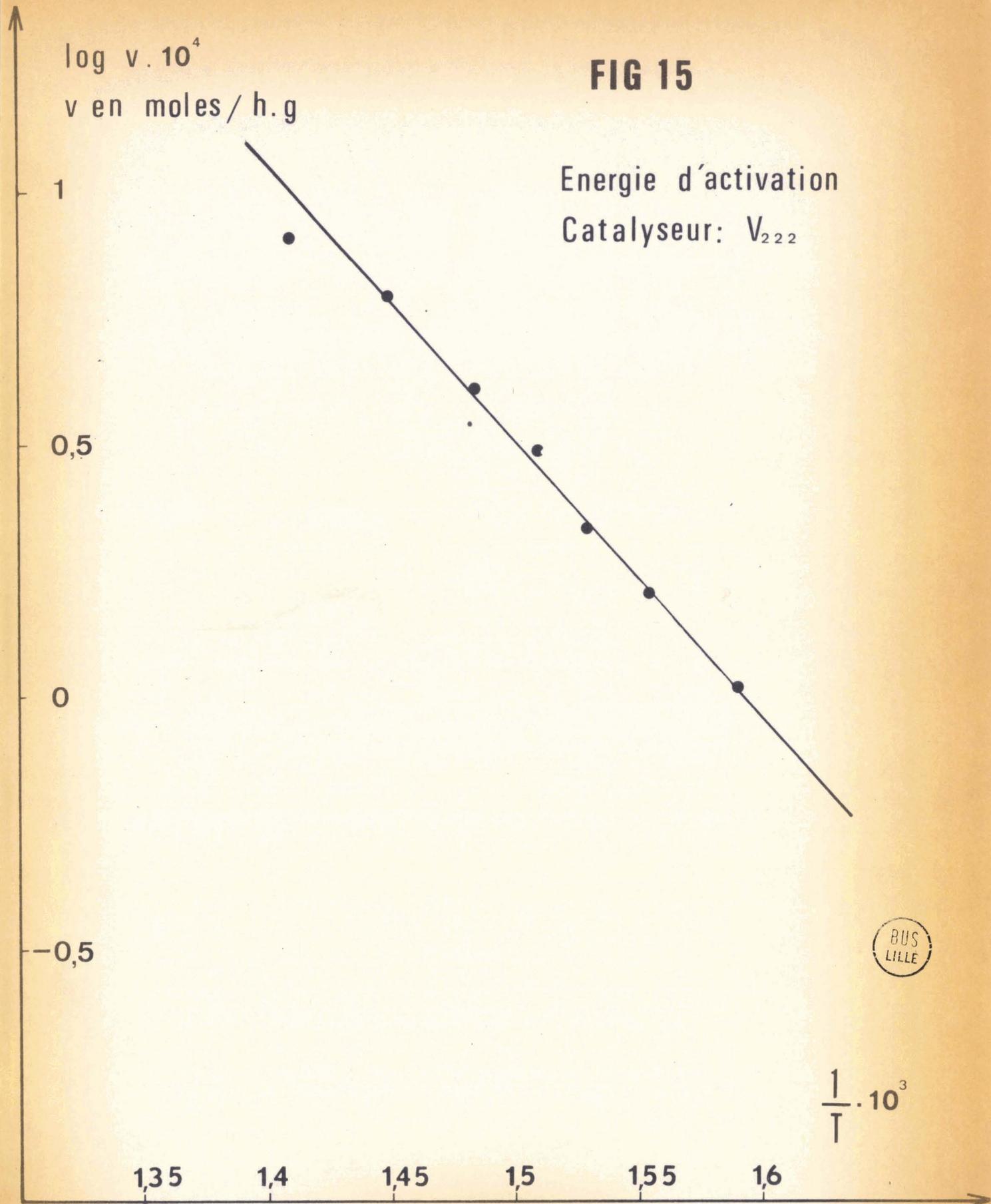
La température est comprise entre 360°C et 435°C . A partir des résultats du tableau ci-après, nous traçons la courbe du $\log v$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente donne $E = 25 \text{ Kcal}$ (figure 15).

Température	vitesse 10^4 en moles /h.g	Rendement
355°C	1,05	65 %
370°C	1,6	64 %
380°C	2,2	63,5 %
390°C	3,1	62,25%
400°C	4,0	59,5 %
415°C	6,2	56,25%
435°C	8,1	52 %

On observe à nouveau l'augmentation de la sélectivité lorsque la température baisse.

FIG 15

Energie d'activation
Catalyseur: V_{222}



BUS
LILLE

Nous avons calculé le facteur préexponentiel par les relations

$$k = \frac{v}{P_E^{0,3}} \quad \text{et} \quad K = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \text{nous avons trouvé la valeur}$$

moeyme suivante :

$$A = 6,8 \cdot 10^4 \text{ moles /h.g. atm}^{0,3} .$$

DETERMINATION DES ORDRES PARTIELS A 390° c

Le catalyseur alcalinisé est plus actif que le catalyseur de base, pour être dans des domaines de TTG suffisamment faibles, nous avons choisi une température inférieure à 435° c.

Pour déterminer les vitesses initiales nous ne traçons pas les variations du TTG avec le temps de contact, nous utilisons une méthode moins précise mais plus rapide.

1°) Principe

N°_T étant constant, modifions les quantités d'eau injectées, il suffit d'ajuster le débit d'azote pour maintenir une pression constante tout en variant l'autre.

Lorsque les courbes TTG en fonction de la pression partielle variable obtenues par deux débits de toluène différents N°_{T1} et N°_{T2} se déduisent l'une de l'autre dans un rapport $\frac{N^{\circ}_{T1}}{N^{\circ}_{T2}}$ nous

sommes dans le domaine des vitesses initiales.

Nous avons pris les vitesses correspondant aux points répondant à cet impératif.

2°) Définition des conditions standards

Compte tenu de la nouvelle méthode utilisée, nous avons adopté les conditions énumérées ci-après :

Débits	eau	= 1,83 g/h	P _E	= 0,30 atm	R	= 4,85
	toluène	= 1,92 g/h	P _T	= 0,062 atm	T	390°c

3°) Ordre par rapport au toluène

Comme dans l'étude du catalyseur J_{250} , $P_E = 0,30$ atm. La valeur de R varie de 1,5 à 15,7, P_T passe de 0,0205 atm à 0,20 atm.

Les valeurs obtenues, tableau ci-après, caractérisent un ordre 0 puisque la vitesse reste sensiblement constante.

Le rendement décroît encore quand la proportion d'eau augmente.

P_T en atm	vitesse 10^4 en moles /h.g	Rendement
0,0205	2,95	56,5 %
0,031	2,9	57,5 %
0,044	2,8	60,5 %
0,062	2,7	62,25 %
0,0925	2,85	64,5 %
0,125	2,9	67,5 %
0,20	2,9	69,5 %

4°) Ordre par rapport à l'eau

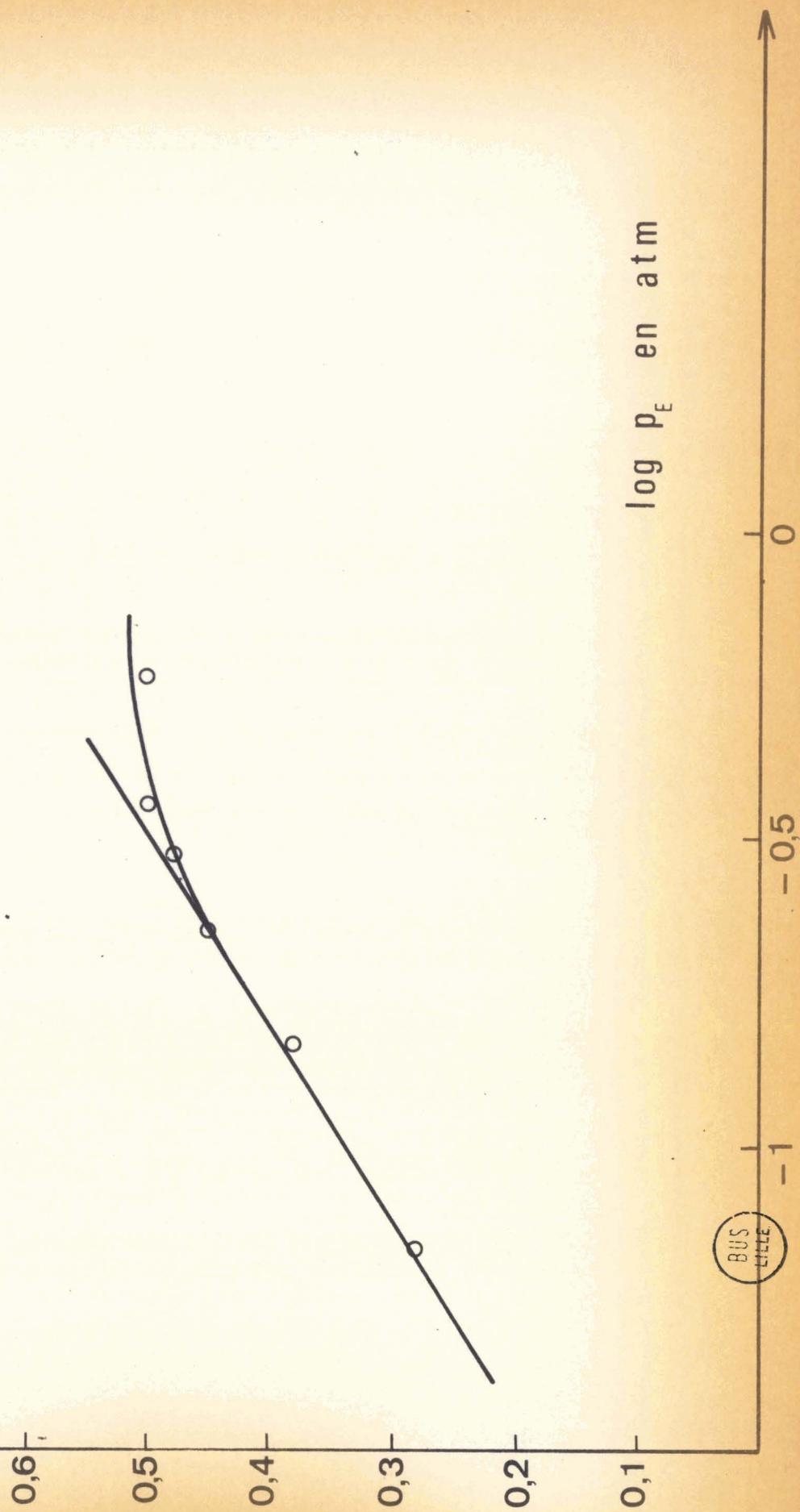
Nous avons conservé $P_T = 0,046$ atm ; P_E varie de 0,585 atm. à 0,069 atm.

FIG 16

Ordre par rapport à l'eau

Catalyseur: V_{222}

$\log v \cdot 10^4$
v en moles/h.g



Le tableau suivant rassemble les valeurs déterminées.

P_E en atm	vitesse 10^4 en noles /h. g	Rendement
0,585	3,15	57,75 %
0,36	3,15	60,25 %
0,30	2,9	-
0,225	2,8	62,25 %
0,145	2,4	65. . %
0,069	1,8	65,5 %

L'observation de la courbe $\log v$ en fonction de $\log P_E$ (figure 16) amène les mêmes remarques que dans le cas du J_{250} .

L'ordre est $\neq 0,3$ pour $0,069 \text{ atm} < P_E < 0,35 \text{ atm}$, puis il diminue.

La sélectivité augmente si R augmente.

A nouveau si P_E croit, le % de CO dans le mélange CO + CO₂ baisse.

Conclusion

Nous avons établi les grandes lignes de la cinétique de la déméthylation du toluène par la vapeur d'eau sur le catalyseur ($\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), malgré les difficultés présentées par la désactivation assez rapide.

L'ordre global est faible ($\leq 0,5$) ; la vitesse est donc relativement peu influencée par les pressions partielles des réactants qui doivent être fortement adsorbés, mais l'énergie d'activation est élevée.

Le rendement en benzène décroît que l'on élève la température ($350^\circ - 480^\circ$) ou que l'on augmente le rapport vapeur d'eau / toluène. Il varie peu avec l'état d'encrassement du catalyseur et avec le taux de conversion (jusqu'à 20 %).

La détermination des ordres par rapport aux produits : benzène et hydrogène peut donner des résultats intéressants.

Nous avons enfin montré la faible influence de l'alcalinisation sur la cinétique de la réaction (ordre, énergie d'activation) bien que l'activité du catalyseur s'en trouve nettement accrue.

En résumé

	C A T A L Y S E U R S	
	(Ni/Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	(Ni/Cr ₂ O ₃ /K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃)
Ordre par rapport à l'eau(α) 0,048 atm < P _E < 0,35 atm	0,4	0,3
Ordre par rapport au toluène 0,024 atm < P _T < 0,285 atm	0	0
Energie d'activation en K cal	20	25
Facteur préexponentiel en moles /h. g. atm ^{α}	7,3 10 ²	6,8 10 ⁴
Vitesse initiale à 390° c en moles /h. g. (avec P _E = 0,3 atm)	1,5 10 ⁻⁴	2,9 10 ⁻⁴
Rendement à 390° avec P _E = 0,3 atm	55,75 %	62,25 %

BUS
LILLE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail n'est qu'une contribution à la recherche des catalyseurs de la déméthylation par l'eau des hydrocarbures aromatiques.

La comparaison des catalyseurs (Nickel/Alumine) et (Nickel/Carbonate de potassium/Alumine) a révélé l'effet promoteur du Carbonate de potassium pour la réaction.

Lors des essais de longue durée (80 heures), nous avons constaté un encrassement régulier du catalyseur (Nickel/Oxyde chronique/Carbonate de potassium/Alumine), alors que sa sélectivité reste constante.

La cinétique de la réaction a été établie sur les catalyseurs (Nickel/Oxyde chronique/Alumine) et (Nickel/Oxyde chronique/Carbonate de potassium/Alumine). L'ordre global est faible ($< 0,5$) mais l'énergie d'activation est élevée (20 - 25 k cal). L'alcalinisation modifie peu la cinétique mais accroît notablement l'activité.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.J. de Rosset et C.V. Berger - Industr. Engng Chem.
1961 - Vol. 53 - page 680.
- 2 Industr. Engng Chem.
1962 - Vol. 54 - page 28.
- 3 A.H. Weiss et Lee Friedman. - Industr. Engng Chem. Process. Design. et Dev.
1963 - Vol. 2 - n° 2 - page 163 .
- 4 Von Carl Kröger et Victor Baron - Brennstoff Chem.
1963 - 44 (6) - 170-5 .
- 5 T.A. Slovokhotova, L.I. Sovalova, T.A. Kazanskii , A.A. Balandin
Vestnik. Moskov. univ. Mat. i. Estestven Nauk
1954 - 7 - 65 - CA. 49 7841.
- 6 A.A. Balandin, L.I. Sovalova, T.A. Slovokhotova
Doklady. Akad. Nauk. SSSR
1956 - 110 - 79 - CA. 51 5072.
- 7 A.A. Balandin, L.I. Slovokhotova, I.A. Strashnova
Vestnik. Moskov. univ. ser. Mat. Mekh. Astron Fiz Khim
1957 - 1 -101 - CA 52 279.
- 8 A.A. Balandin, L.I. Sovalova, T.A. Slovokhotova
Doklady. Akad. Nauk. SSSR
1958 - 120 -775 - CA 52 20 114.
- 9 L.K. Kashkouskaya, V.M. Akinov, N.I. Shuikin, N.F. Kononov
Zh Obsch Khim
1962 - 32 - 3595 - CA 58 13821.

- 10 G.N. Maslyanskii, G.L. Rabinovich, N KH Avtonomov
neftekhimiya
1963 - 1 - 94 - 6 - CA 59 3791.
- 11 T.I. Poletaeva, T.A. Slovokhotova, A.A. Balandin, A.I. Kontsevaya
neftekhimiya
1964 - 4 (6) 844 - CA 62 11 705 .
- 12 S.A. Balashova, T.A. Slovokhotova, A.A. Balandin
IZV. Akad Nauk SSSR ser Khim
1965 - 2 - 275 - CA 62 16020 .
- 13 T.A. Slovokhotova, A.A. Balandin, T.I. Poletaeva, Chia - Yng - Yu
IZ V. Akad, Nauk, SSSR
1962 - 120 - 1 - CA 56 14977 .
- 14 A. Desguerre - Thèse de docteur ingénieur
Université de Lille 1966 .
- 15 G. Emschwiller - Chimie physique - tome I - page 318 - 325 - 331
Presses Universitaires de France 1959 .
- 16 G. Charlot - Analyse quantitative minérale - page 804
Masson 1955 .
- 17 G. Charlot - Analyse quantitative minérale - page 874
Masson 1955 .
- 18 G. Charlot - Analyse quantitative minérale - page 703
Masson 1955 .

