

50376

1969

45 N° d'ordre 149

50.376

1969

45

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

par

Gérard HONORÉ

Licencié es-Sciences

Oxydation catalytique du Butène I dans un réacteur à recyclage



soutenue le 25 septembre 1969, devant la Commission d'examen

MM. M. LUCQUIN Président

J. P. BEAUFILS {
M. DEVRAINNE } Examineurs

MM. DESCOMBES	Mathématiques
DURCHON	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET	Physique des Solides Rayons X
GABILLARD	Géopropagation et Résonances Magnétiques
GLACET	Chimie Organique I
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Ecologie des Vertébrés
HOCQUETTE	Botanique
LEBRUN	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques
Mlle LENOBLE	Optique Atmosphérique
MM. LINDER	Cytogénétique
LUCQUIN	Chimie de la Combustion
MARION	Chimie (Amiens)
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MONTARIOL	Métallurgie
MONTREUIL	Physico-Chimie Biologique
MORIAMEZ	Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET	Calcul Numérique
PROUVOST	Minéralogie
SAVARD	Catalyse
SCHILTZ	Spectroscopie Générale
SCHALLER	Entomologie
Mme SCHWARTZ	Mathématiques
MM. TILLIEU	Physique Théorique
TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIDAL	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
VIVIER	Prostologie et Microscopie Electronique
WATERLOT	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER	Spectroscopie hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. AUBIN	Mathématiques Pures
BEGHIN	Mécaniques des Fluides
BELLET	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
BENABOU	Mathématiques
BILLARD	Stases Anisotropes
BOILLET	Spectroscopie Infra-rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON	Biologie Animale
CARREZ	Calcul Numérique
CORTOIS	Physique
DEVRAINNE	Chimie Minérale II (Calais)
Mme DRAN	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND	Photochimie
GUILBAULT	Physiologie Comparée
GUILLAUME	Microbiologie
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
JOLY	Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
LABLACHE COMBIER	Chimie Organique Physique
LACOSTE	Cryptogamie
LAMBERT	Physique (Saint-Quentin)
LANDAIS	Chimie Organique III
LAURENT	Mathématiques

MM. LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
PONSOLLE	Chimie (Valenciennes)
RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les Cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de CHIMIE GENERALE de la FACULTE des SCIENCES de LILLE.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur J.P. BEUFILS pour nous avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail.

Monsieur le Professeur M. LUCQUIN nous a fait l'honneur de juger ce mémoire et de présider notre Jury, nous lui présentons notre respectueuse gratitude.

Nous remercions vivement Monsieur M. DEVRAINNE pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

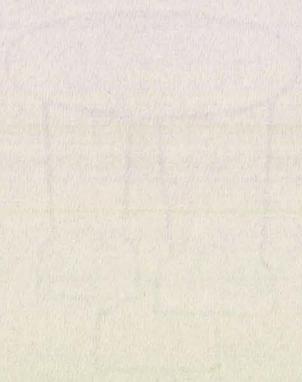
Notre reconnaissance va également à nos camarades de laboratoire avec qui nous avons eu le plaisir de travailler. Nos remerciements vont tout particulièrement à Melle F. MORIAMEZ, Mrs J.C. MARCHAL, M. CLEMENT, Melle Jocelyne APERS pour le concours qu'ils nous ont apporté dans la réalisation de ce travail.

WILLIAMS



A mes parents
en témoignage de mon affection.

© WILEY & SONS



A Anne-Marie.

TABLE DES MATIERES

--00 0 00--

INTRODUCTION

CHAPITRE I

I - ACTIVITE CATALYTIQUE.

Micro-réacteur différentiel.

II - LE COUPLAGE REACTEUR-POMPE A RECYCLAGE.

III - LES CATALYSEURS.

CHAPITRE II - PARTIE EXPERIMENTALE.

I - MONTAGE EXPERIMENTAL.

Analyse des produits.

II - LIMITES TECHNIQUES A L'ETUDE DE LA REACTION.

III - CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT.

CHAPITRE III - RESULTATS.

I - OXYDATION DU BUTENE.

II - OXYDATION DU BUTADIENE.

CHAPITRE IV - ADAPTATION D'UN INTEGRATEUR.

I - ANALYSE DU FONCTIONNEMENT.

II - ESSAIS ET MESURES.

CONCLUSION

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

--oo O oo--

On sait que l'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un bon catalyseur pour un grand nombre de réactions telles que l'oxydation de l'hydrogène en eau (1), l'oxydation de l'ammoniac en azote ou en oxydes (2), l'oxydation de l'oxyde de carbone (3), l'oxydation du méthane (4) (5). L'étude de cette dernière réaction, intéressante du point de vue théorique parce que les molécules mises en jeu sont simples, a permis de mettre au point un appareillage du type micro-réacteur différentiel, élaboré par P.SPENDER (6) puis J.F. BAILLY-LACRESSE (7). Le couplage d'un réacteur de ce type avec une pompe à recyclage a montré que les résultats obtenus étaient tout à fait comparables à ceux que l'on obtenait avec un réacteur simple. Ce couplage, intéressant au point de vue rendement, a aussi l'avantage de permettre une étude plus facile des produits apparus du fait de l'accroissement du taux de conversion.

Des travaux précédents ayant montré que sur la réaction modèle d'oxydation du méthane, l'activité catalytique, bien reproductible pour des oxydes provenant de sources différentes, présentait un maximum lorsqu'on substituait un certain nombre d'ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} , il était utile de suivre les variations de l'activité au moyen d'une autre réaction.

De nombreuses études ont concerné l'oxydation du butène. Généralement plusieurs produits sont obtenus et la sélectivité dépend du choix du catalyseur. Les butènes se transforment en butadiène sur des catalyseurs formés d'oxydes de bismuth et de molybdène (8) ou sur oxydes cobalt (9), en anhydride maléique sur oxydes de cobalt et de molybdène (10), en anhydride maléique, acide acétique et produits carbonylés sur oxydes de vanadium et de molybdène (11), en produits carbonylés sur oxyde de cuivre (12). Peu de publications concernent les oxydes de cobalt à ce sujet.

Généralement la formation d'oxydes mixtes favorise la sélectivité en tel produit.

Notre travail a consisté en premier lieu à s'assurer que l'appareillage mis au point par J.F. BAILLY-LACRESSE (7) et A. D'HUYSSER (13) convenait bien à l'étude de l'oxydation du butène 1, ensuite à étudier la cinétique détaillée et à comparer les propriétés catalytiques d'une série de spinelles résultant de la substitution des ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} .

--oo 0 oo--

C H A P I T R E I

--oo O oo--

Nous allons reprendre dans ce chapitre les définitions sur l'activité catalytique, le micro-réacteur différentiel, la sélectivité ainsi que les résultats de l'étude du couplage réacteur pompe à recyclage. Nous terminerons en exposant les données principales sur les catalyseurs que nous avons utilisés au cours de cette étude.

1) Activité catalytique.

Dans des conditions déterminées de température et de pressions partielles des réactants et des produits, l'activité d'un catalyseur se définit comme étant la vitesse d'une réaction au contact d'un catalyseur.

- L'activité spécifique $a_s = \frac{v}{m}$ est le nombre de molécules d'un réactant disparu ou d'un corps produit par unité de temps et de masse du catalyseur.

- L'activité intrinsèque $a_i = \frac{v}{m.S}$ est le nombre de molécules d'un réactant disparu ou d'un corps produit par unité de temps et de surface du catalyseur.

2) Micro-réacteur différentiel.

L'appareil doit permettre de caractériser un catalyseur. Pour cela, il faut que la vitesse de réaction ne soit pas limitée par les phénomènes de diffusion. Le transfert des réactants de la phase gazeuse vers le catalyseur et celui des produits du catalyseur vers la phase gazeuse doivent être négligeables. Ceci exige d'une part un débit gazeux suffisamment élevé, et d'autre part un dépôt catalytique en couche mince.

En augmentant le débit des réactifs, la vitesse de réaction croît et atteint une limite. La différence entre les compositions des gaz entrant et sortant devient très faible (taux de conversion compris entre 0,5 et 2 %) et la réaction fonctionne en régime différentiel ou régime de SCHWAB (14).

On définit un micro-réacteur différentiel en diminuant la section du réacteur au niveau du lit catalytique, afin de travailler à grande vitesse spatiale. Sa mise au point a été faite au Laboratoire (15) (16) et il a déjà fait l'objet de nombreuses études (17) (18) (19) (20) (21).

3) Sélectivité.

Deux grandeurs vont nous permettre de définir la sélectivité :

- Le T.T.G. ou taux de transformation global, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de butène consommé par oxydation et par isomérisation et la quantité de butène introduit.

- Le T.T.U. ou taux de transformation utile, défini par le rapport entre le nombre d'atomes-grammes de carbone sous forme d'un produit déterminé et le nombre d'atomes-grammes de carbone sous forme de butène envoyé.

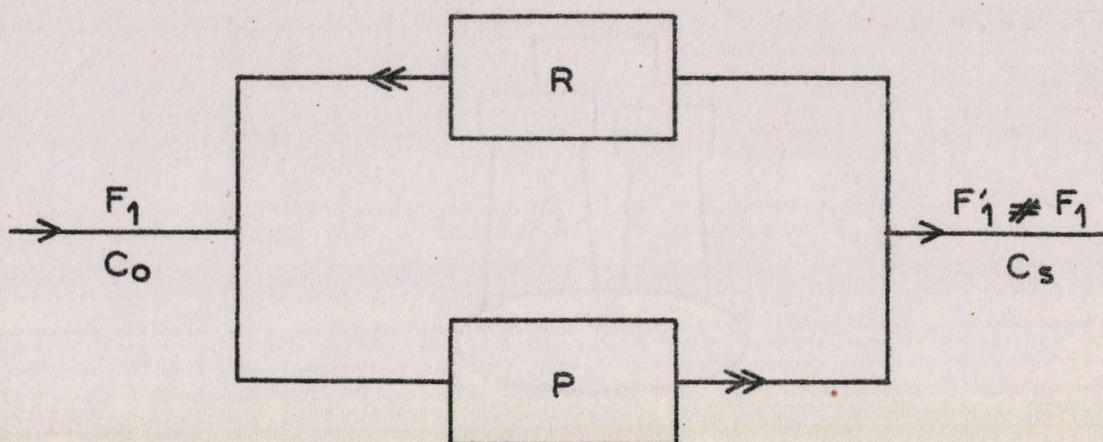
La sélectivité du catalyseur pour un produit déterminé est alors la pente de la courbe T.T.U. de ce produit en fonction du T.T.G.

4) Couplage réacteur pompe à recyclage.

L'intérêt d'un tel montage est d'abord d'obtenir un taux global de conversion variable, pouvant être élevé, tout en respectant les conditions imposées pour avoir la mesure vraie de l'activité intrinsèque, ensuite, de permettre une analyse des produits plus simple.

a) Principe :

L'appareillage est schématiquement représenté en figure I, I.



P : pompe.

R : réacteur.

F_1 : débit à l'entrée.

F'_1 : débit à la sortie.

F_2 : débit de recyclage.

C_0 : concentration initiale des réactants.

C_s : concentration des réactifs à la sortie du circuit.

C_E : concentration des réactifs à l'entrée du réacteur.

C_F : concentration des réactifs à la sortie du réacteur.

Le principe est le suivant : une partie des produits de réaction et des réactifs n'ayant pas réagi sont recyclés tandis que l'autre partie se dirige vers les circuits d'analyse. Le couplage introduit à l'entrée du réacteur une pression partielle des produits différente de zéro. Lorsqu'un débit F_1 a été fixé à l'entrée, chaque recyclage modifie la composition du mélange qui évolue jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint entre l'entrée et la sortie, la réaction fonctionne alors en régime différentiel si cet équilibre n'est pas détruit par une variation du débit de recyclage F_2 .

b) Mise en équation :

Entre l'entrée et la sortie du réacteur, le taux de conversion local est :

$$\zeta_p = \frac{C_E - C_F}{C_E} \quad \text{voisin de 1 \%}$$

La vitesse de réaction $v = (C_E - C_s) F_2$

On a également : $v = (C_o - C_s) F_1$

Le taux global mesuré est :

$$\zeta_g = \frac{C_o - C_s}{C_o}$$

$$\text{Soit : } v = C_o \zeta_g F_1 = C_s \zeta_p F_2$$

Il suffit de faire varier F_1 pour avoir un taux global variable, et on vérifiera qu'on est bien dans les conditions du régime de SCHWAB (14) en mesurant la vitesse de réaction qui ne doit pas varier, pour un débit F_1 donné, avec F_2 .

Les taux partiel et global peuvent encore s'exprimer par :

$$\zeta_p = \frac{R_2}{P} \quad \zeta_g = \frac{R_1}{P_o}$$

avec R_1 : % des produits à la sortie du circuit.

R_2 : % des produits par passe.

P_o : Pression partielle initiale de butène.

P : Pression partielle de butène à la sortie du circuit.

A l'équilibre, la vitesse globale de réaction $v_g = F_1 R_1$ est égale à la vitesse partielle de réaction $v_p = F_2 R_2$.

$$\text{Soit : } F_1 R_1 = F_2 R_2 \quad \text{ou : } F_1 P_o \zeta_g = F_2 P \zeta_p$$

Cette équation nous permet de calculer, le régime de SCHWAB étant atteint, le débit F_1 nécessaire pour obtenir un taux global quelconque.

5) Les catalyseurs.

La préparation des catalyseurs que nous avons utilisés a été faite par J. GRIMBLLOT (22), la mise au point de cette préparation avait été réalisée auparavant par J. HARDY (23) et M. GUILBERT (24).

a) La structure spinelle :

Les spinelles sont des oxydes de structure cubique. La molécule contient quatre atomes d'oxygène et trois cations métalliques. Les anions O^{2-} forment un assemblage cubique à faces centrées, et si on assimile à une sphère, on trouve entre les sphères deux types de sites :

- Des sites tétraédriques A (chaque site est entouré de 4 atomes d'oxygène).
- Des sites octaédriques B (chaque site est entouré de 6 atomes d'oxygène).

L'oxyde cobalt possède la structure spinelle normale et vérifie la formule $(Me^{2+}) (Me^{3+}) O_4^{2-} Co^{2+}$. Me^{2+} désigne un cation bivalent, Me^{3+} un cation trivalent.

En substituant des cations Co^{2+} par des cations de même valence tels Zn^{2+} , on conserve la structure spinelle normale (25). Ces deux cations ayant des rayons ioniques voisins (0,72 et 0,70 Å respectivement), on ne modifie pas la maille cristalline de Co_3O_4 mais surtout la structure électronique du solide. Du point de vue catalytique cette substitution doit fournir des données expérimentales sur la relation structure-activité catalytique.

b) Préparation de l'oxyde de cobalt pur :

On mélange une solution de carbonate d'ammonium et une solution de nitrate de cobalt. On obtient un précipité, le carbonate basique de cobalt, qui est filtré, lavé, essoré et séché. Il est ensuite décomposé à 250°C pendant 4 heures puis recuit à 400°C pendant 6 heures sous courant d'oxygène. Une dernière opération, le frittage, consiste à le maintenir pendant 4 heures à 450°C ou à 500°C. Le seul oxyde stable qui puisse être obtenu est le Co_3O_4 . Le diagramme DEBYE et SHERRER confirme l'existence d'une phase spinelle.

c) Préparation des oxydes mixtes de cobalt et de zinc :

On précipite un carbonate mixte en introduisant dans le mélange d'une solution de nitrate de zinc et d'une solution de nitrate de cobalt, une solution de carbonate d'ammonium. Le précipité est ensuite filtré, lavé, séché, et il subit les mêmes traitements thermiques que précédemment.

d) Détermination de la teneur en zinc des oxydes mixtes :

On utilise un dosage volumétrique à l'E.D.T.A. (26). L'ion Co^{2+} , complexé par l'E.D.T.A. gênant le dosage, on complexe les ions Zn^{2+} et Co^{2+} par l'ion cyanure CN^- .

Le complexe formé avec Zn^{2+} , moins stable, est détruit par addition de formaldéhyde. On peut alors titrer par l'E.D.T.A. à $\text{P}_H = 10$ en présence de noir ériochrome T comme indicateur.

La précision est de 2 %.

--oo 0 oo--

C H A P I T R E 2

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

--oo O oo--

I - MONTAGE EXPERIMENTAL.

Le schéma synoptique de la Fig.II,I fait apparaître les parties essentielles du montage qui sont :

- Les trains de purification d'air et de butène.
- La mesure des débits.
- L'ensemble de réaction : réacteur-pompe à recyclage.
- Le système d'analyse des gaz.

Nous n'insisterons pas sur certaines parties du montage n'ayant pas été modifiées depuis le travail expérimental de A. D'HUYSSER (13). Il s'agit principalement du système de recyclage et du micro-réacteur différentiel.

Nous avons dû pour notre part, adapter les trains de purification et le système d'analyse des produits.

1°- Purification de l'air et du butène.- Pour l'air.

Afin d'éviter un montage trop compliqué d'épuration de l'air obtenu par un compresseur, des bouteilles d'air synthétiques fournies par la Société "L'Air Liquide", ont été utilisées.

Nous devons éliminer les traces de gaz carbonique et d'eau présents dans le mélange.

L'élimination du gaz carbonique sera réalisée par une suite de deux pièges, l'un contenant de la potasse et l'autre de l'ascarite.

L'eau est absorbée par un piège contenant de la ponce sulfurique suivi d'un piège à carbo-glace.

- Pour le butène 1.

Ce gaz nous est également fourni par la Société "L'Air Liquide", sa pureté est de 99 %, le complément à 100 déterminé par le fournisseur

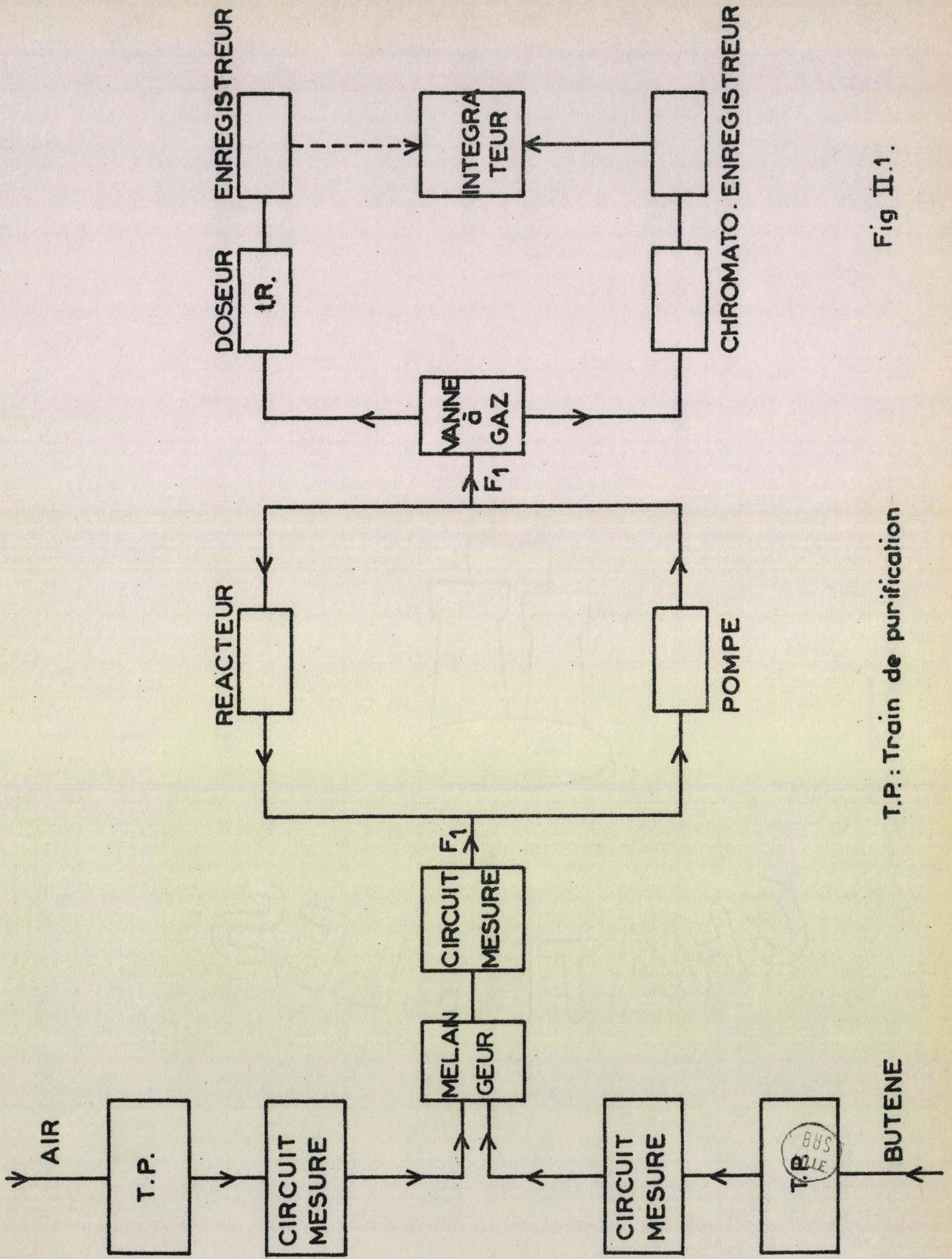


Fig II.1.

T.P.: Train de purification

à la composition suivante :

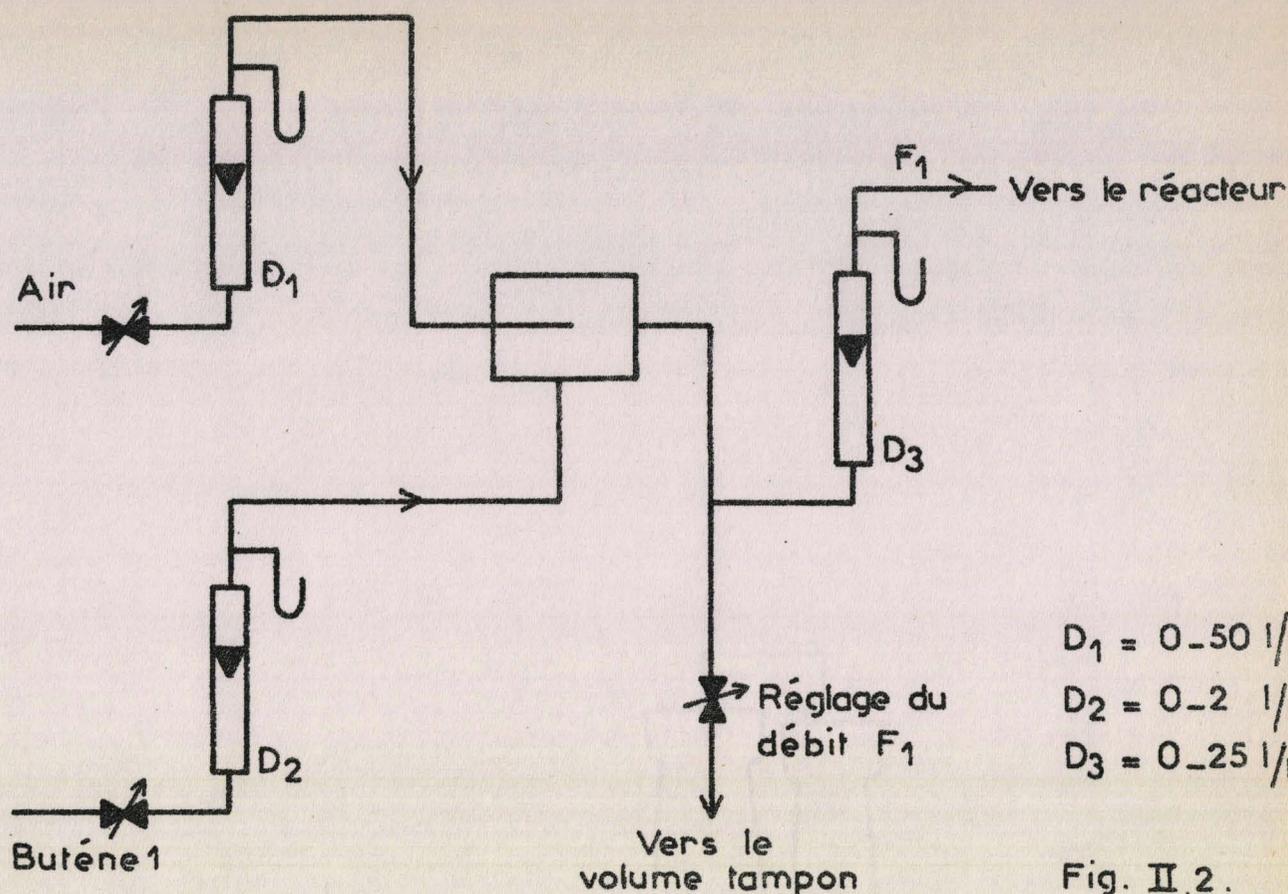
- Butène 2 : 0,6 %.
- Butane : 0,2 %.
- Propane : 0,1 %.
- Divers : H_2S , C_2H_2 , CO_2 : 0,1 %.

Le sulfure d'hydrogène, l'acétylène, le gaz carbonique sont éliminés par un piège à potasse suivi d'un piège à ascarite. Nous avons essayé de retenir le butène 2 dans un piège contenant de la glace, ce gaz ayant une température de liquéfaction (+ 3,7°C) supérieure à celle du butène 1 (- 6,7°C). Nous constatons en fait qu'une très grande partie des gaz est piégée, et que le butène 1 est aussi bien retenu que le butène 2.

L'adjonction d'un piège à ponce sulfurique pour sécher éventuellement les gaz n'a pas été retenue. On a constaté rapidement que même à la température ambiante, la ponce a un effet isomérisant très net. Le contact prolongé du butène 1 avec le contenu du piège est tel que la proportion du butène 2 devient supérieure à celle du butène 1. Le rapport des deux concentrations évolue ensuite rapidement dans le sens d'une diminution du butène 2 lorsqu'on refait circuler dans le piège un courant gazeux.

2°- La mesure des débits.

Elle se fait au moyen de rotamètres de laboratoire (Yard et Brun). Des tables fournies par le constructeur permettent un étalonnage pour un gaz donné ou pour un mélange de gaz dans des conditions précises de température et de pression. La précision est de l'ordre de 2 %. La figure II,2 représente l'ensemble des circuits de mesure.

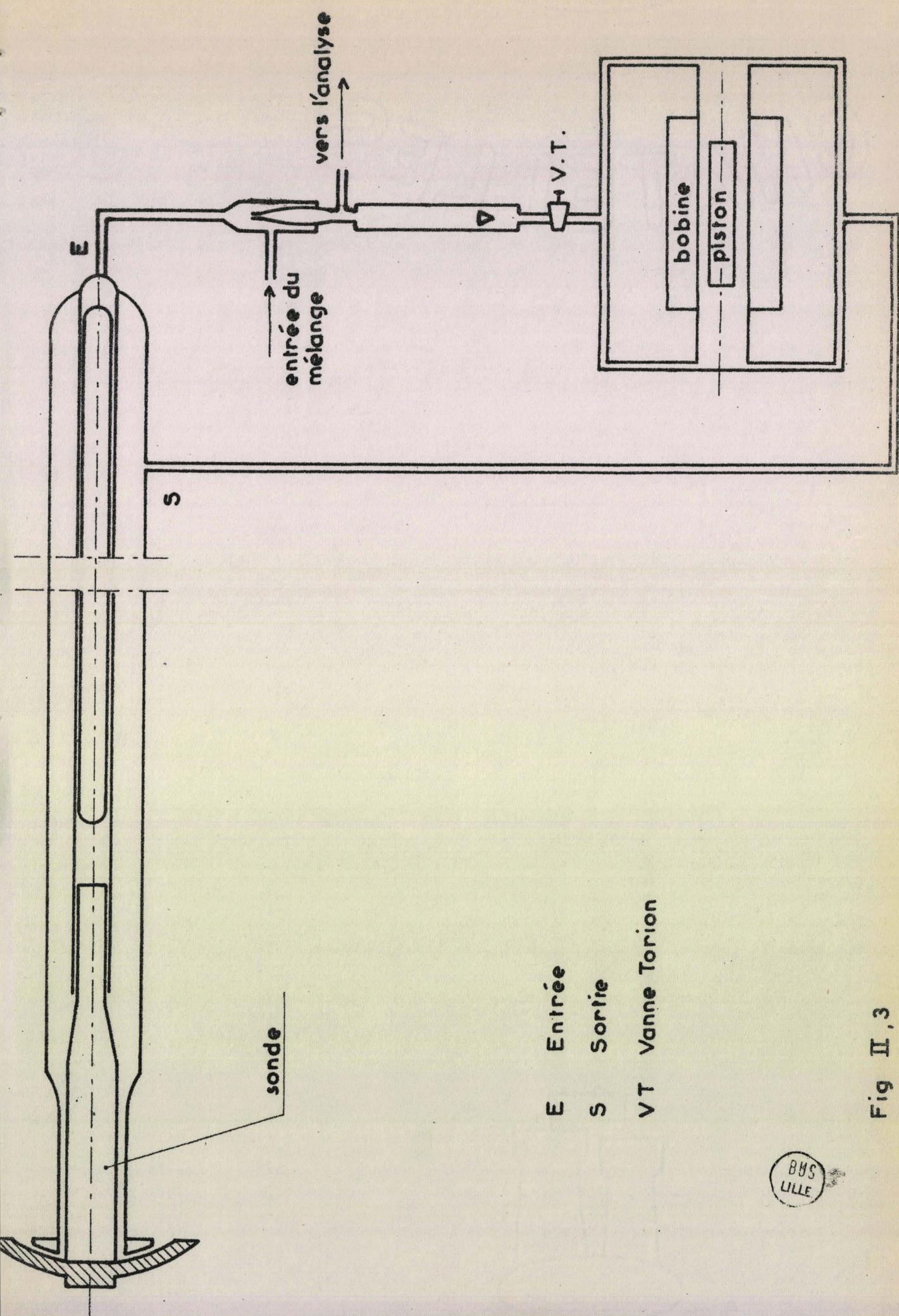


Un autre débitmètre a également été adapté à la sortie du circuit de recyclage, en principe l'indication de ce dernier doit correspondre au débit du mélange F_1 . Son intérêt est surtout la détection des fuites pouvant survenir dans l'ensemble des circuits de réaction : micro-réacteur-pompe à recyclage. Les vannes à pointeau disposées sur chaque circuit permettent de réaliser des mélanges air-butène de composition définie, une 3ème vanne permet le réglage du débit F_1 à l'entrée du réacteur.

3) L'ensemble de réaction : réacteur-pompe à recyclage.

Cet ensemble mis au point par J.F. BAILLY-LACRESSE et A. D'HUYSSER a été largement discuté et développé par ce dernier. La fig. II,3 permet de se rendre compte du fonctionnement et de suivre le chemin parcouru par le courant gazeux pour un aller du piston.

La surface de l'extrémité de la sonde sur laquelle se fait le dépôt du catalyseur est d'environ 20 cm^2 , elle permet un dépôt en couche mince de 4 à 5 mg. A l'intérieur de celle-ci, un thermocouple chromel-alumel mesure la température du lit catalytique. La paroi de verre très mince de l'extrémité de la



E Entrée
 S Sortie
 VT Vanne Torion



Fig II, 3

sonde ainsi que l'enroulement d'une feuille d'or au niveau du dépôt sur le support du thermocouple assurent un bon contact thermique et une bonne mesure de la température.

Le réacteur est placé à l'intérieur d'un four d'une puissance de 600 W. L'un des colliers chauffants, placé au niveau du dépôt, est alimenté par un régulateur de température qui fournit une température régulée à $+ 0,5^{\circ}\text{C}$.

Ce réacteur est du type replié, c'est-à-dire que les gaz sortant préchauffent les gaz entrant. D'autre part, les volumes morts ont été réduits le plus possible afin de diminuer le temps de réponse de l'appareillage.

D'un autre côté, la construction de la pompe à recyclage a posé deux problèmes d'importance égale, à savoir :

- a) Toutes les pièces la composant doivent être chimiquement neutres.
- b) Le débit de recyclage doit être élevé.

Les performances obtenues quant au débit sont de l'ordre de 300 à 400 l/h.

Pour obtenir la plus grande inertie de la pompe vis à vis des constituants gazeux, toutes les pièces sont en verre, sauf le piston qui est un barreau d'anhyser, choisi pour ses bonnes propriétés magnétiques ; celui-ci a été enfermé dans une mince enveloppe en téflon.

4°- Le système d'analyse des gaz.

Comme le montre le schéma synoptique, il y a en fait deux systèmes d'analyse. Nous avons laissé en place le doseur de gaz carbonique, muni de ses deux gammes de mesure 0-2 % et 2-5 % de CO_2 , qui permet l'enregistrement en continu de ce gaz. La vapeur d'eau et les butènes contenus dans les produits d'analyse ont été préalablement retenus par un piège à carboglace.

Le chromatographe nous permettra de déterminer la proportion de butène non transformé et celle de butadiène apparu.

Nous utilisons un appareil type F II fabriqué par PERKIN-ELMER. La détection se fait au moyen de cellules de conductivité thermique. Un bloc d'acier contient 4 filaments au rhénium-tungstène dont deux sont en

contact avec le gaz à analyser, les deux autres avec le gaz porteur, ici l'hélium.

La conductivité thermique de la plupart des vapeurs organiques est la même et la réponse du détecteur est une fonction linéaire de la concentration de chaque substance. D'autre part, ce détecteur est peu sensible aux variations de pression qui n'influent pas beaucoup sur la valeur de la conductivité thermique. Malheureusement la sensibilité de l'appareil est limitée.

La vanne à gaz automatique permet d'envoyer au chromatographe, au moyen d'un moteur synchrone et d'une minuterie, des prises échantillons de gaz de 0,1 à 1 ml à des intervalles de temps déterminés compris entre 2 et 30 minutes.

Choix des colonnes.

La Société PERKIN-ELMER nous a conseillé et nous a fourni des colonnes de 4m de long pour lesquelles la phase stationnaire employée est le diméthyl tétrahydrothiophène 1-1 dioxyde 33 % sur un chromosorb de 60-80 mesh. Avec ce type de colonnes, les conditions de travail sont :

- T° des colonnes : 50°C environ.
- Débit d'hélium : 30 cc/mn environ.

et les temps de rétention des gaz :

- 0,70 mn pour le gaz carbonique.
- 3,05 mn pour le butène 1.
- 3,70 mn pour le butène 2 trans.
- 4,25 mn pour le butène 2 cis.
- 6,10 mn pour le butadiène 1-3.

Nous avons bien obtenu ces temps de rétention, ce qui nous a permis d'identifier le butadiène comme produit de la réaction, mais le gaz carbonique n'est pas séparé de l'air malgré la variation de paramètres tels que la température des colonnes ou le débit du gaz porteur. Nous imputons cela au manque de longueur des colonnes. D'autres auteurs (27) ont en effet obtenu cette séparation avec des colonnes de 6 m de long, analysant le même mélange de gaz.

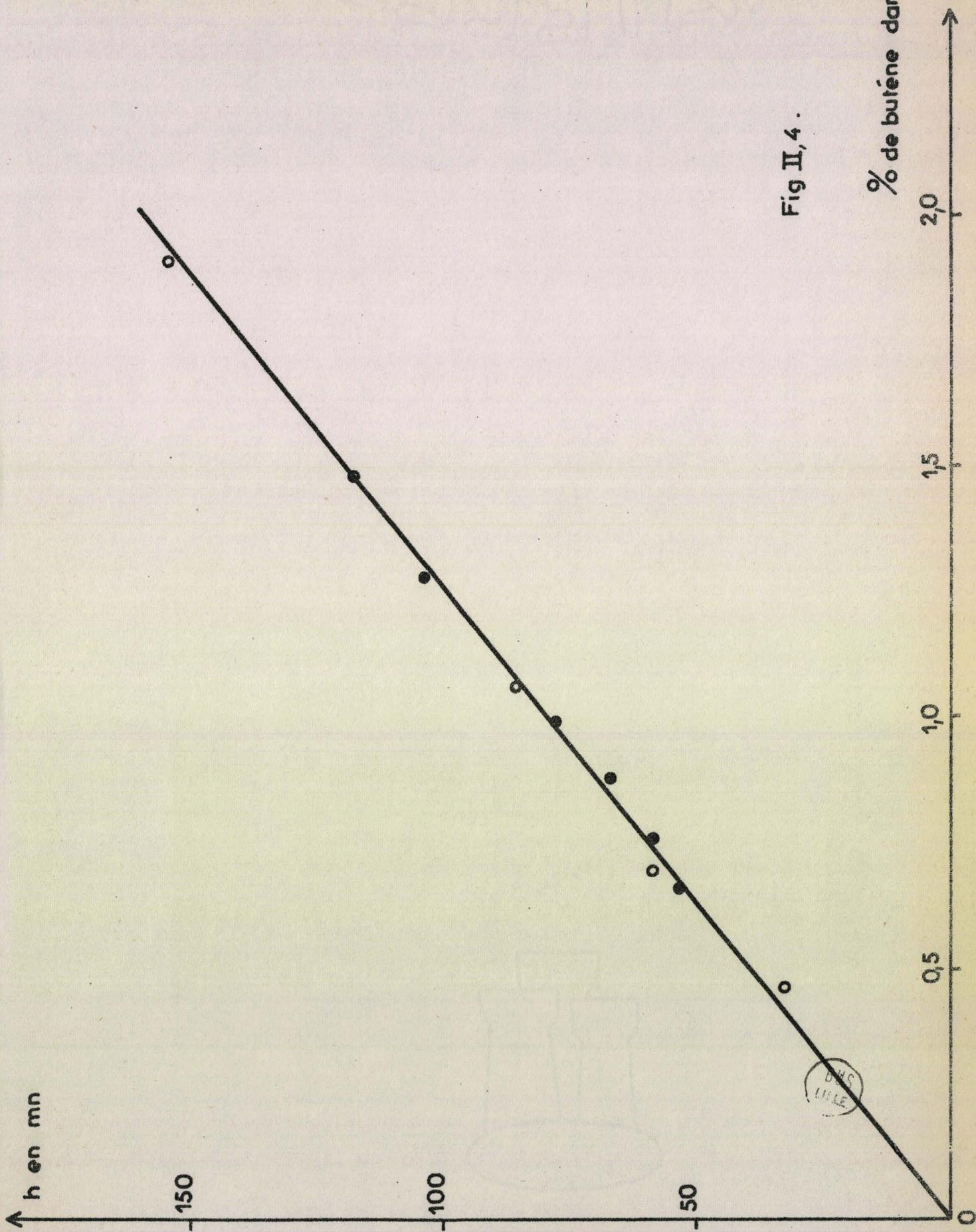


Fig II,4 .

BMS
LILLE

Nous avons néanmoins conservé ces colonnes, les délais de livraison étant très longs d'une part et par ailleurs il n'est pas essentiel de séparer de l'air le gaz carbonique qui est dosé par l'analyseur I.R.

Étalonnage.

On a réalisé les étalonnages en introduisant dans la colonne de mesure des mélanges air-butène ou air-butadiène dont les compositions étaient déterminées au moyen des débitmètres. Nous avons ensuite tracé la courbe hauteur du pic en fonction du % de butène ou de butadiène dans l'air. La figure II,5 représente la courbe obtenue pour le butène. Les deux séries de points correspondent à deux étalonnages faits à 11 jours d'intervalle. La vérification de cette courbe a été faite périodiquement.

En ce qui concerne le butadiène, nous obtenons une courbe difficile à exploiter. En effet, sur la sensibilité utilisée pour l'observation de ce gaz, on ne peut guère étalonner qu'entre 0,42 et 0,60 % environ de butadiène dans l'air. Les % obtenus par la réaction variant entre 0,05 et 0,16 %, la précision sur la mesure est très faible.

Changement automatique des sensibilités.

Les produits analysés par le chromatographe ayant des proportions relatives de l'ordre de 98,5, 1,4 et 0,1 %, il a été jugé utile d'adapter un dispositif permettant le changement automatique des sensibilités sur l'enregistreur, synchronisé avec l'injection des produits de la réaction.

La figure II,5 représente le système qui a été retenu.

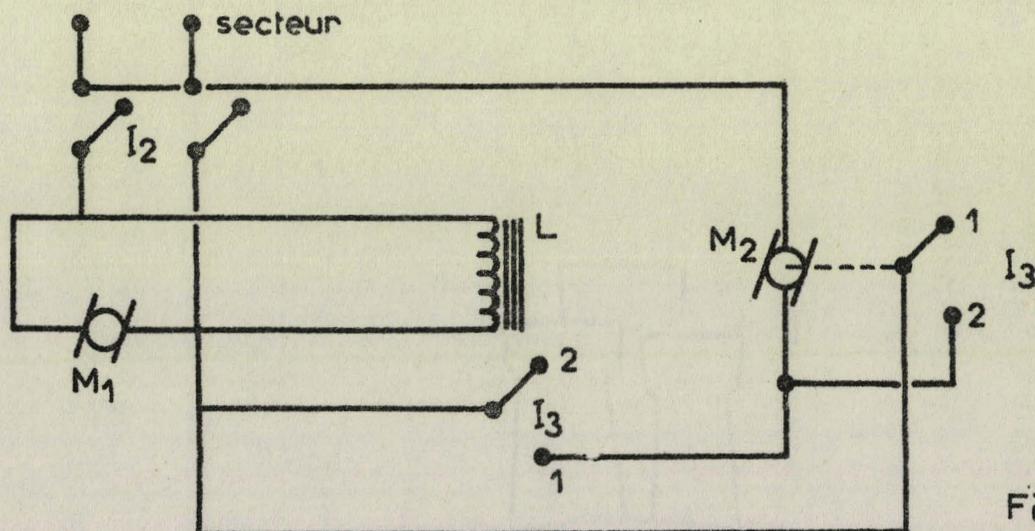


Fig II,5

Lorsqu'on charge la prise d'essai de la vanne, le moteur M_I se met à tourner. L'impulsion I fig.II,6, correspond à ce départ. La largeur de l'impulsion égale le temps de fermeture de I_2 .

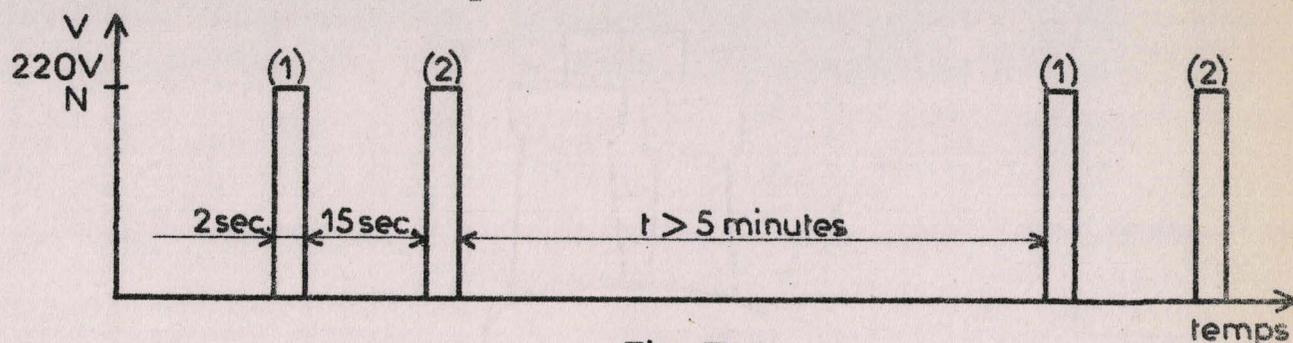


Fig. II,6.

La bobine du télérupteur est induite et met le contacteur I_1 sur la position I, ce qui met en marche le moteur M_2 . Environ 15 secondes après une deuxième impulsion est envoyée au télérupteur, impulsion qui correspond à l'injection du gaz dans le chromatographe, et qui va le remettre dans la position 2. Dans cet intervalle de temps, le moteur M_2 a actionné un relais par le moyen d'une came et mis le contacteur I_3 dans la position 2, ce qui permet au moteur M_2 d'effectuer une rotation complète. Au bout de cinq minutes, il s'arrête et le cycle recommence si on a pris soin d'afficher un temps de répétition de l'injection plus grand que la durée d'une rotation de M_2 .

Un ensemble de deux cames et de deux relais nous permet ensuite de passer sur les sensibilités voulues.

II - LIMITES TECHNIQUES A L'ETUDE DE LA REACTION.

La pression de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante et sous la pression atmosphérique est de 20 mm de mercure environ. Dès qu'il y a condensation le fonctionnement de la pompe devient instable par suite des frottements du corps de piston sur le cylindre en verre, et les mesures ne sont plus possibles.

D'autre part, les limites d'inflammabilité du butène dans l'air étant de 1,7 et 9 % (28) ceci nous impose si l'on veut conserver un taux de conversion suffisamment élevé, et éviter l'ennui précédent, des teneurs en butène dans l'air $\ll 1,7 \%$.

III - CONDITIONS EXPERIMENTALES DE FONCTIONNEMENT.

Nous indiquons maintenant les opérations successives au cours d'une manipulation. On peut distinguer neuf phases distinctes, le cycle dure environ trois jours dans les meilleurs conditions.

1) Essai à blanc :

Cet essai montre qu'aucune réaction homogène n'est décelable lorsqu'on place dans le réacteur une sonde sur laquelle on n'a pas déposé de catalyseur.

2) Dépôt du catalyseur :

Une prise d'essai de quelques mg de catalyseur est déposée dans un mortier et finement broyée pendant 20 mn. Elle est ensuite mise en suspension dans de l'isopropanol, pulvérisée sur la sonde ayant un mouvement de rotation autour de son axe, et placée devant un radiateur I.R. permettant l'évaporation de l'isopropanol. La masse du dépôt est déterminée après le cycle des mesures.

3) Mise en chauffe des fours et du chromatographe :

Le four est porté à la température voulue en 3 heures environ, le réacteur étant balayé pendant tout ce temps par un courant gazeux d'air. La stabilisation des circuits du chromatographe demande à peu près le même temps.

4) Mise en marche de la pompe et refroidissement des bobines par l'air comprimé.

5) Vérification des étalonnages :

Pour le doseur I.R. le tarage, propre à chaque appareil s'effectue suivant les indications du constructeur.

Pour le chromatographe on se contente, lorsque le précédent étalonnage n'est pas trop éloigné, d'un seul point de vérification.

6) Variation de l'activité avec le temps :

Après avoir introduit le mélange réactionnel, on règle les différents paramètres influant sur le taux de conversion (température, débit F_1 à l'entrée du réacteur), de façon à obtenir un % de gaz carbonique voisin

de 1,5 %. On constate ensuite une désactivation lente et régulière qui dure le plus généralement 5 à 6 heures. Au bout de ce temps, après avoir coupé l'arrivée du butène, on vérifie lors d'une nouvelle introduction que l'activité reprend bien la même valeur.

7) Vérification du régime de SCHWAB :

Nous sommes dans les conditions du régime de SCHWAB si la vitesse partielle de réaction $v_p = F_2 R_2$ ne varie pas lorsqu'on fait varier le débit de recyclage F_2 . Cette vérification a été faite pour chaque catalyseur à partir du moment où l'activité restait constante.

On sait qu'à l'équilibre la vitesse partielle de réaction est égale à la vitesse globale $v_g = F_1 R_1$. Il suffit donc de constater que pour un débit F_1 constant, les % des produits apparus ne varient pas.

8) Mesures :

On peut maintenant procéder aux diverses mesures : ordres par rapport au butène et à l'oxygène, énergie d'activation, activité intrinsèque.

9) Détermination de la masse du dépôt catalytique :

La masse du dépôt est déterminée par un dosage colorimétrique. Les ions Co^{3+} sont réduits en Co^{2+} par l'acide sulfurique. On dose Co^{2+} par le thycyanate d'ammonium, le solvant employé étant l'acétone, à 6250 Å°. La précision est de 2 %.

TABLEAU DES CATALYSEURS ETUDIES

N° du Carbonate	x	T° de recuisson °C	Aire B.E.T. m ² /g
Pur	0	450°C	20,6
230	0	450°C	31
287a	0,26	450°C	23,1
288a	0,26	500°C	13,7
324	0,37	450°C	33
330a	0,42	450°C	28,3
331a	0,42	500°C	20,4
303a	0,45	450°C	21,6
304a	0,45	500°C	18,4
306a	0,78	450°C	29,5
283a	0,87	450°C	27,5



C H A P I T R E I I I

R E S U L T A T S

--00 0 00--

Nous avons divisé cette étude en 2 parties :

- 1.- Oxydation du butène 1.
- 2.- Oxydation du butadiène.

Dans la première partie, nous avons réalisé l'étude cinétique complète, c'est-à-dire :

- Ordre par rapport aux réactants : oxygène, butène.
- Ordre par rapport aux produits.
- Energie d'activation.
- Activité intrinsèque.

Dans la seconde partie, nous nous sommes surtout attachés à déterminer les activités intrinsèques, et à exploiter les résultats pour l'oxydation du butène 1.

PREMIERE PARTIE

OXYDATION DU BUTENE
SUR LES CATALYSEURS MIXTES Co-Zn

-oo 0 oo-

I - MESURE D'ORDRE.

Le montage du réacteur à circulation nous donne l'ordre en fonction du temps, qui peut différer de l'ordre vrai ou ordre en fonction des concentrations initiales (29). Ce cas peut se produire si un des produits formés agit lors de sa formation sur la cinétique de la réaction.

Nous avons tout d'abord déterminé l'ordre en fonction du temps, et nous montrons ensuite que l'ordre trouvé représente aussi l'ordre vrai lorsque le débit à l'entrée du réacteur atteint une certaine valeur.

Nos mesures ont été conduites entre 310°C et 420°C. Le seuil inférieur correspond à l'apparition des produits ; aux températures de l'ordre de 400°C, le % d'eau formée est tel que la vapeur atteint sa pression de vapeur saturante et se condense dans les circuits de recyclage, ce qui conduit à des frottements du corps du piston sur le cylindre en verre et à l'arrêt de la pompe.

a) Ordre par rapport au butène :

Nous avons le choix entre deux méthodes pour effectuer cette mesure :

- Ou bien nous déterminons la vitesse de réaction à différentes températures, les pressions partielles initiales d'oxygène et de butène étant constantes. On obtient alors une droite en traçant le logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la T° absolue, dont la pente représente l'énergie d'activation de la réaction pour une pression partielle initiale de butène donnée. On renouvelle ces mesures pour différentes pressions partielles de butène. Ces droites sont parallèles si l'ordre ne varie pas avec la T° . On peut de cette manière facilement déterminer l'ordre à toute T° , mais ceci exige que le catalyseur ne se désactive pas, tout au

long des manipulations, ce qu'il n'est pas toujours facile de réaliser ; en effet, pour obtenir un faisceau de 4 ou 5 droites, il est nécessaire de manipuler entre 10 et 15 heures, et compte tenu des autres mesures, il arrive qu'il apparaisse une désactivation à la fin du cycle des mesures.

- Ou bien, et c'est ce que nous avons fait le plus généralement, on garde pour cette mesure une pression partielle d'oxygène constante, et on réalise des mélanges de 0,3 à 1,7 % de butène dans l'air, à T° constante. Pour une pression partielle de butène donnée, on attend que le régime d'équilibre soit atteint et on mesure la vitesse de réaction.

$$v_g = F_1 R_1$$

F_1 : débit du mélange à l'entrée du système de recyclage.

R_1 : % des produits de la réaction.

R_1 représente donc les % de butadiène et de gaz carbonique apparus. Ce dernier est détecté par le doseur I.R. et le butadiène au moyen du chromatographe.

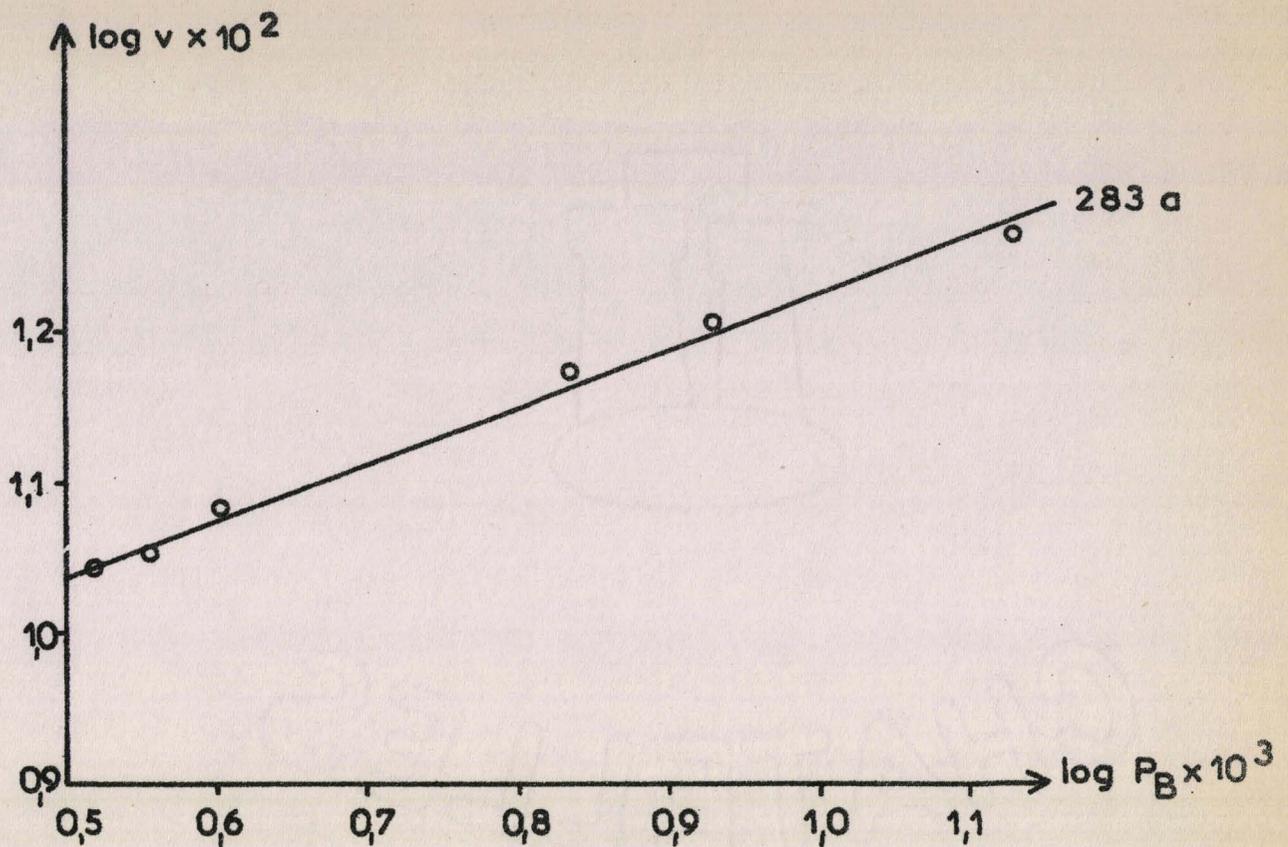
On connaît d'autre part à tout instant la pression du butène circulant dans le réacteur par enregistrement chromatographique.

Compte tenu des conditions opératoires, (T° et P° d'oxygène constantes, P° partielle de butène variable), la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v = K P^a \text{ ou } \log v = a \log P + \text{constante.}$$

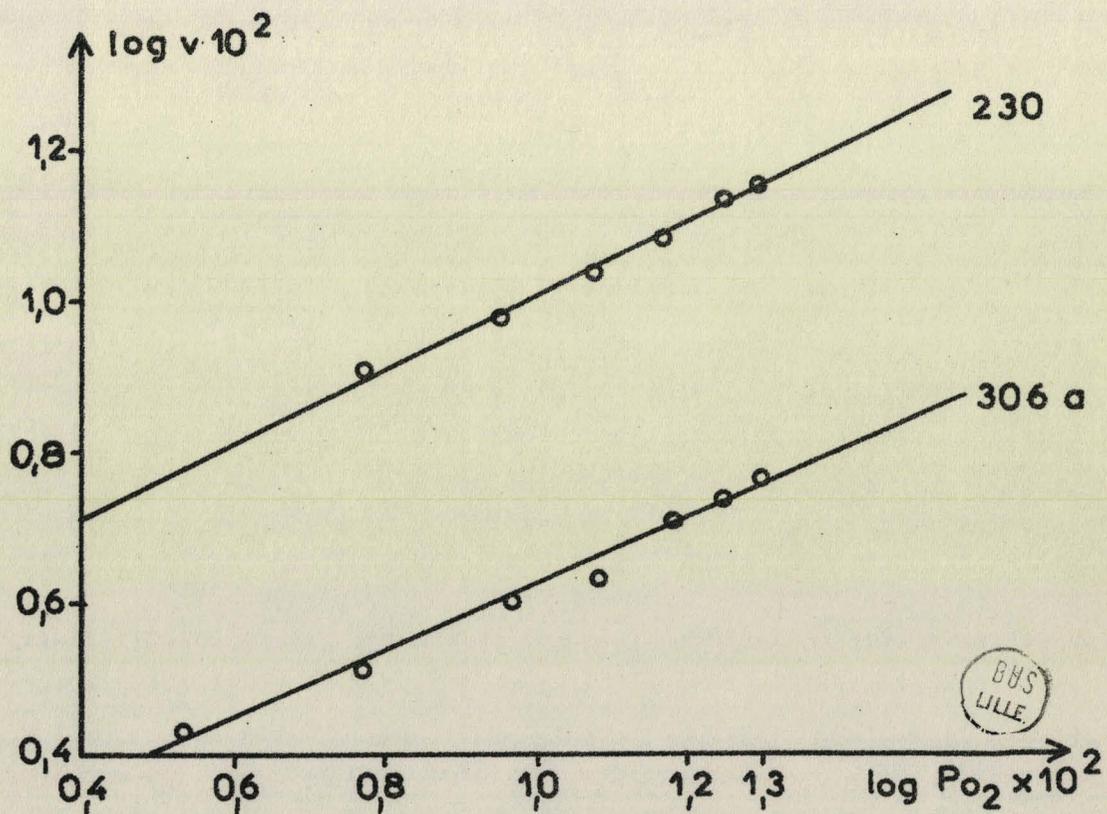
Pour obtenir a , ordre de la réaction, il suffit donc de tracer $\log v$ en fonction de $\log P$, si on obtient une droite sa pente est égale à a .

Nous avons vérifié que les deux méthodes donnaient le même résultat à la même température sur le catalyseur n° 287a. Nous avons adopté la seconde qui est plus rapide et plus précise. L'ordre varie avec la T° , ce qui est confirmé par la première méthode : le faisceau de droites donnant les énergies d'activation est concourant.



ORDRE PAR RAPPORT AU BUTENE

Fig III.1



ORDRE PAR RAPPORT A L'OXYGENE

Fig III.2

Aux T° de l'ordre de 350°C , l'ordre est nul, et aux environs de 400°C , $a \approx 0,38$. Nous résumons dans le tableau ci-dessous les mesures effectuées sur différents catalyseurs. Comme points de comparaison, nous avons également reporté sur ce tableau la masse du dépôt catalytique et la T° à laquelle a été déterminé l'ordre.

n° du Catalyseur	x	m en mg	Ordre $T_1^\circ\text{C}$	Ordre $T_2^\circ\text{C}$
230	0	8,0	0 345	
287a	0,26	3,97	0 369	0,37 388°C
288a	0,26	3,52	0 390	0,38 420°C
331a	0,42	6,60	0 370	0,21 394°C
306a	0,78	4,96	0 375	
283a	0,87	3,46	0 363	0,36 420°C

b) Température de comparaison des activités :

A la température T et sous la pression P , la vitesse s'exprime ici par :

$$v = K(T) \cdot f(P_1) \cdot f(P_2)$$

où K est une constante de vitesse proportionnelle à la masse du dépôt et obéissant à la loi d'Arrhénius.

$$K = m \cdot K_s \cdot e^{-E/RT}$$

K : facteur préexponentiel spécifique.

E : énergie d'activation apparente de la réaction.

$f(P_1)$ et $f(P_2)$ représentent respectivement les fractions de surface recouvertes par le butène et par l'oxygène, $f(P_2)$ dans notre cas est une constante.

Nous venons de voir qu'aux températures de 350°C environ, l'ordre est nul $f(P_1)$ se réduit alors à l'unité et la vitesse observée est bien celle de la réaction de surface. L'activité du catalyseur est alors bien définie et on peut la rapporter à l'unité de masse ou à l'unité de surface.

Aux températures plus élevées, a devient positif. La vitesse de réaction dépend alors de deux facteurs : $K(T)$ qui croît avec la T° , et $f(P)$ qui diminue lorsque la T° s'élève le recouvrement de la surface diminuant. L'activité du catalyseur n'est alors bien définie qu'en extrapolant à recouvrement total de la surface.

Nous choisirons donc une T° voisine de 350°C comme T° de comparaison des activités intrinsèques.

c) Ordre par rapport à l'oxygène :

La pression partielle de butène étant constante, on réalise des dilutions d'air dans l'azote de façon à obtenir des compositions donnant des pressions partielles d'oxygène variant entre 0 et 20 %. La manipulation est assez délicate car il y a en principe 4 débitmètres à régler, les uns jouant sur les autres. Pour éviter cette cause d'erreurs, on établit au préalable un tableau sur lequel on porte les positions respectives que doivent prendre les débitmètres d'air et d'azote, le calcul est fait de telle sorte que le débit total du mélange soit toujours le même. Dans ces conditions, on n'a plus à régler les débitmètres donnant les débits de butène et du mélange à l'entrée du réacteur.

Ensuite, les mesures et les calculs sont du même type que ceux effectués précédemment. On vérifie que la vitesse de réaction suit une loi de la forme :

$$v = K P_{\text{O}_2}^b \quad \text{avec } b = 0,5$$

Le tableau ci-dessous résume les mesures que nous avons faites sur toute une série de catalyseurs recuits à 450°C . Nous avons indiqué quelle était la grandeur de la vitesse de réaction pour une pression partielle d'oxygène de 0,2 atmosphère.

n° du Catalyseur	x	Ordre	Vitesse de réaction à $P_{O_2} = 0,2$ atm. en l/heure
230	0	0,49	0,135
287a	0,26	0,50	0,130
324	0,37	0,49	0,092
330a	0,42	0,51	0,097
303a	0,45	0,47	0,072
306a	0,78	0,45	0,060
283a	0,87	0,43	0,085

On remarque qu'au-dessus de $x = 0,42$ l'ordre décroît, on peut expliquer cela en observant la grandeur de la vitesse de réaction. Elle est en effet de l'ordre de 0,1 l/h pour les numéros 230, 287a, 324, 330a, elle avoisine 0,07 l/h pour les trois derniers catalyseurs (sauf le n° 283a, mais la masse de ce dépôt était fort élevé : 6,91 mg, et des phénomènes de diffusion influant sur la valeur de l'ordre ont pu se produire).

La variation de l'ordre avec la vitesse signifie que celui-ci varie légèrement avec la température. Nous ne faisons pas figurer la T° comme grandeur de comparaison, car étant donné le domaine restreint d'étude d'un catalyseur, 40°C environ, à une même T° tel catalyseur peut être très actif, tel autre tout à fait inactif, et il apparaît plus adapté pour comparer nos mesures de prendre la vitesse de réaction qui réunit les paramètres température et pression partielle initiale du butène.

Nous n'avons pas fait figurer, dans les lois précédentes, les pressions partielles des produits de la réaction. Si elles n'interviennent pas, les ordres en fonction du temps que nous avons mesurés sont alors égaux aux ordres vrais.

d) Influence des produits de la réaction :

Dans le cas de notre montage, l'étude de l'influence des produits, c'est-à-dire de l'eau, du gaz carbonique et du butadiène est simple.

En faisant varier le débit F_1 à l'entrée du réacteur, on modifie les pressions partielles des produits et le taux de conversion. Si les produits n'ont aucune influence, la vitesse doit rester constante.

La vitesse limite sera d'autant plus facilement atteinte que les produits de réaction seront plus faiblement adsorbés sur la surface du catalyseur car leur effet cinétique sera nul pour des valeurs élevées de leurs pressions partielles. Les mesures montrent que dans la plupart des cas, cette vitesse limite n'est atteinte qu'à partir d'un débit à l'entrée du circuit de recyclage de l'ordre de 10 l/h.

La fig.III,3 représente les variations de la vitesse en fonction du débit F_1 à l'entrée du circuit de recyclage.

Dans le cas de l'oxydation du méthane et au moyen du même montage expérimental, D'HUYSSER (13) a montré que la vitesse de réaction était constante à partir de 1 l/h. Corrélativement, il a prouvé que le gaz carbonique et l'eau, produits de la réaction, ont une action nulle sur le catalyseur.

Ceci n'implique pas qu'il en est de même pour l'oxydation du butène. En effet, l'effet cinétique du gaz carbonique et de l'eau dans le cas de l'oxydation du méthane a été mesuré aux environs de 440°C et dans notre cas, près de 370°C. L'expression sous une autre forme des résultats relatifs à la vitesse limite, va nous permettre d'apprécier l'importance relative du gaz carbonique et de l'eau ou du butadiène sur la cinétique. On sait qu'en faisant varier le débit d'injection F_1 , on modifie le taux global de réaction ζ_o , et la pression initiale de butène P_o devient égale à $P = P_o (1 - \zeta_o)$. Puisque nous travaillons à la pression d'oxygène constante, nous pouvons écrire pour les vitesses initiales v_o et globale v_g les relations :

$$v_o = K P_o^a$$

$$v_g = K P^a$$

Où a représente l'ordre à la T° pour laquelle on effectue la mesure d'influence des produits.

$$\text{ou } \frac{v_o}{v_g} = \frac{P_o^a}{P^a} = \frac{1}{(1 - \zeta_o)^a}$$

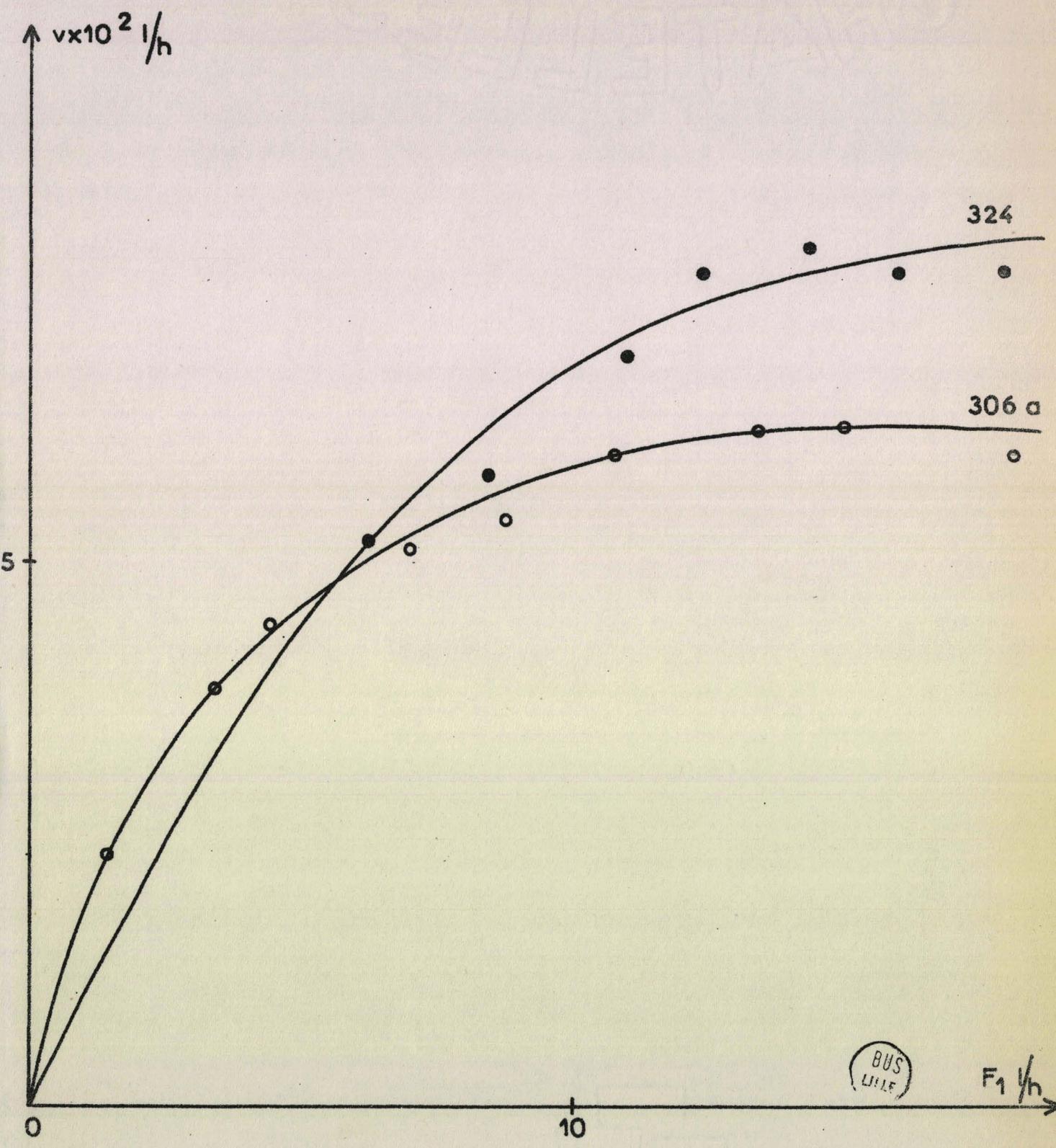


Fig. III, 3

La vitesse globale v_g s'exprime en fonction des % des produits de réaction R_1 , par :

$$v_g = F_1 R_1$$

$$R_1 = \% \text{ CO}_2 + \% \text{ C}_4\text{H}_6 \approx \% \text{ CO}_2$$

$$R_1 \approx 4 \zeta_0 P_0$$

Soit :

$$\frac{v_0}{4 F_1 \zeta_0 P_0} = \frac{1}{(1 - \zeta_0)^a}$$

Cette relation peut s'écrire :

$$\frac{(1 - \zeta_0)^a}{\zeta_0} \approx 4 F_1 \left(\frac{P_0}{v_0} \right)$$

La figure III,4 montre que la relation ci-dessus est assez bien vérifiée pour des débits d'injection supérieurs ou égaux à 10 l/h. Pour les débits inférieurs, les points expérimentaux s'écartent notablement de la courbe, la loi $v_g = K P^a$ n'est plus vérifiée, il faudrait faire intervenir les pressions partielles des produits.

On a pu constater que l'influence des produits pour les catalyseurs n° 331a et 304a, dont le taux de réaction est compris entre 20 et 50 %, est plus faible que pour les n° 306a et 303a par exemple, pour lesquels le taux est compris entre 8 et 25 %. Apparemment cela est contradictoire car la pression totale des produits croît avec le taux de réaction.

Mais l'accroissement du taux de conversion étant surtout favorable à l'accroissement des pressions partielles de CO_2 et d'eau, le rapport de la pression partielle de butadiène à celle du CO_2 ou de l'eau décroît lorsque ce taux croît. Il apparaît ainsi que le facteur déterminant la loi cinétique est le rapport $\frac{P_{\text{butadiène}}}{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}}$; ceci est important pour l'exploitation des mesures : il ne faut pas qu'un accroissement du taux de réaction crée un accroissement parallèle de la pression du produit adsorbé ; dans le cas contraire on ne pourrait plus exprimer la cinétique de la réaction par les relations simples que nous avons écrites plus haut.

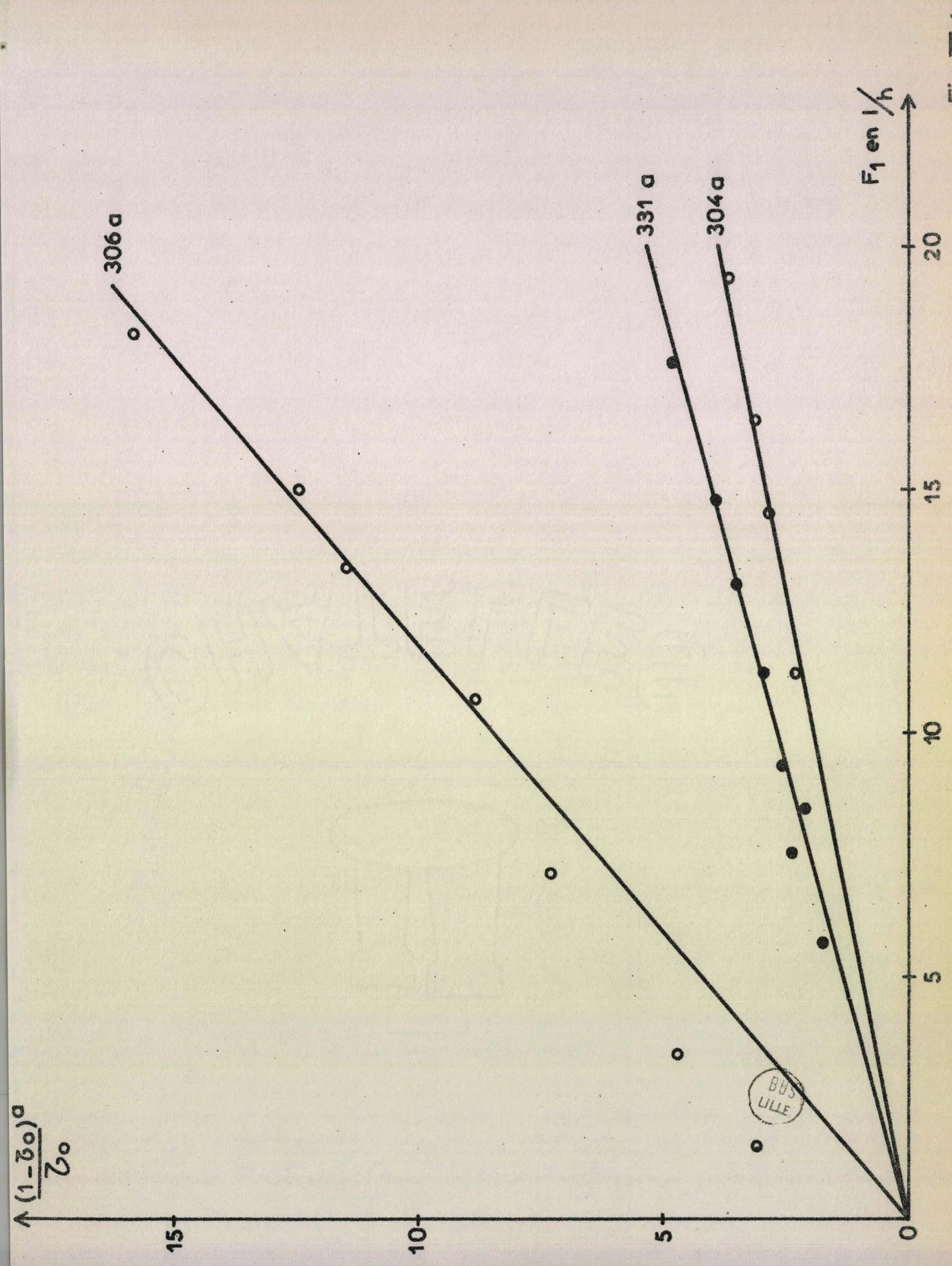


Fig. III, 4

Ces considérations justifient a posteriori le choix d'un débit d'injection $F_1 > 10$ l/h. En effet, si nous reprenons le schéma du système de recyclage, on a vu qu'à l'équilibre :

$$\zeta_p = \frac{F_1}{F_2} \frac{\zeta_0}{1 - \zeta_0}$$

avec : ζ_0 : taux global à l'équilibre.

ζ_p : taux partiel de réaction dans le réacteur.

F_2 : débit de recyclage.

Il nous est imposé $\zeta_p \approx 1\%$ pour que le réacteur fonctionne en régime différentiel et $F_2 \approx 200$ l/h. Si ζ_0 est de l'ordre de 50 % dans le cas des 331a et 304a, le débit d'injection pour que ces conditions soient réalisées est alors :

$$F_1 = F_2 \zeta_p \times \frac{1 - \zeta_0}{\zeta_0} \approx 2 \text{ l/h}$$

Si ζ_0 est de l'ordre de 12 % comme dans le cas des 331a et 304a le débit est alors $F_1 \approx 14,5$ l/h.

Ainsi, en prenant pour débit d'injection une valeur 10 l/h, on est pratiquement assuré d'éliminer l'influence des produits pour les mesures que nous effectuons.

2) Mesures des énergies d'activation.

Cette mesure s'effectue point par point en montant ou en descendant la température. Pour chaque point il faut attendre que le régime d'équilibre soit atteint, leur nombre est assez limité, 5 dans la plupart des cas, du fait que nous ne pouvons guère dépasser 2 % de gaz carbonique dans le mélange. On a vu qu'à ce % le bon fonctionnement du système de recyclage est compromis. On complète la mesure en vérifiant le premier point (à cause de la désactivation possible du catalyseur).

Toutes nos mesures ont été effectuées à débit d'injection F_1 constant, par conséquent dans un domaine de pressions partielles des produits (pression de butène et taux global de réaction variables). La durée d'une manipulation est de 3 h environ.

Un montage du type différentiel, sans circuit de recyclage, nous donnerait, le régime de SCHWAB étant atteint, l'énergie d'activation pour des pressions nulles des produits. Dans notre montage, la pression des produits n'est plus nulle, mais les valeurs obtenues doivent en principe concorder avec celles que l'on obtiendrait au moyen du montage différentiel puisqu'on vient de montrer l'inaction des produits dans des conditions de travail bien déterminées. Les moyens d'analyse dont nous disposons ne nous ont pas permis de vérifier cette hypothèse.

Le tableau suivant montre les résultats que nous avons obtenus sur la série des catalyseurs recuits à 450°C.

N°	x	Energie Activation Kcal/mole.	Pression Partielle de butène %	F ₁ l/h.
230	0	31,4	1,25	14,1
287a	0,26	29,0	1,11	15,0
324	0,37	29,8	1,13	12,3
330a	0,42	30,7	0,90	11,8
303a	0,45	27,8	0,83	13,1
306a	0,78	30,6	1,20	9,5
283a	0,87	28,5	0,80	13,1

On peut remarquer que la variation de la pression partielle de butène entre 0,80 et 1,25 % influe quelque peu sur la valeur de l'énergie d'activation qui se situe autour de 29,7 + 2,0 Kcal/mole. En général celle-ci croît avec la pression partielle de butène.

Nous avons vu au paragraphe sur la mesure d'ordre par rapport au butène que l'ordre croît avec la température. On peut confirmer ce fait en traçant, pour différentes pressions partielles de butène, les courbes d'énergie d'activation correspondantes. On doit trouver un faisceau de droites concourantes. Ceci a été mis en évidence pour le catalyseur n° 287a. On obtient les résultats et les courbes présentées en fig.IV,5.

Pression partielle de butène.	0,53 %	1,11 %	1,69 %
Energie d'activation.	25,8	29,0	34,6

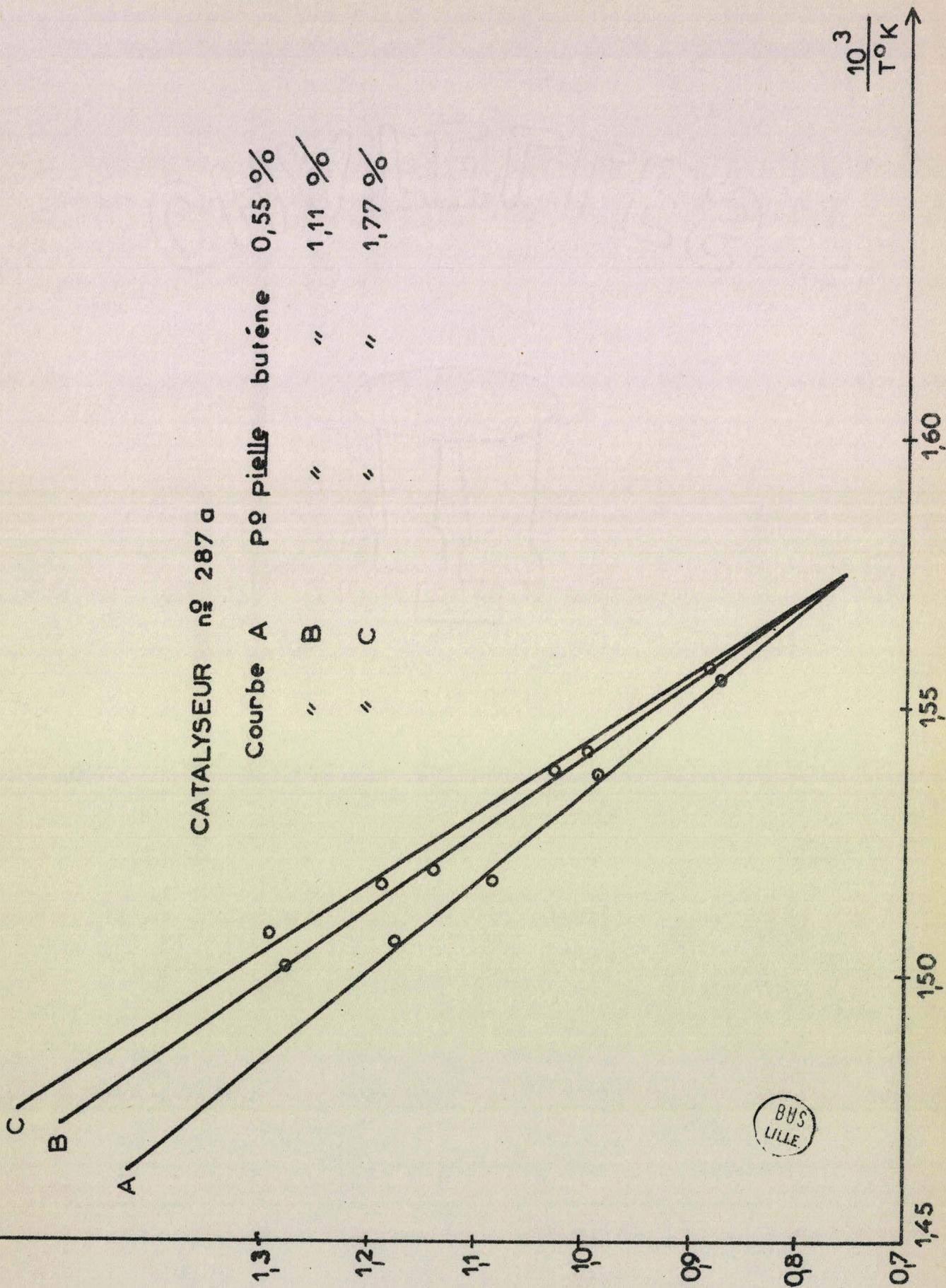


Fig III, 5

3) Mesure des activités intrinsèques.

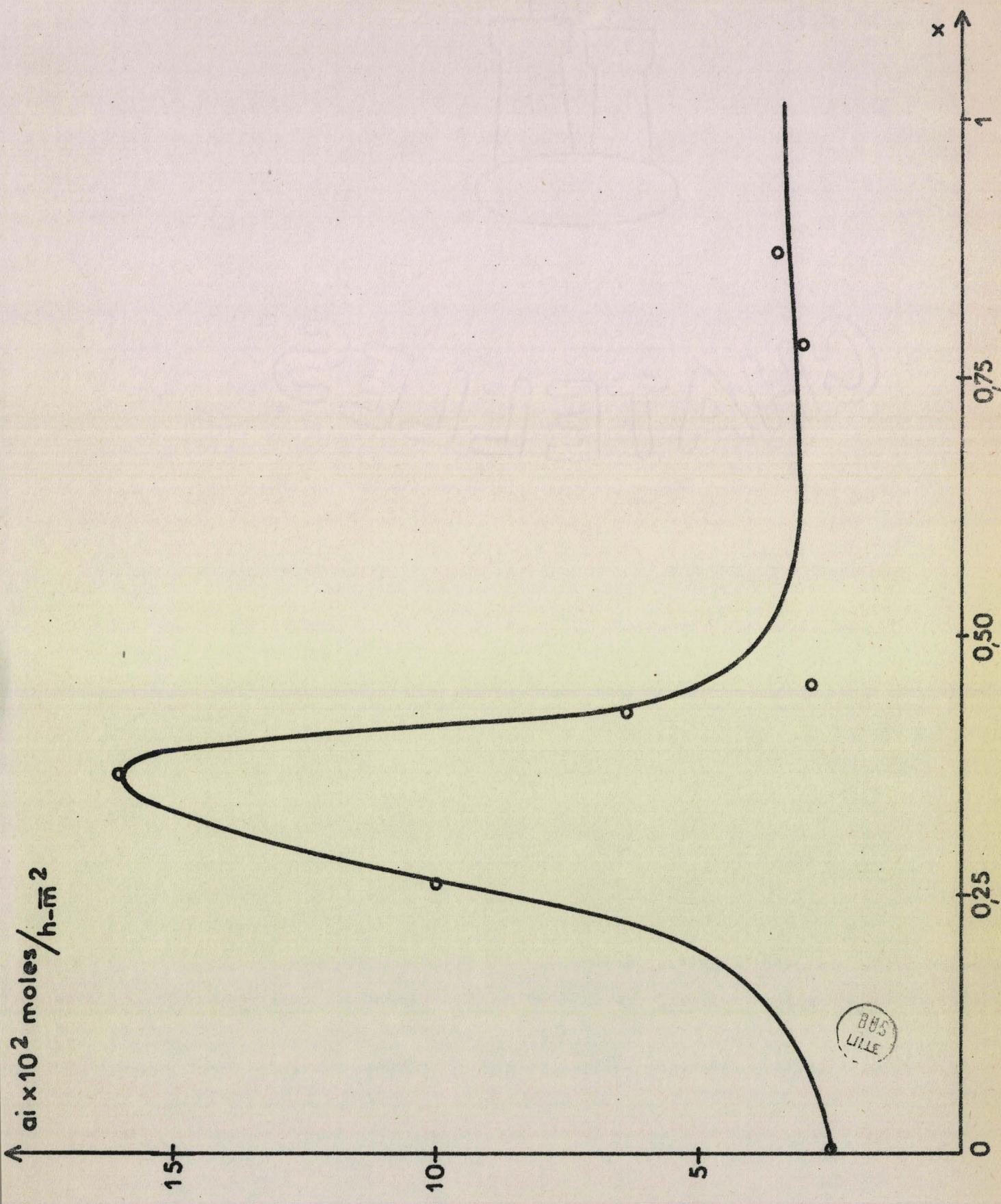
L'activité intrinsèque est définie par $a_i = \frac{v}{m S}$ où v est la vitesse de réaction déduite des courbes donnant l'énergie d'activation, m est la masse du dépôt déterminée par colorimétrie et S est l'aire spécifique déterminée par la méthode B.E.T.

Nous avons choisi 352°C comme température de comparaison pour la raison déjà exposée : à cette température, l'ordre par rapport au butène est voisin de zéro et la vitesse ne dépend plus de la pression partielle de butène.

Le tableau et la figure qui suivent indiquent les variations d'activité en fonction de x , la teneur en zinc.

N°	230	287a	324	330a	303a	306a	283a
x	0	0,26	0,37	0,42	0,45	0,78	0,87
a_i moles/k.m ⁻²	0,025	0,10	0,16	0,064	0,025	0,029	0,037

Température : 332°C.



STIL
SBS

Fig. III 6

DEUXIEME PARTIE
OXYDATION DU BUTADIENE

--00 0 00--

Cette étude a pour but de suivre le comportement du catalyseur en présence des seuls produits formés par la réaction d'oxydation du butène.

Nous avons entrepris cette étude sur les 3 catalyseurs que l'on peut supposer les plus représentatifs, ce sont :

n° 230	x = 0
n° 324	x = 0,37
n° 283a	x = 0,87

Nous ne reprendrons pas tous les détails d'expérimentation qui ne diffèrent en rien de ceux déjà exposés au sujet de l'oxydation du butène 1.

La première différence que l'on a pu constater entre les 2 oxydations, concerne la courbe de mise en régime, c'est-à-dire la variation de l'activité au cours des premières heures de travail du catalyseur. Les fig.III,7 et III,8 représentent respectivement ces courbes pour l'oxydation du butène 1 et du butadiène.

Pour le butadiène, on observe tout d'abord un accroissement lent et régulier de l'activité, puis la réaction s'emballe. Il faut le plus souvent abaisser plusieurs fois la température avant d'atteindre une zone d'activité constante. Le temps que met le catalyseur à se stabiliser est à peu près double du temps qu'il lui fallait dans le cas de l'oxydation du butène.

Cet emballement, plus important que pour le butène, s'explique par le fait que l'énergie d'activation pour l'oxydation du butadiène, est aussi plus grande.

COURBES ACTIVITE EN FONCTION DU TEMPS

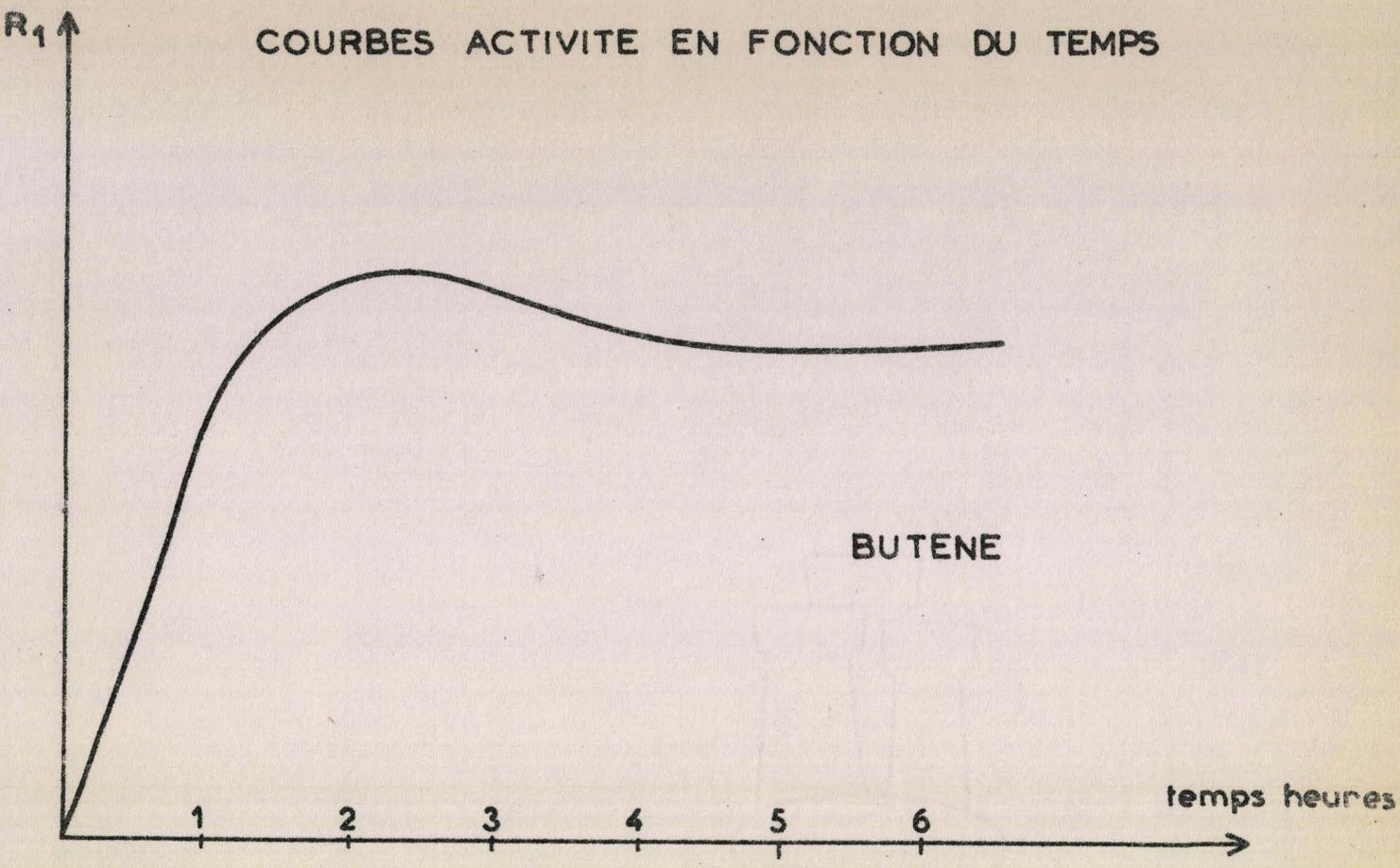


Fig III,7

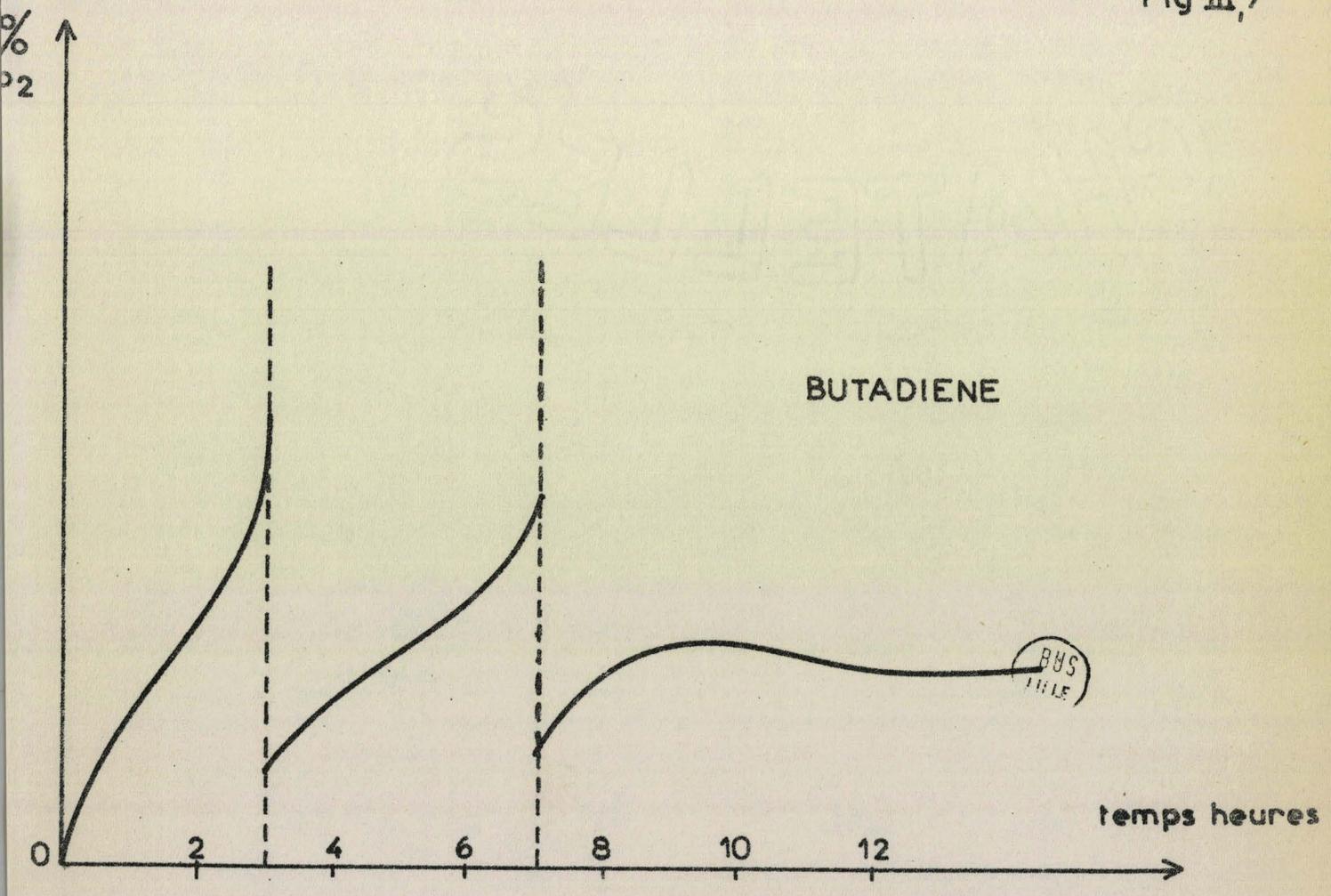


Fig III,8

Nous résumons toutes les mesures dans le tableau suivant :

	Ordre par rapport au butadiène	Ordre par rapport à O_2	E.A. Kcal/mole	a_1 à $10^3 = 1,6$
230	mal défini	0,65	39	0,085
324	- 0,92	0,64	41	0,39
283a	mal défini	0,82	39	0,088

- Ordre par rapport au butadiène.

La figure III,9 montre les points obtenus pour les catalyseurs n° 324 et n° 320.

L'ordre est bien défini pour le n° 324. La réversibilité des mesures indique que le butadiène inhibe la réaction.

Pour le n° 230, la courbe montre l'impossibilité de définir un ordre. Lorsque la pression partielle de butadiène atteint 1,9 %, le catalyseur s'encrasse et la vitesse tend vers zéro. Le phénomène est irréversible. Aux plus faibles pressions partielles, c'est-à-dire dans les conditions de l'oxydation du butène, on remarque que la vitesse tend à être constante.

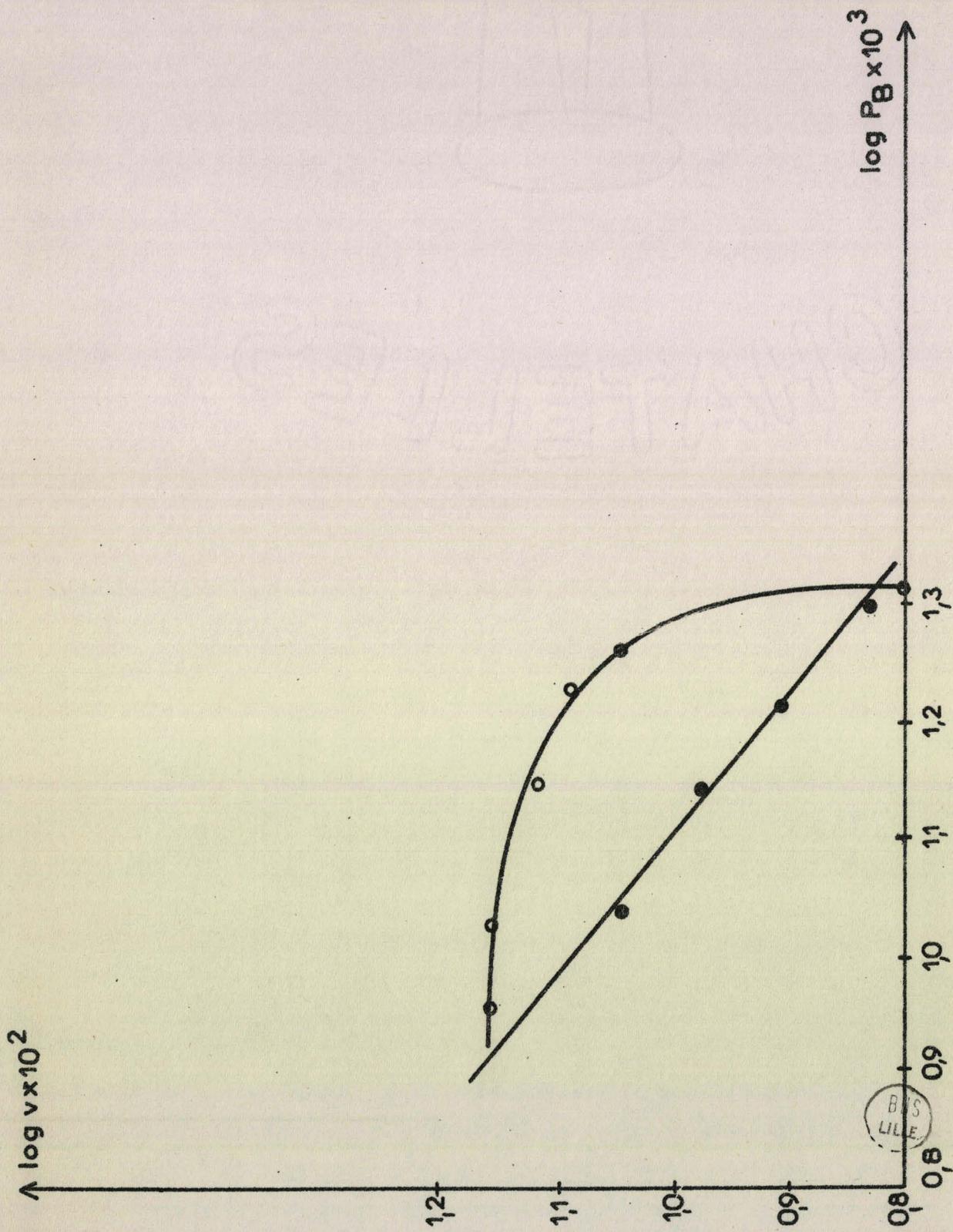
- Energie d'activation.

La valeur de l'énergie d'activation est notablement plus élevée que dans l'oxydation du butène, elle est voisine de 40 Kcal/mole. Ceci conduit à faire l'étude dans un domaine de température plus réduit que précédemment. Un écart de 20°C fait passer pour le 283a le % de CO_2 apparu, de 0,43 % à 1,35 %. Au delà de cette dernière valeur, la réaction s'emballe.

- Activité intrinsèque.

Nous reportons dans le tableau suivant les activités intrinsèques pour les 2 réactions d'oxydation étudiées.

	a_1 à 352°C pour le butadiène	a_1 à 325°C pour le butadiène
230	0,085	0,025
324	0,39	0,162
283a	0,088	0,037



BIS
L.I.E.

Fig III, 9

Outre le fait que l'activité passe toujours par un maximum à $x = 0,37$, le rapport de l'activité maximum à l'activité des autres catalyseurs se conserve assez bien lorsqu'on passe d'une oxydation à l'autre.

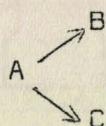
$$\text{Pour le butadiène : } \frac{a_i 324}{a_i 230} \approx 4,6 \quad \frac{a_i 324}{a_i 283a} \approx 4,4$$

$$\text{Pour le butène : } \frac{a_i 324}{a_i 230} \approx 6,4 \quad \frac{a_i 324}{a_i 283a} \approx 4,4$$

En conclusion, on peut dire que l'oxydation du butadiène se caractérise soit par un effet inhibiteur ($n^\circ 324$) soit par un effet d'encrassement (230, 283a) aux plus fortes pressions partielles de butadiène.

Cette étude permet également de concevoir le schéma de la réaction, parmi les 3 possibilités :

a) Type parallèle.



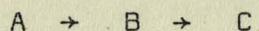
A : Butène 1

B : Butadiène

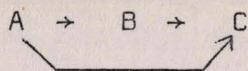
C : CO_2

Nous venons de voir que l'activité du butadiène à la température de 352°C est supérieure à celle du butène. La réaction ne peut donc s'arrêter au stade $A \rightarrow B$.

b) Type série.



A 352°C , l'ordre par rapport au butène est nul. En supposant que le butène se transforme uniquement en butadiène, on admet que la pression partielle de butadiène s'accroît avec celle du butène. L'étude qui vient d'être exposée nous ayant montré que la vitesse de réaction décroît lorsque la pression partielle de butadiène croît, la conclusion de la première étude n'est plus respectée et ce schéma ne peut représenter l'oxydation du butène.

c) Type série-parallèle.

C'est le seul schéma qui puisse confirmer les données expérimentales que nous avons recueillies :

D'une part, à 352°C, le gaz carbonique provient à la fois du butène et du butadiène (élimination du schéma avec réactions parallèles).

D'autre part, l'invariabilité de la vitesse de formation de CO_2 peut s'expliquer soit par les deux actions contraires du butène et du butadiène, nous ne savons pas en effet si aux faibles pressions partielles de butadiène, l'ordre est nul ou négatif, soit par les actions nulles de ces deux gaz (ordre nul par rapport au butène et au butadiène).

--oo 0 oo--

CHAPITRE IV

ADAPTATION D'UN INTEGRATEUR

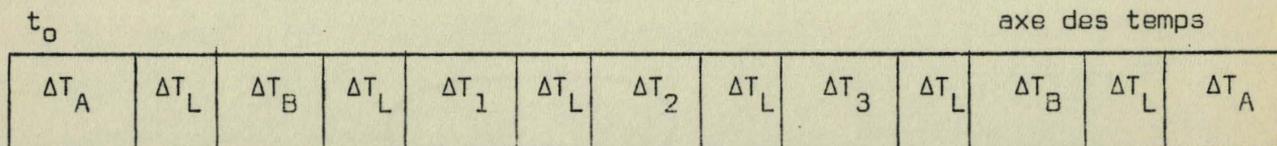
--oo O oo--

L'adaptation d'un intégrateur et par la suite d'une imprimante permettra un gain de temps appréciable qui laissera la possibilité de s'occuper plus longuement de recherches bibliographiques ou de compléter les données expérimentales obtenues en réalisant des manipulations annexes. On peut surtout espérer obtenir une précision supérieure sur les résultats/

Actuellement le dispositif ne fonctionne qu'en intégrateur et enregistre les composants de la réaction : air + gaz carbonique, butène, butadiène. Une correction de la dérive de la ligne de base est prévue, un enregistrement du gaz carbonique détecté par le doseur I.R. et de la température au niveau du lit catalytique est également envisagé.

1) Analyse du fonctionnement.

On peut rendre compte de l'ensemble d'un cycle de mesure par le schéma suivant :



t_0 : départ.

ΔT_A : temps d'attente.

ΔT_L : temps de lecture.

ΔT_B : temps de mesure de la ligne de base.

$\Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3$: temps d'intégration du pic composite du butène et du butadiène.

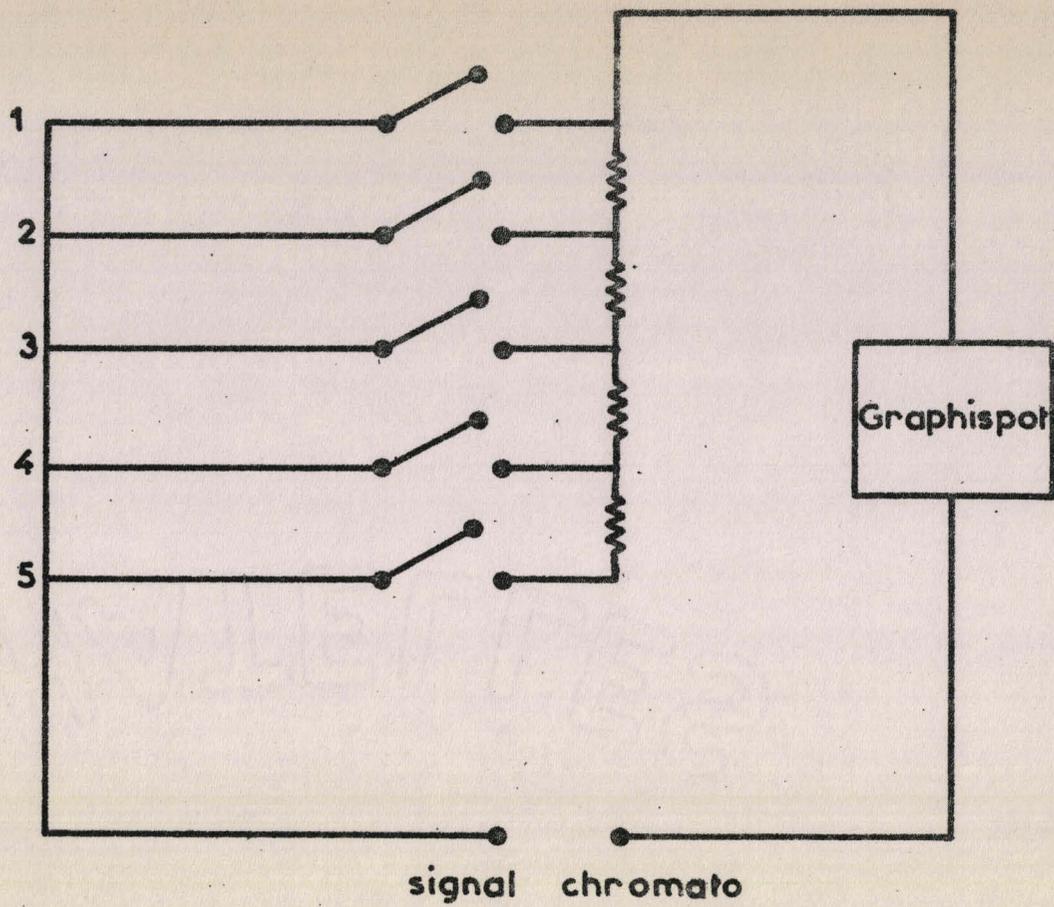


Fig. IV 1

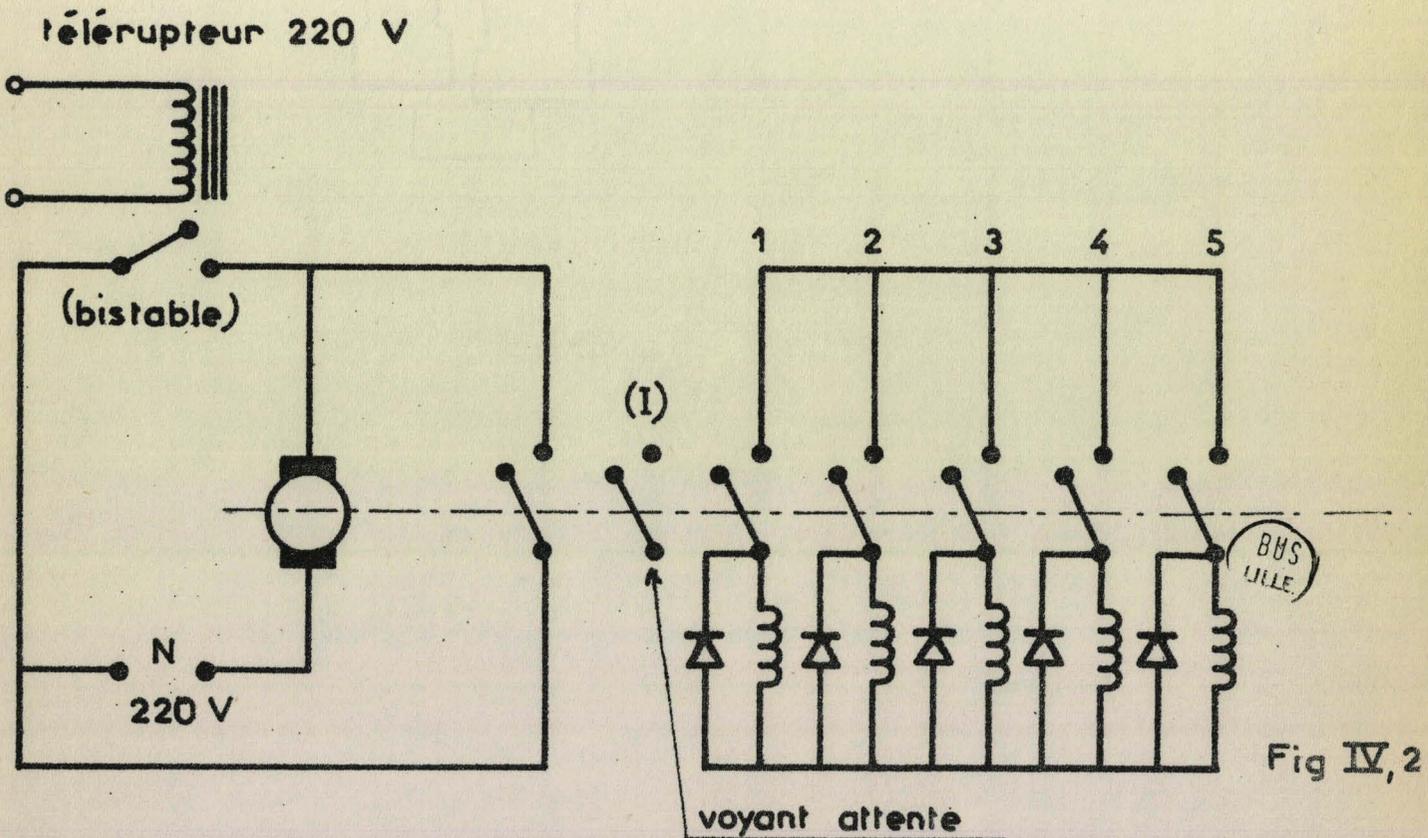


Fig IV, 2

L'axe des temps est gradué de 0 à 6 mn, ce temps représente la durée d'un tour du combinateur incorporé à l'intégrateur. Pour l'enregistrement des pics apparaissant sur le Sefram suivant le chromatographe, l'appareil fonctionne en intégrateur et pour la dérive de la ligne de base, il fonctionne en voltmètre numérique.

La partie purement mécanique du système comprend la mise en marche du moteur du combinateur à partir de la vanne à gaz automatique, le changement des sensibilités et la commande des lampes de mesure, de lecture et d'attente.

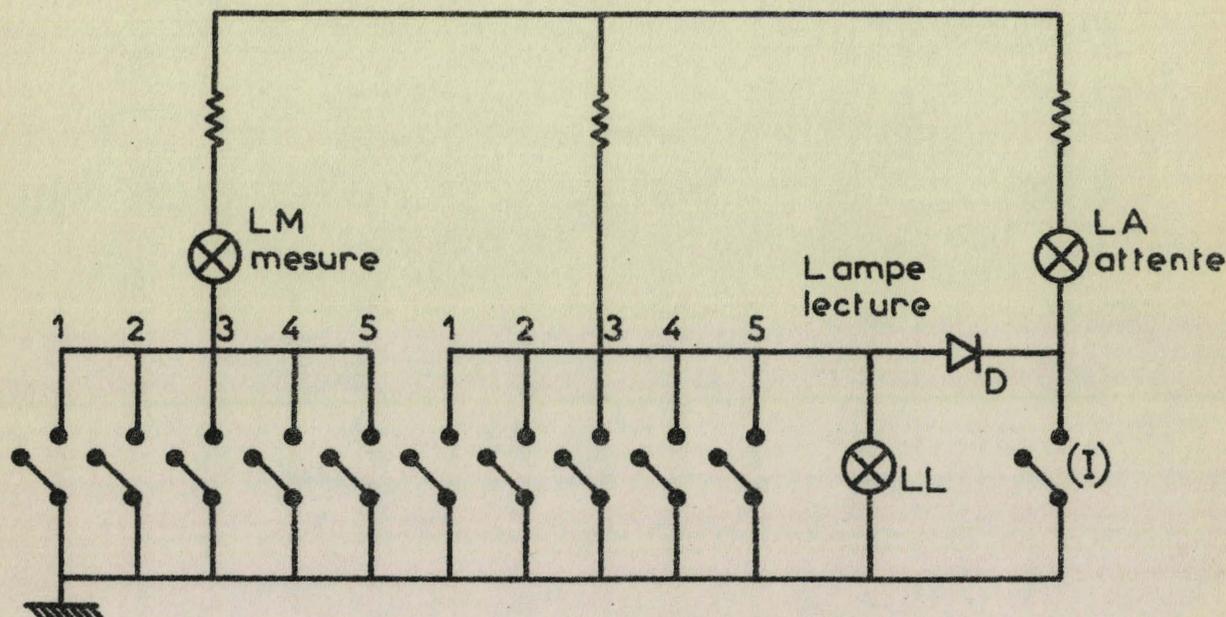
Mise en marche du combinateur.

Changement des sensibilités.

Le combinateur du type Crouzet effectue un tour en 6 minutes et comprend 12 circuits. La mise en marche est analogue à celle qui a été exposée dans la première partie expérimentale.

Chaque relais commande 3 contacts ouverts au repos, nous les avons distingué afin d'éclaircir le schéma. Un ensemble de contacts permet d'effectuer le changement des sensibilités au moment désiré par le réglage des cames du combinateur fig.IV.1, une autre série va servir à allumer une des lampes lecture, mesure ou attente fig.IV.2. Les diodes en parallèle sur les bobines des relais absorbent le courant d'extra-rupture et permettent une fermeture franche des contacts.

Commande des lampes. Fig.IV.3.



La lampe "mesure" est allumée lorsque l'un des relais est fermé (circuit ou). Celle indiquant la lecture est allumée lorsque tous les contacts sont ouverts (circuit $\overline{\text{ou}}$). Le combinateur ferme ensuite le relais noté "I", la lampe L_A s'allume et en même temps le courant passant dans L_L se dirige vers la masse à travers la diode D ce qui permet l'extinction de L_L .

Supposons maintenant qu'un signal de tension variable soit appliqué à l'entrée de l'enregistreur. Nous allons suivre ce signal jusqu'à sa transformation en valeur numérique.

Il engendre d'abord sur un potentiomètre de recopie (fig.IV.4) que nous avons monté sur le graphispot Sefram, une tension V_x qui est dirigée vers un convertisseur analogique (CAN) ayant pour but de transformer cette tension en un temps.

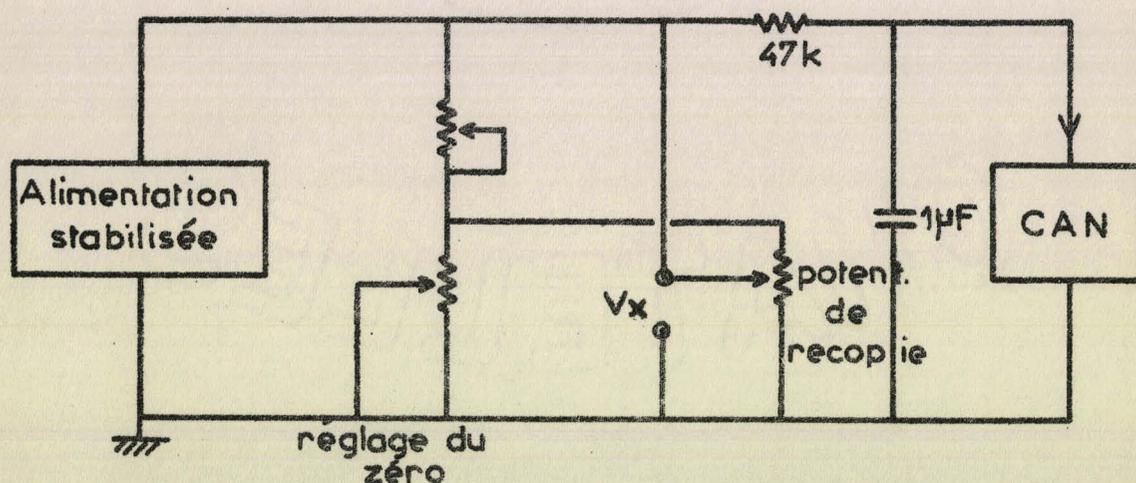
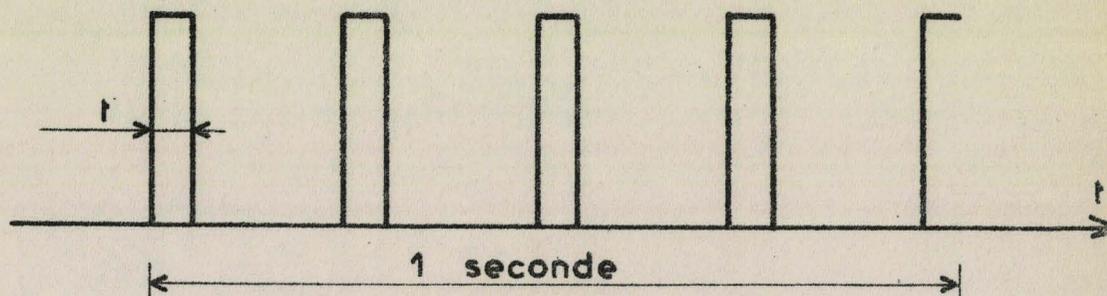


Fig. IV,4.

Le filtre 47K,1 μF a pour but de supprimer les impulsions pouvant être engendrées par le déplacement du curseur.

Pendant le temps "mesure" déterminé par les positions des cames du combinateur, le fonctionnement du CAN est commandé environ 4,6 fois par seconde par un multivibrateur astable, ceci veut dire que par seconde nous aurons à la sortie du CAN une suite d'impulsions telles que le montre le schéma ci-dessous.

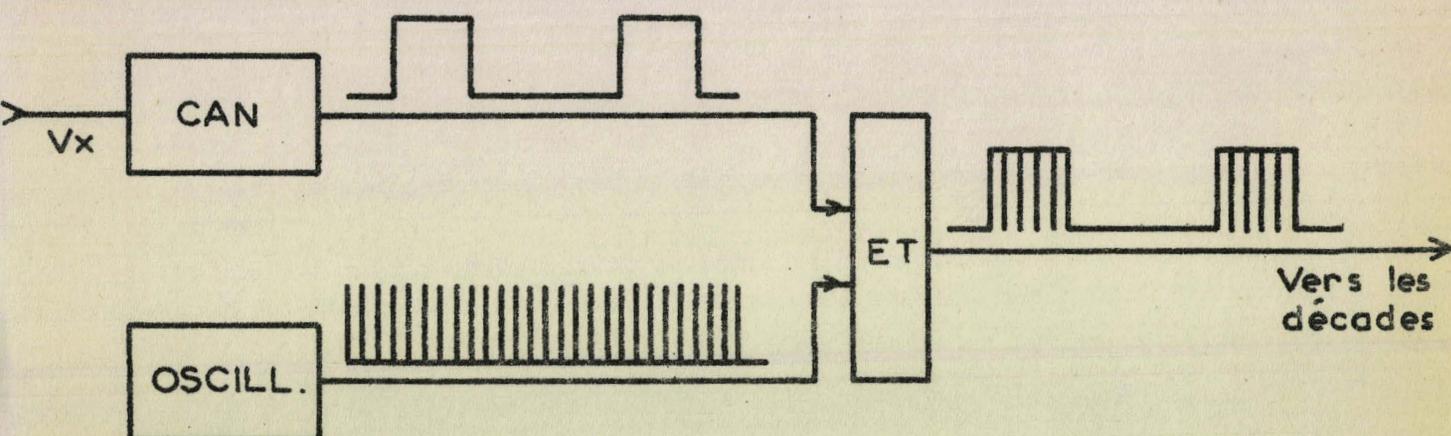


La durée "t" de l'impulsion est proportionnelle à la tension V_x engendrée, soit :

$$t = k V_x \quad \text{avec } k = 2\text{ms/V}$$

pour le convertisseur adopté.

Il faut maintenant pouvoir calculer ce temps "t". Pour cela, on va comparer la durée de l'impulsion à la sortie du CAN à la période des impulsions engendrée par un oscillateur à 100 KHz de fréquence très stable, stabilisée par quartz. Les deux signaux issus du CAN et de l'oscillateur sont appliqués à un circuit "ET". Il n'y a de tension à la sortie de ce dernier circuit que s'il y a de la tension aux sorties du CAN et de l'oscillateur. Le nombre d'impulsions est alors compté par le jeu des 4 décades suivant le circuit ET.



2) Essais et mesures.

Avant de faire les mesures, nous devons nous assurer que le comptage est reproductible puis qu'il y a proportionnalité entre les nombres affichés et les surfaces des pics.

a) Reproductibilité du comptage :

Pour cela on a réalisé au moyen des débitmètres correspondants, un mélange air-butène que l'on injecte régulièrement dans le chromatographe. N_1 et N_2 étant respectivement les affichages des pics de l'air et du butène, on obtient une

série d'enregistrements tels que le montre le tableau suivant.

Injection	N_1	N_2
1	4408	2269
2	4420	2276
3	4412	2274
4	4413	2234
5	4440	2264

On peut déterminer l'erreur relative que le montage introduit.

$$N_1 \text{ moyen} = 4418 \quad N_1/N_1 \neq 0,7 \%$$

$$N_2 \text{ moyen} = 2280 \quad N_2/N_2 \neq 1,8 \%$$

b) Proportionnalité entre les nombres et les surfaces :

Le mélange étant défini, on effectue plusieurs enregistrements à grande vitesse de défilement (300 mm/mn). On note N_1 et N_2 puis on pèse les aires des pics. On a obtenu les résultats suivants :

- Pour le mélange air-butène.

Injection	1	2	3
N_1	4422	4438	4453
P_1 en mg	159,5	161	160,5
N_2	2307	2318	2364
P_2 en mg	83,5	82,0	83,0
$R_1 = N_1/N_2$	1,91	1,91	1,88
$R_2 = P_1/P_2$	1,91	1,95	1,93

L'accord entre le rapport des nombres R_1 et le rapport des surfaces R_2 est satisfaisant compte tenu des erreurs introduites par la méthode : reproductibilité, pesée, variation des débits...

Pour le mélange air-butadiène, on a fait des enregistrements pour différentes compositions.

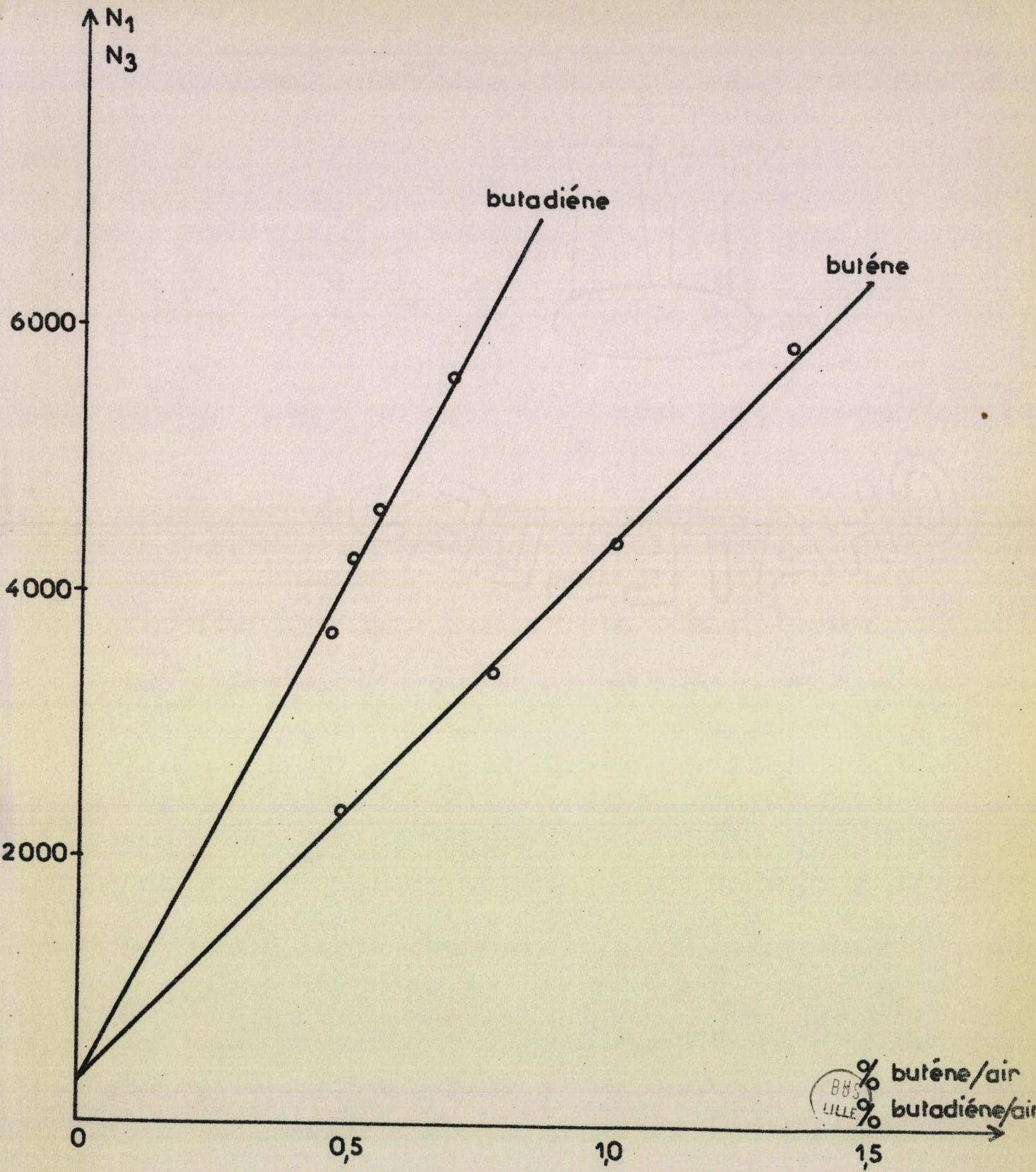
Injection	1	2	3	4
N_1	4557	4557	4536	4527
P_1	166	160,5	160,5	161,0
N_3	6241	7050	7355	7568
P_3	228,5	258	256	273,5
$R_1 = N_3/N_1$	1,37	1,55	1,62	1,69
$R_3 = P_3/P_1$	1,38	1,60	1,65	1,70

On voit qu'à nouveau l'accord entre R_1 et R_3 est bon. L'erreur relative maximum est de 3 % environ et l'erreur relative moyenne de 1,3 %.

c) Courbes d'étalonnage :

On réalise des mélanges air-butène ou air-butadiène et on enregistre les nombres correspondants. La courbe obtenue, N_2 ou N_3 en fonction du % de butène ou de butadiène dans l'air est une droite contrairement à ce que l'on obtenait en portant la hauteur du pic en fonction du % d'hydrocarbure.

On obtient les droites suivantes fig.IV.5 : elles ne passent pas par zéro, ceci est dû au fait que même si'il n'y a pas de produit à détecter, le compteur affiche environ cinq impulsions par seconde pendant le temps de mesure.



COURBES D'ETALONNAGE

Fig IV 5

d) Mesures.- Ordre par rapport au butène.

Les conditions de mesure de cet ordre étaient les suivantes :

$$P_{O_2} = 0,2 \text{ atm.}$$

Pression partielle de butène comprise entre 0,45 et 1,50 %.

Vitesse initiale de réaction : 0,014 l/h.

Toutes les variables ont été enregistrées et reportées dans le tableau suivant. L'ordre a été trouvé égal à 0,35, ce qui est en bon accord avec nos mesures précédentes. On peut remarquer le peu d'influence de butadiène sur la vitesse de réaction. L'ordre ne varie pratiquement pas si on le néglige.

Le précision sur les variations du butadiène est faible, ceci est dû au fait que la moindre dérive de la ligne de base du chromatographe, qui n'est pas compensée actuellement, a un effet important sur la valeur du nombre N_3 .

mV	CO_2		Butadiène		F_1 l/h	$v \times 10^2$	Butène restant		Log $v \times 10^2$	Log $P_B \times 10^3$
	%	N_3	%	N_2						
4,30	0,89	560	0,035	15,2	14,05	2420	0,52	1,148	0,716	
4,95	1,04	640	0,045	"	16,50	3750	0,83	1,217	0,919	
5,15	1,085	660	0,05	"	17,25	4250	0,95	1,236	0,978	
5,35	1,13	666	0,05	"	17,95	4900	1,11	1,254	1,045	
5,75	1,23	670	0,05	"	19,5	6050	1,39	1,290	1,142	

- Sélectivité.

Nous avons défini la sélectivité comme étant la pente de la droite (ou d'une partie de la courbe) TTU en fonction dy TTG. Pour obtenir des variations importantes du TTG et par là même du TTU nous pouvons :

. Ou déterminer à pressions d'oxygène et de butène constantes, les % des produits apparus à diverses températures.

. Ou faire varier le débit d'injection F_1 à l'entrée du réacteur.

Nous avons adopté la seconde méthode plus rapide.

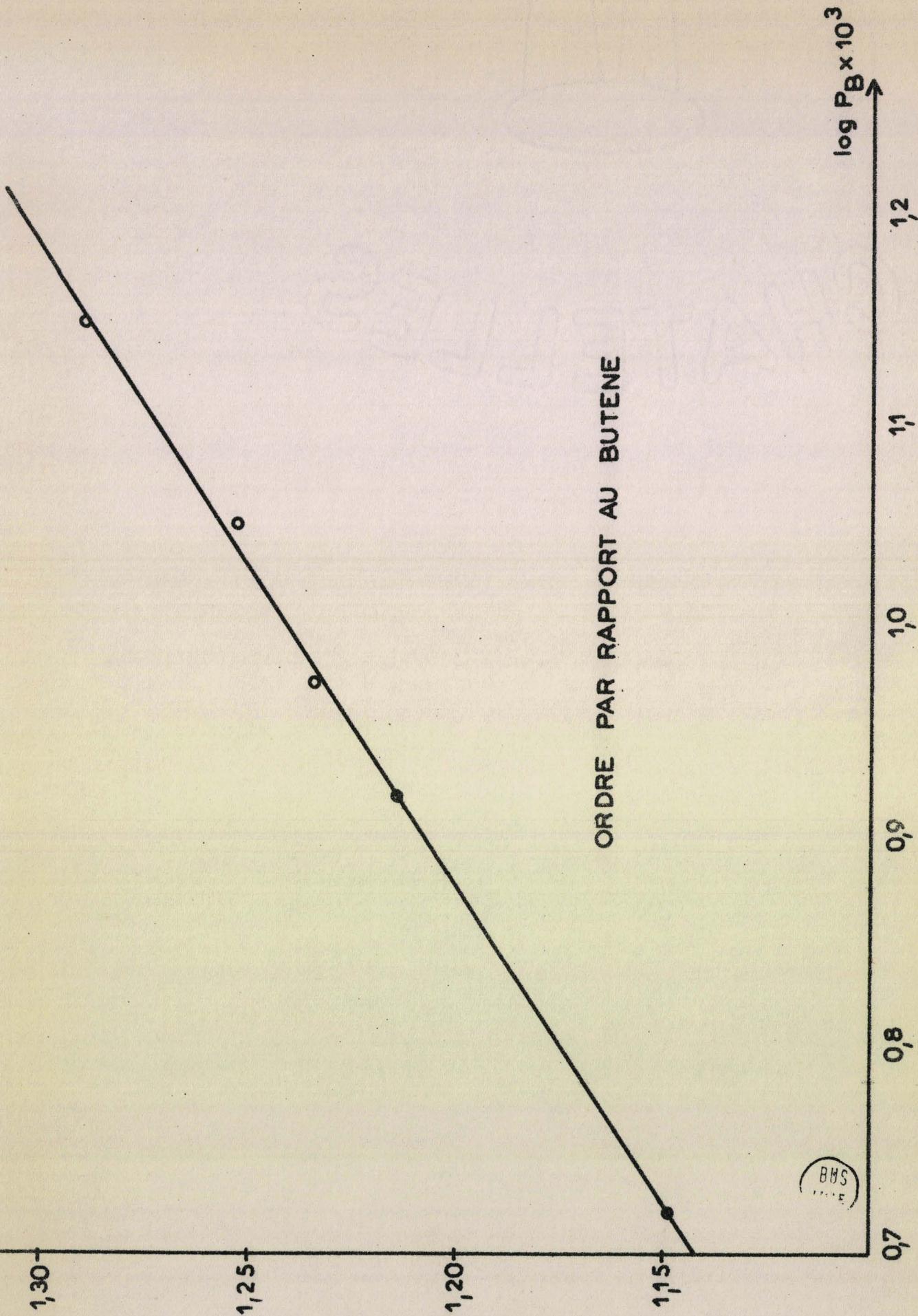


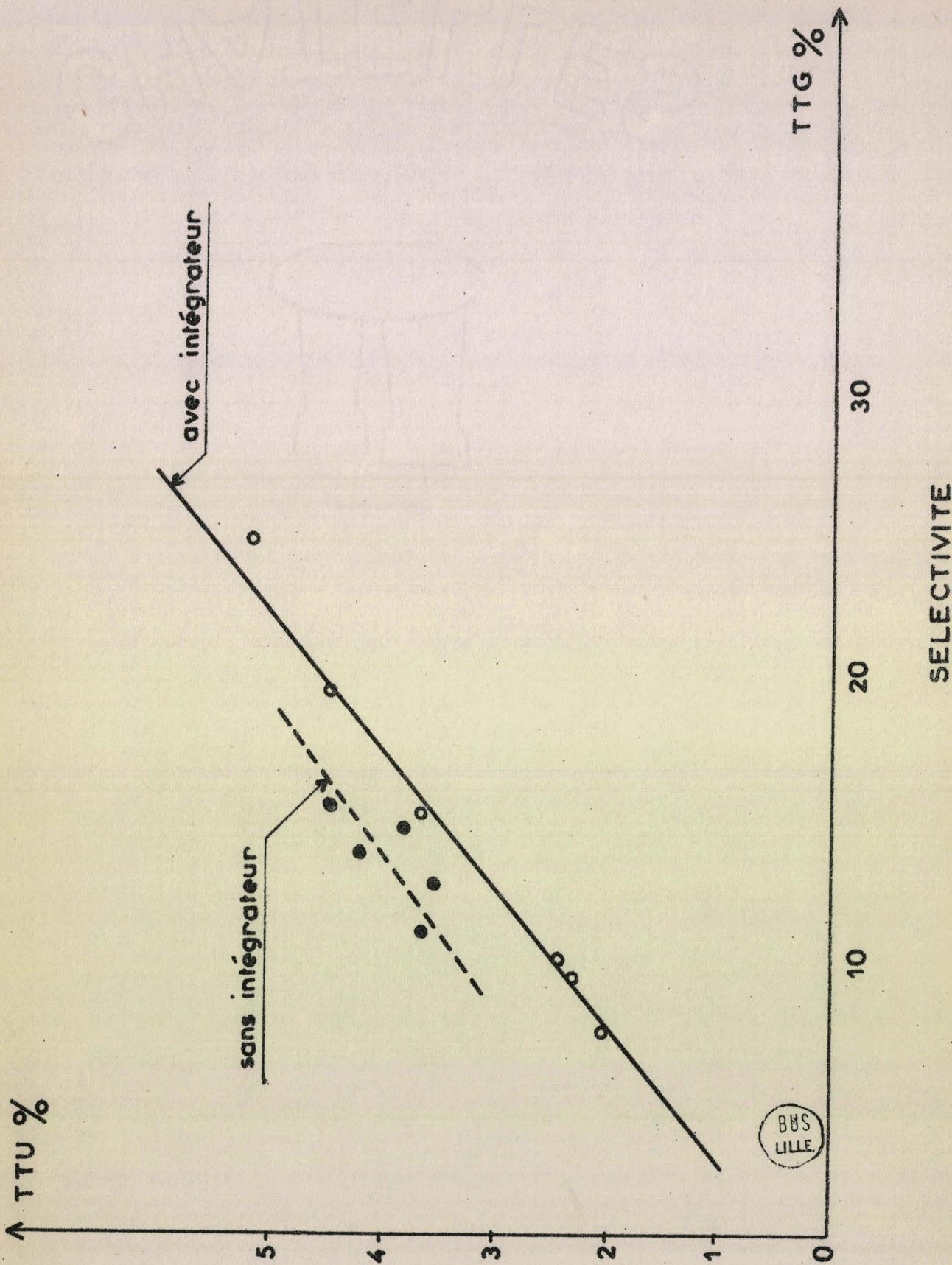
Fig IV,6

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

% de butène dans l'air.	F ₁ 1/h	CO ₂ %	N ₁ (butène) %		N ₂ (butadiène) %		TTG %	TTU %	v.10 ² 1/h
1,50	17,2	0,47	6050	1,39	520	0,030	7,30	2,0	8,06
1,50	15,1	0,535	5975	1,36	540	0,035	9,30	2,3	8,06
1,43	13,1	0,57	5630	1,29	550	0,035	9,80	2,45	7,50
1,34	10,2	0,70	5010	1,14	680	0,050	15,0	3,70	7,15
1,34	7,40	0,83	4730	1,08	760	0,060	19,5	4,5	6,15
1,34	3,4	1,30	4010	1,00	800	0,070	25,0	5,2	4,40

Le tableau fait apparaître la faible teneur en butadiène détecté et l'erreur sur cette mesure est assez grande. Nous n'avons retenu comme valeurs de N₂ que celles pour lesquelles la ligne de base n'avait absolument pas déviée. Ce qui nous donne un ensemble cohérent de résultats. La courbe TTU en fonction de TTG est une droite dont la pente s ≈ 20 % mesure la sélectivité en butadiène. Cette est en bon accord avec celle qu'avait trouvé A. CARON (30) sur un oxyde de cobalt pur (22 %).

On remarque également la très nette amélioration du tracé de la courbe en trait plein (avec intégrateur) par rapport au tracé en pointillés (sans intégrateur).



C O N C L U S I O N

--oo O oo--

Nous avons entrepris l'étude cinétique de l'oxydation du butène 1 sur une série de catalyseurs spinelles de type $Zn_x Co_{1-x} Co_3O_4$ avec x compris entre 0 et 1.

Nous avons montré que les produits de la réaction n'avaient plus d'influence sur la vitesse pour un débit à l'entrée du réacteur supérieur à 10 l/h.

L'ordre par rapport à l'oxygène a été trouvé voisin de 0,5 lorsque sa pression partielle varie entre 0 et 0,2.

L'ordre par rapport au butène varie entre 0 et 0,40 suivant la vitesse de réaction.

L'activité intrinsèque des catalyseurs présente un maximum très net au voisinage de $x = 0,37$.

L'oxydation du butadiène a montré principalement que ce produit était fortement adsorbé à la surface du catalyseur et que la courbe a_1 en fonction de x passait toujours par un maximum.

Enfin l'adjonction d'un intégrateur aux systèmes de mesure permet d'assurer, outre l'automatisation et l'expression sous forme numérique de tous les résultats, une plus grande précision sur les mesures.

Il reste à vérifier si les variations éventuelles de la sélectivité sont maintenant décelables du fait de l'accroissement de la précision sur cette mesure.

L'investigation pour des pressions partielles de butène supérieures à 9 % apparaît également intéressante, elle serait encore une cause de précision supérieure puisque dans ce cas les % de butadiène apparus se situeraient dans une zone où l'extrapolation de la courbe d'étalonnage ne serait plus nécessaire et où les variations des réactants comme des produits pourraient être bien plus grandes. Ceci nécessite toutefois l'étuvage du système de recyclage, ce qui pose d'autres problèmes.

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

--oo 0 oo--

- (1) V.V.POPOVSKII et G.K.BORES KOV
Chem.Abstr. 1961,55,11040.
- (2) N.GIORDANO - E.CAVATERA et D.ZEMA
Chem.Abstr. 1963,58,7411.
- (3) I.K.DIXON et J.E.LONGFIELD
In Catalysis 1960,7,305.
- (4) J.E.GERMAIN - P.SPENDER et J.P.BEAUFILS
Bull.Soc.Chim. 1965,11,3158.
- (5) R.B.ANDERSON - K.C.STEIN - J.J.FEENAN et L.J.E.HOFER
I et E.C. Vol.53, n°10,809,1961.
- (6) P.SPENDER
Thèse de 3ème cycle LILLE 1964.
- (7) J.F.BAILLY-LACRESSE
Thèse de Docteur-Ingénieur LILLE 1967.
- (8) C.R.ADAMS - H.H.VOGUE et W.E.ARMSTRONG
J.of Catalysis, 3,1964, p.387.
- (9) A.CARON
Thèse de 3ème cycle LILLE 1968.
- (10) A.L.TSAILINGOL'D - F.S.PILIPENKO - G.A.STEPANOV et I.Ya.TYURYAEV
Neftekhimiya 6(3), 1966, p.367.
- (11) W.A.SKINNER et DALE TIESZEN
Ind.Eng.Chem. 53 (7),1961, p.557.
- (12) N.I.POPOVA et F.A.NIL'MAN
Kinetika i Katalis, 6,1965, p.944.
- (13) A. D'HUYSSER
Thèse de 3ème cycle LILLE 1968.
- (14) G.M.SCHWAB
J.Phys.Chem. 50,427,1946.
- (15) J.E.GERMAIN - B.GRAS - J.P.BEAUFILS et L.PONSOLLE
Bull.Soc.Chim. 11,72,1961.

- (16) J.E.GERMAIN - J.BIGOURD - J.P.BEAUFILS - B.GRAS et L.PONSOLLE
Bull.Soc.Chim. 1504, 1961.
- (17) B.GRAS
Thèse de Docteur es Sciences Physiques LILLE 1965, n° d'ordre 126.
- (18) J.BIGOURD
Thèse de 3ème cycle LILLE 1963.
- (19) B.CROENNE
Thèse de 3ème cycle LILLE 1966.
- (20) KACZMAREK E.
Thèse de 3ème cycle LILLE 1963.
- (21) F.MORIAMEZ
Thèse de 3ème cycle en préparation.
- (22) J.GRIMBLLOT
Thèse de 3ème cycle en préparation.
- (23) J.HARDY
Thèse de Docteur-Ingénieur en préparation.
- (24) M.GUILBERT
Thèse de 3ème cycle LILLE 1969.
- (25) P.COSSEE
Rec.Trav.Chim. PAYS-BAS 75,1089,1956.
- (26) H.FLASCHKA
Z.Anal.Chem. 138,332,1953.
- (27) PH.A.BATIST - B.C.LIPPENS - G.C.A.SCHUIT
J.of Catalysis 5,55,64 (1966).
- (28) GUERIN
Traité de manip. des Gaz p.399.
- (29) M.LETORT
J.Chim.Phys. 34,206,1937.
- (30) A.CARON
Thèse de 3ème cycle LILLE 1968.

--00 0 00--

