

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN M. DEFRETIN

ASSESEURS M. HEUBEL

M. DEBRUN

-----

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOLDT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	P. GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERIET	PAUTHENIER
CAU	LAMOTTE	ROIG
CHAPPELON	LELONG	ROSEAU
CHAUDRON	KOURGANOFF	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	A. MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS	Chimie Générale
BECART	Physique
BLOCH	Psychophysiologie
BONTE	Géologie Appliquée
BOUGHON	Mathématiques

MM. BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie Générale
CONSTANT	Radioélectricité
CARSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEDECKER	Mathématiques
DEFRETIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
DEHORS	Physique Industrielle
DELATRE	Géologie Générale
DELEAU	Géologie et Minéralogie
DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
DESCOMBES	Mathématiques
DURCHON	Zoologie
FOURET	Physique
GABILLARD	Radioélectricité
GLACET	Chimie Organique
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Zoologie
HEUBEL	Chimie Minérale
HOCQUETTE	Botanique
LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M. LEBRUN	Radioélectricité
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	I.U.T.
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET	Mathématiques
MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématiques
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM. GOUDMAND	Chimie Physique
GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie Animale
GUILLAUME	Botanique
HANGAN (Associé)	Mathématiques
HENRY	Physique AMIENS
HERZ	Calcul Numérique
HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS
LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale
LACOSTE	Botanique
LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN
LANDAIS	Chimie Organique III
LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie AMIENS
MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
PANET	Electromécanique
PARSY	Mathématiques AMIENS
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE GENERALE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. L E G R O S

En hommage,

à Monsieur le Professeur BLANCHARD

Professeur à la FACULTE des SCIENCES de POITIERS.

A mes Parents,

avec l'expression de toute ma reconnaissance.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Organique Appliquée et de Chimie de la Houille de la FACULTE des SCIENCES de LILLE.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur BLANCHARD qui a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante attention. Pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués, je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur J P.BEAUFILS, Professeur à la FACULTE des SCIENCES de LILLE, a aimablement accepté de présider ce Jury, qu'il soit assuré de mon profond respect.

Je remercie sincèrement Monsieur A.LABLACHE-COMBIER et Monsieur L.BASSERY d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Mademoiselle DELCROIX qui a eu l'amabilité d'effectuer de nombreuses déterminations d'aire spécifique.

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

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

=====

Dans l'oxydation catalytique des oléfines par l'air, le catalyseur a un rôle essentiel sur la sélectivité qui, dans le cas des hydrocarbures en  $C_4$ , peut donner :

- soit une combustion totale (oxyde de chrome).
- soit des diènes conjugués (oxyde de bismuth).
- soit des composés carbonylés (oxyde de cuivre).
- soit des acides (oxyde de vanadium).

Il est en outre connu que cette sélectivité peut être améliorée en utilisant des oxydes mixtes (1) (2), et que dans certaines séries de masses actives, l'activité et la sélectivité varient avec la composition, en présentant souvent un maximum ; ceci explique l'existence des nombreux brevets décrivant des préparations de catalyseurs pour l'oxydation du propène en acroléine, du benzène et des butènes en acide maléique, par exemple. Parmi les plus utilisés, il faut citer la série  $V_2O_5$ - $MoO_3$  qui présente un maximum de sélectivité pour une teneur de 25% en  $MoO_3$  environ sans qu'une raison valable en ait été donnée.

Sans vouloir essayer de trouver un catalyseur plus rentable, nous avons entrepris cette étude systématique de catalyseurs mixtes en gardant comme oxyde de base  $V_2O_5$  et en laissant varier la valence du deuxième constituant depuis l'anhydride tungstique jusqu'à l'oxyde de cuivre en passant par les oxydes de titane et d'étain.

Pour chacune de ces séries, nous avons étudié l'activité, l'activité intrinsèque et les sélectivités en fonction de la composition.

Enfin, nous avons entamé l'étude de l'influence du support, rigoureusement inactif pour toutes les séries décrites, mais qui pourrait jouer un rôle, ne serait-ce que par son acidité. Il est toutefois difficile de trouver des supports non poreux, et nos essais dans ce domaine ont été limités.

Tous nos catalyseurs ont été préparés au laboratoire, déposés ou non, et analysés. Les aires spécifiques ont été mesurées par Mademoiselle DELCROIX que nous remercions vivement.

# C H A P I T R E I

-----

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

### DEFINITIONS DES GRANDEURS UTILISEES

#### I - MONTAGE

Nous avons repris pour cette étude le montage utilisé par J. C. DELGRANGE (3). Celui-ci comporte trois parties :

##### a) Le circuit Air - Butène

Le débit de l'air, réglé par une vanne de précision, est mesuré par un compteur sec. Un rotamètre permet de contrôler sa constance.

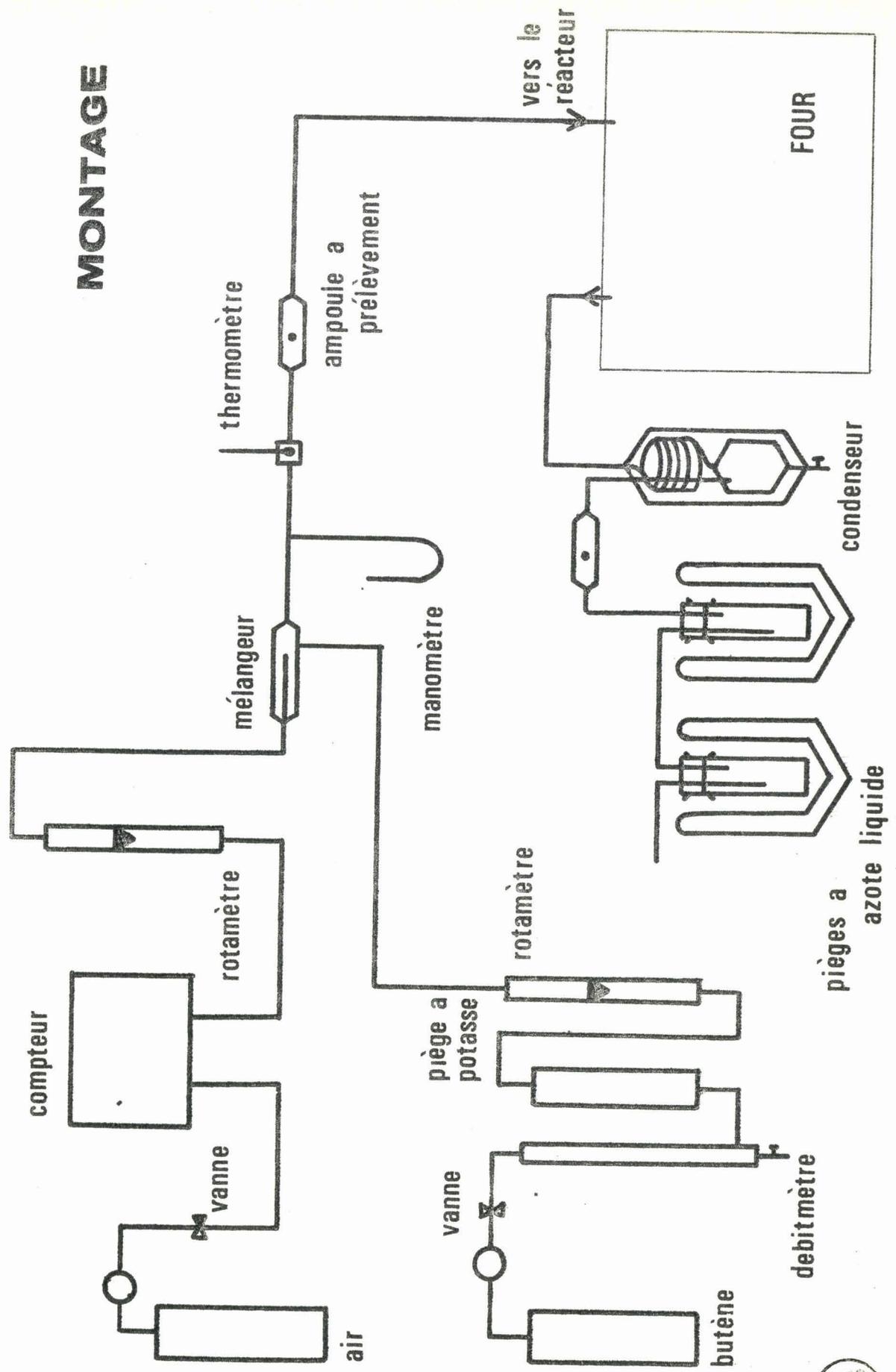
Le débit du butène 1, qui est à 99% de pureté, lui-même réglé par une vanne de précision, est mesuré par un débitmètre à bulle de savon. Après passage dans un piège à potasse destiné à enlever l'humidité introduite par les bulles de savon, le gaz passe dans un rotamètre.

Les deux circuits se rejoignent au mélangeur. Un manomètre à mercure et un thermomètre permettent de mesurer la pression et la température du mélange gazeux. A l'aide d'une ampoule, il est possible de faire des prélèvements à l'entrée du réacteur.

##### b) Le four et le réacteur.

Isolé par du kieseguhr, le four contient du sel HOUGHTON n° 275 contenant 53%  $\text{KNO}_3$ , 40%  $\text{NaNO}_2$ , 7%  $\text{NaNO}_3$ . Ce sel fond à

# MONTAGE



149°C et reste stable jusqu'à 570°C. Le chauffage est assuré par deux colliers chauffants, tandis qu'un système d'agitation permet de régulariser la température.

Deux types de réacteur en pyrex ont été utilisés.

- Le réacteur (1) a été utilisé pour l'étude des catalyseurs déposés. Les gaz traversent d'abord un circuit de préchauffage 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. D'un volume de 50 cm<sup>3</sup>, la chambre catalytique est traversée par une gaine de thermocouple qui plonge jusqu'au fritté.

- Le réacteur (2) a été utilisé pour l'étude des catalyseurs non déposés. Afin d'empêcher le catalyseur d'être emporté par le flux gazeux, le mélange réactionnel traverse le lit catalytique avant le verre fritté. Celui-ci, de porosité plus faible, engendre de plus fortes surpressions. Un tube, dont l'extrémité se ferme par un bouchon rodé, est prévu pour l'introduction du catalyseur.

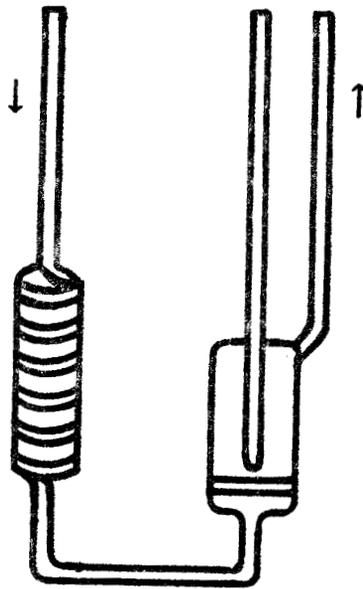
c) Le circuit de récupération des produits.

Pour la récupération des acides, on a utilisé un condenseur à eau. Il a été montré que tous les acides se condensent dans ce piège.

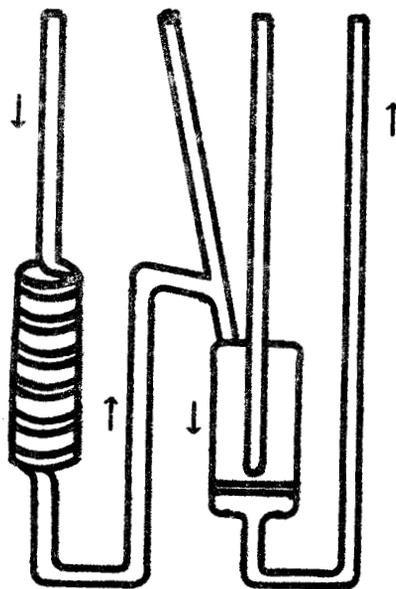
Les gaz sortant du condenseur passent à travers une ampoule où sont faits les prélèvements destinés à l'analyse des produits gazeux.

Enfin, deux pièges à azote liquide condensent tous les produits formés, ainsi que les gaz restants.

Pour récupérer les produits intéressants, on met dans les pièges en début de manipulation, un volume déterminé de toluène ou de xylène servant de solvant pour les dosages. En fin de manipulation, les pièges sont ramenés progressivement à la température ambiante ; seuls, l'air, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et le butène sont vaporisés.



réacteur : 1



réacteur : 2

## II - DEFINITIONS DES GRANDEURS UTILISEES.

---

Nous devons définir exactement les grandeurs caractéristiques employées dans ce travail.

a) T. T. G.

Il s'agit du taux de transformation global défini par le rapport entre la quantité de butène consommé par oxydation et isomérisation et la quantité de butène introduit.

b) T. T. U.

Il s'agit du taux de transformation utile défini par le rapport entre le nombre d'atomes-gramme de carbone sous forme d'un produit déterminé et le nombre d'atomes-gramme de carbone sous forme de butène envoyé.

c) M/F.

Il s'agit du rapport entre la masse de matières actives du catalyseur exprimée en gramme et le débit d'hydrocarbure exprimé en mole par heure. Ce rapport s'exprime en  $\text{g. h. mole}^{-1}$ .

d) Activité.

L'activité est la pente à l'origine de la courbe du T. T. G. en fonction du rapport M/F. Elle s'exprime en  $\text{mole. g}^{-1} . \text{h}^{-1}$ .

e) Activité intrinsèque.

Il s'agit de l'activité par unité de surface du catalyseur. Elle s'exprime en  $\text{mole. h}^{-1} . \text{m}^{-2}$ .

f) Sélectivité.

La sélectivité d'un catalyseur pour un produit déterminé est la pente de la courbe du T. T. U. de ce produit en fonction du T. T. G.

g) Dilution.

La dilution est le rapport entre le débit d'air exprimé en NI/h et le débit de butène exprimé en NI/h.

III - DOSAGE DES PRODUITS.

Pour pouvoir établir un bilan carbone de la réaction, nous devons doser les produits.

a) Les gaz.

Les gaz sont analysés par chromatographie sur un appareil FISCHER possédant deux colonnes en série : H. M. P. A (hexaméthylphosphoramide) et tamis moléculaire 13 X.

b) Les acides.

L'acide maléique est dosé par la méthode gravimétrique de MILAS et WALSH (4), c'est-à-dire par précipitation du maléate de baryum monohydraté en milieu alcoolique et l'acide acétique par différence avec l'acidité totale.

c) Les produits carbonylés.

Des composés carbonylés, récupérés par dissolution dans du toluène ou xylène, sont dosés par chromatographie en phase vapeur sur une colonne de réoplex. Des courbes d'étalonnage ont été tracées pour certains aldéhydes à quatre carbones.

IV - CONDITIONS OPERATOIRES.

Pour mesurer l'activité et la sélectivité des différents catalyseurs, certaines conditions opératoires ont été maintenues constantes :

- la température fixée à  $400^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$ .
- le rapport molaire air-butène fixé à  $30 \pm 1$ .

- le rapport masse active/support (pour les catalyseurs déposés).
- la dilution avec l'alumine, le quartz ou le pyrex afin de diminuer les effets thermiques.

Nous avons toujours travaillé à de faibles taux de conversion afin que les effets de diffusion soient négligeables.

On a constaté, qu'après un prétraitement de huit heures, les catalyseurs étudiés étaient stables.

Deux jours sont nécessaires pour faire une manipulation car il nous faut stabiliser la température et doser les produits.

## C H A P I T R E II

=====

### ETUDE DE CATALYSEURS SIMPLES SUPPORTES

#### SUR ALUMINE INACTIVE

Nous cherchons à obtenir des catalyseurs dont le pourcentage pondéral en oxyde soit environ de 8 à 12%. Compte tenu des pertes lors de l'imprégnation du support, il convient de prendre une quantité de produit de départ supérieure à celle nécessaire pour obtenir ce pourcentage.

A - WO<sub>3</sub> : A.C 1 a et A.C 1 b.

#### 1) Préparations.

Deux catalyseurs de ce type ont été préparés :

- le catalyseur A.C 1 a a été préparé à partir de paratungstate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6 \text{W}_7 \text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Dans une capsule en porcelaine, on dissout 19 g de paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorydrique R.P.

Après introduction de 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol, 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et 100 g d'alumine NORTON S.A. 203 de diamètre compris entre 1,6 et 2,5 mm, on évapore à sec en brassant constamment le mélange et on calcine à 500°C pendant 8 heures.

Le catalyseur est ensuite tamisé pour éliminer les particules fines.

- de catalyseur A.C 1 b a été préparé à partir d'anhydride tungstique R.P.

Après dissolution de  $WO_3$  dans de l'ammoniaque, le protocole expérimental reste le même.

## 2) Dosages.

Pour doser  $WO_3$ , un dosage gravimétrique a été utilisé (5). L'anhydride tungstique, soluble dans les alcalis, précipite en milieu acide fort.

$WO_3$  est dissous à chaud avec de la soude 3 N sans que l'alumine soit attaquée.

On verse ensuite dans la solution de tungstate un mélange composé de 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique R.P. et de 200 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique R.P. La majeure partie de  $WO_3$  est ainsi précipitée en faisant digérer plusieurs heures à chaud. On achève la précipitation en versant quelques cm<sup>3</sup> d'une solution de cinchonine.

Le précipité  $WO_3, H_2O$  est filtré sur filtre "sans cendres", lavé à l'eau chaude, puis calciné à 500°C.

Le pourcentage en  $WO_3$  du catalyseur A.C 1 a est de 7,58 et du catalyseur A.C 1 b 9,85.

## 3) Activité et sélectivité.

13,6 g de catalyseur A.C 1 a, puis A.C 1 b dilué avec 5 cm<sup>3</sup> d'alumine NORTON, ont été introduits dans le réacteur. En faisant passer la température du bain de 250° à 500°C, aucune oxydation, ni isomérisation n'est observée.

L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs sont donc nulles.

B - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : A. C 2.

1) Préparation.

La méthode utilisée pour la préparation du catalyseur A. C 2 est identique à la précédente.

On part de 58 g de nitrate Co (NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O que l'on solubilise dans 200 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique R. P.

Le catalyseur est calciné à 500° pendant 8 heures.

2) Dosage.

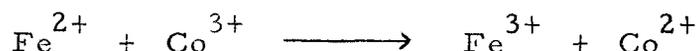
Le dosage volumétrique est celui qui a été retenu (6). La méthode consiste à précipiter Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en milieu alcalin, puis à doser Co<sup>3+</sup> formé en le réduisant par le fer ferreux. L'opération doit être faite à l'abri de l'air car le fer ferreux est particulièrement oxydable à l'air en milieu alcalin. Pour ce faire, on se sert d'un ballon surmonté d'une ampoule à robinet.

Le cobalt est mis en solution avec de l'acide sulfurique concentré.

En ajoutant 2 g de perborate dissous, puis 15 cm<sup>3</sup> de soude 5 N, il se forme un précipité brun de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

On fait ensuite bouillir 10 minutes pour détruire l'excès de perborate et chasser l'air par l'ampoule à robinet.

Le sulfate ferreux titré, versé préalablement dans l'ampoule, est introduit sans rentrée d'air dans le ballon



En ajoutant 30 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 6 N, le précipité se dissout. L'appareil étant débouché, on introduit 10 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique, puis le Fe<sup>2+</sup> en excès est dosé par le bichromate en présence de

diphénylamine sulfonate à 5% jusqu'à virage au violet



Le pourcentage de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans le catalyseur A. C 2 a été trouvé égal à 6,01.

### 3) Activité et sélectivité.

5 cm<sup>3</sup> de catalyseur A. C 2, soit 6,55 g, dilués avec 10cm<sup>3</sup> d'alumine, ont été introduits dans le réacteur. La réaction est dans ce cas extrêmement exothermique.

L'anhydride carbonique et le butadiène sont les seuls produits formés.

La sélectivité en butadiène est de 22%.

La pente à l'origine de la courbe T. T. G. = f (M/F) nous donne l'expression de l'activité. Nous la trouvons égale à 3,88 moles  $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{Co}_3\text{O}_4$ .

C - TiO<sub>2</sub> : A. C 3

### 1) Préparation.

Le catalyseur A. C 3 a été préparé à partir de 26 g d'acide titanique  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , qui est solubilisé dans de l'acide sulfurique. La préparation est identique aux précédentes.

Cependant, en même temps que  $\text{TiO}_2$ , du soufre se dépose également sur l'alumine. On procédera donc à une désulfuration soignée avant d'étudier ce catalyseur.

### 2) Dosage.

N'ayant pu dissoudre  $\text{TiO}_2$  déposé sur l'alumine, ni avec l'acide sulfurique, ni avec les alcalis, le catalyseur A. C 3 n'a pas été dosé. Mais pour évaluer son activité, on l'a supposé à 7% d'oxyde, ceci par analogie avec les catalyseurs A. C 1 et A. C 2.

### 3) Activité et sélectivité.

Parmi les produits d'oxydation, nous observons la formation d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Nous trouvons des traces d'acides, mais pas de dérivés carbonylés.

Par isomérisation, nous obtenons les butènes 2 cis et trans et par déhydrogénation le butadiène.

L'activité, donnée par la pente à l'origine de la courbe T. T. G. = f (M/F) est égale à  $4,45 \text{ moles } C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1} TiO_2$ .

L'activité isomérisante, égale à  $2,50 \text{ moles } C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g TiO_2$ , représente 56% de l'activité totale.

### C H A P I T R E III

=====

#### ETUDE DE CATALYSEURS SIMPLES NON SUPPORTES

A -  $V_2O_5$  : A.C 12

##### 1) Préparation (7).

L'oxyde de vanadium a été préparé par action de l'acide nitrique sur le méta vanadate d'ammonium suivant la réaction



Dans un bécher chauffé au bain-marie, on introduit 50 g de méta vanadate d'ammonium et 1,5 litre d'eau distillée. La dissolution est totale en agitant une heure à 70°.

En maintenant cette température constante, on verse lentement une solution nitrique composée de 40 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré et de 400 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Il apparaît un précipité rouge brique.

A la fin de l'addition, le virage au bleu du papier congo permet de contrôler l'excès d'acide nitrique.

Le mélange est ensuite porté à ébullition pendant une demi heure, puis refroidi à 30° en agitant pour maintenir le précipité de  $V_2O_5$  en suspension.

Après filtrage et lavage, le précipité est séché, puis calciné à 540° pendant 8 heures.

## 2) Activité et sélectivité.

Les produits d'oxydation du butène 1 obtenus avec le catalyseur A. C 12 peuvent se classer en trois catégories :

- les gaz : oxyde de carbone et anhydride carbonique. A ceux-ci viennent s'ajouter ceux formés par isomérisation, les butènes 2 cis et trans et par déhydrogénation, le butadiène.

- Les acides maléique et acétique.

- Les dérivés carbonylés tels le formol, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acroléine, le furane, la méthylacroléine, la méthyléthylcétone, la méthylvinylcétone, la butanedione ainsi que les aldéhydes crotoniques cis et trans.

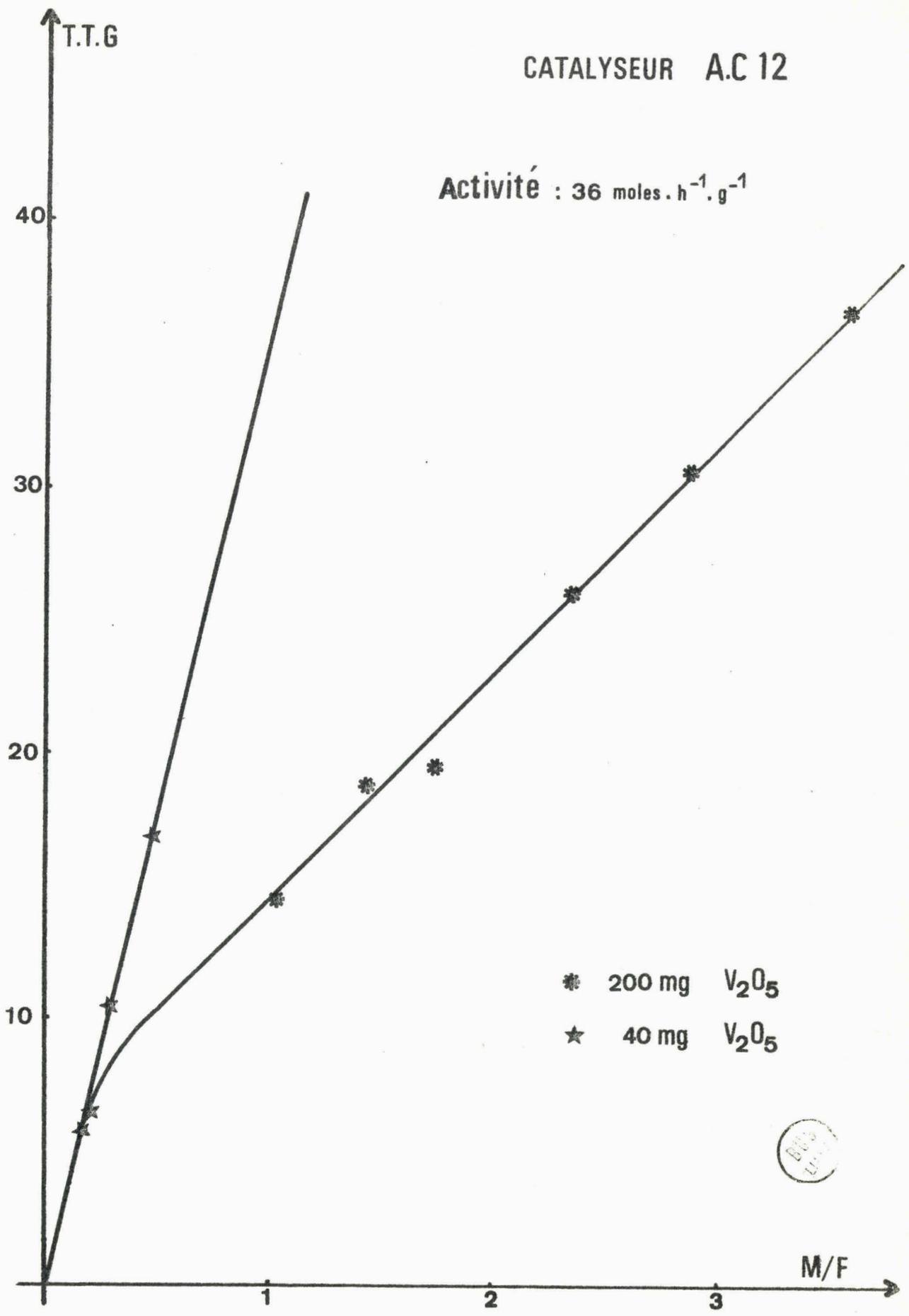
La mesure de la sélectivité en acide maléique a été faite avec **une** charge catalytique de 200 mg. Le catalyseur a été dilué avec 13 g de pyrex de granulométrie 26-28 AFNOR.

Par contre, l'activité étant mesurée par la vitesse initiale, il importe de travailler à de faibles taux de conversion. Pour ce faire, on a pris une charge catalytique de 40 mg.

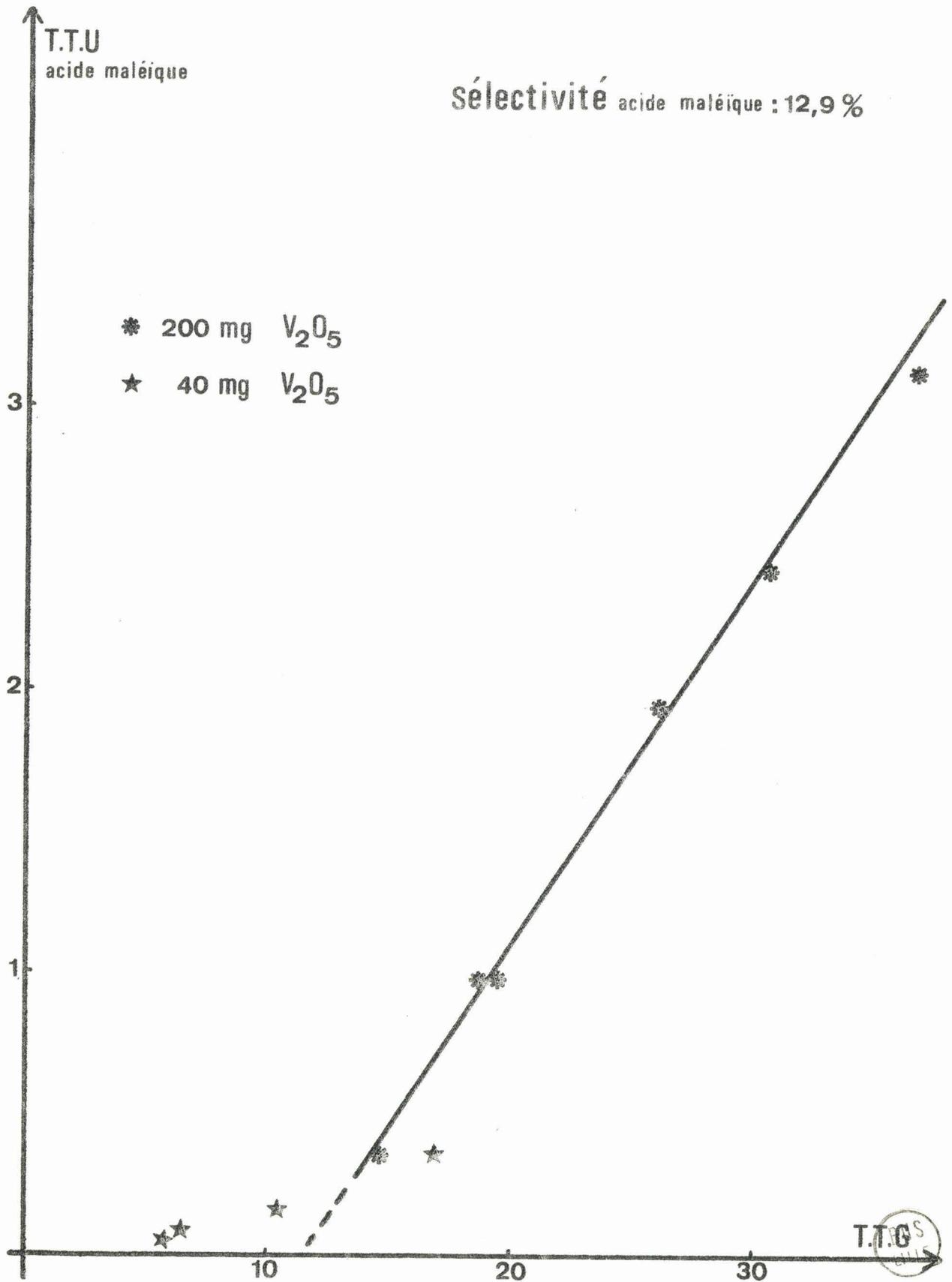
La sélectivité de deux composés carbonylés en  $C_4$ , la méthylacroléine et la méthyléthylcétone, a également été mesurée.

Après extrapolation, on constate que la droite T. T. U. acide maléique = f (T. T. G.) dont la pente nous donne la sélectivité, ne passe pas par l'origine alors que les mêmes droites pour les deux aldéhydes en  $C_4$ , y passent : l'acide maléique se forme donc à partir d'un intermédiaire.

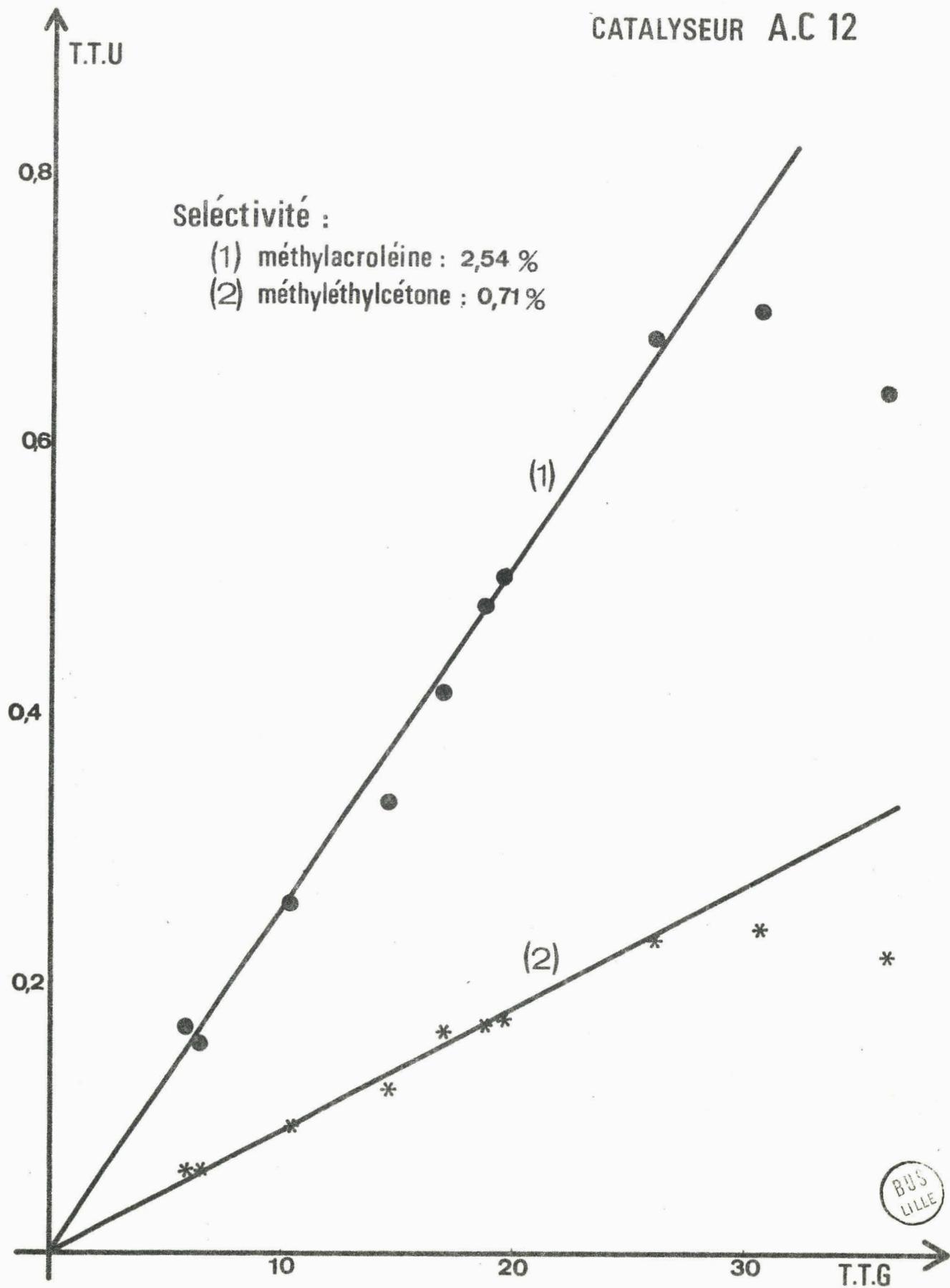
L'air spécifique de ce catalyseur ayant été mesurée par méthode B. E. T., son activité intrinsèque a pu être évaluée.



# CATALYSEUR A.C 12



CATALYSEUR A.C 12



Seléctivité :

(1) méthylacroléine : 2,54 %

(2) méthyléthylcétone : 0,71 %

BUS  
LILLE

Les caractéristiques trouvées pour le catalyseur A. C 12 sont les suivantes :

Aire spécifique : 2 m<sup>2</sup>/g

Activité : 36 moles C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Activité intrinsèque : 18 moles C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>

Sélectivité en acide maléique : 12,9%

Sélectivité en méthylacroléine : 2,54%

Sélectivité en méthyléthylcétone : 0,71%

B - SnO<sub>2</sub> : A. C 8 et A. C 9

### 1) Préparations (8).

30 g de chlorure d'étain SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O R.P. ont été solubilisés dans de l'eau distillée et un peu d'acide chlorhydrique. En ajoutant de l'ammoniaque, l'hydroxyde Sn(OH)<sub>2</sub> précipite. Le précipité, filtré et lavé, est ensuite calciné à 540°C pendant 8 heures pour le catalyseur A. C 8 et à 1100°C pour le catalyseur A. C 9.

### 2) Activité et sélectivité.

Parmi les produits d'oxydation, on trouve de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, des traces de produits carbonylés tels que l'acétaldéhyde, le furane, l'acétone, l'acroléine, la méthyléthylcétone et la méthylacroléine. Cependant, il y a aussi de la méthylvinylcétone en quantité plus abondante.

Ces catalyseurs sont particulièrement sélectifs en butadiène. Cette sélectivité est de 42% pour le catalyseur A. C 8 et de 52% pour le catalyseur A. C 9.

Aucune trace d'isomérisation n'a été observée.

Les caractéristiques de ces catalyseurs sont les suivantes :

( Catalyseur :	Activité :	Aire :	Activité intrinsèque )
( A. C 8 :	3,70 moles	20,1 m <sup>2</sup> /g :	0,185 moles )
( : C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> SnO <sub>2</sub> :			C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
( A. C 9 :	0,80 moles	3,5 m <sup>2</sup> /g :	0,23 moles )
( : C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> SnO <sub>2</sub> :			C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )

Compte tenu des incertitudes, nous pouvons dire que les activités intrinsèques de ces catalyseurs sont identiques.

C - TiO<sub>2</sub> : A. C 15

1) Préparation (8).

Le produit de départ est le tétrachlorure de titane R. P., liquide volatil, présenté en ampoule scellée.

A 40 g de TiCl<sub>4</sub>, on ajoute une solution composée de 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique R. P. et de 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée : l'hydrate à 5H<sub>2</sub>O obtenu est stable.

En portant la solution à 75°C et en neutralisant celle-ci avec de l'ammoniaque, l'hydroxyde précipite. A la fin de la neutralisation, on agite pendant une heure en gardant constante la température de 75°C.

Le précipité, centrifugé, lavé, séché est ensuite calciné à 540° pendant 8 heures.

## 2) Activité et sélectivité.

Lors de l'oxydation du butène 1 avec le catalyseur A. C 15, de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, des traces de dérivés carbonylés tels que l'acétaldéhyde, le furane, la méthylacroléine, la méthyléthylcétone, la méthylvinylcétone et la butanedione ont été trouvés. Cependant, il se forme ainsi de l'acétone en quantité beaucoup plus importante.

Il y a également formation de butènes 2 cis et trans et de butadiène.

Les caractéristiques du catalyseur A. C 15 sont les suivantes :

Aire spécifique : 69 m<sup>2</sup>/g

Activité : 4,28 moles C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

Activité intrinsèque : 6,35 · 10<sup>-2</sup> moles C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> · h<sup>-1</sup> · m<sup>-2</sup>

Sélectivité en butadiène : 26,4%

D - CuO : A. C 19 et A. C. 20

---

## 1) Préparations.

Le catalyseur A. C 19 a été préparé à partir de 30 g de nitrate de cuivre Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Après dissolution dans de l'eau distillée, on évapore à sec. Le résidu est ensuite calciné à 540° pendant 8 heures.

Le catalyseur A. C 20, préparé de la même façon, a été calciné à 400° pendant 20 heures (9).

## 2) Activité et sélectivité.

Les catalyseurs A. C 19 et A. C 20 se comportent de façon sensiblement identique au catalyseur au cobalt A. C 2 étudié au chapitre II. Le principal produit d'oxydation est en effet l'anhydride carbonique.

A la lecture des nombreux articles relevés dans la littérature au sujet de l'oxydation d'hydrocarbures sur des catalyseurs à base d'oxyde de cuivre (10) (11), nous pensions obtenir une bonne sélectivité en produits carbonylés. Or, ceux-ci identiques à ceux obtenus avec le catalyseur A.C 12 ( $V_2O_5$ ) sont en quantité très minime.

Il y a également formation de butadiène (sélectivité : 24%).

Plusieurs manipulations faites près du seuil d'oxydation à  $340^\circ$  ont montré que la sélectivité ne changeait pas.

L'activité du catalyseur A.C 19 est égale à 4,8 moles  $C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$  CuO et celle du catalyseur A.C 20 à 6,2 moles  $C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$  CuO.

## C H A P I T R E I V

-----

### ETUDE D'UNE SERIE DE CATALYSEURS $V_2O_5-WO_3$

#### SUPPORTES SUR ALUMINE INACTIVE

#### I - PREPARATIONS.

Le tungstène est introduit sous forme d'anhydride tungstique R.P., soluble dans les alcalis.

Après dissolution de la quantité désirée de  $V_2O_5$ , on ajoute la quantité correspondante d'anhydride tungstique préalablement solubilisée dans de l'ammoniaque.

On additionne alors 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol et 100 g d'alumine NORTON et on évapore à sec en agitant. D'importantes vapeurs de chlorure d'ammonium se dégagent.

Le résidu est calciné à 500° pendant 8 heures.

#### II - DOSAGES.

Quatre catalyseurs de ce type ont été préparés et dosés. On considère que les principaux oxydes obtenus sont  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$  et  $WO_3$ .

##### a) Dosage de $V_2O_5$ (12).

-----

Le principe du dosage consiste à réduire  $V^{5+}$  en  $V^{4+}$  en

milieu acide par un sel ferreux (sel de Mohr)



$\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_4$  sont seuls dissous en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9N. La solution étant ramenée à 3N, on ajoute 15 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique concentré pour 100 cm<sup>3</sup> de solution, quelques gouttes de diphénylamine sulfonée à 5% dans l'eau et on titre par le fer ferreux jusqu'à disparition de la couleur violette de l'indicateur.

Le sel de Mohr est dosé au moment de l'emploi par du bichromate titré.

b) Dosage de  $\text{V}_2\text{O}_4$  (13).

-----

$\text{V}^{4+}$  est oxydé avec une vitesse de réaction appréciable en milieu pas trop acide ( $1,5 < \text{pH} < 2$ ) et à chaud (40 à 50°) par un oxydant énergétique.

On utilise le permanganate de potassium titré en suivant le dosage avec l'O-phénanthroline ferreuse comme indicateur



c) Dosage de  $\text{WO}_3$

-----

Une méthode gravimétrique a été utilisée pour doser  $\text{WO}_3$ .

Le vanadium étant éliminé, le problème consiste à séparer l'anhydride tungstique de l'alumine restés insolubles.

$\text{WO}_3$  est solubilisé dans de la soude N ; puis après séparation de l'alumine, il est reprecipité à chaud pendant plusieurs heures avec un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique concentrés.

Le précipité est filtré, lavé, calciné à 500°, puis pesé.

Les caractéristiques des quatre catalyseurs préparés sont les suivantes :

Catalyseur	% Pondéral				% molaire de $WO_3$ des oxydes
	$V_2O_5$	$V_2O_4$	$WO_3$	$Al_2O_3$	
A. C 4	7,65	1,53	3,80	87,02	24,2
A. C 5	4,18	0,90	7,24	87,68	52,3
A. C 6	5,56	1,09	4,90	88,45	36,2
A. C 7	10,15	1,83	1,95	86,07	11,15

### III - ACTIVITE ET SELECTIVITE.

Pour que la stabilisation de la température à 400°C soit possible, les catalyseurs ont été dilués avec de l'alumine  $\alpha$  non poreuse utilisée comme support.

Il a été décidé de toujours utiliser pour ce travail un volume constant -Catalyseur, Alumine-, soit 15 cm<sup>3</sup>.

Lors de l'étude d'un catalyseur, il a fallu diminuer plusieurs fois la charge catalytique pour abaisser le taux de transformation.

Par exemple, le catalyseur A.C 4 a été étudié avec trois charges catalytiques différentes :

- 7,5 cm<sup>3</sup> de catalyseur déposé (8,98 g) avec 7,5 cm<sup>3</sup> d'alumine
- 2 cm<sup>3</sup> de catalyseur déposé (2,39 g) avec 13 cm<sup>3</sup> d'alumine
- 0,7 cm<sup>3</sup> de catalyseur déposé (0,83 g) avec 14,3 cm<sup>3</sup> d'alumine

Les produits formés sont identiques à ceux obtenus avec  $V_2O_5$  seul. En comparaison avec la série de catalyseurs  $V_2O_5-MoO_3$  étudiés par J. C. DELGRANGE (14), la proportion des dérivés carbonylés est beaucoup plus faible.

L'activité et la sélectivité en acide maléique de chaque catalyseur ont été mesurées.

42 manipulations ont permis de trouver les résultats suivants :

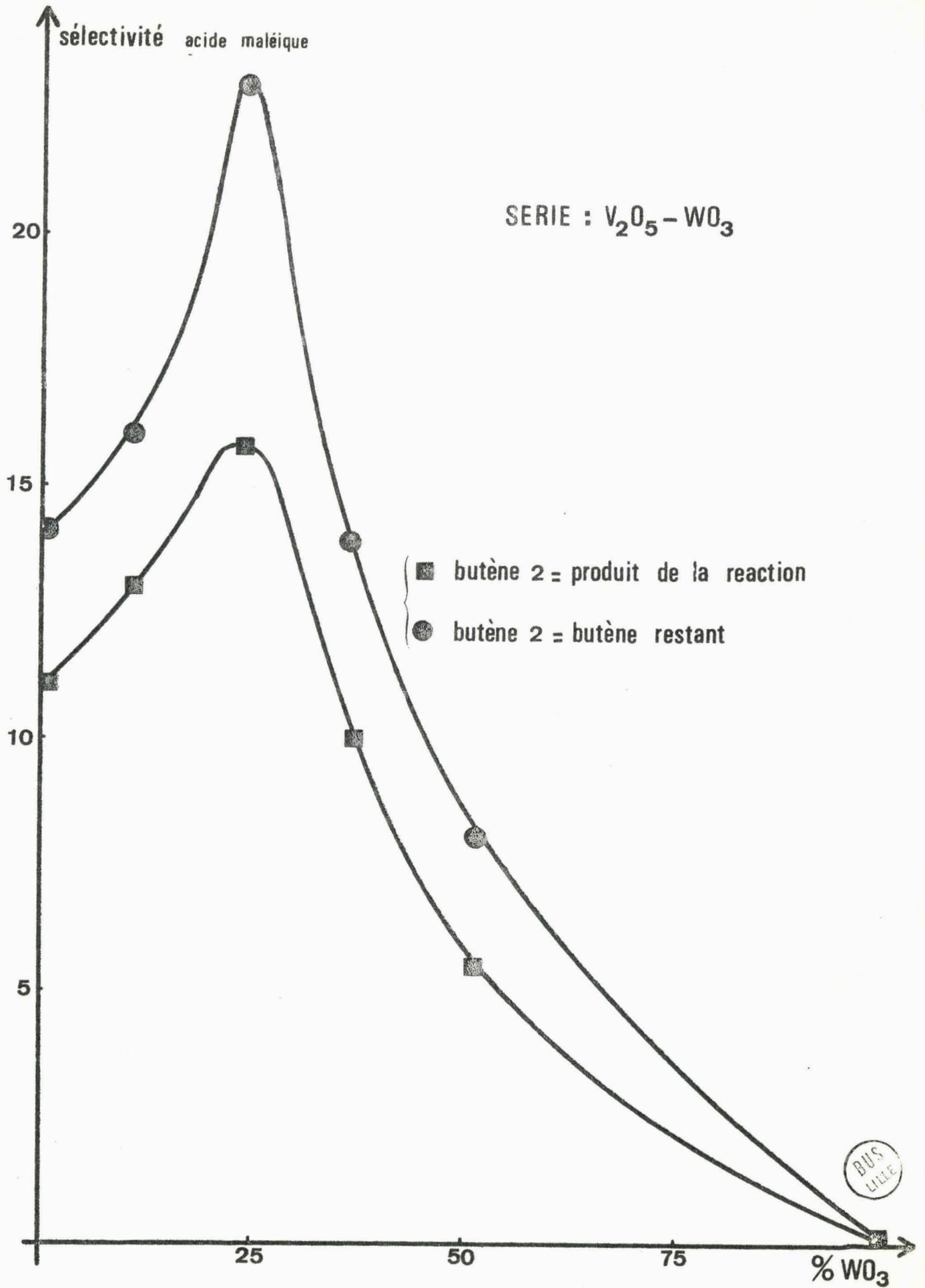
Catalyseur	Activité	Sélectivité
	: moles $C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	: acide maléique
A. C 4	29,8	15,8
A. C 5	0,86	5,5
A. C 6	23,5	10
A. C 7	21,2	13

Pour un catalyseur  $V_2O_5$  seul, préparé dans les mêmes conditions que ceux-ci, il a été trouvé une sélectivité en acide maléique voisine de 11% (14).

Une courbe représentant la variation des sélectivités en acide maléique en fonction de la composition du catalyseur a été tracée à partir de ces résultats expérimentaux.

#### IV - CONCLUSIONS.

Le maximum de sélectivité en acide maléique signalé dans l'oxydation du butène 1 (14) avec une série de catalyseurs  $V_2O_5-MoO_3$



existe aussi avec la série  $V_2O_5-WO_3$ .

La sélectivité maximum est obtenue avec un catalyseur dont la composition molaire en  $WO_3$  est voisine de 25%.

Si le butène 2 n'avait pas été considéré comme un produit de réaction, mais comme du butène restant, le maximum de sélectivité précédemment observé est encore plus accentué. Sa valeur est alors voisine de 23%.

On constate que le catalyseur le plus sélectif est aussi le plus actif. Pour voir si ce maximum n'est pas dû à un effet de surface, il serait intéressant de calculer les activités intrinsèques, mais il est alors préférable de travailler avec des catalyseurs non déposés.

## CHAPITRE V

=====

### ETUDE D'UNE SERIE DE CATALYSEURS $V_2O_5-SnO_2$

#### I - PREPARATIONS (8).

Les catalyseurs de cette série n'ont pas été déposés sur support.

$V_2O_5$ , préparé à partir de méta vanata d'ammonium, est solubilisé dans 100 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O distillée et 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique R.P.

L'étain est introduit sous forme de chlorure  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  qui est solubilisé dans 100 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O distillée et 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique.

Les deux solutions précédemment préparées sont mélangées à 60°. En ajoutant 150 cm<sup>3</sup> d'éthanolamine, la coprécipitation survient immédiatement.

La température étant maintenue à 60°, on ajoute 500 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et on agite pendant une heure.

Le précipité est centrifugé, puis repris par de l'eau, et de nouveau centrifugé.

Séché à l'étuve à 110°C, le précipité est calciné pendant 8 heures à 540°C.

## II - DOSAGES.

Quatre catalyseurs de ce type ont été préparés et dosés.

Les principaux oxydes obtenus sont  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$  et  $SnO_2$ .

$V_2O_5$  et  $V_2O_4$  ont été dosés par les méthodes exposées au chapitre précédent.

On déduit le pourcentage de  $SnO_2$  par différence.

Les caractéristiques des catalyseurs de la série sont les suivantes :

Catalyseur	% Pondéral			% molaire de $SnO_2$
	$V_2O_5$	$V_2O_4$	$SnO_2$	
A. C 10	41,5	8,3	50,2	54,3
A. C 11	60,4	14,9	24,7	28,3
A. C 13	73,1	14,4	12,5	14,5
A. C 14	66,6	15,5	17,9	20,1

## III - ACTIVITE ET SELECTIVITE.

Les produits formés sont identiques à ceux obtenus avec le catalyseur A. C 12 ( $V_2O_5$ ).

200 mg de chacun des catalyseurs ont été pris pour mesurer la sélectivité en acide maléique.

Afin d'obtenir des taux de transformation suffisamment bas, cette charge a été réduite pour l'évaluation de l'activité : il a été pris 40 à 70 mg suivant les catalyseurs.

Le tableau suivant résume les résultats des 49 manipulations relatives à cette série :

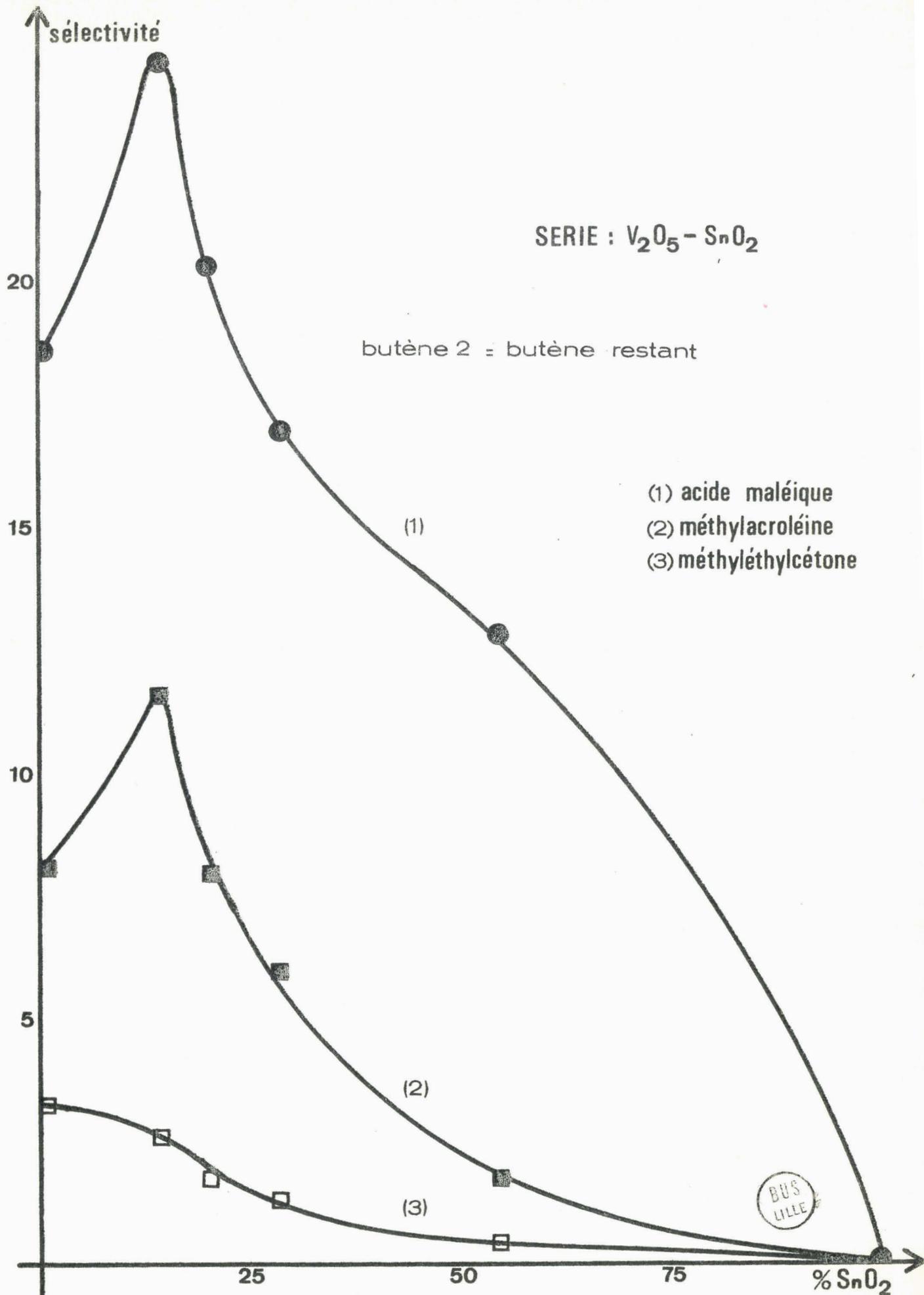
Catalyseur	Activité : mole. h <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup>	Aire : m <sup>2</sup> /g	Activité intrinsèque : mole. h <sup>-1</sup> . m <sup>-2</sup>	Sélectivité		
				Acide : maléique	méthyl- : acroléine	méthyl- : éthylcétone
A. C 10	9,2	29	0,32	9,9	0,9	0,25
A. C 11	28,1	10	2,8	18,2	3,3	0,7
A. C 13	28,6	3,5	8,2	20,2	5,25	1,1
A. C 14	25,6	4,5	5,7	19,6	4,5	1,05

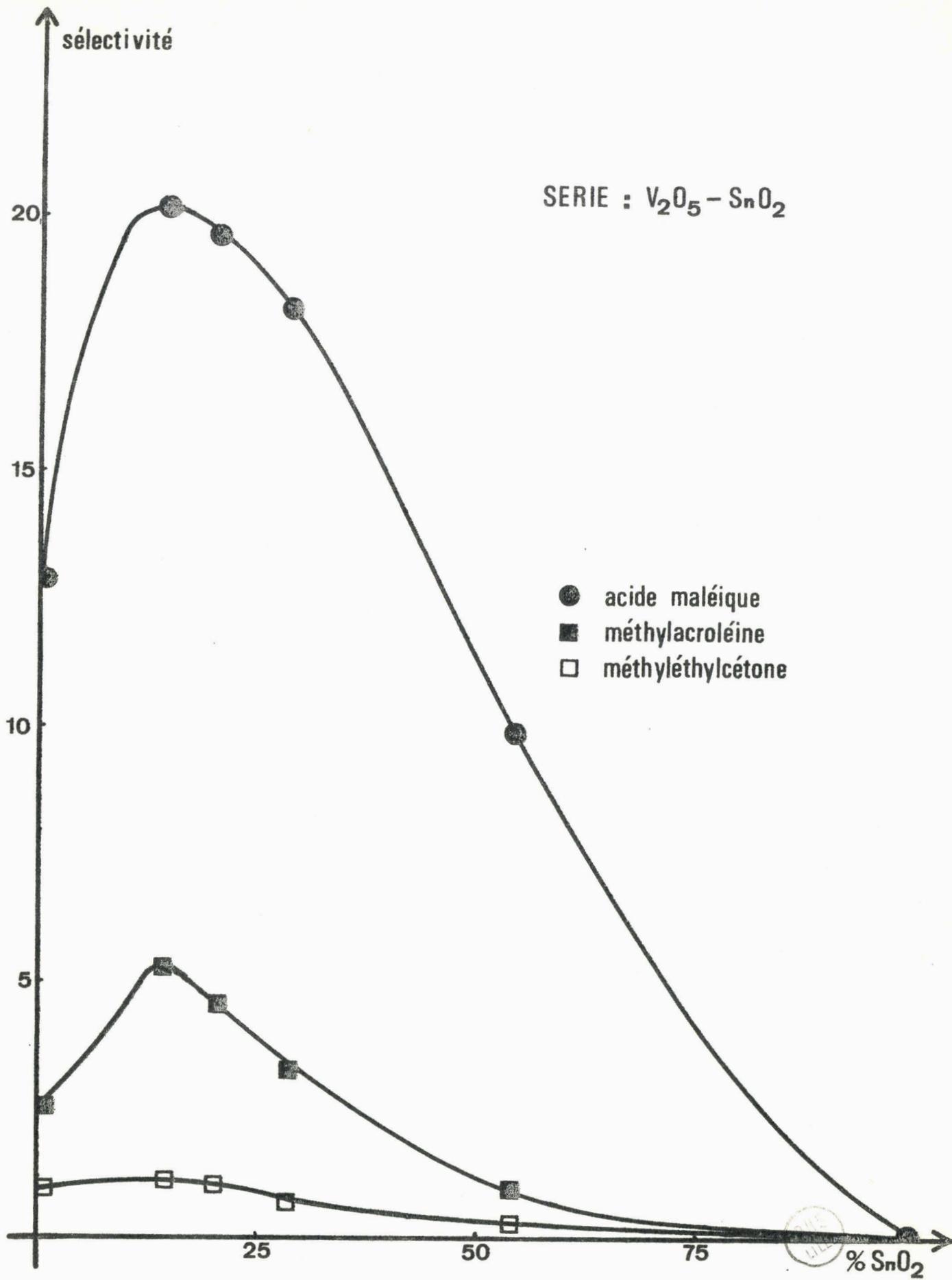
A partir de ces résultats expérimentaux, des courbes représentant les variations des sélectivités en acide maléique et dérivés carbonylés à 4 carbones (méthylacroléine et méthyléthylcétone) et des activités intrinsèques en fonction de la composition des catalyseurs ont été tracées.

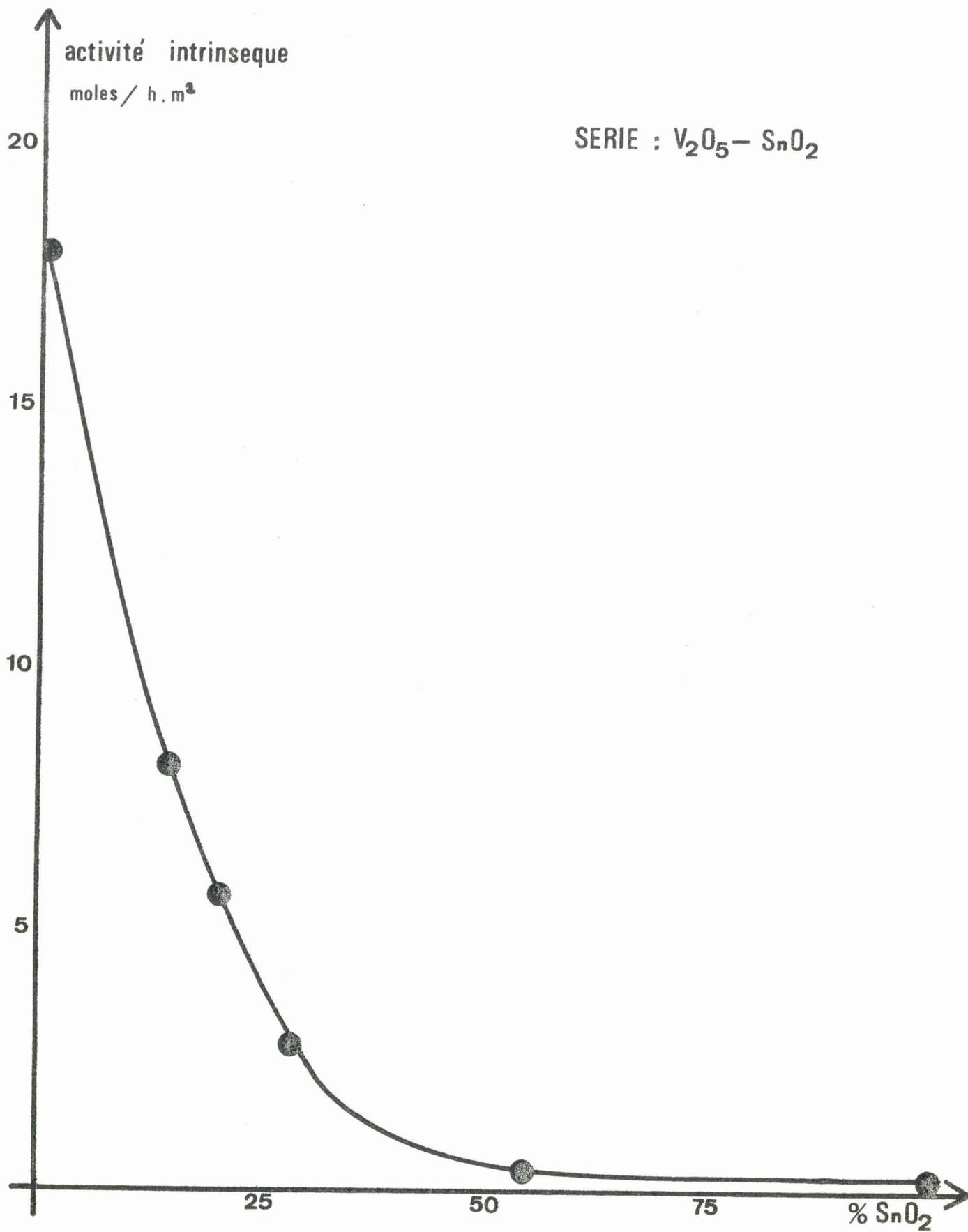
#### IV - CONCLUSIONS.

Nous observons un maximum de sélectivité en acide maléique et méthylacroléine pour un catalyseur dont le pourcentage molaire en oxyde d'étain est environ 15%.

Cette sélectivité est supérieure à 20% pour l'acide maléique,







voisine de 1% pour la méthyléthylcétone et de 5,5% pour la méthylacroléine.

Nous n'observons pas de maximum bien distinct pour la méthyléthylcétone, mais plutôt un palier allant de 0 à 25% en  $\text{SnO}_2$ .

Si le butène 2 n'est pas considéré comme un produit de la réaction, mais comme du butène restant, on observe pour l'acide maléique et la méthylacroléine un maximum encore plus prononcé que précédemment. Les sélectivités sont alors respectivement de 24,5% et de 11,5%.

Par contre, la sélectivité décroît constamment pour la méthyléthylcétone. Ceci peut s'expliquer par le fait que  $\text{V}_2\text{O}_5$  seul est le catalyseur le plus isomérisant. Or, en oxydant du butène 2, on remarque que la formation de méthyléthylcétone est très favorisée.

L'activité intrinsèque décroît régulièrement avec le pourcentage de  $\text{SnO}_2$ . Ce fait semble indiquer que les maximums de sélectivité préalablement observés ne peuvent s'expliquer par des effets de surface.

## C H A P I T R E VI

=====

### ETUDE D'UNE SERIE DE CATALYSEURS $V_2O_5$ - $TiO_2$

#### I - PREPARATIONS (8).

Le titane est introduit sous forme de son tétrachlorure, liquide très volatil.

En ajoutant à une quantité déterminée de  $TiCl_4$  une solution composée de 30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique R.P. et de 30 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, on obtient un hydrate stable ( $5H_2O$ ).

A cette solution est ajoutée la quantité correspondante de  $V_2O_5$  préalablement dissoute dans de l'acide chlorhydrique R.P.

La température étant portée à 75°, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation en suivant celle-ci au pH-mètre.

Pendant la précipitation qui dure environ une demi-heure, on verse 400 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et on mélange ensuite pendant une heure à 75°.

Le précipité centrifugé, puis lavé plusieurs fois, est calciné à 540°C pendant 8 heures.

#### II - DOSAGES.

Les principaux oxydes obtenus sont  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$  et  $TiO_2$ .

-  $V_2O_5$  et  $V_2O_4$  sont dosés par les méthodes exposées au chapitre IV.

- Une méthode gravimétrique a été retenue pour le dosage du titane. Cette méthode consiste à séparer en milieu alcalin le vanadium du titane. On obtient, en effet, des vanadates solubles tandis que les titanates restent insolubles.

Un poids déterminé de catalyseur non calciné est dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré.

La solution est neutralisée par de la soude juste à début de précipitation, puis on la porte à ébullition.

En agitant, cette solution (100 cm<sup>3</sup>) est versée dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution bouillante de soude à 10% fraîchement préparée.

Après une ébullition de 2 à 3 minutes, on laisse déposer et on filtre à travers un filtre qui a été lavé avec une solution chaude de soude à 5%.

On recommence l'opération après avoir dissous le précipité dans de l'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité, calciné, est ensuite pesé.

Des capsules en porcelaine ont été utilisées pour éviter l'attaque du verre par les solutions alcalines.

Les caractéristiques des trois catalyseurs préparés sont les suivantes :

Catalyseur	% Pondéral			% molaire de TiO <sub>2</sub>
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	
A. C 16	55,1	10,7	34,2	53,7
A. C 17	74,25	15,4	10,35	20,5
A. C 18	63,5	13,8	22,7	39,6

### III - ACTIVITE ET SELECTIVITE.

Les produits d'oxydation sont identiques à ceux obtenus avec le catalyseur  $V_2O_5$  seul.

La sélectivité en acide maléique a chaque fois été mesurée en prenant comme auparavant une charge catalytique de 200 mg diluée avec 13 g de quartz de granulométrie 26-28 AFNOR.

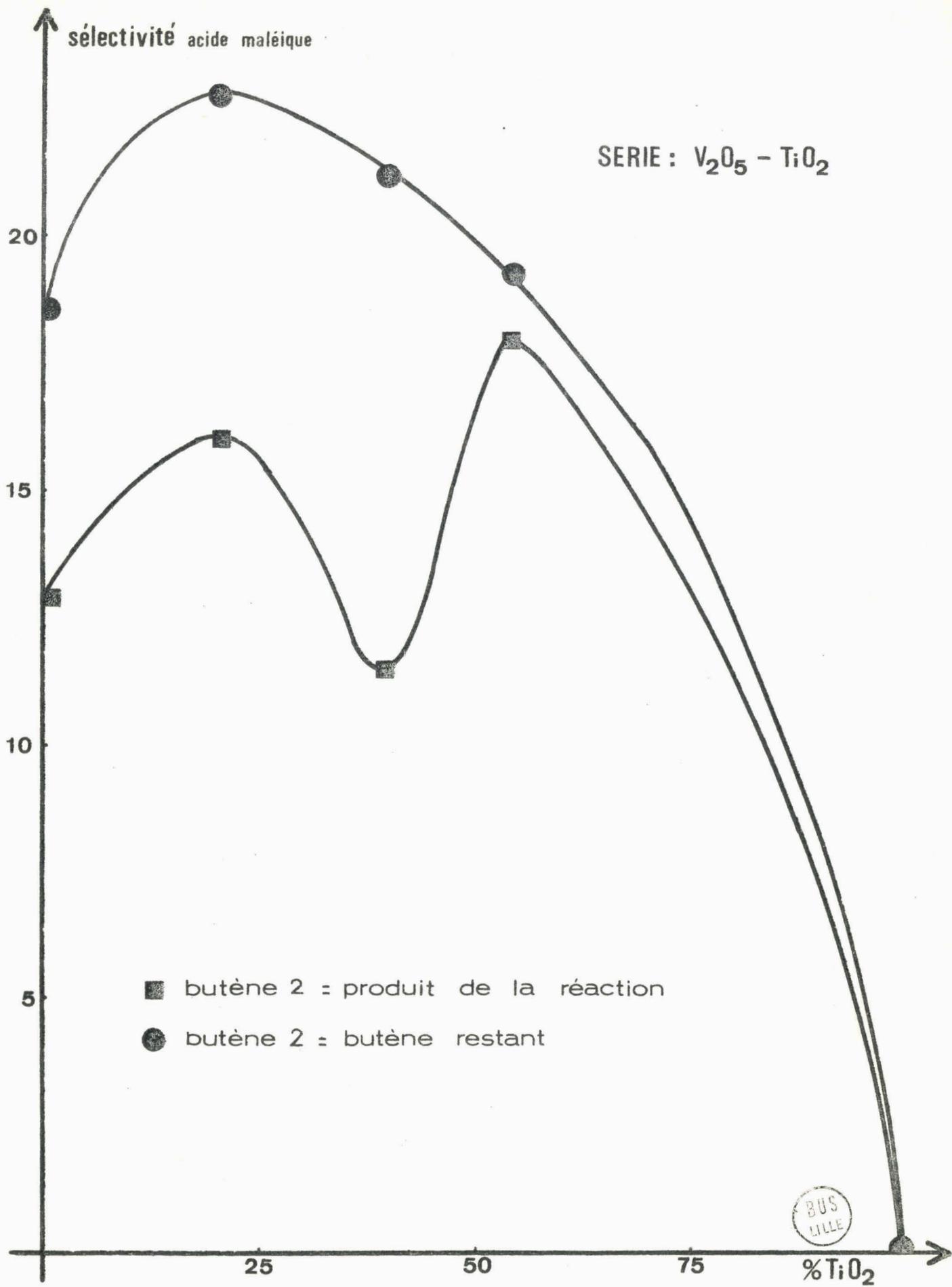
Une charge catalytique de 30 mg a été prise pour l'évaluation de l'activité de chaque catalyseur.

Le tableau suivant résume les résultats des 32 manipulations relatives à cette série :

Catalyseur	Activité : mole. h <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup>	Aire : m <sup>2</sup> /g	Activité intrinsèque : mole.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>	Sélectivité		
				Acide maléique	méthyl- acroléine	méthyl- éthylcétone
A. C 16	80	7,4	9,5	18	1,5	0,35
A. C 17	62,4	7,1	8,8	16	2,9	0,9
A. C 18	40	7,3	5,5	11,5	2,1	0,6

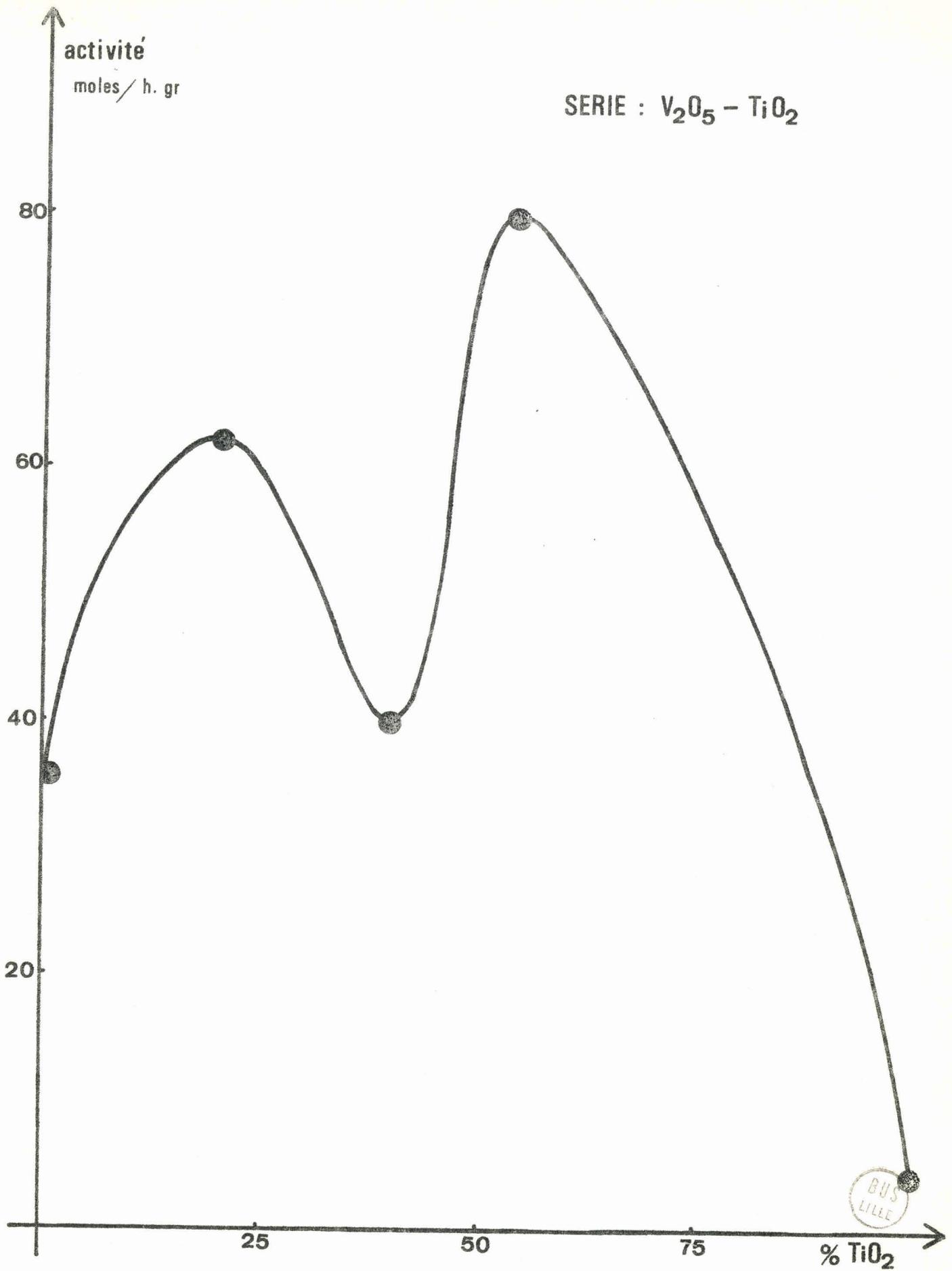
A partir de ces résultats expérimentaux, des courbes représentant les variations de la sélectivité en acide maléique, méthylacroléine et méthyléthylcétone en fonction de la composition du catalyseur ont été tracées.

On fait de même avec les activités et les activités intrinsèques.

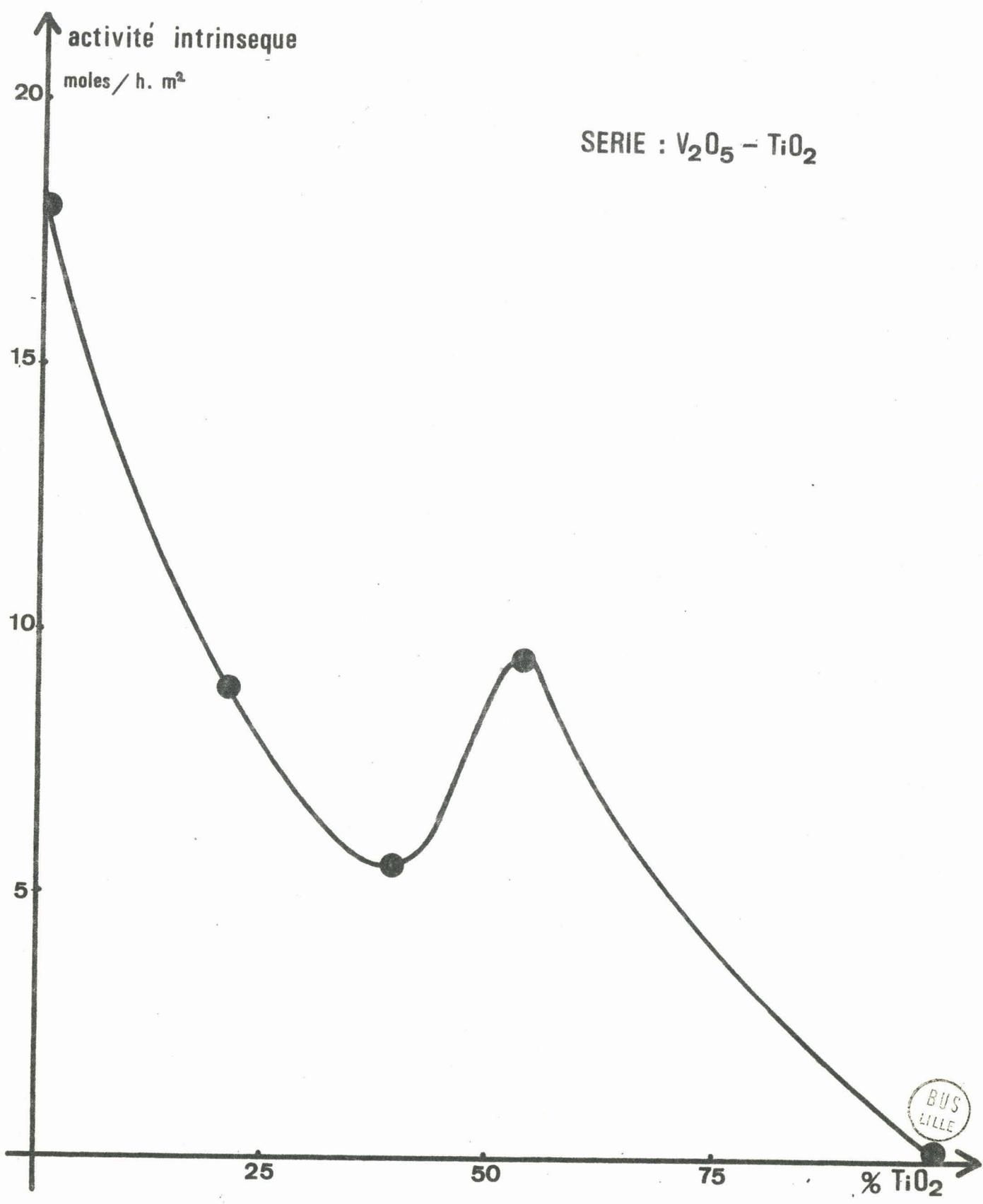


activité  
moles / h. gr

SERIE :  $V_2O_5 - TiO_2$



SERIE :  $V_2O_5 - TiO_2$



BUS  
LILLE

#### IV - CONCLUSIONS.

Nous remarquons deux maximums de sélectivité en acide maléique, l'un vers 20% en  $TiO_2$ , l'autre vers 55% ; elles sont respectivement égales à 16 et 18%.

Par contre, on ne distingue pas de maximums bien définis pour les aldéhydes à 4 carbones considérés.

En comptant le butène isomérisé comme du butène restant, nous n'avons plus qu'un maximum de sélectivité égal à 23% pour un catalyseur à 20% de  $TiO_2$ .

Ce fait peut s'expliquer par les différences de sélectivité isomérisante qui existent entre ces catalyseurs. Elles sont respectivement de 24, 38 et 46,5% pour les catalyseurs A.C 16, 17 et 18.

La courbe représentant les activités en fonction de la composition du catalyseur présente aussi deux maximums qui correspondent aux maximums de sélectivité observés ; mais, on ne retrouve qu'un seul maximum pour les activités intrinsèques.

## C H A P I T R E VII

=====

### ETUDE D'UNE SERIE DE CATALYSEURS $V_2O_5$ -CuO

#### I - PREPARATIONS.

Après dissolution de  $V_2O_5$  dans de l'acide chlorhydrique, on ajoute à la solution la quantité correspondante de nitrate de cuivre  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  qui a été facilement solubilisée dans l'eau.

On évapore à sec en mélangeant constamment la solution. Le résidu est ensuite calciné à  $540^\circ$  pendant 8 heures.

#### II - DOSAGES.

Les oxydes  $V_2O_5$  et  $V_2O_4$  ont été dosés, toujours par les mêmes méthodes.

Le pourcentage de CuO a été déduit par différence.

Les caractéristiques des trois catalyseurs préparés sont les suivantes :

Catalyseur	% Pondéral			% molaire de CuO
	$V_2O_5$	$V_2O_4$	CuO	
A. C 21	73,7	15,7	10,6	21
A. C 22	57	10,8	32,2	51,6
A. C 23	57,4	10,8	31,8	51,1

### III - ACTIVITE ET SELECTIVITE.

Nous avons constaté que seul est actif le catalyseur A.C 21, dont le pourcentage molaire en CuO est de 21%.

Les deux autres catalyseurs dont la composition est sensiblement identique puisque préparés à partir des mêmes quantités de produits n'oxydent et n'isomérisent pas le butène. La température du bain de sel a pourtant été portée à 435°C. Leurs activité et sélectivité sont évidemment nulles.

Les produits formés avec le catalyseur A.C 21 sont aussi ceux obtenus avec  $V_2O_5$  seul.

Les caractéristiques de ce catalyseur sont les suivantes :

Activité : 71 moles  $C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$

Aire : 4,5 m<sup>2</sup>/g

Activité intrinsèque : 15,8 moles  $C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$

Sélectivité en acide maléique : 11,8%

Sélectivité en méthylacroléine : 1,48%

Sélectivité en méthyléthylcétone : 0,4%

Si nous considérons le butène 2 comme du butène restant, la sélectivité en acide maléique est alors de 18,1%.

Ces résultats comparés à ceux obtenus avec le catalyseur A.C 12 ( $V_2O_5$ ) montrent qu'il n'y a aucun maximum de sélectivité.

## C H A P I T R E VIII

-----

### EFFETS DE SUPPORT

#### I - EFFETS DES DILUANTS.

Au cours de cette étude, différents diluants de catalyseur ont été utilisés afin que la stabilisation de la température à 400°C soit possible.

L'alumine  $\alpha$  non poreuse pour les catalyseurs déposés, le pyrex et le quartz pour les catalyseurs en poudre ont successivement été utilisés.

On a vérifié que ces diluants ne possèdent aucune activité. Pour cela, quelques manipulations ont été faites en mettant séparément chacun d'eux dans le réacteur. En aucun cas, il ne s'est formé de produits : ces diluants sont donc inactifs.

En utilisant le quartz comme diluant, l'étude du catalyseur A. C 13 précédemment dilué avec du pyrex a été reprise. Aux erreurs de mesure près, les mêmes valeurs d'activité et de sélectivité ont été trouvées :

Sélectivité en acide maléique : 20,1% (au lieu de 20,2%)

Activité : 30 moles  $C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$  (au lieu de 28,6 moles  $C_4H_8 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ ).

Pour les catalyseurs non déposés, il a toujours été pris une même masse de pyrex ou de quartz de granulométrie 26-28 AFNOR.

## II - EFFETS D'UN SUPPORT ALUMINE ACTIVE.

Au lieu de prendre une alumine inactive, une alumine P echiney servant principalement   d ehydrater les alcools a été essayée comme support. Son aire sp ecifique est de 133 m<sup>2</sup>/g.

Trois s eries de manipulation ont successivement été faites. On a d'abord introduit dans le r eacteur de l'alumine seule, puis un catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>   25% (A. C 24) dilué avec cette même alumine et enfin un catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>   25% déposé sur cette alumine (A. C 25).

### 1) Essai avec l'alumine P echiney seule.

9 g d'alumine P echiney de granulométrie 26-28 AFNOR ont été introduits dans le r eacteur.

On observe une oxydation, une isomérisation et une déhydrogénation du butène. Parmi les produits d'oxydation, se trouvent principalement de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone. Des traces de produits carbonylés sont également présentes (acétaldéhyde, acroléine, méthylacroléine, méthyléthylcétone, aldéhyde crotonique).

L'activité est égale   13,8.10<sup>-2</sup> moles C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. On remarque que l'activité isomérisante représente 36% de l'activité totale.

La sélectivité en butadiène est de 13%.

### 2) Essai du catalyseur A. C 24 dilué avec l'alumine P echiney

#### a) Préparation du catalyseur A. C 24.

Ce catalyseur a été préparé   partir de 10 g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de 3 g d'acide molybdique contenant 90% de MoO<sub>3</sub>.

Après dissolution dans de l'acide chlorhydrique et mélange des solutions, on évapore   l'évaporateur rotatif et on calcine le résidu   540  pendant 3 heures.

b) Dosage du catalyseur A. C 24.

- Les oxydes  $V_2O_5$  et  $V_2O_4$  sont dosés par les méthodes déjà exposées.

- La méthode de dosage de  $MoO_3$  (15) consiste à réduire  $Mo^{6+}$  à l'état  $Mo^{3+}$  par du zinc amalgamé. La solution est recueillie dans une solution de sel ferrique. Les ions  $Fe^{2+}$  formés sont ensuite titrés par le permanganate.

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

Le pourcentage molaire en  $MoO_3$  a été trouvé égal à 24,1%.

c) Sélectivité du catalyseur A. C 24.

200 mg de catalyseur A. C 24 dilués avec 9 g d'alumine Péchiney ont été mis dans le réacteur.

La stabilisation de la température à 400°C fut très difficile. Il a fallu descendre la température du bain de sel à 160°C.

L'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone sont pratiquement les seuls produits d'oxydation obtenus. Il n'y a que des traces d'acides et de produits carbonylés.

La sélectivité en butadiène très faible n'a pu être chiffrée avec précision.

3) Essai du catalyseur A. C 25.

a) Préparation.

Le catalyseur A. C 25 a été préparé de façon à avoir approximativement 200 mg de matière active pour 9 g de catalyseur.

Il a été préparé à partir de 530 mg de  $V_2O_5$ , de 160 mg d'acide molybdique à 90% de  $MoO_3$  et 20 g d'alumine Péchiney de

granulométrie identique à celle utilisée auparavant. La méthode de préparation est identique à la précédente.

b) Dosage.

Les pourcentages pondéraux en  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$  et  $MoO_3$  sont respectivement de 1,15%, 0,23% et 0,41%.

Le pourcentage molaire en  $MoO_3$  est donc de 26,9%.

c) Sélectivité.

En mettant 9 g de catalyseur A.C 25 dans le réacteur, il a été impossible de stabiliser la température qui passait rapidement de 460°C à 250°C.

Nous avons donc pris 4,5 g de catalyseur dilué avec 4,5 g d'alumine NORTON non poreuse de même granulométrie.

Comme précédemment, il y a formation d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. La sélectivité en acides et produits carbonylés est nulle.

Par contre, la sélectivité en butadiène, égale à 15%, a beaucoup augmenté.

### III - ESSAI D'UN SUPPORT SILICO-PHOSPHORIQUE.

Il s'agit en fait d'un catalyseur d'isomérisation.

a) Préparation (16).

Le support  $SiO_2-P_2O_5$  est préparé par imprégnation de 75 g de kieselguhr par 350 g d'acide orthophosphorique à 85%.

La pâte obtenue est séchée à l'étuve à 120°-130°, puis broyée et tamisée (granulométrie 26-28).

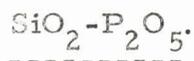
b) Essai du support seul.

8 grammes de catalyseur silicophosphorique ont été introduits dans le réacteur.

Aucune oxydation n'est observée ; par contre, l'isomérisation est importante, mais le catalyseur s'encrasse très rapidement en début de manipulation. Le taux d'isomérisation qui est initialement de 75% passe à 50% au bout d'une heure, puis descend lentement de façon progressive.

A l'aide d'une colonne garnie de diméthyl sulfolane remplaçant la colonne du FISCHER contenant du H. M. P. A. (qui ne sépare pas le butène 1 de l'isobutène), on a vérifié qu'il n'y avait pas d'isomérisation squelettale.

c) Essai des catalyseurs A.C 24 et A.C 12 dilués avec



Avant utilisation,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , très hygroscopique, a été séché au four à 400°C.

200 mg de catalyseur A.C 24 ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  à 25%), puis 1 g de catalyseur A.C 12 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ont été dilués avec 8 g de  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ .

Dans ces deux cas, l'oxydation du butène a été négligeable. Des traces d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone ont été observées.

## C O N C L U S I O N

-----

Nous avons, au total, préparé et étudié 26 catalyseurs, ce qui nous a permis de montrer :

- que dans la série  $V_2O_5-WO_3$ ,  $V_2O_5-SnO_2$ ,  $V_2O_5-TiO_2$ , il y a une (ou deux) compositions donnant un maximum de sélectivité en acide maléique.

- que l'oxyde de cuivre ne permet pas l'oxydation des butènes en composés carbonylés, quand le propène et l'isobutène sont facilement transformés.

- Enfin, que dans toutes ces séries, le catalyseur  $V_2O_5-SnO_2$  à 15% est le plus sélectif (24,5%).

Nous n'avons pas trouvé d'amélioration en utilisant un support silicophosphorique bien que plusieurs brevets (17) (18) utilisent  $P_2O_5$  comme additif. Nous attribuons cette inactivité à un excès de  $P_2O_5$  ; il serait intéressant de connaître la teneur en phosphore qui donne la meilleure sélectivité.

---

## B I B L I O G R A P H I E

-----

- 1 - Z.I. EZHKOVA, I.I. IOFFE, V.B. KAZANSKIC, A.V. KAYLOVA,  
A.G. LYUBARSKII et L.Ya. MARGOLIS  
Kinetika i Kataliz, 5, 1964, 861
- 2 - V.A. KOLOBIKHIN, F.K. GAVRILOVA  
Neftekhimiya, 5 (6), 1965, 820
- 3 - J.C. DELGRANGE, Thèse de 3ème Cycle  
Université de Lille, 1968
- 4 - N.A. MILAS et W.L. WALSH  
J. Am. Chem. Soc., 57, 1935, 323
- 5 - J.T. OATS  
Eng. Mining J., 144, 1943, 72
- 6 - H.H. WILLART et D. HALL  
J. Am. Chem. Soc., 44, 1922, 2237
- 7 - F. GASCHKA  
Thèse, Université de Lille, 1964
- 8 - R. BROCKHAUS  
Chem. Ingr. Tech., 38, 1966, 10
- 9 - F.L.J. SIXMA, E.F.J. DUYNSTEE et J.L.J.P. HENNEKENS  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 82, 1963, 901
- 10 - Ya. B. GOROKHOVATSKII, I.I. VOVYANKO et M. Ya. RUBANIK  
Kinetika i Kataliz, 7 (1), 1966, 76

- 11 - N. I. POPOVA et F. A. WIL'MAN  
Kinetika i kataliz, 6, 1965, 944
- 12 - L. DUCRET  
Anal. Chim. Acta., 1, 1947, 135
- 13 - L. DUCRET  
Bull. Soc. Chim., 10, 1943, 334
- 14 - M. BLANCHARD et J. C. DELGRANGE  
C.R. Acad. Sc., 262, 1966, 1231
- 15 - ARRINGTON et RICE  
U.S. Bur. Mines. Rept. Investig., 53, 1939, 1098
- 16 - V. N. IPATIEFF, J. E. GEAMAIN, N. W. THOMPSON, H. PINES  
J. Org., 43, 1953, 1126
- 17 - Ralph O. KERR  
U.S. 3255212
- 18 - W. A. SKINNER et DALE TIESZEN  
Ind. Eng. Chem., 53 (7), 1961, 557

