

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

par

Jean-Claude DELGRANGE

Licencié-ès-Sciences

OXYDATION CATALYTIQUE DU BUTÈNE I
SELECTIVITÉ EN ACIDE MALÉIQUE
POUR UNE
SÉRIE DE CATALYSEURS $V_2 O_5 - Mo O_3$

Thèse soutenue le 20 Janvier 1968.



Président

Monsieur Ch. GLACET

Examineurs

Monsieur J.-P. BEAUFILS

Madame R. DRAN

Membre invité

Monsieur M. BLANCHARD

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERRET,
LAMOTTE, LELONG, KOURGANOFF, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL,
NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
BECART Maurice	Physique
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOURIQUET Robert	Botanique
CELET Paul	Géologie Générale
CONSTANT Eugène	Radioélectricité
CORSIN Pierre	Paléobotanique
DECUYPER Marcel	Mathématiques
DEDECKER Paul	Mathématiques
DEFRETTIN René	Biologie Maritime WIMEREUX
DEHORS Roger	Physique Industrielle
DELATTRE Charles	Géologie Générale
DELEAU Paul	Géologie et Minéralogie
DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale
DESCOMBES Roger	Mathématiques
DURCHON Maurice	Zoologie
FOURET René	Physique
GABILLARD Robert	Radioélectricité
GLACET Charles	Chimie Organique
GONTIER Gerard	Mécanique des fluides
HEIM DE BALSAC Henri	Zoologie

HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
HOCQUETTE Maurice	Botanique
LEBEGUE André	Botanique C.S.U.AMIENS
Mme LEBEGUE Georgette	Physique C.S.U.AMIENS
MM. LEBRUN André	Radioélectricité
Mlle LENOBLE Jacqueline	Physique
MM. LIEBAERT Robert	I.U.T.
LINDER Robert	Botanique
LUCQUIN Michel	Chimie Physique
MARION Ernest	Chimie C.S.U.AMIENS
MARTINOT-LAGARDE André	Mécanique des Fluides
Mlle Marquet Simone	Mathématiques
MM. MENNESSIER Guy	Géologie C.S.U.AMIENS
MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
MORIAMEZ Michel	Physique
MOUVIER Gerard	Chimie SAINT-QUENTIN
PARREAU Michel	Mathématiques
PEREZ Jean-Pierre	Physique
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET Pierre	Calcul Numérique
PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
SAVARD Jean	Chimie Générale
SCHILTZ René	Physique
SCHALLER François	Zoologie
Mme SCHWARTZ Maria-Hélène	Mathématiques
MM. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
VAZART Bernard	Botanique AMIENS
VIVIER Emile	Zoologie C.S.U.AMIENS
WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ATTELA Marc	Mathématiques Appliquées
BELLETT Jean	Physique
RENABOU Jean	Mathématiques
BILLARD Jean	Physique

BOILLET Pierre	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHERRUAUTT Yves	Mathématiques
CHEVALIER Alfred	Mathématiques C.S.U.AMIENS
DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme DIXMIER Suzanna	Mathématiques AMIENS
DRAN Raymonde	Chimie Appliquée et de la Houille
MM. GOUDMAN Pierre	Chimie Physique
guilbault Pierre	Biologie et Physiologie Animale
GUILLAUME Jean	Botanique
HANGAN (associé)	Mathématiques
HENRY Lucien	Physique AMIENS
HERZ Jean-Claude	Calcul Numérique
HEYMAN Michel	Physique C.S.U.AMIENS
HUARD DE MA MARRE Pierre	Calcul Numérique
JOLY Robert	Zoologie C.S.U.AMIENS
LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
LACOSTE Louis	Botanique
LAMBERT Gérard	Physique SAINT-QUENTIN
LANDAIS Jean	Chimie Organique
LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM. LOUCHEUX Claude	Chimie
MAES Serge	Physique
METTETAL Christian	Zoologie AMIENS
MONTEL Marc	Physique C.S.U. VALENCIENNES
NGUYEN PHONG CHAU	MATHématiques SAINT-QUENTIN
PANET Marius	Electromécanique
PARSY Fernand	Mathématiques Amiens
SAADA Geoges	Physique
SEGARD Emile	Chimie Biologique
TUDO Joseph	Chimie Minérale Appliquée AMIENS
VAILLANT Jean	Mathématiques
VIDAL Pierre	Physique Industriellee
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie organique appliquée et de chimie de la houille de la faculté des sciences de LILLE.

Monsieur M. BLANCHARD a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante attention; je le prie de trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Monsieur C. GLACET professeur à la faculté des sciences de LILLE a aimablement accepté de présider ce jury, qu'il soit assuré de mon profond respect.

Je remercie sincèrement Madame R. DRAN et Monsieur J-P BEAUFILS d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades de laboratoire, en particulier à Mademoiselle M. HEUDE, pour leur aide et la sympathie qu'ils m'ont témoignée. Ils sont assurés de toute mon amitié.

A MES PARENTS

A MA FEMME

PLAN DE THESE

=+=+=+=+=+=

INTRODUCTION

CHAPITRE I : DEFINITIONS DES GRANDEURS UTILISEES

CHAPITRE II : MONTAGE EXPERIMENTAL

- I - Circuits air et butène
- II - Four et réacteur
- III - Circuit de récupération des produits

CHAPITRE III : CHOIX DU REACTEUR

- I - Réacteur en acier
- II - Réacteur en pyrex
- III - Comparaison expérimentale

CHAPITRE IV : CATALYSEURS

- I - Préparations
- II - Dosages
- III - Conclusion

CHAPITRE V : ETUDE THERMIQUE DE LA REACTION

CHAPITRE VI : ETUDE QUALITATIVE DE L'OXYDATION DU BUTENE

- I - Les gaz
- II - Les acides
- III - Les produits carbonylés

CHAPITRE VII : RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE VIII : ETUDE DE L'ISOMERISATION

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

=+ = + = + = + = + =

INTRODUCTION

=+=+=+=+=+=+

L'oxydation catalytique des hydrocarbures en phase vapeur, utilisant l'air comme agent oxydant, est exploitée industriellement depuis de nombreuses années ; les applications les plus connues sont : l'oxydation du naphthalène et de l'ortho xylène en anhydride phtalique, du benzène en anhydride maléique et de l'éthylène en oxyde d'éthylène.

Ces réactions ont la plupart du temps pour but de former un produit principal ; par exemple, le propène et l'isobutène sont respectivement transformés en acroléine et en méthacroléine sur catalyseurs à base d'oxyde de cuivre (1), (2).

Généralement, plusieurs produits sont obtenus et du choix du catalyseur dépend la sélectivité : les butènes se transforment en butadiène sur catalyseurs formés d'oxydes de bismuth-molybdène (3), en anhydride maléique sur oxydes de cobalt-molybdène (4), en anhydride maléique, acide acétique et produits carbonylés sur oxydes de vanadium-molybdène (5) et en produits carbonylés sur oxydes de cuivre (2).

L'existence de nombreux brevets proposant de nouveaux catalyseurs souvent modifiés par des métaux

alcalins ou du phosphore, montre l'importance économique des produits formés (6), (7) et (8).

Par contre rares sont les articles faisant part d'une étude complète d'une réaction d'oxydation, c'est-à-dire, identification de tous les produits et recherche du mécanisme de réaction. Il n'est guère possible de citer que BRETTON (9) et TYURYAEV (10).

Les oxydes de vanadium et de molybdène déposés ou non sur des supports inactifs, sont très bien connus. Ils ont fait l'objet non seulement d'études du point de vue de leur application chimique (11), mais aussi d'études physiques aux rayons X, par la méthode de B.E.T. (12) ou au microscope électronique ; ce qui a permis de trouver des phases définies du type V_xMoyO_z .

IOFFE a étudié ces catalyseurs lors de la réaction d'oxydation du benzène en anhydride maléique et constaté un maximum d'activité et de sélectivité de ces catalyseurs pour un pourcentage en oxyde de molybdène de 25% environ ; ce qui correspond à une phase définie de l'oxyde mixte vanadium-molybdène (11).

Il a été décidé de reprendre cette étude et de voir s'il était possible de tracer des courbes du même type en oxydant non plus du benzène, mais du butène I.

L'oxydation du butène I est complexe du fait du grand nombre de produits formés ; BRETTON

en dénombrerait huit sans tenir compte de l'isomérisation du butène I en butène II cis et trans. Aussi dans la première partie de ce travail, la sélectivité en acide maléique est principalement étudiée ; c'est le produit principal puisque l'oxyde de vanadium favorise la formation des acides.

Pour ce faire, il a été construit une installation d'oxydation en phase vapeur et mis au point des dosages précis de l'acide maléique et du butène I, afin de pouvoir déterminer les sélectivités et les activités des catalyseurs de la série $V_2O_5-MoO_3$.

Il a été étudié six catalyseurs de composition variant de 100% de V_2O_5 à 100% de MoO_3 ; les courbes représentant les variations d'activité et de sélectivité en acide maléique en fonction de la composition des catalyseurs ont été tracées.

Une étude de l'isomérisation du butène I en butène II cis et trans a aussi été faite afin de voir s'il existe une correspondance entre l'activité globale de ces catalyseurs et leur activité isomérisante.

CHAPITRE I

= † = † = † = † = †

DEFINITIONS DES GRANDEURS UTILISEES

Il est nécessaire de définir exactement les grandeurs caractéristiques employées ici.

a) T.T.U.

C'est le taux de transformation utile défini par le rapport entre le nombre d'atome-gramme de carbone sous forme d'acide maléique et le nombre d'atome-gramme de carbone sous forme de butène envoyé.

b) T.T.G.

C'est le taux de transformation global défini par le rapport :

$$\text{T.T.G.} = \frac{\text{QUANTITE DE BUTENE CONSOMME}}{\text{QUANTITE DE BUTENE INTRODUIT}}$$

REMARQUE : Le butène isomérisé est compté comme butène consommé.

c) Vitesse spécifique

C'est le rapport $\frac{M}{F}$ où M est la masse de matières actives du catalyseur exprimée en gramme, c'est-à-dire la quantité d'oxydes de molybdène et de vanadium et F le débit d'hydrocarbure exprimé en mole par heure. La vitesse spécifique s'exprime en g.h.mole^{-1} .

d) Activité

L'activité est la pente à l'origine de la courbe du T.T.G. en fonction de la vitesse spécifique, elle s'exprime en $\text{mole.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

e) Sélectivité

La sélectivité d'un catalyseur pour un produit déterminé (l'acide maléique) est la pente à l'origine du T.T.U. de ce produit en fonction du T.T.G.

f) Dilution

La dilution est le rapport :

$$D = \frac{\text{débit d'air en } \overline{Nl/h}}{\text{débit de butène en } \overline{Nl/h}}$$

REMARQUES : Le T.T.G. croît avec la vitesse spécifique et approche asymptotiquement de 100%.

Il est évident qu'un catalyseur sera caractérisé au mieux par le début des courbes, c'est-à-dire à de faibles vitesses spécifiques donc à de

faibles T.T.G. puisque l'effet éventuel des produits de la réaction est faible dans ce cas.

A cause de la diversité des produits qui oblige à travailler à des vitesses spécifiques assez élevées, les résultats donnés pour les activités sont par défaut, surtout pour les catalyseurs très actifs.

CHAPITRE II

=+==+==+==+==

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé pour cette étude peut se décomposer en trois parties :

- Circuits air et butène.
- Four et réacteur.
- Circuit de récupération des produits.

I - CIRCUITS AIR ET BUTENE : Figure I

a) Air

Afin d'éviter un montage trop compliqué d'épuration de l'air, un montage différent de celui utilisé pour l'oxydation du benzène (I3) a été retenu.

En effet, l'air fourni par un compresseur contient une grande quantité de gaz carbonique, de vapeur d'eau et d'huiles ; un piège à glace carbonique placé sur un tel circuit est bouché en moins de vingt heures. En conséquence, des bouteilles d'air comprimé ont été utilisées ; cet air analysé par

chromatographie, contient moins de 0,2% de gaz carbonique et très peu de vapeur d'eau puisque plusieurs jours de manipulation ne suffisent pas à boucher le piège à glace carbonique.

Cet air est détendu ; son débit, réglé au moyen d'une vanne de précision, est mesuré à l'aide d'un compteur sec et sa constance est contrôlée par un rotamètre prévu pour des flux de 16 à 160 ou de 40 à 400 litres d'air par heure suivant la manipulation.

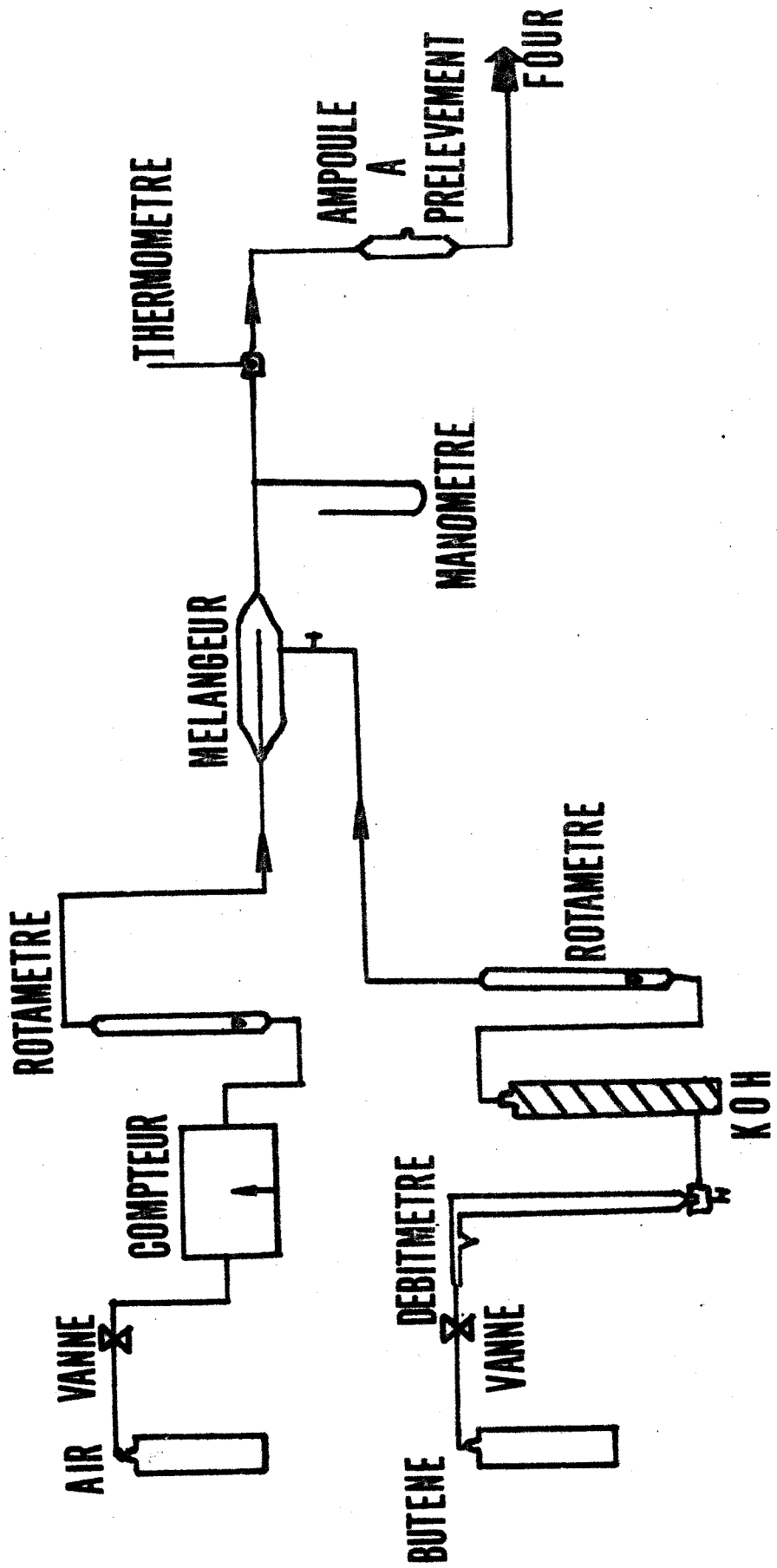
b) Butène

Le butène utilisé ici est livré en bouteille de 3000 litres ; sa pureté est de 99%, le complément à 100, déterminé par chromatographie, est de l'air.

Le débit d'hydrocarbure est réglé par une vanne de précision, puis mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon, car étant de l'ordre du litre par heure, il est impossible d'utiliser un compteur. L'humidité introduite par les bulles de savon est enlevée par passage dans un tube contenant de la potasse qu'il est nécessaire de changer que très rarement.

Le flux d'hydrocarbure doit rester constant durant une manipulation, ce qui est contrôlé par un rotamètre étalonné en conséquence.

Ces deux circuits se rejoignent au mélangeur. La pression et la température du mélange gazeux sont mesurées respectivement par un



CIRCUITS AIR ET BUTENE



manomètre à mercure et un thermomètre.

Les gaz passent à travers une ampoule où sont prélevés les échantillons destinés à l'analyse du mélange réactionnel.

Enfin, les gaz entrent dans le circuit de préchauffage du four.

II - FOUR ET REACTEUR : Figure 2

a) Le four

Le four est formé extérieurement d'une caisse en aluminium contenant elle-même une autre caisse en acier inoxydable, les parois de ces caisses sont séparées par une épaisseur d'environ dix centimètres de Kieselguhr qui sert à la fois d'isolant thermique et électrique.

La caisse en acier dont les dimensions sont de trente centimètres de longueur et de profondeur, et de quinze centimètres de largeur, contient 21,5 kg de sel HOUGHTON n° 275 de composition :

- 53% KNO_3
- 40% NaNO_2
- 7% NaNO_3

Ce sel fond à 149° et a la propriété de rester stable jusqu'à 570° .

Cette caisse en acier est séparée en son milieu par une cloison laissant un passage

au-dessus et en-dessous afin de permettre la circulation du sel pendant l'agitation.

Cette cloison délimite deux compartiments : le compartiment agitation et le compartiment réacteur.

Le système d'agitation se compose d'un moteur Alternex Ragonot à couple constant et à vitesse variable de 0 à 600 tours par minute. Ce moteur est fixé sur la caisse en aluminium ; il est refroidi soit par un réfrigérant à eau, soit par l'air.

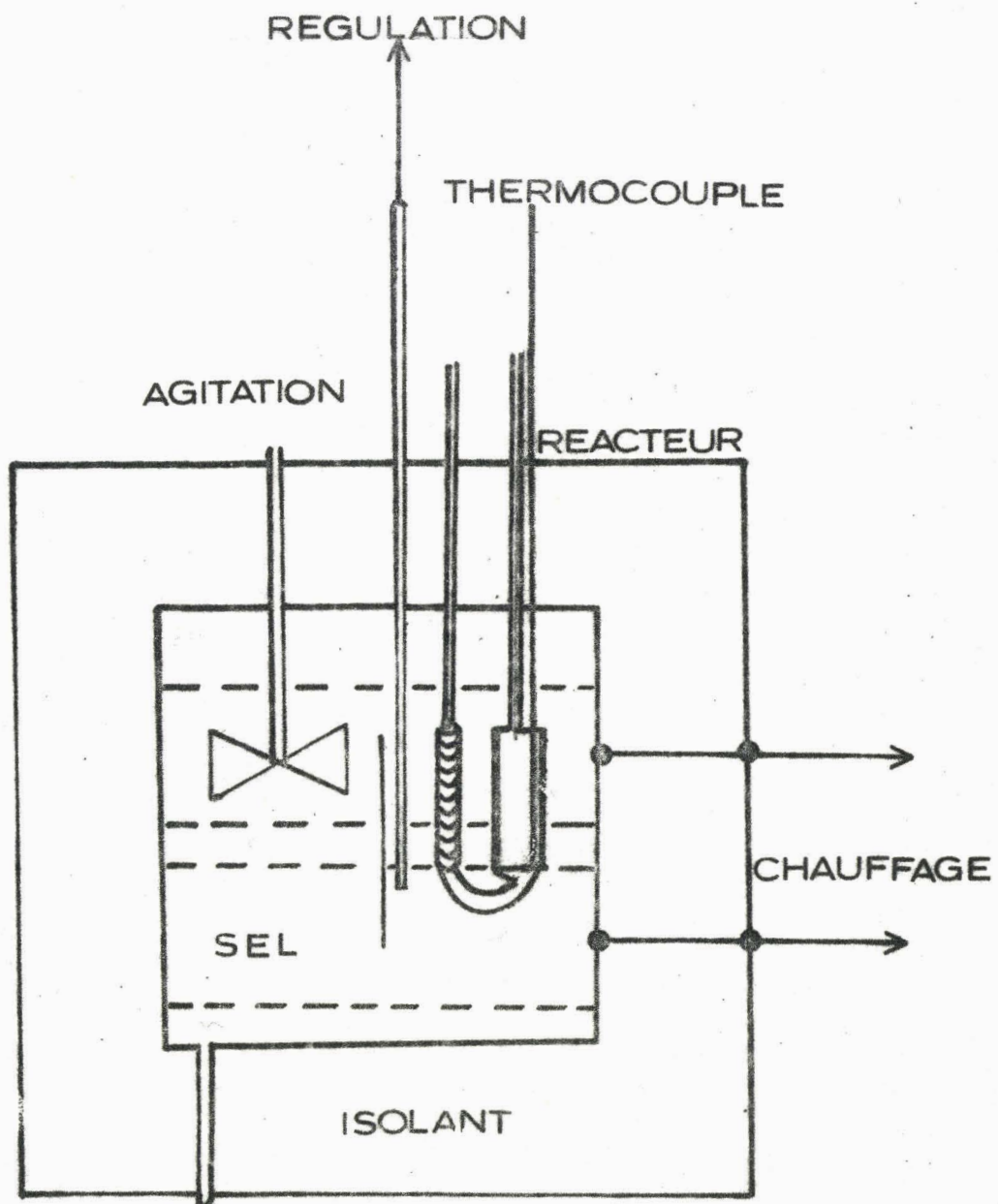
A ce moteur est fixé un agitateur en acier inoxydable formé d'une tige et d'une hélice vissée à son extrémité.

Le chauffage est assuré par deux colliers chauffants en mica, blindés, rectangulaires et se fixant exactement sur la paroi extérieure de la caisse en acier inoxydable. Chacun d'eux a une puissance de 500 W sous 220 V. Il y a donc au maximum 1 KW de disponible pour le chauffage.

Sauf pendant la fusion du sel et la montée en température, toute cette puissance n'est pas utilisée ; en règle générale, il suffit de maintenir une tension de 100 V. dans la résistance supérieure tandis que la régulation de la température se fait sur la résistance inférieure.

Cette régulation est assurée par un appareil électronique Pyrectron du type P_2C_4 pour couple Ni, Cr/Ni, Al ayant une échelle de température allant de 0 à 600°.

FOUR ET REACTEUR



BUS
LILLE

b) Le réacteur

Le réacteur est en pyrex. Les gaz traversent d'abord le circuit de préchauffage expérimentalement calculé de façon à amener le mélange réactionnel à la température du bain de sel.

La spirale de préchauffage est reliée à la chambre catalytique par l'intermédiaire d'un verre fritté de porosité telle qu'il n'entraîne pas de surpressions importantes.

La chambre catalytique a un volume d'environ 50 cm³. Elle est traversée par une gaine de thermocouple plongeant jusqu'au fritté de façon à pouvoir mesurer la température le long du lit catalytique et en tracer le profil de température.

Il sera expliqué ultérieurement pourquoi un réacteur en pyrex a été préféré à un réacteur en acier inoxydable.

III - CIRCUIT DE RECUPERATION DES PRODUITS

Figure 3.

Ce circuit présentait au départ une grande difficulté ; il est nécessaire de récupérer tous les produits formés pour faire les bilans de réaction ; du fait de leur nombre et de leur variété, il était impossible de se servir de doseurs en continu tels que maléimètre et système ONERA utilisés pour l'oxydation du benzène (I3).

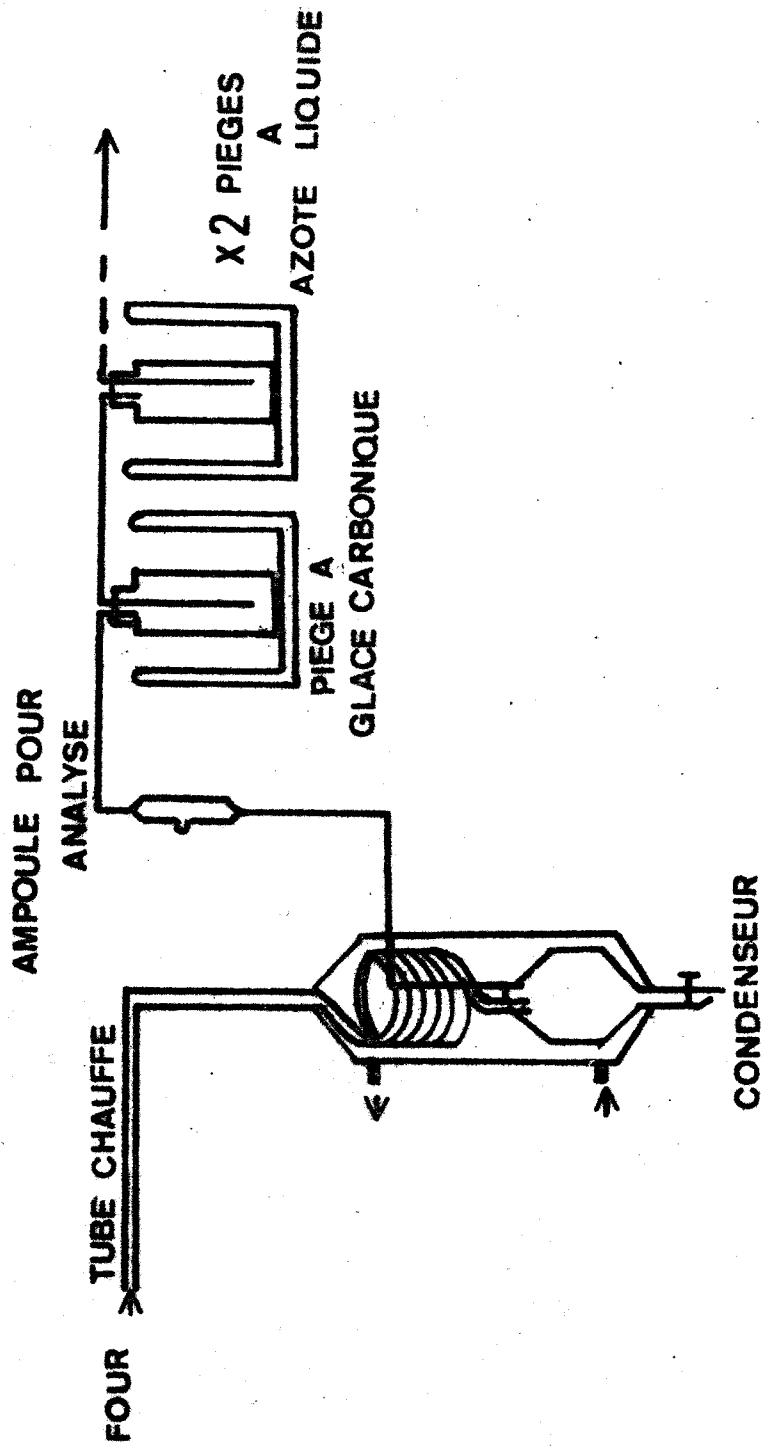
Le problème de récupération des acides a été rapidement résolu par l'utilisation d'un condenseur réfrigéré par l'eau. La surface de contact entre la partie refroidie et les gaz venant du four est suffisante pour permettre la condensation des produits les plus volatils. Pratiquement, tous les acides se condensent dans ce piège, l'adjonction d'un piège refroidi par un mélange glace + sel l'a prouvé : le peu de produit condensé dans ce piège, présentait un pH supérieur à 5,5.

La tubulure reliant la sortie du condenseur au réacteur est maintenue à une température d'environ 100° au moyen d'un cordon chauffant afin d'éviter la condensation des produits avant le train de récupération.

Les gaz sortant du condenseur, passent à travers une ampoule où sont faits les prélèvements destinés à l'analyse des produits gazeux.

La récupération des produits carbonylés est plus complexe, ils sont très volatils et de plus se trouvent dans un mélange où leur proportion ne dépasse pas 0,2%.

Le premier circuit mis en place se composait de barboteurs à eau qui diluaient trop les produits, et il était impossible de les reprendre dans un solvant pour les doser. Ces barboteurs ont été remplacés par un laveur de gaz à contre courant, la quantité d'eau nécessaire étant trop importante, ce système a été abandonné. Un autre



CIRCUIT DE RECUPERATION



circuit a été mis en place formé de trois pièges refroidis par le mélange : glace carbonique + alcool isopropylique ; un précipité caractéristique de la présence d'aldéhydes ou de cétones se formait immédiatement dans une solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine placée à la sortie de ces pièges ce qui montre l'inefficacité de ce système.

Finalement, il a été choisi un circuit formé par un piège à glace carbonique et deux pièges à azote liquide.

Ce circuit s'est montré efficace car, non seulement il permet la condensation de tous les produits formés, mais aussi celle de tous les gaz même l'air restant.

Pour récupérer les produits intéressants, après avoir ajouté du toluène qui a un point de fusion très bas et sert de solvant pour le dosage, les pièges sont ramenés progressivement à la température ambiante afin de chasser l'air, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique et les butènes.

Ce circuit présente un inconvénient : quand une manipulation de longue durée doit être faite, il faut changer les pièges en cours de récupération, car ils se bouchent rapidement du fait de la grande quantité de produits qui se condensent.

CHAPITRE III

==+==+==+==+==+

CHOIX DU REACTEUR

Cette étude nécessitait un choix entre un réacteur en acier inoxydable et un réacteur en pyrex.

I - REACTEUR EN ACIER

L'acier a l'avantage de posséder un très bon coefficient de transfert de chaleur intéressant pour l'étude de réactions très exothermiques. Mais, la paroi du réacteur a par contre la propriété d'oxyder en anhydride carbonique une partie de l'hydrocarbure de départ et des produits de la réaction.

De plus, il a été constaté un défaut plus grave du réacteur utilisé ici ; le catalyseur était déplacé de son support et, de ce fait, entraîné

par le courant gazeux hors du réacteur. Il est possible que cela soit dû à la grille située à la base de la chambre catalytique. Pour le vérifier, cette étude a été reprise en utilisant des réacteurs où la grille avait été remplacée par un disque en acier inoxydable fritté permettant une diffusion plus uniforme du flux gazeux (I4).

II - REACTEUR EN PYREX

Le pyrex possède un mauvais coefficient de transfert de chaleur, ce qui fait que la température s'élève très fortement puisque la réaction est exothermique. Ceci a pour conséquence de prolonger le temps de manipulation, car il faut attendre que la température descende ; de plus, le profil de température du lit catalytique n'est pas très linéaire.

Par contre, le pyrex n'a pas d'effet de paroi donc n'intervient pas pour le calcul des activités et des sélectivités. Il est possible en changeant de réacteur de trouver les mêmes résultats.

Enfin, le pyrex a un autre avantage, quand on change de catalyseur, le réacteur doit être lavé aux acides afin d'éliminer toute trace du précédent ; après un rinçage prolongé à l'eau, le pyrex ne s'est pas modifié tandis que la paroi en acier peut se modifier.

III - COMPARAISON EXPERIMENTALE

Comme justification expérimentale, il a été procédé à deux manipulations identiques, l'une dans le réacteur en acier, l'autre dans le réacteur en pyrex. Ces deux manipulations ont été faites à la même dilution, à la même vitesse spécifique et sur la même charge de catalyseur.

La température s'élève de 340 à 465° dans le réacteur en acier, tandis qu'elle s'élève de 340 à 520° dans le réacteur en pyrex.

Si les courbes représentant le butène I restant et l'oxyde de carbone formé en fonction de la température sont très voisines pour les deux réacteurs, il n'en est pas de même pour les courbes représentant l'anhydride carbonique formé en fonction de la température ; la formation de ce gaz est beaucoup plus importante dans le réacteur en acier que dans le réacteur en pyrex pour une même température. Par exemple, à 465°, 20% du butène envoyé est transformé en CO₂ dans le réacteur en pyrex, tandis que c'est 57% du butène qui est transformé en CO₂ dans le réacteur en acier.

En conséquence, c'est le réacteur en pyrex qui a été choisi malgré le temps plus long nécessaire pour atteindre un régime stationnaire.

CHAPITRE IV

=+==+==+==+==

CATALYSEURS

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux de IOFFE, il a été décidé d'étudier la série de catalyseurs mixtes formés par les oxydes de vanadium et de molybdène.

Ces catalyseurs sont considérés comme étant ceux de base de la synthèse maléique et de ce fait font l'objet de nombreuses études tant du point de vue texture que du point de vue oxydation (I2), (II).

I - PREPARATIONS

a) Préparation de l'oxyde de vanadium (V_2O_5)

L'oxyde de vanadium est préparé à partir du métavanadate d'ammonium de la façon

suivante : dans une capsule en porcelaine chauffée au bain-marie, on prépare une solution de 30 grammes de métavanadate d'ammonium dans 1 litre d'eau distillée en agitant une heure à 70° ; en maintenant cette température constante, on ajoute une solution nitrique contenant 25 cm³ d'acide nitrique concentré dans 250 cm³ d'eau distillée, le papier congo doit virer au bleu.

La teinte orangée de la solution s'accroît et il apparaît peu à peu un précipité floconneux rouge brique.

Le mélange est porté à ébullition pendant une demi-heure et le papier congo doit encore virer au bleu, ce qui indique un excès d'acide nitrique, sinon il faut en rajouter quelques gouttes.

On refroidit à 30° sous agitation constante, afin de maintenir en suspension le précipité de V₂O₅ qui est filtré puis lavé afin d'éliminer NH₄NO₃ et séché à l'étuve pendant une journée à 100-120°.

b) Préparation des catalyseurs

- Catalyseur V₂O₅ seul :

A une solution de 15 grammes de V₂O₅ dans 150 cm³ d'acide chlorhydrique R.P. (un chauffage modéré assure une dissolution complète en une heure), on ajoute :

- 50 cm³ d'éthanol
- 50 cm³ d'eau distillé
- 50 cm³ d'acide chlorhydrique R.P.
- 100 g. d'alumine NORTON S.A.203

Puis on évapore à sec en agitant constamment avec une palette et on chauffe jusqu'à disparition des fumées blanches (environ 200°).

Après refroidissement, le catalyseur est tamisé pour éliminer les particules fines, seuls les grains de dimension comprise entre 1,6 et 2,5 mm étant utilisés.

- Catalyseur MoO₃ saul :

15 grammes d'acide molybdique PRO-LABO contenant au minimum 90% de MoO₃ sont dissous dans 150 cm³ d'acide chlorhydrique R.P., puis on opère comme précédemment.

- Catalyseur mixte V₂O₅-MoO₃ :

Après dissolution de la quantité désirée de V₂O₅, on ajoute la quantité correspondante d'acide molybdique qui, par chauffage, se dissout dans la solution chlorhydrique.

Après concentration de cette solution à mi-volume par une douce ébullition, on ajoute l'eau, l'acide, l'alcool et l'alumine et on évapore à sec comme précédemment.

REMARQUE :

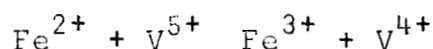
Tous ces catalyseurs sont séchés au four à moufles à 400°.

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

Ces oxydes doivent être dosés afin de caractériser chaque catalyseur.

II - DOSAGESa) Dosages de V_2O_5 (I5)

Le principe de ce dosage consiste à réduire V^{5+} en V^{4+} par un sel ferreux (sel de MOHR).



V_2O_5 est dissous par H_2SO_4 (9N), puis la solution est ramenée à 3N ; pour 100 cm³ de solution, on ajoute 15 cm³ d'acide phosphorique concentré.

Le dosage est effectué par le sel de MOHR en présence de diphénylamine sulfonate (disparition de la couleur violette).

Le sel de MOHR doit être fraîchement préparé et dosé au moment de l'emploi par du bichromate de potassium titré.

b) Dosage de V_2O_4

La méthode la plus souvent utilisée pour doser V^{4+} consiste à l'oxyder en V^{5+} par du permanganate de potassium titré et de suivre le dosage en utilisant l'O.phénantroline ferreuse comme indicateur coloré. La variation de couleur étant très peu perceptible, cette méthode n'a pas été retenue.

Pour doser V^{4+} , l'oxydation en V^{5+} est faite par ébullition de la solution d'oxydes avec de l'acide perchlorique, puis dosage au sel de MOHR comme précédemment.

Le pourcentage de V^{4+} est déterminé par différence entre les deux dosages.

c) Dosage de MoO_3

Pour doser MoO_3 , une méthode gravimétrique a été utilisée (I6).

Après dissolution de l'oxyde et dilution comme précédemment, le sulfure de molybdène (MoS_3) est précipité par H_2S sous pression à 100° .

La présence de vanadium ne gêne pas la formation de sulfure de molybdène.

Le précipité obtenu est filtré puis calciné à 550° pour obtenir l'oxyde MoO_3 .

Cette méthode permet de connaître directement le pourcentage de MoO_3 . Elle permet également de doser V_2O_5 en faisant bouillir le filtrat avec de l'acide perchlorique et en dosant par le sel de MOHR.

III - CONCLUSION

Six catalyseurs dont les caractéristiques sont les suivantes ont été préparés :

Catalyseur	V_2O_5 %	V_2O_4 %	MoO_3 %	Al_2O_3 %	% Molaire de MoO_3 des oxydes
Ia	II,15	I,67	0	87,18	0
III	8,74	I,70	2,64	86,92	24
VI	7,60	I,90	3,90	86,60	33,3
V	4,10	0,85	6,46	88,59	62
IV	2,14	0,42	9,20	88,24	82,5
II	0	0	II,20	88,80	100



CHAPITRE V

=+==+==+==+

ROLE DE L'ALUMINE

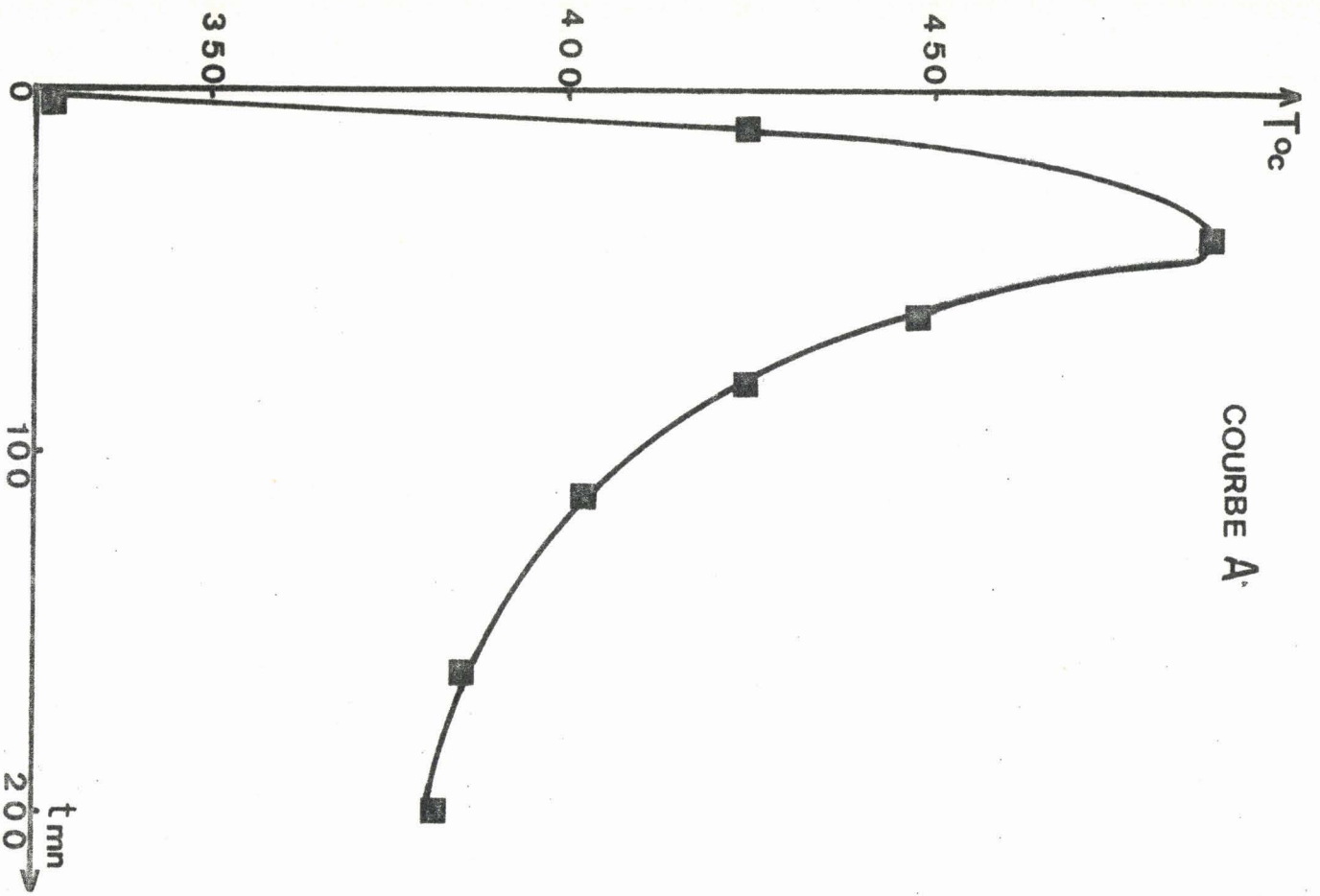
Ayant choisi un réacteur en pyrex, il a fallu déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour stabiliser la température à 400°, température choisie, car elle semblait la plus intéressante d'après les résultats de BRETTON.

Une charge de 20 g. de catalyseur a été mise dans la chambre catalytique ; ce catalyseur composé de 9,13% de V_2O_5 n'a pas été utilisé au cours de la détermination des sélectivités et des activités, car sa préparation différait de celles des autres.

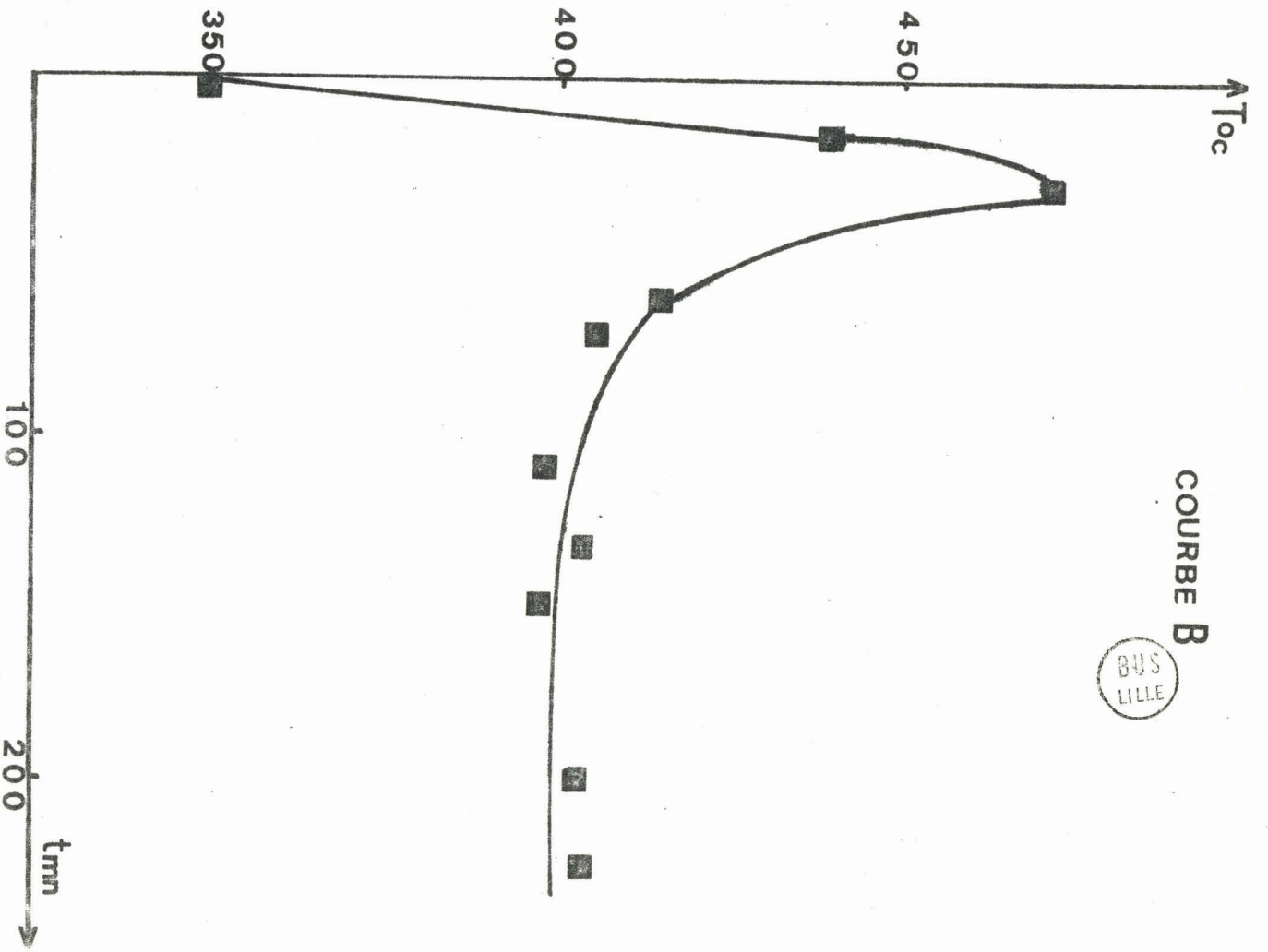
Lorsque l'on envoie un mélange formé de 3% de butène I dans l'air, la température s'élève jusqu'à 570°, puis redescend lentement sans présenter de palier. Il fut impossible de la stabiliser à 400° (courbe A).

Pour remédier à cet inconvénient, le

COURSE A



COURSE B



catalyseur a été dilué par l'alumine α non poreuse utilisée comme support ; avec une charge de 20 g. constituée pour les 2/3 de catalyseur et pour 1/3 d'alumine, la température s'élève jusqu'à 470°, puis redescend assez rapidement et si, durant cette descente, la température du four est montée de 15°, c'est-à-dire portée à 350° (le seuil d'oxydation étant de 335° pour ce catalyseur), elle se stabilise alors à 400±5° (courbe B).

Finalement, on a décidé de toujours utiliser pour ce travail des charges catalytiques de 20 cm³ constituées de 10 cm³ de catalyseur et de 10 cm³ d'alumine.

Afin de vérifier que le support ne possède aucune activité, une manipulation a été faite en ne mettant dans le réacteur que de l'alumine ; aucun produit n'est formé. En conséquence, l'alumine est bien inactive et peut être utilisée comme diluant.

Cette alumine a été fournie gracieusement par la maison NORTON, son type est S.A.203 et ses dimensions sont comprises entre 1,6 et 2,5mm.

CHAPITRE VI

=+==+==+==+==

ETUDE QUALITATIVE DE L'OXYDATION DU BUTENE I

La bibliographie a permis de classer les produits d'oxydation du butène I en trois catégories :

- Les gaz.
- Les acides.
- Les produits carbonylés.

I - LES GAZ

A l'entrée du réacteur, les seuls gaz présents sont : l'oxygène, l'azote et le butène I ; à ceux-ci viennent s'ajouter ceux formés lors de l'oxydation : l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique et ceux formés par isomérisation : les butènes II cis et trans.

Ces gaz sont analysés par chromato-

graphie. Leur identification a été faite par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons témoins et par injections simultanées.

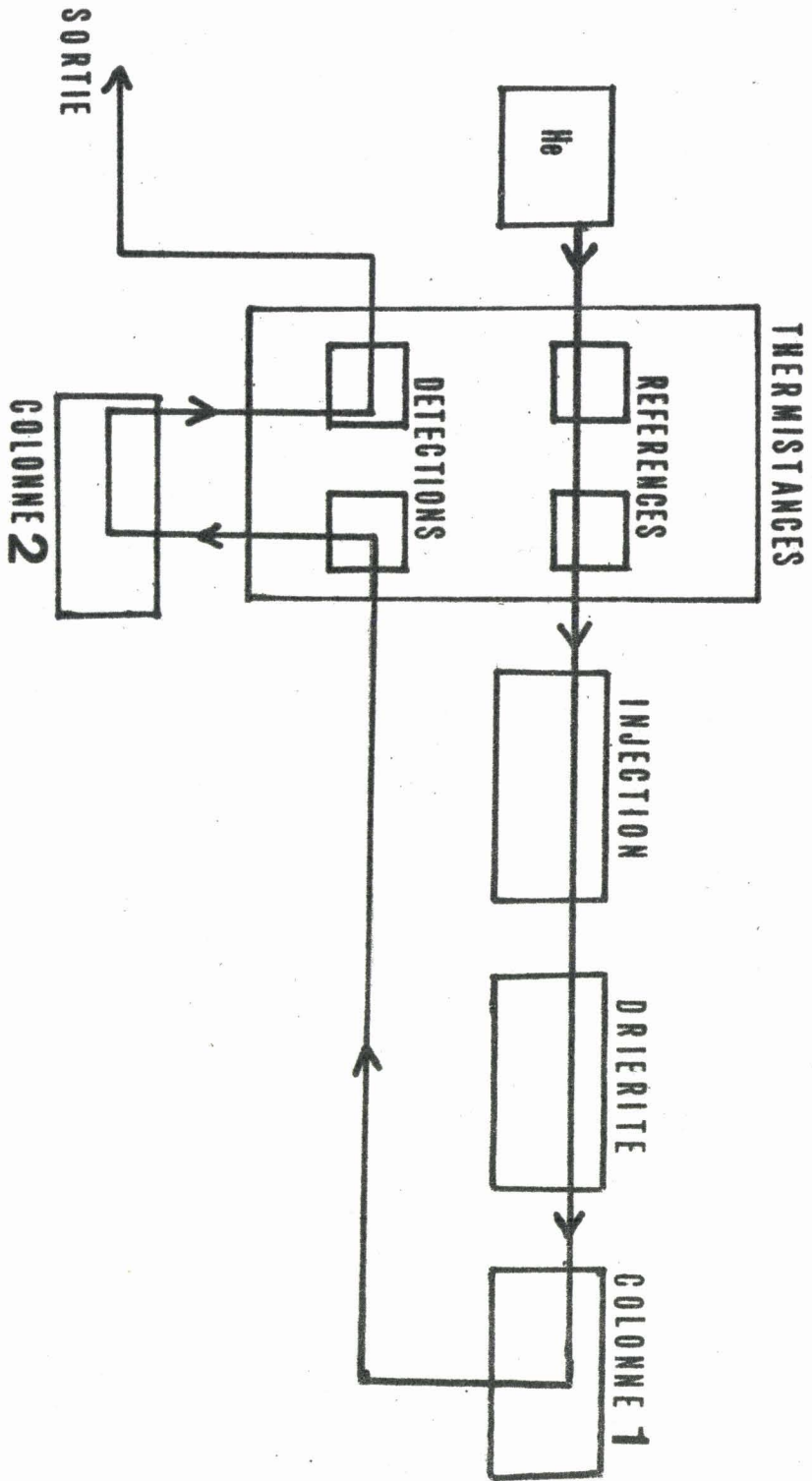
L'appareil utilisé est un analyseur de gaz FISHER qui a la particularité de posséder deux colonnes montées en série avec à la base de chacune d'elle, une thermistance qui mesure la conductibilité thermique du gaz.

Le gaz porteur est de l'hélium dont la conductibilité thermique permet la détection maximale.

Le circuit parcouru par l'hélium est indiqué dans la figure 4, après injection, les gaz passent par un tube rempli de drierite (SO_4Ca) qui les sèche puis vont à la colonne I. Cette colonne en aluminium, de 3 m de longueur et de 6 mm de diamètre extérieur, contient du H.M.P.A. (hexaméthylphosphoramide) à 30% sur chromosorb P 60/80 mesh et permet de séparer l'anhydride carbonique et les hydrocarbures du reste qui est appelé "composite".

Les gaz passent sur la première thermistance puis traversent la colonne 2, en aluminium de 6 mm de diamètre extérieur et de 1,7 m de longueur, garnie de tamis moléculaire I3 X qui absorbe les hydrocarbures et l'anhydride carbonique et sépare l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone.

Le fait que le tamis moléculaire absorbe des gaz a pour conséquence qu'il doit être



CIRCULATION DES GAZ DANS L'ANALYSEUR DE GAZ FISHER



changé périodiquement.

Le flux gazeux passe sur la seconde thermistance, puis sort de l'appareil en passant par un débitmètre à bulles de savon qui permet de mesurer le débit du gaz porteur qui est en général de $80 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

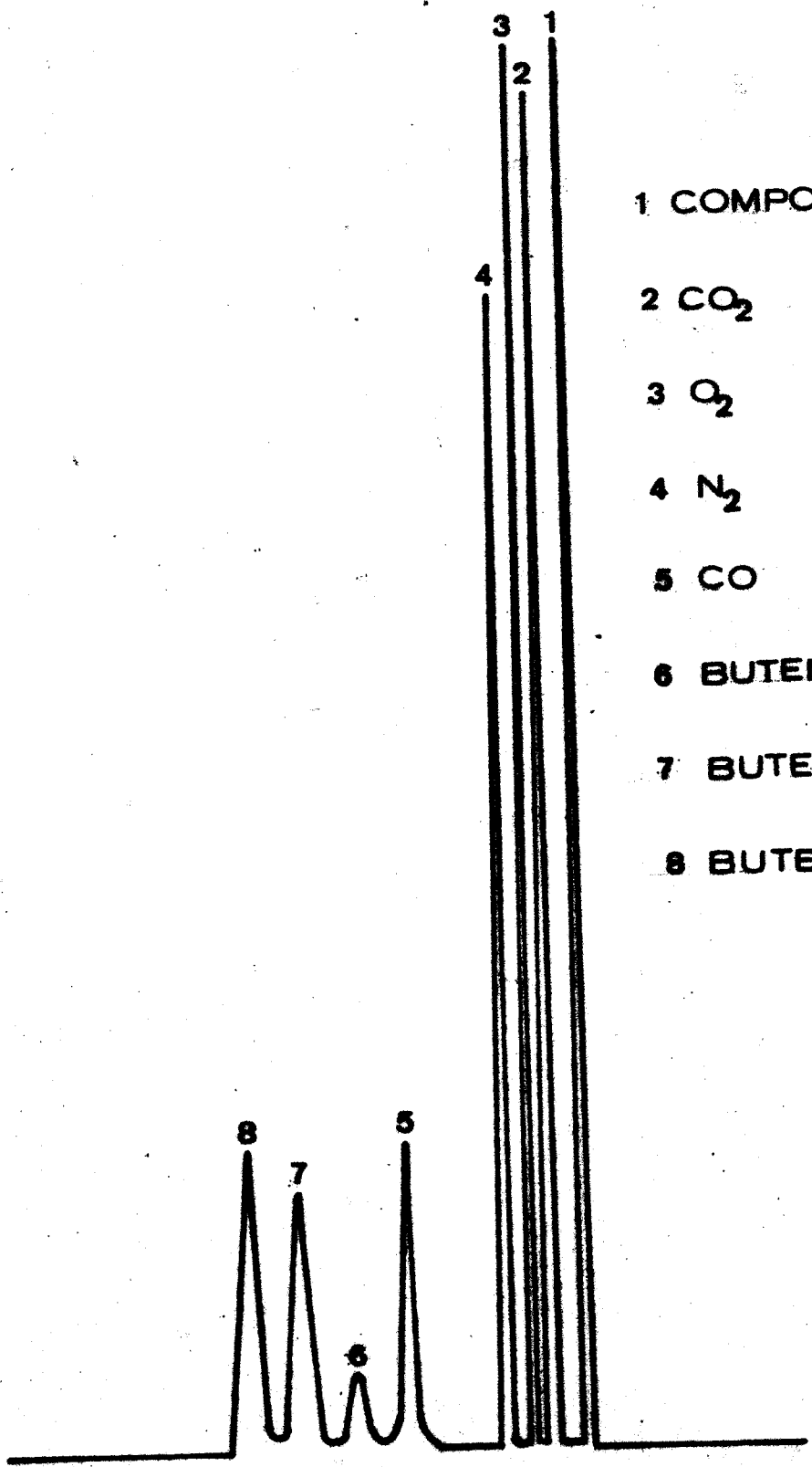
Les injections sont de $0,6 \text{ cm}^3$ et les analyses se font à température ambiante.

Le chromatographe a été étalonné en injectant des mélanges étalons des gaz à analyser et en portant les hauteurs des pics des différents constituants en fonction de leur concentration dans le mélange. On obtient des droites passant par l'origine.

Une injection demande 10 mn et l'ordre de passage est le suivant (figure 5) :

PIC N°	TEMPS DE RETENTION	PRODUIT
I	0	"composite"
II	46 s	CO_2
III	1 mn 14 s	O_2
IV	1 mn 50 s	N_2
V	4 mn 20 s	CO
VI	5 mn 38 s	C_4H_8 I
VII	7 mn	C_4H_8 II TRANS
VIII	8 mn 15 s	C_4H_8 II CIS

- 1 COMPOSITE
- 2 CO₂
- 3 O₂
- 4 N₂
- 5 CO
- 6 BUTENE 1
- 7 BUTENE 2 TRANS
- 8 BUTENE 2 CIS



Le sommet du pic du "composite" a été choisi comme origine des temps.

Les deux thermistances étant reliées au même enregistreur, certains produits (butenés) détectés par la première thermistance donnent des pics après ceux détectés par la seconde thermistance.

II - LES ACIDES

a) Identification

L'acide acétique et l'acide maléique ont été identifiées par chromatographie sur papier en présence d'acides témoins. Le solvant utilisé était composé de :

alcool/ammoniaque/eau/ 80-15-5

avec révélation au bleu de bromophénol (I7).

De plus, afin de vérifier qu'il n'y avait pas d'autre acide de point d'ébullition élevé si ce n'est l'acide maléique, une solution venant du condenseur a été lyophilisée ; le reliquat fut repris et estérifié au méthanol pendant vingt heures. L'ester obtenu, analysé par chromatographie en phase gaz sur colonne de silicone S.E.30 à 180° n'a donné qu'un pic dont le temps de rétention était identique à celui du maléate de méthyle.

Ces analyses ont été faites dans le laboratoire de chimie biologique de M. MONTREUIL.

b) Dosages

Des essais préliminaires ayant montré que la majeure partie des acides se trouvait dans le condenseur, dans la suite de cette étude, seuls les acides contenus dans ce condenseur ont été dosés.

Tout d'abord, la solution obtenue est ramenée à un volume connu dont il est fait deux parts.

Sur la première, l'acidité totale est dosée volumétriquement par de la soude N/10 en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Sur la seconde partie, l'acide maléique est dosé spécifiquement par la méthode gravimétrique de MILAS et WALSH, c'est-à-dire par précipitation du maléate de baryum monohydraté en milieu alcoolique (18).

La teneur en acide acétique est déterminée par différence entre ces deux dosages.

Des essais sur des mélanges synthétiques ont montré que cette méthode donnait une précision de 5%.

III - PRODUITS CARBONYLES

Ainsi qu'il est dit dans l'introduction, l'étude de l'oxydation du butène I n'a pas

été poussée jusqu'à l'identification de tous les produits carbonylés.

Cependant, afin de pouvoir faire des bilans de réaction, il faut procéder à un dosage approximatif de ces produits.

Le contenu des pièges à glace carbonique et à azote liquide, est repris par un volume connu de toluène ; puis, ces solutions sont analysées par chromatographie en phase gaz à 100° sur colonne de 6 m de réoplex. Leur concentration est calculée en faisant le rapport des produits : hauteurs de pic par temps de rétention des produits carbonylés, sur le produit : hauteur de pic par temps de rétention du toluène et en considérant que les produits carbonylés possèdent en moyenne deux atome-grammes de carbone par mole.

REMARQUE :

Les bilans sont exprimés par le rapport : quantité d'atome-gramme de carbone du produit considéré sur la quantité totale d'atome-gramme de carbone envoyé sous forme de butène I.

Le tableau suivant est un exemple de bilan. Il est le résultat de la manipulation 49 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- DILUTION 33
- TEMPERATURE 402±5°
- DUREE 40 mn
- BUTENE ENVOYE $9,9 \cdot 10^{-2}$ mole, soit 0,396 atome-gramme de carbone.

PRODUIT	ATOME-GRAMME DE CARBONE	POURCENTAGE
Butène restant	0,200	50,50
Butène isomérisé	0,0206	5,25
CO	0,086	21,70
CO ₂	0,041	10,30
Acide maléique	0,0216	5,45
Acide acétique	0,0085	2,15
Produits carbonylés	0,0105	2,65
	<hr/>	<hr/>
	0,3882	98,00



CHAPITRE VII

=+==+==+==+==+

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour étudier la sélectivité en un produit et l'activité d'un catalyseur, il faut mesurer les variations du T.T.U. et du T.T.G. en fonction du temps de contact.

Le T.T.U. est mesuré par dosage de l'acide maléique.

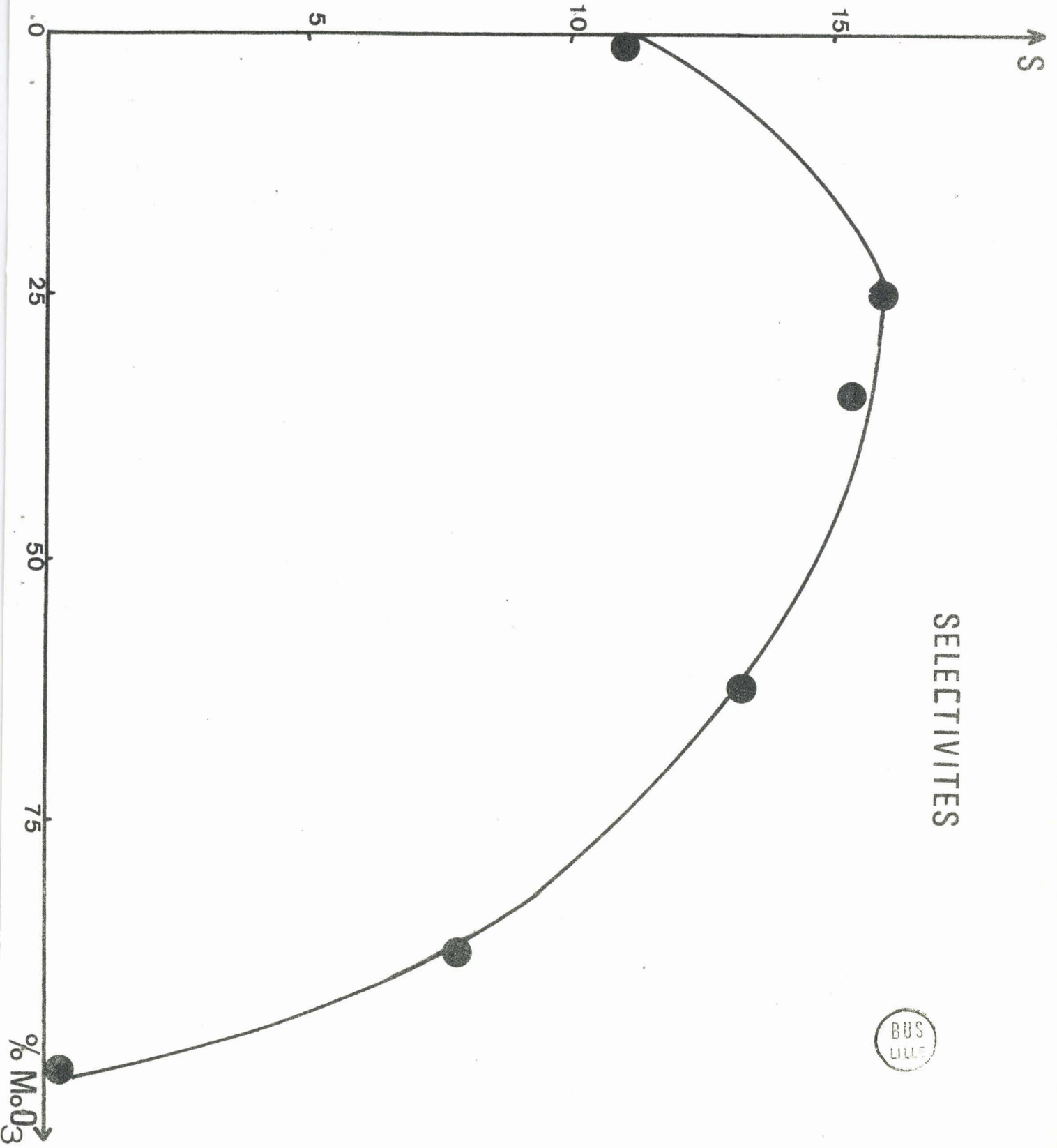
Le T.T.G. qui est la quantité de butène I consommé est déterminé par comparaison entre les analyses de gaz faites à l'entrée et à la sortie du réacteur, analyses faites au FISHER.

Le tableau suivant donne les valeurs des sélectivités en acide maléique et des activités pour les six catalyseurs étudiés.

CATALYSEUR	% MoO ₃	% V ₂ O ₅ + V ₂ O ₄	SELECTIVITE	ACTIVITE
Ia	0	100	II	5,35
III	24	76	I6	6,75
VI	33,3	66,6	I5,4	5,9
V	62	38	I3,5	4,I
IV	82,5	I7,5	8	2,65
II	100	0	0	0

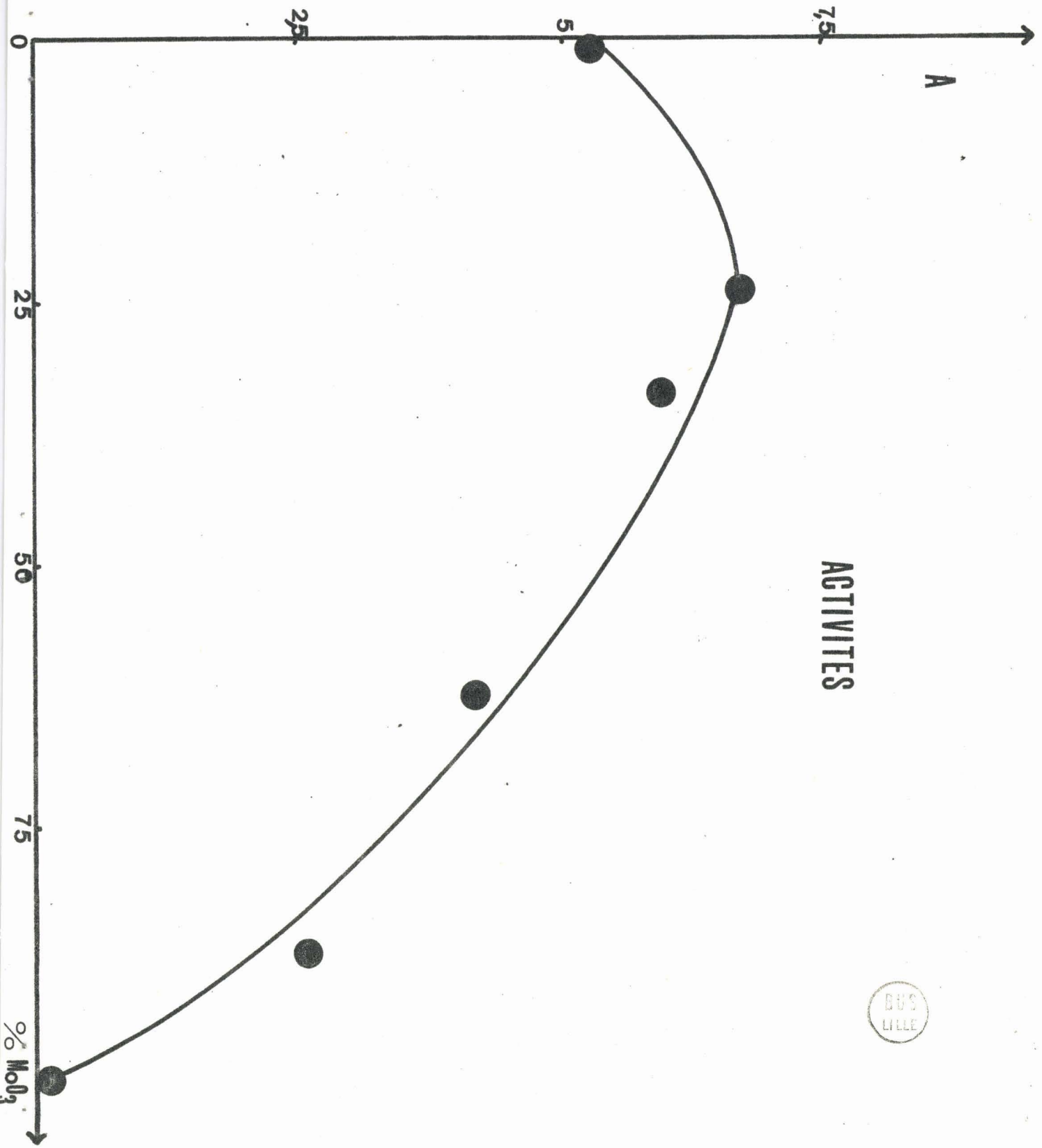


SELECTIVITES





ACTIVITES



A partir de ces résultats expérimentaux, des courbes représentant les variations des sélectivités en acide maléique et des activités en fonction de la composition des catalyseurs ont été tracées.

CONCLUSIONS

Le maximum signalé par IOFFE pour l'oxydation du butène en acide maléique (II) existe aussi pour l'oxydation du butène I. Il se situe aux environs de 25% d'oxyde de molybdène.

Si le butène 2 n'avait pas été considéré comme un produit de réaction, mais comme butène restant, l'allure de la courbe des activités ne changerait que peu ; par contre, la sélectivité ne présenterait plus un maximum, mais un palier allant de 25 à 65% de MoO_3 pour une valeur de 17,5.

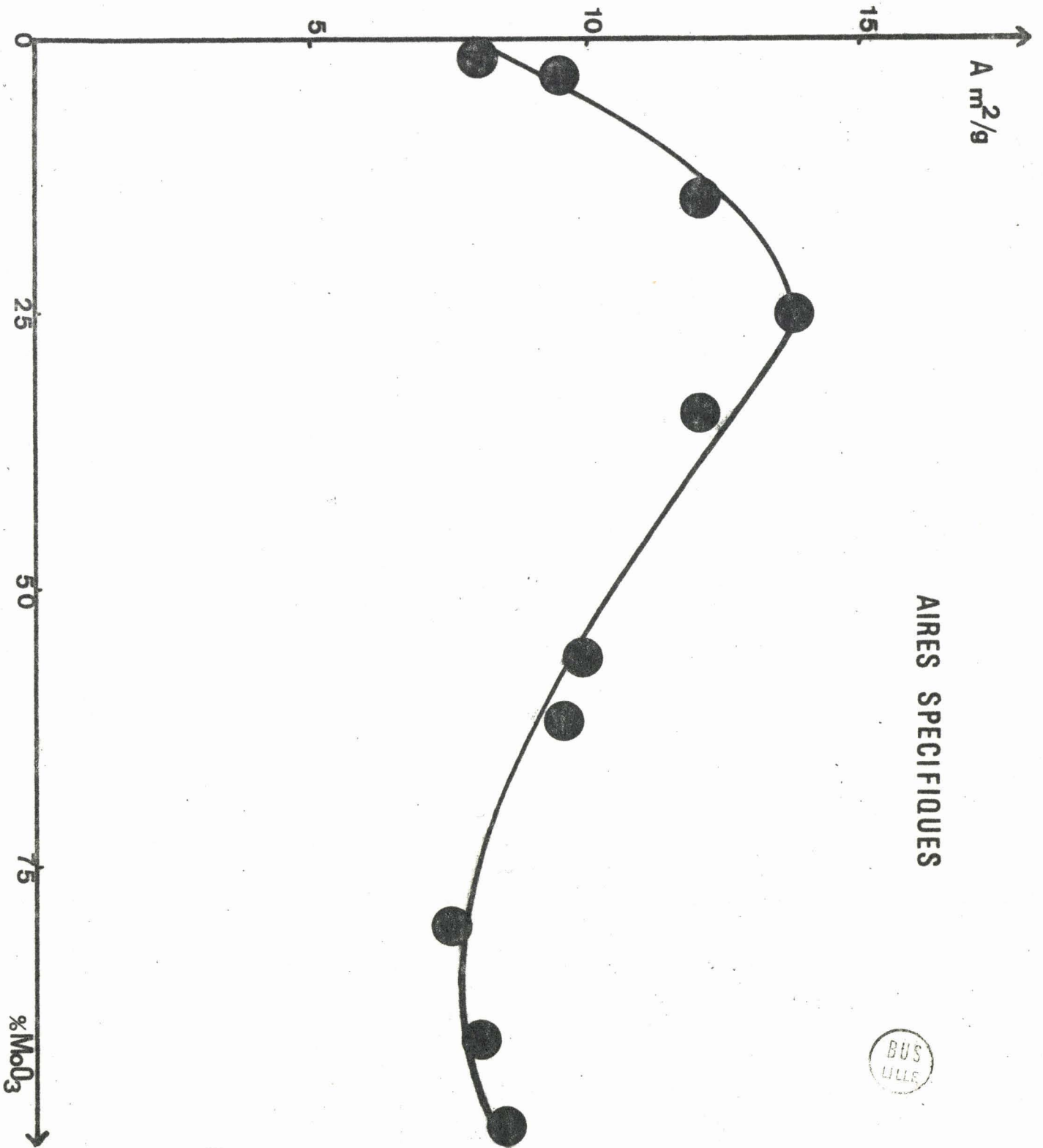
L'allure générale de la courbe des activités est correcte, mais si les activités initiales avaient été déterminées, le maximum eût été certainement plus accentué ; en effet, une étude plus approfondie du catalyseur III faite à des T.T.G. de l'ordre de 10% montre que si la sélectivité reste inchangée, par contre, l'activité est de 19,6 mole/h.g., ce qui la multiplie par un facteur trois.

L'oxyde de molybdène préparé de la façon décrite précédemment, ne possède aucune activité alors que certains auteurs utilisant une autre préparation et le faisant réagir avec le butène I constatent une activité notable (19),(20).

Ce maximum correspond au maximum d'aire spécifique de ces catalyseurs en poudre (12) ainsi que le montre le tableau et la courbe suivants.

Il serait intéressant de calculer les activités intrinsèques, c'est-à-dire ramenées au m^2 afin de voir si ce maximum n'est pas dû à un effet de surface, mais pour cela il est préférable de travailler avec des catalyseurs en poudre.

% MoO ₃	Aires spécifiques m ² /g (12)
0	8,1
2,3	9,6
14,5	11,9
24,3	13,9
33,4	11,9
56,5	10,0
66,6	9,75
81,5	7,5
90,8	8,2
100	8,5



AIRES SPECIFIQUES



CHAPITRE VIII

==*==*==*==*==*

ETUDE DE L'ISOMERISATION

L'oxydation du butène I sur V_2O_5 - MoO_3 s'accompagne de son isomérisation en butène 2 cis et trans.

Afin de savoir s'il existait une correspondance entre l'activité globale et l'activité isomérisante, une étude a été entreprise sur les six catalyseurs.

Pour ce faire, le montage expérimental a été modifié en remplaçant l'air par de l'hélium à 99,99% de pureté.

Des conditions de travail arbitraires mais constantes ont été fixées ; ces conditions sont les suivantes :

- DILUTION 33
- TEMPERATURE 400°

- VITESSE SPECIFIQUE I2 g.h.mole⁻¹

Toutes les mesures ont été faites par analyse au FISHER au bout de deux heures de manipulation.

Les résultats obtenus ont été portés dans le tableau suivant :

CATALYSEUR	% V ₂ O ₅ + V ₂ O ₄	% MoO ₃	% BUTENE I ISOMERISE
Ia	100	0	13
III	76	24	47
VI	66,7	33,3	41
V	38	62	35
IV	17,5	82,5	24
II	0	100	0

% ISOMERISATION

50

25

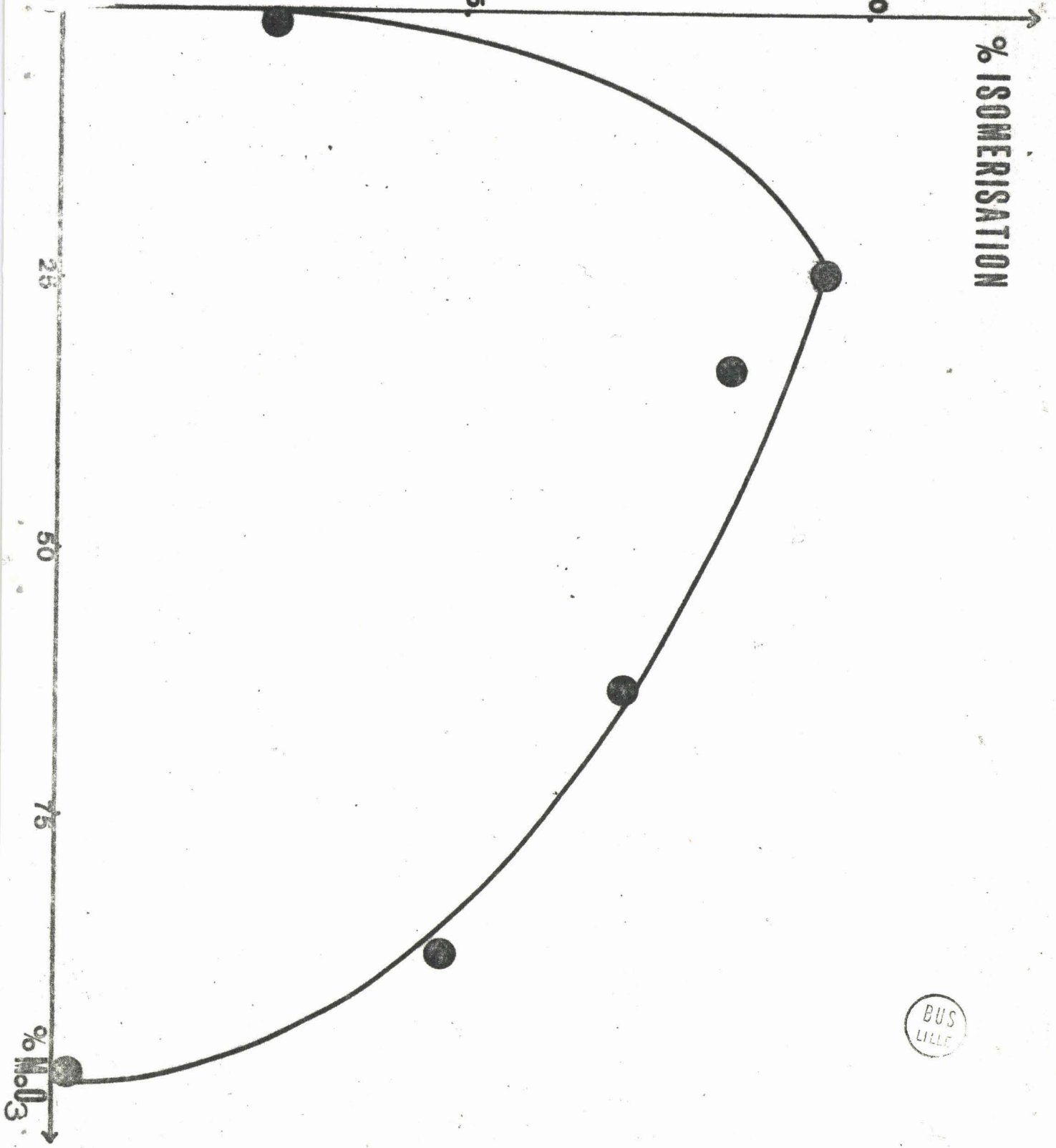
25

50

75

% MnO_3

BUS
LILLE



En conclusion, il est possible de penser que l'activité isomérisante suit l'activité oxydante ; toutes deux sont à leur maximum pour la même région catalytique.

Afin de vérifier que le 1% d'air qui se trouve dans le butène n'est pas la cause de cette isomérisation, toute trace d'oxygène a été enlevée par passage dans une solution de pyrogallol basique ; malgré cela, il se forme du butène 2, donc l'oxygène n'est pas responsable de l'isomérisation.

RECHERCHE DE L'ISOBUTENE

Afin de vérifier que les catalyseurs étudiés ne provoquaient pas d'isomérisation squelettale, la colonne I du FISHER contenant du H.M. P.A. (qui ne sépare pas le butène I de l'isobutène) a été remplacée par une colonne de 6 m de longueur et 6 mm de diamètre extérieur, en aluminium, garnie de diméthyl sulfolane à 30% sur chromosorb P 45-60 mesh.

Un mélange synthétique a donné les résultats suivants :

- BUTENE I	6 mn	45 s
- ISOBUTENE	7 mn	20 s
- BUTENE 2 TRANS	8 mn	25 s
- BUTENE 2 CIS	9 mn	35 s

L'analyse des gaz de sortie du réacteur a montré qu'il n'y avait pas d'isobutène.

En conclusion, ces catalyseurs ne semblent provoquer qu'une isomérisation de position de la double liaison.

CONCLUSION

=+ = + = + = + = +

Une installation pour l'étude de réactions d'oxydation en phase vapeur a été réalisée et mise au point.

On a montré que la sélectivité en acide maléique et l'activité de la série de catalyseurs $V_2O_5-MoO_3$ pour l'oxydation du butène I présentent un maximum aux environs de 25% de MoO_3 ; cette conclusion rejoint celle de IOFFE pour l'oxydation du benzène.

On a aussi établi que les catalyseurs les plus actifs pour l'oxydation, semblent être aussi les plus isomérisants.

Cette étude présente quelques lacunes en particulier en ce qui concerne les activités dont le calcul nécessite de travailler à des T.T.G. nettement inférieurs à ceux atteints ici et d'exprimer les résultats sous forme d'activités intrinsèques qui rendent compte des effets de surface. Néanmoins, les résultats donnés pour les sélectivités restent corrects.

BIBLIOGRAPHIE

=+=+=+=+=+=

- (I) Ya.B.GOROKHOVATSKII, I.I.VOVYANKO et M.Ya.RUBANIK,
Kinetika i Kataliz, 7 (I), 1966, P.76.
- (2) N.I.POPOVA et F.A.NIL'MAN,
Kinetika i Kataliz, 6, 1965, P.944.
- (3) C.R.ADAMS, H.H.VOGUE et W.E.ARMSTRONG,
J. of Catalysis, 3, 1964, P.387.
- (4) Y.N.SHAKHTAKHTINSKII, Kh.I.SADYKHOVA et
Kh.M.GADZHIEVA, Azerb. Khim., 3, 1965, P.80.
- (5) W.A.SKINNER et DALE TIESZEN,
Ind. Eng. Chem., 53, (7), 1961, P.557.
- (6) BREVET, Fr I, 382523 (cl.C07c).
- (7) BREVET, Fr 80, 285 (cl.C07c).
- (8) BREVET, Fr I, 345558 (cl.C07c).
- (9) R.H.BRETTON, SHEN-WU WAN et B.F.DODGE,
Ind. Eng. Chem., 44, 1952, P.594.
- (IO) A.L.TSAILINGOL'D, F.S.PILIPENKO, G.A.STEPANOV
et I.Ya.TYURYAEV, Neftekhimiya, 6(3), 1966, P.367.
- (II) I.I.IOFFE, Z.I.EJKOVA et A.G.LIOUBANSKII,
Kinetika i Kataliz, 3, 1962, P.I94.
- (I2) G.WROBEL, D.E.S., Université de LILLE, 1965.
- (I3) J.E.GERMAIN, F.GASCHKA et A.MAYEUX,
Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, P.I445.

- (I4) H.DELPLACE, These en cours, LILLE.
- (I5) L.DUCRET, Ann. Chim. Acta, I, 1947, P.I35.
- (I6) T.DUPUIS, Compt. Rend., 228, 1949, P.84I.
- (I7) J.LATURAZE, Thèse, Université de LILLE, 1959.
- (I8) N.A.MILAS et W.L.WALSH,
J. Am. Chem. Soc., 57, 1935, P.323.
- (I9) A.C.A.BLEIJENBERG, B.C.LIPPENS et G.C.A.SCHUIT,
J. Catalysis, 4, 1965, P.58I.
- (20) Ph.BATIST, B.C.LIPPENS et G.C.A.SCHUIT,
J. Catalysis, 5, 1965, P.55.

=+==+==+==+==+

